

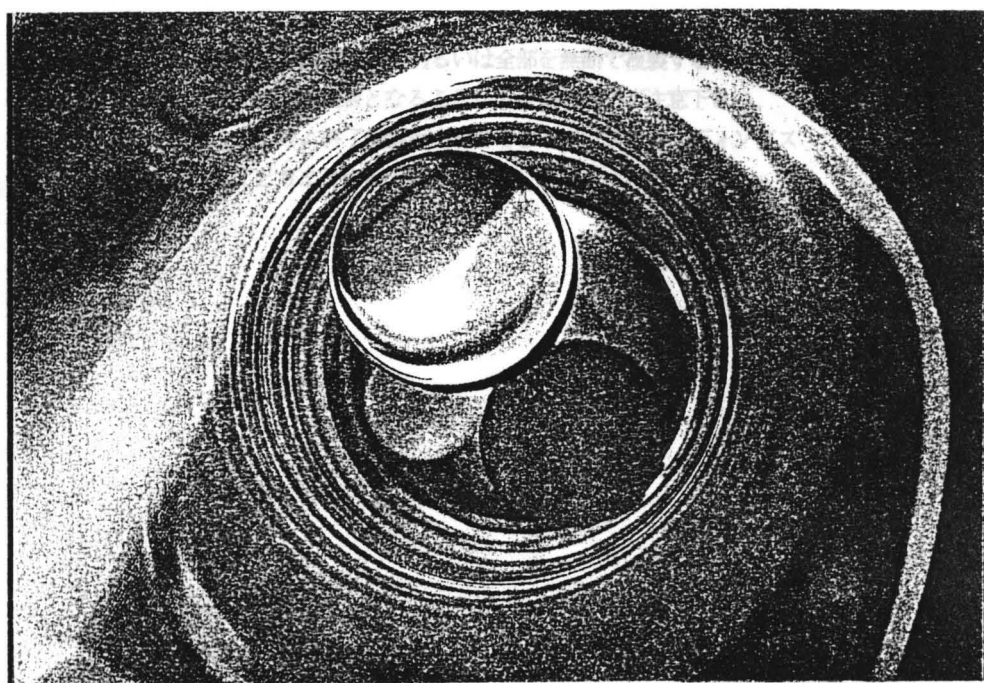
MRS-J

The Materials Research Society of Japan

第4回年次総会・学術シンポジウム

講演要旨集

講演要旨集



1992. 12. 10-11 川崎市K S P.

The Materials Research Society of Japan

第4回 年次総会・学術シンポジウム

講演要旨集

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると著作権
および著作権侵害となることがありますのでご注意ください。
シンポジウム終了後講演内容をできるだけプロシーディングス
としてとりまとめる予定です。

日本MRS

The Materials Research Society of Japan

事務局 川崎市高津区坂戸3-2-1 西304
株式会社ケイエスピー 内

TEL044-819-2001 FAX044-819-2009

有機・無機ハイブリッド材料

日本ダウ・コーニング 研究センター 三田 達

最近、新しい材料の一つとして、有機・無機ハイブリッド材料が注目され、セラミックの耐熱性、高弾性率、低膨張率などと、有機ポリマーの靱性、易成形性の組み合わせなどが期待されている。

昔からゴムの強度向上に無機フィラーが、プラスチックの弾性率や軟化温度の向上にガラス短繊維が広く用いられていたが新しいハイブリッド材料はもっとマイクロな μm から分子レベルでのハイブリッドであり、そのためナノコンポジットと呼ばれることもある。高分子系の硬軟二成分のブレンドやブロックによる特性向上と共通している。その多くは、ガラスやセラミックスをつくるゾルゲル法、つまり有機溶媒可溶性金属アルコキシド、たとえば $\text{Si}(\text{OR})_4$ などを加水分解後重縮合させて酸化物 SiO_2 をつくる方法と類似の方法を利用する。無機のゲルは多孔性なので、緻密なバルクの無機体へは高温焼結が必要だが、有機成分が存在すると高温焼結せずに緻密なハイブリッド材料をつくることができる。古くから、シリコン材料の一部でレジンと呼ばれているものもこうしたハイブリッド材料の一部である。これらの材料は当然のことながら原料、組成、製造法によって特性が大きく変化する。

ハイブリッド材料を大きく分類すると、(i) 金属アルコキシドをポリマー溶液（ゴムなら膨潤系）中でゾルゲル反応により酸化物に変換するものと、(ii) ケイ素のように安定な有機置換基が可能な場合、 $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ のようなハイブリッドモノマーを単一にまたは成分の一部に用いるものがある。前者はさらにポリマーがゴムかプラスチックかという物性上の分類と、ポリマーまたはオリゴマーの末端あるいは主鎖の一部に $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基などを導入して、無機成分との相互作用を深めようという、反応手法上の区別がある。末端官能オリゴマーでは析出シリカがいわば架橋点になる。ゴムの場合析出相が増えれば当然弾性率があがり伸びが減るが50 ~ 60%まではゴムの特性を維持している。プラスチック系ハイブリッド材料では、一般に無機成分の少ない間は透明でフレキシブルなフィルムが得られている。ポリアミドなどでは末端官能基が無機成分の分散に有効であるが、ポリビニルアルコールのような強い水素結合があると例えば $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ から合成するアルミナの分散がよい。ハイブリッドモノマーを用いる材料ではRが単なるアルキル基で、純無機ゾルゲル酸化物の多孔部分を埋めることを主眼としたものと、R中にエポキシ、アクリルなど重合性反応基を導入して、無機有機両系を出来るだけ密に化学結合した硬質ハイブリッド材料とがある。アルコキシル基中のRに重合基を導入する系も提案されている。この方式では脱ROHによる大きな体積収縮を避けることが出来る。

有機・無機ハイブリッド材料は、Ceramer(Ceramic + Polymer; Wilkes), Ormocer(Organic Modified Ceramics; Schmidt), Glastics(Glass + Plastics; Mita)などとも呼ばれている。まだ未熟な材料であるが特徴もあり、いろいろな応用も考えられる興味深い分野である。

第1シンポジウム エコマテリアル—地球環境と材料

<会場：7F709>

- チェア 山本良一 (東京大学生産技術研究所)
 古林英一 (科学技術庁金属材料技術研究所)
 吉村昌弘 (東京工業大学工業材料研究所)

Lab. of Safety and Environmental Engineering,

Yokohama National University

12月10日(木)

156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan

- 13:00 第1セッション 座長 山本良一(東大生研)
 13:00 (1)(招) 環境問題と科学技術の方向 浦野紘平(横浜国大工)
 13:35 (2)(招) 地球環境浄化材料 橋本功二(東北大金研)
 14:10 (3)(招) リサイクルを前提とした合金学 古林英一(金材技研)
 14:45 (4) 生体親和性アパタイトウィスカーの水熱合成
 須田洋幸(東工大材研)、岡本健吾、浅岡伸之、吉村昌弘

15:00 コーヒーブレイク

- 15:30 第2セッション 座長 吉村昌弘(東工大工材研)
 15:30 (5)(招) 生分解性プラスチック 土肥義治(理研)
 16:05 (6) 炭酸ガス—エポキシド生分解性ポリマー合成の新規触媒系の開発
 渡辺岳成(東洋大工)、森田 健、吉田泰彦、鯉沼秀臣
 16:25 (7)(招) 廃棄物再資源化の現状と課題 和田安彦(関西大工)
 17:00 (8)(招) 自動車用環境調和材料 大内千秋(NKK)

18:00 懇親会

<会場：ホテルKSP 2Fフォーラム>

References

Kohei Urano "Minnano Chikyu" Ohm Co.(1992)

Masaaki Naito "Ecotopia" Nikkan Kogyo Sinbun-sha(1992)

ENGINEERING TO THE CENTURY OF GLOBAL ENVIRONMENT

Kohei URANO

Lab. of Safety and Environmental Engineering,
Yokohama National University
156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240 Japan

1. Present Status of Global Environment and Japan

Present status of global environment problems such as the global warming, the destruction of stratospheric ozone layer, the acidic rain, the ocean pollution, the destruction of tropical forest, and the extermination of species are introduced at first. Next, present status of Japan such as imports of resources, effluent of pollutants, and life style are characterized. Further, energy consumption in each country is discussed in the relation with the gross domestic product (GDP).

2. Direction of Engineering to The New Century

Many problems of conventional engineering in the open system are cleared, and the new engineering in the closed system in which production and consumption of materials and energy are balanced is proposed. It is discussed that the topical new technologies do not also contribute to human welfare and global environment, and the composite engineering which needs little materials and fuel energy should be developed. Further, necessary of new materials and products which have long life and could be recycled is discussed also.

References

Kohei Urano "Minnano Chikyu" Ohm Co.(1992)

Masaaki Naito "Ecotopia" Nikkan Kogyo Sinbun-sha(1992)

GREEN MATERIALS combustion FOR CONSERVATION OF THE GLOBAL ATMOSPHERE

Koji Hashimoto
Institute for Materials Research, Tohoku University

Prosperity in the 21st century requires prevention of concentration increase of the greenhouse gases and saving the ozone layer. Accordingly, gases formed by fossil fuel combustion such as CO_2 inducing the greenhouse effect, NO_x inducing the greenhouse effect, destructing the ozone layer and harming vegetation, and SO_x harming vegetation must be disposed, and chlorofluorocarbons (CFCs) inducing the ozone destruction and greenhouse effect must be converted to safety materials. From this point of view, Green Materials Research Project for related materials design has been planned by about thirty university professors and is being studied by them and their colleagues.

1. CO_2 Recycle

According to the 4th general session of IPCC held in 1990, 60% of CO_2 emissions should be decreased immediately in order to avoid further increase in the greenhouse gases. It is, however, almost impossible to stop the increase in CO_2 emissions with economic developments. The effort to use low carbon fuels such as LNG is not an essential solution. The increasing rate of CO_2 emissions is also too fast to rely on vegetation. Consequently, we have to recover CO_2 at fuel burning plants. However, CO_2 has no place to go. Proposals such as throwing it away in deep ocean or empty oil wells have been made. In 1986, however, 1746 people and more than 80,000 domestic animals were killed by CO_2 bubbled from caldera Lake Nyos, Cameroun. In this manner, CO_2 even naturally contained in magma is quite dangerous, and hence the above proposals do not give security and are only a temporary solution. Consequently, recovered CO_2 must be recycled.

Our proposal of CO_2 recycle provides a solution of the world energy problem as well as that of the atmospheric problem. Solar cell operation with 10 % efficiency for 8 h/day at only less than 1 % of main desert areas of the earth can generate the energy corresponding to that emitted by 6,000 Mt/year of carbon burnt in the whole world. It is, however, impossible to supply electricity over 1,000 km and hence we need another energy carrier. Electrolysis of seawater by the electricity generated by the above solar cell on the deserts can produce hydrogen. Hydrogen is clean but has various disadvantages, such as low energy content as fuel for high speed vehicles, large energy consumption for liquefaction, and low energy content per volume to be carried by liquid hydrogen tankers. On the contrary, H_2 thus generated can produce CH_4 by using solar heat at the deserts by the reaction with CO_2 transported by tankers and pipelines to the deserts after recovery and liquefaction, and CH_4 thus produced can be liquefied and transported by the pipelines and tankers to fuel burning plants. This is an ideal CO_2 recycle and requires research and development for the following 4 subjects: (1) recovery and liquefaction of CO_2 at large scale fuel burning plants, (2) liquid CO_2 tanker composed of pressure vessels, (3) large scale production of hydrogen by electrolysis of seawater, (4) production of CH_4 by the catalytic reaction of CO_2 and H_2 . Materials design is necessary to provide safe and reliable operation of the CO_2 absorption plant using alkanolamine. Materials for liquid CO_2 tanker are new subject to be studied. The most difficult is the anode for electrolysis of seawater. Because of large scale electrolysis, the anode is not allowed to use any precious metals and must be able to produce efficiently oxygen without chlorine evolution. Because of large scale production, the catalytic reaction must be very fast and hence CH_4 formation is only the method to be usable. Various novel materials for these four subjects are being studied.

2. Decomposition of NO_x

The NO_x problem is almost solved in gasoline engines due to careful control of combustion conditions, although precious metal catalysts are required. By contrast, the problem is serious in diesel engines since excess oxygen is necessary for combustion. Studies are going on to decompose catalytically it into CO_2 and N_2 by the reaction with particulates contained in flue gases. On the other hand, NO_x is formed at temperatures higher than 1000°C , but is unstable at lower temperatures. Accordingly, direct decomposition into O_2 and N_2 is thermodynamically feasible at the lower temperatures. However, NO_x is a strong oxidant and the catalyst is being designed by skilled usage of strong oxygen-donating property of NO_x .

3. Recovery of SO_x

SO_x harms life. In addition, it causes corrosion of CO_2 recovery plants and acts as poison for catalytic conversion of CO_2 to CH_4 and catalytic decomposition of NO_x to O_2 and N_2 . Flue gas desulfurization plants are often seriously corroded during a wet and dry cycle, and hence corrosion-resistant novel materials are required.

4. Decomposition of Chlorofluorocarbons (CFCs)

Since a leakage of stored CFCs leads to destruction of the ozone layer, CFCs produced so far must be converted to safety and usable substances. Various procedures have been proposed. First of all, CFCs must be decomposed not into chlorine-containing organic compounds but into inorganic substances, and decomposition of useless CFCs must be done by minimum energy consumption. The simplest, easiest and cheapest method for decomposition of CFCs is the catalytic reaction with H_2O to form CO_2 , HCl and HF . However, because the reaction products are quite corrosive, the catalyst and reactor materials are seriously corroded mostly by oxyhalogenation. Highly active and durable catalysts and corrosion-resistant materials are being studied.

Alloy Design Concepts for Recycling*

(リサイクルを前提とした合金学)

Ei-ichi Furubayashi (古林 英一)
National Research Institute for Metals

Materials science system has been so constructed that the alloys get ultimate properties during in use, by means of many and much amount of elements addition. However, such a way of alloy design will soon encounter difficulty in view of recycling. In remelting process of the scrap, removal of such elements is generally difficult. Therefore, new alloy design concepts will be necessary to reduce the alloying elements.

Two extreme concepts will be worthy to mention, i.e.,

1) to reduce the alloying elements to minimize, in spite of keeping the proposed materials performance to be high (this will hereafter be called Minimum Alloying; MA), and,

2) to construct new microstructures which would be insensitive to the impurities or unexpected alloying elements arising from recycling (called Element Insensitive Alloying; EIA).

The materials properties come essentially from the microstructures which are developed as a result of the alloy contents and/or of processings. This will suggest the a possibility of MA to construct the same microstructures with much less alloying elements. Thermomechanical processing will meet the requirement for this concept. Actually, heavily cold drawn wires of highest strength low alloy steels have been developed recently by Kobe Steel Co. The possibility of reducing the alloying elements in alloy steels have also been suggested from the NRIM creep data sheets, where the high temperature creep strength at very long time around 100,000 hrs depend only on the minimum amount of Mo and C.

The structure-sensitivity, or dislocation structures associated with phase transformation, has been used as the most general principle in designing the alloys.

In the EIA design, such critical phase control will not be used, but short range ordering or clustering of atoms in solid solutions will be more important subject of study. Alloy design techniques developed in NRIM are improved to apply to the SIA design.

Reducing the grain sizes is one of the most effective ways of EIA having large grain boundary area and low impurity densities on the boundaries. This structure is known to be effective in reducing the cracking of many metals in hot rolling in production and in use, too. Refining the grains on solidification by means of oxide inclusions has been scheduled.

Relating examples for similar concepts in view of the present status and future prospects will be described.

* This content is based on the discussion at the "ECOMATERIALS Committee" (conducted by Prof. R. Yamamoto, University of Tokyo) in the Raremetals Forum.

Preparation and Characterization of Hydroxyapatite Whiskers by Hydrothermal Method

Hiroyuki SUDA, Nobuyuki ASAOKA and Masahiro YOSHIMURA,
Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of
Technology, 4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama, 227 Japan.

Hydroxyapatite(; HAp) whiskers were prepared by hydrothermal treatment of the starting materials containing Ca^{2+} , PO_4^{3-} and complexing agents for Ca^{2+} such as citric acid.

1) Preparation in calcium phosphate slurry - citric acid system

Hydrothermal treatment (200°C, 2MPa, ≥ 1 hour) of 500ml calcium phosphate slurry containing wet chemically prepared HAp, beta-TCP, alpha-TCP or monetite (CaHPO_4) with citric acid enabled us to synthesize the HAp whiskers with 20-30 micron length and 0.1-1 micron width. Adequate conditions for preparation of HAp whiskers are limited; short duration or high quantity of citric acid gave monetite rather than HAp. The other complexing agents such as EDTA or lactic acid also yielded HAp whiskers.

2) Preparation in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 -citric acid system

A clear solution with pH of 3-4 which was prepared by adding predetermined amounts of 85wt% H_3PO_4 , citric acid and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into a beaker in this order was treated under the hydrothermal conditions of 100-220°C, 0-20h and 1-3MPa. Various factors are affecting the formation of HAp whiskers. HAp preferentially formed under the conditions of lower concentrations of Ca^{2+} ($\leq 0.2\text{M}$) and Ca/P molar ratio (≤ 1.67), limited citric acid/Ca molar ratio (1.2-1.31), higher temperature ($\geq 180^\circ\text{C}$), longer duration ($\geq 2.75\text{h}$ at 200°C, $\geq 1\text{h}$ at 220°C) and restricted final pH (3.4-3.8).

3) Characterization; microscopic and thermal properties of HAp whiskers

According to TEM observation, the HAp whiskers were revealed to be single-crystals which elongated along crystallographic c-axis. Firing the HAp whiskers at 800°C in air gave rise to decomposition of the HAp into beta TCP. The HAp whiskers are slightly Ca deficient (Ca/P=1.63 from chemical analysis). Lattice parameters and infra-red spectra of the HAp whiskers with firing temperatures are also discussed.

Environmentally Degradable Bioplastics

Yoshiharu Doi

Polymer Chemistry Laboratory, RIKEN (The
Institute of Physical and Chemical Research)
Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01, Japan

Abstract:

A variety of microorganisms produce and accumulate a polyester in their cells as an energy source. The microbial polyester is a thermoplastic with biodegradable and biocompatible properties. Under optimal fermentation conditions, a microorganism produces a large amount of polyester at a high efficiency from alkanolic acids and alcohols. The content of polyester in dried cells increases up to 80 wt%.

Recently, we have found that a new copolyester of 3-hydroxybutyrate (3HB) and 4-hydroxybutyrate (4HB) is produced by Alcaligenes eutrophus from various carbon sources of 4-hydroxybutyric acid, 1,4-butanediol, and butyrolactone. The composition of copolyesters varies from 0 to 100 mol-% 4HB units, depending on both fermentation conditions and carbon sources supplied. The physical and mechanical properties of P(3HB-co-4HB) are strongly dependent upon the copolymer compositions. The crystallinity of copolyester decreases with the 4HB fraction, and the strain of copolyester film increases from 5 to 444% at 16 mol% 4HB. The copolyesters of over 40 mol% 4HB exhibit the mechanical properties of an elastic rubber. These copolyesters behave as thermoplastics with a melting point of 150-180°C and can be processed into transparent film and strong fiber by conventional extrusion and moulding equipment.

The products of P(3HB-co-4HB) copolyesters are biodegradable in soil and activated sludge. The copolyester films were degraded after 6 weeks at 20-25°C in soil. Some microorganisms excrete extracellular depolymerases to degrade environmental polyesters into non-toxic monomers and utilize the decomposed compounds as nutrients. These microbial copolyesters have attracted much attention as environmentally degradable bioplastics for a wide range of agricultural, marine, and medical applications.

Novel catalyst systems for the synthesis of biodegradable copolymer of CO₂ and epoxide

Takenari Watanabe, Takeshi Morita, Yasuhiko Yoshida and Hideomi Koinuma*

Department of Applied Chemistry, Faculty of engineering, Toyo University
Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*

The copolymerization of carbon dioxide and epoxide using an organometallic catalyst gives a biodegradable high molecular weight aliphatic polycarbonate. Among the catalyst system so far examined, the most effective one was an equimolar reaction mixture of diethylzinc and water or primary amine. In this study, reaction mixtures of diethylzinc and metal hydroxides were found to be novel and more active catalyst systems than the previously known systems for the copolymerization of carbon dioxide and epoxide. The most effective catalyst system, diethylzinc-zinc hydroxide (1:3) was prepared by mixing a dioxane solution at 100°C, for 24 hr under carbon dioxide pressure (50 atm)¹⁾. Without the aging treatment under carbon dioxide pressure, the reaction mixture did not work as a catalyst. Further reaction mixture of diethylzinc and various metal hydroxides, such as magnesium hydroxide and chromium (III) hydroxide, and copper (II) chloride dihydrate were active as the catalyst (Table). GPC chromatogram of the copolymers obtained with these catalyst system appeared at the lower molecular weight side than that obtained with Et₂Zn/H₂O.

Table . Copolymerization of CO₂ and PO by the catalyst systems^{a)}

Run	Catalyst system	Yield (g) ^{b)}	fCO ₂ (%) ^{c)}
1	Et ₂ Zn-H ₂ O (1:1) ^{d)}	0.38	48
2	Et ₂ Zn-H ₂ O (1:1)-CO ₂ (aged)	3.1	49
3	Et ₂ Zn-Zn(OH) ₂ (1:3) ^{d)}	trace	—
4	Et ₂ Zn-Zn(OH) ₂ (1:3)-CO ₂ (aged)	4.6	48
5	Et ₂ Zn-Mg(OH) ₂ (1:5)-CO ₂ (aged)	0.99	49
6	Et ₂ Zn-Cr(OH) ₃ (1:4/3)-CO ₂ (aged)	3.1	49
7	Et ₂ Zn-CuCl ₂ · 2H ₂ O(1:1/4)-CO ₂ (aged)	1.6	49

a) Catalyst preparation : 100°C, CO₂ (50atm) aged, 24hr.

Et₂Zn (0.0073mol), Dioxane (19.3ml)

b) Copolymerization condition ; PO (10.2ml), CO₂ (50atm), 40°C, 44hr.
Methanol Insoluble part.

c) Content of oxycarbonyl unit in the copolymer.

d) Without CO₂.

1) T. Morita, Y Yoshida, Polymer Preprints, Japan, Vol.41, No.2, 475 (1992)

廃棄物の再資源化の現状と課題

Trend and Subject of Waste Recycling in Japan

Yasuhiko Wada
Department of Civil Engineering
Kansai University

わが国の面積は世界の約0.3%にすぎないが、人口では約2.3%を占め、経済活動規模では世界でも最も高い水準にある。わが国では大量生産、大量消費が経済成長を支え、科学・技術の進展を促し、物質的に恵まれた生活を実現してきたが、このことは同時に有限な資源の浪費、大量廃棄が生み出す環境汚染等の問題も深刻化させている。

わが国のマテリアル・バランスは、国内（約12億3千万t）・国外（約6億t）から計約19億tの処女資源を投入し、コンクリート等建設関係の蓄積分、製品等の国内蓄積分、海外への輸出分、食料としての消費など約12億3千万tが蓄積され、エネルギーとしての消費、産業廃棄物、一般廃棄物として約6億tが廃棄されている。これに対し、再生利用している資源は約1億6千万tにすぎない。

このような資源浪費型社会は、廃棄物焼却能力、及び埋立処分容量の限界、資源枯渇への危険性、廃棄物処理・処分過程で排出される大量の二酸化炭素や環境汚染物質の問題を顕在化させている。

近年、資源リサイクルへの必要性が認識されはじめているが、現状ではリサイクルを前提とした生産が行われていない、分離・分解が困難な高機能・高性能材料が増加している、リサイクル技術が確立されていない、あるいは、資源を効率的に回収する社会システムが整備されていない、など多くの問題があり、その実施は極めて困難なものとなっている。また、最近の景気後退による鉄スクラップ等を代表とする再生資源需要の落ち込み、古紙のように回収活動が活発化されたために供給過剰となっている資源は、価格が暴落し、ほとんど回収不能な状態にある。

このような問題に対応して、今後、廃棄物の再資源化を適正に行うための課題には次のことがあげられる。

- ①生産段階でのリサイクルしやすい材料の開発、製品設計
(材料のエコマテリアル化、解体・分解に対応しやすいデザイン設計、部品への素材識別表示、部品を取り外ししやすい設計、部品の規格統一化等)
- ②リサイクル関連技術の開発
(金属間化合物、非金属介在物の高度除去法の開発、スクラップの高性能高速度分別技術の開発、Product to Product 関連技術の開発、異物選別除去技術、自動選別技術の開発等)
- ③社会システムの整備
(逆流通回収システムの整備、生活者へのリサイクルに関する情報提供、再資源化業者・再資源化設備への金融・税制上の支援等)
- ④リサイクルに係わるコストの低減、及びコスト負担の配分
(収集運搬の効率化による輸送コストの低減、選別などの自動化によるコストの低減、使い捨て製品による環境負担に対するコスト付加等)

Ecological Materials for Automobile

CHIAKI OUCHI

The Materials and Processing Research Center, NKK Corp.
Kawasaki-ku, Kawasaki, Japan

ABSTRACT

The environmental problems associated to the automotive industry are the warm up of the earth and acid rain due to exhaust gas, destruction of ozonic layer, and the large amount of shred dust from scrapped vehicle. For the reduction of the amount of exhaust gas or CO₂ gas, weight saving of the vehicle is the most effective as well as the improvement of engine efficiency. Therefore, a wide variety type of high strength steels with cold formability has been developed and adopted. The ultra-high strength steel up to 1500 N/mm² tends to be used in such a part as side-impact bar of door. Cold-rolled, extruded and forged aluminum alloys are also materialized as a body pannel or other structural parts in place of steel. Development of aluminum alloy cold rolled sheet with high formability is extensively in progress in both steel and aluminum industries.

The R&D becomes more active to apply the advanced light weight metals and alloys to engine parts such as connecting rod , valves or spring. These metals are magnesium, titanium, rapidly solidified aluminum alloy, aluminum matrix composite and titanium aluminide. Successful applications of these materials to motor car may depend on cost reduction in both materials and processings .

Automotive industry makes every effort to develop the vehicles utilizing new energy in place of gasoline engine as "the most soft vehicle to environment". Development of new materials with high performance and lower cost is also required to these new vehicles.

区分	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
1	化学反応による分子配向制御 第2シンポジウム 光電子材料	○佐野健二、町田 茂、佐々木秀幸、吉木昌彦、春原一之、川田 靖、吉田 宏、森 寧(東芝総研) ○K. Sano, S. Machida, H. Sasaki, H. Yoshida, Y. Kawata, H. Yoshida and Y. Mori (Research and Development Center, Toshiba Corporation)
2	チェア 堀江一之 (東京大学工学部) 工藤徹一 (東京大学生産技術研究所) 田川精一 (東京大学原子力研究総合センター)	<会場: 7F701>
3	12月10日(木) 13:00 「ポスター」セッション (23件 プレビューおよび質問対応 審査員 橋本和仁、西久保忠臣、宮田清蔵ほか)	Os. Taira, H. Kikuchi, T. Kajiyama (Faculty of Engineering, Kyushu University)
4	15:00 コーヒーブレイク	展示・質問対応 3Fギャラリー プレビュー 7F701
5	15:20 第1セッション 座長 田川精一(東大原総セ) 15:20 (1)(招) 低次元半導体の光物性 松本信雄(NTT基礎研) (2) LB膜による光記録 藤平正道(東工大生命理工)、 物部浩達、村松 宏 (3) 縮退4光波混合法によるヘリセンの3次超分子分極率の測定 福見俊夫(大工試)、阪口 亨、貝矢 勝	
6	16:50 第2セッション 座長 福見俊夫(大工試) 16:50 (4)(招) 有機非線形光学材料 宮田清蔵(東農工大工) 18:00 懇親会、「ポスター」表彰 <ホテルKSP 2Fフォーラム>	
7	12月11日(金) 10:00 第3セッション 座長 堀江一之(東大工) 10:00 (5) 新規光ゲート型PHB材料 岸井典之(ソニー中研)、白井克弥、 田村眞一郎、浅井伸利、瀬戸順悦 (6) 水素結合により構築される強誘電性液晶分子複合体 加藤隆史(東大生研)、瓜生敏之、 木原秀之、藤嶋 昭、氏家誠司、飯村一賀 U. Kumar、J. H. J. Frechet (7) コマンドサーフェイス [13] スピロベンゾピランのホトクロミズムによる 液晶面内配向制御 後藤浩平(北開試)、金 幸夫、林ゆう子、 市村国宏 牛木秀治(東農大)	
8	Fluorescence Studies of Volume Phase Transition of Poly(acrylamide) Gels with Danyl Groups	○Y. Suzaki, K. Horie (Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo) Yuxin Hu (Jilin Univ., China) H. Ushiki (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
II P-1 (S2)	化学反応による分子配向制御 Chemical Reaction Alignment -New Concept for Control of Molecular Orientation-	○佐野健二, 町田 茂, 佐々木秀幸, 吉木昌彦, 春原一之, 川田 靖, 吉田 宏, 森 寧(東芝総研) ○K. Sano, S. Machida, H. Sasaki, M. Yosiki, K. Sunohara, Y. Kawata, H. Yoshida and Y. Mori (Research and Development Center, Toshiba Corporation)
II P-2 (M)	強誘電性液晶のフォトンモード光配向制御	○佐々木健夫, 池田富樹, 市村国宏(東工大 資源研)
II P-3 (S1)	高分子/液晶複合膜の情報記録・記憶膜への応用 Information Storage of Polymer/(Liquid Crystal) Composite Systems	○谷岡 聡, 梶山千里, 菊池裕嗣(九大工) ○S. Tanioka, H. Kikuchi, T. Kajiyama (Faculty of Engineering, Kyushu University)
II P-4 (S1)	大環状アゾベンゼン誘導体の非線形光異性 化反応とその光メモリーへの応用 Non-linear Photoisomerization of Macrocyclic Azobenzene Derivatives and its Application to an Optical Memory	○玉置信之(織高研) 山岡亜夫(千葉大工) ○N. Tamaoki (Research Institute for Polymers and Textiles) T. Yamaoka (Faculty of Engineering, Chiba University)
II P-5 (S1)	光化学ホールバーニングメモリの記録密度 を決める要因について Principal Factors for Limiting the Recording Density of Photochemical Hole-Burning Memory	○村瀬至生(日立中研) 堀江一之(東京工) ○N. Murase (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.) K. Horie (Faculty of Engineering, University of Tokyo)
II P-6 (M)	アシルオキシイミノ基を有するポリマー等 を光反応性マトリックスとした二波長励起 増感型PHB Hole Burning by Two-Photon Sensitization of Polymers Bearing O-Acyloximino Groups etc.	○興野 播, 町田真二郎, 堀江一之(東大工) 山下 俊(東大先端研) 角岡正弘(大阪府大工) ○O. Kyono, S. Machida, K. Horie (Faculty of Engineering, University of Tokyo) T. Yamasita (Research Center for Advanced Science and Technology, Univ. of Tokyo) M. Tunooka (Faculty of Engineering, Univ. of Osaka Prefec)
II P-7 (M)	高分子側鎖のエポキシ基ノルボルナジエン カルボン酸クロリドとの付加反応による光 エネルギー蓄積変換高分子の合成とその光 反応 Synthesis of Solar Storage-Exchange Polymers by Addition Reaction of the Polymer Containing Pendant Epoxide Group with Norbornadiene Carboxylic Acid Chlorides and Photochemical Reaction of the Resulting Polymers	○岸 克彦, 亀山 敦, 西久保忠臣(神奈川大工) ○K. Kishi, A. Kameyama, T. Nishikubo (Faculty of Engineering, Kanagawa Univ.)
II P-8 (B)	アクリルアミドゲルの相転移ダイナミクス Fluorescence Studies of Volume Phase Transition of Poly(acrylamide) Gels with Dansyl Groups	○須崎良和, 堀江一之(東大工) 胡 鈺新 牛木秀治(東農工大) ○Y. Suzaki, K. Horie (Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo) Yuxin Hu (Jilin Univ., China) H. Ushiki (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
II P-9 (M)	バクテリオロドプシン類での光プロトン輸送機構 Mechanism of Photo-Induced Proton Transfer in Bacteriorhodopsin: a Computer Study	○忍田 修, 安川民男(東農工大) 岡崎秀美, 赤池敏宏(神奈川科学技術アカデミー) ○O.Oshida, T.Yasukawa (Faculty of Technology, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology) H.Okazaki, T.Akaike, Chia-Wun Chang(Kanagawa Academy of Science and Technology)
II P-10 (B)	光ファイバーセンサーを用いた抗エイズウイルス抗体の検出手法に関する基礎的研究 Immunological Detection of Anti-Human Immunodeficiency Virus Antibody by Using Optical Fiber Sensor	○小野田彩子, 柿沼美幸, 小国靖枝, 柏崎紀子, 高橋千佳子 金子明子, 藤江忠雄(共立薬大) 高井信治, 平井利幸(東大生研) 佐久間一郎, 福井康裕(東京電機大) 寒竹嘉彦(三菱レーヨン) 熊谷善博(バイオマテリアル研) ○A.Onoda, M.Kakinuma, Y.Oguni, N.Kasiwazaki, C.Takahashi A.Kaneko, T.Fujie(Kyoritsu College of Pharmacy) N.Takai, T.Hirai(Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo) I.Sakuma, Y.Fukui(Tokyo Denki Univ.) Y.Kanchiku(Mitsubishi Rayon) Y.Kumagai(Biomaterial Research Institute)
II P-11 (S2)	SHG活性を有する新規トリアジン化合物: 非線形光学特性と結晶構造 Second Harmonic Generation of a New Triazine Compound: Nonlinear Optical Properties and Crystalline Structure	○河原達郎, 康 文兵, 清水美枝子, 米原祥友, 朴 鐘震(川村理研) 牧 博志(大日本インキ) ○T.Kawara, Wen-Bing Kang, M.Shimizu, H.Yonehara, C.Pac (Kawamura Institute of Chemical Research) H.Maki(Dainippon Ink and Chemicals)
II P-12 (D)	第二高調波発生法によるLB膜構造の評価 SHG Coherent interferometry disclosing the Orientation of the Submerged Hemicyanine Layer in an Langmuir-Blodgett Multi-layer Structure	○佐藤 治, 馬場 涼, 橋本和仁, 藤嶋 昭(東大工) ○O.Sato, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima(Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo)
II P-13 (M)	芳香族ポリイソイミド誘導体の三次非線形光学特性 Third Order Nonlinear Optical Properties of Aromatic Polyisoimides	○森野慎也, 堀江一之(東大工) 山下 俊(東大先端研) 和田達夫, 雀部博之(理研) ○S.Morino, K.Horie(Faculty of Engineering, Univ. of Yokyo) T.Yamashita(Research Center for Advanced Science and Technology, Univ. of Yokyo) T.Wada, H.Sasabe(Riken)
II P-14 (M)	C60トンネルダイオードの光導電特性 Dark and Photoconductivity Behavior of C60 Tunnel Diode Sandwiched with Metal Electrode	○米原祥友, 朴 鐘震(川村理研) ○H.Yonehara, C.Pac(Kawamura Institute of Chemical Research)
II P-15 (B)	銅・パラジウム担持酸化チタン光触媒による炭酸ガス還元 Photochemical Reduction of Carbon Dioxide by Using TiO ₂ Powers	○村松昭人, 橋本和仁, 藤嶋 昭(東大工) ○A.Mramatsu, K.Ohkawa, K.Hashimoto, A.Fujisima(Faculty of Engineering, Univ. of Yokyo)

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
II P-16 (M)	過酸化ポリ酸法による $WO_3 \cdot nH_2O$ EC膜とイオン導電性高分子界面におけるイオン輸送 Ion Transport at the Interface between Ion Conducting Polymer and $WO_3 \cdot nH_2O$ EC LAYER Produced by Peroxopolytungstic Acid Method	○李 勇明, 岸本 昭, 会川義寛, 工藤徹一(東大生研) 河野通之, 森 茂男(第一工業製薬) 渡辺正義(横国大工) ○Y. Li, A. Kishimoto, Y. Aikawa, T. Kudo(Inst. Industrial Science, Univ. of Tokyo) M. Kono, S. Mori(Daiichi Kogyo Seiyaku) M. Watanabe(Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.)
II P-17 (S2)	テトラスチリルピラジン誘導体のEL特性 Organic Electroluminescent Properties of Tetrastylpyrazine Derivatives	○野原正雄(東大工) 大橋 豊(三井東圧化学) 長谷川正木(桐蔭学園大) ○M. Nohara(Faculty of Engineering, Univ. of Yokyo) Y. Ohashi(Mitsui Toatsu Chemicals) M. Hasegawa(Faculty of Engineering, Toin Univ. of Yokohama)
II P-18 (S1)	ポリシラン分子薄膜のIB法による調製 Preparation of Molecular Films of Polysilanes by the Langmuir-Blodgett Technique	○関 隆広, 玉置 敬, 上野勝彦(織高研) ○T. Seki, T. Tamaki, K. Ueno(Research Institute for Polymers and Textiles)
II P-19 (M)	有機ポリシランの光・電子物性及び祖のイオン電子照射効果について Electronic Properties of Silicon Conjugated Polymers and Radiation Effects	○関 修平(東大工) 柴田裕実, 田川誠一(東大原総セ) ○S. Seki, Y. Yoshida, K. Ishigure(Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo) H. Shibata, S. Tagawa(Research Center for Nuclear Science and Technology, Univ. of Tokyo)
II P-20 (M)	ポリナフチルシランの構造と蛍光スペクトル Fluorescence Spectra and Dynamics of Poly(naphthylmethysilane)s	○竹内香須美, 鳥居寿紀, 堀江一之, 牧島亮男(東大工) 山下 俊(東大先端研) ○K. Takeuchi, T. Torii, K. Horie, A. Makishima(Faculty of Engineering, Univ. of Tokyo) T. Yamashita(Research Center for Advanced Science and Technology)
II P-21 (S2)	新型有機ポリシランの合成と性質 Preparation and Properties of a new Type Organopolysilane	○渡辺濱夫, 阿部 稔, 園田克己, 内田守彦, 石井一史, 畑山一弥, 峠 雅則(群大工) ○H. Watanabe, M. Abe, K. Sonoda, M. Uchida, K. Ishii, K. Hatayama, M. Toge(Faculty of Engineering, Gunma Univ.)
II P-22 (S2)	直鎖状ポリシラン類の新合成法 New Method for Preparing Linear Polysilanes	○阿部 稔, 渡辺濱夫, 永島清隆, 三谷 眞, 小島敬雄(群大工) ○M. Abe, H. Watanabe, K. Nagashima, S. Mitani, T. Kojima (Gunma Univ.)
II P-23 (S1)	蒸着重合による三次元線形光学材料の合成 Preparation of Third-Order Nonlinear Material by Vapor Deposition Polymerization	○久保雅敬, 近藤世紀, 岩月章二(三重大工) ○M. Kudo, S. Kondo, S. Iwatsuki(Faculty of Engineering, Mie Univ.)

Optical Properties of Low-Dimensional Semiconductors

Nobuo Matsumoto
NTT Basic Research Laboratories
Musashino-shi, Tokyo 180

Some forms of silicon, such as porous silicon, micro-crystalline silicon and amorphous silicon, emit visible light efficiently. This contrasts with the behavior of bulk crystalline silicon, whose indirect gap results in very low efficiency near-infrared luminescence. The origin of these dramatic differences in emission wavelength and efficiency is a very controversial issue. This paper presents a systematic view for silicon backbone materials and discusses the structure dependence of their bandgap energies and luminescent efficiencies on the basis of theoretical and experimental results.

Figure 1 summarizes the dimensional hierarchy of silicon backbone materials. The upper route shows the systematic variation from disilane (0-dim.) to crystalline silicon (3-dim.) through a planar polymer (2-dim.). Oligomers have network dimensions between zero and one. Ladder polymers and superlattices also have intermediate dimensions. The lower route corresponds to the cluster structures with network dimensions between zero and three. The center route shows disordered materials. The network structure of polysilane alloy corresponds to that of cross-linked polymers, so the effective dimension is near unity. On the other hand, the network structure of hydrogenated amorphous silicons (a-Si:H), which includes many terminal hydrogen atoms, topologically resembles that of crystalline silicon. An increase in the silicon network dimension results in a decrease in the energy gap. This systematic variation originates from the quantum size effect.

According to theoretical considerations, polysilane with the trans conformation has a direct allowed type band structure. A two dimensional network polymer has a band structure intermediate between indirect and direct. The electronic structures of silicon clusters strongly depend on the cluster structure. On the other hand, disordered materials have localized tail states which become the origin of luminescence.

Disordered materials in the center route could be formed by the plasma decomposition of silane or disilane gas. The effective network dimensions depend on the hydrogen content, which can be controlled through the plasma power, gas pressure, substrate temperature and so on. The materials in the upper and lower route were synthesized chemically. Polysilanes were prepared by a Wurtz-type reaction from organodichlorosilanes using molten sodium as a catalyst. Two-Dimensional polymers were synthesized from

organotrichlorosilanes with slim organic pendants, such as hexyl, iso-butyl, cyclohexyl and so on. Cubic clusters were obtained from organotrichlorosilane with a bulky pendant of tert-butyl.

Figure 2 shows the photoluminescence spectra for silicon backbone materials. One of the most striking features is that almost all silicon backbone materials except for crystalline silicon can emit light. The wide wavelength region between ultra-violet and infrared can be covered just by using various forms of silicon networks. The peak wavelength dependence on the network dimensions in Fig. 2 is consistent with the hierarchy in any route of Fig. 1.

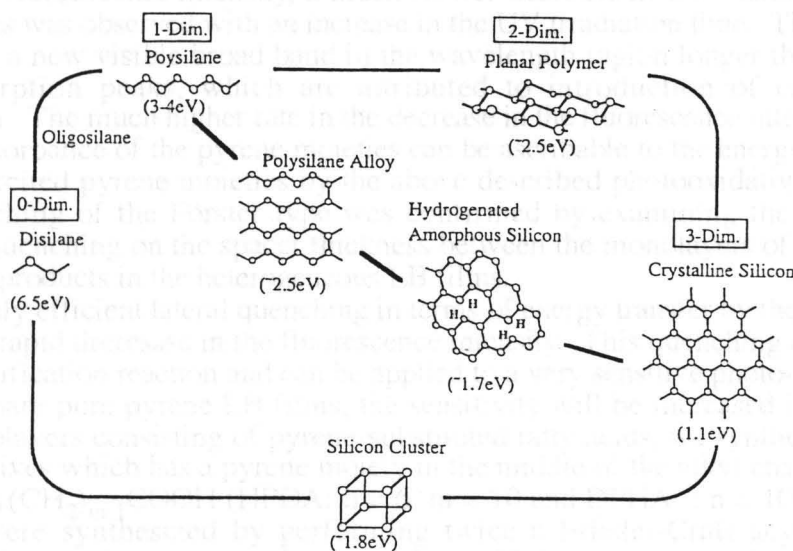


Fig. 1 Dimensional Hierarchy of Si Backbone Materials

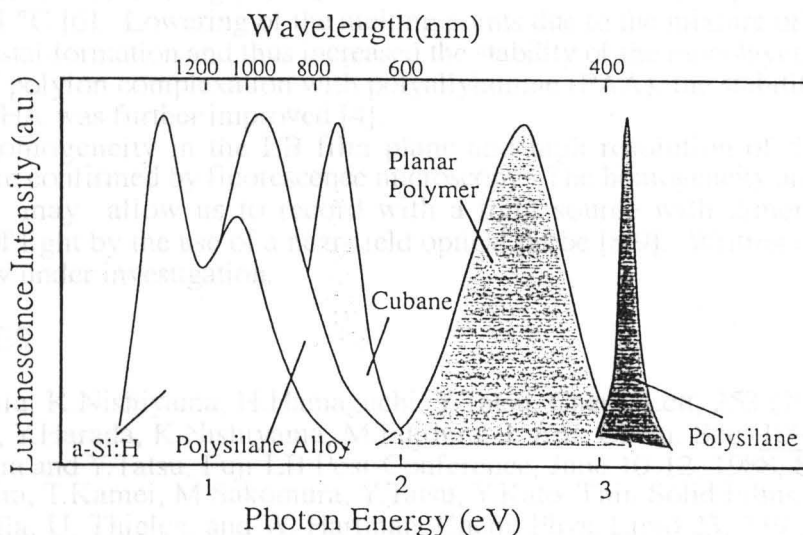


Fig. 2 Luminescence Spectra of Si Backbone Materials

OPTICAL MEMORY with LANGMUIR-BLODGETT (LB) FILMS

Masamichi Fujihira, Hirosato Monobe, and Hiroshi Muramatsu
 Department of Biomolecular Engineering, Tokyo Institute of Technology,
 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

In the course of our study of the characterization of LB films containing pyrene-substituted fatty acid (10-(1-pyrene)decanoic acid, PDA) by fluorescence microscopy [1] and by Penning ionization spectroscopy [2], we discovered a drastic decrease in the fluorescence intensity with time under UV illumination, especially under an oxygen-containing atmosphere. A clear contrast in the excimer intensity between the virgin area and the area which had experienced UV exposure can be seen in a fluorescence micrograph shown in Fig. 3A in Ref.1. In order to clarify the mechanism of this fluorescence quenching, the photochemical reaction of mixed LB films of PDA with arachidic acid (AA), in the presence of oxygen was studied [3]. Besides the decrease in the excimer fluorescence intensity, a much slower decrease in UV-visible absorbance of the pyrene moieties was observed with an increase in the UV irradiation time. The UV irradiated LB films revealed a new visible broad band in the wavelength region longer than 365 nm and new infrared absorption peaks, which are attributed to introduction of carbonyl groups by photooxidation. The much higher rate in the decrease in the fluorescence intensity than that in the UV-visible absorbance of the pyrene moieties can be ascribable to the energy transfer quenching of the photoexcited pyrene moieties by the above described photooxidative products. Energy transfer quenching of the Förster type was confirmed by examining the dependence of the fluorescence quenching on the spacer thickness between the monolayers of the pyrene moieties and the photo-products in the heterogeneous LB films.

The highly efficient lateral quenching in terms of energy transfer by the photoproduct is the reason for the rapid decrease in the fluorescence intensity. This quenching can be regarded as a chemical amplification reaction and can be applied to a very sensitive photo-responsive memory. If we can prepare pure pyrene LB films, the sensitivity will be increased further. In order to stabilize monolayers consisting of pyrene-substituted fatty acids, we synthesized a new type of pyrene derivatives which has a pyrene moiety in the middle of the alkyl chain of the fatty acids, i.e. $C_nH_{2n+1}Py(CH_2)_{m-1}COOH$ (HPDA: $n = 6, m = 10$ and DPHA : $n = 10, m = 6$) [4]. These compounds were synthesized by performing twice a Friedel-Craft acylation followed by reduction of the resulting carbonyl intermediates [5,6]. As expected, mixtures of position isomers of dialkylated pyrenes were obtained, i.e. 1,3-, 1,6-, and 1,8-position isomers. HPDA and DPHA had lower melting points, 50 - 60 °C and 85 - 93 °C, respectively [7], than that of PDA 113-114 °C [6]. Lowering of the melting points due to the mixture of the position isomers impeded crystal formation and thus increased the stability of the monolayers without fatty acids. By the use of polyion complexation with polyallylamine (PAA), the stability of the LB films of HPDA or DPHA was further improved [4].

High homogeneity in the LB film plane and high resolution of the photooxidatively quenched were confirmed by fluorescence microscopy. The homogeneity and high sensitivity of the LB film may allow us to record with a light source with dimensions less than the wavelength of light by the use of a near-field optical probe [8,9]. Writing and reading with this probe are now under investigation.

REFERENCES

1. M.Fujihira, K.Nishiyama, H.Hamaguchi, Y.Tatsu, Chem. Lett. 253 (1986).
2. H.Ozaki, Y.Harada, K.Nishiyama, M.Fujihira, J. Am. Chem. Soc. 109, 950 (1987).
3. M.Fujihira and Y.Tatsu, Fuji LB Post-Conference, June 10-12, 1988, Susono, p.31.
4. M.Fujihira, T.Kamei, M.Sakomura, Y.Tatsu, Y.Kato, Thin Solid Films 179, 485 (1989).
5. J. H. Galla, U. Thielen, and W. Hartman, Chem. Phys. Lipid 23, 239 (1979).
6. J.Sunamoto, H.Kondo, T.Nomura, and H.Okamoto, J. Am. Chem. Soc. 102, 1146 (1980).
7. M.Fujihira and T.Kamei, 3rd International Symposium on Bioelectronic and Molecular Electronic Devices R&D Association for Future Electron Devices, Dec. 18-20, 1990, Kobe, Japan, p.43.
8. E.Betzig, J.K.Trautman, T.D.Harris, J.S.Weiner, R.L.Kostelak, Science 251, 1468 (1991).
9. K.Lieberman, S.Harush, A.Lewis, R.Kopelman, Science 247, 59 (1989); Nature 354, 214 (1991).

Determination of second molecular hyperpolarizability γ of helicene by degenerate four-wave mixing method

Toshio Fukumi, Toru Sakaguchi, and Masaru Miya
 Government Industrial Research Institute at Osaka
 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda-city, Osaka 563, Japan

Second molecular hyperpolarizabilities of a series of thiahetero[N] helicenes(N=3,5,7) and their methyl derivatives were determined by degenerate four-wave mixing method. γ 's were calculated from the measured bulk susceptibility $\chi^{(3)}$ of benzene solution. It was found that the γ increases by about one order with the addition of one benzothiophene skeleton. The largest value of γ was about hundred times larger than that of carbon disulfide. The comparison of the optical absorption spectra of before and after measurement indicated that two photon absorption induced chemical process was involved.

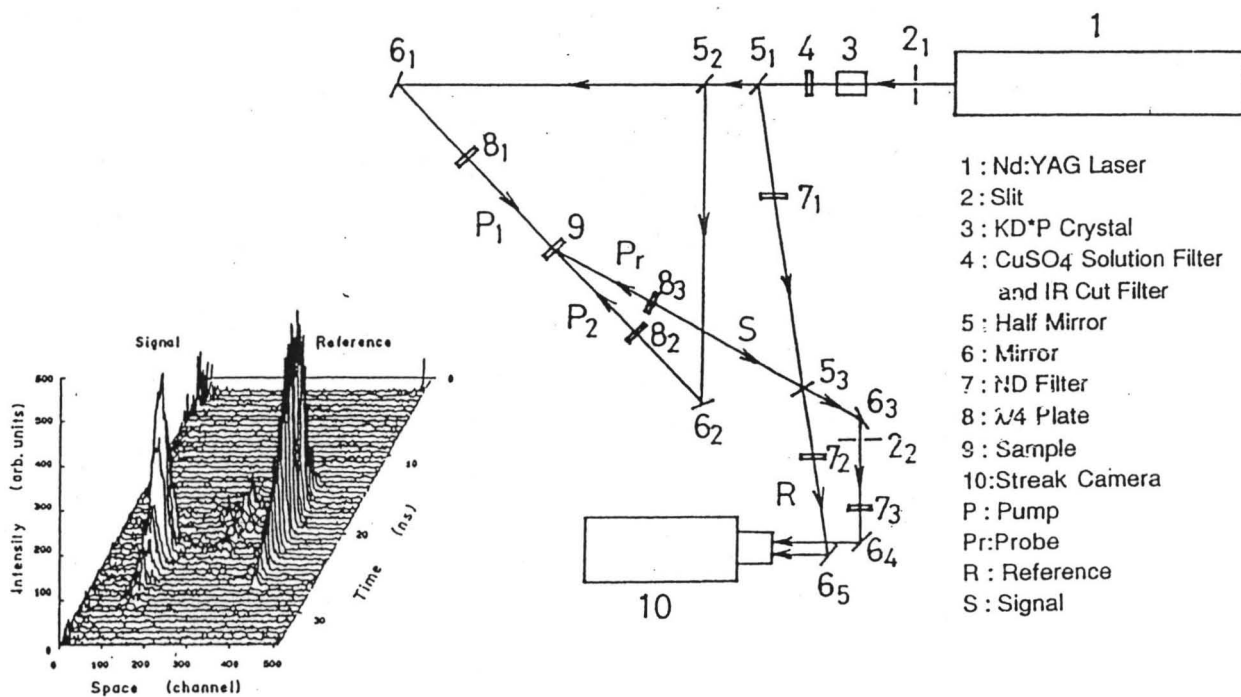


Fig.1 Experimental setup of degenerate four-wave mixing system.

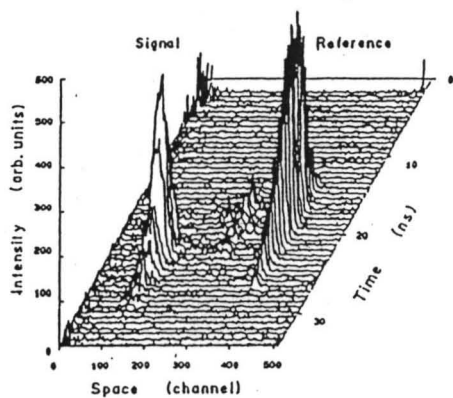


Fig.2 Three dimensional streak image of reference signal of probe and DFWM signal for CS₂.

New Photon-Gated PLEDs with High Hole-Carrier Mobility System

有機非線形光学材料

Yoshiyuki Kashi, Kazuo Ogo, Shin-ichi Yamaguchi

Department of Applied Chemistry, 東京農工大学工学部 宮田 清蔵

Science - Technology Research Center, 1113-1032, Higashi-1, Gyozei, Chiba 278, Japan

Photoconductive hole barrier (PHB) has been used as a hole-injection layer in polymer light-emitting diodes (PLEDs). However, the high hole-injection density is not realized when the photoconductive PHB is used as a hole-injection layer in a system with a low quantum efficiency. When the hole-injection density becomes small, the hole-injection layer of a system that contains a high efficiency component as well as non-decayable receiving molecules is a suitable problem. In this study, a new kind of PHB is one of our ways to solve this problem.

We studied new photon-gated PHB systems consisting of a hole-injection layer of photoconductive polymer and hole barrier layer of polymer. As a model, we used poly(2-vinylpyridine) layer as photoconductive hole barrier layer and poly(2-vinylpyridine)-poly(2-vinylpyridine) system as hole barrier layer by using a Förster transfer system. Fig. 1 shows the result of the PHB system of ZnTPP/phenylphthalocyanine-based system, and Fig. 2 shows the result of the hole-injection layer of poly(2-vinylpyridine)-poly(2-vinylpyridine) system. The hole-injection layer is severely damaged without energy barrier. The reason that the hole-injection layer is damaged by the step of the hole-injection layer.

This work was performed under the management of research group Polymer Optoelectronics, the Research and Development Project of Basic Technology for the Future, funded by Science and Technology and Industrial Technology Development Agency (NEDO).



Fig. 1. Spectral Plots of ZnTPP/phenylphthalocyanine System with Different Gate Powers. Wavelength Selective Light (2800 Å)

New Photon-Gated Photochemical Hole Burning Material Systems

Noriyuki Kishii, Katsuya Shirai, Shin-ichiro Tamura,
Nobutoshi Asai, Takashi Iwamura, and Jun'etsu Seto

Sony Corporation Research Center, 174 Fujitsuka-cho, Hodogaya-ku, Yokohama 240

Photochemical Hole Burning (PHB) has a potential capability to store data with an ultra-high optical recording density. However, the high recording density is only realized when the size of the PHB recording spot is the same as that for conventional systems such as compact disks. If the size of the spot become small, the depelopement of material systems that enable a high efficiency recording as well as non-destructive recording becomes an avoidable problem to be solved. Photon-gated PHB is one of the way to solve this problem.

We studied new photon-gated PHB systems, and found two types of new material system. Photochemical hole burning experiments were performed using a standing-wave single mode dye laser (wavelength selective light) and an argon ion laser (gating light). Hole measurements were performed by using a Fourier transfer spectrophotometer. Fig 1 shows the results of the PHB using Zinc tetraphenylporphine/1-bromoadamantane/PMMA system, and Fig 2 shows that using Zinc tetrakis(4-(2-boromoethylcarboxyphenyl)porphine)/PMMA system respectively. For each systems, hole is scarcely formed without gating light. We found that photochemical hole is produced by the stepwized two photon excitation.

This work was performed under the management of Japan High Polymer Center (JHPC) as a part of the Research and Development Project of Basic Technology for Future Industries supported by New Energy and industrial Technology Development Organization (NEDO).

