京 都 大 学
日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講 演 集

第27集

昭 和 45年10月

京都大学

日本化学繊維研究所

講演集

第27集

Nippon kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 27
(Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Japan ; Vol. 27)

October 1970

昭和45年10月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集　27集

〔第27回講演会：日時・昭和44年10月15日／場所・綿業クラブホール（大阪市東区備後町３丁目）〕

目　　次

高分子のエキサイマー発光と分子構造(I)

―― ポリビニルナフタレンのエキサイマー発光 ――

西 島 安 則*

1. 緒 論

螢光性分子が光を吸収して励起状態となると，その励起電子エネルギーの一部を螢光の発光によって発散して，元の基底状態へもどるが，その系の発する螢光の諸特性は系中での螢光性分子の状態，特にその励起分子の挙動に関する種々の情報を含んでいる。そこで，これらの螢光の特性を解析して，系中での分子挙動との関係を明らかにすれば，逆にそのような螢光性分子を分子観測子として用いて螢光の特性から分子挙動についての知見を抽きだすことができる。これまでに開発されてきた各種の螢光法とよばれる研究方法はこのような考えに基づいたものである[1~8]。

測定の主たる対象となる螢光特性によって螢光法を分類すれば，まず第一の部類に属するのは螢光の偏光特性に関係するもので，これらは螢光性分子あるいは螢光性基の光吸収ならびに螢光発光における光学的異方性を応用した研究方法である。分子の回転拡散による螢光の偏光解消の現象を応用して[14,15]，高分子の溶液や溶融体中での分子鎖のミクロ・ブラウン運動やLocal Viscosity の測定が行なわれた[1,6,9,12]。また，螢光性分子の示す二重の光学的異方性と螢光の偏光特性の角度分布の関係が解明され[16]，これが高分子固体における分子鎖の配向挙動についての新しい研究方法として発展した[4,5,11]。

第二の部類として分類される螢光法は，螢光の強度あるいは量子効率の測定に関するものである。励起分子の励起エネルギーは，螢光の発光のほかに種々の内部転換による無輻射遷移の経路を経て熱として放散される。また励起エネルギーは系中の他の非螢光性分子へ移動して，結局は熱として放散されることもある。螢光の量子効率は励起分子がその励起エネルギーを失って基底状態へもどる種々の経路のうちで，螢光発光の経路をとる割合で決まる。そして，この量子効率はしばしば螢光性分子が分散している系の状態によって変化する。そこで，螢光の量子効率と系の内部状態との関係が明らかにされた系では，螢光の強度の変化は系の内部状態の変化を反映するものとして解析することができる。螢光性分子の分子内回転と螢光の量子効率の関係はその一つの例であり，これは高分子固体の多重転移現象の測定や，高分子溶液中での分子間の相互作用の研究に応用されている[2,3,6,10,13]。

ここで述べようとするエキサイマー発光の現象は，上記の二つの発光特性とは異なり，発光の波長特性，すなわちスペクトルの変化に関係したものである。励起分子がその励起寿命中に基底状態にある他の分子と相互作用をもち，励起二量体（エキサイマー）を形成し，それが励起単量体が発する通常の螢光とは異なった長波長測の波長領域に特有の発光スペクトルを示

* 京都大学工学部高分子化学教室

す現象をエキサイマー発光という[17~19]。高分子鎖が螢光性の側基をもつ場合に分子内でエキサイマーが形成される現象を解析すれば，高分子の構造や分子鎖運動とエキサイマー発光との関係が明らかになり，高分子構造の研究に応用される新しい第三の螢光法の基礎となることが期待される。

この報告では，まず低分子溶液におけるエキサイマー発光の現象についての基礎的事項を述べ，ついで，主としてポリ α-ビニルナフタレンの溶液から発するエキサイマー発光について行なった実験の結果を例にとって，高分子での分子内エキサイマー形成と分子構造因子との関係について考察する。

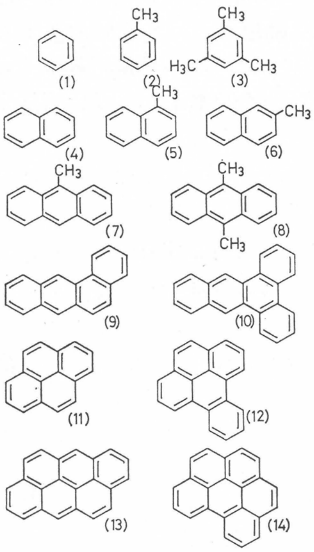
2．螢光の濃度消光とエキサイマー発光

一般に螢光性分子の溶液中の濃度が 10^{-3}mole/l を超えて高くなると，顕著な螢光強度の低下が観察される。この見かけの螢光消光現象の原因は必ずしも単純ではなく，測光の光学系が高濃度溶液での測定に不適当なことによる場合もあるが，たとえ，測光の装置上の問題が解決されたとしても，溶液中の螢光性分子の吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりに原因する内部沪光効果（inner filter effect）も考慮せねばならず，螢光強度の低下をそのまま螢光の消光（fluorescence quenching）として解析することはできない場合も多い。しかし，溶液中の濃度の増加による螢光性分子間の相互作用に起因する螢光収率の可逆的低下現象に対しては，大別して次の二つの機構が考えられている[3]。一つは静的消光（static quenching）とよばれ，基底状態の螢光性分子が相互作用によって非螢光性の二量体を可逆的に形成する場合であり，このときには，溶液の吸収スペクトルに変化を生じ，いわゆる二量体吸収帯が現われる。今一つは動的消光（dynamic quenching）で，これは励起状態にある螢光性分子がその励起寿命中に他の螢光性分子と相互作用をもって螢光を発することなく基底状態へもどる場合である。このような基底状態では相互作用をもたず励起状態でのみ他の分子と相互作用をもつときには吸収スペクトルには変化を示さない。この両機構とも，形式的には次の Stern–Volmer の式で表わされる消光を説明することができる。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + KC \qquad (1)$$

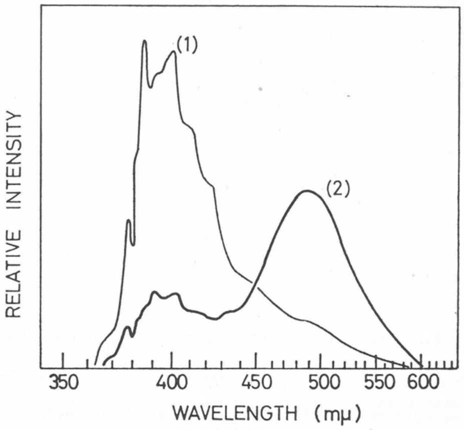
ここで，I_0 は濃度を無限小へ外挿したときの螢光収率であり，I は濃度Cでのそれである。K は消光定数とよばれる。しかし，系中の螢光性分子の螢光発光の量子効率の低下，したがって励起寿命の短縮という厳密な意味での真の濃度消光（true concentration quenching）は，後者の動的消光をさす。そしてこの場合，(1)式の消光定数Kは，励起分子の平均寿命 τ [sec] と拡散律速の二分子反応の速度定数 k [$l \cdot mole^{-1} \cdot sec^{-1}$] の積として与えられる。

このような真の濃度消光の機構では，励起状態にある螢光性分子は基底状態にある分子との相互作用によって，寿命の短い励起二量体の形成を経て励起エネルギーを放散することが推測されるが，その励起二量体が発光しない場合そ

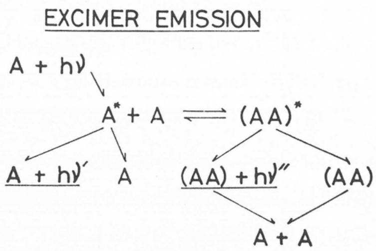


第 1 図

の存在を確認することは困難である。しかし，1955年 Förster と Kasper によってピレン（**第1図**(11)）の溶液の発光スペクトルが濃度の増加とともに変化し，低濃度では通常のピレン分子による紫色の螢光の発光が見られるが，濃度が10^{-4}mole/l程度を超えて高くなると発光の波長は長波長へ移動して青色になることが観察された[17]。**第2図**にピレンの n-ヘプタン溶液の室温での発光スペクトルを示す[19]。低濃度（5×10^{-5}mole/l）でのスペクトル(1)に見られる螢光は，高濃度（7×10^{-4} mole/l）になると顕著に消光され，新たに長波長側に幅の広いスペクトル(2)が現われる。この長波長側の発光スペクトルは高濃度で形成される励起二量体によるエキサイマー発光（excimer emission）であると結論された。もちろん，溶液の吸収スペクトルは高濃度になっても変化しない。そこで，**第3図**に示すようなエキサイマー形成と発光の機構が提案された[17]。ここでAは螢光性分子（基底状態）であり，A* はその励起状態を示す。(AA)*はA* とAの相互作用によって形成される励起二量体であり，A* は振動数 ν′ の螢光を，(AA)* は振動数 ν″ のエキサイマー発光を放射することによってその励起エネルギーを失い基底状態へもどる。A* と（AA)* は発光のほかに内部転換によって無輻射遷移を経てその励起エネルギーを放散することもある。基底状態での（AA）二量体は極めて不安定で，ただちに二分子のAに解離する。この機構の動力学的検討から，定常状態でのエキサイマー発光の量子収率 I_D と螢光の量子収率 I_M の比はつぎの式で与えられることが導きだされる。



第 2 図



第 3 図

$$\frac{I_D}{I_M} = KC \qquad (2)$$

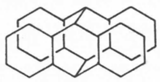
ここで，Kは比例定数であり，Cは螢光性分子の濃度である。この関係は実験的にも確かめられ，また溶媒の粘度や温度を変えて行なった実験の結果から，励起二量体の生成は螢光性分子の並進拡散によって律速されることも立証された。

その後このようなエキサイマー発光現象は第1図に示したような種々の芳香族化合物やそれらの誘導体についても観察され[18,19]，励起二量体の形成は螢光の濃度消光の機構における基本的な現象として認識されるようになった。ただし，アンスラセン，ナフタセン，ペンタセンなどでは励起二量体の二つの分子間の相互作用が強く二分子間の共有結合を形成し，**第4図**に示すような光二量体（photodimer）を生成する[20,21]。これら光二量体は基底状態で安定なため，溶液の光照射によって螢光性分子単量体は消費され光二量体が蓄積される。

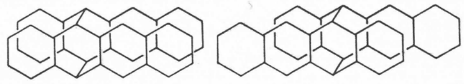
励起状態でのみ安定な励起二量体を形成する相互作用の内容については，理論的にも種々考

察され，実験結果との比較がなされてきた[22~29)]。励起二量体の安定化は，一つにはエキサイトン共鳴(exciton resonance)とよばれる遷移双極子間の相互作用と，今一つは電荷移動 (charge transfer) による相互作用の両者によって説明される。実際には，この両方の相互作用の共鳴混成によると考えると，励起二量体のスペクトルから求められる結合エネルギーと較べて妥当な値が得られる。この相互作用による二分子間の引力と，Coulomb 力と van der Waals 力からくる斥力との両者によって励起二量体を形成する二分子の立体配置の平衡位置が決まるが，芳香族化合物ではその分子平面が平行で3.0～3.6Å の間隔に位置する配置が最適であると結論されている。

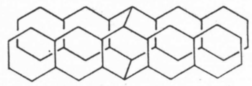
(1)



(2)

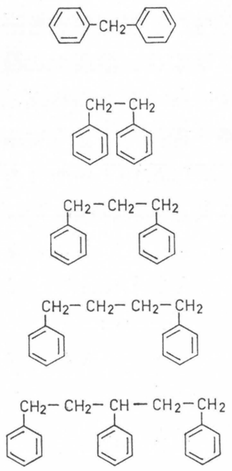


(3)

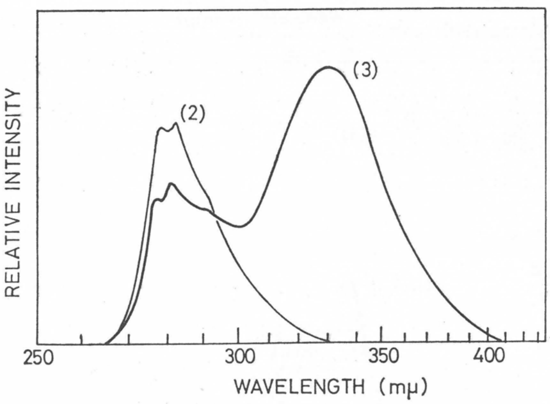


第 4 図

励起二量体における二分子の立体配置の条件を示す一つの実験例は，**第5図**に示すようなジフェニール-あるいはトリフェニール-アルカンにおける分子内励起二量体の形成である[30)]。ジフェニールアルカンの第5図(2)および(3)のシクロヘキサン溶液の発光スペクトルを**第6図**に示したが，第5図の(2)は(1)および(4)と同様にその発光スペクトルはトルエンとほとんど同一であり，分子内での励起二量体の形成は見られない，一方，第5図の(3)および(5)は第6図のスペクトルからも明らかなように，分子内で励起二量体が形成され，長波長側に幅の広いエキサイマー発光のスペクトルが顕著に現われている。二つのフェニール基を隔てる炭素数が3の時にのみ分子内の励起二量体形成が見られることは，上に述べた立体配置を考えれば容易に理解することができる。しかしながら，励起二量体形成の条件として，この立体配置がどの程度厳密に満足される必要があるのかという問題はまだ十分明らかにはなっていない。



第 5 図

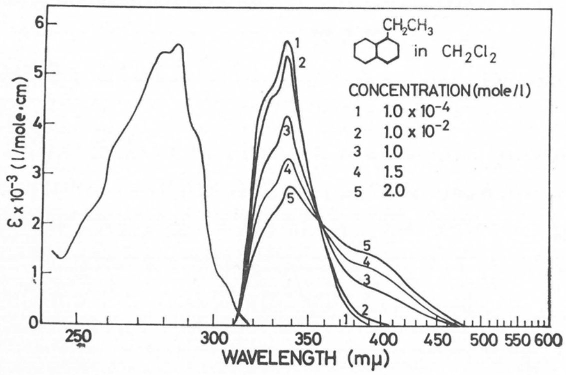


第 6 図

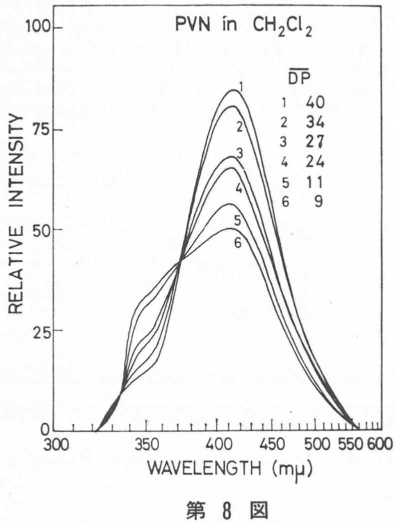
3. ポリビニルナフタレンのエキサイマー発光

低分子における分子間あるいは分子内の励起二量体の形成に関する知見から容易に推測されるように，高分子においてもその分子鎖上に螢光性基をもつときには，分子内で励起二量体が形成され，エキサイマー発光をすることが可能である。ポリスチレンやポリビニルナフタレンではそれぞれベンゼンやナフタレンのエキサイマー発光に相当する発光スペクトルが観察されている[31~33]。低分子の螢光性分子間での励起二量体の形成が媒体中での分子の並進拡散によって律速され，分子相互の立体配置によって制約されるのに対して，高分子における分子内での励起二量体の形成は高分子鎖の構造とそのミクロブラウン運動によって支配されると考えられる。低分子でのエキサイマー発光と対照しながら，高分子におけるエキサイマー発光と分子鎖の構造ならびに運動との関係を明らかにすれば，この現象は短距離（数Å）領域での高分子構造因子と短い緩和時間（10^{-10}～10^{-7}秒）の領域での分子鎖運動についての直接的な知見を与える新しい研究法として開発されることが期待できる。さらに，溶液，溶融体，あるいは固体における高分子間あるいは高分子と低分子との間の励起二量体の形成は分子間の相互作用に関しても，その応用分野を拡げることも考えられる。ここでは，ポリα-ビニルナフタレンを中心にして高分子でのエキサイマー発光と分子構造因子の関係について考察を進める。

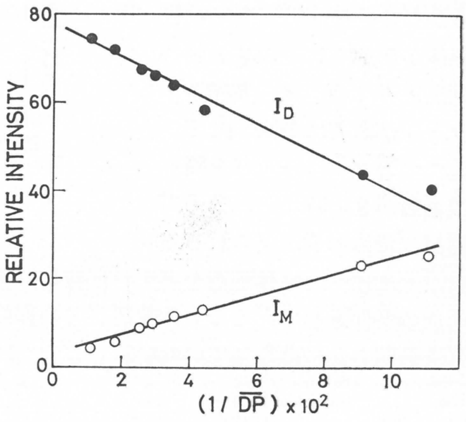
まず，ポリα-ビニルナフタレンのくり返し単位であるα-エチルナフタレンの溶液での分子間二量体形成はその発光スペクトルが**第7図**に示すように観察される。濃度が10^{-2}mole/lを超えると顕著な螢光の濃度消光が見られ，それに伴って長波長側にエキサイマー発光スペクトルが現われる。このエキサイマー発光強度と通常の螢光強度の比は，(2)式の関係を満足して，濃度に対して直線関係を示す。



第 7 図

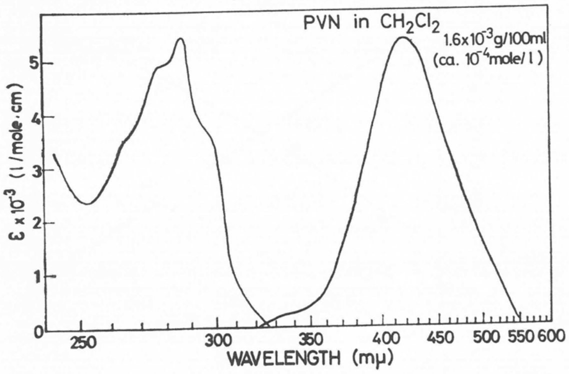


第 8 図



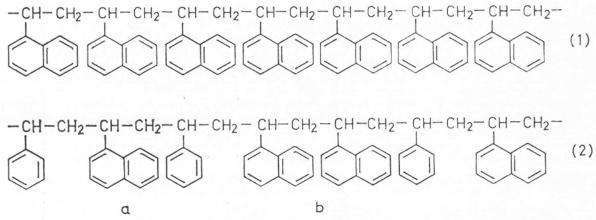
第 9 図

低重合度のポリα-ビニルナフタレンでは，**第8図**に見られるように，その発光スペクトルは重合度の増加とともにエキサイマー発光強度I_Dが増加し，通常の螢光の強度I_Mは減少する。この関係を重合度の逆数に対してプロットすれば**第9図**に示すようにともに直線関係が得られる。分子鎖末端に近い螢光性基の励起二量体形成の確率が分子鎖の内部の螢光性基のそれよりも低いことを示している。

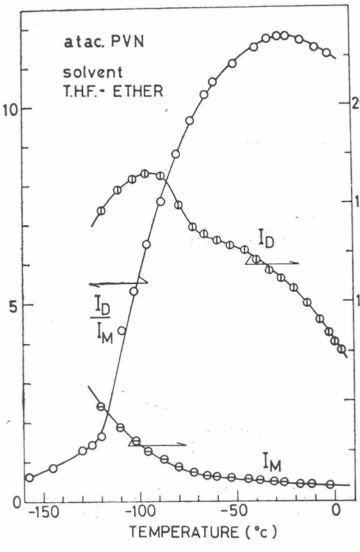


第 10 図

高重合度のポリα-ビニルナフタレンの吸収ならびに発光のスペクトルは**第10図**に示すように，希薄溶液にもかかわらず，ほとんど通常の螢光（340mμ）は消光され，強いエキサイマー発光（430mμ）が観察される。この高分子鎖では**第11図**(1)に示すように，一つおきの炭素原子にナフタレン基が結合しており，前述の炭素原子3個を隔てて螢光性基が結合しているという分子内励起二量体形成の条件は満足しているが，分子鎖のとりうる種々の conformation を考えると，隣り合う二つのナフタレン基が二量体形成に必要な近距離に近づくことはむしろ稀であろう。それにもかかわらず，このように高いエキサイマー発光の確率を示すことを理解するためには，分子鎖の運動の緩和時間とナフタレン基の平均励起寿命の関係を考慮せねばならない。この溶液中で主鎖の単結合まわりの回転の緩和時間は，室温では10^{-10}〜10^{-8}秒程度であるが，ナフタレン基の平均励起寿命は10^{-8}〜10^{-7}秒程度である。溶液中での分子鎖が連続的なミクロブラウン運動をしている過程で励起されたナフタレン側基は，その励起寿命中に何度も隣接するナフタレン基に近づいて励起二量体を形成する機会があることになる。



第 11 図

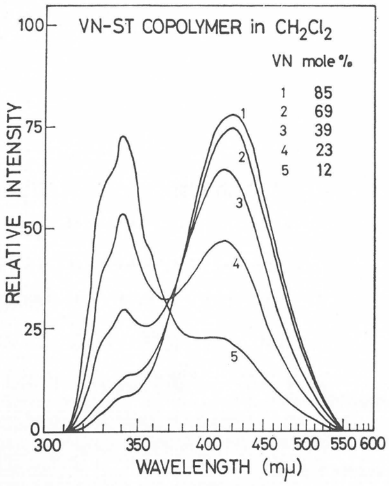


第 12 図

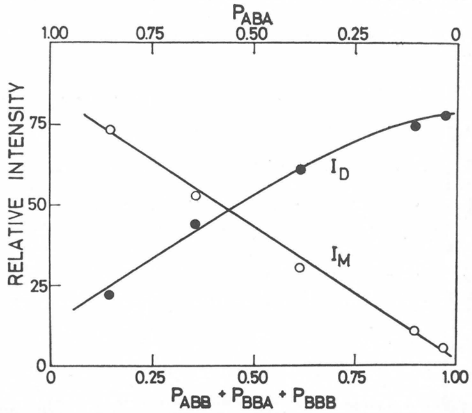
事実，溶液の温度を低下して，このミクロブラウン運動を抑制すると，**第12図**に示すように，エキサイマー発光の強度は低下して逆に通常の螢光強度が増大する。77°K での発光スペクトルでは，わずかにエキサイマー発光が認められるにすぎず，分子鎖の conformation を固定すると，隣接するナフタレン基が励起二量体を形成する機会はほとんどないことを示している。

分子鎖上の隣接するナフタレン基を隔てる距

離と励起二量体形成の関係を確かめるため，第11図(2)に示すような，ビニルナフタレン-スチレン共重合体の発光スペクトルを**第13図**に示した。このランダム共重合体では図に示したよう



第 13 図



第 14 図

にビニルナフタレンの含有量の増加とともにエキサイマー発光強度が増加し，螢光の強度が減少している。この関係を二つのナフタレン基が隣り合う確率に対してプロットしたのが**第14図**である。I_D と I_M の両方がそれぞれ直線的に増加，減少していることは，高分子鎖上で隣接するナフタレン基の間でのみ励起二量体が形成されることを示している。ブロック共重合体，交替共合体でのエキサイマー発光の測定結果もこの結論と一致し，エキサイマー発光が共重合分子鎖内の単量体の配列順序を適確に反映することが示された。

高分子鎖の立体規則性の効果に関しては，少なくとも溶液から発するエキサイマー発光では，アタクチックのポリビニルナフタレンとアイソタクチックのそれとの間に顕著な差は認められなかった。

以上ポリビニルナフタレンのエキサイマー発光現象を中心に，高分子のエキサイマー発光における分子構造因子の影響について述べた。次回は，他の螢光性高分子でのエキサイマー発光とも比較しながら，分子構造と発光特性の関係をさらに詳細に検討するとともに，励起二量体の形成機構の動的考察を行なうこととしたい。

文　　献

1) 西島安則；高分子，13，80 (1964)
2) 西島安則；高分子，13，166 (1964)
3) 西島安則；高分子，13，238 (1964)
4) 西島安則；高分子，15，868 (1966)
5) 西島安則；繊維と工業，1，421 (1968)
6) 西島安則；繊維と工業，1，542 (1968)
7) 西島安則；工化誌，73，1311 (1970)
8) Y. Nishijima；J. Polymer Sci., Part C, in press.
9) 西島安則；日本化学繊維研究所講演集，17，29 (1960)
10) 西島安則；日本化学繊維研究所講演集，21，23 (1964)
11) 西島安則；日本化学繊維研究所講演集，22，1 (1965)

12) 西島安則；日本化学繊維研究所講演集，**24**，1 (1967)
13) 西島安則；日本化学繊維研究所講演集，**26**，99 (1969)
14) 西島安則；基礎物性量の測定，実験化学講座，続Ⅰ（日本化学会編），p.381，丸善，1966
15) 西島安則；物理的測定法Ⅲ，続生物物理学講座3（日本生物物理学会編），p.199，吉岡書店，1968
16) 西島安則；分光研究，**18**，133 (1966)
17) Th. Förster, K. Kasper ; Z. Elektrochem., **59**, 976 (1955)
18) J. B. Birks ; Nature, **214**, 1187 (1967)
19) Th. Förster ; Angew, Chem., **81**, 364 (1969)
20) J. B. Birks, J. H. Appleyard, R. Pope ; Photochem, Photobiol., **2**, 493 (1963)
21) R. L. Barnes, J. B. Birks ; Proc, Roy, Soc., **A**・**291**, 570 (1966)
22) J. B. Birks, L. G. Christophorou ; Proc, Roy, Soc., (London) **A**・**277**, 571 (1964)
23) J. N. Murrell, J. Tanaka ; J. Mol. Phys., **7**, 363 (1964)
24) T. Azumi, S. P. Mc Glynn ; J. Chem. Phys., **41**, 3131 (1964)
25) T. Azumi, A. T. Armstrong, S. P. Mc Glynn ; J. Chem. Phys., **41**, 3839 (1964)
26) T. Azumi, S. P. McGlynn ; J. Chem, Phys., **42**, 1675 (1965)
27) F. J. Smith, A. T. Armstrong, S. P. Mc Glynn ; J. Chem. Phys., **44**, 442 (1966)
28) A. K. Chandra, E. C. Lim ; J. Chem. Phys., **48**, 2589 (1968)
29) A. K. Chandra, E. C. Lim ; J. Chem. Phys., **49**, 5066 (1968)
30) F. Hirayama ; J. Chem, Phys., **42**, 3163 (1965)
31) S. S. Yanari, F. A. Bovey, R. Lumry ; Nature, **200**, 242 (1963)
32) M. T. Vala, Jr., J. Haebig, S. A. Rice ; J. Chem. Phys., **43**, 886 (1965)
33) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Kumagawa ; Repts, Progr, Polymer Phys., Japan, **9**, 469 (1966)

合成ポリマーの一次構造，特にその決定法について

稲垣　　博*

1. はしがき

酵素のような生体高分子物質が示す生物学的活性は，その物質を構成する分子の高次構造に由来するものであり，高次構造は分子の一次構造によって決定されるものと考えられている。つまり，与えられたある蛋白質のもつ生物学的活性は，その分子鎖中でのアミノ酸の配列様式，すなわち，一次構造の故に発現するともいえる。したがって，分子生物学的分野での一つの重要な課題は一次構造の決定にあるといっても過言ではない。

他方，合成高分子の分野では，分子のもつ多分散性や組成の不均一性のため，そのcharacterization の結果は常に統計的に処理され，生体高分子で問題にされている一次構造なる概念が導入されたことはなかった。もちろん，ホモ高分子物質にしばしばみられる異種結合の存在については幾多の論議がかもしだされたが，この問題も結局，統計的な視点から処理されたにすぎない。

近時，共重合体や立体規則性高分子の分子鎖内でのモノマー配列様式や立体規則性——以下，これらを総称して分子鎖のミクロ構造とよぶ——について，赤外吸収法，NMR 法による研究が活発になり，ラジカル共重合理論を含めて種々な重合機構の分子レベルでの解明が進みつつある[1]。しかしながら，これらの諸方法も統計的平均値を与えるにすぎないという意味で，真に分子鎖の一次構造を規定することはできない。この事実は，逆に，高分子化学そのものが低分子化学と隔絶した科学であるとの理解に導くものでもあるが，であるからといって高分子化学に現われる諸量は統計的処理のみに委ねられる本質をもつと結論するのは早計であろう。なぜなら，現在われわれには，高分子物質をある着目するミクロ構造の差異によって分割精製する研究手段が欠けているからである。つまり，われわれに欠けているのは，与えられた試料中のある特定のミクロ構造を検知する方法ではなく，そのミクロ構造の有無あるいは多寡によって試料を区分に分割（分別）する方法なのである。

いわゆる単分散ポリスチレンの出現は，特にレオロジーの分野で新しい問題を提起していることは周知のことである。小野木らによれば，二様さらに三様分子量分布をもつポリスチレン試料のレオロジカルな平均的性質を単にその試料の平均分子量の関数として表わすことに疑問が生じている[2]。同じような，しかもさらに複雑なる事情が共重合体物質の物性に現われることは当然予想されるところである。事実，Kollinsky らはラジカル重合によって，かなり高い重合率で得られた共重合体——したがって，著しい組成不均一性をもつ——の示す諸性質は，これと同様な組成分布をもつように，可及的に均一組成をもつように調製した異なった組成の同共重合体を混合して合成した系のそれらと異なることを示している。したがって，ここでも

* 京都大学化学研究所

与えられた共重合体の平均組成をもって，その諸物性の代表的変数と見做しうるか否かが問題となっているのである[3]。

これら最近発表された実例は，今後の高分子化学の研究方向に一つの示唆を与えるものといえよう。すなわち，われわれは高分子化学における諸量の統計的処理の本質をもう一度問い直し，低分子化学のもつ精密性へのアプローチの途を模索すべき段階にあると考えられる。このような研究の一つの方向は，すでに述べたごとく，高分子物質の分割操作の開発であり，この課題について，われわれはここ数年来の研究により，薄層クロマトグラフィー（TLC）がこの目的に合致することを見いだした。本報では，明らかとなった TLC の適用例を概説する。

2. 共重合体の組成分布決定

あるラジカル共重合反応をアゼオトロープからはずれた条件下で高い重合率まですすめると，得られた試料は組成分布と分子量分布をもつ。したがって，この試料を可及的に均一な組成よりなる区分に分割することには，熱力学的理由からある限度が存在する。つまり分子量分布と独立に組成の差のみによる分別は原理的にありえないのである。われわれはこのような困難さを TLC の適用によって克服した[4]。実験の詳細の説明は既報の論文[4] にゆずることとして，以下，その概略を述べる。研究対象としてはスチレン（ST）とアクリル酸メチル（MA）の共重合体が用いられ，0.25mm 厚さのシリカゲル薄層上で展開には連続溶媒組成変化法 (concentration gradient development or elution)——以下CGD 法と略称——が適用された。

まず確認された実験事実は，R_f 値（rate of flow）と分子量の関係についてのものである。もし，ある展開条件のもとで，R_f 値が分子量に大きく依存するならば，TLC を適用する理由は薄れ，熱力学的相分離則にもとずく分離効果と本質的に大差がなくなってしまう。ST-MA 共重合体および ST-MMA（メタクリル酸メチル）共重合体についての実験結果は幸いなことに R_f 値が分子量にほとんどよらないことを示した。**表 1** は酢酸メチルと四塩化炭素の混合液

表1　R_f 値の分子量依存性[4,6]

試　料	組成（STモル%）	分子量 $M_v \times 10^{-4}$	R_f
ST-MA 共重合体			
Sm 40-3	46.3	16.6	0.44
Sm 40-4	46.4	12.7	0.44
Sm 40-5	45.0	9.6	0.45
Sm 40-6	44.6	7.1	0.43
ST-MMA 共重合体*			
SMA 6-4	51.5±0.5	83.5	0.32
SMA 2-3		25.4	0.34
SMA 1-5		7.2	0.34

*）　アゼオトロープ試料

を展開剤として得た結果の総括である。R_f 値が分子量にほとんど依存しないというこの特徴は，あとで若干詳しく述べるごとく，この展開溶媒系による展開が吸着クロマトグラフィの機構によって進行していることに関連すると考えられ，かつ，この傾向は高分子鎖が固定相へ吸着するに際して，その空間配位（chain configuration）が特異的であることを暗示する。

さて，われわれが組成分布の決定を試みたのは，重合率を 100% 近くまで上昇させて調整し

たST-MA共重合体（Sm35H）であり，実験にあたっては，10%以下の重合率で得たST-MA共重合体（組成が充分均一な試料）数種およびポリアクリル酸メチル（PMA）をreferenceとして同時に展開した。すなわち，これらの試料を同時展開することによって，R^f 値と組成の

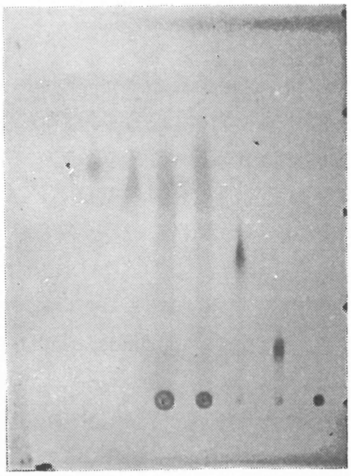


図1　広い組成分布をもつST-MA共重合体試料(Sm35H）の薄層展開クロマトグラム――向って右からPMA, Sm25（25.8 ST mole%），Sm40（42.5 STmole%），Sm 35H（附着量 50μg），Sm 35H（附着量100μg），Sm50-2（48.9 STmole%）Sm50-1（52.7STmole%）

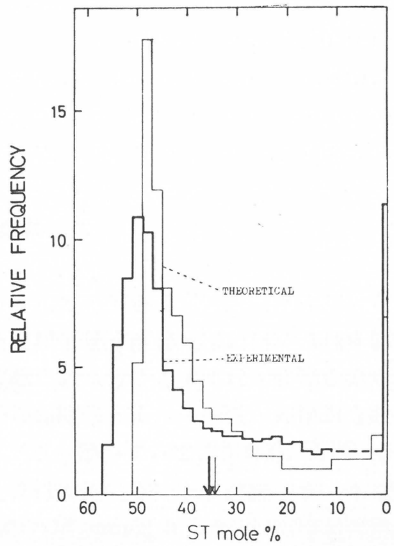


図2　TLC実験と共重合理論から得られた組成分布曲線の比較――太い矢印と細い矢印はそれぞれ実験曲線の平均操作および試料の分析によって求めた平均組成

関係が一義的に決定され，それはSm35H試料の組成分布決定のための較正曲線を与えることになる。得られたクロマトグラムは**図1**に示すごときもので，不均一組成をもつSm35Hがバンド状に展開されているのが特徴的である。このクロマトグラムの解析によって求められた組成分布とラジカル共重合理論から推定された理論曲線の比較が**図2**に示され，両者の間には良好な一致が認められる。この結果は，与えられた共重合体試料が組成の差のみによって迅速かつ正確に分割されたという意義に加えて，1944年来われわれの身近かにあった共重合理論の妥当性が一義的に証明されたという点で重要であると思われる。

3．モノマー配列様式の差異による分割

TLC法によって達成された，さらに高度な分割結果に言及しておこう。すなわち，TLC法によって化学組成を同じくするが，そのモノマー配列様式に差異のある共重合体試料の分離展開が可能であったことである。ST-MMA共重合体では，三つの異なったモノマー配列様式をもつ試料，ブロック形，ランダム形，交互形でいずれも50：50の化学組成を有する試料の合成

表2　モノマー配列様式と R_f 値[5,6]

試料	配列様式	組成 (STモル%)	R_f
SM 5-10	ランダム形	56.1	0.52
SMA2-1	ランダム形	49.1	0.38
AL-I-O	交互形	49.5	0.25
15B	ブロック形	49.6	0

が可能である。これらの試料をクロロホルムと酢酸エチルからなる混合液を初期展開剤としてCGD 法によって同時展開すると，**表 2** に示すごとく，ブロック形は出発点にとどまり（$R_f=0$），ランダム形と交互形は展開されること，しかも，前者の示す R_f 値は後者のそれより高いことが確認された[5]。このようなランダム形と交互形についての R_f 値関係はST-MA 共重合体においても成り立っていた。

以上の結果は，まず高分子鎖の一次構造を論議するために前提となるモノマー配列による試料の分割が可能であったという観点から重要であるが，それと同時に，高分子鎖の固定相上での吸着状態が，少なくとも固定相上に完全に横たわっているものでないことを示唆する。換言すれば，MA の有するカルボニル基とシリカゲルとの相互作用の故に，MA 基は ST 基より強く固定相に吸着するものとして，それら両基の配列の差異によって脱着の難易が変化するためには，高分子鎖の局所的性質が支配的となるような空間配位を鎖はとっていなければならないことになる。つまり，分子全体としての性質，例えば平均組成とか平均分子量が吸着・脱着に直接関与するのではなくて，高分子鎖の局所的ミクロ構造，したがって，diads, triads………などの性質が関与しているとみなければならない。事実，いわゆる高分子鎖のループ状吸着モデルにもとづいて，ランダム形と交互形の示した R_f 値の差を相対的な形で説明することが可能であった。すなわち，鎖のループの固定相への接点が，三種の diads—— MA-ST，ST-ST，MA-MA——に対応すると仮定し，それらの固定相への相対的吸着力と各 diad が鎖中に出現する確率を考慮することによって説明できたのである[5,6]。このモデルは，以後，われわれのTLC 法応用面開拓の作業仮説として用いられ，次節でのべる立体特異性高分子研究への適用の途が開かれたのである。

