高磁場勾配 NMR から見た高分子液晶の拡散

Diffusion of Polymer Liquid Crystals as Viewed by High Field-Gradient NMR Method

金 坂 将・黒 木 重 樹・安 藤 勲

1. はじめに

高分子はしばしば分子内相互作用と分子間相互作用のバランスにより棒状の形態をとった上、配向をして液晶を形成する。この性質を利用して高分子の分子設計及び材料設計への展開がなされていることはよく知られている。このような高分子液晶は固体として、また液体として両方の特色をもった振る舞いをする。このために構造の規則性及び流動性を有し、これらについての基礎的研究がなされてきた。私共はこのような基礎的研究の結果を踏まえ、高分子液晶の拡散の高精度評価を行うため高磁場勾配 NMR システムを開発し、液晶状態にあるときの棒状高分子系の拡散過程の研究を系統的にここ 5 年間展開させてきた¹⁻⁶⁾。この総説では、これらの成果をまとめて高分子液晶の拡散にスポットをあてる。

磁場勾配 NMR の開発は 1950 年に遡るほど古い^{7,8)}。しかし、広い範囲の拡散係数の計測が可能で優れた高磁場勾配 NMR 法として発展するには多くの障害を乗り越えなくてはならなかった。例えば、1) 安定した磁場勾配の発生、2) 小さい拡散係数を測定するために要求される極めて高い磁場勾配の発生、3) 極めて短いスピン-スピン緩和時間 T_2 をもつ系に対する対策などである。1993 年以来、私共もこの研究室において発展させてきた 780 G/cm 及び 2200 G/cm のパルス磁場勾配が発生できる高磁場勾配 NMR ブローブシステムを用いることにより、極めて小さな拡散係数 $10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ の測定が可能になり、それは高分子系の拡散研究を大きく展開させる原動力となった⁹⁻¹⁷⁾。また、短い T_2 をもつ ^1H 核の代りに磁気回転比 γ が ^1H の $1/4$ の ^{13}C 核を観測核とすることにより、 T_2 により制限を受けていた磁場勾配 NMR 法のより多くの系への応用が可能となった。以上の背景のもとに、高磁場勾配 NMR 法で見た高分子液晶の拡散の研究成果を紹介する。

2. 磁場勾配 NMR の原理と応用

最も広く用いられている ^1H パルス磁場勾配スピンエコー法 (pulse field-gradient spin-echo method: PGSE 法と略記) の概要と原理について簡単に紹介しその限界について考察し、その後高分子液晶の拡散係数を測定するのに適した方法の紹介をする。原理に関する詳細な説明はここでは割愛するので、原著論文^{7,8)}、総説¹⁸⁾及び成書^{19,20)}を参考にされたい。

2.1 高分子液晶の拡散係数の計測

静磁場中にある核の磁気モーメントはある周波数で歳差運動していると考えることができる。その歳差運動の周波数は静磁場の大きさに比例する。したがって、空間的な位置に比例した強さをもつ磁場 (磁場勾配) を印加すると核スピンの歳差運動の周波数は空間的な位置に比例したものとなる。磁場勾配を用いると核スピンの空間分布の情報を NMR の周波数情報に変換することができる。

PGSE 法 (図 1(a))⁷⁾ は Stejskal らによって開発された方法で Hahn により開発された T_2 を決定するためのスピンエコー法 (Hahn spin-echo method: HSE 法と略記)⁸⁾ を基本とし、 $\pi/2$ パルスと π パルスに加えて 2 つの磁場勾配パルスを印加するパルス系列を用いている。最初の $\pi/2$ パルス後に磁場勾配パルスを印加すると空間的な位置の違いにより核スピンは違う磁場を感じ、相対的に強い磁場を感じ

SHIGEKI KUROKI
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 助手 博士(工学)
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Tel: 03-5734-2880 Fax: 03-5734-2889
E-mail: skuroki@polymer.titech.ac.jp
専門 高分子構造、NMR 分光学
趣味 犬の散歩、カクテル

