



Title	パラフェニレンジイソシアネート系ポリウレタンの構造と物性及びその応用
Author(s)	笠崎, 敏明
Citation	(2003-03-31)
Issue Date	2003-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10069/6901
Right	

This document is downloaded at: 2019-09-20T18:41:39Z

第2章 PPD I系ポリウレタンの構造と物性

2. 1 緒言

ポリウレタンエラストマー (PUE) はジイソシアネートと鎖延長剤から成るハードセグメント (HS) と、分子量が数百~数千のポリオールから成るソフトセグメント (SS) とのブロックコポリマーであり、その成分・比率を変化させることにより幅広い構造・物性を得ることができる。この分子設計の容易さから、PUEは工業用部品、土木建築資材、OA機器部品、医療用関連製品などとして広範囲に用いられているが、近年市場からはPUEの更なる高機能・高性能化を要求されつつある。著者らはPUEの耐熱性に着目し、一般に熱的性質が良好とされるパラフェニレンジイソシアネート (PPDI) とポリカーボネートポリオール (PC) を用いたPUEで研究を進めている^{1~3)}。PPDIは直鎖状であり、また分子対称性にも優れていることから、ハードセグメントの凝集力が強く、またミクロ相分離構造をとりやすいため、優れた耐熱性・力学物性が得られることが報告されている^{4~10)}。

本研究では、PPDIとPCからなるプレポリマーと汎用鎖延長剤の1,4-ブタンジオール (BD)、及び新規な鎖延長剤であるヒドロキノビス (β -ヒドロキシエチル) エーテル (HQEE)、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (TC DAM) を基材とするPUEを合成し、HS構造の変化が耐熱性・相分離構造に与える影響を検討した。

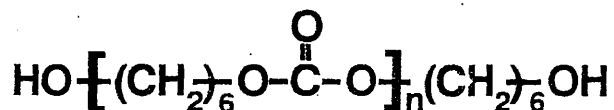
2. 2 実験

2. 2. 1 原料

ポリオールには、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (PC, $M_n = 2000$; 日本ポリウレタン工業(株)製) を用いた。ジイソシアネートには、パラフェニレンジイソシアネート (PPDI, Du Pont社製) を精製することなく使用した。

鎖延長剤には、1,4-ブタンジオール (BD, 関東化学(株)社製), ハイドロキノビス (β -ヒドロキシエチル) エーテル (HQEE, サンテクノケミカル(株)社製), 2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (TCDAM, イハラケミカル工業(株)社製) を用いた。使用した原料をFig.17に示す。

Polyol



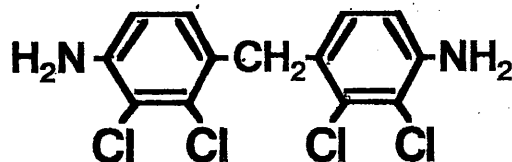
Poly(hexamethylene carbonate)glycol (PHC)

Diisocyanate



P-phenylene diisocyanate (PPDI)

Chain extender



2,2',3,3'-tetrachloro-4,4'-diamino-diphenylmethane (TCDAM)



Hydroquinone bis-2-hydroxyethyl ether (HQEE)



1,4-butanediol (BD)

Fig.17 Materials.

2. 2. 2 合成

PUEはプレポリマー法により合成した。減圧下 115°C で 2 時間脱水乾燥したポリオールを 70°C に冷却した後、ジイソシアネートを配合比 $K = (\text{ジイソシアネート中の NCO 基数}) / (\text{ポリオール中の OH 基数}) = 2.0$ となるように添加し、85°C で攪拌しながら 2 時間反応させ、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを合成した。

次に、このプレポリマーを減圧下 80°C で 2 時間脱泡した後、鎖延長剤を $M = (\text{プレポリマー中の NCO 基数}) / (\text{鎖延長剤中の OH 基数又は NH}_2 \text{ 基数}) = 1.05$ となるようにプレポリマーに添加し、90° 往復運動型攪拌装置で 90 秒間混合し、予め 110°C に加熱しておいた金型に注型した。同温度で 1 時間硬化させた後脱型し、更に空気雰囲気下で 10 時間硬化させることにより PUE シートを得た。合成スキームを Fig. 18 に示した。

2. 2. 3 試験及び測定

1) 硬度

PUE シート (厚さ約 12mm 以上) の試験片について、高分子計器 (株) 社製 A 硬度計 (ASTM D2240 準拠) を用い室温で測定した。

2) 引張試験

PUE シートから打ち抜いた JIS 3 号型試験片を測定試料とし、島津オートグラフ AGS-500 を使用し室温下、500mm/min で行った。これとは別に、幅 10mm、長さ 150mm の短冊状試験片を用いて、ヤング率を求めるため万能試験機 (島津オートグラフ AG-2000B) により 50°C で引張速度 10mm/min で準静的引張試験を行った。

3) 引裂張試験

PUE シートから打ち抜いた JIS B 号型試験片を測定試料とし、島津オートグラフ AGS-500 を使用し室温下、引裂速度 500mm/min で行った。

4) 動的粘弾性

岩本製作所 (株) 製粘弾性スペクトロメーター VES-F-III を用いて、周波数 30Hz、温度範囲 -100~250°C、昇温速度 2.0°C/min で測定した。