4. 立体特異性高分子への適用

一般的にいわれる共重合体を chemical copolymer（化学的共重合体）とよぶことにすれば，ある乱れをもつ立体規則性高分子は立体化学的な観点からは stereochemical あるいは steric copolymer（立体的共重合体）と呼称することができる。このような類似性と 2 節で示した実験事実にもとづいて，われわれは TLC を立体特異性高分子に応用することを試みた。予備的研究は，まず，イソタクチックならびにシンジオタクチック・ポリメタクリル酸メチル（iso-, synd-PMMAと略記）を同時展開して，これらが異なった R_f 値を与える条件を見いだすことから始められた。その結果，酢酸エチルを展開剤として用いると iso-とsynd-PMMAが完全に分離されることを見いだした（**表 3** 参照）[7]。興味あることは，この展開に際しても試料の分子量が R_f 値にほとんど影響を及ぼさなかったことである。

表 3　立体特異性ポリメタクリル酸メチルのクロマト展開挙動[7]

展開剤	透電恒数	R_f		
		iso-PMMA	synd-PMMA	a-PMMA*
クロロホルム	4.62	0	0	0
酢酸エチル	6.02	0.1	0.90	>0.9
メチルエチルケトン	18.5	0.90	0.90	>0.9
アセトン	21.3	>0.9	>0.9	>0.9

* アニオン重合によるアタクチック試料

予備実験の結果は，以後，PMMA の示す興味ある挙動を解明する上の手段を提供した。すなわち，iso-とsynd-PMMA の各アセトン溶液を混合するときにみられる沈澱現象（ステレオ

錯体形成)[8]，また，Fox らによって見いだされた PMMA ステレオブロック体[9] の構造などの研究に TLC が適用された。第一のステレオ錯体形成に関しては，これまでの定説とは異なって，iso-とsynd-PMMA のモル比が 1：1 のとき，錯体は最も安定であり，1：2 (iso: synd) なる組成の錯体は 1：1 の錯体に二次的に synd-PMMA が付加したものであることを確認した[10]。ステレオブロック体に関しては，これが高分子鎖中にあるブロック的結合様式ではなく，単に iso-とsynd-PMMA のステレオ錯体であることを証明した[11]。現在，さらに TLC を応用して MMA のラジカル重合機構の研究が進められている。

5. TLC による分子量分別

すでに何度も強調したように，TLC の重要な特徴は展開分離が分子量にほとんどよらないということであった。この特徴は展開が吸着クロマト的に進行するとき現われるものであることが，われわれの研究の進歩とともに明らかとなった[12]。つまり，薄層上で分離展開がおこっているとき，高分子は使用されている展開剤に十分溶解しているという条件下にあり，分離は展開剤分子と高分子がそれぞれ固定相に対して示す吸着力の差異によって達成されていると考えられる。換言すれば，高分子と溶媒分子との相互作用は大凡一定であって—— χパラメーターを用いて述べれば，$\chi \ll 1/2$——，高分子と固定相，溶媒分子と固定相の間での相互作用の差によって吸着，脱着のプロセスが行なっているといえよう。そして，このような状態では，分子量が 10^5 程度以上で R_f 値の分子量依存性は認められなくなるのである。

他方，展開剤組成を高分子の非溶媒的方向に移行させると分子量によって R_f 値が変化するようになる。典型的な実例として，ポリスチレン (PST) に対するアセトン (非溶媒) とベンゼン (良溶媒) の組み合わせがあり，純アセトンでは低分子量のPSTが分離展開され，少量のベンゼンを添加していくと各組成に応じて次第に高い分子量のPSTが分離展開される。特記すべきことは，分子量による分離展開 (分別) がおこる展開剤組成はPSTに対して貧ないしは非溶媒組成となっていることである。このような実験結果の積み重ねから，TLC による分別は沈澱クロマト的要素が作用していることを明らかにした。さらに詳細な分別に関しては，目下，研究が進められているが，薄層中での溶媒の保持される量，展開中に溶媒先端が上昇するとき展開剤組成が刻々変化していくことなどかなり複雑な分離機構への因子がからんでいるらしい。なお，TLC によって決定した PST の分子量分布はゲルクロマトグラフィー (GPC) よりのそれと良好な一致を示すことが見いだされている[13]。

6. おわりに

高分子物質のもつあるミクロ構造に着目し，その差異によって区分に分割する方法は，多くの高分子研究者の探しもとめてきた一つの目的物であった。今日における GPC の爆発的な利用度の増大は，この辺の事情を端的に物語っているといえよう。筆者はこの報告で概説した TLC の高分子化学への適用がさらに微少なミクロ構造の差を検知する可能性を与え，かつ，その差にもとずく分割を可能にするものであると信じている。このような努力の上に，われわれは合成高分子の一次構造を論ずるようになるのである。

この一連の研究は積水化学㈱研究所，松田尚之，神山文夫両君，ならびに京都大学化学研究所小高忠男助教授をリーダーとする共重合体研究グループの努力と協力の賜物であることを明記し，謝意を表する。

引用文献

1) 永沢，藤田，山下共編；「高分子の characterization と物性」，化学増刊 43，化学同人，京都，p.167—260（1970）
2) 同上、特に小野木の論文 p. 7—16 参照；小野木，升田，北川，戸田，第17回高分子学会年次大会発表，東京（1968）
3) F. Kollinsky, G. Markert; *Makromol. Chem.*, **121**, 117（1969）
4) H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamiyama; *Macromolecules*, **1**, 520,（1968），前出文献 1)の p.261—273 参照
5) F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki; *Makromol. Chem.*, **125**, 286（1969）
6) H. Inagaki; *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **47**, 196（1969）
7) H. Inagaki, T. Miyamoto, F. Kamiyama; *J. Polymer Sci.*, Part B, **7**, 329（1969）
8) W. H. Watanabe, C. F. Ryan, P. C. Fleisher, Jr., B. S. Garrett; *J. Phys. Chem.*, **65**, 896（1961）; C. F. Ryan, P. C. Fleisher, Jr., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3384（1965）
9) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell, J.D. Stroupe; *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1768（1958）
10) T. Miyamoto, H. Inagaki; *Macromolecules*, **2**, 554（1969）
11) T. Miyamoto, H. Inagaki; *Polymer J.*, **1**, 46（1970）
12) H. Inagaki, F. Kamiyama, T. Yagi; *Macromolecules*, **3**（印刷中）
13) F. Kamiyama, H. Matsuda H. Inagaki; *Polymer J.*,**1**（印刷中）

ポリアミノ酸の分子構造と鎖の形態

中 島 章 夫*

1. 緒　　　言

ポリ-α-アミノ酸は -[NH-CHR-CO]$_n$- で表示されるポリマーで，その最も簡単なものはR=H の場合，すなわちポリグリシン（ナイロン2）である。ナイロンではアミド基ではさまれるCH_2の数が問題であり，たとえば，この数が7個，5個，2個のものがナイロン8，ナイロン6，ナイロン3とよばれるものであるが，これらのナイロンでは分子鎖間に形成される水素結合 NH…OC のため結晶構造はいわゆるβ構造である。これに対し，ナイロン2（ポリグリシン）ではこのβ構造のほかに分子内水素結合に基づくα-ヘリックス構造が形成される。このことはポリ-α-アミノ酸に関して共通的にいえることである。ナイロンの融点が番号の減少と共に系統的に上昇することは周知のところであるが，α-ヘリックスを形成しうるナイロン2やポリ-α-アミノ酸では融点は存在せず，ヘリックス—コイル転移が観測される。

ポリ-α-アミノ酸では側鎖Rはα-炭素に結合しているが，次には窒素に側鎖のついたポリ-N-置換アミノ酸を考えてみよう。この種の最も簡単なものはポリ-N-メチルグリシン -[N(CH_3)-CH_2-CO]$_n$- である。このものではポリ-α-アミノ酸やナイロンに存在したアミド結合CO-NH は存在せず，かわりにイミド結合 CO-N が存在する。したがってポリ-N-メチルグリシンでは分子内，分子間いずれにおいても水素結合は形成されず，当然のことであるが，α-ヘリックスもβ-構造も出現しないわけである。ポリ-N-メチルグリシンと分子式が同一のポリ-α-アミノ酸には ポリ-L-アラニン-[NH-CH(CH_3)-CN]$_n$- がある。両者の分子鎖の形態の比較は興味がある。

以上述べたように，ポリアミノ酸の分子鎖の組織構造の基本形にはα-ヘリックス，β-構造があり，また非組織構造としてはランダムコイル形態があげられる。ポリアミノ酸について，バルク系，溶液系でこれらの基本形態は系のおかれた条件によって種々の現われ方をし，それが終局的には材料の物性と関連してくるわけである。バルク系での利用には繊維，皮膜が，溶液系からの利用には塗料があるわけであるが，既成の材料と比較して特徴的なことはポリ-α-アミノ酸ではα-ヘリックス形が出現しうることであり，α，β，コイルの三者の相互転移の問題を含め，分子の構造，形態と物性との相関の解明は応用面においても注目されるところである。

以上のような観点から，われわれはポリアミノ酸の分子形態ならびに転移を研究中であるが，本論文ではコイル形態と分子構造の関係について述べる。

* 京都大学工学部高分子化学教室

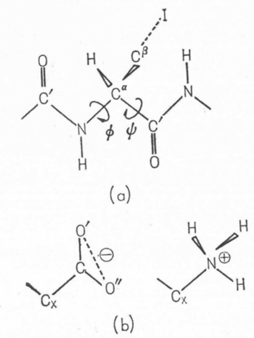
2. ポリ-α-アミノ酸のランダム鎖の形態[1)]

ポリ-α-アミノ酸はいわゆるコイル溶媒中ではランダムコイル形態をとることが知られているが，コイル形態の基準になる鎖ジメンションはΘ溶媒系での鎖の広がりで，これはたとえば非摂動の鎖端間距離の自乗平均$<R_0^2>$で与えられる。実験的には，しかしながらこの$<R_0^2>$を直接求めることはまず不可能である。それはΘ点の近くでは沈殿が起こったり，コイルからへリックスへの転移が起こったりするからである。したがって$<R_0^2>$は良溶媒系に関する実験から求められるのが常である。たとえば極限粘度数$[\eta]$，粘度平均分子量M_v，膨張係数αから特性比$<R_0^2>/nl^2$は次のように求まる[2)]。

$$\frac{\langle R_0^2\rangle}{n\ell^2}=\left[\frac{[\eta]}{\Phi M_v^{1/2}\alpha^3}\right]^{2/3}\frac{M_0}{\ell^2} \tag{1}$$

nは重合度，lはトランス，ペプチド繰り返し単位のα-炭素間の距離（3.80Å），M_0は繰返し単位の分子量，Φは定数である。

次に$<R_0^2>$の理論計算について述べる。ポリ-α-アミノ酸の分子鎖の一部を**第１図**(a)に示したが，このものの構造上の特徴はアミド基がトランス配座をとり，２重結合のように取扱えるということとアミドボンドの双極子の効果が大きいということである。このようなアミドボンドの存在のために内部回転の相関は図のN-C$^\alpha$のまわりの回転角φとC$^\alpha$-Cのまわりの回転面ψについて考えればよいことになる。長さlの実質ボンド（α-炭素を結ぶボンド）がn個で１本の高分子鎖が構成されている場合その特性比はl_iにつけた座標系（X_i，Y_i，Z_i）をl_{i-1}につけた座標系（X_{i-}，Y_{i-1}，Z_{i-1}）に変換するマトリックスを$\boldsymbol{T}_{i-1}$として次式で与えられる。



第１図 (a)ポリ-L-ペプチドの分子鎖
(b)側鎖末端の解離基

$$\frac{\langle R_0^2\rangle}{n\ell^2}=1+\frac{2}{n\ell^2}\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\boldsymbol{\ell}_i^{\mathrm{T}}\langle \boldsymbol{T}_i\boldsymbol{T}_{i+1}\cdots\cdots\boldsymbol{T}_{j-1}\rangle\boldsymbol{\ell}_j \tag{2}$$

$$=1+\frac{2}{n\ell^2}\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\boldsymbol{\ell}_i^{\mathrm{T}}\prod_{h=i}^{j-1}\langle \boldsymbol{T}_h\rangle\boldsymbol{\ell}_j \tag{3}$$

式(2)から(3)への移行は前述したようにアミド結合がトランス配座をとることによるものである。$<\boldsymbol{T}_h>$は$\boldsymbol{T}_h$の平均を意味し，これは全ポテンシャルエネルギー関数を$V(\varphi,\ \psi)$で表示すると

$$\langle\boldsymbol{T}_h\rangle=\frac{\sum_{\varphi}\sum_{\psi}\boldsymbol{T}_h\exp[-V(\varphi,\psi)/RT]}{\sum_{\varphi}\sum_{\psi}\exp[-V(\varphi,\psi)/RT]} \tag{4}$$

から求められる。したがって問題は$V(\varphi,\ \psi)$を評価することと$\boldsymbol{T}_h$を化学構造に基づく分子パラメータで表示するということに帰せしめられる。$V(\varphi,\ \psi)$は次のようなエネルギー寄与の和で与えられる。

(ｉ) N-C^{α} ボンドおよび C^{α}-C ボンドのまわりのねじりエネルギー：$V(\varphi)$ および$V(\psi)$
(ii) 分散力および斥力に基づく非結合原子間の相互作用エネルギーの和：$\Sigma V_{(W)\,jk}(\varphi,\ \psi)$
(iii) 相隣るアミド双極子の間のエネルギー：これを “point monopole” 近似[3~5] で計算する場合は $\Sigma V_{(D)\,jk}(\varphi,\ \psi)$
(iv) 側鎖に解離基がある場合，アミド双極子と側鎖イオンの間の静電相互作用の和：$\Sigma V_{(DI)\,jk}(\varphi,\ \psi)$
(ｖ) 側鎖イオンと骨格原子の間の誘起静電相互作用の和：$\sum V_{(AI)\,jk}(\varphi,\ \psi)$

$$V(\varphi,\ \psi)=V(\varphi)+V(\psi)+\Sigma V_{(W)\,jk}(\varphi,\ \psi)+\Sigma V_{(D)\,jk}(\varphi,\ \psi)+\Sigma V_{(DI)\,jk}(\varphi,\ \psi)$$
$$+\Sigma V_{(AI)\,jk}(\varphi,\ \psi) \tag{5}$$
$$V(\varphi)=(Vo/2)(1-\cos 3\varphi),\quad Vo=1.5\mathrm{kcal/mole} \tag{6}$$
$$V(\psi)=(Vo'/2)(1-\cos 3\psi),\quad Vo'=1.0\mathrm{kcal/mole} \tag{7}$$

$$V_{(D)jk}(\varphi,\psi)=\frac{d_{jk}}{r_{jk}^{12}}-\frac{e_{jk}}{r_{jk}^{6}} \tag{8}$$

ここで r_{jk} は原子 j と k の間の距離，e_{jk} および d_{jk} はパラメータである。

$$V_{(W)jk}(\varphi,\psi)=\frac{332.0\,\delta_j\,\delta_k}{\varepsilon\, r_{jk}} \tag{9}$$

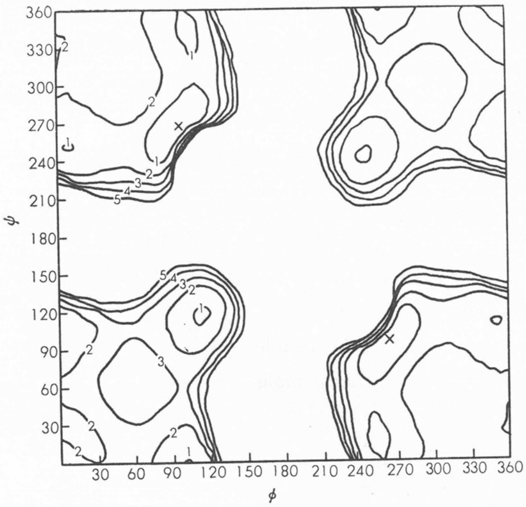
δ_j および δ_k は原子 j および k の荷電パラメータ，ε は有効誘電定数で Flory に従い$\varepsilon=3.5$とした。次は双極子とイオン間の相互作用であるが，アミド双極子を point monopole と考えアミドを構成する各原子に割当てた部分電荷の数値を δ_j とする。一方，イオンとして-COO^-や-HN_3^+ を考えると，このイオン電荷は$-e$ あるいは$+e$(eは素電荷) である。したがって

$$V_{(DI)jk}(\varphi,\psi)=\frac{332.0\,\delta_j\,(\pm e)}{\varepsilon\, r_{jk}} \tag{10}$$

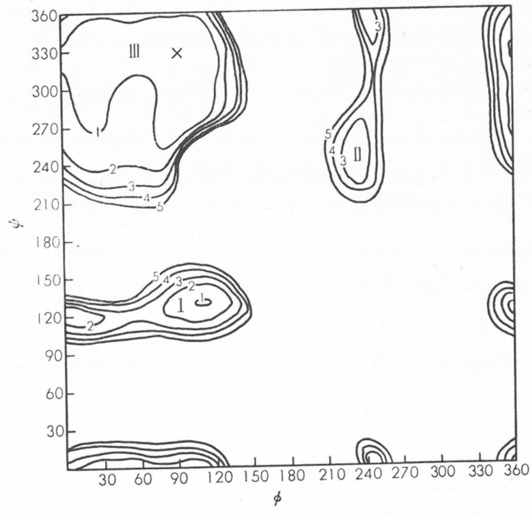
となる。最後に (ｖ) の誘起静電相互作用であるが，骨格原子過剰分極率を α_j とし，j 原子とイオンとの間のエネルギーを次式で与えた[1]。

$$V_{(AI)jk}(\varphi,\psi)=\frac{\alpha_j e^2}{2\,r_{jk}^4} \tag{11}$$

計算過程の詳細[1] は省略するが，(ｉ) から (iii) までの寄与を考慮しポリグリシンならびにポリ-L-アラニンについて得られたエネルギー $V(\varphi,\ \psi)$ 等高図を **第 2 図**[3] および **第 3 図**[3] に示した。ここでは Brant らの結果を示したが，われわれの計算結果[1] もほぼ同様の図形を与える。ポリグリシンの図形は分子構造から容易に期待されるように，$\varphi=180°$，$\psi=180°$ の点に関し点対称でエネルギー極小の位置は ×印で，その値は-1.73kcal/moleである。一方，ポリ-L-アラニンではエネルギー極小の位置は$\varphi=100°$,$\psi=330°$付近で，その値は-0.47kcal/moleとなっている。これらエネルギー図をもとに式(3)，式(4) により計算された特性比はポリグリシンで2.16，ポリ-L-アラニンで9.27である。ここで強調されるべきは，ポリグリシンでは鎖の対称性のため特性比は小さいが，ポリ-L-アラニンではこれが9付近まで増大することである。エネルギー等高線図からはさらに平均エネルギー$\langle V\rangle$，状態和z，コンホメーションエントロピーSなどが求まる。



第 2 図　ポリグリシンのエネルギー $V(\varphi,\ \psi)$ 等高線図[3)]



第 3 図　ポリ-L-アラニンのエネルギー $V(\varphi,\ \psi)$ 等高線図[3)]

$$\langle V\rangle = z^{-1}\underset{\varphi\psi}{\Sigma\Sigma} V(\varphi,\ \psi)\exp[-V(\varphi,\ \psi)/RT] \tag{12}$$

$$z = \underset{\varphi\,\psi}{\Sigma\Sigma}\exp[-V(\varphi,\ \psi)/RT] \tag{13}$$

$$S = -R[\ln z + (d\ln z/d\ln T)] \tag{14}$$

われわれの計算[1)] によればポリグリシン，ポリ -L-アラニンに関する結果は次のようである。

ポ リ グ リ シ ン：$\langle V\rangle = -2.39$ kcal/mole，　$S = 8.91$cal/deg・mole

ポリ-L-アラニン：$\langle V\rangle = -1.54$ kcal/mole，　$S = 7.49$cal/deg・mole

両者のSの差は 1.42cal/deg・mole であり，これからポリ-L-アラニンのヘリックス形はポリグリシンのそれより安定であることが推定される。

第1表 種々のポリアミノ酸の特性比

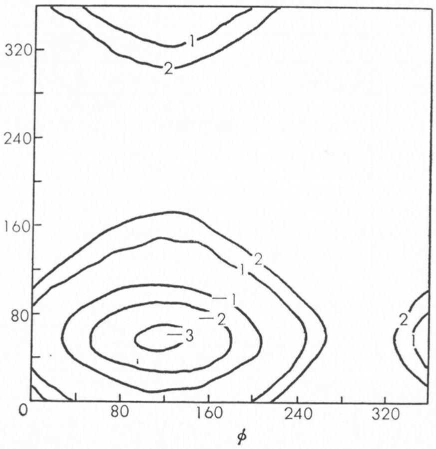
Polyamino acid	Chemical structure	$\langle R_0^2\rangle/nl^2$ Calc.	$\langle R_0^2\rangle/nl^2$ Obs.
Polyglycine	$-NH-CH_2-C(=O)-$	2.16 1.79	—
Poly (N-methylglycine)	$-N(CH_3)-CH_2-C(=O)-$	1.53 1.46	1.8±0.2
Poly-L-alanine	$-NH-CH(CH_3)-C(=O)-$	9.27	
Poly-α-L-aminoacid	$-NH-CH(CH_2-R)-C(=O)-$	9.13	
PBLA			9.6
Na-PLGA			8.8
PLL-HBr			8.6
PBLG			8.8
PMLG			9.9

PBLA : poly-β-benzyl-L-aspartate, PLGA : poly-L-glutamic acid, PLL : poly-L-lysine, PBLG : poly-γ-benzyl-L-glutamate, PMLG : poly-γ-methyl-L-glutamate.

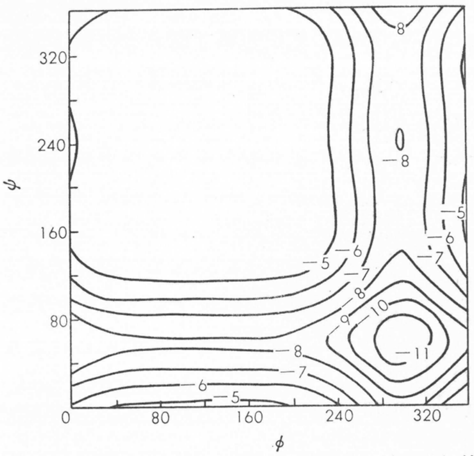
第1表には上述したポリグリシン，ポリ-L-アラニンのほかに各種のポリ -α-L- アミノ酸の特性比を示したが，poly-γ-benzyl-L-glutamate, poly-γ-methyl-L-glutamate, poly-L-glutamic acid（非解離状態で），poly-L-lysine（非解離状態で），poly-β-benzyl-L-aspartate などの特性比の実測値は 9 前後であり，これは理論値9.13とよい一致を示している。すなわちこれらの分子鎖では側鎖の長さに無関係に特性比が一定である。これらの側鎖の共通点はα-炭素に結合する側鎖の第一番目の原子団が-CH_2-であることである。特性比に与える効果は第一番目の原子団で最も大きく，主鎖からの距離が大となるにつれて減少し，第二番目の側鎖炭素以下の効果は著しく減少することは理論的にも明らかであり，これらの実験結果はこの理論の結論を支持するものである。

次には側鎖に解離基 -NH_3^+ や -COO^-が含まれる場合，ポリ -α-L- アミノ酸 -[NH-CHR-CO]$_n$- の側鎖を R=-$(CH_2)_x$-NH_3^+ あるいは R=-$(CH_2)_x$-COO^- と書いて側鎖の長さ x のコンホメーションに与える効果を検討する。

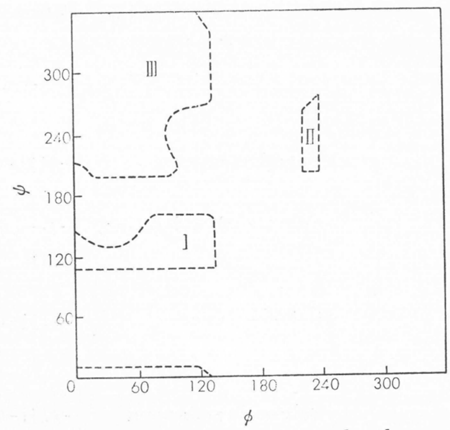
第4図は $x=1$ で酸性の解離基 -COO^- の場合（poly-L-aspartic acid），$\Sigma V_{(DI)\,jk}(\varphi,\ \psi)$ を式(10) に従って図示したものである($\varepsilon=3.5$ と仮定)。エネルギー極小の位置は $\varphi=120°$, $\psi=60°$ にある。ここでは図を省略するが解離基を塩基性の NH_3^+ に変える場合($x=1$で) はエネルギー極小は対角線（左上から右下への）に対し対称の位置すなわち$\varphi=300°$, $\psi=240°$に出現する。ただし酸性と塩基性の場合，エネル



第4図 アミド双極子と側鎖イオンCOO^-の間の静電相互作用，
R＝$-CH_2-COO^-$の場合
(poly-L-aspartate)。



第5図 側鎖イオンCOO^-と骨格原子の間の誘起静電相互作用，
$R=-CH_2-COO^-$ の場合

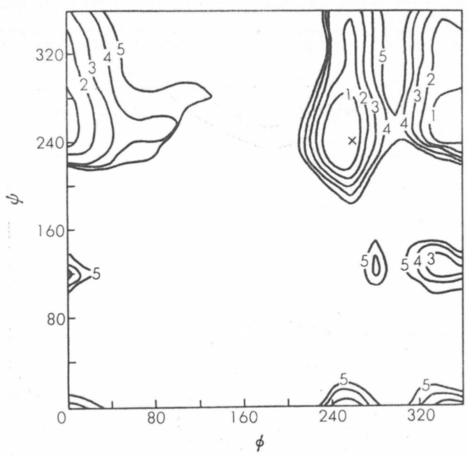


第6図 L-alanyl 残基に対し Ramachandran により与えられたエネルギー図形
領域Ⅰ 右巻きα-ヘリックス，π-ヘリックス
領域Ⅱ 左巻きα-ヘリックス，γ-ヘリックス
領域Ⅲ β-形態，その他

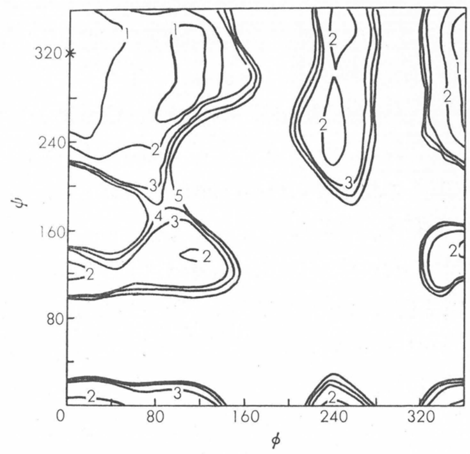
ギー極小の絶対値は異なる。

第5図は側鎖イオンと骨格原子の間の誘起静電相互作用 $\Sigma V_{(AI)\,jk}(\varphi,\ \psi)$ を式(11)に従って計算したもので， $R=-CH_2-COO^-$(poly-L-aspartic acid) に関するものである。エネルギー極小は $\varphi=300°$，$\psi=60°$ に出現する。$R=-CH_2-NH_3^+$ の場合は図は省略したが，極小の位置は酸型のそれと同じであるが両者のエネルギー値は異なっている。

Ramachandranら[6] は原子対の最小接触距離（原子の van der Waals 距離の和）を用いて steric map を求め，**第6図**のような結果を報告している。領域Ⅰには右巻きのα-ヘリックスやπ-ヘリックス，領域Ⅱには左巻きのα-ヘリックスやγ-ヘリックス，領域Ⅲにはβ-形態その他が含まれる。



第7図 $R=-(CH_2)_1-NH_3^+$ のポリペプチドのエネルギー$V(\varphi,\ \psi)$等高線図，エネルギー極小（×印）は$\varphi=260°$，$\psi=240°$で値は-13.8kcal/mole.

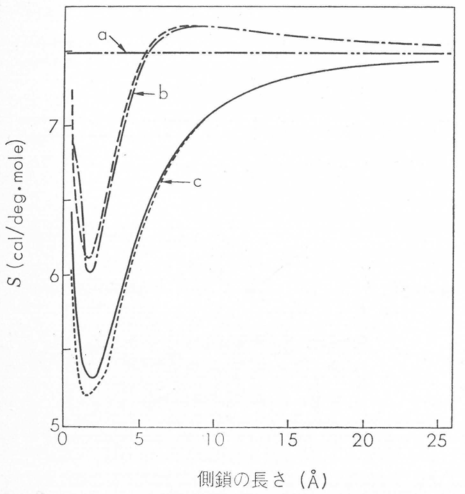


第8図 $R=-(CH_2)_6-NH_3^+$ のポリペプチドのエネルギー$V(\varphi,\ \psi)$ 等高線図，エネルギー極小（×印）は $\varphi=0°$，$\psi=320°$ で値は-3.98kcal/mole.

われわれは $R=-(CH_2)_x-NH_3^+$ および $R=-(CH_2)_x-COO^-$ で $x=0$，1，2，3，4，5，6に

ついて計算を行ない，式(5)から全エネルギー $V(\varphi,\ \phi)$ を求め，エネルギー等高線図形を作成した。紙面のつごうで塩基性側鎖で $x=1$ および $x=6$ の場合の結果を**第7図**および**第8図**に示した。 $x=1$ ではエネルギー極小は第6図の領域Ⅱに，また $x=6$ では領域Ⅲに存在する。$x=0\sim6$の計算の結果によれば $x=0$，1，2を除き極小は領域Ⅲに存在する。

以上のエネルギー等高線図をもとに式(14)から求めたランダムコイル鎖のコンホメーション・エントロピーSを，側鎖の長さ（Å）の関数として表示したのが**第9図**である。前述したように解離基をもたないポリ-α-L-ペプチドのSは，側鎖の長さには無関係にポリ-L-アラニンの$S=7.49$cal/deg･mole で代表される。図の直線 a はそれに相当している。曲線 b は塩基性NH_3^+型側鎖の場合であり，式(11)を考慮した場合と，しない場合に関する結果が図示されている。曲線 c は酸性 COO^- 型側鎖の場合で，これについても同様2つの曲線が図示されている。式(11)の効果は極めて僅少であることがわかる。曲線 b および c はともに極小を示すが，酸型の曲線は極小を過ぎた後単調に $S=7.49$ に収斂するに反し，塩基型のそれは約 8Åの側鎖長のところで極大となり，酸型のそれと反対の方向から $S=7.49$に接近している。すなわちこの領域では塩基型ポリマーのSは中性ポリマーのSより大きく，酸型ポリマーでは逆に中性ポリマーのSより小さい。このことは酸型ポリマーではイオン化したヘリックスのほうがイオン化していないヘリックスより安定であり，また塩基型ポリマーではその逆であることを示すものである。この結果はpH で誘起されるようなヘリックス→コイル転移の初期段階を説明するのに役立つであろう。すなわち，塩基型ポリマーでは，NH_3^+ 基がイオン化するとただちに転移が始まるが，酸型ポリマーではある程度のイオン化度までヘリックスが保たれ，そこで例えばイオン化したカルボキシル基間のクーロン力によって転移が始まると考えられる。



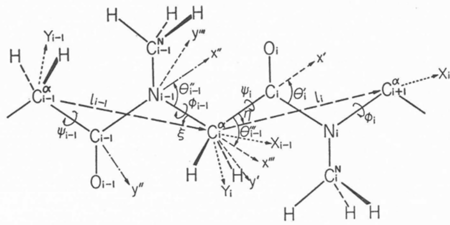
第9図　ランダムコイル状態におけるコンホメーションエントロピーSの側鎖長依存性
a．—••—••非解離側鎖（ポリ-L-アラニンに相当）
b．塩基性NH_3^+ 型側鎖；—•—•［式(11)を含まない］，-----［式(11)を含む］
c．酸性COO^-型側鎖；——［式(11)を含まない］，……［式(11)を含む］

3．ポリ-N-メチルグリシンのランダム鎖の形態[7)]

ポリ-N-メチルグリシンはイミド結合を含み， Nに結合する原子団は $-CH_3$ である。このもののモデル化合物としては N-acetylsarcosine methyl ester を例にとることができる。

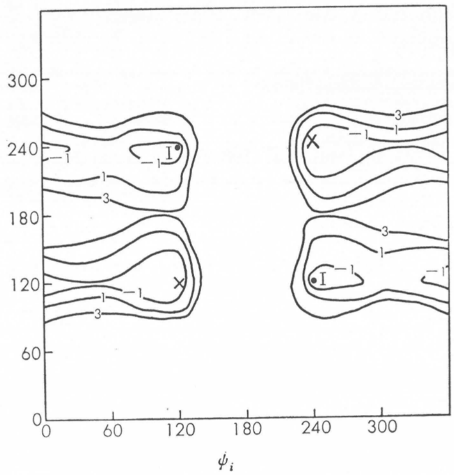
問題はポリ-N-メチルグリシンのイミド結合がアミド結合におけるように *trans* であるか，あるいは *cis* であるかということである。Bovey ら[8]は上記のモデル化合物ならびにポリ-N-メチルグリシンについて高分解能 NMR 解析を行ない，モデル化合物では *trans* 型が極めて優勢であるが，ポリマーではイミド結合のコンホメーションが用いる溶媒によって影響をうけることを指摘している。すなわち，三フッ化酢酸，三フッ化エタノール，水，ピリジンの系では *trans* が優勢であるが，ジメチルスルホオキシド系では *trans* と *cis* がほぼ同量出現することを見出し，triad sequence として *trans-trans-trans* が最低のポテンシャルエネルギーであろうと推定し，ほかに7つの triad，すなわち *trans-trans-cis*, *cis-trans-trans*, *cis-trans-cis*, *cis-cis-trans*, *trans-cis-trans*, *trans-cis-cis*, *cis-cis-cis* の存在を指摘している。しかしながらこれらの帰属については定量的な結論は得られていない。

以上のような結果をもとに，われわれはイミド結合がすべて *trans* である場合，ならびに *trans* 連鎖が弧立した *cis* 単位で区切られるような場合について特性比の検討を行なった。**第10図**はイミド結合がすべて *trans* の場合の引伸ばされた鎖の一部を示す。α-炭素 C^{α}_{i-1} と C^{α}_{i} を結ぶ実質ボンド長を l_{i-1}, C_i^{α} と C^{α}_{i+1} を結ぶそれを l_i とする。全ポテンシャルエネルギーは φ_{i-1} と ψ_i の関数としてポリ-α-L-アミノ酸の場合とまったく同様の方法により式(5)から求められるわけである。第1図では省略したが，化学ボンド C^{α}_{i}-C_i, C_{i-1}-N_{i-1}, ならびに N_{i-1}-C^{α}_{i} につけた座標系を (x', y', z'), (x'', y'', z'') ならびに (x''', y''', z''') とし，また実質ボンド C^{α}_{i}-C^{α}_{i+1} につけた座標系を (X_i, Y_i, Z_i) とする。全ポテンシャルエネルギー $V(\varphi_{i-1}, \psi_i)$ は式(5)〜(9)により計算した。



第10図 poly-N-methyl glycine の *trans* 連鎖

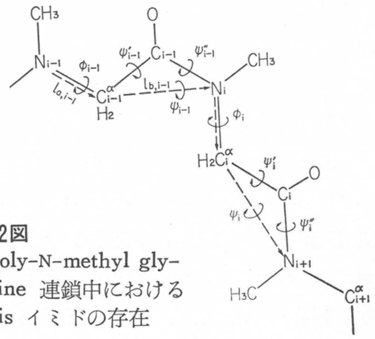
詳細は省略するが，すべてのイミド結合が *trans* である場合の $V(\varphi_{i-1}, \psi_i)$ の計算結果を**第11図**に示した。最低エネルギーの位置は($\varphi=120°$, $\psi=120°$) および ($\varphi=240°$, $\psi=240°$) にあり，その値は -3.17kcal/mole である。また I 印で示した極小のエネルギー値は -1.97 kcal/mole である。等高線図形は $\varphi=180°$, $\psi=180°$ の点に関し点対称でこれは分子構造の対称性から当然の帰結である。この図形をもとにして式(3)から求めた特性比は $\langle R_0^2\rangle/nl^2=1.46$ である。以上は3および4個のボンドで距てられた非結合原子の対を考慮した計算の結果であるが，さらにこれに加えるに5個のボンドで距てられた非結合原子対の効果も考慮に入れる計算を行なったが，得られた結果は $\langle R_0^2\rangle/nl^2=1.53$ であり，前者と大きい相違はない。これらの数字は第1表に総括してある。ここで注目されるべきはポリ-N-メチルグリシンの場合その特性比が α 置換体であるポリ-L-アラニンと比して極めて小さく，φ および ψ に関して自由回転を考えたときの値 $\langle R_0^2\rangle/nl^2=1.63$ よりもさらに小さい。ポリ-N-メチルグリシンの分子鎖



第11図 poly-N-methyl glycine の *trans* 連鎖に対する全エネルギー $V(\varphi_{i-1}, \psi_i)$ 等高線図，エネルギー極小（×印）値 -3.17 kcal/mole.

