

京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第28集

昭 和 46 年 10 月









京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集  
第 28 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu  
Vol. 28  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 28)

October 1971

昭 和 46 年 10 月



財團 日本化学纖維研究所 講演集 28集

〔第28回講演会：日時・昭和45年10月1日／場所・綿業クラブホール（大阪市東区備後町3丁目）〕

目 次

ポリイソブチレンオキシドの結晶構造.....( 1 )

京都大学工学部  
高分子化学教室 梶 慶 輔

高分子のエキサイマー発光と分子構造(Ⅱ).....( 13 )

京都大学工学部  
高分子化学教室 西 島 安 則

単分散、多分散および星形ポリスチレンの粘弾性.....( 27 )

京都大学工学部  
高分子化学教室 小野木重治  
升田利史郎

ポリリボ核酸上におけるオリゴデオキシリボ核酸誘導体間の反応.....( 39 )

京都大学工学部  
石油化学教室 清水剛夫

グルタミン酸エステル共重合体の分子構造と鎖の形態.....( 49 )

京都大学工学部  
高分子化学教室 中島章夫  
田中清治

リビングアニオン重合における生長活性種について.....( 63 )

京都大学工学部  
高分子化学教室 伊勢典夫

特殊な触媒による三成分系共重合の一実験.....( 73 )

生産開発科学  
研究所 塩田哲也  
京都大学工学部  
高分子化学教室 岡村誠三

有機金属化合物による塩化ビニルの重合および共重合.....( 83 )

京都大学工学部  
合成化学教室 古川淳二  
小林英一  
伊勢田裕  
山内淳之介



# ポリイソブチレンオキシドの結晶構造

梶 慶 輔\*

## 要 旨

ポリイソブチレンオキシド (PIBO) の結晶構造を決定した。単位胞は斜方晶系に属し、格子定数は、 $a = 10.76\text{\AA}$ ,  $b = 5.76\text{\AA}$ ,  $c = 7.00 \pm 0.03\text{\AA}$  (鎖軸) である。空間群は  $P2_12_1-D_2^4$  と決定された。単位胞中には 4 コのモノマー単位を含み、計算密度は  $1.104\text{g/cc}$  で、実測値  $1.040\text{g/cc}$  とよく一致している。

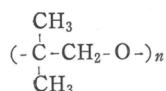
分子鎖は非平面の二重ジゲザグ構造をとっている。このコンホメーションは、鎖軸方向の結晶弾性率の計算値と実測値とを比較することによって確かめた。鎖のパッキング (充填状態) は、単位胞中のすべての可能な位置について構造因子を計算し、実測値と比較することによって決定した。

## 1 緒 言

高分子の結晶構造を決定する際には、結晶中の鎖のコンホメーションが問題となる。線状ポリマーの場合には、つぎの 2 つの仮定を用いることによって、繊維周期の値から鎖のコンホメーションを推定できる<sup>1)</sup>。すなわち、(a) モノマー単位が鎖軸に関して幾何学的に等価な位置を占めるという等価仮定と、(b) 実際のコンホメーションは、鎖 1 本についてのポテンシャルエネルギーが最小となるものに近いという仮定である。しかしながら、これらの仮定を用いて推定されたコンホメーションが実際に正しいかどうかを確かめる段になると、X 線強度からだけでは困難な場合がある。このような場合には、解決方法の一つとして、鎖軸方向の結晶弾性率を挙げることができる。すなわち、分子鎖のコンホメーションと結晶弾性率の関係は桜田ら<sup>2)</sup>によって調べられており、弾性率はコンホメーションの違いを敏感に反映することが示された。また、弾性率の理論計算式は島内ら<sup>3)</sup>および宮沢<sup>4)</sup>によって提出されており、主として IR スペクトロスコピーから得られる力の定数を用いて計算できる。一方、実測値は桜田ら<sup>5)</sup>の X 線法によって直接求めることができるから、この両者を比較することによって、コンホメーションを確かめることができるわけである。

本研究では、1 例として、ポリイソブチレンオキシド (PIBO) を用いてこのことを示した。すなわち、PIBO はこれまで平面ジゲザグ構造をとると考えられている<sup>6)</sup>が、この構造が不適当であることを弾性率の値から推定し、正確な構造決定を行なった。

また、PIBO の構造式は、



であるが、一般式、

\* 京都大学工学部高分子化学教室



で表わされるポリオキシドまたはポリスルフィドのうち、ポリエチレンオキシド<sup>7)</sup>やポリエチレンスルフィド<sup>8)</sup> [ $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ ] を除いて、ポリプロピレンオキシド<sup>9)</sup>やポリプロピレンスルフィド<sup>10)</sup> [ $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ ]、ポリエピクロロヒドリン<sup>11)</sup> [ $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Cl}, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ ] およびポリートランス-2-ブテンオキシド<sup>12)</sup> [ $\text{R}_1, \text{R}_4 = \text{CH}_3, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$ ] などは、いずれもよく似た構造をしている。それゆえ、ポリイソブチレンオキシドは、こういった面からも興味深い。

ポリイソブチレンオキシドの結晶構造は、広野、倉賀野、和才、三枝および古川<sup>6)</sup>によつて、はじめて解析が試みられた。彼らの与えた単位胞は斜方晶系に属し、格子定数は  $a = 6.1\text{\AA}$ ,  $b = 9.8\text{\AA}$ ,  $c = 7.0\text{\AA}$  (鎖軸) であった。しかしながら、この単位胞では赤道上の強い 2 本の反射 ( $\text{CuK}_{\alpha}$  線に対して反射角が約  $16.5^\circ$  と  $17.5^\circ$ ) を説明できない。すなわち、彼らはこれらの反射を 1 本と見なしている。さらに、相宅、山崎、高木、藤井および増田<sup>13)</sup>は、単結晶に対する電子線回折および X 線回折の研究から、上述の赤道反射は 2 本であることを確認し、広野らとは異なった、 $a = 5.39\text{\AA}$ ,  $b = 10.41\text{\AA}$ ,  $c = 7.12\text{\AA}$  の斜方格子を与えた。この単位胞は、本研究で得たものと本質的に同じである。PIBO についてのこれ以上の詳しい報告はない。

## 2 実 験

PIBO は、京都工芸繊維大学の相宅省吾教授の御好意により提供されたものを用いた。これを  $200^\circ\text{C}$  でメルトプレスした後、急冷して原フィルムを作成した。無配向試料としては、この原フィルムを  $175^\circ\text{C}$  の熱風炉中で約 5 分間熱処理したものを用いた。また、配向試料は、原フィルムを  $175^\circ\text{C}$  の熱風炉中で約 5 倍延伸した後、同温で 4 分間熱処理することによって作成した。試料の密度は浮沈法（食塩-水系  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で測定）で、 $1.04\text{g/cc}$  であった。X 線写真は必要に応じて、平板カメラ（カメラ距離  $40.0\text{mm}$ ）および円筒カメラ（カメラ距離  $50.0\text{mm}$ ）を用いて撮影した。標準物質としては石英粉末を用いた。格子面間隔は、この石英の明瞭な 4 本の回折リングを基準にすることによって十分正確に決定することができた。また、繊維周期の決定に際しては、各層線の反射に Polanyi の層線式を適用した。反射強度の測定は、円筒状の無配向試料を用いて GM 管ディフラクトメーターで直接測定した。X 線はすべて  $\text{CuK}_{\alpha}$  線を用いた。

構造因子あるいは強度計算に際しては、多重度、角度因子（偏光因子および Lorentz 因子）、温度因子 ( $B = 8.0\text{\AA}^2$ ) を考慮した。吸収因子の補正は行なわなかった。原子構造因子は International Tables for X-ray Crystallography vol. III (1968) の値を用いた。計算には、京都大学電子計算機 KDC-II を使用した。

## 3 単位胞および空間群の決定

PIBO の典型的な X 線繊維写真を図 1 に示す。この図からわかるように、反射角が  $17^\circ$  付近の強い赤道反射は明らかに 2 本に分離している。さらに明確にするために、これらの反射のプロフィールをディフラクトメーターで描かすと図 2 のようになる。すなわち、この 2 つの反射の隔りは反射角 ( $2\theta$ ) にして約  $1^\circ$  である。X 線写真およびディフラクトメーターによって求めた格子面間隔から、まず、赤道面のみについて検討すると、ゼロ層線面の単位逆格子 ( $a^*b^*$ )

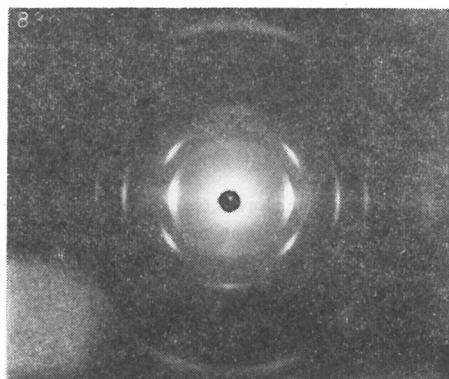


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of poly(isobutylene oxide)

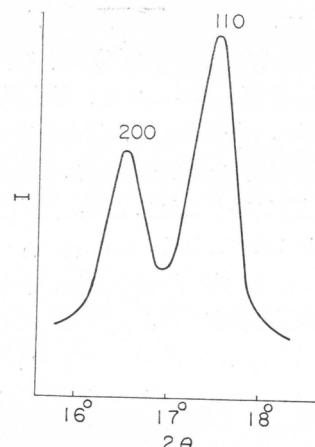


Fig. 2 Profile of the equatorial reflections of poly(isobutylene oxide)

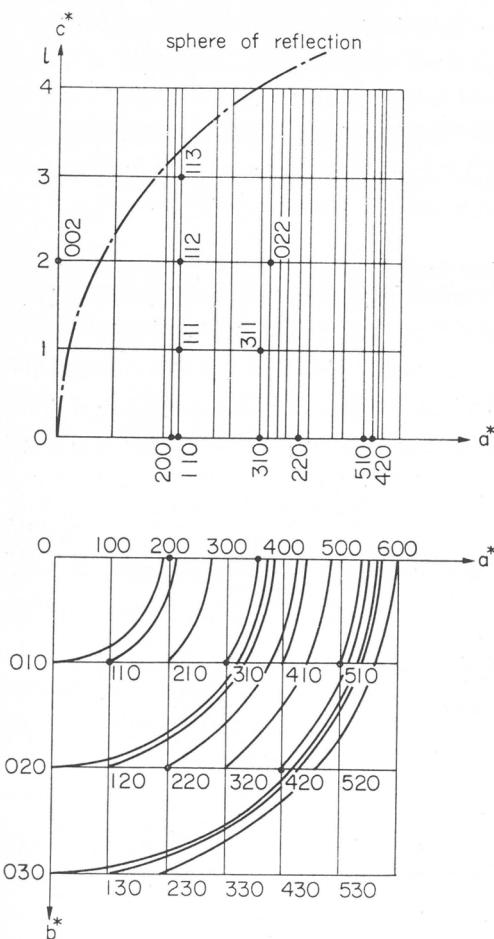


Fig. 3 Reciprocal lattice rotation diagram of poly(isobutylene oxide)

は広野ら<sup>6)</sup>の与えたものとは全く異なった長方形となる。

この赤道面の逆格子をもとにして、層線反射について検討した結果、単位胞は斜方晶系に属することが明らかになった。最終的に得られた逆格子図形を図3に示す。これより単位胞の大きさを求めるとき、 $a=10.76\text{Å}$ ,  $b=5.76\text{Å}$ ,  $c=7.00 \pm 0.3\text{Å}$ （鎖軸）となる。単位胞中に4個のモノマー単位が入っているとすると、結晶の計算密度は $1.104\text{g/cc}$ となり、実測値 $1.04_0\text{g/cc}$ とよく一致する。

$h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  の反射は、 $h$ ,  $k$ ,  $l$  が偶数のときのみ存在することから、空間群は $P2_12_12_1-D_2^4$ と決定される。この空間群は、アイソタクチックなポリプロピレンオキシド<sup>9)</sup>、ポリプロピレンスルフィド<sup>10)</sup>あるいはポリートランス-2-ブテンオキシド<sup>12)</sup>の空間群と一致する。

#### 4 分子鎖形態

PIBOの纖維周期の実測値は、 $7.00\text{Å}$ であるのに対し、完全伸長鎖を仮定したときの計算値は、 $7.18\text{Å}$  ( $C-C: 1.54\text{Å}$ ,  $C-O: 1.43\text{Å}$ ,  $\angle COC = \angle CCO: 190^\circ 28'$ ) であるから、分子鎖は約2.5%短縮していることになる。したがって、分子鎖形態は、纖維周期の実測値に合うように決定されなければならない。

さて、一般に分子鎖形態を決定しようとする  
と、結合長( $r$ )、結合角( $\phi$ )および内部回転角  
( $\tau$ )を知る必要がある。いま、結合長としては、  
C-C 1.54Å, C-O 1.43Å、結合角はすべて四面  
体角(109°28')を用いることにすると、問題は  
内部回転角ということになる。内部回転角に  
は、図4に示すごとく、 $\tau_{12}$ ,  $\tau_{25}$ ,  $\tau_{51}$ の3つがあ  
る。ところで、宮沢<sup>14)</sup>によれば、内部座標( $r$ ,  $\phi$ ,  $\tau$ )とらせんパラメーター( $d$ ,  $\rho$ ,  $\theta$ )の間には  
つきの関係が存在する。

$$\begin{aligned} \pm \cos(\theta/2) &= \cos(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ &\quad - \cos(-\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ &\quad - \cos(+\tau_{12}/2 - \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \sin(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \\ &\quad - \cos(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 - \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \pm d \sin \theta &= (+r_{12} + r_{25} + r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ &\quad - (+r_{12} + r_{25} + r_{51}) \sin(-\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \sin(\phi_5/2) \\ &\quad - (+r_{12} - r_{25} + r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 - \tau_{25}/2 + \tau_{51}/2) \sin(\phi_1/2) \sin(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \\ &\quad - (+r_{12} + r_{25} - r_{51}) \sin(+\tau_{12}/2 + \tau_{25}/2 - \tau_{51}/2) \cos(\phi_1/2) \cos(\phi_2/2) \cos(\phi_5/2) \end{aligned} \quad (2)$$

また、緒言で述べた等価仮定を用いると、繊維周が  $t$  の  $m/n$  らせんでは、

$$d = t/m \quad (3)$$

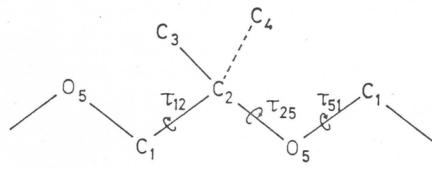
$$\theta = 2n\pi/m \quad (4)$$

の関係が成り立つ。PIBOの繊維周期は7.00Åであり短縮率は小さいので、分子鎖は2/1らせん構造をとると考えられる。したがって内部回転角 $\tau$ のうち、1つが定まれば、式(1)～(4)から他の2つの内部回転角を計算で求めることができる。いま、C-O結合のまわりの回転がC-C結合のまわりの回転に比べてはるかに起こりやすいこと<sup>15)</sup>、およびPIBOと類似したポリプロピレンオキシド(-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)の結晶構造において、 $\tau$ (OC(O))が180°のときに実測強度が良く説明されること<sup>9)</sup>から、PIBOの内部回転角 $\tau_{12}$ (OC(O))も180°と仮定するのが妥当である。 $\tau_{12}$ をこのように仮定すると、他の2つの内部回転角は、 $\tau_{25}=207^\circ$ および $\tau_{51}=153^\circ$ と計算される。これらの内部座標から、各骨格原子のらせんパラメーターを求める表1のようになる。

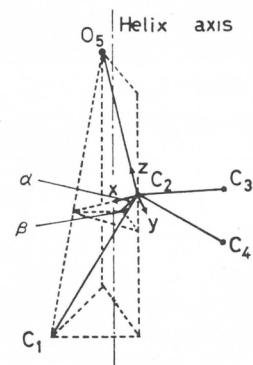
つぎに、メチル側鎖のらせんパラメーターを求める。  
図5に示すごとく、C<sub>2</sub>を原点としO<sub>5</sub>C<sub>2</sub>上にz軸を、三角形O<sub>5</sub>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>の面内にx軸を、それらに垂直にy軸をもつ

**Table 1** Helical parameters of the main chain of poly-(isobutylene oxide).  $\rho_i$ : the distance from the  $i$ -th atom to the helix axis,  $\theta_{ij}$  and  $d_{ij}$ : the rotational angle about the helix axis and the translation along the helix axis on passing from the  $i$ -th atom to the  $j$ -th, respectively. Numbers of atoms are shown in Fig. 4.

$\rho_i$ (Å)	$\theta_{ij}$ (°)		$d_{ij}$ (Å)	
$\rho_1$ 0.503	$\theta_{12}$	180	$d_{12}$	1.166
$\rho_2$ 0.503	$\theta_{25}$	257	$d_{25}$	1.167
$\rho_5$ 0.555	$\theta_{51}$	103	$d_{51}$	1.167



**Fig. 4** Internal rotation angles of poly-(isobutylene oxide)



**Fig. 5** Geometry of poly-(isobutylene oxide) chain

右手座標系を考え、この座標系におけるメチル基の座標  $(x, y, z)$  をまず決定する。つぎに、この座標系の  $z$  軸がらせん軸と平行になるように座標の回転を行なう。すなわち、まず、 $z$  軸のまわりに角  $\alpha$ 、その後、 $y$  軸のまわりに角  $\beta$  だけ回転させる。このようにして得られた新たな座標系で表わされたメチル基の座標  $(X, Y, Z)$  から、そのらせんパラメーターを求めることができる。ここで、座標系  $(x, y, z)$  および  $(X, Y, Z)$  の間には、つきの変換式が成立する。

$$X = A_\beta A_\alpha x \quad (5)$$

ただし、

$$X = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6)$$

また、 $A_\alpha$ 、 $A_\beta$  はそれぞれ  $z$  軸、 $y$  軸を中心に角  $\alpha$ 、 $\beta$  だけ座標系を回転させるときの変換マトリックスであり、次式で表わされる。

$$A_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad A_\beta = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (7)$$

計算の結果得られたメチル側鎖のらせんパラメーターを表2に示す。表1および表2のらせんパラメーターを用いて、分子鎖形態を描くと図6のようになる。この分子鎖は 2/1 らせん軸を有し、二重ジグザグ構造 (double zigzag structure) をとる。すなわち、この鎖は小さなジ

Table 2 Helical parameters of methyl side groups of poly(isobutylene oxide) chain

$\rho_i$ (Å)	$\theta_{ij}$ (°)		$d_{ij}$ (Å)
$\rho_3$ 1.733	$\theta_{13}$	304	$d_{13}$ 0.286
$\rho_4$ 1.926	$\theta_{14}$	27	$d_{14}$ -0.376

グザグ (C-C-O ジグザグ) と大きなジグザグ (モノマー単位のジグザグ) からなっている。

つぎに、この鎖の構造が正しいかどうかを確かめるために、鎖軸方向の結晶弾性率 ( $E_l$ ) の測定を行なった。もし、この鎖が完全伸長平面ジグザグ構造をとるとすれば、 $E_l$  の値は約  $140 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  とならなければならない。というのは、完全伸長平面ジグザグ構造をとるポリエチレンの  $E_l$  値は、 $240 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  であり、鎖1本の占める断面積が PIBO の方がポリエチレンの1.7倍と大きいからである<sup>2)</sup>。ところが、子午線反射(002)を用いてX線的に測定したPIBOの  $E_l$  値は、図7に示すように、 $33 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  であって、伸長ジグザグ鎖に対して期待される値よりもはるかに低い。したがって、弾性率の値からも、PIBO が完全伸長平面ジグザグ鎖でないことがわかる。さらに、上で決定した PIBO の二重ジグザグ構造について、 $E_l$  値を理論計算し、この値が実測値と一致するかどうかを調べた。

$E_l$  の理論計算は、島内ら<sup>3)</sup>の方法に従って行なった。構造単位当たりの軸長を  $d$ 、力  $F_d$  によって起こる  $d$  の変化量を  $\Delta d$ 、分

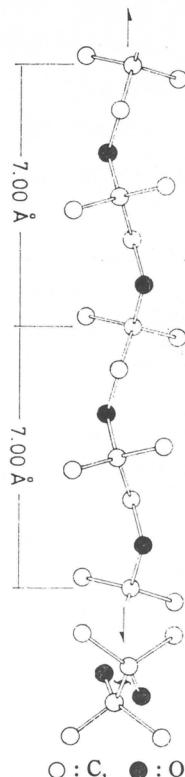


Fig. 6 Chain conformation of poly (isobutylene oxide)

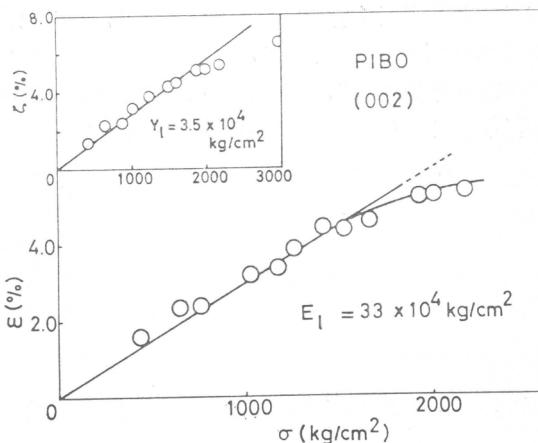


Fig. 7 Stress-strain curve for the 002-reflection of poly(isobutylene oxide). The stress-elongation curve for the specimen is shown at the corner.

ここで、ポテンシャルを  $V$  として、Urey-Bradley 型の力場を仮定すると、

$$V = \frac{1}{2} \sum K(\Delta r)^2 + \frac{1}{2} \sum H(\rho \Delta \phi)^2 + \frac{1}{2} \sum K^*(\rho' \Delta \tau)^2 + \frac{1}{2} \sum F(\Delta q)^2 \quad (12)$$

ただし、 $K, H, K^*, F$  は、stretching, bending, torsion および repulsion に対する力の定数である。さらに、

$$\begin{aligned} \rho &= (rr')^{1/2} && (r, r': 角 \phi をなすボンドの長さ) \\ \rho' &= (r_{-1} r_1)^{1/2} && (r_{-1}, r_1: \tau を考えているボンドの両隣りのボンド長) \\ q &= r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \phi \end{aligned} \quad (13)$$

式(12)の  $\Delta q$  を式(13)を用いて消去し、式(11)に代入すると、 $\Delta r/F_d, \Delta \phi/F_d, \Delta \tau/F_d$  に関する連立方程式が得られる。すなわち、

$$\left. \begin{aligned} kr_{i-1, i} \Delta r_{i-1, i} + krr_{i-1, i; i, i+1} \Delta r_{i, i+1} + kr_{i-2, i-1, i} \Delta r_{i-2, i-1} \\ + kr_{i-1, i; i} \Delta \phi_{i-1, i; i-1} \Delta \phi_{i-1} = Tr_{i-1, i} F_d \\ kr_{i-1, i; i} \Delta r_{i-1, i} + kr_{i-1, i+1; i} \Delta r_{i, i+1} + k\phi_i \Delta \phi_i = T\phi_i F_d \\ kr_{i-1, i} \Delta \tau_{i-1, i} = T\tau_{i-1, i} F_d \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned} kr_{i-1, i} = K_{i-1, i} + s^2_{i-1, i+1} F_{i-1, i+1} + s'^2_{i-1, i} F_{i-2, i} \\ k\phi_i = \rho_i^2 (H_i + t_{i-1, i+1} F_{i-1, i+1}) \\ k\tau_{i-1, i} = \rho^2_{i-1, i} K^*_{i-1, i} \\ kr_{i-1, i; i, i+1} = s_{i-1, i+1} s'_{i-1, i+1} F_{i-1, i+1} \\ kr_{i-1, i; i} = s_{i-1, i+1} t_{i-1, i+1} \rho_i F_{i-1, i+1} \\ kr_{i-1, i+1; i} = s'_{i-1, i+1} t_{i-1, i+1} \rho_i F_{i-1, i+1} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

また、

$$\left. \begin{aligned} \rho_i = (r_{i-1, i} r_{i, i+1})^{1/2} \\ \rho_{i-1, i} = (r_{i-2, i-1} r_{i, i+1})^{1/2} \\ s_{i-1, i+1} = (r_{i-1, i} - r_{i, i+1} \cos \phi_i) / q_{i-1, i+1} \\ s'_{i-1, i+1} = (r_{i, i+1} - r_{i-1, i} \cos \phi_i) / q_{i-1, i+1} \\ t_{i-1, i+1} = \rho_i \sin \phi_i / q_{i-1, i+1} \\ q^2_{i-1, i+1} = r^2_{i-1, i} + r^2_{i, i+1} - 2r_{i-1, i} r_{i, i+1} \cos \phi_i \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

子鎖 1 本の占める有効断面積を  $A$  とすると、鎖軸方向の結晶弾性率はつぎのようになる。

$$\begin{aligned} E_l &= (F_d/A) / (\Delta d/d) \\ &= (d/A)(\Delta d/F_d) \end{aligned} \quad (8)$$

また、結合長を  $r$ 、結合角を  $\phi$ 、内部回転角を  $\tau$  とすると、 $\Delta d$  は次式で表わされる。

$$\Delta d = \sum T^r \Delta r + \sum T^\phi \Delta \phi + \sum T^\tau \Delta \tau \quad (9)$$

ただし、

$$\begin{aligned} T^r &= \partial d / \partial r, T^\phi = \partial d / \partial \phi, T^\tau = \partial d / \partial \tau \\ &\quad (10) \end{aligned}$$

つぎに、構造単位当たりの鎖のポテンシャルを  $V$  とすると、

$$\begin{aligned} \partial V / \partial r &= T^r F_d, \partial V / \partial \phi = T^\phi F_d, \\ \partial V / \partial \tau &= T^\tau F_d \end{aligned} \quad (11)$$

式(14)を解くことによって、 $\Delta r/F_d$ ,  $\Delta\phi/F_d$ ,  $\Delta\tau/F_d$  が求まる。また、式(1), (2)から、式(10)の値が求まり、これらを式(9)に代入すると  $\Delta d/F_d$  が求まり、式(8)より  $E_l$  が計算される。これらの計算に用いた力の定数は、ポリエチレンオキシドに対する田所ら<sup>7)</sup>の値で、つきの通りである。

$$K_{12}(\text{CC}) = 3.03 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$K_{25}(\text{CO}) = K_{51}(\text{OC}) = 3.13 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$H_1(\text{OCC}) = H_2(\text{CCO}) = 0.30 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$H_5(\text{COC}) = 0.54 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$F_{12}(\text{CC}) = 0.40 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$F_{25}(\text{CO}) = F_{51}(\text{OC}) = 0.46 \text{ md}/\text{\AA}$$

$$K^r_{12}(\text{CC}) = K^r_{25}(\text{CO}) = K^r_{51}(\text{OC}) = 0.05 \text{ md}/\text{\AA}$$

計算の結果得られた  $\Delta r/F_d$ ,  $\Delta\phi/F_d$ ,  $\Delta\tau/F_d$  の値は、

$$\Delta r_{12}/F_d = 0.072 \text{ \AA}/\text{md}$$

$$\Delta r_{25}/F_d = \Delta r_{51}/F_d = 0.170 \text{ \AA}/\text{md}$$

$$\Delta\phi_1/F_d = \Delta\phi_2/F_d = 1.168 \text{ rad}/\text{md}$$

$$\Delta\phi_5/F_d = 0.674 \text{ rad}/\text{md}$$

$$\Delta\tau_2/F_d = 0$$

$$\Delta\tau_{25}/F_d = \Delta\tau_{51}/F_d = 1.91 \text{ rad}/\text{md}$$

また、

$$\Delta d/F_d = 3.807 \text{ \AA}/\text{md}$$

分子鎖1本の占める有効断面積は、 $A = 31.0 \text{ \AA}^2$  であり、 $d = 3.50 \text{ \AA}$  であるから、

$$E_l = 29.8 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2 = 30.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

すなわち、実測値  $33 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  と非常によく一致し、PIBO の二重ジグザグモデルが正しいことを示している。

## 5 結 晶 構 造

PIBO の空間群は、 $P2_12_12_1-D_2^4$  であり、分子鎖は2/1らせん軸を有するから、鎖軸は単位格子中の結晶学的な2回らせん軸と一致しなければならない。また、単位胞中に4個のモノマー単位を含むから、2本の鎖が貫通していることになり、それらは、空間群から互いに逆平行でなければならない。つぎに、これら2本の鎖の相対位置、すなわち、鎖軸のまわりの回転位置と鎖軸方向の高さであるが、これらは空間群からは定まらない。

そこで、まず、分子鎖軸のまわりの回転位置を決定するために、各位置における赤道面の構造因子を計算し、実測された赤道反射の構造因子と最もよく合う位置を選んだ。この結果を図8に示す。ここで、らせん軸のまわりの鎖の位置は、主鎖炭素原子のC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>ボンドの(001)面への投影線とa軸とのなす角( $\varphi$ )で示されている。強度の強い200と110反射の構造因子は $\varphi$ にあまり依存しないが、020, 400, 310, 420反射はかなり大きく変化する。特に、020と400の変化が大きく、しかも実測強度は観測されないから、 $\varphi$ を決定するのには有効な反射である。計算したすべての赤道反射の構造因子は、 $\varphi=70\text{--}80^\circ$ の範囲で実測値とよくあう。

つぎに、この範囲で鎖の高さ(C<sub>2</sub>原子のz座標)を変化させたときの各層線反射の構造因子を計算すると、C<sub>2</sub>原子のz座標が0.25のとき実測値と最もよくあう。図9には、 $\varphi=76^\circ$ のときの層線反射の構造因子の計算結果を示してある。 $\varphi=76^\circ$ の正確な値は、単位胞中の原子間の

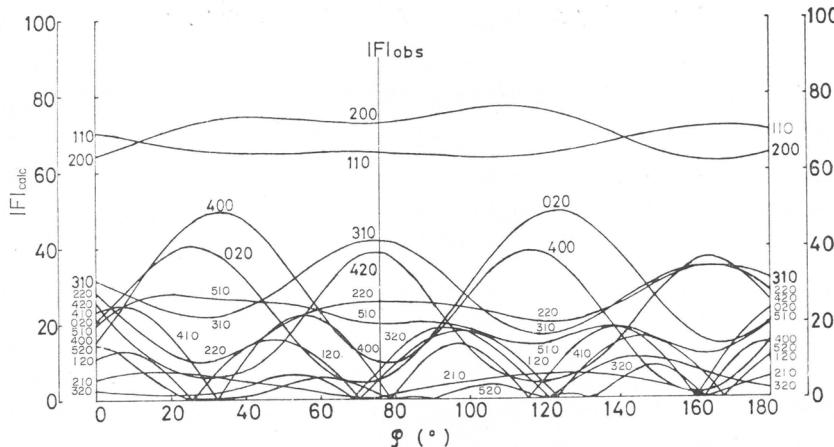


Fig. 8 Variation of structure factors for the equatorial reflections of poly(isobutylene oxide) with the positions of the molecular chain about the two-fold screw axis in the unit cell  
 $\varphi$ : the angle of the projection line of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> bond on the (001) plane with  $\alpha$ -axis

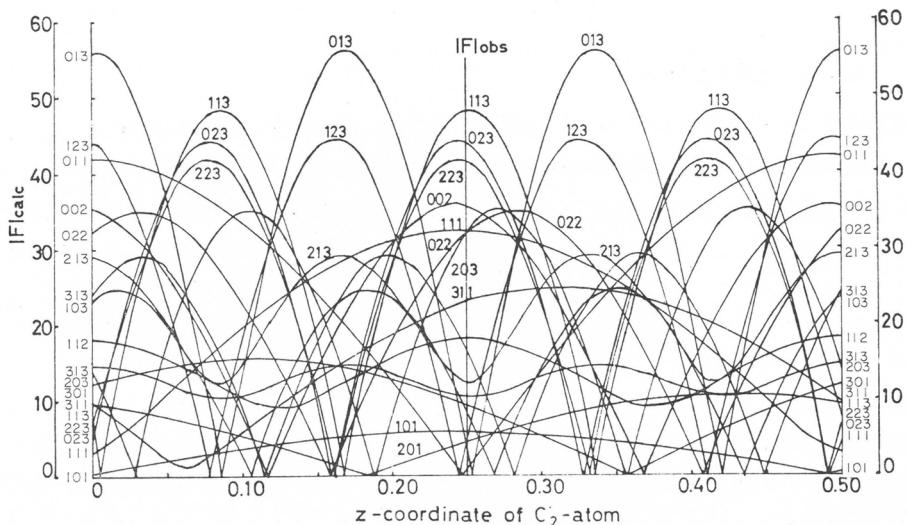


Fig. 9 Variation of structure factors for the layer reflections of poly(isobutylene oxide) with the relative height of the two chains in the unit cell

van der Waals 距離を計算することによって得られた。

最終的に得られた原子座標を表 3 に示す。これらの座標を用いて計算した反射強度  $I_c$  と実測強度  $I_0$  との比較を表 4 に示す。これらは非常によく一致しており、信頼度因子  $R' = (\sum$

Table 3 Atomic coordinates of poly(isobutylene oxide)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C <sub>1</sub>	0.239	-0.085	0.083
C <sub>2</sub>	0.261	0.085	0.250
C <sub>3</sub>	0.142	0.223	0.291
C <sub>4</sub>	0.366	0.254	0.196
O	0.296	-0.043	0.417

Table 4 Comparison between calculated and observed intensities\*

$hkl$	$d_c$ Å	$d_0$ Å	$I_c \times 10^{-3}$ in electrons squared	$I_0 \times 10^{-3}$	$hkl$	$d_c$ Å	$d_0$ Å	$I_c \times 10^{-3}$ in electrons squared	$I_0 \times 10^{-3}$
200	5.380	5.4	939	930	601	1.737	—	9	—
110	5.078	5.07	1315	1210	521	1.674	—	4	—
210	3.932	—	0	—	611	1.663	—	4	—
310	3.045	3.04 <sub>6</sub>	162	177	331	1.645	—	4	—
020	2.880	—	1	—	002	3.500	3.5	42	70
120	2.782	—	2	—	102	3.328	—	3	—
400	2.690	—	3	—	012	2.991	—	9	7
220	2.539	2.54 <sub>1</sub>	37	28	202	2.934	—	0	—
410	2.437	—	1	—	112	2.882	2.87 <sub>9</sub>	31	13
320	2.246	—	2	—	212	2.614	—	4	—
510	2.016	2.02 <sub>1</sub>	11	13	302	2.505	—	0	—
420	1.966	1.97 <sub>2</sub>	37	25	312	2.297	2.28	26	49
130	1.890	—	1	—	022	2.224	—	27	—
230	1.808	—	1	—	122	2.178	—	8	—
600	1.793	—	0	—	402	2.133	—	10	—
520	1.724	—	0	—	222	2.055	—	7	7
610	1.712	—	0	—	412	2.000	—	1	—
330	1.693	—	1	—	322	1.890	—	0	—
430	1.563	—	0	—	502	1.833	—	1	—
101	5.868	—	13	>0	512	1.747	—	0	—
011	4.448	—	0	—	422	1.714	—	10	4
201	4.266	—	4	—	032	1.683	—	1	—
111	4.110	4.11 <sub>5</sub>	344	360	132	1.663	—	2	—
211	3.428	—	8	—	232	1.607	—	2	—
301	3.192	—	10	—	602	1.596	—	0	—
311	2.792	2.80 <sub>5</sub>	69	41	522	1.546	—	1	—
021	2.663	—	1	—	103	2.280	—	1	—
121	2.585	—	1	—	013	2.163	—	0	—
401	2.511	2.50	19	7	203	2.144	2.1	13	57
221	2.387	2.38	29	>0	113	2.120	—	57	—
411	2.302	—	10	—	213	2.007	—	4	—
321	2.138	—	5	—	303	1.956	—	4	—
501	2.057	—	3	—	313	1.852	—	2	—
511	1.937	1.94 <sub>3</sub>	31	26	023	1.813	—	17	10
421	1.893	—	11	—	123	1.787	—	0	—
031	1.852	—	0	—	403	1.763	—	0	—
131	1.825	—	10	—	223	1.718	—	28	12
231	1.751	—	3	—	413	1.685	—	3	—

\* Reliability factor,  $R' = (\sum |I_0 - I_c| / \sum I_0) \times 100$ , is 16%.