5) ゲル分率・膨潤度

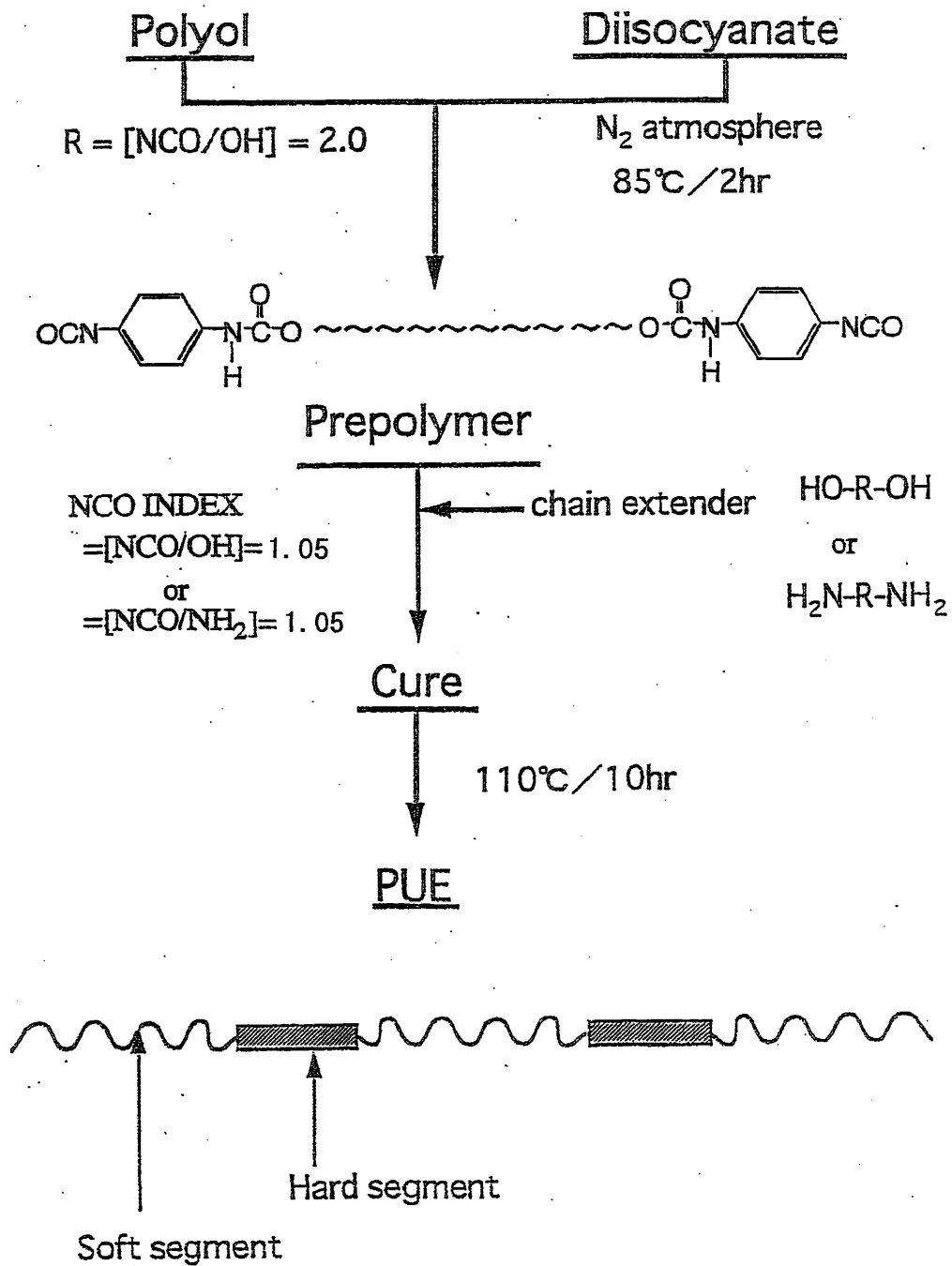


Fig.18 Synthesis of polyurethane elastomer.

幅 20mm、長さ 50mm の試験片を、室温でベンゼン及びN,N'-ジメチルアセトアミド (DMA) 中において膨潤平衡に達するまで、重量の経時変化を求めた。その後、100°Cの減圧乾燥器中で恒量になるまで乾燥した。ゲル分率 g は式 (1) より求めた。

$$g = W_b / W \times 100 \quad (1)$$

ここで、 W は未膨潤試料の重量、 W_b は乾燥ゲルの重量である。

膨潤度 q は式 (2)、(3) により求めた。

$$q = [(W_a - W_b) / d_s] / (W_b / d_p) \quad (2)$$

$$q = 1 + Q \quad (3)$$

ここで、 Q は膨潤時の溶媒と試料の体積比、 W_a は膨潤ゲルの重量、 d_s は溶媒の密度、 d_p は試料の密度である。

6) 示差走査型熱量計による測定

転移現象は示差走査熱量計 (DSC; マックサイエンス(株)製 WS002-DSC3100S) で 50ml/min の窒素気流下、昇温速度 20°C/min の条件下、-100~300°C まで測定した。

7) ハードセグメント鎖長分布

細かく切断した PUE を 50°C の 0.1N-KOHメタノール溶液中で一昼夜反応させることにより SS を選択分解した後、大量の水に投入した¹¹⁾。得られた沈殿物を濾過・水洗後、乾燥させて得た HS 成分を試料とし、溶離液に THF を用いた GPC (東ソー(株)製 HLC-802A, カラム G3000×G2000) により 40°C で測定を行った。