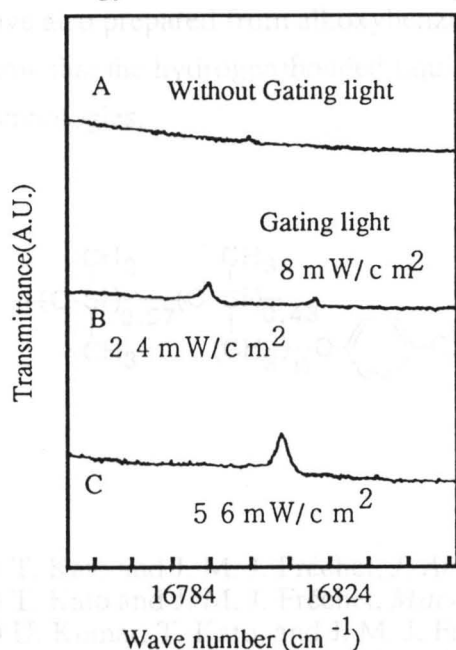


Fig. 1 Spectral Holes of ZnTPP/Bromoadamantane System with Different Gating Powers
Wavelength Selective Light 15.9 mW/cm^2

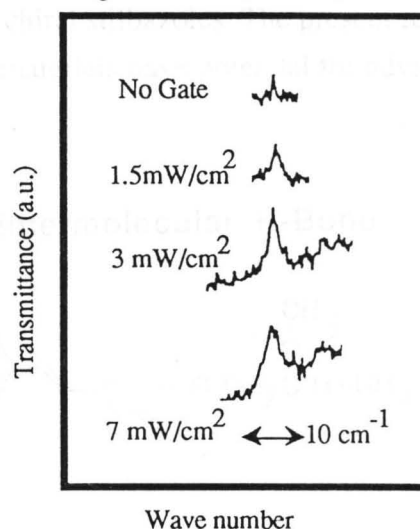


Fig. 2 Spectral Holes of ZnTPP(COOEtBr)₄ System with Different Gating Powers
Wavelength selective light: 1 mW/cm^2

Ferroelectric Liquid Crystalline Molecular Complexes Built through Intermolecular Hydrogen Bonding

Takashi Kato, Toshiyuki Uryu, Hideyuki Kihara[†], Akira Fujishima[†], Seiji Ujiie^{††},
Kazuyoshi Iimura^{††}, Uday Kumar[§], and Jean M. J. Fréchet[§].

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Minato-ku, Tokyo 106, Japan

[†]Department of Synthetic Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

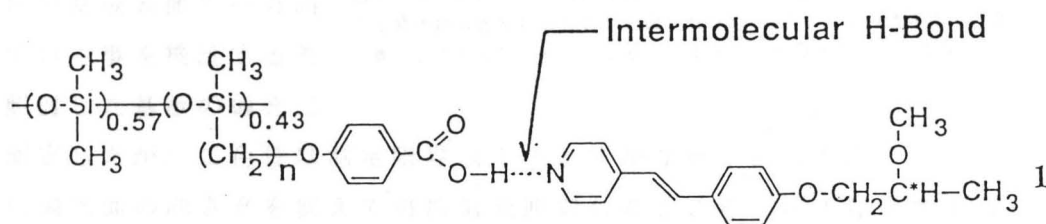
^{††}Department of Chemistry, Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan

[§]Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York 14853-1301, U.S.A.

Hydrogen bonding is a key interaction for molecular self-assembly in nature. The use of hydrogen bonds has great potential for functional materials.

Recently, we found that mesogenic structures could be obtained by self-assembly of carboxylic acid and pyridine fragments through the formation of intermolecular hydrogen bonds.¹⁻⁵⁾ A molecular complex with a well-defined structure and significant thermal stability is achieved through the intermolecular hydrogen bonding.

The objective of the present study is to build ferroelectric liquid crystalline complexes through self-assembly of polysiloxanes containing a benzoic acid moiety in the side chain and stilbazoles with a chiral terminal group through the intermolecular hydrogen bonding. The polymeric complexes exhibit stable chiral smectic C (S_C^*) phases. For example, polymeric complex **1** with $n=5$ melts at 90 °C and shows a S_C^* phase up to 130 °C. A subsequent smectic A phase is observed between 130 and 162 °C. Ferroelectricity has been observed for the complex **1** in the S_C^* phase. The value of spontaneous polarization of **1** at 120 °C is 21 nC/cm⁻². Low-molecular-weight ferroelectric liquid crystalline complexes have also prepared from alkoxybenzoic acids and chiral stilbazoles. The present results show that the hydrogen-bonded liquid crystalline materials have potential for advanced technologies.



1) T. Kato and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8533 (1989).

2) T. Kato and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **22**, 3818 (1989).

3) U. Kumar, T. Kato, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6630 (1992)

4) T. Kato et al. *Chem. Lett.*, **1992**, 265; **1990**, 919; **1990**, 2003.

5) T. Kato et al., *Macromolecules*, in press.

コマンドサーフェス13 スピロベンゾピランのホトクロミズムによる液晶面内配向制御
 (北開試・東工大資源研) ○後藤浩平、金幸夫、林ゆう子、市村国宏

フォトクロミック分子で修飾した基盤表面(コマンドサーフェス)は、その光異性化に応じた液晶の配向制御が可能である事が報告されている⁽¹⁾。石英基板表面に化学結合した6-ニトロインドリノスピロピラン(BIPS)は、直線偏光の照射により、液晶の面内配向制御が可能である。この配向メカニズムを詳細に検討するために、光照射条件を変えて配向制御挙動を検討した。

既報⁽²⁾に従い、調製したBIPSシリル化剤のエタノール溶液に、洗浄した石英基板を浸漬した後、加熱処理を行ってBIPSを表面に結合した。この石英板と、あらかじめレシチン処理を行った石英基板とでネマチック液晶を挟み、液晶厚みが5μmのハイブリッドセルを作製した。セルに対して垂直に、偏光子を通した超高圧水銀灯からの光を照射した。液晶の複屈折は、偏光He-Neレーザービームをセルに垂直に入射し、直交偏光子を通過した光量をセルの回転角φを変化させて測定した。

あらかじめ紫外偏光照射した石英基板を用いて作成したセルでは、セルの作成前に光照射した偏光面に対して垂直方向に液晶分子が配列し、液晶の接触が無い基板表面でも、偏光照射によりBIPSが潜在的に配向制御能を有することが明らかになった。そこでBIPSが基板表面で一方向に並んでいる事を検証する為に偏光照射した基板の偏光二色性を測定したが、二色性は測定限界以下のわずかな量であった。

セルに偏光面の向きθを変えて再度偏光照射したところ、図1に示すように、透過率が最大となるセルの回転角φが、照射偏光軸の角度θに応じて変化しており、液晶の配向を制御できた。BIPSと基板の間のメチレン鎖スペーサー長と、ネマチック液晶の種類を変えた場合の配向挙動に与える影響、更に種々の溶媒中における石英板表面のスピロピランの熱戻り反応速度についても報告する。

BIPS

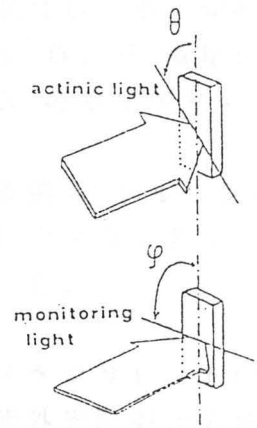
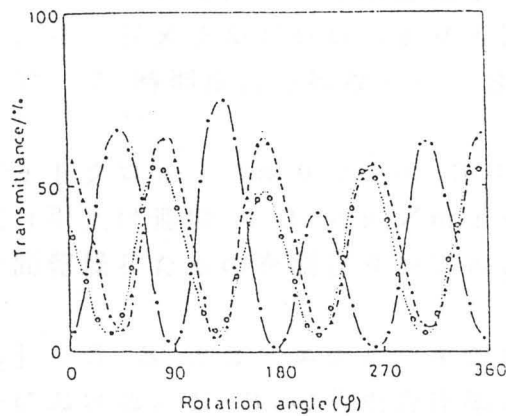
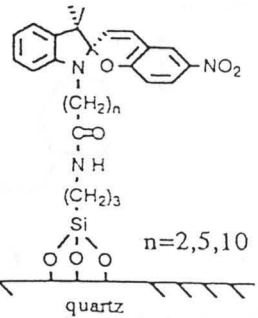


図1 スピロピランで表面修飾した石英板で作成した液晶セルを偏光面の角度(θ)を変えて紫外線偏光照射したときの偏光He-Neレーザービームの透過率の角度(φ)依存性。
 -●-; θ=0°, -△-; θ=+45°, -○-; θ=-45°.

(1) K. Ichimura, "Photochemical Processes in Organized Molecular Systems", ed. by K. Honda, Elsevier (1991), p. 343

(2) K. Aoki, K. Ichimura, T. Tamaki, T. Seki, and Y. Kawanishi. Koubunshi Ronbunshu, 47, 77 (1990)

スピロオキサジン系フォトクロミックポリマーの特性

東レ(株)・高分子研究所

○中村正孝・山本圭一郎・谷口孝

【はじめに】 スピロオキサジン化合物は、耐久性に優れたフォトクロミック化合物としてよく知られている。しかし、スピロオキサジン化合物をポリマーに化学的に結合させたフォトクロミックポリマーの例はこれまでほとんど知られていなかった。

そこで我々はスピロオキサジン化合物に重合性官能基を導入し、フォトクロミックモノマー(S-3)を合成した。さらにこのS-3を一般のメタクリレートモノマーと共重合してフォトクロミックポリマーを得、そのフォトクロミック特性を調べた。

【実験】

【重合】 S-3 と一般のメタクリレートモノマーを所定比率で混合し、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.6重量%加え、トルエン溶液中で75℃、7時間重合を行なった。S-3のホモポリマーも、同様にして重合した。

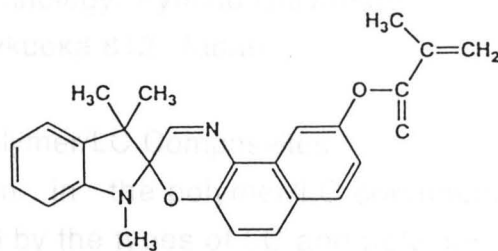
【測定サンプルの作製】 各フォトクロミックポリマーの30重量%トルエン溶液を調製し、この溶液を浸漬法(引上げ速度10cm/min)でスライドガラスに塗布した後、90℃、1時間乾燥したものを測定サンプルとした。

【結果と考察】

【着色濃度と共重合比率の関係】 S-3 と2-エチルヘキシルメタクリレートの共重合フォトクロミックポリマーにおける、S-3の共重合比率と紫外光照射後の透過率の関係を調べた。透過率は、S-3の比率が大きければ大きいほど小さくなるというわけではなく、S-3の比率が7.5mol%において極小となった。それ以上ではS-3の比率が大きくなるにつれ、むしろ透過率は大きくなった。この原因の1つとしては、S-3の比率が大きくなるにつれて、共重合ポリマーのガラス転移温度(T_g)が高くなることが挙げられる(次項参照)。

【着色濃度とガラス転移温度の関係】 S-3 とメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートを、それぞれモル比7.5/92.5で共重合したフォトクロミックポリマーを調製し、各ポリマーのT_gと、紫外光照射後の透過率の関係を調べた。ポリマーのT_gが低いほど、透過率が小さくなる傾向が有ることが分った。

【結論】 S-3 を、一般のメタクリレートモノマーと共重合して得られるフォトクロミックポリマーの特性は、共重合ポリマーのT_gや、S-3の共重合比率に大きく依存していることが分った。



S-3

NOVEL ELECTRO-OPTICAL EFFECTS OF SELF-SUPPORTED LIQUID CRYSTALLINE COMPOSITE SYSTEMS

Tisato Kaijima

Department of Chemical Science and Technology, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku Fukuoka 812, Japan

1. Electro-optical Properties of Phase Separated Polymer/LC Composites

Structural characteristics of the LC domain in the polymer/LC composite film such as shape or size of LC domain were controlled by the types of LC and polymer used, the concentration of solution, the casting solvent, the rate of solvent-evaporation, preparing temperature, etc. To induce strong visible light scattering, the composite film is required to have many optical heterogeneities of which dimensions are comparable to the wavelength of the visible light ($1\ \mu\text{m}$ or less). The optical heterogeneities of the polymer/LC composite film are caused by not only the phase-separated structure composed of polymer and LC but also, a distortion of LC directors in an LC domain. The composite film consisting of PMMA and E44 formed the suitable microstructures for electro-optical effects.

The composite film in an LC state is remarkably turbid due to its strong light scattering in the case of an off-a.c. electric field. On the other hand, the composite film in an isotropic state becomes highly transparent in spite of an off-a.c. electric field. These results indicate that a nematic director plays an important role for light scattering of the composite system. A turbid state of the composite film becomes a transparent one with a response time of \sim ms upon application of an a.c. electric field. Nematic directors well orient along the direction of an applied electric field due to positive dielectric anisotropy of LC molecules. Therefore, in the case of an off-a.c. electric field, it is reasonable to consider that the polymer-LC interfacial interaction may induce a random orientation or vigorous spatial distortion of nematic directors with various curvatures. The dimension of the spatial fluctuation of nematic directors must be fairly comparable or larger to the wavelength of visible light because of its strong light scattering. In addition, a mismatch in refractive indices between the polymer matrix and the LC domain relates to light scattering of the composite film because this causes the optical heterogeneity. In the absence of an a.c. electric field, the difference between the refractive index of the polymer and the spatial average refractive index in the LC domain is important to decide light scattering intensity.

2. Bistable Electro-optical Switching of Miscible (Liquid Crystalline Polymer: LCP)/LC Composite System

LC is miscible over a whole range of LCP concentrations in isotropic and mesomorphic states. The composite system formed a smectic phase in an LCP weight fraction range above 50%. Reversible and bistable electro-optical effects based on light scattering were recognized for a smectic phase of the binary composite composed of LCP and LC. A light scattering state appeared in the case of application of an a.c. electric field below a threshold frequency (f_C). Furthermore, application of an a.c. field above f_C made the transmission light intensity increased. Such phenomena were induced in conjunction with the two types of effects: one is an electric field effect based on the dielectric anisotropy ($\Delta\epsilon$) of the mesogenic side chain group and the other is an electric current effect based on the electro-hydrodynamic motion of the main chain. Since application of a low-frequency electric field may induce an ionic current, it is reasonable to consider that an induced turbulent flow of the main chain caused by an ionic current collapsed a fairly well organized smectic layer into many small fragments, resulting in an increase in light scattering and also, a decrease in transmittance up to 5%. Since a high-frequency field does not induce an ionic current, large-scale homeotropic alignment of the smectic layer is easily formed by dielectric characteristics, increasing the transmittance up to 94% owing to a remarkable reduction of director fluctuations and / or optical boundaries. Each turbid and transparent state can be memorized after removal of an electric field due to the mechanical strength of the smectic layer structure.

3. Rewritable Optical Storage Effect for LCP/LC/(Photo-responsive Molecule:PM) Ternary Composite System

The threshold frequency, f_C is defined as the critical frequency at which the electro-optical characteristics of the LCP/LC composite system change from a transparent state to a turbid one when the frequency of an imposed a.c. electric field is gradually decreased. If the magnitude of f_C can be reversibly changed to f_{CS} by an external stimulation such as photoirradiation, a rewritable optical storage effect for the composite system must be realized. Then, the rewritable optical storage by light irradiation to the LCP/LC(50CB)/PM(9Az9) ternary composite system has been investigated. In the case of the LCP/LC/PM (55/36/9 w/w/w) ternary composite system, the magnitude of f_C increased upon irradiation with ultraviolet light (UV) and reverted to the original state upon irradiation with visible light (VIS). These results indicate that the transparent and turbid states can be switched by photoirradiation of VIS and UV, in the case of application of an a.c. electric field with the frequency (f_D) between f_C and f_{CS} . Thus, the LCP/LC/PM ternary composite system is promised as a novel light-addressed optical information storage film.

PASSIVE TYPE DISPLAY MATERIALS

by Nobuyoshi BABA

Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University,
Tokyo 192-03 Japan

Passive type display covers 1) liquid crystal display, 2) electrochromic display, and 3) electrophoretic imaging display. Among them the liquid crystal display has been highly developed and commonly used in our daily life.

On the other hand, the electrochromic and electrophoretic imaging displays are, owing to the relatively slow response time, short lifetime, or high cost performance, not popularly used yet.

The liquid crystal display has normally no memory effect. In other words, Images appeared on the display surface disappears as soon as the applied voltage has been removed. Therefore it is necessary to hold the applied voltage so far as to maintain the images on the display surface.

The electrochromic or electrophoretic imaging display has, on the other hand, normally memory effect. Once the image has been formed on the display surface, the image remains unchanged even if the applied voltage had been removed. This effect is characteristic of the electrochromic and electrophoretic imaging displays and never seen in the liquid crystal display.

Here we describe the recent development of the electrochromic and electrophoretic imaging displays briefly.

1. Electrochromic display(ECD)

All solid type electrochromic device has been developed for the purpose of variable reflectance mirror and variable transmittance glass(smart windows). The device composes of WO_3 working electrode, Ta_2O_5 solid state electrolyte, and IrO_x counter electrode. IrO_x layer can be replaced by the other materials, such as $Ni(OH)_2$, prussian blue or poly-aniline.

In table 1 the electrochromic materials reported in literatures are summarized.

2. Electrophoretic imaging display (EPID)

The EPID materials are less investigated than the ECD materials. The colloidal TiO_2 powder is a well-known EPID material. It is suspended in an organic solvent with surface active agent. The solvent is colored with a dye. Since TiO_2 is a white pigment, electrophoretic deposition of TiO_2 makes white images on the display surface, which is normally seen colored by dissolved dye. Thus the electrophoretic imaging display works well. The most important problem is how to inhibit the sedimentation of TiO_2 in the display module. The beehive structure is one of the solution.

Table 1 Electrochromic Materials reported in Literatures

Material	Color Change		Author (s)	Method
	Oxidation	Reduction		
WO_3	Colorless	Blue	S. K. Deb	Vacuum evaporation
MoO_3	Colorless	Blue	S. SATO	Vacuum evaporation
Nb_2O_5	Colorless	Blue	B. Reichmann	Sputtering
V_2O_5	Yellow	Green	Y. KOUHA, T. YOSHINO	Colloid
TiO_2	Colorless	Blue	E. INOUE, H. OKADO	Colloid
NiOOH	Brown	Colorless	D. Tench	Electrodeposition
CoOOH	Brown	Colorless	D. Tench	Electrodeposition
MnO_2	Brown	Colorless	T. YOSHINO	Electrodeposition
Rh_2O_3	Yellow	Darkgreen	S. Gottesfeld	Sputtering
IrOOH	Dark blue	Colorless	S. Gottesfeld,	Electrodeposition
Cu_2O	Reddish	Colorless	T. YOSHINO	Electrodeposition
Prussian blue	Blue	Colorless	K. ITAYA	Electrodeposition
Oxalatotungstate complex	Colorless	Blue	H. TADA	Chemical deposition
Ln-diphthalocyanine complexes	Multicoloring		M. YAMANA H. YAMAMOTO	Vacuum evaporation or LB Process
ZrNCI	Black	Yellow	K. YAMANAKA	Single crystal
InN	Dark	Yellow	O. TAKAI	RF-Ion plating
SnNx	Dark	Brown	O. TAKAI	RF-Ion plating

Solid proton conductor derived from peroxo-polytantalalic acid and its application for EC device

Y. Sone, A. Kishimoto and T. Kudo

Institute of Industrial Science, University of Tokyo,
7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106, Japan

Fast proton conductors, especially in a thin film form, attract much attention because of their applicability to a sensor, fuel cell, electrochromic device, etc.. In our recent work, we found that the thin film of $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, a candidate of a room temperature proton conductor, can be fabricated by spin coating of the peroxo-polytantalate solution, which was formed by the reaction of $Ta(OC_2H_5)_5$ with H_2O_2 (aqueous solution)[1]. We have also reported the results of XRD structural analysis performed with thus obtained amorphous $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ [2].

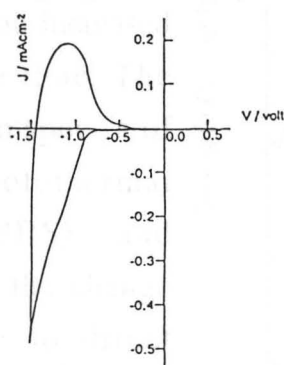
In this study, we report some basic characteristics regarding proton conductivity of these $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ films. In addition, we demonstrate the feasibility of a solid state electrochromic device constructed using such a coated film laminated with WO_3 and IrO_2 .

Electrical conductivity of this sample was measured with a.c. impedance method, revealing that both temperature and humidity dependences of ionic conductivity (c.a. $4.0 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ at 20°C) were quite small. Furthermore, all solid state ECD prototype was fabricated by combining this film electrolyte with electrochromic film (:tungsten oxyhydrate film derived from peroxo-polytungstic acid and iridium oxide sputtering film). Electrochromic characteristics of this all solid state device were favorable and comparable to those of conventional system using liquid electrolyte.

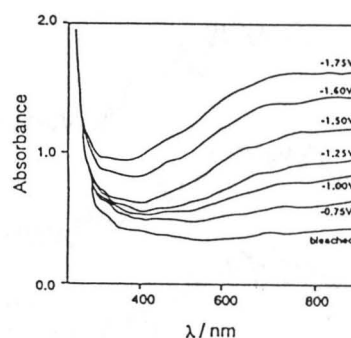
References

[1] A. Kishimoto, T. Nanba and T. Kudo, *Solid State Ionics* 40/41(1990)903.

[2] A. Kishimoto, H. Sugimoto, T. Nanba and T. Kudo, *J. Solid State Chem.* 90(1991)102.



a) Cyclic voltammogram (volt vs. W-IPA) of the cell
potential sweep rate = 40mV/sec.



b) Visible absorption spectra

Fig. Basic characteristics of electrochromic cell,
W-IPA/Ta-IPA/IrOx

Photoelectric Properties of Furnace and Laser Annealed Amorphous Silicon Thin Films

A. Takano, S. Hayashi*, M. Kawasaki and H. Koinuma

The Res. Lab. Eng. Mat., Tokyo Institute of Technology,
Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 227, Japan*Semiconductor Energy Laboratory,
Hase 398, Atsugi 243, Japan

Amorphous silicon thin film transistors (TFTs) have been extensively investigated for such applications to, image sensors and active-matrix liquid crystal displays (LCDs). High mobility is one of the most important properties required for TFT material.

In this study, amorphous silicon thin films were deposited on quartz glass substrate by conventional film deposition techniques such as low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) and sputtering. The deposited amorphous silicon films were annealed in a furnace or by the irradiation of excimer laser (248nm, KrF) beam to have high mobilities. The laser annealed CVD film achieved a mobility as high as $329\text{cm}^2/\text{VS}$ (at $V_D=1\text{V}$, $V_G=8\text{V}$).

Figure 1 shows the Raman spectra of CVD films furnace annealed at 600°C for various periods. The 480cm^{-1} broad peak due to amorphous Si TO mode decreased with the increase of annealing time, whereas the 521cm^{-1} peak due to crystal silicon increased gradually with the annealing time. The relationship between absorption spectra of these films measured by photothermal deflection spectroscopy (PDS) and ultraviolet-visual spectra show the change from indirect transition type to direct transition type by the annealing.

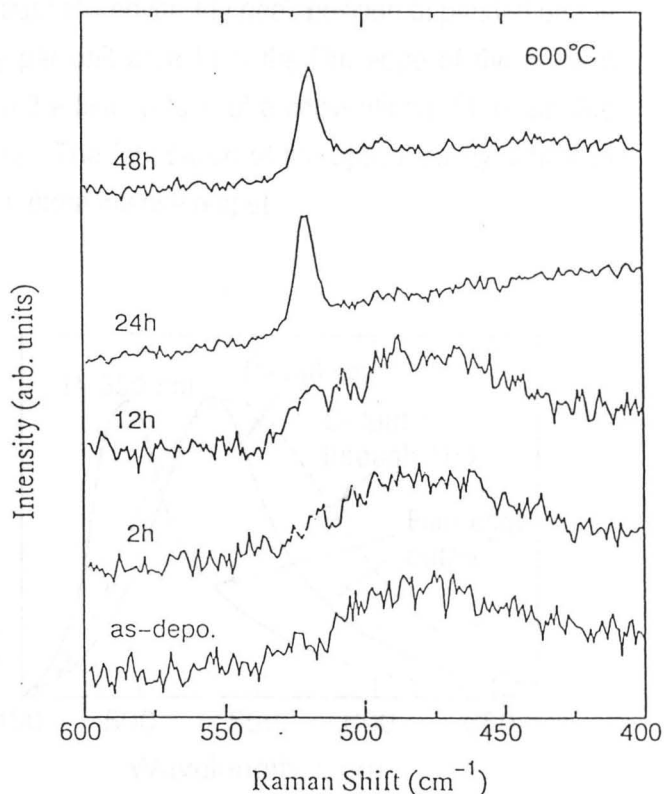


Fig.1 Raman spectra of furnace annealed films

DIRECTED BEAM EMITTING DIODE BASED ON ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE

Masahiro Hiramoto, Jun-ichi Tani, and Masaaki Yokoyama

Chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan

Since Tang and VanSlyke's work on a charge injection type organic electroluminescent (EL) diode emitting bright green light,¹⁾ many studies have been made extensively aiming at an application to the flat panel display devices in which EL is emitted from film surface through an ITO glass substrate. In the present study, we have attempted to fabricate a new type of EL device in that the organic layer is sandwiched between two metal layers acting as the charge injecting electrodes and mirrors. We have succeeded in demonstrating the narrow-beamed blue green EL output from the film edge of the organic EL diode.

The device structure is depicted in Fig. 1. Alq₃ and PDA were used as the organic emitter and hole transport compound, respectively. When the negative voltage was applied to the electron injecting electrode (Mg/Ag), the intense and narrow-beamed green output light was observed from the film edge. Figure 2 shows EL spectra from film edge of the present device (solid curves) and from film surface of the conventional EL diode (broken curve). Interestingly, the film edge output showed much sharper spectrum than surface output. Moreover, the peak position depended on the thickness of the organic layer (D). EL intensity per unit area from the film edge of the present device was about 100 times larger than that from the film surface of a conventional EL diode due to the light confinement between two metal layers. The fabrication of the optical cavity similar to diode lasers is considered to be important to obtain more intense output.

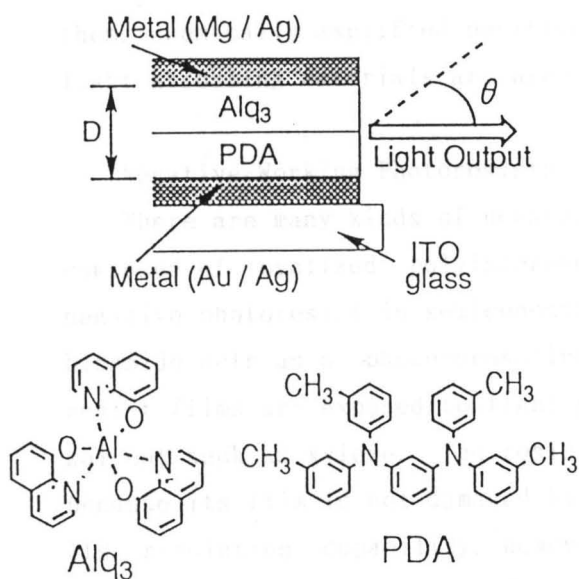


Fig. 1 Device structure.

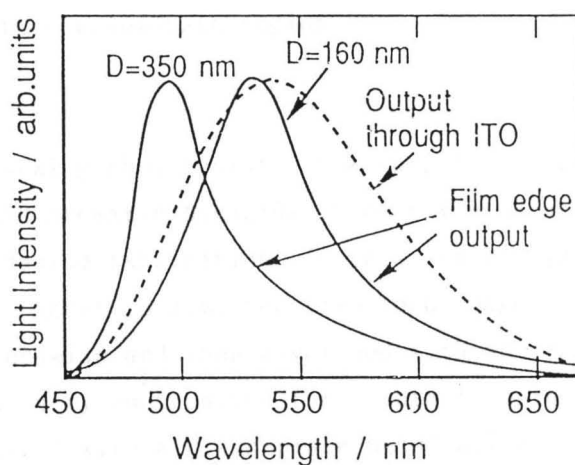


Fig. 2 Output-light spectra.

Reference

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987).

PHOTO AND ELECTRON BEAM RESISTS

Saburo Nonogaki

Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Kokubunji, Tokyo 185, Japan

The resist materials used in the microfabrication of semiconductor devices are reviewed in this talk.

The requirements for these resists are high sensitivity to the exposing radiation, high resolution capability, and good resistance to dry etching.

Positive-Working Photoresists

Most of positive-working photoresists are composed of novolac resin and naphthoquinonediazide. Upon exposure to light, the latter component which is not alkali-soluble changes into alkali-soluble indenecarboxylic acid. This change increases the solubility of the resist in an aqueous alkaline solution to give positive-tone images when resist films are exposed to light patternwise and then developed with an aqueous alkaline solution.

Positive-working photoresists satisfy all the requirements described above. Therefore, they are exclusively used in g-line or i-line reduction printing where the wavelength of the light used is $0.436 \mu\text{m}$ or $0.365 \mu\text{m}$, respectively. The lithographic performance of this type of resist has been improved almost completely. For example, one of the resists developed by Japan Synthetic Rubber Co.¹⁾ shows a resolution of $0.35 \mu\text{m}$ with well profiled resist patterns printed by an i-line printer with an NA of 0.50.

In deep uv region (wavelength $< 0.3 \mu\text{m}$), the resists described above are not suited for the lithography because of their strong light absorption. Instead of them, chemically amplified positive-working photoresists²⁾⁻⁴⁾ composed of less light-absorbing materials are used in this wavelength region.

Negative-Working Photoresists

There are many kinds of negative-working photoresists. However, the resist composed of cyclized polyisoprene and aromatic bisazide is mainly used as a negative photoresist in semiconductor device fabrication. In this resist system, bisazide acts as a photo-crosslinking agent to give negative-tone images when resist films are exposed to light patternwise and then developed with an organic solvent such as xylene. The resist is very much suited for contact printing because its film is not damaged by contact with a glass-plate-based optical mask. Its resolution capability, however, is lower than that of positive-working photoresists mainly because of its swelling in the developer.

Negative-working photoresists composed of alkali-soluble phenolic resin and aromatic azide⁵⁾⁻⁶⁾ as well as chemically amplified negative-working photoresists²⁾⁻⁴⁾ do not swell. Therefore, they have high resolution capability.

Positive-Working Electron Beam Resists

Since Haller et al.⁷⁾ reported that radiation-degradating polymers such as poly(methyl methacrylate) can be used as positive-working electron beam resists, many kinds of resists have been developed on the basis of their idea. And some of them are now commercially available. For example, poly(2,2,2-trifluoroethyl α -chloroacrylate)⁸⁾ is available from Toray Co. under the trade name of EBR-9⁹⁾. And novolac-poly(2-methylpentene-1 sulfone) system¹⁰⁾ is available from Hitachi Chemical Co. under the trade name of RE-5000P. Both resists have high resolution capability, and the latter has a good dry-etching resistance.

Negative-Working Electron Beam Resists

Radiation-crosslinking polymers such as poly(glycidyl methacrylate) can be used as negative-working electron beam resists, and some of them are now commercially available. For example, poly(glycidyl methacrylate)¹¹⁾ is available from Tokyo Ohka Kogyo Co. under the trade name of OEER-100.

Chemically amplified negative-working electron beam resists are available from Shipley Co. One of them named SAL 605 has a sensitivity of about $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ to 20-keV electrons and a resolution capability up to $0.1 \mu\text{m}^{12)}$.

References

- 1) T. Kajita, et al.: Proc. SPIE, 1466, 161 (1991)
- 2) H. Ito and C. G. Willson: Polymer Eng. Sci., 23, 1012 (1983)
- 3) A. A. Lamola, et al.: Solid State Technol., 34[8], 53 (1991)
- 4) 上野: 表面, 29, 439 (1991)
- 5) T. Iwayanagi, et al.: Polymer Eng. Sci., 23, 935 (1983)
- 6) S. Nonogaki, et al.: Proc. SPIE, 539, 189 (1985)
- 7) I. Haller, et al.: IBM J. Res. Develop., 12, 251 (1968)
- 8) T. Tada: J. Electrochem. Soc., 126, 1829 (1979)
- 9) 片岡: 電子材料, 28[9], 61 (1989)
- 10) M. J. Bowden, et al.: J. Electrochem. Soc., 128, 1304 (1981)
- 11) Y. Taniguchi, et al.: Japanese J. Appl. Phys., 18, 1143 (1979)
- 12) T. H. Fedynshyn, et al.: J. Vac. Sci. Technol. B, 8, 1454 (1990)

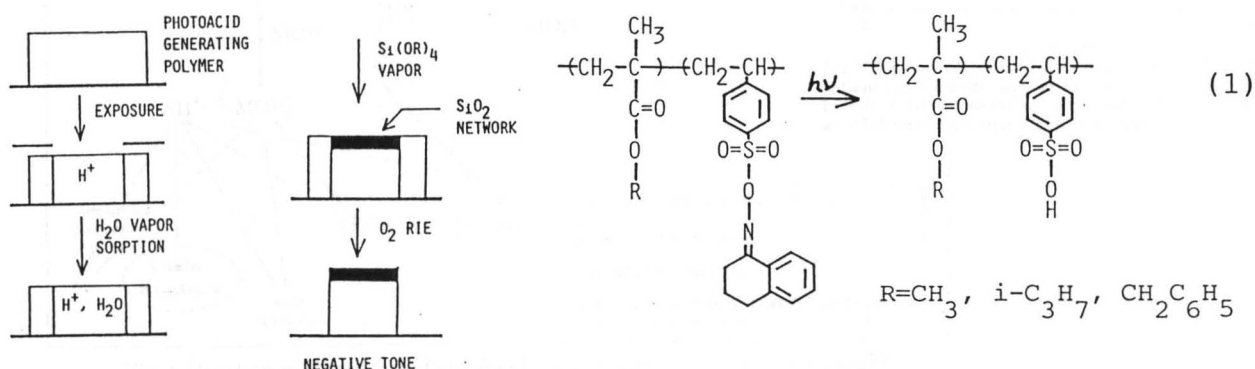
PLASMA DEVELOPABLE PHOTORESISTS BASED ON SURFACE MODIFICATION

Masamitsu Shirai and Masahiro Tsunooka

Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593, Japan

In the microlithographic process the use of deep UV light to provide higher resolution causes new problems due to decreased depth of focus and increased substrate reflectance. Top surface imaging resist systems are expected to reduce or eliminate these difficulties. In this paper we report a new surface imaging system using the photoinduced acid-catalyzed SiO_2 formation at the polymer surface by chemical vapor deposition as shown in Scheme 1. This system gives a negative tone image by oxygen plasma etching.

Upon irradiation with UV light the surface of the polymers having imino sulfonate units becomes hydrophilic because of the formation of sulfonic acid according to eq. 1. Water sorption from the atmosphere occurs at the top surface of the irradiated films. When the irradiated surface is exposed to the vapor of alkoxy silanes at 30°C , a silicon oxide network is formed at the near surface of the polymers. No silicon oxide network is formed at unirradiated areas because the photochemically formed sulfonic acid units are necessary for the silicon oxide formation by hydrolysis and subsequent polycondensation reactions of alkoxy silanes (eq. 2). The rate of silicon oxide formation at the irradiated surface of the polymers was strongly dependent on the water sorption ability of the polymers, the number of the photochemically formed acid units and the concentration of alkoxy silanes in the vapor phase. The polymer films obtained after UV irradiation and subsequent exposure to the vapor of alkoxy silanes showed a good etch resistance to oxygen plasma.



Scheme 1



Reaction Mechanisms of Chemically-Amplified Electron Beam and X-Ray Resists

Takahiro Kozawa, Yoichi Yoshida, Mitsuru Uesaka and Seiichi Tagawa*

Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Ibaraki 319-11, Japan

*Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo, Ibaraki 319-11, Japan

1 Introduction

The use of chemically-amplified resists is one of the most advanced technologies in electron beam(EB) lithography and X-ray lithography. Many papers have been reported on their developments, post exposure bake effects, time delay effects and so on¹⁾. However, the radiation-induced reaction mechanisms such as a process of acid generation in chemically-amplified EB and X-ray resists have not been yet made clear. For the improvement of the sensitivity and the stability, it is important to elucidate the reaction mechanisms. In this paper, the radiation-induced reactions in chemically-amplified resists was studied by means of the picosecond and nanosecond pulse radiolyses.

2 Results and Discussion

The reactivities of onium salts with cations and electrons were investigated in THF solutions and CH_2Cl_2 solutions, respectively. In THF, the onium salts react with solvated electrons efficiently. The rate constant of $\phi_3\text{SPF}_6$ is $1.1 \times 10^{11} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. On the other hand, the onium salts do not react with radical cations in CH_2Cl_2 solutions²⁾.

The effects of the onium salts on the protonation in m-cresol solutions, which are model compounds of cresol novolak, were investigated by using pyrene as a model compound of crosslinker or dissolution inhibitor. Figure 1 shows the time-dependent behavior of the protonated pyrene in the 2mM solution of pyrene in m-cresol. The protonated pyrene should be formed by the reaction of pyrene with the protonated m-cresol. The yield and formation-time increase by adding the onium salts. On the basis of the results of the solutions, the reaction mechanisms for a typical practical system, which is composed of phenolic resin, acid generator and crosslinker (or dissolution inhibitor), is estimated as Fig.2. The onium salts scavenge electrons and promote the generation of proton adducts in the chemically-amplified resists. Most of Brønsted acid is formed from proton adducts of the base polymer.

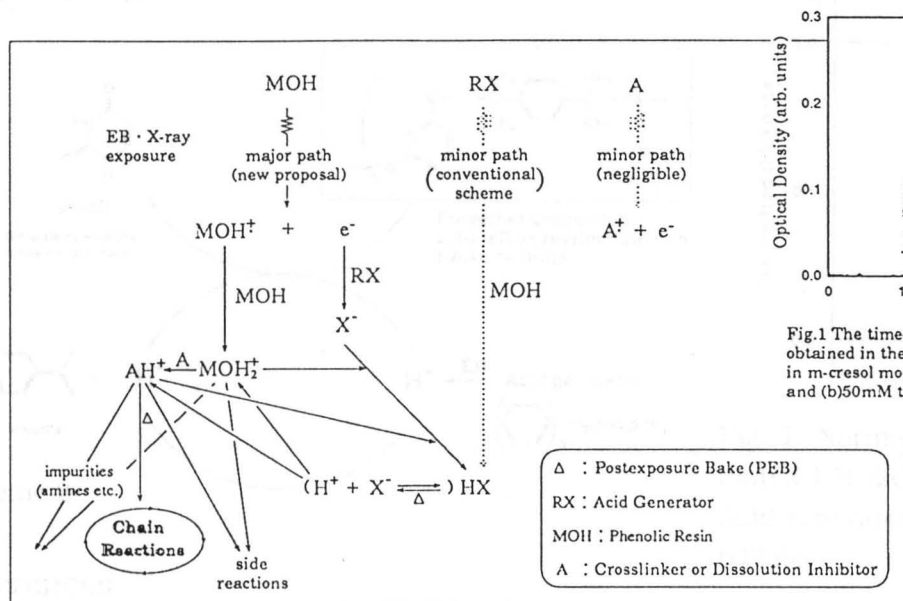


Fig.2. Reaction mechanisms of chemically amplified EB and X-ray resists³⁾

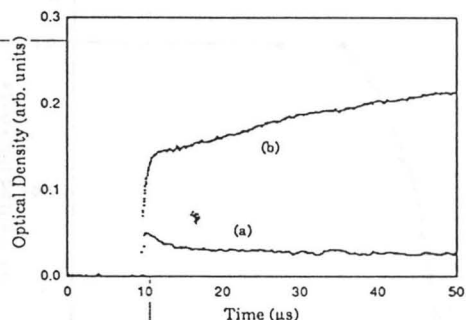


Fig.1 The time-dependent behavior of protonated pyrene obtained in the pulse radiolysis of 2mM pyrene solutions in m-cresol monitored at 450nm: adding (a)no onium salt and (b)50mM triphenylsulfonium triflate.

References

- 1) H.Ito and C.G.Willson: Polym. Eng. Sci. 23 (1983) 1012.
- 2) T.Kozawa, Y.Yoshida, M.Uesaka and S.Tagawa: Proc. 5th Intern. MicroProcess Conference, 5(1992) 72.
- 3) T.Kozawa, Y.Yoshida, M.Uesaka and S.Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992) L1574.

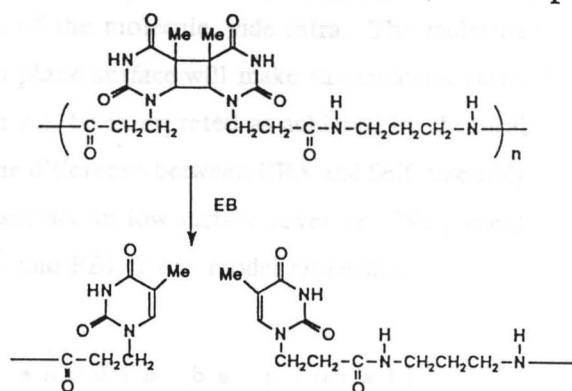
PYRIMIDINE POLYMERS FOR ELECTRON-BEAM RESISTS

YOSHIAKI INAKI,

Hideki Horito, Nobuo Matsumura, and Kiichi Takemoto
 Department of Applied Fine Chemistry, Faculty of Engineering,
 Osaka University, Suita, Osaka 565, Japan

Pyrimidine related polymers were prepared and used as EB positive resists. Polymers containing photodimers of pyrimidine bases such as uracil and thymine were found to undergo splitting reaction by exposure of electron-beam (Scheme 1). It is applicable to EB positive resists.

Polyethers containing pyrimidine were evaluated as chemical amplification electron beam resist (Scheme 2). Figure 1 shows relative film thickness after development against exposed energy for the polyether containing acid generator (10 wt% triphenylsulfonium triflate), after development by 0.1% triethylammonium hydroxide aqueous solution. Sensitivity of this polymer as EB resist was about $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Scheme 1

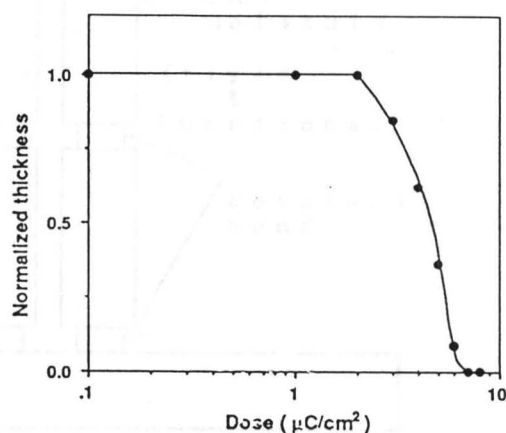
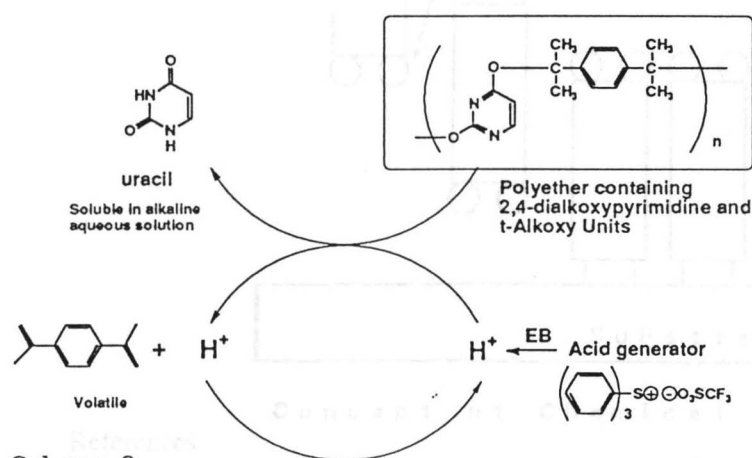


Fig. 1. Normalized thickness against irradiated EB (20 KV) dose for the polyether. Acid generator: 10 wt% triphenylsulfonium triflate.



Scheme 2

References

- 1) Y. Inaki, et al, "Polymers in Microlithography", E. Reichmanis, et al. Eds, ACS Symposium Ser., 412, ACS, page 303 (1989).
- 2) Y. Inaki, et al, "Polymers for Microelectronics -Science and Technology-", Y. Tabata, et al. Eds, Kodan-sha-VCH, p. 91-102 (1990).

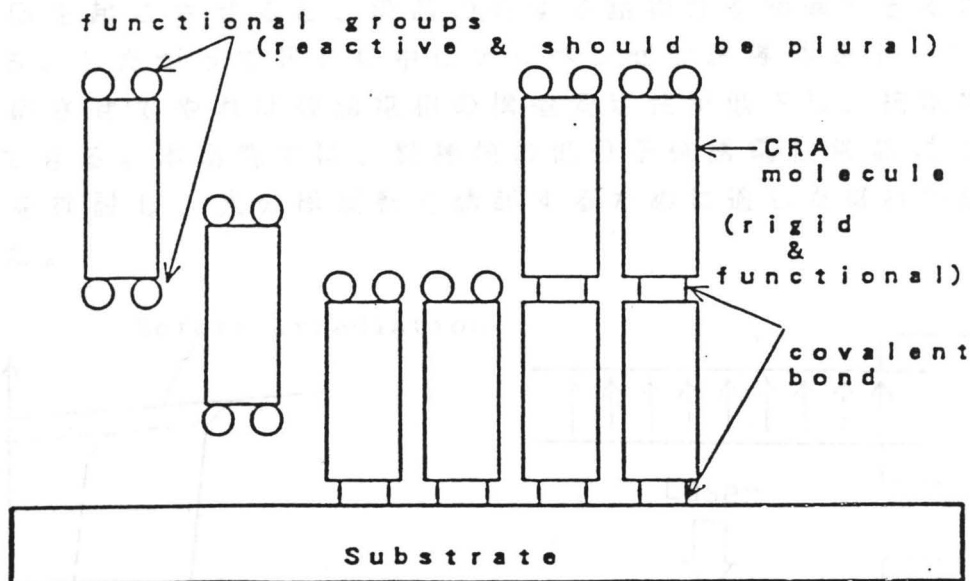
CHEMICAL REACTION ALIGNMENT

New Concept for Control of Molecular Orientation

Kenji SANO, Shigeru MACHIDA, Hideyuki SASAKI, Masahiko YOSHIKI
Kazuyuki SUNOHARA, Yasushi KAWATA, Hiroshi YOSHIDA and Yasushi MORI

Research and Development Center, Toshiba Corporation,
1-Komukai Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki 210

Control of molecular orientation is the most important problem to develop a concealed character of organic molecule, especially for materials of nonlinear optics¹⁾. We are proposing a new concept²⁻⁴⁾; *Chemical Reaction Alignment*(CRA) for this purpose. Distinctive feature of ideal CRA method is to use a rigid molecule which has functional groups at both ends of the molecule, *vide infra*. The molecule should have desired function. Reaction of this molecule to plane surface will make the molecule stand on the surface perpendicularly. This molecular orientation can be interpreted as achieved by chemical reaction, not by self assembled character of the molecule. The difference between CRA and Self Assembly method is self standing character of CRA molecule on the surface in low surface coverage. We present basic results for this new concept by using lithocholic acid²⁾ and PBLG³⁾ as model molecules.



Concept of Chemical Reaction Alignment

References

- 1) Kenji SANO, Yasushi MORI, Kenji TODORI, Christophe PELLET, Norio TOURU-IWA and Kimiko KOBAYASHI, *Nonlinear Optics* (1992), **2**, 2, 89.
- 2) Kenji SANO, Shigeru MACHIDA, Hideyuki SASAKI, Masahiko YOSHIKI and Yasushi MORI, *Chem. Lett.*, (1992), 1477.
- 3) Shigeru MACHIDA, Kenji SANO, Hideyuki SASAKI, Masahiko YOSHIKI, and Yasushi MORI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) in press.
- 4) Shigeru MACHIDA, Kenji SANO, Yasushi KAWATA, Kazuyuki SUNOHARA, and Yasushi MORI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) in press.

強誘電性液晶のフォトンモード光配向制御

(東工大 資源研) ○佐々木健夫・池田富樹・市村 国宏

我々はこれまでに、低分子および高分子液晶中にフォトクロミック分子を組み込むことによって、液晶に光に対する応答性を付与する試みをおこなってきた。とくに、電場に対する高速応答性が知られている強誘電性液晶に、光応答分子を組み込むことにより、高速応答の光記録液晶材料としての可能性を検討した。

強誘電性液晶 (FLC) は、直流電場を印加することによって、分極を生じさせることができる。FLCでは、この分極にヒステリシスが生じ、分極方向と逆向きの電場をかけても、その電場がある大きさ (抗電場) より小さければ分極が保持される。そこでFLCに一方向の電場を印加して分極を同一方向に揃えた後、抗電場以下の大きさの逆電場を印加しながら光を照射することによって露光部の抗電場の値を変化させることができれば、光記録材料として用いることが可能である。(図1) 液晶中にトランス-アゾベンゼン誘導体をドーブし、トランス-シス光異性化反応を起こさせると、液晶の有する諸物性を制御できることが知られている。したがってFLC中にアゾベンゼン誘導体をドーブし、光異性化反応させてやれば強誘電相の構造安定性が低下し、抗電場の大きさを制御できる。本研究では、数種類の低分子強誘電性液晶について、その特性を検討し、光分極反転を誘起するために適した材料の設計指針を探索した。

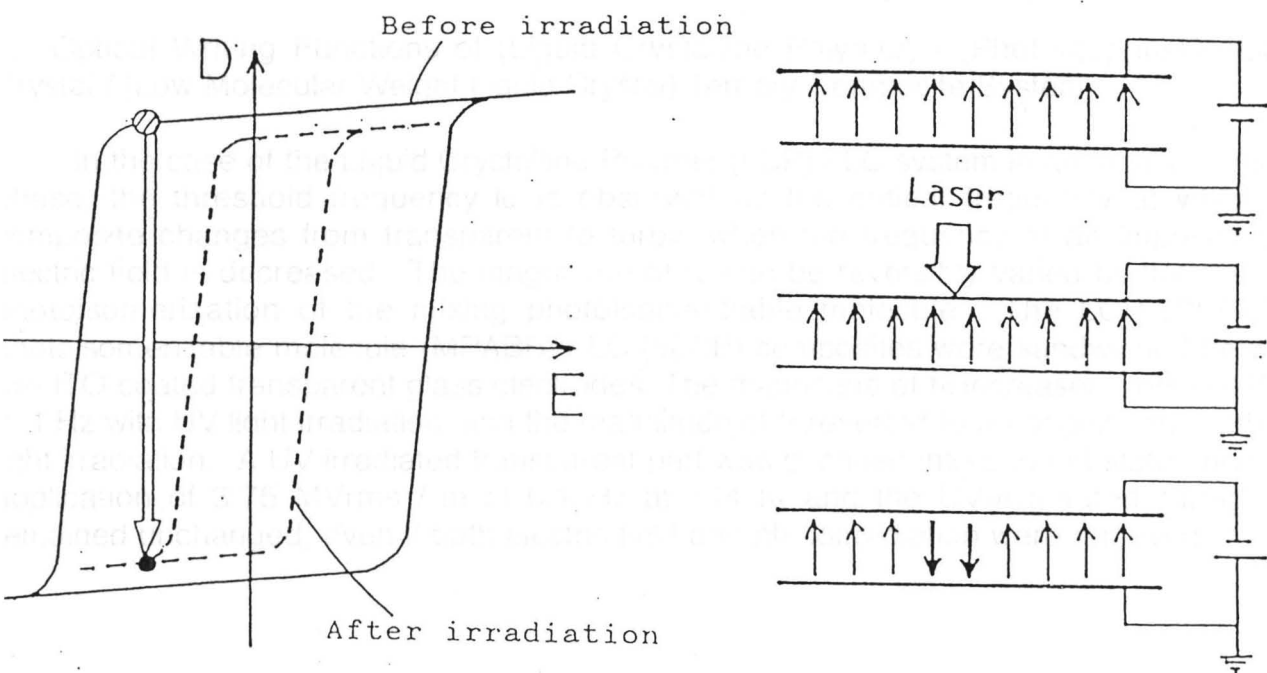


Figure 1 Principle of photochemical flip of FLC.

Information Storage of Polymer / (Liquid Crystal) Composite Systems

*Satoshi TANIOKA, Hirotsugu KIKUCHI, Tisato KAJIYAMA

Department of Chemical Science and Technology,

Faculty of Engineering, Kyushu University,

Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

*Chisso Corporation,

Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

Phone: +81-92-641-1101(Ex5602) Fax: +81-92-651-5606

1. Thermo-optical Effect of Polymer / (Liquid Crystal : LC) Composite Films

Poly (methyl methacrylate) (PMMA) / nematic LC (GR-63, the product of Chisso Co.) composite films prepared by a solvent-casting method were heated in a water bath (323-369K) and all the samples were cooled in an iced water bath (273K). Upon heat treatment over the nematic-isotropic phase transition temperature (T_{NI}), the composite film was changed from an initial turbid state to a transparent state. When the composite film was heated above T_{NI} , the dispersed spherical LC droplets were formed in the polymer matrix and the size of LC droplets were smaller than the wavelength of visible light, resulting in a miscible aggregation between polymer and LC above T_{NI} . Organic dye of azo derivative which exhibits the strong absorption at wavelength of the neighborhood of 530nm was dissolved into the PMMA / GR-63 composite film. A point of the film was irradiated by the second harmonics of a pulse Nd-YAG laser beam (532nm) through a photo mask. Since the laser energy absorbed in the composite film was converted into heat, a laser irradiated part was selectively changed to a transparent state. A heat-mode laser recording was accomplished for the polymer / LC composite system for the first time.

2. Optical Writing Functions of (Liquid Crystalline Polymer) / (Photoresponsive Liquid Crystal / (Low Molecular Weight Liquid Crystal) Ternary Composite System

In the case of the Liquid Crystalline Polymer (LCP) / LC system in an induced smectic phase, the threshold frequency f_c is observed as the critical frequency at which the composite changes from transparent to turbid when the frequency of an imposed a. c. electric field is decreased. The magnitude of f_c can be reversibly varied by the trans-cis photoisomerization of the mixing photoisomerizable molecule. The LCP (PS6EM) / photoisomerizable molecule (MPABB) / LC (50CB) composites were sandwiched between two ITO-coated transparent glass electrodes. The magnitude of f_c increased from 0.025 Hz to 1 Hz with UV light irradiation, and the magnitude of f_c reverted to an original one with VIS light irradiation. A UV-irradiated transparent part was changed into a turbid state under the application of 3.75 MVrms / m of 0.1 Hz at 344 K, and the UV-irradiated turbid part remained unchanged, even if both electric field and photoirradiation were removed.

NON-LINEAR PHOTOISOMERIZATION OF MACROCYCLIC AZOBENZENE DERIVATIVES AND ITS APPLICATION TO AN OPTICAL MEMORY

Nobuyuki Tamaoki and Tsuguo Yamaoka*.

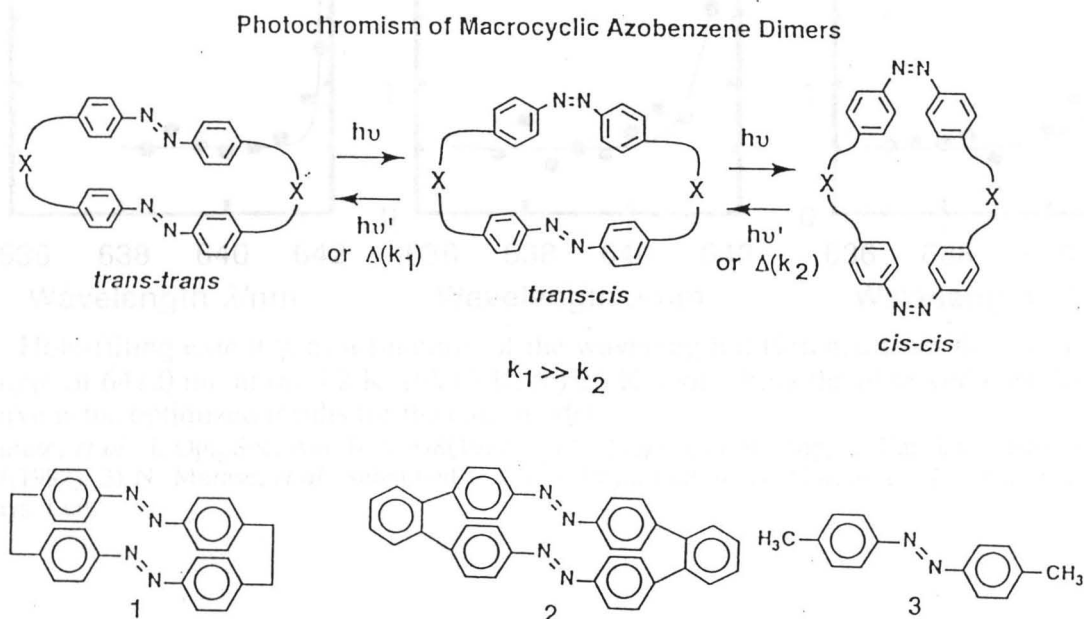
Research Institute for Polymers and Textiles, 1-1-4 Higashi, Tsukuba 305, Japan.

* Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage, Chiba 263, Japan.

There have been many studies with the aim of applying photochromism to optical memories. However, these attempts have encountered various problems. A general and fundamental problem is that memories are destroyed by photoreactions during "read-out" processes. Although some systems have been proposed to overcome this problem, the most promising idea is to synthesize photochromic compounds that show light-intensity dependent photoisomerization. If the efficiency of the photoisomerization of such photochromic compounds is much higher as the intensity of light becomes higher, recording memories is accomplished under high intensity light and reading memories under low intensity light without any destruction of memories.

A new mechanism of light-intensity dependent photoisomerization is provided based on a two photon isomerization from the *trans-trans*-macrocyclic azobenzene dimers (MAD) to the *cis-cis*-MAD through the strained *trans-cis*-MAD that is thermally unstable and easily isomerizes to the *trans-trans* MAD.

Two kinds of MAD with short bridges (X), 1 and 2, were synthesized to demonstrate the new mechanism. Upon irradiation of 366 nm light, both of them in solvent isomerized from the *trans-trans* isomer to the *cis-cis* isomer more efficiently under higher intensity light. Compound 1 showed a similar phenomenon of isomerization also in a polycarbonate film. A non-destructive read-out property was demonstrated by using $20 \mu\text{W cm}^{-2}$ of 366 nm light for read-out and 5 mW cm^{-2} for writing. Recorded memories were non-destructively read out by using 1, in contrast with the case using the acyclic azobenzene derivative 3 as a photochromic compound where memories were destroyed during the read-out process.