SHO KANESAKA
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 博士課程 2 年在学中
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Tel: 03-5734-2880 Fax: 03-5734-2889
E-mail: skanesak@polymer.titech.ac.jp
専門 高分子構造、NMR 分光学
趣味 おいしいものを食べる。

ISAO ANDO
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 教授 工学博士
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Tel: 03-5734-2139 Fax: 03-5734-2889
E-mail: iando@polymer.titech.ac.jp
専門 高分子構造、NMR 分光学
趣味 鎌倉散歩、音楽鑑賞など。

図1 磁場勾配 NMR で用いられるパルス系列。(a) PGSE ^1H NMR 法、(b) PGSTE ^1H NMR 法、及び(c) PGSTE ^{13}C NMR- ^1H CW デカップリング法。

じた核スピンは速い周波数で歳差運動し、反対に弱い磁場を感じた核スピンは遅い周波数で歳差運動するために位相が乱れる。したがって、核の空間分布は磁化の位相の乱れとして記憶される。 π パルスの印加により位相が反転させられた磁化は 2 番目の磁場勾配パルスにより位相を再びそろえる。一方、2 つの磁場勾配パルスを印加したときの時間間隔 Δ の間に高分子が並進拡散した場合、乱れた位相はもとに戻らず得られるエコー強度は減少する。したがって、PGSE 法では Δ の間に高分子がどの程度拡散したかをエコー強度の減衰として観測される。このとき磁場勾配パラメータと得られるエコー強度の関係は

$$\frac{A(G)}{A(0)} = \exp(-\gamma^2 G^2 \delta^2 D (\Delta - \delta/3)) \quad (1)$$

となる^{8,18-20}。ここで $A(0)$ 及び $A(G)$ はそれぞれ磁場勾配パルスを印加しないとき及び磁場勾配パルス強度 G の磁場勾配パルスを印加したときに得られるエコー強度、 γ 、 D 及び δ はそれぞれ対象とした核の核磁気回転比、自己拡散係数及び磁場勾配パルスの印加時間である。 $\ln[A(G)/A(0)]$ を $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対してプロットし、その直線の傾きから D を決定する。

拡散成分が 2 つ存在する場合、そのエコー強度の減衰は

$$\frac{A(G)}{A(0)} = f_{\text{fast}} \exp[-\gamma^2 G^2 \delta^2 D_{\text{fast}} (\Delta - \delta/3)] + f_{\text{slow}} \exp[-\gamma^2 G^2 \delta^2 D_{\text{slow}} (\Delta - \delta/3)] \quad (2)$$

と表される。ここで、 D_{fast} と D_{slow} はそれぞれ拡散の速い成分と遅い成分の自己拡散係数、同様に f_{fast} と f_{slow} はそれぞれの分率でその和は $f_{\text{fast}} + f_{\text{slow}} = 1$ となる。

どの程度まで遅い拡散を観測できるかは Δ 、 δ と G の大きさに依存する。実験において δ は Δ の長さに制限されるので拡散が遅く Δ の間に僅かしか拡散しない高分子の拡散係数を高精度で測定するためには大きな G を発生できる高磁場勾配装置が要求される。また、 Δ を長く設定することが可能であれば拡散距離が大きくなるために高分子のような小さな拡散係数を高精度で測定できることになる。