の広がりに関しては実験的には Fesslerら[9] のデータが知られているにすぎない。このデータを用い Stockmayer-Fixman[10] の方法で特性比を求めると$\langle R_0^2\rangle/nl^2=1.8\pm0.2$ なる値を得る。理論値と実測値の相違がイミド結合をすべて *trans* であると考えたことによるかどうかについてはなお検討の余地がある。

最後にイミドの *trans* 連鎖に *cis* イミドが含まれる場合について簡単にふれておいう。**第12図**は *trans-cis-trans* 連鎖を示したものである。この場合は *trans-trans-trans* の場合のように (φ_{i-1}, ψ'_{i-1}) が (φ_i, ψ'_i) に相関しないとすることはできない。すなわち，C^α_{i-1}についたHとC^α_i についたHの間の相互作用， C^α_{i-1} についたHと C^α_i 原子の間の相互作用， ならびに C^α_i についたHと C^α_{i-1} 原子の間の相互作用を無視することはできない。われわれはこれらの効果を考慮し特性比をマトリックスで表示する式を導いた。数値計算はまだ行なっていないので *trans* 連鎖への *cis* イミドの導入が特性比にどのように反映するかの具体的なことについてはなお検討中である。



第12図 poly-N-methyl glycine 連鎖中における cis イミドの存在

文　　献

1) S. Tanaka, A. Nakajima; Polymer Journal, **1**, (1970). in press
2) D. A. Brant, P. J. Flory; J. Am. Chem. Soc., **87**, 2791(1965)
3) D. A. Brant, W. G. Miller, P. J. Flory; J. Mol. Biol., **23**, 47(1967)
4) R. A. Scott, H. A. Scheraga; J. Chem. Phys., **45**, 2091(1966)
5) T. Ooi, R. A. Scott, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga; *ibid.*, **46**, 4410(1967)
6) G. N. Ramachandran, C. Ramakrishan, V. Sasisekharan; J. Mol. Biol., **7**, 95 (1963)
7) S. Tanaka, A. Nakajima; Polymer Journal, **1**, 71(1970)
8) F.A. Bovey, J. J. Ryan, F. P. Hood; Macromolecules, **1**, 305(1965)
9) J. H. Fessler, A. G. Ogston; Trans. Faraday Soc., **47**, 667(1951)
10) W. H. Stockmayer, M. Fixman; J. Polymer Sci., Part C, No.1, 137(1963)

高分子の流動光学的研究—高密度ポリエチレンの複屈折の時間依存性と変形機構

小野木重治* 浅田忠裕* 福井芳治** 後川正裕*** 佐藤卓三**

1. 緒 言

さきに，われわれは，10〜70°C の種々の温度において低密度ポリエチレンの応力緩和と同時に複屈折の時間的変化を観測し，ある温度範囲では，ひずみ光学係数と緩和弾性率の曲線に対して時間-温度の重ね合わせが行なえることを示した[1]。また，Takeuchi と Stein は中密度ポリエチレンについて20〜80°C の種々の温度で動的複屈折の周波数依存性を測定し，われわれと同様に時間-温度の重ね合わせを試みている[2]。これらの研究は，ポリエチレンのαc分散機構を解釈するうえに有力な手がかりを与えるものであることがわかった。われわれはまた，アイソタクチックポリプロピレンについても同様な測定を行ない，その結果を上述のポリエチレンに対する結果と比較した[3]。

高密度ポリエチレンについては複屈折の時間（または周波数）依存性[4~6]や温度依存性[7]をそれぞれ別々に測定した例はあるが，主として実験上の困難さのために，流動光学的性質に時間-温度の重ね合わせを行なった報告はいままでにまったくない。よく知られているとおり，高密度ポリエチレンは低，中密度ポリエチレンよりもはるかに高結晶性であるために，その構造および力学的性質も非常に異なっている。たとえば，高密度ポリエチレンは低，中密度ポリエチレンとは非常に異なった流動光学的性質を示し[4]，また力学的性質についても，高密度ポリエチレンの粘弾性データに時間-温度の重ね合わせを適用するためには，水平移動のほかに，結晶化度の温度変化に基づく垂直移動も必要であるとする二，三の報告がある[8~10]。しかし，以下で述べるように，結晶化度が100°Cまでほとんど変化しない高密度ポリエチレンを定速伸長しながら複屈折および応力の変化を観測すると，温度の上昇につれて応力は低下する一方，複屈折は逆に増大する。これと，結晶化度の低下はひずみ光学係数を低下させるという事実とを考慮すると，垂直移動を温度の上昇に伴う結晶化度の低下に帰することには疑問が生じる。したがって，ひずみ光学係数や緩和弾性率の時間-温度の重ね合わせにおける垂直移動の原因を他に求めなければならない。

本報では融点以下の種々の温度で高密度ポリエチレンの複屈折と緩和弾性率の時間的変化を測定し，得られた結果に時間-温度の重ね合わせを試み，さらに動的粘弾性，NMR，赤外二色性法などの観測に基づいて，高密度ポリエチレンの複屈折が温度とともに増加し，同時に緩和弾性率が減少する機構を解明するとともに，時間-温度の重ね合わせにおける垂直移動の意義を明らかにしようとするものである。

* 京都大学工学部高分子化学教室 ** 住友化学工業㈱中央研究所 *** 鐘淵化学工業㈱

2．実　　験

2・1 試　　料

試料としては高密度ポリエチレン Hizex 5000S（三井石油化学KK）を用いた。フィルムの製膜は，ペレットをアルミ板にはさみ，220°C のホットプレス中で10分間溶融したあと，50 kg/cm² の圧力で5分間加圧し，直ちに氷水中に急冷して行なった。一週間以上デシケータ中に保存した試料を実験に供した。フィルムの厚さは100〜120μ である。

フィルムの性質は Table I に示すとおりである。密度ρは浮沈法（水-エタノール系）を用

Table I. Sample of high density polyethylene.

Density (30℃) (g/cm³)	Crystallinity (%)		Size of crystallite (110) plane spacing, (A)	Long period (A)
	From density	From X-ray diff.		
0.931	69.3	64.7	177	280〜300

い，30°Cで測定した。結晶化度 X_c はX線回折の結果より Wilchinsky の方法[11] を用いて計算するとともに，密度から $v_a=1.178$[12]，$v_c=1.027$[13] として次式を使って算出した。

$$X_c=\frac{v-v_a}{v_c-v_a}\times 100$$

ただし，v は比体積の測定値，v_a および v_c はそれぞれ無定形および結晶領域の比体積である。結晶の大きさは（110）面の面間隔として求めた。また，試料は 100°C までの温度上昇によって結晶化度の変化をほとんど示さないことを確認した。

2・2 測定方法

複屈折および応力の測定には，インストロン型の引張試験機（テンシロンUTM-Ⅲ型，東洋測器製）に透過強度法によって複屈折を連続的に測定できる光学系を組み合わせた既報の装置を用い[14]，定速伸長および応力緩和の実験中に生じる応力と複屈折との変化を同時に測定した。測定には有効長5 cm，幅1.5cmの試料片を用い，定速伸長は20〜100°Cの温度範囲で，伸長速度10%/minで行なった。また，応力緩和は初期ひずみを400%/minの伸長速度で約1%与えたのち長さを一定に保って測定した。測定の温度範囲は12〜100°Cである。

試料の結晶性構造の温度変化を調べるため次のような方法を併用した。

(1) 差動熱量測定（DSC）：試料のDSC融解曲線は Perkin-Elmer DSC-1型を用い，試料の熱分解を防ぐために N_2 ガス気流中で，5°C/min の昇温速度で求めた。温度T における結晶化度 X_c は融解曲線の面積から次の式を用いて求めた：

$$X_c(\%)=100(\Delta H-\Delta H_T)/\Delta H_u \qquad (1)$$

ここで，ΔH は全融解熱，ΔH_T は温度 Tまでの融解熱 ΔH_u は完全結晶の融解熱で 70cal/g である[15,16]。

(2) 消偏光強度（DLI）測定：この測定は試料の温度と試料によって偏光された光の強度を測定するものである[17〜19]。Barral と Gallegos[19] が報告しているのと同様の装置によって，昇温速度 5°C/min で測定した。

(3) 熱処理試料の密度測定：実験に用いる試料を40°C から120°C までの種々の温度で30分間熱処理し，30°Cにおける密度を，水-メタノール混合物中で浮沈法によって測定した。

(4) 赤外二色性測定：既報[20,21]の応力-ひずみ-赤外吸収同時測定装置を用いて，ポリエチレンの 730cm^{-1} および 720cm^{-1} バンドについて 応力緩和中に起こる二色比の変化を求めた。ま

た，試料を一定ひずみ（約３％）に保ち，十分時間を経過した平衡状態における 1303cm^{-1}，730cm^{-1} および 720cm^{-1} バンドの吸収強度の温度変化を測定した。赤外吸収測定に用いたフィルムは他の測定に用いたフィルムと同様に作製したものであるが，厚さは約 40μ である。

(5)　広幅核磁気共鳴吸収測定：広幅NMRは，日本電子光学製のJMW-40S型NMRスペクトロメータによって，25°Cから100°Cの範囲で測定した。Mobile fraction Mは吸収曲線の狭線の面積と全体の面積との比から求めた[22,23]。ライン幅 ΔH は微分曲線のピーク間の幅から求めた。

3．結果と考察

3・1　定速伸長

20～100°Cの各温度で，10%/min の定速度で延伸しながら応力と同時に複屈折の変化を測定した。Fig.1 に複屈折-ひずみ曲線を示す。同一ひずみで比較すると，複屈折は約 90°C まで温度とともに増加するが，その温度依存性は次第に減少する。90°C 以上では，複屈折は逆に温度とともに減少する傾向にある。前に報告したポリプロピレン[3] や山田[24]らが測定した高密度ポリエチレンは伸長の初期に負の複屈折を示したが，本研究に用いた高密度ポリエチレンは伸長の初期に決して負の値を取らなかった。

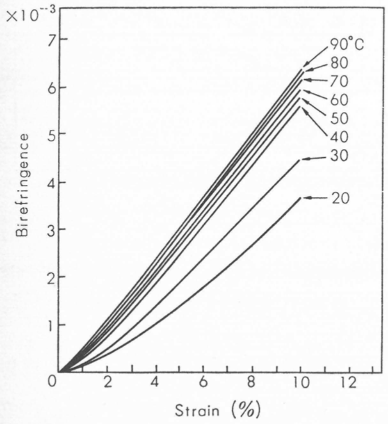


Fig. 1. The variation of birefringence with strain during constant rate of strain experiment at various temperatures.

Fig.2 に応力-ひずみ曲線を示す。図から明らかなように，応力は温度ともに減少し複屈折の変化と逆の傾向を示す。すなわち，複屈折を温度とともに増加させる変形機構は応力を緩和させることになり，このことは高密度ポリエチレンの粘弾性および流動光学的性質を理解する上で非常に重要なことである。

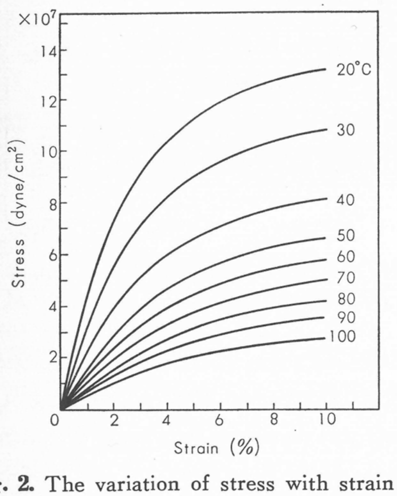


Fig. 2. The variation of stress with strain during the constant rate of strain experiment at various temperatures.

Stein らによって報告された動的複屈折の線形現象論[25]によると，単一緩和時間 τ をもつ Maxwell 要素で示される複屈折 Δ は，定速伸長のとき，次式で与えられる。

$$\Delta=R\{B\cdot t+(A-B)\tau(1-e^{-t/\tau})\}$$

R は伸長速度，A および B はスプリングおよびダッシュポットのひずみ光学係数である。いま，A，B，R および τ をそれぞれ

$A=0$, $B=6\times10^{-2}$, $R=10^{-1}\%/\mathrm{min}$, $\tau=0\sim100\mathrm{sec}$

のように定めて，複屈折の理論値を求め，これとひずみとの関係を**Fig.3**に示した。図から明らかなように，緩和時間が短くなると複屈折が増大する。また，Fig.3 と Fig.1 とを比較すると，温度の増加は緩和時間の減少に対応し，時間と温度との間になんらかの特定の関係が存在することがわかる。

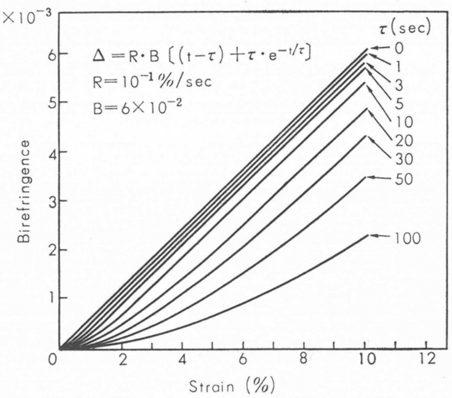


Fig. 3. The theoretical curve of birefringence against strain for various relaxation times.

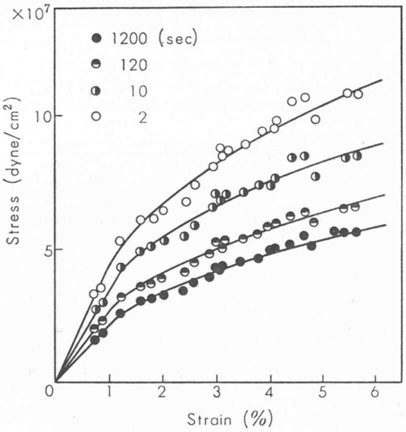


Fig. 4. Linearity test between stress and strain during stress relaxation at 20°C.

3・2 応力緩和，およびひずみ光学係数の時間-温度の重ね合わせ

応力緩和測定を行なうに先だって，複屈折および応力とひずみとの関係，すなわち線形領域がどの程度のひずみまでなりたつかを調べた。試料に種々の初期ひずみを与え，応力と複屈折の時間依存性を測定し，ある時間後の応力および複屈折と初期ひずみとの間に直線関係が成立している領域を線形領域とした。複屈折の測定値は試料によってかなりばらつくため線形領域

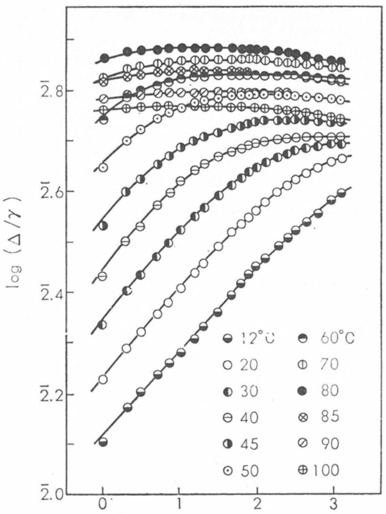


Fig. 5. The variation of the strain-optical coefficient with time during stress relaxation at various temperatures.

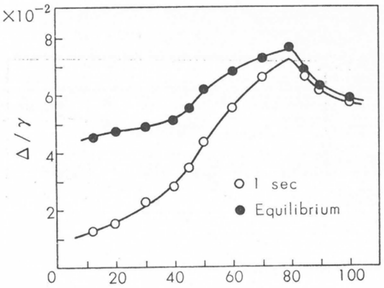


Fig. 6. The variation with temperature of the strain-optical coefficients at 1 sec and in the equilibrium state.

を明確に決めることはできなかった。しかし，応力とひずみとの間には **Eig.4** に示したように，種々の時間でひずみ約1.2%まで直線関係が成立した。したがって，以下に述べる応力緩和測定はすべて初期ひずみ1.2%以下で行なわれた、

上に述べたように12～100°Cの温度範囲において，400%/minの伸長速度で約1%の初期ひずみを与え，応力緩和と同時に複屈折の時間的変化を観測した。結果をひずみ光学係数Δ/γ（複屈折/ひずみ）で表わして**Fig.5**に示した。図から明らかなように，ひずみ光学係数は一般に時間とともに増加し，温度によって定まる平衡値に次第に近づく。温度が高くなると，ひずみ光学係数は平衡値に達したあと，長時間域で逆に減少する傾向がみられる。**Fig.6**には1秒後と平衡値に達したときのひずみ光学係数を温度に対してプロットした。ひずみ光学係数は最初温度とともに増加し，ある温度T_{max}で極大を取り，その後次第に減少する。この挙動はこれまでに報告されている各種ポリエチレンのひずみ光学係数の温度依存性と同様である。低密度ポリエチレン，中密度ポリエチレンのひずみ光学係数が最大になる温度，T_{max}はそれぞれ40[1]，60°C[2]であるのに対し，本実験に使用した高密度ポリエチレンのT_{max}は80°Cである。Yamadaらは Marlex 50について動的複屈折を測定したが，そのT_{max}は110°Cであり，50°C以下で負の複屈折を示すという結果を得た[7]。しかし，われわれの結果では50°C以下でも決して負の複屈折を示さなかったし，T_{max}は彼等の結果より30°Cも低い。われわれの結果と彼等のそれとの差は，静的測定と動的測定の差，測定に使用されたチップの種類や性質，製膜条件の差などによると考えられる。ひずみ光学係数の平衡値が温度とともに増加すること，さらに80°C以上では，温度とともに低下するということについては後に詳しく述べる。

T_{max}，すなわち80°C以下のひずみ光学係数の時間依存性曲線に対して時間-温度の重ね合わせを試みた。しかし，Fig.5とFig.6から明らかなように，ひずみ光学係数の平衡値に温度依存性があるため，なめらかな合成曲線を得るには単純な水平移動だけでは重ね合わせは不可能であり，垂直移動も必要である。この点は以前に報告された低，中密度ポリエチレンの場合[1,2]と著しく異なる。**Fig.7**に20°Cを基準温度として重ね合わせた合成曲線を，また**Fig.8**,

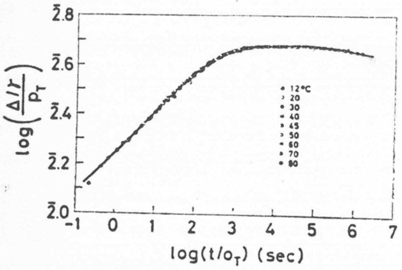


Fig. 7. Master curve of the strain-optical coefficient plotted against reduced time at 20°C.

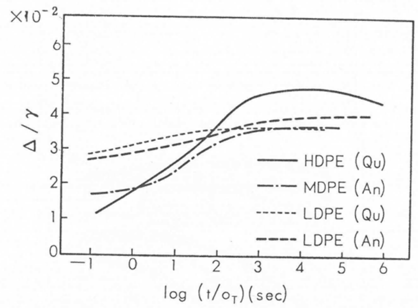


Fig. 8. Master curves of the strain-optical coefficient plotted against reduced time for various polyethylene samples at 20°C.

に低，中密度ポリエチレンの合成曲線との比較を示す。図のo_Tとp_Tは，それぞれ水平移動係数と垂直移動係数である。Fig.7から明らかなように，ひずみ光学係数は時間とともにほとんど直線的に増加し，約10^3秒で平衡値約4.75×10^{-2}に達する。そして長時間域で多少低下する。また，Fig.8から明らかなように，高密度ポリエチレンのひずみ光学係数の合成曲線は低，中密度ポリエチレンのそれよりはるかに強い時間依存性を示し，平衡値も非常に大きいことがわかる。

ひずみ光学係数が時間とともに増加するのは，主として結晶c軸が延伸方向に平行に配向するためであろうと考えられるが[1,4]，塊状ポリマー中の微結晶の大きさや完全度は一般に一様でなく，それがため微結晶の配向に要する緩和時間は物質に特有な分布をもつであろう。線形現象論の第一次近似解法によって[25]，Fig.7に示した高密度ポリエチレンのひずみ光学係数の

合成曲線から光学的緩和スペクトルを求め，低，中密度ポリエチレンのそれらと**Fig.9**に比較した。高密度ポリエチレンのスペクトルは他種のポリエチレンの緩和スペクトルと比べて非常

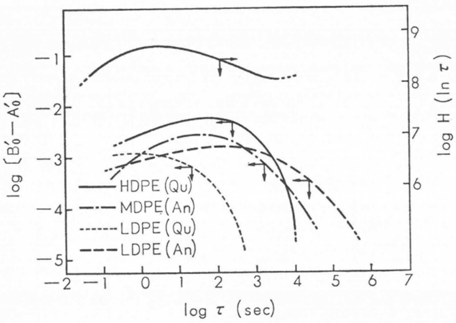


Fig. 9.　The variation of the rheo-optical and mechanical relaxation spectra with relaxation time for various polyethylene samples at 20°C.

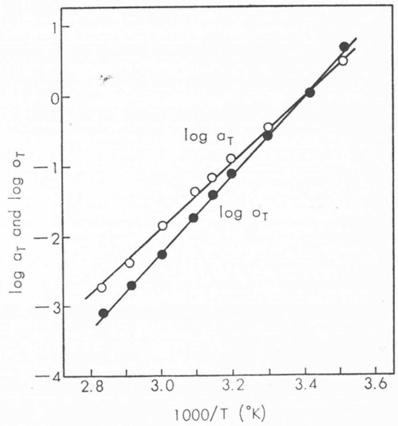


Fig. 10.　The variation of the logarithms of the horizontal shift factors, log a_T and log o_T with reciprocal absolute temperature.

に大きい極性を有する。この図の最も上にある曲線は，後に述べる緩和弾性率から求めた力学的緩和スペクトルである。このように，ひずみ光学係数の合成曲線，またはそれから求められた光学的緩和スペクトルは，ポリエチレンの種類，製膜条件等によって大いに異なることがわかる。

水平移動係数 o_T の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると，**Fig.10**に示すように直線が得られる。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは25.2kcal/moleである。**Table II** に示すように，この値は現在までに流動光学的方法で得られた各種ポリエチレンの活性化エネルギーと非常に良く一致しており，興味深い。このように，ポリエチレンの種類のいかんにかかわらず活性化エネルギーがほとんど等しいという事実は，複屈折を増加させ応力を減少させる変形機構がすべて同一であるということを暗示している。

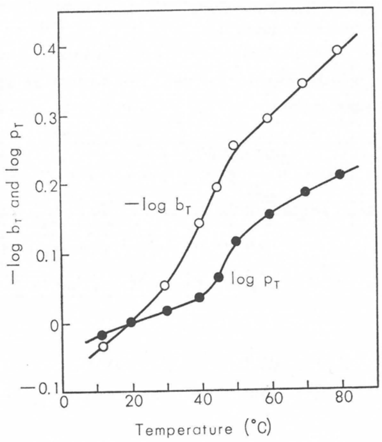


Fig. 11.　The variation of the logarithms of the vertical shift factors, log b_T and log p_T with temperature.

垂直移動係数 p_T の温度依存性を**Fig.11**に示す。log p_T は最初徐々に増加し，40～50°C の範囲で急激に増加し，50°C 以上で再び増加率が小さくなっている。このことは，ひずみ光学

Table II.　A comparison of activation energy for various types of polyethylene.

Activation energy (kcal/mole)	Temperature (℃)	Method	Type of polyethylene	Reference
34.0	10～70	Stress relaxation	LD	1
20～25	20～80	Dynamic birefringence	MD	2
25	30～60	Dynamic X-ray diffraction	MD	36
25.2	12～80	Stress relaxation	HD	This study

係数の平衡値がなんらかの理由のために40°C 以上で著しく増大することを示している。しかし，p_T の値は同じ温度範囲の o_T の値の約1/10と非常に小さい。

3・3 緩和弾性率曲線の温度依存性と時間-温度の重ね合わせ

12～100°Cの温度範囲において複屈折と同時に測定した緩和弾性率 $E(t)$ の時間依存性曲線を **Fig.12** に示す。緩和弾性率は複屈折とは逆に時間，温度の増加に伴い減少する。また，70°C 以上では長時間域で急激に減少し，低密度ポリエチレンの急冷物の観測結果と一致している[26]。

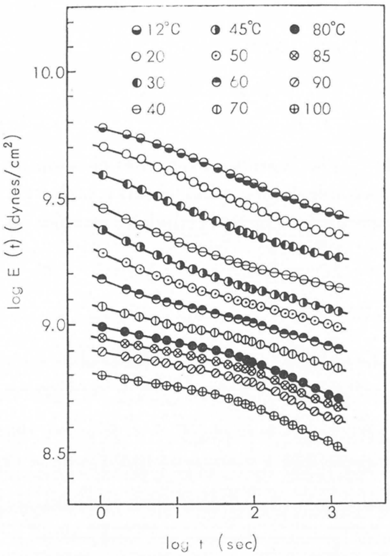


Fig. 12. The variation of the relaxation modulus with time during stress relaxation at various temperatures.

ポリエチレンの力学的挙動に時間-温度の重ね合わせを適用したこれまでの研究結果によれば，低密度ポリエチレンについては水平移動だけで重ね合わせが可能な例が多い[1,27]。しかし，高密度ポリエチレンについては，水平移動だけで重ね合わせが可能であるというFaucherの報告もあるが[27]，より満足な合成曲線を得るためには垂直移動をも行なう必要があると報告された例が多い[8~10]。本研究の結果についても，垂直移動を合わせ行なう方が重ね合わせは良好である。基準温度を 20°Cとしたときの合成曲線を **Fig.13** に示す。なお，85°C以上の曲線は重ね合わせることができなかった。

水平移動係数 a_T の対数を $1/T$ に対してプロットすると，Fig. 10に示すように直線が得られる。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 22.0kcal/mole であり，高密度ポリエチレンについて Nagamatsu[9]，Penn[10] が求めた値と非常によく一致している。また，光学的挙動から求めた値とも非常に近い。Fig. 11 に垂直移動係数 b_T の温度依存性を示す。$-\log b_T$ は温度とともに増加し，30～50°C においてその変化が特に著しい。$-\log b_T$ の増加は温度とともに応力が減少することを意味し，この $\log b_T$ の温度依存性はこれまでに報告された結果と一致している[9,10,28]。この場合にも，垂直移動係数は同じ観測温度範囲内で水平移動係数の約1/10の値である。

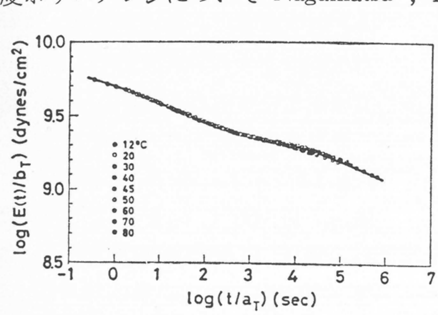


Fig.13. Master curve of the relaxation modulus plotted against reduced time at 20°C.

Fig. 10 から明らかなように，力学的水平移動係数 a_T と光学的水平移動係数 o_T の値はほとんど等しい。また，Fig. 11 から明らかなように，力学的垂直移動係数 b_T の温度依存性は光学的垂直移動係数 p_T のそれとほとんど同じであるが，b_T は p_T より大きい。上のような事実から，緩和時間の温度による変化は，力学的性質との間でほとんど違わず，しかもあるタイムス

ケールにおける応力が温度上昇のために低下する割合は複屈折が増加する割合より大きいことがわかる。すなわち，温度の上昇による内部構造のなんらかの変化が応力を p_T 倍だけ減少させ，複屈折を b_T 倍だけ増加させることになる。Takemura, Nagamatsu らはこの構造の変化を温度の上昇に伴う結晶化度の減少に結びつけた[8,9]。しかしFig. 1，5 から，また Stein らの報告[4] によっても明らかなように，結晶化度の減少はむしろ複屈折を減少させることとなり，われわれの結果と矛盾する。ゆえに，単に結晶化度が減少するということで光学的挙動と力学的挙動とを満足に説明することはできない。垂直移動に対して別の原因を探さなければならないが，これに関しては後に詳しく述べる。

3・4　光学的緩和挙動と力学的緩和挙動との関連性

前にも述べたように[1,4]，ポリエチレンの応力緩和または動的複屈折実験において，時間の増加または周波数の減少に伴うひずみ光学係数の増加は，主として結晶配向の時間ならびに周波数依存性によっている。応力緩和測定における緩和弾性率の減少は複屈折の増加と同時に生じるから，応力緩和と複屈折緩和との間になにか密接な関係のあることが予想される。そこで，重ね合わせによって得られた緩和弾性率および，ひずみ光学係数の合成曲線から，同じ時間における緩和弾性率とひずみ光学係数とをプロットすると，**Fig.14**に示すような関係が得られる。緩和弾性率およびひずみ光学係数が時間とともに著しく変化する領域ではほぼ直線関係がなりたち，この直線は次式で示される。

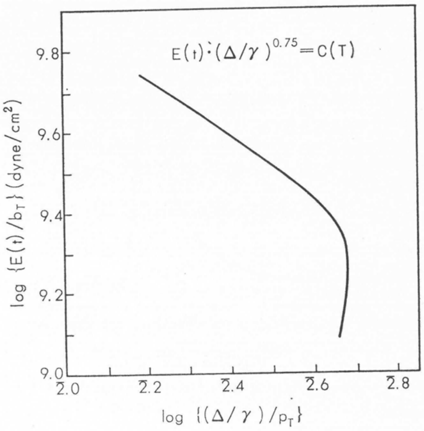


Fig. 14. The relaxation modulus plotted against the strain-optical coefficient at 20°C.

$$[E(t)/b_T]\cdot[(\Delta/\gamma)/p_T]^{0.75}=2.4\times10^9\quad(20℃)$$

任意の温度Tにおいては，この式は，次の一般的な形に書き直すことができる。

$$E(t)\cdot(\Delta/\gamma)^{0.75}=C(T)$$

ただし $C(T)$ は温度によって定まる定数である。

このように，緩和弾性率はひずみ光学係数の-0.75乗に比例するということができる。両者の関係を他の物質にも拡張すると，一般には

$$\{E(t)\}^m\cdot(\Delta/\gamma)^n=C(T)$$

の形で書くことができる。前に報告した低密度ポリエチレンにこの関係式を適用すると，$n/m=2\sim3$ という値が得られた。また，ゴムの光弾性の理論から，$n/m=-1$ が得られる。このように，n/m はポリマーの種類や緩和機構によって定まる定数と考えられる。

Fig. 14 の曲線は $\log\{E(t)/b_T\}\fallingdotseq9.3$ 付近で2つの領域に分けることができる。緩和弾性率が 9.3 以上の領域はさきに述べた。緩和弾性率が 9.3 以下の領域では，両者の関係は正のこう配をもっており，これはFig. 7 において，ひずみ光学係数が長時間側で最大値を通った後に減少すること，そしてFig. 13において緩和弾性率が長時間側で急激に減少することに対応しており，この時間域でなにか結晶の構造に変化が起こっていると考えられる。また $T_{\max}$ 以上の温度で，ひずみ光学係数，および緩和弾性率の曲線を重ね合わせることはできなかったが，これは結晶の構造になんらかの変化が起こったためと推測できる。しかし，これらの構造の変化が同

じであるかどうかはいまのところ明らかでない。しかし，いずれにしても，ひずみ光学係数が時間とともに増加していく過程と，時間とともに減少していく過程とは，明らかに異なった緩和挙動であり，どちらが支配的であるかによって，観測されるひずみ光学係数の時間的変化が異なりうる。

3・5 結晶化度の温度変化

試料のDSC融解曲線を **Fig. 15** に示す。図から明らかなように，融解は約105° Cから始まり，125.5° C付近で融解速度最大となり，129° Cで終わっている。105° C以下では DSC 曲線の変化はみられず，この温度以下ではフィルムの内部構造が熱的に安定であることを示している。融解熱から求めた各温度の結晶化度を **Fig.16** に示した。図から明らかなように，結晶化度は105° Cまで変化せず，110° C以上で急激に減少している。図に点線で示したDLI の結果もまったくこれと類似し，120° C以下ではほとんど一定であり，それ以上の温度で急激に減少している。

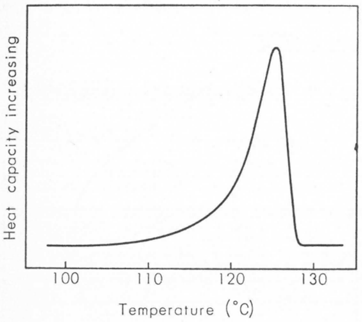


Fig.15. DSC thermogram for quenched HDPE film.

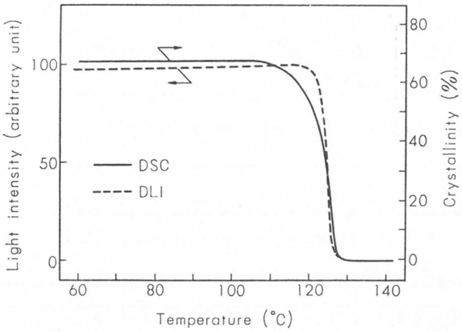


Fig. 16. The variation with temperature of the depolarized light intensity and the degree of crystallinity measured by DSC.

上述の結果と関連して，熱処理フィルムの密度の変化を **Fig.17** に示す。この図から明らかなように，熱処理が密度に与える影響は 80° C 以下では非常にわずかである。しかしながら，

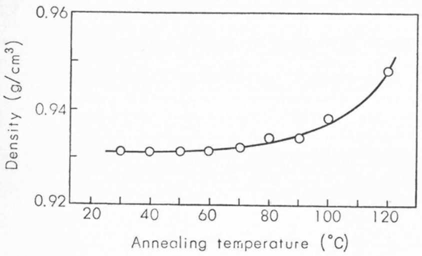


Fig. 17. The variation with annealing temperature of the density at 30°C.

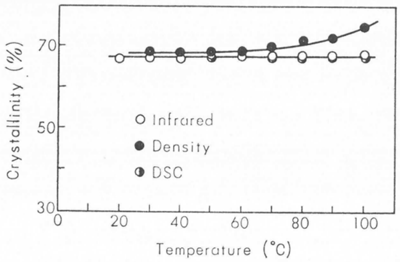


Fig. 18. The variation with temperature of the degree of crystallinity measured by infrared and DSC, as well as the variation with annealing temperature of the degree of crystallinity calculated from density.

80° C 以上の熱処理では，熱処理温度が高くなるほど密度が増加し，結晶性構造の変化が明らかに起こっていることを示している。

また，各温度における結晶化度は，結晶性 730cm^{-1}バンドの A_c および k_c と非晶性1303cm^{-1}バンドの A_a および k_a から，次式によっても求めることができる[15]。

$$x_c = \frac{A_c/Aa}{A_c/Aa + k_c/ka} \qquad (2)$$

ここでAおよびkはそれぞれ吸光度および固有吸光係数である。この方法で求めたx_cを**Fig.18**に示す。比較のために，DSC および熱処理フィルムの密度測定から得た値も示してある。これら3つの異なった方法から求めた結晶化度x_cの値は80°Cまでよく一致している。

3・6　動的粘弾性

3つの異なった周波数における動的損失E''の温度変化を **Fig.19** に示した。いわゆるα_c-吸収のピークを3.5cpsで約40°C，11cps で約55°C，110cps で約63°C に示している。図には示さなかったが，測定周波数とE''がピークを示す温度の逆数とのプロットは，ほぼ直線になり，これから活性化エネルギーを求めると，約2 5kcal/mole となり，この分散が，流動光学的および力学的データに対して時間-温度の重ね合わせを試みた領域の分散であることがわかる。

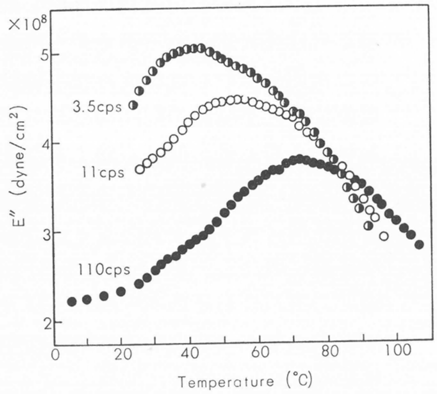


Fig. 19. The variation of the loss modulus with temperature at the frequencies of 3.5, 11, and 110 cps.

3・7　ひずみ光学係数と結晶の配向

形態複屈折を無視するとき，ポリエチレン のひずみ 光学係数Kは，結晶相および非晶相の寄与K_cとK_aの合計として次の式で表わされる。

$$K=K_c+K_a \tag{3}$$

$$K_c=x_c[(n_a-n_c)f_\alpha/\gamma+(n_b-n_c)f_\beta/\gamma]\cong x_c\Delta^0{}_c f_\varepsilon/\gamma \tag{4}$$

$$K_a=(1-x_c)\Delta^0{}_a f_a/\gamma \tag{5}$$

ここで，x_cは結晶化度，f_α，f_βおよびf_εはそれ ぞれ結晶 a，b，c 軸の配向関数，f_a は非晶鎖の配向関数，n_a，n_b，n_c はそれぞれ結晶a，b，c 軸方向の屈折率であり，また，$\Delta^0{}_c$および$\Delta^0{}_a$ はそれぞれ結晶および非晶鎖の固有複屈折である。

高密度および低密度ポリエチレンの動的複屈折の研究[4] からも明らかなように，全配向複屈折の変化は主として結晶相から生じていると考えられる。上式における配向関数f_αおよびf_βは結晶性の 730 および 720cm^{-1} バンドの二色比D_{730}およびD_{720}から 次式を用いて計算できる[21,30]。

$$f_\alpha=\frac{1-D_{730}}{1+2D_{730}} \tag{6}$$

$$f_\beta=\frac{1-D_{720}}{1+2D_{720}} \tag{7}$$

そして，f_εはよく知られた次の関係式から算出できる。

$$f_\alpha+f_\beta+f_\varepsilon=0$$

Fig.20は30°Cにおける高密度ポリエチレンの（$-f_a/\gamma$）および（Δ/γ）の時間変化を示している。この図から明らかなように，両曲線の形は非常によく類似していて，ひずみ光学係数の時間的変化が結晶の配向と密接に関係していることを示している。

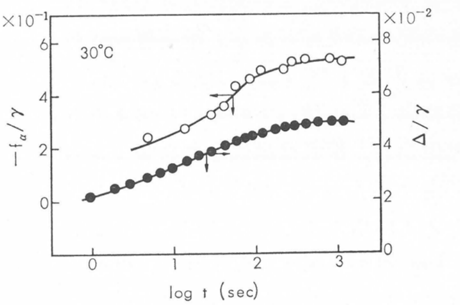


Fig.20. The variation of the strain-optical coefficient and the orientation function reduced with the strain against time duirng stress relaxation at 30°C.