Principal factors for limiting the recording density of photochemical hole-burning memory

Norio Murase, and *Kazuyuki Horie

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd. Kokubunji, Tokyo 185

*Dept. of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

A hole formed by the photochemical hole-burning (PHB) technique can be filled by laser irradiation with different wavelengths without changing its width. This phenomenon is called laser-induced hole-filling (LIHF). This prevents multiple hole-formation with sufficient hole depth. Therefore, the attainable recording density of current PHB materials is not so high. It has been concluded that the most important research target for PHB memory is to clarify the origin of LIHF.^{1,2}

The extent of LIHF was quantitatively analyzed at 4.2 K, 15 K, and 20 K. The sample measured was sulfonated tetraphenyl porphine (TPPS) doped into polyvinyl alcohol (PVA).³ The observed extent of LIHF closely follows the cage model: the dye TPPS in PVA is confined to a one-dimensional rigid square well potential $\approx 0.40 \text{ \AA}$ long (see Figure, below).⁴ The energy of TPPS is thermally distributed in the well. This means that the frequency domain for optical storage is faded by temperatures. This results from the requirement of the second law of thermodynamics. This situation corresponds to the fact that the recording density of current optical memory is determined by the diffraction limit, necessitated by the uncertainty principle.

Whether the degree of this thermal fade can be reduced while maintaining a sufficient inhomogeneous width is the most important subject in terms of applications.

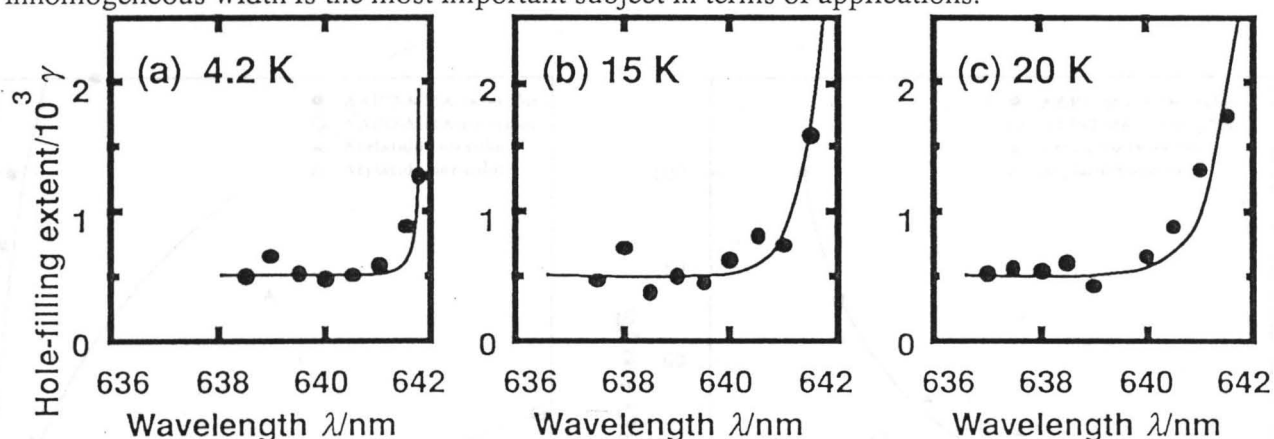


Figure. Hole-filling extent γ , as a function of the wavelength difference from the burning wavelength of 642.0 nm at (a) 4.2 K, (b) 15 K, (c) 20 K. Dots show the observed data. The solid curve is the optimized results for the cage model.

1) N. Murase, *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B 9, 998(1992). 2) N. Murase, *et al.*, Nippon Kagaku Kaishi, No. 10, 1117(1992). 3) N. Murase, *et al.*, submitted to Chem. Phys. Lett. 4) N. Murase, *et al.*, submitted to Appl. Phys. Lett.

Hole Burning by Two-Photon Sensitization of Polymers Bearing O-Acyloximino Groups etc.

Osamu Kyono¹, Shinjiro Machida¹, Takashi Yamashita², Kazuyuki Horie¹, and Masahiro Tsunooka³

¹Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo 113, Japan

²Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo, Tokyo 153, Japan

³Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai City, Osaka, Japan

Photochemical hole burning (PHB) is expected both as a new technique for high resolution spectroscopy at low temperatures and for application to a frequency-domain optical storage. But it has some problems, one of which is the destructive read-out. PHB by two-color excitation is expected to solve this problem.

Two-color sensitization PHB of zinc-tetratolyltetrabenzoporphine (ZnTTBP)/glycidyl azide polymer (GAP) has been found out in our group. Here we have burnt holes in various photoreactive polymer systems.

We used the samples of ZnTTBP/Acryloyl Acetophenone Oxime - Methyl Methacrylate co-polymer (AAPO-MMA), ZnTTBP/Arylazido polymer, ZnTTBP/Dimethyl glyoxime - hexamethylene diisocyanate co-polymer (DMGO-HMDI), and ZnTTBP/Norbornadiene, PMMA at 20K. The two-color irradiation was carried out with Ar-laser and dye-laser, and one-color irradiation was undergone with dye-laser only.

The holes by two-color irradiation are deeper than those by one-color irradiation. The gating ratio for ZnTTBP/AAPO-MMA is approximately 90. Cyclic annealing experiment showed that the two-color holes and one-color holes had a same thermal stability. Power dependence of one-color hole formation suggested that one-color hole was not formed by one-photon mechanism. Thus, we concluded that the photochemical reaction by one-color irradiation occur through one-color two-photon mechanism.

The relatively large hole formation in the case of one-color irradiation is probably due to the lower energy of the excited triplet state of the reactive groups.

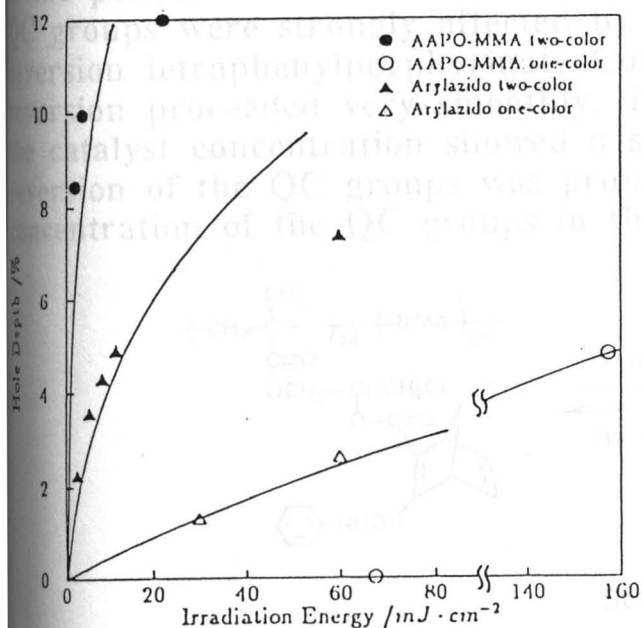


Fig.1 Irradiation energy dependence of hole depth based on λ_1

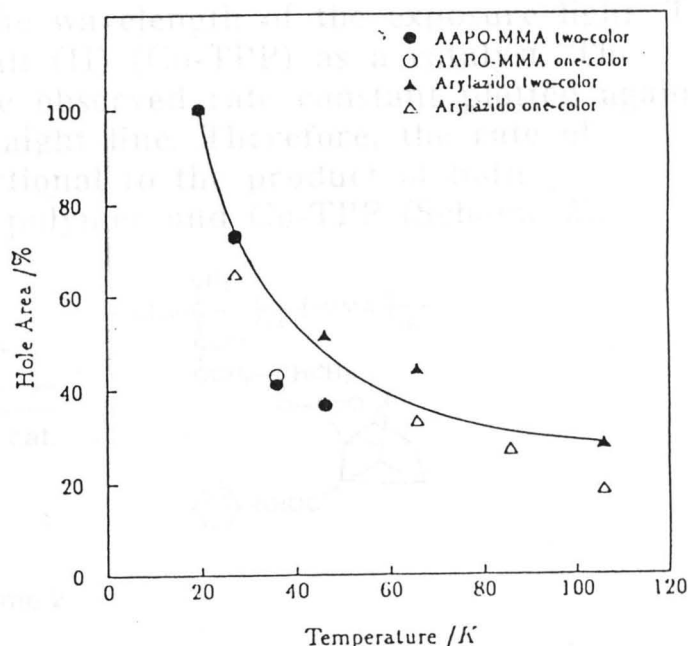


Fig.2 Temperature dependence of relative hole area

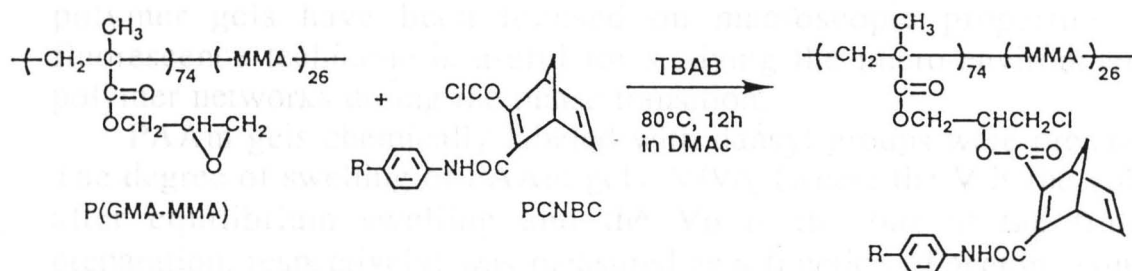
Synthesis of Solar Energy Storage-Exchange Polymers by Addition Reaction of the Polymer Containing Pendant Epoxide Group with Norbornadiene Carboxylic Acid Chlorides and Photochemical Reaction of the Resulting Polymers

Katsuhiko Kishi, Atsushi Kameyama, Tadatomi Nishikubo

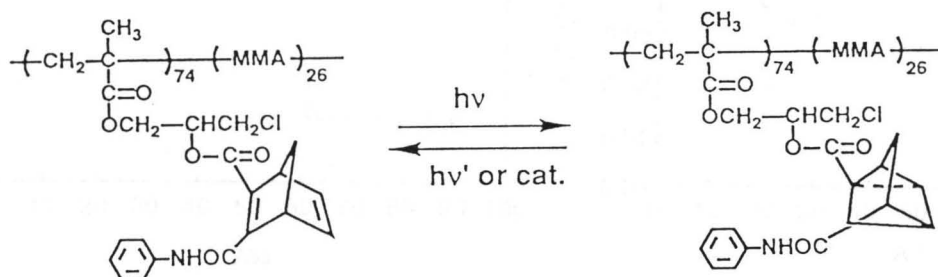
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221, JAPAN

KEY WORDS : Norbornadiene / Quadricyclane / Photochemical Valence Isomerization / Tetraphenylporphyrinate Cobalt (II)

The photoresponsive polymers bearing norbornadiene(NBD) moieties were synthesized without any insoluble gel production by the addition reaction of poly(glycidyl methacrylate) [P(GMA-MMA)] with NBD carboxylic acid chlorides (PCNBC) (Scheme 1).



The photochemical reactions of the polymers thus obtained were evaluated in the film state and in the dichloromethane solution. The photochemical valence isomerization of NBD moieties proceeded quantitatively to produce the corresponding quadricyclane(QC) groups at 15 min irradiation with UV-light in the film state. Furthermore, it was found that the rate of the photoisomerization of the pendant NBD moieties and the photochemical reversion of the resulting QC groups were strongly affected by the wavelength of the exposure light. The reversion tetraphenylporphyrinate Cobalt (II) (Co-TPP) as a catalyst. The reversion proceeded very smoothly. The observed rate constant plotted against the catalyst concentration showed a straight line. Therefore, the rate of reversion of the QC groups was proportional to the product of both concentration of the QC groups in the polymer and Co-TPP (Scheme 2).



Fluorescence Studies of Volume Phase Transition of Poly(acrylamide) Gels with Dansyl Groups

Yoshikazu Suzuki, Yuxin Hu,* Kazuyuki Horie, and Hideharu Ushiki**

Faculty of Engineering, University of Tokyo, Japan

*Chemistry Department, Jilin University, China

**Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

Poly(acrylamide), PAAm, gels having ionizable groups are known to undergo the reversible discontinuous phase transition between swollen and collapsed states when the external conditions such as solvent composition (acetone-water mixture), pH, temperature, ionic composition and electric field are varied.

Most of the previous works on the volume phase transition of polymer gels have been focused on macroscopic properties. The fluorescence technique is useful for studying the micro-environment of polymer networks during the phase transition.

PAAm gels chemically labeled with dansyl groups were prepared.¹⁾ The degree of swelling of PAAm gels, V/V_0 , (where the V is the volume after equilibrium swelling and the V_0 is the one at the time of preparation, respectively) was measured as a function of acetone content. Figure 1 shows that the phase transition occurs at 60% acetone content. Fluorescence spectra, anisotropy ratio, and lifetime of the dansyl probe in PAAm gels were measured from the view point of polymer chain dynamics. The fluorescence anisotropy ratio shows a minimum at 60% acetone content, which suggest that rotational mobility of dansyl probe in PAAm gel is enhanced at the point of phase transition (Figure 2).

1) Y.Hu, K.Horie, H.Ushiki, *Macromolecules*, 25, in press.

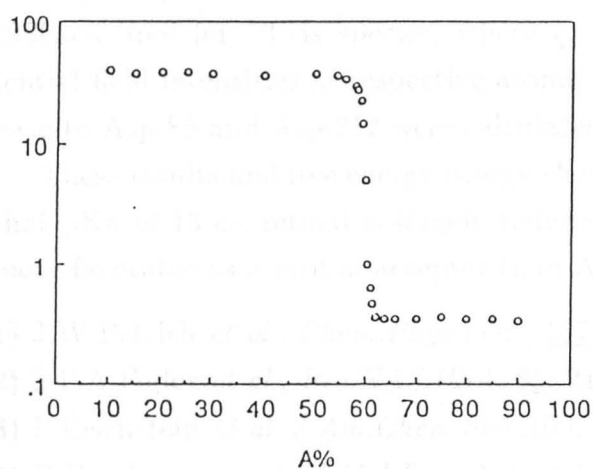


Figure 1. The degree of swelling, V/V_0 , of the PAAm gel labeled with dansyl group as a function of acetone content, A, at 20 °C.

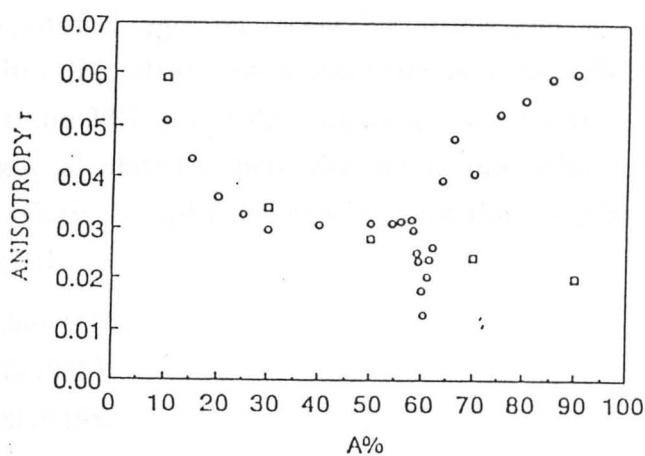


Figure 2. The plots of fluorescence anisotropy ratio, r , of the dansyl probe attached to the PAAm gel (○) and the linear PAAm (□) against acetone content, A.

MECHANISM OF PHOTO-INDUCED PROTON TRANSFER IN BACTERIORHODOPSIN: A COMPUTER STUDY.

Osamu Oshida, Tamio Yasukawa,
Hidemi Okazaki*, Chia-Wun Chang* and Toshihiro Akaike*
Division of Chemical and Biological Science and Technology
Faculty of Technology

Tokyo University of Agriculture and Technology,
Nakamachi, Koganei, Tokyo 184, Japan

* Kanagawa Academy of Science and Technology
Takatsu-ku, Kawasaki, Kanagawa 213, Japan

Bacteriorhodopsin(bR), the only protein of the purple membrane from *Halobacterium halobium*, is a light-driven proton pump of the simplest known membrane transport system. The retinal chromophore is linked by a Schiff base to Lys-216 of G-helices of seven membrane-bound helices. Upon absorption of 568nm light, the retinal moiety is converted from the all-trans form of the light-adapted ground state into J and then into K on a 3ps time scale and into L state with the life time of $\sim 2\mu s$ ¹⁾. Low temperature resonance Raman spectroscopy indicates that the K intermediate is a highly distorted 13-cis retinal isomer, and steric interactions relax in the K \rightarrow L transition producing a more planar 13-cis protonated Schiff base chromophore²⁾. Further, FTIR spectroscopy suggests that Asp-85 accepts the proton from the Schiff base and is protonated in the following L \rightarrow M step on a 50 μs time scale³⁾. Hence, we have attempted to discuss the physico-chemical meaning of the trans \rightarrow cis isomerization of retinal and the choice of Asp-85 as a proton acceptor in the L \rightarrow M transfer process.

Although three dimensional structure of bR with all trans retinal was determined by Henderson *et al.*⁴⁾, the structure of 13-cis species has not been determined. Hence, we generated this structure by simulated annealing technique employing molecular dynamics program DISCOVER. The electrostatic potential field is expected to play an important role in the proton transfer processes in bR, since proton is positively charged. We calculated electrostatic field in bR by a finite difference method⁵⁾, employing program DelPhi with $\epsilon(\text{innerprotein}) = 8$ and $\epsilon(\text{outerprotein}) = 80$. Total electrostatic energy calculated by $E_{es} = \frac{1}{2} \sum q_i \phi_i$ was 2930kcal/mol for 13-cis species, where q_i denotes charges on respective atoms and ϕ_i potential field intensities at respective atomic sites. E_{es} after proton was transferred from Schiff base to Asp-85 and Asp-212 were calculated to be 2815 and 2942 kcal/mol, respectively.

These results and free energy changes calculated by perturbation technique indicate that pKa of 13-cis retinal is largely reduced relative to all-trans species, and that Asp-85 is more favorable as a proton acceptor than Asp-212.

- 1) J.W.Petrich *et al.*, *Chem.Phys.Lett.*, 137, 369(1987)
- 2) S.P.A.Fodor *et al.*, *Pro.NAS.USA*, 85, 2186(1988)
- 3) L.Eisenstein *et al.*, *J.Am.Chem.Soc.*, 109, 6860(1987)
- 4) R.Henderson *et al.*, *J.Mol.Biol.*, 213, 899(1990)
- 5) M.Gilson *et al.*, *J.Mol.Biol.*, 183, 503(1985)

IMMUNOLOGICAL DETECTION OF ANTI-HUMAN
IMMUNODEFICIENCY VIRUS ANTIBODY BY USING OPTICAL
FIBER SENSOR

Ayako Onoda¹⁾, Miyuki Kakinuma¹⁾, Yasue Oguni¹⁾, Noriko
Kashiwazaki¹⁾, Chikako Takahashi¹⁾, Akiko Kaneko¹⁾, Tadao
Fujie¹⁾, Nobuharu Takai²⁾, Toshiyuki Hirai²⁾, Ichiro Sakuma³⁾,
Yasuhiro Fukui³⁾, Yoshihiko Kanchiku⁴⁾
and Yoshihiro Kumagai⁵⁾,

¹⁾Kyoritsu College of Pharmacy, Tokyo, ²⁾Institute of Industrial
Science, University of Tokyo, Tokyo, ³⁾Tokyo Denki
University, Tokyo, ⁴⁾Mitsubishi Rayon,
and ⁵⁾Biomaterial Research Institute, 1 Taya-cho, Sakae-ku,
Yokohama 244, Japan

We reported the measurement of antigen-antibody interaction by using the optical fibers in this symposium 2 years ago (the abstract # B-9; Immunological detection system by using optical fiber sensor, 1990). In order to apply to the surveillance of Acquired Immuno Deficiency Syndrome(AIDS), we tested the interaction between anti-envelope(V3 of Human Immunodeficiency Virus; HIV) monoclonal antibody and the genetically engineered immunoglobulin which has the V3 sequence in the hypervariable regions. This system enables us to measure the anti-HIV antibody without using virus and/or purified components of virions of HIV. In addition, our system would be suitable for the measurement of a number of specimens if combined to the photoswitches with multiple optical fibers.

SECOND HARMONIC GENERATION OF A NEW TRIAZINE COMPOUND: NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES AND CRYSTALLINE STRUCTURE

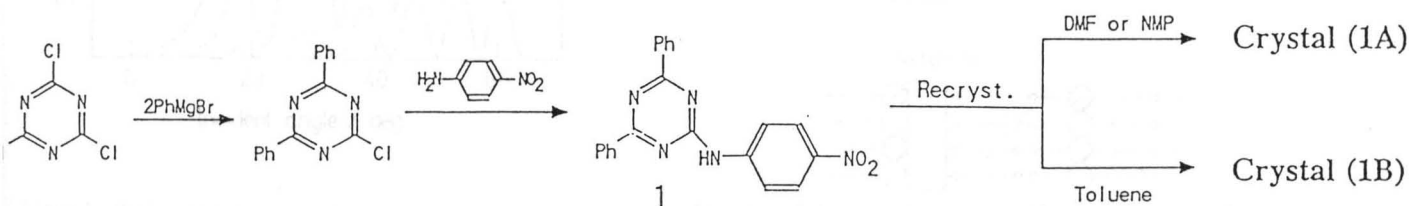
Tatsuo KAWARA,¹ Wen-Bing KANG,¹ Mieko SHIMIZU,¹ Hisamoto YONEHARA¹
Chyongjin PAC¹ and Hiroshi MAKI²

¹Kawamura Institute of Chemical Research, 631 Sakado, Sakura-Shi, Chiba 285, Japan

²Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Central Research Laboratories, 631 Sakado,
Sakura-Shi, Chiba 285, Japan

Recently organic nonlinear optical materials have attracted much attention owing to their large nonlinearities. During the course of our investigation on nonlinear organic materials, we have found that some triazine derivatives containing the p-nitroanilino group possess large nonlinear activities. We wish to report the second-harmonic generation (SHG) properties of 4,6-diphenyl-2-(4-nitroanilino)-1,3,5-triazine (**1**) that largely depend on recrystallization conditions.

Compound (**1**) was prepared according to eq. 1, and the SH intensities of crystal (**1**) were measured by a powder SHG method. When **1** was recrystallized from N,N-dimethylformamide (DMF) or N-methylpyrrolidone (NMP), the crystalline sample (**1A**) was inactive in SHG; the SH intensity was only 0.1-0.5 times that of urea (standard). In contrast, a sample (**1B**) obtained by recrystallization from toluene revealed a remarkably high SH susceptibility, being 100 times higher in SHG than urea. X-ray crystallographic analysis of **1A** demonstrated that a solvent molecule (DMF) was incorporated in the crystal in a 1:1 ratio and that the crystalline structure belongs to a monoclinic crystal system of space group $P2_1/n$; i.e. this crystalline structure is centrosymmetric. This result well accords the lack of SHG of **1A**. It can, therefore, be predicted that SHG-active **1B** should be noncentrosymmetric in the crystalline structure. It was indeed found that **1B** shows X-ray powder diffraction patterns completely different from those of **1A**. We are now intending to achieve the growth of a single crystal of **1B** for the crystalline structure determination.



SHG coherent interferometry disclosing the orientation of the submerged hemicyanine layer in an Langmuir-Blodgett multilayer structure

O. Sato, R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

Second harmonic generation coherent interferometry (SHG-CI) was first applied to the structural study of multilayered LB films. Two kinds of LB multilayers were prepared by installing a hemicyanine monolayer among the layers of stearic acid by way of either Y-type (sample A) or Z-type (sample B) deposition process, and those films were investigated by the SHG-CI method in terms of the molecular orientation of the submerged hemicyanine layer. Figure 1 depicts those SH-fringe patterns obtained for the two kinds of LB samples A and B along with the reference one prepared above. The complete inversion of the fringe patterns observed between samples A and B implies that the molecular axes of the hemicyanine films were different in the pointing direction between those samples, since both of the two samples employed a common film of hemicyanine with the same orientation as the phase standard on one face of each sample. Comparing these patterns with that of the reference sample, the angles which gave the maximum and the minimum of the SH-fringe pattern of sample B appeared in good accordance with those for the reference LB sample. On the other hand, the fringe pattern of sample A was completely inverted against that of the reference in the present study. From these it can be deduced that the alignments of the molecular structure of the hemicyanine in sample A and sample B were just what schematically illustrated in Fig. 2. That is, the hydrophobic side of the hemicyanine layer in sample A is supposed to have faced toward the initially deposited stearic acid films, while in sample B the hemicyanine layer was deposited with its hydrophilic side toward the underlying stearic acid. Hence it was demonstrated that the structure of the submerged hemicyanine layer varied in type depending on the deposition processes.

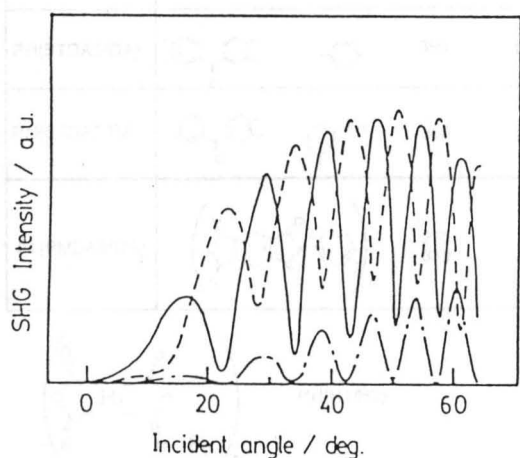


Figure 1. SHG interferograms of sample A (dashed line), sample B (dash-dot line), and the reference sample (solid line), as a function of the incident angle for plane-polarized pump light.

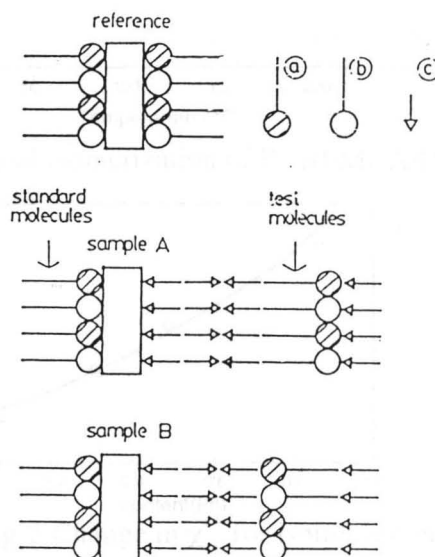


Figure 2. Schematic illustration of the layered structures for both samples A and B, as well as the reference sample employed: (a) hemicyanine, (b) arachidic acid, and (c) stearic acid.

Third Order Nonlinear Optical Properties of Aromatic Polyisoimides

*S. Morino, K. Horie, *T. Yamashita, **T. Wada, **H. Sasabe*

Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,

The University of Tokyo, Tokyo 153, Japan

**Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo*

***Frontier Research Program, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)*




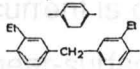
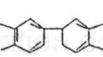

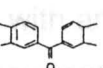

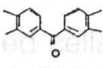

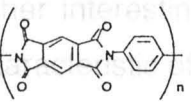
Hirosawa 2-1, Wako, Saitama 351-01, Japan

Many organic nonlinear optical materials have been investigated for decade. Organic materials have the advantages of large third order susceptibility, rapid responsibility, processability, and high damage threshold nature. Polyisoimides are the isomer of polyimides, which have a long conjugation through diamines and dianhydrides. Polyisoimides are expected as nonlinear optical materials taking advantage of these features.

Chemical structures and the wavelength of absorption maxima (λ_{max}) of polyisoimides are shown in Table. The $\chi^{(3)}$ were determined by Maker Fringe method. The fundamental wavelength is $1.907\mu\text{m}$. The λ_{max} for P*i*l(PMDA/PDA) is the longest. The λ_{max} depends on the number of conjugated π -electrons, which are restricted by the existence of methylene chain of DEDPM, steric hindrance in BTDA moiety. The $\chi^{(3)}$ increases as λ_{max} shifted to longer wavelengths, showing that the enhancement of $\chi^{(3)}$ is due to the delocalization of π -electrons.

Fig.1. shows the contents of P*i*l(PMDA/PDA) being heated stepwise with the interval of 50° from 50°C to 200°C for 2 hours in vacuum, and finally at 400°C for an hour. P*i*l(PMDA/PDA) is relatively stable up to 150°C , but it is isomerized to PI(PMDA/PDA) faster above this temperature and completely isomerized at 400°C .

The $\chi^{(3)}$ for P*i*l(PMDA/PDA) with various isoimide contents are shown in Fig.2. $\chi^{(3)}$ values decrease with the decrease in isoimide contents linearly. It shows that the density of isoimide contributes to $\chi^{(3)}$ strongly.

P <i>i</i> l (R1/R2)	R1	R2	λ_{max}/nm	$\chi^{(3)}/10^{12}\text{ e.s.u.}$
P <i>i</i> l(PMDA/PDA)			432	6.7
P <i>i</i> l(PMDA/PDA;DEDPM)			420	5.0
P <i>i</i> l(BPDA/PDA)			388 297	3.2
P <i>i</i> l(BTDA/PDA)			395	1.3
P <i>i</i> l(BTDA/TDA)			360	1.2
PI (PMDA/PDA)			276 330	1.4

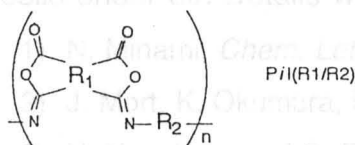


Table Chemical Structures of polyisoimides and results of $\chi^{(3)}$ measurement

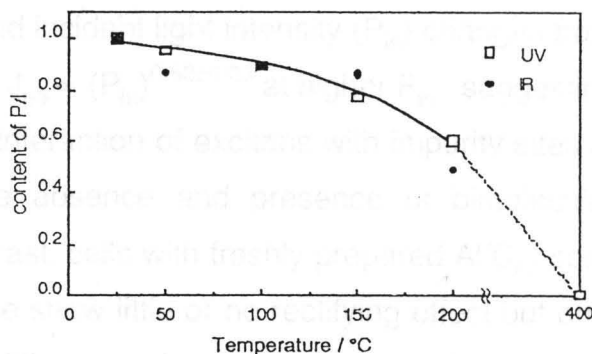


Fig.1 Thermal isomerization of P *i*l(PMDA/PDA)

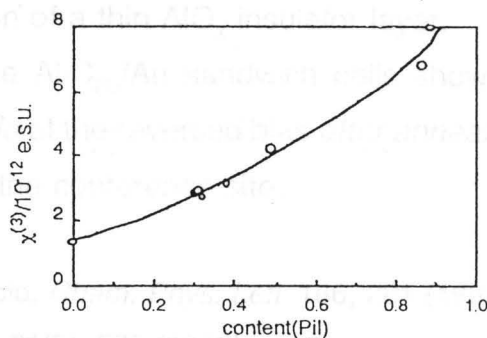


Fig.2 Change in $\chi^{(3)}$ for isoimide contents

DARK AND PHOTOCONDUCTIVITY BEHAVIOR OF C₆₀ TUNNEL DIODE SANDWICHED WITH METAL ELECTRODE.

Hisatomo YONEHARA, and Chyongjin PAC,

Synthetic Chemistry Division, Kawamura Institute of Chemical Research, 631 Sakado, Sakura, Chiba 285, Japan

The discovery of convenient methods for large-scale preparation of fullerenes C₆₀ and C₇₀ has stimulated studies on electrical and photoconductive properties of C_{60/70} solid films. Solvent-cast films of C₆₀ on noble-metal electrodes were found to show a photovoltaic response typical of n-type semiconductors in liquid junction cells. In accord with this, dark currents of C_{60/70}-mixture films sandwiched between Al or Au electrodes show a linear correlation with applied voltages at < 2 V. Although photocurrents occur upon illumination of C_{60/70} films,^{1,2} the quantum yields (ϕ) of photocurrent at 650 nm of sandwich cells is only 10⁻²% virtually independent of whether the electrode is Al or Au.²

We have found that photoconductive behavior of C₆₀ sandwich cells depend on the front electrode as well as on an atmosphere under which the cells were kept.³ Sandwich cells of C₆₀ thin film with a *front Al electrode* reveal rectifying effects and large photocurrents ($\phi \leq 54\%$) *after storage of the Al/C₆₀ film under air*. The relationship between photocurrent (J_{ph}) and incident light intensity (P_{in}) changes from $J_{ph} \propto (P_{in})^{0.95 \pm 0.05}$ at $P_{in} < 3 \times 10^{-7}$ W/cm² to $J_{ph} \propto (P_{in})^{0.53 \pm 0.03}$ at higher P_{in} , suggesting that the photocurrent is controlled by the interaction of excitons with impurity sites at surface and near-surface of C₆₀ in the absence and presence of bimolecular recombination depending on P_{in} . By contrast, cells with freshly prepared Al/C₆₀ solid films and with an Au or ITO front electrode show little or no rectifying effect but only low photocurrents ($\phi \leq 1.7\%$). The large differences in electronic properties of these sandwiched cells arise mainly from formation of a thin AlO_x insulator layer.

Another interesting finding is that the Al/C₆₀/Au sandwich cells showed the behavior characteristic of an *MIS tunnel diode* at the reversed bias *after annealing the cells under air*. Details will be presented at the conference site.

- 1) N. Minami, *Chem. Lett.* 1791 (1991).
- 2) J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin, R. Ziolo, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 281 (1991).
- 3) H. Yonehara and C. Pac, *Appl. Phys. Lett.* **61**(5), 575 (1992).

Photochemical reduction of carbon dioxide
by using TiO_2 powders

A. Muramatsu, K. Ohkawa, K. Hashimoto and A. Fujishima

Department of Synthetic Chemistry
Faculty of Engineering,
The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

Carbon dioxide is one of the gases which causes the greenhouse effect. Photochemical reduction of carbon dioxide by using semiconductors, such as TiO_2 , has an advantage over other CO_2 reduction techniques in that solar energy can be utilized for this process. Here we report a new catalyst, namely $\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{Cu}$, for CO_2 reduction. Pd was deposited on the surface of TiO_2 by photo-irradiation ($\lambda > 360\text{nm}$), and Cu was fixed to TiO_2/Pd by electroless plating. In the case of $\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{Cu}$, the major components formed during CO_2 reduction were CH_4 and C_2H_4 ; while, H_2 and CH_4 were formed using TiO_2/Pd . The deposition of Cu caused a decrease in the evolution and/or increase in C_2H_4 production. Comparing the abilities of TiO_2/Pd to $\text{TiO}_2/\text{Pd}/\text{Cu}$, the latter is more appealing because it reduced CO_2 to a more useful compound, C_2H_4 .

Reference

- Z. Goren, I. Williner. et al *J. phys. chem.*, 94, 3784 (1990)
K. Ohkawa, K. Hashimoto, A. Fujisima et al
J. Electrochem. Soc., in press

Ion Transport at the Interface between Ion conducting Polymer and $WO_3 \cdot nH_2O$ EC Layer Produced by Peroxo-polytungstic Acid Method

Y. Li, A. Kishimoto, Y. Aikawa, T. Kudo,
M. Kono*, S. Mori*, and M. Watanabe**

(Univ. Tokyo, *Daiichi Kogyo Seiyaku, **Yokohama National Univ.)

Electrochromic device (ECD) attracts great interest because of the applicability to display devices and smart window, etc. We found that the $WO_3 \cdot nH_2O$ layer prepared by spin-coating method using peroxo-polytungstic acid (W-IPA) showed excellent ECD characteristic. We here constructed all solid state ECD using a solid electrolyte layer of $LiBF_4$ doped P(EO/PO) [ethylene oxide and propylene oxide random copolymer triol] as the ion-conducting polymer.

The transition current response of the cell to a step constant voltage was recorded. The currents do not show the Cottrell curve, because the resistance of P(EO/PO) layer and the interface resistance between P(EO/PO) layer and electrodes can not be neglected. For this case the transition currents (I) may follow the equation :

$$I = I_0 / [(t/t_{1/2})^{1/2} + 1]$$

in which $t_{1/2}$ is the half-value period related to the diffusion coefficient of lithium ions in the WO_3 layer, the thickness of WO_3 , and E-x curve (Fig.1). The experimental current in the short period shows good linearity against $t^{1/2}$ (Fig. 2). It shows that the coloration process of this all solid state ECD is controlled by diffusion of the lithium ions in the WO_3 layer with the diffusion coefficient of $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

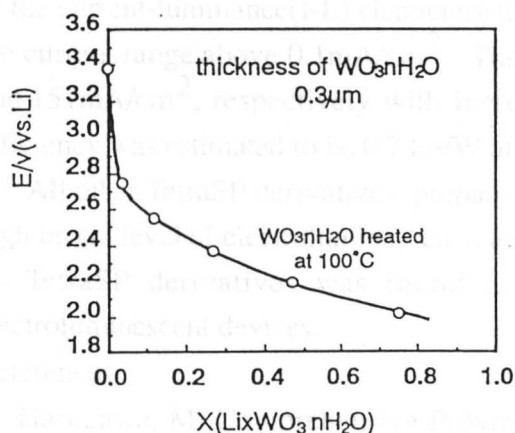


Fig1. E-x curve for $WO_3 \cdot nH_2O$

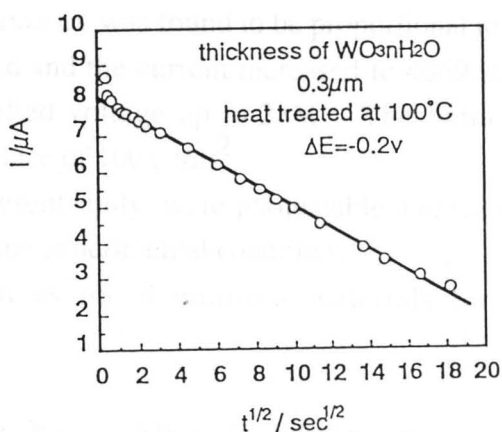


Fig2. Plot of $I - t^{1/2}$ for $WO_3 \cdot nH_2O$

Organic Electroluminescent Properties of Tetrasterylpyrazine Derivatives

Masao Nohara*, Yutaka Ohashi**, and Masaki Hasegawa***

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo

** Central Research Institute, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

***Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering,
Toin University of Yokohama

A series of 2,5-Distyrylpyrazine derivatives is one of the most famous monomer groups for the four-center type photopolymerization which proceeds by repeating [2+2] photocyclo-dimerization in the crystalline state.¹ On the other hand, it has been found that thin layers of several photostable 2,5-DSP derivatives showed a striking electroluminescent behavior in junction with a hole transport layer. For example, 2,5-bis[2-(1-naphthyl)vinyl]pyrazine (BNVP) was photostable and showed a strong fluorescent and a striking EL behavior (932 cd/m² at 213 mA/cm²).²

Recently We have extended this study of electroluminescent 2,5-DSP derivatives into the tetrasterylpyrazine derivatives (TetraSP). As a result, we found a new series of electro-luminescent TetraSP derivatives, which shows strong electroluminescence under the forward dc bias.

TetraSP derivatives were conveniently prepared from 2,3,5,6-tetramethylpyrazine and a large excess amounts of the corresponding aromatic aldehyde in the presence of benzoic or butyric anhydride.

The EL cell with a three layer structure was indium-tin-oxide (ITO) /hole transport layer/emitting layer/electron transport layer/Mg. For the hole and electron transport materials, N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) and 8-hydroxy-quinoline aluminum (Alq3) were used, respectively.

Light emission was observed on these compounds under the forward dc bias with the positive voltage on the ITO electrode. The EL cell composed by 2,3,5,6-tetrakis[2-(4-methylphenyl)vinyl]pyrazine (TMPVP) emitted green yellow luminance. By the measurement of the current-luminance(I-L) characteristics, the luminance was found to be proportional to I in the current range above 0.1mA/cm². The luminance and the current increased to 4069cd/m² and 151mA/cm², respectively with increasing applied voltage up to 28V. The luminous efficiency was estimated to be 0.7 lm/W at the luminance of 100 cd/m².

All other TetraSP derivatives, prepared in the present study, were photostable and showed high bright level of electroluminescence under the same experimental conditions.

TetraSP derivatives was found to be useful as novel emitting materials for the electroluminescent devices.

References

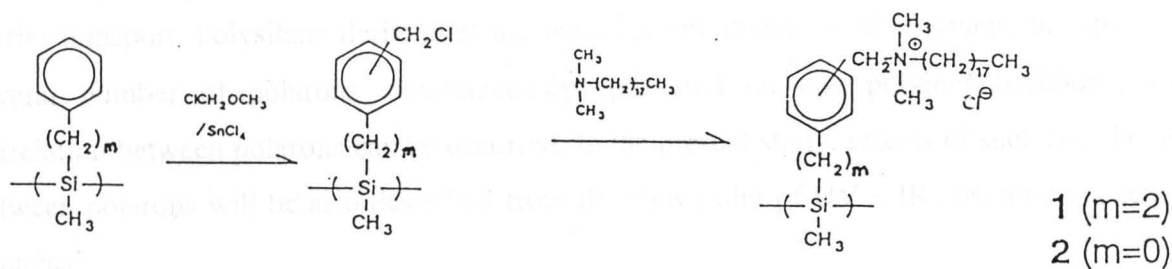
1. Hasegawa, M. Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, Allen, G. Ed., Pergamon Press. 1989, pp. 217-232.
2. a) Nohara et.al, Chem. Lett. **1990**, 189. b) Nohara et.al, The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies : Physical Chemistry 194, Honolulu, Hawaii, U.S.A. (1989).

**Preparation of Molecular Films of Polysilanes
by the Langmuir-Blodgett Technique**

T. Seki, T. Tamaki, and K. Ueno
Research Institute for Polymers and Textiles,
1-1-4 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

Recently much attention has been directed towards soluble linear polysilanes due to their unique photosensitive properties attributed to the delocalized σ -electron of the Si backbone. To date, evaluation of these properties has been pursued with bulk materials. It is hence of particular importance to conduct an LB study with polysilanes that offers molecularly arranged ultra-thin films both from scientific and technological standpoints. Difficulty in direct introduction of hydrophilic moiety in the polymers by the Wurtz-type coupling seems to have prevented LB works of polysilanes. Quite recently a pioneering LB study has been reported by Embs et al.¹ using polysilanes with substituents involving aromatic ether linkage. For amphiphilic polysilanes, two Japanese groups have succeeded in preparation of polysilanes well-suited for LB experiments: Hayase's group² and we³ have started LB work using polysilanes having a phenol and an ammonium moiety, respectively, in the organic substituent. We wish to present herein our preliminary results on fabrication of LB films of ammonium-type polysilane amphiphiles and their UV absorption properties.

Scheme 1 indicates the synthetic route for the polysilane derivative in this work. The amphiphilic polysilane formed a stable monolayer at the air/water interface. The monolayer could be transferred by the conventional vertical dipping method at good transfer ratios. The absorption band of the Si backbone around 300 nm of the LB monolayers exhibited clear blue shifts as the area per Si unit was decreased. The apparent spectral shift should be attributed to conformational changes of the backbone from an expanded state to a more condensed state at the air/water interface.



Scheme 1. Syntheses of amphiphilic polysilanes

References

- 1) F. W. Embs et al., *Macromolecules*, **24**, 5068 (1991).
- 2) S. Hayase et al., *Polym. Prep., ACS*, **33**, 1105 (1992).
- 3) T. Seki et al., *Macromolecules*, **25**, 3825 (1992).

ELECTRONIC PROPERTIES OF SILICON CONJUGATED POLYMERS AND RADIATION EFFECTS

Shuhei Seki, Seiichi Tagawa*, Hiromi Shibata*,

Youichi Yoshida and Kenkichi Ishigure

Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN

* Research Center for Nuclear Science and Technology, University of Tokyo,

2-22 Sirakata-Shirane, Tokai-mura, Ibaraki 319-11, JAPAN

To date, polysilane derivatives have been attracted interest because of their curious characteristics of high photoconductivity and high charge carrier mobility, and these polysilane's characteristics are great advantage for application for engineering materials. Generally, when polysilane derivatives are irradiated by several kinds of radiation sources or exposed to lights, the polymer molecules are excited and electrons in the valence band are transferred to conduction band, then, polymer backbone become electric conductive. Therefore, hole carrier mobility of polysilanes can be measured with the method of time-of-flight, and the hole carrier mobility showed very high in comparison with the conventional photoconductor, PVK.

Further it is considered that positive carrier are correlated to phonons in the polymer backbone, and generate electron-phonon correlation, which is polarons. It is very significant to investigate the characteristics of these polarons for understanding to the mechanism charge carrier transport. Polysilane derivatives are basically one dimensional polymers, therefore, if several number of polarons simultaneously generated on one polymer backbone, the correlation between polarons can be occurred. In the present study, effects of such correlation between polarons will be also described from the view point of UV - IR absorption spectral changes.

Fluorescence Spectra and Dynamics of Poly(naphthylmethylsilane)s

Kasumi Takeuchi, Toshinori Torii, Kazuyuki Horie, *Takashi Yamashita
and Akio Makishima

Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 153, Japan

*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

Polysilanes containing naphthyl groups and their model compounds were synthesized.¹⁾ Their fluorescence spectra and the fluorescence decay profiles were measured in order to investigate the dynamic characteristics of polysilane chains.

Figure 1 shows absorption and fluorescence spectra of 1,3-di-1-naphthylhexamethyltrisilane (1NTSi) in cyclohexane solution. An emission with maxima at 330 nm and 340 nm was observed when the sample was excited at 270 nm, which is attributed to the monomer emission of naphthyl group. Another emission around 400 nm was observed when it was excited at 250 nm. Fluorescence lifetimes of 1NTSi monitored at various wavelengths are shown in Table 1. The fluorescence decays double-exponentially with lifetime components of 35 ns and 6 ns. The lifetime of excited naphthyl monomer group was determined as 35 ns because the fluorescence yield increased at the shorter wavelength region. The decay with the shorter lifetime (~6 ns) is due to the emission from the σ -conjugation of Si-Si bond. Fluorescence decay with the lifetime of 35 ns was also observed around 400 nm, which

was attributed to the intramolecular excimer fluorescence formed by the rotation of naphthyl groups around the Si-Si bond during their excited states. Comparing the lifetime of 1-naphthyltrimethylsilane (1NSi) with that of monomer fluorescence of 1NTSi, the excimer formation rate by the rotation of naphthyl groups around silane chain was obtained as 1.3×10^7 s⁻¹. This value is rather small compared to that of 2,4-di-2-naphthylpentane

(racemo), though the Si-Si bond length is longer than that of C-C bond, suggesting the steric interaction of methyl groups and/or σ -conjugating character of Si-Si bond.

1) K. Takeuchi, T. Torii, T. Yamashita and K. Horie, *Polym. Prepr. Jpn.*, 42, 836(1992)

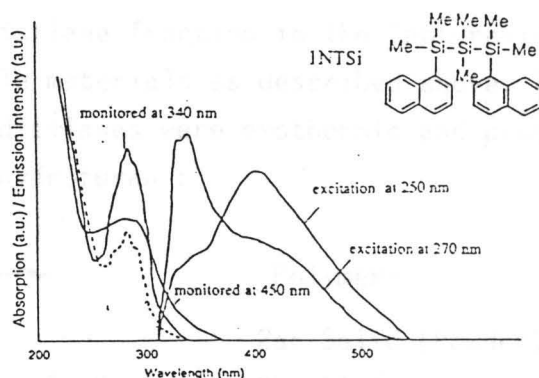


Figure 1 Absorption (.....) and Fluorescence (—) Spectra of 1NTSi in Cyclohexane Solution

Table 1 Fluorescence Decay Profiles of 1-Naphthylsilane Derivatives

Compound	$\lambda_{EX}^{(1)}$ /nm	$\lambda_{MO}^{(2)}$ /nm	A ₁	τ_1 /ns	Yield ₁ (%)	A ₂	τ_2 /ns	Yield ₂ (%)
1NTSi	270	330	1.49	33.7	88.0	1.49	4.6	12.0
		360	0.70	35.3	71.9	1.93	5.0	28.1
		380	10	35.1	56.7	55.8	4.8	43.3
		400	33.4	36.6	57.7	159	5.6	42.3
		420	36.6	36.6	59.0	155	5.8	41.1
	250	450	5.13	35.3	47.1	30.1	6.0	52.9
		500	0.82	35.2	41.1	6.65	6.2	58.9
		520	3.02	37.1	37.6	29.7	6.3	62.4
		330	9.25	36.6	88.4	7.34	6.0	11.6
		420	7.25	31.3	36.0	59.7	6.1	64.0
1NSi	270	520	3.44	34.3	16.9	99.5	5.8	83.1
		340	420	2.49	6.31	100		

1) excitation wavelength

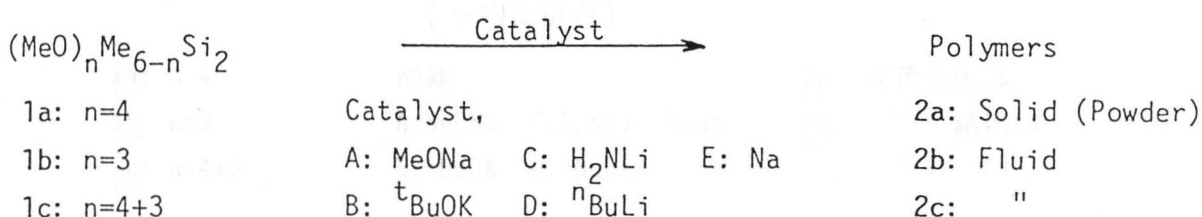
2) monitoring wavelength

PREPARATION AND PROPERTIES OF A NEW TYPE ORGANOPOLYSILANE

Hamao Watanabe, Minoru Abe, Katsumi Sonoda, Morihiko Uchida,
Kazufumi Ishi, Kazuya Hatayama, and Masanori Tōge
Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
Gunma University, Kiryu 376, Gunma, Japan

Linear polysilanes have recently been shown to have versatile properties useful for functional materials in high-technology as photoresists, organic photoelectronic materials, non-linear optical materials, etc. Polysilanes consisting of functionalized and/or network structures can be expected to show a variety of unique physical and chemical properties different from those of the linear polysilanes. However, only few reports on such polysilanes have appeared so far.

We report the first simple method via redistribution reaction for preparing a new type of organopolysilane having functionalized network systems by using methoxy-methyl-disilanes, such as $(\text{MeO})_4\text{Me}_2\text{Si}_2$ and $(\text{MeO})_3\text{Me}_3\text{Si}_2$ ¹ derived from chloromethyl-disilanes, $\text{Cl}_n\text{Me}_{6-n}\text{Si}_2$.² Simultaneously, in view of the effective utilization of disilane resources formed as by-products in "Direct Method" of methylchlorosilanes, we were able to convert successfully the disilane fraction in the "pot-residue" ($\text{Cl}_n\text{Me}_{6-n}\text{Si}_2$; bp 150-160°C) into more usable materials as described above. Thus, the catalytic redistribution reactions of the disilanes were exothermic and proceeded readily in a no-solvent system or in tetrahydrofuran :



The reactions using 1a and 1b (or 1c) afforded pale yellow solids ($\bar{M}_w \sim 10^4$) and resinous fluids ($\bar{M}_w \sim 10^3$), respectively, which were found to be soluble in toluene. The characterization of the polysilanes and the mechanistic pathways³ for their formations will be discussed.

1. H. Watanabe, et al., J. Mater. Chem., 1, 483 (1991).
2. H. Watanabe, et al., J. Organometal. Chem., 128, 173 (1977).
3. H. Watanabe, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 534 (1977); H. Watanabe, et al., J. Organometal. Chem., 218, 27 (1981).

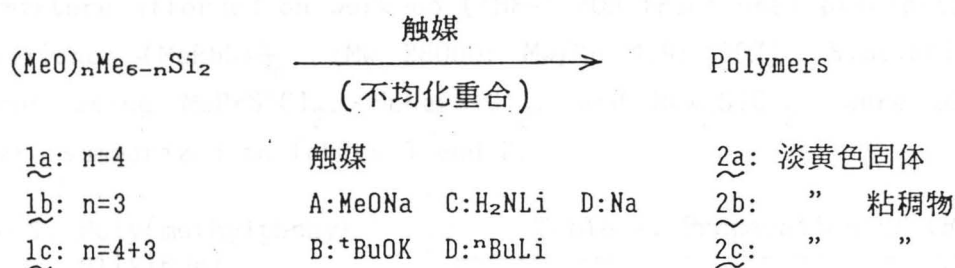
新型有機ポリシランの合成と性質

(群馬大工) ○渡辺濱夫・阿部 稔・園田克巳・内田守彦・石井一史・
畑山一弥・峠 雅則

1 すでに多数の直鎖ポリシラン類が知られているが、これら骨格のケイ素やその置換基上に官能基を有する構造のもの、さらには架橋構造をもつポリシランについてもほんの僅かしか知られていない。こうした構造を有するポリシラン類が容易に合成できれば、従来型のポリシラン類では知り得なかった各種の新しい物性の発現を期待することができる。ごく最近、我々は極めて安全でかつ簡単な方法によって新型のポリシランの合成法を見出したので報告する。

2. 3 資源有効利用及びポリシランの簡単な合成法開発の立場から、我々はケイ素樹脂工業の”直接法”において副生する未利用の蒸留釜残中のジシラン留分を用い、種々検討の結果、これをメトキシ化してメトキシジシラン類に変え、塩基性物質を触媒として不均化重合法により、ケイ素骨格に官能基としてメトキシ基を有する架橋構造ないし網目構造を有するポリシランを得ることができた。¹⁾

これら新型ポリシランの合成は、3種類のジシランをそれぞれモノマーとして用いて行なった。反応は次式のように溶媒 (THF) 存在下または無溶媒で発熱的に極めて容易に進行した。



これらの反応で生成するポリシランは出発原料や反応条件の違いによって生成速度、分子量、収率、構造、等において種々の違いが見られる。一般的にトルエン等の有機溶媒に可溶性のポリマーが得られ、原料ジシラン $\underline{1a}$ では淡黄色の固体または粉末として、また $\underline{1b}$ や $\underline{1c}$ では粘稠物となった。

これまでに得られた生成物ポリマーの性質に関する予備的な検討によれば、吸収スペクトル、熱重量分析、構造化学的観点、その他、興味ある知見が得られている。

1. H. Watanabe, M. Abe, K. Sonoda, M. Uchida, Y. Ishikawa and M. Inomiya, J. Mater. Chem., 1, 483 (1991).

わたなべはまお・あべみのる・そのだかつみ・うちだもりひこ・いしいかずふみ・
はたやまかずや・とうげまさのり

NEW METHOD FOR PREPARING LINEAR POLYSILANES

Hamao Watanabe, minoru Abe, Kiyotaka Nagashima,
Shin Mitani, and Takeo Kojima

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Gunma University
Kiryu, Gunma 376, Japan

Linear polysilanes generally have been synthesized via Wurtz-type coupling reactions of di-substituted dichlorosilanes with molten sodium metal in refluxing toluene. The polysilanes thus obtained, however, are usually reported to show a bimodal molecular-weight distribution and to result in only low yields after work-up. Therefore, it is strongly desirable to find out a new procedure which gives the polysilanes having a monomodal distribution in high yields. In the present work, we have found along this line a new coupling method to make the polysilanes with good reproducibility under mild conditions.

The new method for preparing the polysilanes consists of the addition of a dichlorosilane to sodium dispersion in a mixture of toluene and aprotic polar solvents such as HMPA, DMF, etc., and heating at lower temperatures (40~60°C) for an appropriate time of reaction (2~48 h). For example, after the reaction using MePhSiCl₂ in a mixture of HMPA/toluene (1/2, v/v) at 40°C for 3 h, the resulting mixture afforded on work-up (THF-ⁱPrOH fractional precipitation) the product polysilane, -(MePhSi)_n (M_w 28000; M_w/M_n 4.9; 35%). Similarly, other linear polysilanes using MePrSiCl₂, MeHexSiCl₂, and Hex₂SiCl₂ were obtained and the results are summarized in Tables 1 and 2.

Table 1. Poly(methylphenylsilylene)

Time (h)	(MePhSi) _n		
	M _w ^b	M _w /M _n	Y(%)
12	24000	4.0	46
9	24000	4.3	47
6	25000	3.9	37
3	28000	4.9	35
2	23000	3.8	30

Table 2. Preparation of (RR'Si)_n^a

RR'SiCl ₂		PhCH ₃ :HMPA	Polysilane		
R	R'		M _w ^b	M _w /M _n	Y(%)
Me	Ph ^c	10 : 5	18000	3.8	59
Me	Pr	13 : 2	24000	3.2	32
Me	Hex	13 : 2	13000	3.1	34
Hex	Hex	13 : 2	24000	2.3	62

a) 40°C; 20h. b) GPC method using polystyrene standards. c) Time, 48h.

In the present method, emphasis is placed upon the mild conditions, under which the Wurtz couplings quite readily proceeded, in contrast to the usual method, to give the polymers. The presence of the aprotic polar solvent (HMPA) apparently plays an important role which will be discussed in the mechanistic point.