しかし、 Δ をいくらでも長く設定できるわけではなく、 T_2 の影響を考慮せねばならない。磁場勾配 NMR は励起された核スピンの磁気的なラベルをし、その拡散を観測する方法である。磁化の変化量を大きくさせるために、 Δ を長く設定すると磁化は Δ の間に起こる T_2 によって緩和し、磁気的なラベルが消失してしまう。分子運動における相関時間が小さくなると、 T_2 は短くなる。このために、拡散の遅い分子は短い T_2 (< 数 ms) をもつことが多いため Δ を長く設定することは困難である。この困難をある程度まで克服することのできる方法として ^1H 磁場勾配スティミュレイティッドエコー法(図1(b))¹⁸⁻²⁰がある。PGSTE 法では $\pi/2$ - π -エコーの HSE 法の代わりに $\pi/2$ - $\pi/2$ - $\pi/2$ -エコーのスティミュレイティッドエコー系列を用いる。PGSE 法の場合最初の $\pi/2$ パルスからエコーを得るまで磁化は T_2 により減衰することとなるが、PGSTE 法の場合 2 番目の $\pi/2$ パルスから 3 番目の $\pi/2$ パルスの間はスピン格子緩和時間 T_1 により減衰する。PGSTE 法が有用となるような T_2 の短い系では T_1 が相対的に長いので最初の励起からエコーを得るまでの信号の緩和をある程度抑制することができ、これにより Δ を長く設定できる。これは δ を長く設定できることにもつながる。

極めて ^1H T_2 が短い場合(< 1ms)は PGSTE 法でも測定は困難となり、その克服法として対象核に ^1H 核と比較して T_2 の長い他核、例えば ^{13}C 核を用いる。 ^{13}C 核は核磁気回転比 γ が ^1H の 1/4 で、 T_2 を短くする主たる原因となり得る双極子相互作用が弱い。また、 ^{13}C - ^1H 核間の双極子相互作用は ^1H CW デカップリング法により容易に除去できるためさらに T_2 を長くすることが可能である。このようなことから高分子液晶の拡散係数の測定に用いられた PGSTE ^{13}C NMR- ^1H CW デカップリング法⁵を紹介する。 ^{13}C 核の観測には通常の PGSTE 系列を用いて、 ^1H デカップリングを下記のようにして行う。通常の磁場勾配 NMR 装置の ^1H $\pi/2$ パルス長は 10 μs 前後であるので r. f. パワーでデカップルできる周波数範囲は 25kHz 前後となる。一方、サンプルの厚さが 2mm の試料を 1000G/cm の磁場勾配下に置いたときその ^1H 共鳴周波数の範囲は 900 kHz 程度まで広がる。例えば G を変化させながら D を測定する場合、 $G = 0$ では効率よくデカップルされたエコー

を得ることができるが G を大きくするとともにエコー信号は拡散の影響だけでなくデカップル効率が低下することによる影響も受けてしまう。このために、 $\ln[A(G)/A(0)]$ を $\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ に対してプロットしたとき、その傾きから正確な D を決定できない。このために磁場勾配パルス印加していないときに ^1H デカップリングを行う必要がある²¹⁾。また、強いデカップリングパワーを時間照射し続けるとサンプルの温度が上がる可能性がある。したがって、デカップリングの効率が低いと考えられる 2 番目の $\pi/2$ パルスの前まで照射を続け、その直後に照射を切って温度の上昇を避けている。デカップリングのシーケンスとしては固体 NMR で培われた様々な方法²²⁾があるがここでは簡便な CW 法を用いている。

3. 高分子液晶の拡散過程

まず側鎖に長いアルキル基を有するポリペプチドのサーモトロピック及びリオトロピック液晶状態における拡散についての研究²⁻⁴⁾を紹介し、最後に主鎖に柔軟なシロキサン結合を有するポリ(ジエチルシロキサン) (PDES と略記) の液晶状態での拡散についての研究例⁵⁾を紹介する。

3.1 棒状ポリペプチド液晶の拡散

長いアルキル側鎖を有するポリペプチドの側鎖はある温度範囲においてサーモトロピック液晶を形成する。このとき主鎖は棒状の α -ヘリックスをとり、一方側鎖は融解して主鎖に対して溶媒の役割としている。液晶のような規則構造を有する状態で棒状ポリペプチドは拡散するのか？拡散するのであればどのように拡散するのか？高分子鎖の長軸に対し平行な方向と垂直な方向の拡散係数はどのように異なるのか？このような命題にしたがって研究を行った高分子のサーモトロピック及びリオトロピック液晶状態における拡散についての成果を紹介する²⁻⁴⁾。