$|I_0 - I_c| / \sum I_0 \times 100$  は、16%となる。なお、表には格子面間隔の実測値と計算値も示した。得られた結晶構造を、表4の原子座標を用いて描くと図10 (b 軸投影), 図11 (c 軸投影) および図12 (a 軸投影) のようになる。図10では二重ジグザグ構造のうちの大きなジグザグが、図12では小さなジグザグが見られる。また、図11には、各原子間の van der Waals 距離が示してあり、これらの値がいずれも普通の van der Waals 距離であることから、鎖間に特に強い

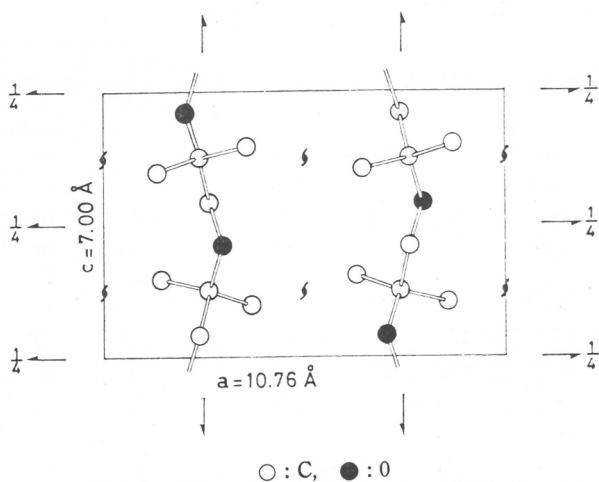


Fig. 10 Projection of the crystal structure of poly-(isobutylene oxide) on the (010) plane

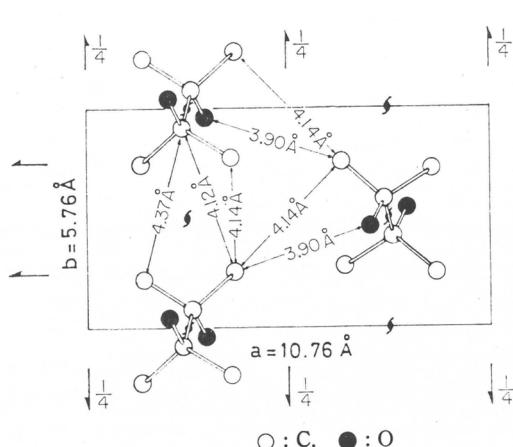


Fig. 11 Projection of the crystal structure of poly(isobutylene oxide) on the (001) plane

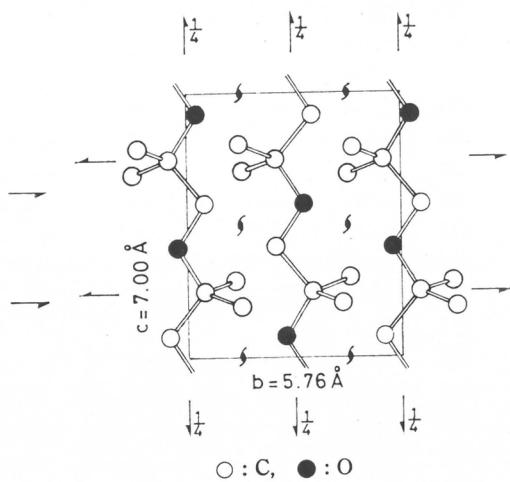


Fig. 12 Projection of the crystal structure of poly(isobutylene oxide) on the (100) plane

また、PIBO の結晶構造は、ポリプロピレンオキシド<sup>9)</sup> やポリプロピレンスルフィド<sup>10)</sup>の構造と非常によく似ていることがわかる。

本研究は、京都大学名誉教授 桜田一郎先生の御指導のもとに行なわれたものであり、ここに深く感謝申し上げます。

#### 引 用 文 献

- 1) L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science," p. 366, Wiley-Interscience, New York (1969)
- 2) I. Sakurada, K. Kaji, *J. Polymer Sci., C*, No. 31, 57 (1970)
- 3) T. Shimanouchi, M. Asahina, S. Enomoto, *ibid.*, 59, 93, 101, 113 (1962)
- 4) T. Miyazawa, *Repts. Progr. Polym. Phys. Japan*, 8, 47 (1965); 第13回高分子討論会(東京)講演要旨集, p. 601 (1964)

結合力は働いていないと思われる。このことは、分子鎖間方向の結晶弾性率( $E_t$ )の値からも支持される。すなわち、PIBO の $E_t$  値は、各赤道面に対して、

$$(200): E_t = 3.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(110): E_t = 3.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

$$(310): E_t = 4.3 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

のごとく得られるが、これらの値は通常の分子間力をもつポリエチレンの値 ( $3.8 \sim 4.3 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$ ) とほぼ等しいわけである<sup>16)</sup>。

- 5) 桜田, 温品, 伊藤, 高化, **19**, 285 (1962); *J. Polymer Sci.*, **57**, 651 (1962)
- 6) 広野, 倉賀野, 和才, 三枝, 古川, 日化会第18年会(大阪)講演要旨集, p. 253 (1965)
- 7) H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964)
- 8) Y. Takahashi, H. Tadokoro, Y. Chatani, *J. Macromol. Sci.*, **B2**, 361 (1968)
- 9) M. Cesari, G. Perego, W. Marconi, *Makromol. Chem.*, **94**, 194 (1966)
- 10) H. Sakakihara, Y. Takahashi, H. Tadokoro, P. Sigwalt, N. Spassky, *Macromolecules*, **2**, 515 (1969)
- 11) G. Perego, M. Cesari, *Makromol. Chem.*, **133**, 133 (1970)
- 12) M. Barlow, *J. Polymer Sci.*, A-2, **4**, 121 (1966)
- 13) 相宅, 山崎, 高木, 藤井, 増田, 第17回高分子年次大会口頭発表 (1968)
- 14) T. Miyazawa, *J. Polymer Sci.*, **55**, 215 (1961)
- 15) C. W. Bunn, *ibid.*, **16**, 323 (1955)
- 16) 梶, 京都大学博士論文, p. 121 (1970)



# 高分子のエキサイマー発光と分子構造 (Ⅱ)

——分子構造ならびに分子運動の効果について——

西 島 安 則\*

## 1 緒 論

螢光性の芳香族炭化水素の希薄溶液（たとえば、濃度が  $10^{-4}$  mole/l 以下）に励起光が入射し、分子 ( $^1M$ ) が励起光を吸収してその励起一重項状態 ( $^1M^*$ ) になると、その励起分子は螢光を発して励起エネルギーを失って元の基底状態 ( $^1M$ ) にもどるか、あるいはまた、internal conversion や intersystem crossing といった非放射遷移を経て結局は励起エネルギーを系中のまわりの分子の熱運動のエネルギーとして分配しながら失活して基底状態にもどる。そのような励起分子の寿命 ( $\tau_M$ ) はすべての失活過程の速度定数の和 ( $k_M$ ) の逆数として決まり、また、螢光発光の量子効率 ( $q_M$ ) はすべての失活過程のうちで螢光発光によって基底状態へ遷移する過程をとる割合である。このような過程を図1のように表わすと、 $\tau_M$  と  $q_M$  はそれぞれつきの式で与えられる。

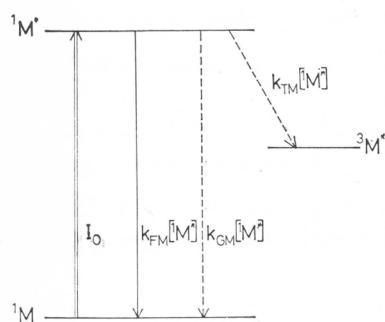


図 1 分子の励起と螢光の発光に関連する遷移過程を示す模式図  
 $^1M$ ：基底状態、 $^1M^*$ ：励起一重項状態、 $^3M^*$ ：励起三重項状態、 $\Rightarrow$ ：光の吸収による励起、 $\rightarrow$ ：螢光の発光、 $-->$ ：非放射遷移

な値になることは想像できよう。

溶液中の一つの特定の溶質分子に着目して、その分子が他の溶質分子と出会う速度は、Einstein-Smoluchowski の拡散理論を用いて、1秒間に出会う分子数 ( $\nu$ ) として表現することができるようになる。

$$\nu = 8\pi DR\nu_0 \quad (3)$$

$$\tau_M = \frac{1}{k_M} = \frac{1}{k_{FFM} + k_{GGM} + k_{TM}} \quad (1)$$

そして、

$$q_M = \frac{k_{FFM}}{k_M} = \frac{k_{FFM}}{k_{FFM} + k_{GGM} + k_{TM}} \quad (2)$$

溶液の濃度が高くなつて、たとえば  $10^{-2}$  mole/l になると、( $^1M^*$ ) の状態にある励起分子がその寿命 ( $\tau_M$ ) の間に ( $^1M$ ) の基底状態にある他の同種分子と出会う機会が相当顕著に増加する。溶液中の溶質分子の拡散係数 ( $D$ ) を  $2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec とすると、たとえば 50ns [1ns =  $10^{-9}$  sec] の寿命の間のブラウン運動による平均の移動距離は大体 140Å と推定できるが、一方、 $10^{-2}$  mole/l の溶液の各分子の占有体積は大体半径 35Å の球に相当することからも、この分子の出会いの確率が相当

\* 京都大学工学部高分子化学教室

ここで、 $R$  は出会いの生ずる作用半径であり、 $\nu_0$  は溶液の単位体積当たりの溶質分子数である。仮りに、 $R$  を  $4\text{\AA}$  として、前の例のように  $D=2\times10^{-5}\text{ cm}^2/\text{sec}$  で濃度が  $10^{-2}\text{ mole/l}$  の場合について  $\nu$  を求めると、

$$\nu = 1.2 \times 10^8 \text{ (sec}^{-1})$$

となる。この励起分子の平均寿命を  $50\text{ ns}$ 、すなわち、 $5\times10^{-8}\text{ sec}$  とすれば、励起分子は相当高い確率で他の溶質分子と励起寿命中に出会うこととなる。

このように、比較的高い濃度で起こる励起分子と他の溶質分子との出会いによる失活は濃度消光とよばれる現象として観察されるが、濃度の増加に伴って、螢光の量子効率は低下し、それと平行して励起寿命が短くなる。その螢光量子効率の低下はつぎの Stern-Volmer の関係式で与えられる。

$$\phi_M = \frac{q_M}{1 + [{}^1M]/[{}^1M]_h} \quad (4)$$

ここで、 $\phi_M$  は螢光性分子の濃度が  $[{}^1M]$  のときの螢光の量子効率であり、 $q_M$  は式(2)に示したように、濃度消光の起こらない希薄溶液での螢光の量子効率である。そして、 $[{}^1M]_h$  は  $\phi_M = 1/2 q_M$  になるような螢光性分子の濃度を示すが、その逆数は Stern-Volmer 定数 ( $K_{SV} = 1/[{}^1M]_h$ ) と呼ばれる。もし式(3)で求められるような励起分子と他の分子との出会いによって、励起分子は完全に失活されるとすれば、式(3)を  $[\text{mole/l}]$  の濃度表現に書き換えて、式(1)で示した励起寿命( $\tau_M$ )と合わせると、Stern-Volmer 定数はつぎのように求めることができる。

$$K_{SV} = 8\pi DR N_{AV} \tau_M \times 10^{-3} \quad (5)$$

ここで、 $N_{AV}$  は Avogadro 数である。前に掲げた例の数値を代入すれば、

$$K_{SV} = 6 \times 10^2 \text{ (l/mole)}$$

となり、したがって  $[{}^1M]_h$  は

$$[{}^1M]_h = (1/6) \times 10^{-2} \text{ (mole/l)}$$

となるが、この値は実験結果に照らして妥当な濃度範囲を示しているということができよう。

Förster と Kasper<sup>1)</sup> がピレンのベンゼン溶液において、螢光の濃度消光に伴う、励起二量体からのいわゆるエキサイマー発光を観察して以来、螢光の濃度消光についての研究は、単に反応力学的な取扱いのみでなく、その機構に関する理解が急速に進み、その後の光物理学および光化学の展開の重要な基礎となった<sup>2,3)</sup>。今日までに70種類を超える芳香族炭化水素化合物についてエキサイマー発光が研究されている<sup>4)</sup>。

励起一重項状態( ${}^1M^*$ )にある分子と基底状態( ${}^1M$ )の分子との出会いによって励起二量体( ${}^1D^*$ )が形成されること、すなわち、



で表わされる過程を考えに入れると図1に示した速度過程は図

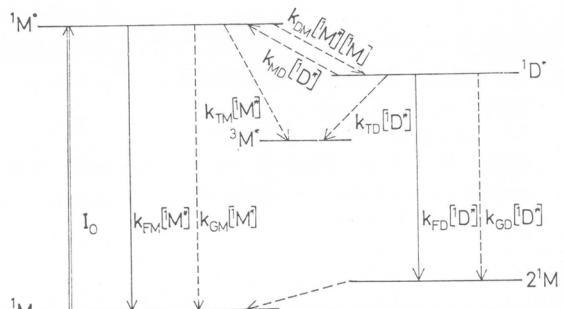


図2 分子の励起と螢光およびエキサイマー形成とエキサイマー発光に関連する遷移過程を示す模式図

${}^1M$ : 基底状態,  ${}^1M^*$ : 励起一重項状態,  ${}^3M^*$ : 励起三重項状態,  ${}^1D^*$ : 励起二量体 (エキサイマー),  $\Rightarrow$ : 光の吸収による励起,  $\rightarrow$ : 螢光・エキサイマー発光,  $-->$ : 非放射遷移

2のように書き換えることができよう。拡散律速による螢光の消光作用において、常に励起二量体形成の機構を考えることはできるがそれが実際に形成されることを確かめられるのは、この<sup>1</sup>D\*がエキサイマー発光をする場合に限ることはいうまでもない。<sup>1</sup>D\*が発光によるかあるいは非放射遷移によって失活して出来ると考えられる<sup>1</sup>Dの基底状態は系の吸収スペクトルに現われないので、<sup>1</sup>D\*は失活すると直ちに二つの<sup>1</sup>Mに解離すると考えねばならない。

式(1)および式(2)で<sup>1</sup>M\*に対して求めたと同様に、<sup>1</sup>D\*に対しても $\tau_D$ と $q_D$ をつぎのように定義することができよう。

$$\tau_D = \frac{1}{k_{FD} + k_{GD} + k_{TD}} = \frac{1}{k_D} \quad (7)$$

そして、

$$q_D = \frac{k_{FD}}{k_D} = \frac{k_{FD}}{k_{FD} + k_{GD} + k_{TD}} \quad (8)$$

系が連続的に一定強度の励起光を吸収しつつ定常状態になっている場合には、系が吸収する励起光の強度 $I_0$  (einstreins/l.sec) は系中で<sup>1</sup>M\*あるいは<sup>1</sup>D\*が失活する速度と等しいはずである。そこでつぎのように置くことができる。

$$I_0 = k_M [{}^1M^*] + k_D [{}^1D^*] \quad (9)$$

ここで、 $k_M$ と $k_D$ はそれぞれ式(1)と式(7)で示したように、<sup>1</sup>M\*および<sup>1</sup>D\*の失活過程の速度定数の和で、つぎのように与えられる。

$$k_M = k_{FM} + k_{GM} + k_{TM} \quad (10)$$

そして、

$$k_D = k_{FD} + k_{GD} + k_{TD} \quad (11)$$

定常状態ではまた<sup>1</sup>M\*と<sup>1</sup>D\*のそれぞれの濃度が変化しないので、系から発するモノマー蛍光の強度( $I_M$ )とエキサイマー発光の強度( $I_D$ )はそれぞれつぎのように与えられる。

$$\begin{aligned} I_M &= k_{FM} [{}^1M^*] \\ &= q_M \cdot k_M [{}^1M^*] \end{aligned} \quad (12)$$

そして、

$$\begin{aligned} I_D &= k_{FD} [{}^1D^*] \\ &= q_D \cdot k_D [{}^1D^*] \end{aligned} \quad (13)$$

したがって、系から発する螢光の量子効率( $\phi_M$ )とエキサイマー発光の量子効率( $\phi_D$ )は、それぞれ式(9)と式(12)および式(9)と式(13)からつぎのように求められる。

$$\begin{aligned} \phi_M &= \frac{I_M}{I_0} = \frac{q_M \cdot k_M [{}^1M^*]}{k_M [{}^1M^*] + k_D [{}^1D^*]} \\ &= \frac{q_M}{1 + \frac{k_D [{}^1D^*]}{k_M [{}^1M^*]}} \end{aligned} \quad (14)$$

そして、

$$\begin{aligned} \phi_D &= \frac{I_D}{I_0} = \frac{q_D \cdot k_D [{}^1D^*]}{k_M [{}^1M^*] + k_D [{}^1D^*]} \\ &= \frac{q_D}{1 + \frac{k_M [{}^1M^*]}{k_D [{}^1D^*]}} \end{aligned} \quad (15)$$

式(6)に示した<sup>1</sup>M\*と<sup>1</sup>D\*の平衡関係から

$$\frac{[\text{¹D}^*]}{[\text{¹M}^*][\text{¹M}]} = K \quad (16)$$

とおけば、式(14)と式(15)はそれれつぎのよう書き換えることができる。

$$\phi_M = \frac{q_M}{1 + K(k_D/k_M)[\text{¹M}]} \quad (17)$$

そして、

$$\phi_D = \frac{q_D}{1 + (1/K)(k_M/k_D)(1/[¹M])} \quad (18)$$

式(4)に示した Stern-Volmer の関係式の形に式(17)と式(18)を書き直せば、それれつぎのようになる。

$$\phi_M = \frac{q_M}{1 + [\text{¹M}]_h / [\text{¹M}]} \quad (19)$$

そして、

$$\phi_D = \frac{q_D}{1 + [\text{¹M}]_h / [\text{¹M}]} \quad (20)$$

ただし、これらの式での  $[\text{¹M}]_h$  はつぎのようになる。

$$1 / [\text{¹M}]_h = K(k_D/k_M) \quad (21)$$

また、式(19)と式(20)の比をとれば、

$$\begin{aligned} \frac{\phi_D}{\phi_M} &= \frac{q_D [\text{¹M}]}{q_M [\text{¹M}]_h} = \left( \frac{k_{FD}}{k_{FM}} \cdot K \right) [\text{¹M}] \\ &= K' [\text{¹M}] \end{aligned} \quad (22)$$

$(\phi_D/\phi_M)$  の比が溶質分子の濃度  $[\text{¹M}]$  に比例することが示される。

この報告の第 I 部においては<sup>5)</sup>、上に述べたような低分子の分子間に形成されるエキサイマー発光の基礎的な特性についての実験結果の例を示し、さらに、蛍光性側基をもつ高分子の分子内でのエキサイマー形成とその発光特性について、ポリビニルナフタレンおよびその共重合体の溶液の発光現象を中心述べた。この第 II 部では図 3 に示したような、ナフタレン側基をもつ種々の高分子について得られた実験結果を比較しながら、高分子におけるエキサイマー発光と分子構造ならびに分子運動との関係についての考察を進めることとする。

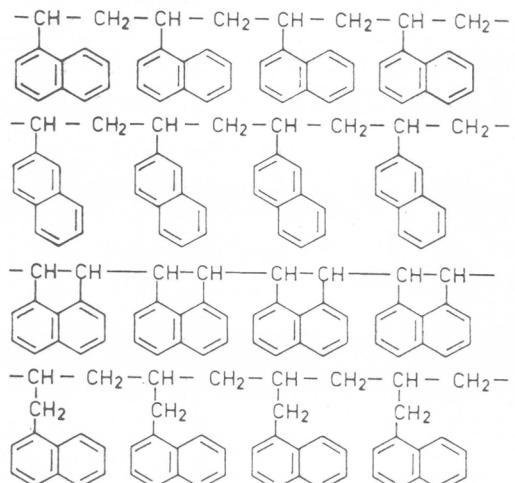


図 3 ナフタレン側基をもつ高分子、上から、ポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレン、ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレン、ポリアセナフチレン、ポリアリルナフタレン

## 2 ナフタレン側基をもつ高分子の光発光特性

### 2.1 ポリ $\alpha$ -ビニルナフタレンの光発光特性

この高分子の溶液中での光発光特性については前報においても述べたが<sup>5~9)</sup>、その分子鎖構

造はナフタレン側基が互いに炭素原子3コを中心にして隣り合っており、分子内で隣接するナフタレン側基間で励起二量体を形成するには好都合な configuration である<sup>10~15)</sup>。図4にポリ $\alpha$ -ビニルナフタレンおよびその単量体単位に相当する $\alpha$ -エチルナフタレンの塩化メチレン溶液での吸収スペクトル（それぞれ $A_P$ および $A_M$ ）と光発光スペクトル（それぞれ $F_P$ および $F_M$ ）を示した。溶液は濃度が共にナフタレン基について  $10^{-4}$  mole/l の希薄溶液である。 $A_P$  は  $A_M$  に比べて 5 m $\mu$  長波長側へシフトしているほかは大差がないが、 $F_P$  はスペクトルの大部分がエキサイマー発光であり、 $F_M$  に示されるモノマー螢光はほとんど消光されている。

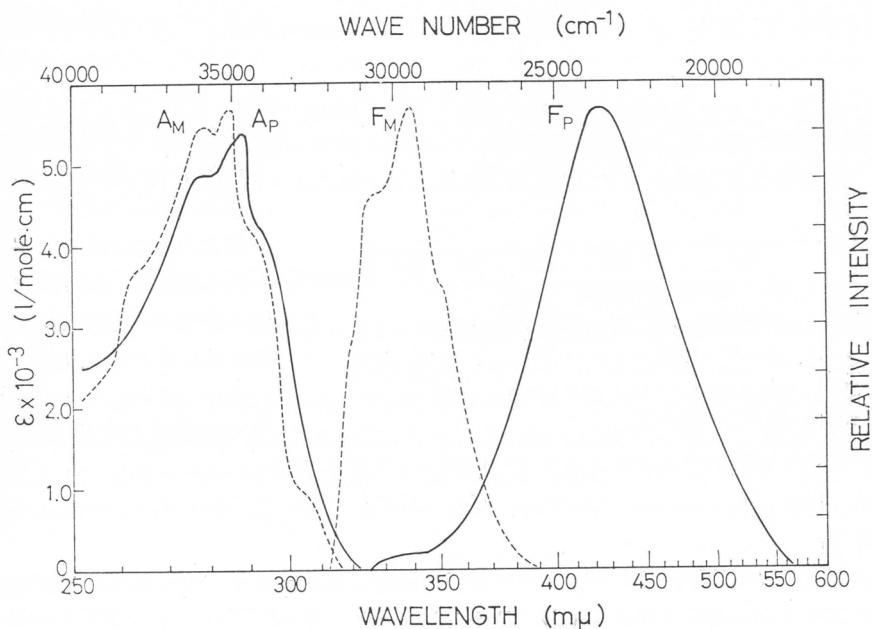


図4 ポリ $\alpha$ -ビニルナフタレンの吸収スペクトル( $A_P$ )と光発光スペクトル( $F_P$ )、およびその単量体単位に相当する $\alpha$ -エチルナフタレンの吸収スペクトル( $A_M$ )と光発光スペクトル( $F_M$ )  
溶媒：塩化メチレン、濃度：単量体単位について  $10^{-4}$  mole/l、温度：室温

$\alpha$ -エチルナフタレンの濃厚溶液からの光発光スペクトルでは、エキサイマー発光とモノマー螢光の強度比 ( $\phi_D/\phi_M$ ) は濃度に直線的に比例し、前述の理論に基づいて誘導された式(2)が成り立つことを示している。しかし、濃度が 3mole/l においても ( $\phi_D/\phi_M$ ) の比は 0.5 に達するにすぎない。これに比べて、重合体の ( $\phi_D/\phi_M$ ) の比は分子量に依存するが極めて高く、分子鎖末端の効果を除くため分子量の逆数に対するプロットを外挿した分子量無限大に対応する ( $\phi_D/\phi_M$ ) の値は 100 にも達する<sup>5,7)</sup>。励起二量体の形成のために必要な 2 つのナフタレン基の相互配位の立体的な条件と、一方、溶液中で分子鎖のとっている conformation を考慮すれば、高分子鎖中の隣接するナフタレン側基間での分子内エキサイマーの形成を支配する重要な因子として、溶液中での分子鎖ミクロブラウン運動の緩和時間と励起寿命との関係を挙げることができる<sup>16)</sup>。図5にはポリ $\alpha$ -ビニルナフタレンをテトラヒドロフラン-エーテルの (2:3) 混合溶媒中に溶解した希薄溶液（濃度： $10^{-4}$  mole/l）の低温での光発光スペクトルを示す<sup>17)</sup>。77°K では溶媒はガラス状態であり、分子鎖のミクロブラウン運動も凍結された状態であるが、その状態での光発光スペクトルでは単独の励起ナフタレン側基によるモノマー螢光が顕著に強

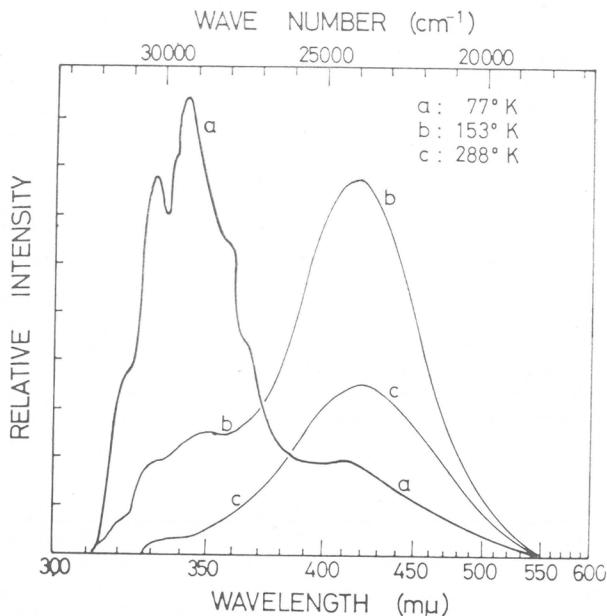


図5 ポリ $\alpha$ -ビニルナフタレンの低温での光発光スペクトル  
溶媒：テトラヒドロフラン-エーテル(2:3)混合溶媒、  
濃度：単量体単位について $10^{-4}$  mole/l, 温度：a; 77°K, b; 153°K, c; 288°K

となる。さらに温度が上昇するとモノマー蛍光はますます消光されるが、エキサイマー発光の強度も次第に低下はじめる。 $(\phi_D/\phi_M)$  の比は 240°K 近傍で最大値を示し、それより高温側で低下する。

低分子溶液中の分子間のエキサイマー形成の場合には、エキサイマー発光の強度が温度の上昇と共に増加し最大値を経て低下はじめると、それに対応してモノマー蛍光の強度が再び増加し、式(6)に示したようなエキサイマー形成とその解離の可逆性を裏付ける結果が得られる<sup>18)</sup>。しかし、この重合体についての光発光の温度変化の測定ではそのような顕著な効果は観察されていない。

モノマー蛍光とエキサイマー発光の温度による変化を図2に示した速度過程と対照して考察してみよう。低温領域では温度の上昇と共にエキサイマー発光の強度が増加し、モノマー蛍光の強度が減少するが、この温度領域では  $k_{DM}$  は非常に小さく無視することができ、また、式(10)と式(11)で示したような  $k_M$  と  $k_D$  の速度定数はほとんど温度に依存しないと考えられるので、光発光の温度変化は  $k_{DM}$  の温度依存性に支配されるといつうことができる<sup>19)</sup>。低分子の分子間エキサイマー形成においては、この  $k_{DM}$  の温度依存性は式(3)で与えられるような二分子の出会いの速度の温度依存性で決まる。そこで、螢光性分子の Stokes 半径を  $(^1M)$  と  $(^1M^*)$  の両者ともに  $r$  として、その出会いにおける相互作用半径を両者ともに  $a$  とすれば、球形粒子の並進拡散に対する Einstein-Stokes の式を適用して、式(3)から  $k_{DM}$  がつぎのように求められる。

$$k_{DM} = p \cdot \frac{8R}{3} \cdot \frac{T}{\eta} \cdot \frac{a}{r} \cdot 10^{-3} \quad (l/mole \cdot sec) \quad (23)$$

ここで、 $p$  は  $(^1M)$  と  $(^1M^*)$  の二分子の出会いごとにエキサイマーの形成される確率を示す係数として導入した、 $T$  および  $\eta$  はそれぞれ媒体の絶対温度と粘度である。実験結果も  $k_{DM}$  が媒体の  $(T/\eta)$  に比例することを示している。式(23)に導入した係数  $(p \cdot a/r)$  の値は系によって異

くあらわれている。この螢光スペクトルに見られる微細構造は、同一の混合溶媒に $\alpha$ -エチルナフタレンを溶解し 77°K で測定した螢光スペクトルに酷似している。しかし、このような凍結状態でも分子内でエキサイマー形成の可能な配位をとっているナフタレン側基が存在していることは、420mμ 近傍に極大値をもつエキサイマー発光のスペクトルが見られることから明らかである。温度の上昇と共に分子鎖の凍結は解けて、モノマー蛍光の強度は急激に減少し、それに伴って、エキサイマー発光の強度が増加する。図には 153°K における光発光スペクトルを示したが、エキサイマー発光の強度は 170°K 近傍で最大

なり、シクロヘキサン中のピレンについては濃度が  $10^{-2}$  mole/l 程度までは  $(p \cdot a/r) = 1$  が求められている<sup>20)</sup>。しかし、同じ溶媒中での 1,2-ベンツアンスラセンの場合にはこの係数の値は低く、0.4 と求められた<sup>21)</sup>。

高分子の分子内エキサイマー形成においては、式(3)に対応するような側基間の出会いの速度を表現する式は簡単には誘き出すことができないが、隣接側基間でのエキサイマー形成のみに限定して考えられる場合には、考え方としては出会いの速度  $\nu'$  はつぎのように表現することができよう。

$$\nu' = \Theta \cdot \Omega \quad (24)$$

ここで、 $\Omega$  は分子鎖の configuration によって決まる係数であり、一方、 $\Theta$  は分子鎖のミクロブラウン運動すなわち分子鎖を構成する各結合の内部回転の緩和時間の逆数の関数として表現される項である。 $k_{DM}$  が光発光特性を支配するような低温領域での高分子の発するモノマー螢光とエキサイマー発光の温度依存性の研究は、 $\Theta$  の評価とその温度依存性の定量的な測定を通して、高分子鎖の運動に関する直接的な知見を与えるものとして今後発展することが期待される。

## 2.2 ポリ $\beta$ -ビニルナフタレンの発光特性

ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンの塩化メチレン溶液の吸収ならびに光発光のスペクトル（実線）をポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンのそれら（点線）と比較して図 6 に示した<sup>22)</sup>。吸収スペクトルにおける  $\beta$ -と  $\alpha$ -の違いは、単量体単位に対応する  $\beta$ -エチルナフタレンと  $\alpha$ -エチルナフタレンの吸収スペクトルの差を反映して、単量体単位当たりの吸光係数  $\epsilon$  の最大値は  $\alpha$ -が  $5.40 \times 10^3$  (l/mole·cm) に対して  $\beta$ -は  $4.18 \times 10^3$  (l/mole·cm) と小さくなっている。また、 $\beta$ -エチルナフタレンの吸収スペクトルに対するポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンのそれの長波長側へのシフト

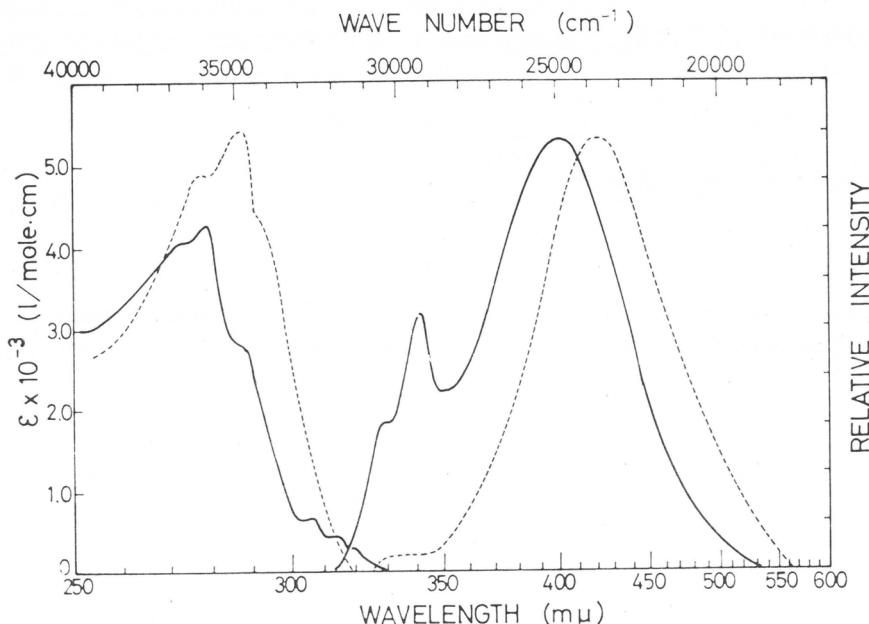


図 6 ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンの吸収ならびに光発光スペクトル(実線)およびポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンの吸収ならびに光発光スペクトル(点線)  
溶媒：塩化メチレン、濃度：単量体単位について  $10^{-4}$  mole/l、温度：室温

は  $\alpha$ -の場合よりも少なく  $2m\mu$  程度である。吸収スペクトルに現われる微細構造はそれぞれの単量体単位の吸収スペクトルに対応している。結局、ポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンとポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンの吸収スペクトルはナフタレンの  $\alpha$ -位と  $\beta$ -位の置換位置の違いによる相違以外は本質的には変りはないといふことができる。

しかし、この両者の光発光スペクトルには顕著な差違が見られる。図に示したのは濃度が共に単量体単位について  $10^{-4}$  mole/l の希薄溶液からの光発光スペクトルであるが、ポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンではモノマー螢光がほとんど消光されているが、ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンでは比較的強いエキサイマー発光にもかかわらずモノマー螢光も明らかにスペクトルにあらわれている。

ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンもポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンの場合と同様にモノマー螢光の強度 ( $\phi_M$ ) とエキサイマー発光の強度 ( $\phi_D$ ) は分子量に依存し、それぞれ分子量の逆数に対して直線的に比例する。分子量が高くなるほど  $\phi_D$  は増加し  $\phi_M$  は減少するが、分子量が無限大に外挿した場合の  $(\phi_D/\phi_M)$  の比は 7 ~ 8 である、ポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンのそれに比べて 10 分の 1 以下である。この事実は、式(24)で示した configuration に関する係数  $\Omega$  を考察する上で興味ある問題を提供している。エキサイマー形成において要求される立体配位の条件と分子鎖に結合しているナフタレン側基の遷移モーメントの方向についても検討せねばならない。

分子鎖のミクロブラウン運動に関する項として式(24)に示した  $\theta$  についての知見を得たため、ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンのテトラヒドロフラン-エーテル(2:3)の混合溶媒中の光発光特性の温度変化を  $-100^{\circ}\text{C}$  から室温までの温度範囲で観測した結果によれば、 $\phi_D$  は低温領域では温度と共に上昇し  $0^{\circ}\text{C}$  付近で最大値に達し、それより高い温度で低下する。 $\phi_M$  は  $-50^{\circ}\text{C}$  近くでは  $\phi_D$  の 3 倍ほどの強度があるが温度の上昇と共に急激に消光され  $-20^{\circ}\text{C}$  付近で  $\phi_D$  と  $\phi_M$  は等しくなるが  $\phi_D$  が最大値を示す  $0^{\circ}\text{C}$  近くでは  $\phi_M$  は  $\phi_D$  の 3 分の 1 程度となる。前項で述べたように、 $k_{DM}$  が支配的となる低温領域では、 $(\phi_D/\phi_M)$  の比の対数は近似的に媒体の絶対温度の逆数  $(1/T)$  に対して直線関係にあり、分子内回転に対応する見かけの活性化エネルギーが求められる。ポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンの上記の溶液については、この見かけの活性化エネルギーは約  $4.5\text{kcal}/\text{mole}$  (あるいは約  $0.2\text{ev}$ ) であった。

### 2.3 ポリアセナフチレンの光発光特性

ポリアセナフチレンの塩化メチレン溶液(濃度は単量体単位について  $10^{-4}$  mole/l)の吸収スペクトル( $A_P$ )と光発光スペクトル( $F_P$ )を、この高分子の単量体単位に相当するアセナフテンの同様の溶液の吸収スペクトル( $A_M$ )と光発光スペクトル( $F_M$ )と共に図 7 に示した<sup>23)</sup>。 $A_P$  は  $A_M$  よりも  $5m\mu$  程度長波長測ヘシフトしているがその微細構造も  $A_M$  のそれと同様であり、重合体の場合も本質的にはその単量体単位としてのアセナフテンと同一の吸収スペクトルを示すといふことができる。

アセナフテンの螢光スペクトルは  $F_M$  で示されているが、この単量体単位の螢光収率は前述の  $\alpha$ -エチルナフタレンや  $\beta$ -エチルナフタレンに比べて高く、塩化メチレン中での螢光の相対強度はアセナフテンを 100 とすれば  $\beta$ -エチルナフタレンは 20.4,  $\alpha$ -エチルナフタレンは 15.4 となる。

ポリアセナフチレンの側基は、図 3 の構造からも明らかなように、その自由な回転が強く束縛されているため、ポリビニルナフタレンに比して、隣接する単量体単位間でエキサイマーを形成することが困難であるということは容易に想像できる。その光発光スペクトル( $F_P$ )もかなりの励起側基がその励起寿命中に隣接する側基とエキサイマーを作ることなくモノマー螢光