3.2 で述べたように，応力緩和しているポリエチレン・フィルムの複屈折は，ある一定時間後に温度によって定まる平衡値に達する。このことは，結晶各軸の配向関数についても同じである。**Fig.21**に $(-f_a/\gamma)$，$(-f_\beta/\gamma)$，$(f\varepsilon/\gamma)$ および (Δ/γ) の平衡値を温度に対して示してある。図から明らかなように，$(-f_a/\gamma)$ は温度とともにあまり変化してないが，$(-f_\beta/\gamma)$ と $(f\varepsilon/\gamma)$ は最初温度とともに大きく増加し 75°C付近に極大を示して後減少する。ひずみ光学係数(Δ/γ) の温度変化が$(-f_\beta/\gamma)$ および $(f\varepsilon/\gamma)$ の温度変化に酷似していることは注目すべきである。このことは，複屈折ないしはひずみ光学係数の温度依存性が結晶の配向すなわち結晶b軸およびc軸が伸長方向にそれぞれ垂直および平行に配向することの温度依存性によって決定されるという重要な結論に導びく。したがって，時間-温度の重ね合わせの力学的および光学的移動係数 b_T および p_T は結晶の配向性の温度変化に密接に関係しているであろうことが推察される。この予想が正しいとすれば，たとえば，高密度ポリエチレンのp_Tは，次式で与えられるはずである。

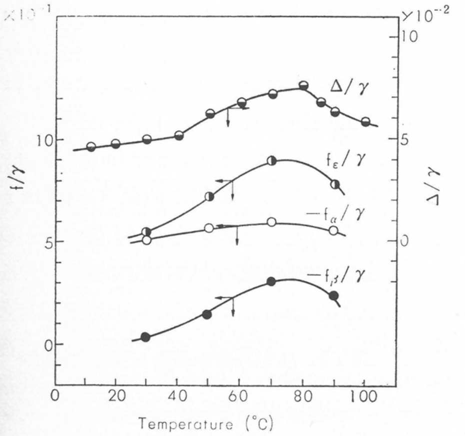


Fig. 21. The variations with temperature of the orientation functions reduced by the strain and the strain-optical coefficient at the equilibrium state.

$$p_T=\frac{(\Delta/\gamma)\mathrm{at}T}{(\Delta/\gamma)\mathrm{at}T_0}\cong\frac{x_c\Delta^0{}_c(f\varepsilon/\gamma)\mathrm{at}T}{x_c\Delta^0{}_c(f\varepsilon/\gamma)\mathrm{at}T_0} \tag{8}$$

ここで T_0 と T はそれぞれ基準および任意の温度である。複屈折が極大値をとる温度 $T_{\max}$ 以下の温度では $\Delta^0{}_c$ と x_c は温度にはほとんど依存しない定数と考えられるから，上の式は次のようになる。

$$p_T\cong\frac{(f\varepsilon/\gamma)\mathrm{at}T}{(f\varepsilon/\gamma)\mathrm{at}T_0}=\frac{f\varepsilon}{f\varepsilon_0} \tag{9}$$

上の式の右辺$f\varepsilon/f\varepsilon_0$ の対数を $\log p_T$の値に対してプロットすると，**Fig. 22** のようになる。この図における点線はこう配1の直線である。垂直移動係数 p_T は T および T_0 における $f\varepsilon$ の値と非常によく一致している。このような結果から，垂直移動係数を必要とする理由は，$(f\varepsilon/\gamma)$および$(-f_\beta/\gamma)$が温度とともに増大することに帰せられる。

Fig. 21から明らかなように，低温では $(-f_\alpha/\gamma)$ および $(f\varepsilon/\gamma)$ の値は大きいのに対して $(-f_\beta/\gamma)$ の値はそれらに比べてかなり小さい。このことは結晶b軸はほとんど変化しないで，a軸およびc軸がb軸回りでそれぞれ伸

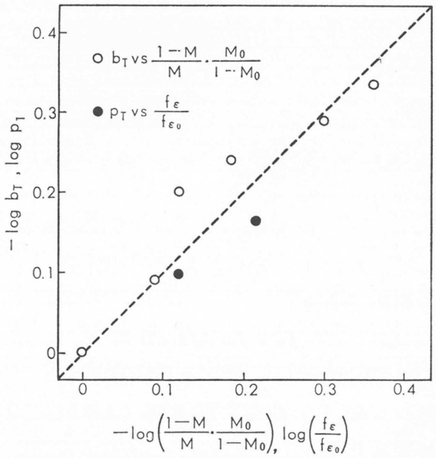


Fig.22. Logarithm of the vertical shift factors, $\log b_T$ and $\log p_T$ plotted against $\log\left(\frac{1-M}{M}\cdot\frac{M_0}{1-M_0}\right)$ and $\log\left(\frac{f_\varepsilon}{f_{\varepsilon 0}}\right)$.

長方向に垂直および平行に配向することを示している。高温においては，b軸回りの回転はなお優勢であるが，a軸回りの回転も現われる。したがってb軸が伸長方向に垂直に，c軸が伸長方向に平行に配向することになる。このような結果は，ポリエチレンの球晶の変形機構の温度依存性に関して小田[31]らが得た結果と一致している。また，Hay, Keller[32] および木下ら[33]が二次元球晶について観察したのと同様に，低温では球晶の赤道付近のラメラが回転あるいはuntwistingするのに対して，高温では球晶中心部の変形が生じラメラが伸長方向に垂直に配向すると考えることによって矛盾なく説明できる。

3・8　緩和弾性率と分子鎖の運動性

かつて，永松[8,9]らは時間-温度重ね合わせの原理を結晶性高分子の粘弾性データに適用することを研究し，垂直移動係数 b_T と結晶化度 λ とが次の関係にあることを示した。

$$\log b_T=\log\frac{\lambda}{1-\lambda}\cdot\frac{1-\lambda_0}{\lambda_0} \tag{10}$$

ここで λ_0 と λ はそれぞれ基準温度 T_0 および任意温度 T における結晶化度である。

Fig. 18 に示したように，この研究に用いた高密度ポリエチレン・フィルムは時間-温度の重ね合わせが適用される温度領域では結晶化度の変化は示していない。また，もしかりに，温度の上昇とともに結晶化度が減少するならば，c-軸配向に基づく複屈折の増大は，結晶化度の減少による複屈折の減少によって打消されるはずである。しかし，これはすでに述べてきた実験結果と対立する。

Fig. 21 に示されているように，温度の増加に伴う f_c の増大は，結晶化度が不変であればこそ複屈折の増大と対比できるのである。したがって，筆者らは，流動光学的知見に基づき，永松らが粘弾性の結果のみから下した結論と異なった結論に達するのである。すなわち，垂直移動係数は少なくとも直接には結晶化度の変化と結びついていないという結論である。

たしかに，緩和弾性率は温度の増加とともに減少する。かりに，結晶化度が変化しなくて，結晶および非晶の分子鎖の運動性（mobility）が増せば，緩和弾性率は減少するはずである。実際，永松らが，垂直移動係数から(10)式を用いて算出した高密度ポリエチレンの結晶化度は，Collins[34] がNMRのデータから求めた結晶化度とよく一致することを見いだしている[9]。しかしながら，Slichter や McCall[35] によっても指摘されているように，NMR法によって求められる結晶化度が真の結晶化度を表わしているかどうかは疑わしい。

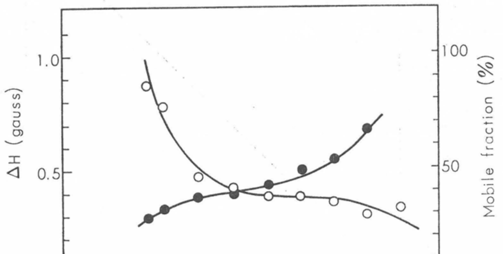


Fig.23. The variation of the line width and NMR mobile fraction with temperature.

実験に用いた試料の広幅NMR測定より求めた，各温度におけるライン幅 ΔH およびモービル・フラクション M の値を **Fig.23** に示す。この図から明らかなように，ライン幅 ΔH およびモービル・フラクション M は，垂直移動係数 b_T の温度変化とまったく類似して30～50° C で非常に大きく変化している。したがって(10)式の λ の代わりに $(1-M)$ すなわち，分子運動の束縛度を代入してみると，

$$\log b_T=\log\frac{1-M}{M}\cdot\frac{M_0}{1-M_0} \tag{11}$$

となる。比較のために，各温度における右辺の値を，$\log b_T$ に対してプロットしてFig.22 に示した。この図から明らかなように，(11)式はこの実験に用いた高密度ポリエチレンに対して非常

によく成立し，垂直移動係数は結晶化度ではなくて分子鎖の運動性の温度による変化に関係しているというわれわれの見解を支持するものである。

最近 Penn[10] は高密度ポリエチレンの動的粘弾性および応力緩和を測定し，これに時間-温度の重ね合わせの原理を適用し，垂直移動係数は結晶境界の premelting ないしは軟化に起因するとして説明している。結晶界面の premelting ないし軟化が30ないし50°C のような低い温度でなぜ起こるかは明らかではないが，ライン幅，モービル・フラクションおよび垂直移動係数がこの温度範囲で顕著に変化していることは明白である。

上に述べた結果を要約すると，高密度ポリエチレンの粘弾性的および流動光学的性質における時間-温度の重ね合わせの垂直移動係数は，結晶化度の温度による変化ではなくて，むしろ，分子鎖の運動性の変化と関連して結晶配向の様式および程度が温度によって変化することに帰せられる。

おわりにのぞみ，DSC，DLI，NMR 測定に際してご助力を賜わった住友化学工業㈱中央研究所に対し，厚く感謝の意を表するものである。

参考文献

1) Onogi, S., T. Asada, Y. Fukui, and T. Fujisawa; J. Polymer Sci, A-2, **5**, 1067 (1967)
2) Takeuchi, A., and R. S. Stein; J. Polymer Sci.. A-2, **5**, 1079 (1967)
3) Onogi, S., T. Asada, Y. Fukui, and Y. Naganuma; Proc. 5th Intern. Congr. Rheology, (In press)
4) Stein, R. S., S. Onogi, K. Sasaguri, and D.A. Keedy; J. Appl. Phys., **34**, 80 (1963)
5) Sasaguri, K., and R. S. Stein; J.Polymer Sci., Part C, No. 5. 139 (1964)
6) Strella, S., and S. Newman; Polymer, **5**, 107 (1964)
7) Yamada, R., and R. S. Stein; J. Appl. Phys., **36**, 3005 (1965)
8) Nagamatsu, K., T. Tekemura, T. Yoshitomi, and T. Takemoto; J. Polymer Sci., **33**, 515 (1958)
9) Nagamatsu, K., Kolloid-Z., **172**, 141 (1960)
10) Penn, R. W.,; J. Polymer Sci., A-2, **4**, 545 (1666)
11) Wilchinsky, Z. W.; J. Polymer Sci., A-2, **6**, 281 (1968)
12) Gubler, M. G., and A. J. Kovacs; J· Polymer Sci., **34**, 551 (1959)
13) Chiang, R., and J. Flory; J. Am. Chem. Soc., **83**, 2857 (1961)
14) 小野木重治，浅田忠裕，福井芳治，藤沢丈夫；材料，15, 389 (1966)
15) Mandelkern, L.; J. Polymer Sci., Part B, **3**, 803 (1965)
16) 浜田文将，中島章夫；高分子化学，**22**, 583 (1965)
17) Hock, C. W., and J. F. Arbogart; Anai. Chem., **33**, 462 (1963)
18) Krishenbaum, I., R. B. Issacson, and W.C. Feist; J. Polymer Sci., Part B, **2**,897 (1964)
19) Barral, E. M., II. and E. J. Gallegos; J. Polymer Sci., Part A-2, **5**, 113 (1967)
20) 小野木重治，河合弘迪，浅田忠裕；高分子化学，**21**, 746 (1964)
21) Onogi, S., and T. Asada; J. Polymer Sci., Part C. No. 16, 1445 (1967)
22) Slichter, W. P.; J. Appl. Phys., **32**, 2339 (1961)
23) Sinnot, K. M.; J. Appl. Phys., **37**, 3385 (1966)
24) 林千雄，山田亮，日化会第20年会講演予講集 (1967) 東京
25) Stein, R.S., S. Onogi, and D.A. Keedy; J. Polymer Sci., **57**, 801 (1962)
26) 福井芳治；京都大学修士論文 (1967)
27) Faucher, J. A.; Trans. Soc. Rheology, **3**, 81 (1957)
28) McCrum, N. G., and E.L. Morris; Proc. Roy. Soc., **A292**, 506(1966)

29) Okada, T., and L. Mandelkern; J. Polymer Sic., Part A-2, **5**, 239 (1967)
30) Stein, R. S.; J. Polymer Sci., **31**, 327 (1958)
31) 小田隆，坂口亘弘，河合弘迪；材料，**15**, 342 (1966)
32) Hay, I. L., and A. Keller; Kolloid-Z., **204**, 43 (1965)
33) 木下茂武，馬越淳；繊維学会誌；**23**, 189 (1967)
34) Collins, R. L.; J. Polymer Sci., **27**, 75 (1958)
35) Slichter, W. P., and D.W. McCall; J. Polymer Sci., **25**, 230 (1957)
36) Kawaguchi, T., T. Ito, H. Kawai, D. A. keedy, and R. S. Stein, Macromolecules, **1**, 126 (1968)

木綿の分子間橋かけによる強度低下に関する研究

辻　和一郎*

1. 緒　言

木綿織物の実用性を向上するために，分子間橋かけによる防縮，防しわ加工が行なわれるが，この際防しわ性の向上とともに大きい強度低下を起こすことが実用上重要な問題となっている。しかしながら，その原因についてはいまだ明確な解明がなされておらず，したがって根本的な改善策がとられることなく，従来主として原綿布のマーセル化，加工浴へのビニル樹脂エマルジョンや界面活性剤などの添加など強度低下を軽減する方向に少しでも有効であろうと考えられる補助的手段を施して実用に供してきた。近年加工剤の高濃度を用いるパーマネントプレスの発展に伴い，これはますます重要な問題となり，いろいろな方向から対策が検討されている現状である。

したがって，上の現象の因をなす基本的な機構を解明することは学術的にも興味深く，また実用的にも重要な問題であると考えられるので，これに関して分子構造的見地からの一私見を述べたい。

なお橋かけ結合の形成による木綿の強度低下は，引張り強度に限らず摩擦強度の低下も問題であるが，ここでは簡単のために主として引張り強度を対照にして取り扱うことにする。

同じくセルロース繊維であるレーヨンは**第1表**に示すように，橋かけによる引張り強度の低下を示さないのに，木綿や麻は大きい低下を起こす。この相違の原因を考察，解明することは木綿の分子間橋かけによる強度低下の問題の解決に有力な具体的指針を与えるものではないかと考えられる。

第1表 Effect of urea formaldehyde resin treatment on tensile strength of various fabrics[2)]

Fiber type	Rayon		Fortisan	Cotton	Linen
	Spun	Fil.			
Tensile strength change (Aver. W+F) (%)	+9	+7	+1	−13 ～ −20	−36

UF conc. 12% (Fortisan, 24%)
Catalyst: amine HCl 0.5% (Fortisan, 1%)

一方，木綿や麻とレーヨンとの強度的性質の異常な相違というと，古くから周知のように，木綿や麻などの天然セルロース繊維はレーヨンと異なり，含水により乾燥時より引張り強度を上昇するという異常な現象を示す。この現象に対し，後述するように分子量や結晶化度が基本的要因として関連し，これらの値が減少するとこの強度の異常現象が消失することが認められ

* 京都大学化学研究所

たが，このような事実の認識を分子間橋かけの形成による強度低下の問題にも参考にできるのではないかと思われる。

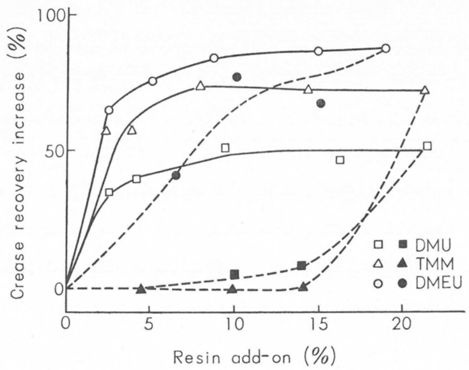
また木綿における橋かけの長さが強度低下に及ぼす影響も興味ある問題であり，その極端なケースとして高分子的な長鎖の橋かけに興味がもたれる。

以上のような問題について著者らが行なった木綿の非晶化，グラフト共重合その他の研究結果を主材として考察する。

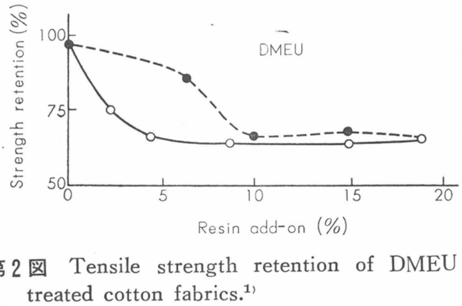
2．橋かけ結合の形成による木綿の引張り強度の低下

周知のように，綿布はジメチロール尿素 (DMU)，トリメチロールメラミン (TMM)，ジメチロールエチレン尿素 (DMEU) などによる，いわゆる樹脂加工により防しわ性を顕著に向上する。この場合，付着樹脂量としわ回復度との関係を検討すると興味ある結果がみられる。

これについて京都女子大今井教授らは綿布を DMU，TMM，DMEUで加工するときの付着樹脂量との関係および付着樹脂量約20% に加工した綿布を燐酸1.5%，尿素 5 %の混合水溶液で50° C でいろいろの時間加熱して樹脂をいろいろの付着量まで分解除去した場合の同様な関係を検討し，**第 1 図**の結果を得た[1]



第 1 図 Relation between crease recovery of cotton fabric and resin add-on[1]
---After decomposition of resin
(1.5% phosphoric acid, 5% urea, 50° C)



第 2 図 Tensile strength retention of DMEU treated cotton fabrics.[1]

図において注目されることは，尿素あるいはメラミン樹脂加工の場合樹脂の少量の分解除去により多量の樹脂が残存しているにもかかわらず，防しわ度は無処理布の値にまで低下していることで，このことは防しわ効果が単に繊維内部の樹脂の沈着によるものでなく，樹脂とセルロース間の橋かけの生成に帰因することをかなり有力に支持するものと考えられる。エチレン尿素の場合には分解除去による防しわ度の低下は緩やかであるが，これはおそらく架橋度が大きいことによるものかと考えられる。

また樹脂量の変化に伴う引張り強度の変化をエチレン尿素を例として見ると**第2図** のごとくであり，防しわ度の変化にほぼ対応して強度を変化する。尿素，メラミンの場合にも同様な傾向が認められた。これらを併せ考えるとこれらの防しわ加工における強度低下は橋かけの生成に帰因することが示唆される。

防しわ加工によるセルロース織物の強度変化については，すでに多数の実験結果があるが，第 1 表は尿素-ホルムアルデヒド樹脂加工における一例[2] である。

レーヨン，フォーチザンなどの再生セルロース繊維では，加工により引張り強度は低下せ

ず，むしろ増大の傾向を示す。これに対し木綿や麻の場合は強度低下がはなはだしい。

同じく，セルロース繊維でありながら木綿や麻などの天然セルロース繊維とレーヨンとのこの挙動の大きい相違の機構については，大体次のような考え方が有力である。すなわち木綿や麻は分子重合度や結晶化度が大きく，非晶領域が狭く非晶領域における分子の可動性が小さいので，引張りを受けた場合，応力の均一分布が妨げられ，応力集中を生じやすい。しかるに防しわ加工により橋かけが非晶領域に形成されると，さらに分子の可動性が妨げられ，応力集中を増大し，大きい強度低下を起こす。ところが，レーヨンでは非晶領域が広く，非晶領域における分子の可動性も大きいので，橋かけ結合の生成による上記のような悪影響はみられず，むしろ分子の滑脱が防げるなどの効果により若干の強度増大がみられる。

3. 木綿の湿潤強度の異常性に関連して重合度および結晶化度の影響

このように同じくセルロース繊維でありながら，橋かけ結合の形成が繊維の引張り強度に及ぼす影響は，木綿とレーヨンとは相反する結果を与える。ここで思い起こすのは，木綿や麻の引張強度が水湿潤によりレーヨンのように低下せず，むしろ若干増大するという古くからよく知られた事実である。

この機構は大体次のように解せられている。すなわち木綿や麻では繊維の非晶領域が狭少で，分子の運動性が制限され，引張りに際し応力の集中を起こしやすいが，水が存在すると潤滑油的な役割を演じて応力集中を妨げる効果をもたらし，強度の増大をきたす。それに反して，レーヨンでは水の存在は応力集中の減少効果よりも，むしろ分子の滑脱を助ける効果のほうが大きく，強度を低下するものと考えられる。

そこで前項と考えあわせると，木綿や麻の橋かけ結合形成による引張り強度の低下と，水湿潤による強度増大の異常性とは分子的には同じ内部構造的機構に起因するものであろうとの推論が得られる。したがって，木綿や麻の湿潤強度の異常性に及ぼす分子構造因子の効果を検討することは，橋かけ結合形成による強度低下を防止する具体的な方策を与えることが期待される。

繊維の分子構造的因子として重要なものに分子配向度，重合度，結晶化度などがあげられる。その内分子配向度については Fortisan や特殊超高強力レーヨンなど，分子配向度の高いレーヨンでも，湿/乾強伸度比は100%よりかなり低いことから考えると，湿潤強度の異常性の原因とはいえないので，これを省くと，次の問題は重合度である。

木綿の重合度は2000以上で，レーヨンの300～500に比べて格段に大きい。木綿の重合度を低下してレーヨンの値に近づけると木綿の湿潤強度の異常性がなくなるか，あるいはレーヨンの重合度を木綿の値に近づけると湿潤強度の異常性が現われるかを検討することは興味ある問題である。本質的には後者の方向が興味深いが，現在までに公表されているところではレーヨンの重合度は高くても数百程度であり，湿/乾強度比は普通レーヨンよりは大きいが，なお100%よりはかなり低い。後述の根岸教授の木綿に関する研究結果からみても，重合度1000程度のレーヨンが適度の結晶化度や分子配向度をもって得られれば興味深いと思われるが，これはなお将来に待たねばならない。

今一つの方向は木綿の重合度を低下することである。重合度の低い木綿繊維を天然に得ることはさし当り不可能であるから，次善策としては木綿繊維の重合度を人為的に低下することが考えられる。これについては古く根岸教授の研究[3]がある。

同教授は木綿やラミーの重合度を加水分解あるいは酸化により種々の程度に低下し，得られ

た繊維の応力—歪曲線を種々の湿度（20°C）において測定し，引張り強度，伸度，ヤング率を算出した。木綿に関する結果の一例を**第2表**に示す。

第2表 Relation between degree of polymerization and tensile strength of cotton fiber at various RH[3)]

		$\overline{P}$	Tensile strength (g/d) RH 30%	65%	Wet
Raw cotton		2320	3.72	4.74	4.74
Oxidation time* (hrs)	2	1020	3.74	4.80	4.65
	5	710	2.68	3.00	2.95
	24	418	2.49	2.38	2.55
	48	306	2.02	2.22	1.67
	96	211	1.80	1.44	1.02

* Treated with sodium hypochlorite

第2表に見られるように，木綿の引張り強度が湿度の増大とともに上昇する異常性は重合度の低下とともに失われ，重合度が数百以下になるとほぼレーヨンと同様な挙動になる。このような傾向は木綿やラミーについて種々の崩壊条件でほぼ共通に認められた。したがって，木綿や麻の湿潤強度の異常性の原因の一つとして重合度が関与していることが有力に推定される。

これを橋かけ結合による木綿の強度低下の問題に結びつけると，重合度を低下した木綿に橋かけを与えた場合の強度変化を検討することに興味がもたれるが，このような研究は未だ行なわれていない。1969年4月パリで開催された第1回木綿研究国際シンポジウムにおいてハンガリーの研究者が “Influence of depolymerization and stress concentration on the wear life of cotton fabrics” なる題目の講演[4)]を行なったようであり，題目から見て上記の問題に関連するものではないかと興味がもたれるが詳細はわからない[注)]。

次の問題は結晶化度の影響である。X線的に測定された木綿の結晶化度は約70%であり，レーヨンの40%前後の値に比べ2倍程度に高い。木綿の結晶化度を，機械的性質を低下することなく大きく低下するいわゆる木綿の非晶化は，1950年頃から米国において研究されている。その後，著者らもエチルアミンを用いる米国の方法とまったく別に苛性ソーダ水溶液と無水酢酸あるいはアクリロニトリルを用いる方法を開発した。これらの方法により木綿の結晶化度をほぼ半減することができる。**第3表**は苛性ソーダ-アクリロニトリル法により非晶化された木綿繊維の性質を示すが[5)]結晶化度の低下はマーセル化綿より高い吸湿性として表われている。乾の引張り強度はおそらく非晶化による応力集中の緩和により上昇しているが，注目されるのは，非晶化により湿強度が乾強度より低く，木綿特有の湿潤強度の異常性が失われていることである。すなわち，木綿の湿潤強度の異常性には結晶化度も役割を演じていることがうかがわれる。

(注)

最近このシンポジウムに出席された東京農工大学大野泰雄教授の御好意により，講演集に収録されたこの講演内容（P.677）を入手することができた。それによると応力集中を防ぐような意味で漂白木綿を塩酸で加水分解あるいは次亜塩素酸ナトリウムで酸化して重合度を約1200に低下したものについて橋かけを行なっている。その結果は強度低下軽減の効果は認められていない。重合度をさらに変化した結果が望まれるが，重合度低下による強度的性質の低下も起こり，思わしい結果を得ることはむつかしいかもしれない。

第3表 Physical properties of decrystallized cotton[5)]

Sample	Moisture content (%)	Tensile str. (g)[c)]		Elongation (%)[c)]	
		Dry	Wet	Dry	Wet
Untreated	7.5	5.04	5.26	4.8	11.4
Mercerizd [a)]	12.0	5.27	5.73	10.5	13.5
Decrystallized [b)]	14.5	6.59	4.68	7.5	15.9

a) 18%NaOH, 18℃, 30min.
b) 18%NaOH, 15℃, 30min.; acrylonitrile, room temp., 15min.; N1.61%, degree of cyanoethylation 6.59mole %
c) Tensile properties of fiber taken from warp yarn.

そこで非晶化木綿の橋かけによる強度変化が興味ある問題となる。これについては現在いまだ十分な検討は行なっていないが，辻，今井らが予備的に実験した結果は**第4表**に示すように，ジメチロールエチレン尿素加工による引張り強度の低下が，無処理やマーセル化木綿に比べ少ないような結果がみられるが，この点についてはさらに今後の検討を要する。

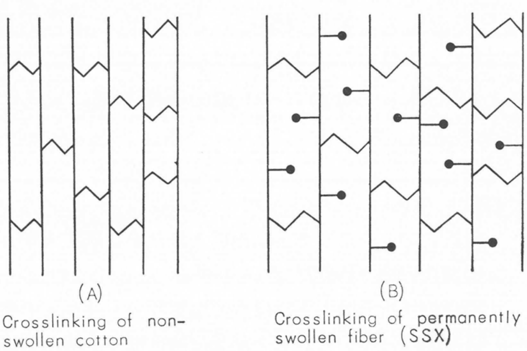
第4表 Properties of resin treated cotton febrics

Sample		Crease recovery (%)		Tensile str. (Kg)
		Dry	Wet	
No resin	Control	35	26	9.4
	Mercerized	30	36	10.0
	Decrystallized*	18	33	10.2
DMEU (10%)	Control	76	64	4.1
	Mercerized	80	71	4.3
	Decrystallized*	71	75	5.0

* Degree of cyanoethylation: 6mole %

さて上記の非晶化の方法は，木綿にまず濃度約18%の苛性ソーダ水溶液を含浸，膨潤させ，次にアルカリの存在で木綿セルロースのOH基と反応する化合物（上記の場合はアクリロニトリル）を作用させてOH基を一部置換する（上記の場合は軽度のシアノエチル化）ものであるが，近年 Gagliardi は原理的にはこれと同様に，膨潤（swelling），置換（substitution）した木綿に橋かけを与えるSSX法を開発し，これが橋かけによる強度的性質の低下が少ないことを述べている[6)]。すなわち，**第3図(A)** は通常の非膨潤木綿に分子間橋かけを与えた場合であるが，**(B)** は木綿をまず膨潤させ，その状態で一部置換基を導入して膨潤により拡大された内部構造を固定し（著者らはこれを非晶化とよんだ），次にこれに橋かけを与えたものである。

拡大された内部構造のために橋かけの分布が均等化され，応力の集中が緩和されるために橋かけによる強度的性質の低下が軽減されるものと考えられた。これはまったく著者らの考え方と一致している。



第3図[6)]

第5表は Gagliardi らの研究結果の一例を示すもので，苛性ソーダで膨潤させた木綿をヒドロキシエチル化したものにジメチロールエチレン尿素（DMEU）で橋かけ処理を施したものである。無処理木綿に比べて DMEU 加工による摩耗強度や引張り強度の低下が少ない。

第5表 Cross-linking of hydroxyethylated cotton fabric with 5% DMEU[6)]

Pretreatment of fabrics		MCRA (W+F)°		Stoll Flex W	Tensile (lb/in)	Retention (%)
		Dry	Wet			
Untreated		134	140	738	54	100
Untreated DMEU only		258	240	557	29	54
Caustic control		259	258	911	33	61
Ethoxyl. (%)	1.64	239	270	920	46	85
	3.30	237	293	919	42	78
	7.45	288	307	751	41	76

ついでながら， Gagliardi らはこの論文中で次のような興味ある実験結果を示している。すなわち，木綿を50%尿素水溶液に浸漬して乾燥すると，**第6表**に示すようにモンサント法しわ回復角（MCRA）は大きく低下し，引張り強度は著しく増大する。

第6表 Influence of urea on wrinkle resistance and tensile strength of cotton fabrics[6)]

Treatment (5%solids)	MCRA (W+F)°			Tensile strength (lbs/in)		
	Initial	Urea in[a)]	Urea out[b)]	Initial	Urea in[a)]	Urea out[b)]
None	162	68	172	112	171	107
Triazone	272	126	260	67	107	66
DMEU	262	102	252	68	110	73
DMU	257	108	242	66	113	68
APO	250	126	253	76	123	72
TMM	260	109	254	73	122	67

a) Impregnated with 50% urea solution and dried.
b) Urea is removed by washing.

これは尿素の存在により分子間の水素結合が切断されるために弾性を失い，しわ回復性が低下し，また応力集中が緩和されるために引張り強度を増大するものと考えられた。尿素を水洗除去するとそれぞれ元の値に回復する。このような傾向は種々の加工剤による加工木綿についても同様に認められる。いずれにしても単に尿素を含有させるという簡単な処理により木綿の引張り強度が50%も大きく増大することは興味深い。

4. 橋かけ結合の長さの影響

繊維の弾性向上の方法としてまず考えられるのは，分子間橋かけ結合の形成であるが，木綿の場合，橋かけ結合の長さが橋かけによる強度低下に及ぼす影響が検討されるべき問題である。これについては従来かなり多数の研究が行なわれたが，その結論は必ずしも確定していない。橋かけ結合の長さが長くなると強度低下が防止される傾向を認めた結果もあれば，そうでない

ものもあり，結論は明瞭ではない。これは長さを異にする橋かけ剤による処理についての実験方法にも問題がある。たとえば，長さを異にするアルキル鎖を橋かけとして導入する場合，以前は有機溶剤による方法がとられ，また橋かけ剤の長さが異なれば当然橋かけの位置（分布）を異にすることも予想され，橋かけの長さの影響だけを公平に比較することを困難にする。しかし最近は種々の方法により水を媒質として橋かけを行なう方法が発展してきた。次に一，二の実験例を示す。

第7表[7] は 鎖の中央に長さの異なるアルキル基をもつクロロメチルエーテルピリジニウム塩によるもの，また **第8表**[8] はビスヒドロキシエチルスルホンを用いた結果である。いずれにおいても十分明確とはいえないが，橋かけ鎖長が大きいと引張り，引き裂き，摩擦強度の低下が軽減されるような傾向もみられる。

第7表 Effect of cross-linking with bis chloromethyl ether pyribinium chlorides on properties of cotton fabrics[7]

Cell・O・CH_2O・R・OCH_2・O・Cell

R	No. of atoms in bridge	Weight add-on(%)	Crease recov.(W+F)	Strength change (%)	
				Tensile	Tear
Control	—	—	140	0	0
CH_2CH_2	8	4.5	253	−47	−47
$CH_2CH_2OCH_2CH_2$	11	6.3	257	−47	−58
$(CH_2)_5$	11	6.3	260	−48	−53
$(CH_2)_{10}$	16	9.9	255	−42	−16

第8表 Effect of cross-linking with bis hydroxyethyl sulfones on physical properties of cotton fabrics[8]

$HOCH_2CH_2SO_2$・R・$SO_2CH_2CH_2OH$

R	No. of atoms in bridge	Conc. owf (%)	Wrinkle recov. (W+F)		Breaking strength (lb) W	Tear str. Elmendorf W	Abrasion resist. (cycles) W
			Dry	Wet			
Control	—	—	155	165	51.6	42.4	773
$(CH_2)_5$	11	5	242	253	34.6	36.2	658
$CH_2CH_2OCH_2CH_2$	11	5	250	270	30.5	26.8	421
$(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2$	14	5	230	260	29.1	28.8	400
$(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2$	23	3	210	240	36.8	32.0	436
None*	5	4.6	230	258	33.8	29.0	376

* Commercial bis(hydroxyethyl) sulfone $HOCH_2CH_2SO_2CH_2CH_2OH$

さて著者が橋かけ結合の長さの影響に興味をもつ根拠として次の実験事実がある。ビニロンはセルロース繊維と同じく弾性が不十分であり，その改善方法がいろいろ研究されているが，橋かけ結合の形成もその一つである。たとえば，**第9表**[9] はダイアルデヒドであるアセタリルモノサルファイドやジメチロールエチレン尿素処理による橋かけにより，繊維の伸長弾性回復は満足に向上し，耐熱水性は得られるが，繊維の脆さを示す結節強度が著しく低下することを示し，このことが実用性を妨げる。その他多くの研究者により種々のダイアルデヒドなどによる橋かけが研究されたがいずれも同様な結果となり，実用にいたっていない。

興味があるのは過ヨウ素酸（HIO_4）による分解PVAを混合紡糸したビニロンである。過ヨウ素酸は周知のように，1,2-グリコール 結 合 を 切断し，アルデヒド基を生じる作用をもつので，これを通常のPVA に作用させると，その分子中に少量含有される1,2-グリコール結合を

第9表 Properties of cross-linked PVA fiber[9]

Cross-linking agent	Tensile recovery (%) 3% elong.	Tensile recovery (%) 5 %	Knot/normal Str. ratio (%)	Shrinkage in boiling water (%)
Vinylon (Standard)	50〜65	40〜50	70〜75	＜5
Acetaryl monosulphide[a)]	70	63	〜20	＜5
DMEU	93	90	—	5
	62	58	27	2.8
PVA decomposed with HIO_4 [b)]	85	82	100	4.7

a) $(C_2H_5O)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH\cdot (OC_2H_5)_2$
b) Mix spinning with ordinary PVA

切断し，アルデヒド基を生じる。従ってこのようにして分解した PVA は分子の両端あるいは一端にアルデヒド基をもつ。このような分解 PVA を通常の PVA に混合して紡糸し，硫酸処理を行なった繊維の性質は第9表最下段に示すように，弾性を向上し，耐熱水性が与えられ，しかも結節強度の低下を起さないという注目すべき結果を与える。その原因は明確ではないが，分解 PVA の末端にあるアルデヒド基がおそらく非晶領域にあって PVA 分子の OH 基と反応して，一種の長い橋かけ（ポリマー架橋）を形成することによるのではないかと考えられる。

このようなことを考えると橋かけによる強度低下を防ぐ一方法として長いポリマー架橋が検討に値する問題ではなかろうかと考えられる。事実セルロース繊維にアクリル酸エステルなどをグラフトすると強度を低下することなく弾性を向上することを著者や根岸教授が認めているが，これはグラフト鎖のもつれ合いによる一種のポリマー架橋とも考えられている。

さて長いポリマー架橋を繊維内部に形成させる有力な手段はグラフト共重合の利用である。すなわち官能性基を有するモノマーをグラフトすることにより長いポリマー側鎖をつけ，次にそのポリマーの官能基に橋かけ剤を作用させてポリマー架橋をつくることができる。

著者らは木綿にアクリルアミド，アクリル酸，グリシジルメタクリレートなどの官能性モノマーをグラフトし，これに種々の橋かけ剤を作用させることについて研究を行なっている[10]。

このようなグラフトと橋かけにより木綿の乾，湿しわ回復は著しく向上するが，多くの場合かなりの強度低下を伴い，この点の解決はなかなか容易ではない。しかし，**第10表**に示した

第10表 Treatment of acrylic acid grafted cotton with APO

Graft (%)	APO conc. (%)	$\frac{Zn(BF_4)_2}{APO}$ (%)	Crease Recovery (%) Dry	Crease Recovery (%) Wet	Tenacity (Warp yarn) (g)
0	0	0	33.0	35.0	310〜320
22.2	0	0	30.4	32.1	304
0	15	5	78.1	74.2	247
22.2	15	5	65.9	70.0	227
0	5	3	71.1	62.5	237
22.2	5	3	69.4	47.5	272
0	5	1	66.5	40.2	268
22.2	5	1	67.1	49.7	292
0	3	1	59.2	50.3	269
22.2	3	1	67.9	55.9	301

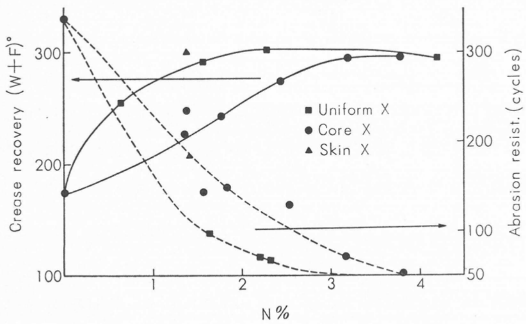
ように，アクリル酸を約22％グラフトした木綿を硼フッ化亜鉛を触媒としてAPO(tris(1-aziridinyl) phosphine oxide) を作用させて橋かけを行なった例では，しわ回復をかなり満足に向上して経糸強力の低下は僅少であるという結果が得られ，このような方向も望みがあると考えられるので，さらに今後検討を進めたい。