直鎖状ポリシラン類の新合成法

(群馬大工) 渡邊 濱夫 ○ 阿部 稔 ・ 永島 清隆 ・ 三谷 真 ・ 小島 敬雄

1) 鎖状ポリシラン類は、一般にトルエン等の非極性溶媒中で熔融金属ナトリウムを用いるジクロロシラン類の還元カップリング反応によって合成される。この方法により生成するポリシラン類の分子量分布は高分子量と低分子量に幅広いbimodal分布を示すことである。今回我々はこのカップリング反応に種々検討を加え、常温付近の温和な条件下で短時間かつ再現性良く、分子量分布のせまい各種ポリシランを得る方法を見出したので報告する。

2・3) 還流トルエン中高速攪拌により作ったナトリウム分散を氷冷し、攪拌しながら当量のジクロロシランをシリンジで注入し、次にHMPAをトルエンと所定の混合比となるように注入した。反応温度を40°Cに保って所定時間(2~48時間)反応させた。生成したポリシランは少量のTHFに溶解し、PrOHによる分別沈殿法によりポリマーを得た。トルエン:HMPA=1:1~7:1(容積比)で反応はよく進行し、収率30~60%、でmonomodal分布を示すポリマーが得られた。次に溶媒の混合比をトルエン:HMPA=2:1の一定とし、反応時間を短縮(12→2h)してもMw=23000~28000でMw/Mn=4~5のポリシランが得られた(表1)。また置換基をPr, Hex等に変えても同様にポリシラン(Mw 13000~24000; Y 32~62%)が得られた(表2)。

Table 1. Poly(methylphenylsilylene)

Time (h)	(MePhSi) _n		
	M _w ^b	M _w /M _n	Y(%)
12	24000	4.0	46
9	24000	4.3	47
6	25000	3.9	37
3	28000	4.9	35
2	23000	3.8	30

Table 2. Preparation of (RR'Si)_n^a

RR'SiCl ₂		PhCH ₃ :HMPA	Polysilane		
R	R'		M _w ^b	M _w /M _n	Y(%)
Me	Ph ^c	10 : 5	18000	3.8	59
Me	Pr	13 : 2	24000	3.2	32
Me	Hex	13 : 2	13000	3.1	34
Hex	Hex	13 : 2	24000	2.3	62

a)40°C; 20h. b)GPC method using polystyrene standards. c)Time, 48h.

従来のカップリング法ではNaの融点(110°C)以下の温度での反応の速度は極端に低下するのに対して、本法ではこの温度以下で容易に進行することがわかった。この理由として、HMPAがNaの溶解能を有し、溶媒和電子を発生させる能力を有する極性溶媒であるため、これが電子輸送や原料、ポリシランハロゲン等のラジカル末端での電子移動に大きく寄与し、また一方金属から生じたカチオンを取込み、対イオンである末端のシリルアニオン種を活性化すること、などが考えられる。

わたなべはまお・あべみのる・ながしまきよたか・みたにしん・こじまたかお

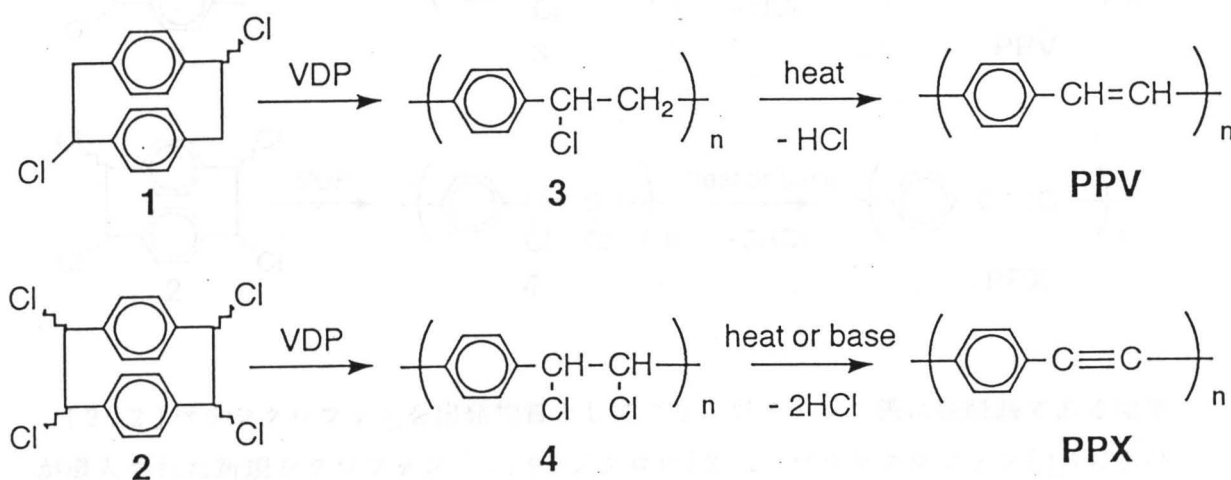
Preparation of Third-order Nonlinear Material by Vapor Deposition Polymerization

Masataka Kubo, Seiki Kondo, and Shouji Iwatsuki

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University

[2.2]Paracyclophane undergoes vapor-phase pyrolysis under reduced pressure to give 1,4-quinodimethane which condenses and simultaneously polymerizes to give linear poly(phenylene-ethylene) as a tough film. This polymerization technique referred to as a vapor deposition polymerization provides an unique method for preparation of coating materials.

In this work vapor deposition polymerization of 1,9-dichloro[2.2]paracyclophane (**1**) and 1,2,9,10-tetrachloro[2.2]paracyclophane (**2**) was carried out to obtain poly(phenylene-chloroethylene) (**3**) and poly(phenylene-1,2-dichloroethylene) (**4**) films, respectively. Further, their conversions into π -conjugated polymers, poly(phenylene-vinylene) (**PPV**) and poly(phenylene-xylylidene) (**PPX**), respectively, were investigated.



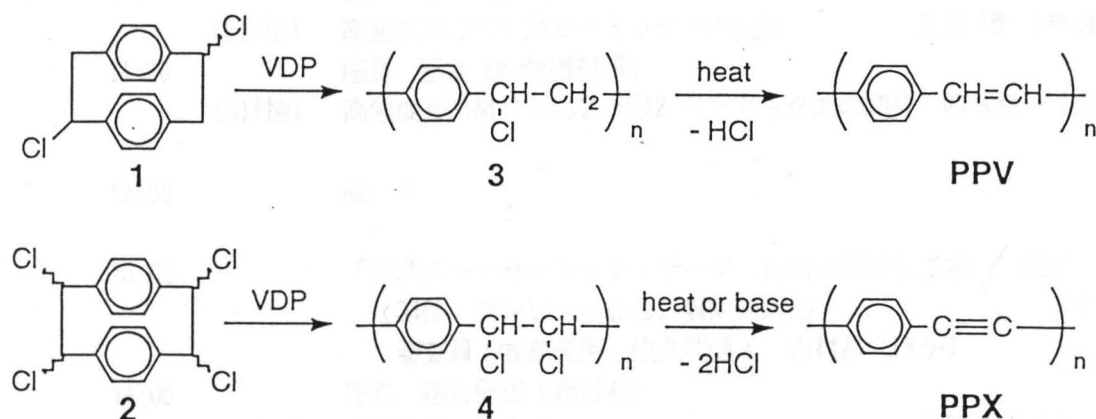
Compound **1** was sublimed under 0.1 mmHg and was pyrolyzed at 450 °C. The pyrolyzed gas underwent spontaneous polymerization to give **3** as a transparent colorless film in quantitative yield when condensed on a glass surface at 0 °C. It was found that **3** was converted into **PPV** by the thermal dehydrochlorination reaction under nitrogen at 300 °C.

Compound **2** gave a film of **4** in 20-30% yield by the vapor deposition polymerization. Selective dehydrochlorination reaction did not take place when **4** was heated under nitrogen at 300 °C. However, dehydrochlorination reaction took place completely to give **PPX** at the surface of the film when **4** was treated with tBuOK in tBuOH under reflux for 36 h

蒸着重合による三次非線形光学材料の合成

三重大(工) ○久保雅敬・近藤世紀・岩月章治

全共役構造を有する高分子は、三次非線形光学材料として興味深い。しかし、全共役高分子はその不溶・不融の性質のためにフィルムに成型することは困難である。そこで、可溶性前駆体高分子を経由する方法が考案された。例えば、アリレンジスルホニウム塩の重合によって得られる可溶性ポリスルホニウム塩を経由する方法により、さまざまなポリ(アリレン-ビニレン)フィルムが合成されてきている。本研究では、シクロファン化合物の蒸着重合を利用した全共役高分子フィルムの新しい合成方法について報告する。



[2.2]パラシクロファンを出発物質としてブリッジメチレン鎖に脱離基である塩素が導入された新規シクロファン、1,9-ジクロロ[2.2]パラシクロファン(1)および1,2,9,10-テトラクロロ[2.2]パラシクロファン(2)を合成した。次に、これらの化合物の蒸着重合を行なった。すなわち、化合物1および2を0.1 mmHgの減圧下昇華させ、その気化ガスを430°Cに保持した電気炉内を通過させることにより熱分解を行なった。その熱分解ガスを0°Cの固体表面上に凝縮することにより、無色透明なフィルムを得た。IRスペクトルおよび元素分析結果から、得られたフィルムは、それぞれ、ポリ(フェニレン-クロロエチレン)(3)およびポリ(フェニレン-1,2-ジクロロエチレン)(4)であることがわかった。このことは、1および2の熱分解によって高活性なキノジメタン化合物が生成し、それが凝縮と同時に重合してフィルム状のポリマーを与えたと結論される。3および4は、それぞれ、熱的および塩基による脱塩化水素反応により、全共役構造を有するポリ(フェニレン-ビニレン)(PPV)およびポリ(フェニレン-キシリリデン)(PPX)に変換することができた。

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-1 (S2)	第3シンポジウム 先進材料の機械的性質に限界はあるか の破壊靱性値 チェア 牧島亮男 (東京大学工学部) Practure Toughness 佐久間健人 (東京大学工学部) Tetragonal ZrO ₂ 吉村昌弘 (東京工業大学工業材料研究所)	○藤正博、外園秀樹 (東大工) ○窪田吉孝 (東ソー炭酸研) ○M. Asbizek, H. Bokrosow (Kyushu Inst. Tech.) ○S. Otsu (Tokai Corp.)
12月11日(金)		
ⅢP-2 (S1)	Cr添加によるMo, Ni, B, 複窒化物系サー の機械的性質 座長 牧島亮男 (東大工) (1)招 高強度マシナブルガラスセラミックスの開発 10:40 座長 吉村昌弘 (東工大) (2)招 高強度Si ₃ N ₄ 系セラミックスの設計 11:20 座長 三友 護 無機材研 (3)招 高強度3000MPaのZrO ₂ セラミックスの開発	○小崎信也、駒井正雄、高木研一 (東洋鋼板) 宇野智子 (HOYA材料研) ○S. Otsu, Y. Yamazaki, M. Komai, K. Takagi (Toyo Soda Co.) 三友 護 (無機材研) 四方良一 (大阪セメント)
ⅢP-3 (S2)	リン酸複塩に銀イオンを担持した無機系抗菌剤 昼食 13:00 「ポスター」セッション: テーマ 材料の科学と工学 (34件 プレビューなし、質問に対応) 審査員: 牧島亮男、佐久間健人、吉村昌弘ほか	○山田善市、竹内 聡 (新東工業)、 可児良平 (太平化学産業) 〈 展示・質問対応 〉 3Fギャラリー
ⅢP-4 (S1)	座長 落合征雄 (新日鉄) (4)招 高比強度A1合金 14:40 座長 菅野幹宏 (東工大) (5)招 金属の超塑性 15:20 コーヒーブレイク 15:30 座長 山口正治 (京大工) (6)招 高強度鉄鋼材料の開発	菅野幹宏 (東工大) 東 健司 (大阪府大工) ○Y. G. Gogotsi, G. Grathwohl (Univ. of Karlsruhe) 落合征雄 (新日鉄君津製鉄所)
ⅢP-5 (D)	座長 佐久間 健人 (東工大) (7)招 高強度金属間化合物 16:50 座長 東 健司 (大阪府大工) (8)招 セラミックスの超塑性	○末永和知、加藤健夫、高山敏行、田中全人、 伊藤邦夫、石田 山口正治 (京大工) 佐久間 健人 (東大工)
ⅢP-6 (B)	17:30 閉会 炭酸含有アバタイトワイスカーの水熱合成 Hydrothermal Synthesis of Carbonate-Containing Hydroxyapatite Whisker.	○下田歩、伊熊泰郎 (神奈川工大)、須田洋幸、 八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研) ○A. Shimoda, Y. Ikuma, (Kanagawa Inst. Tech.) H. Suda, M. Yashima, M. Katibana, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech.)

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-1 (S2)	セリア添加正方晶ジルコニア (Ce-TZP) の破壊靱性値 Fracture Toughness of CeO ₂ -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals Ce-TZP	○芦塚正博、外園秀樹 (九州工大)、 窪田吉孝 (東ソー筑波研) ○M. Ashizuka, H. Hokazono (Kyushu Inst. Tech), Y. Kubota (Tosoh Corp.)
ⅢP-2 (S1)	Cr添加によるMo ₂ NiB ₂ 複硼化物系サーメットの機械的性質の改善 Improvement of the Mechanical Properties of Mo NiB Boride Base Cermet by Cr Addition	○小崎信也、駒井正雄、高木研一 (東洋鋼板) ○S. Ozaki, Y. Yamasaki, M. Komai, K. Takagi (Toyo Kohan Co.)
ⅢP-3 (S2)	リン酸複塩に銀イオンを担持した無機系抗菌剤の合成 Preparation of Antibacterial Phosphoric Double Salt Containing Ag ⁺	○山田善市、竹内 聡 (新東工業)、 可児良平 (太平化学産業) ○Z. Yamada, S. Takeuchi (Sintokogio Ltd)、 Y. Kani (Chemical Ind. Co.)
ⅢP-4 (S1)	High-Temperature Stress Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Air.	○Y. G. Gogotsi, G. Grathwohl (Univ. of Karlsruhe)
ⅢP-5 (D)	カーボン60の機械的性質	○末永和知、加藤健夫、高山敬行、田中全人、 伊藤邦夫、石田洋一 (東大工)
ⅢP-6 (B)	炭酸含有アパタイトウイスカーの水熱合成 Hydrothermal Synthesis of Carbonate-Containing Hydroxyapatite Whisker.	○下田歩、伊熊泰郎 (神奈川工大)、須田洋幸、 八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研) ○A. Shimoda, Y. Ikuma, (Kanagawa Inst. Tech)、 H. Suda, M. Yasima, M. Kakihana, M. Yosimura (Tokyo Inst. Tech)

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-7 (B)	<p>HfO₂ - YO_{1.5} 系固溶体の格子定数の精密決定</p> <p>Precise Determination of Lattice Parameters of HfO₂ - YO_{1.5} Solid Solutions.</p>	<p>○広瀬輝夫、鈴木康雄 (明大工)、八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○T. Hirose, Y. Suzuki (Meiji Univ)、M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura (Tokyo Inst, Tech)</p>
ⅢP-8 (B)	<p>新しいR (希土類) - Ta - Zr - O系萤石型固溶体</p> <p>A New Fluorite-Type Ionic Conductor in the R (Rare Earth) -Ta-Zr-O Systems.</p>	<p>○小幡 泰、伊熊泰郎 (神奈川工大)、金 信、八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○Y. Kobata, Y. Ikuma, (Kanagawa Inst. Tech)、S. Kim, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)</p>
ⅢP-9 (B)	<p>錯体重合法による均一なコバルト置換YBCO超電導体の合成とそのラマンスペクトル</p> <p>Raman Spectra of Homogeneous Co-Substituted YBCO Superconductor by Polymerized Complex Method.</p>	<p>○藤森宏高、国谷保雄 (中央大理工)、垣花真人、八島正知、吉村昌弘 (東工大工材研)、間崎啓匡、安岡 宏 (防衛大数物)</p> <p>○H. Fujimori, Y. Kuniya (Chuo Univ)、M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)、H. Mazaki, H. Yasuoka (National Defence Acad.)</p>
ⅢP-10 (M)	<p>ラマン散乱によるジルコニア固溶体の立方/正方相境界の決定</p> <p>Determination of Cubic /Tetragonal Phase Boundary in Zirconia and Hafnia Solid Solutions.</p>	<p>○大竹勝也、八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研)、嵐 治夫 (東北大科研)</p> <p>○K. Ohtake, M. Yashima, M. Kakihana M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)、H. Arashi (Tohoku Univ.)</p>

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-11 (M)	<p>錯体重合法による $PbTiO_3$ 粉末の低温合成</p> <p>Low Temperature Synthesis of $PbTiO_3$ Powders by Polymerized Complex Method.</p>	<p>○内山長武、鈴木康雄 (明工大)、垣花真人、八島正知、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○O. Uchiyama, Y. Suzuki, (Meiji Univ.), M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)</p>
ⅢP-12 (M)	<p>水熱電気化学法による $TiAl$ 上への $CaTiO_3$ 保護膜</p> <p>Protective $CaTiO_3$ Coating on $TiAl$ by Hydrothermal Electrochemical Method.</p>	<p>○漆原 巨、八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○W. Urushihara, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)</p>
ⅢP-13 (M)	<p>高純度 $R-124$ 超電導体 ($R=Y, Er, Ho$ and Dy) の合成と物性</p> <p>Synthesis and Property of High Purity $R-124$ Superconductors.</p>	<p>○西尾 繁、垣花真人、八島正知、吉村昌弘 (東工大工材研)、 間崎啓匡、安岡 宏 (防衛大数物)</p> <p>○S. Nishio, M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)、 H. Mazaki, H. Yasuoka, (National Defence Acad.)</p>
ⅢP-14 (M)	<p>Ag 基板上的 CuO 膜と超急冷 $Bi-Sr-Ca-O$ 膜との $In situ$ 反応による超電導膜の作製</p> <p>Preparation of Superconducting Thick Film by $In situ$ Reaction between CuO on Ag Plate and Rapidly Quenched $Bi-Sr-Ca-O$ Film.</p>	<p>○野添研二、垣花真人、八島正知、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○K. Nozoe, M. Kakihana, M. Yashima, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)</p>

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-15 (D)	<p>PbTiO₃ 薄膜の水熱合成</p> <p>Hydrothermal Synthesis of PbTiO₃ Thin Film</p>	<p>○趙 祐、八島正知、垣花真人、吉村昌弘 (東工大工材研)</p> <p>○W. S. Cho, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura (Tokyo Inst. Tech)</p>
ⅢP-16 (B)	<p>Al-Al₂O₃ 成形体の直接ガス反応による 多孔質セラミックの製造</p> <p>Production of Porous Ceramics by Reaction Sintering of Al-Al₂O₃ in Gas Atmosphere</p>	<p>○本吉道喜、市川義崇、柳沢 章 (日本工大) 今村正人、中島紀一 (新東工業)、 中川威雄 (東大生研)</p> <p>○M. Motoyoshi, Y. Ichikawa, A. Yanagisawa (NIT), M. Imamura, K. Nakajima (Shintokgio. Ltd.), T. Nakagawa (Univ. of Tokyo)</p>
ⅢP-17 (M)	<p>リチウム高イオン伝導性ガラス (LiCl-Li₂O-P₂O₅) の導電率の改善</p> <p>Improve on Ionic Conductivity of Lithium Phosphate Glass (LiCl-Li₂O-P₂O₅)</p>	<p>○堀内雅城、清 忠師、土谷敏雄 (東京理科大基礎 (東京理科大基礎工))</p> <p>○M. Horiuchi, T. Sei, T. Tsuchiya (Science Univ. of Tokyo)</p>
ⅢP-18 (D)	<p>アルミニウム合金の脆化と水素</p> <p>Embrittment of Aluminum Alloys Affected by Impurity Hydrogen</p>	<p>○岡田 浩、菅野幹宏 (東京大工)</p> <p>○H. Okada, M. Kannno (Univ. of Tokyo)</p>
ⅢP-19 (M)	<p>Mo-Si系金属間化合物 Mo(Si_{1-x}Al_x)₂ の高温酸化</p> <p>High Temperature oxidation of Mo(Si_{1-x}Al_x)₂</p>	<p>○柳原勝幸 (東工大)、丸山俊夫、永田和宏</p> <p>○K. Yanagihara, T. Maruyama, K. Nagata (Tokyo Inst. Tech)</p>

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-20 (D)	β-SiC中のクラック進展挙動のコンピューターシミュレーション	○沢村明賢、山本良一 (東大生研)、 渡辺庸一 (日本クレイ) ○
ⅢP-21 (M)	有機・無機ハイブリッド材料の機械的性質 Mechanical Properties of Inorganic-Organic Hybrid Materials	○八木邦明、矢野哲司、安盛敦雄、柴田修一、山根正之 (東工大) ○K. Yagi, T. Yano, S. Shibata, Y. Yamane (Tokyo Inst. Tech)
ⅢP-22 (D)	希土類元素を含有するフッ化物ガラスの光学的特性 Optical Properties of Rare-earth-doped Fluoride Glasses	○曾我公平、井上博之、牧島亮男 (東京大工) 井上悟 (無機材研) ○K. Soga, H. Inoue, A. Makishima, (Univ. of Tokyo) S. Inoue (NIRIM)
ⅢP-23 (M)	ゾルゲル法によるTPPS含有シリカ非晶質体の合成とその光学的特性 Synthesis and Optical Properties of TPPS-doped Silica gels by Sol-Gel Process	○神谷和孝、宇尾基弘、井上博之、牧島亮男 (東京大工) ○K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue, A. Makishima (Univ. of Tokyo)
ⅢP-24 (M)	SrCuO ₂ 型無限周期化合物の高圧合成 High Pressure Synthesis of SrCuO ₂ type Infinite-layer Structure Compound	○今川浩司、神崎正美、井川博行、福長 修 (東工大) ○H. Imagawa, M. Kanzaki, H. Ikawa, O. Fukunaga (Tokyo Inst. Tech)

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-25 (M)	セラミック基板へのCVDダイヤモンド膜の生成 Deposition of CVD Diamond Film on the Ceramic Substrates	○番 辛、福長 修 (東工大工)、 篠田知頭、油井広一 (小倉宝石精機工業) ○X. Qiao, O. Fukunaga, (Tokyo Inst. Tech)
ⅢP-26 (M)	FZ法によるチタン酸ジルコニウムの単結晶合成と評価 Synthesis and Characterization of ZrTiO single crystal from FZ Method	○秋葉伸太郎、佐伯 淳、神崎正美、井川博行、 福長 修 (東工大工) ○S. Akiba, A. Saiki, M. Kansaki, H. Ikawa, O. Fukunaga (Tokyo Inst. Tech)
ⅢP-27 (M)	LiCaBN ₂ 触媒によるCBNの高圧合成 Synthesis of CBN Using Lithium Calcium Boron Nitride as a Catalyst	○藤岡拡和、中野智志、神崎正美、井川博行、福長 修 (東工大工) ○H. Fujioka, S. Nakano, M. Kanzaki, H. Ikawa, O. Fukunaga (Tokyo Inst. Tech)
ⅢP-28 (M)	窒化珪素/炭素組織複合セラミックスの破壊 Fracture Mechanism of Carbon Fiber Reinforced Silicon Nitride Ceramic Composites	○鈴木隆之、逆井基次 (豊橋技術科学大) ○T. Suzuki, M. Sakai (Teyohashi Univ. of Tech)
ⅢP-29 (M)	FRMの環境劣化特性に及ぼす時効熱処理条件の影響について Effects of Heat Treatment on Enviromental Degraduation Characteristics of FRM	○小枝指達也、木村雄二、矢ヶ崎隆義 (工学院大)、 山川 昭 (東海カーボン) ○T. Koesashi, Y. Kimura, T. Yagasaki (Kogakuin Univ.), A. Yamakawa (Tokai Carbon Co.)

番号 (区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
ⅢP-30 (B)	高表面積酸化セリウムの合成 Synthesis of High-surface-area Cerium Oxide	○奥村直也、伊熊泰郎 (神奈川工大) ○N. Okumura, Y. Ikuma (Kanagawa Inst. Tech)
ⅢP-31 (M)	Magnetoresistance of Fe/Cu Multilayers	○神戸哲也、土肥 隆、松井正顕 (名大工) ○T. Kanbe, M. Doi, M. Matsui (Nagoya Univ.)
ⅢP-32 (M)	Ceramic Implant Materials for Hyperthermia	○川本康憲、清水 浩、松井正顕 (名大工) ○Y. Kawamoto, T. Shimizu, M. Matsui (Nagoya Univ.)
ⅢP-33 (M)	TiC-Ni系サーメットの高温変形 High-Temperature Deformation in TiC-Ni Base Ceramics	○奥山健一、佐久間健人 (東大工) ○K. Okuyama, T. Sakuma (Univ. of Tokyo)
ⅢP-34 (M)	粒界ガラス相添加ジルコニアの超塑性変形 Superplasticity in Glass-Containing Tetragonal Zirconia Polycrystal	○梶原 桂、佐久間健人 (東大工) ○K. Kajihara, T. Sakuma (Univ. of Tokyo)

高強度マシナブルセラミックスの開発

(HOYA 株) 宇野智子

Development of High-Strength Machinable Glass-Ceramics

HOYA Corporation Tomoko Uno

雲母を析出させたガラスセラミックスは機械加工性、電気絶縁性に優れた材料として広く知られている。しかし、従来のは総じて強度及び靱性に乏しいという問題があった。一般に、セラミックスの強度、破壊靱性を向上させるためには、①析出結晶の微細化、②高強度な結晶粒子や繊維との複合化、が効果的である。そこで、いわゆる結晶化ガラス法を用いて独特の複合組織を構築することを試み、これまでにない高強度マシナブルセラミックスを得ることに成功した。

析出結晶の微細化¹⁾

$Ca_xK_{(1-2x)}Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$ のガラス組成を選ぶことにより、析出する雲母結晶を微細化 ($< 3\mu m$) できることを見出した。これはガラスの分相状態と関係している。この結晶相はCaとKを種々の比率で含有する雲母である。この微細化の結果、曲げ強度は約300MPaと従来報告されているものの2倍程度にまで向上した。

高強度雲母結晶を析出させたガラスセラミックス²⁾

層間域イオンの結合力は雲母結晶の強度に著しく影響する。バリウム雲母の劈開強度は非常に高いことが報告されている。そこで、バリウム雲母を析出させるように組成を選ぶ ($Ba_{0.5}Mg_3(Si_3Al_{10})F_2-Ca_3(P_0_4)_2-Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) と、カルシウム雲母とバリウム雲母が絡みあった複合組織をもったガラスセラミックスが得られる。この曲げ強度は約350MPaであり、カルシウム雲母がマシナビリティーに、バリウム雲母が強度向上に、それぞれ寄与する。

ナノコンポジット・ガラスセラミックス³⁾

雲母結晶よりも大きな粒子の分散は快削性を極端に低下させると予想される。そこで、ガラス中に微細な ZrO_2 粒子を析出させることにより強化することを試みた。 $Ca_{0.43}K_{0.14}Mg_3(Si_3Al_{10})F_2$ を基本組成とし、これに ZrO_2 を添加したガラスを熱処理すると、約50nmの大きさの正方晶ジルコニア結晶が雲母結晶粒子内に分散された構造をもつ、ナノコンポジット組織が得られた。 ZrO_2 を7~9 wt%添加したガラスセラミックスは、曲げ強度(約500MPa)、破壊靱性 $3.2MPa\sqrt{m}$ という高い値を示した。この曲げ強度値は、通常の雲母含有ガラスセラミックスに比べて3~4倍高い。分散されたジルコニア粒子によってもたらされた破壊靱性の向上が強度向上の原因と考えられる。この結晶化ガラスは、通常のドリルでさえ、穴開け可能である。

¹⁾ 宇野、他, J.Ceram.Soc.Jpn., 100 703-707 (1992).

²⁾ T.Uno, et al., J.Amer.Ceram.Soc., 74 3139-41 (1991).

³⁾ T.Uno, et al., J.Amer.Ceram.Soc., in press.,

T.Uno, et al., Proc.16th Inter.Cong.Glass, Madrid 1992, Vol.4, pp.73-78.

高強度窒化けい素系セラミックスの設計

Materials Design for High Strength Silicon Nitride Ceramics

Mamoru Mitomo (NIRIM)

緒言：窒化けい素セラミックスを機械部品として適用するには、高強度・高靱性化が重要である。高靱性化は”複合組織”を発現させる方向である程度の見込みが立ってきた。高強度化には組織の微細化が有効である。しかし、これらの手法がどの程度まで有効であり、また実用化に不可欠な信頼性や疲労特性の向上とどのような関連があるか明瞭でない。そこで、窒化けい素セラミックスの高強度化を中心とし、他の特性との両立性を組織設計の立場から検討する。

組織の評価と破壊： α と β の粉末をガス圧焼結するとそれぞれ不均一（複合組織）および均一な組織が発現する。この相違は粒成長のための核の数と粒界での拡散量から説明できる。従って粒度分布の広い β 粉末を用いると、複合組織を発現できる¹⁾。この結果は高靱性セラミックスの製造には α 粉末が不可欠である、とする従来の経験則が常には当てはまらないことを示す。従って、組織制御のために必要な重要な因子が未知である事を示唆する。

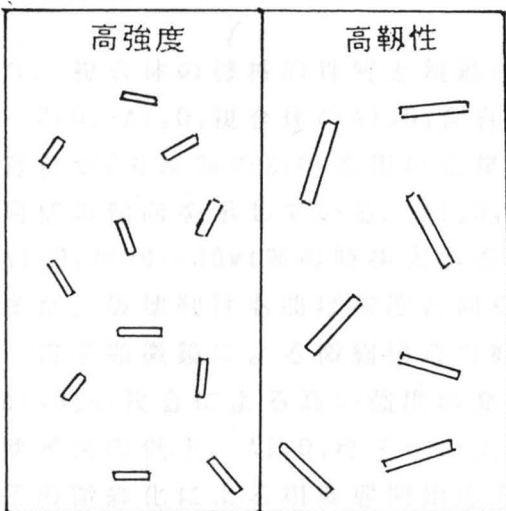
複合組織を持つ材料はR-曲線を示し、高靱性化は主に架橋機構による。このため高強度化に限界があり、強度と靱性は両立しない。

組織の設計と発現：複合組織はウイスカ強化セラミックスと同様に取り扱える。大きな異常成長粒子はその大きさ、形状、量、分布状態等が制御すべきパラメータである。均一なマトリックス粒子は機械的性質への寄与は小さいが、焼結性との関連で重要である。焼結中に複合組織を発現させるには、気孔の大きさや分布の制御が必要である。焼結する場合、目標とする物性に応じた組織を設計する必要がある（図、1）。このような組織が発現できれば、セラミックスの強度分布は狭くなり、信頼性は上がるはずである。

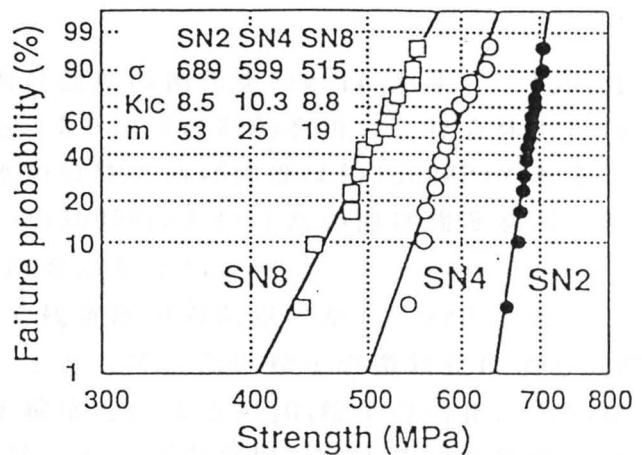
β 粉末の粒度分布や焼結条件を制御すると、積極的に設計した組織を発現させることができる。最近の結果の例を図、2に示す²⁾。これはガス圧焼結の時間を2、4、8と変えた結果である。粒成長と機械的性質の変化が対応している。大きな粒子を小さく、均一にすると高強度・高信頼性化が達成できる。その粒子をさらに成長させると高靱性化できる。現在ワイブル係数が低いのが、これは大きな粒子の接触確率が増加し欠陥寸法の分布が広がったためである。分布を精密に制御すれば高信頼性化と両立できると考えられる。疲労特性と物性との関連は現在広く研究されており、どのような組織が適当か明かではない。今後検討すべき課題である。

参考文献 (1) M. Mitomo, Proc. Int. Sym. Eng. Mater. (1991) p. 101.

(2) N. Hiroasaki, Y. Akimune and M. Mitomo, to be published.



図、1. 設計組織



図、2. ガス圧焼結体の機械的性質

高強度ジルコニアセラミックスの開発

大阪セメント(株) 四方良一, 山本泰次
 京都工芸繊維大学 塩野剛司, 西川友三

1. 緒言

正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)はセラミックスの中で最も高い強度と靱性を示し、構造用セラミックスとして使用されている。このY-TZPの高い強度と靱性の発現機構は、マルテンサイト型の応力誘起変態であると考えられている。しかしながら、今後の多様化かつ高度化する要求を満足していくためには、ジルコニアのモノリシック焼結体では限界があり、他のセラミックスと複合化したり、より高度な加工例えばHIP処理を行うこと等が考えられている。また、 ZrO_2 への Al_2O_3 の複合とHIP処理を組み合わせることによって、著しい強度の増進が可能であることも報告されている。ここではより高い強度を持ったセラミックスを開発するために、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合体を粒子分散型複合材料の観点から考察し、 ZrO_2 への Al_2O_3 の複合による高強度化を検討するとともに、その高強度機構や微細構造を検討したので報告する。

2. 材料と複合体の作製方法

粒子分散型複合セラミックスにおいて高い強度を得るには、分散状態、粒径、気孔、亀裂等の制御と粒界での反応や残留応力の作用を考慮することが重要であると考えられる。ここでは拡散し易い微細な ZrO_2 をマトリックスに、これより相対的に拡散し難い Al_2O_3 を分散相として用いその粒成長を抑制することにより、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合体の高強度化を試みた。具体的には、焼結し易い ZrO_2 粉末とこれより相対的に焼結温度が高い Al_2O_3 粉末を出発原料として、これらを混合、成形、予備焼結した後、HIP処理を行ない $ZrO_2-Al_2O_3$ 複合体を作成する方法である。

3. 複合体の機械的性質と組織の評価

$ZrO_2-Al_2O_3$ 複合体の Al_2O_3 含有量と曲げ強度の関係をFig.1に示す¹⁾。 Y_2O_3 含有量が2モル%の ZrO_2 を用いた複合体も、3モル%の ZrO_2 を用いた複合体もほぼ同様の傾向を示している。 Al_2O_3 が無添加の時の曲げ強度は約1600MPaであるが、 Al_2O_3 が20~40wt%の時極大値を示し、約3000MPaという高い曲げ強度を示した。また、破壊靱性も曲げ強度と同様の傾向を示した²⁾。

電子顕微鏡による微細構造の観察³⁾や残留応力の測定⁴⁾から、 ZrO_2 への Al_2O_3 の複合による高い強度の発現は、主として、 ZrO_2 粒子の微細化による欠陥サイズの低下、 Al_2O_3 粒子への大きな圧縮応力による Al_2O_3 粒子の強化、 ZrO_2 粒子の微細化による相変態開始応力の上昇、ヤング率の増加による破壊靱性の向上、残留応力によるクラック進展挙動の複雑化、 ZrO_2 粒子と Al_2O_3 粒子の界面に

におけるZrとAl原子の相互拡散による粒界結合力の上昇等の複合的な作用によるものと考えられる。

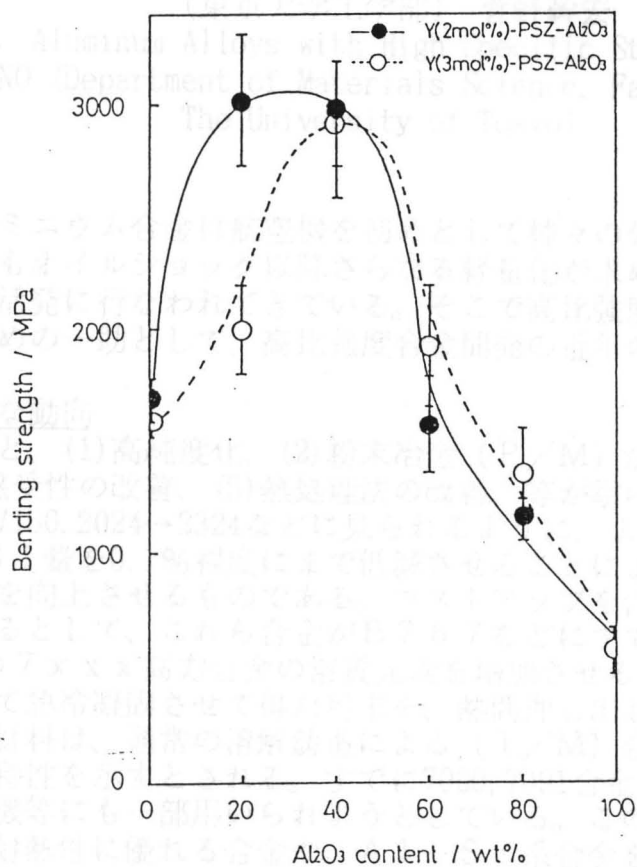


Fig. 1. Relation between Al_2O_3 content and bending strength of ZrO_2 - Al_2O_3 composites.

参考文献

- 1) 四方良一, 浦田佳孝, 塩野剛司, 西川友三: 粉体および粉末冶金, 37, 2 (1990), 357.
- 2) 四方良一, 浦田佳孝, 塩野剛司, 西川友三: 粉体および粉末冶金, 39, 3 (1991), 369.
- 3) 四方良一, 山本泰次, 塩野剛司, 西川友三: 粉体および粉末冶金, 39, 2 (1992), 92.
- 4) 田中啓介, 松井元康, 四方良一, 西川友三: 材料, 41, 464 (1992), 593.

高比強度アルミニウム合金について

(東京大学工学部) 菅野幹宏

Aluminum Alloys with High Specific Strength

Motohiro KANNO (Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo)

1. 緒言

高力アルミニウム合金は航空機を初めとして種々の分野で用いられてきている。航空機の機体もオイルショック以降さらなる軽量化が求められ、これに応えるべく材料開発等が活発に行なわれてきている。そこで高比強度アルミニウム合金の今後を展望するための一助として、高比強度合金開発の近年の動向を振り返って見ることとする。

2. 近年の主な動向

大別すると、(1)高純度化、(2)粉末冶金(P/M)法、(3)Al-Li系合金、(4)焼き入れ感受性の改善、(5)熱処理法の改善、等が挙げられよう。(1)は7075→7475、7050→7150、2024→2324などに見られるように、より高純度の地金を用いて合金中のFe、Si量を0.1%程度にまで低減させることによって、脆い分散粒子を減少させて靱性を向上させるものである。コストアップを伴うが、信頼性の向上が軽量化につながるとして、これら合金がB767などにすでに用いられてきている。(2)では上記の7xxx高力合金の溶質元素を増加させると共に、Co、Ni、Zrなどを添加して急冷凝固させて得た粉末を、熱間押し出し・熱間鍛造などにより固化・成形した材料は、通常の溶解鑄造による(I/M)合金に比べ高い強度とすぐれた耐SCC特性を示すとされる。すでに7090、7091合金などして国際登録合金に名を列ね、航空機等にも一部用いられようとしている。この他、P/M材ではAl-Fe系合金の耐熱性に優れる合金や、Al-Si系合金を初めとする耐磨耗性合金などについても、開発研究が行なわれてきている。(3)のAl-Li系合金は、軽量化と共に弾性率の上昇(3%Li添加で約1割増加)を謳文句に登場し、Cu量の比較的多い2090、2091合金、Li添加量の方が多い8090、8091合金などが国際登録され、航空機などへの応用が計られようとしてきている。この他、実用合金としては珍しくAgを含むWeldaliteTMと称する合金(溶接性に優れかつ高強度)が開発され、ロケットタンク等への応用が考えられている。しかしLi含有合金は共通して粒界割れに基づく低延性・低靱性の問題を抱えており、これら合金の幅広い応用が計られるかどうかはこの問題の解決が鍵を握っているといっても過言ではなからう。(4)については、Crを含有する7075合金は溶体化処理後の冷却速度が遅いと、時効処理後も十分な強度を発揮しない(焼き入れ感受性が高い)ことが問題となっていた。したがって冷却速度の遅くなる肉厚材などでは、それなりの強度低下を覚悟して用いられてきた。近年Crに代えてZrを添加した7050合金などでは、焼き入れ感受性が著しく低くなることが知られ、肉厚材に多用されるようになった。(5)については、高力アルミニウム合金では耐SCC性を改善するために過時効処理(T73)を施され、強度を10~15%犠牲にして用いられてきた。これに対し、大幅な強度低下を伴うことなく耐SCC性を改善する熱処理として、RRA処理(復元・再時効)が7150合金に有効であるとして、提案されるに至っている。これはCr含有の7075合金にはあまり有効でなく、Zr含有合金に有効であるとされる。

3. 現状と今後の課題

当日は、上記のような動向のなかで著者らが携わってきた焼き入れ感受性の問題、RRA処理の持つ意味、Weldaliteなどで見られるLi含有合金における部分整合析出相による高強度化・強靱化の問題などについて述べる。その他、今後問題となりそうな水素を初めとする不純物の問題についても触れる予定である。

Superplasticity in Metallic Materials

Kenji HIGASHI

*College of Engineering, Department of Mechanical Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka 593, Japan*

Abstract

Superplasticity is the ability of a polycrystalline material to exhibit, in a generally isotropic manner, very high tensile elongations prior to failure, which is proposed as a working definition for a phenomenon by T.G.Langdon and J.Wadsworth. The highest elongations reported are 4850 % in a Pb-Sn eutectic alloy, and greater than 5500 % for an aluminum bronze [Cu-10Al-4.5Fe-6Ni-2Mn; by wt%], which can be superplastically deformed at 1073 K and $6.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Recently, a maximum elongation of more than 8000 % is recorded, as shown in Figure 1, in a commercial aluminum bronze [Cu-10.5Al-5.2Fe-5Ni-1.7Mn] which is deformed at a high strain rate of $4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 1123 K. From the microstructural aspect of the fact that almost superplastic materials contain fine grain sizes of less than $10 \mu\text{m}$, the most important requirement for superplastic flow is the refinement of grain size in materials.

The phenomenological equation relates the superplastic strain rate to grain size, flow stress and diffusion, is given as follows:

$$\frac{\dot{\epsilon}}{D} = K \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p \quad (1)$$

where $\dot{\epsilon}$ is the strain rate, D is the diffusion coefficient, K is a constant that is principally a function of the deformation mechanism, d is the grain size, b is the Burgers vector, p is the grain size exponent, n is the stress exponent, σ is the stress and E is the dynamic unrelaxed average Young's modulus. The knowledge of parameters of n and p allows the elucidation of the rate-controlling mechanism. In general, n is nearly 2 for super-plastic region when grain boundary sliding is dominate deformation mechanism and p often takes on values of 2-3, which depends on the diffusion-controlled mechanism.

Very recently, superplasticity is found at very high strain rates of more than 1 s^{-1} [labeled as positive exponent superplasticity] in mechanically alloyed aluminum alloys which consist of very fine grained structures of 500 nm. A mechanically alloyed IN9021 alloy exhibited a maximum elongation of 1250 % at 50 s^{-1} at 823 K. These mechanically alloyed aluminum alloys contain a large amount of very fine oxide and carbide particles obtained by the mechanical alloying process. Due to the pinning effect of these fine particles, a fine grain or subgrain structure with near nano-scale is often obtained for superplastic deformation. The new generational superplasticity in metallic materials will be discussed in the present work.

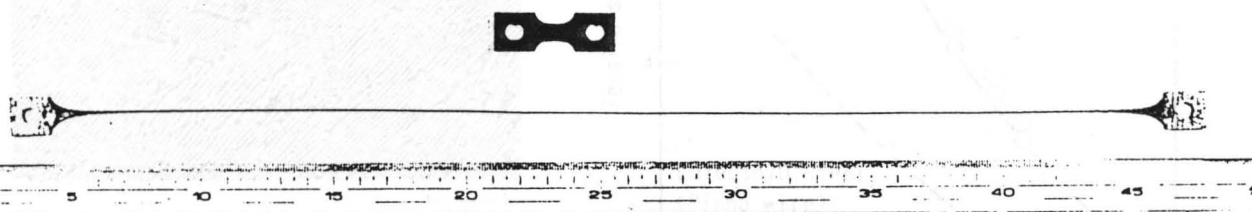


Figure 1; Exceptional superplasticity in an aluminum bronze pulled in tension at 1123 K to an elongation of 8000 %.

APPLICATION OF HYPEREUTECTOID STEEL FOR MANUFACTURE
OF HIGH STRENGTH STEEL WIRE

IKUO OCHIAI

Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corporation
Kimitsu-1, Kimitsu City, 299-11, Japan

In order to extend the application of hypereutectoid steel ($C \geq 0.90$ mass%) from a limited sphere such as needles, tools, etc. to high strength steel wire products such as tire cord, saw wire, spring wire, etc., the relationship between the microstructure and mechanical properties of hypereutectoid steel wire has been studied and then the optimum patenting conditions to obtain the microstructure which has excellent drawability and a high work hardening rate during drawing have been investigated. Based on the results of the above basic research, higher strength steel wires with small diameter have been manufactured on a production basis.

- 1) Provided that an appropriate cooling rate corresponding to the carbon content is secured, the precipitation of thick proeutectoid cementite can be prevented.
- 2) In the practical patenting temperature range, the cementite plate thickness as well as the pearlite lamellar spacing decreases as the carbon content increases.
- 3) The work hardening rate during drawing and the delamination resistance is enhanced through eliminating the upper bainite in pearlite.
- 4) The maximum strength of 0.04 mm wire manufactured from 0.96%-0.2%Cr steel without delamination occurrence has reached to as high as 5.70 GPa.

Table 1 Chemical composition of steel (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
0.96	0.21	0.30	0.005	0.003	0.21	0.001

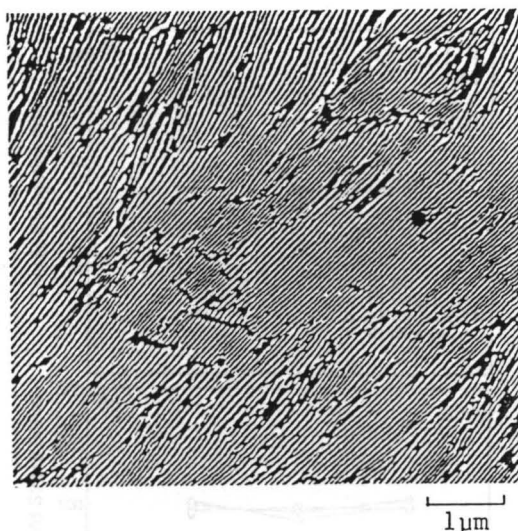


Photo. 1 SEM micrograph of 0.96%C-0.2%Cr steel wire patented at 575°C.

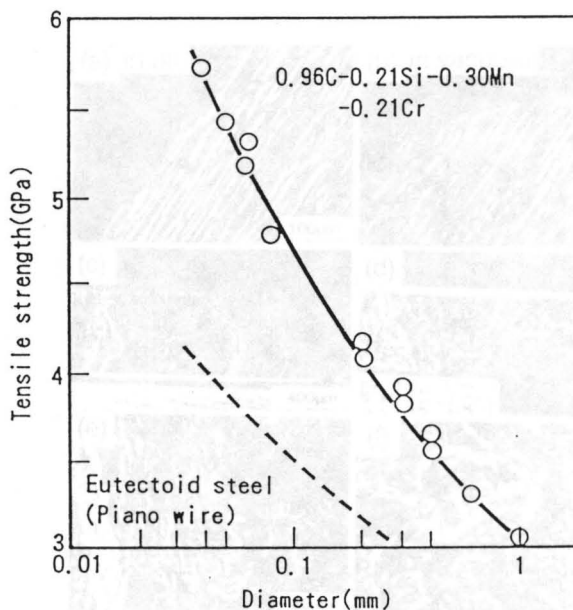


Fig. 1 Tensile strength of hyper-eutectoid steel wire.

ENVIRONMENTAL EMBRITTLEMENT OF POLYSYNTHETICALLY TWINNED (PST) CRYSTALS OF BINARY AND SOME TERNARY TiAl COMPOUNDS

H. Inui and M. Yamaguchi

 Department of Metal Science and Technology, Kyoto University,
 Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan.

Environmental effects on the room-temperature tensile ductility of binary and some ternary two-phase TiAl-based compounds have been investigated through tensile tests conducted in four different atmospheres at strain rates in the range of 2×10^{-4} - $1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, using the so-called polysynthetically twinned (PST) crystals of TiAl, in which only a single grain with the TiAl/Ti₃Al lamellar structure is contained. As shown in Fig. 1, while the yield stress of the binary TiAl PST crystals is insensitive to test environment, their ductility is sensitive to test environment. It is higher when tested in vacuum or in dry air than in air or in hydrogen gas. A tensile elongation as large as 56 % was observed when a binary TiAl PST crystal, whose lamellar boundaries are inclined at 31° with respect to the tensile axis, was tested in vacuum at the lowest strain rate. The environmental loss in ductility decreases with increasing strain rate. The environmental embrittlement on the ductility of the binary TiAl PST crystals can be interpreted in terms of hydrogen embrittlement.

The fracture mode of the binary TiAl PST crystals also depends on test environment when tested at lower strain rates, as shown in Fig. 2. When the environmental loss in ductility is large, that is when tested in air or in hydrogen gas at lower strain rates, the binary TiAl PST crystals fail by cleavage-like mode with a habit plane parallel to the lamellar boundaries. Otherwise fracture occurs across the lamellar boundaries.

The ternary TiAl PST crystals containing Mn, Cr or Mo exhibit higher ductility than the binary TiAl PST crystals when they are tested in air, although the ternary ones show lower ductility than the binary ones in vacuum. Fracture in such ternary TiAl PST crystals occur across the lamellar boundaries regardless of test environment. Thus, the addition of alloying elements such as Mn, Cr and Mo seem to be effective in reducing the environmental loss in ductility of TiAl PST crystals.

The work is supported by Grant-in Aid from the Ministry and Education, Science and Culture for Scientific Research on the Priority Area "Intermetallic Compounds".

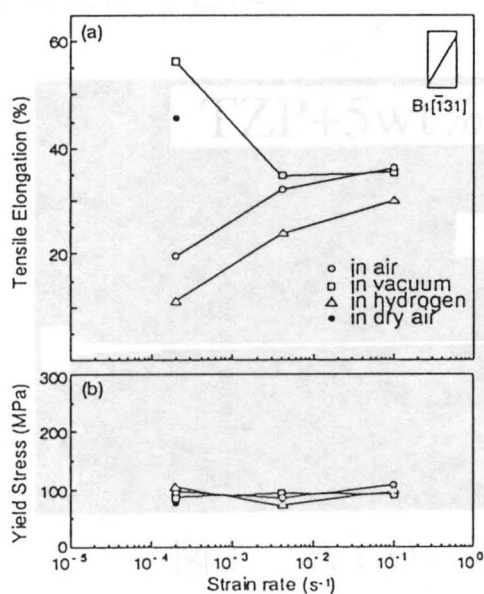


Fig.1: Strain rate dependence of tensile elongation and yield stress of binary TiAl PST crystals.

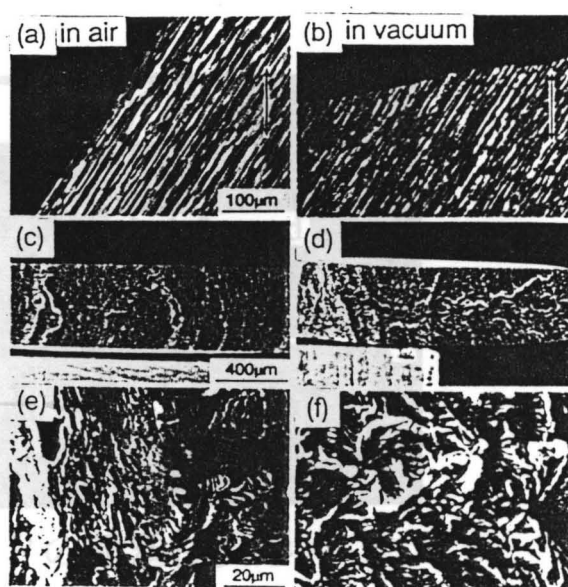


Fig.2: Side and top views of fracture surfaces of binary TiAl PST crystals tested in air and in vacuum.

セラミックスの微細結晶粒超塑性

東大 工 佐久間 健人

セラミックスの結晶粒径をおよそ $1 \mu\text{m}$ 以下にすると、高温で超塑性が実現する。セラミックスの微細結晶粒超塑性は、金属材料のそれとは異なっていることが明らかにされつつある。表1は両者の超塑性の特徴をまとめたものである。本報告ではセラミックス超塑性の特徴を金属材料と比較しながら述べるとともに、高温変形中の微細結晶粒の安定性 および 超塑性の発現におよぼす粒界ガラス相の作用について議論する。図1は、最近筆者の研究室で得られた SiO_2 添加正方晶ジルコニア多結晶 (TZP) の超塑性変形である。1400°Cで1000%以上というセラミックスに関する最高伸びを達成することができた。

表1 金属とセラミックスの超塑性特性の比較

	METALS	CERAMICS
Maximum Elongation	5500% (Al-Bronze, 1985)	800% (TZP, 1990)
Grain Size	$<10\mu\text{m}$	$<1\mu\text{m}$
Necking	Yes	No
$\dot{\epsilon}$ vs σ	3 Regions	Single Region
m	-0.5	-0.5
Q	Grain Boundary Diffusion	Grain Boundary Diffusion
P	2-3	3 (?)

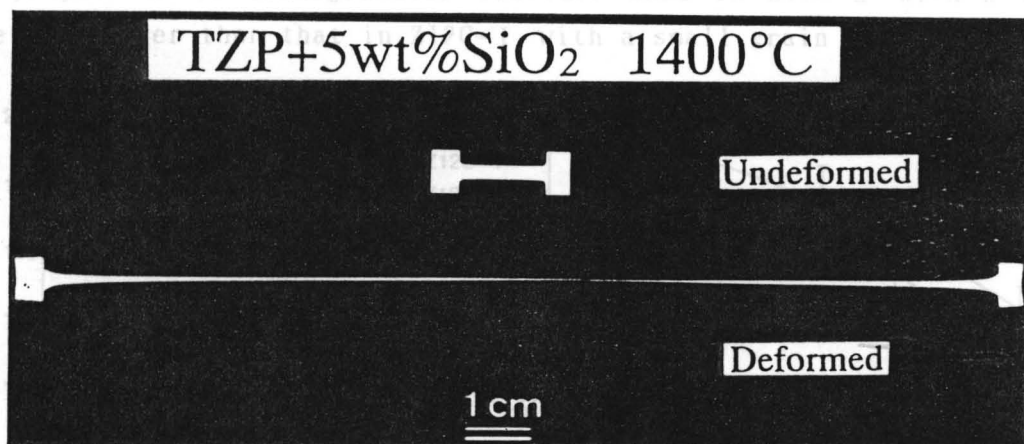


図1 SiO_2 添加TZPの超塑性変形

Fracture Toughness of CeO_2 -Containing Tetragonal
Zirconia Polycrystals (Ce-TZP)

M. Ashizuka, H. Hokazono (Kyushu Institute of Technology)

Y. Kubota (Tosoh Corporation, Tsukuba Laboratory.)

セリア添加正方晶ジルコニア(Ce-TZP)の破壊靱性値

(九工大) 芦塚正博、(院) 外園英樹、(東ソー・筑波研) 窪田吉孝

Tetragonal zirconia polycrystals containing CeO_2 (Ce-TZP) have been of considerable interest, because it was reported that they had large fracture toughness above $20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and furthermore did not exhibit the degradation of strength even by long period of thermal aging at 200° to 300°C unlike tetragonal zirconia polycrystals containing Y_2O_3 (Y-TZP). In this study, fracture toughness of tetragonal zirconia polycrystals containing 12mol% CeO_2 was measured by a SEPB technique at room temperature to 300°C and was compared with already reported values. Young's modulus was measured by a flexural resonant vibration technique. Zirconia powder containing 12mol% CeO_2 prepared by a coprecipitation method was pressed isostatically and sintered at 1500° (Z12C-I) and 1600°C (Z12C-II) for 2 hours. Figure 1 shows the dependence of fracture toughness to temperature. K_{Ic} of Z12C-I and Z12C-II at room temperature are 6.4 and $6.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. That is, K_{Ic} of Z12C-II with a large grain size was larger than that of Z12C-I with a small grain size. Their fracture toughnesses decreased with increasing temperature. Anyhow the high value as $20\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ was not obtained in this study. Fig.2 shows the dependence of Young's modulus to temperature. The effect of grain size on Young's modulus was not recognized. It was estimated from SEM-observing fracture surface after measuring strength that the fracture modes in Ce-TZP were the mixed ones of transgranular and intergranular fracture, and the proportion of transgranular fracture mode in Z12C-II with a large grain size was larger than that in Z12C-I with a small grain size.

