

京 都 大 学
日 本 化 学 繊 維 研 究 所
講 演 集

第 5 6 集

1999年11月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 5 6 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 56
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 56)

November 1999

1999 年 11 月

財団法人 日本化学繊維研究所講演会（第56回）

[第56回講演会：日時・平成10年11月25日、場所・大阪科学技術センター]

目 次

1. 界面における高分子集合体のナノ構造	(1)
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	
2. 表面グラフト重合の精密制御	(9)
京都大学化学研究所 ○辻井敬亘、エジャズムハント、 山本真平、福田猛 宮本武明	
3. 交互吸着法による新しい機能薄膜の開発	(15)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○伊藤紳三郎、島崎讓 山本雅英	
4. 中空糸モジュールを用いたバイオ人工肝臓の開発	(23)
京都大学再生医科学研究所 ○筏義人、岩田博夫 棧敷俊信、朴泳建 藤田聡、朱伯儒 上田勇一郎、Hyun Joon Paek	
5. アラミド繊維の開発と用途展開	(33)
帝人株式会社 松井亨景	
6. ブロック共重合体のナノプロセッシング	(41)
¹ 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 ○橋本竹治 ^{1,2} 、奥村有道 ² 、 ² 科学技術振興事業団橋本相分離構造プロジェクト 堤聖晴 ² 、原田雅文 ² 坂本直紀 ² 、船木克典 ²	
7. 脱膨潤させたポリマーゲルにおける超高伸長特性	(49)
京都大学化学研究所 浦山健治、○麴谷信三	
8. 屈曲性高分子の動的構造因子	(57)
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 吉崎武尚	
9. 水中でのカチオン重合およびラジカル重合	(61)
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 西川朋孝、佐藤浩太郎	
10. シンジオタクチックポリスチレンの結晶化誘導期における構造形成過程	(67)
¹ 京都大学化学研究所 ○梶慶輔 ¹ 、松葉豪 ¹ ² お茶の水女子大学 西田幸次 ¹ 、金谷利治 ¹ 今井正幸 ²	
11. ガラス領域におけるポリメタクリル酸メチルの構造緩和	(71)
京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 ○升田利史郎、瀧川敏算 荒木修	
研究報告抄録	(81)

界面における高分子集合体のナノ構造

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

近年、両親媒性高分子が形成する集合体に関する研究が注目されはじめている。これは、水中で形成される高分子ミセルなどが、物理化学的条件に応じて、様々なモルフォロジーを示すことが明かとなって来たためであり、その駆動力に関する基礎研究や、その形態および特異環境を生かした機能発現への応用が期待できるためである。溶液中での集合体に加え、興味深い対象は、固液界面、気液界面（水面）など界面での集合体形成である。近年、様々な新しい界面構造解析手段が開発・普及しており、表面・界面研究の活発化の原動力ともなっている。その中でも、X線や中性子を用いた反射率測定は、固-気、固-固、気-液、液-液界面など、いかなる界面にも応用でき、表面・界面の微細構造（粗さ）のみならず、界面の密度分布プロファイル(Depth Profile)などをÅオーダーで与える極めて有力な界面構造研究の武器である。我々は、1996年、実験室レベルで水面測定が可能なX線反射率(X-ray Reflectometry, XR)装置の開発・制作に成功し、水面単分子膜や水面上の高分子集合体の構造解析を開始した。[1,2]これらの研究は、集合体形成の駆動力である分子間相互作用の定量化や様々な機能を有する分子デバイス開発において重要であるのみならず、細胞膜表面のモデルとして生化学的・医学的にも貢献しうるものである。ここでは、水面高分子集合体に関する我々の最新のXR研究を紹介する。

2. X R測定装置の原理と概要

2-1.原 理

図1はXRの原理を模式的に示したものである。細く平行に絞ったX線ビームを試料表面・界面に 5° 以下程度の極めて浅い角度で入射する。そして入射・出射角度を変化させながら反射して来たX線の強度を測定する。X線の屈折率はほぼ物質に対して1より小さいので、臨界角 θ_c が存在し（ガラスでは 0.2° 程度）、これ以下では全反射するため、反射率は1となる。 θ_c 以上では反射率が角度の増加とともに急激に減少するが、この挙動より、表面粗さが評価できる。平滑表面では-4、粗い表面ではその度合いに応じて-4より速いpower lawに従う。基盤上に薄膜があるような系では、薄膜表面と薄膜-基盤界面で反射されたそれぞれのX線が干渉効果を起こす

ことにより、反射率-角度の反射率曲線に干渉縞があらわれる。(図2) これを Kiessig fringeと呼ぶ。

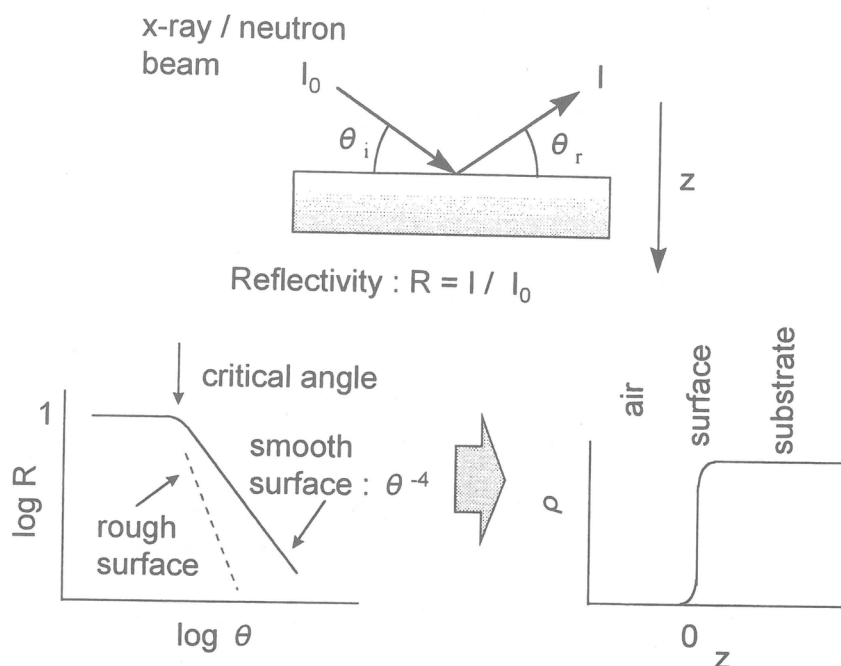


図1 表面に対する反射率測定と得られるデータ例

2-2.XRデータの例と解析法

図2右は薄膜系からの反射率曲線の一部である。フリンジの位置が膜厚に対応し、振動の鈍り具合と減衰の速さが表面・界面粗さを反映する。実際の解析は、このデータに対し、膜厚と表面粗さ、界面粗さをパラメータとしてParrattの理論でフィッティングを行い、これらを決定する。屈折率（電子密度）もパラメータになる場合がある。フィッティングパラメータが増えるが、層数が多くなっても基本的に同様に解析可能である。

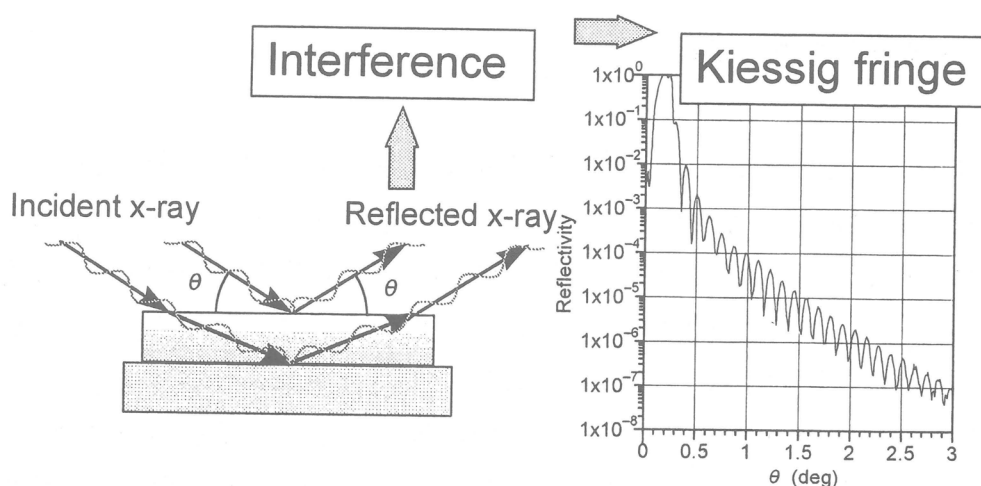


図2 薄膜からのX線の反射率の概念とKiessig fringe

3. XRによる水面高分子組織体の解析

水面系のXR測定は放射光により1981年頃より試みられて来たが、最近、実験室レベルで設置できる装置が開発されている。Thomasら[7]、Bosioら[8]が先駆けであるが、我々も理学電機と共同で開発に取り組み、水面に浮いた単分子膜の構造決定が可能となった。これにより、従来「基盤に移し取って」AFM等で議論していた”水面単分子膜の構造”の「あいまいさ」が完全に取り除かれた。

3-1.脂質単分子膜 [9,10]

図3は、代表的な脂質分子であるDSPC水面単分子膜のXR曲線である。 $\theta=1^\circ$ 付近の膨らみ（ショルダー）が一次のフリンジであり、 $\theta=1.8-2.2^\circ$ 付近のピークが二次のフリンジである。我々の装置では、強力なX線源とバックグラウンドを厳密に除去することにより 10^{-7} までの反射率測定が可能であり、これが水面測定を可能にした重要な因子である。装置に組み込んだトラフのバリヤーを押し、表面圧を上げていくに従って、フリンジの位置が小角側（左側）に移動していく様子がきれいに現れている。これは脂質分子が徐々に立って来て単分子膜の膜厚が厚くなっていることを示している。この図の条件では約17 Åから約21 Åへと変化している。

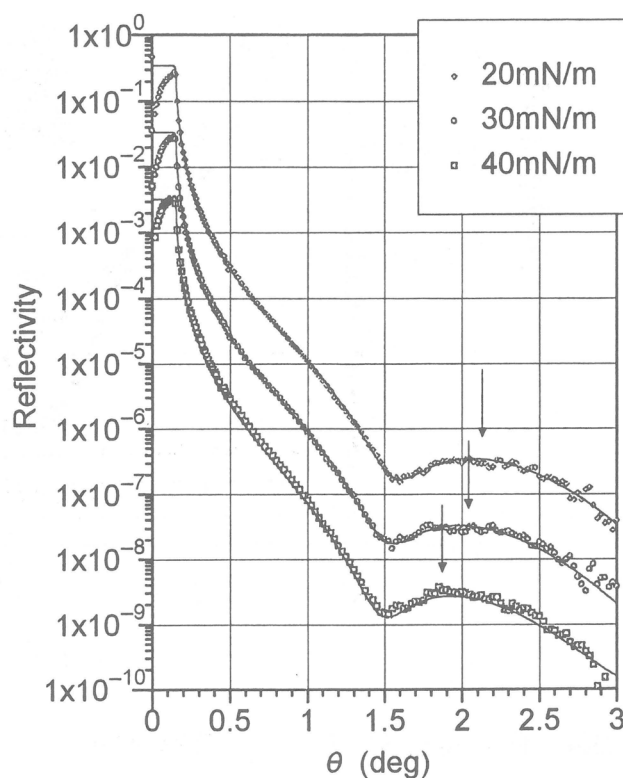


図3 水面上の脂質(DSPC)単分子膜のXR曲線

3-2.両親媒性高分子単分子膜 [11,12]

図4は現在我々が系統的に研究を進めている α -メチルスチレンと四級化ビニルピリジンジブロックコポリマーを水面に展開した系のXR曲線である。このデータは空気- α MeSt層-4PVP層-水層の2層モデルでよくフィットでき、それぞれの膜厚は表面圧35, 36, 37 mN/mでそれぞれ14 Åと21 Å、17 Åと21 Å、21 Åと22 Åとなった。それぞれのブロックの重合度は共に50であり、両層ともかなりコンパクトに高分子鎖が詰

まっていることになる。特にイオン性の4PVP層に対しては興味深い結果である。また、 α MeSt層がだんだん厚くなっているのに対し、4PVP層の厚さがほとんど変わっていないのも注目に値する。

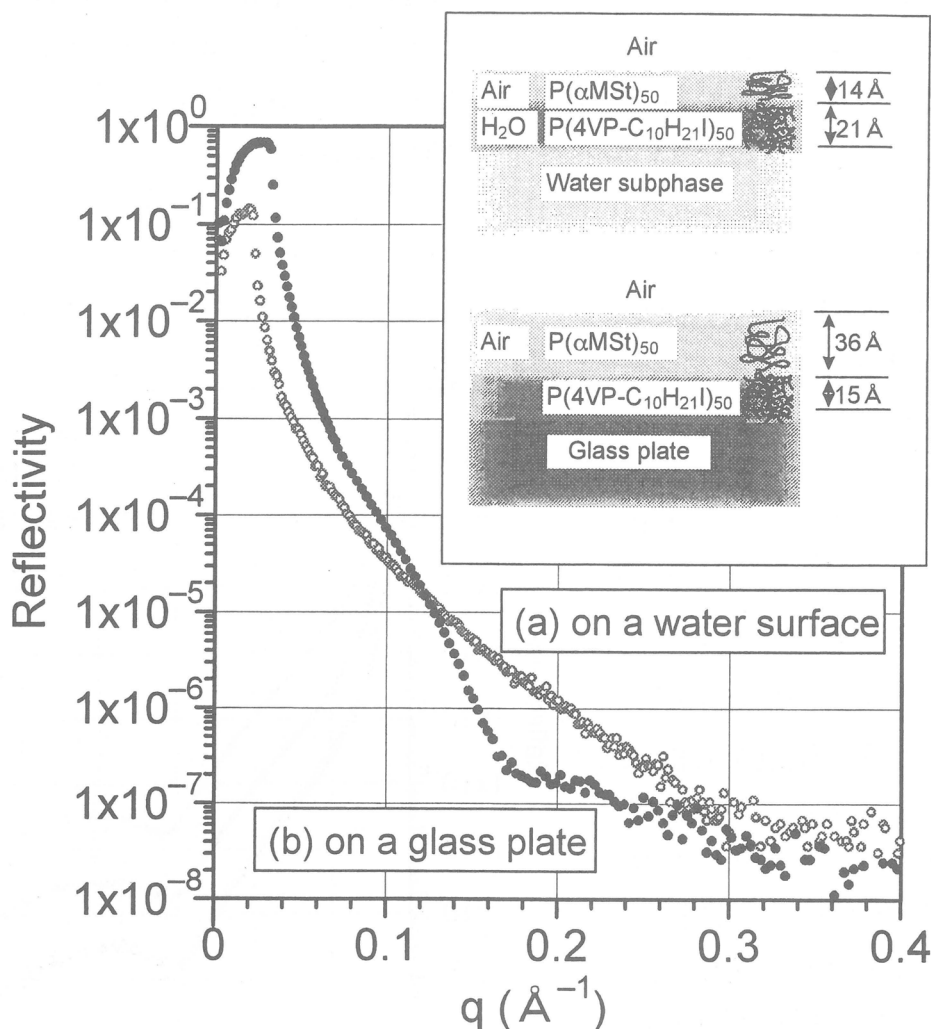


図4 P(α MeSt)₅₀-P(4VP)₅₀両親媒性ジブロックポリマー単分子膜のXR曲線

(a)水面上(35 mN/m)、(b) ガラス基盤上(34 mN/m)

3-3.水面上の単分子膜と基盤に移し取った単分子膜の構造の差異 [12]

図4には、水面データに加え、ガラス基盤上に移し取って測定したデータも重ねて示してある。このように、両者は大きく異なり、水面と固体基盤上での単分子膜の構造は大きく異なることが明らかである。今まで基盤試料からAFM等で「推定」していた「水面単分子膜の構造」が、如何に怪しいかが分かる。「水の上と基盤上で違うのは当たり前」と開き直す意見もあるが、少なくとも今まで、「どれぐらい・どのように」違うかを定量的に明らかにした例はない。[12]この系では、水面から基

盤に移し取って乾燥すると、水相にあった4PVP層は薄くなり、空気相にあった α MeSt層は厚くなっている。AFM観察によると α MeSt層は均一ではなくドメイン状になっており、2次元ミセルが形成されている可能性もある。実際、水面でも表面粗さは10 Å程度あり、基盤上ではこれが20 Å程度に増加している。

3-4. 光に応答する高分子単分子膜

東工大の関らは、ポバールを主鎖としアゾベンゼンを導入した疎水性側鎖を持つ高分子が、光に応答して伸び縮みするデバイスになることを示している。伸び縮みは π -A測定から見積もることが出来、アゾベンゼン基の*cis-trans*異性化によることは明らかであるが、実際、分子レベルでどのような構造変化がこの水面単分子膜中で起こっているかは知る術がなかった。水面XR測定は、これを可能とし、伸び縮みというマクロな現象と膜構造というミクロな現象を結び付けて議論することができるようになった。[13]

3-5. 単分子膜-高分子複合体

3-5-1. 脂質-DNA

北大の下村・居城らは静電力により生成した脂質単分子膜とDNAの複合体について系統的な研究を行っている。複合体の構造を調査するためDNAの厚さを基盤に移し取って測定すると10 Å程度の厚さが見積もられた。DNAは二重螺旋構造の円筒状でありその直径は20 Å程度である。10 Åと言う厚さはDNAの崩壊を意味し、これが基盤上のみの現象であるのか水面でも起こっているかどうか、問題であった。我々は北大グループと共同でこの問題に取り組み、水面に浮いた状態での *in situ* 測定により、水面上では図5のような構造であることを確認した。[14]水面ではDNAは決して崩壊しているわけではなく、カチオン性の脂質単分子膜下に静電力で吸着しており、わずかに撓んでいる。これも水面系では「その場観察」が如何に重要かを物語る例である。

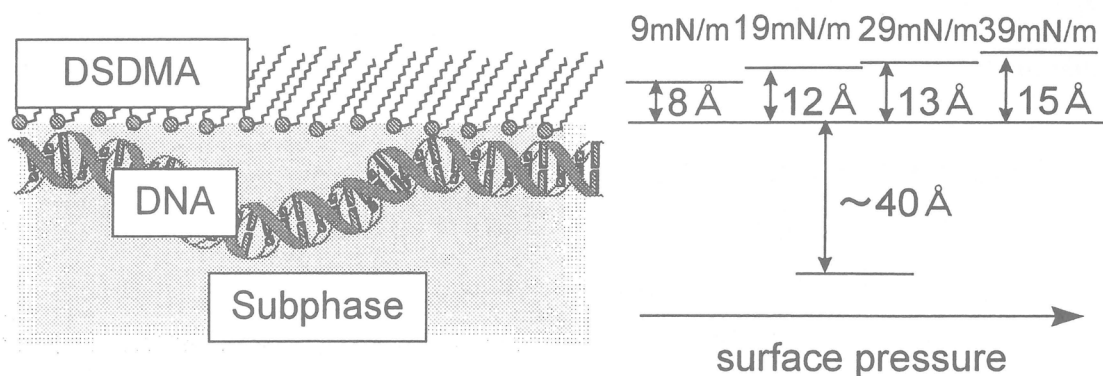


図5 XRにより決定された単分子膜-DNA複合体の構造

3-5-2.脂質-BSA (牛血清アルブミン)

我々のグループでは、荷電平板と荷電粒子間の相互作用解明の一貫として、イオン性脂質単分子膜とイオン性高分子粒子共存系のXR測定を進めている。図6は、カチオン性脂質単分子膜とBSA系のXRデータのpH依存性である。BSAの等電点は5付近であり酸性条件ではカチオン性、アルカリ条件ではアニオン性となる。従ってpH調整により荷電の正負および荷電量を自由に変化させることができる。図6より分かるように、脂質、BSAともにカチオンである酸性条件では、XR曲線は脂質のみの場合のデータと同一であり、コンプレックスを形成していないことが明白である。一方、BSAがアニオン性となるアルカリ条件では、そのXR曲線は脂質のみ

の場合および酸性条件の場合のものと大きく異なっている。モデルフィッティングにより解析すると脂質層の下にBSA層が一層出来ていることが判明した。さらに表面圧依存性を詳細に調査したところ、表面圧増加に伴い、ラグビーボール状のBSA分子がside-onの吸着形態からend-onに次第に変化していく様子が観察された。[15]

3-6.ダイナミクス研究への応用

XRが界面構造解析に有効なことは以上より明らかであるが、我々は現在、XRによる界面のダイナミクス研究の可能性について検討している。よく知られているように、例えば水面でも必ず表面張力波(Capillary Wave)が存在しており、水面はナノオーダーで揺れている。単分子膜がある場合でも特有の揺れがあるはずで、それはその膜の粘弾性的性質を反映している可能性がある。実際、反射角を固定して、反射強度の時間依存性を測定してみると、図7の様に、ガラス基盤からの反射にくらべ

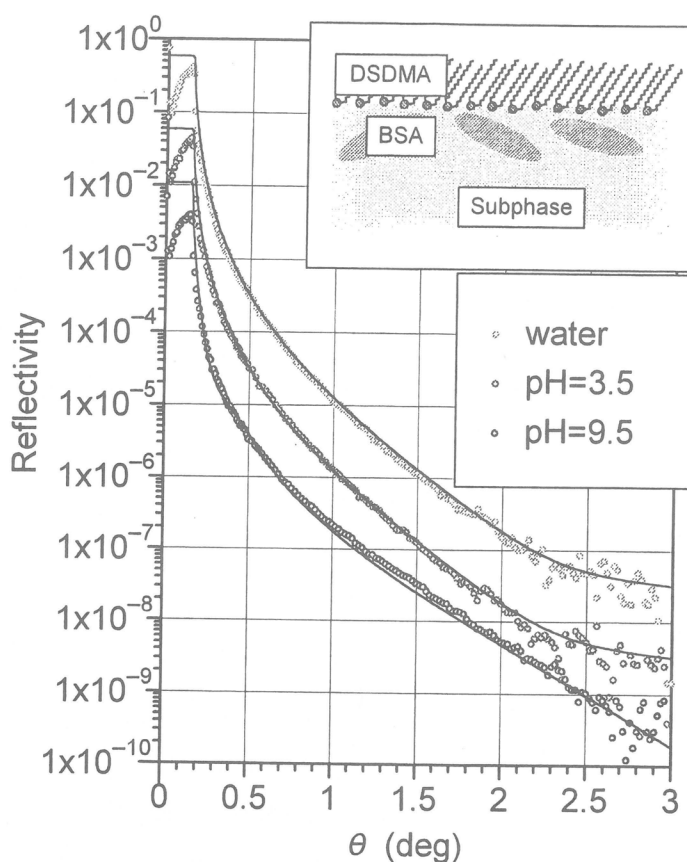


図6 脂質単分子膜-BSA複合体からのXR曲線のpH依存性

水面、および水面単分子膜からの反射強度は大きく揺らいでいる。また、単分子膜からの反射の時間依存は、水面のそれと比べると、細かい周期性があるようにも見える。[16]現在、このような観点から、XRによる界面ダイナミクス研究の可能性を検討中である。

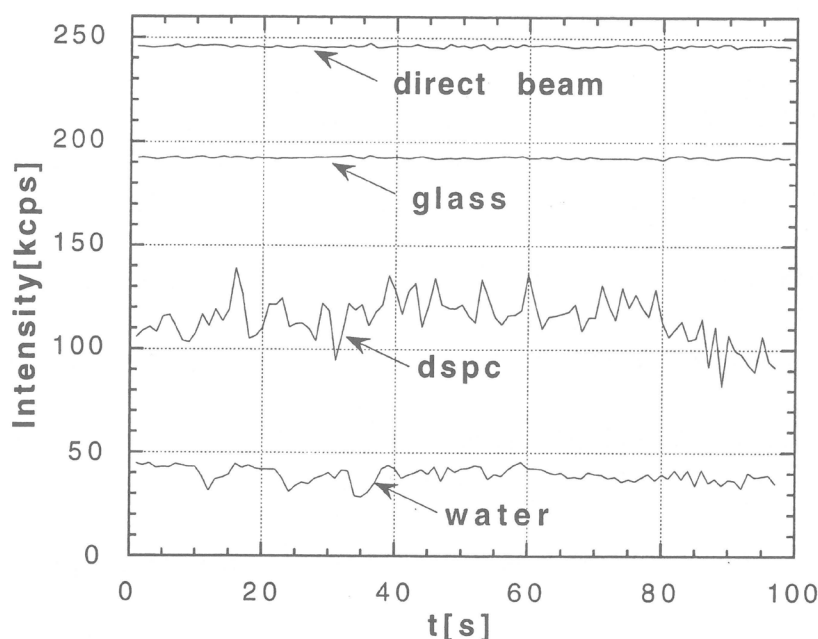


図7 臨界角近傍における反射強度の時間揺らぎ

4. 結 語

以上のように、XR測定によれば、両親媒性高分子が形成する界面集合体のナノ構造解析をin situで決定できる。X線を入射光とするXRの「欠点」があるとすれば、それは層間の電子密度差が小さい時それらを区別できないこと、およびX線は水に強く吸収されるため固-水界面や水面の奥深くの調査が困難であることであろう。線源を中性子とすればこれらの問題は解決する。現在、本邦には水平型の中性子反射率(Neutron Reflectometry, NR)装置は現存しないが、これも数年後には克服されることが確定した。[17]今後、反射率測定法の有用性を生かして、高分子界面研究に応用することにより、様々なモルフォロジーを有する界面高分子集合体のナノ構造が明らかとなり、集合体形成の原動力である高分子間相互作用に関する定量的知見を与えると共に、特異的反応場など、種々の機能を発現する界面高分子集合体の設計・構築へ発展して行くことが期待される。

文献

1. 山岡、松岡、原子力工業、1997, 11, 62
2. 山岡、松岡、表面、1998, 36, 488.
3. Kiessig, H. *Ann.Phys.*, 1931, 10, 769.
4. Parratt, L.G. *Phys.Rev.*, 1954, 95, 359.
5. J.Als-Nielsen, F.Christensen, P.S.Pershan, *Phys.Rev.Lett.*, 1982, 48, 1107.
6. J.Als-Nielsen, *Synchrotron Radiation News*, 1999, 12(2), 5.
7. Lee, E.M.; Thomas, R.K.; Penfold, J. Ward, R.C. *J.Phys.Chem.*, 1989, 93, 381.
8. Bosio, L., Benattar, J.J., Rieutord, F., *Revue Phys.Appl.*, 1987, 22, 775.
9. Yamaoka H, Matsuoka H, Kago K, Endo H, Eckelt J *Physica B*, 1998, 248, 280.
10. Yamaoka,H.; Matsuoka,H. Kago, K.; Eckelt, J.; Yoshitome, R, *Chem.Phys.Lett.*, 1998, 295, 245.
11. Kago,K.; Matsuoka,H.; Endo,H.; Eckelt,J.; Yamaoka,H. *Supramolecular Science*, 1998, 5, 349.
12. Kago,K.; Matsuoka,H.; Yoshitome, R.; Mouri, E.; Yamaoka,H. *Langmuir*, 1999, 15(2), 4295.
13. Kago,K.; Fürst, M.; Matsuoka,H.; Yamaoka,H.; Seki, T. *Langmuir*, 1999, 15(7), 2237.
14. Kago, K.; Matsuoka,H.; Yamaoka,H.;Ijro,K.; Shimomura, M. *Langmuir*, 1999, 15 (16), 5193..
15. Yoshitome, R.; Kago, K.; Matsuoka, H.; Yamaoka Y. *Polym.Prepr.Jpn*, 1999, 48(5), 995.
16. 毛利恵美子、籠恵太郎、松岡秀樹、山岡仁史、高分子研究発表会[神戸]要旨集、1999、93.
17. 筆者らが研究代表者となり、反射率測定に携わる高分子研究者と共同で申請した水平型NR試作に関する平成11年度科研費申請が採択され、制作が実現することになった。つくばの高エネルギー加速器研究機構KENSに設置する計画で、完成後は、共同利用にも供される予定である。

表面グラフト重合の精密制御

辻井敬亘, エジャズ ムハマド, 山本真平, 福田 猛, 宮本武明

Y. Tsujii M. Ejaz S. Yamamoto T. Fukuda T. Miyamoto

京都大学 化学研究所

1. はじめに

表面グラフト重合は、重合するモノマーの種類を変えることにより多様な表面特性を付与できることから広く行われている表面改質法の一つである。特に、材料表面に導入された重合開始基を用いる場合、高い密度でのグラフト化が期待できるが、表面特性と深く関わるグラフト鎖の分子量、分子量分布およびグラフト密度（グラフト鎖の表面密度）を制御することは困難であった。最近、これらを制御してより精密な表面設計を行うことを目的として、種々のリビング重合法を適用した表面グラフト重合が報告されている¹⁻⁵⁾。リビング重合により、分子量の規制に加え、分子量分布の狭い多様な共重合体（ランダム、ブロック、組成傾斜型など）をグラフトでき、多彩かつ精密な表面設計への道が開かれるものと期待される。我々は、分子量分布が狭く構造の明確な高分子を簡便に合成しうるとして近年頃に注目されている”リビング”ラジカル重合法⁶⁾を応用して、グラフト鎖の精密構造制御（グラフト鎖長、鎖長分布、グラフト密度の制御）を試みた¹⁾。本重合法は、適用可能なモノマー種が広範であることや操作が簡便であることなど、他のリビング重合系にはない利点を有する。

本稿では、リビングラジカル重合法を用いた表面グラフト重合の精密制御に関して、我々の最近の研究成果を概説する。

2. 表面グラフト重合の制御

図1に、表面グラフト化の手法を模式的に示す。本手法の大きな特徴は、”リビング”ラジカル重合法の適用に加え、重合開始基をラングミュアー・ブロッジェット（LB）法により基板表面に固定化する点にある。これにより、均一な表面修飾のみならず表面構造の制御（3.1節参照）が可能となる。表面圧－面積曲線を測定した結果、重合開始能を有するシランカップリング剤 2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリメトキシシラン（CTS）が安定な水面単分子膜を形成することが判明した。CTSのクロロスルフォニル基が後述のリビングラジカル重合系の開始基となる。この水面単分子膜は、

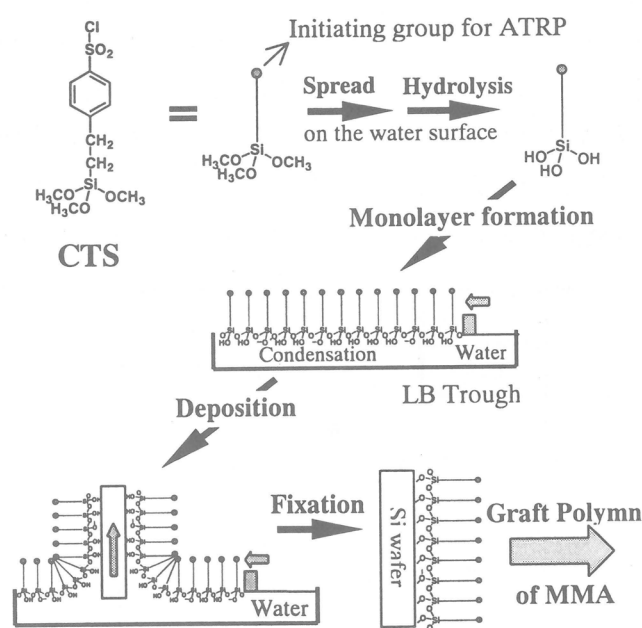
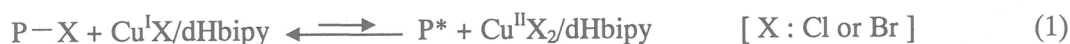


図1 LB法による重合開始剤の表面固定化

表面圧10mN/mにおいてシリコン基板上への良好な累積が可能であった（転写率 ≈ 1 ）。CTSのメトキシシリル基は、水面上で徐々にシラノール基へと加水分解され、部分的に縮合して安定な水面膜を与えるものと考えられる。累積後、110℃で熱処理を施すことにより、CTSの未反応シラノール基と基板表面シラノール基との反応によりSi-O-Si結合を形成して基板上に固定化される。得られた基板の表面は疎水性を示した。

グラフト重合は、リビングラジカル重合法の一つである原子移動ラジカル重合（ATRP）法⁷⁾により行った。具体的には、CTS固定化基板を、メタクリル酸メチル（MMA）、CuBr／4,4'-ジ-n-ヘプチル-2,2'-ビピリジン（dHbipy）錯体、および4-トルエンスルフォニルクロライド（TsCl）を含むジフェニルエーテル溶液に浸漬し、脱気下90℃で行った。重合は、高分子末端ハロゲンをもつCu^IX/dHbipy錯体が引き抜くことにより可逆的に生成する成長ラジカル(P*)にモノマーが付加して進行し、P*の十分な頻度での可逆的な不活性化により分子量分布が規制される⁸⁾。



ここで、フリーな（固定されていない）重合開始剤としてTsClを加えることがグラフト重合を精密に制御する上で重要であることが判明した。重合溶液中にTsClを添加しない場合には、P*の可逆的な不活性化の頻度が十分でなく重合は制御されない。これは、固定化開始剤の量が全溶液量に比して少なく、(1)式においてCu^{II}X₂/dHbipy錯体濃度が十分に上がらないためと考えられる。我々は、Cu^{II}X₂/dHbipy錯体を直接系中に添加するかわりに、フリー開始剤の添加により間接的にCu^{II}X₂/dHbipy錯体濃度を上げることにした。これは、添加開始剤により生成する高分子（フリーポリマー）が鎖長および鎖長分布に関してグラフト鎖の指標となりうると期待されたためである。事実、TsClを添加することにより、フリーポリマーの数平均分子量M_nは重合率に比例して増大するとともに、その分子量分布指数（M_w/M_n）は1.2～1.5と比較的狭く、重合が規制されていることを示唆する。原子間力顕微鏡（AFM）観察の結果、基板表面には均一にグラフト層が形成されており、エリプソメトリー法によりグラフト層の膜厚（乾燥状態）を測定したところ、膜厚は重合時間とともに増大することが判明した（図2）。図3に、膜厚と溶液中に生成したフリーポリマーのM_nの関係を示す。膜厚はフリーポリマーのM_nに比例して増大し、その傾きはグラフト層の成長速度（TsClの濃度）に依らない。これ

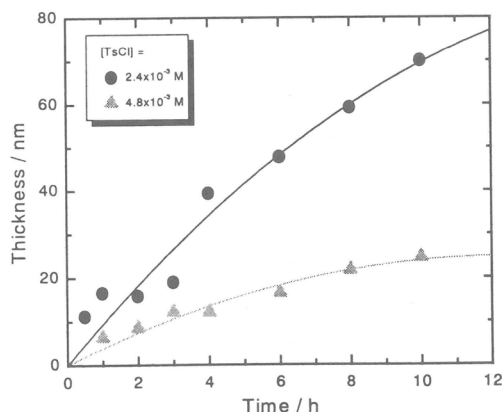


図2 グラフト層の膜厚の時間変化

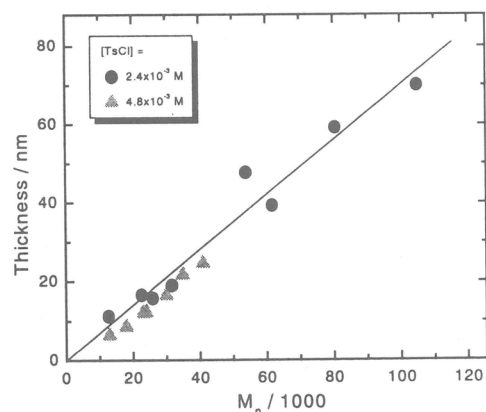


図3 膜厚とフリーポリマーのM_nの関係

は、グラフト密度がいずれも一定であることを意味し、期待されたように、グラフト重合が規制されリビング的に進行していること、および、フリーポリマーがグラフト鎖の良い指標となりうることを示唆する。

グラフト鎖の分子量がフリーポリマーのそれと等しいとすると（4節参照）、図3よりグラフト密度はおよそ 0.4 chain/nm^2 と見積もられる。この値は、グラフト鎖1本あたりの専有面積に換算するとモノマー断面積の約3倍にすぎないという極めて高いグラフト密度である。表面開始による従来のラジカル重合では、一旦生成したラジカルは不可逆停止するまで成長しグラフト鎖を生成する。時間とともに、このグラフト鎖の数が増えることでグラフト量が増大するため、すでにグラフトされた高分子鎖の立体障害によりその近傍へのグラフト化が妨げられると考えられる。これに対して、本系では重合がリビング的に進行、すなわち、すべてのグラフト鎖がほぼ均等に成長するため、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されたことも、高いグラフト密度が得られた要因ではないかと考えられる。

3. 表面構造の制御（精密パターンング）

前節では、ATRP重合法により、高いグラフト密度を達成できるとともに、グラフト鎖の分子量および分子量分布を制御しうることを述べた。これに加え、表面の機能化という観点から、表面特性と深く関わるグラフト密度や表面構造（表面モルフォロジー）の精密制御も重要である。そこで、以下の2法を試みた。

3.1 開始剤混合単分子膜の相分離

混合単分子膜における2次元相分離を利用し、表面構造の制御を試みた。CTSと重合開始能を有しないオクタデシルトリメトキシシラン（OTS）のブレンド単分子膜をシリコン基板上に固定化後、ATRP法によりMMAをグラフト重合した。

表面圧－面積曲線を種々のブレンド組成について測定した結果、いずれも安定な混合単分子膜を形成し、占有面積はブレンド組成に応じて直線的に変化することが判明した。

図4に、重合後のAFM観察結果の一例を示す。5 μm 程度のドメイン構造が明瞭に観察された。高さの差および表面被覆率のブレンド組成依存性を検討した結果、OTS分子が凝集して島状構造を形成し、CTS固定化（マトリックス）領域にのみPMMAがグラフトされたことが明らかとなった。このようなドメイン構造は、ブレンド組成や水面膜の作成条件を変えることにより制御できる。例えば、水面膜を調製する下水槽のpHを下げると、OTSドメインの大きさは1 μm 程度に減少する。これは、CTSの加水分解速度が増大し、速やかに縮合が起るため、相分離構造が発達できないためと考えられる。

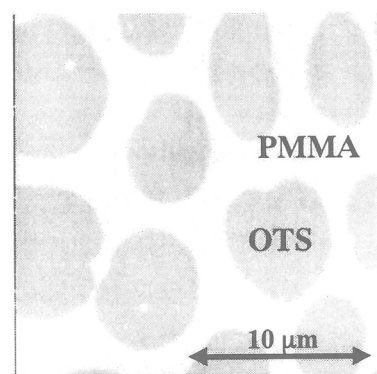


図4 グラフト重合後のAFM像

3.2 固定化開始剤の光分解

より精密な表面構造制御を目的として、重合開始基の光分解性について検討した。重合開始基を固定化した基板に紫外線照射を施した後、高感度反射赤外分光法により開始基であるクロロスルフォニル基を定量したところ、照射量とともに減少することを確認した。この基

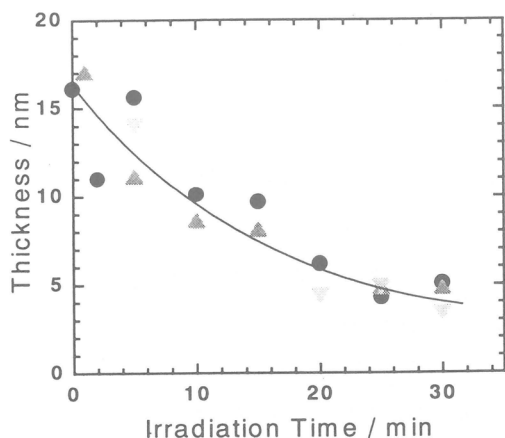


図5 膜厚の光照射時間依存性

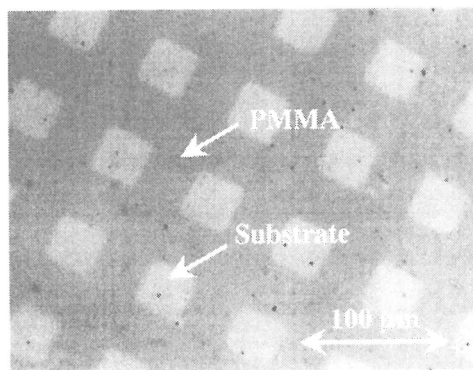


図6 光照射基板の重合後の光学顕微鏡写真（フォトマスク：電顕グリッド）

板上でグラフト重合を行った結果、照射量の増大すなわち開始基の減少に応じて生成するグラフト層の膜厚は減少した（図5）。これは、グラフト鎖長は一定のままグラフト密度が減少したことを意味する。すなわち、光照射によりグラフト密度を制御できることが判明した。次に、適当なマスクを通して光照射することにより表面パターンニングを試みた。図6に、グラフト重合後の光学顕微鏡写真を示す。未照射領域にのみPMMAグラフト層が形成されていることを確認した。本手法では、単分子膜状の重合開始基に対して光照射（露光）し、引き続きグラフト重合（現像）によりグラフト密度が高く鎖長の揃ったグラフト層を形成させるため、高解像度のパターンニングが可能であると期待される。

4. グラフト重合層のキャラクタリゼーション

4.1 AFMによる直接フォース測定

高分子の一端が固体表面に固定化されたグラフト鎖は、その表面密度（グラフト密度）が高くなると隣接グラフト鎖間の相互作用（立体反発）により基板表面に対して垂直方向に引き延ばされたコンホメーションを取り、いわゆる高分子ブラシ層を形成する。その延伸の程度はグラフト密度に強く依存すると考えられ、これまでに理論的・実験的に詳しく研究されてきた。実験的には、高分子ブラシ表面は主にブロックポリマーの選択吸着により調製された。これは、鎖長分布が制御された高分子ブラシの調製が可能であったためである。しかしながら、高分子-高分子の立体障害のために、グラフト密度を高くするには限度があった。前節で示したように、我々は、高いグラフト密度（ブロックポリマー吸着系の10倍以上）を

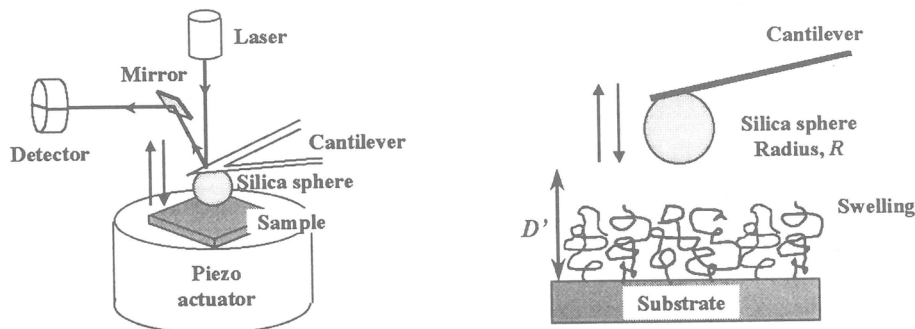


図7 AFMによるフォース測定の原理図

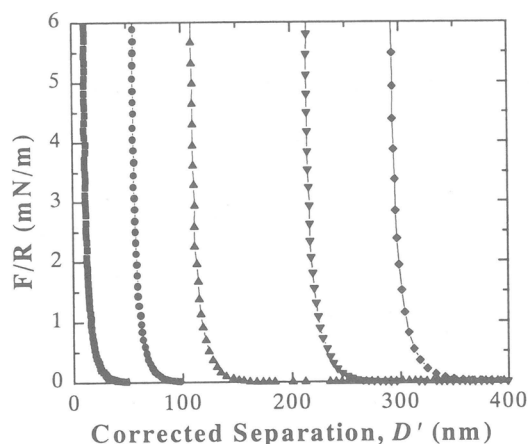


図8 前進モードのフォースカーブ

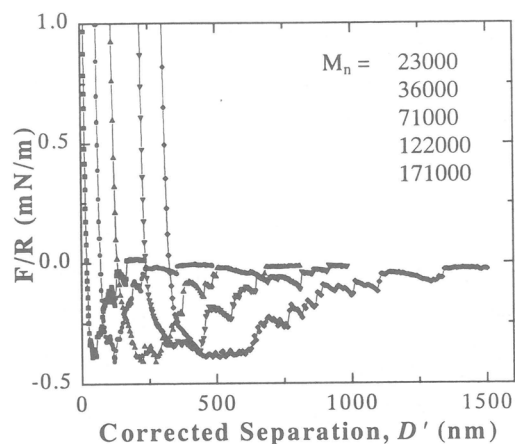


図9 後退モードのフォースカーブ

有し、かつ、構造の制御された高分子ブラシ表面の調製に成功した。本節では、原子間力顕微鏡によるフォース測定（図7）を通して、この高いグラフト密度を有する高分子ブラシの良溶媒（トルエン）中での構造ならびに表面間相互作用を検討した結果についてを述べる。

図8に、プローブとしてAFMカンチレバー先端に固定化したシリカ粒子（図7）により、膨潤したPMMAグラフト（ブラシ）層を圧縮した時の表面間力の距離依存性（フォースカーブ）を示す。詳細は省略するが、我々は距離 D を基板からの正味の量に補正することに成功した（距離 D の曖昧さがAFMフォース測定の最大の欠点であった）。膨潤したPMMAグラフト鎖の立体反発によるフォース（反発力）が明瞭に観測され、圧縮に伴い急激に増大することがわかる。この大きな立体反発力は、コロイド粒子表面にグラフトした場合には、高い分散安定性を付与できるものと期待される。溶媒中での平衡膜厚（図8において斥力が観測される距離）は鎖長に比例して増大し、all-transコンホメーションを仮定した伸びきり鎖長の約90%にも達することが判明した。ブロックポリマー吸着系では、この値は約30%であり、本系では高いグラフト密度を反映してグラフト鎖が大きく引き延ばされていることがわかる。

また、一端押し込んだシリカ粒子を引き離す時には、シリカ粒子表面への部分的な吸着により基板とシリカ粒子の間を橋かけしたPMMA鎖が延伸されるために引力（ $F/R < 0$ ）が観測された（図9）。この引力の距離依存性はグラフト鎖長を反映しており、解析の結果、グラフト鎖長がフリーポリマーのそれに等しいとした仮定に矛盾しないことがわかった。

4. 2 グラフト鎖長の直接定量

基板表面上に生成するグラフト層の膜厚がフリーポリマーの M_n に比例して増大することや、AFMフォース測定で観察されたグラフト鎖の引っ張り引力の距離依存性より、グラフト鎖の鎖長はフリーポリマーのそれに等しいことが示唆された。より直接的には、グラフト鎖を材料表面より切り出し、その分

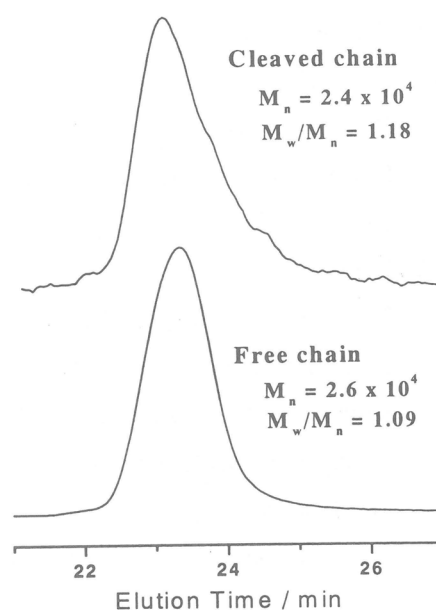


図10 単離したグラフト鎖およびフリーポリマーのGPC曲線

子量および分子量分布を測定することである。そこで、大きな表面積を有するシリカ微粒子（Aerosil 200、平均粒径約12nm）上にCTSを溶液吸着法により固定化した後、MMAのATRP重合を行った。フリーポリマーの M_n は狭い分子量分布を保持したまま時間とともに増大した。微粒子表面のグラフト量を赤外吸収スペクトルより見積もった結果、フリーポリマーの M_n に比例して増大し、その傾きより見積もられるグラフト密度は前述の基板表面の場合にほぼ等しいことが判明した。HF加水分解処理によりグラフト鎖を切り出し、GPC測定を行った（用いた加水分解条件では、PMMA鎖の分解は無視できることを確認している）。図10に、得られたGPC曲線をフリーポリマーのそれと共に示す。図より、グラフト鎖は狭い分子量分布を有しているとともに、グラフト鎖の M_n および M_w/M_n はフリーポリマーの値にほぼ等しく、フリーポリマーがグラフト鎖の良い指標となることが確認された。

5. おわりに

以上、リビングラジカル重合法による表面グラフト重合の精密制御として、グラフト鎖の鎖長、鎖長分布、グラフト密度、ならびに、表面構造の制御について述べた。リビングラジカル重合の利点の一つは、広範なモノマー種を重合できることであり、我々は本手法により、糖含有モノマーを重合し構造の明確な糖鎖高分子が均一にグラフトされた機能性表面の構築にも成功している。今後は、機能性モノマーのグラフト化に加え、リビング重合の特徴を生かして、ランダム、ブロック、組成傾斜型など種々の共重合系へ拡張し、より精密な表面設計が可能となると期待している。

参考文献

- (1) Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934.
- (2) (a) Jordan, R.; Ulman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243. (b) Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016.
- (3) Huang, X.; Wirth, M. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1694.
- (4) Zhao, B.; Brittain, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3557.
- (5) Husseman, M.; Malmström, E. E.; McNamara, M.; Mate, M.; Mecerreyes, D.; Benoit, D. G.; Hedrick, J. L.; Mansky, P.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424.
- (6) For recent reviews, see: (a) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 306. (c) Davis, T. P.; Kukulj, D.; Haddleton, D. M.; Maloney, D. R. *Trends Polym. Sci.* **1995**, *3*, 365. (d) Hawker, C. J. *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 183. (e) Sawamoto, M.; Kamigaito, M. *Trends Polym. Sci.* **1996**, *4*, 371.
- (7) Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- (8) (a) Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y. In "Controlled Radical Polymerization", Matyjaszewski, K. Ed., ACS Symposium Series No. 685, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1998, chapter 11. (b) Ohno, K.; Goto, A.; Fukuda, T.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2699.

交互吸着法による新しい機能薄膜の開発

伊藤 紳三郎・島崎 譲・山本 雅英

Shinzaburo Ito, Yuzuru Shimazaki, Masahide Yamamoto

京都大学工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

近年、1層の厚さがわずか数ナノメートル (10^{-9} m) の超薄膜を簡便に作製する方法が見出された。ナノメートルを単位とする微細な膜構造を設計すると、電子の移動やエネルギーの移動といった物理的な光電子過程を制御したり、プロトンやイオン種の輸送といった化学的な反応の素過程を制御する材料を創造できる。このような観点から、機能材料の開発の基礎となる、さまざまな分子レベルでの構造形成法が盛んに研究されてきた。

分子サイズのスケールで制御されたナノ構造膜は、60年以上も前にいわゆるLB法により初めて実現された¹⁾。Figure 1 上に示したように、水面上に形成された単分子膜を、表面圧をコントロールしながら固体基板に引き上げるというこの方法は、分子レベルでの構造制御に初めて成功した画期的な方法である。しかしながら、扱う物質の種類、基板の形態、さらに装置や作製条件に厳密な制限があることから、応用的な展開研究にはおのずと限界があった。

1980年代にはFigure 1の下に示したように、りん酸やシリル化反応により表面を逐次修飾することにより多層薄膜構造を作製する研究が盛んに行われた²⁾。化学結合による安定な構造が形成される反面、適用できる物質に制限があり、それに何よりも、反応の進行にともなう立体障害のため、100%の収率で累積を継続することは不可能といえる。これは製膜過程での欠陥が避けられないことを意味している。

1990年代になって、Decherのグループが剛直鎖の両端にイオン基をもつボラ分子やPolyelectrolyte (高分子電解質) をもちいて、多成分多層膜が作製できることを報告したことから、ナノ組織体作製法としての交互吸着法の発展が始まった³⁾。Figure 2 に示したように、その作製プロセスは極めて単純なものである。表面処理により電荷を帯びた固体基板

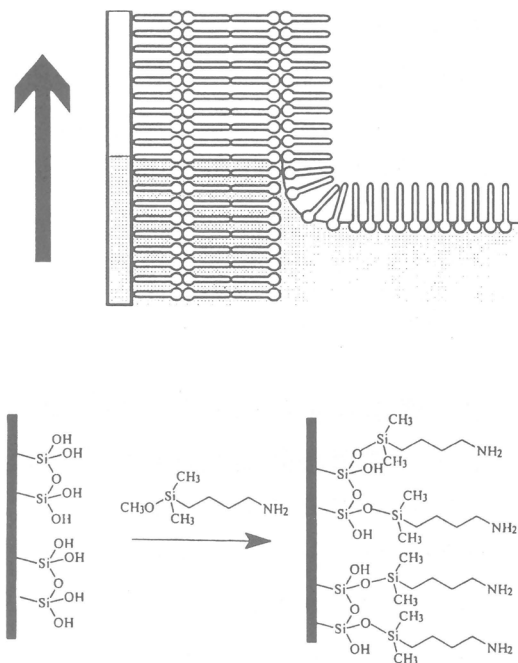


Figure 1 (上) LB法による多層膜の形成と (下) 逐次化学反応による膜形成。

を反対極性をもつ高分子イオン溶液に浸すだけであり、このサイクルを交互に繰り返す度に、表面に溶液中のイオン性分子が吸着され、図に描いたような1層の膜厚が1 nm から数 nm の超薄膜を交互に積層することができる。強い静電的な引力が、電荷をもつ表面と水溶液中のイオン分子との間で働くことは古くより知られていたが、Decher らは、多層薄膜形成の手段としてこれを利用することに成功した。

この交互吸着法はその作製原理の汎用性ともあいまって、その後、さまざまな機能薄膜の分野への展開が図られている。Figure 2 に示したようにその作製プロセスは、電荷をもつ固体表面と溶液中のイオン性分子との間で、強い静電的な引力が働くことを利用している。その特徴は

- 1) 同極性の電荷反発により吸着に自己規制が働き、一定の膜厚で成長が停止する。
- 2) 表面電荷の反転により、次の逆極性層の吸着が起こる。

点である。また高分子を利用することで、各層で電荷の過剰補償が起こり、下地の欠陥が消され均一な薄膜が形成される。これに対して、初期に行われたボーラ分子のような低分子化合物の累積では、一旦生じた欠陥が修復されない。高分子を用いた静電的交互吸着法では以上のような自己規制が働くため、分子レベルで一定の厚みと交互配列とをもつ多層薄膜が、装置や基板、さらに材料に至るまでほとんど制限なく作製されることになる。さらに特筆すべき利点は、使える物質の多様性ととともに、次節に述べるような吸着機構の多様性にある。

2. 電荷移動錯体を用いた有機系交互薄膜の開発

2-1 電荷移動相互作用による吸着

これまでの交互吸着膜は水中でのイオン間相互作用を用いて作製されてきた。代表的な膜材料として、柔軟な主鎖をもつ高分子電解質が使われる。ポリカチオンとしては poly(allylamine hydrochloride) PAH、ポリアニオンとして poly(styrene sulfonate) PSS がよく用いられている。しかし、アニオンまたはカチオンをもつ物質であれば累積挙動は本質的に同じになると考えられ、最近では高分子電解質ばかりでなく、さまざまな材料とのコンポジット化が試みられている。複合多層膜の例として、金属コロイド、シリカ、あるいはタンパク質、酵素、ビールのような表面電荷をもつナノ微粒子、さらにセラミック、無機シリケートのような板状無機物質の多層膜が知られている。

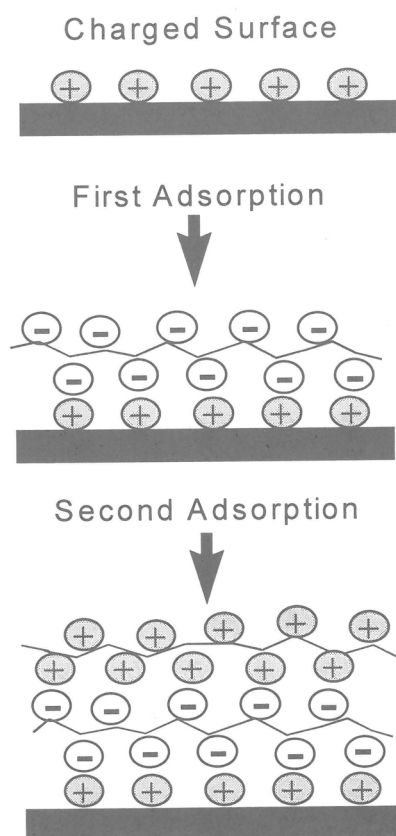


Figure 2 高分子電解質による交互吸着膜の形成過程。

このように、交互吸着膜は「水中」でのイオン間での静電的相互作用を用いて作製されてきたが、本来、その原理はさまざまな分子間相互作用系にも応用できるはずである。また機能性有機物の多くは水に溶けない疎水性であり、これを無理に高分子電解質に導入して水に溶かすと、疎水ミセルを形成し凝集することが知られている。そこで我々は、有機溶媒系で交互吸着膜を作製するため、電子ドナー性基(D)とアクセプター性基(A)との間で働く電荷移動(CT)相互作用に着目した^{4, 5)}。Natansohn らは電荷移動性のD基とA基を高分子側鎖に導入すると、非相溶性のブレンドがCT相互作用によって相溶になることを報告している⁶⁾。我々はこれを交互吸着の駆動力にできるものと考えた。このように、イオン-水系でなく有機溶媒系での薄膜形成ができると、機能性をもつことが知られている多数の有機化合物のライブラリーから任意の物を選び出し、多層膜として組織化することが可能になるものと思われる。

本研究では Figure 3 に示したように、D としてカルbazool基を、また A としてジニトロベンゾエート基を側鎖にもつメタクリレート系高分子を試料として合成した。ここで D と A は中性分子であるが、電子供与基と電子吸引基であるため、それらの電子雲が接触すると電荷の部分移動が起こり、CT 錯体を形成する性質をもっている。この試料ではメタクリレート系高分子の主鎖から離れて DA 基が導入されているが、側鎖が柔軟性をもつことで分子間相互作用を容易にすることも重要な構造上の要素である。これらの基が直接主鎖に付いた poly(*N*-vinylcarbazole)のような高分子では、立体障害のため膜形成の能力がなくなることがわかっている。

DA の低分子モデル化合物である、エチルカルbazoolやエチルジニトロベンゾエートの混合溶液では



の平衡が成り立っており、CT 錯体の吸収が 400–500 nm 付近に現れる。DA 基をもつ高分子の溶液では、低濃度でもより明瞭に CT 吸収を観測することができる。Benesi-Hildebrand 式により求められるジクロロエタン中での錯体形成定数は、低分子モデル系の場合は 0.8 M^{-1} であるのに対して、高分子系の場合 330 M^{-1} と 100 倍以上の増加がみられた。これは化学結合により側鎖が凝集している高分子系では、錯体形成

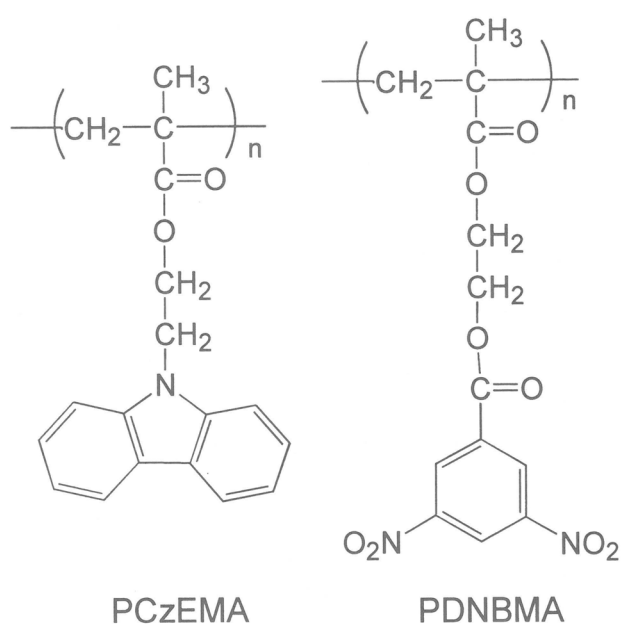


Figure 3 交互吸着膜形成能をもつ DA 高分子の化学構造

がエントロピー的に極めて有利であることを示している。

Figure 4 に具体的な吸着膜作製プロセスを示した。DA 高分子のジクロロエタン溶液を別々に調製し、乾燥雰囲気下で、まず D 溶液に石英基板を所定の時間浸し、次に純溶媒でリンスを行うことにより物理的に吸着している余分の高分子を取り除く。これを乾燥して第一段が終了する。次に同様にして A 溶液、純溶媒、乾燥という手順で操作することにより第二層が吸着される。このサイクルを交互に繰り返すことにより、任意の層数をもつ交互吸着膜が作製される。実際の吸着操作はすべてコンピュータ制御により、自動的に行われる。これらの吸着ならびに累積挙動は、表面プラズモン、UV 吸収、FT-IR、さらに AFM により、膜厚が吸着回数に比例して直線的に増加することから検証された。