5. 橋かけ結合の分布の影響

橋かけ結合の形成による強度的性質の低下に関する一つの重要な問題は繊維の半径方向における橋かけの分布の影響である。すなわち，橋かけが繊維の断面全体にわたり均一に分布する場合（通常の防しわ加工ではこれに近いと推定される）と，橋かけが表面近く（スキン）に，あるいは中心部（コアー）に偏在する場合により強度的性質に対する影響がいかに異なるかという問題である。

この問題に予備的ではあるが先鞭をつけたのは Hamburgerら[11]である。彼らはメラミン-ホルムアルデヒドを用い，33％含水エタノールを溶媒として羊毛，レーヨンを処理すると繊維表面へ優先して樹脂沈着が起こり，織物のかたさを著しく増し，強力が低下することを見いだした。その後11年して Walterら[12] はジメチロールエチレン尿素のアルコール溶液を用いて処理し，樹脂沈着が周辺部であることを見いだし，織物は著しくかたく，しわ回復が悪いことを述べている。また加藤[13]はアセテートの表面層を鹸化したものをジメチロールエチレン尿素で処理した後，完全に鹸化してスキン橋かけ再生セルロース繊維をつくった。しわ回復が等しい試料ではスキン橋かけ繊維のほうが強度低下が大きいことが知られた。

その後最近にいたって，この問題に関する二，三の興味ある研究が報告された。まずValkoら[14]はマーセル化綿布をメチロールトリアゾン（一部ジメチロールエチレン尿素含有）で処理する場合，加工剤と解媒の水溶液を布に含浸，風乾後，苛性ソーダ含有95％エタノールで処理して外辺部の触媒を脱活性した後，乾燥，キュアーしてコアー橋かけを行ない，また加工剤，触媒の10％含水エタノール溶液で布を処理，風乾し，表面上の加工剤を除去するために触媒を含有する無水エタノールで短時間洗浄し，風乾，キュアーすることによりスキン橋かけを行なった（橋かけの分布は染色法により検討した)。処理繊維のしわ回復，耐摩耗性と樹脂量の関係を**第4図**に示す。



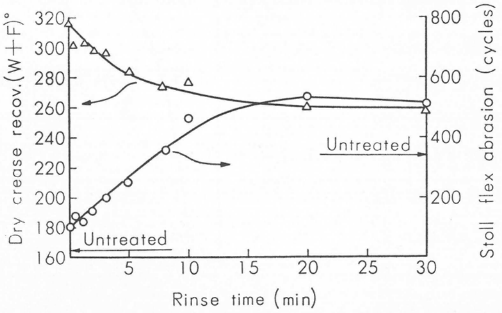
第4図 Crease recovery and abrasion resistance of cotton fabrics as functions of the fixed N content for the three types of radial distribution of cross-links.[14]

同一しわ回復度において，コアー橋かけは均一橋かけより耐摩耗性は大きいが，しわ回復は低い。スキン橋かけは実験点が唯一点（3回実験の平均値）であるが，しわ回復と耐摩耗性のバランスが良好であることが注目を引いた。しかしこの点は次の Tesoro らの研究において相反する結果が得られ，実験方法に問題があるようである。

さらに詳細に検討を進めるために Tesoro ら[15] は Valko とともに次のような研究を行なった。すなわち，マーセル化綿布をジメチロールエチレン尿素処理をする場合に，まず加工剤と

触媒の水溶液を含浸，風乾後，無水エタノールで洗浄してスキン部の加工剤を除去した上，150°Cで5分キュアーしてコアー橋かけ試料をつくった。また，スキン橋かけ試料は布を加工剤と触媒含有エタノールで処理，パッダーで圧搾し，60°Cで乾燥後キュアーしてつくられた。

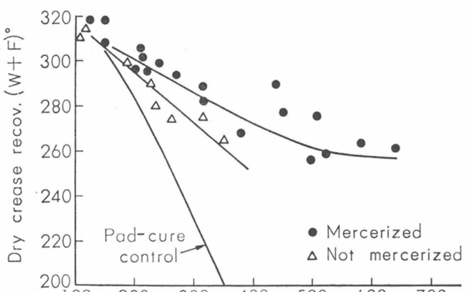
第5図 は上記コアー橋かけ法においてエタノール洗浄時間としわ回復および耐摩耗性の関係を示す。洗浄によりスキン部の加工剤を除く程耐摩耗性が向上する。しわ回復はやや低下するが，かなり高い値を保っている。**第11表** はこの方法によるコアー橋かけ綿布の諸性質を無処理および通常のパッド-キュアー加工法による均一橋かけ布と比較したものである。コアー橋かけ布の引張りおよび摩耗強度が均一橋かけ布よりすぐれていることが示される。



第5図 Crease recovery and abrasion of DMEU treated cotton fabric as a function of rinsing time in ethanol.[15]

第11表 Properties of core-crosslinked cotton fabric[15]

Treatment	DMEU wt gain (%)	Moisture regain (%)	Crease rec. (W+F)° Dry	Crease rec. (W+F)° Wet	Stoll flex (W) (cycles)	Tensile strength (W) (Lb)	Elong. (W) (%)
None	—	10.3	181	182	500	62	9.9
Pad-cure	12.2	7.0	303	274	115	32	4.7
controls	6.6	7.3	297	269	200	35	5.1
Core Cross Linked	6.4	8.1	285	270	340	41	6.9



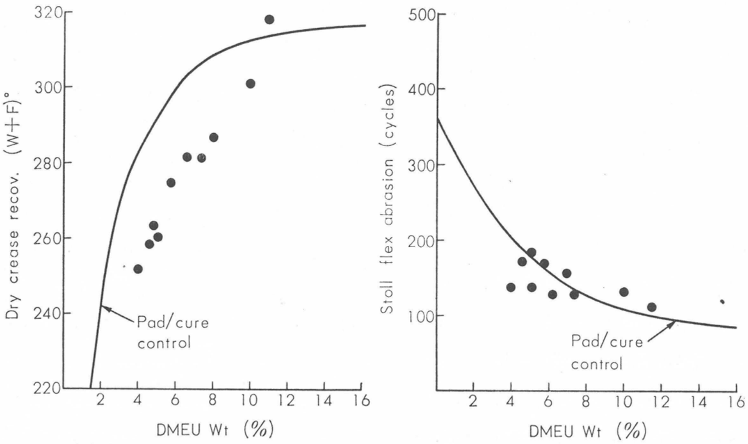
第6図 Crease recovery as a function of flex abrasion of mercerized and unmercerized cotton printcloth prepared by ethanol rinsing.[15]

また**第6図** はマーセル化および非マーセル化綿布のコアー橋かけ物のしわ回復と耐摩耗性の関係を示すもので，両者に若干の差違がみられるが，いずれも通常のパッド-キュアー法に比べると同一しわ回復度において耐摩耗性が大きい。

第7図 は前記方法によるスキン橋かけマーセル化綿布の性質で，パッド-キュアー法に比べ同一樹脂量においてしわ回復度は低く，耐摩耗性にも利点が認められない。この点前記 Valko らのはじめの研究結果[14]（第4図）と一致しないが，これは前報の場合エタノールで短時間洗浄して表面上の加工剤を除去するときスキン部の加工剤も若干除去されたためではないかと推定している。

さらに Lauchenauer ら[16]はジメチロールジヒドロキシエチレン尿素（DMDHEU），トリアゾン，カーバメートなどの加工剤を用い，コアー橋かけの場合は加工剤と触媒を含浸させた綿布をチェンバー内でアンモニアガスで処理してスキン層の触媒を脱活性する方法により，また

スキン橋かけはGogek, Valko[14]の方法により行なった。結果は**第12表**に示すように一般にコアー橋かけは強度的性質がよく，スキン橋かけは結果がよくない（表中Accelerotorというのは詳細はわからないが，ローター内に入れて回転した場合の摩耗による重量損失かと考えられる)。ポリノジックや亜麻においてもコアー橋かけが耐摩耗性に有効であることが認められた。



第7図 Crease recovery and flex abrasion of mercerized cotton cloth treated with DMEU in ethanol. (skin-crosslinked)[15]

第12表 Properties of cotton broadcloth cross linked by various methods[16]

Resin	Crosslinking method	Crease recov. (W+F)°		Tensile strength (F) (Kg)	Accelerotor (3′/3000) (%)	3 Machine launderings at boil
		Dry	Wet			
DMDHEU	Normal	310	275	8.0	31.0	4
	Surface	300	275	7.5	destr.	3
	Core	305	260	9.5	19.8	4～5
Triazone	Normal	285	265	12.5	19.3	4～5
	Surface	285	265	11.0	22.5	4
	Core	270	255	15.5	11.2	4～5
Carbamate	Normal	285	270	9.5	25.5	3～4
	Surface	275	270	8.0	30.0	3～4
	Core	265	270	10.0	12.8	3～4

以上の諸結果からみるとスキン橋かけよりもコアー橋かけのほうが有利であるとの見方が有力であるが，いずれにしても橋かけ結合の位置，分布の問題は木綿繊維の微細構造と関連して将来さらにきめの細かい研究の余地が残されているように考えられる。

総　　括

1）木綿織物に橋かけ結合を与えて防しわ性を向上させると，引張り強度が大きく低下するが，これを防止する方策の具体的指針を得るために，その機構を分子構造的な見地から著者らの研究結果を主材として考察した。

2）レーヨンではこのような現象が起こらないことから考え，木綿や麻の引張り強度がレーヨンと異なり，水湿潤により増大する異常現象と応力均一分布，集中緩和と関連して分子構造的機構を同じくするものではないかと考えた。

3）木綿や麻のこの湿潤強度の異常性は重合度低下により失われる。また，木綿の結晶化度を

低下（非晶化）してもこの異常性が失われる。したがって，木綿の湿潤強度の異常性にはその高い重合度や結晶化度が役割を演じていると推定される。このことは橋かけ結合の形成による引張り強度の低下の問題にも関連があるかと考えられ，予備的に結晶化度の低下の効果が認められた。

4）木綿に与える橋かけ結合の長さが強度的性質に及ぼす影響について考察し，とくに長鎖ポリマーによる橋かけが強度低下の軽減に役立つことを期待し，その一方法として木綿にアクリル酸をグラフトし，これにAPOを作用させて橋かけした場合に期待にそう結果を得た。

5）木綿の半径方向における橋かけの分布が強度的性質に及ぼす影響について既往の研究結果を総合，考察を行なった。

文 献

1) 辻和一郎，今井政三，今坂美智子；繊維学会講演(June 2, 1962)
辻和一郎；染色研究，**9**，56 (1965)
2) A.G. Nuessle et al; Text. Res. J., **25**, 24 (1955)
3) 根岸道治；繊工誌，**7**，630 (1941)
〃 ; 〃 , **8**, 331, 608, 645 (1942)
4) T. Hajmásy, C. Sármány and J. Winkler; (Textile Res. Inst. Budapest, Hungary), First International Cotton Textile Research Symposium, Paris, Apr. 1969
5) 辻和一郎，今井政三；京大化繊講演集，**20**，9 (1963)
6) D. D. Gagliardi and A. Wehner; Text. Res. J., **37**, 118 (1967)
7) G. C. Tesoro; Text. Res. J., **30**, 192 (1960)
8) E. I. Valko et al; Text. Res. J., **34**, 849 (1964)
9) 辻和一郎；高分子展望，**15**，91 (1959)
10) 辻和一郎，池田徹雄他；京大化繊講演集，**22**，11 (1965)，
繊学誌，**22**，504 (1966)
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **45**, 77 (1967)
11) W .J. Hamburger et al.; Amer. Dyest. Reptr., **35**, 13 (1946)
12) H. C. Walter, J. K. Buxbaum and L. Q. Green; Text. Res. J., **27**, 146 (1957)
13) M. Kato; Bull. Text. Inst. (Japan), **70**, 31 (No.12, 1964)
14) C. J. Gogek and E. I. Valko; Textilveredlung, **2**, 423 (1967)
15) J. J. Willard, G.C. Tesoro and E.I. Valko; Text. Res. J., **39**, 413 (1969)
16) A. E. Lauchenauer et. al.; Text. Res. J.,**39**, 585 (1969)

高分子のグラフト重合について

桜　田　一　郎*

要　　旨

1. 不均一系でポリマーXに対してモノマーYのグラフト反応を行ない，反応後ポリマーYの溶剤で反応物を抽出し，ポリマーXの重量増加を求めてその値が普通にグラフト率とよばれている。しかし，この値が必ずしも真のグラフト率でないことは容易に考えられることである。ポリマーXのマトリックス内で生じたポリマーYが分子間のからみ合いなどにより，Yの溶剤で抽出されなかった可能性が考えられる。マトリックスをこわしてやれば，さらに多くのホモポリマーYが抽出できるわけである。

上記の考えにもとづき，ガンマ線による同時照射法，前照射法によりポリビニルアルコール(PVA)にメタクリル酸メチル(MMA)のグラフト反応を行ない，PVAおよびPMMAに対する溶剤で交互抽出を反復し，真のグラフト物を分離することができた。それから真のグラフト率を計算できる。真のグラフト率は見かけのグラフト率に比べて，最高2分の1，普通には10分の1から数10分の1の値しか示さなかった。

2. 上述したような方法で，真のグラフト物を分離することは可能であるが，一般にそのような条件下で生成するグラフト共重合物は比較的短い幹ポリマーに，幹ポリマー分子に比べて数10倍も長い枝ポリマーが結合しており，構造の決定には不適当である。われわれは連鎖移動剤としてトリクロルエチレンを使用し，幹の長さと枝の長さがほとんど等しいPVA-g-PMMAを得た。この実験では，放射線グラフトのほかに，過硫酸カリを用いる触媒法，開始剤を加えない井本法などによってもグラフト反応を行なったが，いずれの場合にも分離された真のグラフト物は，1本の幹ポリマーPVAと，1本の枝ポリマーPMMAから成立していた。

3. 上にのべた実験の結果から，繊維やフィルムの改質を目的としたグラフト反応においては，グラフト物が，溶剤に不溶である以上，その一端が幹ポリマーに化学的に結合して真にグラフトしていても，分子のからみ合いにより不溶化していても効果はほぼ同じであろうとの推論を得，グラフト重合なる概念をマトリックス重合なるそれに切りかえて実験した。すなわち，幹ポリマーをモノマーあるいはモノマー溶液に浸漬，膨潤させて，一定量のモノマーを含浸させ，十分の放射線を照射してモノマーを全部重合させた。条件を適当に選んだときには，生成したポリマーのほとんど全部は溶剤で抽出されなかった。すなわち従来の表現によれば，グラフト効率100%に近いグラフト反応が実現した。この〝含浸法グラフト〟は実用的にも有意義な方法であると考えられる。

グラフト重合について，次の3点に関して述べる。

1. 見かけのグラフトと真のグラフト
2. 真のグラフト共重合物の構造
3. 含浸法によるグラフト

---

* 同志社大学工学部

1と2に関する研究は，京都大学の高分子化学教室において筏義人君らのグループにより進められている研究であり，3は，日本原子力研究所・大阪研究所において岡田君らにより進められている研究である。さらに坂口康義君らのグループが甲南大学で進めているグラフトのタクティシティの研究も大いに興味があるが，ここでは割愛することにする。

1. 見かけのグラフトと真のグラフト

グラフト重合反応は不均一系で行なわれる場合が多い。普通には固体の親ポリマーを用い，グラフト反応を行ない，反応後反応物を取り出し，枝ポリマーの溶剤を用いてグラフトしていないホモポリマーを抽出し，乾燥後の親ポリマーの重量増加率を求めてグラフト率としている。しかし，このような処理だけでは，ホモポリマーの全部が果たして抽出されたかどうかということに多大の疑問があるわけで，親ポリマーのマトリックス内に生成したホモポリマーが分子間のからみあいその他の理由で溶け出さなかった可能性が多分に考えられる。したがって，上のようにして求められたグラフト率は見かけのグラフト率と称すべきである。

グラフト物が，実際に，たとえば繊維の改質に利用されるような応用面を考えると，見かけのグラフトで十分であると考えられる場合が多い。ホモポリマーであっても，それが不溶性である限り，長いホモポリマー分子の一端が幹ポリマー分子に真に化学的に結合していようといるまいと繊維の改質に及ぼす影響は同じであると考えられる。繊維の改質の場合だけでなく，高分子のグラフト物を溶解または溶融して用いるときにも，見かけのグラフトは大きい意味をもっている。

グラフト反応の真の機構を知る上には，見かけの値は意味をもたず，真に幹ポリマーに化学的に結合した枝ポリマーの量，すなわち真のグラフト率を知る必要がある。

見かけのグラフト物を，幹ポリマーの溶剤で抽出すれば，グラフト反応に参与しなかった幹ポリマーが溶出し，溶出にともない，幹ポリマーによるマトリックスは破壊され，さらにホモポリマーが抽出できるであろうと考えられる。

ホモポリマーに対する溶剤と，幹ポリマーに対する溶剤との抽出をくりかえし，ついにいずれの場合にも抽出物がゼロになる段階に達したならば，真のグラフト物が分離されることが期待できる。 Yasuda, Wray. Stannet[1] らは酢酸セルロースに対するスチレンのグラフト重合にこのような方法を試みた。これは技術的には大きい進歩であるが，結果は必ずしもそれほど明瞭でない。その後類似の研究はセルロースを幹ポリマーにする場合その他について多くの研究者によって試みられたが，いずれの場合にも決定的な結果は得られていない[2~8]。

われわれは，ポリビニルアルコール (PVA) にメタクリル酸メチル (MMA) をグラフトする場合に，交互抽出により構造の明確な真のグラフト物を分離しうることを見いだしたが（本論文第2章参照)，第1章では交互抽出により，見かけのグラフト率と真のグラフト率を比較定量した結果を報告する。

a. グラフト反応

未分別の粘度平均分子量 90,200 の PVA から 0.1mm の厚さのフィルムをつくり，主としてCo-60 からのガンマ線による同時照射法によりグラフト反応を行なった。フィルムは乾燥状態および，水膨潤状態のものを使用した。高度に水膨潤したフィルムは，フィルムを直接に水に浸漬して得られたものであるが，低い膨潤度のものは，水—メタノール混合物に浸漬して得られた。膨潤度 (DS) と称するのは1gのPVAが含有する水のg数である。グラフト反応はメタノール—MMA の混合液にフィルムを浸漬し，50°C で空気の不存在下に行なった。グラフ

ト反応その他実験方法の詳細は別に報告する。

b. 見かけならびに真のグラフト率の定量

グラフト反応後フィルムをとり出し，大量のベンゼンを用い，80°C で抽出した。24時間も抽出すると，いずれの場合にも，もはや抽出物はなくなった。この段階で乾燥秤量して，見かけのグラフト率を計算した。

$$見かけのグラフト率（\%）=\frac{第1回ベンゼン抽出後の重量増加}{原料\ PVA\ の重量}\times 100$$

この際抽出にベンゼンのかわりにアセトンを用いると，見かけのグラフト率として幾分高い価が得られる。したがってベンゼンのほうがよりよく目的に合致した溶剤である。

次に反応にあずからなかった PVA を水—n プロパノール（75：25）の混合液で抽出した。この混合液のほうが純水よりも PVA に対する溶解力は大きい。ベンゼンによる抽出と，水—プロパノールによる抽出を数回くりかえすと，ついにいずれの場合にも抽出物は実際上ゼロになる。このときの抽出残さは真のグラフト物であると考えられる。

抽出残さの組成は，これを完全に酢化して幹 PVA の部分をポリ酢酸ビニルに変え，つぎにケン化してアセチル基を定量するという方法で求めた[9]。残さの重量と，組成からグラフト枝の重量がわかる。真のグラフト率は次のように定義する。

$$真のグラフト率（\%）=\frac{完全抽出後のグラフト枝の重量}{原料\ PVA\ の重量}\times 100$$

上に定義されたように，真のグラフト率と称するのは，見かけのグラフト率の場合と同様に，原料 PVA の重量に対する値である。

なお上述した抽出において，抽出液は常に透明であり，赤外法で調べたが，いずれの抽出物にもほかの成分の存在は認められなかった。したがって，真のグラフト物は損失なく回収されたと考えられる。

c. 同時照射法グラフトにおける見かけと真のグラフト率の比較

まず，乾燥 PVA に対するMMAの同時照射法グラフトの実験結果を**表1**に示した。表には見かけのグラフト率，真のグラフト率，グラフト反応に与かった PVA の分率のほかに，グラフト枝の分子量ならびに，グラフト枝の数が示してある。この二つの項目については後に説明する。

表1　同時照射法による PVAの乾燥フィルムに対する MMA-メタノール系によるグラフト重合（線量$=9.4\times10^4$r）

メタノール（容積%）	10	30	50	70	80	90
グラフト率 % 見かけ (A)	3	74	305	160	201	136
グラフト率 % 真 (B)	0	43	97	84	106	70
真のグラフトの分率 (B/A)	—	0.58	0.32	0.53	0.53	0.52
グラフトにあずかったPVAの分率	—	0.06	0.11	0.15	0.16	0.06
グラフト枝の分子量 $M_b(10^6)$	4.31	3.68	4.92	2.00	1.33	—
枝の数* B/M_b (10^{-5})	—	1.2	2.1	4.2	8.0	

* 原料 PVA 100 g に対する枝分子のモル数

表1の場合のように，乾燥フィルムを用いたときには，純MMAではグラフト反応は起こらず，メタノール含有率が10%で若干起こり30%以上になってはじめて顕著に進行する。いずれの場合にも見かけのグラフト率(A)と真のグラフト率(B)の間にはかなり大きい差がある。しかし，見かけのグラフト率に対する真のグラフト率の分率（B/A）の価は 0.5 付近であり，驚くべき大きい差であるとはいえない。グラフト反応に実際に参与した PVA の分率は，真のグ

ラフト率の増大とともに大きくなるが，最高0.16である。

膨潤したPVAフィルムに対するグラフト実験の結果は，**表2～4**に示すごとくである。表より

表2　同時照射法による膨潤PVAフィルム（DS=0.66）に対するMMA-メタノール系によるグラフト重合（線量=2.4×10^5r）

メタノール（容積%）	0	20	40	60	80
グラフト率% 見かけ (A)	15	397	648	1150	313
グラフト率% 真 (B)	—	29	13	36	49
真のグラフトの分率 (B/A)	—	0.07	0.02	0.03	0.16
グラフトにあずかったPVAの分率	0.01	0.04	0.02	0.05	0.04
グラフト枝の分子量 M_b (10^6)	1.29	1.18	1.02	0.66	0.64
枝の数 B/M_b (10^{-5})	—	2.5	1.3	5.5	7.7

表3　同時照射法による膨潤PVAフィルム（DS=1.2）に対するMMA-メタノール系によるグラフト重合（線量=9.0×10^4r）

メタノール（容積%）	0	20	40	60	80
グラフト率% 見かけ (A)	1380	1110	1094	817	289
グラフト率% 真 (B)	202	128	98	113	101
真のグラフトの分率 (B/A)	0.15	0.12	0.09	0.14	0.35
グラフトにあずかったPVAの分率	0.11	0.07	0.06	0.09	0.12
グラフト枝の分子量 M_b (10^6)	4.16	3.52	3.00	2.16	1.60
枝の数 B/M_b (10^{-5})	4.9	3.6	3.3	5.2	6.3

表4　同時照射法による膨潤PVAフィルム（DS=2.32）に対するMMA-メタノール系によるグラフト重合（線量=9.0×10^4r）

メタノール（容積%）	0	20	40	60	80
グラフト率% 見かけ (A)	2000	1670	1252	1150	254
グラフト率% 真 (B)	159	118	102	101	98
真のグラフトの分率 (B/A)	0.08	0.07	0.08	0.09	0.31
グラフトにあずかったPVAの分率	0.11	0.09	0.08	0.06	0.07
グラフト枝の分子量 M_b (10^6)	3.89	3.34	2.62	2.02	1.26
枝の数 B/M_b (10^{-5})	4.1	3.5	3.9	5.0	6.2

り明らかなように，膨潤度（DS）が高くなるにつれて見かけのグラフト率は増大する。その効果はとくにメタノールの含有率の低いグラフト液を用いたときに顕著である。これに反し，真のグラフト率は，DSが高くなってもあまり大きくならない。時には減少する。真のグラフトの分率は多くの場合に0.1以下である。真のグラフト率が見かけのグラフト率の10分の1以下であることが多いということは注目に値する。

グラフト反応を容易にし，またグラフト率を高くするために，幹になる親ポリマーを，あらかじめ膨潤するということはよく採用される手段である。膨潤によって，見かけのグラフト率は大いに高くなることは表1から表4を比較すれば明らかである。しかし，真のグラフト率はわずかしか高くならない。膨潤によりモノマーのフィルム内への浸透は容易になる。しかし，これらのモノマーの大部分は，モノマー自身から発生したラジカルあるいは溶剤分子から生成したラジカルによって，幹ポリマーと関係なく重合する。したがって真のグラフト共重合体は形成しない。乾燥フィルムを用いたときには，モノマーの浸入は困難であり，したがって，フィルム内でラジカルの形成される数は少なく，幹ポリマーに生成したラジカルにより重合が開

始され，真のグラフト共重合体をつくる。

表4までに用いた溶剤はPMMAに対して非溶剤であり，もし，これを溶剤であるアセトンに変えればグラフト反応における挙動が幾分かわるかも知れないと思って，アセトン—モノマー系をグラフト液に用いて実験した。結果は**表5**に示すごとくである。

表5の結果は本質的にはメタノールを用いたときとかわりはなかった。しかし，見かけのグラフト率はむしろ低かった。これは，PVAに対しアセトンのほうがメタノールより膨潤能力が低いことによるものと思われる。

表5 同時照射法による膨潤PVAフィルム（DS=0.9）に対するMMA-メタノール系によるグラフト重合（線量=2.4×10^5r）

メタノール（容積%）	0	20	40	60	80
グラフト率% 見かけ (A)	35	157	79	121	42
グラフト率% 真 (B)	12	30	29	35	20
真のグラフトの分率 (B/A)	0.34	0.19	0.37	0.29	0.48
グラフトにあずかったPVAの分率	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02
グラフト枝の分子量 $M_b(10^6)$	1.89	1.08	1.63	1.47	1.29
枝の数 B/M_b (10^{-5})	0.63	2.8	1.8	2.4	1.6

d. 前照射法グラフト

前照射法のグラフトはあらかじめ親ポリマーにラジカルを形成させておき，その後モノマーと接触させて反応を行なう方法である。グラフト反応中には新たにラジカルが発生しないから，グラフト反応を行なわせるのに好適の手段であると考えられている。われわれは，乾燥PVAフィルムを湿気の存在を避けて25°C空気中で前照射した。照射線量は，同時照射の時の約10倍である。グラフト反応は同時照射のときと同様に空気の不存在下に，50°Cで24時間行なった。結果は**表6**に示すごとくである。

表6 前照射法による乾燥PVAフィルムに対するMMA-メタノール系によるグラフト重合（線量=1.0×10^6r）

メタノール（容積%）	20	40	50	60	80	90
グラフト率% 見かけ (A)	20	522	841	836	953	571
グラフト率% 真 (B)	10	238	312	300	245	191
真のグラフトの分率 (B/A)	0.50	0.46	0.37	0.36	0.26	0.34
グラフト効率% 見かけ	11	80	84	90	96	98
グラフト効率% 真	3	38	36	35	26	39

表6より明らかなように，見かけのグラフト率も，真のグラフト率も非常に高い。300%という高い真のグラフト率は，同時照射では見いだせなかった結果である。前照射では照射線量が同時照射のときに比べて10倍も大きい。しかし，同時照射のときにこのような大きい線量を使用しても，フィルム外のモノマーを全部重合させてしまうだけで見かけのグラフト率も真のグラフト率も，あまり高くならない。

注目すべきことは，前照射の場合にも，真のグラフト率の見かけのグラフト率に対する分率は⅓〜½の間にあり，むしろ，乾燥フィルムに対する同時照射法の場合の分率より低いことである。前照射は空気中で行なわれたが，PVAの場合には，前照射グラフトでも，グラフトを起こす活性点は，過酸化物でなくフリーラジカルである。したがって，グラフト枝と同量あるいはそれ以上に生成したホモポリマーは，連鎖移動によるものとしなければならない。

重合した全モノマーに対するグラフトしたモノマーの分率をパーセントで表わし，その値は

グラフト効率とよばれているが，見かけのグラフト効率は表6に示したごとく，ほとんど全部が80〜98%の間にあり，一般に信じられているように高い。しかし，真のグラフト効率は大部分26〜38%の間である。

e. グラフト枝の分子量

PVAに対するMMAのグラフト共重合物の分子量は，幹PVAの1.2グリコール結合を過塩素酸で切断し，PMMAの枝を単離して求めることが可能である。しかし，本章における実験ではそれをしなかった。それは，**表7**に示すように，われわれの実験によれば，グラフト枝の分子量と，固体高分子のマトリック内に生じたホモポリマーの分子量は，まったく同じであったからである。したがって，この章の実験ではマトリックス内に生じたホモポリマーの分子量を求めることにより，枝を分離して分子量を測定することにかえた。

表7　グラフト枝の分子量と幹ポリマーのマトリックス中にできたホモポリマーの分子量の比較

グラフト重合法	数平均分子量 $\overline{M}_n$ (10^5)		引用文献
	グラフト枝	ホモポリマー	
前照射法	4.42	4.63	本報告第2章
〃	4.35	3.9	(10)
〃*	62**	68**	(11)
〃	4.4	4.5	〃
同時照射法	1.81	1.77	本報告第2章
触媒法 (KPS)	1.46	1.04, 1.67	〃

*　本法以外のグラフト反応はいずれもトリクロルエチレン存在下に行なわれた。
**　この分子量だけは粘度平均分子量である。

ホモポリマーPMMAの分子量はベンゼン溶液の粘度から次式[12]を用いて計算した。

$$[\eta]=8.69\times10^{-5}M_v^{0.76} \quad (30^\circ\mathrm{C}，ベンゼン溶液)$$

本実験における$[\eta]$の価は，いずれも上式の成立することが実験的に証明されている上の限界よりも大きい。したがって，このようにして計算された分子量は半定性的な意味のものである。表1〜5に示された枝の分子量M_bはこのような意味の価である。

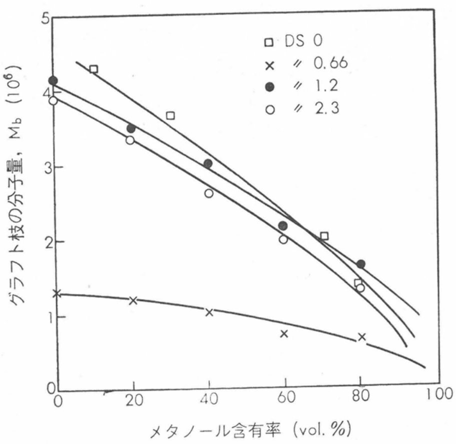


図1　反応系のメタノール含有率とグラフト枝の分子量との関係

図1は，種々の膨潤度のPVAに対してグラフト反応を行なった場合に，M_bが，グラフト液の組成につれていかに変化するかを示したものである。図から明らかなように，いずれの膨潤度のPVAの場合にもM_bはグラフト液のメタノールの割合の増加とともに単調に減少する。その原因として，まずあげられることはモノマー濃度の減少である。これは当然分子量低下の原因になる。またメタノールに対する連鎖移動，放射線のメタノールに対する直接の作用によるラジカルの形成などが原因として考えられる。

表1，2などに，グラフト液の組成と見かけのグラフト率の関係が示されているが，それらの価は50〜60%のメタノール含有率で極大を示している。このような現象は普通にはメタノール

がPMMAに対する非溶剤であるために起こるゲル効果であり，この効果により生長鎖の相互作用による停止が起こることが困難になり，重合度が高くなり，したがってグラフト率が高くなるものとされている[3,13]。しかしここに見出されたグラフト枝の分子量に関する結果は，グラフト率の極大はゲル効果にもとづくものでないことを示している。

f. グラフト枝の数

グラフト枝の数として，ここには“100gの原料PVAに対するグラフト枝のモル数”としてこれを表わすことにした。B/M_bがその価に相当するわけで，その数値は既に表1～5に示したところである。図2は，グラフト液の組成の変化にともなう枝の数の変化を，種々の膨潤度の試料に対して示したものである。

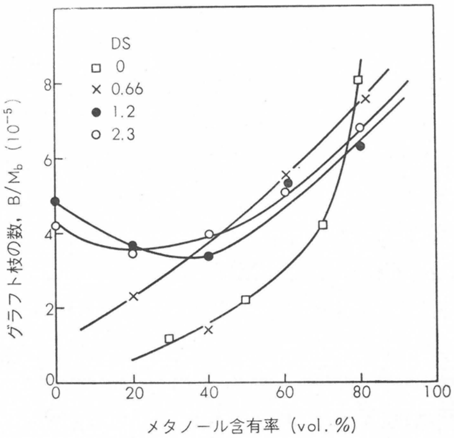


図2　反応系のメタノール含有率と分子量の関係

図より明らかなように，低膨潤度の2系列の実験では枝の数はメタノールの含有率とともに増加した。これは多分メタノール含有率の増加とともにモノマーの浸入が容易になり，幹ポリマー上のラジカルで重合が開始されグラフトが起こり易くなったことによるものであろうと考えられる。フィルムの水による膨潤度が高くなると，グラフト枝の数ははじめは減少し，以後はメタノール含有率とともに増加する。最初の減少は，メタノールによりフィルム内から水が外へ押し出され，モノマーの浸入が困難になることによるものであると思う。メタノールの含有率が高くなると，枝の数はフィルムの膨潤度にあまり影響されなくなる。

上述の枝の数は，原料PVA 100gに対する枝の数であるが，その数を，真にグラフト反応に与ったPVAの含率で割れば，グラフト反応に参与したPVA 100gに対する枝の数が求められる。この数を902で割れば，1個のグラフトしたPVA分子に対する枝の数が求められる。902で割ったのはPVAの粘度平均分子量が90,200であるからである。

この計算は原則的には正しい。しかしながら，多くの実験上の不確実さを持っている。まず第一に幹のPVAも枝のPMMAもいずれも，分子量は粘度平均分子量であり，特にPMMAの場合には，分子量が非常に大きく，実験的に適用性が確かめられている範囲外にあることである。さらに，グラフト反応に参与したPVAの分率には実験上多大の誤差があると思われる。それは，枝の分子量が，幹のそれに比べて十倍から数十倍も大きい真のグラフト物の組成から，グラフト反応に与ったPVAの量を計算しているからである。

上述のような不確実さを前提にして，1個のPVA分子に結合した枝の数を表1から表5の数字をもとに計算してみると0.2から1.70の間にある。総平均は0.64であり，さらに推定を進めると1個のグラフト分子は1個の幹と，1本の枝をもっていることになる。この推定の正しいことは次章で述べる。

2. 真のグラフト共重合物の構造

前章において，われわれは，PVAに対するMMAのグラフト反応物について，これを枝ポリ

マーの溶剤であるベンゼン，幹ポリマーPVAの溶剤である水—プロパノール（75：25）で交互に抽出し，抽出物が出なくなるまで抽出を反復すれば，真のグラフト共重合物と思われるものが単離できること，またこのものはおそらく，1本の幹と1本の枝から成立していると考えられることを述べた。また数年前にわれわれは，やはりPVAに対するMMAのグラフト物をつくり，反復交互抽出法ではなく，分別沈澱法により真のグラフト物を分離し，やはりそれが1本の幹と，1本の枝から成立しているとの結論に達した[9]。

上述の研究において取扱われた共重合物は，枝の長さが，幹の長さの10倍から数10倍もあり，その意味でバランスのとれていない共重合物である。真の組成あるいは構造の決定には，幹と枝の長さがほぼ等しく，バランスのとれた共重合物であることが望ましい[10,11]。

本研究においてはトリクロルエチレンを連鎖移動剤として加えることを試みた。このような実験において，交互抽出法の反復によって分離された真のグラフト共重合物は，共重合分子1個あたり1個の枝をもっていたが，共重合物に含まれる幹ポリマーPVAの分子の数は，原料PVA分子の0.9から5.7であった。0.9はほぼ1とみなすことができるが，いかなる理由でより大きい数値になるのか，そのときは不明であった。その後研究をつづけ，グラフト反応と無関係にPVAフィルムを，メタノール—トリクロルエチレン（1：1）の混合物中で，80°C（グラフト物からホモPMMAを抽出する際の温度）で加熱すると，PVA分子に橋かけがおこり，一部不溶化することを認めた。加熱温度が50°Cではこのような変化は起こらない[14]。

上の事実を参照して，PVAに対するMMAのトリクロルエチレン存在下のグラフト反応生成物を1週間80°Cでベンゼン抽出を行なった。その結果，グラフト反応生成物はPVAおよびPMMAの共通溶剤であるジメチルスルホオキシドに不溶になり，グラフト反応後橋かけ反応が起こり，不溶化することがわかった。反応生成物の第1回抽出を高温のベンゼンで行なうかわりに，水あるいは水—プロパノールで行ない，次に第2回抽出を高温ベンゼンで行なえば，もはやこのような橋かけは起こらない。本章の真のグラフト物の分離は，このように順序をかえた抽出法によった。

グラフト反応は，単にCo-60のガンマ線による前照射，同時照射法のみでなく，過硫酸カリ(KPS)を用いる触媒法，開始剤なしの井本法[15]など4種の方法によって行なった。

a. グラフト反応

原料PVAは，同時照射法およびKPS法の場合は分別物を，他は未分別物を用いた。反応に使用した形はいずれも厚さ約0.1mmのフィルムである。グラフト反応を円滑に進めるために，前照射法の場合をのぞき，いずれも適当条件の下で膨潤処理を行なった。その詳細は**表8**に示すごとくである。