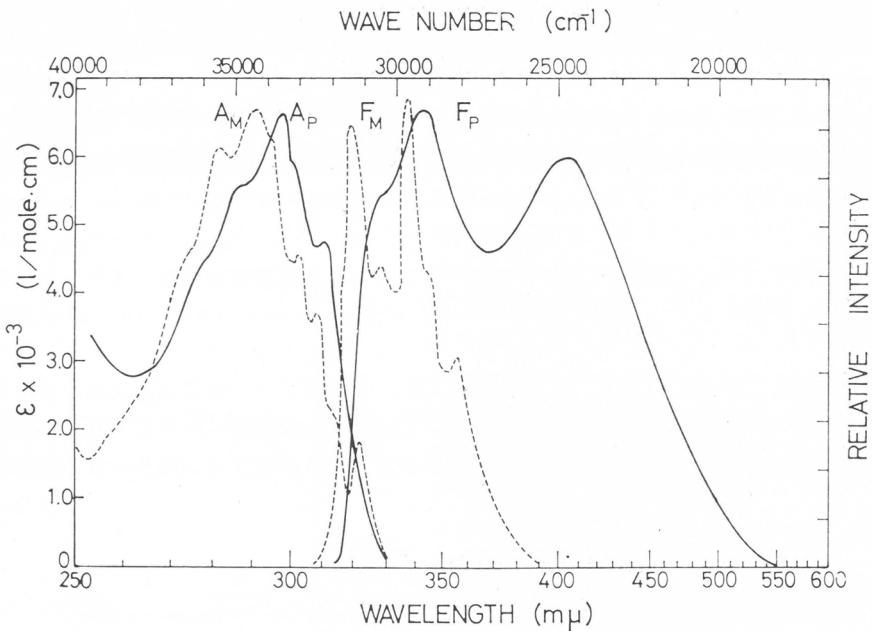


図7 ポリアセナフチレンの吸収スペクトル( $A_P$ )と光発光スペクトル( $F_P$ ), およびその単量体単位に相当するアセナフテンの吸収スペクトル( $A_M$ )と光発光スペクトル( $F_M$ )  
溶媒: 塩化メチレン, 濃度: 単量体単位について  $10^{-4}$ mole/l, 温度: 室温

を発して失活していることを示している。 $(\phi_D/\phi_M)$ の比はポリビニルナフタレンなどと同様に分子量に依存するが, 分子量無限大の外挿して得られた  $(\phi_D/\phi_M)$  の値は 2.6 で, これはポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンの 40 分の 1 にすぎない。分子内エキサイマーフォームにおける configuration の効果を示している。

このように分子鎖上の隣接する側基との間でのエキサイマーを形成しない励起側基は, もしその励起寿命中に他の分子鎖の側基に近づく機会があれば分子間でもエキサイマーを形成することが予想される。図8にはポリアセナフチレンのベンゼン溶液から製膜した皮膜の光発光スペクトルを示したが, このようなポリアセナフチレンの固体状態ではモノマー蛍光は完全に消光され, 光発光スペクトルにはエキサイマー発光のみが見られる。この図には比較のために同じポリアセナフチレンの塩化メ

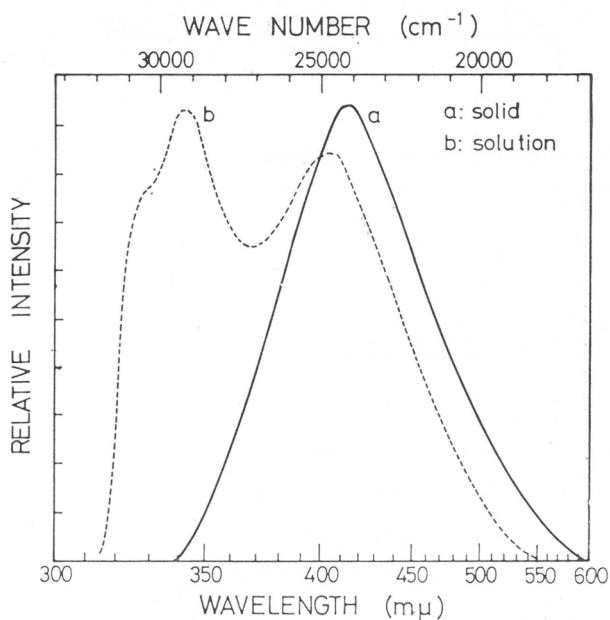


図8 ポリアセナフチレンのベンゼン溶液から製膜したフィルムの光発光スペクトル(a)とポリアセナフチレンの塩化メチレン希薄溶液の光発光スペクトル(b) 温度: 室温

チレン中の希薄溶液からの光発光スペクトル（点線）を示した。

二つのアセナフテン単量体単位がエキサイマーを形成するための相互の立体的配位の条件は必ずしも明確ではないが、少なくとも(<sup>1</sup>M\*)の励起状態にあるアセナフテン基と基底状態(<sup>1</sup>M)にあるアセナフテン基はその面がほぼ平行に向い合って約4Å以内の距離に近接することが必要であろう。このような光発光特性を高分子濃厚溶液における分子鎖の運動と分子間の相互作用の研究に応用することは興味あることである。それは、いわゆる分子鎖のentanglementのあり方について新しい知見を提供することが期待される。またさらに、高分子溶液中の高分子-高分子あるいは高分子-低分子の反応機構の解明にも新しい研究手段として活用できるものと考える。

ポリアセナフチレンのベンゼン溶液からの光発光スペクトルにおけるエキサイマー発光の割合 $[I_D/(I_D + I_M)]$ を溶液の高分子濃度に対してプロットした結果を図9に示した<sup>24)</sup>。希薄溶液において形成される分子内エキサイマーからの光発光に加えて、濃度の増加と共に分子間のエキサイマーによる光発光が観察される。この分子間でのエキサイマー形成は分子鎖の溶液中での拡がりの重なりの度合いと共に分子鎖のミクロブラウン運動によっても影響されると考え

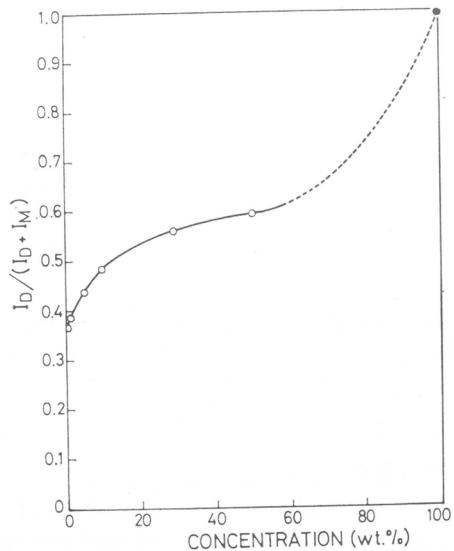


図9 ポリアセナフチレンのベンゼン溶液からの光発光特性と濃度との関係

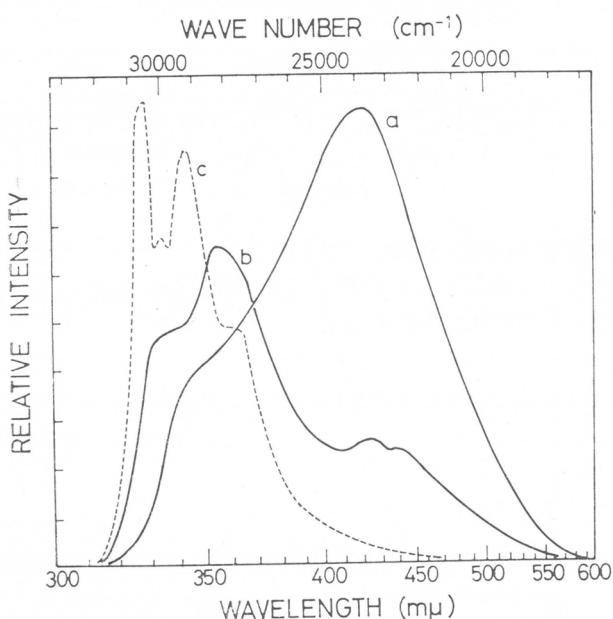


図10 ポリアセナフチレンの光発光スペクトル  
溶媒：テトラヒドロフラン-エーテル(2:3)混合溶媒、  
濃度：a : 12.6wt.%, b : 12.6wt.%, c :  $10^{-4}$  mole/l,  
温度：a : 室温, b, c : 77°K

られる。そこで、系を凍結した状態での分子間エキサイマー形成の状態を観察するため、ポリアセナフチレンをテトラヒドロフラン-エーテル(2:3)混合溶媒に12.6wt.%の濃度で溶解した濃厚溶液の光発光スペクトルを測定した。図10に示したスペクトルaはこの濃厚溶液の室温での光発光スペクトルであり、強いエキサイマー発光が見られる。これを77°Kに凍結すると、光発光スペクトルはスペクトルbのように変化する。分子鎖運動の凍結によってエキサイマー発光の強度は顕著に減少し、モノマー螢光の強度は増加する。しかし、この凍結された濃厚溶液の光発光スペクトルを同じ溶媒中でのポリアセナフチ

レンの希薄溶液の 77°K でのスペクトル C と比較すると、凍結状態でも濃厚溶液には分子間でのエキサイマー形成を可能にするような内部構造が存在している事が明らかである。

#### 2.4 ポリアリルナフタレンの光発光特性

Ziegler 触媒を用いて重合したポリアリルナフタレンのメチルエチルケトン可溶部の重合体を塩化メチレンに溶解した希薄溶液の吸収ならびに光発光スペクトルを図11に示した。比較のため同じ溶媒中のポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンの吸収ならびに光発光スペクトルを点線で示したが、吸収スペクトルはこの両重合体でほとんど一致している。しかしながら、光発光スペクトルはポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンがほとんどエキサイマー発光のみを示しているのに対して、一方のポリアリルナフタレンでは大部分がモノマー螢光からなっていて、エキサイマー発光は光発光スペクトルの長波長側へのすそとして現われているにすぎない。ポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンでは隣り合うナフタレン側基は炭素原子 3 つを介しているのに対し、ポリアリルナフタレンでは炭素原子 5 つを間に隔てて隣接している分子構造の相違がまずこの顕著な光発光特性の差の原因であろう。

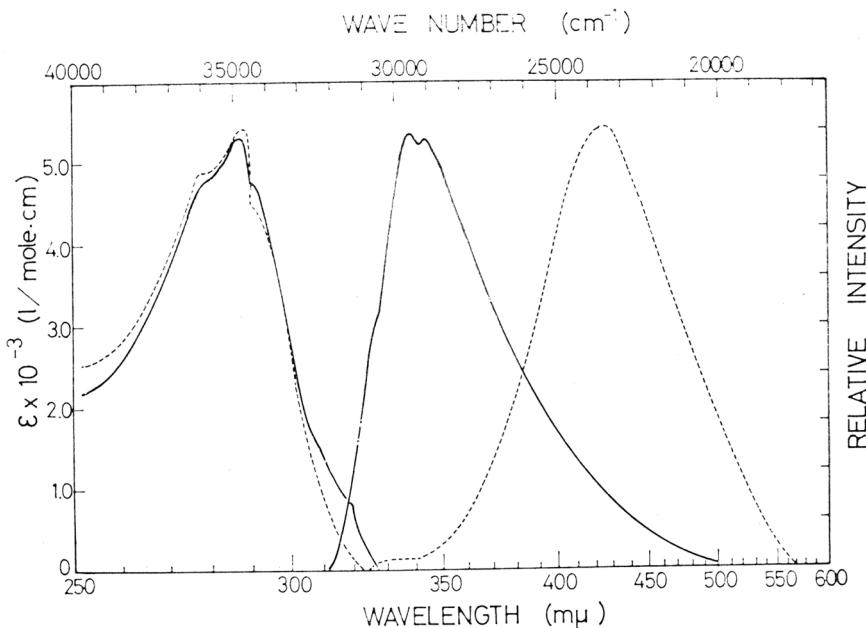


図11 ポリアリルナフタレンの吸収ならびに光発光スペクトル（実線）およびポリ  $\alpha$ -ビニルナフタレンの吸収ならびに光発光スペクトル（点線）  
溶媒：塩化メチレン、濃度：単量体単位について  $10^{-4}$  mole/l、温度：室温

光発光スペクトルの温度変化から分子鎖運動についての知見を得るため、テトロヒドロフラン-エーテル (2:3) の混合溶媒にポリアリルナフタレンを溶解し、-100°C から室温までの温度範囲で  $\phi_D$  と  $\phi_M$  を測定した結果、 $\phi_M$  は温度の上昇と共に減少するが、 $\phi_D$  は-40°C 付近で最大となる。 $(\phi_D/\phi_M)$  の比は-30°C 付近で最大値を示す。前に述べたように低温領域で  $(\phi_D/\phi_M)$  の対数を絶対温度の逆数  $(1/T)$  に対してプロットすると、近似的に直線関係が得られ、見かけの活性化エネルギーとして 1.7 kcal/mole (あるいは 0.074 eV) が得られた。この値はポリ  $\beta$ -ビニルナフタレンについて得られた 4.5 kcal/mole に比して顕著に低い。また  $(\phi_D/\phi_M)$  の比の最大値が比較的低温にあることから、この分子内エキサイマーが容易に熱運動によ

って解離することを示している。

### 3 結論

前報においては<sup>5)</sup>、エキサイマー発光現象に関する基礎的事項を示し、高分子における分子内エキサイマー形成をポリα-ビニルナフタレンについて説明した。この報告では、まず低分子溶液での分子間エキサイマー形成とその光発光特性について反応動力学的考察を加え、ついで、ポリα-ビニルナフタレン、ポリβ-ビニルナフタレン、ポリアセナフチレン、および、ポリアリルナフタレンの4つの高分子の溶液からの光発光特性について相互に比較しながら考察を進めた。

高分子の溶液中での分子内エキサイマーの形成は、その高分子鎖の configuration と媒体中の分子鎖のミクロブラウン運動の両者によって支配される。後者については、光発光スペクトルの特に低温領域での温度変化の様子から定性的な知見が得られたが、このエキサイマー発光現象を分子運動に結びつけて解明するためには、光発光の過渡現象的な研究が必要である<sup>9,25)</sup>。具体的には、モノマー蛍光とエキサイマー発光の減衰曲線を測定して、過渡現象としての反応動力学的解析を試み、それに分子運動の緩和過程を導入することになる。現在この方面への研究の展開を進めつつあるので、いずれ次の機会に報告したい。分子の configuration とエキサイマー形成の関係はさらに低分子モデル化合物についての基礎的な光物理学的研究を進展させねばならない。

高分子間のエキサイマー形成については本報告ではポリアセナフチレンの濃厚溶液についての予備的な研究の結果を述べたが、溶液中の高分子や低分子の運動と相互作用についての直接的な知見を得る新しい研究手段として開発されることが期待できる。このことは高分子を含む系での反応機構の解明にも応用されるが、また、生体高分子などの二次構造や転移現象の研究にも適用できる研究方法となるであろう。

### 文獻

- 1) Th. Förster, K. Kasper; *Z. Elektrochem.*, **59**, 976 (1955)
- 2) J. B. Birks; *Nature*, **214**, 1187 (1967)
- 3) Th. Förster; *Angew. Chem.*, **81**, 364 (1969)
- 4) J. B. Birks; "Photophysics of Aromatic Molecules," Chapter 7, Wiley-Interscience, London (1970)
- 5) 西島安則; 日本化学会講演集, **27**, 1 (1970)
- 6) Y. Nishijima, M. Yamamoto, K. Mitani, S. Katayama, T. Tanibuchi; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **13**, 417 (1970)
- 7) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama, M. Yamamoto; *ibid.*, **13**, 421 (1970)
- 8) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama, M. Yamamoto; *ibid.*, **13**, 425 (1970)
- 9) M. Yamamoto, K. Hirota, Y. Nishijima; *ibid.*, **13**, 429 (1970)
- 10) F. Hirayama; *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163 (1965)
- 11) J. W. Longworth, F. A. Bovey; *Biopolymers*, **4**, 1115 (1966)
- 12) W. Klöpffer, W. Liptay; *Z. Naturforschung*, **25**, 1091 (1970)
- 13) E. A. Chandross, C. J. Dempster; *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3586 (1970)
- 14) W. Klöpffer; *Ber. der Bunsen-Gesellschaft physik. Chem.*, **74**, 693 (1970)
- 15) 佐々木泰明, 広田勘治, 辻崎正幸, 山本雅英, 西島安則; 日本化学会第24年会, [8240], p. 2055 (1971)

- 16) 西島安則, 山本雅英, 広田勘治, 佐々木泰明, 遠崎正幸; 第19回高分子討論会, [20 D 10], p. 777 (1970)
- 17) 三谷勝男, 片山茂, 谷淵照夫, 山本雅英, 西島安則; 第18回高分子学会年次大会, [17 D 04], p. 181 (1969)
- 18) E. Döller, Th. Förster; *Z. physik. Chem., N. F.*, **34**, 132 (1962)
- 19) J. B. Birks, M. D. Lumb, I. H. Munro; *Proc. Roy. Soc., A* **280**, 289 (1964)
- 20) J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro; *ibid.*, **A 275**, 575 (1963)
- 21) J. B. Birks, D. J. Dyson, T. A. King; *ibid.*, **A 277**, 270 (1964)
- 22) 片山茂, 遠崎正幸, 佐々木泰明, 山本雅英, 西島安則; 第19回高分子学会年次大会, [22 D 21], p. 396 (1970)
- 23) 片山茂, 三谷勝男, 谷淵照夫, 山本雅英, 西島安則; 第18回高分子学会年次大会, [17 D 05], p. 182 (1969)
- 24) 遠崎正幸, 佐々木泰明, 内藤寛, 山本雅英, 西島安則; 第20回高分子学会年次大会, [28 E 08], p. 510 (1971)
- 25) 広田勘治, 穴沢孝典, 山本雅英, 西島安則; 第20回高分子学会年次大会, [28 E 07], p. 509 (1971)



# 单分散、多分散および星形ポリスチレンの粘弹性

小野木重治\* 升田利史郎\*

## 1 緒 言

高分子物質の諸性質は一般に分子量、分子量分布および高分子鎖の枝分れに依存し、このことが低分子化合物にみられない大きい特徴となっている。よく知られているように、ゴム状領域および流動領域における粘弹性的性質は、それらに強く依存する性質の最も典型的な例である。ゴム状領域をも含めて流動領域における高分子物質の粘弹性的性質が決定的な因子となる高分子加工、たとえば繊維の紡糸、フィルムの製膜、あるいはプラスチックスの成形などの工程において、分子量、分子量分布あるいは枝分れの影響が高分子の加工性に関連して特に重要視されるのも上の理由によるものである。

さて高分子の粘弹性的性質あるいは流動性におよぼす分子量およびその分布の影響に関する研究は、上に述べたような大きい実際的意義のために、すでに枚挙にいとまないほど多数行なわれてきた。しかしながら、それらの研究で使用された試料の分子量分布の形が明らかではないなどの理由のために、定量的に十分な帰納的结果が得られていない。何か原因不明の現象が起こると、すぐに分子量分布のせいにされてきた。このような状態から脱却するためには、素姓のはっきりした試料を使用して、精度の高い測定を温度およびタイムスケールの広い範囲にわたって行なうことが必要である。高分子物質はそれ自身分子量に分布をもっていることが一つの大きい特徴である。しかし高分子物性におよぼす分子量分布の効果を研究するためには、理想的にいえば、まず分子量分布のない、すなわち単一の分子量をもつ高分子物質がどのような性質を示すかを知る必要がある。それらの結果を基礎にしてよくわかった分子量分布をもつ高分子物質がどのような性質を示すかを明らかにしてゆくのが最も効果的なアプローチである。

高分子の粘弹性的性質におよぼす枝分れの影響に関する問題にも全く同様のことが言える。しかも事情はさらに複雑である。まず第一に高分子鎖の枝分れの形式がいくつか存在し、しかもそのキャラクタリゼーションが非常に困難なことがあげられる。枝分れの形式には、楕形、星形およびランダム枝分れなどがあり、それぞれの形式の枝分れをもつ高分子の性質は異なる。したがって研究に用いる枝分れ高分子試料がどのような形式の、いくらの長さの枝をいくつもっているかが明らかである必要がある。しかしながら高分子の枝分れの形式はもちろんのことその数を正確に決めるることは現在ではほとんど不可能である。第二の問題は、枝分れ高分子の粘弹性的性質の測定結果には枝分れの影響が含まれているにもかかわらず、分子量分布の影響がそれに重なり合って枝分れの影響が定量的に分離できることである。これらの困難をさける道はただ一つ、適当な方法で枝分れの形式、長さおよび数が明らかに、しかも分子量分

\* 京都大学工学部高分子化学教室

布の非常に狭い高分子を合成し, それを試料として粘弾性的性質を測定し, 単分散高分子と比較することである。

このように考えてくると, 高分子の粘弾性的性質におよぼす分子量, 分子量分布および枝分れの影響は一貫した流れの下に行なわれた研究によってはじめて解明されうるということは明らかである。著者らが最近アニオン重合法で得られた分子量分布の非常に狭い線状および星形ポリスチレンを用いて行なっている濃厚溶液および溶融物のレオロジー的性質におよぼす分子量分布および枝分れの影響に関する研究<sup>1~5)</sup>は, このような線に沿っているものである。

この報告においては, アニオン重合法で得られた分子量分布の狭い線状ポリスチレン, その混合物および星形に枝分れしたポリスチレンを試料として行なわれた粘弾性的性質に関するわれわれの最近の研究結果を報告する。

## 2 単分散ポリスチレンの粘弾性

アニオン重合で作られ, 分子量分布が非常に狭いポリスチレン(以後この種の高分子を, 正確でないが一般に用いられている“単分散”高分子という名で呼ぶ)の貯蔵剛性率  $G'$  の周波数依存性曲線を図1に示す。この図に示されている試料の重量平均分子量  $M_w$ , 数平均分子量

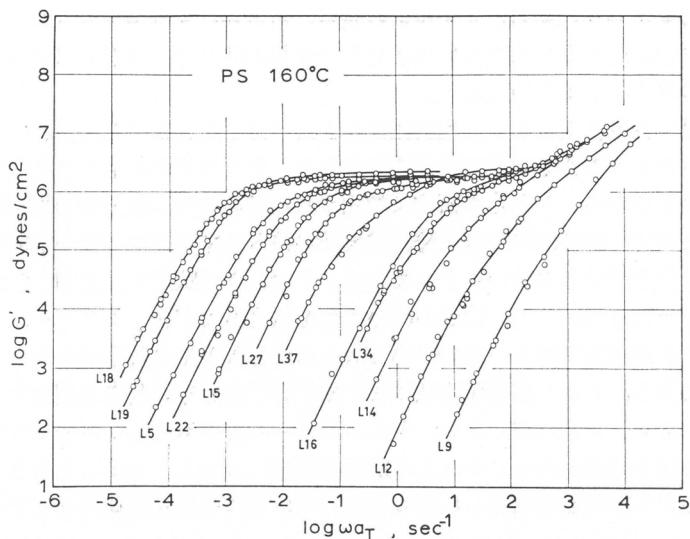


図1 160°Cにおける単分散ポリスチレンの  $G'$  の合成曲線

$M_n$  およびそれらの比は表1に示されている。曲線は, 種々の温度における  $\log G'$  対  $\log \omega$  曲線に通常の時間-温度の重合せを適用することによって得られた合成曲線である。図1からわかるように, 流動領域は分子量の増大とともに急速に長時間側に移動し, ゴム状平坦領域は長くなっている。低い分子量をもつ L14, L12, L9などの試料は平坦領域をもたない。ある程度高い分子量をもつ試料は同じ高さの, しかもまったく平坦なゴム状領域をもち, その高さは約  $2.0 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup> である。さらにすべての  $\log G'$  対  $\log \omega$  曲線では, 勾配2.0の流動領域から平坦なゴム状領域への転移が非常にシャープである。このようなシャープな流動-ゴム転移と非常に平坦なゴム状領域とは, 単分散高分子に特徴的な粘弾性的性質である<sup>2)</sup>。図2には図1と同じ試料の損失剛性率  $G''$  の周波数依存性曲線が示されている。分子量167,000の試料L27より高い分子量をもつ試料の  $\log G''$  対  $\log \omega$  曲線は明らかに, ゴム状領域の低周波

表1 单分散ポリスチレン試料と多分散ポリスチレン試料(PS7)  
の重量平均分子量、数平均分子量およびそれらの比

試 料	重量平均分子量 $M_w$	数平均分子量 $M_n$	$M_w/M_n$
L 18	581,000	550,000	1.06
L 19	513,000	471,000	1.09
L 5	351,000	330,000	1.06
L 22	275,000	257,000	1.07
L 15	215,000	215,000	1.00
L 27	167,000	199,000	0.84
L 37	113,000	113,000	1.00
L 16	58,700	62,200	0.94
L 34	46,900	49,500	0.95
L 14	28,900	28,300	1.02
L 12	14,800	12,900	1.15
L 9	8,900	8,800	1.01
PS7	303,000	193,000	1.57

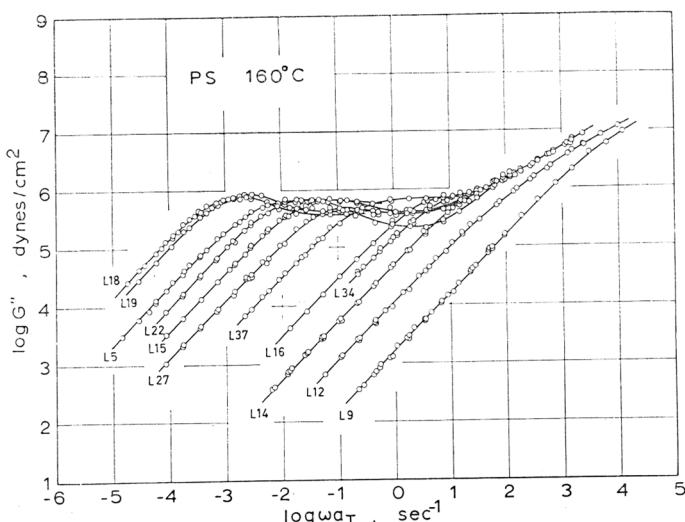


図2 160°Cにおける单分散ポリスチレンの  $G''$  の合成曲線

数側に極大値をもっている。このことは、二つの緩和機構に対応する緩和時間の分布が離れて存在することを示している。二つの緩和機構とは、もちろんガラス転移に関する機構および低周波数領域におけるからみ合いのすべりに関する機構である。からみ合いの臨界分子量  $M_c$  より少しだけ高い分子量をもつ試料 L37, L16 および L34 では、上記の二つの緩和機構のスペクトルが重なり、それらの  $G''$  曲線にはピークが観察されない。図1および図2に示されているように、 $M_c$  以上の分子量をもつ試料の曲線はガラス転移領域ですべて一致し、高い周波数領域では粘弾性関数が分子量に依存しないことを示している。

流动領域または終端領域における高分子液体のレオロジー的挙動は、次式で定義される零せん断粘度  $\eta_0$ 、弾性定数  $A_G$  および定常状態コンプライアンス  $J_e^0$  で決められる。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega) \quad (1)$$

$$A_G = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G'/\omega^2) \quad (2)$$

$$J_{e^0} = \lim_{\omega \rightarrow 0} J' = A_G/\eta_0^2 \quad (3)$$

ここに,  $J'$  は動的コンプライアンスである。

図3の白丸は表1に示した試料について図2より式(1)によって求められた160°Cにおける $\eta_0$ の分子量依存性を示す。臨界分子量に近いと考えられる40,000以上の分子量範囲では、 $\eta_0$ の分子量依存性は勾配3.7の直線で表わされる。すなわち  $\eta_0 \propto M^{3.7}$  となる。この $M$ の指数3.7と有名な値<sup>6)</sup>3.4との差はあまり本質的なものではない。 $M_c$ 以下における $\log \eta_0$ と $\log M$ の関係は、直線で近似できないが等自由体積状態<sup>7,8)</sup>では勾配1の直線で表わすことができる。式(2)における弾性定数 $A_G$ の分子量依存性は図4に白丸で示されている。曲線の形は図3の $\log \eta_0$ 対 $\log M$ 曲線と似ている。 $M_c$ 以上の直線部分は勾配7.5をもち、 $M_c$ 以下の曲線は等自由体積状態に換算すると勾配3の直線になる。

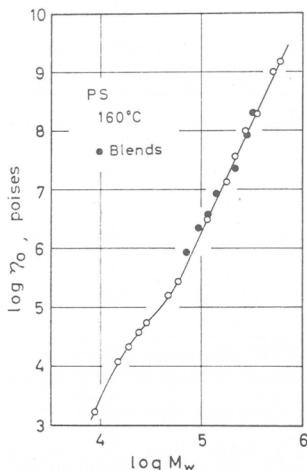


図3 160°Cにおける単分散ポリスチレン(白丸)およびその混合物(黒丸)の零せん断粘度 $\eta_0$ の分子量依存性

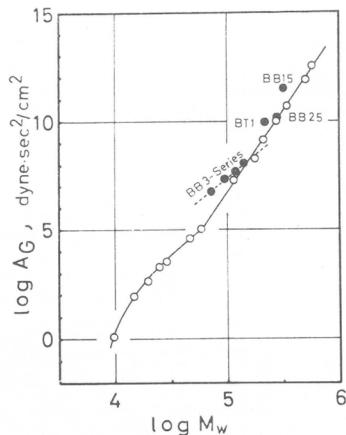


図4 160°Cにおける単分散ポリスチレン(白丸)およびその混合物(黒丸)の弾性定数 $A_G$ の分子量依存性

定常状態コンプライアンス $J_{e^0}$ は式(3)から求めることができ、図5のようになる。この図から明らかなように、 $J_{e^0}$ は $M_c$ 以上の分子量範囲では、分子量にまったく依存しない。しかし低分子量域においては分子量にはほぼ比例して増加する。修正Rouse理論によれば、からみ合いを形成する分子量範囲すなわち  $M > M_c$  で  $J_{e^0}$  は  $M$  に比例する。それに相当する直線は図5に破線で示されている。実験データが修正Rouse理論に全く合わないことは明らかである。

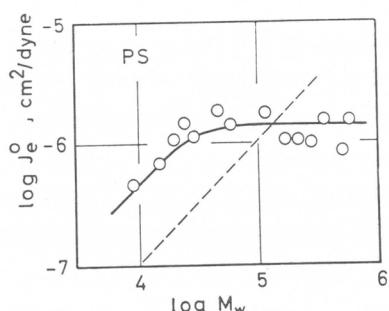


図5 160°Cにおける単分散ポリスチレンの定常状態コンプライアンス $J_{e^0}$ の分子量依存性

高分子液体のゴム状平坦領域における粘弾性的性質を特徴づけるのは、もちろん擬平衡剛性率 $G_{eN^0}$ と呼ばれる量である。 $G_{eN^0}$ は応力緩和の実験における緩和剛性率 $G(t)$ あるいは動的実験における $G'$ のゴム状平坦領域の高さであり、これは $J'$ およびクリープの実験における回復性コンプライアンス $J(t) - t/\eta$ のゴム状領域の高さ $J_{eN^0}$ の逆数である。いま、からみ合いをもつて高分子液体のゴム状平坦領域に対して、ゴム弾性論が適用できるとするとき、

$G_{eN^0}$  とからみ合い点間分子量  $M_e$  との関係は次式で表わされる。

$$G_{eN^0} = 1/J_{eN^0} = g_N \rho RT/M_e \quad (4)$$

ここで  $g_N$  は “front factor” と呼ばれ、一般に 1 に近い値をもつものと考えられている<sup>8)</sup>。このようにして、 $G_{eN^0}$  が決まれば  $M_e$  が計算できる。Sanders ら<sup>9)</sup>によって提案された、 $G''$  対  $\log \omega$  曲線を積分するという方法によって求められた  $G_{eN^0}$  を、さらに式(4)を用いて  $M_e$  およびからみ合い点間鎖長  $Z_e = jM_e/M_0$  ( $M_0$  は単量体単位の分子量、 $j$  は単量体の骨格を形成する原子の数) を求めた結果を表 2 に示す。この表から明らかのように、 $G_{eN^0}$ 、 $M_e$  および  $Z_e$  は分子量によらない一定の値を示し、これらの値は図 1 に示された  $G'$  曲線のゴム状平坦領域から求めた値とまったく一致する。

表 2  $G''$  対  $\log \omega$  曲線の積分により求められた  $G_{eN^0}$ 、 $M_e$  および  $Z_e$

試 料	$G_{eN^0}$ (dynes/cm <sup>2</sup> )	$M_e$	$Z_e$
L18	$2.05 \times 10^6$	17,500	337
L19	$2.22 \times 10^6$	16,200	311
L22	$1.80 \times 10^6$	20,100	386
L15	$1.90 \times 10^6$	18,900	364
平 均	$1.99 \times 10^6$	18,100	347
$G'$ の平坦部の高さ から求めた値	$2.0 \times 10^6$	18,000	346

### 3 多分散ポリスチレンの粘弾性

図 6 には、单分散ポリスチレン L15 とラジカル重合で得られた分布の広いポリスチレン PS7 (表 1 参照) の貯蔵剛性率  $G'$  および損失剛性率  $G''$  の合成曲線が示されている。この図から明らかなように、高分子の粘弾性的性質は、特に流動領域およびゴム状平坦領域において分子量分布に強く影響される。すなわち分布の広い試料の  $G'$  曲線は平坦なゴム状領域を示さず、その中に含まれている高分子量成分のために低周波数側に長く伸びており、 $G''$  曲線も極大を示さない。図 6 の  $G'$  曲線から求めた緩和スペクトルを図 7 に示す。单分散ポリスチレン L15 のスペクトルは、長時間領域におけるからみ合いに関係した緩和時間の分布が転移領域のそれとは離れて存在することを示している。そして試料の分子量分布が、からみ合いのすべりに相当する緩和時間分布の広さに直接反映されていることがわかる。

单分散ポリスチレンの混合試料の  $G'$  の合成曲線を成分高分子の曲線とともに図 8 に示す。この図において、BB 15 は試料 L18 と L16 の BT1 は L18, L16 および L9 (表 1 参照) の等量混

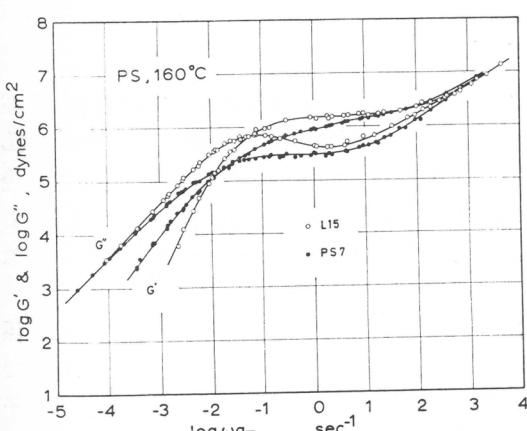


図 6 160°C における单分散ポリスチレン(L15)と多分散ポリスチレン(PS7)の  $G'$ 、 $G''$  の合成曲線の比較

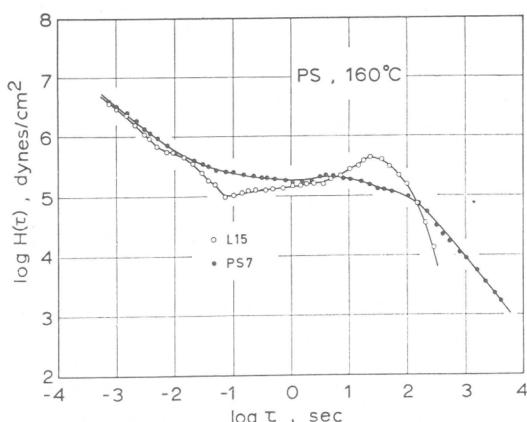


図7 160°Cにおける単分散ポリスチレン(L15)および多分散ポリスチレン(PS7)の緩和スペクトルの比較

合物である。これら混合物の  $G'$  曲線は成分の曲線と形が非常に異なり、二段のゴム状平坦部 (“two-step plateau”<sup>3)</sup>)を示している。試料 BB 15 では、低周波数側にある平坦部が、成分高分子のゴム状平坦部と同じ高さをもつ高周波数側の平坦部に比べて低い。また試料 BT1 では、臨界分子量  $M_c$  より小さい成分 L9 が含まれているために、二つの平坦部の高さが BB 15 の場合よりも低く、かつ曲線全体が高周波数側に移動している。図9には図8に対応する  $G''$  の合成曲線が示されている。これらの図は、後述するよう