8) 球晶の有無、複屈折性の観察

偏光顕微鏡 (ニコン(株)社製 OPTIPHOT2-POL) を用いてクロスニコル下で行った。なお、球晶の複屈折の解析には、鋭敏色版 ($\lambda=530\text{nm}$) を挿入して観察した。

9) 広角X線回折 (WAXS)

(株)東芝製簡易型X線回折装置 (XC-40H 型) を使用し、Ni フィルターで単色化した Cu-K α 線 (30kV, 16mA) で測定した。

10) 赤外吸収スペクトル

入射角 45° の ZuSe 結晶板を使用した ATR法と透過法で、日本分光(株)製 FT-IR (JIR-RF3002 型) により測定した。

2. 3 結果及び考察

2. 3. 1 外観、密度、膨潤度、硬度

Table 10 に得られたPUEの諸物性値を示す。

Table 10 Properties of PPDI-PC based polyurethanes.

Chain extender	Density (g/cm ³)	Gel fraction(%)		Degree of swelling		Hs(IRHD)	Appearance
		Benzen	DMA	Benzen	DMA		
BD-	1.165	99.0	0	2.05	0	95	White, opaque
HQEE-	1.172	99.3	32.0	1.91	0	93	White, opaque
TCDAM-	1.203	97.8	92.0	2.44	4.24	91	Yellow, translucent

試料名は、例えばBDを用いた硬化物をBD-PUEというように略記する。試料の外観はBD-PUE、HQEE-PUEは白色不透明、TCDAM-PUEは赤褐色半透明で皮革状であった。

密度は、一般には鎖の充填の粗密を反映するが、本系ではBD<HQEE<TCDAMの順になり、鎖延長剤の密度を反映した。

硬度はいずれの鎖延長剤の系もJISAで90を越え、その差はわずかであるが、TCDAM<HQEE<BDの順になった。これは分子対称性に優れ、剛直であるPPDIを用いることによりハードセグメント(HS)の凝集力が高まった為であると考えられる。特にBD-PUEでは白濁が最も濃く、硬度も95と樹脂のように硬かった。

ゲル分率は非極性溶媒であるベンゼンの場合、いずれの鎖延長剤の系も97%を越えたが、極性溶媒であるDMAではBD-PUEは完全に溶解した。またHQEE-PUEのゲル分率も著しく低下した。それに対し、TCDAM-PUEでは極性あるいは非極性溶媒を問わずゲル分率は殆ど変化がない。本系での配合はジイソシアネート(PPDI)がわずかに過剰であるが基本的には線状PUEとなり、ベンゼン中でのゲル分率はベンゼンのHSに対する溶解性が小さいために大きくなり、従って膨潤度もそれを反映していると考えられる。極性溶媒であるDMA中でのそれらは絡み合いの強さ、或いは架橋の量を示しており、TCDAM系では永久的な絡み合い、或いは分子鎖間の強い相互作用、架橋結合

の寄与が大きいことを示唆している。

2. 3. 2 動的粘弾性

Fig. 19 に鎖延長剤の貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' の温度依存性への影響を示す。ゴム状域の貯蔵弾性率はBD-PUEが一番高く、HQEE-PUE、TCDAM-PUEの順に低下し、ゴム状プラト域の温度幅はいずれの鎖延長剤も殆ど差がなかった。しかし、温度域は今回用いたジオール系(BD, HQEE)とジアミン系(TCDAM)鎖延長剤で明らかに異なり、TCDAM-PUEでは他の鎖延長剤よりもプラト域が 20°C 以上高温側にシフトしており、 200°C 近傍まで保持した。