表8　グラフト反応の前処理としてのPVAの膨潤

グラフト法	膨潤条件			膨潤度 (g/g)*
	膨潤液	温度°C	時間	
同時照射法	H_2O-MeOH (40：60)	50	24時	1.64
前照射法	——	—	—	—
KPS法	1.25% KPS水溶液	20	3分	2.74
開始剤なし（井本法）	水	20	3分	2.69

* 膨潤度＝（膨潤後の重量増加）/（乾燥フィルムの重量）

グラフト反応は，**表9**に示すようなモノマー混合液を用いて空気を除去して行なった。モノマー混合液のトリクロルエチレンの量は，枝の長さが，幹のそれとほぼ等しくなるように，予備実験を参照して定めた。グラフト重合反応の条件の詳細は**表10**に示すごとくである。

表 9　グラフト反応に使用したモノマー液の組成

グラフト法	〔MeOH〕/〔MMA〕 容積比	〔TCE〕*/〔MMA〕 モル比	溶液/フィルム ml/g
同時照射法	80/20	0.5	46.6
前照射法	60/40	0.5	20.2
KPS法	0/100	1.5	51.2
開始剤なし	60/40	0.5	27.2

* トリクロルエチレン

表10　グラフト重合反応の条件

グラフト法	温度 °C	線量率 r/hr	線量 r	〔KPS〕 モル%*	重合時間 時
同時照射法	50	6.1×10^3	3.0×10^5	——	49
前照射法	〃	6.6×10^4	1.0×10^6	——	99
KPS法	60	——	——	0.57	5
開始剤なし	〃	——	——	——	150

* PVA基本分子に対するモル%

b.　グラフト共重合物の分離

グラフト共重合物の分離は，本章のはじめに説明したように，反復交互抽出法によって行なった。ベンゼンによるPMMAの抽出は各段階で比較的簡単であり，抽出液は常に透明で，抽出物は赤外線で調でても純PMMAと考えられるが，PVAの抽出の際には，往々にして抽出液が濁り，特別の手段が必要であった。抽出の際の情況はいずれのグラフト法によった場合も大差がなかったから，ここには同時照射法よるグラフト物の分離の例をとって説明する。(**表11，12**参照)。

表11　グラフト反応物中のホモ PMMA の 80°C ベンゼンによる抽出
（同時照射法の場合の例）

抽出段階	時間(日)	抽出物(g)
2	4	32.43
4	3	0.19
6	2	0.05
8	3	0.02

表12　未反応PVA の水による抽出（同時照射法の場合の例）

抽出段階	溶剤	温度 °C	時間	抽出物*(g)	溶液の外観
1	水	80	1時	0.544	透明
	水-nプロパノール	〃	1日	2.86**	〃
3	〃	〃	1時	——	ミルキー
5	水	〃	3日	3.35	透明
	〃	100	3日	0.67	〃
7	〃	80	2日	0.021	わずかに白濁
	水-nプロパノール	〃	4日	0.419	〃
	〃	100	2日	0.131	白濁
9	〃	〃	2日		白濁

*　原料 PVA 10.73g,　$\bar{P}_n=2,140$

**　$\bar{P}_n=1,860$

表11のベンゼンによるPMMAの抽出は別に説明を要しないが，表12のPVAの抽出において，第1回目の抽出は純水で行ない，ひきつづき，水—プロパノールで抽出した。この際抽出液は透明で問題はなかったが，第3回目の抽出を水—プロパノールで行なうと，抽出液はまったくミルキーになり，遠心機にかけても沈降しなかった。そこで，ミルキーな液を減圧下に50°Cで濃縮，乾燥し，純水で抽出した。この場合にはわずかに白濁した程度の抽出液が得られ，残さとの分離は極めて容易であった。その後，第5，7，9回とPVAの抽出が行なわれたが，まったく透明な液を得ることは表に示すように困難であった。したがって，グラフト物が未反応のPVAとともに多少抽出され，失われた可能性はあるが，最後に得られた残さは純グラフト物であることは確実であると思われる。

c. グラフト重合の結果

グラフト共重合物の組成は，前章で述べたようにその中の幹ポリマーを完全に酢化してポリ酢酸ビニルにかえ，PMMAはケン化されないが，ポリ酢酸ビニルはケン化されるような条件[16]でアルカリケン化を行ない，アルカリ消費量を定量することにより求めることができる。この場合には，幹ポリマーと枝ポリマーの長さがほぼ等しいから，得られた結果は前章におけるそれより正確度は高い。グラフト共重合物の量および組成がわかれば，グラフト枝の重量，グラフト重合に実際に参加したPVAの重量などを計算することが可能であり，したがって**表13**に示したようなグラフト重合の結果に関する数値を求めることができる。これらの数値の意味を念のため一括して示すと，次のごとくである（なおグラフト物の組成は便宜上次の**表14**に示した）。

$$\text{総重合率} = \frac{\text{形成されたPMMAの総量}}{\text{使用したモノマー量}} \times 100$$

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{グラフト枝の重量}}{\text{原料PVAの重量}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト枝の重量}}{\text{形成されたPMMAの総量}} \times 100$$

$$\text{グラフトされたPVAの分率} = \frac{\text{グラフト反応に参与したPVAの重量}}{\text{原料PVAの重量}} \times 100$$

本章における実験ではグラフト反応物の第1回の抽出はホモポリマーに対して行なわれずに，未反応のPVAに対して行なわれたから前章のような見かけのグラフト率は求められなかったが，その価は表13に示したグラフト率（真のグラフト率）よりはるかに高いことは明らかである。

表13 種々のグラフト反応の比較

	同時照射法	前照射法	KPS法	開始剤なし
線量（または触媒濃度）	3.0×10^5r	1.0×10^6r	0.57モル%	0
重合時間	49	99	5	150
総重合率 %	100	18.4	21.2	14.8
グラフト率 %	18.9	13.1	42.8	1.9
グラフト効率 %	2.3	10.2	6.1	1.8
グラフトしたPVA分率	10.9	4.25	21.9	0.46
グラフト反応の外観	均一	フィルム表面付近	均一	均一

表13の種々の数値のうち，グラフトされたPVAの分率は，グラフト反応に用いられた4種の方法の比較に最も便利である。何らの重合開始剤を加えなかった井本法によるグラフト反応において，この分率が最も低い価を示していることは当然であろう。また前照射法グラフトに

おいては，原料としては乾燥 PVA を用いなければならない関係上，モノマーのフィルム内への浸入は困難であり，グラフト反応後水で抽出すると，フィルム内部の PVA は完全に抽出されて，その残さは豆さやのごとくなり，反応の進行は極めて不均一であった。この場合にも当然であるが，グラフト反応に参与した PVA の分率は低かった。同時照射法および KPS 法によるグラフトにおいては，膨潤フィルムを使用したために，他より多くの PVA の分率が実際にグラフト反応に参与した。

同時照射法においては，モノマーが全部重合してしまっているのに，使用した PVA の10%程度しかグラフト反応に参与していない。線量をさらに増加しても意味のないことは明らかである。

KPS 法の場合には，この実験で最も多くの分率の PVA が実際にグラフト反応に参与した。その理由の一つは，PVA の分裂や，橋かけの心配なしにかなり多くの量の KPS が PVA フィルムに含浸できるということ。いま一つは KPS と PVA はレッドクス系を形成し，PVA 鎖上にラジカルが形成できるということである[17]。しかし，次のような点を考えると，KPS がグラフト反応を開始する効率はまだ少ないと言わねばならない。表10に示したように，PVA フィルムに含浸された KPS のモル数は，100個の PVA の基本モルに対し0.59モルである。したがって全 KPS 分子のわずか1.4%だけが実際に PVA へのグラフトを有効に開始したことになる。われわれの以前の研究によれば，KPS のある量は PVA 分子上にケトングループを形成するために消費される。PVA へのグラフト反応によく使用されるセリックイオンを開始剤として用いなかった理由は，セリックイオンは選択的に PVA の1，2グリコール結合に作用してこれを切断するからである。

いずれの例においてもグラフト効率が低いのは，連鎖移動剤を用いて枝の長さを短くしたからである。移動剤がなければこのような条件下ではるかに高いグラフト効率が得られる。

d.　グラフト物の構造と分子量

グラフト共重合物の分子量は，それを無水酢酸―ピリジン系で完全に酢酸化して PVA をポリ酢酸ビニルに変えた後ベンゼンに溶解し，30°C において浸透圧測定により求めた。またグラフト枝は次のようにして幹 PVA から切断し，これもベンゼンに溶解し，浸透圧法により求めた。グラフト物は，おらかじめ少量の過塩系酸ソーダを溶解したジメチルスルホオキシドに溶解し，50°C に3時間加熱した。普通の PVA は1-2モル%の1.2グリコール結合を有しており，過塩素酸はそれに選択的に作用して PVA をかなり細く切断する[9]。**図3** に模型的に示したように，このようにして，グラフト枝が分離される。しかし，この枝は PVA の切片を末端に有しているから，これを酢酸化し，グラフトポリマーの時と同様に浸透圧で分子量を測定した。

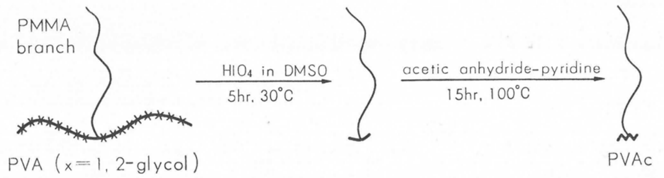


図 3　グラフト枝の分離を示す模式図

PVA の切片は枝の長さに対して短いので枝の分子量としては切片の寄与は考慮にいれなかった。ホモ PMMA の分子量は，グラフト重合において，高分子マトリックス中に生じ，1回目の抽出では抽出されなかったものについて測定した。また親 PVA の分子量は，これをポリ酢酸ビニルに変えて測定した。浸透圧の測定は Mechrolab Inc. 製の “501 High-Speed Membrane Osmometer” あるいは Melabs の “CMS-I Recording Osmometer” を用いて行なった。これらの測定結果は **表14** に示すごとくである。なおグ

ラフト共重合体に対する濃度浸透圧曲線は示さなかったがグラフト共重合体の挙動はまったく正常であり，共重合体分子が普通の分子状に溶解していることがわかった。またグラフト枝の分子量と，マトリックス内に生じたPMMAの分子量がほぼ一致することも期待どおりである。

表14　グラフト重合体の分子量ならびに化学構造

グラフト重合法	グラフト共重合体その他の数平均分子量$\bar{M}_n$				酢化グラフト共合体中のMMA含有率	
	酢化グラフト共重合体	分離されたグラフト枝	酢化親PVA	ホモPMMA	モル%	重量%
同時照射法	4.17×10^5	1.81×10^5	1.84×10^5	1.77×10^5	43.4	47.2
前照射法	6.65×〃	4.42×〃	2.07×〃	4.63×〃	57.8	61.4
KPS法	3.69×〃	1.46×〃	1.99×〃	1.67×〃	36.8	40.4
開始剤なし	6.88×〃	5.32×〃	1.72×〃	——	65.5	68.8

表14の値を基礎にして，グラフト共重合物の構造を明らかにすることができる。すなわち，下に示すように，グラフト共重合体分子1個がもっている枝の数ならびに親PVA分子の数が計算できる。

$$\text{枝の数}=\frac{\text{酢化されたグラフト共重合体のPMMA部分の数平均分子量}}{\text{分離された枝の数平均分子量}}$$

$$=\frac{(\text{グラフト共重合体の数平均分子量})\times\left(\begin{array}{c}\text{酢化されたグラフト共重合体の}\\\text{PMMA部分の重量分率}\end{array}\right)}{\text{分離された枝の数平均分子量}}$$

$$\text{親PVAの分子数}=\frac{\text{酢化されたグラフト共重合体のポリ酢酸ビニル部分の数平均分子量}}{\text{酢化された親PVAの数平均分子量}}$$

$$=\frac{(\text{グラフト共重合体の数平均分子量})\times\left(\begin{array}{c}\text{酢化されたグラフト共重合体の}\\\text{ポリ酢酸ビニル部分の重量分率}\end{array}\right)}{\text{酢化された親PVAの数平分子量}}$$

計算された諸量は**15表**に示した。表より明らかなように，グラフト共重合体1分子が有する

表15　1個のグラフト共重合体分子中のグラフト枝ならびに親PVAの分子数

グラフト法	枝の数	親PVA分子数
同時照射法	1.09	1.20
前照射法	0.93	1.24
KPS法	1.02	1.10
開始剤なし	0.89	1.25

枝の数も，親PVAの分子の数も，いずれも実験誤差範囲内で1である。すなわち，この結果は，グラフト反応によって生成する真のグラフト共重合物は，グラフト重合法に無関係に1本の枝と1本の幹から成立していることを示すものである。この結果と以前の結果を比較すれば，第1回抽出をベンゼンで行なわず，水で行なえば，幹PVA間の橋かけを防止していることがわかる。またこれはグラフト共重合体がベンゼンに真に分子状に溶解することを物語る。さらにこの程度の条件下のグラフト反応では幹PVA分子の分裂が起こらなかったことがわかる。前にも述べたように，KPSによる接触的グラフト反応の場合が，グラフト率も，反応に与かったPVAの分率も最も高かった。しかし，その場合にもその分率は20%であった。グラフト反応がPVA全分子に対しまったく統計的に均一に起こるとすると，計算の結果は，グラフトされたPVA分子は平均1.1個の枝をもっていることになる。分子率が75%に達してはじめて枝の数の平均値は2になる。

ここに示されたのは，PVAに対するMMAのグラフト重合物であり，組成，構造の明瞭な

グラフト共重合物がはじめて単離された。その後，筏君らのグループの研究により多くの系についてグラフト物の単離，構造決定が行なわれた。

3. 含浸法グラフト

第1章，第2章でのべたことは，グラフト反応に関して基礎的なことである。ここでは応用を中心にグラフト反応を考える。第1章で明らかにしたように，従来グラフトと考えられていたものは，見かけのグラフトであり，真のグラフトは見かけのグラフトの½から⅒程度にすぎない。しかし，フィルムや繊維の改質の手段として用いられるグラフトは，何も必ずしも真のグラフトが起こることを必要としない。いわゆるグラフトされたポリマーが，その溶剤に不要である以上，分子の一端が幹ポリマーに化学的に結合して，真の意味でグラフトされているか，あるいは親ポリマーのマトリックス内で重合し，幹ポリマー分子などとのからみ合いで不溶化しているかどうかということは，フィルムや繊維の改質にあまり影響しないと考えられる。最も大事なことは，いわゆるグラフト分子が，幹ポリマー分子と均一に混合していることである。均一に混合しているといっても，何も必ずしもすべてにわたり分子状に混合しているという意味でなく，ミクロに眺めて，少なくも一部は分子状に混合しているということである。真のグラフトがこのような混合を実現するとすれば，分子のからみ合いなどによっても，このような混合が実現しないと考える理由はない。

固体状のグラフト物を，フィルムや繊維の場合のように固体のまま使用しないときでも，見かけのグラフトは十分の意味をもっていると思われる。見かけのグラフト反応によって，溶解した場合にも，2種の高分子の緊密な混合を実現することができる。

岡田君らのグループの研究によれば[18]，サスペンジョン重合でこしらえたポリ塩化ビニル（PVC）の粉末にアクリロニトリル（AN）をグラフトすれば，真のグラフトはわずかしか起こっていないと考えられるが，このグラフト物は安定にジメチルホルムアミドに溶解し，その溶液から PVC に PAN のグラフトされた繊維をつくることができる。紡糸は円滑に進行し，純 PVC よりはるか耐熱性の高い繊維が得られる。

放射線を使用するグラフト法について考えると，前照射法はグラフト反応を行なうのに巧な方法である（以下，単にグラフト反応と称するのは，いわゆる見かけのグラフト反応の意味である）。前照射法はグラフト効率が高く，重合したモノマーの100%近くがグラフトしている。これはすぐれた特徴である。しかし前照射法にも欠点がないわけではない。それは，前照射では，同時照射におけるよりも，一般に10倍も高い線量が必要である。これは経済的に有利でないばかりでなく，また親ポリマーの種類によってはかなりの程度に分子の分裂が起こる。第2の欠点は，親ポリマーを乾燥状態で使用しなければならないことで，高いグラフト率は得にくい。膨潤状態ではラジカルの生命は極めて短いからその状態で前照射はできない。

同時照射法においては必要線量は比較的少なく，またたとえ同一線量照射しても，分子の分裂は乾燥ポリマーを照射するときより少ない。同時照射法の最も簡単な形は，ポリマーを十分多量のモノマー溶液に浸漬して放射線を照射する方法であり，これを浸漬法グラフトとよぶ。浸漬法グラフトにおいては固体の親ポリマー外の溶液中の重合を何らかの方法で防止しないかぎり，多量のポリマーが溶液中に生じ，グラフト効率は一般に低くなる。いわゆる気相法のグラフトにおいては，親ポリマーの外部で起こるホモ重合は高度に抑圧することが可能である。

親ポリマーに一定量のモノマー，あるいはモノマー溶液を含浸させてグラフト反応を行なう場合にも，無益なホモポリマーの生成を抑圧することができる。このようなグラフト法を含浸

法とよぶ。

a.　含浸法グラフト

含浸法グラフトの最も簡単な形は，乾燥繊維に一定量のモノマーあるいはモノマー溶液を加えて，グラフトを行なうことである。このような方法は極めて不均一な結果を与えるようであるが，必ずしもそうでない。

また親ポリマーをモノマーあるいはモノマー溶液に十分浸漬，膨潤させた後で，余分の液体を圧搾除去してグラフトする方法も広く行なわれている。このような方法は，均一なグラフト物を得るのにより適当していることは明らかである。

本章で取り上げる含浸法グラフトも外観的には，上の方法と同一である。しかし，根本の考え方は幾分異なっている。グラフト反応を起こさせるためには，モノマーが固体の親ポリマーのマトリックスの中に浸入しなければならない。あらかじめこのような状態を実現しておき，そこへ放射線を照射すれば，親ポリマー分子上にラジカルが形成され，そこで重合を開始し，生長し，グラフト枝が形成される。これが在来の考え方である。われわれが描くイメージは，固体の親ポリマーを，モノマー溶液に浸漬し，膨潤平衡に達せしめ，次に膨潤した親ポリマーを浸漬液からとり出し，余分の液をぬぐい，含浸されたモノマー全部を重合させるにたる量の放射線を放射する。もし，マトリックス内に形成されたホモポリマーが全部，溶剤に不溶であれば，第1章に述べたように，グラフト反応に使用されたモノマーは全部見かけ上グラフトしたことになる。これはフィルム繊維の改質には，きわめて有効であり，膨潤剤や温度を選び，適量のモノマーを含浸させることにより，希望どおりのグラフト率を再現性よく実現できる筈である。本章では，上に述べたようなイメージがどの程度に実現できるかについて報告する。

b.　モノマー溶液中における親ポリマーの膨潤

モノマーを親ポリマーに含浸させる目的で，親ポリマーとして繊維状ポリ塩化ビニルを用い，これをアクリロニトリル（AN）と有機液体の2成分系混合物に浸漬し，平衡膨潤度を測定した[19]。図4は，AN-トリクロルエタン および AN-四塩化炭素系における膨潤度を示したものである。

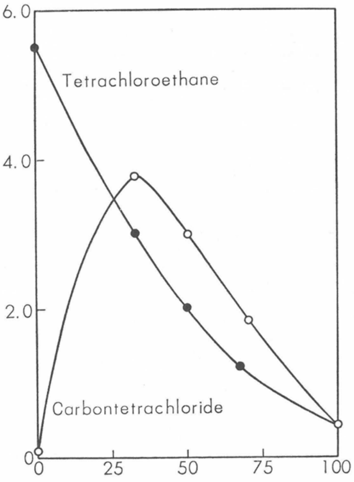


図4　ポリ塩化ビニルのアクリロニトリル―四塩化炭素およびアクリロニトリル―テトラクロルエタン系における膨潤度（g 液体／g ポリマー）。

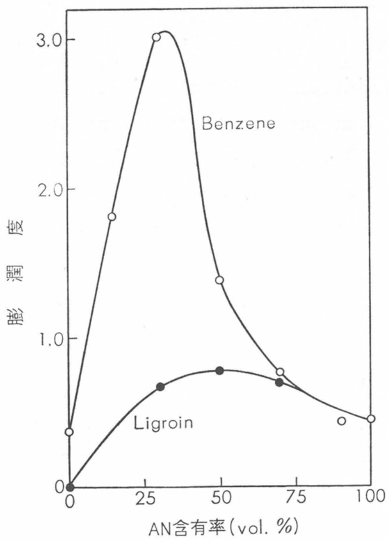


図5　ポリ塩化ビニルのアクリロニトリル―ベンゼン，アクリロニトリル―リグロイン系における膨潤度（g 液体／g ポリマー）。

図より明らかなように，AN-トリクロルエタン系においては，トリクロルエタンの膨潤力は大きく，ANのそれはきわめて小さい。両者の種々の混合割合の二成分系における膨潤度は高い値から低い値に単調に減少するだけである。AN-四塩化炭素系においては，四塩化炭素の膨潤力はANよりも低い。しかし四塩化炭素にANを少量添加すると，膨潤力は急激に上昇し，なお添加が量を増加すると顕著な極大をへて減少する。

図5は，AN-ベンゼン系ならびにAN-リグロイン系における膨潤を示した。前者はAN含有率30付近に，後者は50%付近に極大がある。とくに極大のあるような場合にはANが選択的に吸収されていることが考えられる。選択的吸収の有無は別問題としても，これらの曲線から，膨潤平衡を利用して，一定量のANを種々の程度にポリ塩化ビニルに含浸させることが可能であることがわかる。予備的実験の結果によれば，含浸されたモノマーを実際上全部重合させることは可能であるが，膨潤度が高いときは，多量のホモポリマーが抽出され，上に描いたイメージは達成されない。膨潤度をかなり低くすれば，それは可能である。上述のポリ塩化ビニル粉末へのANのグラフトはAN：リグロインの1：1混合物を用いて行なったものであり，この場合の膨潤度は低く，大部分のANの重合物は抽出されなかった。

膨潤に際し，モノマーの選択的吸収が起こるか否かを知るために，非晶性（未延伸）のポリエステル繊維を用い，アクリル酸—リグロインの2成分系混合物による膨潤度ならびに，選択吸収を測定した。結果は**表16**に示すごとくである[20]。

表16 非晶性ポリエステル繊維をアクリル酸—リグロインの混合液に浸漬した際の膨潤度と選択吸収（温度80°C）

液の組成 AA：リグロイン		膨潤度	繊維に含浸された液のAA含有率
容積比	重量比	混合液g／繊維g	重量%
100：0	100：0	0.44	100
90：10	93：7	0.42	95
80：20	85：15	0.34	90
70：30	77：23	0.34	85
60：40	68：32	0.32	79
50：50	59：41	0.28	73
40：60	49：51	0.28	67
30：70	38：62	0.25	60
20：80	26：74	0.25	49
10：90	14：86	0.26	54

表より明らかなように，膨潤度はリグロイン含有率の増加とともに減少する。選択吸収はすべての混合割合の液で認められるが，とくにアクリル酸の含有率の低い系において顕著である。

c. ポリエステル繊維に対するアクリル酸のグラフト[20]

非晶性のポリエステル繊維を室温でアクリル酸とリグロインの混合液に浸漬し，膨潤度を測定した。表16の値を参照し，膨潤度から繊維に含浸されたアクリル酸の量を求めることができる。**表17**に示した実験結果のBはこの数値である。アクリル酸—リグロインを含浸した繊維をアンプルに入れ，窒素置換を行ない，溶封後室温でガンマ線を照射して，重合反応を行ない，反応後メタノールで洗浄してリグロインおよび残存するかもしれないモノマーを除去して，乾燥秤量した。このようにして原繊維に対する重量増加率Cを求め，最後に，さらに50°Cの水で抽出して，可溶性のホモポリマーを除去してグラフト率（見かけのグラフト率）Dが求めら

れる。実験の詳細は表17に示したごとくである。

表17　非晶性ポリエステル繊維に対するアクリル酸のグラフト重合
（線量率2.9×10^4r/hr，温度11°C）

AA：リグロイン 容積比	膨潤度 ×100	AA含有率 %(B)	線量 10^6r	重量増加 %(C)	グラフト率 %(D)	C/B ×100	D/B ×100	D/C ×100
7：3	37	31	3.7	26	14	84	45	53
7：3	38	32	7.6	23	11	70	35	50
5：5	28	20	3.7	16	12	81	58	71

表より明かなように（C/B）×100の値は，約80である。これは含浸されたモノマーの80%が重合したことを意味する。100％にならないのは，窒素置換の際にアクリル酸が蒸発して失われたことによるものと思われる。したがって，期待どおりモノマーはほぼ完全に重合したと見なすことができる。しかし，（D/C）×100の値は50〜71の間にあり，マトリックス内に生成したと考えられるポリアクリル酸の⅓から½は水で抽出されたことになる。これはマトリックス内で重合させ，分子のからみ合いなどにより抽出不能にしようというイメージとはかなり大きいへだたりがある。その理由は，使用したポリエステル繊維が非晶性であり，組織がルーズで，十分なからみ合いが実現しなかったものと考えられる。

組織がルーズなため，マトリックス重合をしても容易に溶け出すとすれば，組織のよりちみつな延伸された結晶性のポリエステル繊維を使えばよいわけである。しかし，その場合には，繊維はアクリル酸—リグロインによってはほとんどまったく膨潤しない。したがってマトリックス中へはモノマーは浸入しえない。もしそうであるとすれば，繊維にアクリル酸を付着させて重合しても，マトリックス重合は起こりえず，生成したポリマーはほとんど完全に溶出すると考えられる。予想される結果は，否定的であるが，とりあえず，それを確かめるために実験した。

延伸したポリエステル繊維に，1：1のアクリル酸—リグロイン混合液をできるだけ均一に種々の量加え，繊維に付着するアクリル酸量が29〜139％になるように調節し，上に述べたと同様の方法で放射線重合を行なった結果は**表18**に示すごとくである。

表18　延伸ポリエステル繊維に対するアクリル酸のグラフト重合
（アクリル酸-リグロインの1：1の混合液を繊維に添加，
線量率 2.6×10^4r/hr；総線量 6.2×10^5r；温度 12°C）

添加アクリル酸 %(B)	重量増加 %(C)	グラフト率 %(D)	C/B ×100	D/B ×100	D/C ×100
29	21	0.7	72	2.4	3.4
46	32	0.5	70	1.1	1.5
67	59	0.9	88	1.3	1.5
85	73	1.4	87	1.7	1.9
111	96	1.6	86	1.4	1.7
139	126	1.2	91	0.8	1.0

表から明らかなように，重量増加率Cは，添加されたアクリル酸の量（B）とともに増加し，（C/B）×100の値は，Bの小さい間は70程度であるが，Bが大きくなるとともに増大し，90をこえる。窒素置換の際にアクリル酸の損失のあったことを考えると，モノマーのほとんど全部が重合したことがわかる。しかし，水（この場合は100°Cの水を用いた）抽出により求めたグラフト率は，極めて低く，0.7〜1.6％の間にある。したがって（D/C）×100の値は最高3.4で

あり，繊維とともに形成されたポリマーのわずか3％程度しかグラフトしていないことがわかる。これは予期したとおりの結果であり，低温ではポリエステル繊維のマトリックス内にモノマーは浸入しえないから，真のグラフト重合も，マトリックス重合もほとんど起こらない。

ポリエステル繊維のマトリックス内までモノマーを浸入させようと思えば，80°C以上の温度が望ましいことは，ポリエステルの染色その他の実験から容易に想像できることである。そこで，延伸ポリエステル繊維に，アクリル酸の量がほぼ30％になるように加え，ほかの実験と同様に窒素置換を行ない，溶封後100，120および132°Cで照射して重合させた。結果は**表19**

表19　延伸ポリエステル繊維に対する高温におけるアクリル酸のグラフト重合
（アクリル酸一リグロインの1：1の混合液添加，線量率1.56×10^4r/hr）

添加アクリル酸 %(B)	線量 10^4r	重量増加 %(C)	グラフト率 % (D)	$\frac{D}{B}\times100$	$\frac{D}{C}\times100$
a. 100°C 照射					
25	6.6	14	13	52	93
26	12	17	16	61	91
24	62	17	16	66	93
b. 120°C 照射					
33	0.78	—	14	41	—
30	1.7	20	20	67	97
25	3.1	16	15	63	99
28	4.8	20	20	70	97
29	13	19	19	65	99
28	23	—	20	69	—
c. 132°C 照射					
32	0.78	31	26	66	85
29	1.7	24	22	73	90
31	3.1	22	20	65	93
33	2.6	24	22	68	95
49	6.2	38	33	67	85

に示すごとくである。この場合に注目すべき結果は，$(D/C)\times100$ の値，すなわち，重合したポリマー中の，100°Cの水に不溶であったもの，分率が非常に高く，85～99の間にあることである。すなわち，モノマーをマトリックス内に浸入させ，マトリックス中で全部重合させ，重合したものは，ホモポリマーの溶剤に不溶であり，希望どおりのグラフトに到達するという。含浸法グラフトに対して描いたイメージがほぼ実現したと考えられる。上は一例であるが，含浸法グラフトは，応用的見地から有意義な方法である。

文　献

1) H. Yasuda, J. A. Wray and V. Stannet; J. Polymer Sci., C, (No.2) (1963) 389
2) V. Stannet, J. D. Wellons and H. Yasuda; J. Polymer Sci., C, (No.4) (1963) 551
3) J. D. Wellons, J. L. Williams, and V. Stannet.; J. Polymer. Sci., A-1, **5** (1967) 1341
4) J. D. Wellons, A. Schindler and V. Stannet; J. Polymer Sci., **5** (1964) 499
5) 住友，高倉，八浜；工化，**66**，(1963) 269

6) 住友，八浜；工化，**66** (1963) 269
7) C. J. Hamburger; J. Polymer Sci, A-1, **7** (1969) 1023
8) E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner and J. Z : mmerman; J. Polymer Sci., **C** (No.4) (1963) 615
9) I. Sakurada, S. Matsuzawa and Y. Kubota; Makromolekulare Chem., **69** (1963) 115
10) I. Sakurada, Y. IKada and Y. Uezaki; Bull. Inst., Chem. Res., Kyoto Univ., **47** (1969) 49
11) I. Sakurada, Y. Ikada and T. Yamaoka; Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **45** (1967) 1
12) T. G. Fox, T. B. Kinsinger, H. F Mason and E. M. Schuele; Polymer, **3**, (1962) 71
13) R. Y. M. Huang; J. Appl. Polymer Sci., **10** (1966) 325
14) 未発表
15) M. Imoto, M. Kondo and K. Takemoto; Makromolekulare Chemie., **89** (1965) 165
M. Imoto, K. Takemoto and T. Otsuki; ibid., 104 (1967) 244
16) 坂口，船屋；高化，**15** (1958) 677
17) 桜田，筏，島；高分子学会第18回年次大会（1968）報告
18) 岡田；未発表
19) 細野；未発表
20) 岡田，桜田；JAERI，5022 (1969) 74

α, β-二置換オレフィンのカチオン重合

東村敏延* 岡村誠三*

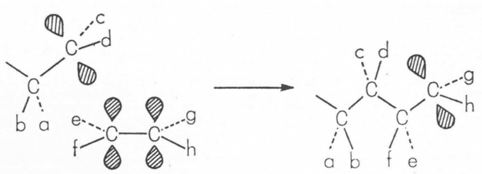
1. 緒　　言

重合反応に限らず一般に化学反応の機構は，反応性に関する知見と生成物の構造に関する知見の両者を得ることによって始めて十分に解明することが可能になる。逆にいうならば，反応性に関する知見と生成物の構造に関する知見が得られるような反応を選ぶと，その反応の機構を比較的容易に知ることができよう。

α，β-二置換オレフィンはラジカル重合では単独重合しないが，イオン重合では単独重合体を生成する特異なモノマーである。またα位とβ位の両方に置換基をもっているので，α炭素とβ炭素の両方の立体構造を解析できる可能性がある。したがって，α，β-二置換オレフィンはカチオン重合の反応機構を研究するのにつごうのよいモノマーである。

上記のような観点から，ここではα,β-二置換オレフィンのカチオン重合を取扱い，その生長反応機構を明らかにすることを目的とした。

α,β-二置換オレフィンがラジカル重合しないのは，モノマーの反応性が置換基の電子効果で低下したのではなく，置換基の立体障害によるものと結論されている。これは**第1図**に示すように，遷移状態においてモノマーのβ-置換基（eまたはf）と生長末端のモノマー単位のβ-置換基（aまたはb）との間の立体障害によって重合が妨げられるためと考えられている[1]。



第1図　α,β-二置換オレフィンのラジカル重合における生長反応の遷移状態の模式図

一方，α,β-二置換オレフィンのカチオン重合に関する研究は，決して新しいものではない。Staudinger らは1935年にβ-メチルスチレンがハロゲン化金属によって白色粉末状のポリマーになることを見いだしている[2]。しかし，その後α,β-二置換オレフィンのカチオン重合についての系統的な研究は最近まで行なわれなかった[3]。

この間**第1表**に示すように，Overberger ら[4]によってβ-置換スチレン誘導体のカチオン重

第1表　アネトール（β-methyl-p-methoxystyrene）(M_1)とp-クロルスチレン (M_2) との共重合[4]

触　　媒	r_1	r_2
$SnCl_4$	18± 3	0.03±0.003
過 酸 化 物	0 ±0.001	22± 8

* 京都大学工学部高分子化学教室

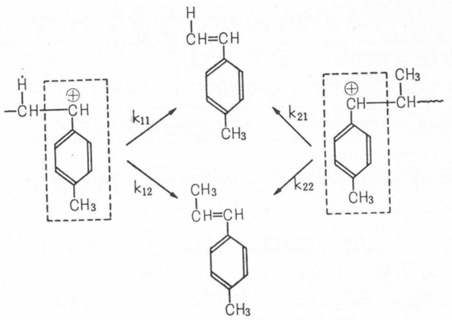
合性がかなり大きいことが認められ，さらにHeck ら[5] およびNatta ら[6,7] によって，β-置換ビニルエーテルはカチオン単独重合によって結晶性ポリマーが生成することが見いだされた。しかし，β-置換基の反応性におよぼす定量的な研究は行なわれていなかったので，われわれはこの点を解明するための一連の研究を行なってきた。以下われわれの得た結果を要約して報告する。

われわれの研究と同時期に古川らはα，β-不飽和エーテルの反応性について，カチオン重合だけでなくその他の反応についても広範囲な研究を行なっているので，あわせて参照されたい[8]。

2. β-置換基の反応性におよぼす影響

2.1. スチレンおよびイソブテン誘導体

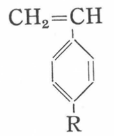
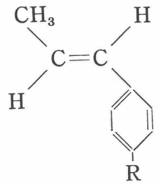
スチレン誘導体の反応性におよぼすβ-メチル基の影響を定量的に明らかにするため，(1)式に



(1)

示すように，ビニルモノマー（M_1）と，M_1と同じ置換基をもつβ-メチル置換モノマー（M_2）との共重合を行なった。その結果を**第2表**に要約した[9]。

第2表 スチレン類（M_1）と対応するβ-メチルスチレン類（M_2）とのカチオン共重合
（触媒：BF_3OEt_2，溶媒：塩化エチレン，+30°C）

M_1	M_2	R	$1/r_1$	r_2
		-H	0.56	0.07
		$-CH_3$	0.77	0.04
		$-OCH_3$	0.83	0.04

スチレン誘導体では攻撃イオンM_1^+は付加に際してとくに大きい立体障害は存在しないと考えられるので，$k_{12}/k_{11}(={}^1/r_1)$はカルボニウムイオンに対するM_2とM_1の相対反応性を示すものと考えられる。第2表に見られるように，スチレン誘導体では，k_{12}/k_{11}は1/1.8~1/1.2であり，β-メチル基の導入がスチレン誘導体モノマーの反応性を低下させていることがわかる。従来，ビニル基のβ-位に電子供与性のグループを導入するとビニル基の電子密度が増大し，反応性も増大するのではないかと考えられていた。しかし実験結果はβ-メチル基はモノマーの反応性を低下させることを示した。これについては次章で議論する。

また核置換スチレン（M_1）と核置換β-メチルスチレン（M_2）との共重合では，k_{22}/k_{21}は1

よりずっと小さく，かつ k_{12}/k_{11} の 1/10～1/20の値である。M_1 からの生長イオンもM_2 からの生長イオンも，(1)式の点線で囲んだ生長末端部分の電子構造は等しいと考えられる（β-メチル基の生長末端に対する誘起効果を無視できることに対応する)。したがって k_{22}/k_{21} が小さいことは，M_2^+ と M_2 の反応では生長末端のβ-メチル基とモノマーのβ-メチル基の間の立体障害のために反応性が低下したことを示している。

以上スチレン誘導体で見いだされた関係は，イソブテンのβ-位にメチル基を導入した場合にも認められる。結果の一例を**第 3 表**に示した[10]。重合条件によって差はあるが，β-メチル基の

第 3 表　イソブテンと2-メチル-2-ブテンのカチオン共重合における相対反応性（触媒：$TiCl_4 \cdot CCl_3CO_2H$，-78°C）

溶　　媒	相対反応性 $(CH_3)_2C=CH_2$ / $(CH_3)_2C=C(CH_3)H$
CH_2Cl_2	～35
CH_2Cl_2/n-C_6H_{14} (1:1)	5.1～9.2
CH_2Cl_2/n-C_6H_{14} (1:9)	1.2～3.0