Figure 5 は、石英基板上に累積された 10 層膜を AFM で観察した像である。図中、左下の黒い四角部分はカンチレバーで膜を掘削して石英基板を露出させた部分である。この部分を横切る線分に沿って高さを表示したのが下図の断面プロフィールである。石英面と膜表面の高さの差より、全膜厚が 21 nm、つまり一層当たり 2 - 3 nm の薄膜であることが分る。また、表面荒さが約 1 nm 程度の平滑な累積膜が石英基板上に形成されていることが確かめられた。

2-2 表面プラズモン共鳴による膜厚と吸着過程の解析

表面プラズモン測定を行うと、基板の上に吸着される高分子の量（膜厚）を逐次知ることができる。レーザー光をプリズムに

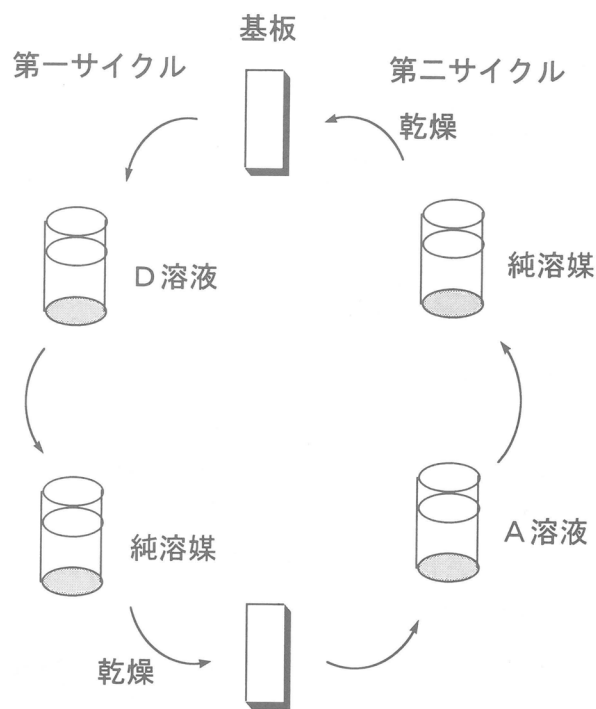


Figure 4 交互吸着膜の作製プロセス。D 溶液、A 溶液の濃度は 10^{-4} M、液に浸ける時間は各々 5 分に設定。

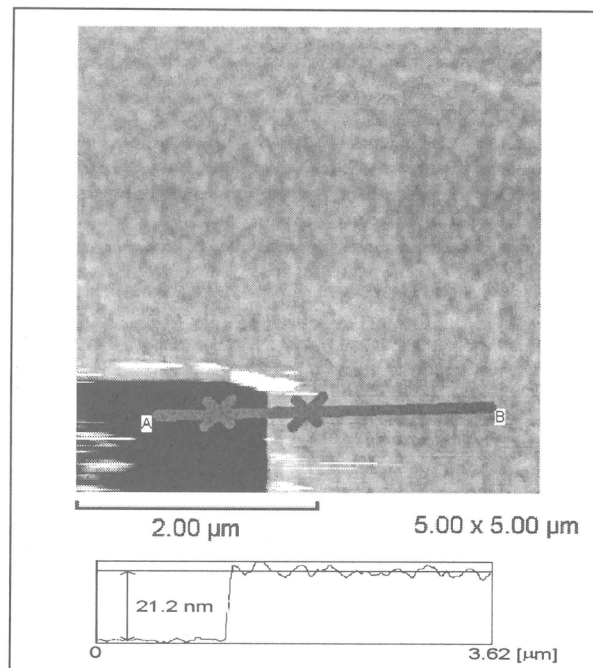


Figure 5 10 層交互吸着膜の AFM 像（縦横各 5.0 μm）。下は線分に沿って測定された高さであり、段差から膜厚が求められる。

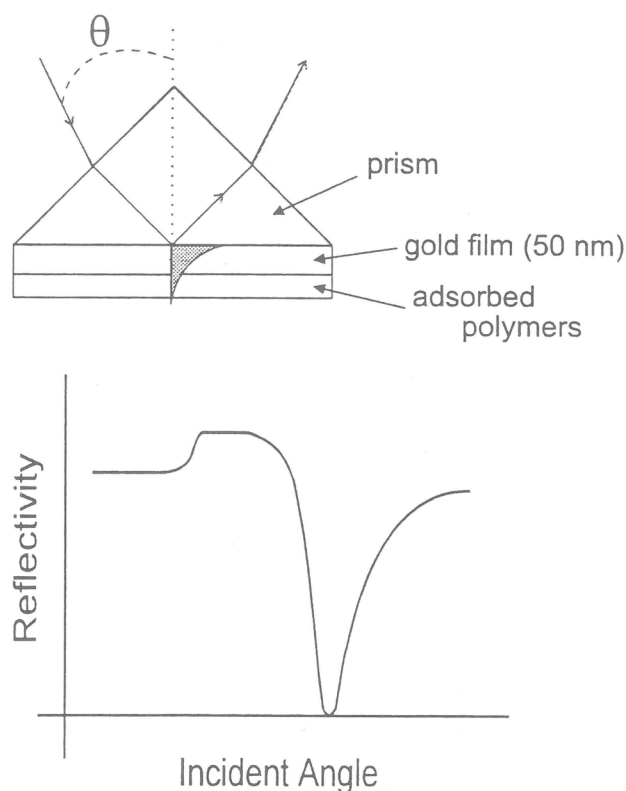


Figure 6 表面プラズモン測定における光学系（上）と反射率の入射角依存性（下）。

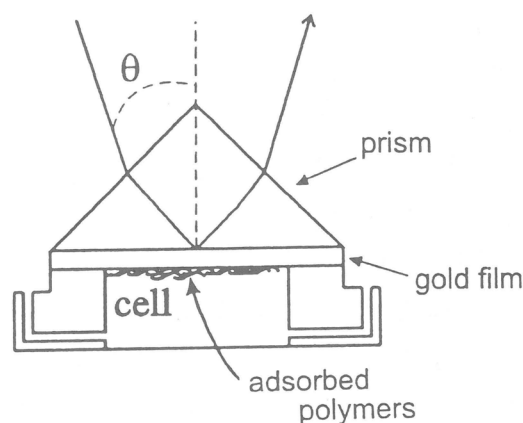


Figure 7 試料部に溶液セルを配置した表面プラズモン測定装置。吸着過程を追跡できるように溶液交換ができる。

当て、その反射率を入射角を変えながらモニターするこの測定法により、非接触非破壊でかつ高感度に膜厚の変化を追跡できる。最近では抗原抗体反応の簡便な検出手段として生化学の分野でも盛んに使われるようになってきた⁷⁾。

Figure 6 に表面プラズモン測定の試料部を単純化して示した。厚さ 50 nm 程度の金薄膜を石英基板上に蒸着し、これをプリズムの底面に屈折液を用いてカップリングさせる。これに He-Ne レーザーを入射させると、ある特定の入射角で金表面の自由電子がプラズモン共鳴を起こして光エネルギーを吸収するため、光反射率が極端に低下する。横軸を入射角としてレーザー光の反射率をプロットすると、共鳴角を鋭い極小点として明瞭に表すことができる。この角度は表面に吸着した高分子の膜厚や誘電率に依存して広角側にシフトするため、Fresnel 式による理論計算により、容易に膜厚を知ることができる。

この測定装置の試料部を、Figure 7 に示したように、溶液セルにしてプリズム底面を覆い、シリンジを用いて溶液交換が行えるようにした。入射角を 5 秒程度で高速に掃引するか、一定角度で反射率を測定することにより、溶液中の高分子が基板表面に吸着する過程を、共鳴角のシフトとして実時間で追跡することができる。

Figure 8 には、溶液セルで測定された表面プラズモン吸収の時間変化を解析した結果を示した。D または A 溶液をセルに導入した時間をゼロとして、それ以後の膜厚の

時間変化が表されている。第1層つまり金表面上へのD高分子の吸着は1分程度の短時間に完了し、その膜厚は約1 nmに過ぎない。この膜厚はLB法などで水面上に作製される単分子膜の膜厚に近いことから、金表面がD高分子の単分子膜で覆われているものと考えられる。

得られたD層の上に、A溶液を導入すると、新たな吸着が起こる。この第2層の吸着が飽和してから、再びD溶液を導入すると、A層の上にD高分子が吸着される。これらの挙動を表面プラズモン共鳴でモニターしたのが、Figure 8の2nd layer、3rd layerと表示した曲線である。いずれの場合も、1層目の金表面でみられた速い吸着過程が1分程度起こり、それに続いて比較的ゆっくりした膜厚増加が観測された。吸着速度の濃度依存性から、この速い過程は表面への高分子鎖の拡散により律速されていることが分かった。一方、金表面では観測されなかった遅い吸着過程は、一度表面に吸着された高分子鎖が表面上で配置変えを起こしたり、膜表面の既存の高分子が形態変化することにより、吸着サイトが増加するために起こると考えられる。したがって1層あたりの膜厚は1層目よりも後続の層の方が厚くなる傾向にある。

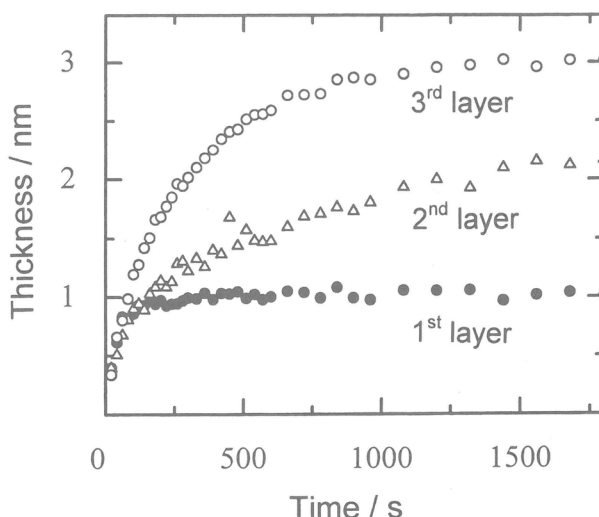
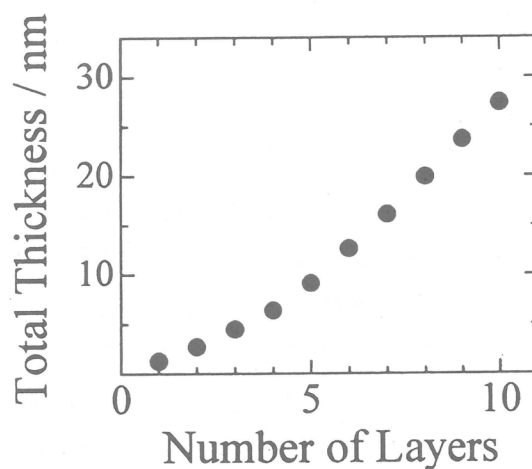


Figure 8 基板上への高分子吸着量の時間変化。
1層目は金表面へのD高分子の吸着、2、3層目は各々D, A表面への吸着過程を表す。



このことは作製された交互吸着膜の全膜厚を表面プラズモンにより測定してみると分る。Figure 9は膜厚の累積層数依存性をプロットしたもので、初期勾配が次第に増加することから最初の数層においては膜厚の漸増がみられる。5層目程度から以後の膜では、一定の膜厚で累積が行われることが示された。基板の影響が5層程度の累積で消え、高分子膜固有の表面状態に到達するといえる。

2-3 紫外可視吸収スペクトルによる膜構造の評価

得られた交互吸着膜の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、膜の内部構造についての有力な情報を得ることができる。

Figure 10 に吸収スペクトルの層数依存性を示した。290 - 350 nm に見られる大きな振動構造をもつ吸収帯は D であるカルバゾールの吸収であり、長波長側に 600 nm まで続くブロードな吸収が CT 錯体の吸収である。短波長側の吸光度の増加には明瞭な偶奇性がみられ、奇数層つまり D 層

の累積のときにのみ吸光度が増加する。A であるジニトロベンゾエート基の吸光度が小さいためであり、偶数層でも累積が行われていることは、長波長側の CT 錯体の吸収が偶奇に依らず順調に増加していることから分る。

カルバゾール基の吸収である 342 nm での吸光度を累積層数に対してプロットしてみると、興味深い結果が得られる。Figure 11 で、●は奇数層を累積した後の吸光度を示しており、D 層が最上層の膜ができる。奇数層の吸着によって吸光度は着実に一定の増加を示すが、一方、△で示した偶数層の吸着では、吸光度が増加するどころか、逆に若干の減少を引き起こしている。これは新たに吸着される A 基との CT 錯体形成によって、吸着前に最外層にあったカルバゾール基の吸収が消費されるためである。

この図において、カルバゾール基と CT 錯体の分子吸光係数が分かり、膜密度を仮定すると、各 D 層の膜厚と、DA 層間に形成される CT 錯体層の厚さを推

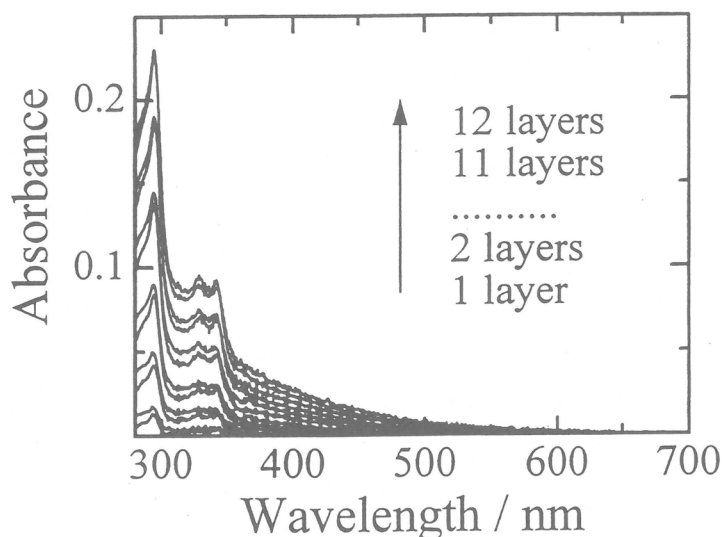


Figure 10 交互吸着膜の紫外可視吸収スペクトル。膜は石英基板の両側に累積されている。

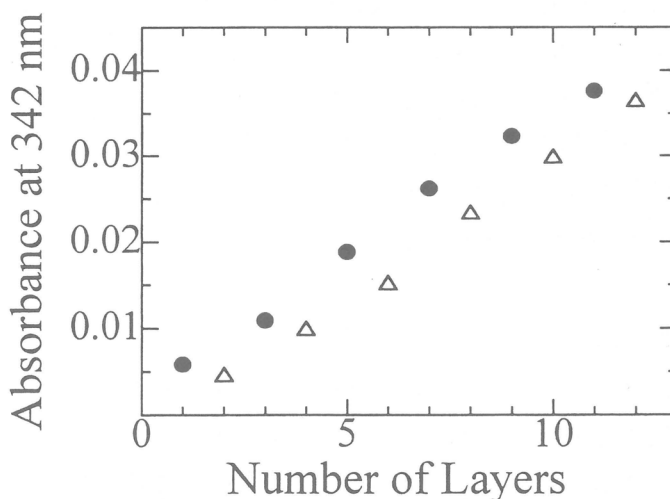


Figure 11 交互吸着膜中のカルバゾール基吸光度の累積層数依存性。(●)では奇数層Dが、(△)では偶数層Aが最上層として累積されている。

定することができる。

すなわち、Figure 12 に示したように、交互吸着膜の内部構造は D 層、A 層、および CT 錯体層から成ると考えられる。さらに D 層には最上層、中間層、最下層の 3 種類の異なった状態にある膜ができる。その膜厚を各々、**a**、**b**、**c** とすると、Figure 11 のプロットの勾配は中間層の膜厚 **b** と、●と△との 2 直線の差は最上層の膜厚 **a** と、あらに切片は下層の膜厚 **c** と関係していることがわかる。これらの関係を求めて解析することにより、Figure 12 に示したように各層の膜厚、さらに **a-b** の値より、CT 錯体層が約 0.6 nm 存在することが分った。

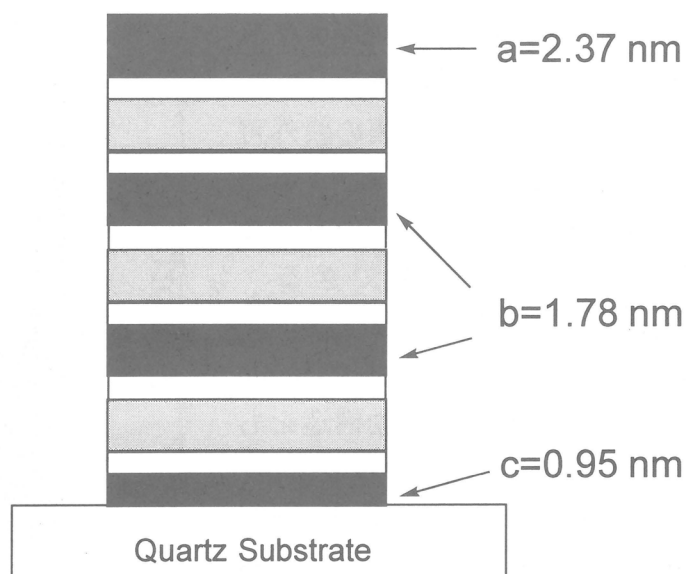


Figure 12 紫外可視吸収スペクトルから求められた交互吸着膜の内部構造。

3. おわりに

以上のような紫外可視吸収スペクトルの解析により、作製された多層膜は D 層と A 層、およびそれらの界面に CT 層が数ナノメートルの空間距離で配置された、特異な構造をもっていることが示された。DA 層は電荷の輸送層として働き、また CT 層は部分電荷移動により大きな分極をもっており、それがさらに外部電場により変調されると、屈折率変化のような電気光学効果が期待される。またこのような光電材料は光照射により電荷発生や非線形光学効果などを示す可能性があり、新しいタイプの電子、光機能材料として期待される。すでに述べたように、交互吸着膜の特徴は、無機有機材料を問わない広い拡張性、応用性にあり、今後、その機能薄膜への展開には多くの可能性が秘められている。

References

- 1) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press (1991).
- 2) L. Netzer, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 674 (1983).
- 3) G. Decher, J. D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
- 4) Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, *Langmuir*, **13**, 1385 (1997).
- 5) Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, *Langmuir*, **14**, 2768 (1998).
- 6) M. Piton, A. Natansohn, *Macromolecules*, **28**, 1197 (1995).
- 7) C. Duschl, M. Liley, G. Corradin, H. Vogel, *Biophysical J.*, **67**, 1229 (1994).

中空糸モジュールを用いたバイオ人工肝臓の開発

筏 義人、岩田博夫、棧敷俊信、朴 泳建、藤田 聡、朱 伯儒、上田勇一郎、Hyun Joon Paek

Y. Ikada H. Iwata T. Sajiki Y.G. Park S. Fujita B. Zhu Y. Ueda H.J. Paek

京都大学再生医科学研究所

1. はじめに

バイオ人工肝臓(BAL)とは、生きている肝細胞または肝細胞由来の樹立細胞をカートリッジの中に封入し、これを肝不全患者の肝機能補助に用いる医用機器である。現在のところ BAL は重症な肝不全の患者を治療する方法として最も有望な方法であると期待されている。肝細胞は脆弱な細胞であり、すなわち肝臓から分離後急速に生理的な活性を失うため、長時間 BAL 内の肝細胞がその機能を失わないようにするため、多大な努力が傾けられてきた。このような努力により、近年肝移植までの待ち時間の間、肝不全患者の肝機能を補助できる BAL が開発でき、実際に臨床で用いられるようになってきた。しかし、現在臨床使用されている BAL の多くは、1500 g もある成人肝臓の 1/20 以下の量の肝細胞しか含まず、また定量的な肝機能評価が行われていないため、どの程度の肝機能補助効果があるのか不明である。このため、BAL の定量的肝機能評価法を確立することが急務である。さらに、最近の臨床応用されている BAL は、複雑な回路を用いているため、使用時に内科医だけでは使用できず、医用工学士の補助が必要になってきた。また BAL 作製には 1 日以上時間が掛かる。本研究では、数時間以内に作製でき、また極めて簡便に使用できる BAL システムの作製を行うとともに、定量的な BAL の肝機能評価法を試みた。

2. 材料と方法

肝実質細胞の単離；肝細胞は、37 頭のブタ（体重 12 kg）から Sielaff らの方法[1]に改良を加えた方法にて採取した。門脈に挿入したカテーテルから、37℃に加温し酸素化した EGTA 溶液（表 1）を 800 ml/min で約 5 分間注入し、肝臓内を灌流した液を下大静脈から放出させた。次に、37℃に加温し酸素化したコラゲナーゼ液（表 2）を 800 ml/min で 20 分間循環することで肝臓を消化した。消化後、肝臓を包んでいる皮膜を切開し、肝細胞を遊離させ 1600 ml の 4℃ハンクス液に分散させた。この分散液をナイロンメッシュ（孔径 100 μ m）に通した後、容量 225 ml のプロピレン製の遠心管 8 本に分注し、50 $\times$ g にて 3 min 遠心分離を行った。遠心分離後、上清を捨てた。その後、それぞれの遠心管にハンクス液を加え細胞を分散後、遠心分離し上清を捨てた。この操作を 2 回繰り返すことでコラゲナーゼを除去した。得られた肝細胞数と生存率の計測は、0.4%トリパンブルー染色法によって行った。

表 1. Composition of the pre-perfusion solution

Reagent	Concentration, g/L
Sodium chloride	8.000
Potassium chloride	0.400
Sodium dihydrogenphosphate, dihydrate	0.078
Disodium hydrogenphosphate 12-water	0.150
2-{4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl}ethanesulfonic acid (Hepes)	2.384
Ethylene glycol bis- (β -aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid (EGTA)	0.190
Sodium hydrogen carbonate	0.353
Glucose	0.900

表2. Composition of the collagenase solution

Reagent	Concentration, g/L
Sodium chloride	8.000
Potassium chloride	0.400
Calcium chloride	0.560
Sodium dihydrogenphosphate, dihydrate	0.078
Disodium hydrogenphosphate 12-water	0.151
2-{4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl}ethanesulfonicacid (Hepes)	2.380
Phenol red	0.006
Sodium hydrogen carbonate	0.350
Trypsin inhibitor	0.050
Collagenase (190 units/mg)	0.500

BAL の作製 ; BAL の作製には、血液透析器 (Duo-Flux M170D、 JMS) を用いた。セルロース製中空糸の分画分子量は 32 kDa であり、内径は 195 μm である。中空糸内全容量は 100 ml、ハウジングと中空糸間の容量は 145 ml あった。採取した肝細胞を 1×10^8 細胞/ml となるようにハンクス液に懸濁させ、その 100 ml の肝細胞懸濁液を直ちに血液透析器の中空糸内へ注入した。注入後、透析器両端をゴム栓で封じた。

in vitro での BAL の灌流 ; 図 1 に示した閉回路を用いて BAL の in vitro 灌流培養を行った。回路は、1000 ml の灌流液貯留槽、ローラーポンプ、小児用膜型人工肺と接続用ポリ塩化ビニルチューブから構成されている。回路内容量は、貯留槽を除いた合計が 200 ml であった。灌流液の組成は、200 ml のヒト全血と 800 ml のダルベッコ変法イーグル培養液 (3.7 g 炭酸水素ナトリウム、2500 単位のヘパリン、40 単位インスリン、10 万単位のペニシリンと 0.1 g のストレプトマイシンを含有) の混合液である。貯留槽ではマグネチックスターラーを用いて灌流液の十分な攪拌を行った。閉回路全体を灌流培養装置 (37 $^{\circ}\text{C}$) 内に設置し、人工肺に混合ガス (空気 : 二酸化炭素 = 95 : 5) を 400 ml/min で流すことで灌流液の酸素化を行った。灌流培養期間中 24 時間毎にヘパリン 1000 単位を加え、また、週に 2 回の灌流液の交換を行った。

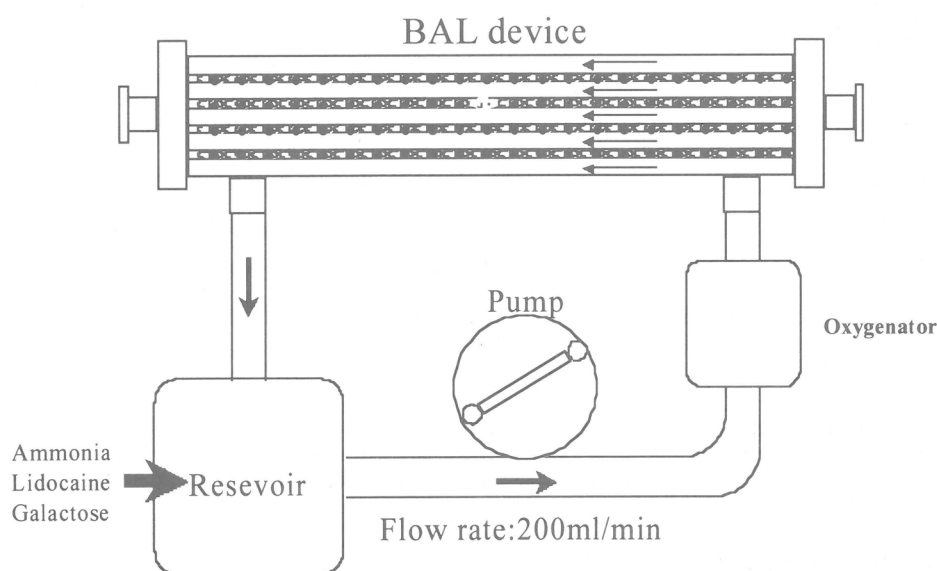


図 1. Schematic representation of the BAL device and the *in vitro* circulating system used for evaluation of its function.

中空糸内肝細胞の形態観察：中空糸内肝細胞の形態観察を行うため、所定の時間毎に BAL の灌流培養を中止し、灌流液流出側のハウジングを切断後、培養液を中空糸内に注入し、肝細胞を押し出した。押し出された肝細胞を位相差顕微鏡にて観察した。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)観察のために、肝細胞を 2 %グルタルアルデヒド(4 ℃、120 min)と 0.1 M サッカロース(12 時間)を用いて固定化し、これを 1 %オスミウム(4 ℃、90 min)処理とエタノールで脱水処理を行った。これを、樹脂包埋し薄切片を作り酢酸ウランで染色した後、TEM にて観察した。

BAL の代謝能評価：所定時間に、塩酸リドカインを貯留槽内へ 10 $\mu\text{m}/\text{ml}$ 濃度になるように加え、15 分ごとに貯留槽から 3 ml の灌流液を採取した。遠心分離で得られた上清中のリドカイン濃度を液体クロマトグラフィーにより決定した。

灌流液中の濃度が 1700 $\mu\text{m}/\text{dl}$ になるようにアンモニアを添加した。貯留槽から 3 ml の灌流液を 15 分ごとに採取した。遠心分離により得られた上清中のアンモニア濃度を F-kit アンモニア（ペーリンガー・マンハイム株式会社）により測定した。

灌流液中の濃度が 625 mg/ml になるようにガラクトースを添加した。貯留槽から 1 ml の灌流液を 3 時間ごとに採取した。灌流培養液中のガラクトース濃度は、除タンパクの操作を行った後、F-kit 乳糖/ガラクトース（ペーリンガー・マンハイム株式会社）によって測定した。

3. 結果

肝実質細胞の形態：1 頭のブタから平均 $2.4 \pm 0.6 \times 10^{10}$ 個の肝細胞が得られた。生存率は、 89.6 ± 3.9 %であった。分離細胞の 95 %以上が図 2(A)に示したように単個細胞か 2~5 個の細胞からなる凝集体であった。10 個以上の凝集体は、まれにしか見られなかった。

1×10^{10} 個の肝実質細胞を中空糸内に充填することで BAL を作製した。ブタを麻酔にかけてから灌流を開始するまでにわずか 3 時間程度であった。BAL の灌流培養を 1 日行った後、中空糸肝細胞を押し出し、その形態観察を行った。中空糸から押し出された肝細胞は図 2(B)に示したように、肝細胞がロッド状の大きな凝集体を形成していた。図 3 に灌流培養 3 日目の肝細胞凝集体の TEM 像を示した。肝細胞間にはデスモゾームや微小胆管様の管腔構造が形成されていた。

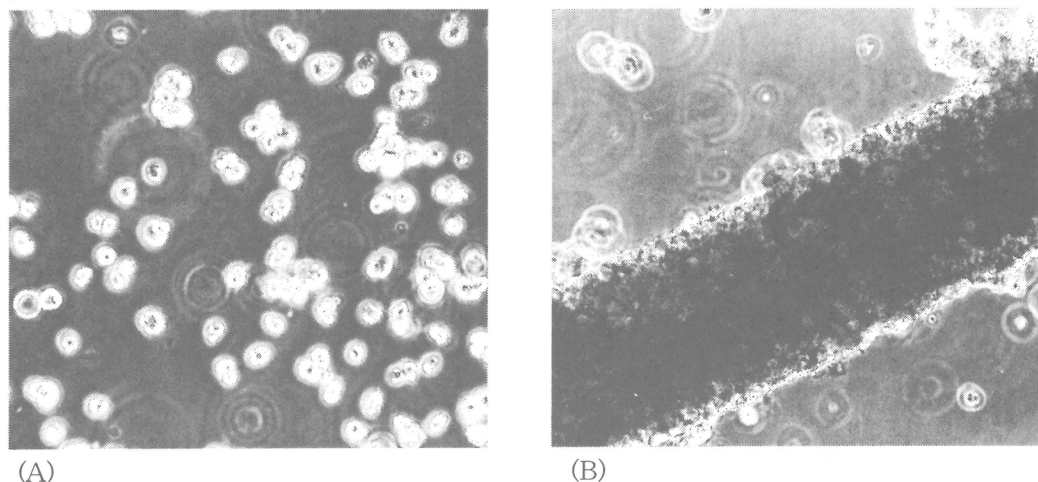


図 2. (A) Phase-contrast micrograph of hepatocytes just after isolation from a porcine liver.

(B) Phase-contrast micrograph of hepatocyte aggregates after one-day culture in hollow fibers by perfusion.

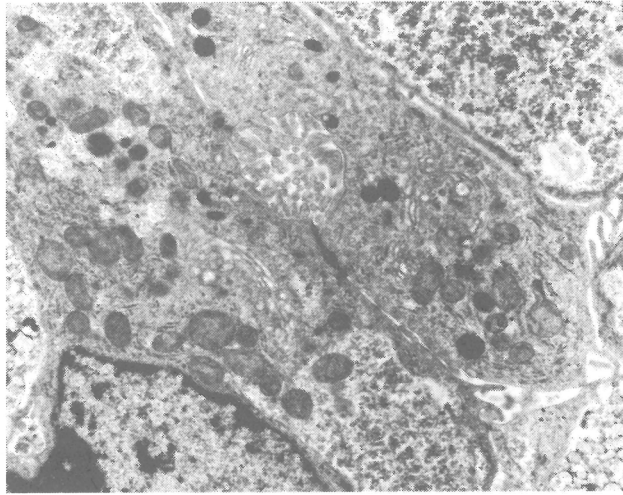


図 3. Transmission electron micrograph of hepatocyte aggregates after three-day culture in hollow fibers by perfusion.

薬物負荷による BAL の機能評価：BAL の代謝機能の評価は、灌流液にリドカイン、アンモニアやガラクトースを負荷することで行った。図 4 に灌流液中のリドカインとその代謝産物である monoethylglycinexylidide (MEGX) の濃度変化を示した。負荷後時間の経過とともに、リドカイン濃度が低下し、これに付随してその代謝産物である MEGX 濃度が上昇した。この図からもわかるように、BAL はリドカインの代謝機能を少なくとも 10 日間は維持していた。灌流液中のアンモニアの濃度変化を図 5 に示した。負荷されたアンモニアは、灌流培養液中から、少なくとも 10 日間は急激に除去された。

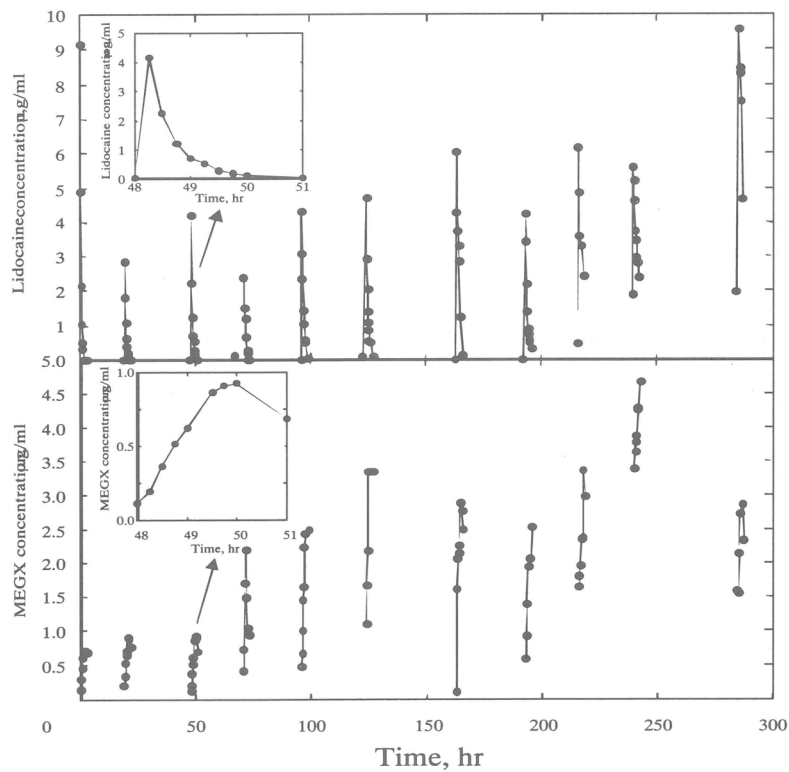


図 4. Lidocaine and MEGX concentration changes in the *in vitro* circulation system after loading with 10mg of lidocaine at predetermined times.

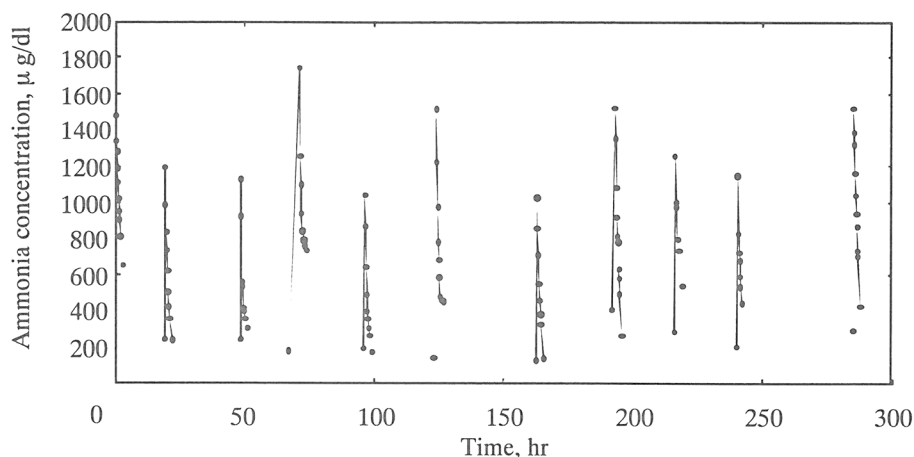


図 5. Ammonia concentration changes in the *in vitro* circulation system after loading with 17mg of ammonia at predetermined times.

BAL の薬物代謝能の定量的表示：上記薬物負荷試験の結果を薬物動態学モデルを用いて解析することで、BAL の代謝機能の定量的表示を行った[2、3]。負荷された薬物は、BAL 内の肝実質細胞により代謝され、濃度が減少していく。薬物動態学ではクリアランス (CL) で代謝能を定量的に表される。CL とは、単位時間あたりに血液中含まれる薬物が総て除去される血液の体積である。このため

$$\text{負荷薬物の除去される速度} = [\text{BAL の CL}] \times [\text{BAL に流入する薬物濃度}] \quad (1)$$

と表される。貯留槽と BAL カートリッジ中の薬物濃度 (C_{b1} と C_{b2}) の変化はそれぞれ下記の式(2)と(3)で表される。

$$V_1 \times (dC_{b1} / dt) = -QC_{b1} + QC_{b2} \quad (2)$$

$$(V_{21} + V_{22}K_t) \times (dC_{b2} / dt) = QC_{b1} - QC_{b2} - CLC_{b1} \quad (3)$$

ここで V_1 は貯留槽の体積、 V_{21} と V_{22} はハウジングと中空糸の間の空隙の体積と中空糸内の体積、 Q は灌流速度、 K_t は中空糸内と灌流液中の薬物濃度の比である。

図 4 と図 5 に表示したリドカインとアンモニア負荷後の灌流液中のそれぞれの濃度変化を式(2)と式(3)を用いて解析することでそれぞれの CL 値を得た。CL 値を図 6 と図 7 に示した。

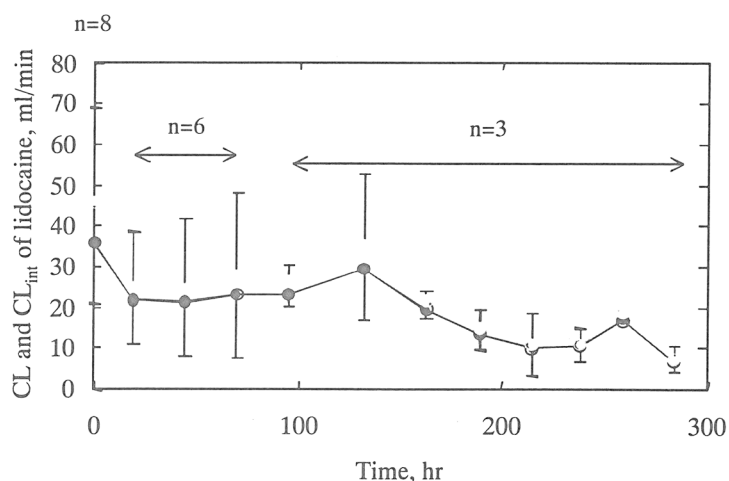


図 6. Changes of clearance (CL) and intrinsic clearance (CL_{int}) with the perfusing time for lidocaine. (●), CL; and (○), CL_{int} . Bars denote the standard deviation of CL and CL_{int} at each perfusing time.

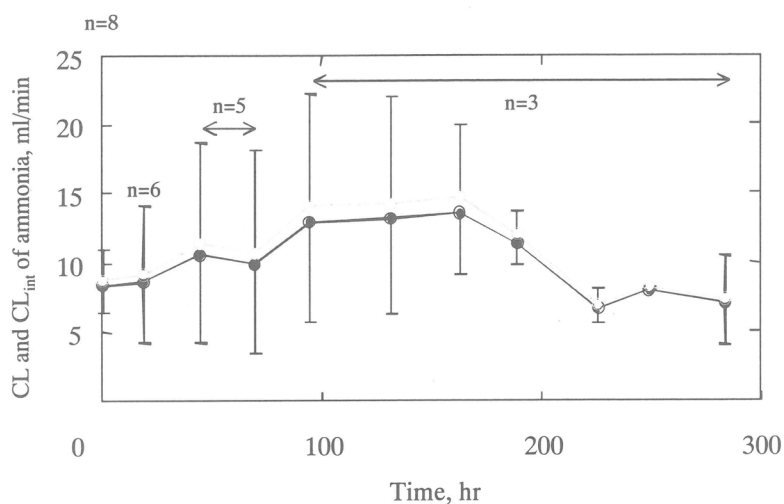


図7. Changes of clearance (CL) and intrinsic clearance (CL_{int}) with the perfusing time for ammonia. (●), CL; (○), CL_{int} . Bars denote the standard deviation of CL and CL_{int} at each perfusing time.

また、よく知られているように、CL 値は BAL の固有の代謝能を表すのではなく、灌流液の流速にも依存する。well-stirred モデルでは、流速 Q の時の CL 値と BAL の固有の代謝能を表す固有クリアランス($CL_{int}f$)の関係は

$$CL = QCL_{int}f' / (Q + CL_{int}f') \quad (4)$$

と表される[3]。ここで f' は、灌流液中で血球にもタンパクにも取り込まれていない自由に存在する薬物の割合を表す。リドカインとアンモニアにおいて f' は 1 に等しいと仮定できる[4, 5]。(4)式を用いて CL 値と Q の値から求めた固有クリアランス CL_{int} 値も図6と図7に示した。BAL はほぼ一定のリドカインの除去能を5日にわたって維持し、その後その能力は単調に低下した。BAL のアンモニア代謝能は灌流開始後7日までの間に少し上昇し、その後低下した。

臨床検査で肝不全患者の残存肝臓組織量を求めるときに使用する条件下で、ガラクトース負荷試験を行った。灌流液中ガラクトース濃度変化を図8に示した。

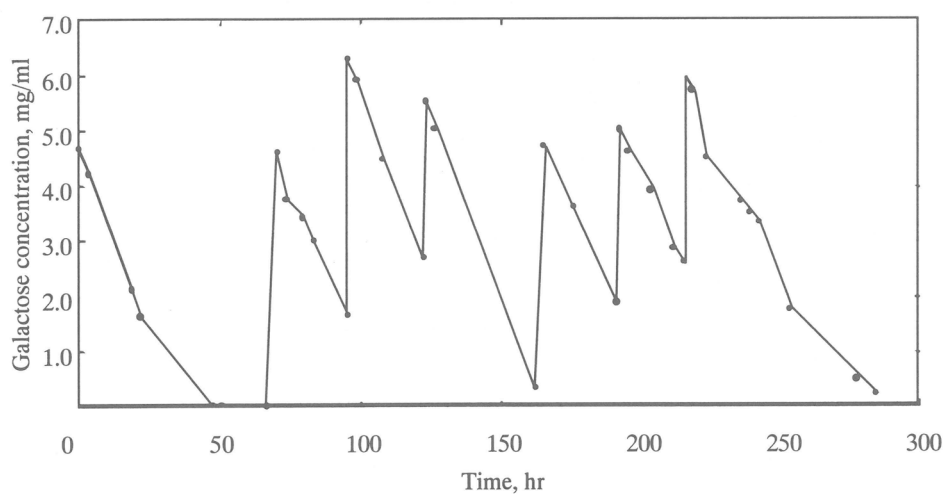


図8. Galactose concentration changes in the circulation medium after loading with 6.25g of galactose at predetermined times.

ガラクトース濃度は、リドカインとアンモニアの濃度変化と異なり、時間とともにほぼ線形に低下していった。ガラクトース負荷試験では、負荷濃度が高いため BAL の機能を表示するのに CL を用いることができず、濃度-時間の直線関係より下記の式を用いて求められた、ガラクトース除去能 (GEC)[6]を用いて表される。

$$dC_{bl}/dt = GEC / V_1 + (V_{21} + V_{22}) \quad (5)$$

図 9 に GEC 値を灌流時間に対してプロットした。BAL の GEC 値は 8 日以上にわたってほぼ一定に維持されていた。

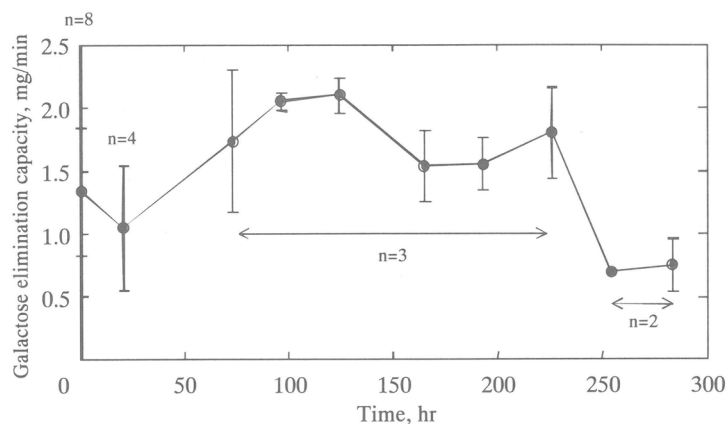


図 9. Changes of galactose elimination capacity with the perfusing time. The bars denote the standard deviation of GEC at each perfusing time.

表 3 には 8 個の BAL に対して、BAL 作製後 24 時の間に行ったりドカイン負荷試験から求めた CL 値と CL_{int} 値を示した。また、ヒト正常全肝のそれぞれの値も併せて示した。表 4 には、同じく BAL とヒト正常全肝またブタ全肝の GEC 値を示した。

表 3. Clearance (CL) and intrinsic clearance (CL_{int}) of lidocaine

	BAL or whole liver	
	CL, ml/min	CL_{int} , ml/min
BAL (Porcine) ^{a)}	36.1 ± 15.1	46.0 ± 23.1
Human liver ^{b)}	720	-

a) this work, 10^{10} of Hepatocytes, n=8

b) ref. 30; Rowland M, et al. Ann NY Acad Sci 1971; 179: 383-398.

表 4. Galactose elimination capacity (GEC) of the BAL or whole liver

	GEC, mg/min
BAL (Porcine) ^{a)} (10^{10} hepatocyte)	1.34 ± 0.50
Isolated porcine liver ^{b)} (1.2 kg)	93.0
Porcine liver ^{c)} (1.0 kg)	124
Human liver ^{d)} (~ 1.5kg)	432

a) this work, 10^{10} of hepatocytes, n=8

b) Ref. 33; Keiding S, et al. Am J Physiol 1976; 230: 1302-1313.

c) Ref. 34; Keiding S, et al. Scand J Clin Lab Invest 1982; 42: 253-259.

d) Ref. 19; Fabbri A, et al. Am J Gastroenterology 1996; 91: 991-996.

4. 考察

肝細胞の生細胞率が、BAL の機能とその維持期間を決定する重要な因子である。予備的研究でトリパンプルーで決定した生細胞率が 80%以下の場合には、試作 BAL の薬物代謝能は低く、また、その機能を急速に失った。このため、本研究では肝細胞分離を細心の注意をもって行った。灌流液やコラゲナーゼ溶液を流すのに用いるカテーテルの先端の位置に注意し、また、肝臓皮膜を傷つけないようにし、さらに灌流液やコラゲナーゼ溶液を酸素化して肝細胞へ十分酸素を供給した。さらに、肝臓の自重で肝組織が圧迫されて灌流液の灌流が不均一にならないように、十分注意した。このような注意をすることで生細胞率の高い肝細胞を分離できた。

分離肝細胞をフラスコ内で培養するとき、肝細胞をフラスコの底辺に付着させて単層で培養するよりは、肝細胞同志を相互に集合させて小さな球状凝集体（スフェロイド）の形で培養したほうが、細胞の生存率はよく、また、分化機能の維持期間が長くなると報告されてきた[7、8、9]。このため、世界の多くの研究グループが肝細胞スフェロイドを用いた BAL の開発に取り組んでいる。しかし、 10^{10} 以上個の肝細胞から多くの細胞を失わずに多数のスフェロイドを作るのは極めて困難である。本研究では、中空糸モジュールを用いて、中空糸内に分離肝細胞を注入し、これを灌流培養することで効率よく肝細胞の凝集体を形成できることを見いだした。さらにその凝集体を TEM を用いて観察したところ、従来から報告されてきた肝細胞スフェロイドと同様に、肝細胞間にデスモゾームが形成され、また、微細胞管様の管腔構造も形成されていた。このことから、中空糸内で形成された凝集体はマクロにはロッド状で球状のスフェロイドとは異なるものの、細胞間の接着等はスフェロイドと同じであると考えられる。

現在まで、中空糸モジュールを用いて、細胞の大量培養、バイオ人工臓、BAL の研究が行われてきた。これらの研究で、多量の細胞の高い生存率を維持するためには、細胞への酸素の供給が重要であると指摘されてきた[10]。本研究では、中空糸モジュールに封入された肝細胞を灌流培養した後 TEM で細胞の微細構造を観察したところ、凝集体の中空糸と接している細胞も中心部にある細胞も細胞の微細構造がよく維持されており、凝集体の中心部の細胞が酵素の供給不足で死滅しているようなことはなかった。また、本論文では示さなかったが、死細胞が凝集体の中に数%見られるものの、その分布にかたよりは見られず、このことから中心部の細胞が酸素不足で壊死に陥っているようなことはなかったと結論できる。組織中の酸素の拡散定数、細胞の酸素消費量等を考慮に入れて、酸素が拡散のみによって細胞凝集体へ供給され中心部の細胞さえ生きてゆける凝集体の大きさは 200 μm 程度である。この計算結果と BAL 作製に用いた中空糸の内径が 100 μm であることから、凝集体中心部の細胞でさえ十分生きていけると考えられる。

肝臓は、タンパクの合成、外因性また内因性毒物の解毒、生理活性物質の変換等、極めて多様な機能を行っている。このため、肝不全に陥った患者を救命するために、BAL はこの多様な機能のうちどれを補助すればいいのかが現在のところ不明である。このため標準的な BAL 機能評価法がないのが現状である。本研究では、リドカイン、アンモニアとガラクトース負荷試験を行い BAL の機能評価を行った。リドカインは、肝細胞内のチトクローム P450 複合酵素系で代謝される。この P450 は解毒で極めて重要な働きをしている複合酵素系である。アンモニアは主に尿素サイクルで代謝される。いろいろ議論のあるところではあるが、肝不全患者の状態の悪さと患者血液中のアンモニア濃度とは相関があると言われており、患者の治療法として現在でも血中アンモニア濃度を下げる治療が行われている。ガラクトースは、解糖系の一部の酵素により代謝される。以上のように負荷した 3 つの薬物は異なる経路で代謝される。肝細胞を *in vitro* で培養しているとその種々の機能の内ある特定の機能が

損なわれるとの報告があるが、今回、3 つ異なる経路で代謝される薬物の負荷試験を行い、いずれも 10 日間程度は BAL によって代謝されたことより、BAL 中の肝細胞は他の種々の機能もよく維持している可能性が高いと考える。

本研究で試作した BAL は、3 時間程度の短時間で作製できること、中空糸内の肝細胞はその機能維持に適した凝集体を形成し、さらに P450 複合酵素系、尿素サイクルと解糖値の活性を 10 日の長期間に渡って維持できた。これらのことより、本研究は、肝不全患者の治療に用いることの出来る BAL の開発の重要な基礎を与えるものと考ええる。

文献

1. Sielaff TD, Hu MY, Rao S, Groehler K, Olson D, Mann HJ, Remmel RP, Shatford RAD, Amiot B, Hu W-S, Cerra FB: A technique for porcine hepatocyte harvest and description of differentiated metabolic functions in Static Culture. *Transplantation* 59(10): 1459-1463, 1995.
2. Rowland M, Benet LZ, Graham GG: Clearance concepts in pharmacokinetics. *J. Pharmacokinet Biopharm* 1(2): 123-136, 1973.
3. Rowland M, Tozer TN: Clinical Pharmacokinetics Concepts and Applications. Philadelphia: Lea & Febiger: 101-193, 1989.
4. Pang KS, Rowland M: Hepatic clearance of drugs. I. Theoretical considerations of a "Well-stirred" model and a "Parallel tube" model. Influence of hepatic blood flow, plasma and blood cell binding, and the hepatocellular enzymatic activity on hepatic drug clearance. *J. Pharmacokinet Biopharm* 5(6): 625-653, 1977.
5. Pang KS, Rowland M: Hepatic clearance of drugs. II. Experimental evidence for acceptance of the "Well-stirred" model over the "Parallel tube" model using lidocaine in the perfused rat liver *in situ* preparation. *J. Pharmacokinet Biopharm* 5(6): 655-680, 1977.
6. Fabbri A, Bianchi G, Motta E, Brizi M, Zoli M, Marchesini G: The galactose elimination capacity test: A study of the technique based on the analysis of 868 measurements. *Am J Gastroenterology* 91: 991-996, 1996.
7. Landry J, Bernier D, Ouellet C, Goyette R, Marceau N: Spheroidal aggregate culture of rat liver cells: Histotypic reorganization, biomatrix deposition, and maintenance of functional activities. *J Cell Biol* 101: 914-923, 1985.
8. Shinji T, Koide N, Tsuji T: Glycosaminoglycans partially substitute for proteoglycans in spheroid formation of adult rat hepatocytes in primary culture. *Cell Struct Funct* 13:179-188, 1988.
9. Koide N, Sakaguchi K, Koide Y, Asano K, Kawaguchi M, Matsushima H, Takenami T, Shinji T, Mori M, Tsuji T: Formation of multicellular spheroids composed of adult rat hepatocytes in Dishes with positively charged surfaces and under other nonadherent environments. *Exp Cell Res* 186: 227-235, 1990.
10. Sardonini CA, DiBiasio D: An investigation of the diffusion-limited growth of animal cells around single hollow fibers. *Biotechnology and Bioengineering* 40: 1233-1242, 1992.