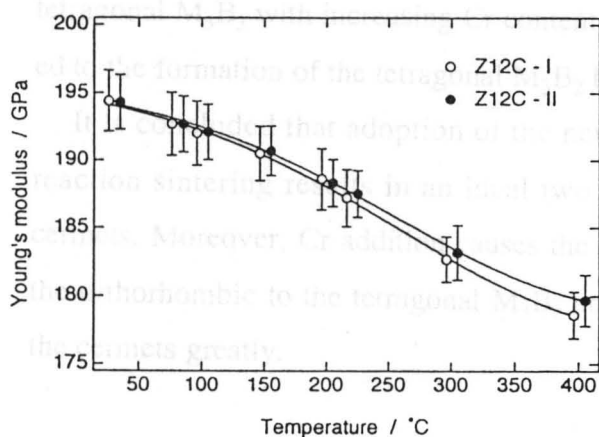


Fig.1 Fracture toughness K_{Ic}

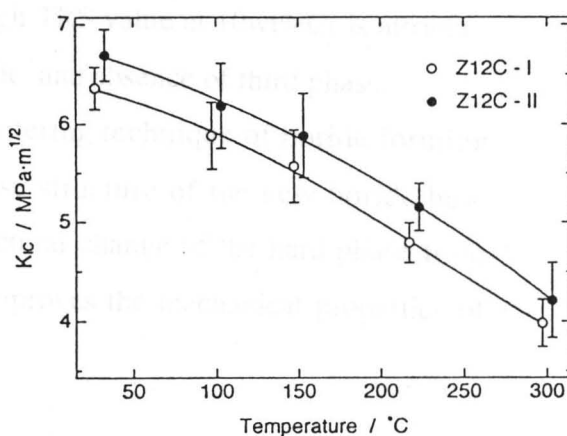


Fig.2 Young's modulus E

IMPROVEMENT OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF Mo_2NiB_2 BORIDE BASE CERMET BY Cr ADDITION

Shinya Ozaki, Yuji Yamasaki, Masao Komai and Ken-ichi Takagi

Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd.
1296 Higashitoyoi, Kudamatsu 744 Japan

High melting point, high hardness, and electrical conductivity are characteristics of metal borides. In spite of these attributes, borides are latecomers on the scene and application are limited. Quite a few boride base cermets was intensively studied in the past. However, the mechanical properties of boride base cermets were not acceptable until recently, due to the formation of brittle third phases and poor wettability between a boride phase and a metal binder.

A new type of Mo_2NiB_2 complex boride base cermet developed by the authors consists of a Mo_2NiB_2 type ternary boride as a hard phase and a nickel base binder alloyed with Cr, Mo and other elements, both of which are formed by a boride forming reaction during liquid phase sintering. The new cermets have exhibited good mechanical properties and excellent wear and corrosion resistance.

Mechanical properties of the new cermets were studied by using Ni-6wt%B-58.6wt%Mo-xwt%Cr model cermets with five levels of Cr content from 0 to 20wt%. The maximum transverse rupture strength (TRS) of 2.3GPa and a hardness of 87 R_A is obtained at 10wt%Cr content. The structure of boride phase changes from the orthorhombic M_3B_2 (M: Metal) to the tetragonal M_3B_2 and further to the tetragonal M_5B_3 with increasing Cr content. High TRS value at 10wt%Cr is attributed to the formation of the tetragonal M_3B_2 boride, and absence of third phase.

It is concluded that adoption of the new sintering technique of boride forming reaction sintering results in an ideal two phase structure of the new boride base cermets. Moreover, Cr addition causes the structural change of the hard phase from the orthorhombic to the tetragonal M_3B_2 and improves the mechanical properties of the cermets greatly.

リン酸複塩に銀イオンを担持した無機系抗菌剤の合成

(新東工業) ○山田善市、竹内聡 (大平化学産業) 可児良弘

Preparation of Antibacterial Phosphoric Double Salt Contained Ag⁺

○Zen'ichi Yamada, Satoshi Takeuchi (SINTOKOGIO, LTD), Yoshihiro Kani (TAIHEI CHEMICAL IND. CO., LTD.)

【緒言】近年、家庭において家屋の密閉化や冷暖房機の普及などにより、一年中細菌やカビが繁殖し易くなっており、その対策が強く望まれている。しかし、農薬に起源する有機系抗菌剤は、発癌性、環境汚染及び耐性菌などの問題があり、それに代わるものとして無機担体にAg⁺ (数μg/dm³の濃度で顕著な抗菌効果を示す)を担持した無機抗菌剤が、安全性が極めて高いことから、注目されている。演者らはカルシウム、亜鉛及びアルミニウムを複合したリン酸複塩 [(Ca,Zn,Al)₁₀(PO₄)₆(OH)₂] が、Ag⁺を極めて安定的に保持し、かつ水中でAg⁺を徐放することを見出した^{1,2)}。ここに合成方法、Ag⁺溶出濃度等について報告する。

【実験】加温したリン酸水溶液にCa(OH)₂、ZnO およびAl(OH)₃を添加して反応させた。得られたスラリーを室温に冷却してからボールミルに入れ、これに硝酸銀を添加して48時間練和して銀リン酸複塩を合成した。その後水洗・ろ過し、乾燥後、解砕して粉末とした。

【結果・考察】銀リン酸複塩のSEMの1例を図1に示す。約0.1~10μmの広い粒度分布が見られ、別途行った粒度分布測定では、50%平均粒子径が2.83μmであった。

Ca/Zn モル比 (Alは一定)を変えてAg⁺溶出濃度を制御することができる(図2)。更に、比表面積、焼結温度、結晶度、Ag⁺の安定性なども変えることができるので、広範な用途に応じた特性を有する抗菌剤を作ることが可能である。

【参考文献】1)防菌防黴学会第18回年次大会講演要旨集, p42

2)防菌防黴学会第19回年次大会講演要旨集, p27

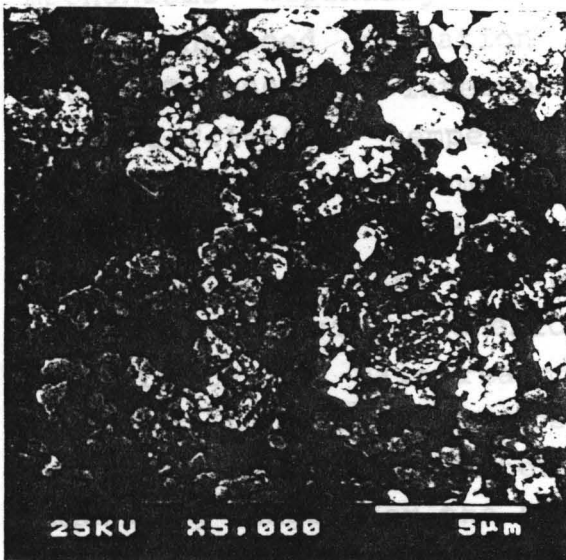


図1. SEM

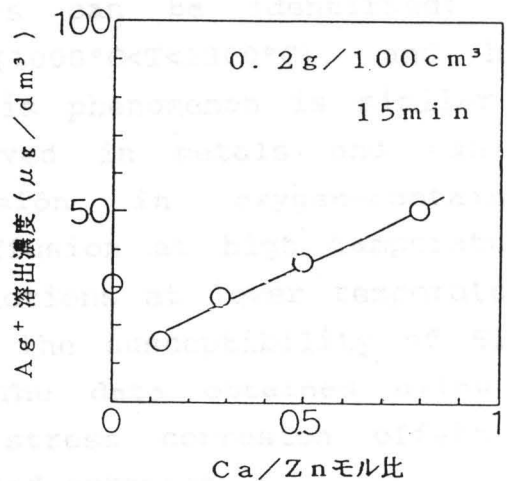


図2. Al一定でCa/Znモル比を変えたときのAg⁺溶出濃度の変化

High-Temperature Stress Corrosion of Silicon Nitride Ceramics in Air

Yu.G. Gogotsi, G. Grathwohl

Institut fuer Keramik im Maschinenbau, University of Karlsruhe,
D-W-7500 Karlsruhe 1, Germany

Silicon nitride ceramics show enhanced oxidation rates under load in air. This phenomenon was observed for porous and dense ceramics with and without additives in a wide temperature range (700-1450°C). Stresses cause an alteration of the amount and composition of oxidation products, formation of pits and cracks on stressed parts of specimens, and changes of the surface coloration and oxide scale morphology. Both tensile and compressive stresses can affect the oxidation process. The stress-enhanced oxidation of silicon nitride-based ceramics is often accompanied by a direct influence of the oxidation on the material response to mechanical stresses as, e.g. deformation, cavitation and cracking. The stress-enhanced oxidation of Si_3N_4 -based ceramics results in different behaviour and mechanisms depending on the temperature. Three different stress-enhanced oxidation regimes can be identified: low (700°C < T < 1000°C), intermediate (1000°C < T < 1300°C), and high (1300°C < T < 1450°C) temperature. This phenomenon is similar to stress corrosion commonly observed in metals and can be interpreted as stress corrosion in oxygen-containing environments. Stress-affected diffusion at high temperatures and stress-sensitive chemical reactions at lower temperatures seem to be the main reasons for the susceptibility of Si_3N_4 ceramics to stress corrosion. The data obtained allow to conclude that high-temperature stress corrosion offers an impending danger for the Si_3N_4 -based ceramics.

C₆₀結晶体の機械的性質

東大工 末永和知、加藤健夫、高山敬行、
田中全人、伊藤邦夫、石田洋一

□緒言□ 炭素原子60個が網目状に連なってできるサッカーボール型分子(C₆₀:フラーレン類)は、ファンデルワールス力で寄り集まって面心立方格子構造をとる。この構造を持つ全ての金属がそうであるように、この分子性結晶も転位の運動による変形を示し、単結晶においては純金と同程度の比較的小さい応力で変形する。そこでこの研究では、種々の方面で新物質として期待されているC₆₀の結晶体がどの程度の変形能および強度を有するか調べると同時に、結晶粒径の制御という金属学的立場からこれら機械的性質の向上を図った。

□実験方法□ 1)粗大晶の育成・精製されたC₆₀粉末を温度勾配をつけた真空炉で昇華させ、低温側に成長した粗大晶を単結晶試料とした。また透過ラウエ法と電子線回折法により結晶構造と方位を確認した。2)多結晶体の作成と粒径の制御・・・C₆₀粉末を12.3MPa、30sの条件で冷間圧縮することにより成形した多結晶体を、100~400°C、2.4ksの等時焼鈍を行うことにより粒成長させた。またガス中(He:1~100Torr)蒸発法を用いてC₆₀結晶のナノメートルサイズまでの微細化を行ったものについても同様に成形した。3)機械的性質の測定と組織観察・・・単結晶、多結晶、および超微粉体について、25gf・30sの条件でピッカース硬度を測定した。また2.5μm/secでの引張試験を行った。また各試料において顕微鏡、TEMおよびSEMを用いて、組織観察を行った。

□実験結果□ 表は、各試料のピッカース硬度測定の結果である。冷間加工した多結晶体(粒径~2μm)は昇華法で作成した単結晶の5倍以上の硬度を示した。またこの多結晶体は200°C以上の焼鈍により軟化した。この焼鈍時には~100μm程度までの粒成長も観察されている。

各試料から得られた室温における応力-歪み曲線を図1に示した。単結晶においては、引張軸を<111>方向に採った場合で約10%の最大歪が得られた。また多結晶体の引張強度は、単結晶の約3倍の値を示した。

10~20nm程度の超微粉末を圧縮成形した試料の硬度は単結晶のそれとかなり近いものであり、引張試験においては最大歪み約15%を示した。

□考察・まとめ□ 今回の実験から、転位が絡み合っ加工硬化するという金属材料を実用化せしめた力学的信頼性の質的に高い特性を、この分子性結晶が有する可能性が示唆された。また超微粉体の特性から、常温での細粒超塑性という金属ですら発現しない変形機構を持つと考えられる。

これらの結果は、一般に硬くて脆いと思われてきた、炭素という資源ナショナリズムの影響を受けず、廃棄も容易で環境に優しい物質が、C₆₀という形で、力学構造材料に不可欠な変形能と加工硬化能を持つ新物質として生まれ変わり得ることを示すものである。

Sample	Hv
Single ctystal {100}	14.8
Single ctystal {111}	18.8
Polycrystal as pelletized	93.9
Polycrystal annealed	43.3
Nano-crystal	21.6

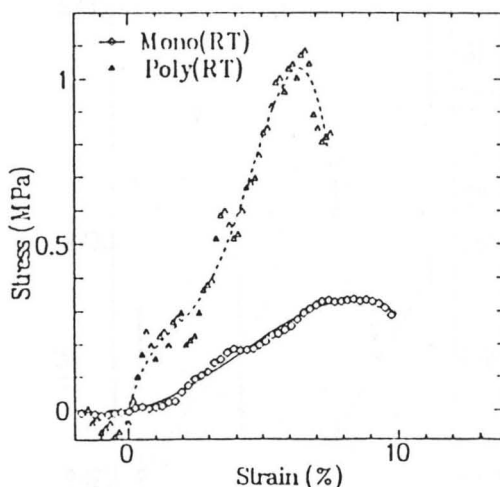


表. C₆₀結晶体の平均ピッカース硬度(25gf・30s) 図1. C₆₀単結晶及び多結晶体の応力-歪み曲線

炭酸含有アパタイトウィスカーの水熱合成

(東工大・工材研、神奈川工科大) ○下田歩・須田洋幸・伊熊泰郎・八島正知・垣花真人・吉村昌弘

Hydrothermal Synthesis of carbonate-Containing Hydroxyapatite Whisker

○Ayumu Shimoda*, Hiroyuki Suda, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, Yasuro Iyama*, Masahiro Yoshimura (*Kanagawa Inst. Tech., Tokyo Inst. tech.)

Ca、P、CO₃²⁻、乳酸を含む溶液を水熱処理することによって、任意量の炭酸根を含有するアパタイトウィスカー合成を試みた。添加炭酸量の増大と共に格子定数 a が増加したが、この変化は格子内PO₄サイトとOHサイトの両サイトへのCO₃²⁻置換を考慮することによって解釈された。

{緒言} 我々はCa、P及び、キレート試薬 (EDTA、クエン酸、乳酸) を含む溶液を水熱処理することによって、形状の揃った7H⁺アパタイトウィスカーを合成し、その生成領域、合成物の評価等について報告してきた。今回は、7H⁺アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) 格子内に固溶し、その物理的、化学的特性 (例えば、溶解度の上昇) を変化させることが知られている炭酸根を水熱処理装置内に入れ、任意量の炭酸を固溶させた7H⁺アパタイトウィスカーを合成し、炭酸固溶量に対する格子定数変化等を調べた。

{実験} H₃PO₄、乳酸、Ca(OH)₂をこの順序で1000mlの再蒸留水を含むビーカーに入れ攪はんし、ほぼ透明な溶液を得た。炭酸分が揮発するのを防ぐために(NH₄)₂CO₃をオートクレーブ設置直前に入れ、200°C、2MPa、5hで水熱処理した。生成した7H⁺アパタイトウィスカーはその形態をSEMで、生成相、格子定数をXRDで、炭酸根を赤外吸収スペクトル測定(IR)によって評価した。

{結果及び考察} 本方法で合成した7H⁺アパタイトは出発溶液の濃度が高いと不定形状になる傾向を示したが、濃度を低くすることによってウィスカー形状にすることができた。fig. 1には7H⁺アパタイトウィスカーのIRスペクトルを示す。炭酸根のピークが添加炭酸量と共に増大しており、添加炭酸量を変化させることによって、任意量の炭酸を7H⁺アパタイト格子内に固溶させることができることがわかる。ここで、1550cm⁻¹のピークはOH基を置換した場合 (A-type) のCO₃²⁻ピーク、1413cm⁻¹のピークはPO₄基を置換した場合 (B-type) のCO₃²⁻ピークと帰属され得るので (R. A. Young et al, 1981)、炭酸根は、7H⁺アパタイト格子中の両サイトを置換していると考えられる。各々の7H⁺アパタイトの格子定数を測定した結果、炭酸量の増大とともに格子定数 a が増大していることがわかった (fig. 2)。A-typeでは格子定数 a が増大することが報告されている (+0.026 Å/CO₃²⁻wt%, G. Bon-el, 1972) が、実際の変化量はこれよりも小さかった。これは炭酸根がPO₄サイトも置換しているからで、この場合の報告値 (-0.006 Å/CO₃²⁻wt%, R. Z. Legeros, 1968) を考慮すると、この格子定数 a の変化量の小さいことが解釈される。

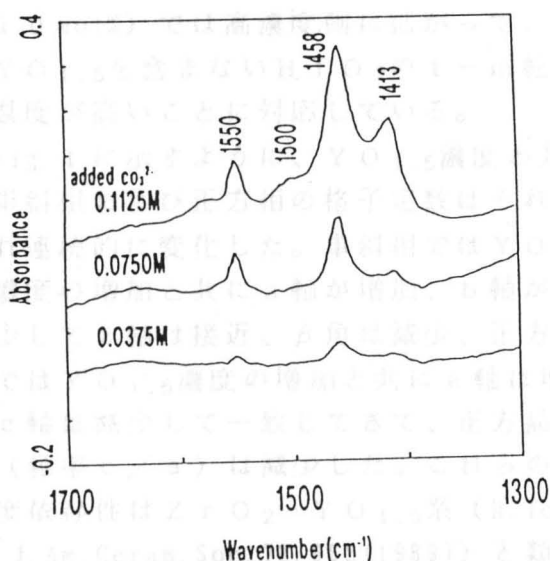


Fig.1 IR absorption spectra of hydrothermally prepared HAp

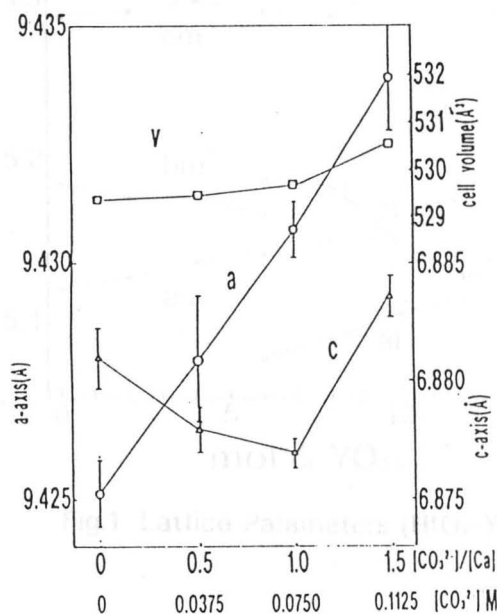


Fig.2 Lattice parameter of hydrothermally prepared HAp

HfO₂-YO_{1.5}系固溶体の 格子定数の精密決定

(明治大理工、東工大工材研*) ○広瀬輝夫、八島正知*、垣花真人*
鈴木康雄、吉村昌弘*

Precise Determination of Lattice Parameters of HfO₂-YO_{1.5} Solid Solutions
○Teruo HIROSE, Masatomo YASHIMA*, Masato KAKIHANA*, Yasuo SUZUKI and
Masahiro YOSHIMURA* (Meiji Univ., *Tokyo Inst. Tech.)

1. 目的: ZrO₂-YO_{1.5}は高強度・高靱性材料として知られている。ZrO₂と化学的性質のよく似たHfO₂についても、同様にHfO₂-YO_{1.5}固溶体は高強度・高靱性材料として期待されている。本研究ではアークイメージ炉で融解・急冷することにより生成した準安定なHfO₂-YO_{1.5}固溶体の構造パラメータについて報告する。

2. 方法: HfOCl₂・8H₂O (高純度化学) 水溶液とY₂O₃ (99.99% 信越化学) を6N-HNO₃に溶解して作製したY(NO₃)₃水溶液からNH₃水を用いて共沈させ乾燥、仮焼してHfO₂-YO_{1.5}混合粉末を合成した。この混合粉末をベークライト製の押し型で加圧し、直径3mm・高さ2mmのペレットにしてアークイメージ炉で融解し、水冷銅板上で放冷することにより急冷した。得られた球状試料をタングステンカーバイト乳鉢で粉碎後、内部標準としてSiを加え粉末X線回折測定を行い、リートベルト解析(RIETAN)を行い、構造パラメータを精密化した。

3. 結果: アークメルト試料における生成相はYO_{1.5}濃度の増加と共に単斜相、正方相、立方相の順で変化した。

この相変化はZrO₂-YO_{1.5}系と類似しているが、単斜相の生成領域がZrO₂系(0-8mol%)に比べHfO₂系(0-10mol%)では高濃度側に拡がって、YO_{1.5}を含まないHfO₂のt-m転移温度が高いことに対応している。

Fig. 1に示すように、YO_{1.5}濃度と共に単斜相および正方相の格子定数はそれぞれ連続的に変化した。単斜相ではYO_{1.5}濃度の増加と共にa軸が増加、b軸が減少して2軸は接近、β角は減少、正方相ではYO_{1.5}濃度の増加と共にa軸は増加、c軸は減少して一致してきて、正方晶性(軸率c/a)は減少した。これらの濃度依存性はZrO₂-YO_{1.5}系(H. Toraya, J. Am. Ceram. Soc. 72, 662(1989))と類似している。

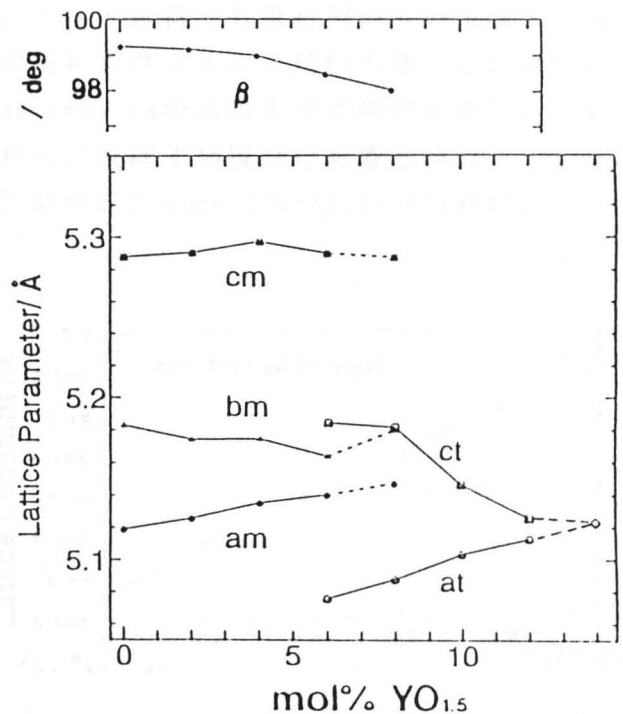


Fig.1 Lattice Parameters (HfO₂-YO_{1.5})

新しいR-Ta-Zr-O系螢石型固溶体 (R=希土類)

(神奈川県工科大学*、東工大・工材研) ○小幡 泰*、金 信、八島正知、
垣花真人、伊熊泰郎*、吉村昌弘

A New Fluorite-type Solid Solution in the R-Ta-Zr-O System (R=Rare Earth)

○Yasushi Kobata*, Shin Kim, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, Yasuro Ikuma*,
Masahiro Yoshimura (Kanagawa Inst. Tech.*、Res. Lab. of Eng. Mater., T. I. T)

〔緒言〕我々は最近、希土類酸化物 (Yb_2O_3) と Ta_2O_5 の系において高温で80mol% Yb_2O_3 付近に螢石型固溶体が存在することを見出している¹⁾。また既往の研究より、 $YbO_{1.5}$ と ZrO_2 の系において広い組成域で螢石固溶体が存在することがわかっている。しかし $YbO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$ - ZrO_2 の三元系における螢石相の生成領域はほとんど知られていない。そこで本研究では、融解法及び焼成法により1700°Cにおける $YbO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$ - ZrO_2 系の螢石相の生成領域を検討した。

〔実験方法〕 Yb_2O_3 (信越化学、純度>99.99%)、 Ta_2O_5 (三井金属鉱業、純度>99.99%)、 ZrO_2 (東ソー、純度>99.9%) 粉末をめのう乳鉢中でメタノールを加えた湿式及び乾式磨砕をくり返し合計3時間混合した。この混合粉末を一軸加圧して円盤状にペレット化し1350°Cで24時間固相反応させた。これを粉砕した後再び成形し200MPaで等方圧プレス後1700°Cで2時間加熱して焼成試料を作製した。またキセノンアークイメージ炉を用いて混合粉末を水冷銅板上で融解して、これを放冷しメルト試料を作製した。各試料の生成相はX線回折によって同定し格子定数の決定も行った。

〔結果及び考察〕焼成試料及びメルト試料において $Yb_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}$ 、 $Yb_{0.75}Ta_{0.25}O_{1.75}$ の組成でいずれも螢石単一相が得られ既往の研究及び我々の以前の研究¹⁾と一致した。 $YbO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$ - ZrO_2 系焼成試料における螢石相の生成領域はFig. 1に示すように $YbO_{1.5}$ - ZrO_2 二元系から $YbO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$ 二元系にわたり広い範囲に存在していた。また、この螢石相は $YbTaO_4$ あるいは正方晶系の ZrO_2 と共存することがわかった。メルト試料でも螢石相が広い領域で生成した。 $Yb_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}$ - $Yb_{0.75}Ta_{0.25}O_{1.75}$ 擬二元系におけるメルト試料の格子定数はFig. 2に示すように $Yb_{0.5}Zr_{0.5}O_{1.75}$ の組成から $Yb_{0.75}Ta_{0.25}O_{1.75}$ の組成まで直線的に増加していた。より詳細な螢石相の生成領域と格子定数及びそれらに及ぼす熱履歴の影響も検討している。

1) Y. Yokogawa, M. Yoshimura, and S. Sōmiya, Solid State Ionics, [28-30]1250 (1988).

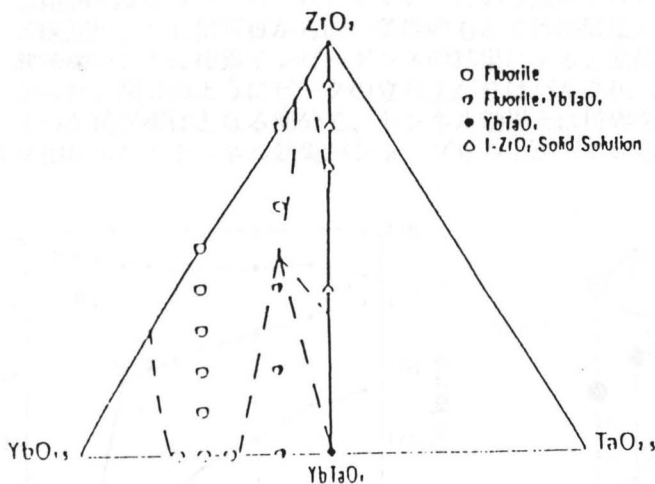


Fig.1. Formation diagram of $YbO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$ - ZrO_2 samples sintered at 1700°C for 2h.

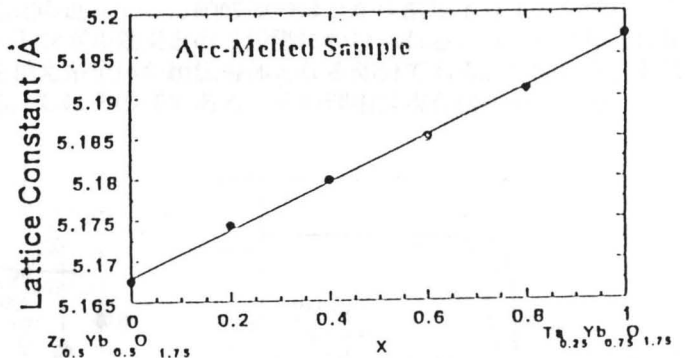


Fig.2. Lattice parameter of arc-melted samples in the fluorite phase of $(1-X)(Zr_{0.5}Yb_{0.5}O_{1.75})-X(Ta_{0.25}Yb_{0.75}O_{1.75})$

錯体重合法による均一なコバルト置換 YBCO 超伝導体の合成とそのラマンスペクトル

○藤森宏高^a・垣花真人^b・八島正知^b・間崎啓匡^c・安岡宏^c・國谷保雄^a・吉村昌弘^b
 (^a中央大理工・^b東工大工材研・^c防衛大数物)

(1) 目的
 錯体重合法により純粋な $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{7-d}$ を合成し、各種の分析機器を用いて x の変化に対する相転移の様子を観察する。

(2) 理論
 錯体重合法とは、ゾルゲル法の1つの発展的応用である。この方法は金属とクエン酸などのβ-ヒドロキシ多カルボン酸との錯体をエチレングリコール類と重合エステル化させ三次元のネットワーク構造を有する高分子錯体を合成し、これを分解して酸化物セラミックスを得るものである。この方法の利点は①分解反応速度の差による不均化過程を含まない ②溶媒除去は反応に関与しなかった過剰溶媒を単純に脱離させれば良いので錯体重合体の性質に影響を及ぼしにくいプロセスであること ③熱処理に対し相分離が起こりにくい ④面倒な操作 (pHの監視など) は不要 という点にある。

(3) 実験
 各種の金属硝酸塩水溶液を作成しキレート滴定によりその濃度を決定する。金属イオンのモル比が $Y : Ba : Cu : Co = 1 : 2 : (3-x) : x$ になるようにその水溶液を混合したものにクエン酸とエチレングリコールを加えてホットプレート上で攪拌しながら重合させ、熱分解する。こうして得られた前駆体をペレット成型し940-970℃の酸素雰囲気炉で熱処理を数回行った。しかし、 $x = 0.3 \sim 0.5$ の試料に CuO の不純物が混入してしまった。この理由として①先の重合過程で用いた有機物が残存している ②酸素が中へ侵入できないために反応がうまく進まない という2点が考えられる。そこで、試料を作成し直し始めの数回の熱処理は粉末のままで行ってみた。すると、ほとんど不純物は見られなくなり、結晶性も大変よくなった。

(4) 結果
 こうして得られた試料に標準物質 Si を混合しX線回折をおこなう。 $K\alpha 2$ 除去を行ったX線チャートにリートベルトシュミレーションの結果を元に指数付けをして重なりのないピークを見つける。次に多重ピーク分離によりピーク位置を決定し格子定数を決定する。X線回折の結果から $x = 0.0, 0.05$ は斜方晶、 0.1 は正方晶もしくは斜方晶、 $0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ は正方晶と判断し計算しようとしたが、 $x = 0.05$ については (1, 1, ~) ピークしか得られなかったため斜方晶としては解が求まらず、やむを得ず正方晶として計算した。その結果を図1に上げる。これによると x の増加に伴い a 軸は増加、 b 軸は減少しその後相転移がおこなることがわかった。また c 軸は減少、単位格子体積は増加する傾向も見られた。ヨウ素滴定の結果からは酸素の濃度が増加することがわかった。複素インピーダンスの結果からは T_c は低下し $x = 0.5$ で、もはや超伝導ではなくなることがわかった。

(5) 考察
 以上の結果から次のことがわかる。 x の値が増加するにつれて図2の $Cu(1)$ のサイトが銅より+電荷の高いコバルトに置換されその電荷バランスを整えるために空サイトの $O(5)$ に酸素が入る。それゆえ a 軸は増加、 b 軸は減少し相転移がおこなる。そして $Cu(1) - O(1)$ 面が無秩序化し超伝導性が低下していく。

いずれにせよ今回は試料が8点しかなく、また $x = 0.05$ では斜方晶としてしか計算できなかった。今後は多種の x についてより純粋な試料を炭酸塩から合成し (下記の (付) を参照) 広角にわたってX線回折を行いリートベルト解析により精密な解析をし、その他にラマンを用いたりして相転移の位置を確実に決定する必要がある。

(付) 炭酸塩から合成した $Y123$ と硝酸塩からの合成した $Y123$ の違いについて
 $Y123$ を合成する方法として硝酸塩の他に炭酸塩を用いて合成する方法もある。その利点として①低温で合成でき温度制御が容易であること (NO_x の発生がない) ②硝酸塩のときのようにゾル化を起こさないので均一に合成ができる ③結晶化度をコントロールしやすい という点が上げられる。そこで2通りの方法で $Y123$ を合成し比較してみた。X線回折、SEM写真から同一条件のもとでは硝酸塩のほうが炭酸塩より結晶化が進んでいることがわかった。また、興味深いことに複素インピーダンスの結果によると結晶化の進んでいる硝酸塩のほうが炭酸塩より T_c が低いことがわかった。図3のようにピークの立ち上がりはバルク相とトンネル効果との2段階にわけられる。(バルク相とは粒1つ1つが超伝導体となる部分で、トンネル効果とは粒界を越え系全体が超伝導体となる部分である。) 図のA、Bはバルク相が少なくトンネル効果がシャープ立ち上がっている。Cはその逆である。その理由は現在検討中である。

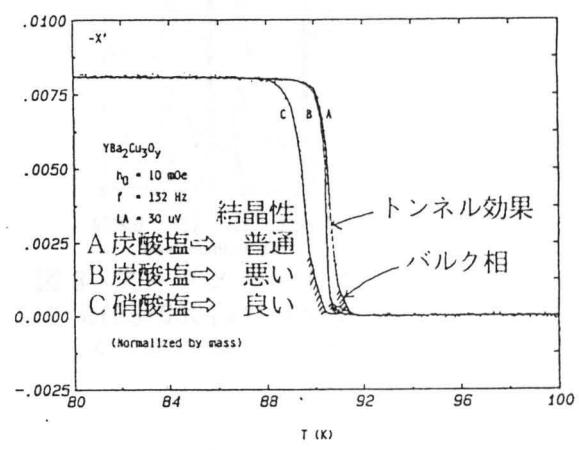
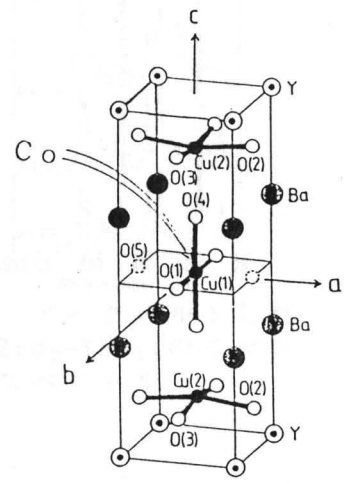
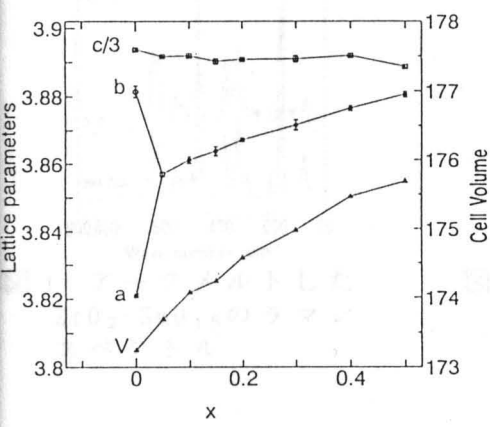


図1 Lattice parameters / $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{7-d}$

図2 $Y123$ の構造

図3 複素インピーダンス

ラマン散乱によるジルコニアおよびハフニア固溶体の立方／正方相境界の決定

○大竹勝也(院)、八島正知、嵐治夫*、垣花真人、吉村昌弘
 東京工大 工業材料研究所 *東北大学 科学計測研究所

Determination of Cubic/Tetragonal Phase Boundary in Zirconia and Hafnia Solid Solutions. ○Katsuya Ohtake, Masatomo Yashima, Haruo Arashi*, Masato Kakihana and Masahiro Yoshimura (Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech. *Res. Inst. Sci. Meas., Tohoku Univ.)

ZrO₂-RO_{1.5}およびHfO₂-RO_{1.5}系(R=希土類)は、ZrO₂-Y₂O₃と同様な相関係、相変態挙動を示すので、高強度、高靱性セラミックスとして期待できる。融体を急冷することによりドーパント濃度が均一な試料を作製でき、生成相はXRDにより研究された¹⁾。本研究ではアークメルトした均一なZrO₂-SmO_{1.5}、ZrO₂-Y₂O₃、ZrO₂-Yb₂O₃、HfO₂-Yb₂O₃、HfO₂-Gd₂O₃の生成相をマイクロな構造に敏感なラマン散乱によって調べた。ラマンスペクトルから文献³⁾との比較により相の同定を行った。

図1よりSmO_{1.5}が2 mol%以下の試料では、単斜相のラマンスペクトルが得られた。また、2 mol%の試料では、▼で示したように正方相のピークも見られ、単斜+正方相となりXRDとの結果¹⁾と一致した。4~24 mol%の試料では、▲で示したピークに着目するとラマンスペクトルがSmO_{1.5}濃度と共に連続的に弱くなり20 mol%で消滅している。文献³⁾より▲を含むパターンは正方相、含まないパターンは立方相であるので、4~18 mol%の試料は正方相、20~24 mol%の試料は立方相であると同定された。したがって、本研究より立方／正方相境界は18~20 mol%であると決定できた。また、XRDから決定された軸率c/a≠1とc/a=1の境界(12~14 mol%)よりも高濃度側にシフトしている。よって14~18 mol%の試料はc/a=1の正方相、▲は酸素変位によるピークであると解釈される。

さらに、ZrO₂-Y₂O₃、ZrO₂-Yb₂O₃(図2)、HfO₂-Yb₂O₃、HfO₂-Gd₂O₃(図3)の各系についても、同様な結果が得られた。

参考文献: 1) M. YOSHIMURA, M. YASHIMA, T. NOMA and S. SŌMIYA, J. Mater. Sci. 25, 2011, (1990)

2) 著者ら、基礎討要旨集 (1992, 1A-13)

3) A. Feinberg & C. H. Perry, J. Phys. Chem. Solids. 42, 513, (1981)

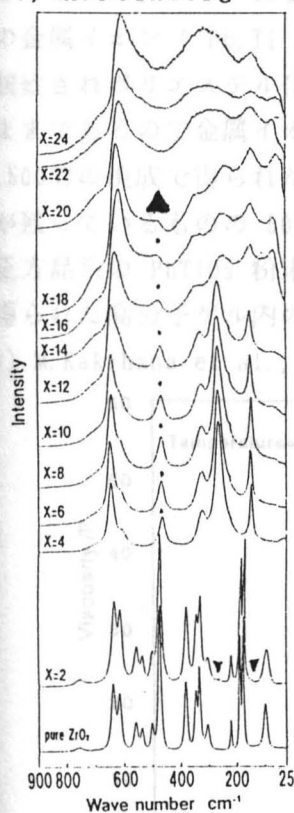


図1 アークメルトしたZrO₂-SmO_{1.5}のラマンスペクトル

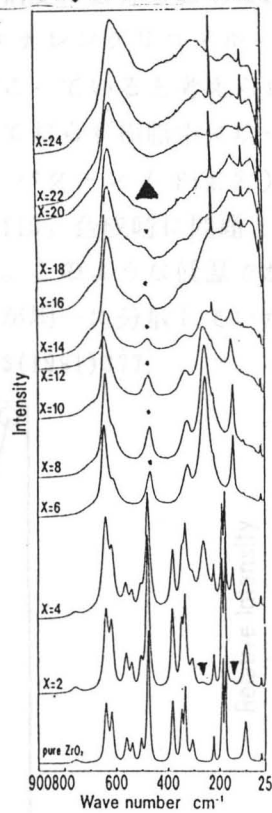


図2 アークメルトしたZrO₂-YbO_{1.5}のラマンスペクトル

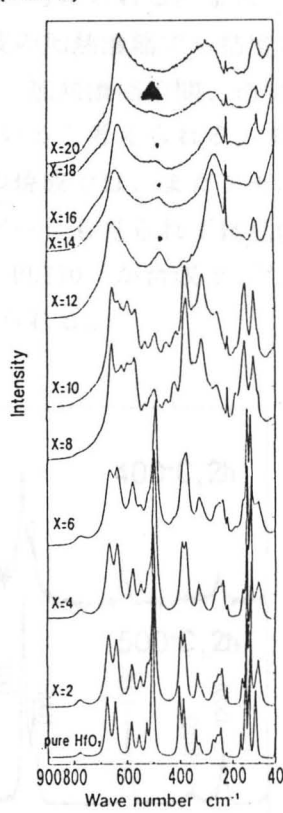


図3 アークメルトしたHfO₂-GdO_{1.5}のラマンスペクトル

錯体重合法による PbTiO₃ 粉末の低温合成

(東工大・工材研、明治大・工¹⁾) ○内山長武¹⁾・垣花眞人・八島正知・鈴木康雄¹⁾・吉村昌弘

Low Temperature Synthesis of PbTiO₃ Powders by Polymerized Complex Method.

○Osamu Uchiyama¹⁾, Masato Kakihana, Masatomo Yashima, Yasuo Suzuki¹⁾, Masahiro Yoshimura

(Res. Lab. Eng. Materials, Tokyo Inst. Tech.; Dep. Eng. Chem. Meiji Univ. ¹⁾)

1. 緒言： 錯体重合法は、金属-オキシポリカルボン酸錯体をグリコール溶媒中に分散させた系を加熱濃縮することにより、複数の種類の金属イオンが、ランダムに分散配位した錯体重合体（エステル化反応による）を形成させ、これを熱処理することによって高純度、高均一性のセラミックを製作させるものである。本法では通常の湿式法やゾル・ゲル法での溶媒除去過程における溶液構成成分の不均一析出の問題点を軽減できる点に大きな特徴がある¹⁾。今回はこの方法を用いて PbTiO₃ の合成を試みたので報告する。

2. 実験方法： まず、チタニウムテトライソプロポキシド (Ti(C₃H₇O)₄) をエチレングリコールクエン酸溶液に溶解させ、次に酢酸鉛 (Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O) を溶解させる。この溶液を加熱濃縮し、ポリエステル化を進行させて、無色透明のゲルを得た。これをさらに 350°C で加熱分解させて得られた黒色の前駆体粉末をめのう乳鉢中で粉碎した後、400°C あるいは 500°C で 2h 焼成することにより淡黄色の粉末を得た。この淡黄色の粉末を XRD により観察した。また、錯体重合法の特徴であるエチレングリコールとクエン酸を重合させた高分子樹脂の粘度についてもベーストメーターを用いて測定をおこなった。

3. 結果： Fig.1 には、エチレングリコールクエン酸高分子樹脂の粘度測定の結果を示した。このように、ポリエステル化反応は粘度の上昇とともに進行していると考えられる。また、本実験での金属イオン (Pb, Ti) の入ったエチレングリコールクエン酸溶液の加熱濃縮でも粘度の上昇が観察されポリエステル化が同様に起こっていると考えられる。加えて、加熱濃縮の間、透明な溶液のままであるので金属イオンは析出しておらず樹脂中に均一に分散していると考えられる。また 400°C、500°C の焼成で得られた粉末の XRD パターン (Fig.2) より 400°C の焼成では、まだアモルファスが残っているものの 500°C では PbTiO₃ 合成時に問題となる PbO のピークも見られず結晶性の良い正方晶系の PbTiO₃ 粉末が得られた。このような低温でかつ短時間で PbTiO₃ が合成できたことも、得られた高分子ゲル内の金属イオンが均一に分散していたためと考えられる。

1) M. Kakihana et al., Physica C173(1991)377.

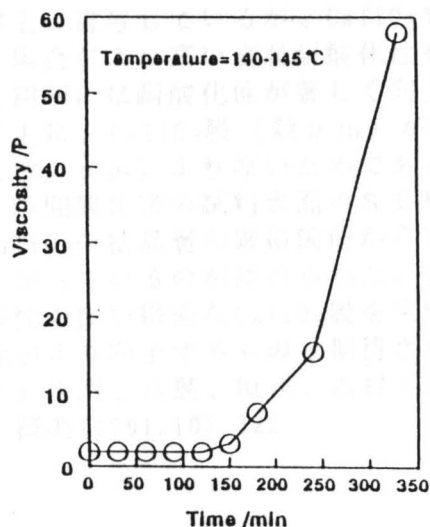


Fig.1. Viscosity of a 1:2 molar ratio of citric acid:ethylene glycol solution as a function of time at 140-145°C.

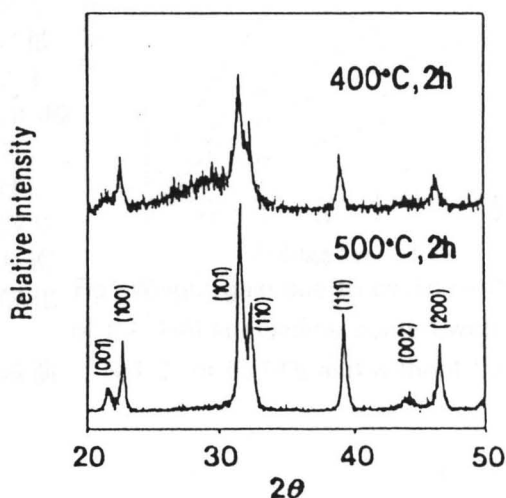


Fig.2 X-ray diffraction pattern of PbTiO₃.

水熱電気化学法によるTiAl上へのCaTiO₃保護膜

(東工大・工材研) ○漆原亘 八島正知 垣花真人 吉村昌弘

Protective CaTiO₃ Coating on TiAl by Hydrothermal Electrochemical Method,
 ○Wataru URUSHIHARA, Masatomo YASHIMA, Masato KAKIHANA, Masahiro YOSHIMURA,
 (Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology)

(目的) 構造用軽量耐熱材料として期待されているTiAlは、高温における耐酸化性を改善するために、様々な表面処理が試みられている。我々は、水熱処理及び水熱電気化学処理によりTiAl上に複合チタン酸化物膜が作製可能であることを報告してきている¹⁾。今回は、TiAlの高温耐酸化性の改善を目的としてTiAl上にCaTiO₃膜を作製したので報告する。

(実験方法) 試料は化学量論組成のTi-37wt%AlのTiAlであり、10×10×1mmの板状試料に切り出し、エメリー研磨紙により#1000の表面仕上げとした。水熱処理及び水熱電気化学処理は、0.25~1.0NのNaOHと過剰のCa(OH)₂との混合水溶液を用い、オートクレーブ装置中にて、温度200℃、圧力約2.0MPaで上記試料を1~2時間処理した。また水熱電気化学処理では、TiAlを陽極、Ptを陰極にして電流密度15~25mA/cm²の電流を流した。また、処理前後の重量測定、処理後の試料表面のXRD分析、SEM観察を行った。作製した膜のTiAlの高温耐酸化性への効果を調べるために、900℃、大気中にて繰り返し酸化実験を行い、酸化増量を測定した。また、酸化後の試料表面のXRD分析、SEM観察を行った。

(結果) TiAlを上記の混合水溶液中で、200℃で2時間の水熱処理を行うと、CaTiO₃を含む膜の生成が認められた。しかし、重量変化からみると生成したCaTiO₃は微量であり、薄膜XRDでも弱いピークしか得られなかった。一方、TiAlを上記の混合水溶液中で20mA/cm²の電流を流して200℃で1時間の水熱電気化学処理を行うと、明らかにCaTiO₃皮膜の生成が認められた。この処理法では、NaOHの全試験濃度(0.25~1.0N)においてCaTiO₃皮膜が生成したが、0.5~0.75Nの濃度の場合に、緻密で良質の多結晶膜が生成する事がSEM観察より分かった。また破断面のSEM観察によれば、膜厚は数μmであった。またTiO₂、Al₂O₃はXRD分析によっては検出されなかった。

CaTiO₃をコーティングしたTiAlの繰り返し酸化実験による酸化増量を、以前に報告したBaTiO₃、SrTiO₃をそれぞれコーティングしたTiAl、コーティングしていないTiAlの結果と共にFig. 1に示す。何れの膜のコーティングもTiAlの高温耐酸化性の向上に寄与しているが、CaTiO₃をコーティングした場合がより高い高温耐酸化性を示した。特に酸化初期には耐酸化性が著しく向上している。これは主に、CaTiO₃膜(数μm)がBaTiO₃やSrTiO₃膜(数百nm)より厚いためであると考えられる。3時間酸化後の試料表面のSEM観察によれば、CaTiO₃の結晶層の破損箇所からTiO₂の結晶が盛り上がっているのが認められた。したがってより密着性の良い緻密なCaTiO₃膜を生成させれば耐酸化性がより向上するものと期待される。

1) 水沼、八島、垣花、吉村：日本金属学会講演概要(1991.10). 322

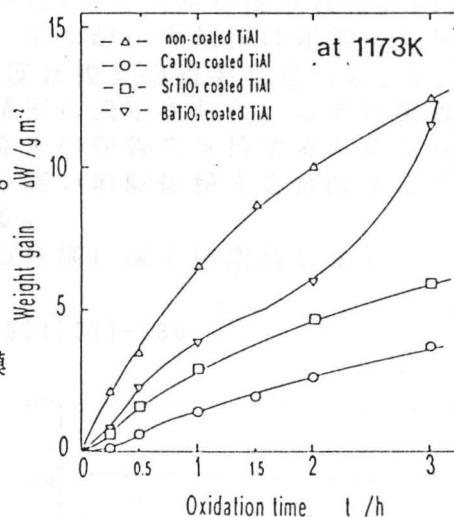


Fig.1 Weight gain due to cyclic oxidation of the TiAl specimens coated with CaTiO₃, SrTiO₃ or BaTiO₃ and without the coating.

高純度 R - 1 2 4 超伝導体 (R=Y, Er, Ho and Dy) の合成と物性

(東工大・工材研) ○西尾繁、垣花真人、八島正知、吉村昌弘
 (防衛大・数物教室) 間崎啓匡、安岡宏

Synthesis and Property of High Purity R-124 Superconductors.

○Shigeru NISHIO, Masato KAKIHANA, Masatomo YASHIMA, Masahiro YOSHIMURA,
 (Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Tech.)

Hiromasa MAZAKI, Hiroshi YASUOKA
 (Dept. Math. Phys., Natl. Def. Acad.)

80Kクラスの超伝導体 $YBa_2Cu_4O_x$ ($x \approx 8$: 以下Y-124と略) は酸素欠損が少なく、また変調構造を持たないという点で、結晶学的には理想に近い構造と言える。更に、 T_c が殆ど変化しないことや、化学的安定性から、良質な試料が得られれば、物性が酸素量等に敏感なY-123 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) よりも、超伝導に関する深い知見が得られる可能性がある。例えば、ここでYサイトを他の希土類元素で置き換えることが出来れば、イオン半径の物性、及び構造に及ぼす影響を系統的に観察することが出来ると期待される。

しかしその合成は大変に困難で、特にR=Y以外の希土類元素では、常圧下ではもとより、高圧酸素を用いて (O_2 -HIP Technique) もその品質は満足できるレベルには達しておらず、不純物を大量に含む試料で議論が行われている場合も多い。

今回我々は錯体重合法と O_2 -HIPを併用し、非常に純度の高いR-124サンプルを合成することに成功した。錯体重合法とは、金属-クエン酸錯体とエチレングリコールからなるポリマーを熱分解させることにより前駆体粉末を作製する方法で、成分元素が多岐にわたる複雑な超伝導体の合成に大きな威力を発揮することが既に報告されている¹⁾。

この粉末を焼成することによって高品位なR-124サンプルが得られた。Fig. 1, 2からも分かるように不純物は殆ど検出されず、また超伝導転移は非常にシャープで他の超伝導相を含んでいない。そのonset温度は複素帯磁率測定から、Y、Er、Ho、Dyの順に81.3K、80.9K、80.7K、77.2Kと精密に決定された。この結果は、 T_c がイオン半径の増大に従って下降するという従来の報告を支持するものとなった。このことはまた、錯体重合法が均一で反応性の高い前駆体粉末を合成する方法として、非常に有効であることを示すものである。

謝辞： O_2 -HIP処理を行って戴いた神戸製鋼所の皆様に深く感謝致します。

1) 例えばM. Kakihana et al., Physica C173(1991)377-380.

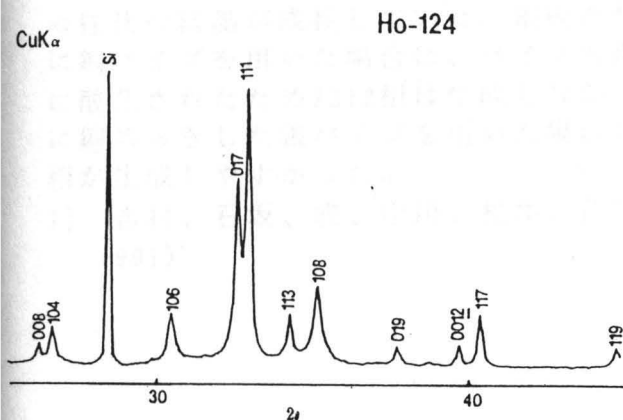


Fig.1 X-ray diffraction pattern of Ho-124

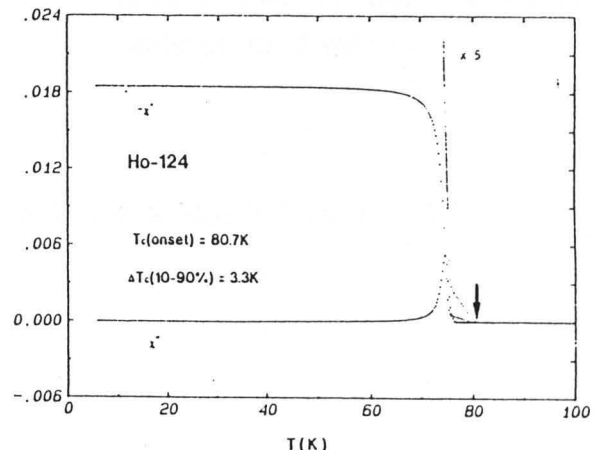


Fig.2 Real and imaginary components of χ vs. temperature

Ag基板上のCuO膜と超急冷Bi-Sr-Ca-O膜との In situ 反応による超伝導厚膜の作製

(東工大・工材研) ○野添研治・八島正知・垣花真人・吉村昌弘

Preparation of Superconducting Thick Film by In situ Reaction between CuO on Silver plate and Rapidly Quenched Bi-Sr-Ca-O Film.

○K. Nozoe, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura (Res. Lab. Eng. Mater, TIT)

【緒言】最近我々の研究室では、超急冷膜と銅基板との反応を利用してBi系超伝導厚膜を合成するプロセスについて検討している¹⁾。銅を基板として用いた場合には、加熱処理中に基板である銅の酸化によって酸化銅が生成するために反応に必要な酸化銅の量を最適化することができない。そこで本研究では、銀板上に所定量の銅をめっきして、これを基板として超急冷膜との反応によって超伝導厚膜を作製した。また、めっきする銅の量を変化させることによって、超急冷膜の量と酸化銅の量の最適比を求めた。

【実験方法】原料粉末 (Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3) をBi-Sr-Caの組成が2-1-1になるように混合し棒状に成形する。これをXeランプを光源とするアークイメージ炉中で急速に加熱しその先端を融解させ、自重で落下した融液を双ローラーによって超急冷しBi-Sr-Ca-O膜を作製する。銀板を硫酸銅水溶液中に入れ、直流電流を流してその上に銅をめっきした。これを800°Cで熱処理して基板上の銅を酸化後、その上に超急冷膜を乗せ、空气中で所定の温度勾配を持つ炉中に入れて所定速度(0.1-0.2cm/min)で移動させながら反応させる。得られた厚膜試料についてXRDで結晶相や配向度を調べた。

【実験結果】各試料のXRDをFig.1に示す。これより、(001)面が配向した結晶性の良い2212相の厚膜が得られたことがわかる。しかし、2201相やCuOも不純物として生成していた。熱処理温度が上昇するにつれてCuOの量は増加していた。また、超急冷膜の量がCuOの量よりやや少ない時に2212相の合成が可能であることが分かった。しかし、この結果だけでは2212相の単相を得るのに最適な超急冷膜の量とCuOの量の比を求めることは難しい。SEM観察によれば表面には長さ約100 μm の柱状の結晶が成長していた。銀板の代わりに銅パイプを用いた場合は、パイプ内部が過剰に酸化されたため2212相は生成しなかった。中に銅めっきした銀パイプを用いた場合には2201相が生成しやすかった。

1) 吉村、石坂、成、中川、松本、伊熊、日本セラミックス協会年会講演予稿集、198 (1991)

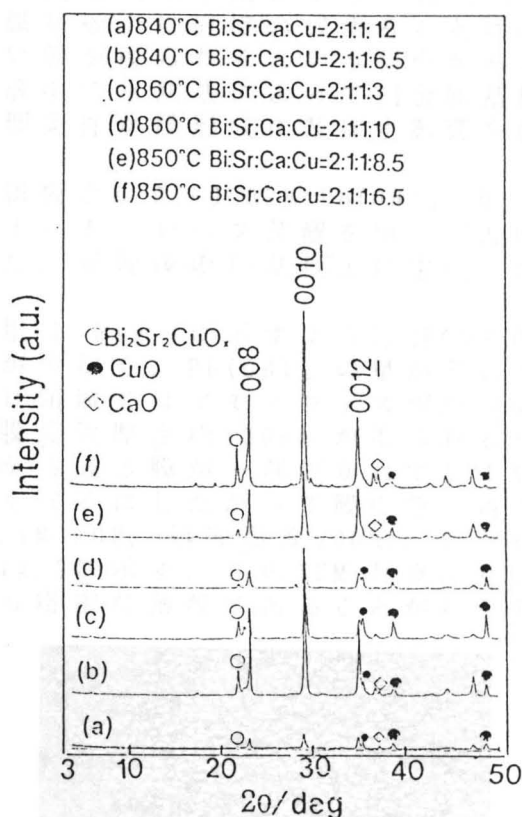


Fig.1 XRD patterns of $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_x$ rapidly quenched film heated in air on Ag plate covered with CuO

PbTiO₃ 薄膜の水熱合成

○趙祐爽・八島正知・垣花真人・熊谷正夫*・吉村昌弘
(東工大・工材研, 神奈川高度技術支援財団*)

Hydrothermal Synthesis of PbTiO₃ Thin Film / ○Woo-Seok Cho, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, Masao Kumagai* (KTF*) and Masahiro Yoshimura (T.I.T.) / Films of Pb-Ti double oxides have been prepared on Ti substrate by hydrothermal method. Films of PbTiO₃ were synthesized from KOH solution added Pb(OH)₂ between 0.01-0.07M Pb(OH)₂ and 0.1-2M KOH. The PbTiO₃ grains grew from 0.3 to 5 μm in a cubic form when the concentration of KOH was increased from 1M to 4M at 0.07M Pb(OH)₂. Also, a thick layer consisted of larger PbTiO₃ grains has a tendency of peel out of the substrate.