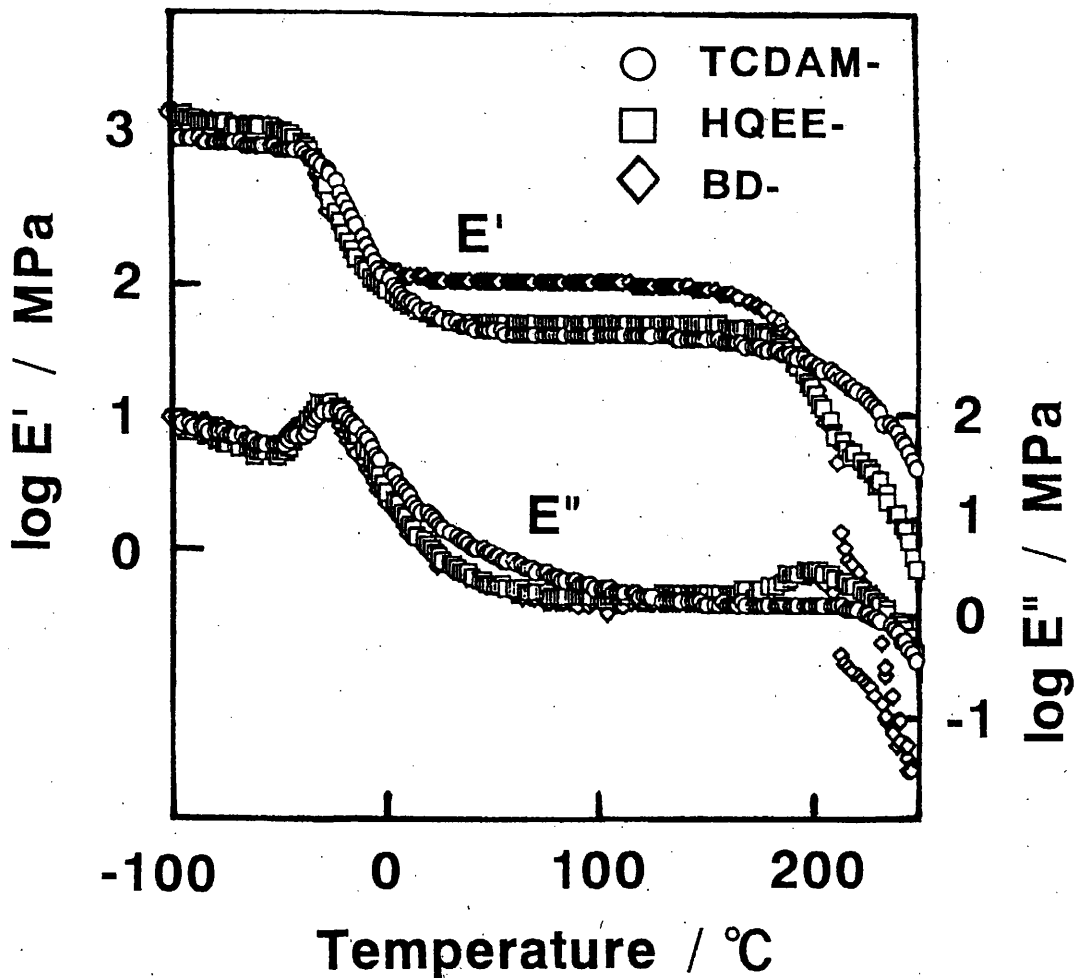


Fig.19 Temperature Dependence of BD-,HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

損失弾性率の温度依存性においてソフトセグメント (SS) のマイクロブラウン運動に基づく主分散ピークのピーク温度は、BD-PUE < HQEE-PUE < TCDAM-PUEの順に高くなった。転移域の温度幅もBD-PUE < HQEE-PUE < TCDAM-PUEの順に広がった。これらの結果は新規鎖延長剤である、HQEE-、TCDAM-PUEがBD系よりも耐熱性に優れ、なかでもTCDAM系が優れていることがわかる。

2. 3. 3 応力-ひずみ関係

Fig. 20 に応力-ひずみ曲線を示す。ジオール系であるBD-PUEとHQEE-PUEを比較すると、低伸長域での挙動は殆ど差がないものの、ひずみが100%を越えるとHQEE-PUEのほうが応力の増加の程度は大きくなり、引張強さ (T_b) も大きくなった。

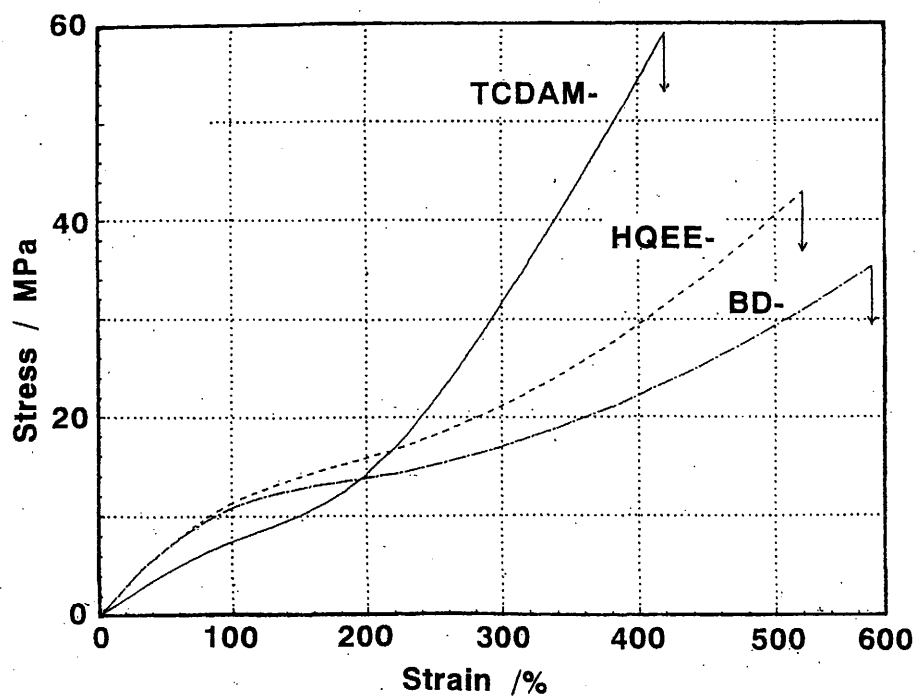


Fig.20 Stress-strain curves of BD-,HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

TCDAM-PUEでは低伸長域での応力はジオール系よりも低いものの、ひずみが200%を越えると著しく増加し、引張強さはジオール系より著しく優れていた。破断伸び (Eb) はBD-PUE > HQEE-PUE > TCDAM-PUEの順に減少した。Table 11 に応力-ひずみ曲線から求められた諸物性を引裂強度 (TR)、圧縮永久ひずみ (CS)、永久伸び (PS) とともに示す。HQEE-PUEの圧縮永久ひずみはBD-PUEとほぼ同等であるが、TCDAM-PUEのそれは著しく大きい。逆に永久伸びはTCDAM-PUE << HQEE-PUE < BD-PUEの順であり、TCDAM-PUEは著しく小さかった。TCDAM-PUEの低ひずみでの応力は低いが大変形時の応力は高く、かつ永久伸びが小さい優れた物性を示した。

Table 11 Mechanical Properties of PPDI-PC based polyurethanes.