アラミド繊維の開発と用途展開

松井 亨景

Michikage Matsui

帝人(株) 大阪研究センター

1 はじめに

全芳香族ポリアミド（アラミド）繊維は、耐熱性・難燃性を基本性能とするメタ系と、さらに高強力・高弾性率の性能を兼ね備えたパラ系に大別される。デュポン社はメタ系アラミド繊維「ノーメックス®」を1965年に、次いでパラ系アラミド繊維「ケブラー®」を1972年に世界に先駆けて事業化した。代表的な商品名とその化学構造を表1に示す。帝人(株)は、メタ系アラミド「コーネックス®」を1979年に、パラ系アラミド「テクノーラ®」を1987年に独自の技術で事業化した（表2）。これらアラミド繊維は、着実に市場に浸透している。本稿では、主としてパラ系アラミド「テクノーラ®」の技術開発の概要と用途展開状況について述べる。

表1 アラミド繊維の分類

分類	化学式	特徴	商品名
メタ系 アラミド	$\left[\text{O} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_n$	耐熱性	DUPONT: NOMEX® 帝人: コーネックス®
パラ系 アラミド	$\left[\text{O} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_n /$ $\left[\text{O} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} \right]_m$	高強力 高弾性率 耐熱性	DUPONT: KEVLAR® AKZO: TWARON® 帝人: テクノーラ®

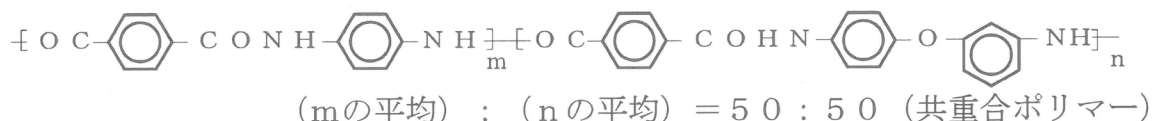
表2 アラミド繊維の研究と生産開始

・メタ系アラミド		
	研究開始	生産開始
DUPONT		1965年
帝人	1968年	1979年
・パラ系アラミド		
DUPONT	～1968年	1972年
AKZO		1985年
帝人	1971年	1987年

2 分子設計

パラ系アラミドは一般に、分子骨格が剛直で結晶性が高いため熔融しない。また、有機溶媒にもほとんど溶解しないので成形が極めて困難である。しかし、デュポン社は高濃度硫酸に溶解した液晶溶液を紡糸する画期的な製糸技術の開発に成功した¹⁾。

テクノーラ®は、分子骨格を僅かに柔軟化させて有機溶媒に可溶となし、湿式紡糸した後、延伸により高強度化する方針で開発された^{2,3)}。したがって、まずその分子設計が最大の課題であった。安易に分子骨格を柔軟化すると、溶解性は向上するが、繊維強度や耐熱性が著しく低下する。我々は種々のジカルボン酸成分とジアミン成分の組合せを探索したが、その中で抜群の性能を示したのが3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE)で、この骨格の発見によりテクノーラ®開発への道が切り開かれた。



この分子構造の中で、メタ位エーテル結合が、分子軸に極く僅かの柔軟性を与えており、ポリマーがアミド系有機溶媒に可溶となる。一見、メタ位-O-結合は分子軸の直線性を損なうように見えるが、繰返しユニットは階段状に配列し、全体として一つの直線性が保たれる(図1)。

特筆すべきことは、一連の探索研究の中で数多くのジアミン成分を分子軸柔軟化の候補として検討したが、DAPE以外では満足すべき高強度、高弾性率が得られなかったことである。発明や発見が、方針や解説に比べてはるかに困難かつ貴重であるということが実感される。

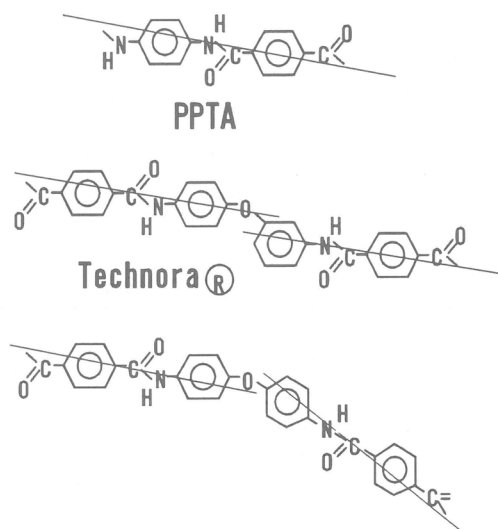


図1 PPTAとテクノーラ®の分子軸の直線性の比較

3 紡出糸の繊維構造

アミド溶媒中で重合されたテクノーラ®溶液は液晶性を示さない。また、高剪断を与えても光学的異方性は現れない。溶液粘度が急激に減少する臨界溶液濃度も観測されない。紡糸はPPTAと同様にドライジェット湿式紡糸を採用するが、紡糸ドラフトによる分子配向は起こらず、PPTAと全く異なった挙動が観測される(図2)⁴⁾。紡出糸の繊維構造は広角X線写真から分かるように、無配向、非結晶の状態にある。

4 延伸による強力が発現

紡出糸を水洗・乾燥の後、約500℃で約10倍延伸すると、高強度・高弾性率の繊維が得られる(図3)³⁾。延伸の過程での糸条の長さ方向の直径変化を調べると、数10cm以上にわたる緩やかな細化変形が観測され、これは通常のネック延伸とは明らかに異なる(図4)^{3,4)}。延伸過程の糸条は融解に近い状態にあり、延伸応力が低く、熔融紡糸に見られるような流動細化変形が起こっている。このような緩慢な細化変形でも極めて高い強度が得られるのは、分子骨格が剛直であるため脱配向が起こりにくく、かつ、折り畳み構造になりにくいからと思われる。

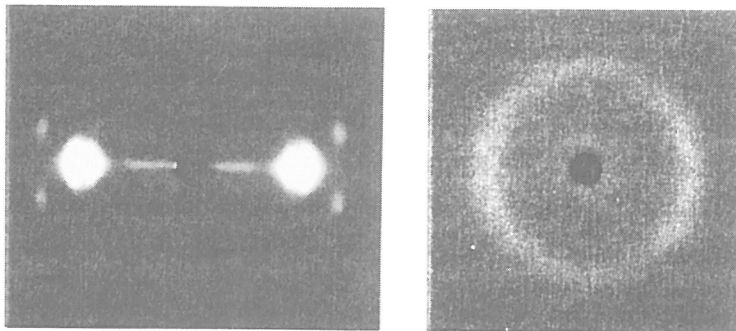
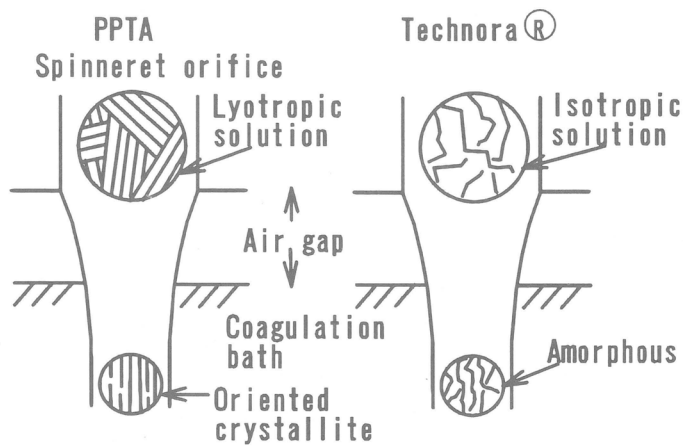


図2 PPTA とテクノーラ®の紡糸直後の分子配向の比較

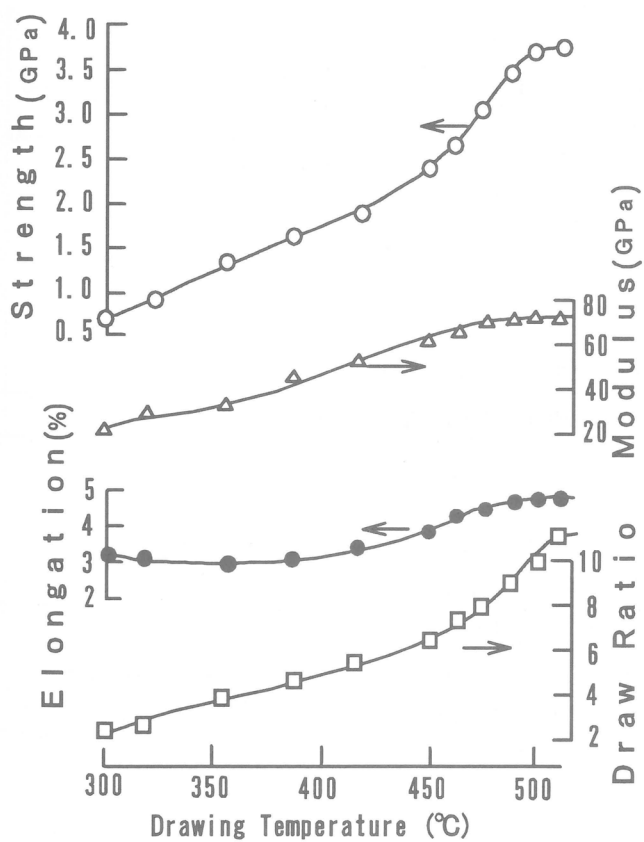


図3 テクノーラの延伸温度と延伸倍率・強度・伸度・弾性率の関係

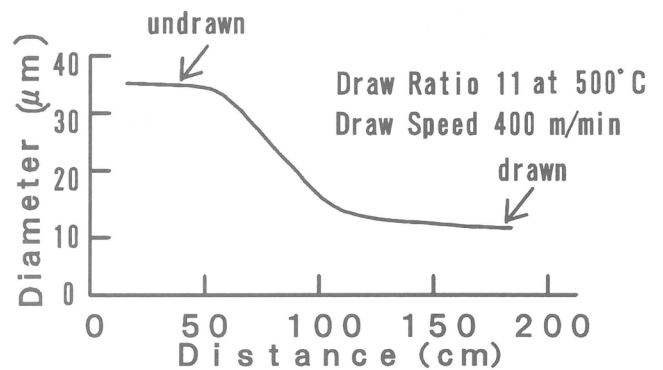


図4 テクノーラ®の延伸時における伸長変形

しかし、このような高温・高倍率延伸を工業技術として完成させるためにはいくつかの困難な課題があったが、これらを解決することにより、テクノーラ®の企業化への進展が可能になった。

5 延伸糸の繊維物性

テクノーラ®の強度は単糸（直径 12μ ）で約 3.9 GPa 、ヤーン（ 1000 本）で約 3.6 GPa 、ヤング率は 72 GPa のレベルにある。密度は 1.39 g/cm^3 、熱分解開始温度は約 500°C である。その他に、フィブリル化し難い、耐薬品性に優れる、アラミドとしては耐疲労性が良いなどの特徴が挙げられる（図5、表3）⁵⁾。表3から分かるように、テクノーラ®繊維は耐繊維摩耗および耐金属摩耗がポリエチレンテレフタレート繊維には及ばないが、PPTAよりも優れている。また、ロール上での屈曲疲労も同様に優れている。このことは、テクノーラ®繊維がゴム補強材に適合していることを示唆している。

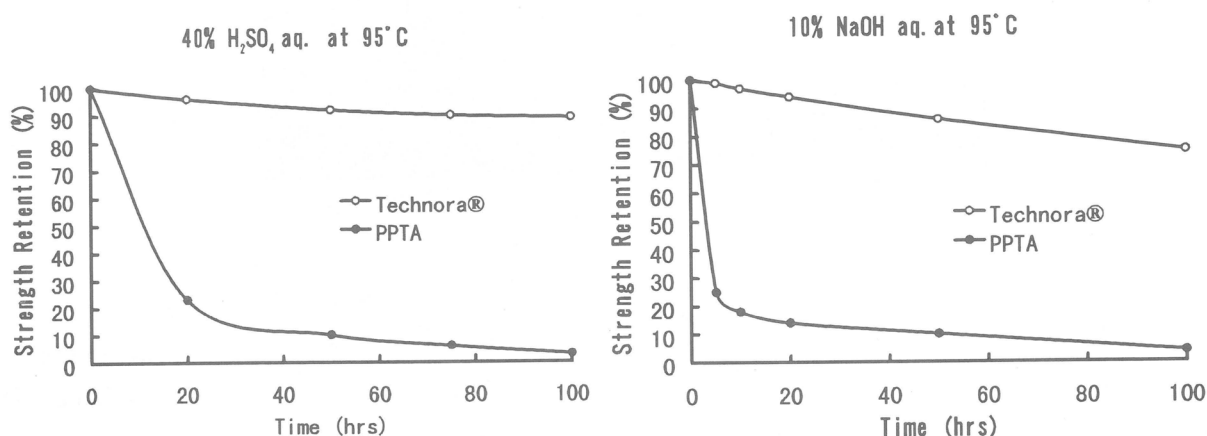


図5 テクノーラ®の耐酸性および耐アルカリ性

表3 テクノーラの耐摩耗性ならびに耐疲労性

Fatigue and Durability	Technora®	PPTA	PET	Test Method
Abrasion Durability				
Life to Breakage				
Fiber to Fiber (%)	360	130	1600	Method: Cross abrasion
Fiber to Metal (%)	790	200	4000	Load: 0.2 g/de
Flexural Fatigue				Method: Flexing on roll
Strength Retention (%)	52	36	99	Diameter: Roll/Cord=11/0.7mm
				Load: 0.6 g/de, NO. of cycles: 2000

6 延伸糸の繊維構造

テクノーラ®は結晶相・非晶共に高度に配向している。また、結晶サイズが小さくかつ長周期の存在が認めらず、結晶相と非晶相の境界が不明瞭なパラクリスタル構造

を形成していると考えられる。広角X線写真には2成分双方の回折像が重なり、夫々の独立した結晶ドメインが存在することが分かるが、回折像は鮮明なスポットではなく、結晶相の秩序性は低いように見える。一方、算出されるX線結晶化度は73%とかなり高い値が得られる⁴⁾。

ミクロな構造についてはいくつかの未解明の部分が残されている。まず、DAPE成分の結合にについてhead-to-tailの規則性が分かっていない。また、テクノーラ®がランダム共重合かあるいは若干のブロック性が存在するかについては、2, 3の研究^{6, 7)}があるが、ポリマーシーケンスの詳細はまだ解明されていない。

以上述べたテクノーラ®繊維の物性および微細構造の特徴を表4にまとめる。

表4 テクノーラ繊維の物性および繊維構造の特徴

繊維物性	微細構造
1. 市販アラミドの中では高強度 但し、TECHNORA® < 高強度PE < PBO ⁸⁾	1. 分子軸が僅かに柔軟
2. 弾性率(72GPa)には限界がある PPTA(KEVLAR®) ≒ TECHNORA® < KEVLAR®49 < 高強度PE < PBO	2. ランダム共重合に近い
3. 熱分解温度・耐熱寸法安定性が高い 但し、汎用ポリマー < TECHNORA® < PPTA < PBO	3. 結晶も非晶も高度に配向
4. 耐疲労性が良好 PPTA < TECHNORA® < PET	4. 結晶と非晶の構造差が明確でない
5. 耐薬品性(耐酸性・耐アルカリ性)良好	5. 結晶の秩序性はやや低い
6. 耐摩耗性良好(フィブリル化やや困難)	6. 結晶サイズは小さい
	7. 非晶部や欠陥の分布が偏らない

7 用途展開

用途開発は企業の研究成果に重大な影響を与える。用途開発如何によって創造的な研究が報告書に埋没するか、市場に根を張って成長するかの運命が別れる。現在既に、多くの高性能繊維が存在し、テクノーラ®は単一性能(例えば、強度、弾性率、耐熱性等)で比較するとNO. 1ではないが、コスト/性能のバランスの良さ、さらに、耐疲労性、耐摩耗性、耐薬品性、適度の接着性など優れた特徴があり、これらに相応しい用途が開発されている。

高強力・高弾性率を活かせる用途は大きく分けて2つある。第1は線単独およびア

ラミドが主材となる用途、第2はゴム・樹脂・コンクリートなど各種マトリックスとの複合材料の補強繊維である⁵⁾。繊維単独としては、ロープ・ネット・魚網などの海洋水産用途、工事用ロープ・盛土補強などの土木建築用途が主なものである。海洋水産用途では、ポリアリレート繊維との競合が激しくなっている。土木用途では、建築用FRP緊張材・補強材としてのロッド・コンクリート構造物の耐震補強などが注目されている。また、施工現場での工事の効率化に寄与するものとして、壁面床補強・テント基布などが開発され今後の展開が期待される。防弾衣・防刃衣・耐切創手袋などの防護衣料も大きな用途であるが、防弾衣用途では、高強力ポリエチレンも有力な素材であり、織物構造だけでなくシート構造との組み合わせ品も展開されている。

テクノーラ®を事業化して10年余が過ぎ、市場は次第に拡大している。現在、約800トン/年の生産を行っているが、近々、生産を倍増する計画である。今迄の主力用途は、ベルト、ホースなどのゴム補強資材や、土木資材、防護衣などが堅調であった。最近、電子材料用途として携帯電話などのプリント基板用にテクノーラ®ペーパーが使用されるようになったことも注目される。その他、種々の末端用途があるがこれらを表5にまとめて示す。

一方、先に開発したメタ型アラミド・コーネックス®はフィルターやクリーナーなどの産業資材用途および消防服、ユニフォーム、手袋、安全服などの耐熱、防護衣料に展開されている。現在、3000トン弱/年の生産を行っているが、更に需要の拡大が予想されている。今後の環境の変化に対応して、また、メタ型とパラ型を組み合わせ、新規な用途開発のフィールドが出現されることを期待している。

8 おわりに

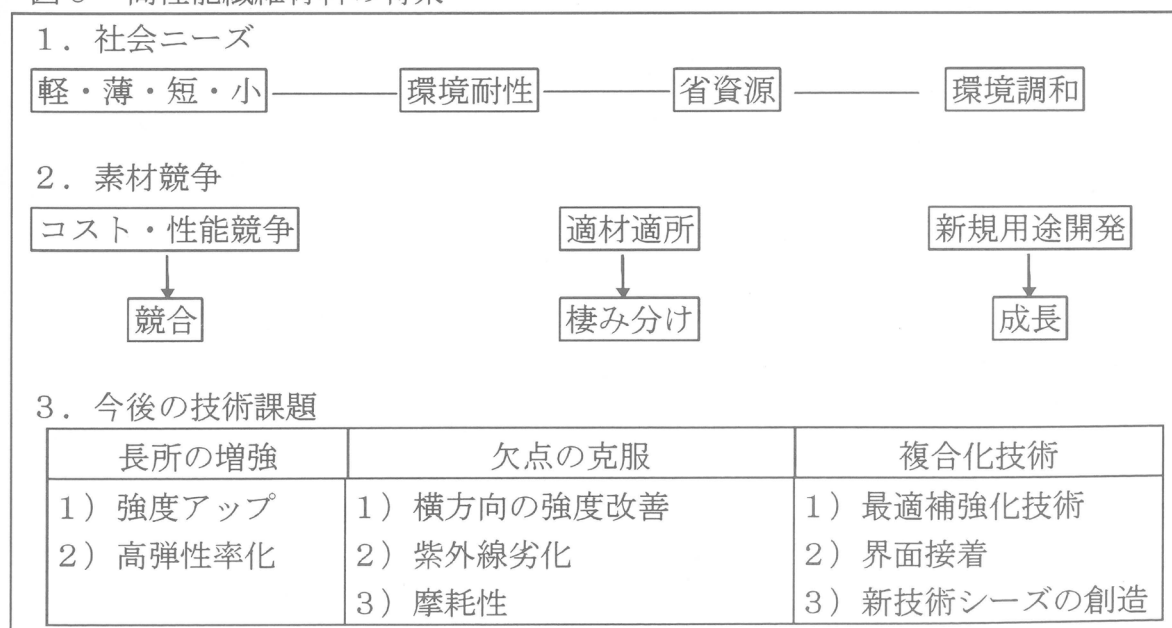
現在の産業社会は、軽・薄・短・小に向かってあらゆる物のハイテク化が進行している。パラ系アラミド繊維もこの一端を担うものであるが、この他にも高性能の繊維が種々登場している。高強力ポリエチレン繊維^{8,9)}、全芳香族ポリエステル繊維¹⁰⁾、最近注目されているPBO繊維⁸⁾、無機系ではカーボン繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維など枚挙にいとまがない。これらの繊維の性能競争、コスト競争は今後ますます激化して行くものと思われる。しかしまた、このような極限的高性能繊維は特徴的性格が強いため、長所・短所の区別がはっきりとした形で表れてくる傾向がある。あるいは、用途によっては長所と短所が入れ替わることも起こりうる。従って、激しい生存競争と同時に特徴による棲み分けの構図も進んで行くものと思われる(図6)。

一般に、高性能材料が出現したからと言って直ち利用価値が生まれるわけではない。むしろ、これを活用して新しい技術シーズが生まれ、このシーズが新しい社会ニーズを創造して行くように思われる。したがって、夫々の高性能材料がいろいろな分野で活用されるには長時間を要するが、今後の応用技術の革新に期するところが大きい。

表5 テクノラ®繊維の用途開発

分 野		用 途 例
ゴム補強	タイヤ	乗用車、トラック、レーシングカー
	ベルト	無段変速ベルト、タイミングベルト、Vベルト、コンベアベルト
	ホース	高圧ホース、スチームホース、ラジエーターホース
一般産業資材	ロープ・ケーブル	石油リグ繫留索、ハンガーロープ、アンテナステイ、ヨットロープ
	コード・組紐	ゴルフネット、バレーボールネット、ミシン糸、釣り糸、テニスガット、アーチェリー弦、ヒーターコード、光ファイバーテンショナー
	織ベルト	スリングベルト、安全帯、耐熱ベルト
	帆布	膜構造体、ヨットセール
	フィルター	耐熱フィルター、耐酸フィルター
防護衣	防弾衣	防弾チョッキ、ヘルメット
	耐切創衣	安全手袋、前掛け、ズボン、登山靴
	防融衣	耐スパッター衣、ライダースーツ
石綿替	摩擦材	ブレーキパッド、クラッチフェーシング
	ガスケット	エンジンカスケット
	パッキン	グランドパッキン
FRC	建築材	耐震補強シート、コンクリート補強、床材、天井材
etc	土木材	法面補強(護岸、盛土)、鉄筋代替材、発熱シート(融雪、凍結防止)
FRP	熱硬化型	プリント基板、航空機部品、圧力容器、スポーツ用品
	熱可塑型	滑材部品、事務機器部品

図6 高性能繊維材料の将来



文献

1. デュボン, USP3,817,941(1974), USP3,869,429(1975).
2. 小沢周二, 中川泰雄, 松田吉郎, 西原利雄, 柚木英樹, 特公昭 52-39719 (1977).
3. 平塚尚三郎, 松井亨景, 日化, No3, 237 (1992).
4. 松井亨景, 京都大学学位論文, p63-85 (1996).
5. 高田忠彦, 繊維学会年次大会予稿集, p G29 (1997)
6. K.Tashiro, Y.Nakata, T.Ii, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro, Sen-i Gakkaishi, 43,627 (1987).
7. J.Blackwell, R.A.Cageao, and A.Biswas, Macromolecules, 20,667 (1987).
8. 大田康雄, 繊維学会年次大会予稿集, p G23 (1996)
9. 安田浩, 杉山博茂, 川口時夫, 大田康雄, 繊維学会年次大会予稿集, p T1 (1999)
10. 植田啓三, 繊維学誌, 43,135 (1989).

ブロック共重合体のナノプロセッシング

*^{1,2} 橋本竹治、*² 奥村有道、*² 堤聖晴、*² 原田雅文、*² 坂本直紀、*² 船木克典

T. Hashimoto, A. Okumura, K. Tsutsumi, M. Harada, N. Sakamoto, Y. Funaki

*¹ 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

*² 科学技術振興事業団 橋本相分離構造プロジェクト

1. はじめに

2 種の高分子鎖が化学的に結合されたブロック共重合体は、その化学結合のためにマクロに相分離することができず、その組成比に応じて規則的で数十～数百 nm の大きさを持つさまざまなマイクロ相分離構造（球、シリンダー、共連続、ラメラ）を形成する¹⁾。我々、科学技術振興事業団（ERATO）橋本相分離構造プロジェクトでは、その大きさ、均一性等の観点から機能性材料の素材として魅力的なブロック共重合体のマイクロ相分離構造とそのナノ加工による機能性付与に関する研究を行ってきた。ここでは、その中で得られた成果のうちのいくつかについて紹介する。

2. 共連続構造を利用したナノ多孔体の作製²⁾

ブロック共重合体が形成する共連続構造は、2 つの相がそれぞれ 3 次元空間で連続でありながら、お互いに交差することなく規則構造を形成している。この 2 つの相のうち、一方の相を選択的に取り除くことができれば、数十 nm の孔径を有し、内部で規則的かつ 3 次元的につながった孔を持つ多孔体を作製でき、均一な孔のサイズ・大きな表面積などの特徴から、分離膜や触媒の担体として有用であると考えられる。

ポリスチレン (PS) -ポリイソプレン (PI) ブロック共重合体(PS-*b*-PI)に PS ホモポリマーを加え、ポリスチレン相の体積分率を 66%に調整して、トルエン溶液からキャストした。このフィルムの透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図 1 に示す。写真中オスミウム酸で染色された部分が PI 相で明るい部分が PS 相である。PS 相が大きな波打ちと小さな波打ちを交互に繰り返しており、このフィルムが共連続構造を形成していることが以下に述べる方法で確認された。このフィルムをオゾン処理することにより、PI 相を選択的に除去した。オゾン処理したフィルムの凍結破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、直径 20～30nm 程度の規則的な孔が 3 次元的に広がっている様子が観察された(図 2)。TEM と同様に大きく波打った構造と小さく波打った構造が交互に配列していることから、オゾン処理により PI 相が除去され PS 相のみからなる多孔体が形成されており、PS 相の構造はオゾン処理の過程でほとんど変化していないことが確認された。また、破断面はほとんど図 2 の様な構造を示し、写真には示していないが階段状に劈開していることから、多孔体の特定の面で破断が起きていることが推察された。そこで、主要な共連続構造のモデルを様々な面で切断した際の断面をコンピューターシミュレーションにより作成し、SEM 像との比較を行った。この結果、gyroid 構造のマトリックス相のみを取り出して、(211) 面で切断した際に得られる像(図 3)が SEM 像と大変良い一致を示した。したが

って、今回得られた多孔体は Ia3d のシンメトリーを有する gyroid 構造のマトリックス相からなる多孔体であることが強く示唆された。また、破断面がすべて同じ構造に観察されるのは、多孔体の強度が一番弱い面、つまり、PS 相の断面積が一番小さくなる (211) 面で破断が起こるためであると考えられる。

得られた多孔体に機能性を付与するために多孔体への金属の導入を試みた。多孔体に無電解メッキを行ない金属ニッケルを導入し、TEM により内部構造の観察を行った (図 4)。暗く見えている部分がニッケルが導入されている部分であり、明るく見えている部分がポリマー相である。多少の構造の乱れは見られるが、ポリマー相が波打った構造をとっており、多孔体の空孔部に選択的にニッケルが導入されていることが確認された。

以上のようにブロック共重合体のミクロ相分離構造を利用して、3 次元的に連続な空孔を有する多孔体の作成に成功するとともに、金属の導入により機能性の付与の可能性を見

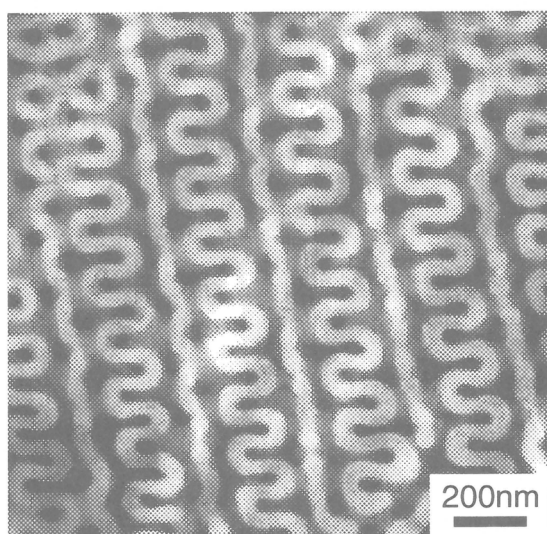


図 1. TEM image of cast film consisting of PI-b-PS and PI. Stained with OsO_4 .

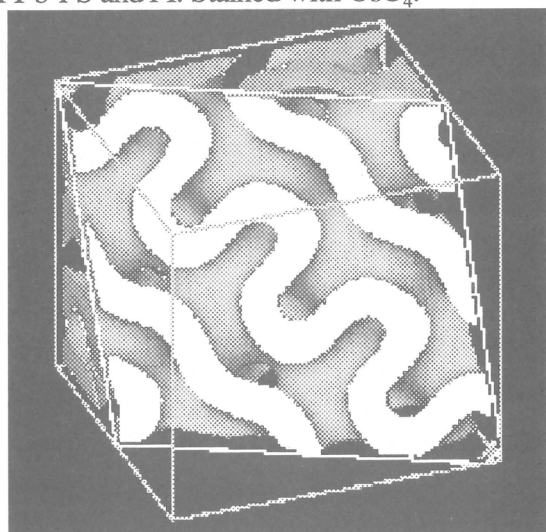


図 3. Computer graphics of gyroid structure cut along [211] plane. The gyroid network was left empty.

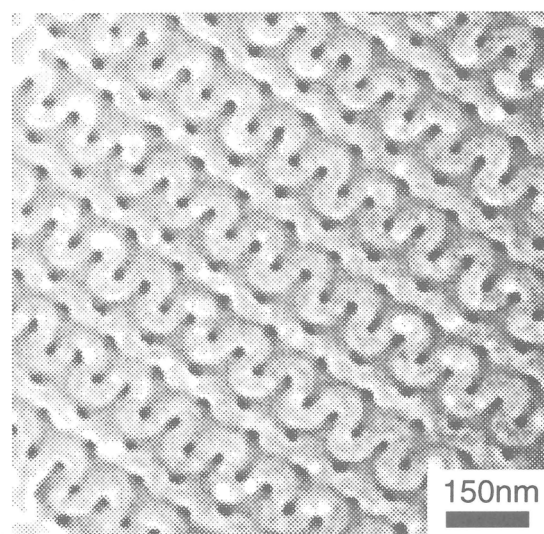


図 2. SEM image of freeze-fractured surface after ozone-degradation of the gyroid network.

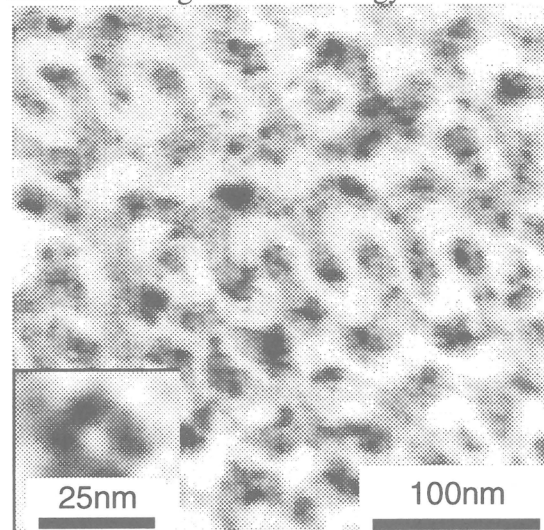


図 4. TEM image after the plating nanochannel with nickel.

い出すことができた。また、相分離構造の一方の相を選択的に分解して SEM 観察を行うという相分離構造の新規評価法を確立することができた。

3. 機能性物質（金属超微粒子）の導入による機能化

ナノメートルスケールの直径を有する金属超微粒子は、その大きさ並びに表面積に関してバルクの金属とは異なった性質を有することが知られており、触媒あるいは導電性・磁性材料として注目を集めている。このような金属超微粒子をブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造の一方の相へと選択的に導入することができれば、金属超微粒子は相分離構造に沿って配列することになる。したがって、得られる複合体の物性に異方性を付与することができ、材料としての応用範囲も広がると考えられる。相分離構造中への金属超微粒子の導入方法としては①あらかじめ調製しておいた金属超微粒子をミクロ相分離構造中へと導入する方法と②ミクロ相分離構造中へあらかじめ金属錯体を導入しておき、これを還元することにより導入するという方法がある。我々は上記 2 つの手法についてそれぞれ検討を行った。

3-1. 金属超微粒子のミクロ相分離構造中への導入

あらかじめ調製された金属超微粒子をミクロ相分離構造中へと導入する方法としては、Schrock ら³⁾によって行われた低分子で安定化された金属超微粒子をブロック共重合体と混合してキャストするという方法がある。我々は、高分子で安定化された金属超微粒子を合成し、これをミクロ相分離構造中へと導入する手法について検討を行った⁴⁾。

ポリイソプレン(PI)-ポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)ブロック共重合体(PI-*b*-P2VP)もしくは、P2VP ホモポリマー(*h*-P2VP)存在下、パラジウムアセチルアセトナート(Pd(acac)₂)をベンゼン/1-プロパノール混合溶液中で、窒素気流下 85℃で 48 時間還流を行うことに

より、高分子鎖で安定化されたパラジウム(Pd)超微粒子 (Pd-(PI-*b*-P2VP)または Pd-(*h*-P2VP)) を調製した。得られた Pd 超微粒子は遠心分離により不純物及び Pd 超微粒子の安定化に関与していない分子鎖を除去した。Pd-(PI-*b*-P2VP)のベンゼン溶液をポリビニルフォルマールの膜を張ったグリッド上に滴下して透過型電子顕微鏡で観察したところ、直径約 5nm で粒径分布の狭い粒子が形成されている(図 5) ことが確認された。また、元素分析を行ったところ、Pd 超微粒子を安定化するのに必要な高分子鎖は数本以下であることも確認されている。得られた Pd 超微粒子を別の PI-*b*-P2VP と混合してベンゼン溶液よ

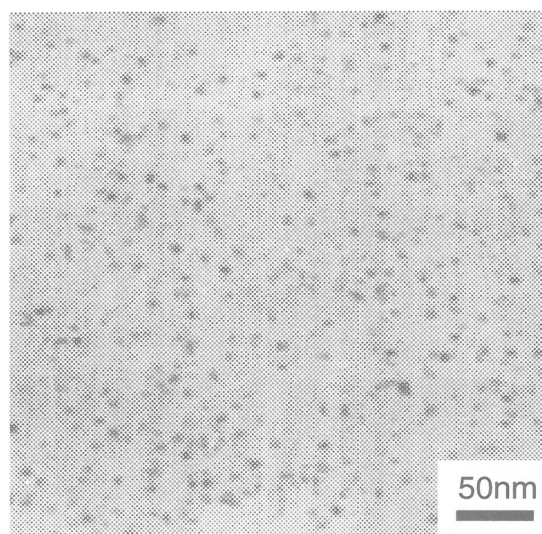


図 5. TEM image of Pd nano-particles stabilized by PI-*b*-P2VP.

表 1. ブロック共重合体の分子量

System	Number average molecular weight of PI- <i>b</i> -P2VP ($\times 10^3$)	
	for matrix	for stabilizing Pd
System A	102- <i>b</i> -441	45- <i>b</i> -100
System B	45- <i>b</i> -100	45- <i>b</i> -100
System C	45- <i>b</i> -100	102- <i>b</i> -441

りキャストした。Pd 超微粒子は安定化しているポリマー鎖によらず、いずれの場合も P2VP 相に選択的に導入されていたが、Pd-(*h*-P2VP)は P2VP 相中に均一に、Pd-(PI-*b*-P2VP)は P2VP 相中の PI 相と P2VP 相の界面付近に選択的に導入されていた。これらの結果より、PI-*b*-P2VP により安定化されている Pd 超微粒子は P2VP 鎖のみによって安定化されており、PI 鎖は粒子から一方向へ広がっており、普通のブロック共重合体と同様の相分離挙動をとることが予想された。

上記モデルが正しいとして、用いる PI-*b*-P2VP の分子量により P2VP 相中での Pd 粒子の導入位置の制御を試みた⁵⁾。分子量の異なる 2 種のブロック共重合体を混合して相分離させる場合、高分子量のブロック共重合体中に低分子量のブロック共重合体を少量加えると低分子量のブロック鎖は各相の界面付近に、低分子量のブロック共重合体中に高分子量のブロック共重合体を少量加えると高分子量のブロック鎖は相の中央付近に偏在することが知られている。Pd 超微粒子を安定化するブロック共重合体とマトリックスとなるブロック共重合体の分子量の組み合わせにより Pd 粒子の P2VP 相内への導

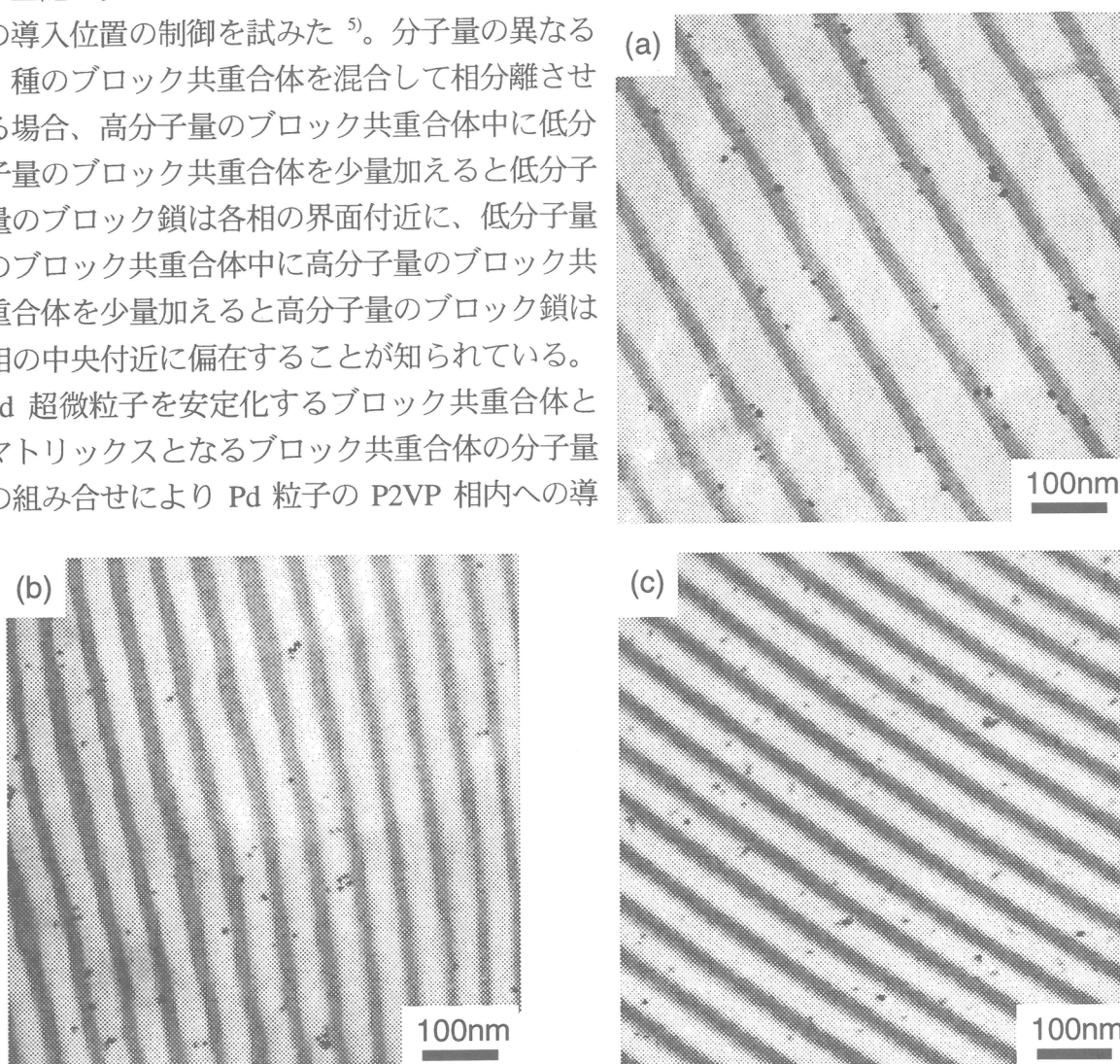


図 6. TEM image of microphase separated structure of 95/5 wt/wt mixture of PI-*b*-P2VP / Pd-(PI-*b*-P2VP) stained with OsO₄. (a) System A, (b) System B, and (c) System C

入位置を制御できるとは必ずであると考えた。

マトリックスとなる PI-*b*-P2VP に 5wt% となるように Pd-(PI-*b*-P2VP) を加えてベンゼン溶液よりキャストしてフィルムを得た。用いたブロック共重合体の組み合わせを表 1 に示す。System A は Pd 超微粒子を安定化しているブロック共重合体の方がマトリックスのブロック共重合体よりも短いもの、System B は等しいもの、System C は、安定化しているものの方がマトリックスよりも長くなっている。得られたフィルムの内部構造を TEM により観察し、相内の Pd 粒子の存在位置を確認した。それぞれの写真を図 6 に示す。写真中暗く見えている部分が PI 相で、明るく見えている部分が P2VP 相で、黒い粒が Pd 超微粒子である。写真を見ても分かるようにブロック共重合体はいずれもラメラ構造を形成しており、Pd 超微粒子は P2VP 相に選択的に導入されている。更に P2VP 相中での Pd 超微粒子の位置に着目すると、

System A (図 6 (a)) では P2VP 相の界面付近に、system B (図 6 (b)) では P2VP 相中に均一に、System C (図 6 (c)) では P2VP 相の中央付近に選択的に存在している。粒子の存在位置を定量的に把握するために、PI 相と P2VP 相の界面から Pd 超微粒子までの距離を測定してヒストグラムを作成した (図 7)。これにより Pd 超微粒子を安定化しているポリマー鎖とマトリックスとなるポリマー鎖の分子量の組み合わせにより、

P2VP 相中での Pd 超微粒子の導入位置を自由に制御できることが確認された。またこの結果より、Pd 超微粒子のポリマー鎖による安定化状態に関して以下のような推察が可能である。1. System B で Pd 超微粒子が P2VP 相中に均一に分散していることから、Pd 超微粒子は P2VP 鎖の一部でのみ安定化されており、Pd 超微粒子は P2VP 鎖のどの部分でもほぼ同じような確率で安定化される。2. System A で Pd 超微粒子が P2VP 相の界面付近にしか存在しないことから、還元過程で P2VP 鎖に安定化された Pd 超微粒子は分子鎖間及び分子鎖内で容易には移動しない。したがって、Pd 超微粒子は図 8 のような形で高分子鎖により安定化されていると推察される。

以上のように高分子鎖で安定化された Pd 超微粒子を調製し、ブロックポリマーが形成

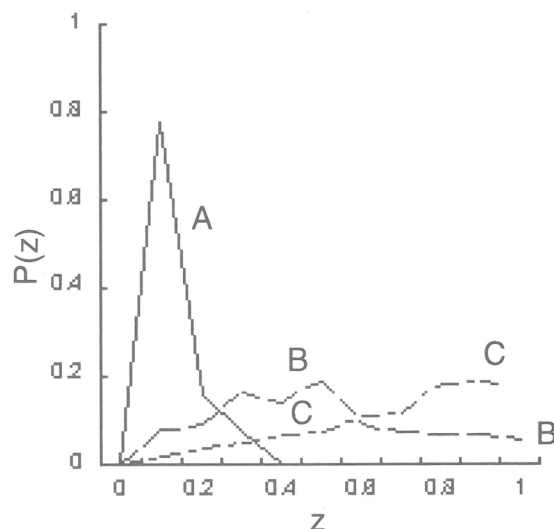


図 7. Histogram $P(z)$ on a spatial distribution of Pd nanoparticles across the interface in the P2VP phase for system A(—), system B(-----) and for system C(.....). $Z=d/(D/2)$, a distance d between center of the Pd particles and interface normalized by a half of the P2VP lamellar thickness($D/2$).

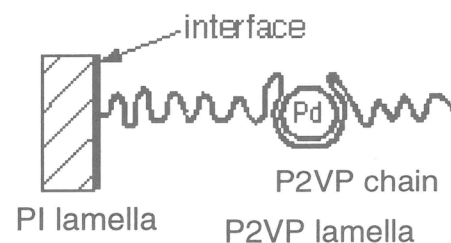


図 8. Schematic model for the possible configuration of the PI-*b*-P2VP coordinating Pd nano particle

するマイクロ相分離構造の一方の相に選択的に導入することに成功した。また、用いるブロック共重合体の分子量により、相内での Pd 超微粒子の位置を自由に制御できることが確認された。

3-2. 高分子濃厚溶液中での金属錯体の還元

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造中で金属錯体を還元する方法としては、架橋したマイクロ相分離構造に金属錯体を含浸させて還元する方法⁶⁾、分子鎖中に金属錯体を含むブロック共重合体をマイクロ相分離させた後で還元させるという手法⁷⁾がすでに行われている。我々は、上記のような複雑な手法を用いることなく、ブロック共重合体、金属錯体、還元剤、キャスト溶媒からなる均一希薄溶液から製膜するという単一過程の中で相分離構造中に金属錯体を導入して還元する手法について検討をおこなった⁸⁾。

まず、PI-*b*-P2VP ($M_n=18000$ - b -12600) と Pd(acac)₂ をクロロホルム、ベンジルアルコール混合溶液 (ポリマー濃度約 5wt%) に溶解し、室温で放置することによりクロロホルムを除去し、ベンジルアルコール濃厚溶液 (ポリマー濃度約 33wt%) を調製した。なおクロロホルムが除去された時点でマイクロ相分離構造が形成されていることは確認されている。さらにこの濃厚溶液を 140℃ で 8 時間処理して Pd(acac)₂ を還元すると同時に溶媒を完全に揮発させてフィルムを得た。このフィルムの内部構造を TEM 及び小角 X 線散乱 (SAXS) により評価した。

図 9 (a) に PI-*b*-P2VP : Pd(acac)₂ = 100 : 8 で仕込んだフィルムの還元後の TEM 写真を示す。オスミウム酸で染色されている PI 相と明るい P2VP 相がラメラ構造を形成しており、直径約 5nm の Pd 超微粒子が P2VP 相の中央付近に選択的に導入されていることが分かる。図 9 (b) には同一フィルムをオスミウム酸で染色せずに TEM 観察した際に得られた写真を示す。相構造は確認できないが、Pd が列状に配列していることから、ブロック共重合体のラメラ構造に沿って Pd が配列していると考えられる。図 10 には、Pd(acac)₂ 量を変化させたフィルムの SAXS データを示す。マイクロ相分離構造に起因する干渉性の散乱ピークが $q=0.163$ (nm⁻¹) 及び $q=0.334$ (nm⁻¹) にみられることからラメラ

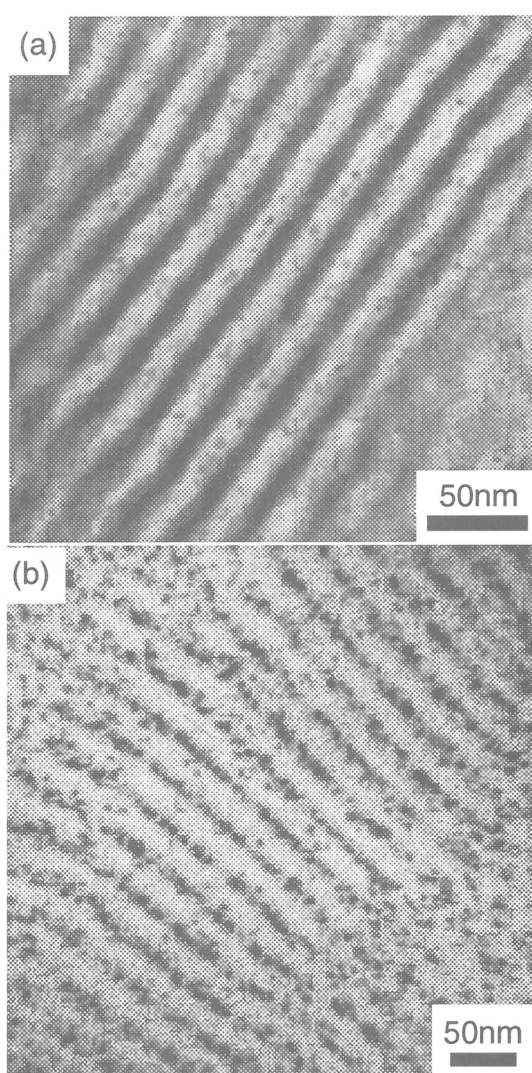


図 9. TEM images of Pd clusters introduced into microphase-separated structure of PI-*b*-P2VP. PI-*b*-P2VP : Pd(acac)₂ = 100 : 8(wt) (a) stained and (b) unstained with OsO₄.

構造であることが確認できる。また、1 次ピークの位置が $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 量が増加してもほとんど変化していないことから金属を導入しても相分離構造の大きさはほとんど変化していないことがわかる。また、金属量の増加にともない 2 次ピークが見えやすくなっていることからラメラ構造がより明確になっていると考えられる。また、広角側 ($q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$) に Pd 超微粒子の孤立散乱がみられるので、 Pd 超微粒子を真球と仮定してフィッティングを行った。図中の r の値が球の半径(nm)である。 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ の導入量が増加するに従って r が大きくなっており、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ の導入量が増加するにつれて、 Pd 超微粒子が肥大していていることがわかる。

以上のように、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ を含む $\text{PI-}b\text{-P2VP}$ をキャストする過程でアルコール還元することにより、 P2VP 相に選択的に Pd 超微粒子を導入することに成功した。また、金属の導入量を増やしてもブロック共重合体のミクロ相分離構造はほとんど変化しないこと、および Pd 粒子の粒子径が大きくなっていくことが確認された。

4. まとめ

ブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造にちょっとした人為を加えることにより、これまでにない性質を付与することができた。今後は得られたフィルムの特性を把握するなど、実用化への道を着実に進めていく必要がある。

参考文献

- 1) A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, **28**, 8796(1995)
- 2) T. Hashimoto, K. Tsutsumi, Y. Funaki, *Langmuir*, **13**, 6869 (1997)
- 3) D. E. Fogg, L. H. Radzilowski, P. Blanski, R. R. Schrock and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **30**, 417 (1997)
- 4) K. Tsutsumi, Y. Funaki, A. Okumura, M. Harada, Y. Kanazawa and T. Hashimoto, *Polym. Prep. Jpn.*, **47**, 693 (1998). K. Tsutsumi, Y. Funaki, Y. Hirokawa and T. Hashimoto, *Langmuir*, in press
- 5) A. Okumura, K. Tsutsumi, M. Harada, Y. Kanazawa, Y. Funaki and T. Hashimoto, *Polym. Prep. Jpn.*, **47**, 2948 (1998). A. Okumura, K. Tsutsumi and T. Hashimoto, submitted to *Macromolecules*
- 6) R. Saito, S. Okamura, K. Ishizu, *Polymer*, **34**, 1189 (1993)
- 7) Y. Ng Cheong Chan, G. S. W. Craig, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4**, 244 (1992)
- 8) M. Harada, K. Tsutsumi, A. Okumura and T. Hashimoto, *Polym. Prep. Jpn.*, **47**, 2946 (1998). T. Hashimoto, M. Harada and N. Sakamoto, *Macromolecules*, in press.

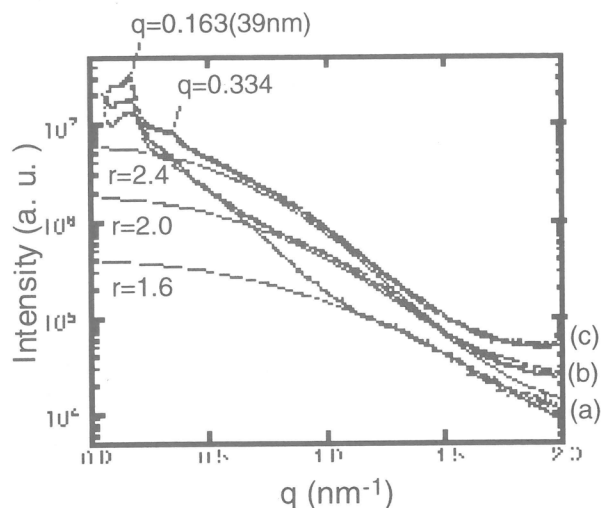


図 10. SAXS profiles obtained for the films of $\text{PI-}b\text{-P2VP}$ cast from benzyl alcohol. $\text{Pd}(\text{acac})_2$: $\text{PI-}b\text{-P2VP}(\text{wt}) = (\text{a}) 8 : 100, (\text{b}) 20 : 100, (\text{c}) 40 : 100$

脱膨潤させたポリマーゲルにおける超高伸長特性

浦山健治、籾谷信三

Kenji Urayama, Shinzo Kohjiya

京都大学 化学研究所

1. はじめに

エラストマーの可逆的な高伸長性はゴム弾性の最も重要な性質であり、古くからゴム製品として工業的に利用されるとともに、その分子論的起源は多くの研究者の研究対象となってきた。可逆的な高伸長性の本質は、高分子網目構造とそれを形成する網目鎖のエントロピー弾性にある。種々のゴム架橋体の破断伸び $\lambda_{\max}$ （一軸伸長したとき破断が起こる点での伸びひずみであり、ここでは破断時の試料長と初期長の比として定義する）が報告されているが、その値は約 10 にとどまっている¹⁾。後述するように、エラストマーの $\lambda_{\max}$ は網目構造のトポロジーと密接に関連しており、バルク状態で架橋する限り $\lambda_{\max}$ は 10 程度の上限を持つことが説明される。最近、我々は低濃度溶液中で作製したポリジメチルシロキサン(PDMS)ゲルから溶媒を完全に除去（脱膨潤）することによって得られる脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ が 30 を超える高伸長性を有することを示した。脱膨潤時のゲルの大きな体積変化のために、脱膨潤ゲルの網目鎖は super-coil と呼ばれる random-coil よりも密なコンフォメーションを形成するために、脱膨潤ゲルは random-coil の網目鎖から成るバルク架橋ゲルとはかなり異なった物性を示すことが以前から理論的に予測されてきた²⁻⁵⁾。高伸長性はそのユニークな物性の一つと考えられる。本稿では、脱膨潤ゲルでは伸長性以外の物性、応力-伸び依存性および低温結晶化挙動にも特異性が見られることを紹介し、super-coil の詳細を考察する。

2. 脱膨潤ゲルの超高伸長性の理論的背景^{5,9)}

一般に材料の破壊現象は試料の欠陥、傷などが主因となって生じることが知られているが、ここでは問題を単純化するために、ゲルの破断は網目鎖が伸長によって伸び切ることによって起こり、架橋点は外部変形に対し比例変位（アフィン変形）すると仮定する。また、分子量が均一な一次高分子鎖を末端架橋することによって得られるゲル、すなわち化学架橋点間の分子量が均一で一次高分子鎖の分子量に等しいゲルを対象とする。

セグメント数 N の一本鎖の $\lambda_{\max}$ は、鎖の未変形時の両末端間距離($R_0=bN^{1/2}$)を完全に伸び切った状態($R=bN$)にするのに必要な伸びであり、 $\lambda_{\max}=N^{1/2}$ である¹⁰⁾。ここで N および b は実在鎖を自由連結鎖に置き換えたときのセグメントの数および長さである。

セグメント数 N の高分子鎖を一次鎖として架橋体を作製する時、 N が大きくなれば架橋前に一次鎖同士の絡み合いが存在し、この絡み合いが架橋時に網目中にトラップされる (trapped entanglement)。trapped entanglement は、溶液、熔融体中の絡み合いと異なり、化学架橋点によるトポロジー的制限のために永久に緩和できないため、弾性的に有効な架橋点として平衡状態においても網目の弾性に寄与する¹¹⁻¹³⁾。したがってこの場合、絡み合い点を化学架橋点と同等に取り扱った場合の架橋点間の網目鎖の長さ(N)を $\lambda_{\max}$ の計算に用

いなければならない。 N は高分子溶融体における絡み合い点間距離に相当するセグメント数(N_e)に等しいと考えてよいので、その典型的な値 20~40 を用いると $\lambda_{\max}=4\sim6$ となる。バルク状態で架橋する限り、 N_e で決まる $\lambda_{\max}$ を大きく上回することはできず、通常のゴム架橋体の $\lambda_{\max}$ が10を大きく超えることが少ないのはこの制限による。

$\lambda_{\max}$ を向上させるには、 N_e を大きくする、すなわち絡み合いの数を減らすことが必要であり、低濃度溶液中での架橋がこの条件を満たす簡便な方法である。溶液中では N_e は濃度のほぼ-1乗に比例し^{11,12)}、濃度の減少とともに増加する。脱膨潤ゲルは、低濃度溶液から作製されたゲルから溶媒を完全除去することによって得られる。脱膨潤時にゲルは溶媒を失い体積減少を起こすため、これに伴い網目鎖のコンフォメーションが密になり(super-coil)、網目鎖の両末端間距離が減少すると考えられる。網目鎖の両末端間距離は、脱膨潤時のアフィン変位を仮定すれば濃度の1/3乗に比例して減少する。従って、低濃度溶液から作製された脱膨潤ゲルは、網目中の絡み合い数が少なく、未変形時の網目鎖の両末端間距離が短いという網目構造のトポロジイ的特徴を有し、両者ともに伸長性の向上に有利に働く。上述の議論に従えば、ポリマーの体積分率 ϕ の溶液から作製された脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は、

$$\lambda_{\max} = \frac{bN_e(\phi)}{bN_e(\phi)^{1/2}\phi^{1/3}} = N_e(1)^{1/2}\phi^{-5/6} \quad (1)$$

(1)式によれば、数%のポリマー濃度の溶液から調製した脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は100に達する。

3. 脱膨潤 PDMS ゲルの作製

両末端にビニル基を持つ PDMS (A: $M_n=9.9\times10^4$, $M_w/M_n=1.2$; B: $M_n=8.4\times10^4$, $M_w/M_n=1.28$) を、溶媒にトルエン、架橋剤にテトラキスジメチルシロキシランを用いて、種々の PDMS 体積分率 ϕ の溶液中で末端架橋反応を行いゲルを作製した。得られたゲルをトルエン中で平衡膨潤させ未反応物をゲルから除去した後、一連の混合比のトルエン/メタノール混合溶媒中でゲルを徐々に脱膨潤させ、最終的に風乾することにより脱膨潤ゲルを得た。

4. 脱膨潤 PDMS ゲルの超高伸長性^{6-9,14)}

図1に $\phi=0.1$ のPDMS(A)溶液から作製した脱膨潤ゲル、およびバルク架橋ゲル($\phi=1$)の応力(σ)-伸び(λ)曲線を示す¹⁴⁾。応力は工学応力であり、図中の応力は各試料のヤング率で規格化されている。図から明らかなように、バルク架橋ゲルの $\lambda_{\max}$ が約2であるのに対し脱膨潤ゲルの $\lambda_{\max}$ は31に達しており、脱膨潤法が $\lambda_{\max}$ の向上に効果的であることがわかる。この脱膨潤 PDMS ゲルの $\lambda_{\max}=31$ は、過去のエラストマーの $\lambda_{\max}$ の報告値としては最高値と考えられている⁹⁾。図中に古典ゴム弾性論の予測($\sigma/E=(\lambda-\lambda^{-2})/3$)を示す。古典ゴム弾性論は絡み合い効果などの分子間相互作用を無視した random-coil から成る網目に対する予測であるが、脱膨潤ゲルの応力の伸び依存性はこの予測に比べると著しく弱いことがわかる。この弱い応力の伸び依存性は、高伸長性を示す脱膨潤ゲルに特徴的なものであり、脱膨潤時に形成される網目鎖の特異なコンフォメーション supercoil に起因す

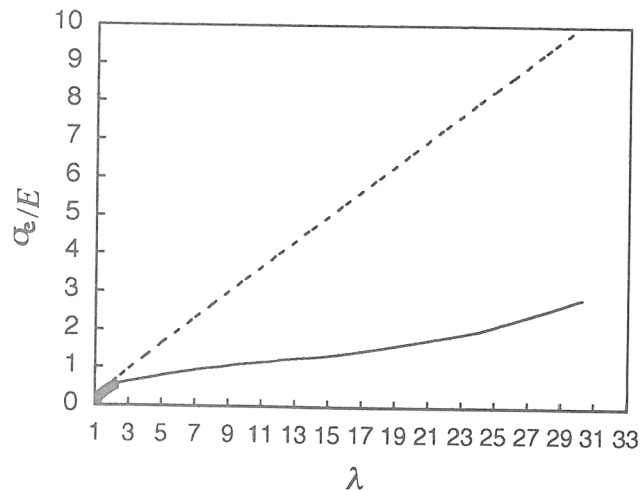


図1. 脱膨潤 PDMS ゲル ($\phi=0.1$) (実線) とバルク架橋 PDMS ゲル (太線) の応力-伸び曲線。応力は各試料の初期ヤング率で規格化されている。点線は古典ゴム弾性論の予測

るものと考えられる。この応力の伸び依存性の解析は次項で述べる。また、応力-伸び依存性だけでなく、初期弾性率の ϕ 依存性も ϕ が低くなるほど（脱膨潤の程度が大きくなるほど）古典ゴム弾性論の予測からの逸脱が大きくなり、supercoil の形成の影響が示唆される⁷⁾。

5. 脱膨潤ゲルの応力の伸び依存性^{14,15)}

大変形下の一本鎖の応力の伸び依存性の問題は、Pincus による理論的取り扱いがある。^{2,5,16,17)} この理論によれば、大変形下のフラクタル次元 D の一本鎖の σ_e の λ 依存性は

$$\sigma_e \sim \lambda^{1/(D-1)} \quad (2)$$

である。我々は、ゲルの応力は各網目鎖に働く応力の合力に相当すると考え、(2)式による実験データの解析を試みた。まず、(2)式の妥当性の実験的検証を行うために、 D が既知である random-coil ($D=2$) から成るゲルの σ_e の λ 依存性を調べ、(2)式の予測と一致するかどうかを検討した。(2)式の適用条件を満たすために、絡み合いなどの分子間相互作用が少なく、網目鎖長の分布が狭く、かつ十分な大変形が可能である低濃度溶液(PDMS(A), $\phi=0.25$) から作製した（調製直後の）PDMS ゲルを試料に用いた。このゲルの網目鎖のコンフォメーションは架橋前と同様の random-coil であると考えられる。（トルエンは PDMS の良溶媒であるが、 $\phi=0.25 \sim 10\phi^*$ であり排除体積効果は十分に遮蔽されている。）図2に $\phi=0.25$ の架橋直後の PDMS ゲルの応力-伸び依存性を示す。図2では、伸びとして伸長に伴う側方収縮効果 ($-\lambda^{-2}$) を考慮し ($\lambda - \lambda^{-2}$) を用いている。大変形領域ではこの補正項は無視できるようになる ($\lambda - \lambda^{-2} \approx \lambda$)。図からわかるように、大変形領域 ($6 < \lambda < 16$) で $\sigma_e \sim \lambda^{1.0}$ であり、(2)式の $D=2$ の場合の予測と一致し、(2)式の妥当性が示唆された。

図3に $\phi=0.15$ 、 $\phi=0.10$ で作製された脱膨潤 PDMS ゲルの規格化応力と $\lambda - \lambda^{-2}$ の両対数プロットを示す。応力は各試料の初期せん断弾性率 $G (=E/3)$ で規格化されている。 $\phi=0.15$ 、

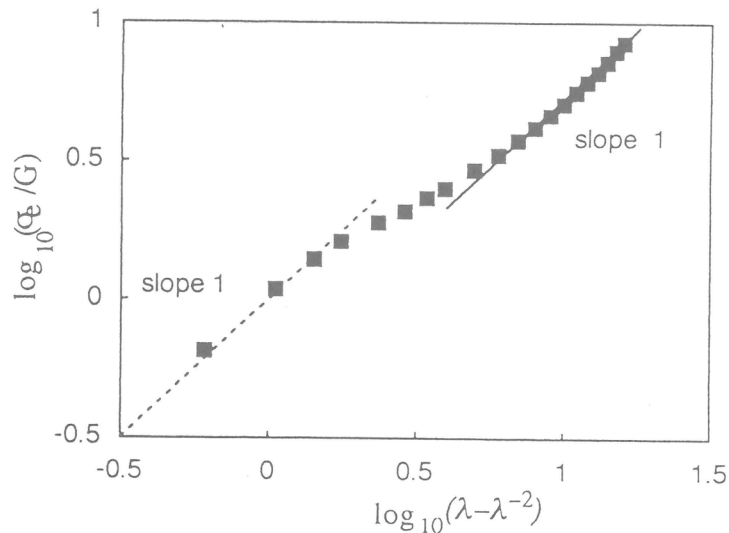


図 2. 架橋直後の PDMS ゲル ($\phi=0.25$) の応力の伸び依存性。 G はせん断弾性率で、 $E=3G$ を用いた。

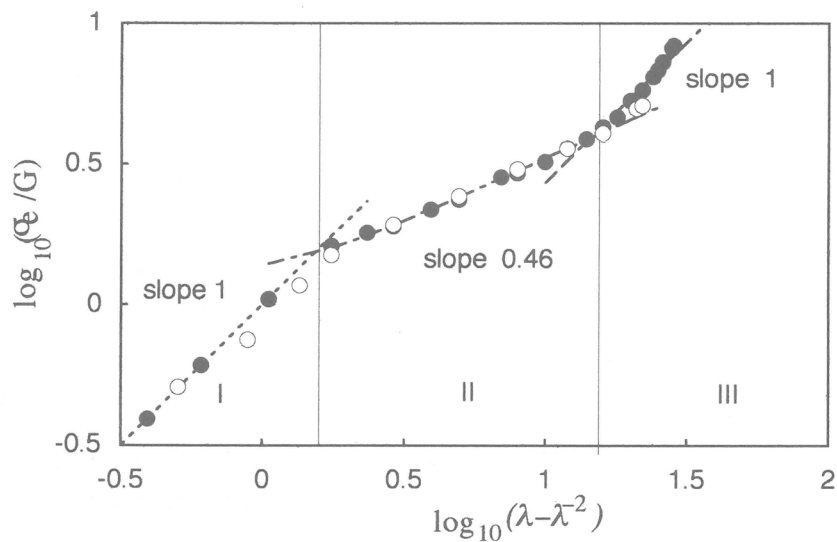


図 3. 脱膨潤 PDMS ゲルの応力の伸び依存性 (● : $\phi=0.10$; ○ : $\phi=0.15$)。応力は各試料の G で規格化されている。