[緒言] 最近我々の研究室では水熱または水熱電気化学法によってBaTiO₃, LiNbO₃, BaNbO₃などの複合酸化物の膜を金属基板上に直接合成することに成功している。この方法は低温で結晶性のよい膜が得られるという利点がある。そこで、今回はPb(OH)₂を添加したKOH水溶液中で水熱法によってTi金属基板上にPbTiO₃複合酸化物膜の合成を試み、処理条件が膜形成に及ぼす影響を報告する。

[実験方法] 試料は10×50×0.2mmのTi金属板と0.01-0.07M Pb(OH)₂と0.1-4M KOHとの混合溶液を用いた。水熱処理はオートクレーブ装置を用いて温度200℃, 圧力2.0MPaで上記試料を1h処理した。処理後のTi基板上に生成した膜はXRD及びSEMにより観察した。

[結果] Pb(OH)₂とKOHの濃度に対する生成相はFig.1に示すようにABCDの四つの領域に分けることができた。KOHの量が少なく, Pb(OH)₂の量が多いAの領域ではPbOが生成し, Pb(OH)₂の少ないD領域ではアモルファス相が生成した。Bの領域では付着性の良いPbTiO₃薄膜最大厚さ約100nmが得られるが, Cの領域においては大きく成長した結晶粒から成る膜が一部剥がれてしまい, PbTiO₃の結晶粒が得られた。また, 膜が厚くなるにしたがって膜の色が青色から茶色へと変化した。0.01M Pb(OH)₂, 0.1M KOH, 処理温度200℃, 処理時間1hの条件下で合成した薄膜のSEM写真をFig.2に示す。このSEM写真よりこの膜は粒径およそ0.1 μm以下の粒子からなる緻密な薄膜であることがわかる。

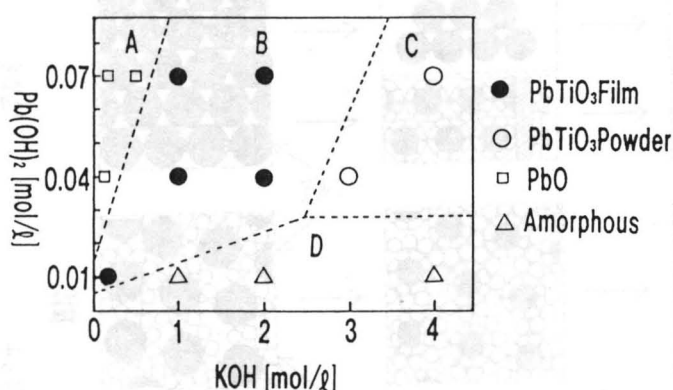


Fig. 1 Formation Diagram of PbTiO₃ Films as a Function of the Concentrations of Pb(OH)₂ and KOH. (200°C, 2MPa)

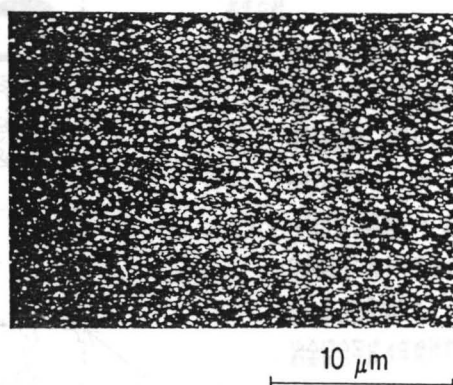


Fig. 2 SEM photograph of PbTiO₃ film (prepared at 200°C, Pb(OH)₂ concentration; 0.01M, KOH concentration; 0.1M, treating time; 1hour)

Al-Al₂O₃成形体の直接ガス反応による 多孔質セラミックの製造

(日工大) °本吉道喜、市川義崇、柳沢 章 (新東工業) 今村正人、中島紀一
(東大生研) 中川威雄

Production of Porous Ceramic by Reacton Sintering of Al-Al₂O₃ in Gas Atmospher

°Michiyoichi Motoyoshi, Yoshitaka Ichikawa, Akira Yanagisawa(N.I.T.),

Masato Imamura, Kiichi Nakajima(Sintokogio LTD),

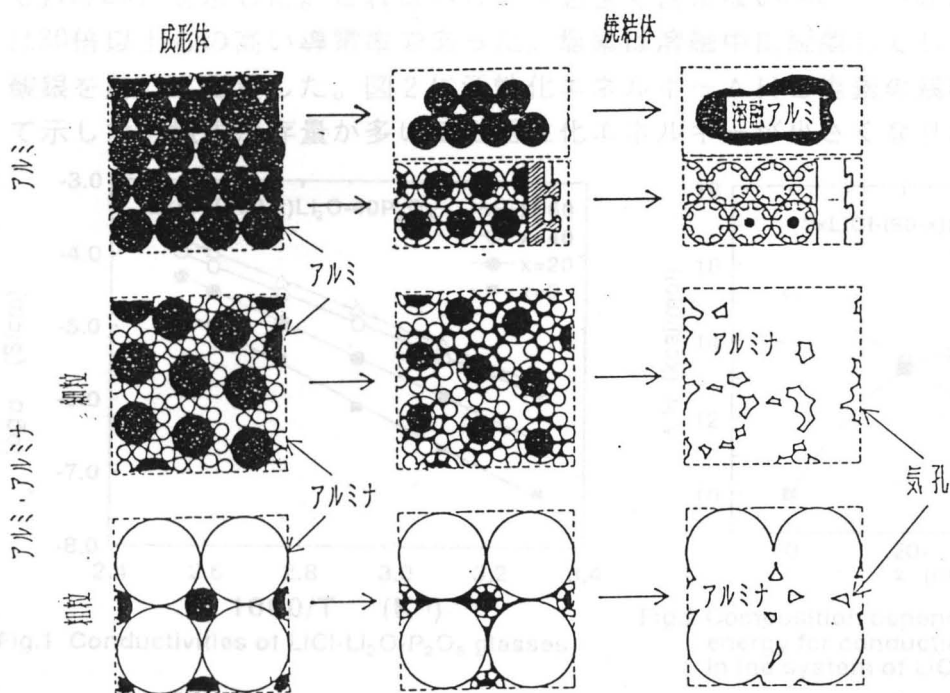
Takeo Nakagawa(I.I.S., Univ.of Tokyo)

緒言：スラリーキャストした多孔質金属（アルミ）・セラミック（アルミナ）混合粉末成形体をガス雰囲気内で焼結することにより、雰囲気ガスと金属との反応焼結（セラミック化）過程での膨張とその後の焼結収縮がバランスして寸法変化が小さい多孔質焼結体が製造できる^{1)~3)}。この方法についての今年度の実験結果のまとめを報告する。

実験方法：平均粒径20 μ mのアルミ粉、アルミナ粉（粒径2水準：4および44 μ m）を用い、消失性バインダとしてエチルシリケートを添加してスラリーとし、振動混練・真空脱泡した後、アルミ型に注型して ϕ 10 \times 20mmの試験片とした。自然乾燥によりアルコールを除去した後、大気あるいは窒素雰囲気下で6時間焼結を行った。さらに、X線回折ならびに機械的性質を測定し、焼結挙動を検討した。

結果・考察：ここでは成形法として無加圧成形法の一つである振動スラリーキャストリングを用いた。これは成形抵抗の大きい耐久性金型を必要とせず粉体を型内に流入でき、しかも溶媒として自硬性無機バインダ（シリケートゾル）を用いるため比較的均一な成形体を簡便に得られるからである。成形に必要なバインダ量は成形材料の粒度分布に依存して変化する。

成形体の示差熱重量分析によれば、酸化の場合に約1123Kより重量増加が認められたので、1123及び1573Kで焼結した。焼結体の圧縮強度は、アルミ量の増加にともない、強度が増加し、酸化反応による膨張が大きい分、寸法収縮が小さくなる事が確認された。寸法変化はアルミナ粒径が大きい系列で小さい傾向を示した。窒化の場合も同様な傾向を示すが、寸法変化はアルミ量には大きくは依存しない。金属アルミ粉末を反応焼結することによって、高アルミ量の場合に若干アルミが残留する場合はあるものの、アルミの直接ガス反応（酸化・窒化）により寸法変化の小さい多孔質アルミナ複合体が低温で作製可能であることを確認した。



参考文献

- 1) 今村正人、柳沢章、野口裕之、中川威雄：
鉄粉とムライト粉の酸化焼結挙動、粉体及
び粉末冶金、37(1990)4、521
~525
- 2) 今村正人、中島紀一、本吉道喜、柳沢章、
中川威雄：Al-Al₂O₃成形体の直接酸
化による多孔質アルミナの焼結、粉体粉末
冶金協会平成4年度秋期大会講演概要集、
102
- 3) 今村正人、中島紀一、市川義崇、柳沢章、
中川威雄：Al-Al₂O₃成形体の直接窒
化による多孔質窒化アルミ複合体の焼結、
粉体粉末冶金協会平成4年度秋期大会講演
概要集、104

図 ガス雰囲気下での反応焼結の模式図

リチウム高イオン伝導性ガラス (LiCl-Li₂O-P₂O₅) の導電率の改善

(東理大・基礎工) ○堀内雅城、清 忠師、土谷敏雄

Improve on ionic conductivity of lithium phosphate glass
(LiCl-Li₂O-P₂O₅)

○Masaki Horiuchi, Tadanori Sei, Toshio Tuchiya

(Faculty of Industrial Science and Technology, Science univ. of Tokyo)

緒 言: 現在、Ag⁺、Cu⁺ や酸素、アルカリイオンを担体とする固体電解質は全固体型燃料電池、ガスセンサー、ECD (Electro Chromic Display) などに応用が期待されている。中でもリチウムは電池を構成したときに、軽量の元素であるため単位質量当たりのエネルギー密度が高く、更に約3Vもの高い起電力を発生できるという利点があり、リチウム含有固体電解質の導電率の向上が望まれている。

一方、ガラスは同じ組成の結晶と比べて格子が乱れ疎な構造となるため荷電担体の動き易さが増し、導電率が1桁から2桁増すことが知られている。そこで本研究ではイオン半径の大きいハロゲン(Cl)を導入することにより、ガラス構造をさらに疎とすることで導電率の向上を試みた。またLi⁺の移動の妨げになると考えられるP₂O₅中の非架橋酸素を減少させるため、Al₂O₃、TiO₂、を導入し、そのときのガラス中の結合状態、および導電率との関係について検討した。

実験方法: 原料 (LiCl, Li₂CO₃, P₂O₅, Al₂O₃, TiO₂) を所定量秤量、混合したあと、窒素雰囲気下の管状炉中で熔融し、その融液を急冷して試料を得た。電気伝導度測定は表面および側面の漏れ電流を防ぐために金を三電極配置に蒸着し、また吸着水の影響を防ぐためにセル内を減圧して、インピーダンスアナライザーで行った。

実験結果: LiCl-Li₂O-P₂O₅系はP₂O₅が40mol%以上でガラス化した。図1にLiCl-Li₂O-P₂O₅系のアレニウスプロットを示す。LiClの導入量の増加に従い導電率が高くなり、バッチ組成で120LiCl-40P₂O₅のときに最高の導電率(log σ=-3.82(120℃), log σ=-5.78(30℃):S/cm)を示した。これはハロゲンを全く含まない60Li₂O-40P₂O₅にくらべて、30℃では30倍以上もの高い導電率であった。塩素は熔融中に脱離してしまうのでその残存量を硝酸銀を用いて定量した。図2に活性化エネルギーΔHと塩素の残存量をバッチ組成に対して示した。塩素残存量が多いほど活性化エネルギーが小さくなり導電率が向上した。

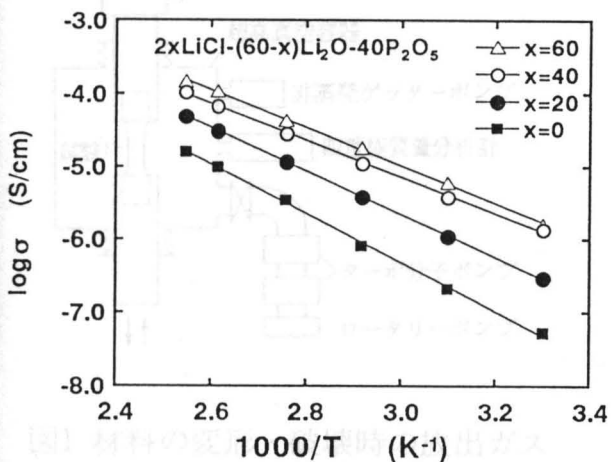


Fig.1 Conductivities of LiCl-Li₂O-P₂O₅ glasses

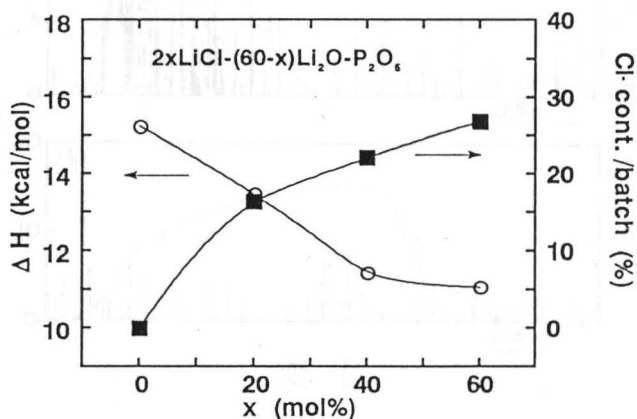


Fig.2 Composition dependence of activation energy for conduction and Cl- concentration in the system of LiCl-Li₂O-P₂O₅

アルミニウム合金の脆化と水素

(東京大学工学部) ○岡田 浩(博士課程), 菅野幹宏

Embrittlement of Aluminum Alloys Affected by Impurity Hydrogen

○Hiroshi Okada (Doctor's Course, Graduate School, The University of Tokyo),

Motohiro Kanno (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

【目的】 アルミニウム合金では、材料の製造段階、特に溶解時に大気中の水蒸気と溶湯が反応することによって侵入する水素が、材料の延性・靱性を低下させていると考えられる現象がある。その一つとしてMgを約5mass%以上含むAl-Mg合金が200~400℃の高温域で脆化する現象(高温脆化)が挙げられる。著者らは、材料中の水素の挙動を調べる唯一の方法と考えられたトリチウムオートラジオグラフィを用いて若干の検討を行ってきたが、放射性のトリチウムでは使用範囲に限られるため、脆化と直接結び付く結果は十分に得られていない状況下にあった。そこで本研究では、脆化現象に不純物水素が関与していることの証明を目的とした新装置の開発を行い、Al-Mg合金の高温脆化と水素との関係を明らかにすることとした。

【実験方法】 原子あるいは分子状態で存在していると考えられる水素は、材料の変形・破壊時に水素分子として放出されることが期待される。そこで図1に示されるような装置を製作した。引張・圧縮・疲労変形時に超高真空チャンバー内(1.3×10^{-7} Pa)に放出されるガスを四重極質量分析計にて検出しようとするものである。

検出しようとする水素が溶解雰囲気から混入したものであることが明瞭となるようにするため、重水素(D: 2 H)をトレーサーとして使用した。すなわち、純度99.9%の重水を用いて [Ar (79.2kPa) + O₂ (19.8kPa) + D₂O (2.3kPa)] の雰囲気中でAl-5.3%Mg2元合金およびこれに0.05%のYを添加した合金を溶製し、均質化处理、冷間加工、試験片加工(平行部φ10×10mm)の後、焼鈍処理を施した(平均結晶粒度0.3mm)。その後、脆化条件(300℃, 初期歪速度 8.3×10^{-4} s⁻¹)で予備変形を与えてから上記装置内で引張試験を行い、試料より放出されるガスの分析を行った。

【結果】 2元および3元合金の水素分析結果(HD)を荷重-変位曲線とともにそれぞれ図2(a, b)に示した。2元合金では、試料からHDが放出したことを示すイオン電流変化が得られたが、3元合金ではHDは放出されなかった。他のガス元素を同時に分析した結果、高温脆化をもたらすガス元素は水素であることが明らかとなった。従来、水素脆化の直接証拠を得ることは不可能と考えられていたようであるが、このように材料の破断時に放出される水素が検出できることを示したことは、今後の材料研究の発展を考える上で極めて重要であると考えられる。

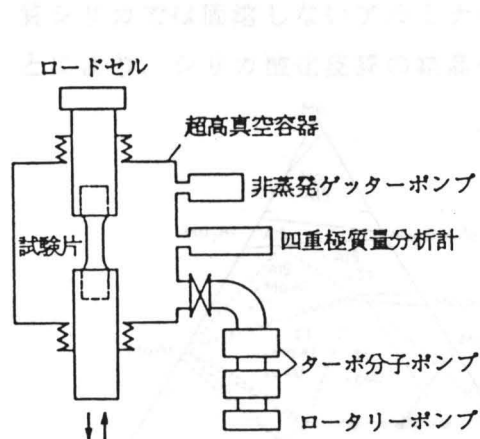


図1 材料の変形・破壊時の放出ガス分析装置の模式図(質量分析計付き超高真空材料試験装置)。

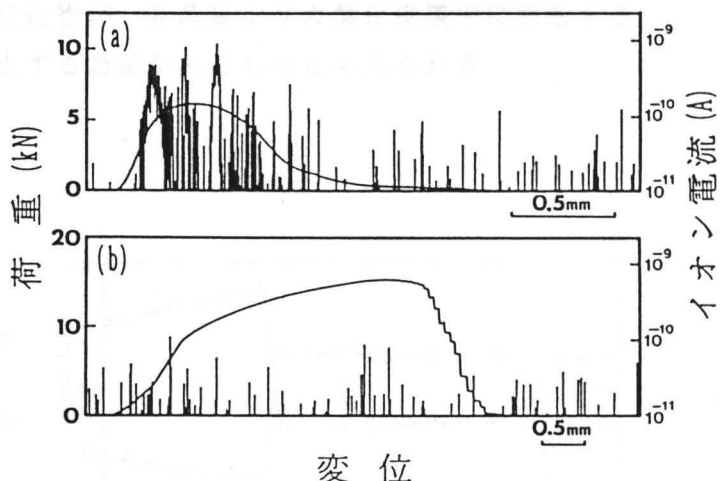


図2 Al-Mg(-Y)合金の荷重-変位曲線とHD分析結果。(a)Al-Mg, (b)Al-Mg-Y。

Mo-Si系金属間化合物 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の高温酸化

東京工業大学 大学院 ○柳原 勝幸, 丸山 俊夫, 永田 和宏

High-temperature oxidation of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$

(T. I. T) K. Yanagihara T. Maruyama K. Nagata

1. 緒言

現在, 超高温用耐熱材料として MoSi_2 が使用されている. しかし, MoSi_2 の高温酸化時に生じるシリカ皮膜は, β -クリストバライトに結晶化し, 冷却時の $\beta \rightarrow \alpha$ 相転移に伴う体積変化の為, シリカ酸化皮膜の剥離を起こす欠点を有している. 本研究では, Mo基金属間化合物の表面にシリカーアルミナ系化合物であるムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の保護性酸化皮膜を形成し, 優れた高温耐酸化性を有すると考えられる $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ を合成し, その酸化挙動を検討した.

2. 実験方法

アーク溶解法により, $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ を作製し ($x=0.00, 0.14, 0.28, 0.37$; 図1), 1350Kで72ks真空中にてアニールした後, 大気中1823Kから2048Kに於ける酸化実験を行った. 酸化挙動は重量変化及び, 酸化皮膜の厚さの変化より調べた. 酸化皮膜の同定はX線回折により, 組織観察はSEM, 定量分析はEPMAにより行った.

3. 結果及び考察

MoSi_2 ($x=0.00$) のシリカ酸化皮膜は結晶化し, 剥離も激しいのに対し, $\text{Mo}(\text{Si, Al})_2$ の酸化皮膜は, シリカーアルミナ系の共晶温度以下では, アルミナ酸化皮膜であり, 共晶温度以上では, アルミナを含有する非晶質シリカを基とする酸化皮膜であり(図2), いずれの酸化皮膜を生じた場合も, クラックを生じず合金との密着性も非常に高い. $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ の酸化皮膜の成長速度は, Al量の少ないものほど小さい. 共晶温度以上に於ける酸化速度の差は, 非晶質シリカのネットワーク中にアルミニウムが珪素と置換することにより, 酸化皮膜中の酸素の透過速度が増加する為と考えられる. また非晶質シリカでは固溶し, 結晶質シリカでは固溶しないアルミナなどの酸化物が, 非晶質シリカ酸化皮膜中に固溶することにより, シリカ酸化皮膜の結晶化を防止する効果があるものと考えられる.

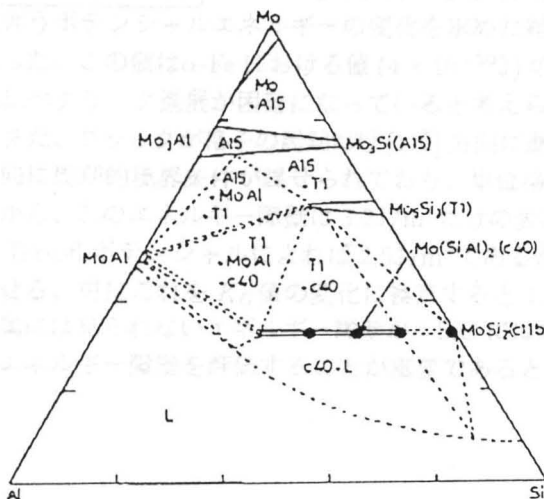


図1. 2023KにおけるMo-Si-Al
3元系状態図

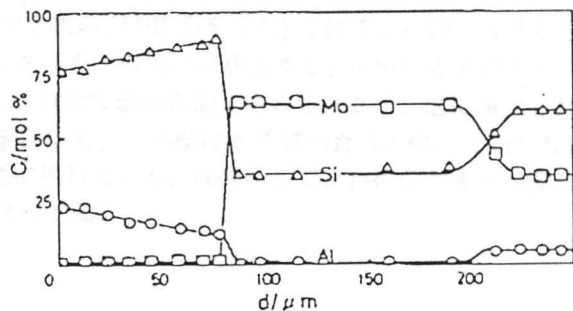


図2. 2048K, 36ks酸化後の $x=0.14$ の
試料の酸化皮膜の定量分析結果

β -SiC 中のクラック進展挙動のコンピューターシミュレーション

淨村明賢[†]、渡辺麻一[†]、山本良一[†] 東大生研[†]、日本クレイ(株)[‡]

緒 言 材料の破壊は、現象としての複雑さ故に、連続体力学に基礎を置く手法により取り扱われてきており、多くの研究がなされ、重要な成果が挙げられている。その一方で、破壊は微視的には、クラック先端付近での原子間結合の解離や組替えであるため、原子レベルでの破壊の機構を追求することは、マクロな扱いに対し相補的な役割を果たすと考えられる。原子レベルに迫る手法の中で、コンピューターシミュレーションは複雑な系を直接容易に扱えることから、破壊の研究に有効であると考えられる。このため我々は、構造材料セラミックスの1つである β -SiCを対象として、クラック進展のシミュレーションを行っている。

さて、現在までのシミュレーションにより、 β -SiCのクラックが進展も後退もせず安定に存在できる負荷の範囲(lattice trappingの範囲)は、温度0KでGriffithの臨界応力拡大係数(K_G)の0.8から3.4倍という結果が得られている。この値の範囲は金属中のクラックの値(0.8から1.2倍程度)に比べ非常に大きい。この原因を探るため、クラック進展におけるエネルギー障壁の計算を行っているので、現在までの結果を報告する。

計 算 手 法 クラックは(111)面内にあり、そのフロントの方位は $[1\bar{1}0]$ である。このクラックは脆性破壊が生じたならば、 $[11\bar{2}]$ 方向に進展することが想定されている。このクラックを原子レベルでモデル化するために、マクロな連続体中の非常に長いクラックの先端付近のみを原子領域として扱う方法を用いる。これにより、原子レベルでのクラックの挙動を、 K 値で表される負荷に対する応答として求めることができる。また、原子間の相互作用を記述するために Tersoff の多体原子間ポテンシャルを用いる。

活性化状態に至る経路の探索は極めて困難な作業である。加えて、破壊挙動の問題を明らかにするためには、クラックの理想的な進展のみならず、クラック自体の傾いた進展、クラック先端のキンク化、転位放出、双晶の発生など複雑な挙動を統一的に扱う必要がある。そこで複雑な挙動にも適用しやすい近似的な手法を用いる。手順は以下の通りである。まず、クラック先端位置が $[11\bar{2}]$ 方向に格子の周期だけずれた2つのモデルを考え、等しい K 値のもとでそれぞれ安定構造を求める。これらクラック進展の前と後に対応するそれぞれのモデル内での原子 i の位置を \vec{r}_i^* 及び \vec{r}_i^\dagger とする。これから両方の状態の「混合比」 w により、

$$\vec{r}_i = (1-w)\vec{r}_i^* + w\vec{r}_i^\dagger$$

のように原子構造の内挿を行う。次に、クラックの先端の極めて小さい領域の原子位置を固定し、残りの原子を緩和し、系のポテンシャルエネルギー $E(w)$ を求める。 w を0から1まで変化させ、 $E(w)$ をプロットすれば、クラック進展に伴う活性化エネルギーを求めることができる。

結 果 $K = K_G$ の負荷のもとで試験的に原子数324個からなるモデルを用い、クラック進展に伴うポテンシャルエネルギーの変化を求めた結果、クラック進展の活性化エネルギーは 5.2×10^{-19} Jであった。この値は α -Feにおける値(4×10^{-20} J)の約10倍であり、非常に大きい。このため β -SiCでは金属に比べクラック進展が困難になっていると考えられる。

また、クラックが格子の周期だけ $[11\bar{2}]$ 方向に進展した時に新たに生じる破面の面積は今回のモデル($[1\bar{1}0]$ 方向に周期的境界条件が課せられており、単位格子中2枚の $(1\bar{1}0)$ 面を含む)では 1.6×10^{-19} m²であることから、このエネルギー障壁は3.2J/m²だけの表面エネルギーの増加に相当する。 β -SiCの表面エネルギーは Tersoff ポテンシャルによれば2.5J/m²であるから、有効な表面表面エネルギーが2.3倍に増加したとみなせる。更にこれを K_G 値の変化に換算すると1.5倍になる。この値は上で述べた3.4倍には満たないが、金属には見られないエネルギー障壁が β -SiCには顕著に現れている。同様にして、負荷の大きさを変化させてエネルギー障壁を評価することが重要であると考えられる。

Mechanical Properties of Inorganic-Organic Hybrid Materials

K. Yagi, T. Yano, A. Yasumori, S. Shibata and M. Yamane (Tokyo Institute of Technology)

1. Introduction Optical glasses and transparent plastics such as PMMA are now widely used as optical components; lens, optical memory disk and so on. Glasses are brittle and plastics have poor thermal stability. Recently, by aiming at improving their insufficient properties, sol-gel techniques have been proposed to be a proper tool for incorporating organic components into inorganic matrix (1).

In this study, various composites are prepared by sol-gel method, and the effects of incorporation of organic groups into SiO₂ matrix on their mechanical and thermal properties are investigated.

2. Experimental Composite samples were prepared using tetramethoxy silane(TMOS) as a inorganic source and 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPS), bis-trimethoxysilylethylbenzene (TMEB)as organic sources. Structural formulae of these materials are shown in Fig. 1. Samples were obtained by hydrolysis and subsequent polycondensation using hydrochloric acid as catalyst. Gelation was carried out in an Teflon container at 60 °C. Samples for bending test are parallelepipedic bars of 3 x 4 x 36 mm. Stress-displacement relation of these composites were estimated by the 3-point bending test, and thermal stability was done by thermogravimetric analysis (TG).

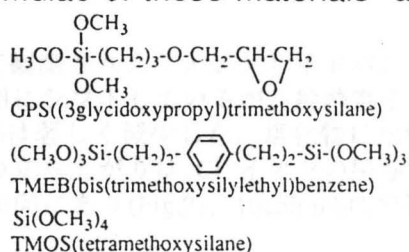


Fig.1 Structural formula of raw materials.

3. Results and Discussion The composites are highly transparent and open pores were not detected by BET method. In Fig. 2, stresses of the samples are shown against displacement by loading. The GPS composite and SiO₂ dry gel were fractured within the elastic limit. The TMEB composite sample was, however, broken after plastic flowing. The higher improvement in mechanical strength for TMEB composite than GPS composite is attributed to the different bond form and structural difference: one side connection to Si in GPS, and both side connection to Si in TMEB. Moreover, TMEB involves the benzene group with strong bonding energy.

TG curves for the composites are shown in Fig. 3. For comparison, the data of PMMA are also plotted. The drastic decreases in weight for PMMA, GPS and TMEB composites started at temperatures of 300 °C, 350 °C and 550 °C, respectively. Both of the benzene group and the SiO₂ part contribute to the good thermal stability of the TMEB composite.

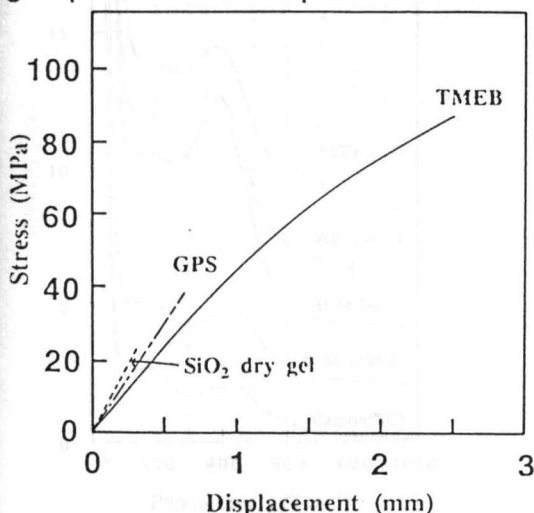


Fig.2 Stress-displacement relation of hybrid materials and SiO₂ dry gel.

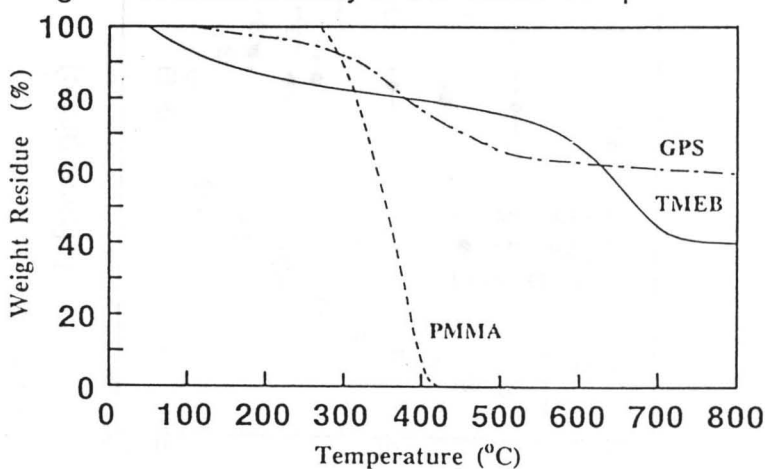


Fig.3 TG traces of hybrid materials and PMMA.

希土類元素を含有するフッ化物ガラスの光学的特性

(東大工・無機材研*)○曾我 公平・井上 博之・井上 悟*・牧島 亮男

Optical Properties of Rare-earth-doped Fluoride Glasses

(Univ. of Tokyo, NIRIM*)○Kohei Soga, Hiroyuki Inoue, Satoru Inoue* and Akio Makishima

はじめに 希土類元素をドープしたフッ化物ガラスは、アップコンバージョンや固体レーザーなどの蛍光体マトリックスとしての応用が考えられている。希土類イオンの発光特性は、輻射・非輻射の遷移確率によって決まるが、これらは希土類イオンのまわりの配位子場やフォノンによって変化するため、ガラス組成と希土類イオンの局所構造、発光特性との関係を明らかにすることが重要である。

本研究では、 ZrF_4 系フッ化物ガラスでZBLANと呼ばれる組成のガラスに3価の希土類イオンのモデルイオンとして Eu^{3+} を加え、種々の系統的な組成変化を与え、これが希土類イオンの発光特性に与える影響を検討した。

実験方法 3N以上の高純度ハロゲン化物を原料として、全量10~20gをグローブボックス中乾燥窒素雰囲気下で金坩堝または黒鉛坩堝を用いて900~1000°Cで熔融してガラスを作製した。ガラス組成は、ZBLAN組成に2mol%の EuF_3 を加えた $51ZrF_4 \cdot 20BaF_2 \cdot 3.5LaF_3 \cdot 3AlF_3 \cdot 20NaF \cdot 0.5InF_3 \cdot 2EuF_3$ (mol%)(Base glass)を基礎組成として、アニオンとして(1) F^- イオンを Cl^- イオンに置換する、カチオンとして(2) ZrF_4 と AlF_3 の比を変化させる、(3) ZrF_4 と BaF_2 の比を変化させる、という組成変化を与えたガラスを作製し、その蛍光スペクトル、励起スペクトル、蛍光寿命を測定した。

結果と考察

F \rightarrow Clの置換効果 Fig.1に $^7F_0-^5D_0$ 励起スペクトルにおいて観測されたフォノンサイドバンドを示す。塩素の添加によってフォノンエネルギーはわずかに高エネルギー側にシフトしているが、純粋電子遷移に対するフォノンサイドバンドの比から求めた電子-フォノン結合強度(g)は著しく減少した。塩化物は比較的小さなフォノンエネルギーを有しており、 $200cm^{-1}$ 付近のサイドバンドの立ち上がりは、 Cl^- イオンの関与する振動によるものであると考えられる。 5D_0 の蛍光寿命は大きく減少する傾向にあり(Fig.2)、10anion%Clで遷移確率に換算して約75%遷移確率が增大している。

カチオンの組成変化の効果 Fig.1のフォノンサイドバンドにおいてAl/Zrが増加すると、 $380cm^{-1}$ のピークに加え、 $650cm^{-1}$ 付近に新たなショルダーが立ち上がっている。 $650cm^{-1}$ はAl-Fの伸縮振動エネルギーに相当すると言われており、 Eu^{3+} イオンにAl-Fが配位していると考えられる。 5D_0 の蛍光寿命をFig.2に示すが、 AlF_3 成分の増加に対して増大する傾向にあり、 Eu^{3+} イオンの配位子場の対称性は向上していると考えられる。Ba/Zrを変化させた場合のフォノンサイドバンドでは、Ba/Zrが大きいほどピークのフォノンエネルギーは小さくなり、サイドバンドはブロードになった。フォノンサイドバンドのピークは $370\sim 470cm^{-1}$ であり、赤外スペクトルで観測されている $470\sim 520cm^{-1}$ (Zr-F伸縮振動)と $50\sim 100cm^{-1}$ 程度の隔りがある。このエネルギーの隔りや、森ら¹⁾の報告に一致しており、振動に Eu^{3+} イオンが関与することにより振動構造に局所的な変化が起きていると考えられる。 5D_0 の蛍光寿命(Fig.2)はBa/Zrが増加するほど減少しており、 Eu^{3+} イオン周囲の配位子場の対称性は低下していると考えられる。

[参考文献]1) S.Todoroki et al.: J. Non-Cryst. Solids, 136(1991)213.

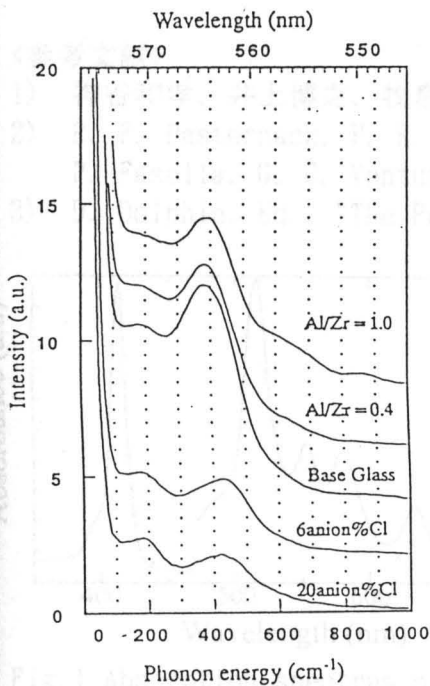


Fig.1 フォノンサイドバンドの AlF_3/ZrF_4 成分比及び塩素含有量依存性

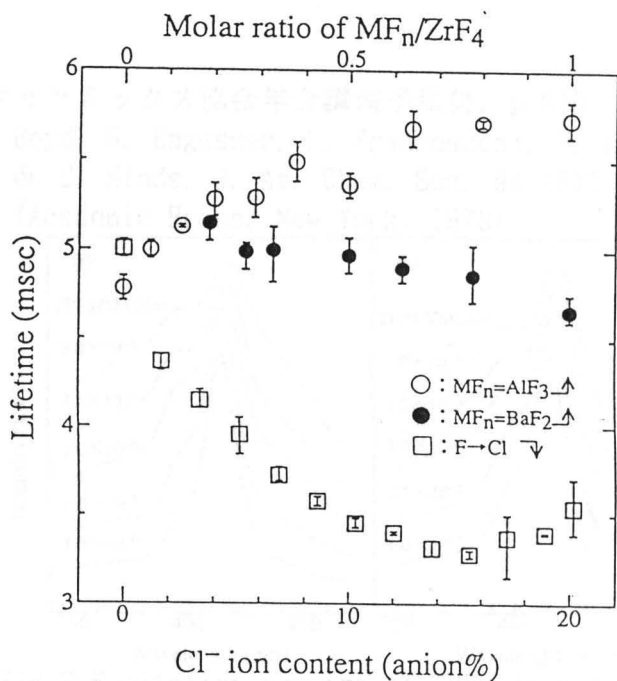


Fig.2 Eu^{3+} の 5D_0 準位蛍光寿命の組成依存性

ゾル-ゲル法によるTPPS含有シリカ非晶質体の合成とその光学的特性

(東大工) ○神谷和孝・宇尾基弘・井上博之・牧島亮男

Synthesis and Optical Properties of TPPS-doped silica gels by Sol-Gel Process

(Univ. of Tokyo) ○ K. Kamitani, M. Uo, H. Inoue and A. Makishima

1 緒言

光機能性材料においては、光機能性分子の周囲のミクロな環境が重要である。TPPS はフォトケミカルホールバーニング (PHB) 効果を示すことで知られている、ポルフィリン系有機分子の一種であるが、水酸化ナトリウムの添加により、PHB 活性の状態でのシリカ非晶質体中への分散が可能となることがわかっている¹⁾。しかし、TPPS 等の水溶性のポルフィリンはイオン強度の大きい溶媒中では二量体を形成し易いことが知られている²⁾。そこで、本研究では、TPPS の分散状態に対する水酸化ナトリウムの影響を検討することを目的とした。

2 実験

TMOS (Tetramethoxysilane)、水、メタノールをモル比で 1:2:2 になるように、バイアル瓶中で混合し、約 2 日間密閉した後、TPPS-Na (Tetraphenylporphinetetrasulfonic acid sodium salt) と水酸化ナトリウムの水溶液を滴下し、100ml ビーカーに流し出し、ゲル化、乾燥を行った。密閉した試料の保管、乾燥はすべて 20℃ の恒温器中で行った。TPPS と水酸化ナトリウムの量を変化させて得られた乾燥ゲル体について光学測定を行った。

3 結果

Free-base TPPS の単量体の溶液中での吸収スペクトルを Fig.1 に示す。ポルフィリン系の有機分子は、400-450nm と 480-700nm 辺りに、それぞれ Soret 帯、Q 帯と呼ばれる吸収帯が存在し、二量体の形成により Soret 帯の短波長側にピークが現れることが知られている³⁾。そこで、水酸化ナトリウムの添加量が異なる試料について TPPS-Na の量を変化させて、Soret 帯のスペクトルの変化を調べた。Fig.2 は水酸化ナトリウムの添加量が TMOS 1mol に対して 10^{-3} 、 10^{-2} mol の試料について、TPPS-Na の量を TMOS 1mol に対して、 10^{-6} から 10^{-5} まで変化した場合の励起スペクトルである。いずれの試料においても 390nm 辺りに二量体のピークの立ち上がりが観測されたが、水酸化ナトリウムの量が多い試料では比較的低濃度で二量体のピークの立ち上がりが観測された。

<参考文献>

- 1) 神谷和孝、井上博之、牧島亮男、日本セラミックス協会年会講演予稿集、p.218 (1992)
- 2) R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, and L. de C. Hinds, J. Am. Chem. Soc. 94 4511 (1972)
- 3) D. Dolphin, Ed., "The Porphyrins" (Academic Press, New York, 1978)

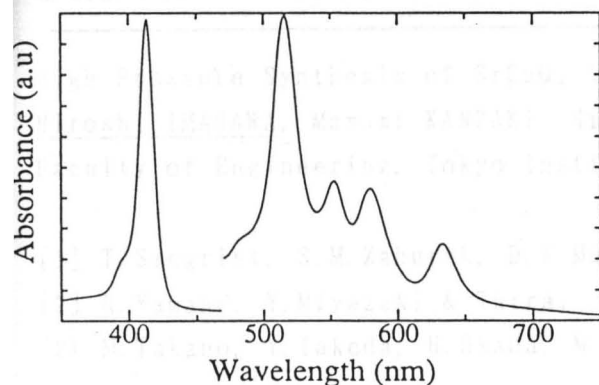


Fig.1 Absorption spectrum of free-base TPPS in solution

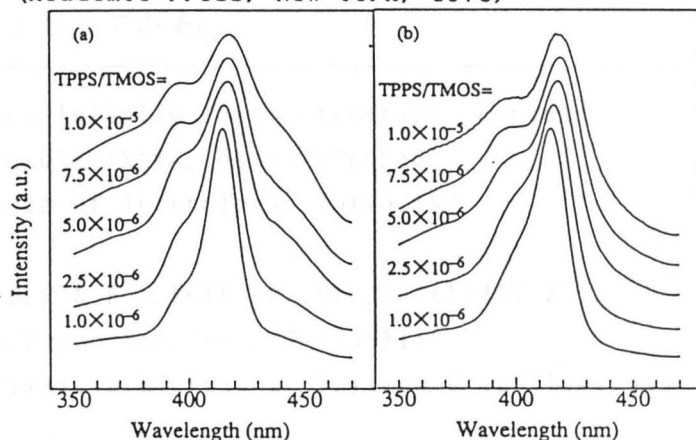


Fig.2 Excitation spectra of TPPS in silica gels
(a) NaOH/TMOS = 10^{-3} (b) NaOH/TMOS = 10^{-2}

SrCuO₂ 型無限周期化合物の 高圧合成

東工大・工

○今川浩志・神崎正美・井川博行・福長脩

1. はじめに

近年、超伝導酸化物の母体となる構造として、CuO₂面をアルカリ土類金属によってはさみ、CuO₂面の枚数を無限大にした、infinite-layer structure が考えられて、(Ca_{0.86}Sr_{0.14})CuO₂や、(Ca_{0.91}Sr_{0.09})CuO₂が、Siegristらや、山根らによって合成された[1][2]。そしてこのCa_{1-x}Sr_xCuO₂系の化合物は常圧ではx=0.1付近の組成でのみ安定に存在することが知られている。しかし、高野らは6GPaの超高压処理を行うことにより、xのより広い範囲でのinfinite-layer structureの安定相の合成を行った[3]。本研究では、今後のCa_{1-x}Sr_xCuO₂系化合物の高圧合成をより有利に進めるため、組成と圧力の変化における、infinite-layer structure の安定領域を明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

出発原料は、炭酸塩を所定のモル比に秤量して、湿式混合を行った。酸素雰囲気中で1000°Cで仮焼、粉碎を繰り返し固相反応により常圧での試料を得た。得られた試料は、粉末X線回折法により生成物の同定を行った。この試料をペレット状に金型成形した後、Au箔に包み、パイロフィライトのセルを用いキュービックアンビル型高圧装置で加圧し、グラファイトヒーターで加熱し、1000°Cで、1時間保持した。急冷、徐圧後、回収試料は粉末X線回折法により生成物の同定を行った。

3. 実験結果

常圧における化合物の合成については、x=1からx=0.55の範囲の組成においてCa_{1-x}Sr_xCuO₂の斜方晶の化合物が合成され、x=0.1の組成においては、正方晶のinfinite-layer structure化合物が合成された。それ以外の組成については、粉末X線回折法による同定ができなかった。次に高圧合成についてであるが、本実験においては、常圧において斜方晶の化合物の得られたx=1からx=0.55、正方晶系の得られたx=0.1の組成において、5GPa、1000°C 1h保持の条件での高圧処理を行うことによりinfinite-layer structure をとる正方晶Ca_{1-x}Sr_xCuO₂の化合物が得られた。さらに圧力を下げた条件での高圧処理を行ったところ、2GPaの圧力まで正方晶Ca_{1-x}Sr_xCuO₂化合物が得られた。この結果は、今後、より簡便な高圧装置を用いての高圧合成の可能性を示すものである。

High Pressure Synthesis of SrCuO₂ type Infinite-layer structure compound.

Hiroshi IMAGAWA, Masami KANZAKI, Hiroyuki IKAWA, Osamu FUKUNAGA

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152

[1] T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy & R.S. Roth : Nature, 334(1988), 231.

[2] H. Yamane, Y. Miyazaki & Thirai : J. Ceram. Soc. Jpn., 97(1989)143.

[3] M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto & T. Kusuda : Physica C 159(1989)375.

セラミック基板へのCVDダイヤモンド膜の生成

○喬 辛, 福長 脩, 篠田 知顕*, 油井 広一*
東工大・工, オグラ宝石精機工業株式会社*

Deposition of CVD diamond film on the ceramic substrates.

○X. Qiao, O. Fukunaga, N. Shinoda*, K. Yui*
Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
Ogura Jewel Industry Co., Ltd.

1. 緒言

MWプラズマCVD装置を用いてダイヤモンドを合成する際、ダイヤモンドパウダーによる前処理をせずに、各種の基板の上にダイヤモンド粒子を高密度に堆積し、薄膜を生成する方法を検討した。この方法(AST法)を用いることにより、比較的困難であったセラミックスや金属の基板に自形を有するダイヤモンド膜を生成することができた。

AST法: Activated Species Transport 法

2. 実験方法

我々が用いた合成装置は、一般的な無機材研型MWプラズマCVD装置で、メタン濃度1.2%、基板温度900°Cで合成した。また基板材質は、アルミナ、サファイヤ、Niを用いた。さらに今回の実験の特徴は、ダイヤモンドパウダーを基板ホルダー表面に塗布し、プラズマによるスパッタリング効果により、ホルダーに塗布したダイヤモンドから活性化したダイヤモンド前駆体を基板表面に輸送し、自形を有するダイヤモンドを成長させることにある。

3. 実験結果および考察

基板ホルダーにダイヤモンドパウダーを塗布しない通常の方法で、アルミナ基板を用いてダイヤモンドを合成した。SEMによりその表面の観察を行ったところ、ダイヤモンドとみられる粒子は、生成しなかった。また、多結晶Ni基板で行った結果、グラファイトのみが生成し、ダイヤモンド粒子の生成は認められなかった。しかし、基板ホルダーにダイヤモンドパウダー(1 μ m-0.6mm)を適量塗布することでアルミナ(サファイヤ)やNiに自形を有するダイヤモンド粒子が生成出来た。これらの結果を考察すると明らかに基板ホルダー上にあるダイヤモンドパウダーがダイヤモンドの生成に寄与している。詳細は当日発表する。

次にホルダーに塗布したダイヤモンドパウダーがどのようにダイヤモンドの生成に寄与するのか観察した。基板ホルダー上のダイヤモンドパウダーがCH₄/H₂プラズマによりスパッタリングされてダイヤモンドの微細粒子が生成され、基板表面に付着し、それを前駆体としてダイヤモンドが成長していることが考えられる。そこで、Ni、ダイヤモンド基板を用いてH₂プラズマのみにより、30分間スパッタリングした。SEMによりNi基板表面を観察した結果、図-1に示されたように、多数の微細粒子が基板に出来た。さらにその基板を通常の合成雰囲気により1時間合成した結果、前記微細粒子を前駆体としてダイヤモンドが成長していることが確認出来た(図-2)。

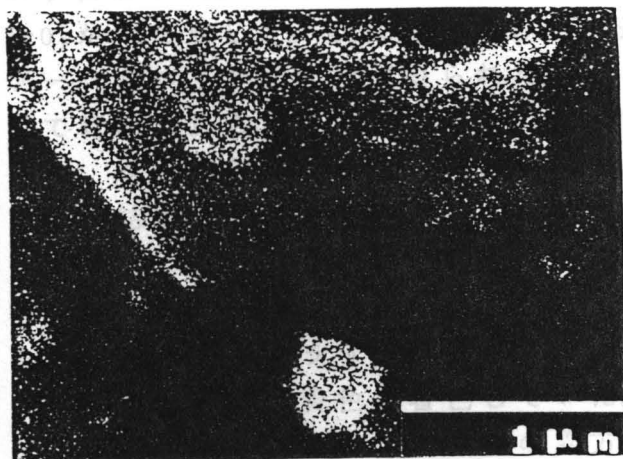


図-1. H₂プラズマのみで、0.5時間
スパッタリング後のNi基板の表面写真
(900°C, 40TORR)

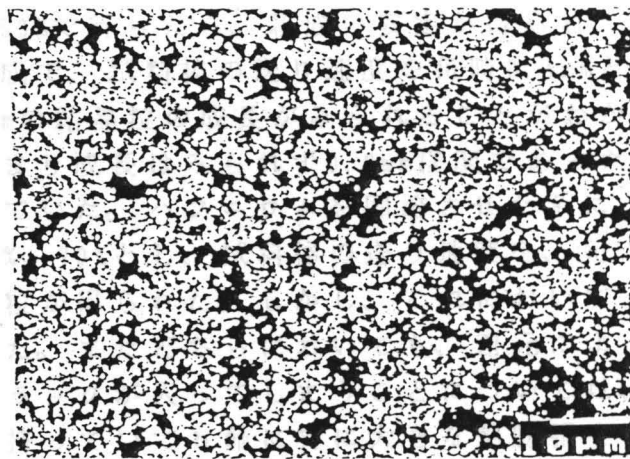


図-2. 図-3の試料をCH₄雰囲気
ダイヤモンド合成後の表面SEM写真
(CH₄1.2%, 40TORR, 900°C, 1.0hr)

FZ法によるチタン酸ジルコニウムの

単結晶合成と評価

(東工大) ○秋葉 伸太郎、 佐伯 淳、 神崎 正美
井川 博行、 福長 脩

Synthesis and characterization of $ZrTiO_4$ single crystal from FZ method / ○S. Akiba, A. Saiki, M. Kanzaki, H. Ikawa, O. Fukunaga (TIT)
/ The zoneleveling method was inevitable to crystalize mono-phase $ZrTiO_4$ from the FZ-melt; a better partial composition of TiO_2 , balanced by ZrO_2 , of the molten zone and feed rod were 53% and 70% respectively. Single crystal grains 3mm in length were synthesized parallel to the growing direction. However, some cracks were found in those grains.

【はじめに】チタン酸ジルコニウムは斜方晶の $\alpha-PbO_2$ 型結晶であり、熱膨張や相転移やマイクロ波誘電性に不思議な挙動を示す。これらの著しい異方性を明らかにし、その原因を解明するには単結晶の育成が望まれる。そのため、本研究では、FZ法にて単結晶の育成を行った。

【実験方法】試料棒の作成は、それぞれの酸化物の混合による粉末法と、共沈法の二つを用いた。粉末法においては、それぞれの酸化物をアルコール湿式混合後、 1000°C にて6時間仮焼し、ロッド状に成形し、CIP加圧後、再び 1200°C で仮焼してから 1600°C で焼成した。共沈法においてはそれぞれの硫酸化物水溶液を混合し、アンモニア水で沈澱させ、乾燥したものを出発原料粉とした。酸化ハフニウムを固溶させた系についても行い、ジルコニウムを半分だけハフニウムに置換させるだけ加えた。FZ炉には、双楯円型ハロゲンランプ炉を用い、酸素常圧フローの下で行った。育成された試料の評価は、XRDや偏光顕微鏡を用いて行った。

【実験結果】チタン酸ジルコニウムの方は、まず、供給軸(上軸)と熔融部分となる下軸の組成を共に、 TiO_2 過剰70%として行ったが、育成した部分に TiO_2 がかなり含まれた。そのため、上軸のみ TiO_2 過剰57%として行ったが、 TiO_2 がでたり ZrO_2 がでたりした。次に上軸のみ TiO_2 過剰53%で行ったら、組成の安定が得られ、ゾーンレベリング状態が得られた。この組成で、試料棒の送り速度を毎時0.4mmとして育成したら、育成方向のみに最大で3mmの結晶粒の成長がみられることがわかった。育成方向に垂直な方向についてはあまり成長はみられず0.2mm程度であった。また、結晶粒にはクラックが入ってしまっていた。ハフニウムを固溶させた系についても、上軸、下軸の組成を TiO_2 過剰55%、70%とし、試料棒の送り速度を、毎時1mmにて行い、0.7mm程度に成長した結晶粒が得られた。しかし、これにおいても結晶粒の中にクラックがたくさんみられた。またどちらにおいても、還元によって試料表面が黒青色に着色していた。クラックが入ってしまうことについては、チタン酸ジルコニウムが熱膨張の異方性を持っていてb軸に特に大きな熱膨張を持つことに起因すると思われる。

LiCaBN₂触媒による cBN の高圧合成

東工大・工 ○藤岡 拓和・中野 智志・神崎 正美・井川 博行・福長 脩

Synthesis of cBN using lithium calcium boron nitride as a catalyst

HIROKAZU FUJIOKA, SATOSHI NAKANO, MASAMI KANZAKI, HIROYUKI IKAWA, OSAMU FUKUNAGA

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Meguro Tokyo 152

1. はじめに

立方晶窒化ホウ素（以下 cBN）の合成触媒として代表的なものに、アルカリ、アルカリ土類金属の複合ホウ窒化物 Li_3BN_2 , Mg_3BN_3 , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ などがある。

1983年に飯塚によって新しい cBN 合成触媒である LiCaBN₂ が発表された⁽¹⁾。この触媒は従来使用されていた Li_3BN_2 , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, Mg_3BN_3 と比較して、cBN への反応収率が多く、得られる cBN 粒子の破壊強度や結晶性が優れている。しかし LiCaBN₂ の cBN 合成触媒の研究は少なく、三島ら⁽²⁾ が単結晶育成用溶媒に用いたことが報告されている。本報告では LiCaBN₂ 触媒を用い cBN 合成領域を確定し、LiCaBN₂ の触媒としての機能を評価した。また、同触媒を用いて低温領域におけるダイヤモンド種結晶上への cBN 育成実験も行った。

2. 実験方法

使用する LiCaBN₂ は次の方法で合成した。まず Li, Ca の金属塊を窒素気流中で窒化温度まで加熱し、窒化物を得た。これを乳鉢で粉碎し、 $\text{Li}_3\text{N} : \text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{hBN} = 1 : 1 : 3$ (モル比) で乾式混合した。この混合粉末を窒素気流中で 900°C、4h で高温処理し、LiCaBN₂ を得た。試料中には、CaO, Ca(OH)₂, LiOH · H₂O が不純物として混入していた。この触媒と hBN 粉末をそれぞれペレット状に成形して積層し、Pt 容器につめ高圧セル中に配置した。この試料構成を、Fig. 1 に示す。キュービックアンビル型高温高圧装置を用いて、所定の温度圧力条件下で 15 分間の高温高圧処理をほどこした。回収した試料は、粉末 X 線回折により生成物を同定し、cBN の合成条件を明らかにすると共に、SEM により cBN 結晶の観察を行った。

ダイヤモンド種結晶上への cBN 育成実験においては、hBN 粉末、LiCaBN₂ (約 15wt%)、微量黒鉛粉末を混合し、ペレット状に成形した。その上下にダイヤモンド種結晶を埋め込み、Fig. 2 に示すように試料を構成した。この試料を所定の温度圧力条件下で 2~4h の高温高圧処理を行った。回収した試料は、フッ酸-硝酸混合液で酸処理した後、ダイヤモンド種結晶表面を微分干渉顕微鏡で観察し、ラマン分光により成長層を同定した。

3. 実験結果

LiCaBN₂ 触媒による cBN 合成領域を確定させた。合成圧力下限が 4GPa で、 Mg_3BN_3 , Li_3BN_2 , $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ などの触媒より約 0.5~1GPa 低い。また、合成温度下限は 1000°C であった。これらの実験で得られた cBN 結晶を SEM で観察したところ、合成温度下限である 1000°C においても、{111} 面の自形面がはっきりした cBN 結晶が合成されることがわかった。

ダイヤモンド種結晶上への cBN 育成実験については、発表当日報告する。

窒化珪素／炭素繊維複合セラミックスの破壊機構

(豊橋技術科学大学) ○ 鈴木隆之・逆井基次

Fracture Mechanisms of Carbon Fiber Reinforced Silicon Nitride Ceramic Composites

○ Takayuki Suzuki, Mototsugu Sakai (Toyohashi University of Technology)

1. Introduction

Among numerous microfracture processes and mechanisms of fiber reinforced composites with brittle matrix, it is emphasized that the first matrix cracking, the fiber bridging and the fiber pullout processes are by far the most important for strengthening and toughening composite materials. The most important study for fiber reinforced composite fracture is in the separation and individual characterization of the respective microfracture processes and mechanisms. The intent of this work is to address the microfracture mechanics and mechanisms of carbon fiber reinforced silicon nitride ceramic composites.