Chain extender	M100 MPa	M200 MPa	M300 MPa	Tb MPa	Eb %	TR N/cm	CS %	PS %
BD-	10.59	13.53	16.67	34.72	570	872.8	52	81
HQEE-	11.08	15.49	20.79	42.07	520	774.7	57	70
TCDAM-	7.26	13.93	31.09	57.86	420	402.1	85	28

これらの応力-ひずみ曲線を式 (3) で取り直した Mooney-Rivlin プロットを Fig. 21 に、プロットから求めた $2C_1$ 、 $2C_2$ を Table 12 に示す。

$$f / (\alpha - 1 / \alpha^2) = 2C_1 + 2C_2 / \alpha \quad (3)$$

ここで α は伸長度、 $2C_1$ 、 $2C_2$ は定数である。 $2C_1$ 値はBD-PUE < HQEE-PUE < TCDAM-PUEの順に、また、 $2C_2 / 2C_1$ の値は、TCDAM-PUE < HQEE-PUE < BD-PUEの順であった、この傾向は膨潤度の項で述べたようにジアミン系鎖延長剤 (TCDAM) ではウレタン及びウレア基の強い凝集と化学架橋の生成により第一近似としての化学架橋に帰属される成分が多くなり、ジオール系鎖延長剤 (BD、HQEE) ではウレタン基の凝集性やタイムスケールの長い粘性の

寄与に基づく物理架橋が多いことを示している。

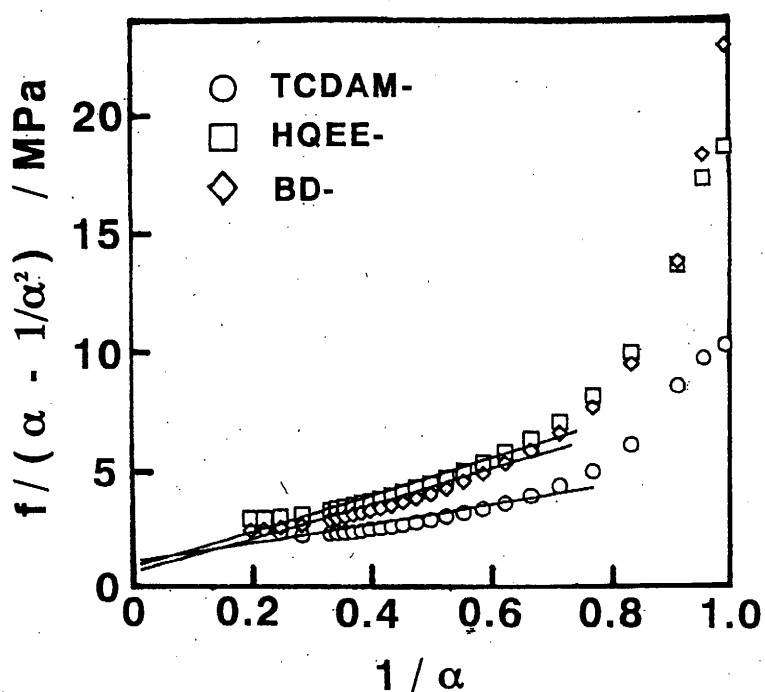


Fig.21 Mooney-Rivlin's plots of BD-,HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

Table 12 $2C_1$ and $2C_2$ terms determined by Moony-Rivlin's equation.

Chain extender	$2C_1$ (MPa)	$2C_2$ (MPa)	$2C_2/2C_1$	$2C_1 / (2C_1+2C_2)$
BD-	0.41	7.46	18.28	0.05
HQEE-	0.76	7.63	9.99	0.09
TCDAM-	0.91	4.19	4.62	0.18

Mooney-Rivlin プロットから求めた諸値と力学物性との相関を検討し、得られた相関係数行列を Table 13 に示した。 $2C_1 / (2C_1+2C_2)$ の値と C_S 、 P_S 、 T_R 、 T_B 、 E_B の間には、いずれも 0.98 以上の高い相関を持つことが分かった。また、 $2C_1$ 、 $2C_2$ 、 $2C_2/2C_1$ も 0.9 前後の比較的高い相関を持つことを認めた。

Table 13 Matrix of correlation coefficients during mechanical properties.

	$2C_1$	$2C_2$	$2C_2/2C_1$	$2C_1/(2C_1+2C_2)$	CS	PS	TR	Tb	Eb
$2C_1$	1.000	-0.692	-0.993	0.899	0.814	-0.845	-0.846	0.902	-0.910
$2C_2$	-0.692	1.000	0.771	-0.939	-0.983	0.971	0.970	-0.935	0.929
$2C_2/2C_1$	-0.993	0.771	1.000	-0.943	-0.875	0.901	0.902	-0.946	0.952
$2C_1/(2C_1+2C_2)$	0.899	-0.939	-0.943	1.000	0.986	-0.994	-0.994	1.000	-1.000
CS	0.814	-0.983	-0.875	0.986	1.000	-0.998	-0.998	0.985	-0.982
PS	-0.845	0.971	0.901	-0.994	-0.998	1.000	1.000	-0.993	0.991
TR	-0.846	0.970	0.902	-0.994	-0.998	1.000	1.000	-0.993	0.991
Tb	0.902	-0.935	-0.946	1.000	-0.985	-0.993	-0.993	1.000	-1.000
Eb	-0.910	0.929	0.952	1.000	-0.982	0.991	0.991	1.000	1.000