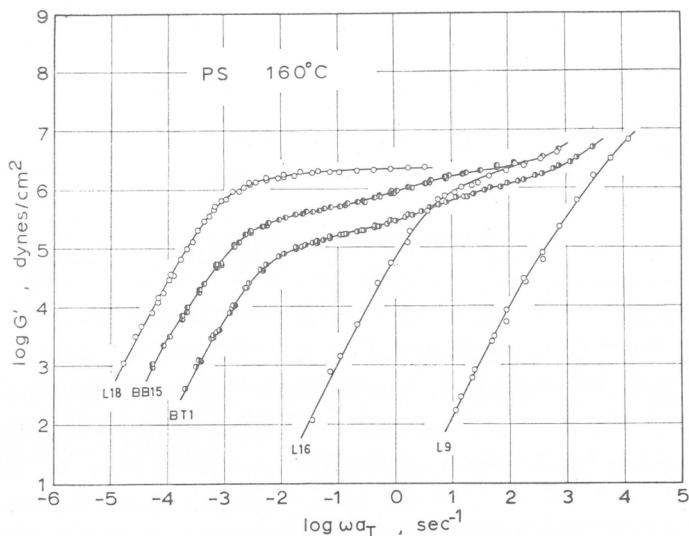
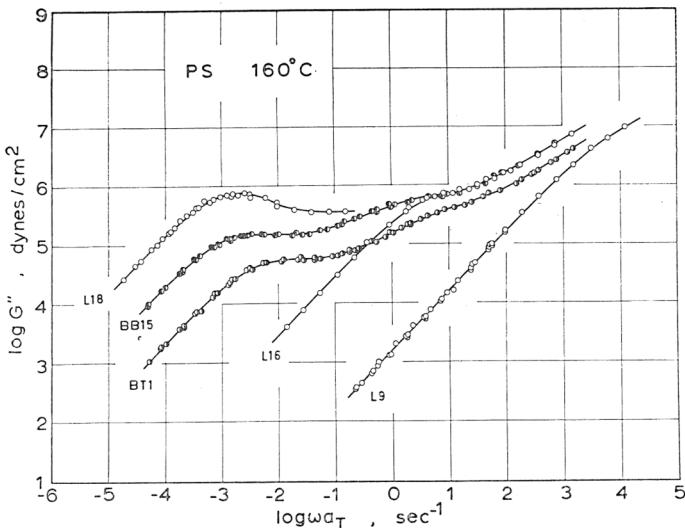
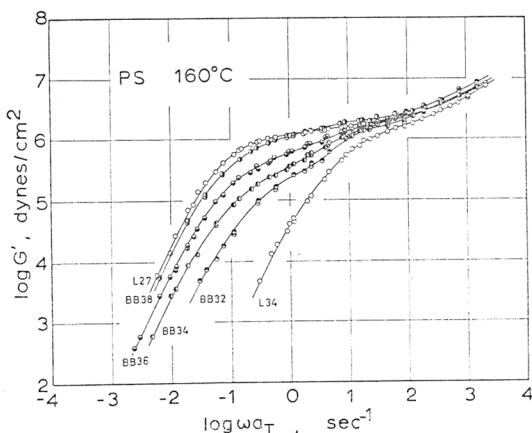
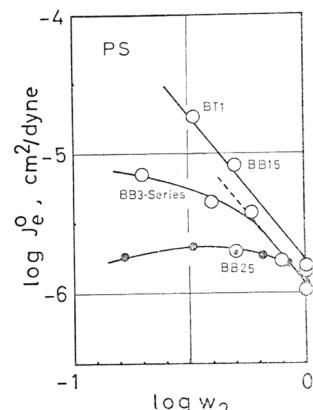


図8 160°Cにおける混合試料(BB 5 および BT1)とその成分の  $G'$  の合成曲線

に、からみ合いに起因する緩和時間の分布が2組あるいは3組それぞれ離れた時間領域に存在していることを示唆している。図10にはもう少し分子量の近い二つの単分散ポリスチレン (L27 と L34) を種々の比率で混合した試料 BB 3 系列の  $G'$  曲線を示す。図中の試料記号の最後の数字は高分子量成分の含有量を表わしている。たとえば BB38 では L27 が重量で 80% 含まれていることを示している。この系列の混合物においても特に高分子量成分の少ないものは二段の平坦部を明瞭に示している。

分子量として重量平均分子量  $M_w$  を用いるとき、零せん断粘度  $\eta_0$  が試料の分子量分布に関係なく、 $M_c$  以上では  $M_w^{-3.4}$  に比例すること<sup>7,10,11)</sup>はよく知られている。たとえば図3に黒丸で示したように、 $M_c$  以上の単分散高分子を混合した場合でも、 $\eta_0$  対  $M_w$  の関係は単分散高分子の  $\eta_0$  対  $M_w$  の関係とまったく同じである。しかしながら混合物の弾性定数  $A_G$ 、したがって式(3)から求められる  $J_e^0$  については事情が異なる。すなわち図4の黒丸で示したように単分散ポリスチレンの値より高くなる。このことは混合物の  $A_G$  が重量平均よりも高いモーメントの平

図9 160°Cにおける混合試料(BB 15 および BT 1)とその成分の $G''$ の合成曲線図10 160°Cにおける混合試料(BB3系列)とその成分の $G'$ の合成曲線図11 高分子量成分の重量分率 $w_2$ に対して両対数でプロットした混合試料の定常状態コンプライアンス $J_e^0$ 

均分子量に対してプロットされるべきことを示している。

混合物の定常状態コンプライアンス $J_e^0$ が成分のそれよりも異常に高い値を示すことはかなり以前から知られ<sup>1,8)</sup>、その説明のために多くの研究がなされてきた。図11には单分散ポリスチレン混合物の $J_e^0$ が高分子量成分の重量分率 $w_2$ に対して両対数プロットしてある。この図でBB25はL5とL15(表1参照)の等量混合物であり、黒丸はAkovali<sup>12)</sup>が応力緩和から求めた結果である。またBT1の $w_2$ は0.33とした。混合する成分の分子量差が大きいほど $J_e^0$ の最大値は大きくなり、相当する $w_2$ の値は減少する。成分の分子量比は、BB15では約10、BB3系列では4、BB25では1.5である。さらに $w_2$ が1に近いところでは、 $J_e^0 \propto w_2^{-2}$ なる関係が成り立ち、二宮の混合則<sup>8,13)</sup>が予言する $J_e^0 \propto w_2^{-1}$ とは一致しない。同様の結果はポリメタクリル酸メチルの混合物についても得られ<sup>14)</sup>、さらに高分子と低分子溶剤の混合物である高分子濃厚溶液の $J_e^0$ までが濃度の2乗に逆比例するという実験事実<sup>15~17)</sup>と合わせ考えて、この結果

は非常に興味深い。

図8および図9で説明したように、単分散ポリスチレンの混合物はゴム状領域で二段の平坦部を示し、低い方（低周波数側）の平坦部の高さは  $w_2$  が減少するにしたがって低下する。 $G''$  対  $\log w$  曲線を積分する方法<sup>3,8,9)</sup>で求めた低い方の平坦部の高さに相当する  $G_{eN^0}$  の逆数  $J_{eN^0}$  を  $w_2$  に対してプロットしたのが図12である。 $J_{eN^0}$  もまた  $J_e^0$  と同様ほぼ  $w_2^{-2}$  に比例することがわかる。すなわち  $G'$  の二段の平坦部のうち低い方の高さは  $w_2^2$  に比例する。さらに単分散ポリスチレンの濃厚溶液について同様の方法で求められた  $G'$  曲線のゴム状平坦部の高さも濃度の2乗に比例するという著者らの最近の結果<sup>18)</sup>から考えれば、単分散高分子の混合物の示す二段の平坦部のうち長時間側のそれには、高分子量成分自身が作るからみ合い構造だけが寄与していると結論できる。

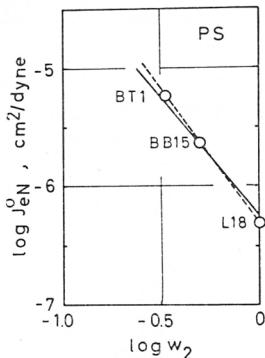


図12 高分子量成分の重量分率  $w_2$  に対して両対数でプロットした混合試料のからみ合いコンプライアンス  $J_{eN^0}$

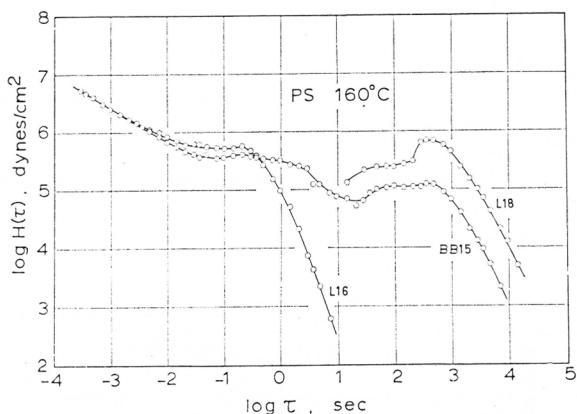


図13 混合試料(BB 15)とその成分の緩和スペクトル

図13には混合試料 BB 15 およびその成分の緩和スペクトル  $H(\tau)$  が示されている。混合試料の  $H(\tau)$  は成分高分子自身の間のからみ合いに対応した時間領域に二つのピークをもっている。また、長時間領域のピークは L18 のそれよりも低く短時間側に移動している。そして他のピークは L16 のそれよりも広く長時間側に大きくなっている。

これらの単分散混合物を用いた測定結果は、混合試料中に形成されるからみ合いが、高分子量成分と高分子量成分、低分子量成分と低分子量成分、さらに高分子量成分と低分子量成分の間に作られる3種のからみ合いに分類され<sup>3)</sup>、それぞれが異なった緩和時間をもって存在していることを示している。さらに、これまでに高分子混合物の粘弾性的性質の研究にしばしば用いられた二宮の混合則<sup>13,19)</sup>は修正されなければならないことを明瞭に示している。著者らはこのような観点から二宮の線形混合則に代わるべき二次形式の混合則を提案した<sup>3,20)</sup>。

#### 4 星形ポリスチレンの粘弹性

高分子物質のレオロジー的性質におよぼす枝分れの影響は、今日の高分子科学において解明されるべき大きな問題である。これまでに行なわれた枝分れの影響に関する研究<sup>21~28)</sup>は少なはないが、その多くは枝分れの形式、数または長さが明らかでないか、分子量分布が広いために枝分れの影響と分子量分布のそれを分離して観測することができなかった。最近になって素姓のはっきりした高分子を合成し、それについてレオロジー的性質の測定を行なうという考えのもとに研究が行なわれつつあるが<sup>5,29,32)</sup>、これらとても零せん断粘度の分子量依存性に

関するものが多く、他のレオロジー量を測定したもの<sup>5,30,32)</sup>は非常に少ない。ここではアニオニ重合法で合成した星形ポリスチレンの動的粘弾性に対するわれわれの研究について述べ、それらの結果を線状ポリスチレンと比較する。

ポリスチリルアニオンをテトラクロルシラン( $\text{SiCl}_4$ )にカップリングさせることによって得られた星形ポリスチレンの数平均( $M_n$ )および重量平均分子量( $M_w$ )およびその比を表3に示し

表3 星形ポリスチレンの重量平均分子量、数平均分子量、それらの比、およびカップリング比

試 料	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	parent polymer $M_n$	coupling ratio
LB 23	893,000	772,000	1.15	297,000	2.60
LB 18	580,000	498,000	1.16	147,000	3.39
LB 17	407,000	351,000	1.16	98,100	3.58
LB 3	378,000	320,000	1.18	124,000	2.58
LB 16	274,000	234,000	1.17	64,000	3.66
LB 15	248,000	210,000	1.18	56,300	3.74
LB 7	213,000	187,000	1.14	—	—
LB 11	135,000	119,000	1.13	31,900	3.73
LB 8	53,300	47,800	1.11	15,700	3.04

た。これらの試料はいずれもかなり狭い分子量分布をもっていることがわかる。さらに表3には親高分子(parent polymer)の数平均分子量とカップリング比(coupling ratio)を示した。親高分子とは $\text{SiCl}_4$ にカップリングさせる前のポリマーであり、星形ポリマーの一本の枝に相当する。またカップリング比は星形ポリマーの平均の枝の数を表わしている。表3に示した試料のうちLB23, LB3, LB8を除けば平均3.6本の枝をもっている。

図14および図15には種々の分子量をもつ星形ポリスチレンの $G'$ および $G''$ の周波数依存性曲線が示されている。すべての曲線は流動領域からゴム状領域および一部の転移領域にまでわたっている。分子量が増加するとともに流動領域は低周波数側にのび、ゴム状領域は長くなる。LB7( $M_w=213,000$ )以上の分子量をもつ試料の $G''$ 曲線はゴム状領域に明らかなピークを示している。

図16には式(1)より求められた零せん断粘度 $\eta_0$ の分子量依存性を白丸およ

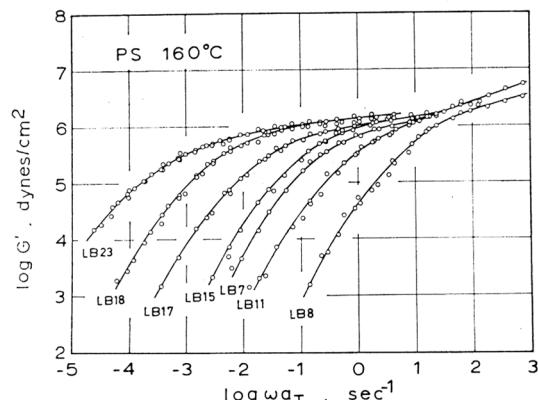


図14 160°Cにおける星形ポリスチレンの $G'$ の合成曲線

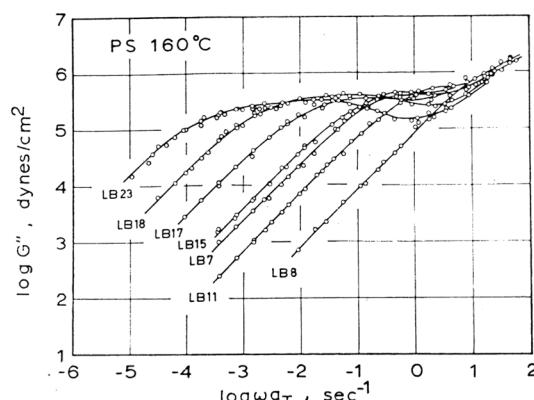


図15 160°Cにおける星形ポリスチレンの $G''$ の合成曲線

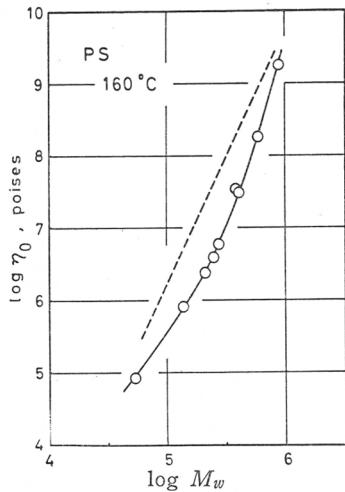


図16 160°Cにおける星形ポリスチレンの零せん断粘度  $\eta_0$  の分子量依存性

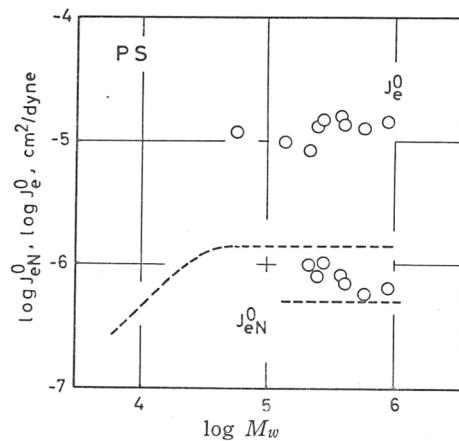


図17 160°Cにおける星形ポリスチレンの定常状態コンプライアンス  $J_e^0$  およびからみ合いコンプライアンス  $J_{eN}^0$  の分子量依存性

び実線で示した。この図で破線は線状ポリスチレンの測定結果である。この図から明らかのように、星形ポリスチレンの  $\eta_0$  は、この分子量範囲では線状ポリスチレンのそれよりも常に低い値を示している。しかしながら破線の勾配は 3.7 であるのに対して、実線の勾配は分子量とともに増大し  $M_w$  の大きいところで 5.7 となる。このことはさらに分子量が増大すれば星形ポリスチレンの  $\eta_0$  が線状のそれよりも高くなることを示唆している。図17の白丸は式(3)から求められた星形ポリスチレンの定常状態コンプライアンス  $J_e^0$  を示している。この図においても破線は単分散線状ポリスチレンの結果を表わしている。星形ポリスチレンの  $J_e^0$  は線状ポリスチレンと同様に分子量に依存しない。しかしながらこの図はその値が線状試料の値より約10倍高いということを示している。同様の結果は最近檜形ポリスチレンについても得られているがその原因は明らかではない。

図17にはさらに、Sanders らの方法<sup>9)</sup>により求められた星形ポリスチレンの  $J_{eN}^0$  の分子量依存性（白丸）が線状試料のそれ（破線）と比較してある。星形高分子の  $J_{eN}^0$  は  $J_e^0$  の場合とは異なり、線状高分子の  $J_{eN}^0$  と同程度の値を示している。また線状試料の  $J_{eN}^0$  が分子量に依存しないのに対して、星形試料のそれは分子量の増大とともにゆっくり減少し、線状試料の値に漸近するようと思える。この結果は、星形高分子の鎖の中心（枝分れ点）に近いところでは、中心点がからみ合い形成に影響し、からみ合い点間距離を増大させること、および枝の長さが長くなるにつれてその効果が消えるということを示している。

図18は分子量のよく似た線状単分散ポリスチレン (L15), 線状多分散ポリスチレン (PS7) および星形ポリ

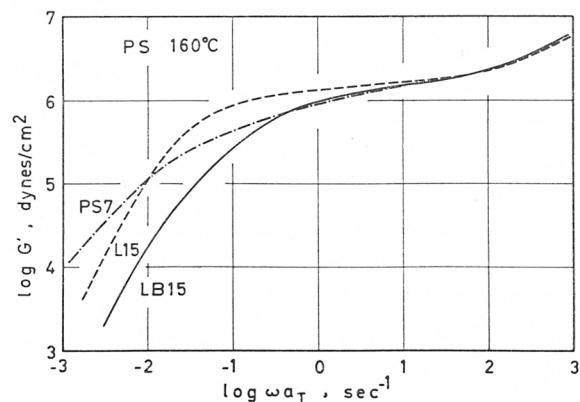


図18 160°Cにおける単分散線状ポリスチレン (L15), 多分散線状ポリスチレン (PS7) および単分散星形ポリスチレン (LB15) の  $G'$  の合成曲線の比較

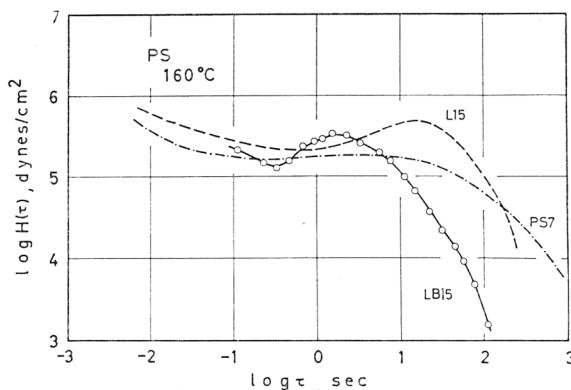


図19 160°Cにおける単分散線状ポリスチレン(L15)、多分散線状ポリスチレン(PS7)および単分散星形ポリスチレン(LB15)の緩和スペクトルの比較

れよりも短時間側にあり、しかもその幅は広い。PS7はピークを示さない。

スチレン(LB15)の $G'$ の周波数依存性曲線を比較したものである。L15はきわめて平坦なゴム状平坦領域を示しLB15のそれよりも長い。PS7のゴム状領域はゆるい勾配をもち、その中に含まれている高分子量成分のために低周波数側にのびている。これらの相違はそれぞれの緩和スペクトルを比較(図19)したときさらに明瞭となる。すなわち単分散星形ポリスチレン試料LB15の緩和スペクトルはゴム状領域において明らかにピークを示しているが、その位置は単分散線状ポリスチレンL15のそ

## 文 献

- 1) 小野木重治, 升田利史郎, 高分子, **17**, 640 (1968)
- 2) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970)
- 3) T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi, *ibid.*, **3**, 116 (1970)
- 4) 小野木重治, 升田利史郎, 工化, **73**, 1255 (1970)
- 5) T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi, *Polymer Preprints*, **12**, 346 (1971) : *Macromolecules*, 投稿中
- 6) T. G. Fox, S. Gratch, S. Loshaek, "Rheology" Vol. 1, Chapter 12, F. R. Eirich, Ed., Academic Press Inc., New York (1956)
- 7) G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261 (1968)
- 8) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers," 2nd ed., Chapter 13, John Wiley & Sons, Inc., New York (1970)
- 9) J. F. Sanders, J. D. Ferry, R. H. Valentine, *J. Polym. Sci.*, A-2, **6**, 967 (1968); J. F. Sanders, J. D. Ferry, *Macromolecules*, **2**, 440 (1969)
- 10) V. R. Allen, T. G. Fox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 337 (1964)
- 11) T. G. Fox, V. R. Allen, *ibid.*, **41**, 344 (1964)
- 12) G. Akovali, *J. Polym. Sci.*, A-2, **5**, 875 (1967)
- 13) K. Ninomiya, *J. Colloid Sci.*, **14**, 49 (1959)
- 14) S. Onogi, T. Masuda, N. Toda, K. Koga, *Polym. J.*, **1**, 542 (1969)
- 15) K. Osaki, M. Tamura, T. Kotaka, M. Kurata, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3642 (1965); T. Kotaka, K. Osaki, *J. Polym. Sci.*, C**15**, 453 (1966)
- 16) W. W. Graessley, L. Segal, *Macromolecules*, **2**, 49 (1969)
- 17) T. Masuda, N. Toda, S. Onogi, *Polym. J.*, 投稿中
- 18) 升田利史郎, 井上敏雄, 小野木重治, 未発表
- 19) K. Ninomiya, J. D. Ferry, *J. Colloid Sci.*, **18**, 421 (1963)
- 20) D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, S. Onogi, *Polym. J.*, **1**, 563 (1970)
- 21) A. Charlesby, *J. Polym. Sci.*, **17**, 379 (1955)
- 22) L. D. Moore, Jr., *ibid.*, **36**, 155 (1959)
- 23) L. H. Tung, *ibid.*, **46**, 409 (1960)

- 24) W. L. Peticolas, *ibid.*, **58**, 1405 (1962)
- 25) V. C. Long, G. C. Berry, L. M. Hobbs, *Polymer*, **5**, 517 (1964)
- 26) S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyanaga, *J. Polym. Sci.*, **C15**, 381 (1966)
- 27) S. Onogi, T. Masuda, T. Ibaragi, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **222**, 110 (1968)
- 28) W. W. Graessley, J. S. Prentice, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **6**, 1887 (1968)
- 29) G. Kraus, J. T. Gruver, *ibid* A**3**, 105 (1965)
- 30) D. P. Wyman, L. Elyash, W. J. Frazer, *ibid.*, **A3**, 681 (1965)
- 31) J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, H. W. Coover, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 767 (1965)
- 32) T. Fujimoto, H. Narukawa, M. Nagasawa, *Macromolecules*, **3**, 57 (1970); T. Fujimoto, H. Kajiura, M. Hirose, M. Nagasawa, *Polymer Preprints*, **12**, 354 (1971)

# ポリリボ核酸上におけるオリゴデオキシリボ核酸誘導体間の反応

清水剛夫\*

## 1 緒 言

高分子化合物の存在下において、これと相互作用を有する反応物の化学反応を行なうに当たり、この相互作用の態様を明らかにすることは極めて重要である。*in vivo* におけるポリヌクレオチドの複製、蛋白の合成もまた、それぞれ高分子化合物存在下における合成反応であり、いわゆる錫型重合 (templet polymerization) としてわれわれに重要な知見を与えてきた。すなわち、高分子化合物の有する何らかの特質または情報を反応生成物に付与することができるこの意味は極めて大きい。そのため、それらの特質または情報が反応生成物の特徴として付与される反応における高分子化合物——反応物間の相互作用の態様を明らかにすることが必要となる。

すでに、演者らは、この相互作用が最も選択的であるものが *in vivo* におけるポリヌクレオチドの複製であることに着目し、*in vitro* におけるポリヌクレオチドの錫型重合を試みてきた<sup>1)</sup>。こうした試みは表 1 に示すように 2 ~ 3 の研究者によって行なわれている。しかし、その結果は、ヌクレオチド間の相互作用は重合度の増加とともに大きくなるにもかかわらず、二量体しか生成しなかった。これは相互作用の特異性によるものと考えられる。

演者は、この相互作用の特異性を明らかにすることを通じて、一般に高分子化合物とそれに相互作用を有する反応物との間の相互作用の態様を明らかにする目的で、高分子化合物として

表 1 ヌクレオチドの錫型重合

ヌクレオチド	錫型	縮合剤	生成物	研究者
(pT) <sub>6</sub>	Poly A	CMC*	(pT) <sub>12</sub> 5%	Naylor, Gilham ('66) <sup>2)</sup>
pdG	Poly C	CMC*	(pdG) <sub>2</sub> 14%	清水, 福井 ('67) <sup>1)</sup>
pA	Poly U	CDI**	(pA) <sub>2</sub> 0.8%	Weimann, Lohmann, Orgel S-Bernloehr, Sulston ('68) <sup>3)</sup>
pG	Poly C	CDI**	(pG) <sub>2</sub> 1.3% GppG 13%	Sulston, Lohmann, Orgel S-Bernloehr, Weimann, Miles ('69) <sup>4)</sup>
ImpA***+A	Poly U	—	ApA 50%	S-Bernloehr, Lohmann, Sulston, Orgel, Miles ('70) <sup>5)</sup>

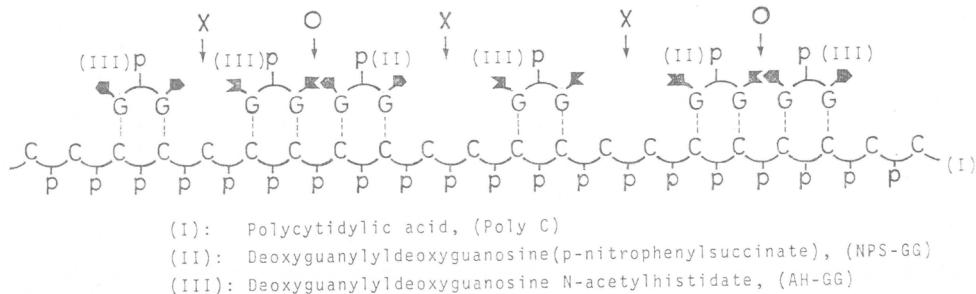
\* cyclohexyl-3-(2-morpholinoethyl)-carbodiimide metho-*p*-toluenesulfonate

\*\* 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride

\*\*\* adenosine-5'-phosphorimidazolide

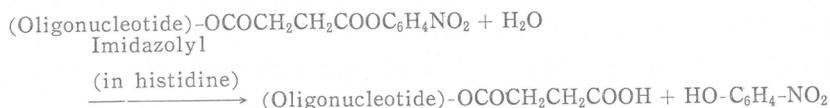
\* 京都大学工学部石油化学教室

ポリリボシチル酸 (Poly C) を用い、この上におけるデオキシグアノシンのオリゴマーの誘導体間の反応を通じて相互作用の態様を明らかにすることを試みた。すなわち、デオキシグアノシンオリゴマー誘導体として、その  $\beta$ -ニトロフェニルコハク酸エステルと、そのエステルに対して加水分解作用を有するデオキシグアノシンオリゴマーの *N*-アセチルヒスチジンエステルを用い、Poly C の上に両者を配位させ、両者の間におこる加水分解反応によって両者と Poly C との間の相互作用の態様について明らかにしようとした。図 1 にその模式図を示した。



○：反応のおこるところ、×：反応のおこらぬところ  
 図 1 Poly C 上におけるデオキシグアノシン二量体 (GG) 誘導体間の加水分解反応の模式図

この場合、加水分解反応は次式のように行なわれる。



## 2 実験

Poly C および Poly G は Miles 製のものをそのまま用いた。

基質および触媒として用いたデオキシグアノシンオリゴマーの誘導体は表 2 に示す。また、それらの合成経路を図 2 および図 3 に例示した。

表 2 基質および触媒として用いたデオキシグアノシンオリゴマー誘導体  
 とそれらの誘導体中の官能基含有量

	基 質	触 媒
	$\beta$ -ニトロフェニルコハク酸エステル	<i>N</i> -アセチルヒスチジンエステル
GG	1.2	0.9
GT	1.4	1.1
GA	1.1	0.9
GC	1.2	0.9
GGG	1.0	0.9
		ニコチン酸エステル
GG		1.7

デオキシグアニルデオキシグアノシンの  $\beta$ -ニトロフェニルコハク酸エステル (NPS-GG) は、ジ-(*N*-ジ- $\beta$ -メトキシトリチル)-デオキシグアニルデオキシグアノシン<sup>6)</sup> 40mg を無水ピリジン中で 20mg の無水コハク酸と室温で 14 時間反応させ、つづけてこれに 25mg の  $\beta$ -ニ

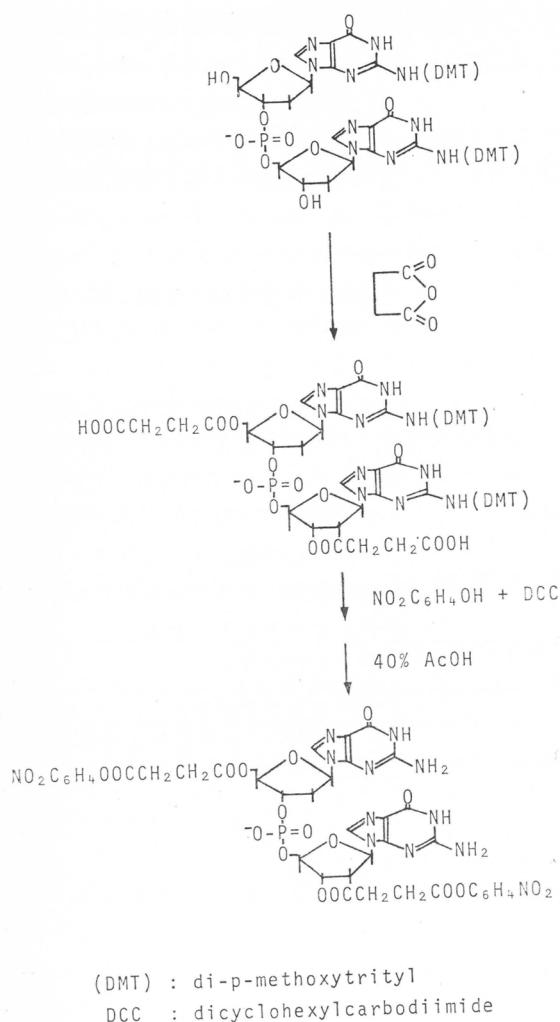


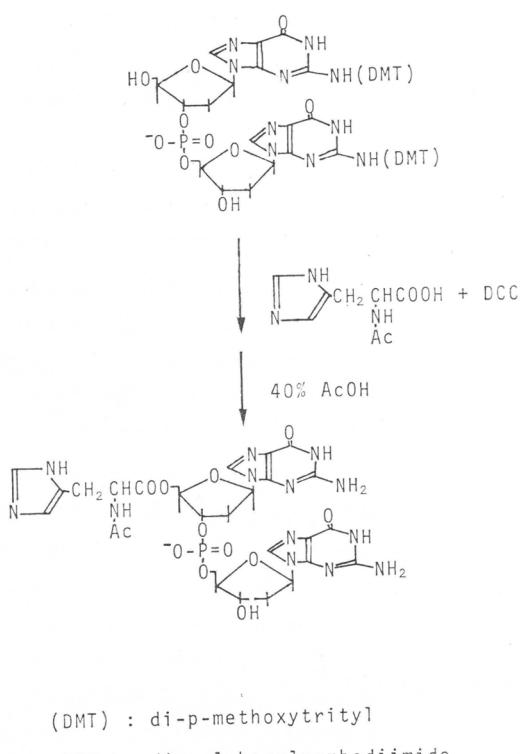
図2 NPS-GG の合成経路

(NPS-GT), デオキシグアニリルデオキシアデノシンの *p*-ニトロフェニルコハク酸エステル (NPS-GA), デオキシグアニリルデオキシシチジンの *p*-ニトロフェニルコハク酸エステル (NPS-GC) およびデオキシグアニリルデオキシグアニリルデオキシグアニリルデオキシグアニノシンの *p*-ニトロフェニルコハク酸エステル (NPS-GGG) は、上記と同様の方法により、ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニノシンの代りに、*N*-ジ-*p*-メトキシトリチルデオキシグアニリルチミジン<sup>7)</sup>, ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシアデノシン<sup>7)</sup>, ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシシチジン<sup>7)</sup> およびトリ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニリルデオキシグアニノシン<sup>8)</sup>をそれぞれ用いて合成した。合成された NPS-GT, NPS-GA, NPS-GC, NPS-GGG の *p*-ニトロフェニル基の含有量は表2に示すとおりであった。

デオキシグアニリルデオキシグアニノシンの *N*-アセチルヒスチジンエステル (AH-GG) は、ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニノシン 30mg を無水ピリジン中で 30mg の *N*-アセチルヒスチジン, 50mg のジシクロヘキシカルボジイミドと共に、

トロフェノールと 40mg のジシクロヘキシカルボジイミド (DCC) を加え、室温で 14 時間反応させた後、これにリン酸(二)水素カリウムを含む 10ml の水を加え、数時間放置し、90ml のアルコールを加えて済過した。これを濃縮し、40% の醋酸と少量のピリジンを加え、5 時間後遠心分離を行なった。上澄液を 70% アルコールを用いて、アニオン交換樹脂 (IR-45) カラムを用いて分別し目的物を得た。得られた NPS-GG の一部を 1M のカ性ソーダで加水分解をして、加水分解前後のスペクトル変化から、1 分子当たり 1.2 個の *p*-ニトロフェニル基が付加していることを確認した。この *p*-ニトロフェニル基は、コハク酸エステルとしてジスクレオチドの 5'-OH 基のところに主として付加していると考えられる。また、カラム分別によって、*p*-ニトロフェニル基をもつスクレオチド成分は 1 つであったところから、コハク酸の半エステル、すなわち、遊離した酸基をもつスクレオチドは存在していないことが確認された。

#### デオキシグアニリルチミジンの *p*-ニトロフェニルコハク酸エステル



(DMT) : di-p-methoxytrityl  
DCC : dicyclohexylcarbodiimide

図3 AH-GG の合成経路

ルデオキシシチジンの *N*-アセチルヒスチジンエステル (AH-GC) およびデオキシグアニリルデオキシグアニルデオキシグアニルデオキシグアニノシンの *N*-アセチルヒスチジンエステル (AH-GGG) は、上記と同様の方法により、ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニノシンの代わりに、*N*-ジ-*κ*-メトキシトリチルデオキシグアニリルチミジン、ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシアデノシン、ジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシシチジンおよびトリ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニルデオキシグアニノシンをそれぞれ用いて合成した。合成された AH-GT, AH-GA, AH-GC, AH-GGG のイミダゾリル基の含有量は表2に示すとおりであった。

デオキシグアニリルデオキシグアニノシンのニコチニ酸エステル (N-GG) は、30mg のジ-(*N*-ジ-*p*-メトキシトリチル)-デオキシグアニリルデオキシグアニノシンと 30mg の塩化ニコチニルを無水ピリジン中で4時間反応させた。2ml のメタノールを加え過剰の塩化ニコチニルをエ斯特化した。この溶液を濁りが生ずるまで濃縮し、30ml の醋酸を加えた。約4時間後、50% のアルコールを用いてアニオン交換樹脂カラムで分別した。得られた N-GG の一部をとり、1M のカ性ソーダで処理し、ニコチニル基の定量を行なった。1分子当たり 1.7 個のニコチニル基を含有していた。

これらの物質のエ斯特化率は、いずれも化学量論的ではないが、本研究遂行に際して本研究の目的を妨げるものではないので、これらを用いた。なお、これらの物質のこれ以上の精製は容易であるとはいえないかった。

用いた緩衝液は、0.01M の塩化マグネシウム、0.0001M の醋酸マグネシウムを含む 1:100 のエタノール—水溶液で、pH はトリス-ヒドロキシメチルアミノメタンで 7.9 に調節した。

室温で4日間反応させた後、リン酸(二)水素カリウムを含む水 30ml を加え、数時間放置後、これに 50ml のアルコールを加えて済過した。済液に等量の醋酸を加え、約5時間後に遠心分離した。得られた上澄液を濃縮し、アニオン交換カラムにより 70% アルコールを用いて目的物を分別した。得られた AH-GG の一部を 1M のカ性ソーダでアルカリ加水分解を行ない、イオン交換カラムで分別後酸性溶液として、イミダゾリル基をスペクトルによって定量した。1分子当たり、0.9 個のイミダゾリル基を有していることが確認された。この場合も、ヒスチジル基の付加の位置はジヌクレオチドの 5'-OH 基のところと考えられる。

デオキシグアニリルチミジンの *N*-アセチルヒスチジンエステル (AH-GT), デオキシグアニリルデオキシアデノシンの *N*-アセチルヒスチジンエステル (AH-GA), デオキシグアニリ