3.1.1 サーモトロピック液晶における拡散

分子量 $M_w = 7,000, 30,000, 130,000$ のポリ(γ -ベンジル L-グルタメート) (PBLG) のベンジル基を n -ドデシルアルコールでエステル交換し、ポリ(γ -ドデシル L-グルタメート) (PDLG と略記) を調製した。得られた PDLG 鎖を 1, 2-ジクロロエタンに溶解し磁場の中に静置すると磁場の方向に配向する。そのような状態で溶媒を徐々に蒸発させることにより配向度 $S = 0.85$ の PDLG フィルムを作製した。PDLG の鎖長 L は約 30, 200, 890 となり、鎖を円柱と考えたときの直径 b は 10 となる。これらの試料について、極めて短い $^1\text{H}_2$ をもつ主鎖のかわりに長い $^1\text{H}_2$ もつ側鎖の信号を観測することにより拡散係数の測定が可能となる。PDLG 鎖の長軸方向が磁場勾配と同じ方向になるように PDLG フィルムを置き、温度を徐々に上げ液晶を形成したところで PDLG 鎖の長軸方向の拡散係数 $D_{\parallel}$ を測定することができる。また、PDLG 鎖の長軸と垂直な方向が磁場勾配と同じ方向になるように PDLG フィルムを置けば長

軸と垂直の方向の拡散係数 $D_{\perp}$ を測定することができる。3 つの鎖長の異なる PDLG の拡散係数 $D_{\parallel}$ と $D_{\perp}$ を温度の関数として測定し、また $D_{\parallel}$ と $D_{\perp}$ を用いて等方拡散係数 D_{iso} を決定した。これらのことから PDLG は液晶状態において高い規則構造をとっているにもかかわらず拡散していることがわかった。また、 $D_{\parallel}$ は $D_{\perp}$ よりも大きく、拡散は異方的であることがわかった。 α -ヘリックス状態の PDLG は拡散過程において棒状高分子として振舞っているが、棒状高分子の拡散挙動を表す理論に Kirkwood の理論がある^{23,24)}。その理論によると棒状高分子の拡散係数は次式で表される。

$$D_{\text{iso}} = (D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3 = [\ln(L/b)/L] kT/3\pi\eta_s \quad (3)$$

ここで

$$D_{\parallel} = [\ln(L/b)/L] kT/2\pi\eta_s, D_{\perp} = [\ln(L/b)/L] kT/4\eta_s \quad (4)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_s は溶媒の粘度である。この系では側鎖が溶融して溶媒の動きをしている。図 2 に PDLG の D を $\ln(L/b)/L$ に対してのプロットしたグラフを示す。

図 2 サーモトロピック液晶状態にある PDLG の等方拡散係数の $\ln(L/b)/L$ 依存性。

この図より D は $\ln(L/b)/L$ に対して直線となっており、PDLG の拡散は Kirkwood の理論に従うことが明らかとなった。また、式(4)に従えば $D_{\parallel}/D_{\perp} = 2$ となる。実験からは $D_{\parallel}/D_{\perp} = 1.1 \sim 1.4$ となり、2 に近いことから棒状高分子の拡散が Kirkwood の理論に合理的に従うことを示している。

3.1.2 リオトロピック液晶の拡散

分子量 30,000 の PBLG の側鎖を n -オクタデシルアルコールで置換し得られたポリ(γ -オクタデシル L-グルタメート) (POLG と略記) のリオトロピック液晶の拡散について紹介する⁴⁾。PBLG のジメチルホルムアミド溶液は PBLG 濃度が増加することにより等方相、等方-液晶混合相、液晶相と変化することが Miller らにより実験的に確認され²⁵⁾、Flory の理論予測²⁶⁾とよく一致することが示さ

れた。その相状態はポリペプチド鎖の拡散係数に反映されることが期待される。そこで POLG を重クロロホルム (CDCl_3) に溶解し、POLG 濃度を 5、10、15、17.5、20 % と変化させて拡散係数を測定した(図 3)。