$\phi=0.10$ のプロットは良く一致し濃度依存性が見られないことから、図 3 に見られる応力の伸び依存性は super-coil の網目鎖から成る脱膨潤ゲルの典型的なものであると考えられる。 σ_e の λ 依存性は次の 3 領域に分けられる: $\sigma_e \sim (\lambda - \lambda^{-2})$ ($1 < \lambda < 1.6$) (領域 I) ; $\sigma_e \sim \lambda^{0.46}$ ($1.6 < \lambda < 16$) (領域 II) ; $\sigma_e \sim \lambda^{1.0}$ ($16 < \lambda < 31$) (領域 III) 領域 I は、古典ゴム弾性論の予測に従う小さな変形領域である。領域 II および III では、非常に広い λ の範囲で σ_e の λ 依存性が一定のべき乗則に従うことは興味深い。領域 II を super-coil を解きほぐす過程とみなし式(2)を用いると $D=3.2$ となり、super-coil が random-coil($D=2$)よりも空間的に密なコンフォメーションであることが示唆される。また、領域 III は式(2)の $D=2$ の場合に相当

し、super-coil が解きほぐされた後は random-coil 型の力学応答になっていることがわかる。領域 II から III への σ_e の λ 依存性のクロスオーバー挙動は文献 5 で予測されているが、クロスオーバーが起こる λ 値 ($\lambda=16$) はこの系に対する理論の予測 ($\lambda \approx 8$) よりもかなり大きい。

6. 脱膨潤 PDMS ゲルの低温結晶化挙動^{15,18)}

PDMS は室温ではゴム状であるが、低温では結晶化し、 -40°C 付近で融点を示す。図 4 に未架橋 PDMS(B) の DSC 曲線を示す。 -120°C 付近にガラス転移温度 (T_g)、 -95°C 付近に冷結晶化ピーク、 -40°C 付近に二重の融解ピークが観察される。この二重の融解ピークは、融解-再結晶化によるものと考えられている¹⁹⁾。

図 5(a)、(b) に種々の濃度の溶液から作製された脱膨潤ゲルの DSC 曲線 (冷却速度 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) を示す。バルク状態 ($\phi=0.98$ 、2% は未反応分) で作製されたゲルでは、未架橋 PDMS で見られた冷結晶化ピークは消失し、融解ピークは単一になり融解-再結晶化は観察されない。架橋点および架橋によって形成された trapped entanglement が結晶化および融解-再結晶化を阻害するためと考えられる。高濃度 ($\phi \geq$

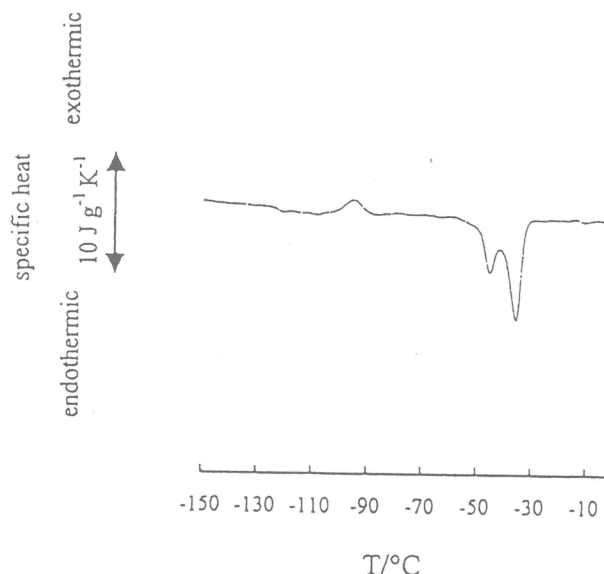


図 4. 未架橋 PDMS(B) の DSC 曲線

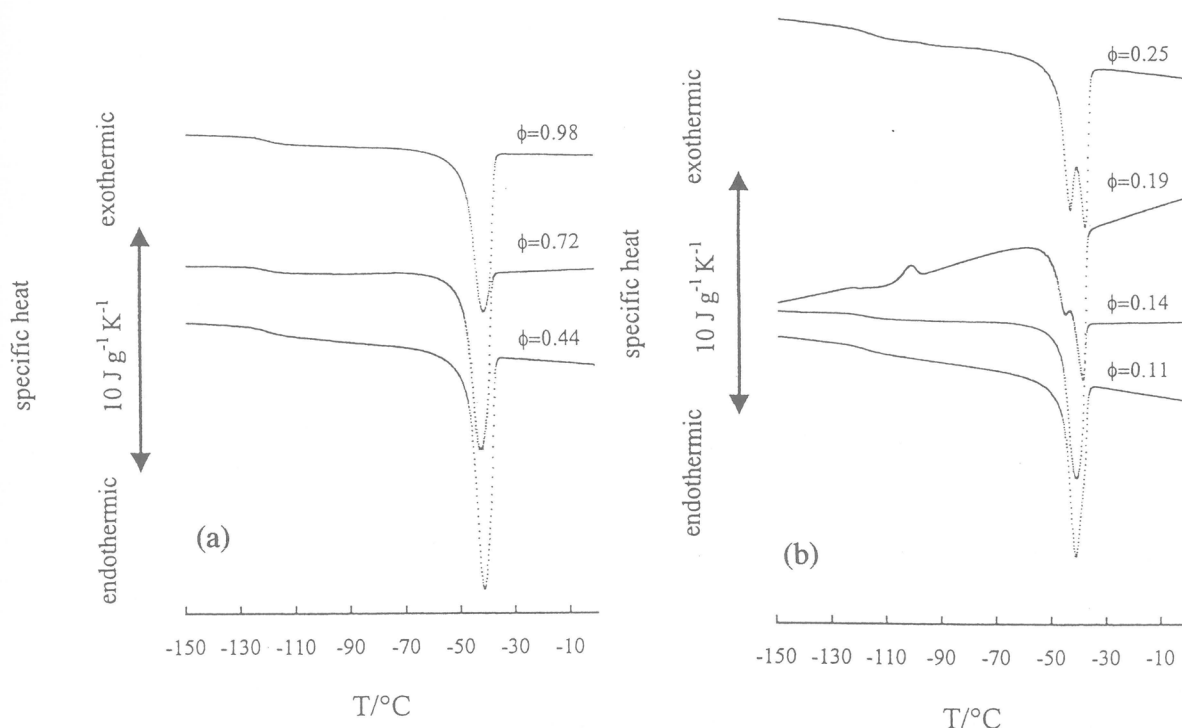


図 5. $200^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却された脱膨潤 PDMS ゲルの DSC 曲線。(a) $\phi > 0.44$; (b) $\phi < 0.25$ 。

0.44) で作製された脱膨潤ゲルの DSC 曲線は、バルク架橋ゲルと同様の特徴を示した。一方、 $\phi \approx 0.20$ の低濃度で作製された脱膨潤ゲル ($\phi = 0.25, 0.19$) の DSC 曲線は、未架橋 PDMS に類似した挙動を示した。融解ピークは二重化し、 $\phi = 0.19$ では冷結晶化ピークも出現し、未架橋 PDMS と同様の DSC 曲線を示した。これは、溶液の濃度が低くなるほど架橋前の一次 PDMS 鎖の重なりあいの程度が小さくなるため、冷結晶化および融解-再結晶化を阻害するゲル中の trapped entanglement の数が減少したためと考えられる。しかし、さらに低濃度 ($\phi \leq 0.14$) になると DSC 曲線は、高濃度で作製された脱膨潤ゲルと類似したものになった。作製濃度が低くなるほど脱膨潤時のゲルの体積減少は大きくなるため、網目鎖のコンフォメーションの収縮の程度も大きくなる。 $\phi \leq 0.14$ でみられる挙動は、super-coil の収縮したコンフォメーションは冷結晶化および融解-再結晶化を阻害するように働くことを示唆する。低濃度領域では、濃度の減少とともに結晶化を阻害する trapped entanglement は減少するが、super-coil の結晶化の阻害効果は増加するため、相反する 2 つの効果が競合する。 $\phi \leq 0.14$ では、super-coil の結晶化の阻害効果が trapped entanglement の減少効果を凌駕したと考えられる。

図 6 に融解ピーク面積から求められた結晶融解熱 (ΔH_m) の ϕ 依存性を示す。低速 (9 °C/min) で冷却されたゲルについての結果も示した。冷却速度によらず、 ΔH_m は ϕ の減少とともに増加し、 $\phi \approx 0.20$ で極大を示すが、 $\phi \leq 0.14$ では $\phi \approx 0.20$ よりも ΔH_m が小さいことがわかる。この ΔH_m (すなわち結晶化度) の ϕ 依存性は、DSC 曲線の ϕ 依存性と同様に説明できる。すなわち、結晶化を阻害する trapped entanglement の減少に伴い、高濃度領域では ϕ の減少とともに結晶化度は増加すると考えられる。しかし、 ϕ が小さくなるに従い脱膨潤時のゲルの体積減少も大きくなり網目鎖のコンフォメーションの収縮の程度も

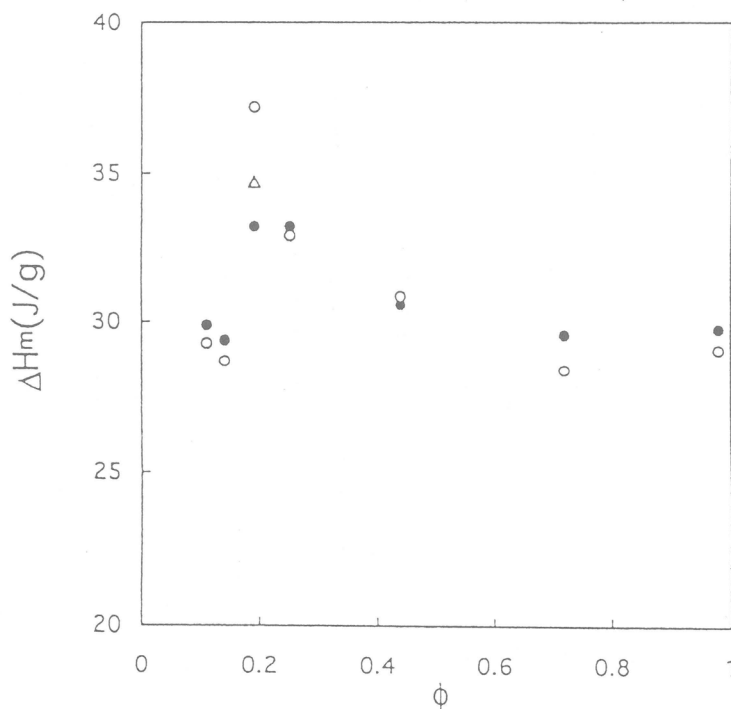


図 6. 結晶融解熱 ΔH_m の ϕ 依存性。○：冷却速度 200 °C/min；△：冷結晶化分を差し引いたデータ；●：冷却速度 9 °C/min

大きくなるので、低い ϕ の領域ではこの収縮したコンフォメーションによる結晶化の阻害効果が trapped entanglement の減少による結晶化の促進効果を上回るようになると考えられる。

一方、 T_g は ϕ に依存せずほぼ一定であった。架橋天然ゴムの T_g は一軸延伸下 ($\lambda=2$) でもほとんど変化しないことが報告されている^{20,21)}。これはゴムのガラス転移温度が拘束された網目鎖のコンフォメーションの影響を受けにくいことを示唆しており、脱膨潤によって形成された収縮した網目鎖のコンフォメーションによるガラス転移温度への影響も大きくないことが推測される。

7. まとめ

低濃度溶液中で架橋された後、溶媒を除去することによって得られる脱膨潤ゲルに見られる力学物性および低温結晶化挙動の特異性を紹介した。脱膨潤ゲルは溶媒を含まない乾燥ゲルであるが、同じ乾燥ゲルであるバルク架橋ゲルとはかなり異なる物性を示す。低濃度溶液から作製された脱膨潤ゲルの網目構造のトポロジー的特徴は、低濃度溶液での架橋のため trapped entanglement の数がかなり少ないこと、および脱膨潤時のゲルの体積減少が大きいため、網目鎖のコンフォメーションが空間的にかなり密であること、である。これらのトポロジー的特徴のために、脱膨潤ゲルは通常の架橋法では得られるエラストマーでは達し得ない超高伸長性を発現し、その収縮した網目鎖のコンフォメーションを反映した著しく弱い応力の伸び依存性を示すことがわかった。また、脱膨潤ゲルの結晶化挙動の調製濃度依存性は、網目鎖のコンフォメーションの収縮度が大きくなる低濃度領域で異常を示した。脱膨潤ゲルはその網目構造の特異なトポロジー的特徴のために、ここで紹介した以外の物性においても特異性を示すと考えられ、収縮した網目鎖のコンフォメーション自体のキャラクタリゼーションも含めて、我々の今後の課題である。

謝辞：Perkin Elmer DSC7 による測定は京都大学化学研究所梶研究室の御協力を得て行いました。ここに御礼申し上げます。

文 献

- 1) 小谷、川島、鈴木、日ゴム協誌、**12**, 1030 (1969).
- 2) W. W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974).
- 3) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press (1979).
- 4) G. Heinrich, E. Straube, G. Helmis, *Adv. Polym. Sci.*, **85**, 33 (1988).
- 5) S. P. Obukhov, M. Rubinstein, R. H. Colby, *Macromolecules*, **27**, 3191 (1994).
- 6) 浦山、池田、糴谷、日ゴム協誌、**68**, 815 (1995).
- 7) K. Urayama, S. Kohjiya, *Polymer*, **38**, 955 (1997).
- 8) S. Kohjiya, K. Urayama, Y. Ikeda, *Kaut. Gummi. Kunst.*, **50**, 868 (1997).
- 9) 浦山、高分子、**47**, 572 (1998).
- 10) W. Kuhn, *J. Polym. Sci.*, **1**, 380 (1946).

- 11) K. Urayama, S. Kohjiya, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3352 (1996).
- 12) K. Urayama, T. Kawamura, S. Kohjiya, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4833 (1996).
- 13) T. Kawamura, K. Urayama, S. Kohjiya, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **25**, 195 (1997).
- 14) K. Urayama, S. Kohjiya, *Eur. Phys. J. B*, **2**, 75 (1998).
- 15) K. Urayama, K. Yokoyama, S. Kohjiya, in "The Wiley Polymer Networks Group Review Series, Vol. 2", B. T. Stokke & A. Elgsaeter, Eds., John Wiley & Sons, p.485 (1999).
- 16) P. Pincus, *Macromolecules*, **9**, 386 (1976).
- 17) S. J. Daoudi, *J. Phys. France*, **38**, 1301 (1977).
- 18) K. Urayama, K. Yokoyama, S. Kohjiya, *Polymer*, in press.
- 19) S. J. Clarson, J. E. Mark, K. Dodgson, *Polym. Commun.*, **29**, 208 (1988).
- 20) G. Gee, P. N. Hartley, J. B. M. Herbert, H. A. Lanceley, *Polymer*, **1**, 365 (1960).
- 21) W. V. Johnston, M. J. Shen, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 7, 1983 (1969).

屈曲性高分子の動的構造因子

吉崎 武尚

T. Yoshizaki

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

1. はじめに

(時間領域) 動的 (等方性) 光散乱法で決定される散乱光強度の自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ から、散乱ベクトルの大きさ k と時間 t との関数である動的構造因子 $S(k, t)$ が直接評価できる¹⁾。 S は k^{-1} 程度の長さのスケールにおける散乱体 (分子あるいは高分子を構成する繰返し単位) の密度あるいは濃度揺らぎの緩和を反映する量であり、高分子希薄溶液の場合、孤立高分子鎖の平均二乗回転半径を $\langle S^2 \rangle$ とすると、 $k^{-1} \gg \langle S^2 \rangle^{1/2}$ の場合は高分子の並進運動に、また $k^{-1} \lesssim \langle S^2 \rangle^{1/2}$ の場合は内部運動に関する情報を与える。 S の緩和挙動を特徴付ける量として一次キュムラント $\Omega(k)$ 、すなわち規格化動的構造因子 $S(k, t)/S(k, 0)$ の初期減衰速度 $-d[S(k, t)/S(k, 0)]/dt|_{t=0} = -d \ln S(k, t)/dt|_{t=0}$ が用いられる。 $\bar{k} (\equiv \langle S^2 \rangle^{1/2} k) \ll 1$ ($k^{-1} \gg \langle S^2 \rangle^{1/2}$) の領域で、 Ω/k^2 は孤立高分子鎖の並進拡散係数 D に一致する。一方、 $\bar{k} \gtrsim 1$ ($k^{-1} \lesssim \langle S^2 \rangle^{1/2}$) の領域になると、種々の高分子鎖内部運動が Ω に寄与するため、それから D のような単一の物理量を引き出すことはできなくなるが、高分子量屈曲性高分子の場合、ガウス鎖モデルに基づく理論から、高分子—溶媒の組合せによらず無次元量 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ は $\bar{k}$ の普遍関数となり、さらに $\bar{k} \gtrsim 1$ の領域で一定値となることが予測されている²⁾。ただし、 η_0 は溶媒粘度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

従来の屈曲性高分子希薄溶液の S に関する実験的研究では、上に述べた $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の普遍的挙動に焦点が絞られて来た。しかし、近年のらせんみみず (HW) 高分子鎖モデルに基づく高分子溶液学³⁾ の視点からは、通常研究対象とするような分子量領域 ($\lesssim 10^7$) において、内部運動が関与する物理量が普遍的挙動を示すとは考え難い。本講では、 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の挙動を、新しい視点から理論的・実験的に再考察した結果について報告する。

2. HW 理論予測

モデル (静的) HW 鎖モデル^{3,4)} は曲げおよび捩れのエネルギーを持つ弾性ワイヤーモデルであり、全エネルギーが最小値 0 の時に完全らせん (図 1 破線) となる。この完全らせんを特性らせんと呼び、その微分幾何学的曲率 κ_0 および捩れ τ_0 で特性らせんの形状を指定する。屈曲性高分子を対象とする場合、曲げと捩れの弾性定数を等しくおいても一般性を損なわない。その場合、HW 鎖モデルは κ_0, τ_0 の他に長さの次元を持つ静的剛直性パラメータ λ^{-1} で記述される。HW 鎖は特性らせんが揺らいだ形態 (図 1 実線) をとり、 λ^{-1} が小さい程揺らぎが大きい。 $\lambda^{-1} \rightarrow 0$ の極限が完全ランダムコイルに対応し、一方 $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$ の極限が剛直な完全らせんに対応する。 $\kappa_0 = 0$ の場合、 τ_0 の値に依らずエネルギー最小形態は棒となり、HW 鎖モデルは (一般化) みみず鎖モデル [Kratky-Porod モデル]⁵⁾ に一致するので、HW 鎖モデルはその特別な場合としてみみず鎖モデルを含む。アタクチッ

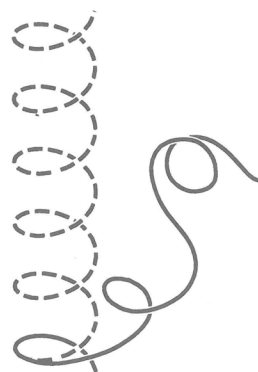


図 1: HW モデル

表 1. HW モデル定数

polymer	$\lambda^{-1}\kappa_0$	$\lambda^{-1}\tau_0$	$\lambda^{-1}/\text{\AA}$	$M_L/\text{\AA}^{-1}$
a-PS	3.0	6.0	20.6	35.8
a-PMMA	4.0	1.1	57.9	36.3

クポリスチレン (a-PS) やアタクチックポリメタクリル酸メチル (a-PMMA) などの個々の実在鎖を HW 鎖モデルで記述するには, κ_0 , τ_0 , λ^{-1} に加えて, 単位長さの HW 鎖に対応する実在鎖の分子量を表すシフト因子 M_L が必要となる。

すでに, 種々の屈曲性高分子について静的希薄溶液物性の解析と HW モデル定数の決定が行われ, 化学構造に起因するらせんあるいは湾曲した高分子鎖局所形態を, 繰り返し単位程度の長さのスケールで忠実に記述できることが確認されている。さらに, 通常研究対象とされる分子量が百万以下の高分子の場合, 従来のガウス鎖理論からは誤った特性解析結果に導かれることが明らかにされている。後の議論に必要な a-PS [シクロヘキサン中 34.5 °C (Θ)] と a-PMMA [アセトニトリル中 44.0 °C (Θ)] のモデル定数値を表 1 に示す³⁾。

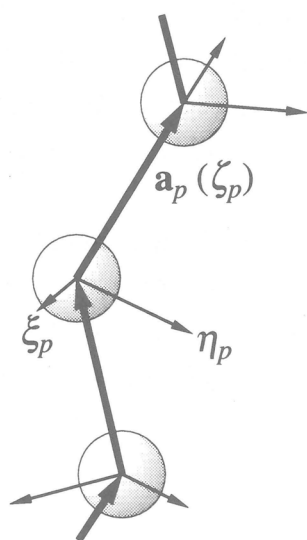


図 2: 離散化 HW モデル

上記のモデルに基づいて動的物性を記述するには, 連続体モデルであるワイヤーモデルを, 繰り返し単位程度の運動単位 (ビーズ) が繋がった離散化モデルで置き換えればよい (図 2 参照)。この離散化 HW 鎖モデル^{3,6)}の特徴は, 鎖を構成する運動単位が並進のみならず回転の自由度を持つこと, 言い換えれば, 運動単位が抵抗点ではなく有限の体積をもつことと, その運動単位が実在鎖を忠実に再現できる HW ポテンシャルで連結されていることである。運動単位の回転運動を問題とする際, 回転自由度を持つことは本質的である。離散化モデルに基づいて動的物理量を理論的に評価するには, 同モデルの時間発展を記述する拡散方程式を解く必要がある。この時, 図 2 に示したように, p 番目の運動単位に固定された直角座標系 $\xi_p\eta_p\zeta_p$ の ζ_p 軸と p 番目の結合ベクトル $\mathbf{a}_p$ との方向が一致するような拘束条件を満たさなければならないが, この拘束条件は近似的にしか処理できない。近似的処理法には 2 種類あり, 一つは局所 (短波長) 運動の記述に, もう一つは長波長運動の記述に適している。

後者を, その近似法も含めて粗視化 HW 鎖モデル⁷⁾と呼ぶ。何れにせよ, 離散化 HW 鎖モデルの場合, 運動単位の動的性質を記述するために並進摩擦係数 ζ_t と回転摩擦係数 ζ_r がモデル定数として付け加わる。

一次キュムラント⁸⁾ 問題としている (時間領域) 動的光散乱法で得られる実験結果には, 主に高分子鎖の長波長運動が寄与するので, 以下では粗視化 HW 鎖モデルに基づいて $\Omega(k)$ を理論的に評価する。 $\Omega(k)$ は次のように整理できる。

$$\eta_0\Omega/k_B T k^3 = (1/6\pi) [\rho/\bar{k} + F(\bar{k})/\bar{k}] \quad (1)$$

ここで, ρ は $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と流体力学的半径 R_H ($\equiv 1/6\pi\eta_0 D$) との比 $\langle S^2 \rangle^{1/2}/R_H$ である。また $F(\bar{k})$ は, 上に述べた拡散方程式に現れる拡散演算子の固有値を用いて書かれる $\bar{k}$ の関数であ

り、高分子鎖の静的固さ (λ^{-1})、局所形態 (κ_0, τ_0) ならびに流体力学的性質 (ζ_t, ζ_r) を記述する HW モデル定数に依存する。 $F(\bar{k})$ は数値的に評価した固有値を用いて計算できる。なお、上の結果を導くに当り、流体力学的相互作用の前平均近似を行った。この結果から、高分子—溶媒の種類が異なり HW モデル定数が異なれば、 $F(\bar{k})$ の値も異なり、一般に $\eta_0\Omega/k_B T k^3$ は $\bar{k}$ の普遍プロットにはならないことが予想される。

図3に、分子量 M が 10^6 程度の、a-PS [シクロヘキサン中 34.5°C (Θ)] と a-PMMA [アセトニトリル中 44.0°C (Θ)] の $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ の理論値を示す。なお、 $F(\bar{k})$ の計算には表1の HW モデル定数値とそれぞれの高分子の繰り返し単位の大きさから考えて妥当な ζ_t, ζ_r の値を用いた。一方、 ρ の値は、流体力学的相互作用の前平均近似を行った場合、高分子の種類 (HW モデル定数) に依らず Kirkwood 値 1.51 (普遍値) となる。しかし、同近似の ρ に対する影響が大きい事が知られているので、 ρ の値には前平均近似をしない HW 理論値、1.35 (a-PS) と 1.34 (a-PMMA) を用いた。なお、この HW 理論では ρ は普遍値とはならない事を付け加えておく。図より $\bar{k} \gtrsim 2$ の領域で a-PMMA の値は a-PS の値に比べて小さくなっており、 ρ が普遍値でないのと同様、 $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ が $\bar{k}$ の普遍プロットとはならないことが明らかになった。また、その違いは実験的にも検証可能であると思われる。

比較のため、図3にはガウス鎖理論の結果も示した。実線、破線はそれぞれ流体力学的相互作用に対する前平均近似をした場合としない場合の結果を表すが、これらのガウス鎖理論では ρ に対して前平均近似をしたことになっている。以前から、ガウス鎖理論値が実験値よりかなり大きいことが指摘されていたが、それが ρ の理論的評価に起因していたことがわかる。

3. 実験結果⁹⁾

重量平均分子量 M_w が 6.40×10^6 と 8.04×10^6 の a-PS 試料 (F550-a と F850-a) と、 M_w が 4.86×10^6 と 1.31×10^7 の a-PMMA 試料 (Mr48 と Mr127) について、それぞれシクロヘキサン中 34.5°C (Θ)、アセトニトリル中 44.0°C (Θ) で動的光散乱測定を行った。低角の測定結果から決定した D の値ならびに併せて行った光散乱測定から得られた $\langle S^2 \rangle$ の値から計算された ρ の値は、F550-a と F850-a についてはそれぞれ 1.31 と 1.30、また Mr48 と Mr127 については 1.29 と 1.30 であり、Kirkwood 値 1.51 よりかなり小さい。

高角領域の緩和データの例として、図4に F850-a (質量濃度 $c = 3.64 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) と

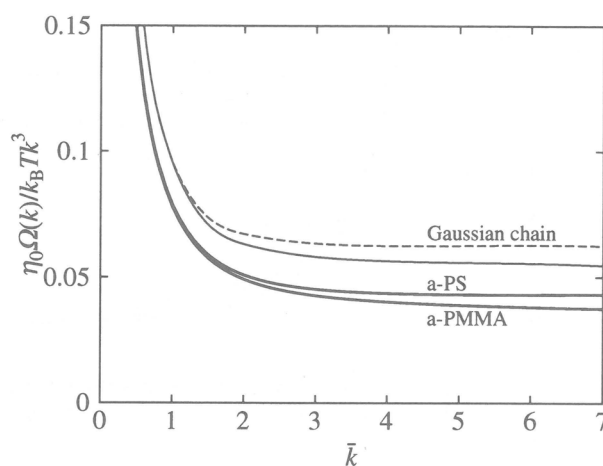


図3: $\eta_0\Omega(k)/k_B T k^3$ 対 $\bar{k}$ プロット

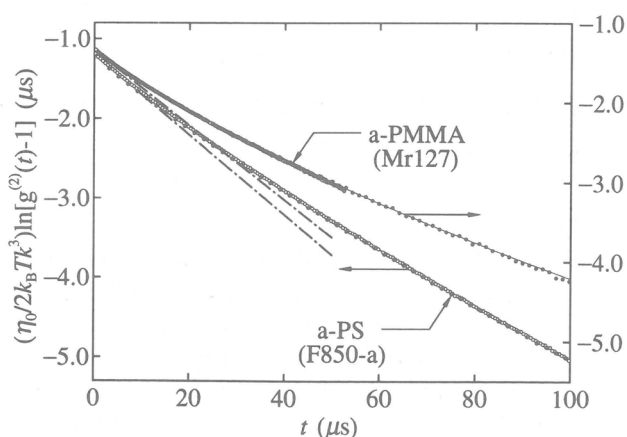


図4: $(\eta_0/2k_B T k^3) \ln[g^{(2)}(t) - 1]$ 対 t プロット

Mr127 ($c = 3.44 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$) の散乱角 $\theta = 150^\circ$ における $g^{(2)}(t)$ の測定結果を示す。溶液中での入射光波長を $\tilde{\lambda}$ とすると k と θ との間には $k = (4\pi/\tilde{\lambda}) \sin(\theta/2)$ の関係がある。 $g^{(2)}(t) - 1 \propto [S(k, t)/S(k, 0)]^2$ の関係より、図4のそれぞれのプロットの $t = 0$ における接線(鎖線)の傾き(の符号を変えたもの)が $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ の値に相当するが、その値は a-PS より a-PMMA の方が実験誤差を超えて小さいことが実験的に確認できた。

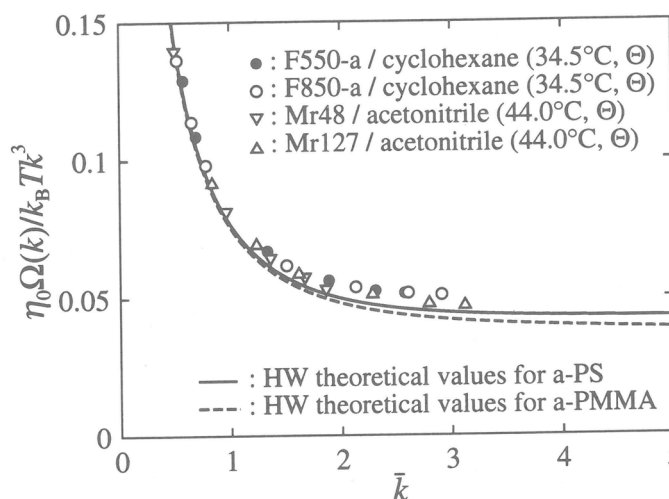


図5: $\eta_0 \Omega(k) / k_B T k^3$ 対 $\bar{k}$ プロット

上記4試料について、有限濃度における $g^{(2)}(t)$ の測定結果から CONTIN 法を用いて Ω を決定し、それを $c = 0$ へ直線外挿して無限希釈における Ω を決定した。得られた結果を図5に示す。図中、実線と破線は図3に示した理論値である。HW 理論予測通り、 $\bar{k} \gtrsim 2$ の領域において、a-PS の値に比べ a-PMMA の値は約 10% 小さくなっており、 $M_w \simeq 10^7$ の高分子量試料でも $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ が $\bar{k}$ の普遍関数とはならず、鎖の固さと局所形態に依存することがわかる。HW 理論値が実験値より幾分小さいのは $F(\bar{k})$ に関して流体力学的相互作用の前平均近似を行っているためである。

4. おわりに

$M \simeq 10^7$ という高分子量領域においてさえ、 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ が $\bar{k}$ の普遍関数であるというガウス鎖描像に基づく理論予測が成立しないことが明らかになった。a-PS, a-PMMA 何れの場合も、そのような高分子量領域では、溶液中における鎖全体の形は恐らくガウス鎖的であろうと想像される。しかし、 $\eta_0 \Omega / k_B T k^3$ に対するガウス鎖理論が成立するためには所謂鎖の自己相似性、すなわち部分鎖を拡大しても全体鎖と同じものが再現するという性質が、長さのスケールのかなり広いオーダーに亘って保証されなければならない。本講で報告した理論ならびに実験結果は、我々が実際に対象とする高分子に関する限り、そのような自己相似性は成立せず、部分鎖を少し拡大すると忽ち個性に富む局所構造が出現し、それが溶液物性に反映することを意味する。高分子溶液物性の理解を深めるためには、「高分子溶液学の新しい枠組」³⁾に基づく精緻な特性解析が必要なようである。

文献

- 1) B. Chu, "Laser Light Scattering," Academic, New York, 1974; B. J. Berne and R. Pecora, "Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology & Physics," Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 2) P.-G. de Gennes, *Physics*, **3**, 37, 1967; E. Dubois-Violette, P.-G. de Gennes, *Physics*, **3**, 181, 1967.
- 3) H. Yamakawa, "Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions," Springer, Berlin, 1997.
- 4) H. Yamakawa, M. Fujii, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5222, 1976.
- 5) O. Kratky, G. Porod, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106, 1949.
- 6) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1016, 1981.
- 7) T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1120, 1996.
- 8) T. Yoshizaki, M. Osa, H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2828, 1997.
- 9) N. Sawatari, T. Yoshizaki, H. Yamakawa, *Macromolecules*, **31**, 4218, 1998.

水中でのカチオン重合およびラジカル重合

澤本 光男, 上垣外 正己, 西川 朋孝, 佐藤 浩太郎

M. Sawamoto, M. Kamigaito, M. Nishikawa, K. Sato

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

1. はじめに

水を媒体とする重合は、温度制御が容易である、有機溶媒が不必要であるなどの利点から、とくにラジカル重合において乳化・懸濁・分散重合として広く実用化されているが、生成ポリマーの分子量や構造の精密規制は困難な場合が多い。他方イオン重合では、生長種あるいは開始剤・触媒が水で失活するため、水中での重合は不可能とされている。

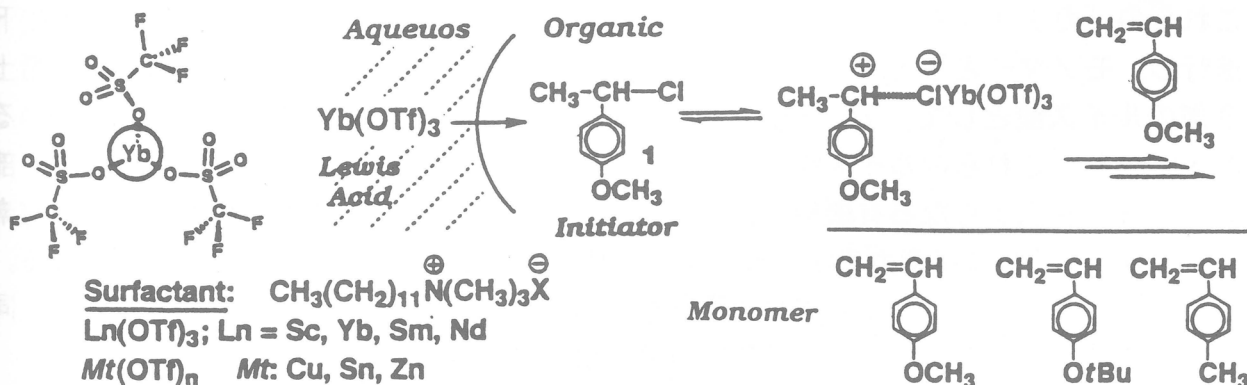
一方、これまでに我々は、有機溶媒中での重合において、ルイス酸の設計によりリビングカチオン重合が¹⁾、ついで遷移金属錯体の設計によりリビングラジカル重合が²⁾、それぞれ可能なことを明らかにしてきた。

本研究では、このようなルイス酸と遷移金属錯体の設計に着目して、とくに水媒体中で進行するカチオン重合およびラジカル重合を検討した。その結果、まず従来不可能とされていた水中でのカチオン重合(乳化重合・分散重合)が特定のルイス酸により進行するのみならず、長寿命生長種が生成することを見出した。また、ラジカル重合においては、触媒となる遷移金属錯体としてルテニウム錯体を用いて、有機溶媒中と同様なリビングラジカル重合(分散重合)が可能となってきた。本稿では、これらの結果を概説する。

2. 水中でのカチオン重合

—乳化重合・分散重合における長寿命ポリマーの生成—

2-1. 希土類塩による重合. ランタニドはイオン半径が大きく多数の配位座を有し、そのトリフルオロメタンスルホン酸塩 $[\text{La}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3]$; $\text{La} = \text{Yb, Sc, Sm, Nd}$ など] は水中でも安定な強いルイス酸である³⁾。この特徴に基づき、塩化水素あるいはそのビニル化合物との付加体を開始剤とし、一連の $\text{La}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ をルイス酸(活性化剤・触媒)とする開始剤系を用いて、*p*-アルコキシスチレンを水媒体中で重合することを検討した(スキーム1)。



スキーム1. 水媒体中でのカチオン重合(乳化重合)。

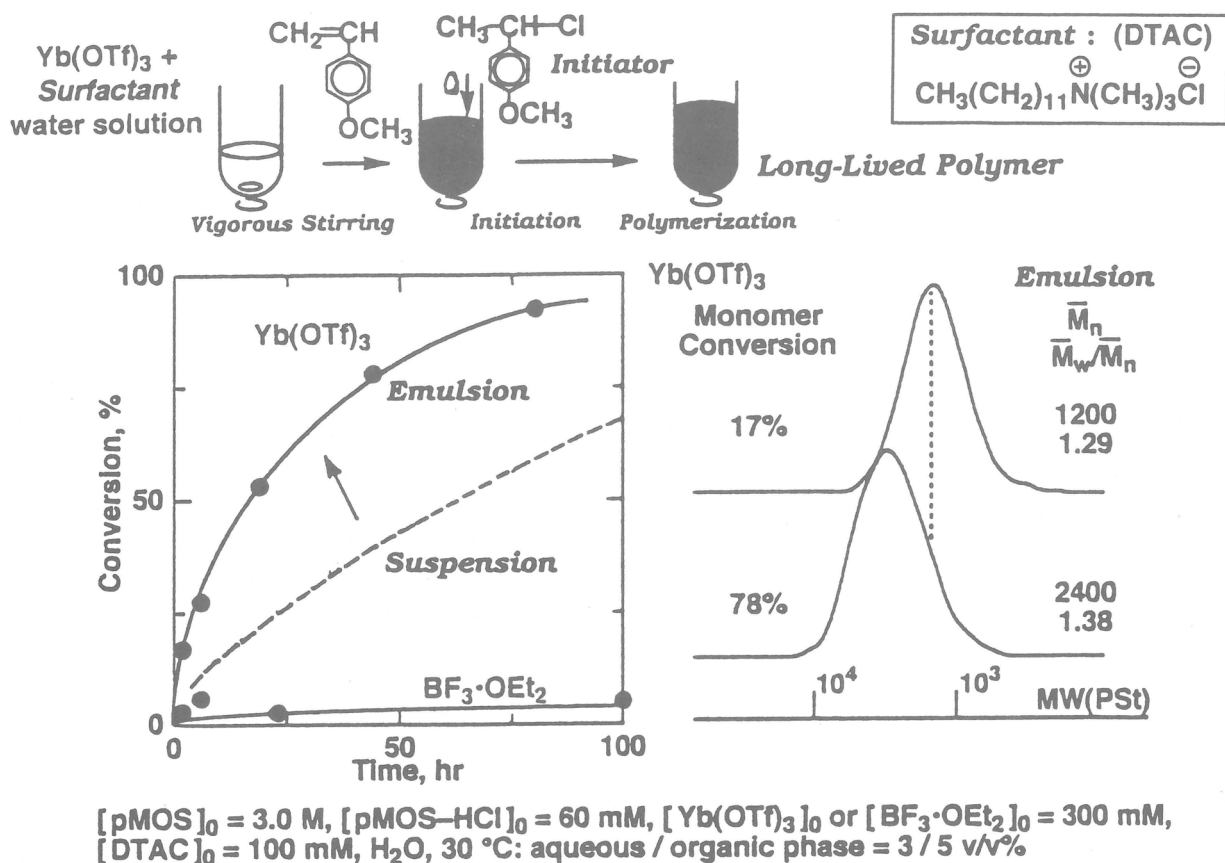


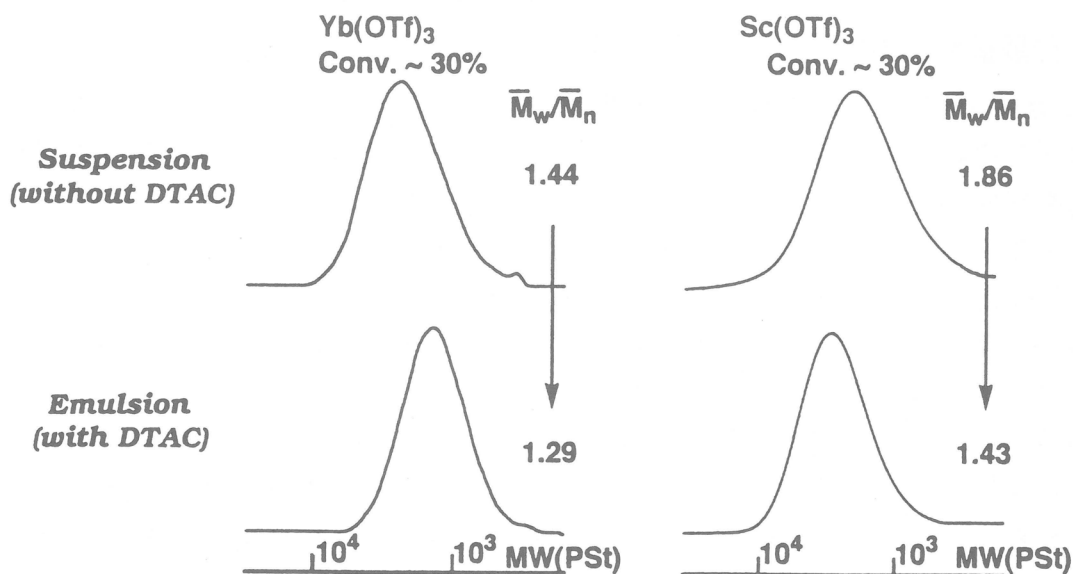
図1. 希土類塩による

-メトキシスチレンの乳化カチオン重合。

たとえば、水溶性のルイス酸 Yb(OSO₂CF₃)₃ の水溶液に、*p*-メトキシスチレンとその塩化水素付加体（開始剤；四塩化炭素溶液）を乳化剤とともに加えて分散させ、室温付近の温度で攪拌すると、遅いが定量的な重合が進行した（図1）。重合中、反応溶液は白色の安定な乳化物であった。こうして生成したポリマーは、比較的狭い分子量分布を示し、重合率とともにその数平均分子量が増大した。とくに重合中期までは、分子量はおおよそモノマーと開始剤の仕込み比から求めた計算値に一致した。これらの結果は、水媒体中においても、カチオン重合が特定のルイス酸により可能であり、しかも長寿命の生長種を経て進行することを示している。

これらの「カチオン乳化重合」は、とくにカチオン性乳化剤（アンモニウム塩）の存在下で進行し、モノマーとして *p*-メトキシおよび *p*-*tert*-ブトキシスチレンが有効である。希土類金属のルイス酸として、Yb, Sc, Sm, Nd のトリフルオロメタンスルホン酸塩を用いることができる。これらのルイス酸は、水溶液として使用するが、重合においてはその一部がモノマーの油滴からなる有機相に拡散移動して、開始剤から生成した末端の炭素-塩素結合を解離させて生長炭素カチオンを生成し、開始・生長反応を進行させると考えられる。

また、図2のように、同様の重合は乳化剤なしの分散重合によっても可能であるが、同一条件下では、乳化重合においてより狭い分子量分布のポリマーが生成する。

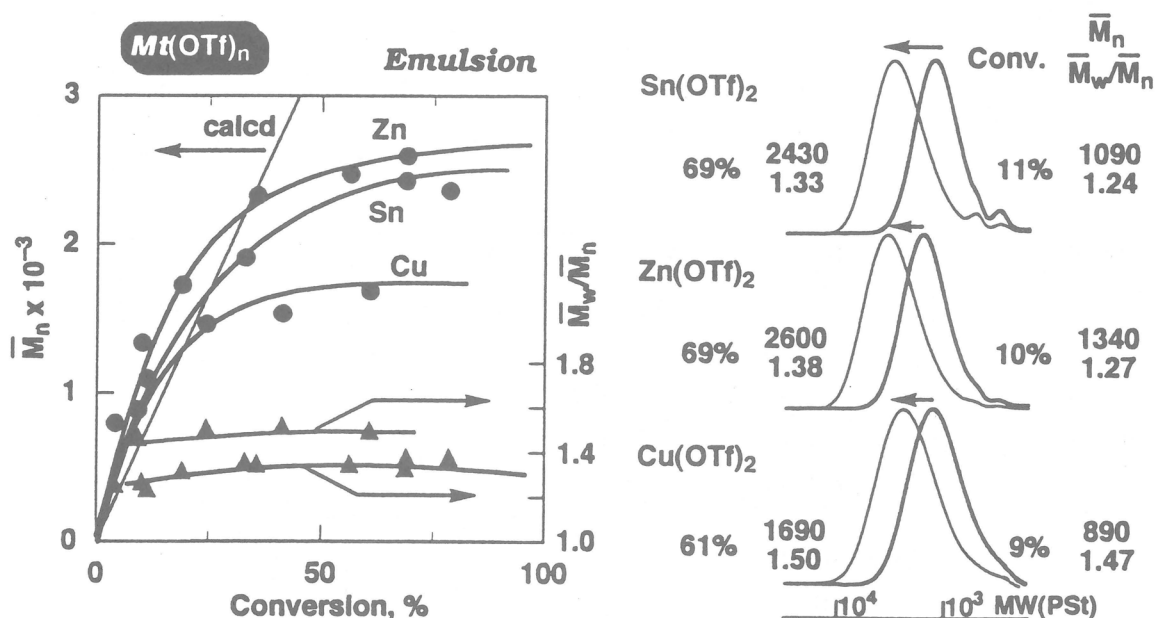


$[pMOS]_0 = 3.0 \text{ M}$, $[pMOS-HCl]_0 = 60 \text{ mM}$, $[Ln(OTf)_3]_0 = 300 \text{ mM}$, $[DTAC]_0 = 100 \text{ mM}$, H_2O , $30^\circ C$: aqueous / organic phase = 3 / 5 v/v%

図2. 希土類塩による

-メトキシスチレンのカチオン重合: 乳化重合と分散重合の比較。

2-2. 銅, 亜鉛, スズ塩による重合. さらに最近, 希土類金属より一般的に使用される銅, 亜鉛, およびスズのトリフルオロメタンスルホン酸塩 $[Cu(OSO_2CF_3)_2]$ など] をルイス酸としても, 上記と同様な乳化カチオン重合が可能なることを見出した(図3)。この場合も, 比較的狭い分子量分布のポリマーが生成して, その分子量は重合率とともに増大し, 長寿命生長種が関与することを示している。



$[pMOS]_0 = 3.0 \text{ M}$, $[pMOS-HCl]_0 = 60 \text{ mM}$, $[Mn(OTf)_n]_0 = 300 \text{ mM}$, $[DTAC]_0 = 100 \text{ mM}$, H_2O , $30^\circ C$: aqueous / organic phase = 3 / 5 v/v%

図3. 銅, 亜鉛, スズ塩による

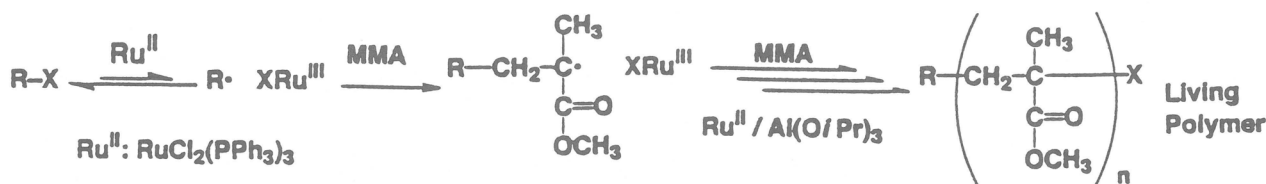
-メトキシスチレンの乳化カチオン重合。

3. 水中でのラジカル重合

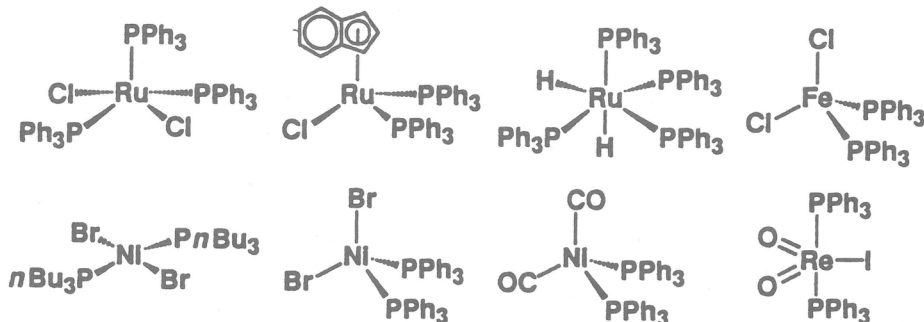
一分散重合におけるリビングポリマーの生成とブロックおよびランダム共重合

3-1. 水中でのリビングラジカル重合. ルテニウム, ニッケルなど 8 族近辺の遷移金属ハロゲン化物のフォスフィン錯体を触媒とし, 四塩化炭素, ハロケトンなどのハロゲン化合物を開始剤とすると, アクリル系エステルおよびスチレンがリビングラジカル重合することを筆者らは見出している^{2,4}). これまでの我々の研究で, 図 4 のように, 種々の遷移金属錯体とハロゲン化合物型開始剤の組み合わせからなる開始剤系が開発され, これらによりメタクリル酸およびアクリル酸エステル, スチレン誘導体など, 主として共役系モノマーのラジカルリビング重合が可能となっている。

このうちルテニウム錯体 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ などのによる重合は, その特性から水中でも錯体あるいは生長種が失活することなく進行し, しかもリビング重合 (分散重合) が可能であることを最近見出した (スキーム 2)^{2,4}). とくにメタクリル酸メチル (MMA) の重合では, 分子量分布が非常に狭く高分子量 ($M_n > 10^5$) のリビングポリマーも得られている。



Transition
Metal
Complexes
(ML_n)



Initiators
(R-X)

$\downarrow \text{ML}_n$
 $\text{R}^\bullet\text{-X-ML}_n$

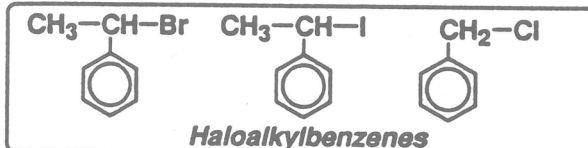
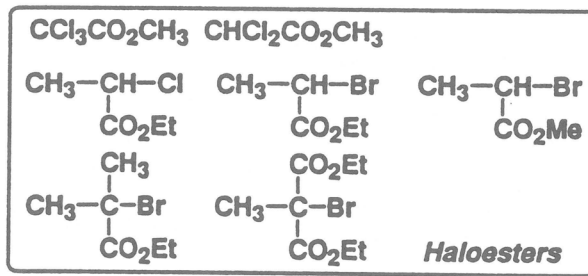
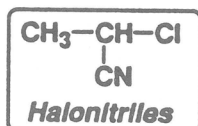
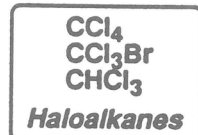
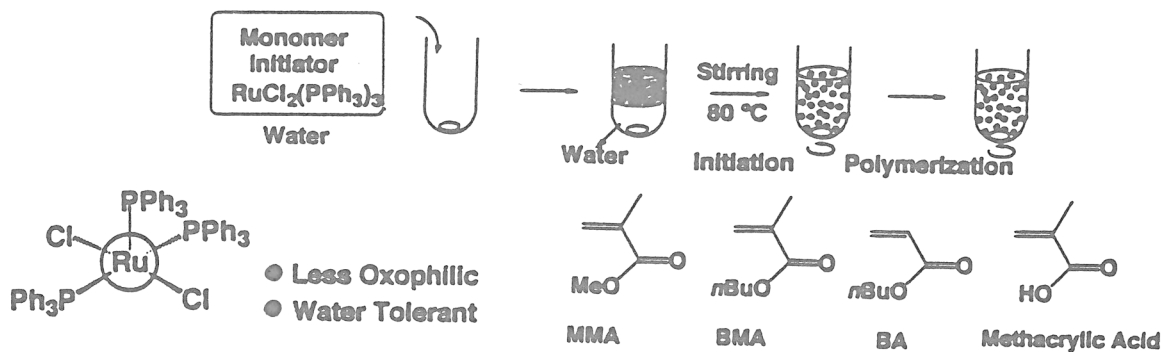


図 4. 遷移金属錯体によるリビングラジカル重合の開始剤系
[遷移金属錯体 (触媒) とハロゲン化合物 (開始剤) の組合せ]。



スキーム2. 水媒体中でのリビングラジカル重合 (分散重合)。

3-2. 水中でのブロック共重合. また最近, 同様な条件下で, ブロック共重合も可能となった (代表例: 図5)。たとえば, MMAと開始剤およびルテニウム錯体からなる溶液を攪拌下に水中に分散させ, 加熱するとリビング重合が進行し, 分子量分布のせまいリビングポリマーが生成する。この分散重合溶液に, メタクリル酸ブチルあるいはアクリル酸メチル (バルク) を添加すると, モノマーは速やかに有機相 (分散油滴) へと拡散溶解し, 再びリビング重合が進行して, AB-型ブロックポリマーが得られた。ブロックポリマーの生成は, 分子量の増大とともに, 生成物のNMR解析で, 第1段階で生成したリビングポリマーのMMA末端ハロゲンが消失し, 新たにメタクリル酸ブチル末端にハロゲンが結合することからも確認されている。

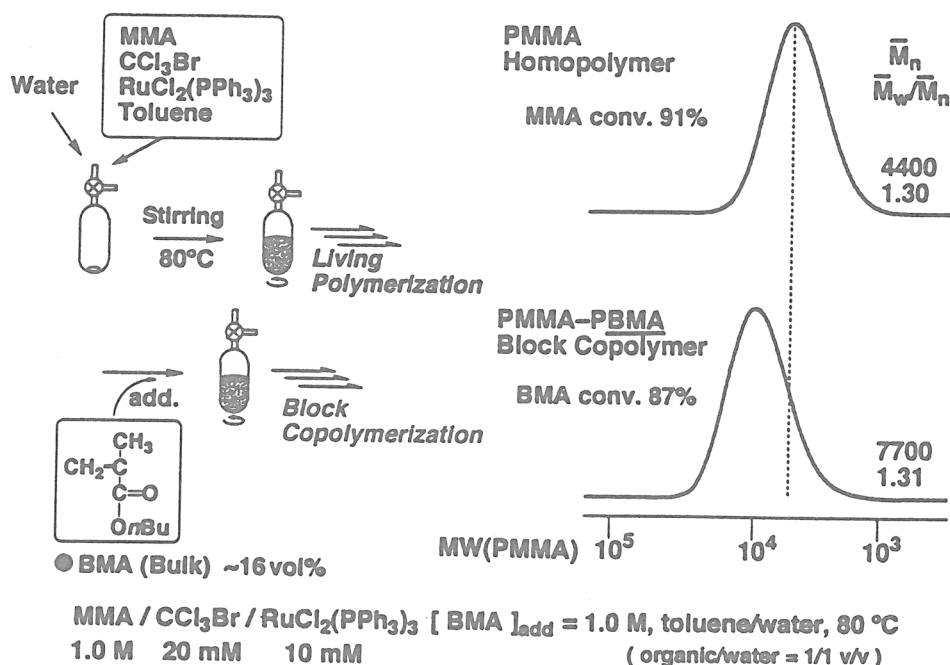


図5. ルテニウム錯体触媒によるリビングラジカル分散重合:
 メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルのブロック共重合体の合成。

3-3. 水中でのランダム共重合. 種々のモノマーが容易にランダム共重合するというラジカル重合の特徴に着目して、水媒体中でのランダム共重合を次に検討した(代表例: 図6)。たとえば、単独重合と同様に、MMAとアクリル酸メチルの等モル混合物をルテニウム錯体により重合すると、両モノマーが並行して高重合率まで消費され、比較的狭い分子量分布をもつランダム共重合体が生成した。さらに、生成共重合体の数平均分子量は、ポリマー収率にほぼ比例して増加した。これらは、単に水中で分散ランダム共重合が進行するのみならず、リビングランダム共重合が可能であり、分子量の規制されたランダム共重合体の合成が可能であることを示している。

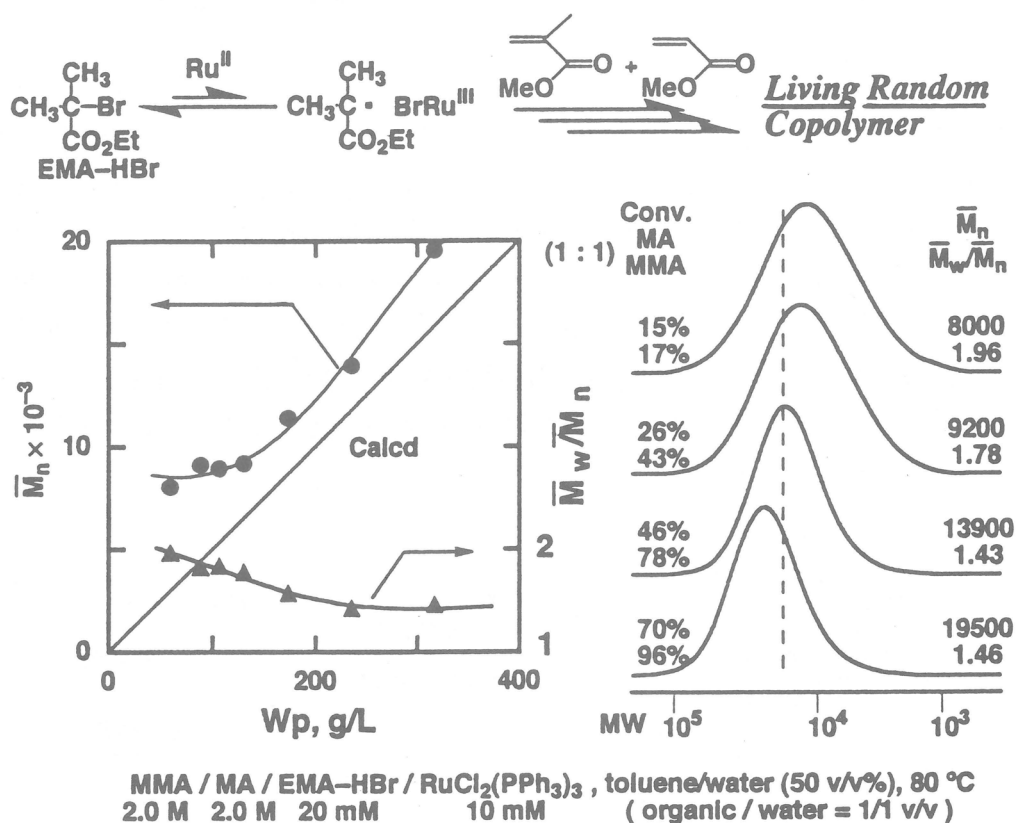


図6. ルテニウム錯体触媒によるリビングラジカル分散重合:
メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルのリビングランダム共重合体の合成。

文 献

1. リビングカチオン重合に関する総説: 東村俊延, 澤本光男, 高分子論文集, **46**, 189 (1989).
2. リビングラジカル重合に関する総説: 澤本光男, 上垣外正己, 高分子論文集, **54**, 875 (1997).
3. 有機溶媒中での希土類ルイス酸によるカチオン重合: ACS Symp. Ser., **685**, 296 (1998).
4. 水中でのリビングラジカル重合(単独重合)と分子量分布の狭い高分子量リビングポリマーの合成: 澤本光男, 上垣外正己, 化繊研講演集, **54**, 28 (1997).