Poly C は  $0.7 \times 10^{-3} M$  の上記緩衝液の溶液にして用いた。

ジヌクレオチドおよびトリヌクレオチドの誘導体は、それぞれ所定の濃度のものを上記緩衝液を用いて調製して用いた。

加水分解反応は、Poly C 溶液 2ml, 基質となるジヌクレオチド誘導体あるいはトリヌクレオチド誘導体溶液 1ml, 触媒となるジヌクレオチド誘導体あるいはトリヌクレオチド誘導体溶液 1ml を混合し 5°C で行なった。この場合、基質となる誘導体と触媒となる誘導体の濃度は等しくした。Poly C の存在しない実験は、Poly C 溶液の代わりに、それと等量の上記緩衝液を用いた。

加水分解反応の速度\*は、400mμ におけるスペクトルの吸光度増加を測定して決定した。加水分解物をペーパークロマトグラフにより分析したところ、その中には p-ニトロフェニルコハク酸がなかったことから、加水分解は p-ニトロフェニル基とコハク酸残基の間に起こっていると考えた。吸光度の増加は、低加水分解率のところ、約 100 分まではほぼ 1 次であった。

粘度測定は Ubbelohde 型粘度計を用いて、 $5 \pm 0.05^\circ\text{C}$  で行なった。

### 3 結果と考察

ヌクレオチド間の水素結合による hypochromicity は、ヌクレオチドの重合度や濃度が低い場合には見られなくなる<sup>2,9)</sup>。酵素による DNA 依存のヌクレオチドの重合においても、依存 DNA の重合度は 6~7 が必要とされている<sup>10)</sup>。しかし、一方、D<sub>2</sub>O 中の Poly C とデオキシグアノシン-5'-リン酸の赤外吸収スペクトルから、低温、高濃度において、両者の間に複合体の形成があることが推論されている<sup>11)</sup>。さらに、塩基間の重なり相互作用を螢光スペクトル<sup>12)</sup>、PMR<sup>13)</sup>、またその濃度依存性<sup>14)</sup>などについて研究されているが、その定量性は明らかでない。

0.1cm セルを用いて、Poly C と NPS-GG, Poly C と AH-GG 混合液の吸光度のそれを図 4 に示した。それぞれ約 1%, 約 2.5% の hypochromicity が観察された。これは、Poly C-Poly G 間に観察される大きさの 10~25% 程度の大きさである。

図 5 に、Poly C 存在下および非存在下における AH-GG による NPS-GG の加水分解反応の結果を示した。Poly C 存在下において、NPS-GG と AH-GG の Poly C に対する比が 0.2 以下のときには、加水分解反応は殆んど起こらなかった。しかし、その比が 0.3 以上になると、加水分解反応速度は、NPS-GG, AH-GG に対して直線的に増大する。そして、その比が 1.3 を超えると、Poly C の

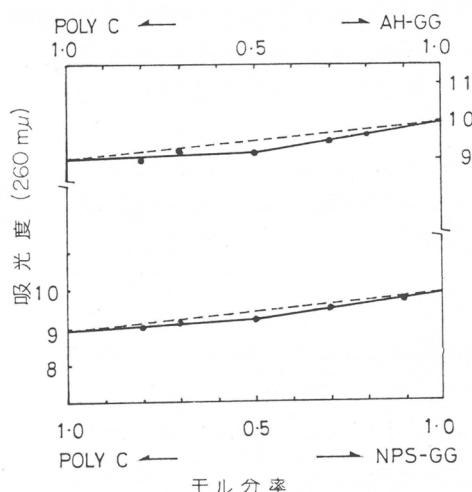


図 4 AH-GG と Poly C, NPS-GG と Poly C の混合溶液の吸光度変化  
ヌクレオチド濃度 =  $0.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
0.01M MgCl<sub>2</sub>, 0.0001M Mg(OAc)<sub>2</sub>, pH = 7.9  
5°C; EtOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 100

\* 加水分解反応速度( $R$ )は、ヒスチジル基またはニコチニル基当たりの、加水分解初期における単位時間当たりの生成 p-ニトロフェノール量で定義した。

$$R = \{[\text{生成 } p\text{-ニトロフェノール量}] / [\text{ヒスチジル基またはニコチニル基}] \} / [\text{時間}]$$

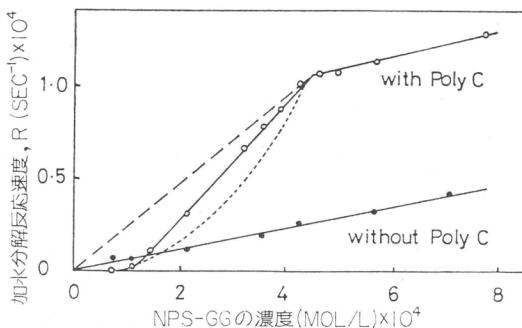


図 5 AH-GG による NPS-GG の加水分解反応における濃度および Poly C の影響  
○: Poly C 存在 ( $0.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  
●: Poly C 非存在  
0.01M  $\text{MgCl}_2$ , 0.001M  $\text{Mg(OAc)}_2$ , pH = 7.9  
5°C; EtOH :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 100$

また、これらの Poly C に対する比が 0.3~1.3 の範囲では、加水分解反応速度がそれらの量に対して直線的に増加するという事実は、この範囲において、NPS-GG, AH-GG がさきに配位したそれらと反応を引き起こす距離に配位が起こったことを意味するものと考えられる。いま、この範囲においても、配位が at random であるとすると、加水分解反応速度は図 5 の点線で示されるようになると考えられる。

さらに、NPS-GG, AH-GG と Poly C の比が 1.3 を超えると、Poly C が存在しない場合の加水分解速度の増加率とほぼ等しい増加率を示すことは、Poly C へのそれらの配位が飽和して、過剰の NPS-GG と AH-GG が Poly C 上以外のところで反応し合って加水分解を起こしていると結論できる。

これらのこととは、図 6 をみると一層明らかとなる。これは、加水分解反応速度から Poly C の存在しない場合の加水分解反応速度を差し引いた速度を、NPS-GG の量に対して点綴したものである。この場合、その速度すなわち  $R_{\text{PolyC}} - R_{\text{none}}$  は Poly C 上での反応の速度を示す。この Poly C 上での反応の速度は、NPS-GG の濃度とともに、両者の比が 0.35~1.3 の範囲において直線的に増加し、それ以上の範囲では一定となる。このことは上で述べた結論を支持するものである。

この反応条件では、Poly C はヘリックス構造をとらないので、Poly C に配位した NPS-GG と AH-GG との間の反応は、その配位の位置が少し離れると反応を引き起こさないと考えられる。したがって、反応は Poly C 上に隣接して配位したときにのみ起こると考えられる。Poly C 上におけるこの場合の反応の速度を計算すると図 7 のようになる。

$$k_{\text{eff}} = (R_{\text{PolyC}} - R_{\text{none}}) / (C_{\text{reactant}} - C_{\text{reactant at } 0.35})$$

ここに  $C_{\text{reactant}}$ ; NPS-GG の濃度

$C_{\text{reactant at } 0.35}$ ; 加水分解の起りはじめる NPS-GG の濃度

存在しない場合の加水分解反応速度の増加率と同じ増加率を示すようになる。Poly C が存在しない場合には、加水分解反応速度は NPS-GG, AH-GG の量に比例する<sup>15)</sup>。

Poly C が存在する場合、NPS-GG, AH-GG の低濃度において加水分解反応が起こらないことは、Poly C にこれらの NPS-GG, AH-GG が at random に配位することによって、NPS-GG と AH-GG が反応を引き起こす距離に存在しないことを意味するものと考えられる。かりに、この両者が反応を引き起こす距離にあるとすると、図 5 の破線で示すようになるであろう。

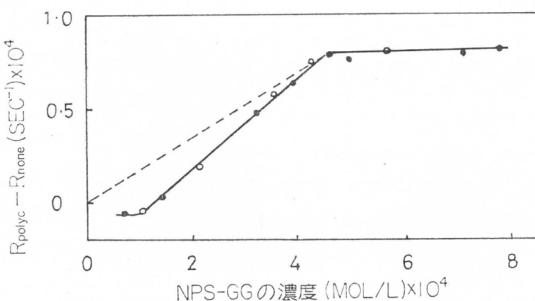


図 6 Poly C 上における加水分解反応速度

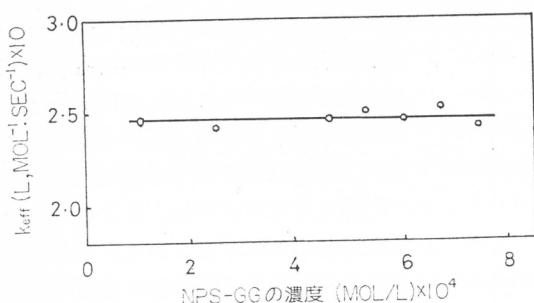


図7 Poly C 上における加水分解反応速度定数

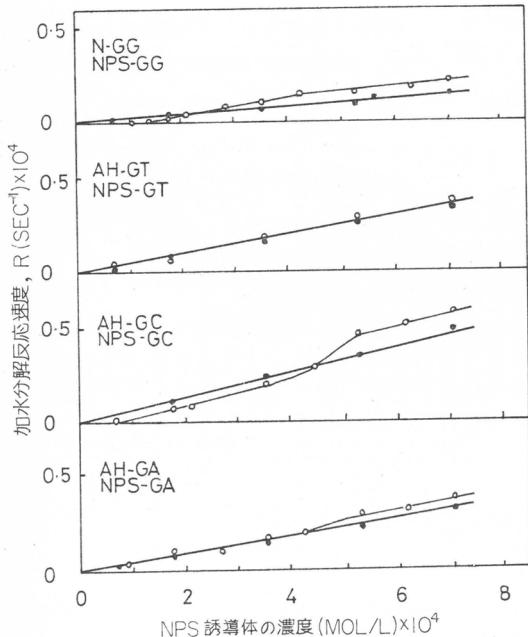


図8 種々のジヌクレオチド誘導体の加水分解反応におよぼす濃度およびPoly C の影響

○: Poly C 存在 ( $0.35 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ )

●: Poly C 非存在

他の条件は図5に同じ

Poly C 上における加水分解反応の速度は、図7のように、NPS-GG と Poly C の比が 0.35~1.3 の範囲で一定で  $(2.46 \pm 0.06) \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  であった。一方、Poly C の存在しない場合のそれは  $(0.54 \pm 0.05) \times 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  であった。

種々のジヌクレオチド誘導体、すなわち、NPS-GG, N-GG; NPS-GT, AH-GT; NPS-GC, AH-GC; NPS-GA, AH-GA の場合を図8に示した。また、トリヌクレオチド、すなわち、NPS-GGG, AH-GGG; NPS-GGG, AH-GG; NPS-GG, AH-GGG の場合を図9に示した。GT の場合を除き、すべて、GG の場合と同じ傾向を示した。すなわち、加水分解反応は、低濃度では起こらず、高濃度になると Poly C の存在しない場合の速度増加率と一致した。

表3にこれらの結果を示した。AH-GG による NPS-GG の加水分解の場合、Poly C 存在下の加水分解反応速度は非存在下のそれの4倍以上となる。一方、N-GG による NPS-GG の加水分解の場合、Poly C 存在下の加水分解反応速度は非存在下のそれの2倍である。Poly C が存在しない場合の加水分解速度の相異は、ヒスチジル基とニコチニル基の触媒性の違いによる。一方、Poly C を存在させること

表3 ポリヌクレオチド存在下および非存在下のオリゴヌクレオチド誘導体間の反応

エステル 触媒	基質	不均一配位をおこす [エステル]/[Poly C]	加水分解速度 ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$ )	
			Poly C 上	Poly C なし
AH-GG	NPS-GG	0.35	0.234	0.052
N-GG	NPS-GG	0.35	0.028	0.014
AH-GT	NPS-GT	—	—	0.040
AH-GC	NPS-GC	1.10	—	0.060
AH-GA	NPS-GA	1.20	—	0.048
AH-GGG	NPS-GGG	0.10	0.093	0.057
AH-GGG	NPS-GG	0.10	0.134	0.046
AH-GG	NPS-GGG	0.25	0.109	0.048

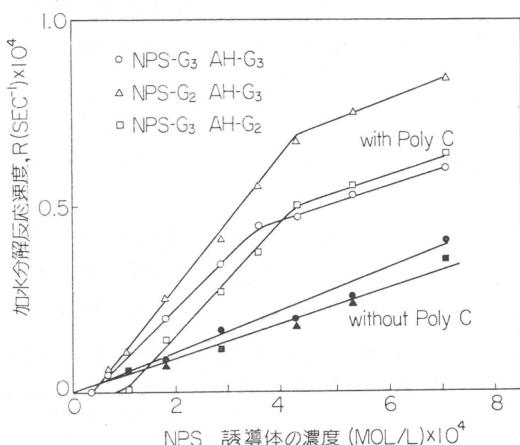


図9 デオキシグアノシン三量体の誘導体の加水分解反応におよぼす濃度およびPoly Cの影響  
条件は図5に同じ

者よりもPoly Cに対する相互作用力(配位性)が小さいにもかかわらず、速度が大であることは、この触媒点と加水分解を受ける点の相対的な位置が、GGGの場合には、それによって引きはなされているためであり、またGGの場合には両者の点の間が近いためであると解釈される。また、AH-GGによるNPS-GGGの加水分解反応速度と、AH-GGGによるNPS-GGの加水分解反応速度が、Poly Cが存在しない場合にはほぼ等しいにかかわらず存在する場合に異なることは、これらのPoly Cへの配位に方向性があることを示唆するものである。

不均一配位をおこす濃度に関するデータから、Poly Cへのこれらの配位力の大きさは、 $\text{GGG} > \text{GG} > \text{GC} > \text{GA} > \text{GT}$ であることがわかる。また、 $\text{AH-GGG} > \text{NPS-GGG}$ であり、この実験の範囲では、AH-GGGが隣接配位力が最も大きいことがわかる。

次に、こうした系における溶液の粘度を測定した。表4にその結果を示す。

表4 種々の反応系の極限粘度

	$\eta_{sp}/c$
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C	1.15 (6)
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C + $0.20 \times 10^{-3}\text{M}$ NPS-G <sub>2</sub> & AH-G <sub>2</sub>	1.15 (6)
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C + $0.40 \times 10^{-3}\text{M}$ NPS-G <sub>2</sub> & AH-G <sub>2</sub>	1.15 (6)
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C + $0.50 \times 10^{-3}\text{M}$ NPS-G <sub>2</sub> & AH-G <sub>2</sub>	1.11 (2)
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C + $0.60 \times 10^{-3}\text{M}$ NPS-G <sub>2</sub> & AH-G <sub>2</sub>	1.11 (2)
$0.50 \times 10^{-3}\text{M}$ NPS-G <sub>2</sub> & AH-G <sub>2</sub>	
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly G	1.31 (6)
$0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly C + $0.35 \times 10^{-3}\text{M}$ Poly G	2.34 (7)
	1.10 (5)*

c: g-solute/100ml (=0.0106)

5±0.05°C; 0.01M MgCl<sub>2</sub>, 0.0001M Mg(OAc)<sub>2</sub>, EtOH-H<sub>2</sub>O=1:100

\* Poly CとPoly Gの全濃度をC=0.0225として使用

Poly Cの極限粘度 $\eta_{sp}/c$ は、NPS-GG, AH-GGを少量加えても変化しないが、 $0.5 \times 10^{-3}\text{M}$ 以上に濃度を増加させると減少する。一方、Poly CにPoly Gを加えると、Poly Cに関する極限粘度は増加する。しかし、これはPoly Gによるためで、Poly Gの濃度を考慮し極

による加水分解速度の増加の割合が異なることは、それぞれの触媒点が加水分解に作用するに適した所に位置するか否かによると考えられる。このことは、表3において不均一配位をおこす濃度として示された、さきに述べた加水分解がおこりはじめる点が、これら2つの場合ともほぼ同じ濃度であるところから、AH-GGとN-GGのPoly Cに対するそれぞれの相互作用が同じであるとして結論できる。さらに、Poly Cの存在下におけるAH-GGによるNPS-GGの加水分解速度とAH-GGGによるNPS-GGGの加水分解速度の比較において、前者が後



- 93 (1964)
- 12) D. T. Browne, J. Eisinger, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7302 (1968)
  - 13) C. C. Me Donald, W. D. Phillips, *ibid.*, **91**, 1513 (1969)
  - 14) G. P. Kreishman, S. I. Chan, *Biopolymers*, **10**, 159 (1971)
  - 15) T. Shimidzu, R. L. Letsinger, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **44**, 584 (1971)
  - 16) J. R. Fresco, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3928 (1957)

# ポリペプチド共重合体の分子構造と鎖の形態

中島章夫\* 田中清治\*

## 1 緒 言

ポリペプチド共重合体の鎖形態に関して理論的にはグリシン-アラニン型のランダム共重合体<sup>1)</sup>、アラニン型の側鎖をもったD,L-共重合体<sup>1)</sup>、プロリンを含む共重合体<sup>2)</sup>について、また実験的にはグリシン-L・グルタミン酸ランダム共重合体<sup>1)</sup>、D,L-グルタミン酸共重合体<sup>1)</sup>、D,L-アラニンラセミポリマー<sup>3)</sup>、プロリン-グリシン(1:1)共重合体<sup>4)</sup>が検討されているにすぎず、過去の知見は極めてわずかである。

ホモポリペプチドについて知られていることは、ポリグリシンの特性比 $\langle R_0^2 \rangle / nl^2$ は2.17であるがC<sup>a</sup>についた側基がCH<sub>3</sub>であるポリ-L-アラニンでは8.38で、側基がこれ以上長くなつても(たとえば、ポリ-L-グルタミン酸-γ-ベンジル、ポリ-L-アスパラギン酸-γ-ベンジル、ポリ-L-グルタミン酸、ポリ-L-リジン)この値はほとんど変わらない。またN-置換ポリペプチドについては特性比がポリ-N-メチル-グリシンで2.97、ポリ-N-メチル-L-アラニンで0.58という値を著者らは得ている<sup>5)</sup>。

したがってL-アラニン(Ala)、グリシン(Gly)、N-メチル-グリシン(NMG)、N-メチル-L-アラニン(NMA)のうちの2成分からなる共重合体、ならびにL-AlaとD-Ala、L-NMAとD-NMAよりなるそれぞれのD,L-共重合体の特性比を組成の関数として計算することによって広い範囲の実在共重合体の鎖形態を論議することができると共に、逆にこれらのデータから重合の機構をチェックすることも可能であろうと考えられる。以下、共重合体の鎖形態の理論的な検討について述べる。

## 2 形態エネルギー

### 2-1 ポリペプチド共重合体の分子構造とコンフィギュレーション

図1には*i*番目のアミノ酸残基と(*i*-1)番目ならびに(*i*+1)番目アミノ酸残基のそれぞれ一部を含む鎖部分をトランス配座で示した。R<sup>N</sup><sub>i</sub>およびR<sup>a</sup><sub>i</sub>は窒素原子N<sub>i</sub>およびα炭素C<sup>a</sup><sub>i</sub>についての置換基を表示する。R<sup>N</sup><sub>i</sub>、R<sup>a</sup><sub>i</sub>、R<sup>N</sup><sub>i+1</sub>などを変化さ

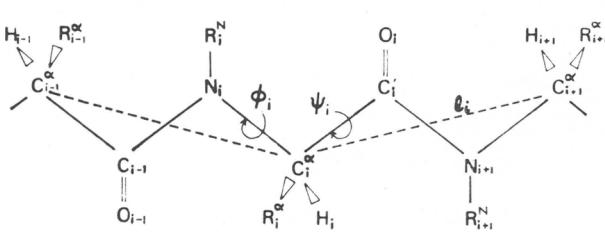


図1 ポリペプチド共重合体鎖の一部  
R<sup>N</sup>, R<sup>a</sup>は置換基を示し、HやCH<sub>3</sub>などである。φ, ψは内部回転角、lは実質ボンドベクトルである。

\* 京都大学工学部高分子化学教室

ることによって共重合体が得られるわけである。共重合体中の  $i$  番目残基の形態エネルギー  $V(\varphi_i, \psi_i)$  は  $(i+1)$  番目の残基の種類に依存するが、 $(i-1)$  番目のそれには依存しない。すなわち、 $(i+1)$  番目の残基中では置換基  $R^{N_{i+1}}$  が  $V(\varphi_i, \psi_i)$  の決定に参加するが、 $(i-1)$  番目の残基では  $O_{i-1}$  が役割を果たすだけである。したがって、 $-CH_3$  を R で代表し、また N あるいは C<sup>a</sup> について水素を H で表示すると Ala, Gly, NMG, NMA のうちの 2 つの成分から成る共重合体のすべては表 1 に示した 8 種の組合せを考慮することによって構成される。たとえば Ala-NMG あるいは Ala-NMA のコンフィギュレーションは (H·H·H) で与えられ、この場合の形態エネルギーを  $V_{(HHH)}(\varphi_i, \psi_i)$  と書くことにする。

前報<sup>6)</sup> でも述べたように組合せ ( $R^N_i \cdot R^{\alpha_i} \cdot R^{N_{i+1}}$ ) に対する形態エネルギー  $V_{(RN_i, R^{\alpha_i}, RN_{i+1})}(\varphi_i, \psi_i)$  は固有のねじりエネルギー  $V_{(T)}(\varphi_i)$  および  $V_{(T)}(\psi_i)$ 、非結合原子間の相互作用エネルギーの和  $\sum V_{(W)jk}(\varphi_i, \psi_j)$ 、双極子-双極子相互作用エネルギー  $-\sum V_{(D)jk}(\varphi_i, \psi_j)$  の 3 つの寄与の和で与えられる。

$$\begin{aligned} V_{(RN_i, R^{\alpha_i}, RN_{i+1})}(\varphi_i, \psi_i) &= V_{(T)}(\varphi_i) + V_{(T)}(\psi_i) \\ &+ \sum_{jk} V_{(W)jk}(\varphi_i, \psi_j) \\ &+ \sum_{jk} V_{(D)jk}(\varphi_i, \psi_j) \quad (1) \end{aligned}$$

双極子-双極子相互作用エネルギーは point monopole 近似で計算し、アミドおよびイミドに関する部分電荷の値は表 2 のようにとった。また、分子パラメータの数値、Lennard-Jones 関数に現われるパラメータの数値は別報<sup>5)</sup>と同じとした。

## 2-2 形態エネルギー等高線図

$V_{(HHH)}(\varphi_i, \psi_i)$  および  $V_{(HRH)}(\varphi_i, \psi_i)$  についてはすでに<sup>6)</sup> 図を示したので、ここでは  $V_{(RHR)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 2],  $V_{(RRR)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 3],  $V_{(RRH)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 4],  $V_{(HRR)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 5],  $V_{(RHH)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 6],  $V_{(HHR)}(\varphi_i, \psi_i)$  [図 7] の等高

表 1 ペプチド鎖のコンフィギュレーション

	$R^N_i$ O -N-CH - C - N - $R^{\alpha_i}$ $R^{N_{i+1}}$	$R^N_i \cdot R^{\alpha_i} \cdot R^{N_{i+1}}$
Gly-Gly Gly-Ala}	H      O -N-CH - C - N - H      H	H·H·H
Ala-Ala Ala-Gly}	H      O -N-CH - C - N - CH <sub>3</sub> H	H·R·H
NMG-NMG NMG-NMA}	CH <sub>3</sub> O -N-CH - C - N - H      CH <sub>3</sub>	R·H·R
NMA-NMA NMA-NMG}	CH <sub>3</sub> O -N-CH - C - N - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	R·R·R
NMA-Ala NMA-Dly}	CH <sub>3</sub> O -N-CH - C - N - CH <sub>3</sub> H	R·R·H
Ala-NMG Ala-NMA}	H      O -N-CH - C - N - CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H·R·R
NMG-Ala NMG-Gly}	CH <sub>3</sub> O -N-CH - C - N - H      H	R·H·H
Gly-NMG Gly-NMA}	H      O -N-CH - C - N - H      CH <sub>3</sub>	H·H·R

表 2 アミドおよびイミド基の部分電荷

原 子	部 分 電 荷	
	ア ミ ド	イ ミ ド
H'	0.272	
N	-0.305	-0.282
C'	0.449	1.056
O	-0.416	-1.240
C <sup>N</sup>		0.165
H <sup>N</sup> <sub>1</sub>		0.020
H <sup>N</sup> <sub>2</sub>		0.022
H <sup>N</sup> <sub>3</sub>		0.022

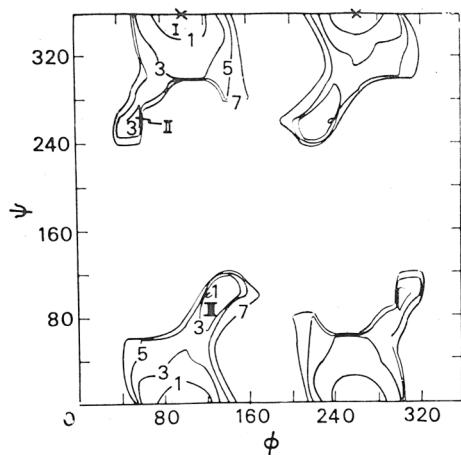


図2 NMG-NMG (あるいは NMG-NMA)に対する形態エネルギー  $V_{(RRH)}$  ( $\varphi, \psi$ ) の等高線図  
エネルギー極小 ( $\times$ 印) の絶対値は 3.46 kcal/mole

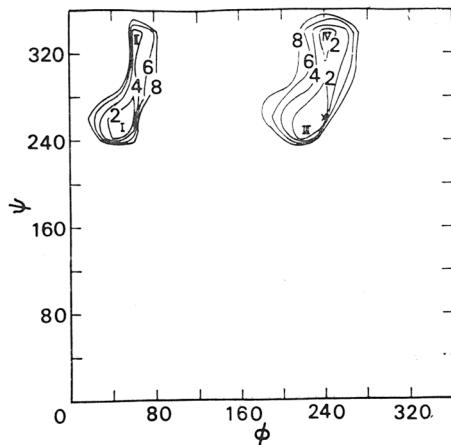


図3 NMA-NMA (あるいは NMA-NMG)に対する形態エネルギー  $V_{(RRR)}$  ( $\varphi, \psi$ ) の等高線図  
エネルギー極小 ( $\times$ 印) の絶対値は 0.18 kcal/mole

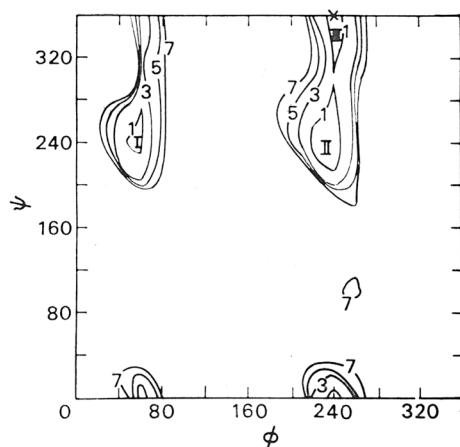


図4 NMA-Ala (あるいは NMA-Gly)に対する形態エネルギー  $V_{(RRH)}$  ( $\varphi, \psi$ ) の等高線図  
エネルギー極小 ( $\times$ 印) の絶対値は -0.39 kcal/mole

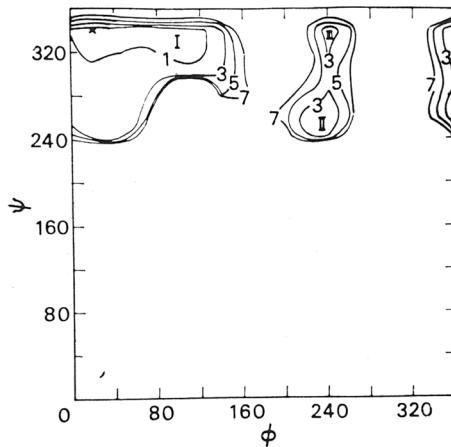


図5 Ala-NMG (あるいは Ala-NMA)に対する形態エネルギー  $V_{(HRR)}$  ( $\varphi, \psi$ ) の等高線図  
エネルギー極小 ( $\times$ 印) の絶対値は 1.25 kcal/mole

線図を示す (残基の並び方は表1参照)。

これらの等高線図で最低エネルギーの位置は  $\times$  印で、また等高線はこの最低エネルギー値を基準にしたエネルギーレベルに関して与えた。各図で比較的安定な領域は領域 I, II, IIIなどと表示した。

### 3 非摂動鎖の広がり

ポリペプチド共重合体鎖中のモノマー単位の配置は重合機構による。本報ではマルコフ過程によって構成された A, B-共重合体を取り扱う。マルコフ鎖では  $i$  番目のモノマーの反応性は

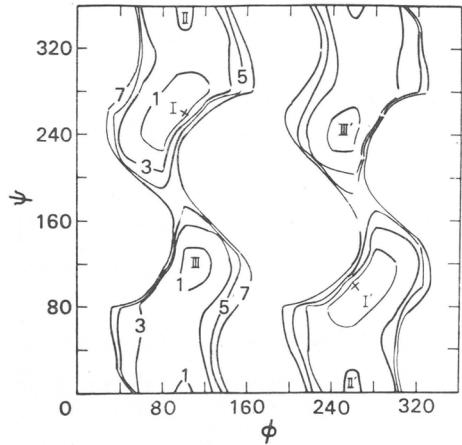


図6 NMG-Ala(あるいはNMG-Gly)に対する形態エネルギー $V_{(RHH)}$ ( $\phi, \psi$ )の等高線図  
エネルギー極小(×印)の絶対値は-4.14 kcal/mole

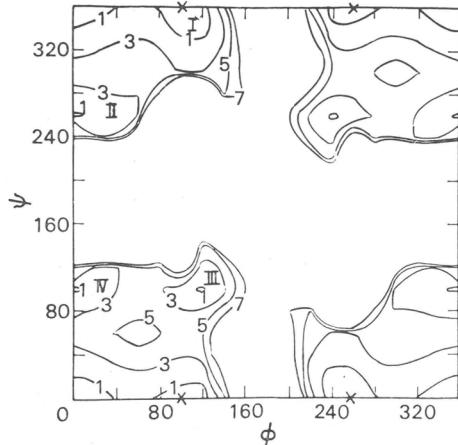


図7 Gly-NMG(あるいはGly-NMA)に対する形態エネルギー $V_{(HHR)}$ ( $\phi, \psi$ )の等高線図  
エネルギー極小(×印)の絶対値は-1.34 kcal/mole

( $i-1$ )番目モノマーの種類による。すなわち、AおよびBモノマー単位の相対反応性は生長鎖の末端単位の種類にのみ依存する。A単位の次にB単位の続く条件確率を $p_{AB}$ とし、 $p_{AB}$ および $p_{AA}$ ,  $p_{BB}$ ,  $p_{BA}$ が重合過程で不变であるとすると、シーケンス確率のマトリックス $P$ は次のように書ける。

$$P = \begin{bmatrix} p_{AA} & p_{AB} \\ p_{BA} & p_{BB} \end{bmatrix} \quad (2)$$

第1番目のアミノ酸残基( $i=1$ )については $p_{A;1}$ ,  $p_{B;1}$ をそれぞれ、その単位がAおよびBである先駆的確率とし、マトリックス $P_1$ を与える。

$$P_1 = \begin{bmatrix} p_{A;1} & 0 \\ 0 & p_{B;1} \end{bmatrix} \quad (3)$$

マトリックス $P$ ,  $P_1$ は stochastic であり、したがって

$$\left. \begin{array}{l} p_{AA} + p_{AB} = 1 \\ p_{BA} + p_{BB} = 1 \\ p_{A;1} + p_{B;1} = 1 \end{array} \right\} \quad (4)$$

さらに $i$ 番目の残基がAおよびBである先駆的確率を $p_{A;i}$ および $p_{B;i}$ とすると、

$$\begin{bmatrix} p_{A;i} & p_{B;i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{AA} & p_{AB} \\ p_{BA} & p_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{A;i+1} & p_{B;i+1} \end{bmatrix} \quad (5)$$

である。鎖が充分長いと考えると $p_{A;i}$ ,  $p_{B;i}$ は $i$ に無関係となり、すべての単位について平均されたAおよびBの先駆的確率を $p_A$ および $p_B$ で表示すると、

$$p_A p_{AA} + p_B p_{BA} = p_A \quad (6)$$

である。

これらの先駆的確率ならびに条件確率は実験的に得られるモノマー頻度 $F_A$ ,  $F_B$ やダイマー頻度 $F_{AA}$ ,  $F_{AB}$ ,  $F_{BA}$ ,  $F_{BB}$ と関係づけられる<sup>7)</sup>。すなわち、モノマー頻度は先駆的確率に著しく、 $F_A=p_A$ ,  $F_B=p_B$ であり、ダイマー頻度は $F_{AA}=F_A p_{AA}$ ,  $F_{AB}=F_A p_{AB}$ ,  $F_{BA}=F_B p_{BA}$ ,  $F_{BB}$

$=F_B p_{BB}$  の関係にあり、さらに  $F_{AB}=F_{BA}$ ,  $F_{AA}+F_{AB}+F_{BA}+F_{BB}=1$  である。したがって式(6)は、

$$F_A p_{AA} + F_B p_{BA} = F_A \quad (7)$$

と書ける。このように、実験的に  $F_A$ ,  $F_{AA}$  などが既知であれば条件確率が求まることになる。

さて、2成分共重合体の鎖のコンホメーションは次の2つの型に分けられる。

**Type I** :  $i$  番目単位の  $V(\varphi_i, \psi_i)$  が  $(i+1)$  番目単位のモノマー（AあるいはB）選択によらないもの。これにはアミド-アミドあるいはイミド-イミド連鎖のいずれかのみからなる共重合体が含まれる。

**Type II** :  $i$  番目単位の  $V(\varphi_i, \psi_i)$  が  $(i+1)$  番目単位のモノマー選択に依存するもの。これには copoly-(Ala-NMG), copoly-(Ala-NMA), copoly-(Gly-NMG), copoly-(Gly-NMA), ならびにプロリン単位を含む共重合体<sup>2)</sup>が含まれる。

図1に示した実質ボンドベクトル  $\mathbf{l}_{i+1}$  を1つ手前のそれ  $\mathbf{l}_i$  に変換するマトリックス  $T$  の統計的平均  $\langle T \rangle$  は次式で与えられる<sup>5,8)</sup>。

$$\langle T \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} T(\varphi, \psi, \theta''', \xi, \eta) \exp[-V(\varphi, \psi)/RT] d\varphi d\psi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-V(\varphi, \psi)/RT] d\varphi d\psi} \quad (8)$$

表1に示した8種のコンフィギュレーションについて添字をつけて  $\langle T \rangle_{(HHH)}$ ,  $\langle T \rangle_{(HRH)}$ ,  $\langle T \rangle_{(RHR)}$  のように表示することにする。

**単独重合体の特性比** : Flory<sup>9,10)</sup>理論によれば有限鎖長  $n$  の鎖の特性比は次式で与えられる。

$$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{n l^2} = \frac{2}{nl^2} [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0] \prod_{i=1}^n \mathbf{G}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

ただし、

$$\mathbf{G}_i = \begin{bmatrix} 1 & l^T \langle T \rangle & l \cdot \mathbf{z}_2 \\ 0 & \langle T \rangle & l \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

たとえば上式で  $\langle T \rangle$  に  $\langle T \rangle_{(RHR)}$  を代入すると NMG-単独重合体の特性比が求まる。

**Type I 共重合体の特性比** : Miller ら<sup>1)</sup>の理論的取扱いがあてはまるわけである。この型では前述したように  $i$  番目の  $V(\varphi_i, \psi_i)$  は  $(i+1)$  番目のモノマー選択に依存しないから  $\mathbf{G}_A=\mathbf{G}_{AA}$  =  $\mathbf{G}_{AB}$ ,  $\mathbf{G}_B=\mathbf{G}_{BA}=\mathbf{G}_{BB}$  である。式(2)および(3)のマトリックス  $P$  および  $P_1$ , ならびにマトリックス  $G$  を用いて、マトリックス  $K$  を組み立てる。

$i$  番目の残基に対して、

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} p_{AA} \mathbf{G}_A & p_{AB} \mathbf{G}_B \\ p_{BA} \mathbf{G}_A & p_{BB} \mathbf{G}_B \end{bmatrix} \quad (11)$$

$i=1$  に対して、

$$\mathbf{K}_1 = \begin{bmatrix} p_{A;1} \mathbf{G}_A & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & p_{B;1} \mathbf{G}_B \end{bmatrix} \quad (12)$$

結局、この型の共重合体の特性比は次の形で与えられる。

$$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{nl^2} = \left( \frac{2}{nl^2} \right) [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0] \mathbf{K}_1 \mathbf{K}^{n-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (13)$$

上式で  $\langle R_0^2 \rangle$  の上につけた  $\overline{\phantom{x}}$  は重合反応でえられた共重合体のすべてのコンフィギュレーションに関する平均を意味する。