図 3 POLG/ CDCl_3 溶液中の POLG の等方拡散係数の濃度依存性。等方相：5、10%、等方・液晶混合相：15、17.5%、液晶相：20%。

5、10% 溶液は等方相、15、17.5% 溶液は等方・液晶混合相、20% 溶液は液晶相を形成する。拡散係数は等方・液晶混合相では速い拡散成分と遅い拡散成分の 2 つ現れる。この遅い拡散成分は混合相中の液晶領域に存在する POLG に由来し、また速い拡散成分は混合相中の等方領域に存在する POLG に由来する。液晶相となる 20% 溶液では拡散成分は 1 成分のみが観測され、拡散係数の値は混合相中の液晶領域における拡散係数の値に近い。このように拡散係数はその分子のおかれた環境に敏感でその状態を反映することから、相状態を知るための有力な方法となりうる。

3.2 ポリ(ジエチルシロキサン)の拡散

先に述べたポリペプチドは剛直な主鎖をもつ典型的な高分子液晶である。一方、ポリ(ジエチルシロキサン) (PDES) は主鎖に柔軟なシロキサン結合を有し、側鎖に対称なアルキル基が置換された有機・無機ハイブリッド高分子である。分子量が 30,000 より大きくなると、30 付近において液晶・等方混合相を形成することが知られているが、その液晶の形成機構は明らかでない²⁷⁾。等方領域にある PDES 鎖はその柔軟な主鎖によりコイル状態をとり、液晶領域においては棒状態にある。このようにコイルと棒の二つの状態をとる高分子の拡散についての研究⁵⁾を紹介する。

PDES は十分に乾燥させたヘキサエチルトリシロキサンをモノマーとし、KOH を開始剤とした開環アニオン重合により得た^{28,29)}。得られた PDES の分子量はウペローデ型粘度計により測定され 245,000 と決定された。PDES は 17 において結晶から混合相へと転移し、その混合相から等方相への転移温度は分子量や分子量分布に依存することが知られている²⁷⁾。混合相における PDES の取り得る構造を調べるために静止固体 ^{29}Si NMR スペクトルを -20 ~ 50 の温度範囲で測定した(図 4)。

図 4 PDES の静止固体 ^{29}Si NMR スペクトルの温度依存性。結晶相：-20、等方・液晶混合相：20、30、40、等方相：50、実線は観測されたスペクトル、破線は計算された液晶成分、点線は計算された等方成分。

観測されたスペクトルは -20 において結晶に由来するパウダーパターンが現れている。20、30、40 においては速い分子運動によりパウダーパターンが部分的に平均化され比較的小さな化学シフト異方性となる液晶領域の PDES に由来する成分と等方領域にある PDES に由来する信号の重ね合わせとして観測された。50 では比較的小さな化学シフト異方性を有する液晶領域に由来する成分は消失して等方的な成分のみが観測された。このことより液晶状態にある PDES は異方的な回転運動をしている棒状の状態にあることがわかる³⁰⁾。また、20、30、40 において混合相を形成することがわかった。次に液晶成分、等方成分の ^1H T_2 をソリッドエコー法、HSE 法で決定するとそれぞれ 0.2、7.4 ms であった。等方成分の T_2 は ^1H PGSTE 法を用いるのに十分な長さであるが液晶成分の T_2 は短く、 ^1H PGSTE 法でその拡散係数を精度よく測定することは困難である。磁場勾配パルスにより磁気的なラベルを高分子に施してもラベルされた高分子が拡散するのを待つ間にその信号は T_2 により緩和してしまう。そこでまず、 $\Delta = 500 \text{ ms}$, $\delta = 8 \text{ ms}$, $\tau = 11.2 \text{ ms}$ とし、 G を 0 ~ 1,160 G/cm まで変化させながら PGSTE ^1H NMR スペクトルの測定を行い、等方成分のみの拡散係数を決定した(表 1)。ここで液晶成分に由来する減衰は観測されない。