2. Result and discussion

The influence of the radius of reinforcing fibers on the fracture toughness of C_f/Si_3N_4 -composites for first matrix cracking is shown in Fig.1 for experimental results with their best-fitted solid lines. The fracture toughness is independent of the flaw depth, b , and progressively increases with the radius, R , of reinforcing fibers. The fracture toughness, K_c , for first matrix cracking of a composite can be expressed with the following formula in terms of the stress shielding coefficients for the interface debonding, $(SSC)_{db}$, the elastic stress partition, $(SSC)_{el}$, and the matrix toughness, K_m ; $K_c = (SSC)_{db} \cdot (SSC)_{el} \cdot K_m$. The broken line in Fig.1 indicates the McCartney's theoretical prediction for the toughness improvement due to elastic stress partition. Reinforcing fibers with larger diameter enhance the matrix/fiber interface debonding, resulting in effective crack-tip stress shielding and improved toughening. A theoretical consideration has predicted the experimental linear relationship of the $(SSC)_{db}$ versus \sqrt{R} .

The pullout energy, γ_{po} , increases linearly with the increase in the mean square pullout fiber length, $\langle \ell_{po}^2 \rangle$, as shown in Fig.2, and is then followed by a plateau at about 80kJ/m^2 (or $\gamma_{po}/V_f = 230\text{kJ/m}^2$) when the mean square pullout fiber lengths $\langle \ell_{po}^2 \rangle^{1/2}$ exceed 0.37mm . This linear relationship between γ_{po} and $\langle \ell_{po}^2 \rangle$ confirms the Sutcu's theoretical prediction. The slope of the linear relationship gives the interface sliding stress, τ , of 15.6MPa . The plateau behavior of γ_{po} versus the $\langle \ell_{po}^2 \rangle$ suggests a significant decrease of the interface shear stress during the pulling-out process.

Numerical analyses of the effect of fiber bridging by the use of the boundary element method (BEM) are also addressed in the poster presentation.

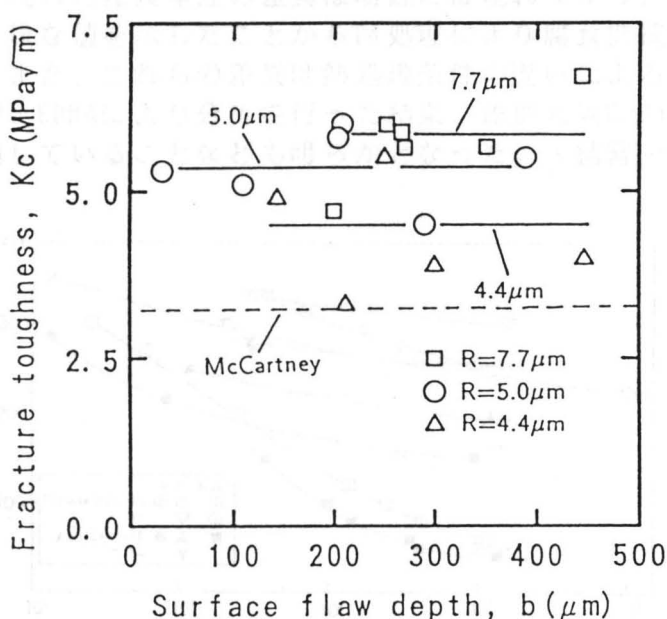


Fig.1 Dependence of the fracture toughness on the size of surface flaw for first matrix cracking.

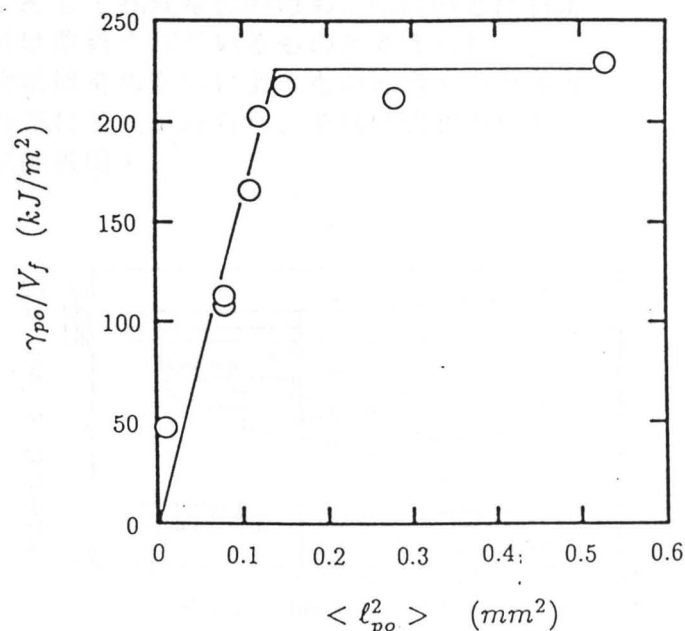


Fig.2 Dependence of the pullout energy (γ_{po}/V_f) on the mean square pullout fiber length $\langle \ell_{po}^2 \rangle$.

FRMの環境劣化特性に及ぼす 時効熱処理条件の影響について

(工学院大工・院) ○小枝 指 達也 (工学院大工) 木村 雄二、矢ヶ崎 隆義
(東海カーボン(株)富士研究所) 山川 昭

Effects of Heat Treatment on Environmental Degradation Characteristics of FRM

○ Tatsuya Koesashi (Graduate School, Kogakuin University, Shinjuku-ku, Tokyo)

Yuji Kimura and Takayoshi Yagasaki (Dept. Chemical Engng. Kogakuin University,
Shinjuku-ku, Tokyo)

and

Akira Yamakawa (Tokai Carbon Co., Ltd. Fuji Reserch Laboratory, Shizuoka)

1. 緒言：著者らはこれまで、SiCウイスキー/Al合金材の海水環境を想定した3wt%NaCl水溶液中における劣化特性の評価を目的とし、腐食抵抗性並びに疲労抵抗性の両側面から検討を行ってきた⁽¹⁾。今回は特に、同材の環境劣化特性に及ぼす時効熱処理条件の影響について検討した結果について報告する。

2. 実験方法：供試材にはSiCウイスキー/A2024Al材 ($V_f=10\%$) およびA2024PM (単体) を用いた。熱処理条件についてT4処理、T6処理の2条件を採用し、その影響について比較検討した。疲労試験は小野式回転曲げ試験機により実施した。3wt%NaCl水溶液中での試験については環境付加用のセルを試験部に取り付け完全浸漬状態とし電気化学的手法により実施した。

3. 結果・考察：Fig. 1に疲労試験結果のS-N曲線を示す。T6材は大気環境中においてはSiCウイスキーを含むことにより疲労寿命向上することが示された。しかし、3wt%NaCl水溶液環境下の場合、大気環境中と比較しウイスキーによる強化の効果はほとんど失われてしまい、その疲労寿命は50MPa程度にまで極端に低下することが明らかとなった。一方、T4材についてもほぼ同様の傾向を示したが、T6材との比較ではより高い強度を示し、特に3wt%NaCl水溶液中における疲労寿命が、T4処理により改善されることが明らかとなった。

次に、T4材及びT6材の腐食特性について、電気化学的手法を用いてより詳細な検討を加えた。Fig. 2に30°C・3wt%NaCl水溶液中における分極挙動を示すが、T6材ではウイスキー強化材の方が孔食電位の値が卑側にシフトすること、また、孔食電位からの電流密度の上昇がより急激に起こる点で差異が見られ、ウイスキーを含むことにより腐食特性はより活性的となることが明らかとなった。これに対し、T4材では単体、ウイスキー強化材ともほぼ同様の挙動を示し、T6材で現れた孔食電位の差異は明瞭には現れなかった。そして孔食電位の値も-0.560VとT6材より貴な値を示したことからT4処理により腐食抵抗性は改善されているものと考えられる。

また、これらの差異は熱処理条件の違いによる微細構造の違いによるものと考えられるので、EPMAにより分析を行った結果、添加元素Cuの分布に差異がみられ、それは腐食形態と関連していることなども明らかとなった。(結言・文献省略)

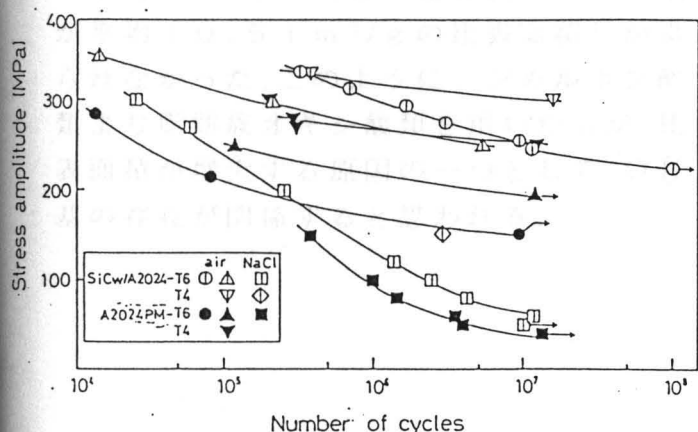


Fig. 1 S-N 曲線

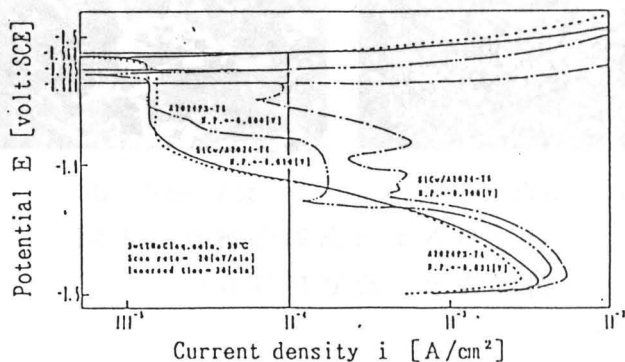


Fig. 2 JISの孔食電位測定法における分極曲線

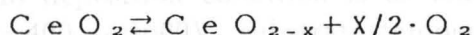
高表面積酸化セリウムの合成

(神奈川工科大) ○奥村直也、伊熊泰郎

Synthesis of high-surface-area cerium oxide

○N. Okumura, Y. Ikuma (Kanagawa Inst. Tech.)

はじめに CeO_2 は酸素不足型酸化物であり、酸素を容易に吸蔵、放出することができるので、自動車排気ガス助触媒として使用されている。



その触媒活性を高めることは重要で、本研究では、セリウムの各種有機酸塩から酸化セリウムを合成して比表面積の測定と微構造の観察を行った。

実験方法 0.3 M- $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 又は 0.3 M- $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を有機酸と共に水又はエタノールに溶解し、それらの溶液を 60°C で乾燥した。また、酸性や塩基性下での反応生成物を調べるために、溶液に硝酸やアンモニア水を滴下したものについても行った。乾燥後、有機酸塩を 850°C で 1 h 焼成し、得られた CeO_2 粉末の比表面積を BET 法により測定し、微構造を SEM で観察した。なお、有機酸にはジカルボン酸であるシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、脂肪族オキシ酸であるリンゴ酸、酒石酸、クエン酸、そしてエチレングリコールを用いた。

結果 図 1 に、各種有機酸塩から得られた CeO_2 粉末のうち、高表面積が得られたものについて SEM 写真を示す。

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ と酒石酸の水溶液から合成した CeO_2 には多数の微気孔が存在している(図 1 (a))。 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ と酒石酸の水溶液や $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ とクエン酸の水溶液から合成した CeO_2 は薄膜状になっている(図 1 (b), (c))。 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ とシュウ酸のエタノール溶液から合成した CeO_2 は微粒子の凝集体となった(図 1 (d))。

また、他の合成方法ではジカルボン酸類が平均 $5.61 m^2/g$ 、脂肪族オキシ酸類が平均 $10.51 m^2/g$ の比表面積しか得られなかった。このように、ジカルボン酸類より脂肪族オキシ酸類を用いた方が比表面積が増大する原因の一つとして、OH 基の存在が関係すると思われる。

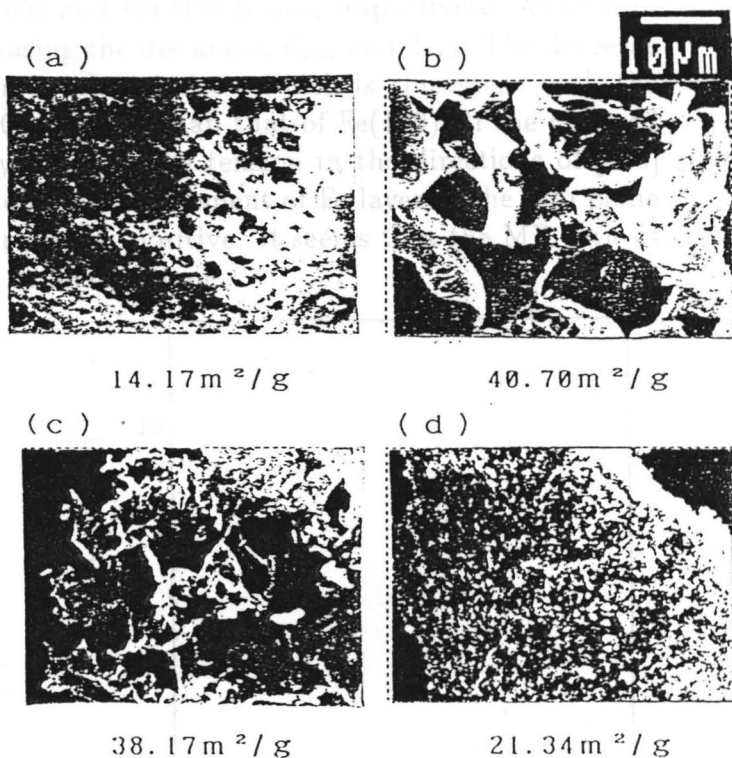


図 1 各種合成法による CeO_2 の SEM 写真と比表面積

Magnetoresistance of Fe/Cu multilayers

T.Kanbe, M.Doi, and M.Matsui

Dept. of Materials Science and Engineering, Nagoya Univ.

It is known that the magnetoresistance (MR) effect of multilayers is very sensitive to the structure (roughness of interface, artificial period, orientation etc.). We prepared Fe/Cu multilayers by the IBS method under various deposition conditions to make clear the relation between MR ratio and the structure.

The typical design of multilayers is $\text{Fe}(50\text{\AA})/[\text{Fe}(10\text{\AA})/\text{Cu}(15\text{\AA})]_{20}/\text{Cu}(50\text{\AA})$ grown on MgO (001) substrate. And deposition condition is as follows; beam current(I_B)=20 ~ 50mA, beam voltage (V_B)=400 ~ 1000V, substrate temperature=50 ~ 350°C and argon pressure= 2.2×10^{-4} Torr. The structure of multilayers was investigated by X-ray diffraction and the magnetic properties were measured by VSM. The MR ratio defined by $\Delta\rho/\rho_{H=18kOe}$ was measured by the conventional four terminal method and magnetic field was applied in the plane of layers parallelly to the current.

We found that the MR ratio increases with increasing I_B and V_B . We got the maximum value of MR ratio 12.9% at 4.2K, 12.3% at 77K, 5.3% at R.T at conditions, $I_B=50\text{mA}$ and $V_B=1000\text{V}$. An antiferromagnetic coupling between Fe layers could be confirmed by the small residual magnetization and the shape of the hysteresis curve. On the other hand the 1st-order peak due to the artificial periodicity was observed for all samples in the X-ray diffraction, while the higher-order peaks were observed at only $T_S=50^\circ\text{C}$. However, no peaks were seen in the diffraction pattern for $T_S > 250^\circ\text{C}$. The systematic relation between MR ratio and artificial periodicity was not found. Figs.1 and 2 show the MR ratio as a function of interplaner distance(d) estimated by Cu(200) and Fe(310) peaks, respectively. As seen in the figures, the MR ratio increases with decreasing the distances, d_{200} and d_{310} . The decrease of d values suggest that the residual tension in plane exists, which is consistent with the fact that the interplaner distance of MgO(100) is larger than that of Fe(100). If the preferred orientation of (001)plane of the buffer Fe layer exists, the tension in the directions of [100] and [010] is resulted in the stabilization of the magnetic moment of Fe layer in the film plane because the magnetostriction of Fe in [100] or [010] is positive. It seems that the MR ratio is enhanced by the stable magnetic moment of Fe lied in plane.

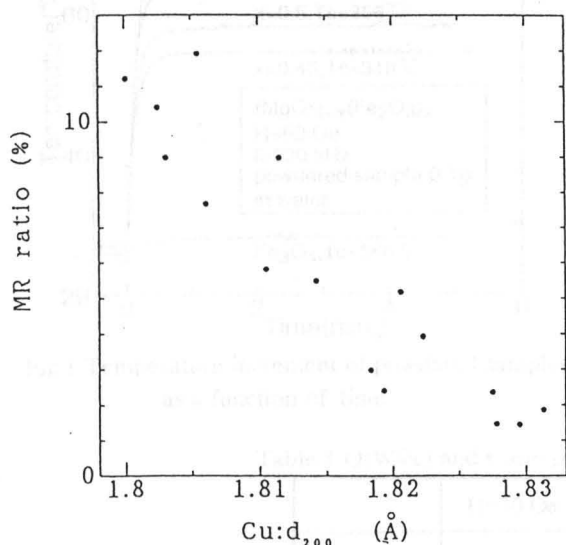


Fig.1 The variation of the MR ratio at 77K as a function of the interplaner spacing: d_{200} of Cu.

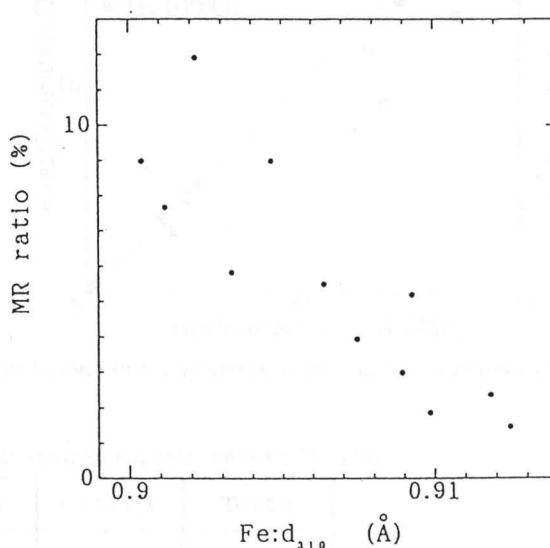


Fig.2 The variation of the MR ratio at 77K as a function of the interplaner spacing: d_{310} of Fe.

Ceramic Implant Materials For Hyperthermia

Yasunori Kawamoto, Toshifumi Shimizu, Masaaki Matsui

Dept. of Materials Science and Engin., Faculty of Engin., Nagoya Univ.

Implant heating method (hyperthermia) using magnetic materials have been used for cancer treatment. Cancer tissue have less heat-resistant than normal one and it become necrotic above 43°C. Fe-Pt alloy, which generates heat through eddy current loss, was investigated by Matsui et al. and it has been clinically used. In this paper we studied ceramic materials which generates heat though hysteresis loss. The overall purpose in the present study is to develop ceramic magnetic materials which have a rather low Curie point, large hysteresis loss and biocompatibility.

We prepared ceramic materials ($(MgO)_{1-x}(Fe_2O_3)_x$ and $(CaFe_4O_7)_{1-y}(MgFe_2O_4)_y$) by calcining. Heat generation of them were measured by oscillator which had $f=230kHz$ and $H=20\sim 100$ Oe.

Fig. 1 shows the rise in temperature in an alternating magnetic field ($H=50$ Oe) as a function of time, where the sample (about 0.1g) was packed in a Teflon tube and put in water. The temperature of the sample was increased and saturated very soon. The saturation temperature (T_s) is depending on the balance of radiation and generation of heat. We estimated the heat generation (Q) of the sample from the initial gradient of the curves in Fig. 1. We found that T_s and Q of these samples are considerably greater than that of Fe_3O_4 which has been used sometimes for the study of hyperthermia. Next, the magnetic hysteresis loss (Wh) was measured to be compared with Q as shown in Fig. 2. It is clearly seen in Fig. 2 that the heat of sample is generated by hysteresis loss. In Table 1, the heat generation of the present samples ($x=0.525$, $y=0.8$) and Fe_3O_4 are summarized. The ceramic materials which have greater Q and lower Curie point than Fe_3O_4 have been obtained as seen in Table 1.

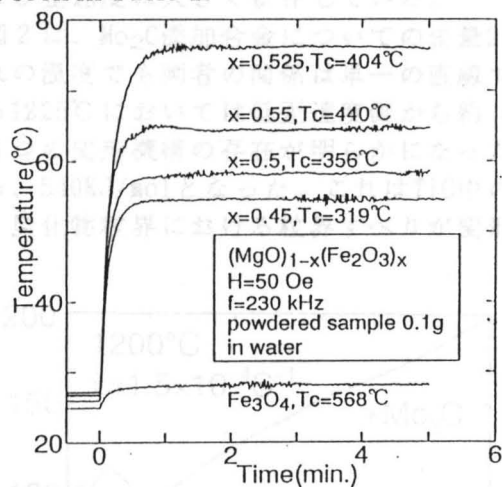


Fig.1 Temperature increment of powdered samples as a function of time.

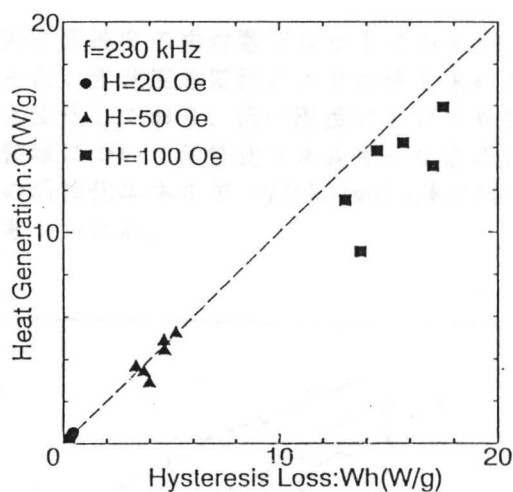


Fig.2 Relation between hysteresis loss and heat generation.

Table 1 $Q(W/cc)$ and Curie point (T_c) in alternating magnetic field ($f=230$ kHz)

	H=20 Oe	H=50 Oe	H=100 Oe	T_c (°C)
$x=0.525$	2.08	23.5	79.2	404
$y=0.8$	2.29	19.3	57.7	320
Fe_3O_4	0.1	1.92	14.8	568

TiC-Ni系サーメットの高温変形

(東大院) ○奥山健一、(東大工) 佐久間健人

High-Temperature Deformation in TiC-Ni Base Cermets

○Kenichi Okuyama, Taketo Sakuma

(Department of Materials Science, The University of Tokyo)

【目的】

TiC-Ni系サーメットは、Moおよび窒素の添加により靱性、耐摩耗性が向上することが明らかになり、現在では切削工具材料の約30%に用いられている。しかしながら、その高温変形挙動については全ての温度、歪速度範囲を単一のモデルで解析しているものがほとんどで、十分な検討がなされているとは言えない。そこで本研究では、本合金系の高温変形機構を解明することを目的とし、変形挙動および微細組織の変化を観察した。

【実験方法】

試料としてTiC-25wt%Ni (TiC原料粉末粒径:1.33, 0.67 μm)、TiC-20wt%Mo₂C-20wt%Ni (同:1.33 μm)を用いた。粉末をそれぞれの組成に調合、48時間のボールミルの後に20MPaで予備成形、125MPaの冷間静水圧プレス(CIP)で成形した。焼結は、真空中($\sim 10^{-2}$ Torr)において1400°Cで1時間行った。圧縮試験はインストロン型の試験機に赤外線イメージ炉を組込み、Ar雰囲気中、1100~1225°C初期歪速度 $1.6 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で行った。また、研磨面をSEMにより観察した。

【結果及び考察】

・ いずれの試料でも緻密な焼結体が得られた。炭化物粒径はTiC-25wt%Ni合金では2.0 μm および2.8 μm 、TiC-20wt%Mo₂C-20wt%Ni合金で2.0 μm となった。図1は1200°C、初期歪速度 $1.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ におけるそれぞれの試料の応力-歪線図である。Mo₂C無添加の場合、降伏後に巨視的なクラックの発生が原因と思われる応力の急激な低下が起こっている。また、SEM観察の結果からTiC/Ni界面及びTiC/TiC界面がはく離していることがわかった。

・ Mo₂C添加合金については温度、歪速度の広い範囲で大きな変形量を得られた。これは炭化物相と結合相の濡れ性が向上しかつ粒径が小さく抑えられるためと思われる。また、その変形応力は温度および歪速度に大きく依存している。

・ 図2は、Mo₂C添加合金についての歪量20%での変形応力と歪速度の両対数プロットであるが、いずれの温度でも両者の関係は単一の直線では表わせなかった。歪速度急変法によりm値を求めたところ1225°Cにおいては低歪速度側から約0.4、0.7、0.6と変化しており、同一温度においても異なる3つの変形機構の存在が明らかになった。中間歪速度領域について活性化エネルギーを求めたところ、540KJ/molとなった。これはTiC中のTiの自己拡散の活性化エネルギー740KJ/molの約3/4であり、炭化物粒界における粒界すべりが変形機構であると考えられる。

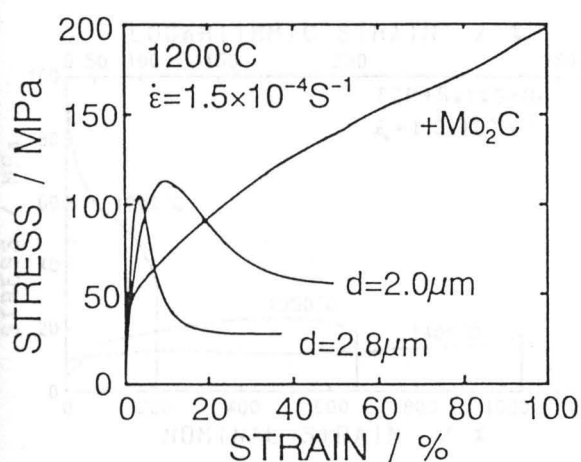


図1. 組成による変形挙動の違い

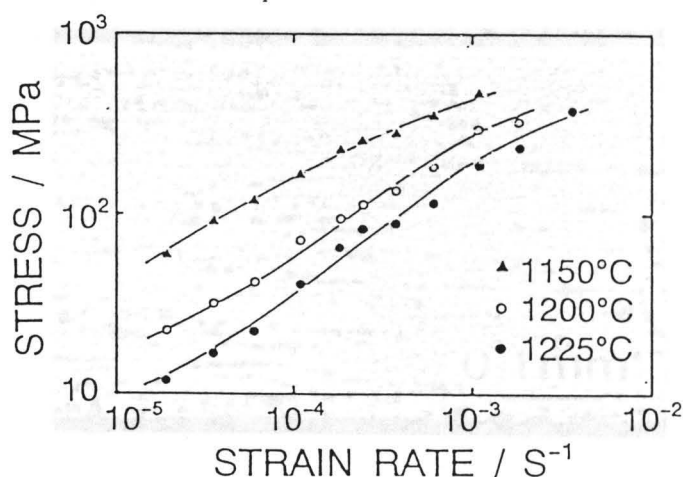


図2. 変形応力と歪速度の関係
(TiC-20wt%Mo₂C-20wt%Ni)

粒界ガラス相添加ジルコニアの超塑性変形

(東大院) ○梶原 桂 (東大工) 佐久間 健人

SUPERPLASTICITY IN GLASS-CONTAINING TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTAL

○ K. Kajihara and T. Sakuma

(Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The Univ of Tokyo)

【緒言】

近年、微細結晶粒を持つ正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) において、超塑性変形が発見されて以来、セラミックスの新しい加工法として注目されている。セラミックの微細結晶粒超塑性は種々の材料でも見出されており、現在最大の伸びで TZP について800%の値が報告されている。しかしながら、工業技術としての実用化を考えた場合超塑性変形可能な温度域の低下させ、ひずみ速度を上昇させるための工夫が必要である。この種の試みとして本研究ではTZP に少量のガラス相を添加することにより材料の変形能を向上させるとともに、高温引張り試験によりそれらの変形挙動を調べた。

【実験方法】

原料粉末は、市販の $ZrO_2-2.5mol\%Y_2O_3$ の共沈粉末を用いた。粒界ガラス相として SiO_2 を、添加するガラスの量は 5wt%となるようにした。 SiO_2 ガラスは市販のコロイダルシリカをTZPに添加することによって混合した。その後ボールミル、乾燥、金型プレス、CIPによって圧粉体を得た。焼結は $1300^{\circ}C$ で2時間、大気中で行い、その焼結体を研削加工によりゲージ部が $2mm \times 2mm \times 13mm$ の引張り試験片を作製した。高温機械試験は大気中、温度が $1200^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$ の範囲で、クロスヘッド速度一定の引張り試験を行った。

【結果及び考察】

TZP+5wt% SiO_2 の焼結体には、TZP の微細粒の粒界に均一にガラス相が存在していた。図1に3種類の変形温度における応力-歪曲線を示す。変形応力は、変形温度の減少と共に増加していることが分かる。 $1200^{\circ}C$ における応力-歪曲線は降伏後に急激な応力低下が現れているが、一方 $1400^{\circ}C$ においては、変形応力が歪と共にわずかに増加していることが分かる。尚、引張りの伸び値も $1200^{\circ}C$ で210%、さらに $1400^{\circ}C$ では 1038%を示し、粒界の SiO_2 相を添加することによって超塑性変形を示す温度を低下させただけでなく、セラミックにおいて初めて1000%以上の伸びを得ることができた。

図2に変形温度 $1350^{\circ}C$ で660%変形した試料の破断付近の光学顕微鏡像を示す。引張り軸と平行な方向にキャビティーが連なっていることが観察され、引張り軸に垂直なクラックの発生が抑制されていると考えられる。TZP+5wt% SiO_2 の超塑性変形には粒界相の存在が重要な役割を果たしているといえる。TZPにおいてこの少量の SiO_2 相添加には、超塑性変形温度の低下及び延性の改善の効果が考えられる。

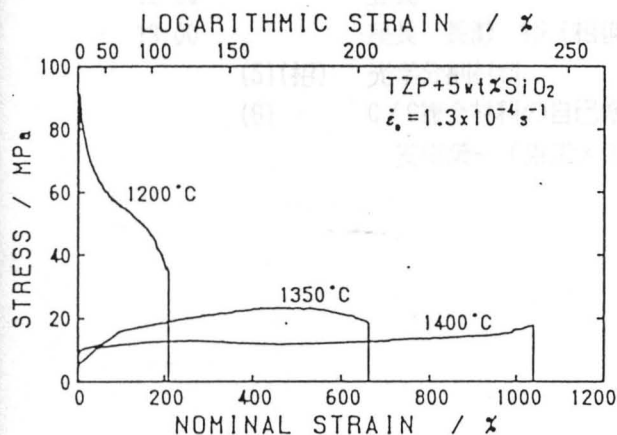


図1. TZP+5wt% SiO_2 の高温引張り試験の応力-歪曲線

図2. $1350^{\circ}C$ で660%変形した試料の光学顕微鏡像

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
P-1 (S2)	シリキサンスペースを有する側鎖型高分子液晶 S2 第4 シンポジウム 先進材料 Silicone Liquid Crystalline Polymers Containing Siloxane Spacer	○長瀬 裕, 高村百合子, 秋山映一 (相模中央研) ○Nagase Y., Takamura R., Akiyama E. (Sagami Chem. Res. Center)
P-2 (S2)	12月10日(木) 13:00 座長 宗宮重行 (西東京科大) 14:00 「ポスター」セッション (16件 プレビューおよび質問対応 審査員 仲川 勤 (ほか) コーヒーブレイク	○仲川 勤, 吉田武史, 樋口亜紺 (明大理工) ○T. Nakagawa, T. Yoshida, A. Higuchi (Heiji Univ.) W. Y. Hsu (Du Pont) ○Y. Nin T. Nakagawa (Heiji Univ.) 展示・質問対応 3Fギャラリー プレビュー 3Fサテライト
P-3 (M)	13:00 座長 宗宮重行 (西東京科大) (1) Conductive, Dielectric and Elastic Properties of Composite Media W. Y. Hsu (Du Pont)	
P-4 (S2)	15:00 座長 (2)(招) 多核オキソ材料の新展開 座長 茅原一之 (by (3)(招) ゼオライト-最近の進歩	○樋口亜紺, 山瀬利博, 仲川 勤 (明大理工) 山瀬利博 (東工大資源研) ○A. Higuchi, Y. Ishida, T. Nakagawa (Heiji Univ.) 村上雄一 (名大工)
P-5 (S2)	18:00 懇親会、「ポスター」表彰 12月11日(金) 11:00 座長 中村茂夫 (神奈川大工) (4)(招) ケイ素含有ポリマー材料の新展開 仲川 勤 (明大理工)	○山瀬利博 (東工大資源研) ○T. Nakagawa (Heiji Univ.) ○Hirotsu (Research Inst. for Polymers and Textiles)
P-6 (S1)	12:00 昼食 13:00 座長 長瀬 裕 (相模中央研) (5)(招) 光学分割材料 西郷和彦 (東大工)	○青柳隆夫, 秋元倫子, 長瀬 裕 (相模中研) ○Aoyagi, T. Akimoto, Y. Nagase (Sagami Chem. Res. Center)
P-7 (S2)	(6) C/C複合材料の自己修復型酸化防止 安田榮一 (東工大工材研)、赤津 隆、朴 世敏、田辺靖博、岡田雅樹	○安田 栄一, 赤津 隆, 朴 世敏, 田辺 靖博, 岡田 雅樹 (東工大工材研) ○Y. Ando, T. Akita, T. Takata, H. Hasegawa (Toin Univ. of Yokohama)
P-8 (B)	リグニンから得られるポリエステル合成と性質 Preparation and Properties of Polyester Derived from Lignin	○野口元美, 斎藤 潔, 長谷川正木 (桐蔭学園横浜大) ○N. Noguchi, K. Saito, H. Hasegawa (Toin Univ. of Yokohama)

「ポスター」による研究発表

区分

B: 学士課程 M: 修士課程 D: 博士課程

S1: 一般(35才以下) S2: 一般(36才以上)

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
IVP-1 (S2)	シロキサンスペースを有する側鎖型高分子液晶 Side-Chain Liquid Crystalline Polymers Containing Siloxane Spacer	○長瀬 裕, 高村百合子, 秋山映一(相模中央研) ○N.Nagase, Y.Takamura, E.Akiyama(Sagami Chemical Research Center)
IVP-2 (S2)	置換ポリアセチレン膜のキャラクタリゼーションとそれらの水-アルコールのパーベイパレーション Characterization of Substituted Polyacetylene Membranes and their Pervaporation of Alcohol-Water Mixtures	○仲川 勤, 吉田武史, 樋口亜紺(明大理工) ○T.Nakagawa, T.Yoshida, A.Higuchi(Meiji Univ.)
IVP-3 (M)	側鎖に糖類を有する高分子膜の合成と溶質透過性 第5報D-グルコースとL-グルコースの透過性の異なる高分子 Synthesis and Solute Permeability of Polymeric Membranes having Saccharide in Side Chain[V]. Polymeric Membranes having Difference between D-Glucose and L-Glucose permeabilities.	○任 秀英, 仲川 勤, 樋口亜紺(明大理工) ○Y.Nin T.Nakagawa, A.Higuchi(Meiji Univ.)
IVP-4 (S2)	アフィニティ膜を通じての限外濾過によるアミノ酸の光学分割 Optical Resolution of Amino Acid by Ultrafiltration through Affinity Membranes	○樋口亜紺, 石田義和, 仲川 勤(明大理工) ○A.Higuchi, Y.Ishida, T.Nakagawa(Meiji Univ.)
IVP-5 (S2)	N-イソプロピルアクリル酸とアミノ酸, メタクリル酸からのプラズマ共重合フィルムの調製と膜特性 Preparation and Permeation Characteristics of Plasma-Grafted Membranes from N-Isopropanol Acrylamide with Acrylic Acid or Methacrylic Acid	○広津敏博(繊維高分子材料研究所) ○T.Hirotsu(Research Inst.for Polymers and Textiles)
IVP-6 (S1)	新しい高分子化経皮吸収促進剤 New Polymeric Transdermal Penetration Enhancer	○青柳隆夫, 秋元倫子, 長瀬 裕(相模中研) ○T.Aoyagi, T.Akimoto, Y.Nagase(Sagami Chemical Research Center)
IVP-7 (S2)	銅イオン選択分離機能を有するキレート樹脂の合成と性質 Synthesis and Characterization of Cu ²⁺ Ion Selective Chelate Resin	○斎藤 潔, 田村 淳, 高田明典, 長谷川正木(桐蔭学園横浜大) ○K.Saito, J.Tamura, T.Takata, M.Hasegawa(Toin Univ.OF Yokohama)
IVP-8 (B)	リグニンから得られるポリエステル合成と性質 Preparation and Properties of Polyester Derived from Lignin	○野口元美, 斎藤 潔, 長谷川正木(桐蔭学園横浜大) ○M.Noguchi, K.Saito, M.Hasegawa (Toin Univ.OF Yokohama)

番号(区分)	テーマ Theme	発表者 Name (所属)
IVP-9 (B)	高分子表面のヨウ素プラズマ処理 I ₂ -plasma Treatment of Polymer Surface	○川端大悟, 舟越千弘, 藤嶋 基, 吉田康彦, 山下忠孝, 柏木邦弘(東洋大工) 東方完図(伊藤忠ファインケミカル) ○D. Kawabata, C. Funakoshi, M. Fujishima, Y. Yoshida, T. Yamashita, K. Kashiwagi(Toyo Univ.) K. Higashikata(C. Itoh Fine Chemical)
IVP-10 (S2)	有機-無機ポリマーハイブリッドの合成 Synthesis of Organic-Inorganic Polymer Hybrids	○中條善衛, 久禮成夫, 松木秀武, 三枝武夫(京大工) ○Y. Chujo, S. Kure, H. Matsuki, T. Saegusa(Kyoto Univ.)
IVP-11 (B)	主鎖にスピロアセタール環を有するポリエステル の合成と物性 Preparation and Properties of Polyesters Containing Spiroacetal Rings in the Main Chain	○川上 淳, 西山和明, 三枝康男, 中村茂夫(神奈川大工) ○J. Kawakami, K. Nishiyama, Y. Saegusa, S. Nakamura (Kanagawa Univ.)
IVP-12 (M)	活性エステルによるエポキシ樹脂の硬化反応と硬化樹脂の物性 Curing of Epoxy Resins with Active Esters and Properties of Cured Resins	○有馬聖夫, 中村茂夫, 西久保忠臣(神奈川大工) ○M. Arima, S. Nakamura, T. Nishikubo(Kanagawa Univ.)
IVP-13 (B)	含フッ素芳香族ポリホルマールの合成とキャラクター リゼーション Preparation and Characterization of Fluorine-Containing Aromatic Polyformals	○鈴木雄太, 栗木 稔, 三枝康男, 中村茂夫(神奈川大工) ○Y. Suzuki, M. Kuriki, Y. Saegusa, S. Nakamura (Kanagawa Univ.)
IVP-14 (B)	初期段階環引張り試験の解析によるサンドイッチ型ラミネートプレートコンポジットの機械的性質の評価 Evaluation of Mechanical Properties of Sandwich Type Laminated Plate Composite by Analysis of Initial Stage Cyclic Tensile Test	○五箇野茂樹, 綱川資成, 猪瀬, 秋本(桐蔭学園横浜大)市川(アルポリック) ○S. Gokano, S. Tsunakawa, S. Inose, S. Akimoto(Toin Univ. of Yokohama) K. Ichikawa(Alpolic Co.)
IVP-15 (S1)	レーザーMBEによるセラミック超格子の作成とキャラクター リゼーション Fabrication of Ceramic Superlattices by Laser MBE for Development of Quantum-Functional Ceramics	○吉本 謙, 大久保博行, 神田直樹, 鯉沼秀臣(東工大, 工材研) ○M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koimura(Tokyo Inst. of Technology)
IVP-16 (B)	固体ゲルを用いたダイヤモンド薄膜の合成 Synthesis of Diamond Thin Films from Solid Gel	○今井乃亜子, 千装隆宏, 藤嶋 基, 吉田康彦, 山下忠孝(東洋大工) 鯉沼秀臣(東工大工材研) ○N. Imai, T. Chigira, M. Fujishima, Y. Yoshida, T. Yamashita (Toyo Univ.) H. Koinuma(TIT)

CONDUCTIVE, DIELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES
OF COMPOSITE MEDIA

WILLIAM Y. HSU

Du Pont Central Research and Development
Experimental Station

P.O.Box 80328

Wilmington, Delaware 19880-0328

Percolation theory is the study of physical properties of multi-phasic or composite materials. In its 1957 original formation, the central issue was how the occupied sites or bonds of a lattice evolved from isolated clusters to a pervasive infinite network as a function of the occupation probability of a site or bond. In early 1970, it was recognized that the theory would be a good model for the study of electrical conductivity in an insulator/conductor composite since the occupied sites or bonds of the lattice could represent the conducting phase and the unoccupied sites or bonds an insulating phase. Percolation theory has since been generalized and applied to many types of composite materials and physical properties.

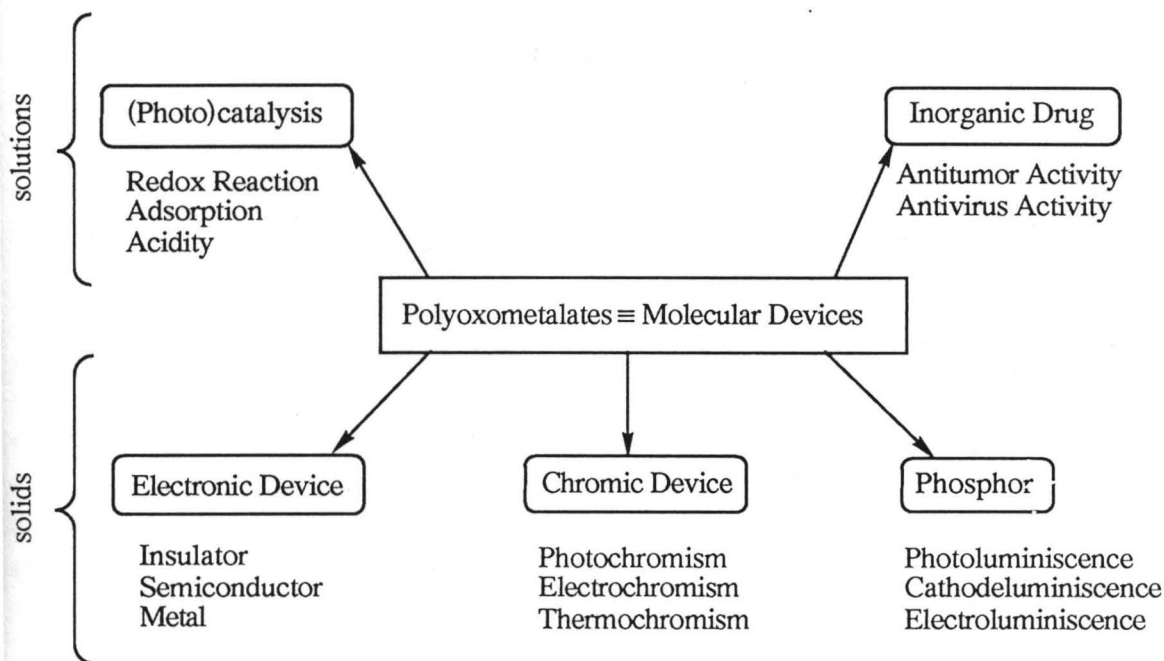
We will review the salient features and principal results of the percolation and related theories. The practical aspects of these theories will be emphasized through the following examples: (1) ionic transport and selectivity of perfluorinated ionomers, (2) conductive and dielectric properties of carbon/polymer composites, (3) shear modulus of block copolymers of styrene and butadiene, (4) tensile properties of blends of ethylene-propylene rubber and amorphous thermoplastic polyester, and (5) impact strength of rubber/nylon blends. The critical role of morphology will be highlighted.

POLYOXOMETALATES FOR MOLECULAR DEVICES

T. Yamase

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta,
Midori-ku, Yokohama, 227 Japan

Polyoxometalates, polynuclear early-transition-metal-oxygen anions, have their size of 10-50 Å and can be regarded as fragments of nonmolecular metal oxide lattices giving a wide distribution from insulator to superconductor in their electronic properties. The polyoxometalates may be characterized by six features; 1) electrochemical or photochemical reversible multi-electron redox reaction, 2) high solubility in water and occasionally in organic solvents such as acetonitrile, dimethylformamide, and dioxane, 3) co-ordination of a large amounts of water molecules, 4) easiness of the modifications of anion size, structure, anion charge, and replacement of metal atoms by other metal atoms, 5) co-ordination of a great variety of hetero atoms upto 75% of elements in the periodic table at well-defined geometric sites in the lattice, and 6) capsulation of neutral molecule (acetonitrile) or ion (carbonate and halide). The electrons injected into the polyoxometalates on the reduction is usually delocalized over the MO_6 octahedra in the lattice and the degree of the delocalization depends strongly on the configuration of the M-O-M linkage. Since an electron propagation over a MO_6 octahedral lattice corresponds to the behavior of a small polaron observed for nonmolecular infinite metal oxides. Therefore, the studies on the physical properties of the structurally well-defined polyoxometalates provide a better understanding of the electronic properties of nonmolecular metal oxide lattices at the molecular level. From this point of view, the polyoxometalates corresponding to nonmolecular insulator, semiconductor, and metallic metal oxides have been identified during the past decade. Figure shows our research fields aiming at the establishment of the polyoxometalate-based molecular device system.



First, we will outline the antitumor activity of $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ against solid tumors that can be elucidated by the redox reaction in/on the cell. Then, we will review the results of the photo- and electro-luminescence, leading to the conclusion that the photochemical and photophysical investigations of the polyoxometalates are powerful tools for the creation of the molecular device system.

CONTROL OF ACIDITY AND PORE-OPENING SIZE OF ZEOLITES

T. Nakagawa

Department of Industrial Chemistry, Meiji University

YUICHI MURAKAMI
Faculty of Engineering, Nagoya University
Furo-cho, Chigusa-ku, Nagoya, 464 Japan

Inorganic materials containing silicon are very famous in the field of semiconductors. Here, polymer membranes containing silicon as a form of trimethylsilyl groups will be introduced.

In recent years, considerable work was done on gas separation by membranes. The **Abstract unavailable at time of printing** used for gas separation are gas permeability, separation factor and durability of the membrane. The utility of polymeric membranes for separating a gas mixture was known even in 19th century. However, due to the low gas permeability, membrane separation technology was not used on an industrial scale in this field. Until a new polymer poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], PMSP, was synthesized, polydimethylsiloxane (PDMS) was highest gas permeable membrane. However, the gas permeability coefficient of PMSP membrane is 10 ~ 50 times higher than that of PDMS.

1) Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membrane.

The permeability coefficient of the membrane to gases and vapors is highest of all polymer membranes. This polymer is glassy, and its physical aging is unbelievably remarkable, that is, the deterioration of such high gas permeabilities is remarkable. In order to stabilize this phenomena, the control of lamellar domain is required, for which the modifications of preparing copolymers of trimethylsilyl propyne with the other acetylene derivative, the filling of polydimethylsiloxane in PMSP membrane and blending of PMSP with the other polymer were investigated. In any way, trimethyl silyl group as a side chain gives very unique properties to polymer membrane.

2) Vinyl polymer membranes containing trimethylsilyl group.

Another kinds of polymeric membranes having trimethylsilyl groups are synthesized: copolymers of 3-(trimethylsilyloxypropyl)trimethylsilyloxy silane, SiMA, with methyl methacrylate, MMA, and trimethylsilyl methyl methacrylate, TMSMMA and a copolymer of SiMA with vinyl acetate, VAc. The oxygen permeability of these copolymers was about two orders of magnitude lower than that of PMSP membranes, but the trimethylsilyl groups was considered to enlarge the intersegmental distance, in these copolymers. These copolymers will be used as the membrane material for oxygen enrichment for medical apparatuses and for control of oxygen

DEVELOPMENT OF POLYMER MEMBRANES WITH SILICON

T. Nakagawa

Department of Industrial Chemistry, Meiji University
 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214 Japn

Inorganic materials containing silicon are very famous in the field of semiconductors. Here, polymer membranes containing silicon as a form of trimethylsilyl groups will be introduced.

In recent years, considerable work was done on gas separation by membranes. The most important properties of membranes used for gas separation are gas permeability, separation factor and durability of the membrane. The utility of polymeric membranes for separating a gas mixture was known even in 19th century. However, due to the low gas permeability, membrane separation technology was not used as an industrial scale in this field. Until a new polymer poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], PMSP, was synthesized, polydimethylsiloxane, PDMS, was highest gas permeable membrane. However, the gas permeability coefficient of PMSP membrane is 10 ~ 50 times higher than that of PDMS.

1) Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membrane.

The permeability coefficient of the membrane to gases and vapors is highest of all polymer membranes. This polymer is glassy, but the physical aging is unbelievably remarkable, that is the deterioration of such high gas permeabilities is remarkable. In order to stabilize this phenomena, the control of Langmuir domain is required, for which the modifications of preparing copolymers of trimethylsilyl propyne with the other acetylene derivative, the filling of polydimethylsiloxane in PMSP membrane and blending of PMSP with the other polymer were investigated. In any way, trimethyl silyl group as a side chain gives very unique properties to polymer membrane.

2) Vinyl polymer membranes containing trimethyl silyl group.

Another kinds of polymeric membranes having trimethylsilyl groups are synthesized: copolymers of 3-methacryl oxypropyl-tris(trimethylsiloxy) silane, SiMA, with methyl methacrylate, MMA, and trimethylsilyl methyl methacrylate, TMSMMA and a copolymer of SiMA with vinyl acetate, VAc. The oxygen permeability of these copolymers was about two orders of magnitude lower than that of PMSP membranes, but the trimethylsilyl groups was considered to enlarge the intersegmental distances in these copolymers. These copolymers will be used as the membrane materials for oxygen enrichment for medical apparatuses and for contact lenses.

SYNTHESIS AND CHIRAL RECOGNITION ABILITY OF OPTICALLY ACTIVE ARTIFICIAL POLYMERS

K. Saigo, Y. Chen, T. Shiwaku, and M. Hasegawa

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

We describe here the synthesis and chiral recognition ability of the optically active polyamides obtained by ring-opening polyaddition reaction of optically active *anti* head-to-head coumarin dimer with diamines.

(-)-*Anti* head-to-head coumarin dimer (**1**) reacted very smoothly with diamines to give the corresponding optically active polyamides with high molecular weight. The high reactivity of (-)-**1** is considered to arise from the high strain in the six-four-six membered, fused ring system, which has been accumulated during the photodimerization of coumarin.

Among the optically active polyamides we prepared, the polyamides, derived from (-)-**1** and 1,6-hexanediamine or 1,4-phenylenediamine, showed a chiral recognition ability for racemates, when the polyamides were coated on the surface of silica gel and used as chiral stationary phases for high-performance liquid chromatographic analysis. On the basis of quantitative study on the chiral recognition ability, it is concluded that the high ability of the former is attributed to the difference in stability between the diastereomeric complexes formed by the simultaneous interactions with the racemates, whereas the ability of the latter is attributable to the difference arose from not only simultaneous interactions but also the ordered conformation of the polyamide in the film state.

In order to elucidate the role of the 1,6-hexanediamine residue in chiral recognition in detail, a series of homologous polyamides were synthesized from (-)-**1** and α,ω -alkanediamines by ring-opening polyaddition reaction. Their chiral recognition ability was found to be highly dependent on the methylene number in the diamine components; the polyamides, consisting of a diamine with an even methylene number, showed a sufficient chiral recognition ability, while the polyamides with an odd methylene number did not at all. This odd-even discrimination in chiral recognition was in good agreement with the crystallizability of the polyamides; i.e., only crystallizable polyamides showed a chiral recognition ability. The chiral recognition ability was also closely related to the degree of crystallinity and to the superstructure of the polyamides. The degree of crystallinity of the polyamides coated on the surface of silica gel was significantly influenced by the poor solvent for washing and the quantity of a residual coating solvent.

Self-mending Type Oxidation Protection of C/C Composite

○Eiichi YASUDA, Sei-Min PARK, Yasuhiro TANABE, Takashi AKATSU
and *Masaki OKADA

Research Laboratory of Engineering Materials-Tokyo Institute of Technology
*TOYO TANSO Co., Ltd.

ABSTRACT: New type of oxidation protection of C/C composite is proposed in this paper. It is that oxidation protection layer which originates from inside of the matrix and forms in the process of oxidation on the surface of the composite in itself. In order to surround C/C composite by oxide layer during oxidation process, seeds of protection layer dispersed in the matrix were considered to be effective. As oxides of those seeds should have low vapor pressure at high temperature, fine powders of SiC, SiO₂, Ta, TaC, Ta₂O₅ and TiO₂ were selected as additives. As the first step to apply this method to C/C composite, we focused on the resin-derived carbon. Each additives was mixed with furan resin by ball-milling. Furan resins with additives were hardened at 100° C, carbonized at 1000° C and graphitized at 2600° C in flowing argon. These samples were oxidized at 850° C for 1 hour in air flow(200ml/min). In the case of all additives, graphitized samples showed lower weight loss by oxidation than carbonized ones. It seems to be due to the decrease of defects by graphitization. Oxide layer formed on the surfaces of all samples as shown in Fig.1. However, densified oxide layer cannot be observed. The most effective additives for oxidation protection were Ta-compounds. Two reasons can be considered for the superiority of Ta-compounds against oxidation inhibition. The first one is that small difference in thermal expansion coefficient between carbon and Ta₂O₅ can make oxide layers from Ta-compounds more stable than any others. The second one is that densification of graphite can be promoted by liquid phase of Ta₂O₅. The effect of oxidation protection of C/C composite with 1% of Ta₂O₅ was greater than that of C/C composites without additives, however it was smaller than that of resin-derived carbon with Ta₂O₅(Table.1) because of high porosity of C/C composite.

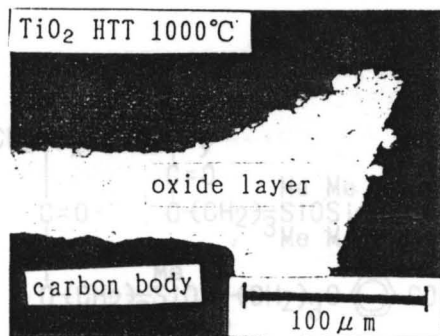


Fig.1 Cross section of protective oxide layer formed after oxidation

Table 1. Weight loss(%) of Ta₂O₅ Addition after oxidation at 850°C for 1hour

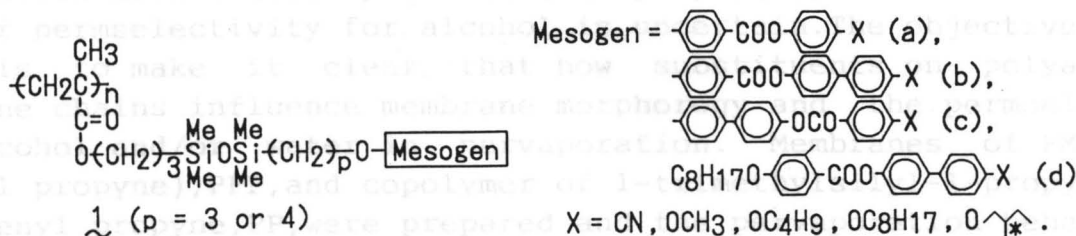
Ta ₂ O ₅ Addition	Heat Treatment Temperature (°C)	
	1 0 0 0 °C	2 6 0 0 °C
Neat Resin	7 7 . 2	3 3 . 7
Resin + 1%	3 7 . 1	2 . 0
Resin + 5%	4 3 . 1	8 . 0
C/C(None)	1 0 0 . 0	9 0 . 1
C/C + 1%	1 0 0 . 0	2 2 . 5

SIDE-CHAIN LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS CONTAINING SILOXANE SPACER

Y. Nagase, Y. Takamura and E. Akiyama

Sagami Chemical Research Center,
Nishi-Ohnuma, Sagami-hara, Kanagawa 229, Japan

In order to obtain the mesophases of liquid crystalline polymers (LCPs), the introduction of flexible spacer groups between the polymer main chain and the mesogenic side chain is necessary to decouple the motions of the backbone component from those of the anisotropically oriented mesogenic group. In this paper, the synthesis and mesomorphic properties of the side-chain liquid crystalline polymers containing very flexible siloxane bond in the spacer unit will be discussed. The chemical structures of obtained polymers are shown below.



The introduction of siloxane bond resulted in the great decrease of glass transition temperature (T_g) of the polymers, in which the main chain consisted of polymethacrylate. This is due to the high flexibility of the siloxane bond. Polymers containing linear triphenylene groups (b and c) as the mesogens showed stable smectic phase with wide temperature range. Highly ordered smectic phase was also observed for the mesogens containing alkoxy group as a terminal group. However, the introductions of a and d units induced no mesophase. Thus, a linear large mesogen seems to be necessary to obtain the mesophase of such LCPs, because the bulky siloxane group disturbs the liquid-crystalline order.

On the other hand, nematic phase was observed over room temperature, in the case of copolymers containing diphenylene (a) and triphenylene (b) mesogens. The chemical structure of the copolymers are shown below. The isotropic transition temperature (T_i) decreased with the increase of diphenylene mesogenic component, as shown in Fig. 1. Therefore, it is suggested that T_i depends on the structure of mesogenic group, while T_g is affected with the chemical structure of backbone and spacer components. Similar tendency was observed for the copolymers which consisted of linear triphenylene-type mesogen (a) and laterally attached mesogen (d).