シンジオタクチックポリスチレンの結晶化誘導期における構造形成過程

○梶 慶輔¹⁾・松葉 豪¹⁾・西田幸次¹⁾・金谷利治¹⁾・今井正幸²⁾

Keisuke Kaji, Go Matsuba, Koji Nishida, Toshiji Kanaya and Masayuki Imai

京都大学化学研究所¹⁾、お茶の水女子大²⁾

1. はじめに

これまでに、われわれは高分子の結晶化機構を明らかにするため、様々な研究を行ってきた。結晶核生成以前の結晶化誘導期において、さまざまな構造形成過程が存在していることを明らかにした¹⁾。ポリエチレンテレフタレート(PET)においては、結晶核生成の準備段階としてまず分子鎖セグメントの部分的な平行配向化が起こるが、この過程がスピノーダル分解型のミクロ相分離機構に従っていることがわかった。さらに、その特性波長がある臨界値を超えたときに初めて結晶核が生成し、結晶が成長していくという事を発見した。一方、土井らの理論²⁾によると、分子鎖セグメントの平行配向化が起こるためには、分子鎖の剛直セグメントの長さがある臨界値を超える必要があるといわれている。そこで、今回は試料としてシンジオタクチックポリスチレン(sPS)を用いて以下の実験を行った。最初に、時分割FT-IR測定を用いて、コンホメーションの時間変化を追跡し、分子鎖の伸長が起こっているのかどうかを確認した。また、さらに分子鎖セグメントの伸長によって、分子鎖の平行配向化が起こっているのかどうかを偏光解消光散乱 (DPLS) 法を用いることによって明らかにした。

2. 実験

今回の実験は出光石油化学(株)より提供していただいたsPS($M_n = 2.93 \times 10^5$, $M_w / M_n = 2.08$)を、融点($T_m = 270^\circ\text{C}$)より 50°C 上の 330°C で融解後プレスして、氷水中で急冷し、約 $50\ \mu\text{m}$ の厚さのアモルファスフィルムを用いた。結晶化はガラス転移温度($T_g = 95^\circ\text{C}$)直上の 120°C で行った。結晶化誘導期の長さはDSCおよび広角X線回折測定から、約30分であるということが分かった。FTIR測定はNicolet Impact 410を用いて約3分おきに測定した。また、DPLS測定は偏光He-Neレーザ($\lambda = 632.8\ \text{nm}$)を、試料に入射し、散乱光を0.5 min 間隔でフォトダイオード・アレイ系で記録した。

3. 結晶化誘導期における分子鎖のコンホメーション変化

結晶性ポリスチレンについては、これまでに小林ら³⁾によってバンドの帰属が行われた。sPSの赤外吸収スペクトルにおいて、 1224 cm^{-1} に、 α 型晶によるバンドが存在することが明らかにされている。このバンドの時間依存性を見ると、結晶化誘導期の間（約30分）では現れずに、結晶化開始後からピークが成長するということから、結晶状態の分子鎖の充填によって現れるバンドであるといえる。一方、 $600 - 500\text{ cm}^{-1}$ 付近には、ベンゼン環の面外振動モードと同定されている、非常に高分子鎖のコンホメーション変化に敏感なバンドが存在している³⁾。そこで、図1に $600 - 500\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドの時間変化を示す。

これらのバンドはそれぞれ 511 、 537 、 548 、 572 cm^{-1} の4つのスペクトルからなっており、それぞれTTGG、TTTT/GTTG、GTTG、TTGGに帰属されている。ここで、Tはトランス、Gはゴーシュコンホメーションを表しており、中央の下線を付した文字はフェニル基の結合したC-C結合の周りのコンホメーションを表している。そこで、 $600 - 500\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを4つのスペクトルに分解してその時間依存性を求めた。結果を図2に示す。

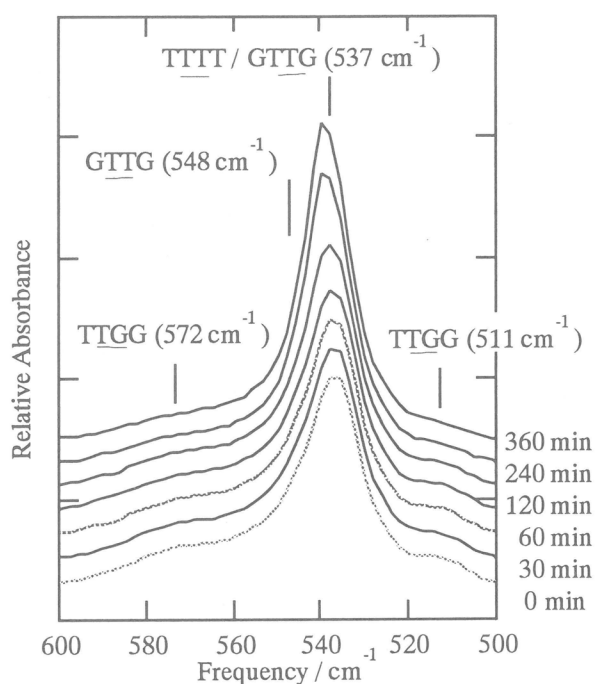


Figure 1 FTIR spectra of sPS as a function of time when crystallized at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ from the glassy state

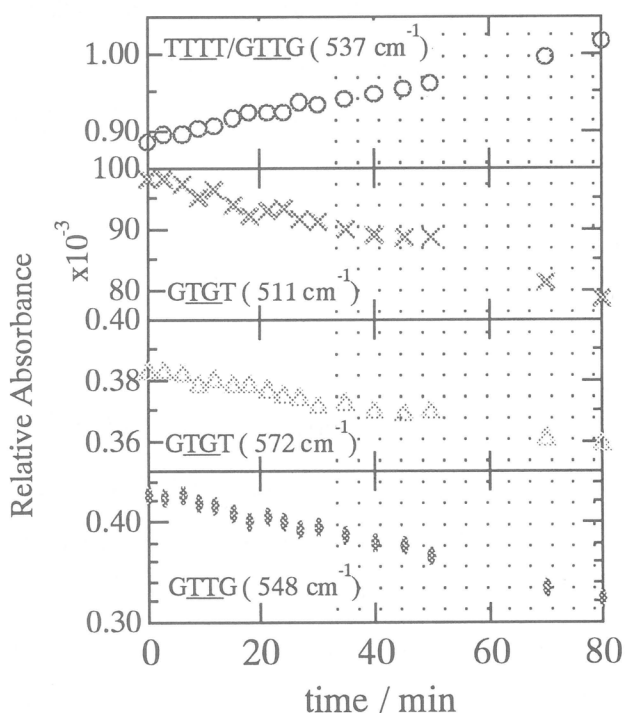


Figure 2. Relative Absorbance of each band for sPS as a function of annealing time at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

図2から、 537 cm^{-1} のバンドは結晶化誘導期の非常に初期から増大しつづけていて、その後結晶成長期に入るとより急激に増大していることが分かる。また、反対に他の3つのゴーシュを含むバンドは結晶化誘導期において既に減少していることが分かる。これらのことから、結晶化誘導期においてゴーシュからトランスコンホメーションに変化し、いくつか連続したトランスコンホメーションが出現していることがわかった。

以上のことから、結晶化誘導期において高分子鎖が伸長していること、すなわち、剛直なセグメントが伸長しているということが示唆されている。以上の結果はPETの重水素ラベル中性子散乱法で確認された持続長の増大傾向と一致している。

4. 結晶化誘導期における分子鎖セグメントの平行配向化

結晶化誘導期において分子鎖セグメントの平行配向化が起きているかどうかを確認するために時分割偏光解消光散乱測定を行った。散乱強度の散乱ベクトル q 依存性を図3に示す。結晶化誘導期においてはほとんど q 依存性を示していない散乱強度の増大を観測された。これは、配向領域のサイズが光の波長に比べて非常に小さく、結晶化誘導期(30 min)までに、配向領域が成長しているということがわかる。すなわち、結晶化誘導期において分子鎖の平行配向化が進んでいて、散乱ドメインが非常に小さいということがいえる。また、結晶成長期に入ると q 依存性を持った散乱プロファイルが観測されるが、これは球晶などの比較的大きな構造が出現したためと考えられる。結晶化誘導期の構造形成の時間変化を明らかにするために、今回の測定ではほとんど q 依存性が観測されなかつ

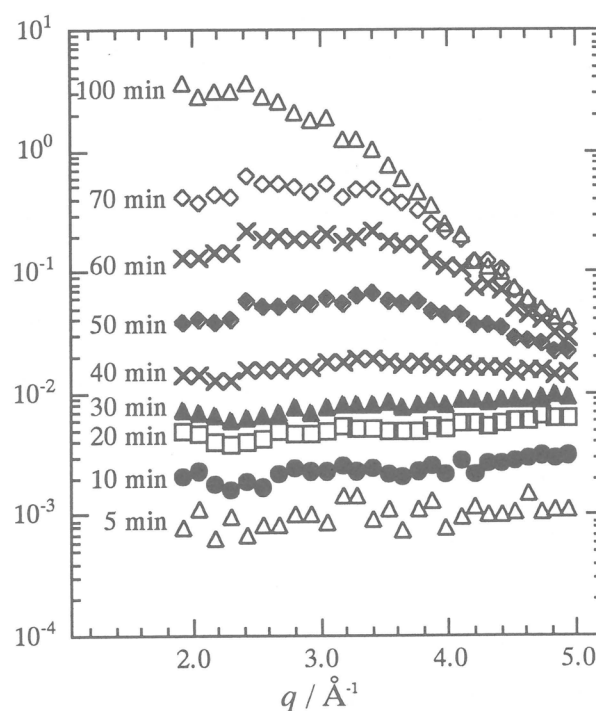


Figure 3. DPLS profiles annealed sPS films obtained after sybration of the amorphous samples

たので、実測範囲での積分強度を計算し、それを見かけの配向揺らぎ (Apparent Orientation Index; AOI) を求めた。AOIの時間依存性を図4に示す。最初の数分はほとんど変化しないが、その後は指数関数的に増大していることがわかる。17分以降は増大速度が若干緩やかになり、結晶化開始後は明らかな増大を示す。この結果は、結晶化誘導期において分子鎖の平行配向化が起こっていることを実験的に示している。すなわち、最初のほとんどAOIが増大していない領域(約3 min)は、高分子鎖がコンホメーション変化をして、

分子鎖セグメントが伸長している段階で、この段階ではほとんど配向は成長しない。また、その後の指数関数的な増大を示す領域については、土井らの理論²⁾から分子鎖セグメントの配向ゆらぎがスピノーダル的に成長していることがわかった。また、その後の緩やかな増大領域では、スピノーダル分解の後期過程に入り、配向ドメインの成長速度が落ちて行くために、増大速度が緩やかになるとと思われる。

このように、結晶化誘導期においてもおもに3つの段階が存在していることが明らかとなった。すなわち、分子鎖セグメントがコンホメーション変化によって伸長する段階、分子鎖セグメントがスピノーダル的に増大を開始する段階、その後の緩やかな増大段階と言うものである。配向がより良くなった部分から、結晶の一次核が出現していると考えられる。

Refereneces

1. 梶 慶輔、今井正幸: 高分子、46, 765 (1997)
2. M. Doi, S. F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Oxford 1986, Chapter10
3. M. Kobayashi, T. Nakaoki, N. Ishihara: Macromolecules, 22, 4377 (1989)

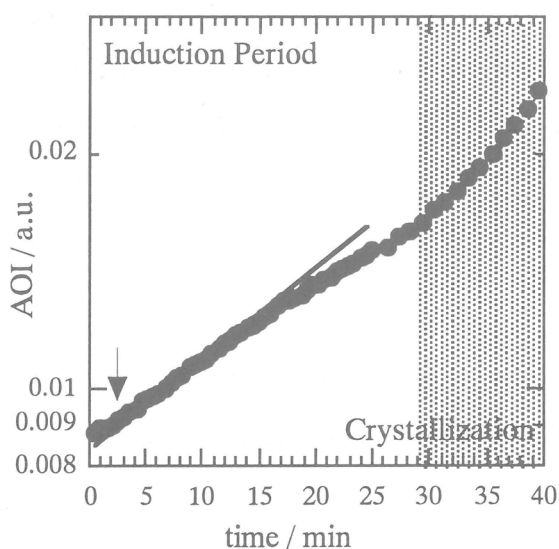


Figure 4. Annealing time dependence of the AOI for the DPLS intensity of sPS at 120 °C.

ガラス領域におけるポリメタクリル酸メチルの構造緩和

升田 利史郎, 瀧川 敏算, 荒木 修

T.Masuda T. Takigawa O. Araki

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻

1. はじめに

高分子ガラスの動的粘弾性は、試料が受けた熱履歴に依存する[1-15]。例えば高分子メルトから高分子ガラスを作成するために冷却する際、急冷された試料と徐冷された試料とはそれらの動的粘弾性は大きく異なる。このことは両試料内の高分子鎖コンフォメーションが異なっていることを示唆している。高分子メルトを徐冷する過程の様々な温度から急冷すると冷却過程で形成されたコンフォメーションを凍結することができ、そのコンフォメーションに対応する動的粘弾性を得ることが期待できる。高分子メルトを急冷させて得られる非平衡ガラスをそのガラス転移温度 (T_g) に近い温度で熱処理すると、その温度における平衡状態に向かって構造を変化させると言われている。これは構造緩和、physical aging またはエンタルピー緩和と呼ばれている。 T_g よりも非常に低い温度において aging を行なうと、遅い緩和速度で平衡状態へ向かって高分子鎖コンフォメーションが変化することが期待できる。

本研究では、系統的に熱処理を与えたガラス領域のポリメタクリル酸メチル (PMMA) の動的粘弾性測定を行ない、PMMA の平衡ガラス状態の動的粘弾性を推定すること及びその熱処理が動的粘弾性に及ぼす影響を調べることを目的とする。さらにこれら熱履歴の異なる試料の密度測定を行なった。これらの結果を PMMA 鎖の構造緩和と関係付けて検討する。

2. 実験

本研究では分子量の異なる二種類の PMMA を試料として用いた。二種類の PMMA は PMMA72 ($M_w=72000$; $M_w/M_n=1.7$; $T_g=115^\circ\text{C}$) 及び PMMA575 ($M_w=575000$; $M_w/M_n=2.7$; $T_g=123^\circ\text{C}$) であり、試料のサンプルコードは分子量によって付けてある。

測定用の試料は、溶媒キャスト法にて製膜した。ポリマー濃度が 10 wt% になるように PMMA を 2-ブタノン (b.p.= 80°C) に溶解させ、その溶液をガラス板上でキャストし、そのまま室温 (T_r) で数日間静置して 2-ブタノンを蒸発させた。キャストフィルムをガラス板から剥離し、減圧乾燥器に移し段階的に 130°C まで昇温して、2-ブタノンを除去させた。得られたフィルムの厚さは約 $90\mu\text{m}$ である。

PMMA フィルムに対して以下の熱履歴を与えた。1) 190°C で 5 分間熱処理した後 190°C から 0°C へ急冷する (QU)。2) 190°C で 5 分間熱処理した後室温まで徐冷 (SC) する過程の種々の温度 (T_Q) から 0°C へ急冷する (図 1)。 T_Q は 70, 100, 115, 130 及び 160°C である。 T_Q から急冷された試料を SQ 試料と呼ぶことにする。3) 1) で得た急冷試料を室温 T_r にて aging する。これらの試料を QP 試料と呼ぶ。4) 1) 及び 3)

で得た試料を 80 および 110 °C で所定時間熱処理した後室温まで徐冷する。これらの試料を QA 試料と呼ぶ。表 1 及び表 2 にこれらのサンプルコード，熱処理についてまとめている。

動的粘弾性の測定は、レオメトリックス社製 RSA-II を使用して、粘弾性関数の温度依存性の測定を室温から始め試料の T_g より少し上の温度まで行った。角周波数は $1s^{-1}$ ，歪率は 0.05%，昇温速度は $2^{\circ}C/min$ である。密度測定はシヨ糖水溶液密度勾配管を用いて行なった。平均密度勾配は高さ 1cm あたり $2 \times 10^{-4} g/cm^3$ である。

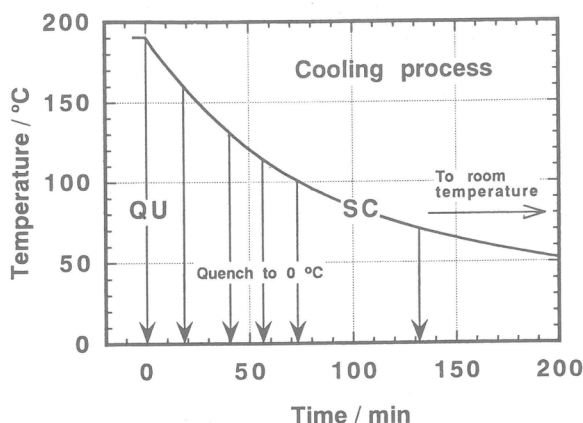


図 1: Cooling processes from 190 °C after annealing for 5 minutes. QU: quenching from 190 to 0 °C, SC: slow cooling from 190 °C to room temperature, and quenching from various temperatures in the course of SC to 0 °C.

表 1 . Various thermal histories applied to PMMA samples^a, the densities (ρ) at 30 °C and the α -transition temperatures (T_α)

Code	1st step Cooling process	2nd step Quenched from T_0 (°C)	ρ at 30 °C (g/cm ³)	T_α (°C)
PMMA72-SC	slow-cool	-	1.1985	127
PMMA72-QU	quench	(190)	1.1968	126
PMMA72-SQ1	slow-cool	160	1.1968	126
PMMA72-SQ2	slow-cool	130	1.1970	126
PMMA72-SQ3	slow-cool	115	1.1984	126
PMMA72-SQ4	slow-cool	100	1.1984	126
PMMA72-SQ5	slow-cool	70	1.1985	126

^a Thermal histories were applied to the samples by two steps as indicated by 1st step and 2nd step in the table.

3. 結果及び考察

3-1. 徐冷過程で急冷された試料の動的粘弾性及び密度

PMMA72 において、190 °C から 0 °C へ急冷した QU 試料，190 °C から室温まで徐冷する過程の種々の T_Q から 0 °C へ急冷した SQ 試料，および 190 °C から室温まで徐冷した SC 試料の動的貯蔵弾性率 E' 及び動的損失弾性率 E'' の温度分散曲線を図 2 に示す。これらの損失正接 $\tan \delta$ の温度分散曲線を図 3 に示す。PMMA72-SQ1 ($T_Q = 160^{\circ}C$) の温度分散曲線は PMMA72-QU の温度分散曲線と一致したため，これらの図には示していない。

表 2 . Various thermal histories ^{a, b} applied to PMMA samples, the densities (ρ) at 30 °C and the α -transition temperatures (T_α)^c

Code	I	II	III	IV
	Physically aged for (days) at T_i	Annealed at/for T_A (°C)/time(hr)	ρ at 30 °C (g/cm ³)	T_α (°C)
PMMA575-SC	-	-	-	134
PMMA575-QU	-	-	-	132
PMMA575-QP1	1	-	-	132
PMMA575-QP2	34	-	-	132
PMMA575-QP3	85	-	-	132
PMMA575-QP4	365	-	-	132
PMMA575-QA1	-	80/6	-	132
PMMA575-QA2	-	80/76	-	132
PMMA575-QA3	-	80/150	-	132
PMMA575-QA4	-	110/2	-	132
PMMA575-QA5	-	110/4	-	132
PMMA72-SC	-	-	1.1985	127
PMMA72-QU	-	-	1.1968	126
PMMA72-QP1	21	-	-	126
PMMA72-QP2	35	-	-	126
PMMA72-QP3	92	-	-	126
PMMA72-QP4	370	-	1.1988	126
PMMA72-QA1	-	80/6	1.1993	126
PMMA72-QA2	-	80/76	1.1994	126
PMMA72-QA3	-	80/150	-	126
PMMA72-QA4	-	110/2	1.1990	127
PMMA72-QA5	-	110/4	1.1990	127

^a Thermal histories were applied to the samples by two steps. 1st step was slow-cooling or quench from 190 °C; 2nd step was physically aging at T_i or annealing at T_A .

^b The sample codes include the summary of thermal histories. SC stands for slow-cooling; QU quench; QP quench and physical aging; QA quench and annealing.

^c T_α was obtained from the peak temperature of the temperature dispersion curve of $\tan \delta$. Values of ρ were not measured for PMMA575 series.

図 2a に示されるように、 α 転移より低温の温度領域において、PMMA72-QU の E' は最小であり PMMA72-SC の E' は最大である。PMMA72-SQ 試料の E' は PMMA72-QU と PMMA72-SC との E' 間に系統的に位置する。SQ 試料の E' が位置する順序は、 T_Q が低いほど高い。この順序は E'' 及び $\tan \delta$ では逆転する (図 2b 及び図 3)。

図 3 に示されるように、熱履歴の影響が $\tan \delta$ 曲線に現れる温度範囲は、30 °C から α 転移温度 (T_α) までの間に限られている。PMMA72-SC の T_α は 127 °C である。 $T_Q < T_\alpha$ で急冷された SQ 試料 (PMMA72-SQ3, -SQ4 及び -SQ5) の $\tan \delta$ 曲線は各試料の T_Q 以上の温度領域において SC 試料の $\tan \delta$ 曲線と一致していることが分かる。他方 $T_Q > T_\alpha$ で

急冷された PMMA72-SQ2 の粘弾性関数の温度分散曲線は QU 試料のそれらに近接している。上述したように PMMA72-SQ1 の粘弾性関数の温度分散曲線は QU 試料のそれらと一致した。したがって、SQ 試料は $T_Q = T_\alpha$ を境にして2つのグループに分類できる。 T_α 以上の温度からの徐冷過程において、 T_α は T_Q が試料の動的粘弾性に及ぼす影響を調べるための一つの特性温度である。

SQ 試料の密度測定結果からも T_α が特性温度であることがわかる。表 1 に SQ 試料の 30 °C での密度を示す。SQ 試料の密度は $T_Q = T_\alpha$ を境にして2つのグループに分類できる。 $T_Q < T_\alpha$ で急冷された SQ 試料の密度は約 1.1985 であり、 $T_Q > T_\alpha$ で急冷された SQ 試料の密度は約 1.1969 である。この結果は、 α 転移温度が SQ 試料を分類するために重要な温度であること、及び SQ 試料が構造緩和を起こし高密度化することを示唆する。

ガラス転移温度以上から無定型高分子を冷却するに当たり、冷却速度が試料の動的粘弾性に影響することは報告されている。Struik[4]は、ポリスチレンを 110 °C から冷却する速度が遅くなると試料の $\tan \delta$ の温度分散曲線は -40 °C から 90 °C の温度範囲で低下すると報告している。しかしながら、本研究のように冷却過程の種々の T_Q から急冷した試料がどのような動的粘弾性を表すのかは不明であった。本研究は高分子鎖が最適なコンフォメーションを連続的に形成する過程を明らかにする。上述のように PMMA の動的粘弾性に T_Q が及ぼす影響は、 $T_Q < T_\alpha$ のときに現れた。同時に、試料が高密度化することも示された。すなわち二つの緩和、コンフォメーション緩和と体積緩和、が進行することが本研究で示された。両緩和は基本的に冷却速度に依存する。冷却速度が十分に遅いときは、高分子鎖は平衡なコンフォメーションに到達するであろうし、試料の密度は最大になるであろう。

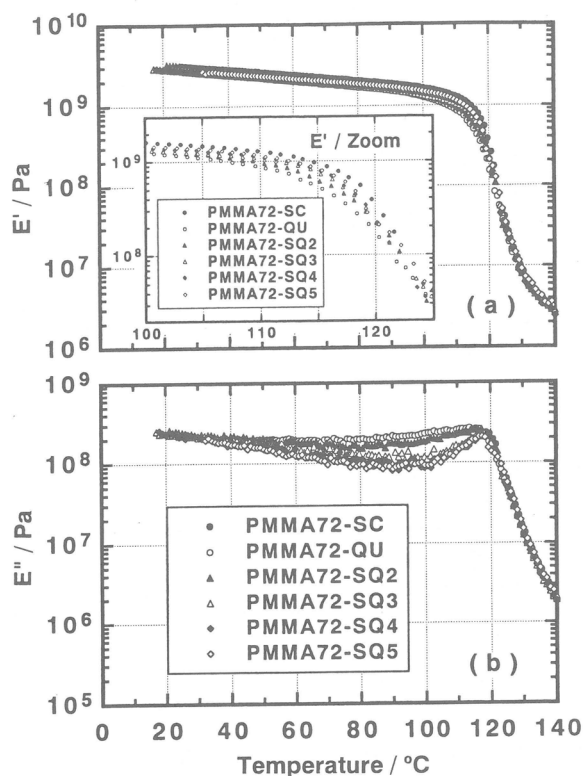


図 2: The temperature dispersion curves of E' (a) and E'' (b) for SC, QU and SQ samples. Inset in (a): the E' curves of the samples in a temperature range between 95 and 125 °C.

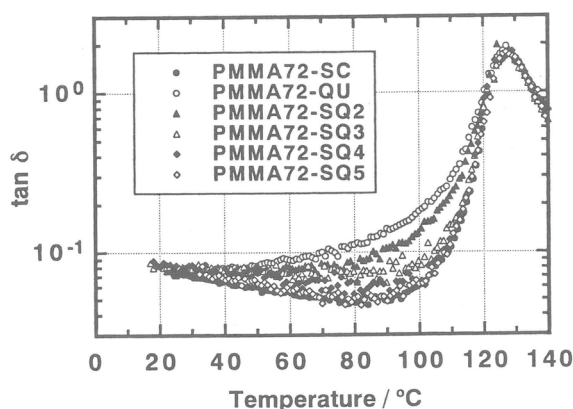


図 3: The temperature dispersion curves of $\tan \delta$ for SC, QU and SQ samples.

コンフォメーション緩和と体積緩和とは密接に関連しているにちがいないが、前者は局所のセグメントの運動を、後者は試料全体の状態を反映している。したがって、試料の動的粘弾性及び密度を同時に測定することは、高分子ガラスの構造変化を研究するために有益である。

ここで徐冷過程の二つの T_Q ($T_1 < T_2 < T_g$) で急冷された試料について考える。ある一定長をもつセグメントの運動性は T_2 にある方が T_1 にある方よりも高い。運動できるセグメント長は T_2 にある方が T_1 にある方よりも長い。冷却途中の T_1 で急冷された試料は、 T_2 で急冷された試料よりも、ある意味で、緩和している。徐冷過程において、長いセグメントの運動から凍結されていくと考えられるので、 T_2 で凍結された長いセグメントは、 T_1 で凍結された試料に残っている。他方、短いサイズのセグメントのコンフォメーションは、冷却途中の T_1 及び T_2 で急冷された試料で異なる。 T_1 で急冷された試料のセグメントは T_2 で急冷された試料のセグメントよりも緩和している。このことは実験的に本研究で示された (図 3)。 $T_Q < T_g$ で急冷された SQ 試料 (PMMA72-SQ3, -SQ4 及び -SQ5) の $\tan \delta$ 曲線は各試料の T_Q 以上の温度領域において SC 試料の $\tan \delta$ 曲線と一致した。したがって、SQ 試料の動的粘弾性測定の結果は、試料が徐冷される過程において、高分子鎖は連続的に最適なコンフォメーションを形成すること及びコンフォメーション緩和は大きなサイズのセグメントの運動から起こることが示唆される。

表 1 に示すように、PMMA72-SQ3, -SQ4, 及び -SQ5 の密度は PMMA72-SC の密度とほとんど同じであった。本研究で行った徐冷の速度がまだ速すぎて試料の体積緩和が達成できないのであろう。このことは体積緩和が非常に遅く起こることを示唆する。したがって冷却途中の T_g でガラス化した試料の体積がしばらくの間保たれているために、PMMA72-SQ3, -SQ4, 及び -SQ5 の密度は PMMA72-SC の密度とほとんど同じであったのであろう。

T_g 以上の温度にある試料は熔融状態であるため、高分子鎖コンフォメーションは定まってははいない。したがって $T_Q > T_g$ で急冷された試料のコンフォメーションは似ていて区別できない。PMMA72-SQ1 ($T_Q=160^\circ\text{C}$) の動的粘弾性の温度分散曲線は PMMA72-QU のそれらと一致した。さらに、図には示していないが、 210°C で熱処理した後急冷した PMMA72 の動的粘弾性の温度分散曲線は PMMA72-QU のそれらと一致した。 130°C は T_g より少し高温であるが、PMMA72-SQ2 ($T_Q=130^\circ\text{C}$) の動的粘弾性の温度分散曲線は PMMA72-QU のそれらとは少し異なった。この微少な違いは、試料を急冷するまでのわずかな時間に試料が T_g より少し低い温度まで冷めたために起こったと考えられる。 $T_Q > T_g$ で急冷された試料の密度はほとんど同じであった (表 1)。動的粘弾性と密度の測定結果は、 $T_Q > T_g$ で急冷された試料のコンフォメーションが似ていること及び T_g で以上の温度での熱履歴は高分子ガラスの物性に効果的ではないことを示唆している。

3-2. 動的粘弾性に及ぼす Aging の影響

図 4 には、典型的な熱履歴を持つ 3 種類の試料の E' , E'' 及び $\tan \delta$ の温度分散曲線を示す。その 3 種類の試料は、 190°C から 0°C へ急冷した試料 (PMMA575-QU), 190°C

°C から室温まで徐冷した試料 (PMMA575-SC) 及び 190 °C から 0 °C へ急冷した試料を室温にて 365 日間 aging した試料 (PMMA575-QP4) である。この図は、熱履歴が動的粘弾性に及ぼす影響を端的に示している。PMMA575-SC の E' は PMMA575-QU の E' よりも低温側で高い。 E' が急激に低下し始める温度は PMMA575-SC の方が PMMA575-QU よりも高い。 E'' 曲線において PMMA575-SC は極小値を示すが、PMMA575-QU はそうではない。低温領域において、PMMA575-QP4 の E'' 及び $\tan \delta$ 曲線は PMMA575-SC のそれらの曲線よりも低く位置している、PMMA575-QP4 の E' 曲線は PMMA575-SC の E' 曲線よりも高く位置している。高温領域において、PMMA575-QP4 の E' 、 E'' 及び $\tan \delta$ の温度分散曲線は PMMA575-QU と一致している。図には示さないが、PMMA575-SC を室温で 365 日間 aging した試料の動的粘弾性は元の PMMA575-SC のそれらと測定した温度領域では一致した。この結果は、SC 試料には室温での aging の効果は動的粘弾性に影響しないことが示される。PMMA72 についても PMMA575 と同様の結果を得た。

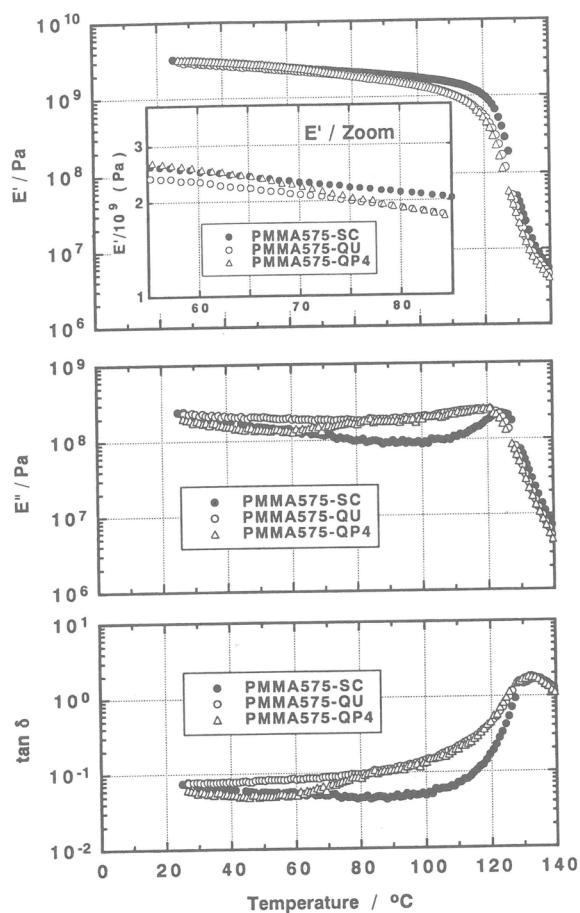


図 4: The temperature dispersion curves of E' , E'' , and $\tan \delta$ of PMMA575 with three typical thermal histories; PMMA575-SC, -QU, and -QP4 which was physically aged for one year after QU.

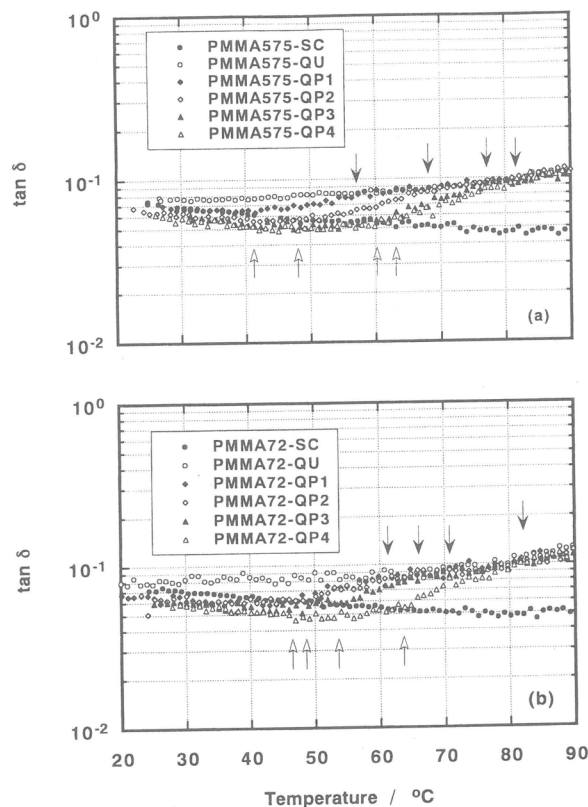


図 5: The temperature dispersion curves of $\tan \delta$ of PMMA-QP series with PMMA-SC and -QU. (a) PMMA575 and (b) PMMA72 series. T_L and T_H are pointed out by white and black arrows, respectively.

図 5 は図 4 を詳細に見ることができるように 20-90 °C の温度範囲で示した $\tan \delta$ 曲線の拡大図である。この図には他の aging 試料 (QP1-3) を加えている。PMMA575 (図 5a) を見ると、高温側で QP 試料の分散曲線は包絡線を形成し、それは QU 試料の曲線と一致していることが分かる。低温側では aging 時間が長くなると QP 試料の分散曲線が徐々に低下する、そしてその分散曲線は SC 試料の曲線よりも低い側に位置する。図の中央付近で高温側の包絡線と低温側の曲線を繋ぐ crossover 線は、aging 時間が長くなるとともに、高温側へ移動する。PMMA72 (図 5b) も PMMA575 と同様の結果を示している。低温側で QP 試料の分散曲線が徐々に低下することは PMMA72 の方が明らかである。

図 6 は PMMA575 及び PMMA72 の QA 試料の $\tan \delta$ 曲線である。この図には SC 及び QU 試料の $\tan \delta$ 曲線も載せている。両 PMMA とも、熱処理温度 (T_A) によって QA 試料は二つに分類される。一つは 80 °C で熱処理した試料 (QA1-QA3) であり、もう一つは 110 °C で熱処理した試料 (QA4, QA5) である。この両方で crossover 現象が現れる温度領域が異なる。その温度領域は QA1-QA3 試料の方が QA4 及び QA5 試料よりも低温側である。80 °C で熱処理した試料では、熱処理時間が長くなるとともに crossover 線は高温側へ移動する。これは PMMA575 及び PMMA72 の QA 試料にあてはまる。110 °C

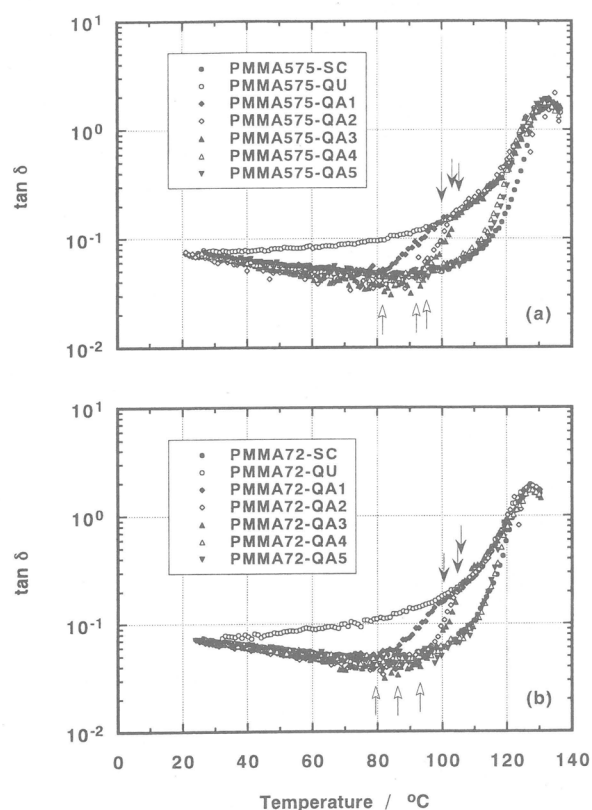


図 6: The temperature dispersion curves of $\tan \delta$ of PMMA-QA series with PMMA-SC and -QU. The arrows are marked on the curves of samples annealed at 80 °C. (a) PMMA575 and (b) PMMA72 series. T_L and T_H are pointed out by white and black arrows, respectively.

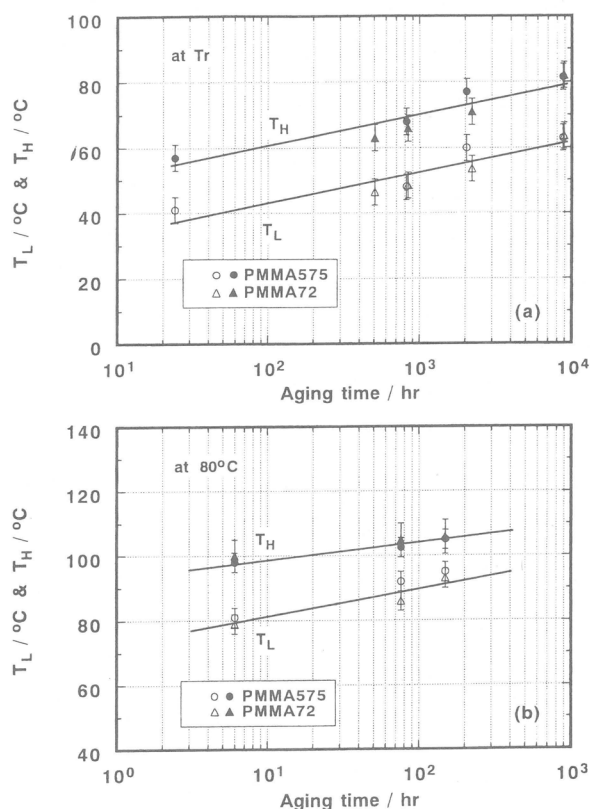


図 7: Semi-logarithmic plot of aging time vs. T_L and T_H . These were obtained from the results of physical aging at (a) T_r and (b) 80 °C for PMMA575 and PMMA72.

で熱処理した試料では、PMMA575 の QA 試料の crossover 線は熱処理時間が長くなるとともに高温側へ移動するが、PMMA72 の QA 試料では移動が見られない。QA 試料は低温側で包絡線を形成し、それは SC の曲線と一致している。さらに QA 試料は高温側で包絡線を形成し、それは QU の曲線と一致している。

我々はここで二つの特性温度を定義する。それは図 3 及び図 4 において、低温側で $\tan \delta$ 曲線が立ち上がる温度 (T_L) と、高温側で $\tan \delta$ 曲線が包絡線に入り込む温度 (T_H) である。 T_L と T_H は aging 時間が長くなると高くなる。運動可能なセグメントの長さが温度に関連していると仮定すると、 T_L 以下のセグメントのコンフォメーションはすでに緩和しており、 T_H 以上のセグメントは緩和していないと考えることができる。

図 7 は PMMA575 と PMMA72 の T_L と T_H を aging 時間に対してプロットしたものである。この図に見られるように、 T_L と T_H のデータ点は一つの直線で良く表すことができる。これらの特性時間に分子量依存性がないことが分かる。熱処理温度が高くなると、 T_L と T_H に及ぼす aging の影響が加速される。よく知られていることだが、粘弾性の変化の速度は熱処理温度に依存する、そしてその速度は熱処理温度が高くなると速い。

異なる熱処理温度での aging の結果を論じるに当たって、QA 試料の T_L は直接には使えない。それは T_L が冷却も含めた熱処理過程に依存するからであり、また PMMA の動的粘弾性関数の温度分散曲線の形が冷却過程によって変化するからである。他方、 T_H は冷却に関係がないので、 T_H はセグメントのコンフォメーションのサイズに関連する温度として使用することに有効であろう。 T_H 以上のセグメントは緩和していない。仮に試料が平衡状態になったならば、 T_H はもはや変化しないであろう。その T_H は SC 試料の $\tan \delta$ 曲線のピークを指す温度よりも幾分高いであろう。密度の項で記述するが、それは SC 過程では真の平衡状態に到達していないからである。QU 試料が室温 T_r と 80°C での aging によって平衡状態に到達する時間を図 7 から見積もる。PMMA72 において平衡状態に到達したときの T_H が 130°C であると仮定すると、aging によって平衡状態に到達する時間は T_r では 1.8×10^9 時間であり、80°C では 3.6×10^6 時間であると見積もることができる。80°C での変化速度が T_r でのそれよりも速い。

上述したように熱処理によって QU 試料の動的粘弾性関数の分散曲線は変化し、その変化は低温側に明確に現れた。熱処理の効果は熱処理時間が長くなると低温側から高温側へと広がって行く。しかしながら高温側の分散曲線は熱処理によって変化しなかった。低温側での分散曲線の変化の速度は、熱処理温度が高いほど速かった。この違いは試料内のセグメントの運動速度に原因がある。主鎖のセグメントの運動性は温度に支配され、温度が高くなるとその運動性は高まる。温度が高くなると運動できるセグメントの長さは長くなる。ここで我々は、ある温度で運動することのできる最長のセグメントをその温度での特性長と呼ぶ。ガラス転移以下の温度ではその特性長は主鎖の長さよりも短い。熱処理によって低温側から高温側へと広がって行く粘弾性関数の温度分散曲線の変化は、特性長のスケールが短いものから長いものへと発展しながら構造緩和していることに対応しているにちがいない。

3-3. 密度に及ぼす Aging の影響

PMMA72 試料の密度を表 2 に示す。室温で aging すると高密度化する。PMMA72-QP4 (1.1988) の密度は PMMA72-QU (1.1968) の密度よりも高く、さらにそれは PMMA72-SC (1.1985) の密度よりも高い。このことは、PMMA72-SC が平衡状態になってはいないことを示唆する。PMMA72-QP4 の温度分散曲線はこの試料がまだ平衡状態ではないことを示しているので (図 5), QP 試料はさらに aging されると高密度化すると考えられる。QP4 は QU を aging することで SC よりも高密度になったのであるから、それまでの aging 期間のある点で SC と同じ密度をもつ QP が存在するはずである。その QP 試料の温度分散曲線は QP1-4 のそれと似た曲線になるであろう。すなわち $\tan \delta$ の温度分散曲線に crossover 部分が現れる。このことは試料の動的粘弾性は試料の密度だけで一義的に決まるものではないことを示唆する。

80 °C で熱処理した PMMA72-QA1 (1.1993) と-QA2 (1.1994) の密度は非常に近い。110 °C で熱処理した PMMA72-QA4 (1.1990) と-QA5 (1.1990) の密度は一致している。これらの QA 試料の密度は PMMA72-SC (1.1985) の密度よりも高い。しかしながら PMMA72-QA4 と-QA5 の $\tan \delta$ の温度分散曲線は PMMA72-SC のそれにほとんど一致していた。このことは PMMA72-QA4 と-QA5 の方が PMMA72-SC よりも平衡状態に近いことを示唆する。

高分子ガラスは緩和とともに高密度化する。QA1-2 試料は QA4-5 試料よりも高密度である。前者は後者よりも緩和しているように見えるが、図 6 に示すように、そうではない。試料の熱膨張を考慮しなければならない。高分子ガラスの密度は温度が高くなるほど低下する。QA1-2 及び QA4-5 試料の密度が 80 °C 及び 110 °C での平衡値に近い値で固定されたとすると、本研究での密度測定の結果は理に適っている。すなわち、30 °C の密度の値だけで試料の緩和の程度を判定することができないことを、本結果は示している。

QU 試料が熱処理でその粘弾性や密度を変化させることは、試料のコンフォメーションが緩和していることに起因している。そこで、我々は QU 試料が熱処理の初期に高密度領域と低密度領域からなると仮定する。これらの領域は熱処理時間とともに次第に成長し、その成長はセグメントが短いものから長いものへとコンフォメーションを緩和していることに対応する。試料の低密度領域に急冷された記憶が保たれている。

文献

1. Struik LCE (1978) *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*; Elsevier: Amsterdam
2. Gomez-Ribelles JL, Diaz-Calleja R (1984) *Polym. Eng. Sci.*, 24: 1202.
3. Guerdoux L, Duckett RA, Froelich D (1984) *Polymer*, 25: 1392.
4. Struik LCE (1987) *Polymer*, 28: 57.
5. Diaz-Calleja R, Ribes-Greus A, Gomez-Ribelles JL (1989) *Polymer*, 30: 1433.
6. Venditti RA, Gillham JK (1992) *J. Appl. Polym. Sci.*, 45: 501.
7. Muzeau E, Vigier G, Vassoille R, Perez J (1995) *Polymer*, 36: 611.

8. Araki O, Zheng Q, Takahashi M, Takigawa T, Masuda T (1995) *Matr. Sci. Res. Int.*, 1: 144.
9. Faivre A, David L, Vassoille R, Vigier, Etienne S, Geissler E (1996) *Macromolecules*, 29: 8387.
10. Wang SF, Ogale AA (1989) *Polym. Eng. Sci.*, 29: 1273.
11. Goodwin AA, Hay JN (1990) *Polymer*, 31: 338.
12. Biddlestone F, Goodwin AA, Hay JN, Mouledous GAC (1991) *Polymer*, 32: 3119.
13. Beiner M, Garwe F, Schroter K, Donth E (1994) *Polymer*, 35: 4127.
14. Brennan AB, Feller III F (1995) *J. Rheol.*, 39: 453.
15. Brunacci A, Cowie JMG, Ferguson R, Gomez-Ribelles JL, Vidaurre-Garayo A (1996) *Macromolecules*, 29: 7976.

研究報告抄録目次

1. Evaluation of Dynamic Property of Polymer Latex Particles Interaction with Quartz Interface
by Evanescent Wave Dynamic Light Scattering.
松岡秀樹, 森川博文, 谷本智史, 窪田 啓, 内藤義春, 山岡仁史……………91
2. Characterization of Thin Polymer Films by X-ray Reflectometry with Synchrotron Radiation.
谷本智史, 遠藤 仁, 松岡秀樹, 山岡仁史……………91
3. Direct Estimation of Interaction Potential between Phospholipid Liposome Particle
and Glass Surface by Evanescent Wave Light Scattering Microscope Method.
谷本智史, 高橋克典, 松岡秀樹, 山岡仁史……………91
4. Surface Induced Parasitic Scattering in Bonse-Hart Double Crystal Diffractometers.
M. Agamalian, D.K. Christen, A.R. Drews, C.J. Glinka, 松岡秀樹, G.D.Wignall……………92
5. Structure of Thin Polymer Films and Polymer Assembly at Interface.
山岡仁史, 松岡秀樹, 籠 恵太郎, 遠藤 仁, J.Eckelt……………92
6. Micellization of Vinyl Ether Amphiphilic Block Copolymers by Small Angle Neutron Scattering.
中野 実, 松岡秀樹, 山岡仁史……………92
7. X-ray Reflectivity Study of Polymer Assembly at Air-Water Interface.
籠 恵太郎, 松岡秀樹, 遠藤 仁, J. Eckelt, 山岡仁史……………92
8. Monolayer X-ray Reflectometry at Air-Water Interface.
山岡仁史, 松岡秀樹, 籠 恵太郎, 遠藤 仁, J. Eckelt, 吉留竜仁……………93
9. Effects of Counterion Species on the Dynamics of Polystyrenesulfonate in
Aqueous Solution as Studied by Dynamic Light Scattering.
松岡秀樹, 小倉能人, 山岡仁史……………93
10. 水面単分子膜のナノ構造がそのまま測れる！
—気液界面 X 線反射率測定の原理と応用—
山岡仁史, 松岡秀樹……………93
11. Synthesis and Characterization of Polysilabutane Having Oligo (oxyethylene) phenyl Groups
on the Silicon Atom.
松本幸三, 島津宏宣, 山岡仁史……………93
12. Synthesis of Carbosilane Block Copolymers by Means of a Living Anionic Polymerization
of 1,1-Diethylsilacyclobutane.
松本幸三, 出口正樹, 中野 実, 山岡仁史……………94
13. Living Radical Polymerization Mediated by Transition Metals : Recent Advances
澤本光男, 上垣外正己……………94

14. $\text{NiBr}_2(\text{Pn-Bu}_3)_2$ -Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates
and Their Block or Random Copolymerization
植垣博子, 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男……………94
15. Living Random Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate
with a Ru(II) Complex and Synthesis of ABC-Type “Block-Random” Copolymers
小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男……………94
16. Silyl Enol Ethers: End-Capping Agents for Living Radical Polymerization
of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex
安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男……………95
17. Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization
of Methyl Methacrylate: Di-and Trifunctional Dichloroacetates for Synthesis of Multiarmed Polymers
上田二郎, 松山睦宏, 上垣外正己, 澤本光男……………95
18. Calixarene-Core Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living
Radical Polymerization of Methacrylates
上田二郎, 上垣外正己, 澤本光男……………95
19. In-Situ Direct Analysis of the Growing Species by ^{119}Sn NMR Spectroscopy : Living Cationic
Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with $\text{HCl}/\text{SnCl}_4/\text{nBu}_4\text{NCl}$
片山 弘, 上垣外正己, 澤本光男……………96
20. リビングラジカル重合：最近の展開
澤本光男, 上垣外正己……………96
21. 生長末端の変換と制御 ドーマント種への変換による重合反応制御
澤本光男……………96
22. リビングラジカル重合の新展開—金属錯体による精密制御重合—
澤本光男, 上垣外正己……………96
23. 分子量のそろった高分子—精密付加重合
澤本光男……………96
24. Local Chain Dynamics of Poly (oxyethylene) Studied by the Fluorescence Depolarization Method
堀中順一, 天野真輔, 船田 齊, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………97
25. Optical Characterization of a Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer Studied
by Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy
三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 遠藤博之, 蜂屋 聡……………97
26. Intramolecular Triplet Energy Transfer. 4. A Carbazole-Naphthalene System Having
a Flexible Alkyl Spacer Doped in Poly (methyl methacrylate) Matrices
久田研次, 土田 亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………97
27. Molecular Weight Dependence of Shear Viscosity of a Polymer Monolayer : Evidence for
the Lack of Chain Entanglement in the Two-Dimensional Plane
佐藤信浩, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………98
28. Preparation and Characterization of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based
on the Charge-Transfer Interaction in Organic Solvents
島崎 譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英……………98

29. Triplet Energy Migration among Energetically Disordered Chromophores in Polymer Matrixes. 2. Thermally Induced Supertrap Formation	久田研次, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 98
30. Structural Relaxation of Langmuir-Blodgett Films of Poly (vinyl octanal acetal) with Various Tacticities	間淵通昭, 河野謙司, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 98
31. Structural Relaxation of Ultrathin Polymer Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique: Characteristics of the 2-Dimensional System	間淵通昭, 河野謙司, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 高橋雅興, 升田利史郎…………… 99
32. カルバゾール-四臭化炭素系の光反応と光架橋材料への応用	和田善男, 遠藤正樹, 堀内靖丈, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 99
33. Preparation of the Nucleoside-Containing Nanolayered Film by the Layer-by-Layer Deposition Technique	島崎 譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 稲本良昭…………… 99
34. Preparation and Characterization of the Langmuir-Blodgett Films Made of Hairy-Rod Polyglutamates Bearing Various Chromophores in the Side Chain	間淵通昭, 小幡真稔, 伊藤紳三郎, 山本雅英…………… 99
35. Nano-Structure and Thermal Stability of the Polyglutamate Langmuir-Blodgett Films Probed by Interlayer Energy Transfer Method	間淵通昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 宮本武明……………100
36. 高分子固体における光化学過程の特性と制御	山本雅英, 久田研次, 大北英生, 伊藤紳三郎……………100
37. Neutron Scattering Study of Vermiculite-Poly (vinyl methyl ether) Mixtures	陣内浩司, M.V. Smalley, 橋本竹治, 小泉 智……………100
38. The influence of wettability on the morphology of blends of polysulfones and polyamides	林 正樹, Alexander Ribbe, 橋本竹治, Martin Weber, W. Heckmann……………101
39. Small-angle X-ray scattering and rheological studies on the ordering process of cylindrical microdomains in a polystyrene- <i>block</i> -polyisoprene copolymer	橋本竹治, 小川俊博, 坂本直紀, 一宮 慎, Jin Kon Kim, Chang Dae Han……………101
40. Intermittency of droplet growth in phase separation of off-critical polymer mixtures	武野宏之, 橋本竹治……………101
41. Two-Dimensional Microphase Separation of a Block Copolymer in a Langmuir-Blodgett Film	熊木治郎, 橋本竹治……………101
42. Ordering Dynamics of a Symmetric Polystyrene- <i>block</i> -polyisoprene. 1. Ordering Mechanism from the Disordered State	坂本直紀, 橋本竹治……………102
43. Nobel Crystallization Process in Dilute Ionic Colloids	吉田博史, 山中淳平, 古賀忠典, 伊勢典夫, 橋本竹治……………102
44. Neutron Scattering Study of Polymer Blends	橋本竹治, 長谷川博一……………102
45. Ordering Dynamics of a Symmetric Polystyrene- <i>block</i> -polyisoprene. 2. Real-Space Analysis on the Formation of Lamellar Microdomain	坂本直紀, 橋本竹治……………103

46. Phase-Separated Structure in Polymer Mixtures with a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester as One Component: Composition Dependence
中井明美, Wei Wang, 小笠原茂, 長谷川博一, 橋本竹治……………103
47. Morphological Characterization of Bicontinuous Phase-Separated Polymer Blends and One-Phase Microemulsions.
陣内浩司, 橋本竹治, Daniel Lee, Sow-Hsin Chen……………103
48. Formation of droplets with a very narrow size distribution in mixtures subjected to shear flow. 1. Shear rate dependence
橋本竹治, 松坂勝男, 藤岡清利……………103
49. 高分子のナノ構造制御の基礎
君島康太郎, 堤 聖晴, 橋本竹治……………103
50. 高分子ブロック共重合体の相転移
坂本直紀, 橋本竹治……………104
51. Measurements of Interfacial Curvatures of Bicontinuous Structure from Three-Dimensional Digital Images. 1.A Parallel Surface Method
西川幸宏, 陣内浩司, 古賀 毅, 橋本竹治, Stephen T. Hyde……………104
52. Experimental study of dynamics of topological defects in nematic polymer liquid crystals
Wei Wang, 塩飽敏雄, 橋本竹治……………104
53. Reentrant Solid-Liquid Transition in Ionic Colloidal Dispersions by Varying Particle Charge Density
山中淳平, 吉田博史, 古賀忠典, 伊勢典夫, 橋本竹治……………104
54. Self-Assembly in Mixtures of Poly (vinyl methyl ether) and Polystyrene-*block*-polyisoprene.
1. Formation of Nanocolloidal Spheres
飯塚憲央, Jeffrey Bodycomb, 長谷川博一, 橋本竹治……………105
55. The Effect of Added Polymers on n-Butylammonium Vermiculite Swelling
M.V. Smalley, 陣内浩司, 橋本竹治, 小泉 智……………105
56. 多成分高分子の構造形成: “高分子相形成 (Polymer Phasing)”
橋本竹治……………105
57. Rheological Response from Phase-Separated Domains as Studied by Shear Microscopy.
松坂勝雄, 古賀 毅, 橋本竹治……………106
58. 非相溶高分子混合系の共連続構造に対する新しい解析法
陣内浩司, 西川幸宏, 橋本竹治……………106
59. Ordering Dynamics of Cylindrical and Spherical Microdomains in Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene. 1. SAXS and TEM Observations for the Grain Formation
坂本直紀, 橋本竹治……………106
60. オスミウム染色法を開発した加藤嵩一氏の足跡
橋本竹治……………106
61. 高分子融液及び有機溶媒物理ゲルにおける1,3:2,4-cis-O-インサイド-ビス-O-(P-メチルベンジリンデン)-D-ソルビトールの高次構造形成
小林稔明, 竹中幹人, 橋本竹治……………106
62. Dynamic Structure Factor of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) in Θ Solvents
猿渡伸生, 吉崎武尚, 山川裕巳……………107

63. Second Virial Coefficient and Gyration-Radius Expansion Factor of Oligo- and Polystyrenes near the Θ Temperature. Solvent Dependence
山田宗紀, 吉崎武尚, 山川裕巳……………107
64. Role of Vibrational Softening in Fast Dynamics of an Amorphous Polyimide Far below T_g
J. Hansen, 金谷利治, 西田幸次, 梶 慶輔, 田中耕三, 山口 彰……………107
65. Microscopic Dynamic Aspects of the Free Radical Decay Acceleration in sub- T_g Region in Atactic Poly(propylene)
J. Bartos, M. Klimova, 金谷利治, 梶 慶輔……………108
66. Free Radical Decay and Local Chain Motion around the Glass-liquid Transition in trans-1,4-Polychloroprene As Studied by ESR and QENS Methods
J. Bartos, 金谷利治, 梶 慶輔……………108
67. Heterogeneity of Amorphous Polymers with Various Fragility Indices As Studied in Terms of non-Gaussian Parameter
金谷利治, 筑紫 格, 梶 慶輔……………108
68. Spatial Scale Concerning the Low-energy Excitation in Amorphous Polymers
筑紫 格, 金谷利治, 梶 慶輔……………108
69. Micro-and Mesoscopic Structure of Poly (vinyl alcohol) Gels Determined by Neutron and Light Scattering
金谷利治, 竹下宏樹, 西小路祐一, 大倉正寿, 西田幸次, 梶 慶輔……………108
70. 高分子のガラス転移
梶 慶輔……………108
71. ポリビニルアルコールゲルの階層構造
竹下宏樹, 金谷利治, 梶 慶輔, 西田幸次, 西小路祐一, 大倉正寿……………109
72. ガラス形成高分子の緩和過程と不均一性
金谷利治……………109
73. Orientational Effects in Low Energy Modes in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Fiber
金谷利治, R. Zorn, 筑紫 格, 村上昌三, 梶 慶輔, D. Richter……………109
74. Synthesis and Thermal Properties of Liquid Crystalline Side Chain Polymers with Pendant Cellobiose Residues
宝来 晃, 箕田雅彦, 宮本武明, 渡辺順次……………109
75. Thermotropic Liquid Crystalline Poly (vinyl ether)s with Pendant Cellobiose Residues: Synthesis and Mesophase Structure
宝来 晃, 宮本武明, 箕田雅彦, 渡辺順次……………109
76. Preparation and Thermal Properties of Thermoplastic Poly (vinyl alcohol) Complexes with Boronic Acids
西村 弘, 呑海信雄, 宮本武明……………110
77. Thermoreversible Hydrogel of Short-Chain *O*-(2,3-Dihydroxypropyl) cellulose/Borax Aqueous Solution. Microscopic versus Macroscopic Properties
井出伸弘, 佐藤貴哉, 宮本武明, 福田 猛……………110
78. Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization
福田 猛, 後藤 淳, 大野工司, 辻井敬亘……………110
79. Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization of *p*-tert-butoxystyrene. Kinetics and Applications
大野工司, M. Ejaz, 福田 猛, 宮本武明, 清水祐輔……………110