単一の等方相を形成する温度である 50、60、70、80 において観測された拡散成分は 1 成分であり、その拡散係数は 6.2×10^{-11} から $7.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ へと温度の増加に伴い徐々に増加した。このように非常に小さな拡散係数を示した原因として絡み合い(entanglement)の影響があげられる。この温度で PDES 鎖はランダムコイル状態をとっており、強く絡み合っている。その結果として $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダー

表1 高磁場勾配 NMR 法を用いて測定した PDES の拡散係数

Temp /	Diffusion coefficient D / cm^2/s			
	$D \times 10^{-9}$ (liquid crystalline component)	isotropic component ^{a)}		
		$D_{\text{fast}} \times 10^{-10}$ (fast diffusion component)	$D_{\text{slow}} \times 10^{-11}$ (slow diffusion component)	fraction ^{b)} $f_{\text{fast}} f_{\text{slow}}$
20	9.9	2.6	1.3	0.43 : 0.57
30	50	2.8	3.5	0.39 : 0.61
40	-	2.8	5.7	0.21 : 0.79
50	-	-	6.2	0 : 1
60	-	-	6.2	0 : 1
70	-	-	6.8	0 : 1
80	-	-	7.4	0 : 1

a) 20-40 °C では混合相中の等方成分、50-80 °C では等方相の拡散係数を示す。

の小さな拡散係数が観測された³¹⁾。また、混合相を形成する温度である 20, 30, 40 °C では拡散成分が 2 成分観測された。ここで液晶成分は T_2 の短さから観測されていないので混合相中の等方領域に 2 つの拡散成分が存在し、液晶領域との境界に近いところに存在する PDES 鎖は速く拡散し、内部側に存在する鎖は遅く拡散している。

次に PGSTE ^{13}C NMR- ^1H CW デカップリング法を用いて 20, 30 °C における液晶成分の拡散係数を決定した。このときの実験条件は $\Delta = 1\text{s}$, $\delta = 0.5\text{ms}$, $\tau = 1.7\text{ms}$ で G を 0 から $1,160\text{G}/\text{cm}$ まで変化させながら測定を行った。これらの温度において PDES は混合相を形成しているが液晶成分の分率は ^1H ソリッドエコー測定の結果より 20 °C で 81 %, 30 °C で 69 % と支配的であることが明らかとなっている。液晶成分の ^{13}C T_2 は ^1H T_2 より長いので、この実験条件において信号を観測することができる。この結果、図 5 (a) に示すスピンエコーの減衰直線が得られた。図 5 (b) はこの測定条件下において拡散係数が 10^{-8} - $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ であるときのスピンエコーの減衰をシミュレーションしたものである。

等方領域の ^{13}C T_2 は液晶領域の ^{13}C T_2 よりも長いので得られる信号には等方成分と液晶成分の両方に由来する信号が含まれ図 5 (a) の信号の減衰には両成分からの寄与が含まれている。しかし、図 5 (b) に示したようにこの実験条件において等方成分の拡散は非常に遅く、その信号はほとんど減衰しないためその寄与は無視できる。したがって、図 5 (a) に示した減衰は液晶成分に由来するものと帰属で

図5 PGSTE ^{13}C NMR- ^1H CW デカップリング法を用いて測定された PDES のエコー強度の減衰挙動。測定温度(a): 20 (○) 30 (●) (b) 計算されたエコー強度の減衰挙動。

きる。そこで減衰の傾きよりこの液晶成分の拡散係数を決定すると 20 °C において $9.9 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$, 30 °C において $5.0 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ であった。この結果より液晶状態にある PDES 鎖は等方領域にあるものより拡散係数が多いことが明らかとなった。PDES の液晶状態においては棒状、等方的な状態においてはコイルとして振舞っている。コイル状態にあると高分子間の絡み合いの影響が拡散係数には色濃く反映される。絡み合いにより高分子鎖の拡散は他の高分子鎖によって束縛され、その拡散係数は著しく小さくなる。 ^1H T_2 の短さから ^1H 磁場勾配 NMR により拡散係数の測定が困難なものである ^{13}C 磁場勾配 NMR により拡散係数の測定が可能となり、研究対象を大きく広げることができる。