**Type II 共重合体の特性比:** この型では  $i$  番目残基の形態エネルギーが  $(i+1)$  番目残基の選択に依存するから式(10)の  $\mathbf{G}_i$  は AA, AB, BA, BB それぞれについて  $\mathbf{G}_{AA}$ ,  $\mathbf{G}_{AB}$ ,  $\mathbf{G}_{BA}$ ,  $\mathbf{G}_{BB}$  として求められねばならず, これらの  $\mathbf{G}$  を用いて式(11)に相当する  $\mathbf{K}$  が組み立てられねばならない。ここで注目されるべきは Type II 共重合体では  $i$  番目残基の反応性は  $(i-1)$  番目残基の種類により, また  $i$  番目残基のコンホメーションは  $(i+1)$  番目残基の種類によるものである。したがって,  $i$  番目残基に対するマトリックス  $\mathbf{K}$  は反応が  $(i+1)$  番目残基まで進んだ後に組み立てられねばならない。すなわち,  $\mathbf{K}$  の中に導入されるべき  $\mathbf{P}$  は  $\mathbf{P}_{i+1}$  でなくてはならない。

$1 < i < n$  の  $i$  番目残基に対し

$$\mathbf{K} = \begin{bmatrix} \mathbf{G}_{AA} p_{AA} & \mathbf{G}_{AB} p_{AB} \\ \mathbf{G}_{BA} p_{BA} & \mathbf{G}_{BB} p_{BB} \end{bmatrix} \quad (14)$$

1番目残基 ( $i=1$ ) に対し,

$$\mathbf{K}_1 = \begin{bmatrix} E_5 p_A & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & E_5 p_B \end{bmatrix} \quad (15)$$

ここで  $E_5$  は 5 次の単位マトリックス。

さらに最後の残基,  $n$  番目残基 ( $i=n$ ) に対し,

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_n^* &= \mathbf{K}_{n-1} \begin{bmatrix} \mathbf{G} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{G} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \mathbf{G}_{AA} p_{AA} \mathbf{G} & \mathbf{G}_{AB} p_{AB} \mathbf{G} \\ \mathbf{G}_{BA} p_{BA} \mathbf{G} & \mathbf{G}_{BB} p_{BB} \mathbf{G} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (16)$$

を構成すると, 特性比は式(17)の形で与えられることになる。

$$\frac{\langle R_0^2 \rangle}{nl^2} = \frac{2}{nl^2} [1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0] \mathbf{K}_1 \mathbf{K}^{n-2} \mathbf{K}_n^* \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (17)$$

## 4 計算の結果

### 4-1 変換マトリックスの統計的平均

表1に示した8組のコンフィギュレーションに対し、温度を25°Cにおいて式(8)よりおのおのの $\langle T \rangle$ を計算した。実際の計算に当たっては式(8)の積分を和で置き換え、 $\varphi_i, \psi_i$ はそれぞれ0°～360°を30°ごとに区切って計算した。結果は次の通りである。

$$\langle T \rangle_{(RRR)} = \begin{bmatrix} 0.332 & 0.132 & 0.835 \\ -0.166 & 0.552 & -0.222 \\ -0.557 & -0.027 & 0.223 \end{bmatrix} \quad (18)$$

$$\langle T \rangle_{(RRH)} = \begin{bmatrix} 0.340 & 0.156 & 0.492 \\ -0.250 & 0.366 & -0.277 \\ -0.509 & 0.118 & 0.205 \end{bmatrix} \quad (19)$$

$$\langle T \rangle_{(RHR)} = \begin{bmatrix} 0.578 & 0.653 & 0 \\ -0.267 & -0.032 & 0 \\ 0 & 0 & 0.146 \end{bmatrix} \quad (20)$$

$$\langle T \rangle_{(HRR)} = \begin{bmatrix} 0.579 & 0.328 & 0.646 \\ 0.043 & -0.658 & 0.232 \\ 0.601 & -0.127 & -0.359 \end{bmatrix} \quad (21)$$

$$\langle T \rangle_{(RHH)} = \begin{bmatrix} 0.251 & -0.183 & 0 \\ -0.313 & -0.305 & 0 \\ 0 & 0 & -0.115 \end{bmatrix} \quad (22)$$

$$\langle T \rangle_{(HRH)} = \begin{bmatrix} 0.565 & 0.370 & 0.499 \\ -0.055 & -0.573 & 0.417 \\ 0.566 & -0.417 & -0.330 \end{bmatrix} \quad (23)$$

$$\langle T \rangle_{(HHR)} = \begin{bmatrix} 0.620 & 0.615 & 0 \\ -0.097 & -0.212 & 0 \\ 0 & 0 & -0.047 \end{bmatrix} \quad (24)$$

$$\langle T \rangle_{(HHH)} = \begin{bmatrix} 0.368 & -0.004 & 0 \\ -0.163 & -0.392 & 0 \\ 0 & 0 & -0.140 \end{bmatrix} \quad (25)$$

### 4-2 ポリペプチド共重合体の特性比

#### (a) アラニン-N-メチルグリシン共重合体 (Type II)

Ala および NMG をそれぞれAおよびB成分とするとき、

$$\begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(HRH)} & G_{(HRR)} \\ G_{(RHH)} & G_{(RHR)} \end{bmatrix} \quad (26)$$

となり  $K$  が求まるから式(17)で特性比が求まる。先ず A を低含率成分とすると  $0 < p_A < 0.5$  であり、条件確率  $p_{AA}$  は  $0 < p_{AA} < 1$  の値をとることができ。もし、 $p_A$  と  $p_{AA}$  が与えられるとき  $p_B, p_{AB}, p_{BA}, p_{BB}$  は式(4)～(6)から求まる。図8には A (Ala 成分) が低含率成分のときの特性比を、 $n=153$  の鎖について  $p_A$  が 0.05 から 0.45 までの各含率に対し  $p_{AA}$  の関数として示し

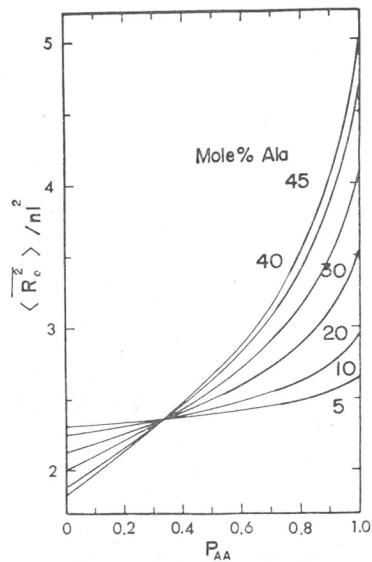


図8 Ala(A)-NMG(B)共重合体 ( $n=153$ ) の特性比とシーケンス確率  $p_{AA}$  の関係  
図中の数字はA(低含率成分)のモル%

た。また図9はBが低含率成分のときの関数である。

Ala-NMG等モル共重合体については  $p_{AA}=p_{BB} \equiv p$  とし、特性比と  $p$  の関係に与える鎖長の効果を図10に示した。この場合、 $p=0$ ,  $p=0.5$ ,  $p=1$  における特性比は、それぞれ、交互共重合体、等モルランダム共重合体、ならびにアラニン単独重合体と N-メチルグリシン単独重合体の等モル混合体に関する値を示すことになる。

#### (b) アラニン-N-メチル-L-アラニン共重合体 (Type II)

Ala および NMA をそれぞれ A および B 成分とすると

$$\begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(HRR)} & G_{(HRR)} \\ G_{(RRH)} & G_{(RRR)} \end{bmatrix} \quad (27)$$

となる。 $n=153$  として、非等モル共重合体、等モル共重合体の特性比を図11ならびに図12に示した。

#### (c) アラニン-グリシン共重合体 (Type I)

Ala および Gly をそれぞれ A および B 成分とするときの場合は

$$\begin{bmatrix} G_A & G_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(HRR)} & G_{(HHH)} \end{bmatrix} \quad (28)$$

で式(11)の  $K$  を用い式(13)から特性比が求まる。図13には Ala (A成分) を低含率成分にした場

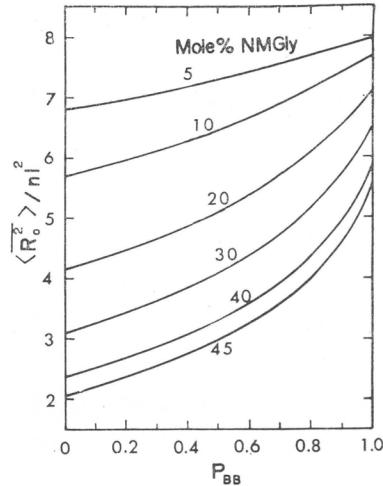


図9 Ala(A)-NMG(B)共重合体 ( $n=153$ ) の特性比とシーケンス確率  $p_{BB}$  の関係  
図中の数字はB(低含率成分)のモル%

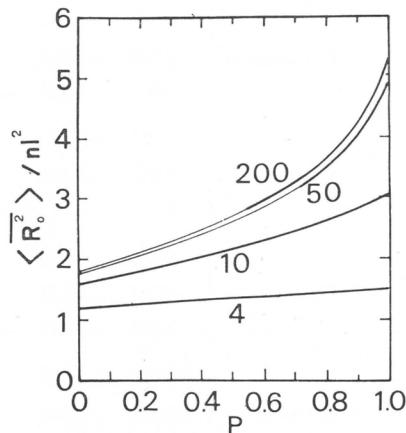


図10 Ala(A)-NMG(B)等モル共重合体の特性比とシーケンス確率  $p$  ( $=p_{AA}=p_{BB}$ ) の関係  
図中の数字は鎖長  $n$

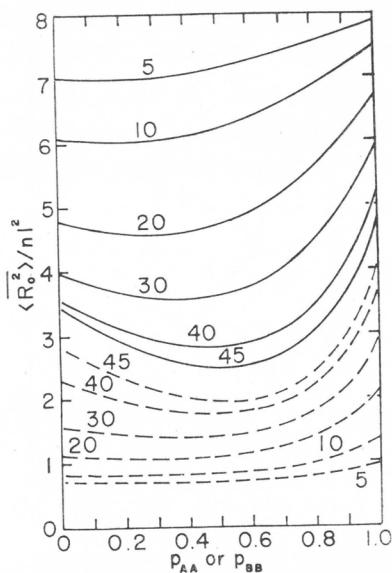


図11 Ala(A)-NMA(B) 共重合体 ( $n=153$ ) の特性比と低含率成分のシーケンス確率  $p_{AA}$  (あるいは  $p_{BB}$ ) の関係  
実線: NMA(B) が低含率成分で 図中の数字は B のモル%, 横軸は  $p_{BB}$   
破線: Ala(A) が低含率成分で 図中の数字は A のモル%, 横軸は  $p_{AA}$

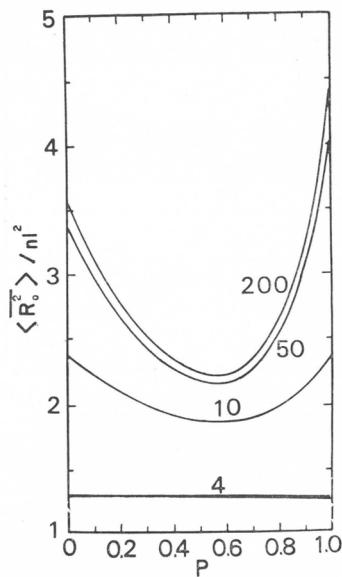


図12 Ala(A)-NMA(B) 等モル共重合体の特性比とシーケンス確率  $p$  ( $=p_{AA}=p_{BB}$ ) の関係  
図中の数字は鎖長  $n$

合、Gly (B成分)を低含率成分にした場合、ならびに等モル共重合体に関する、 $n=153$ の結果を示した。Miller ら<sup>1)</sup>は  $n \rightarrow \infty$  でかつランダム共重合体 ( $p_{AA}=p_{BB}=0.5$ ) の場合についてのみ計算を行なっているが、図13からの結果と Miller らの結果はほとんど変わらない。

- (d) グリシン-N-メチルグリシン共重合体 (Type II), グリシン-N-メチル-L-アラニン共重合体(Type II), ならびにN-メチルグリシン-N-メチル-L-アラニン共重合体 (Type I)

Gly(A)-NMG(B)共重合体では、

$$\begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(HHH)} & G_{(HHR)} \\ G_{(RHH)} & G_{(RRR)} \end{bmatrix} \quad (29)$$

Gly(A)-NMA(B)共重合体では、

$$\begin{bmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(HHH)} & G_{(HHR)} \\ G_{(RHH)} & G_{(RRR)} \end{bmatrix} \quad (30)$$

NMG(A)-NMA(B)共重合体では、

$$\begin{bmatrix} G_A & G_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{(RRR)} & G_{(RRR)} \end{bmatrix} \quad (31)$$

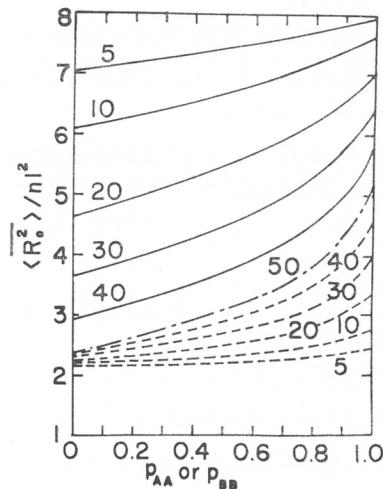


図13 Ala(A)-Gly(B) 共重合体の特性比とシーケンス確率の関係

- : Gly(B) が低含率成分で 図中の数字は B のモル%, 横軸は  $p_{BB}$ ,  $n=153$
- - - : 等モル共重合体で 横軸は  $p_{AA}=p_{BB}$ ,  $n=151$
- - - : Ala(A) が低含率成分で 図中の数字は A のモル%, 横軸は  $p_{AA}$ ,  $n=153$

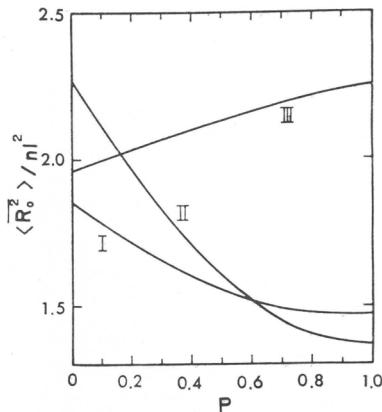


図14 NMA-NMG等モル共重合体(曲線I),  
Gly-NMA等モル共重合体(曲線II),なら  
びにGly-NMG等モル共重合体(曲線III)  
の特性比とシーケンス確率 $p$ の関係  
 $n$ はいずれも150

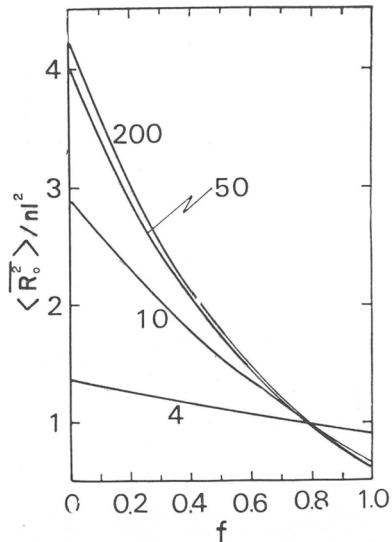


図15 D,L-NMA-ラセミ共重合体の特性比と  
アイソタクティシティ $f$ の関係  
図中の数字は鎖長 $n$

である。図14にはこれらの等モル共重合体について求められた特性比を  $p=p_{AA}=p_{BB}$  に対してプロットした。

#### (e) N-メチル-D,L-アラニンのラセミ共重合体

N-メチル-D-アラニンとN-メチル-L-アラニンを等モル含む共重合体を標記のラセミ共重合体と呼ぶ。L-異性体の形態エネルギーはD-異性体のそれと次式で関係づけられる。

$$V_{L(RRR)}(\varphi, \psi) = V_{D(RRR)}(-\varphi, -\psi) \quad (32)$$

$\langle T \rangle_{L(RRR)}$  はすでに式(18)で求まっているので式(32)の関係を用いて D-異性体の  $\langle T \rangle_{D(RRR)}$  が求まる。

$$\langle T \rangle_{D(RRR)} = \begin{bmatrix} 0.332 & 0.132 & -0.835 \\ -0.166 & 0.552 & 0.221 \\ 0.557 & 0.027 & 0.223 \end{bmatrix} \quad (33)$$

NMA-ラセミ共重合体は Type I であり,

$$[G_A \quad G_B] = [G_{L(RRR)} \quad G_{D(RRR)}]$$

を用い式(13)から特性比が計算される。D および L 単位の重合において D-単位の次に D-単位のくる確率  $p_{DD}$  は L-単位の次に L-単位のくる確率  $p_{LL}$  に等しいとみなされ,  $p_{LL}=p_{DD}=f$  とおくと  $f$  はアイソタクティシティと同じものになる。計算の結果は図15に示した。 $f=0$ ,  $f=0.5$ ,  $f=1.0$  はそれぞれ完全シンジオタクチック分子, アタクチック分子, 完全アイソタクチックな D ポリマーと L ポリマーの等量混合物に対応する。

#### (f) アラニンの D,L 共重合体および N-メチルアラニンの D,L 共重合体

ここでは D-異性体と L-異性体の含率が等しくないような D,L-共重合体を取り扱う。D-および L- の N-カルボン酸無水物の重合では成分の相対反応性が生長鎖の末端基のみならず末端基から少しき手前(2あるいは3)の残基の影響を受けるかも知れない。そのような場合には与えられた条件を満たすようなマルコフ過程として取り扱わなければならないであろう。Peller<sup>11)</sup>はそのような場合の考察を行なっているが、原理的には式(2)の  $P$  の次数を高めること

により取り扱われる。しかしここでは末端基のみの効果を考える簡単なマルコフ鎖として取り扱うことにする。前項(e)では対称の原理から  $p_{LL}=p_{DD}$  でかつ  $p_{LD}=p_{DL}$  としたが、非ラセミ系では対称の原理が破れ  $p_{LL} \neq p_{DD}$  であると考えよう。

D-NMA の  $\langle T \rangle_{D(RRR)}$  [式(33)] と同様にして、D-Ala の  $\langle T \rangle_{D(HRH)}$  は L-Ala に関する式(23)から次のように求められた。

$$\langle T \rangle_{D(HRH)} = \begin{bmatrix} 0.565 & 0.370 & -0.499 \\ -0.055 & -0.573 & -0.417 \\ -0.566 & 0.417 & -0.330 \end{bmatrix} \quad (34)$$

さらに Ala に対してはマトリックス  $K$  は

$$[G_A \quad G_B] = [G_{L(HRH)} \quad G_{D(HRH)}]$$

から構成される。

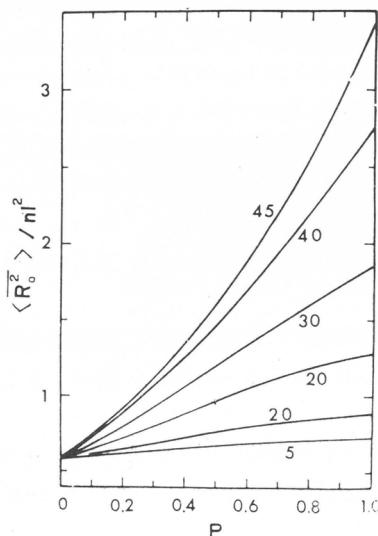


図16 D, L-Ala 共重合体( $n=150$ )の特性比と低含率成分のシーケンス確率  $p$  ( $p_{LL}$  あるいは  $p_{DD}$ ) の関係  
図中の数字は低含率成分のモル%

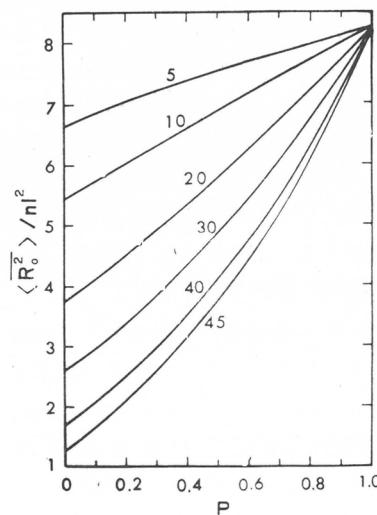


図17 D, L-NMA 共重合体( $n=150$ )の特性比と低含率成分のシーケンス確率  $p$  ( $p_{LL}$  あるいは  $p_{DD}$ ) の関係  
図中の数字は低含率成分のモル%

図16には D, L-アラニン共重合体、図17には N-メチル-D, L-アラニン共重合体の特性比を低含率成分が連続する確率  $p$  に対してプロットした。図中の数字は低含率成分のモル%である。前述したように  $p_{LL} \neq p_{DD}$  であり、D, L-ランダム共重合体 ( $p=0.5$ ) では特性比を L (あるいは D) 成分の含率に対してプロットすると Miller ら<sup>11</sup>の報告にあるように L (あるいは D) 50% のところで対称な曲線が得られることになる。

## 5 考 察

まずアラニンを1つの成分とする共重合体、すなわち Ala-Gly, Ala-NMG, Ala-NMA の3つの共重合体を取り上げよう。等モル共重合体が比較に都合よいので図13、図10、図12を比較すると、Ala-Gly および Ala-NMG では特性比は  $p$  の増加と共に上昇しているが、Ala-NMA では  $p=0.5$ 、すなわちランダム共重合体のところに極小がある。

Ala-NMA の交互共重合体 ( $p=0$ ) では  $n=200$  のとき特性比は約 3.5 で比較的大きい。こ

のこととは  $V_{(HRR)}(\varphi, \psi)$  [図5] ならびに  $V_{(RRH)}(\varphi, \psi)$  [図4] に対する等高線図からも理解できる。すなわち、図5ではエネルギー極小は  $\varphi=20^\circ, \psi=340^\circ$  に位置し、むしろ引き伸ばされた形態が優位であるが、図4では極小は  $\varphi=240^\circ, \psi=0^\circ$  に位置している。3状態モデルによれば T(トランス), G(ゴーシュ), G'(ゴーシュ)の極小が考えられるが、図の結果は  $V_{(HRR)}(\varphi, \psi)$  では TT の寄与が大であり、 $V_{(RRH)}(\varphi, \psi)$  に対しては G'T の寄与が大きいということになる。この2つの寄与から Ala-NMA 交互共重合体の特性比が比較的大であることが理解される。次に  $0 < p < 0.5$  の領域であるが、ここでは特性比は  $p$  の増加と共に減少しているが、これはこの領域で  $V_{(RRR)}(\varphi, \psi)$  [図3] の影響が大きくなることに基づくと考えられる。最後に  $0.5 < p < 1$  の領域であるが、ここでは鎖のブロック性が大となるわけでこれは Ala-Ala 連鎖で伸びた形態が優勢である[前報<sup>6</sup>]の図2]ことによるものと説明されよう(Ala-単独重合体では特性比は 8.4 となり非常に大きい)。

Ala-NMG 等モル共重合体[図10]については、 $n=200$  の交互共重合体( $p=0$ )の特性比は 1.8 で、これは Ala-単独重合体の 8.4 ならびに NMG-単独重合体の 2.97 よりも小さい。Ala-NMG 交互共重合体の鎖形態は  $V_{(HRR)}(\varphi, \psi)$  と  $V_{(RHH)}(\varphi, \psi)$  のみに依存し、 $V_{(RHR)}(\varphi, \psi)$  や  $V_{(HHR)}(\varphi, \psi)$  (これらは Ala-単独重合体、NMG-単独重合体には寄与する)は寄与しないから、交互重合体の特性比は単独重合体のそれと異なるわけで、図5および特に図6から、 $V_{(RHH)}(\varphi, \psi)$  に関し形態的に有利な領域 I, I', III, III' [図6] は歪んだ形態 GG', G'G, GG, G'G' などに対応しており、そのために交互共重合体の特性比が 1.8 のように小さくなつたといえよう。 $\varphi$  が大きくなるにつれて特性比は漸次増加しているが、これは Ala-Ala 連鎖の伸された形態に基づくものであろう。

Type II の共重合体と異なり、Type I の共重合体は両成分の単独重合体に特徴的な形態を保持する。したがって Type I では成分の単独重合体と著しく異なつた挙動は期待できない。そのような例が Ala-Gly 共重合体[図13]で示される。

以上 3種の共重合体(Ala を 1つの成分とする)について共通的にいえることは  $\varphi$  の大きいところでブロック性がわずか上昇しても特性比は著しく上昇することで、これは Ala-Ala 連鎖が伸びた形態をとることによるものである。

図14によれば、NMA-NMG 共重合体(曲線I)および Gly-NMA 共重合体(曲線II)では特性比は  $p$  と共に減少しているが、Gly-NMG(曲線III)では逆に増加している。曲線I, II では NMA の歪んだ形態が  $p$  の増加と共に特性比が低下することに寄与しているものと考えられる。また Gly-NMA 交互共重合体( $p=0$ )の特性比 2.25 が Gly-単独重合体の 2.17 や NMA-単独重合体の 0.6 よりも大きいのは、このものが Type II 共重合体に属するためと解釈される。換言すれば Gly-NMA 交互共重合体の特性比は  $V_{(RRH)}(\varphi, \psi)$  と  $V_{(HHR)}(\varphi, \psi)$  の寄与のみから得られ、 $V_{(HHH)}(\varphi, \psi)$  や  $V_{(RRR)}(\varphi, \psi)$  には左右されないからで、特に  $V_{(HHR)}(\varphi, \psi)$  [図7] のエネルギー極小が  $\varphi=100^\circ, \psi=0^\circ$  にあることに注目すべきである。

最後に D,L-ラセミ共重合体にふれよう。D,L-NMA ラセミ共重合体の特性比[図15]は D,L-ラセミ交互共重合体( $f=0$ )で最大で  $f$  の増加と共に単調に減少しているが、これは D,L-Ala ラセミ共重合体の特性比が  $f$  と共に単調に増加する結果<sup>1)</sup>と対照的である。L-NMA 単独重合体がコンパクトな鎖形態をとることはその特性比からも明らかで、同様のことは D-NMA 単独重合体についてもいえる。しかしながら、D,L-NMA 交互共重合体では相互に鏡対称をなす形態が鎖内で交互に出現するわけで、これが比較的大きい特性比の値 4.3 を与えるものと考えられる( $n=200$ )。アイソタクティシティ  $f$  が 1 に近づくと、平均の鎖のジメンションは L-および D-単独重合体に特徴的なコンパクトなものになるわけである。そのような傾向は非ラ

セミ共重合体〔図16, 図17〕に対してもなお保持されているのである。

本報では理論計算の結果のみについて述べたが、目下実験の方もわれわれの研究グループで実施中で、それらについては別に報告する予定である。

### 文 献

- 1) W. G. Miller, D. A. Brant, P. J. Flory, *J. Mol. Biol.*, **23**, 67 (1967)
- 2) P. R. Schimmel, P. J. Flory, *ibid.*, **34**, 105 (1968)
- 3) A. Takahashi, L. Mandelkern, R. E. Glick, *Biochemistry*, **8**, 1673 (1969); 第17回高分子年次大会要旨集, 第2分冊, p. 474 (1968)
- 4) A. Takahashi, SPSJ Microsymposium 1970-I, p. 49 (Nov. 21, 1970, Kyoto)
- 5) S. Tanaka, A. Nakajima, *Polymer J.*, **2**, in press (1971)
- 6) 中島章夫, 化纖講演集, **27**, 15 (1970)
- 7) D. Poland, H. A. Scheraga, "Theory of Helix-Coil Transition in Biopolymers," p. 138, Academic Press, New York (1970)
- 8) D. A. Brant, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2791 (1965)
- 9) P. J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **51**, 1060 (1964)
- 10) P. J. Flory, R. L. Jernigan, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3509 (1965)
- 11) L. Peller, *ibid.*, **43**, 2355 (1965)

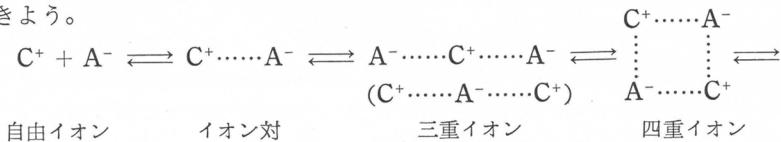


# リビングアニオン重合における 生長活性種について

伊勢典夫\*

## 1 緒 言

中性塩CAを溶解すると、溶媒の性質に応じて様々なイオン種が形成される。一般に誘電率の高い媒体中では、解離が起こってカチオン $C^+$ とアニオン $A^-$ が生成する。また低誘電率媒体においては解離は見られずイオン凝集体が圧倒的に多数存在することになる。完全解離の状態と解離が起こらない状態との間には、化学平衡が成り立ち、外的条件に応じてこの平衡は微妙に変化する。比較的単純なイオン凝集体に限定して以上の事情を考えると、次のように書くことができよう。



ここで自由イオン、イオン対、三重イオン、四重イオンと呼ばれるものは、実験条件下での熱運動のエネルギー( $kT$ )に抗して独立して挙動することができる粒子単位を表わしている。この結果、対称的な塩ではイオン対、四重イオンは電気を運ぶ能力をもたないが、自由イオン、三重イオンはこの能力を有し、特に自由イオンの場合非常に希薄な条件では、 $C^+$ と $A^-$ は相互に影響を与えずに電場内を移動することができ、このため溶液の導電率はカチオンとアニオンの単独の導電率の和で与えられることになる。

さて今カチオンとアニオンが距離 $r$ 離れて存在する場合のポテンシャルエネルギーを考える。二つのカチオンとアニオンがイオン対を形成しているとき、このポテンシャル $W_{\text{ion pair}}$ は $-e^2/\epsilon r$ により与えられる。ただし $e$ はカチオンとアニオンの電荷、 $\epsilon$ は溶媒の誘電率である。他方カチオン-アニオン間距離 $r$ の三重イオンのもつポテンシャルエネルギー $W_{\text{triple}}$ は $-2/3(e^2/\epsilon r)$ である。他の条件が同じであれば、三重イオンはイオン対よりも安定に存在することになる。 $W_{\text{triple}}$ の内容から考えて、 $\epsilon$ が小になれば三重イオンはますます安定になり、この結果上式の平衡は右に移動するはずである。また温度低下、濃度上昇によって平衡が右に移ることは容易に理解できよう。

一般にイオン重合に用いられる溶媒は、比較的小さな $\epsilon$ を持っている。この種の溶媒中においては、水のような高誘電率の媒体中において完全解離する中性塩でも、不完全解離を起こし、自由イオンの分率はかなり低くなる。このことは単に中性塩のみにあてはまるのではなく、イオン重合の活性末端全般について言えることである。換言すれば、イオン重合が実際に進行なわれる条件下では、種々の型式の成長末端——自由イオン型活性末端、イオン対型活性末

\* 京都大学工学部高分子化学教室

端、三重イオン型活性末端等々——が共存して、生長反応に関与することになる。またこのようなイオン凝集体としての多様性のほかに、溶媒和の問題も重要であり、この因子により反応性が大きく影響を受けることが予想される。以下においては、これらの様々な場合について、生長活性種の反応性、これに対する外的条件の影響を総括的に述べる。

## 2 三段階重合機構 (three-state polymerization mechanism)

筆者らはジメトキシエタン (DME)-ベンゼン混合溶媒中においてスチリルリチウムをリビングアニオン重合させると、興味ある挙動の現われることを認めた<sup>1)</sup>。すなわち、活性末端濃度 ( $[LE]$  と表わす) が上昇するにしたがって見掛けの生長速度定数  $k_p$  が増大したわけである。後にも述べるように、Syracuse グループの念入りな組織的研究の結果<sup>2)</sup>、ステレンのテトラヒドロフラン (THF) 中でのリビング重合において、 $[LE]$  の増加に伴って  $k_p$  が減少することが判っており、その後多くの研究者が種々の系についてこの傾向を見い出していた。このような状況のもとでは、上に述べた DME-ベンゼン系での挙動は特異的であり、詳細な検討に値すると思われた。反応系の導電率を測定すると、図 1 に示すように、 $\log A$  と  $\log [LE]$  の間に直線関係が認められた。この直線関係そのものは他の多くの反応系においても見い出されており、注目に値しないが、DME-ベンゼン系の場合、直線の傾斜が  $-1/2$  より大きくなり、DME 含量 50, 45, 40%においてそれぞれ  $-0.44, -0.42, -0.39$  であった。電解質溶液論にしたがえば<sup>3)</sup>、自由イオンとイオン対のみを含む弱電解質溶液では、この傾斜は  $-1/2$  になるべきであり、三重イオンと自由イオンを含む系では  $+1/2$  となる。したがって図 1 に示した結果は、反応系中に自由イオン型活性末端、イオン対型活性末端、三重イオン型活性末端が共存していることを示す確実な証拠といえる。これを基礎にして、筆者らは次のような三段階重合機構を提案した。すなわち、三重イオン、イオン対、自由イオン型の活性末端が互いに平衡関係を保ちながら、生長反応に関与している。三重イオンとイオン対の解離定数をそれぞれ  $k$  と  $K$  で表わし、三重イオンと自由イオ

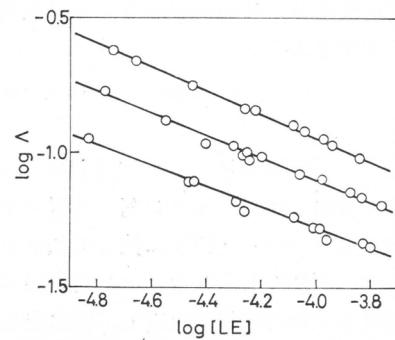
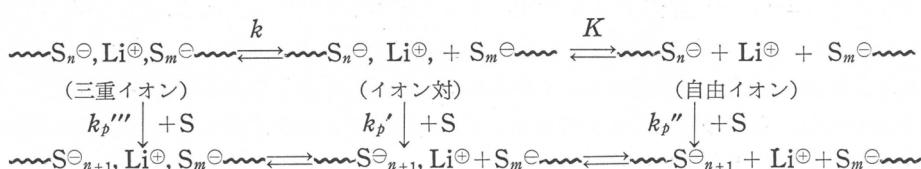


図 1 スチリルリチウム-DME-ベンゼン系の導電率 (25°C)  
DME含量：上から 50, 45, 40%  
(文献 1 より引用)



ンの分率を  $r$  および  $\alpha$  で表現する。また、三重イオン、イオン対、自由イオンの速度定数を  $k_p'''$ ,  $k_p'$  および  $k_p''$  により表わす。さらに、S はモノマーを意味し、 $\sim\sim S_n^{\ominus}$  は重合度  $n$  の生長連鎖を示している。この時、質量作用の法則により、次式が成立する。

$$K = [LE] (\alpha^2 + \alpha r) / (1 - \alpha - 2r) \quad (1)$$

$$k = [LE] \alpha (1 - \alpha - 2r) / r \quad (2)$$

さらに見かけの生長速度定数  $k_p$  は

$$k_p = (1 - \alpha - 2r) k_p' + \alpha k_p'' + r k_p''' \quad (3)$$

と書くことができる。今  $\alpha \ll 1, r \ll 1$  あるとすれば、式(1)～(3)より次の一般式が導かれる。

$$k_p = k_p' + k_p'' K^{1/2} / \left( 1 + \frac{[LE]}{k} \right)^{1/2} [LE]^{1/2} + k_p''' K^{1/2} [LE]^{1/2} / \left( 1 + \frac{[LE]}{k} \right)^{1/2} k \quad (4)$$

式(4)によれば、 $k_p$  は  $[LE]$  の複雑な関数となって、簡単に図的処理を行なうことは困難である。しかし仮りに  $[LE]/k < 1$  であれば、

$$k_p = k_p' + k_p'' K^{1/2} / [LE]^{1/2} + k_p''' K^{1/2} [LE]^{1/2} / k \quad (5)$$

となる(DME-ベンゼン系の実験ではこの条件が満たされる)。DME 含量が小で、溶媒の  $\epsilon$  が小さく、三重イオンの寄与が自由イオンのそれに比し大である場合には、式(5)はさらに単純化されて式(6)になる。

$$k_p = k_p' + k_p''' K^{1/2} [LE]^{1/2} / k \quad (6)$$

この時、 $k_p$  は  $[LE]^{1/2}$  に対して直線関係となるべきである。事実、図2に示すように、DME-ベンゼン系での実験結果はこの期待の正しいことを示している(子細に見ると、DME 含量45%において上方に対する彎曲が認められるが、これは自由イオンの寄与を無視した結果であろう)。詳細は原報に譲るが、速度論的データと導電率の結果とを、以上の諸式と組み合わせると、 $k, K, k_p', k_p'', k_p'''$  が決定される。得られた結果を表1に示す。

表1において特に注目を要する点は、 $k_p'''$  が  $k_p''$  より大きいことである。従来受け入れられていた考えによれば、自由イオン型活性末端の場合逆イオンが生長末端近傍に存在しないといふ理由でモノマー分子の接近が容易であり、この結果他のイオン種より高い生長速度定数を有するとされている。この考えは次の根拠に基づいて正しいとは言い難い。すなわち、重合反応が(真空中ではなく)溶液中において進行している限り、自由イオン型活性末端も溶媒和されうるわけであり、溶媒和された自由イオンは溶媒和されていない自由イオンより反応性が低いと推察できよう。したがって、何んらかの要因により、溶媒和分子と成長末端との相互作用が弱められる場合、生長速度定数が上昇することになる。この要因の一つとして、後に述べる外部電場を挙げることができるが、現在考察している三重イオンにも上記の相互作用を弱くする内部要因が潜んでいると考へられる。すなわち図3に模式的に示したように、溶媒和が溶媒分子の双極子とアニオン末端との静電的な相互作用によるものとす