80. Synthesis of a Well-Defined Glycopolymer by Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization
大野工司, 辻井敬亘, 宮本武明, 福田 猛, 後藤光昭, 小林一清, 赤池敏宏……………111
81. Solubility and Micellization Behavior of C60 Fullerenes with Two Well-Defined Polymer Arms
岡村晴之, 井出伸弘, 箕田雅彦, 小松紘一, 福田 猛……………111
82. Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization
大野工司, 後藤 淳, 福田 猛, J. Xia, K. Matyjaszewski, 宮本武明……………111
83. Mechanism and Kinetics of Iodide-Mediated Polymerization of Styrene
後藤 淳, 大野工司, 福田 猛……………111
84. Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use
of the Langmuir-Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques
M. Ejaz, 山本真平, 大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛……………111
85. Synthesis of a Well-Defined Glycopolymer by Atom Transfer Radical Polymerization
大野工司, 辻井敬亘, 福田 猛……………112
86. Free Radical Polymerization of a Sugar Residue-Carrying Styryl Monomer with a Lipophilic
Alkoxyamine Initiator : Synthesis of Well-Defined Novel Glycolipid
大野工司, 福田 猛, 北野博巳……………112
87. Preparation of Polymer-Silicate Hybrid Materials Bearing Silanol Groups and the Apatite Formation
on/in the Hybrid Materials
山本修一, 宮本武明, 小久保正, 中村孝志……………112
88. Surface Modification of Ethylene-Vinylalcohol Copolymer for Inducing Its Apatite Forming Ability
大矢根綾子, 箕田雅彦, 宮本武明, 中西和樹,
金 鉉敏, 宮路史明, 小久保 正, 中村孝志……………112
89. The Influence of Intramolecular Hydrogen Bonds on Handedness in Ethylcellulose/CH₂Cl₂ Liquid Crystalline
Mesophases
近藤哲男, 宮本武明……………112
90. Isolation of Cuticle-Degrading *Bacillus cereus* NS 11 and Properties of the Enzyme Produced
by the Bacterium
高塚 正, 濱野米一, 松浦 明, 上甲恭平, 木村和臣, 宮本武明, 荒井基夫……………113
91. Progress in Structural Characterization of Functional Polysaccharides
梶原莞爾, 宮本武明……………113
92. Functionalization of Cellulose-based Polysaccharide
宮本武明, 辻井敬亘, 山本真平……………113
93. Application of High-Technology Fibers in Sports
梶原莞爾, 宮本武明……………113
94. Synthesis of New Type of Polymers by Living Radical Polymerization Technique
大野工司, 福田 猛……………113
95. Effects of Dicumyl Peroxide and Liquid NR on the Physical Properties of NR/Polystyrene Blends
Z. Manas, I. Abdullah, S. Ahmad, 梶谷信三……………113
96. Reinforcement of Acrylonitrile-butadiene Rubber by Silica Generated *in situ*
棚橋英明, 小山内伸輔, 重国光明, 村上公洋, 池田裕子, 梶谷信三……………114

97. High Ionic Conductivity of New Polymer Electrolytes Based on High Molecular Weight Polyether Comb Polymers
西本 惇, 渡辺正義, 池田裕子, 糴谷信三……………114
98. The Effect of Bis(3-triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on Silica Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber
A.S. Hashim, B. Azahari, 池田裕子, 糴谷信三……………114
99. Polymer Solid Electrolytes from Poly (oxyethylene) Derivatives
糴谷信三, 池田裕子……………114
100. Preparation of Copolymeric Gels Composed of Polydimethylsiloxane and polyethylene Oxide Network Chains and Their Specific Characteristics
糴谷信三, 津幡英樹, 浦山健治……………114
101. Phase Behavior of a Nematic Liquid Crystal in Polybutadiene Networks
浦山健治, 羅朝暉, 河村幸伸, 糴谷信三, ……………114
102. Extensive Stretch of Polysiloxane Network Chains with Random-and Super-coiled Conformations
浦山健治, 糴谷信三……………115
103. Structure and Mechanical Properties of Bimodal PDMS Networks in the Swollen State
河村幸伸, 浦山健治, 糴谷信三……………115
104. SAXS Study on Poly (dimethylsiloxane) Networks with Controlled Distributions of Chain Lengths between Crosslinks
浦山健治, 河村幸伸, 平田善毅, 糴谷信三……………115
105. 最も伸びるエラストマーは
浦山健治……………115
106. New Design of the Small-Angle X-ray Scattering Spectrometer Using Point Focus Optical System
村上昌三, 平田善毅, 村上 豪, 糴谷信三, 野々口雅弘, 谷口一雄……………115
107. 網目差密度に傾斜をつけたスチレン-ブタジエン共重合ゴム架橋体の作製とその力学特性
池田裕子, 葛西 裕, 村上昌三, 糴谷信三……………115
108. ポリエチレンナフタレートの延伸による構造形成
村上昌三……………116
109. 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……………116
110. High-resolution TEM of the Melt-crystallized Modification of Syndiotactic Polystyrene
登阪雅聡, 辻 正樹, L. Cartier, B. Lotz, 糴谷信三, 小川哲也, 磯田正二, 小林隆史……………116
111. High-resolution Transmission Electron Microscopy of Polymer Crystals
登阪雅聡, 辻 正樹, 糴谷信三……………116
112. A TEM Study on Natural Rubber Thin Films Crystallized under Molecular Orientation
清水敏喜, 辻 正樹, 糴谷信三……………116
113. Preferential Orientation of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Melt-Crystallized on the Friction-Transfer Layer of PTFE
Fernando-A. NOVILLO-L., 藤田雅弘, 辻 正樹, 糴谷信三……………116
114. In situ Crystallization of Bacteria Cellulose. III. Influences of Different Polymeric Additives on the Formation of Microfibrils as Revealed by Transmission Electron Microscopy
平井諒子, 辻 正樹, 山本裕之, 堀井文敏……………117

115. Helical Sense of Ribbon Assemblies and Splayed Microfibrils of Bacterial Cellulose
平井諒子, 辻 正樹, 堀井文敏……………117
116. Surface Characterization of Ion-Implanted Polyethylene
オレグ・N・トレチニコフ, 筏 義人……………117
117. Surface Modification of Polymers by Grafting
宇山良公, 加藤功一, 筏 義人……………117
118. ヒト硬膜によるプリオン病の予防対策としての人工硬膜の開発
筏 義人……………117
119. Surface Crosslinking of Polyethylene by Electron Beam Irradiation in Air
オレグ・N・トレチニコフ, 尾形 栄, 筏 義人……………118
120. Assessment of Heat and Storage Conditions on γ -Ray and Electron Beam Irradiated UHMWPE
by Electron Spin Resonance
中村健太, 尾形 栄, 筏 義人……………118
121. Properties and Morphology of Poly(L-lactide). II. Hydrolysis in Alkaline Solution
辻 秀人, 筏 義人……………118
122. Blends of Aliphatic Polyesters. III. Biodegradation of Solution-cast Blends
from Poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone)
辻 秀人, 水野 彰, 筏 義人……………118
123. Blends of Aliphatic Polyesters. II. Hydrolysis of Solution-cast Blends from Poly (L-lactide)
and Poly (ϵ -caprolactone) in Phosphate-buffered Solution
辻 秀人, 筏 義人……………118
124. Synthesis of Monomeric and Polymeric Conjugates Carrying a Thrombin Inhibitor through an Ester Bond
野口 浩, 岩田博夫, 筏 義人……………119
125. Entrapment of Islets into Reversible Disulfide Hydrogels
久野信治, 森川訓行, 岩田博夫, 筏 義人……………119
126. Gelatin Density Gradient for Isolation of Islets of Langerhans
鮫島 正, 山口健司, 岩田博夫, 森川訓行, 筏 義人……………119
127. Microencapsulation of Islets and Model Beads with a Thin Alginate- Ba^{2+} Gel Layer Using Centrifugation
朴 泳建, 岩田博夫, 筏 義人……………120
128. Clinical Application of New Bioabsorbable Artificial Dura Mater : A Preliminary Report
宮本 享, 山田圭介, 永田 泉, 筏 義人, 岩田博夫, 上野, 洪 流, 山本一夫, 橋本, 菊池晴彦……………120
129. Atomic Force Microscopic Analysis of a Porous Membrane with pH-Sensitive Molecular Valves
岩田博夫, 平田伊佐雄, 筏 義人……………120
130. Photolysis of a Fluorinated Polymer Film by Vacuum Ultraviolet Radiation
V. N. バシレット, 平田伊佐雄, 岩田博夫, 筏 義人……………120
131. A Novel Surgical Glue Composed of Gelatin and N-hydroxysuccinimide Activated Poly (L-glutamic acid):
Part 1. Synthesis of Activated Poly (L-glutamic acid) and its Gelation with Geltain
岩田博夫, 松田晶二郎, 三橋謙二, 伊藤栄二, 筏 義人……………120
132. A Model for Oxygen Transport in Microencapsulated Islets
岩田博夫, 朴 泳建, 筏 義人……………121

133. Importance of the Extracorporeal Circulation Rate in a Bioartificial Liver
岩田博夫, 朴 泳建, 筏 義人……………121
134. Histologic Findings in Polyacrylamide-Coated Polytetrafluoroethylene (PTFE) Arterial Grafts
in the Rat Abdominal Aorta
前田, 福井顯宏, 中村, 稲田, 玉井, 羽賀, 辰巳, 山本, 尾形 栄, 岩田博夫, 筏 義人……………121
135. Improvement of Adult Porcine Pancreatic Islet Isolation; Employment of an Innovative Enzyme Solution
Y. J. Gu, 井上一知, 宮本正章, W. X. Cui, 田中, 瀬戸山, 林, 今村, 岩田博夫, 筏 義人……………121
136. Tumor Accumulation of Poly (vinyl alcohol) of Different Sizes after Intravenous Injection
田畑泰彦, 村上義幸, 筏 義人……………122
137. Preparation of Rapidly Curable Hydrogels from Gelatin and Poly (carboxylic acid) and Their Adhesion to Skin
大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人……………122
138. Bone Regeneration by Basic Fibroblast Growth Factor Complexed with Biodegradable Hydrogels
田畑泰彦, 山田圭介, 宮本 享, 永田 泉, 菊池晴彦, 青山郁夫, 田村 誠, 筏 義人……………122
139. Comparison of Bone Regeneration in A Rabbit Skull Defect by Recombinant Human BMP-2 Incorporated
in Biodegradable Hydrogel and in Solution
洪 流, 田畑泰彦, 山本雅也, 宮本 享, 山田圭介, 橋本信夫, 筏 義人……………122
140. Complexation of Basic Fibroblast Growth Factor with Gelatin
モハメッド・ムニールジャマン, 田畑泰彦, 筏 義人……………123
141. Ectopic Bone Formation Induced by Biodegradable Hydrogels Incorporating Bone Morphogenetic Protein
山本雅也, 田畑泰彦, 筏 義人……………123
142. *In Vitro* Sorption and Desorption of Basic Fibroblast Growth Factor from Biodegradable Hydrogels
田畑泰彦, 永野篤弘, モハメッド・ムニールジャマン, 筏 義人……………123
143. Hemostatic Capability of Rapidly Curable Biological Glues from Gelatin, Poly (L-glutamic acid),
and Carbodiimide
大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人……………123
144. Growth Factor Release from Amylopectin Hydrogel Based on Copper Coordination
田畑泰彦, 松井康宏, 筏 義人……………124
145. Effect of Additives on Gelation and Tissue Adhesion of Gelatin-Poly (L-glutamic acid) Mixture
大谷友人, 田畑泰彦, 筏 義人……………124
146. Comparison of Release Profiles of Various Growth Factors from Biodegradable Hydrogels
田畑泰彦, 山本雅也, 筏 義人……………124
147. Protein Release from Gelatin Matrices
田畑泰彦, 筏 義人……………124
148. Selective Tumor Therapy Utilizing External Physical Stimuli
田畑泰彦, 筏 義人……………125
149. Biodegradable Hydrogels for Bone Regeneration through Growth Factor Release
田畑泰彦, 山本雅也, 筏 義人……………125
150. A new resorbable monofilament suture
富畑賢司, 鈴木昌和, 岡 高茂, 筏 義人……………125

151. Therapeutic Effects of 5-fluorouracil Microspheres on Peritoneal Carcinomatosis Induced by Colon 26 or B-16 Melanoma in Mice	萩原明郎, 板倉長平, 白州守雄, 山崎純也, 戸川 剛, 高橋俊夫, 村西昌三, 玄 丞然, 筏 義人……………125
152. Occlusive Effects of Lactic Acid-Glycolic Acid Copolymer Membrane on Gingival Fibroblasts <i>in Vitro</i>	久保恒二, 司 信行, 意気功一, 上原真由美, 下津明宏, 瀬戸泰弘, 玄 丞然, 筏 義人, 窪田隆夫, 末田 武……………126
153. Effects of Static Magnetic Field on Bone Formation of Rat Femurs	閻 啓昌, 富田直秀, 筏 義人……………126
154. Preface	筏 義人……………126
155. ティッシュエンジニアリング	筏 義人……………126
156. 生体吸収性材料	筏 義人……………126
157. 再生医工学の現状	筏 義人……………126
158. Application of Biomedical Engineering to Neurosurgery	筏 義人……………126
159. 人工臓器と再生医工学	筏 義人……………126
160. Tissue Engineering Research Trends at Kyoto University	筏 義人……………126
161. 組織工学の登場 —特集に寄せて—	筏 義人……………126
162. Dynamic Mechanical Behavior and Structures Stability of PMMA/ α -MSAN Blends	鄭 強, 荒木 修, 升田利史郎……………127
163. Characterization of the Phase-separation in PMMA/ α -MSAN Blends Using the Dynamic Viscoelastic Functions.	鄭 強, 荒木 修, 升田利史郎……………127
164. Observation of Deformation and Recovery of Poly (isobutylene) Droplet in a Poly (isobutylene)/Poly (dimethyl siloxane) Blend after Application of Step Shear Strain	山根秀樹, 高橋雅興, 林 利香, 岡本健三, 柏原久彦, 升田利史郎……………127

研究報告抄録

Evaluation of Dynamic Property of Polymer Latex Particles interacting with Quartz Interface by Evanescent Wave Dynamic Light Scattering.

松岡 秀樹、森川 博文、谷本 智史、
窪田 啓、内藤 義春、山岡 仁史
Colloid & Polym. Sci.
276(3), 349~355 (平成10年)

分散液中において、石英との界面近くに存在するラテックス粒子の拡散挙動をエバネッセント波動的光散乱(EVDLS)により調査した。EVDLSによると粒子の拡散係数を界面からの距離の関数として測定することができる。得られた見掛けの拡散係数は、界面近傍では小さく、界面から遠ざかるにつれ大きくなり、飽和値に達した。飽和値はバルク中における自由運動（ブラウン運動）に対して期待される値とほぼ等しかった。飽和値に達する距離は、粒子が界面からの相互作用を受ける限界距離とみなすことができるが、この距離は、分散液の添加塩濃度に依存した。このことは、粒子-界面相互作用は、流体力学的相互作用に加え、静電的相互作用も含まれることを意味する。この限界距離は、無添加塩系では、800nmであったが、 10^{-4} 、 10^{-3} Mの条件では約400nmに減少した。これより、400nmが流体力学的相互作用の及ぶ距離であり、これ以上におよび相互作用は、静電的なものであると言える。EVDLSは、このように界面系のダイナミクス研究に極めて有用な測定手法であり、「どこまでが『界面』で、どこからが『バルク』か？」という重要な問題に答えを与えてくれる。

Characterization of Thin Polymer Films by X-ray Reflectometry with Synchrotron Radiation

谷本 智史、遠藤 仁、松岡 秀樹、山岡 仁史
J.Synchrotron Radiation
5, 1304~1308 (平成10年)

ガラス基盤上に調製した高分子薄膜に対して、放射

光を光源としたX線反射率(XR)測定を行った。XRデータより、膜厚と表面および界面粗さを評価した。ポリ

メチルメタクリレート薄膜のXRプロファイルには、明瞭なKiessigフリンジが多数観察された。フリンジの位置より、膜厚を極めて高精度で決定できた。さらにモデルフィッティングを行うことにより、表面および界面粗さを見積もった。XR曲線のフーリエ変換は、膜厚をもとめる別法として用いられる。モデルフィッティングで得られた膜厚と、フーリエ変換により求められた膜厚はやや異なっていたが、これはフーリエ変換時の積分誤差と考えられる。放射光を光源とするXRは、高分子薄膜の構造解析に必須の極めて有効な手法である。

Direct Estimation of Interaction Potential between Phospholipid Liposome Particle and Glass Surface by Evanescent Wave Light Scattering Microscope Method.

谷本 智史、高橋 克典、松岡 秀樹、山岡 仁史
Coll. and Surface A
139, 321~328 (平成10年)

荷電したリポソーム粒子とガラス表面との相互作用ポテンシャル曲線を、エバネッセント波光散乱顕微法(EVLMS)により、直接評価した。EVLMSは、粒子と界面との距離をミリ秒オーダーで時間の関数として測定するもので、これによりポテンシャル曲線が導かれる。静電的反発力と、重力による引力の重ね合わせにより生じるポテンシャル極小が明瞭に観察された。電荷数の異なるリポソームを調製しEVLMS測定を行ったところ、電荷数の増加に伴い、極小の位置がガラス表面から遠ざかった。これは、静電的反発力の増加を意味する。EVLMSは、高分子粒子-界面間相互作用を直接、かつ定量的に評価できる極めて有力な手段である。

Surface Induced Parasitic Scattering in Bonse-Hart Double Crystal Diffractometers.

M. Agamalian, D.K. Christen, A.R. Drews, C.J. Glinka, 松岡 秀樹, G.D. Wignall

J. Appl. Cryst.

31(2), 235~240 (平成10年)

チャンネルカット結晶の多重反射を利用するボンゼ-ハート型二結晶回折計(DCD)のロッキングカーブは、動力学的回折理論と比べ、そのウイングの部分が大きく異なっている。この固有のバックグラウンドは、動力学的回折理論による計算値より何桁も大きい。この効果について、オークリッジ国立研究所の超小角中性子散乱装置(USANS)を用いてSi(111)の一回反射および三回反射のロッキングカーブを測定することにより調査した。これらのデータを解析し、さらにX線のボンゼ-ハートDCDのデータと比較することにより、多重反射のロッキングカーブは、結晶の表面で発生した寄生散乱を含むことが明かとなった。その強度は、結晶を深くエッチングすることにより減少させることができた。この技術を用いることにより、オークリッジのボンゼ-ハートDCDの信号/雑音比を 5×10^5 まであげることに成功した。

Structure of Thin Polymer Films and Polymer Assembly at Interface.

山岡 仁史、松岡 秀樹、
籠 恵太郎、遠藤 仁、J. Eckelt

Physica B

248, 280~283 (平成10年)

高分子薄膜と水面上の単分子膜の表面を研究する目的で、 $\theta-\theta$ 型回折計を改良することにより、水平型X線反射率計(XR)を新規に開発した。水面系測定のため、装置の試料位置には特別に設計したLBトラフを組み込んだ。スピコート法により調製したポリビニルアルコール薄膜の場合、多くの鋭く明瞭なキーシッヒフリンジ(最低34次)が観察された。このことは、この装置の極めて高い分解能を保証する。同様の測定を異なる高分子で調製した多重層膜にも行い、これらの膜の微細構造を決定した。リン脂質であるジステアロイルフォスファチジルコリン(DSPC)の水面単分子膜からのXR曲線を、異なる表面圧条件下で測定した。フリンジの位置は、表面圧増加とともに低角側に移動し、単分子膜の膜厚が増加する様子が確認できた。

Micellization of Vinyl Ether Amphiphilic Block Copolymers by Small Angle Neutron Scattering.

中野 実、松岡 秀樹、山岡 仁史、
A. Poppe, D. Richter

Physica B

241~243, 1038-1040 (平成10年)

リビングカチオン重合によりビニルエーテル系の両親媒性ジブロックコポリマーを合成した。ビニルエーテル化合物のモノマー比を変えることにより、親水鎖-疎水鎖組成の異なる高分子をいくつか調製した。小角中性子散乱(SANS)実験のためには、部分的に重水素化した試料を合成した。これらのコポリマーは、水中でコア-シェル型のミセルを形成した。種々のコポリマーの水溶液に対し、コントラスト変化法を適用して、SANS測定を行った。形成されるミセルのモルフォロジーはコポリマーの組成に応じて系統的に変化することが見い出された。

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

籠 恵太郎、松岡 秀樹、遠藤 仁、
J. Eckelt, 山岡 仁史

Supramolecular Science

5, 349~355 (平成10年).

両親媒性ジブロックコポリマーの水面単分子膜に対し、X線反射率(XR)測定を系統的に行った。XRデータより、層の厚み、および表面、界面粗さを表面圧の関数として評価した。測定に用いたXR装置は、我々が開発した実験室レベルで設置できる「気液界面X線反射率装置」である。試料位置にLBトラフを組み込んだため、水面に展開した単分子膜に対し、異なる表面圧条件下で「直接測定」が可能である。ポリ α -メチルスチレン-ポリデシル-4-ビニルピリジンの水面単分子膜の鏡面反射条件でのXR測定データにはKiessigフリンジが観察された。また、表面圧増加に伴い、単分子膜の膜厚は増加した。スチレン部およびピリジン部の重合度がともに50の試料に対し、37 mN/mの表面圧で測定を行ったところ、層厚はそれぞれ21および22 Åとなった。重合度50のスチレン鎖の伸びきり鎖長は126 Åと計算されることから、疎水鎖であるスチレンは層中にかなりコンパクトで密に充填されていると考えられる。

Monolayer X-ray Reflectometry at Air-Water Interface.

山岡 仁史、松岡 秀樹、籠 恵太郎、
遠藤 仁、J.Eckelt、吉留 竜仁

Chemical Physics Letters

295, 245~248 (平成10年)

気/液界面の反射率測定は、装置的限制のため、ずっと困難であった。我々は、LBトラフを組み込み気/水界面の測定を可能としたX線反射率(XR)装置を新規に開発することに成功した。この装置は、広いダイナミックレンジを有するため、表面圧を調整した水面単分子膜の構造解析が可能である。脂質分子であるジステアロイルフォスファチジルコリン(DSPC)とジパルミトイルフォスファチジルコリンの水面単分子膜からのXR曲線には明瞭なKiessigフリンジが観察された。DSPC単分子膜の膜圧は、表面圧が10から40mN/mへと増加して行くにつれ、25.5から27.1Åへと変化して行った。この装置によれば、水面単分子膜のXRによる系統的研究が可能である。

Effects of Counterion Species on the Dynamics of Polystyrenesulfonate in Aqueous Solution as Studied by Dynamic Light Scattering.

松岡 秀樹、小倉 能人、山岡仁史

J.Chem.Phys.

109, 6125~6132 (平成10年)

1978年にSchurrらが「遅いモード」を発見して以来、水溶液中における高分子イオンの拡散挙動、特に低イオン強度下での拡散挙動は、大変興味深い対象となり、かつ神秘的な問題ともなっている。溶液中の荷電粒子や高分子イオンの構造やダイナミクスの系統的研究の結果、これらの系に見られる興味深い現象には、今まで考慮されていない未知の因子が関与していることが明らかになりつつある。本研究では、ポリスチレンスルホン酸(PSS)の種々の塩に対し、その拡散挙動の添加塩濃度依存性を動的散乱(DLS)法により詳細且つ厳密に調査した。早い運動モードと遅いモードが同時に検出された。塩濃度増加に伴い、早いモードが支配的になり、その減衰速度は遅くなった。一方、遅いモードは塩濃度増加に伴い急激に減少し、高塩濃度条件ではほとんど無視できる程に減少した。PSSの各種の塩、すなわちLiPSS, NaPSS, CsPSSの速いモードを比較すると、その差は小さいものの、 $\text{LiPSS} \leq \text{NaPSS} < \text{CsPSS}$ 順となり、カウンターイオン種に依存した。この順番は、カウンターイオンそのものの拡散係数の

順番と同じである。酸型であるHPSSの速いモードは、他のものに比し、極端に速かった。この傾向は、ポリエチレンスルホン酸のH塩とNa塩に対しても確認された。遅いモードもやはりカウンターイオン種に依存することが確認され、カウンターイオンの動的な挙動が高分子イオン間の電氣的相互作用に重要な働きをしている可能性を示唆している。

水面単分子膜のナノ構造がそのまま測れる！

— 気液界面X線反射率測定の原理と応用 —

山岡仁史、松岡秀樹

表面

36(9), 18~30 (平成10年)

LBトラフを有し、液面や水面上の単分子膜のナノ構造解析が可能な、水平型X線反射率装置を本邦で始めて開発した。本稿では、反射率測定の原理と、開発した装置の構成および性能、そして、高分子薄膜系、複合薄膜、水面脂質単分子膜系、水面高分子単分子膜系、光応答性高分子単分子膜、脂質単分子膜-高分子複合体系への最新の応用例について概説した。

Synthesis and Characterization of Polysilabutane Having Oligo(oxyethylene)phenyl Groups on the Silicon Atom

松本幸三、島津宏宣、山岡仁史

J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.

36, 225~231 (平成10年)

ケイ素上にt-ブチルジメチルシリル基で保護されたモノ-、あるいはトリ-(オキシエチレン)フェニル基を持つシラシクロブタンのアニオン重合とその後の脱保護反応により新種の極性ポリシラブタンを合成した。モノマーは、1,1-ジクロロシラシクロブタンにシリル基で保護したモノ-、あるいはトリ-(オキシエチレン)フェニルグリニヤール反応剤を作用させることで合成した。アニオン重合は、THF中でブチルリチウムを開始剤として行った。t-ブチルジメチルシリル基の脱保護は、含水THF中でテトラブチルアンモニウムフルオリドを作用させて行った。得られた極性ポリシラブタンは、メタノールのような極性の溶媒に可溶であった。ポリマーの分子量分布は、MALDI-TOFマスペクトル測定により分析した。

松本幸三, 出口正樹, 中野実, 山岡仁史

J. Polym. Sci., Pt. A, Polym. Chem.
36, 2699~2706 (平成10年)

1,1-ジエチルシラシクロブタンとスチレン誘導体ならびにメタクリル酸誘導体とのブロック共重合反応を検討した。THF-ヘキサン中-48℃でフェニルリチウムを開始剤として調製された1,1-ジエチルシラシクロブタンのリビングポリマーにスチレンを添加するとポリ(1,1-ジエチルシラブタン)-*b*-ポリスチレンが得られた。同様に、1,1-ジエチルシラシクロブタンのリビングポリマーに4-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)スチレンを加えるとポリ(1,1-ジエチルシラブタン)-*b*-ポリ4-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)スチレンが得られた。

これに対して、ポリ(1,1-ジエチルシラブタン)-*b*-ポリメタクリル酸メチルは、1,1-ジエチルシラシクロブタンのリビングポリマーを1,1-ジフェニルエチレンで処理した後にメタクリル酸メチルを作用させることで合成できた。この方法は、ポリ(1,1-ジエチルシラブタン)-*b*-ポリメタクリル酸2-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)エチルの合成にも応用可能であることがわかった。

Living Radical Polymerization Mediated by Transition Metals: Recent Advances

澤本光男, 上垣外正己

ACS Symposium Series
685, 296~304 (平成10年)

この論文では、遷移金属錯体によるリビングラジカル重合における最近の展開、機構、いくつかの例について述べる。有機ハロゲン化合物(開始剤; R-X)と金属錯体(MX_n)を組み合わせると、60-100℃においてメタクリレート、アクリレート、スチレンのリビングラジカル重合が進行する。MX_nの例としては、RuCl₂(PPh₃)₃やNiBr₂(PnBu₃)₂などのRu(II)、Ni(II)、Fe(II)の錯体があげられる。この重合は、制御された分子量と非常に狭い分子量分布を持つポリマーを与えるということ以外にも、以下の点が特徴的である。

(a) 水やアルコールに対して耐性が高く、これら溶媒中でもリビング重合が可能である。(b) 重合停止後のポリマー末端にはハロゲンが定量的に導入されており、RuCl₂(PPh₃)₃を存在させるとその末端から再びリビング重合が開始可能である。(c) 開始剤と金属錯体の構造を設計することにより、種々のモノマー

に適用可能となる。この遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合の機構についても考察を加えた。

NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerization

植垣博子, 小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 6756~6761 (平成10年)

ビス(トリブチルホスフィン)ニッケルブロマイド[NiBr₂(Pn-Bu₃)₂]に、有機臭素化合物開始剤[R-Br: CCl₃Br, (CH₃)₂CBrCO₂C₂H₅, (CH₃)₂CBrCOPh]を組み合わせ、アルミニウムイソプロポキシド[Al(O*t*-Pr)₃]の存在下で、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸ブチル(*n*-BA)の重合を行うと、リビングラジカル重合が進行した。さらに、臭素でキャップしたドーマントポリマーのモデル化合物である"MMA"開始剤[(CH₃)₂C(CO₂CH₃)-CH₂(CH₃)CBrCO₂CH₃]は、非常に狭い分子量分布(Mw/Mn ~ 1.1)を持つリビングポリマーを与えた。同様なリビング重合は、Al(O*t*-Pr)₃が存在しなくても可能であった。NiBr₂(Pn-Bu₃)₂は熱的に安定で有機溶媒によく溶けるため、高温もしくは高濃度の錯体を用いて重合を行うことにより、速いリビング重合が可能となった。この特徴により、狭い分子量分布(Mw/Mn ~ 1.1)をもつ高分子量(Mn ~ 4 × 10⁵)のPMMAの合成が可能となった。NiBr₂(Pn-Bu₃)₂に基づく系は、MMAとMA或いはMAとBAのリビングランダム共重合およびリビングブロック共重合に適用可能であった。

Living Random Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate with a Ru(II) Complex and Synthesis of ABC-Type "Block-Random" Copolymers

小谷雄三, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 5582~5587 (平成10年)

ルテニウム錯体を用いたスチレンとメタクリル酸メチル(MMA)のリビングラジカル共重合により、新規ABCブロック共重合体を合成した。共重合体の三つの

セグメントは、スチレンとMMAの組成がお互いに異なる共重合体より構成されている。すなわち、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Ph})\text{Br}/\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ によりスチレンとMMAを3:1のモル比で共重合し、異なるスチレンの重合率で、2度MMAを逐次添加した。最終生成物は狭い分子量分布($M_w/M_n \sim 1.5$)を持ったリビング共重合体で、スチレンとMMAの組成が、開始から停止末端にわたって(3/1)-(1/1)-(1/4)の比となった。両端のセグメントはスチレン或いはMMAいずれかのユニットに富み、中心のセグメントは両方のユニットをほぼ等しく含んでいる。この新規共重合体は以下に基づくものである。この重合系では両モノマーが仕込み組成に関わらずほぼ等しい速さで消費されることから、事実上"アゼオトロピック"なランダム共重合体を与えると同時に、それがリビングもしくは長寿命であるため制御された分子量と狭い分子量分布を持つということである。

Silyl Enol Ethers: End-Capping Agents for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex

安藤 剛, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 6708~6711 (平成10年)

α -(トリメチルシロキシ)スチレンやp-メトキ-(トリメチルシロキシ)スチレンのようなシリルエノールエーテルは $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 錯体によるMMAのリビングラジカル重合における有効な停止剤として働き、ケトンでキャップされたポリマーを生成する。ポリマーの塩素末端は $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 錯体により活性化され、シリルエノールエーテルの二重結合に付加し、引き続いて Me_3SiCl が脱離する事により、この停止反応は進行する。ケトンでキャップされたポリマーの末端導入率はほぼ1であり、シリルエノールエーテルがポリマー末端に定量的に結合することを示している。

Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Di- and Trifunctional Dichloroacetates for Synthesis of Multibranched Polymers

上田二郎, 松山睦宏, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 557~562 (平成10年)

二官能および三官能性ジクロロ酢酸エステルを、対応する多官能性アルコールおよびフェノールより合成し、これらを、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ や $\text{Al}(\text{acac})_3$ (acac: アセチルアセトナート)のようなアルミニウム化合物の存在下、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ によるメタクリル酸メチルのリビングラジカル重合の多官能性開始剤として用いた。いずれの系でも重合は進行した。しかし、 $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いた系では、開始剤のエステル部位が $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ により一部エステル交換反応を起こし、一官能性開始剤となっていることがわかった。これに対し、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ を用いた新しい重合系では、このようなエステル交換反応が起こらず、多分岐リビングポリマーが得られた。 ^1H NMRによる解析の結果、これら二官能および三官能性エステルにより得られたポリマーは、二本および三本の長さのそろった腕を有していることがわかった。

Calixarene-Core Multifunctional Initiators for the Ruthenium-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates

上田二郎, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 6762~6768 (平成10年)

カリックス[n]アレンを核とし、ジクロロアセテート単位を持つ4, 6, 8官能性開始剤に、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を組み合わせるとメチルメタクリレート(MMA)のリビング重合が可能となり、それぞれ4, 6, 8本の長さのそろった鎖を持つ星型ポリマーが得られた。生成ポリマーは分子量が規制されており、分子量分布も狭かった。核と鎖の間のエステル結合を加水分解すると直鎖状ポリマーが得られ、それぞれの数平均分子量は星型ポリマーの約1/4, 1/6, 1/8であり、その数は開始剤の官能基度から予想されるものと一致した。さらにカリックス[8]アレン開始剤と $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ と $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ を用いることにより、MMAとn-ブチルメタクリレートブロックポリマーを鎖として持つ8本鎖の星型ポリマーも合成した。

In-Situ Direct Analysis of the Growing Species by ^{119}Sn NMR Spectroscopy: Living Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with $\text{HCl}/\text{SnCl}_4/n\text{Bu}_4\text{NCl}$

片山 弘, 上垣外正己, 澤本光男

Macromolecules

31, 4703~4709 (平成10年)

CH_2Cl_2 中、 -78°C 、 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ 存在下での SnCl_4 と HCl -IBVE付加体[1; $\text{CH}_3\text{CHCl}(\text{O}i\text{Bu})$]の相互作用及び反応を ^{119}Sn NMRにより解析した。この反応はイソブチルビニルエーテル(IBVE)のリビングカチオン重合のモデル反応である。1を SnCl_4 溶液に加えると、1/ SnCl_4 のモル比に従ってスズ原子が高磁場シフトした。このことは SnCl_4 と1の塩素原子との相互作用により、 SnCl_5^- が生成したことを示している。さらに1を添加すると、5配位のアニオンは6配位のアニオン SnCl_6^{2-} へと変化した。これらのスズ化合物は互いに速い平衡反応にあり、また、1から炭素カチオン[2; $\text{CH}_3\text{CH}^+(\text{O}i\text{Bu})$]が生成し、1と2が平衡反応にあることも ^{119}Sn NMRから支持される。 $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ や Ph_3CCl のような、より塩素原子を与える化合物は SnCl_4 を SnCl_5^- 、さらに SnCl_6^{2-} に定量的に変換することができる。従って、IBVEのリビングカチオン重合が進行する条件($1 < n\text{Bu}_4\text{NCl}/\text{SnCl}_4 < 2$)では、 SnCl_4 は全てより弱いルイス酸 SnCl_5^- に $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ により定量的に変換されている。従って、添加塩と SnCl_4 の相互作用により、このリビング系のカチオン種の抑制が達成されている。

リビングラジカル重合：最近の展開

澤本光男, 上垣外正己

日本化学繊維研究所講演集

55, 35~41 (平成10年)

「リビングラジカル重合」に関する研究は1990年代後半になって急速に活発化し、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。これらの系はいずれも共通して、ラジカル種を可逆的に共有結合種に変換し、ラジカル種の濃度を減少させることによりラジカル重合特有の二分子停止反応を抑制するという考え方に基づいている。本論文では、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おける最近の展開について述べる。この重合の開始剤系は有機ハロゲン化合物と金属錯体から成っており、両者を設計することにより種々のモノマー

に適用可能となる。金属錯体としては、ルテニウム、鉄、ニッケルなどの後周期遷移金属錯体に加え、7族のレニウムも有効であることが見出された。またこの重合系は、ブロックおよびランダム共重合体の合成にも有効であり、これを利用して、新しいタイプのABC型ブロックランダム共重合体の合成が可能となった。

生長末端の変換と制御

ドーマント種への変換による重合反応制御

澤本光男

高分子

47, 78~81 (平成10年)

それ自身では生長活性はないが、触媒などにより生長活性種を生成する化学種をドーマント種と呼ぶ。不安定な生長末端をドーマント種へと可逆的に変換すると、従来制御が困難であった種々の付加重合が精密に制御され、リビング重合が実現する。本稿では、この原理に基づく精密重合の例を概観し、ドーマント種への変換と重合制御との関係を議論する。

リビングラジカル重合の新展開

一金属錯体による精密制御重合一

澤本光男, 上垣外正己

高分子加工

47, 9~18 (平成10年)

本総説では、遷移金属錯体を用いたリビングラジカル重合の最近の展開について解説した。まずラジカル重合の精密制御の考え方を概説したのち、遷移金属錯体によりリビングラジカル重合の発見の経緯、開始剤系の設計、重合機構、およびポリマーの精密合成の現状について要約した。これらの重合に適用可能な、遷移金属錯体、開始剤、およびモノマーに関し、詳しい表が掲載されている。

分子量のそろった高分子—精密付加重合

澤本光男

化学と教育

46, 688~691 (平成10年)

現代は「高分子時代」ともいわれ、ポリスチレン、ポリエチレンなどの合成高分子は日常生活に不可欠な材料となっている。これらは、ビニルモノマーの付加重合により合成されるが、これまでの重合方法では分

子量のそろった高分子を合成することは容易ではなかった。しかし付加重合においても、副反応が起こらない「リビング重合」を用いると、厳密に制御された分子量と構造をもつ高分子を精密に合成することができる。ここでは、リビング重合の開発と精密付加重合による分子量のそろった高分子の合成について解説する。

Local Chain Dynamics of Poly(oxyethylene) Studied by the Fluorescence Depolarization Method

堀中順一, 天野真輔, 船田斉, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Macromolecules

31, 1197-1201 (平成 10 年)

主鎖中央にアントリル基を導入したポリ(オキシエチレン)(POE)鎖の局所運動を蛍光偏光解消法を用いて調べた。局所運動の緩和時間とその分子量依存性を評価した。POE の局所運動はサブナノ秒オーダーの緩和時間であった。緩和時間は分子量 4000 以下では分子量とともに増大し、分子量 4000 以上で一定の値をとった。局所運動の緩和時間と活性化エネルギーを他のスチレン系あるいはメタクリル系の高分子のそれらと比較すると、POE が高い局所運動性を有することが分かった。この高い運動性は POE の分子構造に由来する。

Optical Characterization of a Ferroelectric Liquid Crystalline Polymer Studied by Time-Resolved Optical Waveguide Spectroscopy

三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 遠藤博之, 蜂屋聡,

Thomas Fischer, Wolfgang Knoll

Macromolecules

31, 1565-1574 (平成 10 年)

側鎖型の高分子強誘電性液晶(PSiOFLC)の静的構造およびスイッチングダイナミクスを時間分解光導波路分光法(TROWS)により調べた。主鎖の光学テンソルへの影響は無視できるとし、PSiOFLC の誘電率テンソルを決定した。その結果、 S_A 相にある PSiOFLC 層は、一軸型の屈折率楕円体として

見なすことができ、主軸方向が基板平面に対して平行に配向したブックシェルフ構造をとることを明らかにした。また、 S_C^* 相にある PSiOFLC 層についても、高電場を印加したときには、一軸型の屈折率楕円体として見なすことができた。PSiOFLC の過渡的な光導波モード測定は、ミリ秒の時間分解で観測することができ、スイッチングの再配向過程においてスメクチック層構造は、ブックシェルフ構造からシェブロン構造へと変換し、再びブックシェルフ構造へと戻ることを見いだした。このスイッチングの応答時間は低分子液晶に比べ遅いが、これは高分子効果により粘性が高いためであると考えられる。つまり、スメクチック層面内にある高分子主鎖に結合したメソゲン基に対して高分子主鎖が鉤として働き、側鎖の運動を妨げているのである。

Intramolecular Triplet Energy Transfer. 4. A Carbazole-Naphthalene System Having a Flexible Alkyl Spacer Doped in Poly(methyl methacrylate) Matrices

久田研次, 土田亮, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Phys. Chem. B

102, 2640-2645 (平成 10 年)

二つの発色団カルバゾール(Cz)およびナフタレン(Np)を柔軟なアルキルスパーサーで結合した化合物 $Cz-(CH_2)_n-Np$ ($n = 4-12$) をポリ(メタクリル酸メチル)媒体にドーブし、りん光分光測定およびレーザーフラッシュフォトリシスによる観測を行った。ドナー-アクセプター間距離の分布を考慮した Dexter 機構を用いたモデルにしたがって実験結果を解釈した。このモデルによってすべての化合物について分子内三重項-三重項移動速度が求められ、実験結果との比較によって柔軟なスパーサーで連結された化合物の分子内三重項-三重項エネルギー移動は主に"through-space"機構によって支配されていることが示された。また三重項エネルギー移動速度の温度依存性についても研究を行った。

Molecular Weight Dependence of Shear Viscosity of a Polymer Monolayer: Evidence for the Lack of Chain Entanglement in the Two-Dimensional Plane

佐藤信浩, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Macromolecules

31, 2673–2675 (平成 10 年)

二次元平面における高分子鎖形態を明らかにするため、ポリ(ビニルオクタナールアセタール)の気水界面単分子膜の剪断粘性を測定し、その分子量依存性について検討した。Canal 型表面粘度計を用いて粘度測定を分子量が $10^4 \sim 10^6$ の範囲に対して行った結果、単分子膜の粘度は分子量の 1.3 乗に比例し、この分子量範囲では指数変化を示す臨界分子量は見られなかった。この結果は、高分子の絡み合いはほとんど存在せず、二次元平面内において高分子は分離する傾向にあることを示唆している。

Preparation and Characterization of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction in Organic Solvents

島崎譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Langmuir

14, 2768–2773 (平成 10 年)

電子ドナー基であるカルバゾー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それぞれ側鎖に持つ 2 種類の高分子を用いて、電荷移動(CT)相互作用を駆動力とした交互吸着膜を作製し、表面プラズモン測定および紫外可視吸収スペクトル測定により交互吸着膜の同定を行った。表面プラズモン測定により求めた膜厚と、吸収スペクトル測定により求めた CT 錯体の吸光度は、層数に比例して増加した。このことは、交互吸着膜が層状構造をとることを示している。また、電子アクセプターを持つ高分子が吸着すると、カルバゾール基による吸光度が減少した。このことは、隣接した層間で CT 錯体が形成することを示している。さらに、吸着膜の層状構造は、200 °C まで安定であることが分かった。

Triplet Energy Migration among Energetically Disordered Chromophores in Polymer Matrixes. 2. Thermally Induced Supertrap Formation

久田研次, 伊藤紳三郎, 山本雅英

J. Phys. Chem. B

102, 4075–4080 (平成 10 年)

メタクリル酸メチルとメタクリル酸 9-フェナントリルメチルとの共重合体フィルム中における三重項エネルギー伝達をりん光分光測定により検討した。三重項トラップサイトからのりん光スペクトルは、温度上昇とともに低エネルギー側に若干シフトした。三重項トラップサイトは相互作用の大きさにより様々なエネルギー準位をとるので、エネルギー伝達速度は複雑なものとなる。サイトエネルギーの分布を正規分布として扱った Bässler モデルに基づいて 15–100 K におけるりん光減衰を速度論的に解析したところ、媒体高分子の運動が大きくなるにつれてスーパートラップの濃度が急激に増大することが示唆された。

Structural Relaxation of Langmuir-Blodgett Films of Poly(vinyl octanal acetal) with Various Tacticities

間淵通昭, 河野謙司, 伊藤紳三郎, 山本雅英

Macromolecules

31, 6077–6082 (平成 10 年)

立体規則性の異なる三種のポリ(ビニルオクタナールアセタール) (PVO) を合成し、 ^1H NMR 測定により立体構造を同定した。その結果、*atactic*-PVO と *syndiotactic*-PVO は主鎖中における *cis*-アセタールと *trans*-アセタールの分率がほぼ同じであるのに対して、*isotactic*-PVO では異なることが明らかとなった。これらの高分子の Langmuir-Blodgett (LB) 膜を作製し、超薄膜構造の熱緩和をエネルギー移動法により検討した。主鎖の立体構造が類似の高分子からなる LB 膜では熱処理により混和する傾向にあり、高分子セグメントの拡散はバルク状態におけるガラス転移温度に依存した。これに対して、異なる立体構造を有する高分子では混合せずに相分離し、超薄膜中において三次元平衡形態をとることが示唆された。したがって、

高分子 LB 膜の熱緩和挙動は高分子の立体規則性の影響を強く受けると結論した。

Structural Relaxation of Ultrathin Polymer Films Prepared by the Langmuir-Blodgett Technique: Characteristics of the 2-Dimensional System

間淵通昭, 河野謙司, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
高橋雅興, 升田利史郎

Macromolecules

31, 6083-6088 (平成 10 年)

側鎖長の異なるポリ(ビニルアルカナルアセタール)を合成し、それらを用いて作製した Langmuir-Blodgett (LB) 膜の熱緩和挙動をエネルギー移動法を用いて調べた。LB 膜の層構造は、熱処理によって不可逆的に破壊された。そして、層構造が破壊される温度は、LB 膜を形成する高分子のガラス転移温度と密接に関係することが分かった。Förster 理論による計算から LB 膜中での高分子セグメントの拡散を評価した結果、拡散の見かけの活性化エネルギーは、粘弾性測定から求められた三次元系での値に比べて非常に小さくなった。高分子超薄膜中での高分子の緩和は、二次元に束縛された非平衡な高分子鎖のコンフォメーション変化と、ガラス転移温度以上での加熱下における高分子鎖の局所運動により起こると結論付けられた。

カルバゾール-四臭化炭素系の光反応と光架橋材料への応用

和田善男, 遠藤正樹, 堀内靖丈, 伊藤紳三郎, 山本雅英
日本印刷学会誌

35, 398-405 (平成 10 年)

N-エチルカルバゾール (EtCz) と四臭化炭素 (CTB) の光化学反応では、EtCz と CTB は多段階で反応し、トリフェニルメタン色素類似の EtCz 三量体色素を生成する。本研究ではこの反応の原理をポリ(メタクリル酸 2-(9-カルバゾリル)エチ

ル) (PCzEMA) と CTB から成るポリマー系に応用した。CTB をドーブした PCzEMA フィルムを照射すると 670 nm における吸光度が増加し、二つの Cz 基間で二量化が起こったことが分かった。CBr₂ で置換された Cz の反応中間体は安定であるため、二量化の速度は温度とともに上昇した。CTB/PCzEMA 系では三量体は形成されず、二量化反応のみによって PCzEMA フィルムの光架橋が進行した。また CTB/PCzEMA の感光性を CTB/ポリビニルカルバゾール、ポリケイ皮酸ビニルと比較した。

Preparation of the Nucleoside-Containing Nanolayered Film by the Layer-by-Layer Deposition Technique

島崎譲, 三ツ石方也, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 稲木良昭

Thin Solid Films

333, 5-8 (平成 10 年)

側鎖にそれぞれアデニン基とチミン基を持つ 2 種類の高分子を用いて交互吸着膜を作製し、紫外可視吸収スペクトル測定によりナノ層状構造が形成されていることを確認した。また、溶液の pH が交互吸着の進行を支配する因子の一つであることが分かった。さらに、in situ での表面プラズモン測定により、交互吸着が主に高分子間の疎水的相互作用により進行していることが分かった。

Preparation and Characterization of the Langmuir-Blodgett Films Made of Hairy-Rod Polyglutamates Bearing Various Chromophores in the Side Chain

間淵通昭, 小幡真稔, 伊藤紳三郎, 山本雅英,
Albert Schmidt, Wolfgang Knoll

Langmuir

14, 7260-7266 (平成 10 年)

数種類の N-carboxyanhydride を共重合することにより、発色団で標識されたポリグルタメートを作製し、発色団の種類と導入率の観点から、各ポリグルタメート単分子膜の性質および

LB 膜の構造を同定した。得られた高分子は気水界面で安定な単分子膜を形成し、固体基板上に累積できた。CD スペクトル測定の結果、LB 膜中でポリグルタメートは α -ヘリックス構造をとっていることが分かった。また、偏光 IR 測定から、LB 膜中でロッド状の主鎖は引き上げ方向に優先的に配向し、発色団はランダムに配向していることが分かった。発色団の導入率の増加により主鎖の配向の度合いは減少するものの、構造を保持した状態で 30–40 mol% の発色団を LB 膜中に導入することができた。発色団の導入率の低い LB 膜ではモノマー発光のみが観測された。導入率の高い試料ではエキシマー形成が見られたが、その挙動は発色団の種類に依存した。ナフタレンの導入率が高い試料からは明らかなエキシマー発光が観測されたが、発色団がカルバゾールのときは導入率が 35 mol% の試料においてもモノマー発光のみが観測された。このことは、カルバゾールで標識された LB 膜は、エキシマーのようなエネルギートラップを持たない効率のよいエネルギー伝達系であることを示している。

Nano-Structure and Thermal Stability of the Polyglutamate Langmuir-Blodgett Films Probed by Interlayer Energy Transfer Method

間淵通昭, 伊藤紳三郎, 山本雅英, 宮本武明,

Albert Schmidt, Wolfgang Knoll

Macromolecules

31, 8802–8808 (平成 10 年)

柔軟で長い側鎖を持ち α -ヘリックス構造をとるポリグルタメートを用いて、Langmuir-Blodgett 法により超薄膜を作製し、エネルギー移動法を用いてその構造を評価した。用いたポリグルタメートは、エネルギードナーであるフェナントレン、またはエネルギーアクセプターであるアントラセンで標識した。フェナントレン層とアントラセン層間のスペーサー層数が同じ場合でも、累積方法によりエネルギー移動効率が異なった。これは、 α -ヘリックス構造をとる剛直な主鎖が各層の中心に存在しないことに起因する。すなわち、Y 型で累積した場合、各層を構

成する剛直な主鎖は、ともに 2 分子層の中心付近に存在するためである。また、作製した超薄膜の層状構造は約 120 °C まですべて安定であり、120 °C 以上の温度で熱処理すると、各層の主鎖が混ざり合った状態に緩和することが分かった。

高分子固体における光化学過程の特性と制御

山本雅英, 久田研次, 大北英生, 伊藤紳三郎

日本化学繊維研究所講演集

55, 9–17 (平成 10 年)

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重要な基本過程である。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、光プロセスを支配する重要な因子であるトラップあるいは安定化の要素について述べた。高分子固体中における励起一重項および励起三重項エネルギー移動を比較すると、前者は長距離相互作用のためエキシマー形成部位が支配的因子となるが、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。光励起により放出された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し、媒体高分子の副転移により再結合が促進されることが分かった。一方、光励起により生成したホールの安定化をビニルカルバゾールとメタクリル酸メチルの共重合体を用いて検討したところ、高分子フィルム中において二量体カチオンを形成することを分光的に初めて捉えることができた。

Neutron Scattering Study of Vermiculite-Poly(vinyl methyl ether) Mixtures

陣内浩司, M. V. Smalley, 橋本竹治, 小泉智

Langmuir

12, 1199–1203 (平成 8 年)

n-butylammonium vermiculite、poly(vinylmethylether)、n-butylammonium chloride、重水の 4 成分からなる粘土-高分子-塩-水系を中性子散乱を用いて研究した。粘土の体積分率 (1%) と塩濃度 (0.1 M) は一定に保持し、高分子

の濃度 (v) を 0~4% まで変化させた。高分子の添加は 4% までは、タクトイド相とゲル相の間の相転移温度に何の影響も与えなかった。しかしながら、高分子の濃度が 0.1% でさえも、高分子無添加の場合と比較してゲル相での粘土の粘土板の配向の秩序は高くなっていた。ゲル相では、膨潤方向における格子定数は高分子の濃度の関数として 12 nm (高分子無添加) から 8 nm (高分子濃度 4%) まで指数関数的に減少した。タクトイド相においては、結晶領域における格子定数は高分子の添加の有無に関わらず 1.94 nm であり、温度の上昇に伴う粘土板の急激な収縮が起こる際の粘土板の間隔に高分子の添加が影響を与えないことが分かった。

The influence of wettability on the morphology of blends of polysulfones and polyamides

林正樹、Alexander Ribbe、橋本竹治、
Martin Weber、W. Heckmann
Polymer

39, 299-308 (平成 10 年)

この論文ではポリスルホンと完全非晶性ポリアミドからなる新規の耐熱性高分子混合系の構造観察について述べられている。ガラススライド上にキャストされた薄膜と塊状サンプルの相分離挙動を共焦点顕微鏡、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡のようなさまざまな顕微鏡法を用いて観察した。この系に次のような相溶化剤を少量加えることで相分離が抑制されることが分かった。(i) 化学的に修飾されたポリスルホン。これはすなわちポリスルホンとポリアミドの界面でポリアミドと共有結合を形成するように少量のカルボキシル基が導入されている。(ii) 第三成分であるフェノキシ。これは主にポリスルホンとポリアミドの界面に位置し、ポリスルホンとポリアミドの両方に引きつけられることによって相分離を凍結するものと考えられている。

Small-angle X-ray scattering and rheological studies on the ordering process of cylindrical microdomains in a polystyrene-block-polyisoprene copolymer

橋本竹治、小川俊博、坂本直紀、一宮慎、
Jin Kon Kim、Chang Dae Han
Polymer

39, 8-9, 1573-1581 (平成 10 年)

シリンダー状マイクロドメイン構造を有す低分子量ポリスチレン-ポリイソプレンジブロック共重合体 (SI ジブロック) の秩序構造形成過程を小角エックス線散乱 (SAXS) 法とレオロジー測定によって観察した。この SI ジブロックは(i)秩序状態でポリイソプレンをマトリックスとした六方充填シリンダー状マイクロドメイン構造を形成しており、

(ii)秩序-無秩序転移温度は 90℃ であった。無秩序状態からの秩序化過程を観察するため、試料を無秩序状態から秩序-無秩序転移温度より低温に急速に冷却 (クエンチ) し、その後の変化 (つまり、秩序化過程) を SAXS 測定と動的粘弾性測定により追跡した。その結果、試料を転移温度近傍の秩序領域にクエンチした際には、秩序化の速度が非常に遅いことが明らかになった。とくに、試料を転移温度より 10℃ 高温から 10℃ 低温にクエンチした際には、シリンダー状マイクロドメイン構造への秩序化が核生成・成長のメカニズムで進行し、平衡状態に至るまでに 6 時間 (動的粘弾性測定) から 8 時間 (SAXS 測定) もかかることが明らかになった。

Intermittency of droplet growth in phase separation of off-critical polymer mixtures

武野宏之、橋本竹治
J. Chem. Phys.

108, 3, 1225-1233 (平成 10 年)

時分割光散乱を用いて、ポリブタジエン (PB) /ポリイソブレン (PI) 混合系非臨界組成における相分離キネティックスをクエンチの深さ及び混合組成の関数として、調べた。その非臨界組成における相分離キネティックスは、臨界組成のそれよりもはるかに遅い。非臨界組成における散乱極大は臨界組成のそれよりも非常に幅広い。非臨界組成に対して、ドメインの成長は長時間領域で、同じべき乗則 ($q_m \sim r^\alpha$, $I_m \sim t^\beta$; $\alpha=0.25-0.33$, $\beta=0.75-1$) に従い、それら

は、クエンチの深さ及び混合組成に独立である。しかしながら、ドメインの成長はある条件の下、その長時間領域の前に非常に遅くなった (ドメイン成長の中断)。そのドメイン成長の中断が観測される領域では、スケーリング指数 α と β はクエンチの深さに依存する。クエンチが浅ければ浅いほど、 α と β の値は小さく、ドメイン成長の中断領域の時間は長い。これらの挙動は、異なるクエンチに対して、スケーリング指数が後期課程でほとんど同じ値を示し、Langer-Bar-on-Miller あるいは、Chou-Goldburg スケーリング則が満たされる臨界組成の挙動とは大いに異なる。相分離過程の後期課程における規格化構造因子はクエンチの深さに依存し、クエンチが深くなるにつれて、幅広くなることを見つけた。

Two-Dimensional Microphase Separation of a Block Copolymer in a Langmuir-Blodgett Film

熊木治郎、橋本竹治
J. Am. Chem. Soc.

120, 423-424 (平成 10 年)

ジブロック共重合体を用いて、ジブロック共重合体の

各々の成分の単分子層ドメインより成り立つ2次元に展開されたマイクロ相分離構造を作成することに初めて成功した。用いられたサンプルは poly(methyl methacrylate)-block-poly(octadecyl methacrylate) (PMMA-b-PODME) であり、PMMA-b-PODME のベンゼンの希薄溶液を LB 膜作成装置に展開・集積することにより、2次元に展開されたマイクロ相分離構造を作成を行った。作成されたドメイン構造を原子間力顕微鏡により測定した結果、ドメインサイズは強偏析下の高分子鎖の大きさよりも1オーダー大きいことがわかった。これは、高分子鎖が非常にドメインの界面に対して垂直方向に引き伸ばされていることによる。

Ordering Dynamics of a Symmetric Polystyrene-block-polyisoprene. 1. Ordering Mechanism from the Disordered State

坂本直紀、橋本竹治
Macromolecules

31, 10, 3292-3302 (平成10年)

ほぼ組成が対称なポリスチレン-ポリイソプレンブロックコポリマーの秩序構造形成過程におけるダイナミクスやメカニズムは秩序-無秩序転移温度である T_{ODT} より上の温度から T_{ODT} より下の温度へ試料をクエンチし、そのクエンチの深さを知るのに時分割小角 X 線散乱(SAXS)と透過型電子顕微鏡(TEM)を用いることによって研究されてきた。時分割小角 X 線散乱は浅いクエンチでの秩序構造形成過程は次のような核生成と成長によって進むことが解明された: (I) 試料をクエンチした後、熱による濃度揺らぎは、この実験の中では非常に短い時間で、最初の状態から非常に T_{ODT} に近い温度の無秩序状態に急速に緩和される; (II) 秩序構造形成過程は誘導期間としてこの無秩序状態でとどまる; (III)。この期間の後にラメラ構造が核生成と成長により形成される。この秩序化のメカニズムはこの実験の中では最も深いクエンチを除いて、どんなクエンチにおいても本質は同じである。アブラミ解析と TEM 観察から核生成は系内に均一に起こり、その結果生じるラメラから成るグレインはラメラ法線と垂直な方向よりもラメラ法線と平行な方向の方がずっと大きいという高度に異方的な形状であることが明らかになった。

Nobel Crystallization Process in Dilute Ionic Colloids

吉田博史、山中淳平、古賀忠典、伊勢典夫、橋本竹治
Langmuir

14, 3, 569-574 (平成10年)

静電的作用により安定化された希薄シリカコロイド分散系の秩序-無秩序共存構造の結晶化過程を共焦点レーザースキャン顕微鏡、超小角 X 線散乱法により調査した。流動場で構造を融解され均質な無秩序状態にある試料においては、はじめ核生成成長過程によって体心立方格子からなる

グレインが形成され、その後に結晶格子が収縮することにより、結果として穴の開いたチーズのような秩序-無秩序共存構造が形成された。以上より、長距離引力が作用するという解釈が提案された。

Neutron Scattering Study of Polymer Blends

橋本竹治、長谷川博一

Neutron News

9, 3, 32-34 (平成10年)

SANS-U: microstructural effects on the Ginzburg Number and the crossover behavior in d-PB/PS blends

重合度が等しいがマイクロ構造の異なる3つの d-PB を同一の PS と混合した系を用いることによって高分子混合系に対する Ginzburg 条件(平均場近似が成り立つ条件)を考察した。ただし、それらの3つの d-PB はマイクロ構造の違いにより、PS との混合の際の自由体積変化は異なる。これまでド・ジャンやビンダーらの理論的予測(Ginzburg 条件は重合度のみ依存しマイクロ構造には依存しないという予測)とは異なり Ginzburg 条件はマイクロ構造にも依存することを実証した。さらに、それぞれの理論が非圧縮性の仮定に基づいて計算されたことが問題であることを指摘し、混合の際の自由体積変化が Ginzburg 条件に影響を及ぼすことを指摘した。

SANS-J: SANS study of anomalous mixing behaviors in deuterated polystyrene/poly(vinyl methyl ether) mixtures near glass transition temperature

低波数領域の中性子散乱プロファイルに対する Ornstein-Zernike 近似より得られた $S^{-1}(0)$ について、異種分子間にガラス転移温度に大きな差の無い d-PB/h-PB や d-PB/h-PI 系においては $S^{-1}(0)$ vs T^1 のプロットは線形関係を示すことが分かっている。これに対し異種分子間のガラス転移温度に大きな差のある dPS/PVME 系においては、線形関係を示す温度領域(I)に加えて $S^{-1}(0)$ vs T^1 プロットが上に背異する、すなわち低波数領域の散乱強度が抑制される温度領域(II)が観察された。また、温度領域(I)では全測定波数領域での散乱プロファイルがド・ジャンの RPA 式でよくフィッティングされるのに対して、温度領域(II)では温度がガラス転移温度に接近するほど低波数領域の散乱強度の抑制の度合いが大きくなった。これは、動的非対称の効果によって異種高分子間に親和性の相互作用が働いた為と考えられる。さらに、高波数領域の散乱強度分布はド・ジャンの理論によく従っていることから、この親和性相互作用の距離は数ナノメートルにも及ぶことが分かった。

Ordering Dynamics of a Symmetric Polystyrene-*block*-polyisoprene. 2. Real-Space Analysis on the Formation of Lamellar Microdomain

坂本直紀、橋本竹治
Macromolecules

31, 12, 3815-3823 (平成 10 年)

我々は、ほぼ対称な組成をもつ SI ジブロック共重合体を、無秩序状態から秩序状態へ急速に変化させた時の秩序化の過程において、モルフォロジーがどのように成長するかを研究してきた。秩序化の過程は、主に透過型電子顕微鏡 (TEM) によって、時間と温度の関数として調べた。つまり、秩序化の途中のある特定の時間に試料を凍結し、秩序化過程の間に形成されるマイクロドメイン構造を観察した。また、凍結前後で試料の小角 X 線散乱測定を行い、構造が凍結前と凍結後で変化しないことを確かめた。TEM 観察によると、本研究におけるすべての温度で、ラメラマイクロドメインの秩序構造を持つグレインが、無秩序相のマトリックス中で成長し、無秩序相を消費して成長することがわかった。秩序相と無秩序相の共存は、この秩序化が核生成成長であることを示唆している。本研究におけるすべての段階、すべての温度において、無秩序相中で成長したラメラグレインの形は非常に異方的なものであり、ラメラの界面に平行な方向よりも、ラメラの法線に沿った方向の方が大きいことがわかった。さらに、秩序化の初期段階では、秩序構造を持つグレイン内に生じたラメラ構造には穴が開いているが、秩序化が進むと連続したラメラ構造になることがわかった。

Phase-Separated Structure in Polymer Mixtures with a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester as One Component: Composition Dependence

中井明美、Wei Wang、小笠原茂、長谷川博一、橋本竹治
Macromolecule

31, 16, 5391-5398 (平成 10 年)

サーモトロピック液晶共重合エステル(X-7G)と poly(ethylene terephthalate)(PET)から成る高分子混合物の相分離構造の組成依存性は、偏光顕微鏡を用いて調べられた。混合物は溶液から薄膜にキャストしたのち、270℃にてアニールした。すべての組成の混合物における最終的な構造は、マトリックス中に液晶のドロップレットが分散している構造だが、組成が変わると構造形成の過程に変化が見られた。X-7G の割合が大きい混合物では、ガラスの表面における X-7G 成分の dewetting が構造形成において重要な役割を果たしている。

Morphological Characterization of Bicontinuous Phase-Separated Polymer Blends and One-Phase Microemulsions.