2. 3. 4 熱的性質

Fig. 22 に得られた PUE の DSC 曲線を、またそれから求めた SS のガラス転移温度 (T_g)、HS の融解点 (T_{mh}) を Table 14 に示す。

T_g は BD-PUE < HQEE-PUE < TCDAM-PUE の順に低く、BD-PUE が最も低温性に優れていた。また、ガラス転移の温度幅は先に示した動的粘弾性の結果と同様な傾向を示した。このことから、BD-PUE が 3 種の鎖延長剤の中で最もミクロ相分離の傾向にあると考えられる。またいずれの鎖延長剤の系も 180~250°C に HS の融解による吸熱ピークが観察された。BD-PUE が 182°C に、HQEE-PUE が 197°C に鋭い融解ピークを示した。一方、TCDAM-PUE は 180°C から 280°C にブロードな吸熱挙動を示し、そのピーク温度は 247°C であり、TCDAM-PUE が最も耐熱性に優れていた。

Table 14 Thermal properties of PPDI-PC based polyurethanes.

Chain extender	Tgs °C	Tg °C	Tge °C	Tmh °C
BD-	-43.8	-39.3	-31.0	182.1
HQEE-	-41.6	-35.9	-28.6	197.4
TCDAM-	-36.7	-29.4	-20.7	247.4

Tgs: Temperature of the start point of glass transition

Tge: Temperature of the end point of glass transition

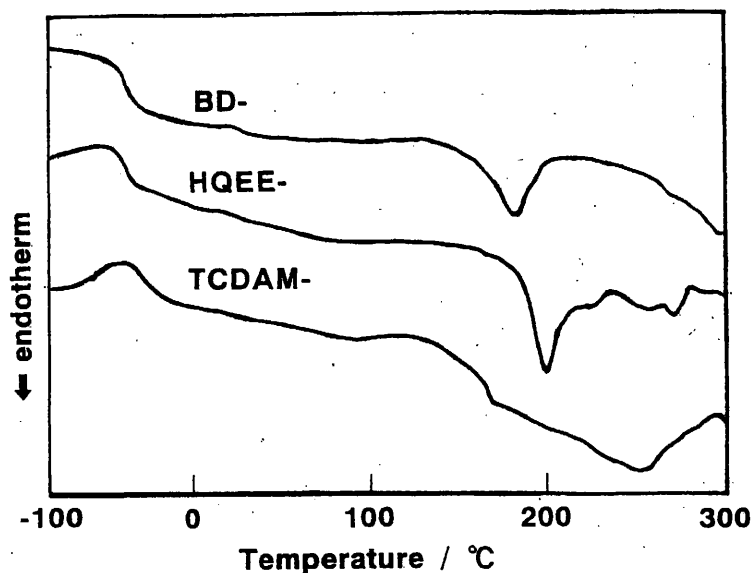


Fig.22 DSC thermograms of BD-,HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

2. 3. 5 ハードセグメント鎖長分布

Fig. 23 にエステル基のアルカリ分解により選択分取したHSのGPC曲線を示す。各ピークの同定はモデルハードセグメントの合成を行い、検討する必要があるが、これまでの研究¹¹⁾によるとHSの両末端にPCが分解して生成するヘキサメチレングリコール残鎖を持つものと考えられる。得られたGPCクロマトグラムから、HSの鎖長分布は鎖延長剤により明らかに異なることが分かった。すなわち、BD-PUEでは二つのメインピークと二つのショルダーピークの計四つのHSピークが観察されるが、高分子量側のメインピークの強度が大きく、鎖長の長いHSが主に生成している。TCDAM-PUEではメインピークは二つであり、ポリスチレン換算の分子量より一又は二つの繰り返し単位からなるものと考えられる。それに対し、HQEE-PUEでは、二つのメインピークと二つのショルダーピークの計四つのHSピークが観察され、二つのメインピーク強度がほぼ等しいことから、2種の異なる鎖長のHSが同量であることが分かる。これらのジオール系鎖延長剤(BD、HQEE)による鎖長分布の差は、鎖延長剤の構造に起因する反応性からくるものと考えられる。

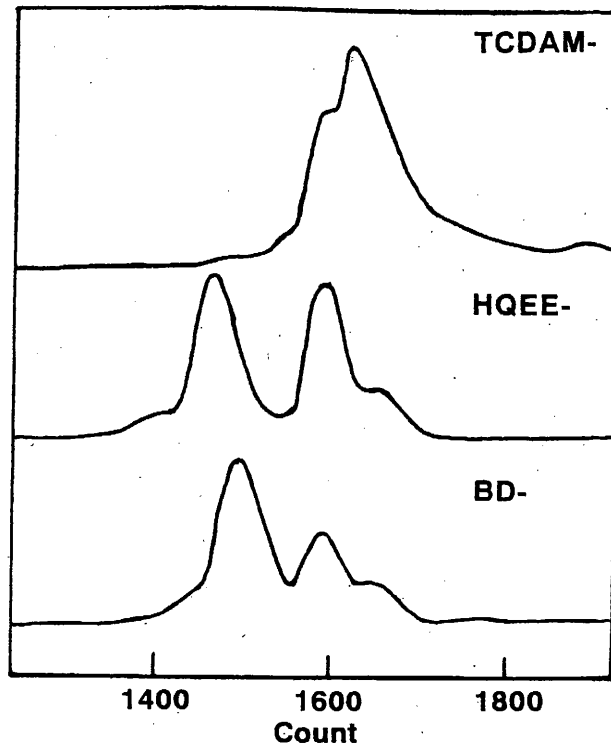


Fig.23 GPC chromatograms of hard segments obtained by the selective degradation method for BD-, HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