4. おわりに

高磁場勾配 NMR 装置のめざましい発展によりわずかでも拡散するものであれば、その拡散係数 D を正確に決定できるようになってきている。特に磁場勾配パルス発生装置の発展は拡散実験の適応範囲を飛躍的に広げ、従来は溶媒のような拡散の速い低分子のみが研究対象であったが現在は先に紹介したような $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ といった非常に遅く拡散する物質の変位まで観測できるようになっており、ここで紹介した高分子液晶以外にもゲル中のプローブ分子³²⁻³⁵⁾、膜³⁶⁾、回転状態にある n -パラフィン^{1,37)}、包接化合物の中の分子³⁸⁾の拡散などが研究されている。今後さらなる高磁場勾配化や NMR の高磁場化による高感度化が進み微量物質の微小変位を正確に検出できるようになる日も間近であると思われる。

参考文献

- 1) H. Yamakawa, S. Matsukawa, S. Kuroki, H. Kurosu and I. Ando, *J. Chem. Phys.*, 111, 7110 (1999)
- 2) Y. Yin, C. Zhao, S. Kuroki and I. Ando, *J. Chem. Phys.*, 113, 7635 (2000)
- 3) Y. Yin, C. Zhao, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 35, 2335 (2002)
- 4) Y. Yin, C. Zhao, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 35, 5910 (2002)
- 5) S. Kanesaka, H. Kimura, S. Kuroki, I. Ando and S. Fujishige, *Macromolecules*, 37, 453 (2004)
- 6) I. Ando, M. Kobayashi, C. Zhao, Y. Yin and S. Kuroki, *Encyclopedia of NMR Volume 9 (Advance in NMR)*, p. 770-787 Interscience New York (2002)
- 7) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 80, 580 (1950)
- 8) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, 42, 288 (1965)
- 9) H. Yasunaga, M. Kobayashi, S. Matsukawa, H. Kurosu and I. Ando, *Ann. Rept. NMR Spectroscopy*, 34, 39 (1997)
- 10) I. Ando, M. Kobayashi, M. Kanekiyo, S. Kuroki, S. Ando, S. Matsukawa, H. Kurosu, H. Yasunaga and S. Amiya, *Experimental Methods in Polymer Science "NMR*