陣内浩司、橋本竹治、Daniel Lee、Sow-Hsin Chen
Macromolecules

30, 1, 130-136 (平成 9 年)

ポリマーブレンドの相分離構造とマイクロエマルジョンの共連続構造の類似点を、光散乱・X 線散乱分布と random wave model (RWM)により計算された構造因子とを比較することによって議論した。RWM においては、Debye の相関関数を計算するために、Lee と Chen によって導入された三つのパラメータを持つ関数を、Berk の理論と Cahn の clipping scheme とともに用いた。実験結果と理論はよく一致した。散乱関数を fitting することによって求めた三つのパラメータはをもちいて、同じ大きさを持つ二相間界面のガウス曲率を評価した。また、RWM はポリマーブレンドとマイクロエマルジョンの共連続構造の三次元構築をすることも可能である。この二つの構造は長さのスケールにして約 250 倍違うが、モルフォロジーは非常に似ている。

Formation of droplets with a very narrow size distribution in mixtures subjected to shear flow. 1. Shear rate dependence

橋本竹治、松坂勝男、藤岡清利
Journal of Chemical Physics

108, 16, 6963-6972 (平成 10 年)

せん断流動下における Polystyrene(PS)と polybutadiene(PB)とそれらの共通溶媒の dioctylphthalate(DOP)からなる非臨界組成混合物の準希薄溶液の相分離構造は、せん断速度の関数として光散乱法を用いて調べられている。弱い流動領域における光散乱像は 13 次またはそれ以上の高次ピークを示し、これは半径の相対標準偏差が 0.03 程度の驚異的に均一なサイズを持ったドロップレットが形成していることを示している。流動方向に対して平行方向および垂直方向の平均的なドロップレットの半径はせん断速度の逆数に比例しているが、平均アスペクト比は弱い流動領域ではせん断速度によらず 2 である。平均粒径サイズで得られた結果は Taylor の単一ドロップレットの場合で予測される結果とよく一致するが、サイズの分布が極めて均一なことは、取るに足らないことではなく将来の理論にとって価値あるものとなるだろう。

高分子のナノ構造制御の基礎

君島康太郎、堤聖晴、橋本竹治
工業材料 6 月号

46, 6, 61-66 (平成 10 年)

高分子材料の特性はその高次構造と密接な関係がある。つまり、高分子の特性を制御するには高次構造の制御が重

要になる。ここでは高分子ブロック共重合体に注目し、その自己秩序化構造について概説し、それを人為的に操作することによる新しい集合構造（非平衡構造）の創成の可能性について述べる。

A-B ブロック共重合体は、A/B 分子間の斥力が大きい場合にマイクロ相分離構造を形成する。マイクロ相分離構造には、A/B ブロック鎖の組成により球・シリンダー・ラメラなどの構造があるほか、最近では両相が共連続相となった構造も報告されている。このマイクロ相分離構造の形態を決める因子は、ブロック共重合体の組成、A/B 分子間の相互作用パラメーター X_{AB} である。

したがって、ブロック共重合体の構造を制御するには、その組成または相互作用パラメーター X_{AB} （温度に依存）を制御すればよい。組成を制御して構造制御に成功した例としては、A-B ブロック共重合体に A ホモポリマーを混合して組成を制御し、共連続構造を形成させた例がある。また、PS/PI 系においてオゾンにより PI 相を選択的に分解し、Gyroid 構造のメジャー成分（PS 相）のみからなる高分子多孔体を形成させた例もある。これは自己秩序化構造の多様性（Gyroid 構造）に、人為（オゾン分解）をほどこすことにより PS の構造を制御して新規のナノ構造を創生したことを意味する。ほかにも、温度場や流動場によるマイクロドメイン構造の制御などについても研究されている。

高分子ブロック共重合体の相転移

坂本直紀、橋本竹治
月刊「高分子加工」別冊 8 月号
47, 26-32 (平成 10 年)

高分子ブロック共重合体の秩序—無秩序転移(ODT)、および秩序—秩序転移(OOT)に関する研究は、ここ数年で急速に進み、ODT において様々な物理量が不連続に変化すること、ODT が非常に狭い温度範囲で完了すること等重要な発見が次々となされた。その結果、ODT は非常にシャープな一次相転移であることが明らかになった。これまでは ODT における散乱強度などの物理量の変化は連続的であると考えられており、新たに得られた結果によって ODT についての概念が変わってしまったといっても過言ではない。こうした ODT 現象、つまり狭い温度範囲での劇的な構造変化、さらにそれに伴う力学的挙動の急激な変化は、学究的に重要な意味を持つだけでなく、工学的にも大変興味深い。また、ODT および OOT を利用することにより、マイクロ相分離構造の巨大な単一グレイン（単結晶）を生成することができれば、ナノメートルスケールのマイクロ相分離構造を積極的に利用した機能性材料を創製することが可能となると考えられる。

Measurements of Interfacial Curvatures of Bicontinuous Structure from Three-Dimensional Digital Images.1.A Parallel Surface Method

西川幸宏、陣内浩司、古賀毅、橋本竹治、Stephen T. Hyde
Langmuir
14, 5, 1242-1249 (平成 10 年)

area-average の平均曲率及びガウス曲率を測定する方法を開発し、共連続構造の界面の三次元画像に適用した。この方法は測定対象の界面と平行な界面を作成しその面積を対象界面からの距離の関数として測定するという過程を伴う。適用性、精度については既知のミニマルサーフェイス（例えばギロイド）を共連続構造のモデルとして用い、厳密に検討を行った。相分離共連続構造を有した実際の高分子混合系の界面の三次元画像に対し本方法を適用し、界面の曲率の特徴を評価した。

Experimental study of dynamics of topological defects in nematic polymer liquid crystals

Wei Wang、塩飽敏雄、橋本竹治
Journal of Chemical Physics
108, 4, 1618-1625 (平成 10 年)

この論文では、ネマチック液晶高分子におけるヒモ状欠陥の動力学、あるいは個々の欠陥ループの収縮、消滅の動力学を実験的に研究した。理論によって予測されるように、あるいはいくつかの低分子量の液晶での実験において見られるように、欠陥の線密度 ρ は、 $40 < t < 500$ s において、 $\rho(t) \sim t^{-1}$ として見積もられる。はじめに個々のループの複雑な形状が円形へと変化し、その結果、ループの長さは急速に減少する。次に、円形のループが連続的に収縮する。完全に消滅する前の円形ループの直径 $R(t)$ と時間 $t_0 - t$ (t_0 : 消滅時間) の関係は、 $R^2(t) = 2\Gamma(t_0 - t)$ ($t \leq t_0$) によって表される。この液晶ポリマーから求められる熱力学定数 Γ は、 $0.34 \sim 0.38 \mu\text{m}^2/\text{s}$ であり、低分子量の液晶から得られる値 ($200 \sim 300 \mu\text{m}^2/\text{s}$) に対し非常に小さい。これは低分子量の液晶に比べ、この液晶ポリマーの粘度が高いためである。

Reentrant Solid-Liquid Transition in Ionic Colloidal Dispersions by Varying Particle Charge Density

山中淳平、吉田博史、古賀忠典、伊勢典男、橋本竹治
Physical Review Letters
80, 26, 5806-5809 (平成 10 年)

静電的に安定化されたシリカコロイドや高分子ラテックスの分散系における固相-液相相転移に対して、粒子の表面電荷密度が及ぼす影響について調べた。シリカコロイド、高分子ラテックスどちらの系においても、電荷密度の増加と共に、液相-固相-液相と液相が「再現相」となるような転移を示した。これは、湯川ポテンシャルや再規格化された電荷密度を用いたモデルでは説明できない現象である。

Self-Assembly in Mixtures of Poly(vinyl methyl ether) and Polystyrene-block-polyisoprene. 1. Formation of Nanocolloidal Spheres

飯塚憲央、Jeffrey Bodycomb、長谷川博一、橋本竹治
Macromolecules

31, 21, 7256-7266 (平成 10 年)

ポリ(ビニルメチルエーテル)(PVME)とポリスチレンイソプレンプロック共重合体(SI)の混合物の相挙動と分子凝集について小角 X 線散乱(SAXS)、透過型電子顕微鏡(TEM)及び光散乱を用いて研究した。ブロック共重合体単体ではポリスチレンブロック鎖のマトリクス中にポリイソプレンプロック鎖からなる bcc (体心立方格子)球を形成する。トルエン溶液からキャストすると、0.3 以下の PVME 体積分率を持つブレンドはマイクロ相分離のみを引き起こし、その結果、PVME が混ざったポリスチレンブロック(PS)鎖(PS-corona)のマトリクス中にポリイソプレンプロック鎖(PI)の球状マイクロドメインが存在するという構造となった。一方、0.3 より大きな PVME 体積分率を有するブレンドの場合、マクロ相分離を引き起こし、ともにマイクロ相分離構造を持つ PVME-rich 領域と SI-rich 領域へと相分離した。さらに PS-corona と PVME 間のセグメント相互作用の変化によって誘起される熱可逆性の一相-二相転移がキャストフィルムにおいて観察された。この系は PI のナノコロイド球及び LCST 型相図を持つ PS-corona と PVME からなる二相系と考えることができよう。ナノコロイド球/PVME 系の曇点は PS ブロック鎖の PI 球への confinement によりホモポリスチレン/PVME 系のそれと比べると大きく下回っている。また、この系で観察された構造は水中のイオン化ラテックス粒子のコロイド分散液や水-油または油-水のマイクロエマルジョンに観察される構造と類似している。

The Effect of Added Polymers on n-Butylammonium Vermiculite Swelling

M. V. Smalley、陣内浩司、橋本竹治、小泉智
Clays and Clay Minerals

45, 5, 745-760 (平成 9 年)

粘土-ポリマー-塩-水の 4 成分系を中性子散乱によって調べた。粘土-塩-水の成分はそれぞれ n-ブチルアンモニウムパーミキュライト、塩化 n-ブチルアンモニウム、重水から成っており、系の中の粘土の体積分率は一定値 $r=0.01$ に保たれている。分子量の範囲が 10000 から 30000 の 3 種類のポリマー、ポリ(ビニルメチルエーテル)(PVME)、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(アクリル酸)(PAA)をポリマーの体積分率が $v=0.01$ の条件で調べた。PAA の添加により、塩濃度 c に関係なく粘土の膨潤は抑えられた。中性ポリマーを添加することによって、系のゲル相からタクトイド相への相転移温度 T_c が影響をうけることはない。その値は、 $c=0.1M$ のときは $14^{\circ}C$ のままであり、 $c=0.01M$ のときは $30^{\circ}C$ のままである。

$c=0.01M$ において中性ポリマーは粘土コロイドの膨潤軸に沿っての格子定数 d にもほとんど何の影響も及ぼさないが $c=0.1M$ では d の値はポリマーを加えたものの方が加えていないものよりもずっと小さい。

分子量 18000 の PVME に対して、 d と T_c を v の関数として $v=0$ から $v=0.04$ まで変化させて測定したところ、ポリマーを $v=0.04$ まで添加しても、 T_c には何の影響も及ぼさなかった。しかしながら、 v の値が 0.001 と十分に低い値でさえ、ゲル相中のパーミキュライト層はポリマーを加えていない系に比べて、より平行で、より規則的に並んでいた。ゲル相中では、 d の値は $v=0$ のときの 12nm という値から $v=0.04$ のときの 8nm という値まで v に対して指数関数的に減少した。 $T>14$ のタクトイド相では、結晶領域にある d の値は $v=0$ から $v=0.04$ まで 1.94nm のまま等しかった。このことは温度が上昇して、パーミキュライト層が収縮しているときには、ポリマーの添加によってパーミキュライト層間の間隔が影響を受けることはないということを示している。分子量 110000 の PVME を $v=0.01$ 添加したときには d または T_c のどちらにも目立った変化はみられなかった。

多成分高分子の構造形成：“高分子相形成 (Polymer Phasing)”

橋本竹治

繊維学会誌(繊維と工業)

54, 11, 379-380 (平成 10 年)

原子・分子は環境に応じて自然の摂理に従い、様々な集合構造を形成する。この集合構造を形成する過程の原理をよく理解した上で、この過程に何らかの人為を加えることにより、新しい原子・分子集合構造を構築し、新しい材料の創造へと展開できないであろうか。低分子から高分子へ、一成分高分子系から多成分高分子混合系や多成分ブロック・グラフト共重合体への展開は、過去に成された素晴らしい人為の一つであることは衆目の一致するところであろう。高分子の多成分系が非線形・非平衡過程で発現する集合構造は如何なる原理に支配され、様々な時空スケールでどのように発現するのであろうか、それらの構造を新しい物性・機能に繋げるにはどうすればよいのであろうか。高分子多成分系をモデルとして、これらの研究を推進することは意義深く“高分子相形成(Polymer Phasing)”という造語をキーワードとした研究が成立しないであろうか。高分子の時間・空間スケールは低分子系のそれらに比し、極めて長く、大きい。したがって高分子をモデルに選ぶことにより低分子では不可能な研究も可能になり、非線形・非平衡過程を克明に探究することも可能となろう。自然界における形態形成の過程や工業材料の成型・加工過程を考えると、問題としている系は外界とエネルギーの授受を行っている。すなわち系は開放系であるので、非線形・非平衡・開放系となる。この分野は、さらに未知な分野であり、開拓を要する分野であるが、魅力的で挑戦に値する分野でもあろう。幸い計算機科学の進歩、放射光・中性子を初めとした機器分析技術の支援もあるので、次世紀の科学・技術の大きな研究課題となり得よう。

Rheological Response from Phase-Separated Domains as Studied by Shear Microscopy.

松坂勝雄、古賀毅、橋本竹治
Physical Review Letters

80, 24, 5441-5444 (平成 10 年)

高分子ブレンド溶液におけるレオロジー性質と相分離構造の関係を流動顕微鏡装置を用いて調べ、せん断流動のもとで定常構造がどのように形成されるのか明らかにした。粘度とモルフォロジーの時間変化をせん断速度を段階的に上げた後に観察した。初期のドメインを破壊するには大きなひずみが必要であり、その時間は初期のドメインの緩和時間に関係あることがわかった。

非相溶高分子混合系の共連続構造に対する新しい解析法

陣内浩司、西川幸宏、橋本竹治
繊維学会誌 (繊維と工業)

54, 11, 382-386 (平成 10 年)

二種類以上の高分子混合系のスピノーダル分解過程 (SD) では三次元空間内で独立のネットワークを形成するような「共連続構造」をとることが知られているが、その微分幾何学的性質に注目した研究例はほとんどない。SD 後期過程では界面積の減少が相分離の駆動力であるため、界面の形態に関する情報は相分離のダイナミクスを論じるうえで非常に重要である。我々は三次元画像から界面の曲率を測定する二種の方法「平行曲面法」、「断面フィッティング法」を開発した。平行曲面法は簡便な方法であり、界面曲率の平均値を求めることができ、断面フィッティング法は界面曲率の分布を測定することができる。共焦点レーザー顕微鏡 (LSCM) を用いて得られた高分子二成分混合系の相分離構造の三次元画像をもとに、界面の曲率を初めて定量的に測定した。その結果、相分離構造は双曲面をしており、界面積をなるべく小さく保ちながら粗大化を起こしていることがわかった。このように LSCM による三次元実空間観察と上記の新しい測定法の組み合わせにより、界面曲率の測定に成功し、共連続構造の界面形態の特徴を初めて明らかにすることができた。

Ordering Dynamics of Cylindrical and Spherical Microdomains in Polystyrene-*block*-Polyisoprene-*block*-Polystyrene. 1. SAXS and TEM Observations for the Grain Formation

坂本直紀、橋本竹治
Macromolecules

31, 24, 8493-8502 (平成 10 年)

球状マイクロドメインは存在するがそれらの間には液体状の短距離秩序しか存在しない disordered sphere 相から、長距離秩序を持ったシリンダー状および球状マイクロドメイン

構造への秩序構造形成のダイナミクスを、非対称組成を持つポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体を用いて研究した。この秩序構造形成過程を時分割小角 X 線散乱 (SAXS) により in situ で追跡し、秩序構造形成途中で試料を凍結させることにより秩序構造形成途中のマイクロドメイン構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。SAXS 測定により、長距離秩序を持ったシリンダー状および球状マイクロドメイン構造が形成する前に誘導期間が存在することが明らかになった。シリンダー状および球状マイクロドメイン構造形成途中でとった TEM 写真を見ると、秩序構造を有するグレインと disordered sphere が共存しているのが観察された。誘導期間が存在することと合わせて秩序構造を有するグレインと disordered sphere が共存していることから、この秩序構造形成は核生成・成長で進行することがわかる。さらに、マトリックスである disordered sphere 中に形成される秩序構造を有するグレインの形状はマイクロドメイン構造に依存することが明らかになった。

オスミウム染色法を開発した加藤嵩一氏の足跡

橋本竹治
高分子 11 月号
47, 11, 850 (平成 10 年)

現在のブロック・グラフト共重合体の盛大な研究の流れの源にある系の秩序構造の電子顕微鏡による直接観察を可能にしたオスミウム染色法の功績を見逃すことはできない。

ブロック・グラフト共重合体の研究は 1960 年代に始まり、60 年代後半にいっせいに多くの研究成果が発表された。当初、その熱的、力学的性質が大いに研究され、そこから特異なモルフォロジーが推測された。しかし、これらのモルフォロジーに関する意味のある研究成果はオスミウム染色法が使われるようになって初めて得られるようになった。ブロック共重合体の美しい秩序構造の観察を可能にした加藤さんのオスミウム染色法がこの分野に果たした役割の大きさを改めて感じると共に、同分野の研究に携わる研究者として加藤さんに感謝し、心よりご冥福を祈りたい。

高分子融液及び有機溶媒物理ゲルにおける 1,3: 2,4-cis-O-インサイド-ビス-O-(p-メチルベンジリンデン)-D-ソルビトールの高次構造形成

小林稔明、竹中幹人、橋本竹治
高分子論文集

55, 10, 613-627 (平成 10 年)

1,3: 2,4-cis-O-インサイド-ビス-O-(p-メチルベンジリンデン)-D-ソルビトール (PDTS) は、広範囲の有機溶媒及び高分子融液をゲル化する性質を有することがわかった。これらの物理ゲルのゾルーゲル相転移温度 (T_g) は落球法、動的粘弾性 (DVE) 法、および小角 X 線散乱 (SAXS) 法によ

り測定することができた。次に PDTS ゲル形成に固有の繊維状結晶の微細構造を配向ゲルの X 線解析および MOPAC システム理論計算から求めた結果、単位格子が $a=b=31.5 \text{ \AA}$, $c=4.4 \text{ \AA}$, $\gamma=120^\circ$ の六方晶で、各格子点を分子双極子モーメントのベクトルを c -軸に平行で互いに反対にした水素結合をした 2 分子会合体の 4 組が占有していると推定された。特異的な繊維状結晶の形成は、六方晶を形成する際に形成される繊維軸方向の分子間のポリメリックな水素結合が、熱力学的に結晶成長速度を支配して、結晶成長速度に異方性を生じたためであろう。つづいて、メゾスコピックなゲル網目構造の解析のため、2.5%PDTS/ポリスチレン (PS) を選択して、ゲル化点の DVE 解析を行なった。その結果、メゾスコピックなゲル構造領域を次のように特徴づけた。ゲル網目はマスマフラクタル網目で三次元空間における $d_f=2.4$ であり、散乱法から得られる $d_f=2.3 \pm 0.2$ に一致した。また、DVE 法により PS/PDTS あるいはイソタクチックポリプロピレン (i-PP)/PDTS 系について、ゲルおよびゾル温度領域で互いに異なる DVE 関数のマスターカーブの作製ができ、ゲル部のマスターカーブは長時間でほとんど PDTS ゲル網目の DVE 挙動を示した。1.0, 1.25, および 2.5% の PDTS が形成する PDTS 網目の強度は各々、 3.5×10^4 , 4.3×10^5 , $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 程度である。

Dynamic Structure Factor of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) in Θ Solvents

猿渡伸生, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

31, 4218~4222 (平成 10 年)

重量平均分子量 M_w が 6.40×10^6 および 8.04×10^6 の 2 つのアタクチックポリスチレン試料ならびに M_w が 4.82×10^6 および 1.31×10^7 の 2 つのアタクチックポリメタクリル酸メチル試料について、それぞれの Θ 溶媒であるシクロヘキサン中 34.5°C とアセトニトリル中 44.0°C において動的光散乱 (DLS) 測定を行い、動的構造因子の一次キュムラント $\Omega(k)$ を散乱ベクトルの大きさ k の関数として決定した。また、これらの試料の還元流体力学的半径 ρ^{-1} を評価するために、DLS 測定によって並進拡散係数を、静的光散乱測定によって平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を決定した。その結果、 $\eta_0 \Omega(k) / k_B T k^3$ 対 $\langle S^2 \rangle^{1/2} k$ のプロットは、 $\Omega(k) \propto k^3$ となる k^3 -領域において、高分子の種類に依存することがわかった。ここで、 η_0 は溶媒粘度、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。このことは、同プロットが普遍的プロットであるとするガウス鎖理論予測は成立せず、『高分子鎖の固さと局所形態に依存する』というラセンみみず (HW) 高分子鎖モデルによる理論予測が妥当であることを意味する。ただし、HW 理論も個々の高分子に対する実験値を定量的に説明することはできない。

Second Virial Coefficient and Gyration-Radius Expansion Factor of Oligo- and Polystyrenes near the Θ Temperature. Solvent Dependence

山田宗紀, 吉崎武尚, 山川裕巳

Macromolecules

31, 7728~7735 (平成 10 年)

重量平均分子量 M_w が 4.74×10^2 (4 量体) から 7.72×10^6 の範囲のアタクチックポリスチレン (a-PS) について、酢酸メチル中 Θ 点 (41.5°C) 近傍における第 2 ビリアル係数 A_2 を決定した。 $M_w = 7.72 \times 10^6$ の試料については、同じ溶媒条件において、回転半径膨張因子 α_S を決定した。 M_w が小さい領域において A_2 は M_w に大きく依存すること、その依存の仕方は以前に報告した a-PS のシクロヘキサン中における結果とは異なることがわかった。 A_2 の M_w 依存性は鎖の末端効果を考慮した山川理論によって定量的に説明できること、また 2 つの溶媒中での挙動の違いは鎖の末端効果の違いによって生じていることを示した。解析の結果より、鎖の末端ビーズに関する有効過剰二体クラスター積分 β_1 と β_2 、および鎖中のビーズ間二体クラスター積分 β の還元温度 $\tau \equiv 1 - \Theta/T$ (T は絶対温度) に対する関数形を決定した。 Θ 点以上における β は τ の一次関数となったのに対し、 β_1 , β_2 、および Θ 点以下における β は τ の二次関数となった。得られた β の関数形を用いて排除体積パラメータ z と修正排除体積パラメータ $\tilde{z}$ を計算し、 A_2 から鎖の末端効果を除いた部分 $A_2^{(HW)}$ と $M_w^{1/2}$ との積を z に対してプロットすると、 Θ 点以下において、今回の酢酸メチル中における結果は以前のシクロヘキサン中における結果と共に一本の曲線を形成した。これは、 Θ 点以下において、溶媒条件の違いに依らず $A_2^{(HW)}$ に対する二定数理論が成立することを意味する。なお、このことは、 Θ 点以上で $A_2^{(HW)}$ が鎖の固さと局所形態および溶媒条件に大きく依存することと対照的である。また、 α_S 対 $\tilde{z}$ のプロットにおいて、今回の結果はシクロヘキサン中における結果と共に一本の曲線を形成した。これは、 Θ 点以上の場合だけでなく Θ 点以下においても、溶媒条件に依らず α_S に対する準二定数理論が成立することを意味する。

Role of Vibrational Softening in Fast Dynamics of an Amorphous Polyimide Far below T_g

J. Hansen, 金谷利治, 西田幸次,

梶 慶輔, 田中耕三, 山口 彰

J. Chem. Phys.

108, 6492-6497 (平成 10 年)

エンジニアリングプラスチックの一つであるポリイミド (商品名: AURUM) について、非晶高分子において普遍的に観測される速い過程を準弾性中性子散乱法

により調べた。その結果、ガラス転移 ($T_g=250^\circ\text{C}$) よりも非常に低い約 200 K 付近の温度から速い過程が出現することが明らかになった。この速い過程の起源を明らかにするため、ローレンツ関数を用いた解析と Vibration-Relaxation モデルを用いた解析を行なった結果、速い過程に出現に対して振動運動の寄与が非常に顕著であることが明かとなった。また、速い過程の出現温度は力学測定で観測される β -温度によく対応し、速い過程と β 緩和の相関が示唆された。

Microscopic Dynamic Aspects of the Free Radical Decay Acceleration in sub- T_g Region in Atactic Poly(propylene)

J. Bartos, M. Klimova,
金谷利治、梶 慶輔
Polymer
39, 1107-1112 (平成10年)

γ 線照射により生成させたフリーラジカルの減衰を ESR 法を用いて調べ、アタクチックポリプロピレンの微視的な運動性を調べた。その結果、フリーラジカルの減衰がガラス転移温度よりも約 60 K 低い温度から加速されるのが観測された。この温度はいわゆる Vogel-Fulcher 温度に非常に近く、準弾性中性子散乱で観測される速い過程の出現温度にもよく対応している。これらの事実より、速い過程がガラス転移の前駆現象であることが強く示唆された。

Free Radical Decay and Local Chain Motion around the Glass-liquid Transition in trans-1,4-Polychloroprene As Studied by ESR and QENS Methods

J. Batros, 金谷利治、梶慶輔
Acta Polym.
49, 715-719 (平成10年)

ポリクロロプレンの微視的ダイナミクスを ESR 法によるフリーラジカルの減衰速度と準弾性中性子散乱法により調べた。フリーラジカルの減衰は 2 つの温度で顕著な加速を示した。一つはガラス転移より約 50 K 低い Vogel-Fulcher 温度であり、もう一つはガラス転移温度であった。一方、準弾性中性子散乱では、前者の温度において速い過程が出現するのが観測され、ガラス転移温度においては高分子のコンフォメーション変化に対応すると考えられる運動が始まるのが観測された。

Heterogeneity of Amorphous Polymers with Various Fragility Indices As Studied in Terms of non-Gaussian Parameter

金谷利治、筑紫格、梶 慶輔、
B. Gabys, S. M. Bennington
J. Non-cryst. Solids

235/237, 212-218 (平成10年)

最近の精力的なガラス転移の研究により、ガラス転移現象がなぜ起こるのかを理解する鍵は「動的不均一性」であることが信じられるようになってきた。本論文では、中性子弾性散乱強度の散乱ベクトル依存性より求まるノンガウシアンパラメーターよりガラス転移近傍における非晶高分子の動的不均一性を評価した。その結果、ガラス状態においてはフラジイルな高分子ほど動的不均一性は小さく、よりストロングなものほど不均一であることが明かとなった。

Spatial Scale Concerning the Low-energy Excitation in Amorphous Polymers

筑紫格、金谷利治、梶 慶輔
J. Non-cryst. Solids
235/237, 250-2253 (平成10年)

ガラス状高分子に限らずあらゆるガラス物質において数 meV のエネルギー領域にボソンピークと呼ばれる低エネルギー励起が観測される。多くの研究にもかかわらず、いまだにその実態は明かでない。本論文では、ボソンピークの起源を明らかにするため、ボソンピークが関与する空間スケールをソフトポテンシャルモデルを基に評価した。その結果、ポリスチレン、PMMA、ポリエチレンにおいてボソンピークの空間スケールは、0.4, 0.6, 0.8 nm と求まり、ボソンピークが局在振動であることが明となった。

Micro- and Mesoscopic Structure of Poly(vinyl alcohol) Gels Determined by Neutron and Light Scattering

金谷利治、竹下宏樹、西小路祐一、大倉正寿、西田幸次、梶 慶輔
Supramolecular Science
5, 215-221 (平成10年)

ジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で生成するポリビニルアルコール (PVA) ゲルの構造を中性子散乱法と光散乱、超小角中性子散乱法を用いて調べた。その結果、この系の架橋点が微結晶であることが示され、またゲルの白濁の原因がスピノーダル分解により生成されるマイクロ相分離構造が 3 次元網目形成によるゲル化により固定されるためであることが明かとなった。すなわち、ゲルが白濁するか透明になるかは、相分離の速度とゲル化の速度の兼ね合いによることが示された。

高分子のガラス転移

梶 慶輔
ゴム協会誌
71, 125-128 (平成10年)

最近の高分子のガラス転移に関する研究の進展につ

いて解説した。まず、ガラス転移現象を概説した後、Angell プロットとフラジリティ、高分子のガラス転移 (α 緩和) と他の緩和モードとの関連、およびモード結合理論について述べた。

ポリビニルアルコールゲルの階層構造

竹下宏樹、金谷利治、梶慶輔、
西田幸次、西小路祐一、大倉正寿
高分子論文集

55, 595-602 (平成10年)

我々のグループで行なってきたジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で生成するポリビニルアルコール (PVA) ゲルについての散乱法による構造研究をまとめ、総合論文とした。非常に広い空間スケールに広がる PVA ゲルの階層構造を明らかにするため広角中性子散乱 (WANS)、小角中性子散乱 (SANS)、超小角中性子散乱 (USANS) および光散乱 (LS) を組み合わせて用いることにより散乱ベクトルの値で $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ という広い範囲をカバーした。その結果、WANS よりこのゲルの架橋点は微結晶であること明かとなり、SANS の結果より微結晶の表面状態や微結晶の分布状態が評価された。また、SANS プロフィールの小角側の立ち上がりはゲル網目よりもさらに大きな構造の存在を示唆した。この原因については、光散乱測定よりゲル化の初期に起こるにスピノーダル分解型の液-液相分離であることが示され、その最終的な構造は USANS の測定により明らかにされた。

ガラス形成高分子の緩和過程と不均一性

金谷利治
高分子

47, 302-305 (平成10年)

非晶高分子のガラス転移近傍で見られる緩和過程を概観し、その異常性が不均一性で説明できることを示した。この不均一性は Angell により導入されたフラジリティという量やガラス状態での非ガウスパラメーターと相関しており、低温におけるガラス状態でのダイナミックスと強く関連していることを論じた。

Orientational Effects in Low Energy Modes in Amorphous Poly(ethylene terephthalate) Fiber

金谷利治、R. Zorn、筑紫格、
村上昌三、梶慶輔、D. Richter
J. Chem. Phys.

109, 10456-10463 (平成10年)

ガラス状高分子で普遍的に観測される速い過程の起源を明らかにするため配向アモルファスポリエチレンテレフタレート (PET) について、配向軸と散乱ベクトル Q が平行と垂直の両方の配置について準弾性中性子散乱測定を行なった。得られた結果は VR モデルにより解

析された。散乱ベクトルが配向軸に垂直な場合には、平行な場合に比べ、速い過程は約 50 K ほど低温から出現した。このことより速い過程が主鎖に垂直な固有関数を持つ運動 (例えば振れ振動運動) に関連していることが直接示された。また、VR モデルの解析結果より、速い過程においては減衰振動的運動の寄与が大きい、構造緩和につながるような緩和運動の寄与も無視できないことが明かとなった。

Synthesis and Thermal Properties of Liquid Crystalline Side Chain Polymers with Pendant Cellobiose Residues

宝来晃、箕田雅彦、宮本武明、渡辺順次

Macromol. Chem. Phys.

199, 1119-1126 (平成10年)

これまでの研究で、セロビオースに代表される β -1,4 結合から成るオリゴ糖の完全アシル化誘導体が、ディスコティックメソゲンとして機能し、種々のサーモトロピック液晶化合物の設計に有用であることを明らかにした。本報では、セロビオースヘプタデカノエート (CHD) を繰り返し単位全ての側鎖に有するポリメタクリレート誘導体を新たに合成し、DSC 測定、偏光顕微鏡観察、X線回折によりそのサーモトロピック液晶性を検討した。テトラメチレン鎖あるいはデカメチレン鎖を介して CHD 部位を側鎖に導入したポリメタクリレート誘導体 (各々 PM-4, PM-10 と略記) をラジカル重合で合成し、分取 SEC で分子量の異なる試料を調製した。PM-4 の場合、重量平均分子量 (ポリスチレン換算 SEC) が 25 万以上の高分子量試料は分解温度 (約 230 °C) までの温度領域で 2 種類の液晶相を示し、他方、PM-10 は 45-135 °C の範囲でただ 1 種類の液晶相を示した。X線回折により、これらの液晶相は全て、側鎖 CHD 部位の積層によるカラムナー構造形成に基づくディスコティックカラムナー相であることを明らかにした。

Thermotropic Liquid Crystalline Poly(Vinyl Ether)s with Pendant Cellobiose Residues: Synthesis and Mesophase Structure

宝来 晃、宮本武明、箕田雅彦、渡辺順次

Macromol. Chem. Phys.

199, 2071-2077 (平成10年)

セロビオースヘプタデカノエート (CHD) をメソゲンとする新規の糖含有サーモトロピック液晶化合物の合成と液晶構造に関する研究をこれまで行ってきたが、本報ではポリビニルエーテル (PVE) の繰り返し単位に CHD 側鎖を有する液晶性ポリマーの合成を検討した。合成は、デカメチレン鎖を介して CHD 部位を側鎖に導入したビニルエーテルモノマーのカチオン重合により行い、重量平均分子量 (ポリスチレン換算 SEC) が 2 万程度の試料を得た。DSC 測定ならびに偏光顕微鏡観察の結果、本 PVE 試料が約 40-

130℃の温度範囲で液晶相を示すことが明らかとなった。X線回折の結果、得られた PVE 試料の反射パターンは、以前我々が報告した分子内に3個の CHD 残基を有する星形3量体誘導体のそれと極めて類似したものであった。両者の反射面間隔の比較検討などの結果、PVE 試料の液晶構造に関して以下の結論を得た。(i) 液晶相は側鎖 CHD 部位の規則的な積層によるカラムナー構造から成る。(ii) 主鎖は比較的伸びたコンホメーションをとっており、その周りに3本のディスコティックカラムが形成されている。また、これら3本のカラムを構成する CHD 残基は全て1つのポリマー分子に含まれるものである。

Preparation and Thermal Properties of Thermoplastic Poly(vinyl alcohol) Complexes with Boronic Acids

西村 弘、呑海信雄、宮本武明

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry
36, 3045-3050 (平成10年)

ポリマービニールアルコール(PVA)は多数の水酸基を有しているために、セルロースなどの天然の高分子と同様に、分子間の相互作用(主として分子間水素結合)が強く、融点がポリマーの分解温度(約250℃)以上に存在するため、熱可塑性ではなく熔融成型は不可能である。しかし、適当な置換基を導入して分子間水素結合の形成を阻害し、かつ、熔融温度を低下させることができれば、熔融成型が可能となる。

本研究では、PVA のような 1,2-ジオール化合物がホウ酸 $B(OH)_3$ と可逆的な錯体を形成することに着目し、ブチルボロン酸およびフェニルボロン酸 $[R-B(OH)_2]$ を用いて、PVA と $R-B(OH)_2$ との錯体形成挙動ならびに形成される錯体と熔融温度との関係、PVA への再生方法等を検討した結果、本手法を用いると PVA の熱熔融成型が可能で、中間体である PVA・ホウ酸錯体も水系で容易に再生されることを見出した。また、再生後の分解温度は 300℃に上昇し、耐熱性が向上することを明らかにした。

Thermoreversible Hydrogel of Short-Chain *O*-(2,3-Dihydroxypropyl)cellulose/Borax Aqueous Solution. Microscopic versus Macroscopic Properties

井出伸弘、佐藤貴哉、宮本武明、福田 猛

Macromolecules

31, 8878-8885 (平成10年)

比較的低い分子量の(従ってエンタングルメントのない)*O*-(2,3-ジヒドロキシプロピル)セルロース/ボラックス水溶液の熱可逆性ゲル化現象を¹¹B-NMR および動的粘弾性実験で研究した。ジオール/イオンの2/1錯体の形成により可逆的架橋点が生成するが、その総数 X_T は¹¹B-NMR法で定量しうる。また、動的粘弾性法により、弾性的に有効な鎖の数 N_e とゲルの緩和時間を知る。 N_e 対 X_T の実験データは可逆性ゲルの平均場理論に、特に濃度 C の小さ

い領域で、全く合わない。 N_e に関する実験値と理論値の比は高分子濃度 C のみの関数であることが示唆される。同様に、 N_e 対 X_T 曲線を $N_e=0$ に補外して評価したゲル化点も、特に C の小さい領域で平均場理論に合わない。ゲルの緩和時間 τ (従って粘度 η)は系のpHに著しく依存するが、 C や X_T にははっきりした依存性を示さない。例えば、pH=13.5の溶液粘度はpH=8.4のその100倍以上も高いにもかかわらず、両溶液の弾性率は同じオーダーである。この系の τ は架橋点の寿命 τ_0 と等しいと考えてよいようだ。

Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization

福田 猛、後藤 淳、大野工司、辻井敬巨

In "Controlled Radical Polymerization", ACS Symposium Series
No. 685, K. Matyjaszewski, Ed., Am. Chem. Soc., Chapter 11
(平成10年)

アルコシキアミン P-X の存在下におけるスチレンの重合の機構と速度に関し、スチレン/TEMPO 系の実験およびコンピュータシミュレーションによるデータに基づいて議論した。重合初期の極く短い期間をのぞいて定常重合速度則が正確に成立することが確認された。ESR 法により P-X の解離平衡の存在が実証された。高分子量アルコシキアミンの活性化(解離)速度定数を決定する2方法が示され、スチレン/TEMPO 系では、P-X の熱ホモリシスが唯一の活性化機構であることが実証された。生成高分子の分子量と分子量分布を支配する因子について詳しい議論がなされ、これらの分子パラメータの正確な予測が可能であることが示された。

Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization of *p*-tert-butoxystyrene. Kinetics and Applications

大野工司、M. Ejaz、福田 猛、宮本武明、清水祐輔

Macromol. Chem. Phys.

199, 291-297 (平成10年)

2-ベンゾイロキシ-1-フェニルエチル-TEMPO (BS-TEMPO) を開始種とする *p*-tert-ブトキシスチレン (BOS) の125℃におけるラジカル重合はリビング的に進行し、分子量分布の狭いホモポリマー(PBOS)ならびにスチレンとのブロック共重合体(PBOS-*b*-PS)を与える。生成高分子の酸加水分解によりポリ(*p*-ビニルフェノール)(PVP)ポリマーが得られる。PVP-*b*-PS ブロック共重合体はラメラおよびシリンドラー状マイクロドメイン構造を示すことが確認された。BOS の重合速度は BS-TEMPO の濃度に依存せず、熱重合速度と同一であり、PBOS の多分散度は重合時間のみの関数である。

Synthesis of a Well-Defined Glycopolymer by Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization

大野工司、辻井敬亘、宮本武明、福田猛、後藤光昭、
小林一清、赤池敏宏

Macromolecules

31, 1064-1069 (平成 10 年)

ラジカル重合により、構造の明確な糖鎖高分子の合成に初めて成功した。*N,N*-ジメチルホルムアミド中、安定ニトロキシルを用いて、オリゴ糖を側鎖に有するスチレン誘導体、*N*-(*p*-ビニルベンジル)-[*O*- β -D-ガラクトピラノシル-(1 $\rightarrow$ 4)]-D-グルコナミド(VLA) の規制ラジカル重合を行った。糖水酸基をアセチル化した VLA は、分子量分布の狭い(分子量分布指数 M_w/M_n 1.1) ポリマーを与え(分子量範囲: 2000~40000)、転化率は 90% に達した。成功の鍵は、(1) 安定ニトロキシルとしてジ-*tert*-ブチルニトロキシド(DBN)の使用、(2)VLA のアセチル化、および、(3)重合促進剤としてジクミルパーオキシド(DCP)の添加にある。すなわち、(1)により 90°C での重合が可能となり VLA の熱分解が抑制され、また、(2)により、失活ポリマーを生成し分子量分布を広くする連鎖移動反応が抑制されたためである。さらに、(3)により、分子量分布に大きな影響を与えることなく重合速度を著しく増大させることができた。

Solubility and Micellization Behavior of C60 Fullerenes with Two Well-Defined Polymer Arms

岡村晴之、井出伸弘、箕田雅彦、小松紘一、福田 猛

Macromolecules

31, 1859-1865 (平成 10 年)

フラーレン C_{60} に 2 本のポリマー鎖が 1,4 付加した一連の誘導体を合成し、種々の有機溶剤中でのそれらの溶解挙動を検討した。合成した誘導体は、 C_{60} -(PS)₂、 C_{60} -(PS-PVP)₂、 C_{60} -(PVP)₂ であり、PS と PVP は各々ポリスチレンとポリ(*p*-ビニルフェノール)を、また PS-PVP は両セグメントがこの順で結合したジブロックポリマーを示す。何れの試料も、安定ニトロキシルを用いた規制ラジカル重合を利用して合成したので、 C_{60} に導入されたポリマー鎖は狭い分子量分布を有している。GPC 測定の結果、PVP セグメントを含む試料が THF 中でミセル形成していることが示唆された。ポリマー鎖部分の分子量が約 1 万の各試料を用いて、THF 中での光散乱測定を行った結果、 C_{60} -(PVP)₂ と C_{60} -(PS-PVP)₂ は濃度 C が $10^{-3} < C < 10^{-2}$ g/mL の希薄溶液中で分子会合数がそれぞれ 20 と 6 の安定なミセルを形成し、他方 C_{60} -(PS)₂ は同条件下では単分子溶解していることが明らかとなった。さらに、 C_{60} -(PS)₂ と C_{60} -(PVP)₂ の C_{60} 部分の THF に対する飽和溶解度 $S_{C_{60}}$ とポリマー鎖の鎖長(分子量)との相関についても検討を加えた。その結果、 C_{60} -(PS)₂ と C_{60} -(PVP)₂ における C_{60} 部分の THF 中での最大溶解度は、前者が 100 mg/mL 以上であるのに対し、後者では 18 mg/mL 程度であった。以上の結果は、ポリマー鎖部分に対する溶媒の親和力が溶解挙動を大きく左右することを示している。ま

た、上記 C_{60} 誘導体の UV-vis スペクトルには、形成されるミセルのサイズに応じた特徴的な変化が観測されることを見いだした。

Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization

大野工司、後藤 淳、福田 猛、J. Xia、
K. Matyjaszewski、宮本武明

Macromolecules

31, 2699-2701 (平成 10 年)

臭化第一銅を触媒とするスチレンの原子移動重合(ATRP)の活性化速度定数を GPC ピーク分割法により決定し、 $k_{2,act} = 0.45 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ なる結果を得た。この値と触媒濃度の典型的な値 0.1 mol L^{-1} を組み合わせると、 $k_{act} = 0.045 \text{ s}^{-1}$ となる。すなわち、PS-Br 付加体は 22s に一度の割合で活性化されることになり、この系の活性化速度が例外的に大きいことが分かる。

Mechanism and Kinetics of Iodide-Mediated Polymerization of Styrene

後藤 淳、大野工司、福田 猛

Macromolecules

31, 2809-2814 (平成 10 年)

ポリスチレン-ヨウ素付加体(PS-I)の存在下でのスチレンラジカル重合を反応速度論的に調べた。過酸化ベンゾイル(BPO)を開始剤とした。重合速度 R_p は PS-I 濃度に依存せず、活性化速度定数 k_{act} は R_p 、したがってラジカル濃度 $[P^{\cdot}]$ に直接比例し、交換(degenerative)連鎖移動がこの系の主要な活性化機構であることが判明した。交換移動速度定数 k_{ex} の活性化エネルギーは 27.8 kJ mol^{-1} であり、 k_p のそれ (32.5 kJ mol^{-1}) より若干小さい。これは系の温度を上げるより、むしろ下げる方が分子量分布の狭いポリマーを得るのに有効であることを示す。

Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir-Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques

M. Ejaz、山本真平、大野工司、辻井敬亘、福田 猛

Macromolecules

31, 5934-5936 (平成 10 年)

臭化銅を触媒とする原子移動ラジカル重合(ATRP)をシリコンウエハ上での表面グラフト重合に応用した。ラングミュアー・プロジェクト法により、重合開始剤、2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリメトキシシランを単分子膜としてシリコンウエハ上に固定化した後、メタクリル酸メチルの ATRP 重合を行った。フリーな重合開始剤として *p*-トルエンスルフォニルクロライドを添加する

ことにより、重合は制御されて進行することを見いだした。原子間力顕微鏡観察およびエリプソメトリー測定により、基板上には均一なグラフト層が形成され、その膜厚は添加開始剤より生成する分子量分布の狭いフリーポリマーの数平均分子量に比例して増大することが明らかとなった。この結果は、グラフト重合が溶液重合同様に規制され、鎖長の揃ったポリマーが均一にグラフトされていることを強く示唆する。本研究の成功は、表面改質法として新しい道を開くものと期待される。

Synthesis of a Well-Defined Glycopolymer by Atom Transfer Radical Polymerization

大野工司、辻井敬亘、福田 猛
J. Polym. Sci., Polym. Chem.
36, 2473-2481 (平成 10 年)

臭化銅を触媒とする原子移動ラジカル重合法(ATRP)により、水酸基を保護した糖含有メタクリレート、3-O-メタクリロイル-1,2,5,6-ジ-O-イソプロピリデン-D-グルコフラノース(MAIPGlc)の規制重合に成功し、分子量分布の狭いポリマーPMAIPGlcを得た。時間-転化率の一次プロットは直線となり、数平均分子量は転化率/初期開始剤濃度比に比例して増大した。また、スチレン(S)と MAIPGlc の逐次添加により、PS-*b*-PMAIPGlc 型のブロックポリマーの合成に成功した。加水分解処理により、ホモポリマーおよびブロックポリマーいずれの場合も、脱保護反応は定量的に進行し、構造の明確な糖鎖高分子を得た。脱保護後のブロックポリマーは両親媒性となり、ミクロドメイン構造を形成することを確認した。

Free Radical Polymerization of a Sugar Residue-Carrying Styryl Monomer with a Lipophilic Alkoxyamine Initiator: Synthesis of Well-Defined Novel Glycolipid

大野工司、福田 猛、北野博巳
Macromol. Chem. Phys.
199, 2193-2197 (平成 10 年)

ジオクタデシル基を有するアルコキシアミンを開始種とする *N-p*-ビニルベンジル-2,3,5,6-テトラ-O-アセチル-4-O-(2,3,4,6-テトラ-O-アセチル-β-D-ガラクトピラノシル)-D-グルコナミド(Ac-VLA)の制御ラジカル重合を試みた。重合はリビング的に進行し、分布の狭い Ac-VLA ポリマーを与え、このポリマーは加水分解により構造の明確な人工的“グルコリピッド”となる。

Preparation of Polymer-Silicate Hybrid Materials Bearing Silanol Groups and the Apatite Formation on/in the Hybrid Materials

山本修一、宮本武明、小久保正、中村孝志

Polym. Bull.

40, 251-258 (平成 10 年)

現在実用化されている骨修復材料は、いずれも力学的性質が人間の骨と非常に異なるなどの問題があり、より人間の骨に近い力学的性質を有し、かつ生体になじみ易い人工材料が望まれている。本研究では、シラノール基(Si-OH)の疑似体液中でのヒドロキシアパタイト形成能に着目して、生体活性を有する高分子/シリカゲル複合体の合成とそのアパタイト形成能を検討した。具体的には、シラノール基を分子末端に有するポリエチレングリコール(PEG)とテトラエトキシシラン(TEOS)とのゾルーゲル反応により PEG/TEOS ハイブリットゲルを製作し、これを疑似体液中に浸漬して、そのアパタイト形成能を検討した結果、骨類似アパタイト層が形成されることを見いだした。この高分子/アパタイト複合材料の合成法は上記した生体活性骨修復材料の新規な合成法として期待される。

Surface Modification of Ethylene-Vinylalcohol Copolymer for Inducing its Apatite Forming Ability

大矢根綾子、箕田雅彦、宮本武明、中西和樹、金 鉉敏、
宮路史明、小久保 正、中村孝志

Bioceramics

11, 687-690 (平成 10 年)

材料表面のシラノール基(Si-OH)は、疑似体液中でアパタイトの核形成を誘起することが示唆されている。本報では、エチレン-ビニルアルコールの共重合体(EVOH)を基板として用いて化学修飾反応によりその表面に Si-OH 基を導入し、人の体液と同じイオン濃度を有する疑似体液(SBF)ならびにその 1.5 倍のイオン濃度を有する 1.5SBF 中でのアパタイト形成能を検討した。EVOH 基板に 3-シアナートプロピルトリエトキシシランを反応させたのち、加水分解することで表面に Si-OH 基を導入した。しかし、SBF および 1.5SBF 中での 3 週間の浸漬後もアパタイトの形成は確認されなかった。そこで、Si-OH 基を導入した EVOH 基板にさらにテトラエトキシシラン(TEOS)を反応させて表面にシリカゲル層を形成させたのち、同様に疑似体液中に浸漬したところ、1.5SBF 中、3 週間の浸漬で表面にアパタイト層が形成していることを確認した。以上の結果は、疑似体液中でのアパタイト形成のためには多数の Si-OH 基あるいはそのクラスターが必要であることを示唆するものである。

The Influence of Intramolecular Hydrogen Bonds on Handedness in Ethylcellulose / CH₂Cl₂ Liquid Crystalline Mesophases

近藤哲男、宮本武明

Polymer

39, 1123-1127 (平成 10 年)

セルロースエーテル誘導体の多くは、リオトロピック液

晶を形成し、一般にコレステリックあるいはカイラル・ネマティック構造を示す。らせんセンズは試料の分子量や置換度(DS)、また溶媒やポリマー濃度などに依存して変化するが、らせんセンズが逆転する driving force はまだ十分に理解されていない。本研究では、セルロース分子に特有の分子内水素結合とらせんセンズの関係に着目して、位置選択的に置換した DS 値の異なる種々のエチルセルロース

(EC)を試料とし、 CH_2Cl_2 溶媒中で示す EC のらせんセンズと分子内水素結合との関係を CD 法を用いて検討した。その結果、C-3 位水酸基の分子内水素結合がセルロース分子の剛直性のみならず、らせんセンズをも決定づける重要な要因であることが明らかとなった。

Isolation of Cuticle-Degrading *Bacillus cereus* NS-11 and Properties of the Enzyme Produced by the Bacterium

高塚 正、濱野米一、松浦 明、上甲恭平、木村和臣、
宮本武明、荒井基夫
生物工学会誌
76, 43-50 (平成 10 年)

羊毛クチクル分解性酵素生産菌を自然界より分離し *Bacillus cereus* と同定、NS-11 株と命名した。この分離菌の生産する粗酵素の性質を調べた結果、(1)粗酵素の至適 pH は pH 8 付近であるが、pH 6 ~ 9 の範囲で強い活性を持ち、pH による影響は少ない。(2)粗酵素の至適温度は約 50℃ であるが、30 ~ 60℃ の広い範囲で活性を示す。(3)ウールケラチンへの大きい作用に比較して、ミルクカゼインへの作用は小さい。(4)高次構造を保持した羊毛ケラチン基質へは作用が小さく、無定形性のケラチンへの作用は大きい。(5)過酸化水素と併用すると、無定型ケラチン基質に対する酵素分解は促進されたが、羊毛繊維の高次構造を保持した粉碎羊毛基質に対しては顕著な分解促進は見られなかった。しかし、(6)本酵素処理後の羊毛表面はクチクルの一部が脱落し、クチクルエッジが削られていたがフィブリル化は見られなかった。また、過酸化水素との併用がより効果的であった。以上のことから、*B. cereus* の生産するクチクル分解酵素は羊毛繊維の表面加工、特に防縮加工に有望であることが示唆された。

Progress in Structural Characterization of Functional Polysaccharides

梶原莞爾、宮本武明
Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility,
ed. Dumitriu S, Marcel Dekker, Inc., New York
1-55 (平成 10 年)

本講では、機能性オリゴ糖および多糖類の構造解析に関する最近の話題を紹介した。特に小角 X 線散乱法と NMR 法による研究の進歩を中心に概説した。

Functionalization of Cellulose-based Polysaccharide

宮本武明、辻井敬亘、山本真平
化繊講演集
55, 1-7 (平成 10 年)

本稿では、(1)水溶性セルロース誘導体の Lower Limit DS、および、(2)両親媒性糖質高分子 LB 膜の構造制御について概説した。

Application of High-Technology Fibers in Sports

梶原莞爾、宮本武明
デサントスポーツ科学
19, 14-34 (平成 10 年)

ハイクテク繊維は先端産業分野における様々な技術的要求に答えるために開発されてきた。ハイクテク繊維は高性能、高機能、高感性の3つのカテゴリーに分類される。スポーツ用衣料は優れた物理特性のみならず、様々な機能やファッション性が要求される。記録を伸ばすため、また、快適な環境でスポーツを楽しむため、ハイクテク繊維はいち早くスポーツ用品に取り入れられてきた。本報告では最近開発されたハイクテク繊維を機能に従って分類・統括し、スポーツ用品への応用例を紹介した。

Synthesis of New Type of Polymers by Living Radical Polymerization Technique

大野工司、福田 猛
高分子加工
47, 419-425 (平成 10 年)

リビングラジカル重合、特にニトロキシル法および原子移動重合(ATRP)法による機能性高分子の合成例(官能基担持ポリマー、ポリビニルフェノールおよびそのブロック共重合体、糖鎖高分子など)を紹介した。

Effects of Dicumyl Peroxide and Liquid NR on the Physical Properties of NR/Polystyrene Blends

Z. Manas, I. Abdullah, S. Ahmad, 梶谷信三
Kaut. Gummi Kunst.
51, 14-18 (平成 10 年)

NR/PS ブレンドに DCP を添加することにより、NR 相中と NR-PS 界面での架橋密度が増加することがわかった。また、通常極めて早く進行するブレンド初期の架橋形成が、LNR の添加により遅延されることがわかった。60/40 の NR/PS ブレンドの場合、優れた物性を得るための最適な DCP および LNR の添加量は 0.5-0.7phr および 5-7% であった。プラスチック成分の多いブレンドの物性は、LNR の添加による改良効果はあまり大きくなかった。

Reinforcement of Acrylonitrile-butadiene Rubber by Silica Generated *In situ*

棚橋英明, 小山内伸輔, 重国光明, 村上公洋, 池田裕子, 糴谷信三

Rubber Chem. Technol.

71, 38-52 (平成 10 年)

アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)加硫物の *in situ* シリカ補強を試みた。NBR の高い極性のために *in situ* シリカの充填量は制限されたが、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (γ -MPS) の導入により、ゾル-ゲル反応による TEOS の反応率が向上し、*in situ* シリカの生成量が増加した。汎用シリカを混合した NBR 加硫物中で TEOS のゾル-ゲル反応を行ったところ、充填効率は汎用シリカの混合量とともに増加した。興味深いことに、hysteresis loss は *in situ* シリカ充填によって減少することがわかった。

High Ionic Conductivity of New Polymer Electrolytes Based on High Molecular Weight Polyether Comb Polymers

西本惇, 渡辺正義, 池田裕子, 糴谷信三

Electrochimica Acta

43, 1177-1184 (平成 10 年)

高分子量くし形ポリエーテル poly[ethylene oxide-co-2-(2-methoxyethoxy)ethyl glycidyl ether] (PEO/MEEGE)) を高分子電解質のマトリックスとして用いた。MEEGE の増加は、高分子電解質の結晶化度は低下させ、高運動性のポリエーテル側鎖を増加させるため、イオン伝導度は大きく向上した。lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (LiTFSI) を添加塩として用いると、一般的によく用いられる lithium perchlorate よりも高い伝導度を示すことがわかった。LiTFSI を添加した 9mol% の MEEGE 含量の PEO/MEEGE) は 30°C で 10^{-4}Scm^{-1} 、80°C で 10^{-3}Scm^{-1} の高伝導度を示した。

The Effect of Bis(3-triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide on Silica Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber

A. S. Hashim, B. Azahari, 池田裕子, 糴谷信三

Rubber Chem. Technol.

71, 289-299 (平成 10 年)

Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide(TESPT)が、スチレン-ブタジエン共重合ゴムおよびその *in situ* シリカ充填物の加硫特性および物性に及ぼす影響を調べた。TESPT 混合下での *in situ* ゾル-ゲル反応は、TESPT 無添加の場合よりもかなり高い補強効果を示した。TEM 観察によって、TESPT 混合下では、TESPT 無添加の場合よりも *in situ* シリカ粒子の充填状態は良好であることがわかった。

Polymer Solid Electrolytes from Poly(oxyethylene) Derivatives

糴谷信三, 池田裕子

Mat. Sci. Res. Int.

4, 73-78 (平成 10 年)

ゴム状態の高分子電解質の分子デザインについて述べた。ポリオキシエチレン系セグメントを有する生体適合性セグメント化ポリウレタン、オリゴエチレンオキシドをグラフトしたポリシロキサン、エチレンオキシドとエピクロロヒドリンの共重合体、およびオキシエチレンセグメントを側鎖に持つ高分子量くし型ポリエチレンオキシド (PEO/MEEGE) の固体電解質としての特性および問題点について検討した。特に、PEO/MEEGE) は、側鎖が PEO の結晶化を阻害することにより、イオン伝導度が著しく向上した点について詳述した。

Preparation of Copolymeric Gels Composed of Polydimethylsiloxane and Polyethylene Oxide Network Chains and Their Specific Characteristics

糴谷信三, 津幡英樹, 浦山健治

Bull. Chem. Soc. Jpn.