2. 3. 6 広角X線回折と偏光顕微鏡観察

Fig. 24 に広角X線回折図を示す。いずれの鎖延長剤の系においても、 $2\theta=20^\circ$ 付近に無定形高分子に特有のピークと、 $2\theta=10^\circ$ 付近に小さなショルダーピークが観察された。またBD-PUEではこれらのピークの外にHSの結晶性に起因すると考えられる複数の鋭いピークが観察され、HSの高い規則性が示された。

偏光顕微鏡観察からいずれの試料も光学異方性を示すことがわかった。また、特にBD-PUEにはHSに富む相からなる負の球晶の生成も観察され、これはWAXSで得られた結果を裏付けている。

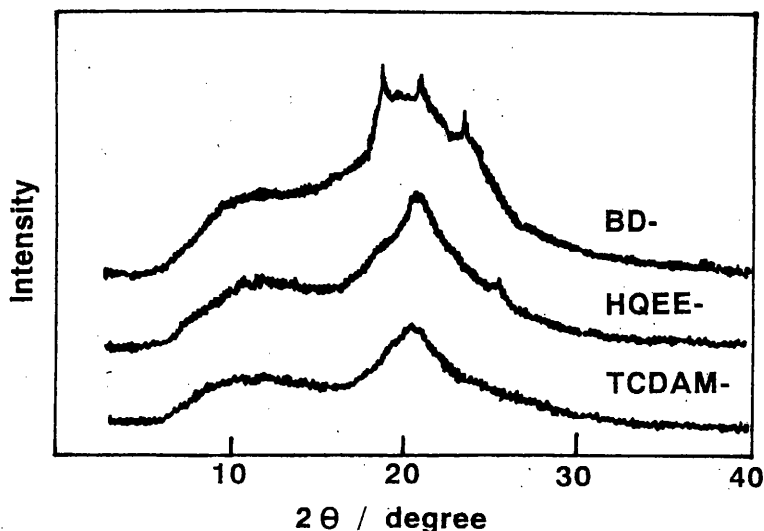


Fig.24 X-ray diffraction profiles of BD-,HQEE-, and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

2. 3. 7 赤外吸収スペクトル

Fig. 25 に赤外吸収スペクトル（透過法）を、Table 15 に吸収波数を示す。3300 cm^{-1} の水素結合したNH伸縮振動（ νNH ）に基づく波数はBD-PUE、HQEE-PUE、TCDAM-PUEの順に低波数側にシフトした。またTCDAM-PUEではメインピークの他にショルダーが観察され、それぞれのウレア結合とウレタン結合の水素結合に帰属される。SSであるカーボネートのカルボニルの伸縮振動（ $\nu\text{C=O}$ ）に重なっているものの、1700 cm^{-1} 付近のウレタン及びウレア基に基づくカルボニルの伸縮振動（ $\nu\text{C=O}$ ）もTCDAM-PUEでは最も低波数側にシフトした。これらのことより、TCDAM-PUEでは極性基が強く水素結合していることがわかる。

Table 15 FT-IR Peak of PPDI-PC based polyurethanes.

Chain	νNH	$\nu\text{C=O}$ (PC)	$\nu\text{C=O}$ (Urethane, Urea)
Extender	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
BD-	3327	1745	1701
HQEE-	3300	1745	1701
TCDAM-	3292	1745	1647