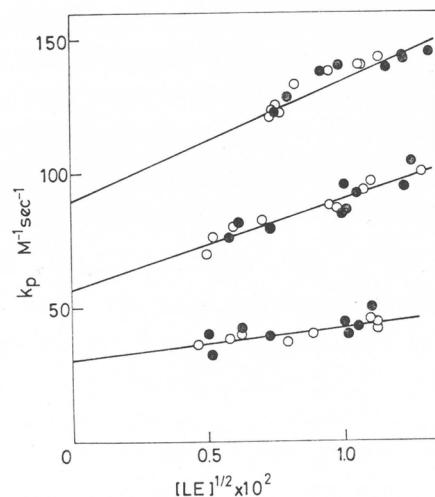


図2 ポリスチリルリチウム-DME-ベンゼン系での $k_p$ の $[LE]^{1/2}$ 依存性(25°C)  
DME含量: 上から 45, 40, 30%  
電場強度: ● 3kV/cm, ○ 0kV/cm  
(文献1より引用)

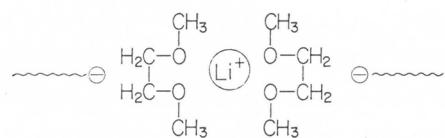
表1 DME-ベンゼン系でのポリスチリルリチウムの反応性(25°C)

DME含量 (%)	$\epsilon$	$K \times 10^{10}$ (M)	$k \times 10^4$ (M)	$k_p'$ ( $M^{-1} sec^{-1}$ )	$k_p'' \times 10^{-4}$ ( $M^{-1} sec^{-1}$ )	$k_p''' \times 10^{-4}$ ( $M^{-1} sec^{-1}$ )
40	3.81	0.51	1.88	32	2.7	11
45	4.08	1.29	2.30	46	3.0	12
50	4.33	2.77	2.75	78	3.3	12

れば、また今問題にしている三重イオンが溶媒分離型であれば、アニオン末端(A)と溶媒分子(L)を結びついている力は、今一つ別のアニオン末端(A')の存在により弱められるはずである。したがって自由イオン末端に溶媒和している溶媒よりも、三重イオン中にある溶媒分子の方が離脱しやすい。この結果  $k_p''' > k_p''$  となる。

さらに観点をかえるならば、 $k_p''' > k_p''$  という実験結果は自由アニオン性末端が溶媒和されていることを示す一つの根拠となりうる。後にも触れるように、自由アニオン性末端は溶媒和せず、したがって溶媒に依存しない一定の速度定数(ステレンの場合、 $6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ , 20°C)を持つとされていたが、筆者らの結果はこの考えが誤りであることを示している。さらにこの結論を支持する他の実験結果は、表1に示した  $k_p'' = \sim 3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  の値であろう。この値は明らかに  $6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  と異なっており、 $k_p''$  が溶媒によって変化することを示している。

以上において述べた三重イオンが、DME-ベンゼン混合溶媒において見い出されたことは興味深い。同一の誘電率を有するテトラヒドロフラン(THF)-ベンゼン混合溶媒系においては、三重イオン形成の徴候は見られない<sup>4)</sup>。したがって DME 分子の特別の性質が主因であろう。Cafasso-Sundheim によれば<sup>5)</sup>、DME 分子は cavity 構造を有し、負電荷に富む側が金属



また  $\text{Li}^+$  塩において三重イオンが見い出されたことも興味深い。このイオンは金属イオンの中で最小の Pauling 半径を有し、この結果二つの DME 分子に包み込まれた形が安定なのであろう。この点から、 $\text{Li}^+$ 以外のイオンの挙動は興味がある。予備的研究の結果によれば<sup>6)</sup>、 $\text{Na}^+$  塩の場合に三重イオンよりさらに高度のイオン凝集体の存在が示唆されている。

以上において考察した三重イオンは二つの成長連鎖と一つの逆イオンから構成されている分子間型である。成長連鎖の両端が重合能を有するいわゆる二活性末端型のリビングポリマーにおいては、分子内において三重イオンが形成される可能性がある。事実、Syracuse 一派はスチリルセシウムについて興味ある事実を見い出した<sup>7)</sup>。すなわち表2に示すように、二活性末端型の場合、導電率から得られたイオン対の第一段解離定数  $K(A)$  と反応性から推定された値  $K(k_p)$  が大幅に相異する。他方一活性末端型ではこのような差異は認められない。また  $K(A)$  値については、一活性末端のそれが二活性末端の値より小さく、 $K(k_p)$  値は二活性末端の方が小さい。この差異を説明するため、Syracuse グループは次のような三重イオンの形成を提案し、三重イオンの生成定数  $K_c$  と、

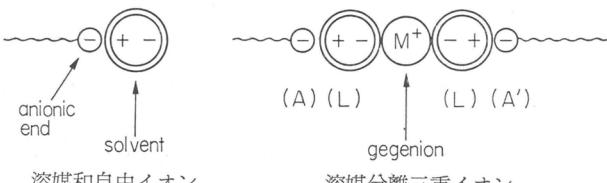


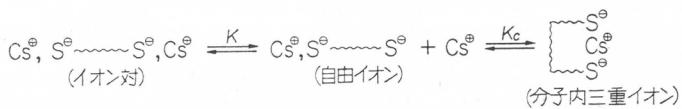
図3 自由イオンおよび溶媒分離三重イオン型活性末端の溶媒和の模式図

イオンに、正電荷側がアニオン末端に強く配向する。この結果、三重イオンが生成することになる。他方 THF にはこのような配向能はなく、三重イオンは生成しない。

表2 ポリスチリルセシウムの分子内三重イオンの形成 (25°C)

	$K(A)$ (M)	$K(k_p)$ (M)	$K_c$ (M)
一活性末端	$2.8 \times 10^{-9}$	$2.1 \times 10^{-9}$	-
二活性末端	$1.65 \times 10^{-8}$	$4.6 \times 10^{-10}$	5.5

その反応速度定数  $k_p'''$  をそれぞれ 5.5 および  $2.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  と決定した。この  $k_p'''$  値は  $k_p'$  と  $k_p''$  の値の中間に位置している。



### 3 二段階重合機構 (two-state polymerization mechanism)

すでに述べたように、スチレンの THF 中におけるリビング重合の見かけの成長速度定数  $k_p$  は活性末端濃度  $[\text{LE}]$  の増加に伴って減少することが報告された<sup>2)</sup>。類似の傾向は  $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンとの共重合などにおいても認められ、一般的な重要性を有するものと考えられたが、満足出来る説明は与えられなかった。その後しばらくして、Syracuse<sup>7,8)</sup> と Mainz<sup>9~11)</sup> の研究グループはほとんど同時にこの問題に対する合理的な解釈を提出した。すなわち、重合反応は自由イオン型およびイオン対型活性末端の二つにより進行し、両者間に解離平衡が成立し、それぞれが独立に  $k_p''$  および  $k_p'$  の速度定数をもつと考えている。この機構は二段階重合機構と呼ばれ、2 に述べた三段階機構より約 5 年前に見い出されたのであるが、三段階機構の特別の場合に対応する。つまり式(5)において右辺第三項の三重イオンの寄与を無視して得られる式(7)が、速度論的データを見事に再現している。

$$k_p = k_p' + k_p'' K^{1/2} / [\text{LE}]^{1/2} \quad (7)$$

また二段階機構のスキームは、次ページのように書くことができる。式(7)によれば、 $k_p$  は  $1/[\text{LE}]^{1/2}$  の一次関数となるはずで、事実図 4 に示すように多くの実験結果は式(7)が妥当なことを示している。 $k_p - 1/[\text{LE}]^{1/2}$  のプロットを Szwarc-Schulz プロットと呼ぶが、その  $y$  軸上

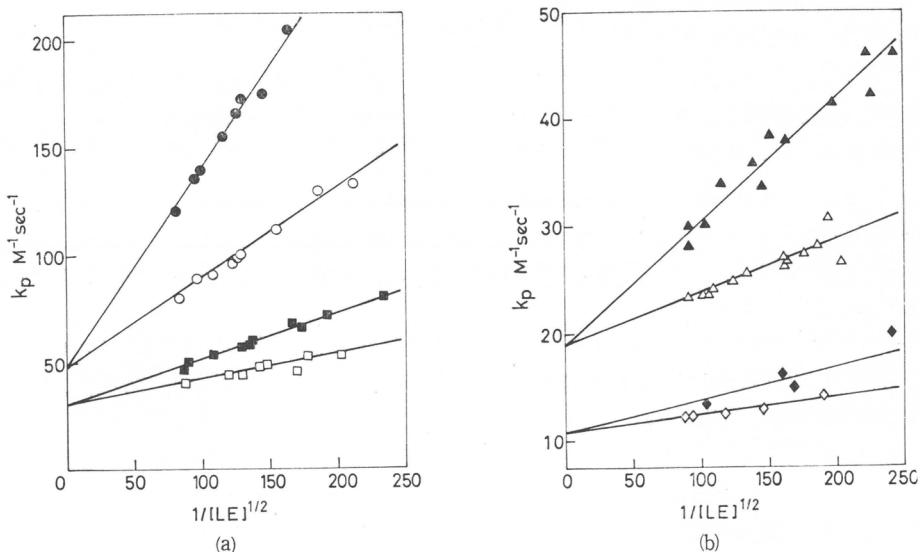
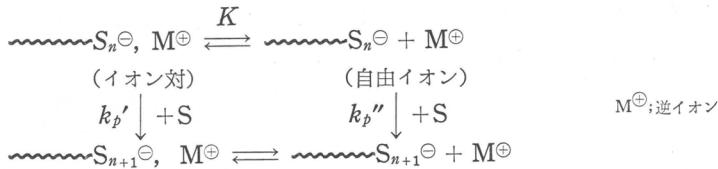


図 4 THF-ベンゼン系でのスチリルリチウムの生長速度定数 (25°C)

THF 含量; ●, ○ 60% ■, □ 50%

▲, △ 40% ◆, ◇ 30%

(文献 4 より引用)



切片はイオン対の速度定数  $k_p'$  を与え、傾斜は  $k_p''K^{1/2}$  に対応する。導電率の測定により  $K$  値が決定されれば、 $k_p''$  も確定する。以上の方針で求められた  $k_p'$  と  $k_p''$  を二、三の代表例について表 3 に掲げる。

表 3 から容易にわかることは、第 1 に  $k_p''$  は  $k_p'$  に比しはるかに大きい点である。たとえば、THF 溶媒系を見ると前者は  $6.5 \times 10^4 M^{-1}sec^{-1}$  であり、後者は高々  $10^2 M^{-1}sec^{-1}$  にすぎない。両者の比は約 1000 倍にも達している。この結果、自由イオンの分率が非常にわずかであっても生成する高分子の大部分が自由イオン型活性末端の生長に基づくことになる。表 3 の第 2 の重要な点は、THF、メチル THF、テトラヒドロビランのいずれにおいても  $k_p'$  が大約  $6.5 \times 10^4 M^{-1}sec^{-1}$  の値をもつことであろう。すでに述べたように、このことから自由イオン型活性末端は溶媒との間に相互作用を持たない、すなわち溶媒和しないと主張されたわけである。しかしながら

THF-ベンゼン系での  $k_p''$  が  $5 \sim 3 \times 10^4 M^{-1}sec^{-1}$  であり、また既述の DME-ベンゼン系で約  $3 \times 10^4 M^{-1}sec^{-1}$  (表 1) の値が得られることなどから、自由イオン型活性末端の溶媒和を考慮することが適当と考えられる。

$k_p'$  について重要なことは、逆イオンによる顕著な変化である。比較的極性の高い THFにおいては、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  の順、すなわち Pauling 半径の増大とともに減少している。他方極性の小さいテトラヒドロビランでは、 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$  の順に大きくなっている。表 3 では省略したが、さらに極性の小さいジオキサン中でもこれと同じ傾向が見い出されている<sup>17)</sup>。メチル THF のような中程度の極性の場合は、THF 型とテトラヒドロビラン型の中間のパターン、つまり  $Li^+ > Na^+ > K^+$  の順に減少し、ついで  $Cs^+$  において再び大き

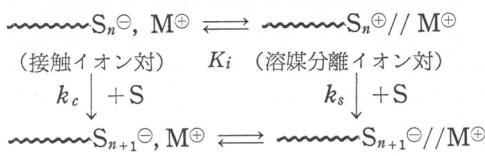
表 3 スチレンのリビングポリマーのイオン対型活性末端および自由イオン型活性末端の生長速度定数 (20°C)

溶媒	$\epsilon$	逆イオン	$k_p' (M^{-1}sec^{-1})$	$k_p'' \times 10^{-4} (M^{-1}sec^{-1})$	文献
THF	7.39	$Li^+$	160	6.5	7
		$Na^{+(2)+}$	80	6.5	12
		$K^{+(2)}$	60	6.5	7
		$Rb^{+(2)}$	50	6.5	7
		$Cs^+$	22	6.5	7, 12
		$Na^+(2)$	3600	3.8	13
DME	7.20	$Na^+$	150	3.8	13
		$Cs^+$	25	6.8	14
メチル THF	6.24	$Li^+$	23	7.4	14
		$K^+$	7.5	4	15
		$K^+$	17	7.1	14
		$Cs^+$	22	4	15
		$Cs^+$	23	7.3	14
		$Na^{+(2)}$	10	3.1	16
テトラヒドロビラン	5.61	$Na^+$	13	6.8	16
		$K^+$	61	7.1	16
		$Cs^+$	64	—	16
		$Li^+$	48	5	4
THF-ベンゼン	5.0	$Li^+$	31	3.5	4
		$Li^+$	19	3	4
		$Li^+$	4.5	—	—

\* (2) : 二活性末端を示す。この表示のない場合は一活性末端である。

くなっている。このような逆イオン個性はイオン対型活性末端に接触イオン対と溶媒分離イオン対の二種類が存在するという事で、巧妙に説明された(図5)。極性の高い溶媒は一般に溶媒和しやすく、かつイオン半径が小さい程この溶媒和は強い。したがってイオン対の正負電荷中心の間に溶媒が介在するイオン対、すなわち溶媒分離イオン対は  $\text{Li}^+$  においてもっとも容易に生成され、イオン半径が増加するにしたがって形成されにくくなる。容易に受け入れられるように、溶媒分離イオン対は接触イオン対よりも大きい生長速度定数を持つ。したがって、無極性溶媒中では溶媒分離イオン対を最も形成しやすい  $\text{Li}^+$  の  $k_p'$  が最も大きく、 $\text{Cs}^+$  が最小の反応性を示すことになる。また接触イオン対については、逆イオンとアニオン末端の間の静電相互作用は、イオン半径の小さい  $\text{Li}^+$  において最大でイオン半径が増加するにしたがって減少する。この結果モノマー分子が生長末端を攻撃するしやすさは、 $\text{Li}^+$  において最小であり、 $\text{Cs}^+$  が最大となる。この結果、溶媒分離イオン対を形成する能力のない無極性溶媒では、 $k_p'$  の大きさの順位は  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$  のごとくになる。

イオン対に以上の二種類があるという考えが最も見事な成功をおさめたのは、負の活性化エネルギーの説明においてである。スチリルナトリウムは THF 中もしくは DME の高温側において負の活性化エネルギーを持つことが見い出された<sup>13)</sup>。単一の素反応過程が負の活性化エネルギーを持つことはありえない。Syracuse グループは上記二種のイオン対が相互に平衡(平



(見掛けの)イオン対の生長速度定数  $k_p'$  は、

$$k_p' = \frac{k_c + k_s K_i}{1 + K_i} \quad (8)$$

となる。接触イオン対 → 溶媒分離イオン対の変化は発熱的であり、この結果  $K_i$  は温度上昇に伴って減少する。式(8)において、温度変化に伴う  $k_s$  の上昇の度合よりも  $K_i$  の減少率が大きい場合、また  $k_c$  が  $k_s$  に比し非常に小さい場合には、 $k_p'$  は温度上昇に伴って減少する。すなわち負の活性化エネルギーを与えることになる。

表4にスチリルナトリウムについて得られた  $k_p'$ ,  $k_c$ ,  $k_s$  および  $k_p''$  を示す。 $k_p'$  を  $k_c$  と  $k_s$  に分離すると活性化エネルギーの異常性は消失する。 $k_c$  の値は非常に小である。これに反し、 $k_s$  は  $k_p''$  にむしろ近く、DMEの場合一致している。この一致は、自由アニオンと考えられていた反応種が溶媒和しているという先に述べた考え方を支持している。

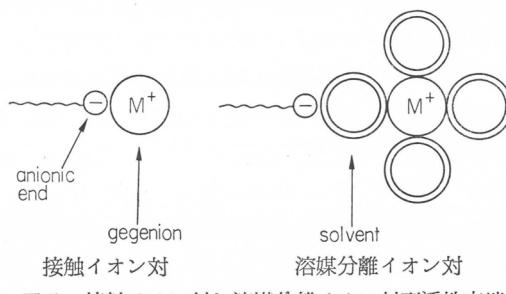


図5 接触イオン対と溶媒分離イオン対型活性末端の模式図

衡定数 ( $K_i$ ) を保ちながら生長反応に与えるものと結論した。理解を助けるため、反応のスキームを次に示す。それぞれの生長速度定数を  $k_c$ ,  $k_s$  とする、

表4 ポリスチリルナトリウムの生長速度定数

溶媒	THF		DME 0°C
	-70°C	+25°C	
$k_c$	[11]*	0	0
$k_s$	900	$4 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$
$k_p'$	270	80	$0.4 \times 10^4$
$k_p''$	$1.3 \times 10^3$	$6.4 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$

\*[]内の値は大きい誤差を含み、むしろ0とみなすべきである。

#### 4 リビングアニオン重合に対する電場効果

従来自由イオン型アニオン末端の速度定数と考えられていた  $k_p''$  が、実は溶媒和した自由イオン型末端の速度定数であるという上の考えが正しいならば、次の問題は、脱溶媒和した文字通り自由イオンの速度定数 [ $k_p''$ ] がどの程度の大きさになるかということである。筆者らは、重合反応に対する強電場の影響を研究しつつあるが、この過程において [ $k_p''$ ] を評価することに成功したように思われる所以、以下簡単にこの研究を紹介したい。

リビングアニオン重合系に強電場を印加すると、一般に  $k_p$  が上昇する。図4に示した系では、5kV/cm の電場が印加されているが (●, ■, ▲, ◆), 電場を印加しない場合 (○, □, △, ◇) と判然と差異が見られる。すなわち、電場印加に伴い Szwarc-Schulz プロットの傾斜 ( $k_p'' K^{1/2}$ ) が増加するのに対し、切片 ( $k_p'$ ) は影響を受けない。導電率の測定から、多くの場合、 $\log A$  と  $\log [LE]$  の間に傾斜が -1/2 の直線関係が得られ、かつ導電率は印加電圧には依存しない。すなわちイオン対-自由イオンの解離平衡（平衡定数  $K$ ）は電場強度によって変化しない。これから  $k_p'' K^{1/2}$  の上述の増加が、 $k_p''$  の電場印加に伴う上昇によることがわかる。

図6に  $k_p''$  の電場強度依存性を示すが、一般に S 字形の曲線が得られ、ステレンの場合では約 3kV/cm 以上で  $k_p''$  は飽和する。興味ある事実は、この飽和値は約  $1.2 \times 10^5 M^{-1} sec^{-1}$  であり、溶媒と逆イオンには依存しない。この実験事実は次のように考えられる。電場強度 0kV/cm においては、自由アニオニン型活性末端はある程度溶媒和し、この結果  $k_p''$  は溶媒によって若干変化を示すわけである。これに対し電場が印加されると、成長アニオニンは正極の方向に泳動させられるが、溶媒分子は強制移動の力を受けないから、成長末端は部分的に脱溶媒和される。さらに電場強度がある程度高くなると脱溶媒和は完全になり、成長アニオニン末端は文字通り自由イオンとなる。この変化に対応して  $k_p''$  は電場強度の上昇に伴って上昇し、脱溶媒和が完全になったところで飽和値を示すことになる。この解釈が正しければ、この飽和値は溶媒と逆イオンには依存しないはずであり、事実すでに述べたように [ $k_p''$ ] は溶媒と逆イオニンには無関係であった。

最近筆者らのグループでパラメトキシスチレン-THF 系のリビングアニオニン重合に対する電場効果が検討された<sup>19)</sup>。ステレンの場合と同様に、 $k_p''$  の電場強度依存性は S 字形となり、 $k_p''$  の飽和値は  $\sim 6 \times 10^4 M^{-1} sec^{-1}$  であって逆イオニンの種類には依存しなかった。ステレンの場合の飽和値 ( $1.2 \times 10^5 M^{-1} sec^{-1}$ ) との差は、ステレンとパラメトキシスチレンのアニオニン重合性の強さの違いを反映しており、メトキシ基の電子供与性を考慮すると合理的な結果であることがわかる。

#### 5 まとめ

以上において、アニオニン重合における活性末端の状態とその反応性についての最近の研究を

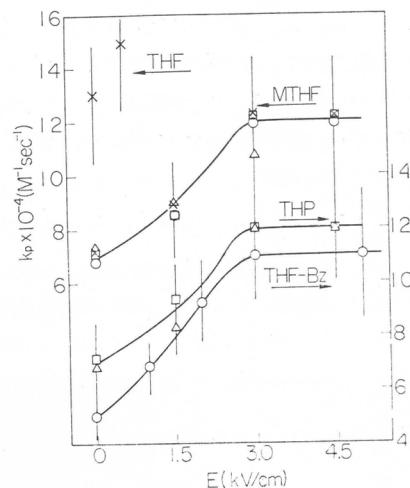


図6 スチレンの自由イオニン型活性末端の生長速度定数  $k_p''$  の電場強度依存性（文献18より引用）  
 ○: Li<sup>+</sup>塩, △: Na<sup>+</sup>塩  
 □: K<sup>+</sup>塩, ×: Cs<sup>+</sup>塩

概観した。これまでに見い出された生長末端は次の六種類のイオン種である。すなわち、(1)溶媒和していない自由イオン、(2)溶媒和した自由イオン、(3)接触イオン対、(4)溶媒分離イオン対、(5)分子内三重イオン、(6)溶媒分離分子間三重イオン。また最近筆者らのグループで、二活性末端ポリスチレンの  $\text{Na}^+$  塩の DME-ベンゼン混合溶媒中の重合において四重イオン型活性末端の存在を暗示する実験データが得られた<sup>6)</sup>。興味をひく点は、同じ系でも  $\text{Li}^+$  塩では分子内三重イオンが形成されることであろう<sup>6)</sup>。予期していたように、活性末端の状態は実験条件や反応系によって複雑に変化するものようである。いずれにしても活性末端の状態についての知見は、重合生長速度、生成ポリマーの分子量分布や立体構造を理解し、また制御する上で重要であることは言うまでもない。

## 文 献

- 1) 伊勢, 広原, 牧野, 高谷, 中山, *J. Phys. Chem.*, **74**, 606 (1970)
- 2) C. Geacintov, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2508 (1962)
- 3) R.M. Fuoss, F. Accascina, "Electrolytic Conductance," Interscience, New York, p.253 (1959)
- 4) 伊勢, 広原, 牧野, 桜田, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4543 (1968)
- 5) F. Cafasso, B. R. Sundheim, *J. Chem. Phys.*, **31**, 809 (1959)
- 6) 高谷, 龍田, 山内, 伊勢, 第20回高分子学会年次大会において公表 (1971)
- 7) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 612 (1965)
- 8) D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Polymer*, **5**, 54 (1964)
- 9) H. Hostalka, R. V. Figini, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, **71**, 198 (1964)
- 10) H. Hostalka, G. V. Schulz, *Polymer Letters*, **3**, 175 (1965)
- 11) H. Hostalka, G. V. Schulz, *Z. physik. Chem.*, **45**, 286 (1965)
- 12) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 796 (1967)
- 13) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *ibid.*, **89**, 5743 (1967)
- 14) 広原, 高谷, 中山, 伊勢, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 3163 (1970)
- 15) M. van Beylen, M. Fisher, J. Smid, M. Szwarc, *Macromolecules*, **2**, 575 (1969)
- 16) 広原, 中山, 高谷, 伊勢, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1165 (1970)
- 17) D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 624 (1965)
- 18) 広原日出男, 学位論文 (1971)
- 19) 高谷, 広原, 中山, 伊勢, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 119 (1971)



# 特殊な触媒による三成分系共重合の一実験

塩田哲也\* 岡村誠三\*\*

## 緒 言

单一重合機構による共重合では、一般に一種類の高分子鎖が生成するが、特殊な場合には異なる重合機構が共存し、成分の異なる二種類の高分子鎖が同時に生成する事がある。共存する重合機構の組合せによって、4通りの場合が考えられる。それらの実験例は、Table I に示した。

**Table I** Formation of Two Polymer Chains Having Different Composition by Unusual Copolymerization

radical	anion	chain carrier		example					
		cation		M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	catalyst	solvent	temp.	
		carbo-nium	oxonium						
1	$\sim\sim C\cdot$	$\sim\sim C^\ominus$		St	MMA	Li	THF	20 <sup>1)</sup>	
				St	AN	$\gamma$ -ray	DMF	-78.5 <sup>2)</sup>	
2	$\sim\sim C\cdot$		$\sim\sim C^\oplus$	VdCl	IB	$\gamma$ -ray	—	-40 <sup>3)</sup>	
				ClSt	St	$\gamma$ -ray	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-40 <sup>4)</sup>	
3		$\sim\sim C^\ominus$	$\sim\sim C^\oplus$	VdCN	iBVE	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0→30 <sup>5)</sup>	
				IP	St	TiCl <sub>4</sub> -AlEt <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0 <sup>6)</sup>	
4			$\sim\sim C^\oplus$	$\sim\sim \overset{\oplus}{O} \swarrow$	$\alpha$ MeSt	BCMO	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0 <sup>7)</sup>
					St	PO	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0 <sup>8)</sup>

### 1) ラジカル重合とアニオン重合の共存

Li金属触媒によるリビング重合において、式(1)のように生成するアニオンラジカルは普通式(2), (5)の如く、バイアニオンとして生長するがモノマー、溶媒、温度など適当な条件を選ぶことにより、式(3), (4)に示すようにラジカル生長とアニオン生長が共存することがある。

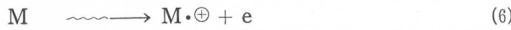


\* 生産開発科学研究所 \*\* 京都大学工学部高分子化学教室



K. F. O'Driscoll 等はスチレン-メチルメタクリレートを Li 触媒で重合した場合、典型的ラジカル重合で得られたポリマーと典型的アニオン重合で得られたポリマーの中間の組成のポリマーが生成することから、ラジカル生長した連鎖ヒアニオン生長したポリマーのブロック共重合体であるらしいと報告している<sup>1)</sup>。

ラジカル重合ヒアニオン重合の共存のもう一つの代表例として放射線重合がある。放射線重合の初期過程ではモノマーより電子がはじき出されて式(6)の如くカチオンラジカルが生成する。はじき出された電子がモノマーにトラップされると式(7)の如く、アニオンラジカルが生成する。また、式(6)の如くはじき出された電子がもとの分子にひき戻されて再結合すると励起分子となり、これが式(8)の如く分解してラジカルを生成する。低温照射したり、反応系の水分を極端に除去する事によりイオン活性種の寿命が長くなり、イオン重合が可能になる。それ故、条件によってはラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれかの組合せの重合機構が共存する可能性がある。



放射線重合によるラジカル重合ヒアニオン重合の共存の例として、津田等はスチレンヒアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液を-78.5°Cでγ線照射し生成ポリマーの組成を検討したところ、スチレンの含有率は典型的なラジカル重合(51 mole %)ヒ典型的なアニオン重合(1%以下)の中間の組成を示すことより、ラジカル重合ヒアニオン重合が共存していることを確かめた<sup>2)</sup>。

## 2) ラジカル重合ヒカチオン重合の共存の例

この場合も放射線重合で二、三の例が報告されている。A. P. Sheinker 等<sup>3)</sup>の研究によると、ビニリデンクロライドヒイソブチレンの-78°Cでの放射線重合ではカチオン重合が優先し、0°Cでの重合ではラジカル重合が優先している。その中間の-40°Cでの重合で得られるポリマー組成は前二者の中間の組成を示し、ラジカル重合ヒカチオン重合の共存することを示した。また山岡等<sup>4)</sup>はスチレンヒパラクロルスチレンを塩化メチレン中で9°C, -40°C, -78°Cで放射線重合し、生成ポリマーの組成より9°Cではラジカル重合、-78°Cではカチオン重合、-40°Cでは両方の重合機構が共存することを報告している。

## 3) アニオン重合ヒカチオン重合の共存の例

通常の実験条件下ではアニオン重合ヒカチオン重合の共存は考えられないが、生長中のポリマーイオンが沈澱系であったり安定なイオンである場合にはアニオン重合ヒカチオン重合が共存することも考えられる。

H. Gilbert 等<sup>5)</sup>はビニリデンシアナイトヒイソブチルビニルエーテルのラジカル共重合性を検討する目的で研究中、無触媒下で両モノマーを混合するのみではげしく反応し、それぞれのモノマーを主体とする二種類のポリマーが生成することを見い出し、さらにイオン重合禁止剤を使い分けることにより、共存する重合がアニオン重合ヒカチオン重合であることを確かめた。

もう一つの代表例としてチーグラー触媒による共重合がある。

このような固体触媒は多くのタイプの活性点が混在しているために得られた共重合体は不均質になりやすい。山崎等<sup>6)</sup>はスチレンヒイソブチレンを TiCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>系触媒で重合し、シス 1・4 構造の多いポリイソブチレンヒ低分子量でスチレン含有率の多いポリマーを分離した。

前者は配位アニオン重合により生成するポリマーであり、後者はカチオン重合によるものと思われる。

#### 4) オキソニウムカチオンとカルボニウムカチオンの共存の例

生長がカルボニウムイオンで進むビニル化合物とオキソニウムイオンで進む環状エーテルの共重合ではランダム共重合体が生成しにくく、おのおののホモポリマーを生成したり、ブロック共重合体が生成したりする。青木等<sup>7)</sup>は3・3 ビスクロルメチルオキセタン (BCMO) ヒスチレン (St) のカチオン重合を試みたが、生成ポリマーは主として BCMO 単位よりも多くのみが生成し共重合体は得られないことを報告している。これに対し BCMO- $\alpha$ -メチルスチレン共重合の場合には  $\alpha$ -メチルスチレンの含有率の多い部分と少ない部分が生成する。

また箕浦<sup>8)</sup>らの研究によるヒプロピレンオキシドと St を  $BF_3 \cdot OEt_2$  で共重合したときはポリプロピレンオキシドが初期に重合し、後で重合する St がポリプロピレンオキシドへ連鎖移動することによりブロック共重合体が得られると報告している。

ところで本研究においては St-無水マレイン酸 (MAH)-BCMO の三成分モノマー系のベンゾイルペルオキシド (BPO) 触媒での共重合を試みた。Fig. 1 は St-MAH-BCMO の三成分系の各二成分の組合せについてラジカル重合とカチオン重合の結果を検討したものである。□はモノマーを、( )は触媒を示している。

St と BCMO のラジカル共重合は箕浦らにより発表されているが、連鎖移動によって、末端に環状エーテルを有する St の単独重合体が生成すると報告されている<sup>9)</sup>。St-BCMO のカチオン共重合については青木<sup>7)</sup>らの研究があり、BCMO の単独重合体が生成することが報告されている。

次に St と MAH のラジカル共重合については交互共重合することは周知の通りであるが、St-MAH のカチオン共重合については報告されていない。我々は St-MAH のトルエン溶液を  $SnCl_4$  で重合し、生成ポリマーの赤外吸収スペクトルを検討した結果 St の単独重合体のみが生成するを見い出した。

また、BCMO と MAH を BPO 触媒で重合するとカチオン重合がおこり、主として BCMO よりなるポリマーが生成することが高倉ら<sup>10)</sup>によって見い出されている。また MAH は BPO 触媒でラジカル重合し MAH のオリゴマーが生成する<sup>11)</sup>。

本日の主題である St-MAH-BCMO の三成分系共重合にあっては今述べた 6 種の重合が単に加え合わされるのではなく、優勢な反応のみが進行する。すなわち主として次の三種類の反応が共存して起こる。

- (1) BCMO は MAH の存在下でラジカル触媒により式(9)の如くカチオン重合が起り PB CMO が生成する。
- (2) また St と MAH を BPO 触媒で重合すると式(10)の如くラジカル機構で交互重合体が得られる。
- (3) また St-MAH 共重合体の存在下で環状モノマーをカチオン触媒で重合すると式(11)の如くグラフトポリマーが生成することも確かめられている。

本報告ではこれら三つの反応を同時に行なったものであり、ラジカル重合とカチオン重合が

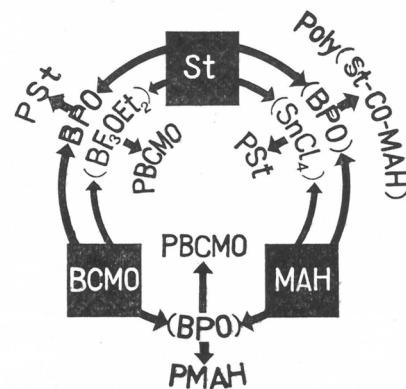
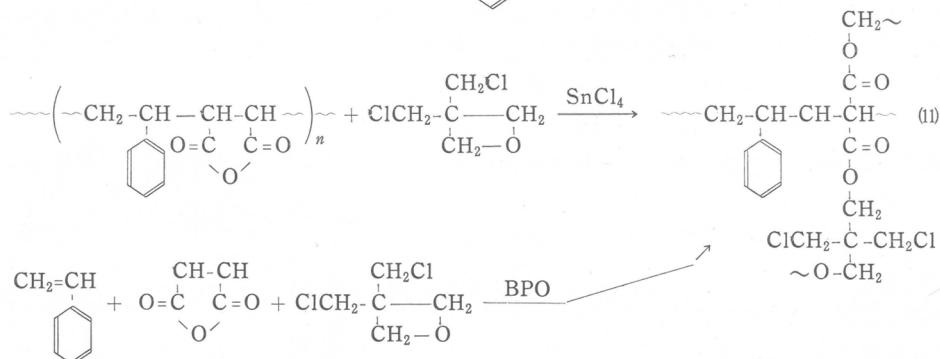
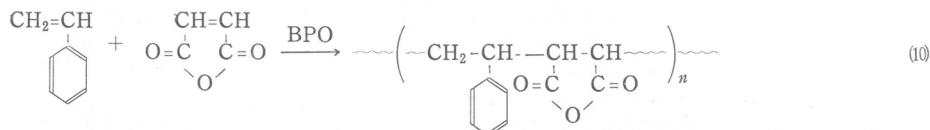
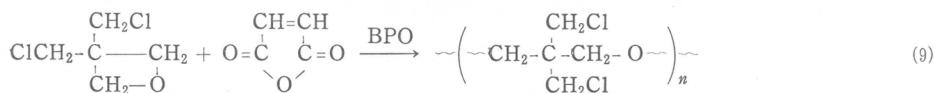


Fig. 1 Polymerization of various combinations of St, MAH and BCMO with BPO or  $SnCl_4$

共存しておこり, 成分の異なる二種のポリマー連鎖が生成し, かつ式(II)の反応で両者が結合したポリマーが得られる。



この反応系における MAH の役割は重要であり, 次の三種の役割をしている。

- 1) カチオン活性種の生成に関与している。
- 2) ラジカル重合するモノマー成分となっている。
- 3) 二種のポリマー鎖間を結合する役割をしている。

このように単一の触媒（または手段）を用いて二種の異なるポリマー鎖を合成し, かつ両ポリマー鎖間に結合が生成すれば, その結合部位によりブロック共重合体, グラフト共重合体, または架橋ポリマーをモノマー混合系より一工程で合成する新しいブロック-グラフト共重合法としての応用がある。

## 実験方法

### 1. 試薬

St および BPO は常法により精製した。MAH は市販 1 級品を常圧蒸溜した。BCMO は水素化カルシウムで脱水後減圧蒸溜した。

### 2. 重合方法

St, MAH, BCMO と BPO の所要量を内径 18mm の重合管に入れ空気中で重合した。

生成物にアセトンを加えて溶解し, ガスクロマトグラフの内部標準物質として一定量のジクロルベンゼンを加え, さらにトルエンを加えて生成ポリマーを分離した。上澄液をガスクロマトグラフに注入して残存モノマー量を測定した。さらに残余の液部に大量のトルエンを加えて生成ポリマーを完全に沈澱分離した。