導入はモノマーの反応性を低下している。

2.2.　ビニルエーテル誘導体

他方，ビニルエーテル誘導体では挙動は著しく異なる[11,12]。**第 4 表** に 示 す ようにアルコキ

第 4 表　ビニルエーテル (CH_2=CHOR) (M_1) と プロペニルエーテル (CH_3CH=CHOR) (M_2) のカチオン共重合におけるモノマー反応性比（触媒：BF_3OEt_2，溶媒：トルエン，-78°C）

モ ノ マ ー	cis		trans	
R	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$
$-CH_3$	3.8	(3.8)	1.2	(1.2)
$-C_2H_5$	2.9	4.0	1.1	0.94
$-nC_4H_9$*	2.0	4.0	1.25	2.3

* 溶媒；塩化メチレン

シル基がエーテル酸素のα-位で分枝していない場合（メトキシ，エトキシおよびn-ブトキシプロペニルエーテルなど）は，シス-プロペニルエーテルでは $1/r_1$ も r_2 も 1 より大きく，対応するビニルエーテルより大きい反応性を示す。またトランス-プロペニルエーテル では 対応するビニルエーテルと同程度またはやや大きい反応性を示した。このことはビニルエーテルではβ-メチル基の導入は，スチレンなどとは逆にモノマーの二重結合の反応性を増すことを示している。またk_{22}/k_{21}の値はk_{12}/k_{11}の値と同程度であった。このことはスチレン誘導体と異なり，生長反応の遷移状態では生長イオンと付加モノマーのβ-メチル基間で立体的な反撥がないことを示している。

他方，アルコキシル基がα位で分枝している場合には**第 5 表**に示すように，k_{12}/k_{11}もk_{22}/k_{21}もともに 1 より小さい[12,13]。 このことはプロペニルエーテル のほうが 対応する ビニルエーテルより反応性が小さいことを示している。それゆえα位にあるかさ高いアルコキシル基もカルボニウムイオンの付加を立体的に阻害することが推定される。しかしこの場合，k_{22}/k_{21}の値と

k_{12}/k_{11}の値とは同程度であって，モノマーの反応性の低下に生長イオンのβ-メチル基は大きな障害を与えていない。

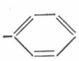
第5表 ビニルエーテル（$CH_2=CHOR$）（M_1）と側鎖の枝分れしたプロペニルエーテル（$CH_3CH=CHOR$）（M_2）のカチオン共重合におけるモノマー反応性比
（触媒：BF_3OEt_2，溶媒：トルエン，78°C）

モノマー	cis		trans	
R	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$
$i\text{-}C_3H_7$	0.91	0.80	0.20	0.19
$t\text{-}C_4H_9$	0.45	0.28	―	―

第4表および第5表にみられるように，ビニルエーテルとプロペニルエーテルの共重合において，シス体のほうがトランス体より反応性が大きいことがわかる。シス体とトランス体の共重合を行なうことによってこのことが確められた。結果の詳細は省略するが，アルコキシル基の分枝の有無に関係なく，シス体はトランス体より数倍反応性が大であった。シス体とトランス体の共重合では各モノマーの消費の一次プロットは高重合率まで直線であった。またビニルエーテル生長イオンに対するシス体とトランス体の反応性比は，シス体とトランス体の反応性比と一致した。これらのことから，シス体とトランス体から生成したイオンの反応性が等しいことが結論される。

上述の知見をさらに確めるため，β-位の置換基を換えてモノマーの反応性を検討した。β-位にエチルおよびフェニル基を導入した場合の相対反応を**第6表**に要約した[14,15]。モノマー自

第6表 ビニルテーテル（$CH_2=CHOR$）（M_1）とβ-置換ビニルエーテル（$CHR'=CHOR$）（M_2）のカチオン共重合におけるモノマー反応性比 （触媒：BF_3OEt_2，溶媒：トルエン，−78°C）

モノマー		cis		trans	
R′	R	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$	$\frac{k_{12}}{k_{11}}$	$\frac{k_{22}}{k_{21}}$
	$-C_2H_5$	1.5	1.7	0.53	0.40
$-C_2H_5$	$-nC_4H_9$	2.5	1.2	0.21	0.23
	$-iC_4H_9$	7.1	0.8	0.35	0.32
- 	$-nC_4H_9$	4.0*	0.45*	―	―

* 溶媒；塩化メチレン

体の相対反応性を比較するには，立体障害の少ないM_1^+に対する反応性で比較するのが合理的である。第6表にみられるように，シス体ではβ-位にエチル基を導入してもフェニル基を導入しても，対応するビニルエーテルよりも反応性が増加する。しかしトランス体では対応するビニルエーテルより反応性は小であった。ビニルエーテルのβ-位にかさ高い置換基が導入されると，反応性が低下することは古川らによっても認められている[15]。アルキル基の種類によって二重結合におよぼす静電気的な影響には大きい差がないと考えられる。したがって，β-置換基がかさ高くなって反応性が低下するのは，置換基間立体反撥の大きいことが原因であることは間違いない。

3. β-置換基の反応性におよぼす影響の解釈

前節までの結果をまとめると，ラジカル重合では，β-位に置換基を有するビニル化合物は置換基の立体障害のために単独重合しない。しかしスチレン誘導体およびビニルエーテル誘導体では，β-位にメチル基が存在してもカチオン重合機構で容易に単独重合が進行する。一方，前章で述べたように，β-メチル基の導入はスチレン誘導体では反応性を低下するが，ビニルエーテル誘導体では逆にその反応性を増大する。この原因としては次の2つが考えられよう。

i) メチル基の導入によるオレフィン二重結合の電子分布の変化が，モノマーの種類（スチレン誘導体かビニルエーテル誘導体か）によって異なる。

ii) 生長イオンのモノマーに対する攻撃位置（遷移状態）が，モノマーの種類によって異なる。

このどちらが正しいかがわかると，反応機構が明らかになることが期待されるので，以下これらの点について検討を行なった。

3.1. オレフィン二重結合の電子分布について

最近まで炭素原子上の電子密度を直接測定する方法はなかった。しかし，C-13 NMR スペクトルの化学シフトと，不飽和炭素原子のπ電子密度の間に相関々係があることが見いだされてから，電子密度を実験的に比較することがある程度可能となった[17]。すなわち，π電子密度が大きいと，電子による磁気シャヘイが大きいため，C-13 NMR スペクトルの化学シフトが高磁場側に移行する。

オレフィン類についてはすでに報告があり[18]，オレフィンのβ-炭素のHをメチル基に置換すると，β-炭素上のπ電子密度は減少することが認められている。カチオン重合はカルボニウムイオンがモノマーのβ-炭素を攻撃する反応であるから，イソブテンに比して2-メチル-2-ブテンの反応性が小さいことはこの結果から容易に理解できる。

ビニルエーテル類についてはここでC-13 NMR スペクトルの測定を行なった[19]。**第7表**に

第7表 ビニルエーテルとその誘導体のβ炭素のC-13 NMRスペクトルの化学シフト

モ ノ マ ー	δ_C(ppm) (CS_2 基準)
$CH_2=CHOnBu$	107.8
cis-$CH_3CH=CHOnBu$	93.5
cis-$C_2H_5CH=CHOnBu$	84.5
$CH_2=CHOiPr$	102.2
cis-$CH_3CH=CHOiPr$	93.0

示すように，β-炭素にメチルあるいはエチル基を導入するとβ-炭素のC-13 NMR スペクトルは低磁場側に移行した。すなわちこれらのアルキル基の導入によって，ビニルエーテルのβ炭素の電子密度が減少したことがわかる。

スチレンについては現在測定結果はないが，イソブテンとビニルエーテルの結果からみて，β-メチル基の導入はβ炭素原子の電子密度を減少させることが推定される。

カチオン重合の生長反応の律速段階が親電子性試薬（カルボニウムイオン）のβ炭素攻撃であるとすると，β炭素の電子密度が小さくなると反応性は低下するはずである。しかし，ビニルエーテル誘導体の実験結果はこの予想と一致していないので，上記のような単純な機構では

反応性を解釈できないことがわかる。

オレフィンの電子密度はまた理論的にも推定することができる。ここでは各種モノマーの電子状態を拡張 Hückel 法で計算した[20]。ここで拡張 Hückel 法を用いたのは，Hückel 法では計算に用いるパラメーターに任意性があることと，幾何異性体の差を議論することができないためである。ここでは Hoffmann により提案された方法に従って，分子を構成しているすべての原子の原子軌道の一次結合として分子軌道を組み立てた。

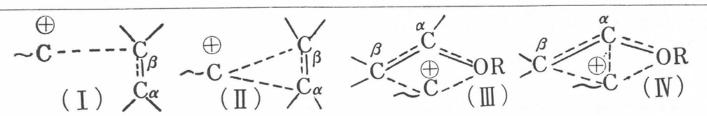
第 8 表にβ炭素に置換基を導入した場合の全電子密度 (atomic population) と π 電子密度

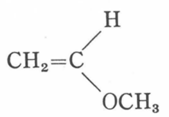
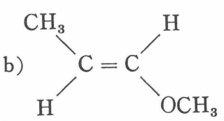
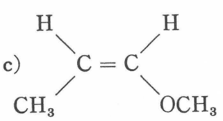
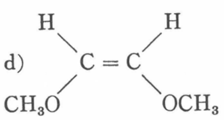
第 8 表 ビニルエーテルおよびβ-置換ビニルエーテルの atomic population と atomic orbital population

モ ノ マ ー	Atomic population			Atomic orbital population of π-orbital		
	C_β	C_α	O	C_β	C_α	O
β α						
$CH_2{=}CHOCH_3$	4.3838	3.5410	6.9690	1.1312	0.9200	1.9438
cis-$CH_3CH{=}CHOCH_3$	4.1546	3.6688	6.9718	1.0426	1.0389	1.9493
trans-$CH_3CH{=}CHOCH_3$	4.1548	3.6674	6.9745	1.0409	1.0370	1.9515
cis-$C_2H_5CH{=}CHOCH_3$	4.1739	3.6672	6.9718	1.0437	1.0384	1.9492
trans-$C_2H_5CH{=}CHOCH_3$	4.1738	3.6657	6.9747	1.0420	1.0363	1.9515
cis-$CH_3OCH{=}CHOCH_3$	3.6683	3.6683	6.9721	1.0422	1.0422	1.9525
trans-$CH_3OCH{=}CHOCH_3$	3.6714	3.6714	6.9665	1.0419	1.0419	1.9527
$CH_2{=}CHOC_2H_5$	4.3841	3.5394	6.9776	1.1316	0.9197	1.9438

(atomic orbital population of π-obital) の変化を，二，三の化合物について示した。ビニルエーテルでも不飽和炭化水素でも，β位に電子供与性の置換基を導入すると，β 炭素のπ電子密度

第 9 表 ビニルエーテルおよびβ-置換ビニルエーテルのカチオン重合の生長反応における錯合体生成の安定化エネルギー



活性錯合体 / モノマー	(I)	(II)	(III)	(IV)
a) 	3.6089	12.2004	7.5585	16.2655
b) 	3.2934	12.7504	7.3139	16.4655
c) 	3.2931	12.7360	7.2791	16.4935
d) 	3.2310	12.5289	9.4186	——*)

相対反応性（実験値）：a<b<c<d

*) β-OCH_3 基によりこの値は大となる。

は減少し，α炭素のπ電子密度は増大した。この結果は前述のC-13 NMRスペクトルの化学シフトと一致し，β-メチル基の導入がβ炭素の電子密度を減少させるという傾向は，実験的にも理論的にも正当なことが示された。

3.2.　反応機構についての考察[20]

前節で求めた電子分布の値を用いると，種々の反応性指数が計算される。カチオン重合はカルボニウムイオンの炭素・炭素二重結合への付加であるから，β炭素上のπ電子密度が大きいほど反応性が大きいことが予想される。不飽和炭化水素では，β-メチル基の導入はβ炭素の電子密度を低下し，また実際にモノマーの相対反応性も低下するから，生長反応の律速段階は生長イオンがβ-炭素を攻撃する段階であると考えられる。

一方，ビニルエーテル誘導体では，β-メチル基の導入はβ炭素の電子密度を低下させるにもかかわらず，モノマーの反応性は増大した。この理由を検討するために，**第9表**に示す種々のモデルのように，カルボニウムイオンがモノマーのπ電子と相互作用をもつ遷移状態でのπ電子の超共役による安定化エネルギーを計算した。その値を第9表に要約した。これは電子供与体であるモノマーから電子受容体であるカチオンへの電子の非局在化による安定化エネルギーであって，モデル(Ⅰ)に対しては(2)式で，モデル(Ⅱ)～(Ⅳ)に対しては(3)式で計算された。ここでε_jはj番目の分子軌道のエネルギー，C_r^jはj番目の分子軌道におけるr番目のpπ軌道の

$$Sr=2\sum_{j}^{occ}(C_r^j)^2/-\varepsilon_j \tag{2}$$

$$\Delta E=\sum_{j}^{occ}\frac{2(C_r^j+C_s^j+\cdots\cdots)^2}{-\varepsilon_j}\cdot 8 \tag{3}$$

係数である。したがってこの値が大きいほど，遷移状態が安定で反応速度が大きいということができる。しかし共鳴積分の値が各モデルによって異なるので，一つのモデルについてはモノマー間の比較は可能であるが，モデルの異なる第9表での横の比較をすることはできない。

これより明らかなように，遷移状態で攻撃イオンがC_βとのみ相互作用をもつ場合は，モノマーの電子密度から予想されるように，β-メチル基の導入はモノマーの反応性を低下することになる。

同様に攻撃イオンが$(C_\beta+C_\alpha)$，あるいは$(C_\beta+O)$と遷移状態で2つの原子上のp軌道と相互作用をもつモデルも，実測されたモノマーの反応性の順序を説明することはできない。

しかし第9表の最後の行に示すように，攻撃イオンがC_β.C_αおよびO原子上のすべてのπ電子と相互作用のあるモデルでは，共役安定化エネルギーの大きさと反応性の順序はよい一致を示した。したがって遷移状態はモデル(Ⅳ)に近い形であると推定される。また攻撃イオンの位置がC_β上でないことは，生長末端とモノマーのβ-メチル基間の立体障害が少ないという実験事実とも一致している。

4.　プロペニルエーテルの重合の立体化学

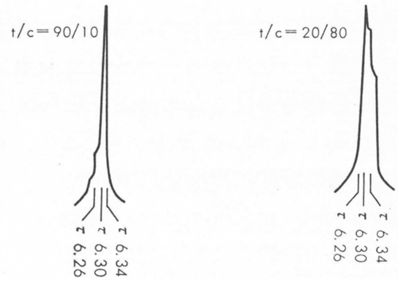
ビニルモノマーでは重合条件と生成ポリマーの構造の関係から，立体構造を規制する因子が実験的に明らかにされてきた。しかし，この場合は，α炭素の立体構造に関する知見が得られるのみであって，同じ水素原子を2個もったβ炭素の立体構造については不明である。Natta

らはα,β-二置換オレフィンの立体構造をX線的に解明し，α,β-二置換オレフィンの重合で得た結晶性ポリマーはerythro- あるいは threo-di-isotactic 構造であることを明らかにした[6,7]。

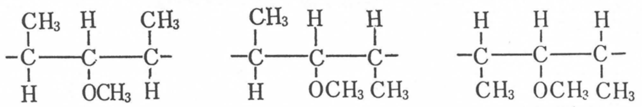
しかし，X線による解析だけでは，立体構造を定量的に評価することが困難であり，また無定形ポリマーの立体構造についての知見を得ることができない。α-位にもβ-位にもかさ高い置換基をもつプロペニルエーテルのポリマーの立体構造は，NMR スペクトルによってまだ定量的に検討されておらず，その反応機構も明らかでない。したがって，ここでは種々の条件で得たポリプロペニルエーテルの立体構造を解析し，反応機構についての考察を行なった。

4.1. MMRスペクトルによる立体構造の解析

まず，最も構造の簡単なメチルプロペニルエーテル（MPE）について検討した。ここでは BF_3OEt_2 を触媒とし，$-78°C$ でトルエン溶媒中で得たポリメチルプロペニルエーテル（PMPE）の検討を行なった。NMRスペクトルの測定は，o-ジクロルベンゼン溶液で 140°C において 60MHz（Varian HR-60）で測定した。PMPEのメトキシプロトンは**第2図**のように3本線にわかれ，その相対強度はモノマーの幾何構造によって異なる。これはまわりのメチル基の立体構造を反映しており，これらの吸収はそれぞれ下記の3種の構造に対応していると同定された[21]。



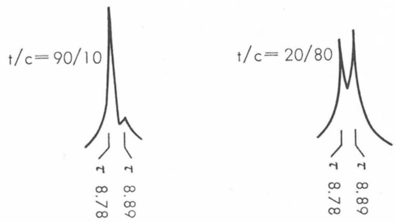
第2図　ポリメチルプロペニルエーテルのメトキシプロトンのNMR スペクトル（重合条件；触媒，BF_3OEt_2，溶媒，トルエン，$-78°C$）



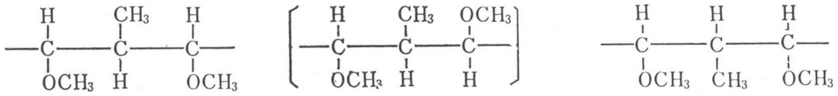
6.26τ　　6.30τ　　6.34τ

erythro-meso　　racemic　　threo-meso

一方，β-メチルプロトンからデカップルした PMPE のβ-メチルプロトンの NMR スペクトルは **第3図** のように，2本の吸収を示すのみであった[22]。これは下記の構造に対応し，ラセミ構造が存在しないと同定された。この関係はメトキシ基がエトキシ基となっても，2-クロルエチル基となっても同じであった。



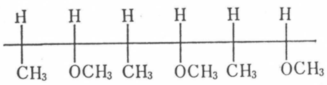
第3図　ポリメチルプロペニルエーテルのβ-メチルプロトンからデカップルしたβ-メチルプロトンのNMR スペクトル（重合条件は第2図と同じ）



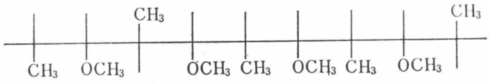
8.89τ　　8.78τ

erythro-meso　　racemic　　threo-meso

すなわち BF_3OEt_2 を触媒とするトルエン中の重合では，トランス-モノマーからは，メトキシ基についても β-メチル基についても threo-meso 構造の結晶性ポリマー（V）が生成されるが，シス-モノマーからはメトキシ基は規則正しい立体配置をもつが，β-メチル基は不規則な立体構造をもつ無定形ポリマー（VI）が得られることが明らかとなった。



（V）

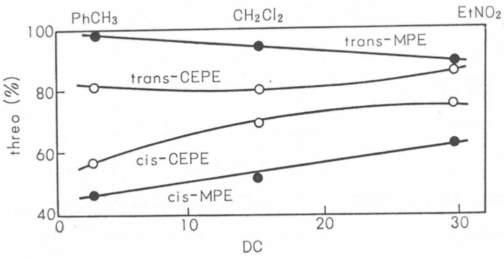


（VI）

4.2. 重合条件によるポリマーの立体構造の変化と重合機構[23,24]

a.　重合条件とポリマーの立体構造の関係

溶媒の影響——ビニルエーテルのカチオン重合では，ポリマーの立体構造は溶媒の極性によって著しい影響を受けることはよく知られている。しかしプロペニルエーテルの重合では**第4図**に見られるように，トランス-モノマーでは溶媒の極性に無関係に threo-meso 構造の多い結晶性ポリマーが得られた。溶媒の極性によって立体構造が大きく変化しないのが特徴である。一方シス-モノマーの重合では，溶媒の極性が増すと threo-meso 構造が増大する。これらの変化は第4図に見られるように，モノマーのアルコキシル基が異なる MPE でも2-クロルエチルプロペニルエーテル（CEPE）でも同じであった。



第4図　BF_3OEt_2 触媒により得られたポリプロペニルエーテルの立体構造におよぼす溶媒の影響（−78°C）
（threo(%)はβ-メチル基のNMRスペクトルから求めた）

モノマーの種類の影響——MPE，エチルプロペニルエーテル（EPE）および CEPE を，トルエンを溶媒として BF_3OEt_2 触媒により−78°C で重合した。**第10表**に生成ポリマーの β-メチル基の NMR スペクトルから求めた立体構造を記した。MPE と EPE から得たポリマーの立体構造にはあまり大きい差は存在しない。すなわちトランス-モノマーからはほとんど threo-meso 構造のポリマーが，シス-モノマーからは threo-meso と erythro-meso 構造がほぼ等しい割合のポリマーが得られる。しかし電子吸引性の置換基をもつ CEPE では，トランス-モノマーから得たポリマーの立体規則性は低下し，トランス-モノマーとシス-モノマーから得たポリマーの立体構造が近くなっている。

第10表　ポリプロペニルエーテルの立体構造とアルコキシ基の関係
（触媒：BF_3OEt_2，溶媒：トルエン，−78°C）

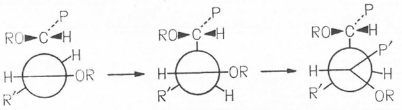
アルコキシル基	トランス-モノマー		シス-モノマー	
	F_t(%)	F_e(%)	F_t(%)	F_e(%)
$-OCH_3$	～100	～0	48	56
$-OCH_2CH_3$	97	3	49	51
$-OCH_2CH_2Cl$	82	18	57	43

ここでは触媒の種類の影響については省略する。一般に溶媒および触媒の種類を変えた実験

から，トランス-モノマーから得られるポリマーの立体構造は，重合条件によってほとんど変化しないが，シス-モノマーの重合ではポリマーの立体構造が変化することが結論される。これらの実験結果に基づいて反応機構を考えることにする。

b. ポリマーの生成機構[23)]

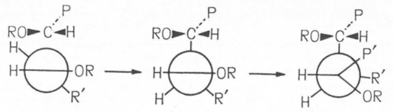
トランス-モノマーからは α 炭素も β 炭素も threo-meso 構造のポリマーが生成された。置換基間に反撥力が作用すると仮定すると，Natta によって提出された考えと同様に，重合は(4)



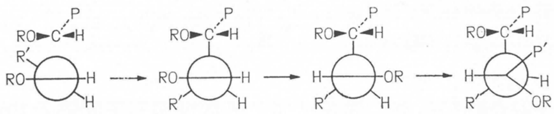
(4)

式に示すような生長反応で進行するものと思われる。すなわちアルコキシル基が反撥しあう方向から接近し，二重結合がシスに開いて付加が起こる。これ以外の付加の様式も考えられるが，置換基間の立体障害を考えるとその可能性は極めて少ない。

これに対してシス-モノマーの重合は複雑である。トランス-モノマーの重合で二重結合のシス開鎖の可能性が大きいことがわかったので，シス-モノマーでも二重結合はシスに開くものと仮定する。このように仮定すると，メトキシ基が規則正しい配列をして，β-メチル基が無秩序な配列をする機構として，(5)および(6)式で示した付加が一つのポリマー鎖中で混合して起こ



(5)



(6)

っていると考えられる。(5)式では置換基が反撥する方向からモノマーが付加して，二重結合がシスに開き，β 炭素は erythro-meso 構造になる。(6) 式ではモノマーの付加方向が(5)式と逆である。この場合，置換基間の反撥で生長末端の炭素-炭素結合が回転し，β炭素は threo-meso 構造になる。この二つの過程が共存すると仮定すると，構造(Ⅱ)のポリマーの生成が説明できる。重合条件によってシスモノマーから得たポリマーの立体構造が変化するのは，(5)式と(6)式の反応の割合が条件によって変化するためと考えられる。

ここで問題は，トランス-モノマーでは生長イオンに対しモノマーが一定の方向から接近するのに，シス-モノマーでは何故に不規則に接近しやすいかということである。現在これについて明確な解答を与えることはできないが，シス-モノマーでは二つの置換基がモノマーの同じ側にあるため，立体障害がトランス-モノマーに比して少なく，攻撃イオンが種々の方向から接近しやすいためと考えられる。

4.3. 重合反応と低分子付加反応の比較

前項までに述べてきたような重合反応における立体特異性が，低分子の親電子的付加反応でも認められているかどうか検討した。これは低分子付加と重合反応の挙動に差異があるならば，それによって重合反応の特徴を知ることができるからである。

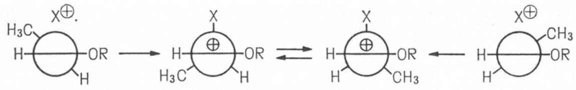
プロペニルエーテルに対するハロゲン付加の報告はまだ行なわれていない。われわれはイオン付加反応以外の副反応を抑制することに注意して，塩素および臭素の付加反応を検討した。モノマー初濃度 10vol% で空気との共存でハロゲンを注意深く添加することにより，ほぼ定量

的にオレフィン二重結合にハロゲンが付加した 1-alkoxy-1.2-dihalopropane の threo 体と erythro 体の混合物を得ることができた。その立体構造の決定と定量は，H_{α} と H_{β} の NMRスペクトルの測定により行なった。ただし，この場合注意を要することは，反応後長時間ハロゲン付加物を放置すると，threo 体と erythro 体との間に異性化が起こり，平衡に達することである。このため本研究では付加反応後15分以内にスペクトルの測定を行なった。

プロペニルエーテルのアルコキシル基の種類によって生成物の構造に大きい差が認められなかったので，ここでは EPE の例を**第11表**に示した。第11表にみられるように，付加生成物の立体構造はモノマーの幾何構造にほとんど関係なく，threo 体のほうが erythro 体よりやや多かった。シス-モノマーとトランス-モノマーから生成した付加物の立体構造に差がないことは，(7)式に示すように両モノマーから生じた中間体のカルボニウムイオンの conformation に大きい差がないことを示している。置換基間の反撥力が大きいと，生成イオンの多くは(Ⅶ)の

第11表　エチルプロペニルエーテルへのハロゲン付加における生成物の立体構造（溶媒：n-ヘキサン，-78°C）

ハロゲン	トランス-モノマー		シス-モノマー	
	threo(%)	erythro(%)	threo(%)	erythro(%)
Cl_2	62	38	57	43
Br_2	73	27	77	23



(Ⅶ)　(Ⅷ)　(7)

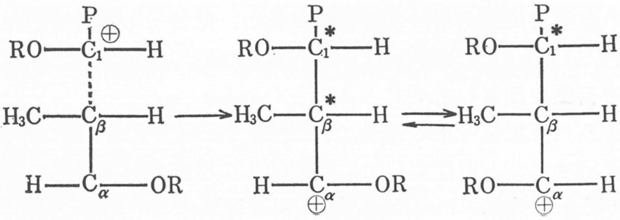
conformation をとるものと思われる。塩素付加と臭素付加で生成物の threo 体と erythro 体の割合が異なるのは，この予想が正しいことを示している。また臭素付加では70%以上も threo 体が生成していることは，中間体(Ⅶ)および(Ⅷ)が X⊕ の橋かけイオンである可能性を完全に否定するものである。

これだけの結果から重合反応と比較することは困難であるが，次のことは結論して差支えないであろう。

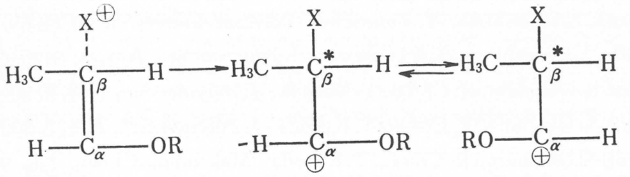
(i) 重合反応ではトランスモノマーはほぼ定量的にシス付加したが，ハロゲン付加ではその立体選択性は少ない。

(ii) 重合反応ではシスモノマーとトランスモノマーで生成ポリマーの立体構造に差があったが，ハロゲン付加では両者にあまり大きい差が認められない。

このように重合反応は比較的立体特異的であるのに，ハロゲン化においては立体特異性が認められない。これは重合においては攻撃イオンの立体構造が影響するためと思われる。これを模式的に示すと(8)式と(9)式のようになるだろう。



(8)



(9)

(8)式に示すように，重合反応においては攻撃イオンがβ炭素と結合すると，C_1とβの2個の炭素の configuration が決定する。したがって，生成イオンの conformation はβ炭素だけでなく，C_1の configuration によっても決定される。一方，ハロゲン付加では(9)式に見られるように，付加によってβ-炭素の configuration が決定されるのみである。したがって生成イオンの conformation はC_βの影響を受けるのみである。

いま実験結果は重合反応のみが立体特異的であることを示している。したがって生成イオンの conformation と次に付加するモノマーの方向の決定にC_1の configuration が大きく寄与していることが推定される。まだ今後の検討を必要とするが，カルボニウムイオンの付加による重合では，付加した基の立体構造によって立体特異性重合が規制されると結論してよいであろう。

以上 α,β-二置換オレフィンのカチオン重合について，主としてビニルエーテル誘導体における置換基の反応性におよぼす影響と，生成ポリマーの立体構造に関する実験結果を要約した。そしてこれらの結果に基づいて反応機構を推定した。置換基の影響を説明するための反応機構とポリマーの立体構造を説明するためのそれがまだ十分対応しておらず，今後の研究を必要とする問題である。しかし，従来ほとんど研究されていなかった α,β-二置換オレフィンのカチオン重合機構を本研究でかなり明らかにすることができたと考える。

文　献

1) e.g., T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark; "Copolymerization" Interscience (1952)
2) H. Staudinger, E. Dreher; Ann., **517**, 73 (1935)
3) この間の研究の総説として; J. P. Kennedy, A. W. Langer, Jr.; Fortschr. Hochpolym.-Forsch., **3**, 508 (1949)
4) T. Alfrey, Jr, L. Arond, C. G. Overberger; J. Polymer Sci., **4**, 539 (1949)
5) R. F. Heck, D. S. Breslow; J. Polymer Sci., **41** 520 (1959)
6) G. Natta; J. Polmer Sci., **48**, 219 (1960)
7) G. Natta, M. Pcraldo, G. Bressan ;Makromol. Chem., **55** 139 (1962)
8) T. Okuyama, T. Fueno, H. Nakatsuji, J. Furukawa; J. Am. Chem. Soc., **89**, 5826 (1967), 以下一連の研究
9) A. Mizote, T. Tanaka, T. Higashimura, S. Okamura; J. Polymer Sci, A **3**, 2567 (1965)
10) 今西，今村，東村；高化，**27**，242 (1970)
11) A. Mizote, S. Kusudo, T. Higashimura, S. Okamura; J. Polymer Sci. A-1, **5**, 1727(1967)
12) T. Higashimura, S. Kusudo, Y. Ohsumi, S. Okamura; J. Polymer Sci A-1, **6**, 2523 (1968)
13) 東村，北川，岡村；高化，**24**，655 (1967)
14) 東村，楠堂，岡村；高化，**25**，694 (1968)
15) A. Mizote, T. Higashimura, S. Okamura; J. Macromol. Sci. A-**2**, 717 (1968)
16) T. Okuyama, T. Fueno, J. Furukawa; J. Polymer Sci. A-1, **6**, 1001 (1968)
17) e.g., M. Karplus, J. A. Pople; J. Chem. Phys., **38**, 2803 (1963)　総説として，米沢，森島；化学，**20**，345 (1965)
18) R. A. Friedel, H. L. Retcofsky; J. Am. Chem. Soc., **85**, 1300 (1963)

19) T. Higashimura, S. Okamura, I. Morishima, T. Yonezawa; Polymer Letters, **7**, 23 (1969)
20) T. Higashimura, T. Masuda, I. Morishima, T. Yonezawa; J. Polymer Sci. A-1, **7**, 3129 (1969)
21) Y. Ohsumi T. Higashimura, S. Okamura, R. Chūjō, T. Kuroda; J. Polymer Su., A-1, **6**, 3015(1968)
22) Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, R. Chūjō, T. Kuroda; J. Polymer Sci., A-1, **5**, 3009(1967)
23) T. Higashimura, Y. Ohsumi, S. Okamura, R. Chūjō, T. Kuroda; Makromol. Chem., **126**, 99(1969)
24) T· Higashimura, Y. Ohsumi, S. Okamura, R. Chūjō, T. Kuroda; Makromol. Chem., **126**, 87(1969)

交互重合のメカニズム

古川淳二*

まえがき

この報文は昭和44年10月15日日本化学繊維研究所第27回講演会で行なわれた講演をもととして，その後の研究も付け加えて書いたものである。前報第26集で交互重合による新しい合成ゴムのつくり方とその物性につきのべたので[1,2]，今回は交互重合のメカニズムにつき詳しい研究を行なった。

1. 重合動力学

この詳細は別に詳しく報告した[3]。その要点はつぎのとおりである。アクリロニトリル (AN)-ブタジエン (BD) 系共重合とメチルメタクリレート (MMA)-ブタジエン (BD) 系共重合について詳細にしらべた。前者は，できるポリマーが耐油性のため溶けにくく，AN 過剰のところしか均一系ではできなかった。後者では，MMA : BD の比を自由にかえて共重合させることができた。触媒は $EtAlCl_2$-$VOCl_3$ 系で，$-78°C$ で AN またはMMAに $EtAlCl_2$ の n-ヘキサン溶液にブタジエンを加え，ついで $VOCl_3$ の n-ヘキサン溶液を注射器で加える。アンプルはシールして氷水中で暗所で重合する。重合後，フェニル-β-ナフチルアミンを含むメタノールを加えて，生成物を熱水中に加え，ポリマーを得る。得られた弾性ポリマーは真空乾燥して秤量する。反応率 $x \times 100$ はつぎの式による。

$$x = \frac{\text{yield (g)}}{\text{the Monomer (BD/AN=1/1)}}$$

すなわち，BD-AN の 1 : 1 錯体を仮定し，このモノマー錯体当り反応率を計算する。重合は $0°C$，暗所で行なう。モノマー初濃度は [AN] 11.46モル/l，[BD] 2.01モル/l，[$EtAlCl_2$] 0.0799モル/l，[$VOCl_2$] 0.00799 モル/l である。この条件ではゲルは生成しない。

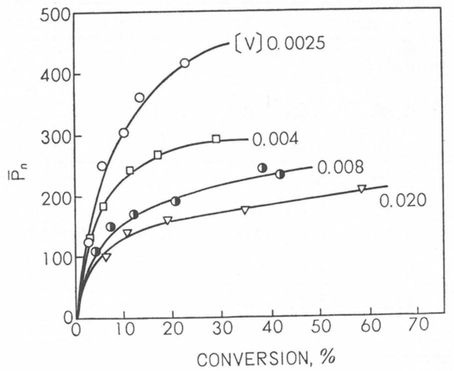
ポリマーの極限粘度はジメチルホルムアミド中，$30° \pm 0.05°C$ で，ウッベルホルデ型粘度計を用いて行なった。数平均分子量 M_n はつぎの式によった。

$$[\eta] = 3.91 \times 10^{-3}\,\overline{M}_n^{0.521}$$

ここで $[\eta]$ は固有粘度で dl/g の単位で表わす。

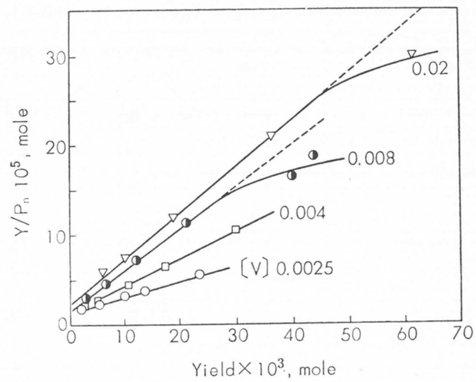
まず，この重合反応の特長は，段階的リビング重合 (step-growth polymerization) で進むことである。**第1図**に示すように，$\overline{P}_n$ は反応率 (conversion) とともに増大してゆく。ただ，重合度の増大は高い。反応率では弱ってきて，頭打ちになる。このことは連鎖移動のようなことが重合とともに起こっていることを示している。ポリマーの分子数（生きているポリマーと死んだポリマーの両方）に比例する値としてポリマー収量と重合度の比 $\overline{Y}/P_n$ をみると重合収率 γ とともに増えてゆく（**第2図**）。すなわち，ポリマー数は最初瞬間にある値になり，ついで

* 京都大学工学部合成化学教室



BD:AN:EtAlCl2 2:11.5:0.008

第 1 図



BD:AN:EtAlCl2 2:115.0.008

第 2 図

重合の進行とともに直線的に増してゆく（さらに高い重合率では直線関係からはずれる）。これよりつぎの実験式が得られる。

$$Y/\overline{P}_n = a + bY \quad (1) \qquad \text{または} \qquad Y/\overline{M}_n = a + bY \quad (1)'$$

ここで，a，b は常数である。$\overline{M}_n$ は数平均分子量である。一方，ポリマーモル数 $Y/\overline{M}_n$ は開始反応と連鎖移動で増大し，停止反応で減少する。不均化反応では停止反応数（再結合停止ではその½），だけポリマー数が減少する。ゆえに，

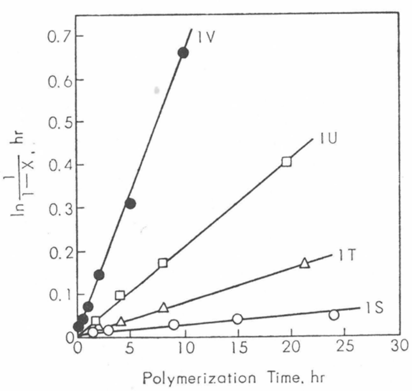
$$Y/\overline{M}_n = \int R_i dt - \tfrac{1}{2}\int R_t' dt + \int R_{tr} dt \qquad (2)$$

R_i，R_t'，R_{tr} は開始，再結合停止，連鎖移動の反応速度である。(1)と(2)とを比べてつぎのように結論される。

$$\left.\begin{array}{l} \int R_i dt = a \\ R_t' = o \\ \int R_{tr} dt \big/ \int R_p dt = b \end{array}\right\} \qquad (3)$$