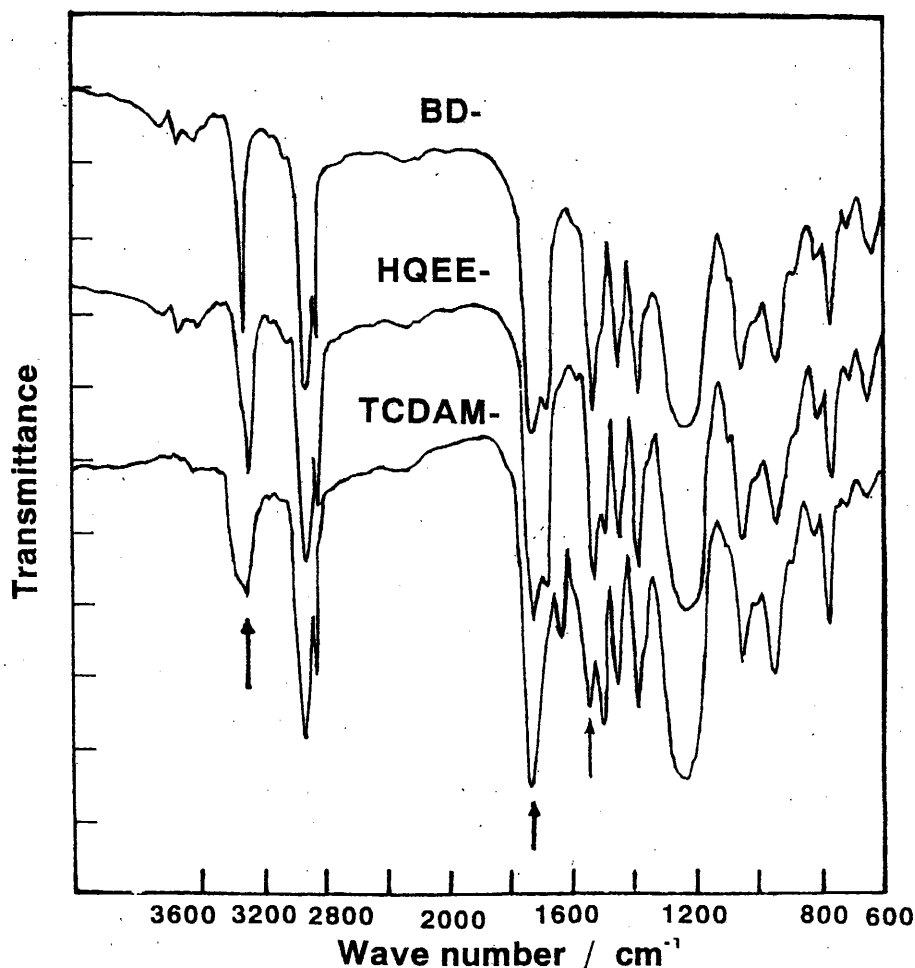


Fig.25 FT-IR spectra of BD-,HQEE-,and TCDAM-PPDI-PC polyurethanes.

2. 3. 8 考察

BD-PUEでは、膨潤度の結果からわかるように架橋点はほとんど存在しないが、白濁が最も濃く、SSのガラス転移温度は最も低く、転移の温度幅も狭いことより、合成したPUEの中ではHSの配列が容易で相対的に、分子間凝集力が大きく最もミクロ相分離をしているといえる。このことは、X線回折プロファイルで $2\theta=19^\circ, 21^\circ, 24^\circ$ に見られるピーク及び偏光顕微鏡観察で見られた球晶の生成からも裏付けられる。新規鎖延長剤を用いたHQEE-PUE、TCDAM-PUEもミクロ相分離したが、その程度はBD-PUEよりも低いといえる。膨潤度と $2C_1$ の値から、HQEE-PUEもBD-PUEと同様に架橋点はほとんど

どないが、TCDAM-PUEでは架橋点の生成に加えて、永久的な絡み合い、或いは分子鎖間の強い相互作用の寄与が大きいことを示唆している。HQEE-PUE、TCDAM-PUEの優れた力学物性は、HSの分布の違いとHSへのかさ高いベンゼン環の導入により、HSの配向性はBD-PUEより減少するが、その剛直性が寄与していると考えられる。

2. 4 結語

本研究では、鎖延長剤によるHS構造の変化がPPDI-PC系PUEの力学物性、モルフォロジー、耐熱性に与える影響を検討した。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) TCDAM-PUEが最もゴム弾性を示す温度が高く、200°C近傍まで安定である。また低伸長域でBD-PUEより低い応力を示すものの、大変形では著しく大きな応力を示した。
- (2) HQEE-PUEは、低伸長ではBD-PUEとほぼ同じ傾向であるが、大変形ではBD-PUEより優れた力学物性を示した。
- (3) 生成したHS長と分布は、BD-PUE、HQEE-PUEでは鎖長の異なる4成分からなり、分布も広いが、TCDAM-PUEでは2成分であり、分布も狭い。
- (4) BD-PUEはHSの結晶性が高く、一部球晶を形成し、ミクロ相分離の傾向が著しい。TCDAM-PUE、HQEE-PUEでは球晶の生成は見られないものの、ミクロ相分離の傾向にある。
- (5) PPDI-PC系PUEでは、応力-ひずみ曲線から求めたMooney-Rivlinプロットからの諸値と、PS、CS、Tb、Eb、TRは高い相関をもっており、今後の材料設計に有用な手法であることを示唆している。

第2章の参考文献

- 1) Suzuki, M., Kawahara, S., Anshyo, Y., Kasazaki, T., Furukawa, M. : *Polym. PrePrints Japan*, **45**, 694(1996)
- 2) Suzuki, M., Kasazaki, T., Matsuki, A., Furukawa, M. : *Polym. PrePrints Japan*, **46**, 693(1997)
- 3) Hanada, H., Furukawa, M., Suzuki, M., Kasazaki, T. : *Polym. PrePrints Japan*, **47**, 357(1998)
- 4) Kazmierczak, M.E., Fornes, E. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 2173(1989)
- 5) Kazmierczak, M.E., Fornes, E. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **27**, 2189(1989)
- 6) Moore, R., Whelchel, W.C., Russell, D.D. : *Polyurethane World Congr. Proc. SPI/ISOPA*, 863(1991); CA119: 227757
- 7) Whelchel, W.C. : *Rubber World*, **205(5)**, 22(1992)
- 8) Xio, W.C., Yang, S., Kresta, J.E., Frisch, K.C., Higley, D.P. : *J. Elastomer Plast.*, **26(3)**, 237(1994)
- 9) Singh, A. : *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **13**, 112(1996)
- 10) 柴田篤史, 古川睦久. : 高分子論文集, **52**, 567(1995)
- 11) Furukawa, M., Komiya, M., Yokoyama, T. : *Die Angewandte Makromol. Chemie*, **240**, 205(1996)