- Spectroscopy in Polymer Science*” Chapter 4, p261-483
John Wiley(1999)
- 11) S. Matsukawa and I. Ando, *Macromolecules*, 29, 7136 (1996)
 - 12) S. Matsukawa and I. Ando, *Macromolecules*, 30, 8310 (1997)
 - 13) S. Matsukawa and I. Ando, *Macromolecules*, 32, 1895 (1999)
 - 14) C. Zhao, H. Zhang, T. Yamanobe, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 32, 338(1999)
 - 15) C. Zhao, S. Matsukawa, H. Kurosu and I. Ando, *Macromolecules*, 31, 313(1998)
 - 16) N. Tanaka, S. Matsukawa, H. Kurosu and I. Ando, *Polymer*, 39, 470(1998)
 - 17) S. Matsukawa, H. Yasunaga, C. Zhao, S. Kuroki, H. Kurosu and I. Ando, *Progress in Polymer Science*, 44, 995(1999)
 - 18) W. S. Price, *Ann. Rept. NMR Spectroscopy*, 32, 51(1996)
 - 19) P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press(1991)
 - 20) R. Kimmich, *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer(1997)
 - 21) S. V. Dvinskikh, R. Sitnikov and I. Furó, *J. Magn. Reson.*, 142, 10(2000)
 - 22) 安藤 勲(編), *高分子の固体 NMR*, 講談社サイエンスフィク(1994)
 - 23) J. G. Kirkwood, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 64(1949)
 - 24) M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press,(1986)
 - 25) W. G. Miller, L. Kou, K. Tohyama and V. Voltaggio, *J. Polym. Sci.: Polymer Symposium*, 65, 91(1978)
 - 26) P. J. Flory, *Proc. Royal. Soc. London*, A234, 73(1956)
 - 27) A. Mölenberg and M. Möller, *Macromolecules*, 30, 8332 (1997)
 - 28) J. R. Brewer, K. Tsuchihara, R. Morita, J. R. Jones, J. P. Bloxsidge, S. Kagao, T. Otsuki and S. Fujishige, *Polymer*, 35, 510(1994)
 - 29) J. R. Brewer, K. Tsuchihara, R. Morita, J. R. Jones, J. P. Bloxsidge and S. Fujishige, *Polymer*, 35, 511(1994)
 - 30) V. M. Litvinov, A. K. Whittaker, A. Hagemeyer and H. W. Spiess, *Colloid. Polym. Sci.*, 267, 681(1989)
 - 31) F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, Interscience Publishers(1962)
 - 32) Y. Yamane, M. Kobayashi, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 34, 5961(2001)
 - 33) Y. Yamane, M. Kobayashi, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *Polymer*, 43, 1767(2002)
 - 34) Y. Yamane, M. Matsui, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 413(2003)
 - 35) Y. Yamane, M. Matsui, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *Macromolecules*, 36, 5655(2003)
 - 36) M. S. Crawford, B. C. Gerstein, A. L. Kuo and C. G. Wade, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 3728(1980)
 - 37) H. Yamakawa, S. Matsukawa, H. Kurosu, S. Kuroki and I. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, 283, 33(1998)
 - 38) S. Kim, H. Kimura, S. Kuroki and I. Ando, *Chem. Phys. Lett.*, 367, 581(2003)

～ 第 15 回プラスチック成形加工学会年次大会研究講演募集 「体で感じる成形加工・頭で感じる成形加工」

主 催：(社)プラスチック成形加工学会 協 賛：(社)繊維学会ほか 日 時：平成 16 年 6 月 3 日(木)、4 日(金)
会 場：タワーホール船堀(江戸川区総合区民ホール) 東京都江戸川区船堀 4-1-1
・都営新宿線船堀駅下車 1 分(駅前地図を以下の HP でご覧いただけます。
<http://www.city.edogawa.tokyo.jp/shisetsu/bunka/bunka1.html>)

講演発表等の詳細は下記にお問い合わせ下さい。

社団法人プラスチック成形加工学会 第 15 回年次大会実行委員会
実行委員長：鞠谷雄士(東京工業大学) 副実行委員長：小林博行(ポリプラスチックス)
〒141-0032 東京都品川区大崎 5-8-5 グリーンプラザ五反田第 2 205 号室
TEL: 03-5436-3822 FAX: 03-3779-9698 情報 URL <http://www.jspp.or.jp>

第 12 回 CPD(一般共通課題)講演会

主 催：日本繊維技術士センター 共 催：日本技術士会近畿支部
演題及び講師：資源とリサイクル 京都工芸繊維大学名誉教授 (財)生産開発科学研究所資源再生研究室長 奥 彬
日 時：平成 16 年 5 月 14 日(金) 13:30～16:30
場 所：大阪産業創造館 中央区本町 1-4-5 TEL: 06-6264-9800 6 階 E 会議室
(地下鉄 堺筋本町駅 出口 本町通り 東へ約 300m、北側)
参加申込の詳細は、下記にお問い合わせ下さい。CPD 区分 A、課題 2、時間 3.0 です(CPD 手帳をお持ち下さい)
日本繊維技術士センター(JTCC)事務所 〒564-0062 吹田市垂水町 3-7-18(P&M ビル 5F)
TEL: 06-6339-1237、FAX: 06-6339-0337