迅速開始型とすると開始反応は瞬間的に終わっており，a は触媒から平衡的に生じた活性種濃度を示す。一方，重合速度は[BD]：[AN]　1：1 のモノマーを用いて重合させると**第 3 図**の如くモノマーの一次式で示される。ここで X は反応率である。k は速度定数である。

$$l_n \frac{1}{1-x} = kt \qquad (4)$$



第 3 図

このようにしてk，a，b の値を求めることができるので，これらに対する触媒の影響を調べた。すなわち，$EtAlCl_2$ および $VOCl_3$ を**第1，2 表**のごとく変えてa，b，kの変化を調べた。その結果は**第4，5 図**のごとくになり

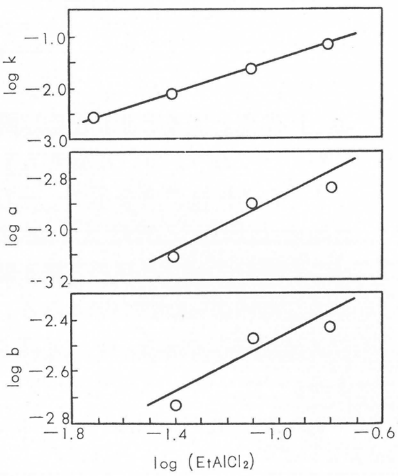
$$\left.\begin{array}{l} a = [C^*] \;\; \propto [EtAlCl_2]^{0.5}\,[VOCl_3]^{0.5} \\ k = R_p \;\; \propto [EtAlCl_2]^{1.5}\,[VOCl_3]^{0.5} \\ b = R_{tr}/R_p \propto [EtAlCl_2]^{0.5}\,[VOCl_3]^{0.5} \end{array}\right\} \qquad (5)$$

第1表　Effects of [$EtAlCl_2$] and [$VOCl_3$] on a and b

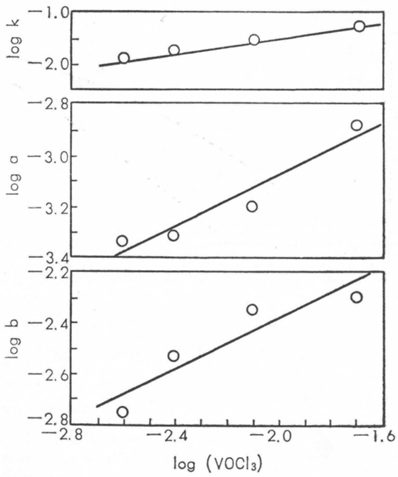
No.	[$VOCl_3$] (mmol/l	[Et $AlCl_2$] (mmol/l)	a (mmol/l)	b
1T	7.99	20.0	0.80	1.88×10^{-3}
1U	7.99	40.0	1.25	3.40×10^{-3}
1V	7.99	79.9	1.46	3.72×10^{-3}
1I	2.50	160	0.47	1.83×10^{-3}
1J	4.00	79.9	0.50	3.03×10^{-3}
1M	7.99	79.9	0.64	4.63×10^{-3}
1K	20.0	79.9	1.28	5.17×10^{-3}

第2表　Effects of [$EtAlCl_2$]and [[$VOCl_3$] on the initial rate of polymerization (R_{p0}) and the first-order rate constant (K)

No.	[$VOCl_3$] (mmol/l)	[Et $AlCl_2$] (mmol/l)	R_{p0} (mmol/l/hr)	k (hr^{-1})
1S	7.99	20.0	10.4	0.25×10^{-2}
1T	7.99	40.0	38.5	0.78×10^{-2}
1U	7.99	79.9	95.4	2.16×10^{-2}
1V	7.99	160	313	6.69×10^{-2}
1I	2.50	79.9	78.3	1.66×10^{-2}
1J	4.00	79.9	98.5	2.03×10^{-2}
1M	7.99	79.9	129	2.90×10^{-2}
1K	20.0	79.9	203	4.79×10^{-2}



第　4　図



第　5　図

と書ける。このことからつぎのようにいえる。a は活性種濃度 [C*] を示すが，これが触媒の½乗になるのは二分子停止のラジカル重合と似ているが，このときは連鎖重合ではなく，迅速開始型の段階的リビング重合であるので，むしろ触媒より活性種が生じる過程が $EtAlCl_2$ および $VOCl_3$ のおのおの½乗に比例すると考えるほうが正しいであろう。これは活性種が $EtAlCl_2$・$VOCl_3$ 錯体の解離により生ずるような過程に匹敵する。

$$EtAlCl_2 + VOCl_3 \rightleftharpoons [Et\bar{A}lCl_3 \leftarrow \overset{+}{V}OCl_2] \rightleftharpoons \left[Et\dot{A}\bar{l}Cl_3 \leftarrow \dot{V}\overset{+}{O}Cl_2\right]$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$\left[E\underset{\bullet}{\bar{A}}lCl_2\right] + Cl\cdot + \left[\overset{+}{V}OCl_2\right] \qquad (6)$$

これは一種のレドックス機構である。この過程にモノマーが関与しているものと思われるが，詳しい機構は今後の研究に待たねばならない。

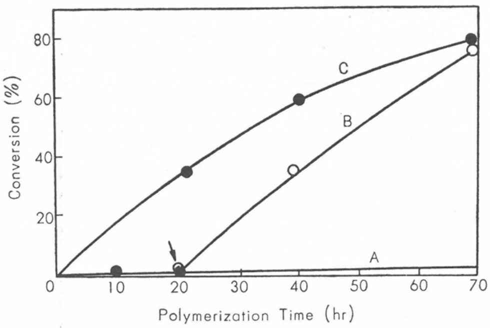
さて，開始機構が触媒成分の½乗に比例するとすると，速度定数 k の触媒依存性の式(5)より(7)式が得られる。

$$R_p \propto [C^*] \times [EtAlCl_2] \qquad (7)$$

すなわち，速度 R_p は段階的リビング重合では活性種濃度［C*］に比例するから，これで割ると残りが［$EtAlCl_2$］に比例し，生長に関与するモノマーが $EtAlCl_2$ と 1：1 の錯体をつくっていることを示している。モノマー濃度の依存性は後に述べるが，触媒成分についていうと，$EtAlCl_2$ はモノマーと錯体を形成して生長に参加するとともに，開始については $VOCl_2$ とレドックスを形成して働くということになる。なお，(4)式の b の値すなわち R_{tr} と R_p との比も触媒成分と複雑に関係しているようである。以上のことより，生長反応はモノマーと $EtAlCl_2$ との錯体の重合によるものといえる。

$$\sim\sim BD-\underset{\underset{EtAlCl_2}{\vdots}}{AN}\cdot + BD-\underset{\underset{EtAlCl_2}{\vdots}}{AN} \longrightarrow \sim\sim BD-\underset{\underset{EtAlCl_2}{\vdots}}{AN}-BD-\underset{\underset{EtAlCl_2}{\vdots}}{AN}\cdot \qquad (8)$$

$VOCl_3$ の作用はレドックスで開始反応に参加することであるが，その他にポリマーに配位した $EtAlCl_2$ 成分を循環再生することが他の大きい働きである。すなわち，$VOCl_3$ がないとポリマーは $EtAlCl_2$ のモル数と 1：1 に相当する量しか得られず，$EtAlCl_2$ がポリマーとも強く配位していることを示している。ところが $VOCl_3$ を加えると $EtAlCl_2$ の数十倍のポリマーを生ずる。**第 6 図**で A は $EtAlCl_2$ 単独で速度も小さく，収量も 1：1 を超えない。これに $VOCl_3$ を $EtAlCl_2$ の 10% 加えた場合で，速度も大きく，収量も $EtAlCl_2$ の30倍に達する。B は途中から $VOCl_3$ を加えた場合で，加速効果がみられる。なお，$VOCl_3$ は生長反応にも参加していることが後述の光重合からも推察されてきた。

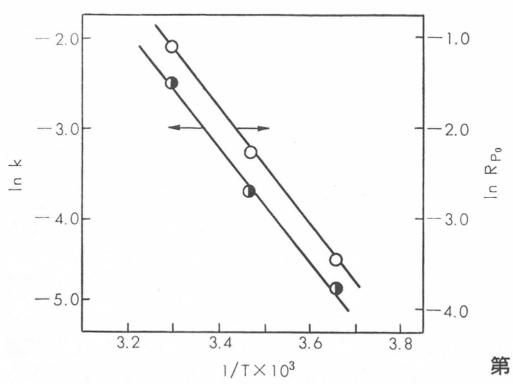


第　6　図

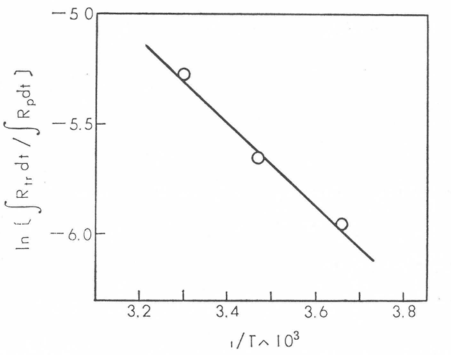
つぎに各素過程の活性化エネルギーは重合温度を変えた実験にて a，b，k の変化を調べて得られる。**第 7 図**と**第 8 図**より k と b の温度依存性がアルレニウス式より与えられる。なお a の温度変化は 1.1 kcal/mol で触媒生成熱がゼロに等しいことを示している。

$$E_a \text{ (overall)} = E_a \text{ (propagation)} = 13.4 \text{ kcal/mol}$$
$$E_a \text{ (transfer)} - E_a \text{ (propagation)} = 3.7 \text{kcal}$$

この結果をみると，触媒成分より活性の生成が生成熱が 1.1 kcal でほとんどゼロに近いのは，迅速開始型の反応として当然であるかも知れない。特長は生長反応の活性熱が 13.4kcal と相当大きい点であって，ラジカル重合やリビング型のアニオン重合に比べてかなり大きい。モノマーが触媒と錯体を形成している場合の反応性についてはまだ十分な理論はないが，この結果では反応性はかなり小さいものといえよう。事実，この重合では生長速度はかなり小さ



第7図 Arrhenius plots of overall polymerization, [BD], [AN], [$EtAlCl_2$], and [$VOCl_3$] being 2.09, 11.92, 41.6×10^{-3}, and 4.08×10^{-3}mol/l, respectively; data from Table III.



第8図 Arrhenius plots of transfer-propagation; data from Table III.

い。後の光重合のところで述べるが，重合するモノマーはブタジエンとアクリルモノマーと触媒の3元化合物であるが，普通のラジカル重合とは異なり，モノマー自身が光などで励起された状態にあることが必要なことがわかった。そのため，たとえば光重合のときは生長の活性化エネルギーは著しく小さくなり，数キロカロリーのオーダーとなる。

連鎖移動の機構はまだ十分わからないが，触媒成分が関係しており，一種の触媒への移動反応と思われる。

停止反応がほとんどないのはこの重合の特長であって，リビング型の反応となる。モノマーが錯体となっているだけでなく，生長ラジカルも $EtAlCl_2$ と錯体を形成していて，そのためラジカルの2分子反応による通常の停止反応は起こらないものと思われる。

つぎにモノマー成分の反応次数についてのべる。アクリロニトリル―ブタジエン―$EtAlCl_2$/$VOCl_3$ 系では AN 過剰の場合だけ均一系となる。したがって，広範囲の AN の濃度変化の実験はできなかった。AN 過剰の場合は AN 濃度とともに重合速度は減少し，大体つぎのようになった[7]。

$$R_p \propto [BD/[AN]^2 \tag{9}$$

広い濃度範囲で均一系となる重合系としてメチルメタクリレート―ブタジエン―$EtAlCl_2$-$VOCl_3$ 系を調べたが，このときは重合速度はモノマー成分に関係なく

$$R_p \propto [BD]^0\,[MMA]^0 \tag{10}$$

となった。このようなモノマー濃度依存性はつぎのように考えると説明できる。すなわち，アクリルモノマーAとブタジエン BD とアルミニウム触媒 al の3成分の間に電荷移動錯体 al・A・BD が生じてA：BD 1：1 の交互重合体が生じるのであるが，このとき al・A・BD 錯体の他に al とAの錯体 al・A_n などが生じることが考えられる。al・BD_m 錯体ができることも考えられるが，BD の多いポリマーはいかなるときもできないのでこの寄与は小さい。また，BD-AN 共重合ではモノマーの仕上比のいかんにかかわらずつねに 1：1 の交互共重合体ができるので al・AN_n 錯体も重合性が小さいものと思われる。ただ，この錯体形成のため触媒成分の相当部分が消費され，al・AN・BD 錯体の生成量が小さくなることが考えられる。そこでつぎのような平衡を考える[8]。

$$\mathrm{al} + n\mathrm{A} \xrightleftharpoons{K_1} \mathrm{al}\cdot\mathrm{A}_n$$
$$\mathrm{al} + \mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightleftharpoons{K_2} \mathrm{al}\cdot\mathrm{A}\cdot\mathrm{BD}$$

このとき三元錯体の平衡濃度は

$$[al \cdot A \cdot BD] = \frac{K_2[A][BD][al]}{1+K_1[A]^n+K_2[A][BD]} \tag{11}$$

ここで，K_1が大きくて $K_1[A]^n \gg K_2[A][BD] \gg 1$ ならば

$$[al \cdot A \cdot BD] = K_2[BD][al]/[A]^{n-1} \tag{12}$$

また，K_2 が大きくて $K_2[A][BD] \gg K_1[A]^n \gg 1$ ならば

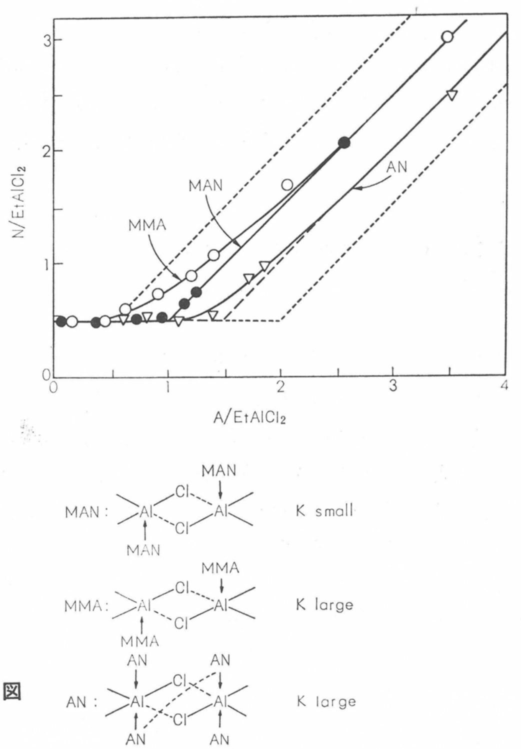
$$[al \cdot A \cdot BD] = [al] \tag{13}$$

となる。(12) は A=AN の場合，(13) は A=MMA の場合にあたり，重合速度式としてそれぞれ (9) および (10) が得られる。

2. 二元および三元錯体の生成

動力学的研究からアルミニウムを含む三元錯体および二元錯体の生成が考えられたので氷点降下法，nmr 法，紫外吸収の三つの方法で調べた。もっとも，$ZnCl_2$ との錯体についてはすでに井本ら[4] が MMA-$ZnCl_2$，AN-$ZnCl_2$ 錯体を得，C=C，C=O，C=N の i.r. バンドのシフトより 1：1 または 2：1 の錯体生成を結論している。池上，平井[5] は nmr よりしらべている。ベンゼン中ではベンゼン Z-MMA-$ZnCl_2$ の三元錯体を生じる。AN，MAN（メタクリロニトリル），あるいは MMA とベンゼンと $ZnCl_2$ との三元錯体の形成を紫外スペクトルより認めた。250mμ の吸収を示す。また ST-AN-$ZnCl_2$ の三元錯体は310-350mμの紫外吸収を示す。

一方，$EtAlCl_2$ については MMA-$EtAlCl_2$ および AN-$EtAlCl_2$ 錯体の形成が i.r. スペクトルより認められているが[6]，BD-AN-$EtAlCl_2$ 三元錯体の形成については想像にとどまっている。また二元錯体についても定量的な研究はない。われわれの研究はつぎのとおりである。



第 9 図

2.1. 氷点降下法による測定

ベンゼン中でアクリルモノマーと $EtAlCl_2$ を混ぜて氷点降下をはかり，存在する分子数Nを測定する。アルミニウム当たりの分子数N/$EtAlCl_2$と供給したアルミニウム当たりのアクリルモノマーA/$EtAlCl_2$を比較する。**第 9 図**に示すようにメタクリロニトリル (MAN) ではその添加量1/1まではNは一定で添加したモノマーが $EtAlCl_2$ に錯体として結合していることを示している。N/$EtAlCl_2$が1/2となるのは$[EtAlCl_2]_2$の形で存在していることを示している。添加量が1/1を越えると 45° の直線となり添加したモノマーは結合せ

ず，分子数が増してゆく。メチルメタクリレート（MMA）も大体同様の経過をたどるが，折線がシャープでないのは［MMA・$EtAlCl_2$］$_n$ の錯体の生成平衡が小さく，錯体のほかにかなりのフリーのモノマーが共存しているためであろう。アクリロニトリル（AN）では折点が$1/1$と$2/1$のところにある。前者ではNが$1/2$，後者ではNが$1/1$にある。したがってつぎのように

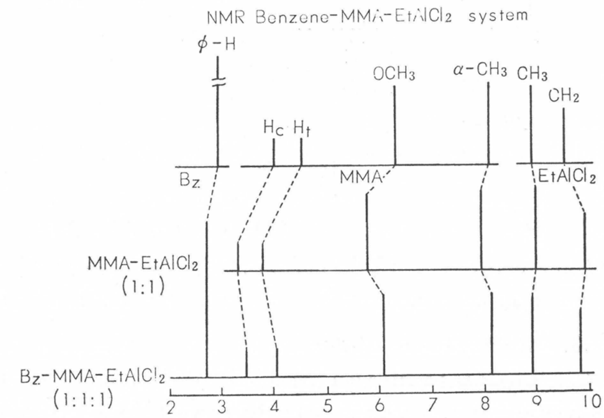
$$[EtAlCl_2]_2 + AN \longrightarrow [EtAlCl_2 \cdot AN]_2$$

$$[EtAlCl_2 \cdot AN]_2 + Al \longrightarrow EtAlCl_2 \cdot (AN)_2$$

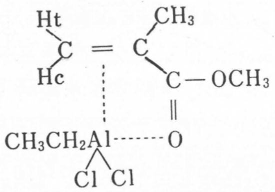
すなわち，AN がアルミニウム当たり2モルまで付加してゆくとともに，錯体が2量体から単量体へ解離してゆく。

2.2. NMRによる測定

われわれの系ではアクリルモノマーの水素のほかに $EtAlCl_2$ のエチル基の水素も測定できる（**第10図**）。まず，ベンゼン中でアクリルモノマーと $EtAlCl_2$ を測定すると，アクリルモノマーのビニルの水素 H_c（シス）H_t（トランス），メトキシ，α-メチルの水素がすべて低磁場側にシフトし，アクリルモノマーの電子が $EtAlCl_2$ に移動していることが示される。メトキシル基のシフトと同程度のビニル基の水素のシフトが大きいのはアルミニウムの配位がビニル基にもかなり配位していると思われる。



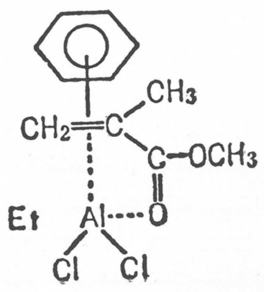
第　10　図

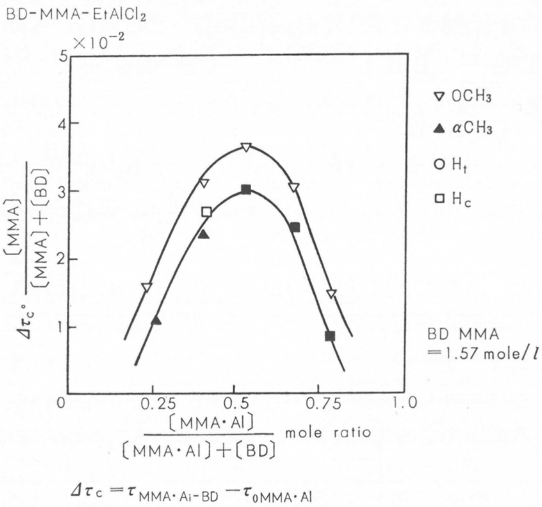


一方，$EtAlCl_2$ のエチル基のメチルとメチレンの水素は高磁場側にシフトし，メチルとメチレンのシフトの差 δ_{CH_3}-δ_{CH_2} がそのときのアルミニウム金属の電気陰性度 χ の変化を示すことが知られている。

$$\chi = 0.62(\delta_{CH_3}-\delta_{CH_2})+2.07$$

したがって，アルミニウムの電気陰性はかなり減少しており（$\delta_{CH_3}=0.10$，$\delta_{CH_2}=0.46$），MMAの配位の起こったことを示している。つぎにこの系にベンゼンを加えると，MMA側の水素のシフトはかなり緩和されてもとのフリーのMMAに戻る。しかし，$EtAlCl_3$ のAlの電気陰性度の回復はわずかである。このことはベンゼンが MMA-$EtAlCl_2$ 錯体に配位するが，アルミニウム側でなくベンゼン側の近くに配位していることを示唆する。すなわち





$\Delta\tau_c = \tau_{MMA \cdot Al-BD} - \tau_{0MMA \cdot Al}$

第 11 図

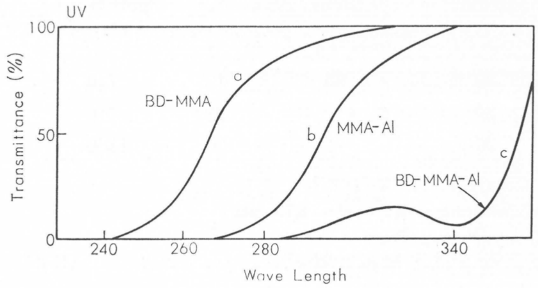
ベンゼンのかわりにブタジエンを用いるとすぐ重合が起こるので測定できないが，$-70°C$ で二塩化メチレン中でブタジエンを加えてゆくと重合が起こらず，NMR が測定される。そこでブタジエンの添加を連続的に変えてゆき，MMA の種々の水素のシフトを調べてゆくと**第11図の**ようにすべてブタジエン：MMA・Alが 1：1 のところで極大となることがわかった。すなわち，連続変化法で BD・MMA・$EtAlCl_2$ の三元錯体の生成が観測されたわけである。ここで

$$\Delta\tau_C = \tau(MMA \cdot Al + BD) - \tau(MMA \cdot Al)$$

である。なお，アクリロニトリルの場合は重合しやすく，$-70°C$の低温でも連続変化法による測定は不可能であった。

2.3. 紫外線吸収スペクトル法

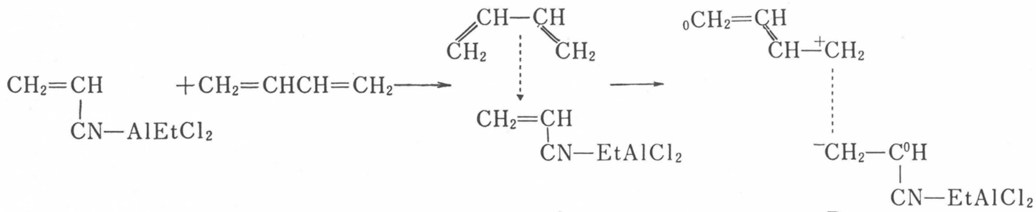
ブタジエン-MMA-$EtAlCl_2$ 三元錯体の存在は紫外線吸収スペクトルでも観測された。すなわち $-78°C$ の低温でブタジエンとMMA，またはMMAと$EtAlCl_2$（それぞれ 1：1）の溶液の紫外スペクトルに比べ，BD-MMA-$EtAlCl_2$（1：1：1 の混合物）のスペクトルは新たに 340 mμの吸収がみられ（**第12図**），三元錯体の存在が確認された。なお，空気が浸入すると340mμの吸収は削減する。



第 12 図

3. 光交互重合[9]

交互重合がブタジエン―アクリルモノマー―触媒の三元錯体の重合によって起こることは重合動力学および三元錯体の生成平衡から明らかになったが，この三元錯体がなぜ重合しやすいかについては何もわかっていない。とくにこのポリマーのブタジエンユニットはすべてトランス 1.4 となる点も興味がある。われわれは三元錯体が電荷移動錯体であって，このような錯体は励起状態ではビラジカルイオン構造をとること，このような励起起態へのエネルギーはあまり大きくないことが電荷移動錯体の紫外スペクトル（340mμ）より予想できるので，この励起状態を経て重合するのではないかと考えた。



A　B

励起状態ではブタジエンがトランスの状態にあることはすでに知られている。基底状態Aではブタジエンはむしろシス配位しており，これから熱重合でジエン合成の生成物が得られるものと思われる。なお，Gaylord は最近，交互ポリマー中のブタジエンがトランスになるのはブタジエン単独の基底状態がトランス型であるためとした。すなわち，$ZnCl_2$ のような弱いルイス酸を用いるとこのトランス型が得られ，$AlCl_3$ のような強いルイス酸を用いるとシス型のジエン合成になると考えた。しかし，つぎにのべるように触媒による影響は小さく，重要なのは温度と光と助触媒の作用であることがわかった。すなわち $AlCl_3$ の場合，助触媒（$VOCl_3$など）がないと重合はほとんど起こらず，温度を上げるとジエン合成が起こる。これに反し，光を当てるか，$VOCl_3$のごとき助触媒があると室温以下の低温で重合し，交互重合体のみが得られることがわかった。光や助触媒が励起状態Bをとりやすくするためと考えた。

第3表 UV-Irradiation Pnlymerization at 20°C

Irradiation (min)	Dark reaction (min)	Yild (%)	Degee of polym'n.
——	——	1	——
30	60	12	730
30	——	11	760
90	——	20	1160

Catalyst: $AlCl_3/VOCl_3$ = 2.12：0.16
Monomer: BD/AN = 53：304

まず，$AlCl_3$-AN-BD系(2.12：334：53）では触媒作用弱く 20°C では重合が起こらないが，これに紫外線をあてるとただちに重合が起こる(**第3表**)。この場合，暗反応はみられず，15分照射後は75分間暗所で重合しても収量はふえない。ただ，この系ではゲルの発生が多いので，つぎに助触媒を検討したが，このとき $VOCl_3$ などを加えるとゲルの発生が防がれるが，加速効果はあまり大きくはない。このときも暗反応では重合は進まず，光を当て続けると重合物が増すだけでなく重合度も増大してゆく。

このようにして，交互重合体の活性中間体は三元錯体それ自身ではなく，それが励起されたラジカルイオンの状態であることがほぼ明らかになってきた。つぎに光励起状態であるが，これがかなり高いエネルギーレベルであることは増感剤の作用で明らかになった。**第4表**に示すごとく，キサントン，ナフタレン，ピレンは増感作用があり，これに反してアズレンは増感作用なく逆に重合を停止させる。前3者は増感エネルギーがそれぞれ78，61，49kcalで高く，アズレンは 31-38kcal で低い。このような高エネルギー増感剤が効くのは交互重合のモノマーの状態が励起状態であることを示している。なお，これに関連して，得られる交互重合体中のブ

第4表 Sensitized Photocopolymerization

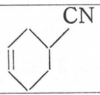
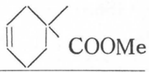
		(%)
$AlCl_3$—$VOCl_3$ (120min. UV)	None	11
	Xanthone (78)	22
	Naphthalene (61)	19
	Pyrene (49)	17
$AlCl_3$ (30～160min.)	None	11
	Azurene (31～38)	0

タジエンユニットがつねにトランスになることを重視したい。なぜなら励起状態ではブタジエンはトランス型（$\cdot CH_2CH=CH\cdot CH_2$トランス）をとることが知られているためである。

最後に交互重合とジエン合成や，シクロブタンを形成する光二量化の反応との関連につきのべる。

第 5 表 UV-effect:

AN—BD—$AlCl_3$ (25°C)

(40 min)	Polymer		
Dark	0	0.144	——
UV	0.90	0.078	——
AN—MMA—$AlCl_3$ (25°C)			
Dark	0	0.111	6.26
UV	1.83	0.089	3.77

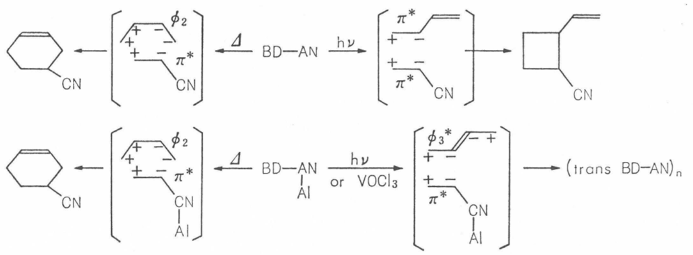
まず，紫外線の作用であるが**第 5 表**に示すように AN-BD-$AlCl_3$ 系では 25°C でも暗所ではジエン合成付加物がかなりできるが，重合物はできない。紫外線を当てるとポリマーができ，逆にジエン合成付加物は減少する。このことはAN-MMA-BD-$AlCl_3$ 系でも同様である。ANとMMA とではMMA のほうがBD とジエン付加物をつくりやすいのは興味がある。MMA-BD-$AlCl_3$ 三元錯体の生成量とその反応性によるものと思われる。

第 6 表 Diels—Alder Reaction

$VOCl_3$-effect: $EtAlCl_2$, 0°C, 20 hrs.

$VOCl_3/EtAlCl_2$	Polymer (g)	Adduct (g)
0.2	4.36	0.086
0.1	3.71	0.110
0.05	3.29	0.134
0.025	2.64	0.145
0.0125	2.44	0.150
0	0.71	0.23

つぎに$VOCl_3$助触媒の作用であるが$VOCl_3$の添加とともにジエン付加物が減少し，交互重合体ができてくるのはまったく紫外線の作用と同じである（**第 6 表**）。これらの事実はジエン付加物と交互共重合体はともに $AlCl_3$ や $EtAlCl_2$ とアクリルモノマー，ブタジエンとの三元錯体よりできることは明らかであるが，その活性状態が異なり，基底状態で熱重合すればジエン合成付加物となり，光励起または $VOCl_3$ 助触媒では励起状態となり交互重合体になるものと思われる。ジエン付加物ではブタジエンがシス体，交互共重合体ではトランス体になるのは基底状態と励起状態におけるブタジエンの違いであろう。このことから交互重合体の活性体はブタジエン—アクリルモノマーのラジカルイオン型構造（$\cdot CH_2CH=CHCH_2^{+}\cdots{}^{-}CH_2\cdot CHCN$）を通っているものと考えられる。なお，ルイス酸をまったく用いないときの反応であるが，熱反応ではジエン付加物，光反応ではシクロブタン誘導体となることが知られており，これも前者がブタジエンの基底状態での反応，後者が励起状態での反応（反ウッドワード・ホフマン則反応）と考えられている。$AlCl_3$，$EtAlCl_2$ などのルイス酸によりシクロブタン誘導体とならず，交互共重合体となるのはルイス



第 13 図

酸の作用でアクリルモノマーの極性が著しくかたより，シクロブタン環形成が妨害され，ブタジエンの1.4重合を促すものと思われる。**第13図**に以上の関係を総括しておく。

引 用 文 献

1) 古川，伊勢田；日本化学繊維研究所第26回講演集，83 (1969)
2) J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, N. Kataoka; J. Polymer Sci., A-1, **8** (1970) 1147
3) J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda; Polymer J., 155 (1970)
4) 井本，大津，中林；Makromol. Chem., **65**, 194 (1963)
5) 池上，平井；Chem. Commun., **1969**, 159,, J. Polymer Sci., A-1, **8** 195 (1970)
6) M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, K. Kawasumi, K. Nakaguchi; J. Polymer Sci., [B], **5**, 47 (1969)
7) J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai; Polymer J. in press.
8) J. Furukawa, Y. Iseda, E. Kobayashi; J. Polymer Sci., B, contributed.
9) J. Furukawa, Y. Iseda, E. Kobayashi; J. Polymer Sci., B, in press.

財団法人 日本化学繊維研究寄付行為

昭和11年8月13日認可
昭和14年8月22日改正
昭和15年8月2日改正
昭和19年3月20日改正
昭和28年9月4日改正

第1章 総 則

第1条 この法人は，財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2条 この法人は，事務所を京都市左京区吉田本町京都大学内に置く。

第2章 目的および事業

第3条 この法人は，化学繊維工業に関し，学界と業界との関係を密にし，学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4条 この法人は，前条の目的を達成するために次の事業を行なう。

1. 化学繊維に関する研究者および団体に対する研究資金の交付
2. 化学繊維に関する研究および調査
3. 研究結果の発表会の開催および研究成果の刊行
4. 化学繊維に有用な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産および会計

第5条 この法人の資産は，次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品および補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産および運用財産の2種類とする。

基本財産は，別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産および将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は，基本財産以外の財産とする。ただし，寄付金品であって，寄付者の指定あるものは，その指定に従う。

第7条 この法人の基本財産のうち現金は，理事会の決議によって確実な有価証券を購入するか，または確実な信託銀行に信託するか，あるいは定期預金として理事長が保管する。

第8条 基本財産は，消費し，または担保に供してはならない。ただし，この法人の事業遂行上やむをえない事由があるときは，理事会の議決を経，かつ，文部大臣の承認を受けて，その一部に限り処分することができる。

第9条 この法人の事業遂行に要する費用は，資産から生ずる果実，および事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

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

収支予算を変更した場合も同じである。

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

この法人の決算に剰余金があるときは，理事会の議決を経て，その1部もしくは全部を基本財産に編入し，または翌年度に繰越すものとする。

第12条 収支予算で定めるものを除く外，新たに義務の負担をし，または権利の放棄をしょうとするときは理事会の議決を経，かつ，文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため，その会計年度内の収入をもって償還する一時金以外の借入金についても同じである。

第13条　この法人の会計年度は，毎年４月１日に始まり，翌年３月31日に終る。

第４章　役員および職員

第14条　この法人には次の役員を置く。
理事　11名以上17名以内（内理事長１名　常務理事３名）
監事　３名以上５名以内

第15条　理事および監事は，評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第16条　理事のうちに理事長１名，常務理事３名を置く。
理事長には，京都大学学長の職にある者を充てる。
常務理事は，理事の互選で定める。
理事長は，この法人の事務を総理し，この法人を代表する。
理事長に事故ある場合は，理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。
常務理事は，理事長を補佐し，理事会の決議に基づき日常の事務に従事し，および評議員会の決議した事項を処理する。

第17条　理事は，理事会を組織し，この法人の業務を議決し執行する。

第18条　監事は，民法第59条の職務を行なう。

第19条　この法人の役員の任期は３年とする。ただし，再任を妨げない。
補欠による役員の任期は，前任期者の残任期間とする。
役員は，その任期満了後でも後任者が，就任するまでは，なお，その職務を行なう。

第20条　役員は，有給とすることができる。

第21条　この法人の事務を処理するため，書記その他の職員を置く。
職員は理事長が任免する。
職員は有給とする。

第22条　この法人には，評議員若干名を置く。
評議員は，維持会員の推薦する個人ならびに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。
評議員には，第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは，「評議員」と読み替えるものとする。

第23条　評議員は，評議員会を組織し，この寄付行為に定める事項を審議する。

第５章　会　　議

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

第25条　理事会は，理事長現在数の３分の２以上出席しなければ開くことができない。ただし，書面をもって他の出席者に委任したものは，あらかじめ通知のあった事項については，これを出席者とみなす。
会議の議事は，出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条　評議員会は，この寄付行為に定めてあるものの外，次の事項を審議する。
1．予算および決算についての事項
2．不動産の買入れまたは基本財産の処分についての事項
3．その他この法人の事務に関し理事長において必要と認めた事項

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

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

第６章　賛　助　会　員

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

に功労のあった者で理事会の決議を経て推薦されたる者

2．維持会員　この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者

維持会員は，毎年度維持会費を納めるものとする。

第7章　寄付行為の変更ならびに解散

第29条　この寄付行為は，理事現在数および評議員現在数の，おのおの3分の2以上の同意を経，かつ，文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

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

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

第8章　補　　則

第32条　この寄付行為施行についての細則は，理事会の議決を経て別に定める。

付　　則

この法人設立当時における役員は，設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは，設立者がその職務を行なう。

財団法人　日本化学繊維研究所役員名簿

理事長	前田敏男	京都大学総長
常務理事	桜田一郎	京都大学名誉教授
〃	堀尾正雄	京都大学名誉教授
〃	藪田為三	日本エクスラン工業株式会社相談役
理事	浅野清重	京都大学事務局長
〃	岡村誠三	京都大学教授（原子力研究所々長）
〃	小野木重治	京都大学教授
〃	辻和一郎	京都大学教授（化学研究所々長）
〃	古川淳二	京都大学教授
〃	福井謙一	京都大学教授
〃	山内晁	三菱レイヨン株式会社常務取締役
〃	田川知昭	株式会社 興人 副社長
〃	上田敬造	鐘淵紡績株式会社 取締役
〃	田中修	東レ株式会社 取締役
〃	米田豊	帝人株式会社 顧問
〃	大杉鉄郎	株式会社 クラレ 常務取締役
監事	白取信男	京都大学事務局経理部長
〃	中沢五郎	旭化成工業株式会社 常務取締役
〃	伊藤寛	伊藤万株式会社 取締役社長
理事	鶴田基弘	ユニチカ株式会社　常務取締役

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 27
(Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Vol. 27, 1970)
published by
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho
Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学繊維研究所　第27回講演集

昭和45年9月25日　印刷
昭和45年10月1日　発行

財団法人日本化学繊維研究所
編集兼発行者　前田敏男

発行所　財団法人　日本化学繊維研究所
京都市左京区吉田本町　京都大学内

印刷所　尼崎印刷株式会社
尼崎市北大物町25

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 27
(Annual Report of the Research Institute for Chemical Fibers, Japan : Vol. 27, 1970)