71, 961-971 (平成 10 年)

2 種の化学的に異なる網目鎖 (ポリジメチルシロキサン (PDMS) およびポリエチレンオキシド (PEO)) から成る共重合ゲルを作製した。共重合ゲル作製は、(1) ビニル末端 PDMS と PEO の多官能性シランによる末端架橋、(2) ビニル末端 PEO とシリル末端 PDMS による末端架橋、の 2 種の方法を用いた。共重合ゲルの外観は透明であったが、DSC および動的粘弾性測定により、PDMS 相と PEO 相から成るミクロ相分離構造が示唆された。各種の溶媒による膨潤実験により、共重合ゲルの両親媒性が明らかにされた。Li をドーブした共重合ゲルは、室温で 10^{-6}Scm^{-1} の導電率を示し、導電率の温度依存性は WLF 式に従った。

Phase Behavior of a Nematic Liquid Crystal in Polybutadiene Networks

浦山健治, 羅朝暉, 河村幸伸, 糴谷信三

Chem. Phys. Lett.

287, 342-346 (平成 10 年)

低分子液晶 *p*-ethoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline (EBBA) で膨潤したポリブタジエン(PB)ゲルの相挙動および膨潤度の温度変化を調べた。ネマチック-等方相転移温度は、PB の不純物効果のために、ゲル内部に取り込まれた液晶の方が純液晶よりも約 1°C 低くなった。しかし、ゲル内部の液晶の相転移温度の低下度は、同 PB 濃度の未架橋 PB 溶液よりもかなり低く、ゲル内外の液晶の相互作用がネマチック相形成を容易にしていると推測された。膨潤度は液晶がネマチック相から等方相に転移するにつれて増加し、転移点近傍でも大きな不連続な体積変化は観察されなかった。

Extensive Stretch of Polysiloxane Network Chains with Random- and Super-coiled Conformations

浦山健治、鞠谷信三
Eur. Phys. J. B

2, 75-78 (平成 10 年)

最大伸長比が 10 倍を超えるランダムコイルおよびスーパーコイルのコンフォメーションの網目鎖から成るゲルの大変形挙動を調べた。スーパーコイルのコンフォメーションの網目鎖から成るゲルは、低濃度の高分子溶液中で架橋されたゲルから溶媒を取り除く（脱膨潤）ことによって得られた。ランダムコイルの網目鎖から成る脱膨潤前のゲルの大変形領域の応力(σ)の伸び(λ)依存性は $\sigma \sim \lambda^{-1}$ であり、ランダムコイルの Pincus blob のスケーリングの予測と一致した。脱膨潤ゲルの応力の伸び依存性は極めて弱く大変形領域で $\sigma \sim \lambda^{0.46}$ であり、Pincus blob のスケーリング則から、スーパーコイルのフラクタル次元は 3 に近くランダムコイルよりもかなり密なコンフォメーションであることが示唆された。

Structure and Mechanical Properties of Bimodal PDMS Networks in the Swollen State

河村幸伸、浦山健治、鞠谷信三
Mat. Sci. Res. Int.

4, 113-116 (平成 10 年)

網目鎖長分布が 2 ピークを持つポリジメチルシロキサン (PDMS)ゲルの平衡膨潤状態における力学特性について調べた。試料は、両末端に官能基を有し分子量が約 11 倍異なる長短の PDMS 鎖の混合物を末端架橋することによって作製された。短鎖が 98mol%以上のゲルは高弾性率で脆いが、95mol%以下になると伸長性は著しく向上することがわかった。網目構造の混合比依存性を、応力-伸び依存性の解析から考察し、同一試料の小角 X 線散乱測定によって示唆された構造モデルと比較した。

SAXS Study on Poly(dimethylsiloxane) Networks with Controlled Distributions of Chain Lengths between Crosslinks

浦山健治、河村幸伸、平田善毅、鞠谷信三
Polymer

39, 3827-3833 (平成 10 年)

網目鎖長の分布が狭いゲル(unimodal network)、および分布が 2 ピークを持つゲル(bimodal network)の高次構造の解析を小角 X 線散乱測定により行った。試料は、長短 2 種の両末端変性ポリジメチルシロキサンをそれぞれ単体で、およびその混合物を末端架橋し、良溶媒中で平衡膨潤させることによって作製された。unimodal network の散乱プロフィールは、架橋前に一次高分子鎖がよく絡み合っているかどうか依存し、よく絡み合っている系では膨潤網目のメッシュサイズは化学架橋点間距離ではなく絡み合い点間距離であることが示唆された。長鎖の unimodal network の

長距離構造の相関長は、短鎖の unimodal network よりも大きい、少量の短鎖の添加により相関長は大きく減少した。ゲルの長距離構造の一次高分子鎖の混合比依存性を説明する構造モデルを提出した。

最も伸びるエラストマーは

浦山健治
高分子

47, 572-573 (平成 10 年)

約 10%の低濃度溶液中で末端架橋法によって作製されたポリシロキサンゲルから溶媒を除去して（脱膨潤）得られる脱膨潤ゲルが破断伸長比(λ_{max})が 30 を超える著しい伸長性を示すことを述べた。脱膨潤ゲルの高伸長性は、低濃度溶液中での架橋により、疑似化学架橋点として力学的に作用する網目中にトラップされた網目鎖同士の絡み合い数が減少していること、および脱膨潤時のゲルの大きな体積減少によって、未変形時の網目鎖の両末端間距離が減少していること、に起因している。脱膨潤ポリシロキサンゲルの $\lambda_{max} \sim 31$ は、報告されているエラストマーの λ_{max} としては最高値と考えられている。

New Design of the Small-Angle X-ray Scattering Spectrometer using Point Focus Optical System

村上昌三、平田善毅、村上 豪、鞠谷信三、野々口雅弘、谷口一雄

Beam Sci. & Technol.
3, 5-9 (平成 10 年)

低結晶性の物質、ゴム状物質、ゲル状物質、溶液中における高分子物質等は SAXS 強度が非常に弱いため、できるだけ強い散乱強度を得るために点集光型小角散乱装置を製作した。この装置の主な特徴は、(1)測定範囲は 1nm から 70nm、(2)散乱強度は平行ビームと比較して約 10 倍ほど強いこと、が挙げられる。モノクロメータとしては Ge(111)と Si(111)を用いている。

網目差密度に傾斜をつけたスチレン-ブタジエン共重合ゴム架橋体の作製とその力学特性

池田裕子、葛西 裕、村上昌三、鞠谷信三
日本金属学会誌

62, 1013-1017 (平成 10 年)

配合剤の量を変えたゴムコンパウンドを積層することにより網目差密度に傾斜を持たせたゴムを作製した。傾斜の程度を大きくするには、加硫試薬の量が大きく異なる 2 種のコンパウンドを 2 層に積層するほうが数種類積層するより有効であった。傾斜ゴムの弾性率はその網目差密度と良く相関しており、傾斜の度合いによらず試料全体の網目差密度によって決定されることが分かった。DMA 測定の結果において、網目差密度の差が大きい。つまり傾斜の程度のゴム架橋体ほど、 $\tan \delta$ ピークの温度分散幅がブロードになり、 $\tan \delta$ のピーク位置も低くなった。これらの知見は防震ゴム材料などへ応用できるであろう。

ポリエチレンナフタレートの延伸による構造形成

村上昌三
高分子加工

5, 31-37 (平成 10 年)

ポリエチレンナフタレート(PEN)はポリエチレンテレフタレート(PET)を越える高分子材料として注目されている。これは高弾性、高強度に加え、高融点 T_m (約 270°C), 高いガラス転移温度 T_g (約 117°C) に示される高耐熱性を有し、熱収縮が小さく寸法安定性に優れているためである。この PEN の無配向非晶フィルムは T_g 以上の 150°C での延伸中の結晶化を、イメージングプレート(IP)を備えた広角 X 線回折装置で測定を行った。降伏点(DR=1.8)までは非晶の配向を示すが、降伏点を過ぎると急激に応力降下が起こり、ネッキングが生じて延伸方向に分子鎖が揃い急に結晶化が起こった。このため赤道上の三つの 010, 100, 110 反射は強くシャープに現れて繊維パターンを示した。さらに、延伸すると 110 反射が消失し面配向(一軸一面配向)を示した。これはナフタレン環の平面がフィルム面に平行になったことを示しており、一軸延伸するだけで容易に面配向することが示唆された。これが、PEN の薄くて安定なフィルムが得られる所以であると考えられる。

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 10 年)

エラストマーの構造に関して、X 線散乱実験によってどの程度の知見が得られるかを測定装置の原理や解析手法について言及しつつ解説した。シンクロトロン放射光やイメージングプレートシステムなどの近年の X 線測定装置や技術の発達について述べ、それらを利用した最近の研究を紹介した。

High-resolution TEM of the melt-crystallized modification of syndiotactic polystyrene

登阪雅聡, 辻正樹, L. Cartier, B. Lotz, 梶谷信三, 小川哲也, 磯田正二, 小林隆史

Polymer

39, 5273-5275 (平成 10 年)

溶融結晶化した斜方晶シンジオタクチックポリスチレンを透過型電子顕微鏡により観察した。試料の単結晶は薄膜を溶融させて 240°C で結晶化することにより得られた。分子鎖軸に沿った方向からの高分解能像が得られ、分子鎖ステムの配置が判別された。

High-resolution Transmission Electron Microscopy of Polymer Crystals

登阪雅聡, 辻正樹, 梶谷信三
Mat. Sci. Res. Int.

4, 79-85 (平成 10 年)

透過型電子顕微鏡(TEM)による、高分子結晶の高分解能観察について解説した。分解能を決定する要因としての TEM の性能、記録媒体、電子線損傷と試料の耐電子線性について述べ、また、高分解能観察による構造研究の例としてシンジオタクチックポリスチレン β 型の構造解析を紹介した。

A TEM Study on Natural Rubber Thin Films Crystallized under Molecular Orientation

清水敏喜, 辻 正樹, 梶谷信三
Mater. Sci. Res. Int.
4, 117-120 (平成 10 年)

分子配向下で結晶化させた天然ゴム(NR)の薄膜を、透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察した。NR(RSS#1)の 2.0wt% ベンゼン溶液を水面上にキャストすることにより薄膜を作製し、水面上でひずみ 200% まで伸長したものを、カーボン支持膜を貼った TEM 用銅グリッドに載せた。作製した試料をクライオトランスファーホルダーを用いて TEM 内に移し、-25°C で等温結晶化させた。その NR 試料の制限視野電子線回折は、十分に配向した $h0l$ -ネットパターンを与えた。このことは、NR の分子鎖軸(c 軸)が伸長方向に平行に配向し、且つ、(010)格子面が試料薄膜表面に平行であることを示している(一面一軸配向)。赤道上の 200 反射を用いた暗視野像では、細く明るい筋状領域が伸長方向に対して垂直に配向し、それらのいくつかは伸長方向に積み重なり、列構造またはシシカバブ構造を形成しているのが認められた。これらの筋状領域(すなわち、Andrews によって命名された α -フィラメント)の各々が、[100]方向に成長した edge-on (横向き)ラメラ晶であることが確認された。

Preferential Orientation of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Melt-Crystallized on the Friction-Transfer Layer of PTFE

Fernando-A. NOVILLO-L., 藤田雅弘, 辻 正樹,
梶谷信三

Sen'i Gakkaishi

54, 544-549 (平成 10 年)

ポリエチレンナフタレート(PEN)の溶液キャスト薄膜をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フリクショントランスファー超薄膜に載せ、300°C で溶融後に 190°C で等温結晶化させた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、PTFE 超薄膜上で PEN の結晶が優先配向することが分かった。結晶化条件から予想されたように、制限視野電子回折(ED)によると PEN の結晶はほとんどが α 型であり、試料傾斜を行わずに得られた ED パターンには、赤道上にアーク状のかなり強い 010 反射が現われた。TEM 内で、PTFE の鎖軸回りに、あるいは鎖軸に垂直な軸回りに試料を傾斜させて得られた一連の ED パターンから、PEN の α 型結晶がその c 軸を PTFE の c 軸と平行に、さらに、その (100) 面を PTFE 超薄膜表面に平行に配向している

ことが示唆された。

In situ Crystallization of Bacteria Cellulose. III. Influences of Different Polymeric Additives on the Formation of Microfibrils as Revealed by Transmission Electron Microscopy

平井諒子, 辻 正樹, 山本裕之, 堀井文敬
Cellulose

5, 201-213 (平成 10 年)

バクテリアセルロースのマイクロフィブリル生成に及ぼす高分子添加物の効果が、透過型電子顕微鏡観察によって検討された。様々な重合度 (DP) や置換度 (DS) を有する添加物のうちで、分離した細いマイクロフィブリルの生成には DP=80 および DS=0.57 のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) が最も効果的であった。CMC 濃度を 0.1 から 1.5% に高めることによって、3~7nm 幅のマイクロフィブリルの割合が増加したが、1.0% あたりでレベルオフした。キシログルカンのような他の高分子添加物は、細いマイクロフィブリルの生成にはそれほど効果が無く、結果として得られたマイクロフィブリルは依然として凝集する傾向にあった。分子量や電荷のある置換基の数が、高度に分離した細いマイクロフィブリルの生成における重要な因子であると思われる。マイクロフィブリル幅の平均値の減少は、生成するバクテリアセルロース結晶中のセルロース I α の重量分率の減少に良く対応している。これらの結果を基に、セルロース I α と I β の結晶化機構が考察された。CMC の存在下で、菌コロニーの型 (smooth colony と rough colony) がマイクロフィブリルの生成に及ぼす影響も併せて述べられた。

Helical Sense of Ribbon Assemblies and Splayed Microfibrils of Bacterial Cellulose

平井諒子, 辻 正樹, 堀井文敬
Sen'i Gakkaishi

54, 506-510 (平成 10 年)

標準培養条件で生成するバクテリアセルロースはリボン状集合体からなり、周期的な「ねじれ」が存在する。そのねじれが右巻きか左巻きかの「らせんセンス」を決定するために透過型電子顕微鏡 (TEM) 法を用いた。その際、真のらせんセンスを得るために、TEM 内における試料グリッドの試料面のセットの仕方および印画紙への焼き付けの際のネガフィルムのセットの仕方に十分注意した。酢酸菌 ATCC23769 のスムーズとラフコロニーおよび ATCC10245 から生成したリボン状セルロース集合体は、すべて右巻きらせんであった。また、1% のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (重合度 80、置換度 0.57) を培養液に添加した場合には、マイクロフィブリルに分離したセルロースを生成するが、それら全体が一体となってねじれを示す場合は、同じく右巻きらせんであった。

Surface Characterization of Ion-Implanted Polyethylene

オレグ・N・トレチニコフ, 筏 義人
J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.
36, 715 (平成 10 年)

ポリエチレン (PE) フィルムに 100keV の Ar⁺ イオンを 5×10^{14} ions/cm² の流速で 2.5×10^{-6} torr の減圧下にて注入した。表面分析は、マイクロ硬度、マイクロ摩耗、FT-IR、ラマン分光、XPS などの測定により行った。イオン注入により PE の表面硬度と耐摩耗性は大きく向上した。イオン注入層は二層から形成されていることが明らかとなった。その第一層は、厚みが約 10nm の炭素からなる最外層である。この層は約 75% の炭素から構成されており、グラファイト様炭素とダイヤモンド様炭素が認められた。残りの 25% は酸素の結合した炭素であった。第二層は、イオン注入後に生じた酸化層であり、第一層の下に存在していた。酸化物としては、-OH、C=O、エステル、C=C などが検出された。この層の厚みは約 1.4 μ m であり、酸化層は層相に均一に生成していた。

Surface Modification of Polymers by Grafting

宇山良公, 加藤功一, 筏 義人
Advances in Polymer Science
137, 1 (平成 10 年)

高分子の表面改質法として、最近、種々の方法が提案されている。その中の一つにグラフト反応による改質がある。これは必ずしも新しい表面改質法ではないが、既存の高分子に対して親水性、接着性、生体適合性、電導性、防曇性、抗汚れ性、潤滑性、などを与える有効な方法である。本総説においては、グラフト反応の種々の方法とグラフト化表面のキャラクタリゼーションに関して解説している。特に最近の文献から医療および非医療目的のために改質された表面に関して研究動向をさぐっている。

ヒト硬膜によるプリオン病の予防対策としての人工硬膜の開発

筏 義人
日本臨床

56, 1333 (平成 10 年)

脳外科における開頭手術においては必ず硬膜を切開する。硬膜とは、脳と頭蓋骨との間に存在し、脳を保護するとともに脳脊髄液を保護している膜組織である。この開頭手術によって硬膜の一部が不足したとき、そのすき間をうめるのが代用硬膜とか人工硬膜と呼ばれている生体材料である。わが国では、人工硬膜として乾燥ヒト硬膜が開頭手

術全体の10-15%に用いられていたが、クロイツフェルト・ヤコブ病の原因になるとしてこの使用が禁止された。本解説は、クロイツフェルト・ヤコブ病のおそれがない吸収性合成高分子膜の開発状況を説明したものである。現在、ポリグリコール酸不織布と乳酸-カプロラクトン共重合フィルムから構成されたシートがすでにわが国において臨床治験に入っている。それについても解説を加えた。

Surface Crosslinking of Polyethylene by Electron Beam Irradiation in Air

オレグ・N・トレチニコフ、尾形 栄、筏 義人
Polymer

39, 6115 (平成10年)

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)に照射線量100KGyまで、照射線量率20KGymin⁻¹で電子線照射を行い、照射したUHMWPEの表面に近い層の性質をフーリエ変換赤外線吸収スペクトル(ATR・FTi.r.)と微小硬度を測定して調べた。得られた結果は、空气中照射ではUHMWPE中に水酸基のみを生成し、他の含酸素基は生成しないことがわかった。生成した水酸基は照射されたUHMWPEを熱処理することによって分解し、表面近くの層で分子鎖に架橋を生じ、UHMWPEの表面の硬度が増加した。

Assessment of Heat and Storage Conditions on γ -ray and Electron Beam Irradiated UHMWPE by Electron Spin Resonance

中村健太、尾形 栄、筏 義人
Biomaterials

19, 2341 (平成10年)

空気と窒素ガス雰囲気下で、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)に対し、 γ -線と電子線を照射線量25KGrまで照射した後に、UHMWPE中に残存するラジカルの性質を電子スピン共鳴スペクトル(ESR)を用いて研究を行った。ESRの強度の経時変化を測定した。

照射後のUHMWPEの処理条件は、次の2つである。

- 1) 温度25℃で空気と窒素雰囲気中に保持
- 2) 空気と窒素雰囲気中で、80、100、120℃で8hr保持。

結果はUHMWPE中にトラップされたラジカルは照射時や処理中の雰囲気に関係なく保持温度によってドラマチックに減少した。

この実験において放射線を照射したUHMWPEの融点と機械的性質はほとんど変化しないことが示された。

Properties and Morphology of Poly(L-lactide). II. Hydrolysis in Alkaline Solution

辻 秀人、筏 義人

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

36, 59-66 (平成10年)

ポリ(L-乳酸)(PLLA)フィルムの37℃における0.01N水酸化ナトリウム中での加水分解挙動を、GPC、DSC、および重量測定、および偏光顕微鏡およびSEM観察により検討した。加水分解による分子量分布および表面および球晶のモルホロジーの変化から、加水分解が表面から進行すること、および非晶領域が優先的に加水分解されることが明らかとなった。加水分解による重量低下速度は、初期結晶度の増加とともに低下したが、球晶サイズには依存しなかった。分解後の試料の分子量分布で加水分解時間とともに増大する低分子量ピークは残存結晶領域に由来すること、およびその分子量は試料作製時の結晶化温度が高いほど高くなることが明らかとなった。

Blends of Aliphatic Polyesters. III. Biodegradation of Solution-cast Blends from Poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone)

辻 秀人、水野 彰、筏 義人

J. Appl. Polym. Sci.

70, 2259-2268 (平成10年)

ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリカプロラクトン(PCL)から種々のPLLA含率(w/w)(X_{PLLA})の相分離したブレンドフィルムを作製し、その土壌中における生分解挙動を、GPC、引張り試験、DSC、および重量測定により検討した。非ブレンドPCLフィルム($X_{\text{PLLA}}=1$)および $X_{\text{PLLA}}=0.25$ のブレンドフィルムは、約4および12ヵ月で消失したが、 X_{PLLA} が0.5以上のフィルムは、20ヵ月後も大部分が残存した。残存重量、分子量、力学的特性の低下速度は、 X_{PLLA} が高いほど低くなった。ブレンドフィルム中のPCL相の選択的な分解によりPLLA相が、マイクロスフェア状($X_{\text{PLLA}}=0.25$)および多孔性フィルム状($X_{\text{PLLA}}=0.5$ および0.75)に残存した。リン酸緩衝液中での非酵素的分解挙動との比較から、PCLは酵素的に加水分解しているが、PLLAはほとんど酵素的加水分解していないことが明らかとなった。

Blends of Aliphatic Polyesters. II. Hydrolysis of Solution-cast Blends from Poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) in Phosphate-Buffered Solution

辻 秀人、筏 義人

J. Appl. Polym. Sci.

67, 405-415 (平成10年)

ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリカプロラクトン(PCL)から作製した種々のPLLA含率(w/w)(X_{PLLA})のブレンドフィ

ルムの37℃におけるリン酸緩衝液中での加水分解挙動を、GPC、引張り試験、DSC、および重量測定により検討した。偏光顕微鏡観察と動的粘弾性測定結果から、PLLAとPCLはブレンドフィルム中で相分離していることが明らかとなった。 $X_{\text{PLLA}}=0.5$ および0.75のブレンドフィルムの残存重量、分子量、力学的強度の加水分解による低下速度は、非ブレンドPLLAフィルム($X_{\text{PLLA}}=1$)より高く、 $X_{\text{PLLA}}=0.25$ のブレンドフィルムの残存破断伸度の低下速度は、最も低かった。 $X_{\text{PLLA}}=0.5, 0.75$, および1のブレンドフィルムの融点は、20ヵ月経過後それぞれ18, 19, および4℃低下したが、 $X_{\text{PLLA}}=0.25$ のブレンドフィルムでは逆1℃上昇した。ブレンドフィルムの結晶化度は、 X_{PLLA} に拘わらず上昇した。

Synthesis of Monomeric and Polymeric Conjugates Carrying a Thrombin Inhibitor through an Ester Bond

野口 浩、岩田博夫、筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

39, 621 (平成10年)

(2R,4R)-4-メチル-1-[N²-(3-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-8-キノリニル)スルホニル]-L-アルギニル]-2-ペリディンカルボン酸(アルガトロパン)を有する4種類のモノマーを合成した。これらをアクリルアミドと共重合させることで、側鎖にアルガトロパンを有する水溶性の高分子を得た。酵素トロンビンに対する阻害活性と血液凝固時間の延長よりこれらの抗トロンビン活性を調べた。アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチルのエステル結合を介して結合させたアルガトロパンとのモノマー複合体はトロンビンの有効な阻害剤であり、血液凝固時間を延長させた。一方、アミノメチルスチレンとアミド結合を介して結合させた複合体は元のアルガトロパンと比較して、トロンビン阻害活性は低かった。いずれの高分子複合体は、この高分子複合体の水溶液を調製した直後では、血液凝固時間を延長させることはできなかった。しかし、7日間37℃に保温しておく抗トロンビン活性は上昇した。この水溶液中には、元のアルガトロパンが検出された。高分子複合体からエステル結合が加水分解されることでアルガトロパンが放出され、これが抗トロンビン活性を発揮したと考えている。

Entrapment of Islets into Reversible Disulfide Hydrogels

久野信治、森川訓行、岩田博夫、筏 義人

J. Biomed. Mater. Res.

40, 115 (平成10年)

現在、マイクロカプセル、キャピテリーユニットと拡散

チャンパーの3つのタイプのバイオ人工膵臓が研究されている。本研究の目的は、キャピテリーユニットと拡散チャンパーに使用する新しい細胞外マトリックスを開発することである。新規に合成したハイドロゲルは、可逆性を有し、これを用いることで上記のバイオ人工膵臓への膵ランゲルハンス島(膵島)の再封入が容易に行える。このハイドロゲルは、N,N'-ビス-アクリルアミドシスタンとアクリルアミドとを共重合することにより得た側鎖にチオール基を有する高分子から作られる。この水溶性共重合体にハムスターの膵島を分散させて、側鎖間のジスルフィド結合を再形成させることで膵島を封入したハイドロゲルを形成させた。この形成されたハイドロゲルは、ジスルフィド結合を還元することで容易に液化させることができた。ハイドロゲルに封入された膵島は1ヶ月以上にわたってインスリンが分泌し続け、またグルコース負荷に応答してインスリン分泌量を増加させた。

Gelatin Density Gradient for Isolation of Islets of Langerhans

鮫島 正、山口健司、岩田博夫、森川訓行、筏 義人

Cell Transplantation

7, 37 (平成10年)

膵ランゲルハンス島(膵島)の分離は、膵臓を酵素コラゲナーゼで消化後、密度勾配遠心分離法を用いて膵島を外分泌細胞から分離することで行われている。膵移植の臨床では、非常に多数の膵島が必要である。多量の膵島を分離するのに用いる密度勾配作製溶液は、粘度が比較的高く重層するときに明瞭な界面を形成できること、また低価格であるなどのことが、従来用いられてきた密度勾配作製溶液の特性に加えて必要である。本研究では、低分子量ゼラチンを用いて新規な密度勾配作製溶液の開発を試みた。この溶液を用いてハムスター膵臓より膵島の分離を試みた。この溶液で分離した膵島は、収率、純度、インスリン分泌能とも従来から膵島分離に用いられてきたFicoll-Conray溶液やFicoll溶液と比較して遜色なかった。さらに、ゼラチン溶液は、コラゲナーゼに含まれる、また、膵臓から出てくるタンパク分解酵素の活性を抑制することができ、この作用により遠心分離時に進行する過消化から膵島を保護することができる。

現在のところゼラチン溶液は試作段階である。ゼラチンの分子量、浸透圧や遠心分離条件等を今後最適しくなくてはならないが、現在得た結果からゼラチン密度勾配作製溶液は大動物の膵臓より膵島を分離するのに有望な溶液であると考えられる。

Microencapsulation of Islets and Model Beads with a Thin Alginate-Ba²⁺ Gel Layer Using Centrifugation

朴 泳建、岩田博夫、筏 義人
Polym. Adv. Technol.
9, 734 (平成10年)

マイクロカプセル型バイオ人工臓器により、簡便また安全に体のいろんな場所に免疫隔離した膵ランゲルハンス島(膵島)の移植を行うことができる。膵島のマイクロカプセル化にはまだ改良しなければならないことが、多く残されている。本研究では、マイクロカプセル化素材であるアルギン酸の分子量や溶液濃度、バリウムイオンの濃度、遠心速度が膵島のマイクロカプセル効率におよぼす影響を検討した。まず、Sephadex G-50ビーズを膵島のモデルとして用いた。ビーズのマイクロカプセル化収率はアルギン酸の濃度と分子量の上昇また、遠心回転速度の低下とともに高くなった。遠心時にビーズと溶液の間に働く剪断力がマイクロカプセル化収率を決めているようだ。アルギン酸のゲル化剤として塩化バリウムの代わりに、塩化カルシウムを用いた場合には、マイクロカプセル化収率は低かった。直径約1.4cmの試験管を用いた場合、4000beads/mlの密度にビーズを分散させた場合、ほぼ1つのビーズが1つのマイクロカプセルに封入されていた。マイクロカプセルのアルギン酸ゲル層の厚さは5-20 μ mであった。本法により、空のマイクロカプセルの混入なく多数の膵島を極薄の膜からなるマイクロカプセルに封入できることを明らかにした。

Clinical Application of New Bioabsorbable Artificial Dura Mater: A Preliminary Report

宮本 享、山田圭介、永田 泉、筏 義人、岩田博夫、
上野、洪 流、山本一夫、橋本、菊池晴彦
J. Artif. Organs
1, 10 (平成10年)

生体内吸収性合成高分子から作製した人工硬膜を20名の脳外科手術を行った患者に使用した。白血球、C-反応性タンパク、画像診断等の臨床評価を術後行った。3人の患者については、髄液の皮下へのもれが見られたが、人工硬膜使用による他の副作用は見られなかった。本知見から、死体から採取した乾燥硬膜使用時に見られた感染症の心配もなく本人工硬膜を使用できることが明らかになった。

Atomic Force Microscopic Analysis of a Porous Membrane with pH-Sensitive Molecular Valves

岩田博夫、平田伊佐雄、筏 義人
Macromolecules
31, 3671 (平成10年)

環境の変化にตอบสนองして透過性をコントロールできる膜の

開発が注目を集めている。本研究では、多孔質のヌクレオポア膜にアクリル酸をグラフト重合することでpH応答性膜を作製した。0.3 μ g/cm²のポリアクリル酸をグラフトした膜では、pH2.4においてはpH5.4の場合と比較して、濾過速度は28倍増加した。種のpHにおいてグラフト層の厚さを原子間力顕微鏡で観察した。pH2.4においてはグラフト層の厚さは数十nmであったが、pH7.6においてはグラフト層の厚さはグラフト密度に依存して20~430nmに増加した。さらに、原始間力顕微鏡像より酸性溶液中においては、グラフト鎖は収縮し、膜表面また孔壁に沈殿し、このため孔が開いた。一方、中性からアルカリ性においてはグラフト鎖は水和されて広がり孔をふさいでいた。この観察結果と濾過速度のpH依存性より、ポリアクリル酸グラフト鎖はpHと応答して動的に孔を開いたり閉じたりして、あたかもpHにตอบสนองして透過性をコントロールする弁の働きをしていた。

Photolysis of a Fluorinated Polymer Film by Vacuum Ultraviolet Radiation

V.N. バシレット、平田伊佐雄、岩田博夫、筏 義人
J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.
36, 2215 (平成10年)

空気圧が0.05~2.5 Torrにおいてキセノンランプからの147nmの真空紫外線(UUV)により、フッ素化エチレン-フッ素化ポリプロピレン共重合体(FEP)フィルムの光分解を行った。フーリエ変換全反射赤外分光法(FT-IR)とX-線光電子分光法(ESCA)を用いてこの処理表面の化学的变化を調べた。0.05Torrの空気圧では、表面にC=C二重結合が主な産物であったが、2.5Torrにおいては-CF₂C(O)F基が主な反応産物であった。後者の酸素含有官能基は、他の方法例えばオゾン酸化プラズマ処理法では効率よく導入することができず本方法が最も効率がよかった。この-CF₂C(O)F基は50%湿度中に保存しておく、-CF₂COOHに変換された。また、UUV処理により表面ぬれ性は向上した。これらの知見から、通常の表面改質法で、例えばプラズマ処理、改質するのが困難であるとされてきたフッ素化高分子の表面処理をUUVでは簡単に行えた。

A Novel Surgical Glue Composed of Gelatin and N-hydroxysuccinimide Activated Poly(L-glutamic acid): Part 1. Synthesis of Activated Poly(L-glutamic acid) and its Gelation with Gelatin

岩田博夫、松田晶二郎、三橋謙二、伊藤栄二、筏 義人
Biomaterials
19, 1869 (平成10年)

フィブリン接着剤は、外科用接着剤として多用されているものの、その成分であるフィブリノーゲンやトロンビン

がヒト血液由来であるため、肝炎やエイズウイルスの混入の可能性を否定できない。最近、ゼラチンとポリ-L-グルタミン酸(PLGA)を水溶性カルボジイミド(WSC)で架橋することにより、軟組織の接着に用いることができることを示した。本研究では、WSCを用いる必要のないPLGA-ゼラチン接着剤の開発を試みた。分子量71kDaと22kDaのPLGAのN-ヒドロキシスクシンイミド(NHS)活性化物を合成した。この活性化PLGAは高収量で合成でき、乾燥状態に保存する限り、ゲル化能を失うことはなかった。この活性化PLGAの水溶液とゼラチンの水溶液を混合するとただちにゲル化した。pH8.3においては、フィブリン接着剤とほぼ同程度に短時間でゲル化した。分子量22kDaのPLGAを用いた場合には高濃度に溶解させることができ、8%濃度の活性化PLGAは水に溶解させた後約10分間はゲル能を失うことはなかった。豚皮を用いてPLGA-ゼラチン接着剤の接着力を測定したところ、フィブリン接着剤よりその接着力は強かった。これらの結果より、NHS活性化PLGAとゼラチンの組み合わせは、外科用接着剤として有望であり、フィブリン接着剤にとって代わる可能性もある。

A Model for Oxygen Transport in Microencapsulated Islets

岩田博夫、朴 泳建、筏 義人
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
530, 19 (平成10年)

マイクロカプセル化膵ランゲルハンス島(膵島)を移植した後、酸素供給は膵臓の生存を決定する重要な因子である。マイクロカプセル中での酸素濃度分布を計算するのにFickの法則を適用した。計算結果はマイクロカプセルの厚さは、さほど膵島への酸素の供給に対して影響を与えず、一方、移植後マイクロカプセル周囲に形成される結合組織が厚くなると酸素濃度は急激に低下することを示した。マイクロカプセルが厚い結合組織で覆われると、膵島は拒絶反応ではなく、酸素の供給不足で死滅すると予想される。

Importance of the Extracorporeal Circulation Rate in a Bioartificial Liver

岩田博夫、朴 泳建、筏 義人
Mater. Sci. Eng.
C6, 235 (平成10年)

バイオ人工肝臓とは、生きている肝細胞を封入したカートリッジに患者の血液を体外灌流することで浄化する医療用具である。カートリッジの自体の代謝能力を高めるために、多くの努力がなされてきたが、使用時の灌流速度にはほとんど注意がはられて来なかった。本研究では、薬物動態学を基礎にして、重症な肝不全患者をバイオ人工肝臓を用いて治療するときに、その効率を予想することのでき

る式を導いた。これらの式より正常ヒト肝によりクリアランスが数百ml/minで除去される毒物は、バイオ人工肝臓自体の代謝能力がいくら高くても、低灌流速度下では血液の中から除去できないことがわかった。この例のように、バイオ人工肝臓使用時の灌流速度をできる限り高くするよう注意をはらうべきである。

Histologic Findings in Polyacrylamide-Coated Polytetrafluoroethylene(PTFE) Arterial Grafts in the Rat Abdominal Aorta

前田、福井顕宏、中村、稲田、玉井、羽賀、辰巳、山本
尾形 栄、岩田博夫、筏 義人
J. Reconstructive Microsurgery
14, 491 (平成10年)

血栓を形成させることなく細胞接着性を向上させるために、ポリ4フッ化ポリエチレン製人工血管(内径1mm、長さ10mm、壁厚0.5mm、フィブリル長30μm)の内腔にコロナ処理後、アクリルアミドをわずかにグラフト重合した。この表面は抗血栓がいいことが知られている。この人工血管をラットの腹部大動脈に移植した。移植後9ヶ月まで前もって決めてあった期間ごとに移植人工血管を回収して、人工血管の治癒過程を光学顕微鏡また走査型電子顕微鏡で観察した。人工血管の内腔表面は、わずかにフィブリンや血小板で覆われていた。擬内皮細胞はポリアクリルアミドグラフト人工血管のフィブリルに直接接する状態で接着し、内腔はほぼ擬内膜でおおわれていた。

Improvement of Adult Porcine Pancreatic Islet Isolation; Employment of an Innovative Enzyme Solution

Y.J. Gu、井上一知、宮本正章、W.X. Cui、田中、
瀬戸山、林、今村、岩田博夫、筏 義人
Transplantation Proceedings
30, 356 (平成10年)

膵ランゲルハンス島(膵島)の移植において、ヒト膵のドナー不足のため、ヒトに代わる膵島の供給源の検討が行われてきた。大動物、特に成ブタ、からの大量の膵島の単離法の確立は、膵島の臨床応用を行うために必須のことである。ブタインスリンが長くヒト糖尿病患者に使用されてきたことからわかるようにブタはヒトへの移植用の膵島源として適当である。しかし、ブタ膵島の分離はきわめて困難である。現在までその方法は確立されていない。本報告では、再現性よくブタ膵島を分離する方法を述べる。体重200kgを越える年令2年のブタを膵臓のドナーとして用いた。特別に調製した酵素溶液を膵管から膵臓内へ持続的に注入して膵臓を消化した。その後デキストランT700から作製した密度勾配作製溶液を用いてCOBE2991細胞分離機にて膵島を分離した。

Tumor Accumulation of Poly(Vinyl Alcohol) of Different Sizes After Intravenous Injection

田畑泰彦、村上義幸、筏 義人

J. Controlled Release

50, 123~133 (平成10年)

異なる分子量をもつポリビニルアルコール (PVA)および γ 線照射によって作製したPVAマイクロゲル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、がん組織集積に与えるPVAサンプルのサイズの影響を調べた。サイズの大きなPVAサンプルは、小さなPVAに比較して、より長く血液中に滞留し、よりゆっくりと腎臓から排泄された。これらの傾向は、水溶性PVAあるいはPVAマイクロゲルの両方でみられ、水溶性PVAサンプルの体内運命がそのサイズにのみによって支配されていることを示している。PVAサンプルは正常部位に比較して、がん部位へより多く集積した。水溶性PVAあるいはPVAマイクロゲルのいずれにおいても、血中半減期およびがん集積性のサイズ依存性は同じであり、そのサイズが60nmのときにサンプルのがん組織集積量が最大となった。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、サンプルサイズの増加とともに減少した。一方、サイズの上昇とともに、高分子の血中滞留性は増加した。また、60nmのサイズをもつPVAサンプルが最小の肝クリアランスを示した。これらの因子のバランスの結果として、ある中間領域のサイズをもつ高分子が、もっともよくがん部位に集積したと考えられる。

Preparation of Rapidly Curable Hydrogels From Gelatin and Poly(Carboxylic Acid) and Their Adhesion to Skin

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人
Macromol. Symp.

130, 169~177 (平成10年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋したマイクロゲルの組織接着性を調べ、生体内分解吸収性マイクロゲルはゼラチンとポリ(L-グルタミン酸)(PLGA)、ヒアルロン酸(HA)、あるいはアクリル酸(PAA)とから作製した。HA以外のポリアニオンの添加によってゲル化時間は減少した。ゼラチンとPLGAとの組み合わせの場合に、最も早くゲル化し、またそのゲル化時間はPLGAの分子量の増加とともに短くなった。ゼラチン-PLGAゲルは、他のゼラチン-HA、ゼラチン-PAAゲルに比べて、そのマウス皮膚への接着力は大きかった。その接着力は、用いるPLGAの分子量に依存し、分子量83,000の場合にもっとも強い接着力を示した。他のポリアニオンとの組み合わせが低い接着力である理由としては、ゼラチンとそれらの高分子との相溶性の低さが原因であると考えられる。

Bone Regeneration by Basic Fibroblast Growth Factor Complexed with Biodegradable Hydrogels

田畑泰彦、山田圭介、宮本 享、永田 泉、
菊池晴彦、青山郁夫、田村 誠、筏 義人

Biomaterials

19, 807~815 (平成10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マイク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。用いたマイクロゲル(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。これらのマイクロゲルを凍結乾燥した後、bFGF水溶液を含浸させbFGF含有ゼラチンマイクロゲルを作製した。これらのマイクロゲルを6mm直径の骨欠損部に投与したところ、マイク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を含まない空のマイク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、マイクロゲルが分解されるため、マイク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、ゼラチンマイク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。

Comparison of Bone Regeneration in A Rabbit Skull Defect by Recombinant Human BMP-2 Incorporated in Biodegradable Hydrogel and in Solution

洪 流、田畑泰彦、山本雅也、宮本 享、
山田圭介、橋本信夫、筏 義人

J. Biomater. Sci., Polymer Ed.

9, 1001~1014 (平成10年)

本研究の目的は、BMP-2を含浸した生体吸収性のゼラチンマイクロゲルによる骨新生作用をBMP-2水溶液の作用と比較することである。ウサギの頭蓋骨に作製した直径6mmの骨欠損部をBMP-2を含浸した生体吸収性のゼラチンマイクロゲルあるいはBMP-2水溶液によって処理したところ、いずれの場合にも骨密度は時間とともに増加した。しかしながら、2つの実験群の間には有意な差は認められなかった。その骨密度の増加はBMP-2の入っていない空のゼラチンマイクロゲルあるいはBMP-2を含まない水溶液に比較して、有意であった。組織学的観察によれば、骨欠損部に新たに再生された骨組織の完全性は、BMP-2の用量とともに上昇し、処理21日後には、骨欠損は完全に再生骨によって修復されていた。

Complexation of Basic Fibroblast Growth Factor With Gelatin

モハメッド・ムニールジャマン、田畑泰彦、筏 義人
J. Biomater.Sci., Polymer Ed.
9, 459～473 (平成10年)

塩基性線維芽細胞増殖因子 (bFGF) とゼラチンとのポリイオンコンプレックスを混合溶液の濁度測定、ヘパリンアフィニティクロマトグラフィ (HPLC)、および等電点電気泳動実験から評価した。等電点5の酸性ゼラチンとbFGFとを混合すると、時間とともに混合溶液の濁度は上昇した。一方、等電点9の塩基性ゼラチンではそのような現象はみられなかった。ゼラチン濃度あるいは混合温度に関係なく、ゼラチンとbFGFとの混合モル比が1付近で溶液濁度は最大となった。溶液の濁度は混合溶液のイオン強度の増加とともに減少した。HPLA実験によれば、塩基性ゼラチンとは異なり、酸性ゼラチンとの混合はbFGFのヘパリンへの親和性を減少させた。また、その程度は溶液のイオン強度の増加とともに低下した。酸性ゼラチンとの混合によって、bFGFの等電点の低下することが等電点電気泳動実験によって確認された。以上の結果は、bFGFと酸性ゼラチンとのコンプレックス形成力が両者の間の静電的相互作用であることを示している。

Ectopic Bone Formation Induced by Biodegradable Hydrogels Incorporating Bone Morphogenetic Protein

山本雅也、田畑泰彦、筏 義人
J. Biomater.Sci., Polymer Ed.
9, 439～458 (平成10年)

BMP-2を徐放するための担体として生体吸収性のゼラチンハイドロゲルを作製した。BMP-2水溶液を乾燥ゼラチンハイドロゲルに含浸させることでのBMP-2を含浸した生体吸収性のゼラチンハイドロゲルを簡単に調製することができた。in vitro徐放試験の結果、BMP-2は初期の多量放出の後、BMP-2を保持していた。放射性ヨードによって標識されたBMP-2を用いることで、in vivoにおけるBMP-2の徐放性を評価した。水溶液状態のBMP-2では、投与1日後には、投与量の99%が投与部位より消失していた。しかしながら、ゼラチンハイドロゲルに含浸させることによって、BMP-2は体内でより長く滞留し、30日以上にわたってハイドロゲル内に保持された。BMP-2の異所性の骨形成を調べたところ、ゼラチンハイドロゲルに含浸させることによって、その骨形成作用は有意に上昇した。以上の結果は、体内でのBMP-2保持量に上昇がその異所性骨形成作用を増強させたことを示している。

In Vitro Sorption and Desorption of Basic Fibroblast Growth Factor From Biodegradable Hydrogels

田畑泰彦、永野篤弘、モハメッド・ムニールジャマン、筏 義人

Biomaterials

19, 1781～1789 (平成10年)

生体吸収性ゼラチンハイドロゲルと塩基性線維芽細胞増殖因子 (bFGF) とのin vitroでの相互作用を、ハイドロゲルへのbFGFの収着・脱着の観点から調べた。等電点が5の酸性ゼラチンからなるハイドロゲルへは、4℃にて時間とともに塩基性のbFGFは収着された。これは等電点9の塩基性ゼラチンハイドロゲルあるいはタイプ1コラーゲンハイドロゲルの結果とは対照的であった。bFGFの収着は温度ならびにハイドロゲルの含水率に依存しなかった。蛍光ラベルしたbFGFを用いた実験から、bFGFはハイドロゲル内へ均質に収着されることがわかった。酸性ゼラチンハイドロゲルへのbFGFの収着モル比は約1であった。ゼラチンハイドロゲルへのbFGFの収着量は、ゼラチンのカルボキシル化により増加した。また、イオン強度の上昇にしたがってbFGFの収着量は低下した。これらの実験結果は、bFGFが酸性ゼラチンハイドロゲルへ収着する際の主たる力が両者間に働く静電的相互作用力であることを示している。

Hemostatic Capability of Rapidly Curable Biological Glues From Gelatin, Poly(L-Glutamic Acid), and carbodiimide

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人
Biomaterials

19, 2091～2098 (平成10年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋したゼラチンとポリ (L-グルタミン酸) (PLGA) からなる生体内分解吸収性ハイドロゲルの止血効果を調べ、市販フィブリン糊と比較した。ハイドロゲルはWSC添加により数秒以内にゲル化した。イヌの脾臓を注射針で突いて作製した出血創に対する止血効果を調べたところ、ハイドロゲルはフィブリン糊に比べて有効であった。止血までに出血量ならびに完全止血に至った割合は有意に低かった。WSC架橋ハイドロゲルは脾臓表面に強固に接着しており、この特性が高い止血効果の理由であると考えられた。

Growth Factor Release From Amylopectin Hydrogel Based on Copper Coordination

田畑泰彦、松井康弘、筏 義人

J. Controlled Release

56, 135~148 (平成10年)

この論文は、タンパク質に対する金属配位結合を基礎にした塩基性線維芽細胞増殖因子 (bFGF) の徐放のための生体吸収性ハイドロゲルに関する。生体吸収性ハイドロゲルハイドロゲルはアミロペクチンをジエポキシ試薬にて化学架橋することによって調製した、その後、銅キレートさせるためにキレート残基であるジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)を導入した。このDTPA導入アミロペクチンハイドロゲルに銅をキレートさせた後、bFGFを収着させたところ、in vitroにて全くbFGFは脱着してこなかった。また、この際、溶液のイオン強度を増加させてもbFGFの脱着はみられず、bFGFがハイドロゲルに金属配位結合を介して固定化されていると考えられる。一方、銅キレート処理のないハイドロゲルではbFGFの脱着が認められた。bFGF固定化ハイドロゲルをマウス皮下に埋入したところ、ハイドロゲルは時間とともに分解吸収された。その分解ともなって徐放されたbFGFは、血管新生作用を保持していた。クロマトグラフィ実験を行ったところ、金属キレートされることによってbFGFの生物学的な安定性の向上することが認められた。以上の結果より、金属配位結合を介してハイドロゲル内に固定化されたbFGFは、ハイドロゲルの分解の結果、生物活性をもった状態で徐放され、その血管新生作用を長期間持続させたと考えられる。

Effect of Additives on Gelation And Tissue Adhesion of Gelatin-Poly(L-Glutamic Acid) Mixture

大谷友人、田畑泰彦、筏 義人

Biomaterials

19, 2167~2173 (平成10年)

水溶性カルボジイミド(WSC)により化学架橋したハイドロゲルの組織接着性を調べた。生体内分解吸収性ハイドロゲルはゼラチンとポリ(L-グルタミン酸)(PLGA)から作製した。特に、本論文では、室温にてゲル化させない工夫として種々の水溶性の添加物を加えたWSC架橋ハイドロゲルについて調べた。WSC架橋ゼラチン-PLGAハイドロゲルによるマウス皮膚接着力は、尿素以外の添加剤により低下した。尿素的添加に関係なく、WSC架橋ハイドロゲルの接着力はフィブリン糊の接着力よりも大きくなった。尿素添加WSC架橋ゼラチン-PLGAハイドロゲルは、炎症反応の軽微であり、時間とともに体内で分解吸収された。以上の結果より、尿素はハイドロゲルゼラチン-

PLGAハイドロゲルの優れた接着性を損なうことなく、ゲル化能のみ抑える有効な添加剤であると考えられた。

Comparison of Release Profiles of Various Growth Factors From Biodegradable Hydrogels

田畑泰彦、山本雅也、筏 義人

Mat. Res. Soc. Symp. Proc.

530, 13~18 (平成10年)

細胞増殖因子を徐放するための担体として生体吸収性ハイドロゲルを等電点5の酸性ゼラチンから作製した。用いた細胞増殖因子は塩基性線維芽細胞増殖因子 (bFGF)、トランスフォーミング増殖因子 $\beta 1$ (TGF $\beta 1$)、および骨形成因子 (BMP-2)である。それぞれの増殖因子を含む水溶液を乾燥ゼラチンハイドロゲルに含浸させることでの細胞増殖因子を含浸したゼラチンハイドロゲルを簡単に調製した。in vitro徐放試験の結果、bFGFおよびTGF $\beta 1$ は初期の30%の放出の後、全く因子は放出されなかった。一方、BMP-2では初期の多量放出が認められた。放射性ヨードによって標識された細胞増殖因子を用いることで、in vivoにおけるそれらの因子の徐放性を評価した。因子の種類に関係なく、水溶液状態では、投与1日後には、投与量の99%が投与部位より消失していた。しかしながら、ゼラチンハイドロゲルに含浸させることによって、bFGFおよびTGF $\beta 1$ は体内でより長く滞留し、15日以上にわたってハイドロゲル内に保持された。しかしながら、BMP-2においては長期にわたるin vivo保持は見られなかった。bFGFおよびTGF $\beta 1$ の場合には、酸性ゼラチンとポリイオンコンプレックスを形成し、ハイドロゲルの分解とともに因子が徐放されることが考えられる。これに対して、BMP-2ではそのようなゼラチンとの相互作用がなく、徐放化は見られなかったと考えられる。

Protein Release From Gelatin Matrices

田畑泰彦、筏 義人

Adv. Drug Delivery Review

31, 287~301 (平成10年)

細胞増殖因子を徐放するための担体として生体吸収性ハイドロゲルを等電点5の酸性ゼラチンから作製した。用いた細胞増殖因子は塩基性線維芽細胞増殖因子 (bFGF)、トランスフォーミング増殖因子 $\beta 1$ (TGF $\beta 1$)、および骨形成因子 (BMP-2)などの異なる増殖因子を含む水溶液を乾燥ゼラチンハイドロゲルに含浸させることでの細胞増殖因子を含浸したゼラチンハイドロゲルを簡単に調製した。in vitro徐放試験の結果、bFGFおよびTGF $\beta 1$ は初期の30%の放出の後、全く因子は放出されなかった。放射性

ヨードによって標識された細胞増殖因子を用いることで、*in vivo*におけるそれらの因子の徐放性を評価した。因子の種類に関係なく、水溶液状態では、投与1日後には、投与量の99%が投与部位より消失していた。しかしながら、ゼラチンハイドロゲルに含浸させることによって、bFGFおよびTGF β 1は体内でより長く滞留した。酸性ゼラチンとポリイオンコンプレックスを形成し、ハイドロゲルの分解とともに因子が徐放されと考えられる。これらの細胞増殖因子含有ゼラチンハイドロゲルの*in vivo*における生物活性を評価したところ、水溶液状態に比べて有意にその作用を増強できることがわかった。

Selective Tumor Therapy Utilizing External Physical Stimuli

田畑泰彦、筏 義人
Biotherapy

12, 1045~1050 (平成10年)

物理的外部刺激と薬物を用いた化学的治療法とを組み合わせた癌の選択的治療法の現状について述べる。あらかじめ薬物を体内へ投与しておいた後、外部より癌組織へ種々の物理的刺激を加えることによって癌を選択的に破壊する。すでに、光、超音波、磁気あるいは熱などの物理的外部刺激を組み合わせることによって、薬物の抗癌作用の増強されることが報告されている。本論文では、われわれの実験結果を加えながら、それらの研究報告について述べる。

Biodegradable Hydrogels for Bone Regeneration Through Growth Factor Release

田畑泰彦、山本雅也、筏 義人
Pure & Appl. Chem.

70, 1277~1282 (平成10年)

細胞増殖因子を徐放するための担体として生体吸収性ハイドロゲルを等電点5の酸性ゼラチンから作製した。トランスフィーミング増殖因子 β 1 (TGF β 1)を含む水溶液を乾燥ゼラチンハイドロゲルに含浸させることでTGF β 1を含浸したゼラチンハイドロゲルを簡単に調製した。これらの細胞増殖因子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。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、8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、TGF β 1の水溶液投与では骨再生は見られなかった。TGF β 1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TGF β 1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。

A new resorbable monofilament suture

富畑賢司、鈴木昌和、岡 高茂、筏 義人
Polymer Degradation and Stability

59, 13-18 (平成10年)

縫合糸の素材は大きく分類すると、吸収性・非吸収性に二分される。一般に吸収性縫合糸は2~3ヶ月で強度がなくなる。吸収性縫合糸はコラーゲンやポリグリコール酸のような合成生分解性高分子から作られている。縫合糸を形態で分類するとモノフィラメントとマルチフィラメントに分けられる。

本研究ではモノフィラメントの吸収性縫合糸として臨床に使用できる素材の開発を行った。乳酸のヤング率を低下させるために乳酸と ϵ -カプロラク톤を共重合させて原料ポリマー(P(LA/CL))を作製した。吸収性縫合糸にとって強度や重量変化挙動、そして炎症反応に関連する分解物の安全性を調べるのが重要である。P(LA/CL)縫合糸の結節強度は、単純引張強度が少し低いにもかかわらず市販されているPDS IIやMAXONとほぼ同じであった。組織反応は絹糸と比べて穏やかであることが明らかになった。

Therapeutic Effects of 5-fluorouracil Microspheres on Peritoneal Carcinomatosis Induced by Colon 26 or B-16 Melanoma in Mice

萩原明郎、板倉長平、白州守雄、山崎純也、戸川 剛、
高橋俊夫、村西昌三、玄 丞然、筏 義人

Anti-Cancer Drugs

9, 287 (平成10年)

抗癌剤を含有する徐放性製剤をグリコール酸-乳酸共重合体を用いて作製した。抗癌剤には5-フルオロウラシル(5-FU)を使用した。この製剤は約3週間にわたって5-FUを放出し続けた。担癌動物モデルは、ラットの腹膜中にコロニ26あるいはB-16メラノーマを植え付けることによって作製した。植え付けてから4日後にラットに5-FUの重量にして体重1kgあたり200mgを腹膜内投与した。その結果、5-FUを水溶液にして投与した場合に比較して徐放剤はより長期間にわたって腹膜中に滞留し、5-FUの血中濃度も低かった。担癌ラットの生存期間も、水溶液投与よりも徐放製剤投与のほうがはるかに長かった。

Occlusive Effects of Lactic Acid-Glycolic Acid Copolymer Membrane on Gingival Fibroblasts In Vitro

久保恒二、司 信行、意気功一、上原真由美、下津明宏
瀬戸泰弘、玄 丞然、筏 義人、窪田隆夫、末田 武
J. Biomed. Mater. Res.
39, 554 (平成10年)

歯周病の治療に生体吸収性多孔質高分子膜が使用されている。この膜の目的は、歯周組織の再生のためのスペースを確保するとともに、歯肉のそのスペースへの侵入を阻止することである。その再生の場に栄養と酸素を供給するために高分子膜は多孔質となっているが、この多孔性のために歯肉から繊維芽細胞が膜の孔を通してスペース中に侵入してくるおそれがある。本研究の目的は、吸収性高分子膜である乳酸-グリコール酸共重合体多孔質膜上で歯肉から採取した繊維芽細胞を培養し、その細胞の多孔質膜透過性を調べることである。この高分子膜に脂肪酸のスクロースエステルでコートした場合についても培養研究を行った。比較のためにポリ四フッ化エチレン(PTFE)多孔膜も用いた。その結果、28日間の培養後における繊維芽細胞の透過率は、3.4% (コート膜)、25.7% (非コート膜)、0.8% (PTFE膜) であった。結論としてコート膜が歯周病の再生膜として最適ということになった。

Effects of Static Magnetic Field on Bone Formation of Rat Femurs

関 啓昌、富田直秀、筏 義人
Medical Engineering & Physics
20, 397 (平成10年)

サマリウムコバルト磁石を用いて静磁場のラット大腿骨形成に及ぼす影響を調べた。テーパー状に加工したサマリウムコバルト磁石をラット大腿骨中央部に12週間埋入した。磁化した試料周囲の骨密度とカルシウム含有率は磁化しない試料周囲に比べて有意に高い値を示した。しかし、それらの値は未手術群よりは低い値であった。また、体重、血中カルシウム、アルカリフォスファターゼ値、末血像、及び上腕骨、頸骨の骨密度値には、磁化試料と未磁化試料との間に有意な差が見られなかった。これらの結果より、長期の静磁場は手術などの侵襲による骨密度低下を防ぎ、その効果は局所的である事が示唆された。

Preface

筏 義人
Adv. Drug. Del. Rev.
31, 183 (平成10年)
ポリペプチドを含有する徐放製剤に関する解説

ティッシュエンジニアリング

筏 義人
金 属
68, 203 (平成10年)
ティッシュエンジニアリングとは何か、ということ解説した。

生体吸収性材料

筏 義人
「バイオマテリアルと生体」の中の一章 (中山書店)
(平成10年)
医療に用いられている生体吸収性材料の紹介

再生医工学の現状

筏 義人
臨床科学
34, 1125 (平成10年)
再生医工学の現状を紹介

Application of Biomedical Engineering to Neurosurgery

筏 義人
Neurol. Med. Chir (Tokyo)
38, 772 (平成10年)
医工学がいかに脳神経外科に利用されているかを解説

人工臓器と再生医工学

筏 義人
最新医学
53, 2256 (平成10年)
最近の人工臓器と再生医工学に関して解説

Tissue Engineering Research Trends at Kyoto University

筏 義人
Tissue Engineering for Therapeutic Use
1, 1 (平成10年)
京都大学における著者の関与した再生医工学研究の紹介

組織工学の登場 ー特集に寄せてー

筏 義人
組織培養工学
24, 130 (平成10年)
組織工学の概要を簡単に紹介

Dynamic Mechanical Behavior and Structures Stability of PMMA/ α -MSAN Blends

鄭強・荒木修・升田利史郎

Chinese Journal of Material Research

12, 257-261, (平成 11 年)

ポリメタクリル酸メチル/ α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体 (PMMA/ α MSAN) ブレンドは LCST 型のポリマーブレンドである。ガラス状態にあるブレンドの動的粘弾性を単一相状態及び相分離状態で測定した。その結果、ブレンドの動的粘弾性はそのブレンド組成だけでなく試料が受けた熱履歴にも依存することが分かった。相分離したブレンド試料のうち PMMA/ α MSAN(40/60)だけが、動的損失弾性率の温度分散曲線に 2 つの緩和ピークを示した。2 つの緩和ピークは相分離時間が長くなると明瞭になった。この結果は、相分離温度において不安定構造から安定構造に変化していることを表している。

Characterization of the Phase-separation in PMMA/ α -MSAN Blends Using the Dynamic Viscoelastic Functions.

鄭強・荒木修・升田利史郎

Chemical Journal of Chinese Universities

19, 1339-1342, (平成 11 年)

ポリメタクリル酸メチル/ α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体 (PMMA/ α MSAN) ブレンドの動的粘弾性を熔融状

態で測定した。動的貯蔵弾性率 G' 及び動的損失弾性率 G'' の関係を調べた。Log G' v.s. log G'' のプロットにおいて、低周波数側の流動領域で成分高分子のその傾きは 2 に近づいた。しかし、ブレンドではその傾きは 2 より小さく、その傾きはブレンド組成に依存した。成分高分子とブレンドとの log G' v.s. log G'' の関係を比較することで、動的粘弾性測定が相分離測定を評価する有効な測定方法であることが判明した。

Observation of Deformation and Recovery of Poly(isobutylene) Droplet in a Poly(isobutylene)/Poly(dimethyl siloxane) Blend after Application of Step Shear Strain

山根秀樹, 高橋雅興, 林利香,

岡本健三, 柏原久彦, 升田利史郎

Journal of Rheology

42, 567-580 (平成 11 年)

ポリジメチルシロキサンに包埋されたポリイソブチレンの液滴に大きなせん断歪みを与え、液滴の変形及び回復を二方向から直接観測した。液滴の形と回復時間は与えた歪みの大きさに強く依存した。大きな歪みを与えた直後に液滴はアフィン変形をして扁平な楕円型になった。その後、棒状型、ダンベル型、回転楕円型と変形し、最終的には球になった。変形回復の主要な駆動力は変形した液滴の表面積を減少させるための界面エネルギーであることが、モデル計算から示された。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

(Annual Report of the Research Institute for

Chemical Fibers, Japan: Vol. 56, 1999)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan

1999年 11 月20日 印刷

1999年 11 月25日 発行

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

京都市左京区吉田河原町14
(財)近畿地方発明センター内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 56
(Annual Report of the Research Institute)
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 56

November 1999