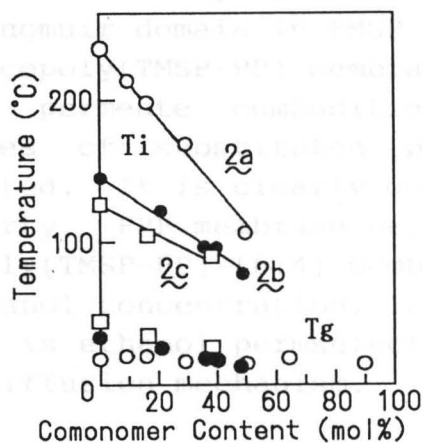
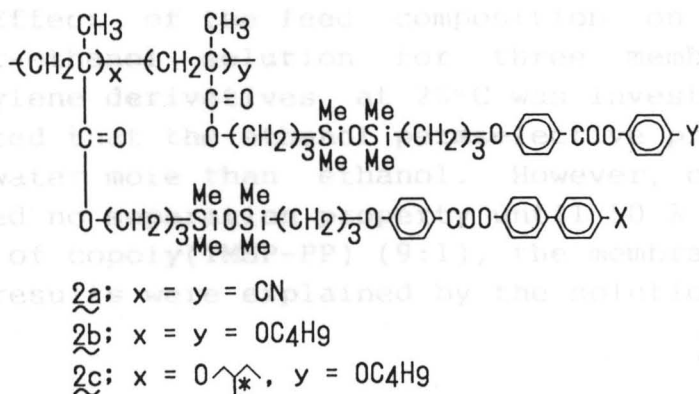


Fig.1 Effect of comonomer content on the thermal transitions of copolymers 2a~2c.

CHARACTERIZATION OF SUBSTITUTED POLYACETYLENE MEMBRANES
AND THEIR PERVAPORATION OF ALCOHOL-WATER MIXTURES

T. NAKAGAWA, T. YOSHIDA and A. HIGUCHI

Department of Industrial Chemistry, Meiji University
Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214 Japan

Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne], PMSP, membrane has been known to have most permeable properties for not only gases, but also vapors. In the case of pervaporation for water-alcohol mixture, PMSP membranes is one of two high permeable membranes, PMSP and polydimethylsiloxane, PDMS, which have alcohol permselective properties. However, the mechanism of permselectivity for alcohol is uncertain. The objective of this paper is to make it clear that how substituents on polyacetylene backbone chains influence membrane morphology and the permselectivity for alcohol and/or water in pervaporation. Membranes of PMSP, poly(phenyl propyne), PPP, and copolymer of 1-trimethylsilyl-1-propyne, TMSP, and phenyl propyne, PP, were prepared and the pervaporation behavior was investigated. Among polyacetylene derivatives, poly(phenyl acetylene), PPA, was difficult to form a membrane.

Characterization of polymers were carried out by ^1H NMR spectra. ^1H NMR spectra of PPA are different by the different catalyst of polymerization: NMR spectra of PPA polymerized in methanol with Rh complex as a catalyst show sharp peaks which indicates a stereochemically regular cis-transoidal structure. On the contrary, the spectra of PPA polymerized with $\text{WCl}_6 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$ (1:1) in dioxane and PPP showed a broad peak in the region of 6 and 8 ppm which indicates a random structure. The ^1H NMR spectra of PMSP, PPP and copoly(TMSP-PP) showed same ones. As has been reported by one of the authors, PMSP membrane has a large excess free volume. The sorption isotherm for C_3H_8 were analyzed and C_H' , b of PMSP, PPP and copoly(TMSP-PP) membranes, which are the saturation constant and hole affinity constant in the dual sorption model, respectively. The C_H' of PMSP, copoly(TMSP-PP) (9:1) and PPP measured with C_3H_8 at 35°C were 50.1, 43.6 and 12.5, respectively. These data suggest that the Langmuir domain in PMSP decreased with increasing of the PP content in copoly(TMSP-PP) membranes.

Effect of the feed composition on the permeate composition of water-ethanol solution for three membranes of substituted polyacetylene derivatives at 25°C was investigated. It is clearly demonstrated that the ethanol permselective property. PPP membrane permeated water more than ethanol. However, copoly(TMSP-PP) (6:4) membrane showed no separation property until 50 % ethanol concentration. In the case of copoly(TMSP-PP) (9:1), the membrane is ethanol permselective. The results were explained by the solution-diffusion mechanism.

Synthesis and Solute Permeability of Polymeric Membranes having saccharide in Side Chain [V]. Polymeric Membranes having Difference between D-glucose and L-glucose Permeabilities.

Tsutomu Nakagawa, Yoshihide Nin, and Akon Higuchi

Department of Industrial Chemistry, School of Science and Technology Meiji University, Kanagawa 214, Japan

KEY WORDS: Saccharide / Membrane / Permeability / Anticarcinogenic material / Optical resolution

The objective of the present investigation is to synthesize new polymeric membranes having saccharide in side chains and to clarify the effect of the saccharide on the solute permeability. In our series of the study, chloromethylated polysulfone (CM-PSF), poly(chloromethylated styrene) (P-CM-St), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly- γ -methyl-L-glutamate (PMLG) as synthetic polymers and an equal mixture of α -D-2-deoxy-2-amino-glucopyranosyl-(1'→6)-D-sorbitol and mannitol (AGP) as saccharide were used, respectively. Relationships between permeability and molecular weights of anticarcinogenic materials were examined (Fig. 2). Anticarcinogenic materials such as 5-Fluorouracil (5-FU), 1-(tetrahydro-2-furanyl)-5-fluorouracil (FT-207) and 5-Fluorouridine (FUR) were used as solutes (Fig. 1). Except for the CM-PSF+AGP membrane, the all membranes showed the highest permeability to FUR. The reason of the high permeability to FUR is considered to depend on interactions between both saccharide groups combined in AGP and FUR. To clarify this specific interactions, dependences of saccharides permeability coefficients on upstream concentration were examined. PMMA+AGP membrane (Fig. 3) and CE-PMLG+AGP membrane showed the highest permeability of D-glucose, although the CM-PSF+AGP membrane and P-CM-St+AGP membrane showed less permeable.

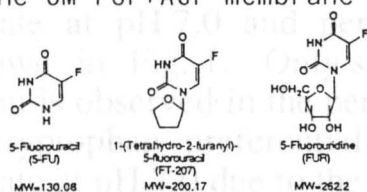


Fig. 1 Structure of 5-FU derivatives.

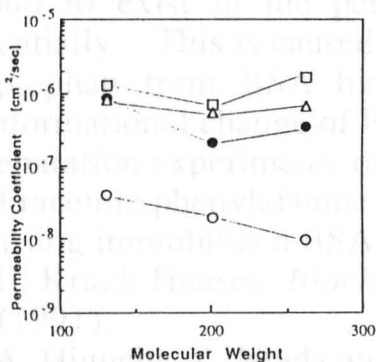


Fig. 2 Relationship between permeability coefficients and molecular weights of 5-FU derivatives in CM-PSF-2+AGP membrane (O) and P-CM-PS+AGP membrane (●) and PMMA+AGP membrane (□) and PMLG+AGP membrane (Δ) at 25°C.

The reason of the high permeability of D-glucose is considered to depend on interaction between AGP terminating D-glucose and D-glucose as a solute. The optical resolution may be possible by the molecular recognition of the AGP because there are difference between D-glucose and L-glucose permeabilities. These interactions do not influence effectively in CM-PSF+AGP and P-CM-St+AGP membranes because of cross-link.

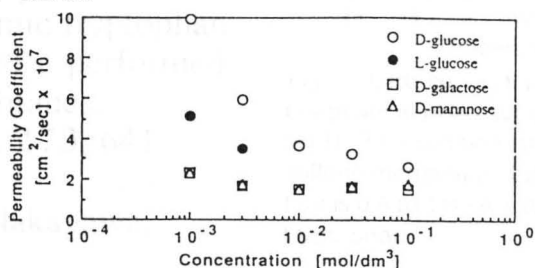


Fig. 3 Dependence of permeability coefficients of various saccharides on their concentration in PMMA+AGP membrane at 25°C.

OPTICAL RESOLUTION OF AMINO ACIDS BY ULTRAFILTRATION THROUGH AFFINITY MEMBRANES

A. Higuchi, T. Horiuchi, Y. Ishida and T. Nakagawa

Department of Industrial Chemistry, School of Science
and Technology, Meiji University, Higashi-mita, Tama-ku,
Kawasaki, Kanagawa 214, Japan

Serum albumin is known to have a high affinity binding site for L-tryptophan. Its binding constant is reported to be $4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ by Kragh-Hansen¹, and is reported that weakly bound D-tryptophan displaces L-tryptophan. This evidence prompted us to think that optical resolution of tryptophan might be possible from the ultrafiltration of racemic amino acids solution through immobilized serum albumin membranes by using the binding site of bovine serum albumin (BSA) to L-isomer. In this study ultrafiltration experiments for the separation of racemic tryptophan or phenylalanine were performed in a solution system containing BSA and by using immobilized BSA membranes².

Polysulfone ultrafiltration membrane (cut-off of MW.=50,000) was selected as the base membrane for the separation of racemic amino acids. The membranes were immersed in 5% glutaraldehyde solution and subsequently immersed in aqueous BSA solution (200g/L) at 4°C for the preparation of cross-linked BSA membranes. 100 ml of BSA solution (200g/L) was ultrafiltered through the membranes for the preparation of adsorbed BSA membranes.

The preliminary experiments of optical resolution of tryptophan were performed in a solution system. The feed solution containing 0.60 mM BSA and 0.049 mM racemic tryptophan was ultrafiltered from 100 ml to 10 ml, 90 ml buffer of pH 3.0 was added in the cell and ultrafiltered. GPC curves of initial feed, permeate at pH 7.0 and permeate at pH 3.0 are shown in Fig. 1. Only small peak of L-tryptophan is observed in the permeate. It is found that D-tryptophan preferentially exists in the permeate at pH 7.0 due to the binding of BSA and L-tryptophan. L-tryptophan is, on the contrary, found to exist in the permeate at pH 3.0 preferentially. This is caused by the ejection of L-tryptophan from BSA binding site due to the conformational change of BSA at pH 3.0.

Separation experiments of racemic tryptophan and racemic phenylalanine was also performed by using immobilized BSA membranes.

1. U. Kragh-Hansen, *Biochem. J.* **273**, 641 (1991).
2. A. Higuchi, Y. Ishida and T. Nakagawa, *Desalination*, **90**, 127 (1992).

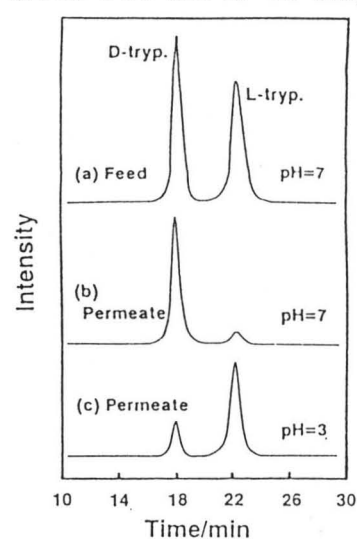


Fig. 1 GPC curves for initial feed (a), permeate at pH=7 (b) and permeate at pH=3 (c) solutions through polysulfone membrane. Initial feed solution is 0.6 mM BSA + 0.049 mM DL-tryptophan.

Preparation and Permeation Properties of Plasma-Grafted Membranes from N-isopropylacrylamide with Acrylic Acid or Methacrylic Acid

1. 要旨

本研究は、N-イソプロピルアクリルアミド（NIPAAm）を主成分とする膜に、アクリル酸（AA）またはメタクリル酸（MA）をプラズマグラフト重合させた膜の調製と、その透過特性の検討を行った。グラフト重合率は、グラフト重合時間と電圧に依存し、AA系はMA系よりも高い割合で重合した。透過試験の結果、AA系グラフト膜はMA系グラフト膜よりも、水蒸気透過係数が低く、酸素透過係数も若干低い傾向を示した。これは、AA系グラフト膜がMA系グラフト膜よりも、より緻密な構造を形成していることを示唆している。

Toshihiro Hirotsu

Research Institute for Polymers and Textiles,

1-1-4, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

2. 実験

2.1. 試料の調製
NIPAAmを主成分とする膜（厚さ約0.1mm）を、AAまたはMAのモノマー溶液（濃度約10wt%）中でプラズマグラフト重合させた。グラフト重合は、高周波プラズマ装置を用いて行った。グラフト重合時間と電圧を系統的に変化させ、グラフト重合率を制御した。グラフト重合後、膜を十分に洗浄し、乾燥させた。

2.2. 結果と考察

グラフト重合率は、グラフト重合時間と電圧に依存し、AA系はMA系よりも高い割合で重合した。これは、AA系モノマーがMA系モノマーよりも、より反応性が高いことを示している。また、AA系グラフト膜はMA系グラフト膜よりも、より緻密な構造を形成していることが、透過試験の結果から明らかになった。

透過試験の結果、AA系グラフト膜はMA系グラフト膜よりも、水蒸気透過係数が低く、酸素透過係数も若干低い傾向を示した。これは、AA系グラフト膜がMA系グラフト膜よりも、より緻密な構造を形成していることを示唆している。

また、AA系グラフト膜はMA系グラフト膜よりも、より高い水蒸気透過係数を示した。これは、AA系グラフト膜がMA系グラフト膜よりも、より多孔質構造を形成していることを示唆している。

以上の結果から、AA系モノマーを用いたプラズマグラフト重合は、MA系モノマーよりも、より緻密な構造を形成し、水蒸気透過係数を低くする効果があることが示された。

本研究は、NIPAAmを主成分とする膜に、AAまたはMAをプラズマグラフト重合させた膜の調製と、その透過特性の検討を行った。グラフト重合率は、グラフト重合時間と電圧に依存し、AA系はMA系よりも高い割合で重合した。透過試験の結果、AA系グラフト膜はMA系グラフト膜よりも、水蒸気透過係数が低く、酸素透過係数も若干低い傾向を示した。これは、AA系グラフト膜がMA系グラフト膜よりも、より緻密な構造を形成していることを示唆している。

N-イソプロピルアクリルアミドとアクリル酸、メタクリル酸からのプラズマ共重合フィルムの調製と膜特性

繊維高分子材料研究所 ○広津敏博

1. 緒言

N-イソプロピルアクリルアミド(NiPAAm)からのホモポリマーは31°Cを転移点として熱的に特異な溶解-不溶化を生じる。この現象に着目し、このポリマーをプラズマグラフトの方法で基質上に形成させた場合、及びアクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)とのプラズマ共グラフトポリマーとした場合の浸透気化膜特性等の性質への効果について検討したので報告する。

2. 実験

プラズマグラフト重合は基質フィルムとしてポリプロピレン製多孔膜(セルガード)を用い、真空脱気下、所定条件下に行った。また、これらのグラフト化膜による浸透気化透過実験は水-エタノールを用いて40°Cで行った。

3. 結果と考察

NiPAAmはそれ自体のプラズマグラフト反応性がアクリルアミドなどのモノマーに比べてもかなり高い。これに対してさらにAAまたはMAAを加えたモノマー混合系でグラフトを検討したところ、いずれの場合にも重合性がそれぞれのモノマーの単独の系よりも低下した。

得られたグラフト化膜の表面形状を走査電顕によって観察するとNiPAAmからのグラフト化膜は数ミクロン径の粒状を呈していた。これに対して、AAまたはMAAを共グラフトさせると表面はむしろ筋状構造となった。

40%の割合でAAまたはMAAを共グラフト化し、多孔フィルムの孔をグラフト層で完全に覆った構造の膜を用いて水-エタノール浸透気化分離性能(40°C)を調べた。いずれの共グラフト化膜も親水性であり、水の優先的な透過が認められた。また、2% NaOH水溶液で処理してポリマー中のカルボン酸成分をアクリレートイオン塩にした場合、透過速度が当然変化した。その増減は供給側のエタノール濃度に依存した。

ポリ(NiPAAm)グラフト化膜では熱可逆的な溶解-不溶化現象に基づいて転移点の30°C近くで低温側で水の透過速度が若干上昇したが、共グラフト化膜ではそのような変化は見られなかった。

NEW POLYMERIC TRANSDERMAL PENETRATION ENHANCER

T. Aoyagi, T. Akimoto and Y. Nagase

Sagami Chemical Research Center, 4-4-1, Nishi-Ohnuma,
Sagamihara, Kanagawa 229, Japan

Transdermal drug delivery (T.D.D.) has attracted much attention as a novel way of drug administration. To fabricate the T.D.D. system, certain enhancing mode is necessary because of the impermeability of the substances through the skin. The usage of penetration enhancer is one of the convenient methods. However, the existing penetration enhancers themselves are liable to permeate into the skin and cause the toxicity and irritation. In this study, polymeric penetration enhancers were prepared and evaluated. The polymeric enhancers themselves permeate with difficulty because of their bulkiness and are expected to be non-irritation and non-toxicity to the skin.

Some kinds of polymeric penetration enhancers, such as benzalkonium chloride-type polymer and polydimethylsiloxanes (PDMSs) containing cationic, anionic and nonionic polar group at the chain ends, were prepared. Fig. 1 shows the structures of some polymeric enhancers. Their penetration enhancing activities were evaluated by means of *in vitro* drug permeation experiment. Fig. 2 shows the permeation profiles of model drug, indomethacin (anti-inflammatory drug) through the skin using MePy-PDMS as the enhancer. Addition of the polymers enhanced the drug permeation and the enhancing activities increased with increase of the average degree of polymerization. It was revealed from the detailed analysis of the permeation profile that the permeation and partition coefficients increased in parallel, while the diffusion coefficients were unchanged. On the other polymers, the same results were obtained as that of MePy-PDMS. These polymeric enhancers are expected to be excellent drug penetration enhancers without heavy damage to the skin.

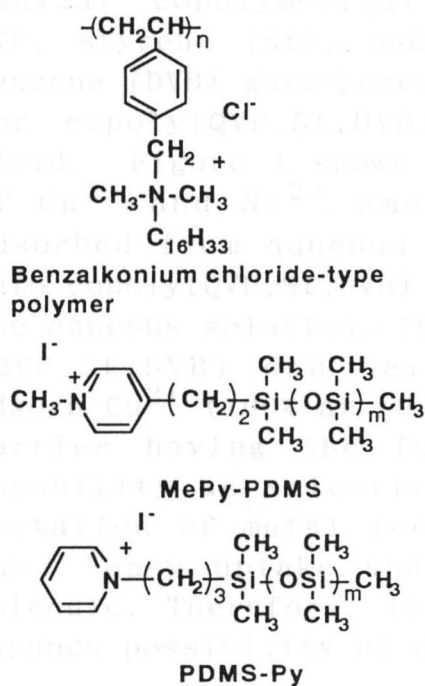


Fig.1 Structures of Polymeric enhancers

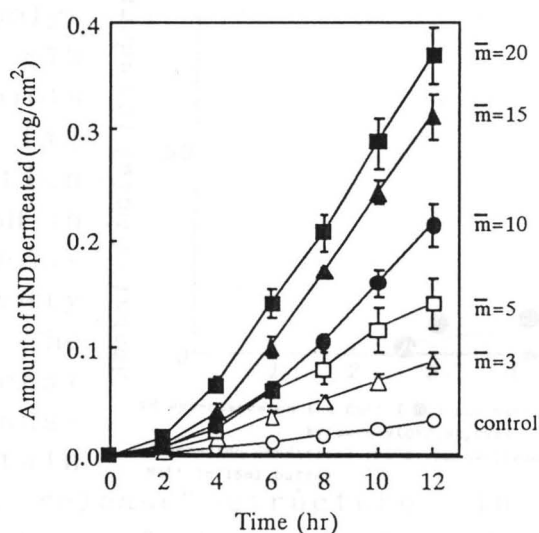


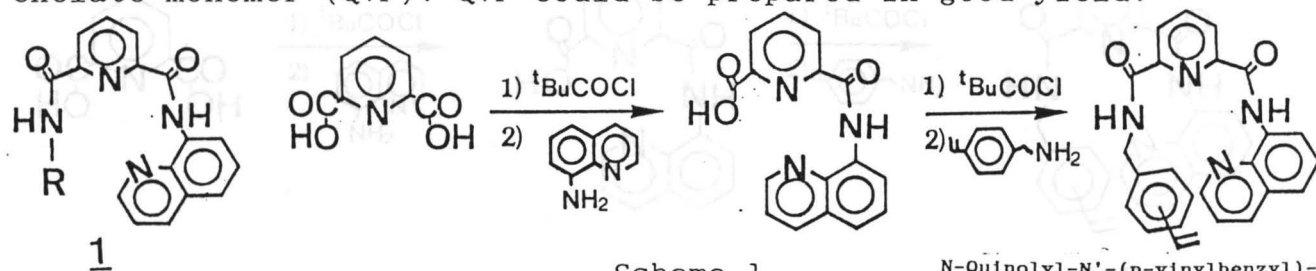
Fig. 2 Permeation profiles of indomethacin using MePy-PDMS as enhancer.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu^{2+} ION SELECTIVE CHELATE RESIN

Kiyoshi Saito, Jun Tamura, Tomonori Takata, and Masaki Hasegawa

Department of Materials Science and Technology,
Faculty of Engineering, Toin University of Yokohama,
Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 225, Japan

Recently, it have been interested in development of chelate resin having a high selectivity for particular metal ion. Previously, we have studied on develop of the carrier for selective transportation of Cu^{2+} ion through the liquid membrane. It was reported that 2,6-bis(8-quinolyl amino carbonyl)-pyridine (1) was highly selective Cu^{2+} carrier in the transition metal ion¹⁾, and the minimum essential structure for selective uptake of Cu^{2+} ion was having four nitrogen atoms as configuration of 1. In this study, we wish to report on synthesis of 1 containing copolymer and its function as Cu^{2+} ion selective chelate resin. Scheme 1 shows Synthetic route of pyridine diamide derivative as chelate monomer (QVP). QVP could be prepared in good yield.



Radical copolymerization with QVP, styrene (St), and divinylbenzene (DVB) gave porous copolymer copoly(QVP,St,DVB) in 87% yield. Figure 1 shows the plots of Cu^{2+} and Ni^{2+} amounts (%) adsorbed from aqueous solution onto copoly(QVP,St,DVB) vs. pH in the aqueous solution. The copoly(QVP,St,DVB) can selectively adsorb Cu^{2+} (100% at pH 6). The carrier having the functional capability as selective transportation of metal ion contain the "easy uptake and easy release" structure in the same molecule. Therefore, introduction of that structure into polymer expands possibility of development a selective chelate resin.

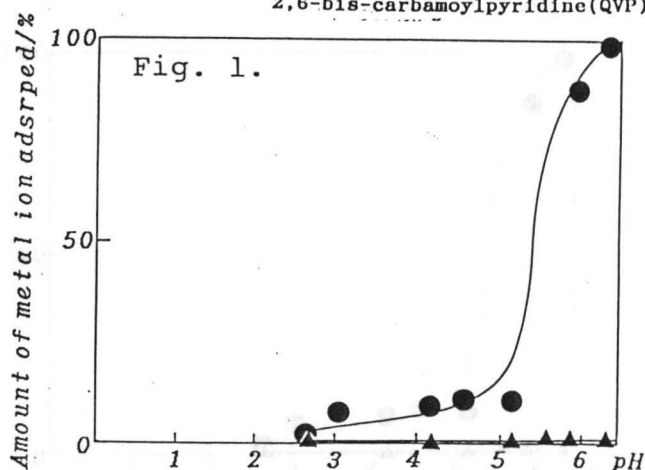


Fig. 1.
pH dependence on the Cu^{2+} (●) and Ni^{2+} (▲) adsorption by copoly(QVP,St,DVB).
Adsorption conditions (25°C): 1mmol ligand/1mmol Cu^{2+} or Ni^{2+} in 15ml buffer.

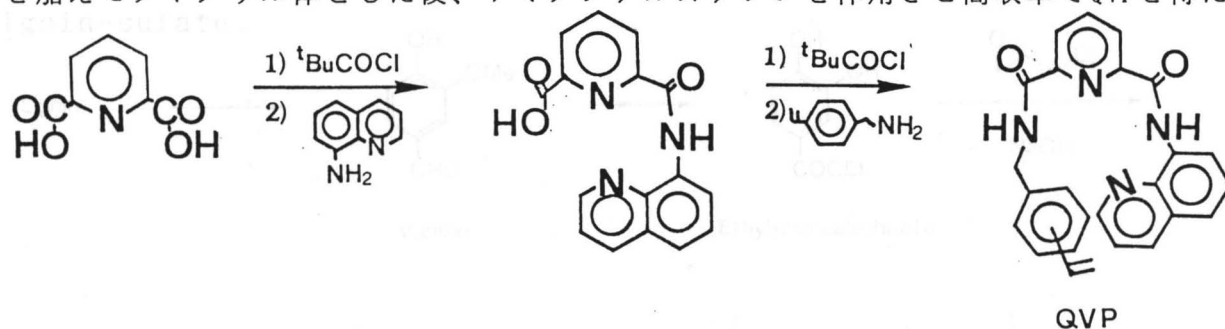
1) K.Saito and K.Hiratani, 59th National Meeting of the Chemical Society of Japan, Yokohama, Abstr., II, 1886 (1990).

銅イオン選択分離機能を有するキレート樹脂の合成

(桐蔭横浜大・工) ○齋藤 潔・田村 淳・高田朋典・長谷川正木

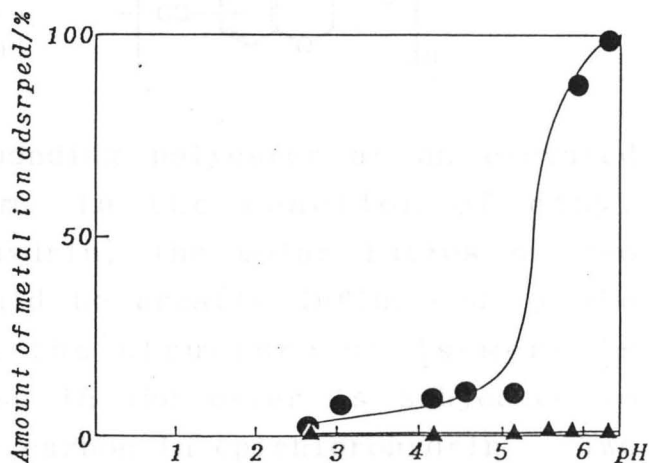
1. 特定の重金属イオンを選択的に捕捉する機能を有するキレート樹脂の開発は、興味ある課題である。著者らは、かねてより重金属イオンの選択的液膜輸送のためのキャリアの開発を行ってきた。その結果、抗生物質であるブレオマイシン (BLM) の金属キレート部位を単純化し、さらに脂溶性を持たせた配位子2,6-ビスアミノカルボニルピリジン誘導体 (1) が銅イオンに対する極めて優れた選択輸送キャリアとなることを見いだした¹⁾。本研究では、1の構造を有する高分子物質を合成することによって、新しい銅イオン選択キレート樹脂を合成することを目的とした。

2. 3. 1のRに重合性基を導入した化合物としてN-(8-キノリル)-N'-(4ビニルベンジル)-2,6-ジカルバモイルピリジン (QVP) を合成した。即ち、2,6-ジカルボキシルピリジンをピリジン中1当量のピバロイルクロリドと反応させ、8-アミノキノリンを加えモノキノリル体とした後、アミノメチルスチレンを作用させ高収率でQVPを得た。



高分子化は、QVP, スチレン (st), ジビニルベンゼン (DVB) の共重合によって架橋型の Copoly(QVP, ST, DVB)を得た (87%)。金属イオンの吸着実験は、共重合体中のQVP導入量を求めた後、系内のQVPに対して1:1となるようにして行った。Fig. 1. に種々のpHにおける銅イオン、ニッケルイオンの吸着量を示す。図より明らかのように、中性付近のpH域で銅イオンはほぼ100%の吸着量を示したのに対してニッケルイオンは全く吸着されないことが明かとなった。

優れた選択性を有する金属イオン輸送キャリアーは、まさに“捕まえ易く放し易い”構造を同一分子内にもつものであり、その構造を高分子に導入することは選択キレート樹脂の開発の可能性を広げるものである。



pH dependence on the Cu²⁺ (●) and Ni²⁺ (▲) adsorption by copoly(QVP, St, DVB). Adsorption conditions (25°C): 1mmol ligand/1mmol Cu²⁺ or Ni²⁺ in 15ml buffer.

1) 齋藤、平谷、日化第59年会予稿集, II, p1886 (1990).

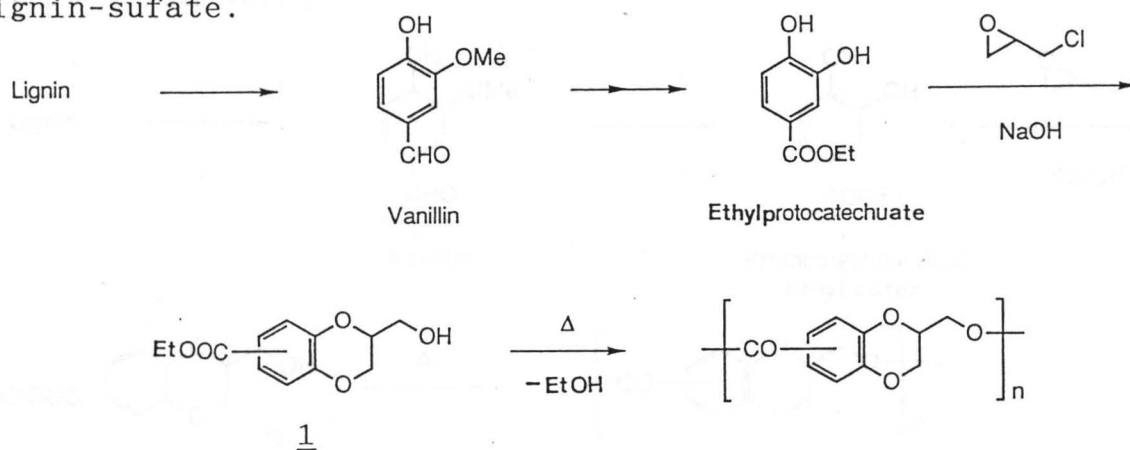
PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYESTER DERIVED FROM LIGNIN

Motomi Noguchi, Kiyoshi Saito and Masaki Hasegawa

Department of Materials Science and Technology,
Faculty of Engineering, Toin University of Yokohama,
Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 225, Japan

Utilization of lignin is worthwhile and an attractive subject from the viewpoints of efficient use of natural products and of preservation of ecological environment. In previous papers it has been reported that 6(or7)-Carbethoxy-2-hydroxymethyl-1,4-benzodioxane(1), that was derived from lignin, polymerized into a high molecular weight of spinnable polyester ^{1,2)}. In present work we study of preparation and properties of the same polyester in a further detail.

The polyester is prepared in following steps starting from lignin-sulfate.



1 polymerizes into corresponding polyester at an elevated temperature under the vacuum. In the reaction of ethyl protocatechuate with epichlorohydrin, the molar ratios of two isomers (1) thus obtained, should be greatly influenced by the reaction temperature because the structure of isomers is determined by which phenol group in the ester is subjected to first nucleophilic attack of the carbon in epichlorohydrin. Two isomers of 1 are readily separated into each pure isomer by conventional silica-gel chromatography. Properties of the polyester is correlated with the isomer ratio in the monomer, (1). Optical resolution of each isomer of 1 is also attempted.

1) L.H.Bock and J.K.Anderson, J.Polym.Sci.,1958,28,121.

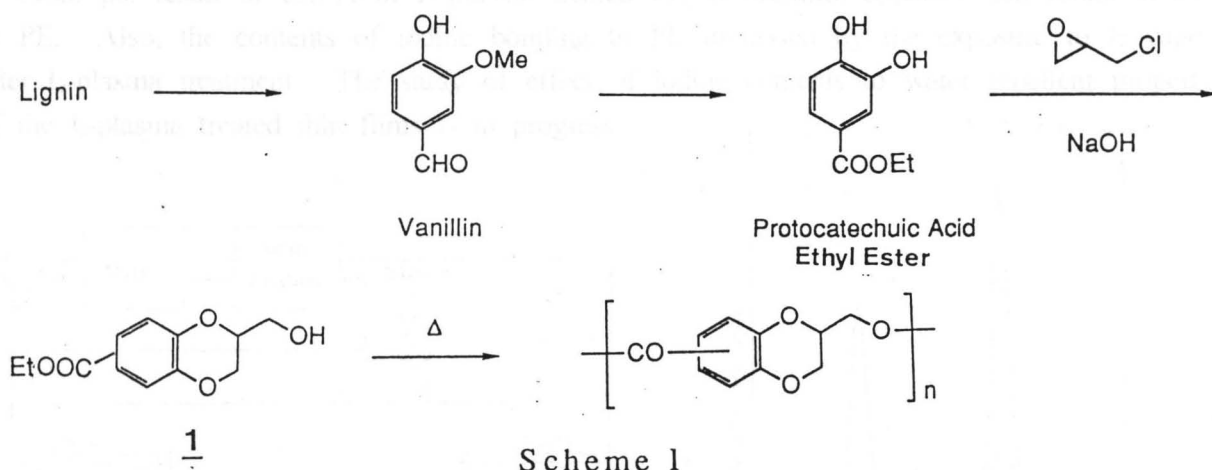
2) M.Hasegawa,Iho-Seni Kogyo Shikenjo, 1958,46,1.

パルプ廃液から得られるポリエステル合成と性質

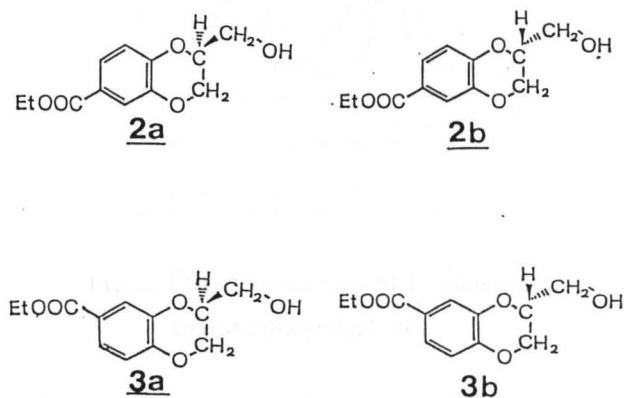
(桐蔭横浜大・工・長谷川研究室) 野口元美

1. パルプ製造過程で分離される化合物の積極的な利用を考えることは、資源の有効利用の点からも関心が持たれている。当研究室ではパルプ廃液中に含まれるリグニンを分解して得られるバニリンを原料としたポリエステル繊維を合成することについての研究を行っている。バニリンから誘導される化合物 6(および7)-カルボエトキシ-2-ヒドロキシメチル-1,4-ベンゾジオキサン (1) は、減圧下で加熱するだけで触媒を用いることなく紡糸可能な高分子量ポリエステルを与えることを報告した¹⁾。また、1 は2種の構造異性体からなり、さらにその各々はラセミ体からなっているため、合成条件の微妙な違いでも得られるモノマーの性質が変化することも明かとなった。そこで本研究では、1 の異性体を分離し、モノマーの構造とその性質、及び得られるポリエステルの特性との関係について考察することを目的とした。

2. 3. 1 は、バニリンをアルカリ溶融することによってプロトカテキ酸とし、さらにエチルエステルとした後、エピクロルヒドリンと反応させることによって良好な収率で得た (Scheme 1)。



1 には、2a ~ 3b の4種類の異性体が考えられる。まず構造異性体である 2 と 3 の分離をシリカゲルクロマトグラフィーによって行った。さらに各々の光学異性体の分割も試みる予定である。発表では、分離された異性体の重合特性及び得られたポリエステルの性質について述べる。



1) 長谷川, 繊維工業試験所彙報, 第46号, 1, (昭. 33.9).

I₂-plasma treatment of polymer surface.

Daigo Kawabata, Chihiro Funakoshi, Motoi Fujishima, Yasuhiko Yoshida,
Tadataka Yamashita, Kunihiro Kashiwagi and Kanto Higashikata*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University
C.ITOH FINE CHEMICAL CO LTD*.

Recently, the study of plasma treatment of polymer has led to the development in the high functionality of the films. Plasma treatment of polymer by fluoro compounds such as tetrafluoromethane or fluorine is known to give the water repellent property to the polymer surface. However, plasma treatment by Iodine (I₂) has not been reported. In his paper, the I₂-plasma treatment of polymer surface was carried out to obtain organic material bonding Iodine. The purpose of the present work is to prepare the I₂-plasma treated polymer material, and to investigate the effect of iodine to water repellent property.

As shown in Figure 1, the plasma reactor tube was made of a pyrex glass, 5 cm in diameter and 40 cm in length, which was fitted with a I₂ inlet, the pressure gauge and the vacuum system. The voltage was elevated by using a neon transformer and the plasma was maintained by an ac discharge at 50 Hz. The I₂-plasma treated polyethylene (PE) were analyzed by FT-IR, ESCA and contact-angle measurement.

From the result of ESCA of I₂-plasma treated PE, it becomes apparent that iodine bonds to PE. Also, the contents of iodine bonding to PE increased by the exposure to I₂ vapor after I₂-plasma treatment. The study of effect of iodine contents to water repellent property of the I₂-plasma treated thin films is in progress.

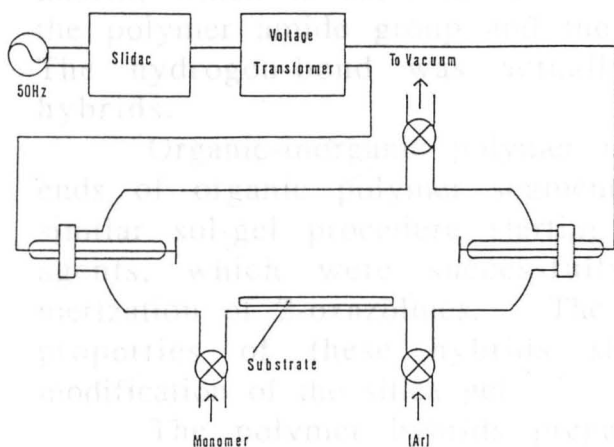
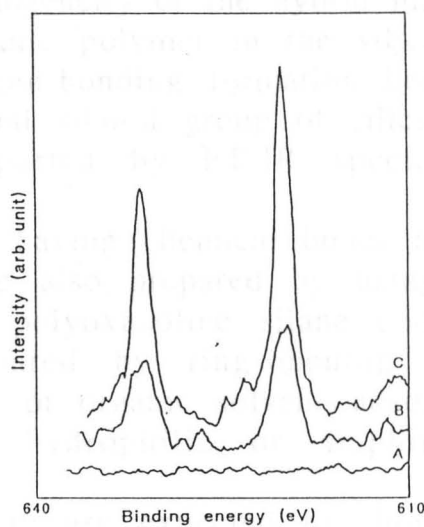


Fig.1. Plasma apparatus.



A: PE
B: I₂-Plasma (3.6kV, 1h)
C: I₂-Plasma (3.6kV, 1h) + I₂-Vapor (1h)

Fig.2. ESCA spectrum of I₂- plasma treated polyethylene.

1)K.Kashiwagi, Y.Yoshida, Y.Murayama, Jpn.J.Appl.Phys.,1991,1803.

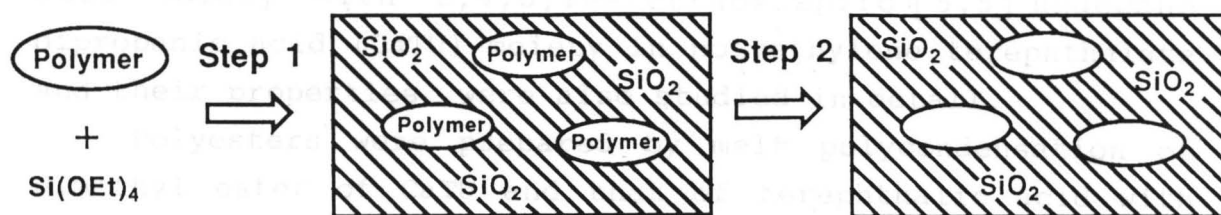
SYNTHESIS OF ORGANIC-INORGANIC POLYMER HYBRIDS

Y. Chujo, S. Kure, H. Matsuki and T. Saegusa

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan

We describe here organic-inorganic polymer hybrids by means of sol-gel method.¹⁾ The incorporation of organic polymers at the level of molecular dispersion into metal oxide matrix was accomplished by the hydrolysis-condensation of tetraalkoxysilane in the presence of appropriate amide-group repeating organic polymers such as polyoxazoline, poly(*N*-vinylpyrrolidone) and poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (Scheme 1, Step 1).

Scheme 1



The obtained organic-inorganic polymer hybrids were homogeneous and transparent glassy materials in a wide range of the contents of organic polymers. The homogeneity of the hybrid may be due to the molecular dispersion of organic polymer in the silica gel matrix, which is ascribed to the hydrogen-bonding formation between the polymer amide group and the residual silanol group of silica gel. The hydrogen-bond was actually supported by FT-IR spectra of hybrids.

Organic-inorganic polymer hybrids having chemical bonds at the ends of organic polymer segments were also prepared by using the similar sol-gel procedure starting from polyoxazoline silane coupling agents, which were successfully prepared by ring-opening polymerization of 2-oxazolines. The water- or organic solvents-adsorption properties of these hybrids showed hydrophilic or amphiphilic modification of the silica gel.

The polymer hybrids prepared here are expected to show the intermediate properties between plastics and glasses (ceramics). Transition metal salts, which are known to have good interaction with amide groups in polyoxazoline can be well dispersed in the hybrids.

Another interesting material is highly porous silica gel having controlled size of pores, which is prepared by the pyrolysis of the hybrid at a temperature far below the fusing point of silica gel (Scheme 1, Step 2).

1) Y. Chujo, et al., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 303 (1991)

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYESTERS CONTAINING SPIROACETAL RINGS IN THE MAIN CHAIN

J. Kawakami, K. Nishiyama, Y. Saegusa, and S. Nakamura

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kanagawa University, Kanagawa-ku, Yokohama 221, JAPAN

Polymers with spiroacetal rings in their backbone possess excellent properties such as high solubility, dyeability and adhesive property. In this study, a series of polyesters containing spiroacetal rings in the main chain were prepared by partly or completely replacing terephthalic acid moiety with 2,4,8,10-tetraoxaspiro [5,5] undecane dipropanic acid (CaTU) moiety in polyethylene terephthalate and their properties were also studied in detail.

Polyesters were prepared by melt polycondensation of dimethyl ester of CaTU and that of terephthalic acid with ethylene glycol using calcium acetate or antimony trioxide as catalyst.

The T_g of polymers showed a maximum of 90°C at a spiroacetal-ring content of 10 mol%, and the T_m decreased monotonously with spiroacetal-ring content from 252°C for polyethylene terephthalate to 70°C for polyester from CaTU. No melting temperature was observed for polymers with high spiroacetal-ring content.

A 5% and a 10% loss temperatures was slightly decreased with the increase in spiroacetal-ring content.

Polyethylene terephthalate is only soluble in phenolic solvents. However, the copolyesters with high spiroacetal-ring content were soluble in aprotic polar solvents such as DMAc, DMF and NMP and chlorinated hydrocarbon solvents such as 1,1,2-trichloroethane and 1,1,2,2-tetrachloroethane.

The stress-strain curves were recorded for the solvent-cast films. The initial modulus decreased gradually with increasing spiroacetal-ring content. The elongation at break was low and almost constant up to a spiroacetal-ring content of 25mol% and then increased abruptly to 935% for polyester from CaTU.

CURING OF EPOXY RESINS WITH ACTIVE ESTERS
AND PROPERTIES OF CURED RESINS

Masao Arima, Shigeo Nakamura and Tadatomi Nishikubo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Kanagawa-ku, Yokohama 221, JAPAN

Active esters with three or more ester groups can be used for epoxy curing and no free hydroxyl group is left in the cured resins. The glass transition temperature and thermal stability were lower than those cured with conventional curing agents.

We examined the network structure of epoxy resins cured with active esters by measuring the dynamic mechanical properties of cured resins and comparing with those of the epoxy resins cured with multifunctional phenols which leave hydroxy groups after curing.

Bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) was used as epoxy prepolymer and 1,3,5-triacetoxybenzene (TAB) and 1,3,5-trihydroxybenzene (THB) as curing agents. The film specimens were cured at 150 C for 3h by varying the stoichiometric ratio of THB to TBA using tetrabutylphosphonium bromide as catalyst.

The α -dispersion (T_{α}) shifts to higher temperature and the value of E' in the rubbery region increases with increasing ratio of THB to TAB. A β -dispersion was observed at about 50°C for all specimens. The crosslink density (ρ) and molecular weight between crosslinks (M_c) were calculated from the viscoelastic data using the equation of state of rubber elasticity.

The following results were obtained:

- 1) The E' is decreased by the internal plasticization due to ester side groups with increasing TAB in the curing agent.
- 2) The hydroxy groups from THB induce the association of resulting crosslinked polymers, whereas the ester groups from TAB disturb the association due to their steric hindrance.
- 3) T_g is decreased as the combined effect of the internal plasticization.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
FLUORINE-CONTAINING AROMATIC POLYFORMALS

Y. Suzuki, M. Kuriki, Y. Saegusa, and S. Nakamura

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kanagawa University, Yokohama 221, JAPAN

We have reported the preparation and characterization of several fluorine-containing condensation polymers, such as polycarbonates, azomethines and polyketones. They show improved solubility, thermal and thermooxidative stability and water repellency by the introduction of fluorine atoms.

In this study, novel fluorine-containing aromatic polyformal and copolyformals were prepared by the reaction of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (bisphenol AF) and/or 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propane (bisphenol A) with dichloromethane, and their properties were studied. Aromatic polyformals are expected to have outstanding mechanical properties, because their structures are similar to polycarbonates.

Polyformal and copolyformals with high reduced viscosity were prepared by reacting bisphenol AF and/or bisphenol A with dichloromethane in NMP in the presence of potassium hydroxide.

The 5% and 10% weight-loss temperatures were lowered with increasing fluorine content. The Tg of copolymers increased monotonically from 89 C for bisphenol A-based polyformal to 127 C for bisphenol AF-based polyformal. Contact angles were increased by introducing 25mol% of bisphenol AF and then became almost constant.

Bisphenol A-based polyformal was only soluble in NMP, dichloromethane, chloroform and THF. All the fluorine-containing polymers became soluble in a wide variety of solvents including aprotic polar solvents such as DMF, DMAc and HMPA, aromatic solvents such as benzene and toluene, and acetone, ethyl acetate, tetrachloromethane, chlorobenzene and m-cresol.

EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF SANDWICH TYPE LAMINATED PLATE
COMPOSITE BY ANALYSIS OF INITIAL STAGE CYCLIC TENSILE TEST

S.Tsunakawa*, S. Gokano*, S.Inose*, S.Akimoto*, K.Ichikawa**

*Touin University of Yokohama, Engineering Department

Kurogane-chou 1614, Midori-ku, Yokohama, Japan

**ALPOLIC Co., Research and Development Division,

Sendagaya 4-2-12, Shibuya-ku, Tokyo, Japan

In the deformation behavior of laminated plate composite, the relationships between the residual strain and the elastic strain elucidated by analysis of the initial stage of strain controlled cyclic tensile tests, provides us with the important informations on its mechanical properties. The deformation behavior of 1100 -H24 aluminum alloy thin sheet, used as the surfaces of the composite, was studied by this test in detail. From 7×10^{-3} to 21×10^{-3} strain, the constant amount (3×10^{-3}) of elastic strain was observed accompanied with the dominant residual strain. For example, in the cyclic test controlled under the 15.4×10^{-3} strain at the maximum position, the aluminum test piece was deformed with 12.3×10^{-3} plastic and 3.1×10^{-3} elastic strain. The yield point of the sheet was obtained by the single tensile test at the loaded strain of 6.2×10^{-3} .

This analysis and the single tensile tests were carried out on the composite and the raw materials, 1100 -H24 aluminum sheets and the polyethylene sheet as an inside core. And in the composite increased elastic strain was observed at the same testing conditions. The calculated tensile strength and modulus of elasticity from the rule of mixture were higher than observed values at small strain, but over the yield point, they were in good agreement. It was also observed that the fracture strain of laminated aluminum sheet was markedly increased by lamination.

FABRICATION OF CERAMIC SUPERLATTICES BY LASER MBE FOR DEVELOPMENT OF QUANTUM-FUNCTIONAL CERAMICS

M. YOSHIMOTO, H. OHKUBO, N. KANDA AND H. KOINUMA

The Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology,
Nagatsuta 4259, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

We report here the atomic-scale control of perovskite oxide film growth by means of laser MBE, i.e. pulsed laser deposition in ultra-high vacuum (10^{-8} Torr). Possible ceramic quantum structures were made from lattice-matched cubic perovskite oxides with each layer thickness regulated on an atomic scale.

In the laser MBE system shown in Fig.1, sintered targets of various perovskite oxides were ablated by pulsed ArF excimer laser beam to deposit films on SrTiO₃(100) substrate. Optimizing the growth conditions such as substrate cleaning free from carbon contamination, laser energy fluence, substrate temperature, deposition rate, and oxygen pressure, we could observe the intensity oscillation in the reflection high energy electron diffraction (RHEED) persisting more than 70 periods during the homoepitaxial growth of SrTiO₃, as shown in Fig.2. The oscillation period of oscillation corresponded well with the thickness of a-axis length, indicating that a unit cell layer-by-layer growth prevailed. Thus, *in situ* monitoring of RHEED oscillation enables us to control the film thickness by a unit cell length.

Heteroepitaxial superlattices composed of lattice matched perovskite layers were fabricated by counting the number of the RHEED oscillation. The (SrTiO₃: 1 unit /SrVO₃: 2 units), superlattice thus prepared showed an anomalous conducting behavior, i.e. metal-to-semiconductor transition at about 100K in spite of simple metallic behavior of each perovskite film at temperatures between 5K and 300K.

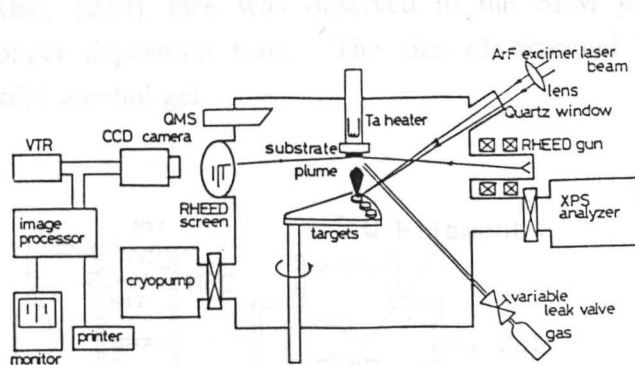


Fig.1. Laser MBE system

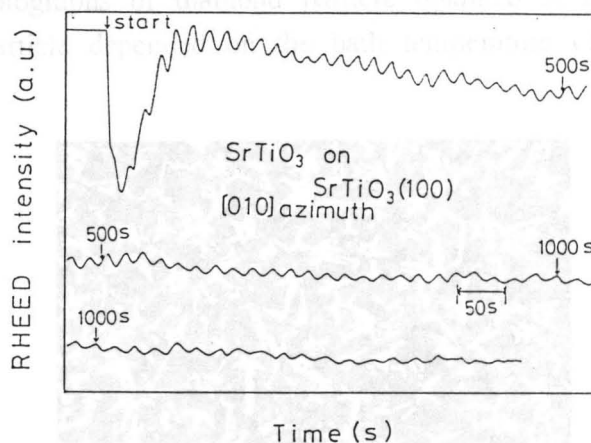


Fig.2. RHEED intensity oscillation during homoepitaxial growth of SrTiO₃

SYNTHESIS OF DIAMOND THIN FILMS FROM SOLID GEL.

Noako Imai, Takahiro Chigira, Motoi Fujishima, Yasuhiko Yoshida,
Tadataka Yamashita and Hideomi Koinuma*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University
Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*

Diamond thin films were synthesized by the hot filament CVD method by using various alcohol-gels as carbon source. Diamond synthesis at low pressure has been carried out by using hydrocarbon and alcohol as carbon sources in the stream of hydrogen gas. Under such specific conditions as microgravity and closed space, solid sources can be more conveniently used for material synthesis. In this paper, we report on diamond thin film synthesis using various solid alcohol-gels as novel carbon source by the hot-filament CVD method.

A schematic diagram of the apparatus used for diamond synthesis is shown in Fig.1. In place of hydrogen gas, we can use a solid hydrogen source, i.e., hydrogen-storing alloy. The distance between the substrate and the tungsten filament is 1 mm. Silicon wafers, which were polished by diamond powder, were used as the substrate. The total flow rate of bypassed (No.1 route) and alcohol carrying (No.2 route) H_2 gas was controlled at 20 sccm by mass flow controllers. The glass flask of solid alcohol-gel is placed in the temperature controlled bath at a prescribed temperature. Diamond deposition was carried out for 1 hour at a filament temperature of 2000-2200°C, which was measured by an optical pyrometer. The deposits were characterized by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. The morphology and surface structure of diamond particles were observed by scanning electron microscope (SEM).

An SEM photograph of a diamond particle obtained from a solid n-propanol gel at 0°C is shown in Fig.2. The diamond particle is about $1\mu m$ in diameter and has a {111} face. Also, {220} face was observed in the SEM photographs of diamond particle obtained at a longer deposition time. The size of diamond particle depended on the bath temperature of solid alcohol-gel.

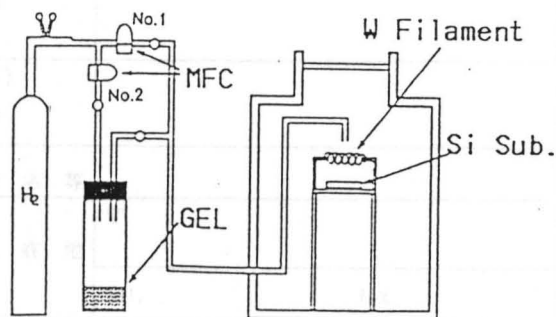


Fig.1. Hot-filament CVD apparatus.

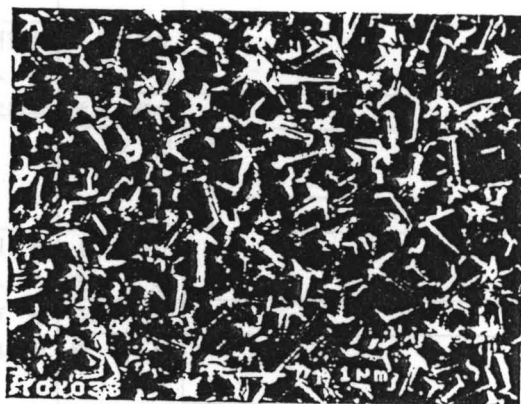


Fig.2. SEM of diamond crystal.

日本MRS 入会案内

The Materials Research Society of Japan

本研究会は、先進材料に関する科学技術の専門家の横断的な研究交流を通じて、
 学術・応用研究および実用化の一層の発展をはかることを目的としております。
 また、International Union of Materials Research Societies(IUMRS)の
 Founding Memberです。

会員の特典 会員の特典は次のとおりです。
 ・学術大会、研究会、講演会への割引価格での参加
 ・研究、調査への参加
 ・会誌への投稿、会誌の配布
 ・学術大会等のプロシーディングの割引価格での配布

会員の種別 法人会員/個人会員/学生会員により、別紙の入会申込書に所定の内容を御記入の上、後記事務局まで御送付ください。

年会費 会費は次のとおりです。後記銀行口座へお振込みください。なお、請求書が必要なときは事務局までお申し出ください。

年会費

個人会員	年額	10,000円
学生会員	〃	2,000円
法人会員 (事業所単位) 1口	〃	100,000円
海外会員 (OECD加盟国の者)	〃	10,000円
(上記以外の者)	〃	2,000円

振込先 横浜銀行 溝の口支店
 普通預金 No. 1169974
 日本MRS

日本MRS事務局
 213 川崎市高津区坂戸3-2-1 西304
 株式会社ケイエスピー 内
 (担当者: 縣、清水)
 Phone 044-819-2001 Fax 044-819-2009

日本MRS 入会申込

The Materials Research Society of Japan

年 月 日

日本MRSの趣旨に賛同し、個人会員/学生会員として入会を申込みます。

入会申込書 (個人/学生会員用)

(ふりがな) 氏 名	印	
住 所	〒	
	Tel.	Fax.
専門分野		
(ふりがな) 所属機関名		
職 名 等	〒	
	Tel.	Fax.
学生会員の場合は 指導教授等の確認印 (修了見込)	印 (19 年 月 課程修了見込)	
特に関心のある分野 ・シンポジウム/ 講演会テーマがあれば 御記入ください		

日本MRS 入会申込

The Materials Research Society of Japan

年 月 日

日本MRSの趣旨に賛同し、法人会員として入会を申込みます。

入会申込書 (法人会員用)

(ふりがな) 法人名・事業所名	印	
英 文 所 在 地	〒	
	Tel.	Fax.
研究会 への 代表者	(ふりがな) 氏 名	印
	所属・職名 所 在 地	〒
	Tel.	Fax.
研究会 への 事務 連絡者	(ふりがな) 氏 名	
	所属・職名 所 在 地	〒
	Tel.	Fax.
入会申込 口数	□ (請求書 要/不要)	
特に関心のある分野 ・シンポジウム/ 講演会テーマがあれば 御記入ください		