### 3. 生成ポリマーの分別方法

大部分の実験はアセトン可溶部と不溶部に分別した。アセトン可溶部は St-MAH 共重合体であった。さらに詳細な分別は実験結果の所に示した。

## 実験結果

## 〔A〕 St-MAH-BCMO 三成分系の共重合

## (A-1) St 濃度の影響

Fig. 2 は St-MAH-BCMO

の三成分系重合において St の使用量を変えた場合の時間 - 収量曲線を比較した図である。MAH 0.5g ( $5.11 \times 10^{-3}$  mole), BCMO 0.5cc (4.47  $\times 10^{-3}$  mole) に対し St をそれぞれ 0.1 ( $0.868 \times 10^{-3}$  mole), 0.25 ( $2.17 \times 10^{-3}$  mole), 0.52cc ( $4.51 \times 10^{-3}$  mole) を使用した時の結果を左から順に示した。

上の連続の図は全収量と分別したポリマーの収量を示し、下の図は各モノマーの消費量を示している。MAH の消費量は記入していないが、St とほぼ等モルだけ消費されている。

上の連続の図は全収量と分別したポリマーの収量を示し、下の図は各モノマーの消費量を示している。MAH の消費量は記入していないが、St とほぼ等モルだけ消費されている。この結果は、St の濃度によって重合挙動が大きく変化する。St の濃度が増加すると、BCMO のラジカル重合が抑制され、St-MAH のラジカル重合が優位となる。また、St の濃度が増加すると、BCMO の消費量が減少する傾向がある。これは、St の濃度が増加すると、BCMO のラジカル重合が抑制され、St-MAH のラジカル重合が優位となるためである。この結果は、St の濃度によって重合挙動が大きく変化する。

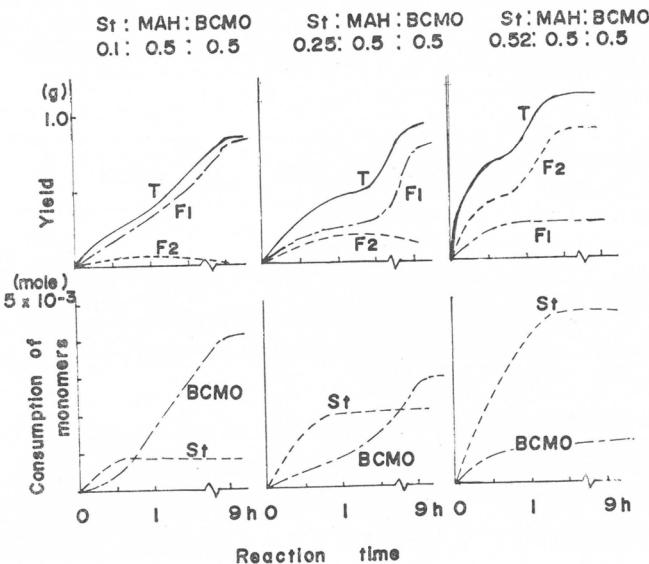


Fig. 2 Effect of St-content in the monomer mixtures on the three-component polymerization

## (A-2) 重合禁止剤の影響

この重合系の重合機構を検討するために二、三の重合禁止剤の効果を検討した。Table II の

Table II Effect of Addition of Various Inhibitors on the Three-Component Polymerization of St. MAH and BCMO

expt. no.	additive (mg)	atmos- phere	yield (g)			BCMO content (%)		monomer consumption		
			total	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	St	MAH	BCMO
M41-105	—	air	0.5679	0.1446	0.4233	60.3	10.6	100	53.1	35.2
M41-15	benzo- quinone 8.9	air	0	0	0	—	—	—	—	—
M41-20	acetamide 4.9	air	0.5122	0	0.5122	—	9.6	97.6	54.8	0.71
M41-25	—	vacuo	0.8428	0.7031	0.1397	34.5	1.2	99.6	57.6	56.1

St, 0.25cc; MAH, 0.5g; BCMO, 0.5cc; BPO, 20mg; 60°C; 5h

一番上の欄の実験は添加物を加えない時の結果を示している。過酸化ベンゾイルに対し等モルのベンゾキノンを添加した場合には上から二欄目に示すようにポリマーは全く生成しない。また上から三欄目に示すようにカチオン重合禁止剤としてアセトアミドを添加した時は主としてSt-MAH 共重合体となる F<sub>2</sub> fraction のみが生成し、グラフトポリマーの F<sub>1</sub> fraction は得られなかった。また BCMO はほとんど消費されていない。一番下の実験は真空中で行なったものであるが、全収量、三元共重合体の収量も共に増加している。以上の結果より本グラフト重合系においては St-MAH のラジカル共重合と BCMO のラジカル開始カチオン重合の両方が共存していることは明らかである。

### 〔B〕 三元共重合体の分離

以上の実験では生成ポリマーを単にアセトン抽出によって分離しただけであったが、三元共重合体の生成を詳細に検討するため、生成ポリマーをシクロヘキサンで抽出し、さらに可溶

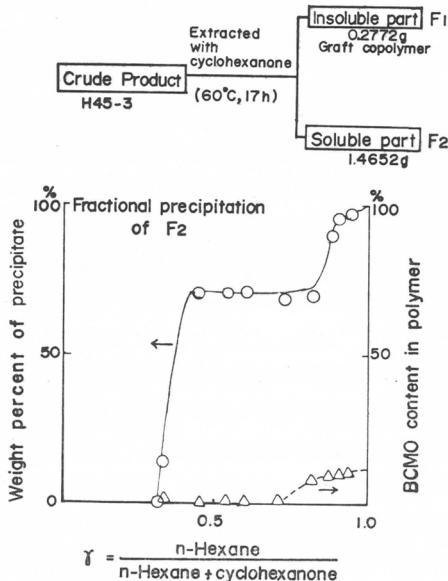


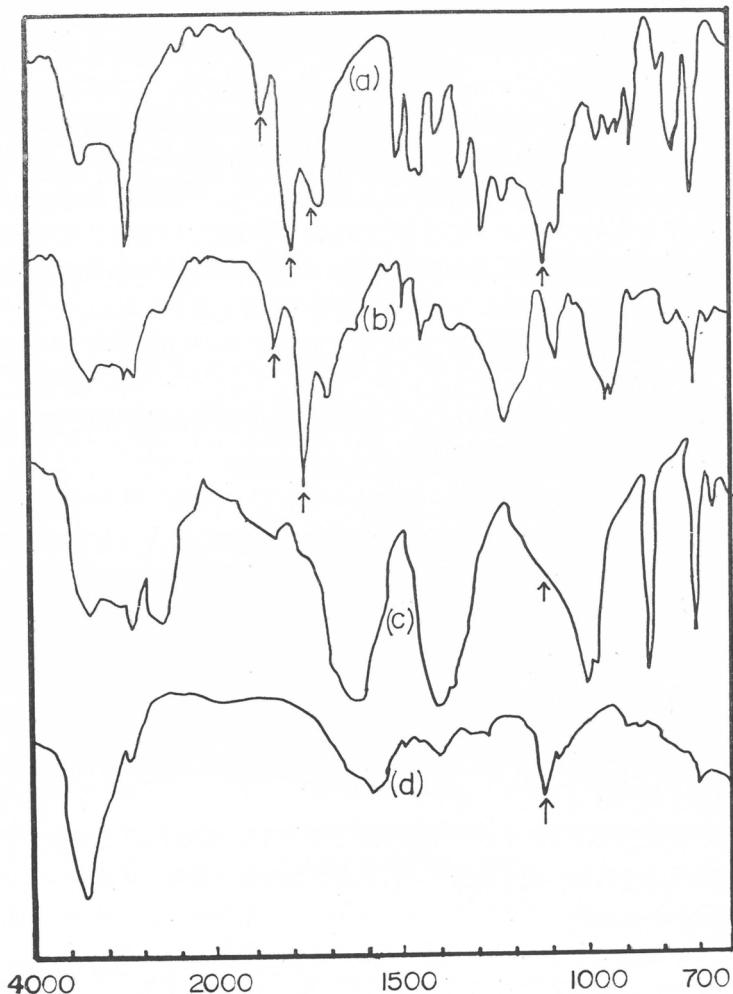
Fig. 3 Separation of Graft Copolymer

### 〔C〕 三元共重合体の構造

Fig. 4 の(a)はシクロヘキサン不溶部 F<sub>1</sub> の赤外線吸収スペクトルであり、1860, 1780cm<sup>-1</sup>

部については分別沈澱を行なった。結果は Fig. 3 に示した。

シクロヘキサンは St-MAH 共重合体と PBCMO の両方を溶解するので、両ポリマーの混合物であればシクロヘキサンに溶解するはずである。かなりの量の不溶部分が存在していることや赤外線吸収スペクトルより F<sub>1</sub> は架橋した三元共重合体と考えられる。可溶部 F<sub>2</sub> は下の図に示すようにシクロヘキサンの 1% 溶液にして n-ヘキサンで分別沈澱した。非溶剤分率  $r = 0.31 \sim 0.45$  の間で大量のポリマーが沈澱し、そのポリマー中の BCMO 含有率より、St-MAH 共重合体であることを示している。また  $r = 0.45 \sim 0.82$  ではポリマーはほとんど沈澱してこない。 $r = 0.82$  以上で沈澱するポリマーは BCMO の含有率の低い可溶性の三元共重合体である。



**Fig. 4** Infrared spectra of;  
 (a) cyclohexanone-insoluble fraction ( $F_1$ )  
 (graft copolymer)  
 (b) cyclohexanone-soluble fraction ( $F_2$ )  
 (c)  $\text{H}_2\text{O}$ -soluble fraction of hydrolysed  $F_1$   
 (d)  $\text{H}_2\text{O}$ -insoluble fraction of hydrolysed  $F_1$

の MAH 単位の吸収、 $1735\text{cm}^{-1}$  のエステル結合（これは後で述べるように PBCMO 連鎖と St-MAH 共重合体連鎖の接合点のエステル結合である）、 $1600\text{cm}^{-1}$  のベンゼン環の吸収（不明瞭であるが、MAH の酸無水環を加水分解すると明瞭に現われる）、 $1110\text{cm}^{-1}$  の PBCMO 連鎖のエーテル結合が認められることから三元共重合体であることがわかる。Fig. 4 の(b)の吸収スペクトルはシクロヘキサン可溶部  $F_2$  の赤外線吸収スペクトルである。 $1860$ 、 $1780\text{cm}^{-1}$  の MAH 単位の吸収と  $1600\text{cm}^{-1}$  付近の St 単位にもとづく吸収があり、 $1110\text{cm}^{-1}$  のエーテル結合の吸収が認められないことより St-MAH 共重合体である。

本三成分系重合で生成するシクロヘキサン不溶性のポリマーがランダム共重合体なのかグラフト共重合体なのか。また二種の連鎖がエステル結合によって連結しているのか C-C 結合によって連結しているのかを検討するために三元共重合体を KOH 水溶液で充分加水分解し水

に不溶部と可溶部に分離した。可溶部の赤外吸収スペクトルは(c)に示すように  $1110\text{cm}^{-1}$  の PBCMO の吸収が認められず  $1550\text{cm}^{-1}$  付近に -COOK の吸収が認められることより幹と枝がエステル結合によって連結している部分の存在を裏づけている。また(d)は加水分解した後も KOH 水溶液に不溶のポリマーの赤外吸収スペクトルである。環状無水酸の  $1780$ ,  $1860\text{cm}^{-1}$  の吸収および  $1720\text{cm}^{-1}$  のエステル結合は消失し  $1550\text{cm}^{-1}$  付近に -COOK の吸収が現われる ( $1600\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は多分 St の吸収)。また  $1110\text{cm}^{-1}$  に PBCMO のエーテル結合が存在する。赤外吸収スペクトルでエステル結合が確認しえない程度まで完全に加水分解されているが、St-MAH 連鎖に基づく -COOK 基が存在していることより両ポリマー連鎖間の結合はエステル結合以外に C-C 結合で連結された部分も存在していると考えられる。

以上の結果より三元共重合体の構造は式(1)に示すように St-MAH 共重合体の環状酸無水環を串ぎし状に PBCMO が重合した架橋ポリマーであり、両ポリマー鎖の接合点はエステル結合になっている。この他に C-C 結合によって連結している部分も若干存在すると思われる。

#### 〔D〕二種のポリマー連鎖間に結合が生成する反応の検討

##### (D-1) St-MAH の生長ラジカルと PBCMO の反応

本反応系で生成する PBCMO 連鎖は少量の MAH 単位を含有しており、その構造は Fig. 5 に示すように少量の MAH 単位が BCMO と開環共重合し PBCMO 連鎖中にジエステルの形で結合しており、また MAH オリゴマーがエステル結合でおそらく PBCMO 末端に結合している構造が別の実験で確かめられている<sup>12)</sup>。この PBCMO への St-MAH の生長ラジカルの反応は Fig. 5 の矢印で示す

ように MAH 単位および BCMO 単位を攻撃し、共重合ないしは連鎖移動によりブロック性三元共重合体を生成する可能性がある。これらを検討するために、BCMO-MAH-BPO 系で重合した約 5.6mole % の MAH を含有する PBCMO の存在下で St-MAH をラジカル共重合しブロック性

の三元共重合体の生成割合を検討した。その結果三元共重合体の生成は認められたが、生成量はわずかであり、これらの反応が本三元共重合における異種ポリマー連鎖間の結合を生成する主たる反応とは考えられない。

##### (D-2) PBCMO 生長カチオンと St-MAH 共重合体の反応

本三成分系共重合における St-MAH のラジカル重合は BCMO の存在下で進行するので、箕浦ら<sup>9)</sup>の環状エーテルへのラジカル連鎖移動に関する研究で示されたように末端に環状エーテルを有するポリマーが生成すると考えられる。このポリマーに PBCMO のカチオン生長末端が連鎖移動または共重合してブロック性三元共重合体を生成する可能性がある。これを検討するために PSt, St-MAH 共重合体の存在下で BCMO のカチオン重合を試みブロック性三元共重合体の生成を検討した。

Fig. 6 に示したようにポリマー中の St 単位や末端の環状エーテルへの連鎖移動や共重合によるブロック性三元共重合体の生成はわずかであることがわかった。これに対し、ポリマー中の MAH 単位の環状酸無水基と BCMO の共重合によるブロック性三元共重合体の生成は極め

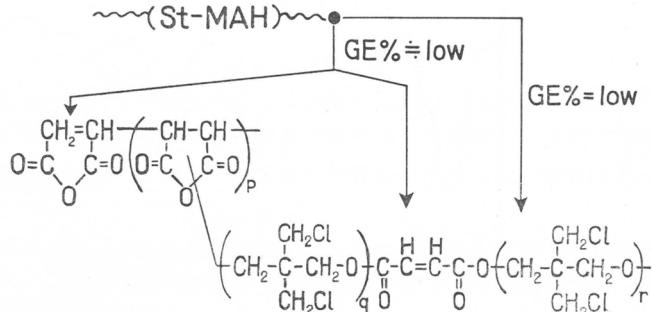


Fig. 5 Reaction of a growing radical with PBCMO

ておこりやすく、ブロック性三元共重合体の生成割合は90%以上であり、本研究の三成分共重合におけるブロック性三元共重合体の生成割合(90%以上)とよく一致している。したがって本三元共重合において異種ポリマー連鎖間の結合を生成する主たる反応は、ラジカル重合で生成した St-MAH 共重合体中の MAH 単位と BCMO のカチオン共重合によるものであると考えられる。

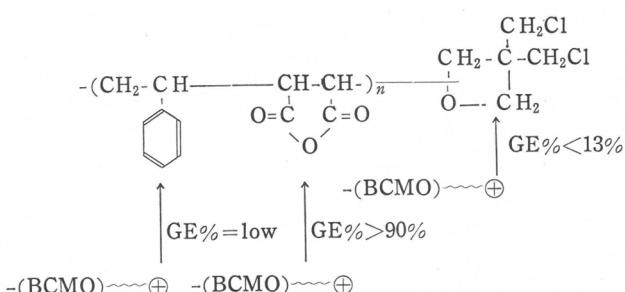


Fig. 6 Reaction of a growing cation with Poly(St-CO-MAH)

## 結論

- 1) 三成分系重合で St-MAH のラジカル共重合と BCMO のカチオン重合が独立に生起し、両者の反応でブロック性三元共重合体が生成する。
- 2) St-MAH のラジカル重合速度が速く、BCMO のカチオン重合の速度が遅いときは両ポリマー連鎖は結合しやすいが、逆の時は結合しにくい。
- 3) ベンゾキノンはラジカル重合もカチオン重合も禁止する。
- 4) アセトアミドは BCMO のカチオン重合のみを禁止する。
- 5) 異種ポリマー連鎖間の結合生成反応は 6 種類考えられるが、主反応は BCMO のカチオニン生長末端が St-MAH 共重合体の MAH 単位の環状酸無水物基を攻撃する反応と考えられる。
- 6) 三元共重合体は St-MAH 共重合体の環状酸無水環を串ぎし状に PBCMO が重合した架橋ポリマーであり、両者の接合点はエステル結合よりなっている。この他に C-C 結合により連結した部分も一部存在している。

## 文獻

- 1) K. F. O'Driscoll, R. J. Boudreau, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **31**, 115 (1958); **37**, 363 (1959)
- 2) Y. Tsuda, *ibid.*, **54**, 201 (1961); **58**, 289 (1962)
- 3) A. P. Sheinker, M. K. Yakovleva, E. V. Krislalnyi, A. D. Abkin, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **124**, 632 (1959)
- 4) H. Yamaoka, K. Nishiyama, K. Hayashi, S. Okamura, *Chemistry of High Polymer in Japan*, **24**, 649 (1967)
- 5) H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. J. Carlson, V. L. Folt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt, H. L. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1669 (1956)
- 6) N. Yamazaki, T. Suminoe, S. Kambara, *Makromol. Chem.*, **65**, 157 (1963)
- 7) S. Aoki, Y. Harita, T. Otsu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1922 (1965)
- 8) Y. Minoura, M. Mito, *Makromol. Chem.*, **124**, 241 (1969)
- 9) 箕浦有二, 三刀基郷, 日本化学会年会要旨集, 1986 (1970)
- 10) K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, **4**, 1731, 1734 (1966)
- 11) R. M. Joshi, *Makromol. Chem.*, **53**, 33 (1962); J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, *J. Polymer Sci.*, Part A-1, 1123 (1963)
- 12) Polymer Letters に投稿予定



# 有機金属化合物による 塩化ビニルの重合および共重合

古川淳二\* 小林英一\* 伊勢田裕\* 山内淳之介\*

## 1 緒 言

有機金属触媒で塩化ビニルなどの極性ビニルモノマーを重合しようとすると、種々の問題が生じてくる。第1に、有機金属化合物はモノマーおよびポリマーの極性基と反応しやすいので、この反応を適当に制御する方法を見つけなければならない。第2に、触媒として使用する有機金属化合物が、開始とともに生長反応にも有効に作用し、立体特異性重合を可能にしたり、また通常は共重合しにくいモノマーの組合せで共重合を可能にしたり、あるいは交互共重合を可能にするような触媒をみいだすことである。

この報文は、有機金属触媒による塩化ビニルの重合、塩化ビニルと  $\alpha$ -オレフィンまたは塩化ビニルとアクリル系モノマーの共重合について述べる。触媒として有機アルミニウムを使用し、これに適当な錯化剤を加えることにより新しい触媒をみいだすことが出来た。

Ziegler 型触媒による塩化ビニルと  $\alpha$ -オレフィンの共重合については多くの研究が報告されている。これらをまとめて Table 1 に示した。

錯化剤を使用しないと、触媒とモノマーおよびポリマーが反応し、触媒活性が低くなり、生成ポリマーは着色するので、適当な錯化剤の探索が行なわれてきた。その結果テトラハイドロ

Table 1 Ziegler-type catalysts for VC-polymerization

without complexing agent					
Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub> -EtAlCl <sub>2</sub>	VC-Et	50°C	Misono	(1966) <sup>1)</sup>	
Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub> -Et <sub>n</sub> AlCl <sub>3-n</sub>	VC-PP	30°C	Yamazaki	(1966) <sup>2)</sup>	
VO(EtO) <sub>3</sub> -R <sub>n</sub> AlCl <sub>3-n</sub>	VC-Et	50°C	Misono	(1968) <sup>3)</sup>	
with complexing agent					
complexing agent		Australian pat.			(1957)
THF-Ti( <i>n</i> -BuO) <sub>4</sub> -EtAlC <sub>2</sub>	VC-Et	50°C	Misono	(1967) <sup>4)</sup>	
CCl <sub>4</sub> -Et <sub>3</sub> Al-THF	VC	30°C	Breslow	(1967) <sup>5)</sup>	
VO(OR) <sub>3</sub> -SnCl <sub>4</sub> -Et <sub>3</sub> Al-THF	VC and VC-PP	0°C	Authors	(1967) <sup>6)</sup>	
vinyl chloride (VC), ethylene (Et), propylene (PP)					

フランが最も良い錯化剤であることが御園生、Breslow、著者らによってそれぞれ独立にみいだされた。錯化剤を使用して触媒の性質をコントロールしようとする試みは、すでにオーストラリヤ特許26,889/57にみられる。著者らは、このような錯化剤の他に halogen source としての四塩化スズとチタンまたはバナジウムのアルコキシドを併用して、触媒活性が高くしかも分子量の大きいポリマーの合成に成功した。たとえば、VO(OR)<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>-Et<sub>3</sub>Al-THF 触媒は

\* 京都大学工学部合成化学教室

0°C で塩化ビニルの重合および共重合に極めて有効であった。この触媒では、生成ポリマーの着色はみとめられず、しかも分子量の大きいポリマーが合成できた。錯化剤が存在しないと、Ziegler 型触媒となり通常のラジカル触媒類似となるが、著者らの触媒で塩化ビニルとプロピレンを共重合すると、通常のラジカル共重合で得たモノマー反応性比とは異なる値が得られた。

著者らは、上述の触媒と類似の触媒で、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合を行なった<sup>7)</sup>。この場合には、アクリロニトリルが錯化剤の作用をする。この共重合では有機アルミニウム触媒がアクリロニトリルと等量またはそれ以上存在すると、モノマー仕込み比が変化しても塩化ビニルとアクリロニトリルが 1:1 組成の交互共重合体ができた。有機アルミニウム触媒が少量のときはランダム共重合体が得られた。これらの研究成果は、有機アルミニウム触媒が適当な条件下では生長反応を微妙にコントロールすることを示すものであり、これらの知見から新しい重合触媒の開発が期待される。

## 2 塩化ビニルの重合

$\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{THF}$  に  $\text{VO}(\text{OR})_3$  とルイス酸を加えた触媒で塩化ビニルの重合を行なうと、Table 2 に示すように極めて有効な触媒であることがわかる。ルイス酸としては四塩化スズが特に良く、これと  $\text{VO}(\text{OR})_3$  または  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  を組み合わせた触媒の活性は高く、分子量の大きいポリマーが生成された。ポリ塩化ビニルの塩素含有量は 56.73 % であるので、脱塩酸反応などが起きていないこともわかる。 $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{THF}$  と Fe, Ti, Sn, Mo, Co, Ni, W などのルイス酸のみとの組合せでは、触媒活性がほとんどみとめられなかった。

Table 2 VC-polymerization at 0°C for 24 hr

$\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{THF}$ -	Cocatalyst	polymerizes VC		
1 : x				
cocatalyst (molar ratio) x		Yield (g)	$\eta_{sp}/C^a$ (dl/g)	[Cl] (%)
$\text{VO}(t\text{-BuO})_3\text{-SnCl}_4$	2.6 : 7.9	8.42	0.80	56.85
	4 : 5	6.66	powder	white
$\text{Ti}(n\text{-BuO})_4\text{-SnCl}_4$	2.6 : 7.9	7.34	0.62	56.85
$\text{VO}(t\text{-BuO})_3$	7.9	2.70	0.31	56.75

$\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{THF}-\text{Fe}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Mo}(\text{OEt})_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{MeO})_2$ ,  $\text{W}(\text{OPh})_6$ , are inactive.

a) cyclohexanone, 0.5g/dl concentration, 20°C

適当なルイス酸を見つけるため、種々のルイス酸を  $\text{VO}(\text{OR})_3$  および  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  と組み合わせて検討した結果、Sn, Ge, Si, Se, Sb, V の塩化物や  $\text{BF}_3$  が活性が高く、Al, B, Ti, Mo, W や Fe の塩化物や  $\text{SnCl}_2$  は活性が極めて低いことがわかった。この結果、ルイス酸としては  $\text{SnCl}_4$  が最も良いことが結論された (Table 3 参照)。

先にも述べたように、この触媒は塩基性の錯化剤が触媒活性を高めるのに必須である。種々の錯化剤が触媒活性におよぼす影響を整理すると Table 4 に示すようになる。Table 4 に示すように、種々の極性化合物が触媒活性を高めるが (OK と略記した), 触媒活性が低下する場合もある (NG と略記した)。錯化剤のうちでも、エーテル類、特に THF が最も適当な錯化剤であった。

活性を高めるのに必須である。種々の錯化剤が触媒活性におよぼす影響を整理すると Table 4 に示すようになる。Table 4 に示すように、種々の極性化合物が触媒活性を高めるが (OK と略記した), 触媒活性が低下する場合もある (NG と略記した)。錯化剤のうちでも、エーテル類、特に THF が最も適当な錯化剤であった。

錯化剤が触媒の性質を変化させ、したがって、生長反応が影響されるが、これをポリマーの tacticity とモノマーの反応性比の面から検討した。赤外吸収スペクトルから塩化ビニル単位の syndiotacticity index  $D_{638}/D_{690}$  を求め、共重合体のプロピレン含有量(pp %)との関係を Fig. 1 に示した。syndiotactic poly-VC の  $D_{638}/D_{690}$  値は  $\geq 2$  である。Fig. 1 より、錯化剤が生長反応に微妙に影響をおよぼしていることがわかる。

この触媒を他のモノマーの重合に使用してみると、Table 5 の結果となった。メチルメタクリレート(MMA)、アクリロニトリル(AN)、イソブチルビニルエーテル(*i*-BVE)は塩化ビニル(VC)と同様にこの触媒で良く重合するが、スチレン(ST)は重合しない。しかもスチレンは塩化ビニルと共重合せず、塩化ビニルの単独重合さえ抑制する作用があることがわかった。しかし、塩化ビニルは  $\alpha$ -オレフィンとは共重合することが確かめられた。

Table 3 VC-polymerization at 0°C, for 20 hr  
 $\text{Et}_3\text{Al}\cdot\text{THF}-\text{VO}(t\text{-BuO})_3\text{-Lewis acid}$  1 : 3 : 6  
 (or  $\text{Ti}(n\text{-BuO})_4$ ) 1 : 2.6 : 7.9

	conv. (%)	$\eta_{sp}/C$ (dl/g)	$D_{638}/D_{690}$
$\text{SnCl}_4\text{-Ti}$	21	0.98	1.86
—V	82 86	0.91 0.62	1.79
$\text{GeCl}_4\text{-Ti}$	5	—	—
—V	63	0.17	—
—V (1:4:4)	57	0.42	—
$\text{SiCl}_4\text{-Ti}$	0	—	—
—V	45	0.45	—
$\text{BF}_3(\text{ROH})\text{-Ti}$	7	—	—
—V	42	1.11	1.91
$\text{BF}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})\text{-Ti}$	24	1.30	1.75
—V	20	1.01	—
$\text{SeOCl}_2\text{-V}$ (1:4:4)	38	0.68	—
$\text{SbCl}_5\text{-Ti}$	20	0.85	—
—V	11	—	—
$\text{VCl}_4\text{-Ti}$	15	0.28	—
—V	39	0.43	—
$\text{VOCl}_3\text{-Ti}$	20	0.37	—
—V	27	0.72	—

$\text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{BCl}_3, \text{SnCl}_2, \text{TiCl}_4, \text{MoCl}_5, \text{WCl}_6, \text{FeCl}_3$ —poor.

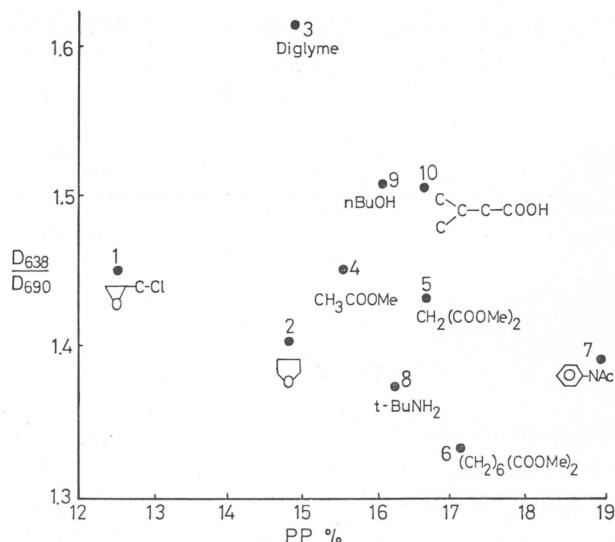


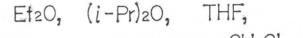
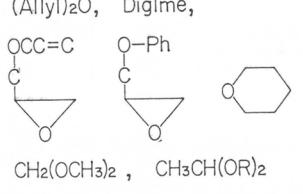
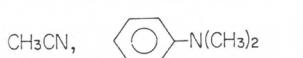
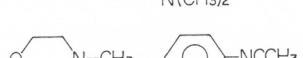
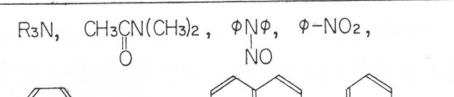
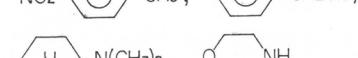
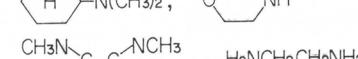
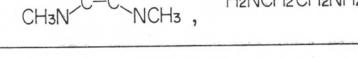
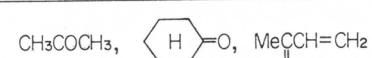
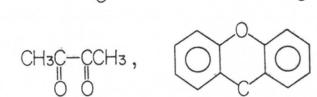
Fig. 1 bases effect on tacticity of VC-PP copolymer and copolymer composition

$\text{VO}(t\text{-BuO})_3\text{-SnCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}\text{-Base}$ ,

Polymerization temp.(°C); 0~ room temp.,  
 polymerization time(hr); 6~24

**Table 4** effects of base on catalytic activity
 $\text{Et}_3\text{Al} \cdot \boxed{\text{Base}} \cdot \text{VO}(t\text{-BuO})_3\text{-SnCl}_4$ 

1 : 1

	OK	NG
unsaturated compounds	MMA, AN, <i>i</i> -BuVE	VAc, ST, 2-VPy, IP, octene-2, phenylacetylene, hexatriene, me-cyclohexene
ethers	$\text{Et}_2\text{O}$ , $(i\text{-Pr})_2\text{O}$ , THF,  $(\text{Allyl})_2\text{O}$ , Diglme, 	 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
nitrogen compounds	$\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{OCH}_3\text{N}-\text{CH}_3$ , 	$\text{R}_3\text{N}$ , $\text{CH}_3\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_3$ , 
sulfides	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , 	$(n\text{-Bu})_2\text{S}$ , 
ketones	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , <i>d</i> -camphor	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ , 
phosphites phosphates	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , $\text{Bu}_3\text{P}$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ , $(\text{MeO})_3\text{P}=\text{O}$ $(\text{MeO})_3\text{P}$	$\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$

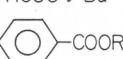
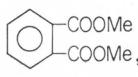
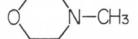
esters	$\text{CH}_3\text{COOR}$ (R: Me, Et, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , n-Bu)		
	$\text{CH}_2(\text{COOR})_2$ (R: Me)		
	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOCH}_3$ , $\text{HCOO} i\text{-Bu}$		
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOR}$ , 		
		$\text{CHCOOMe}$	$\text{CHCOOMe}$
	$(\text{CH}_2)_6\text{COOMe}$	$\text{CHCOOMe}$	$\text{CHCOOMe}$
alcohols, amine, and acids	$n\text{-BuOH}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $n\text{-BuNH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ , $i\text{-BuSH}$ , $\text{Bu}_2\text{NH}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHCOOH}$ ,	DMF,	
			

Table 5 polymerization of various kinds of monomers  
(0°C, 20 hr, conv. (%))

	V-SnCl <sub>4</sub> -A1	Ti-SnCl <sub>4</sub> -A1
ST	0	0
VC	74	—
MMA	75	—
AN	71	—
<i>i</i> -BVE	94	100
 -CH <sub>3</sub>	0	—
 -CH <sub>2</sub> Cl	0	—
VC/ST	0	0
VC-1-Butene	20	—
VC-Et	5	—
VC-PP-Et	—	13

### 3 塩化ビニルとプロピレンの共重合

この触媒では、塩化ビニルとプロピレンの共重合が0°Cのような低温でも行なえるので、触媒とポリマーの反応がさけられる。共重合体をベンゼンで分別すると、ベンゼン可溶部と不溶部に分けられるが、両区分とも組成にはほとんど差がない、赤外吸収スペクトルにも両者の差はみとめられず、真の共重合体が生成されることがわかった (Table 6 参照)。共重合体のNMRのケミカルシフトはそれぞれの単独重合体のその値とは異なり、共重合していることがわかった。この触媒でメチルメタクリレートを重合すると、ポリマーのJ-valueは90~100、

D<sub>1058</sub>/D<sub>1379</sub>は0.95~1.00となり、syndiotacticなポリマーが得られた。

先にEt<sub>3</sub>Al:THFを1:1で使用すると塩化ビニルの重合に最も適当な触媒になることを述べたが、塩化ビニルとプロピレンの共重合の場合にも同様なことが言える。すなわち、THFが少量であると共重合触媒としての活性が低いが、THFが多量になんても活性が低くなる (Table 7 参照)。これらのことから、この触媒は溶媒や錯化剤によって、触媒の性質が大きく影響されることがわかった。

重合溶媒としては、無極性なn-ヘキサン、n-ヘプタン、トルエンなどが良い。ハロゲン化炭素化合物も溶媒として使用できるが、四塩化炭素やテトラクロルエチレンなどは活性な塩素を有するので連鎖移動剤として作用し、ポリマーの分子量は小となり、ポリマーの塩素

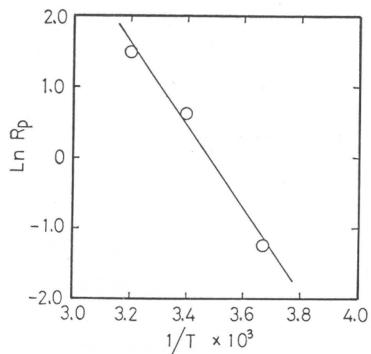


Fig. 2 Arrhenius plot of overall polymerization

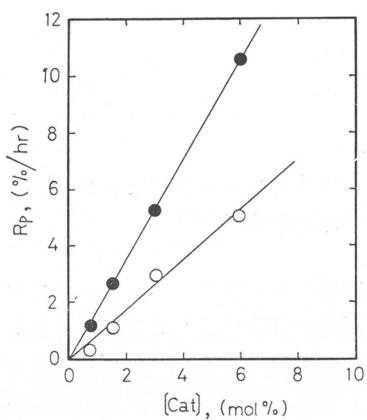


Fig. 3 effect of catalyst concentration on the rate of polymerization

●: VC, ○: VC-PP

含有量が増加した(Table 8 参照)。したがって、四塩化炭素やテトラクロルエチレンおよび THF は溶媒として不適当である。

重合温度が40°C以下では、触媒は均一に溶けており、白色のポリマーが生成されるが、40°C以上になると触媒は褐色な不均一状態となり重合活性も低下した。すなわちこの触媒は通常の不均一系の Ziegler 触媒とは異なるものであることがわかった。重合の

Table 6 VC-PP copolymer

(Cat., VO(*t*-BuO)<sub>3</sub>-SnCl<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>·THF)  
0°C, 20hr., conv. 31%)

fractionation with benzene

	$\eta_{sp}/C$ (dl/g)	PP content (mole%)	
original polymer	0.46	14.0	
insoluble part 65(%)	0.50	13.1	ir not
soluble part 35 (%)	0.21	15.6	different
NMR ( $\tau$ )			
copolymer	5.59	7.72, 7.88	8.23, 8.99
poly-PP	—	—	8.6, 8.9
poly-VC	5.46	7.78, 7.96	9.15

Table 7 effect of THF on polymerization

	THF:A1 (molar ratio)	conv. (%)	Cl content (%)	
			PP content (mole %)	$\eta_{sp}/C$ (dl/g)
VC	0:1	4	16.3	
	1:1	87	56.6 (=theoretical)	
VC-PP	0:1	0	—	—
	0.5:1	0	—	—
	1:1	27	14.9	0.31
	1.25:1	16	14.1	0.32
	1.75:1	7	13.5	0.30
	2.0:1	2	15.1	0.29
	6.0:1	0.6	—	—
	in THF solvent	0.6	—	—

DPPH stops polymerization, whereas HQ does not.

Table 8 solvent effect on copolymerization of VC-PP

n-hexane, n-heptane, toluene, chlorobenzene, dichlorobenzene, ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	conv. 19~32%, PP 5.3~6.1 mole%, D <sub>638</sub> /D <sub>690</sub> 1.68~1.90	$\eta_{sp}/C = 0.42 \sim 0.72$ dl/g	
CCl <sub>4</sub>			
Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>			
□○	27 27 2	0.12 0.18 0.29	Cl of solvent, incorporated

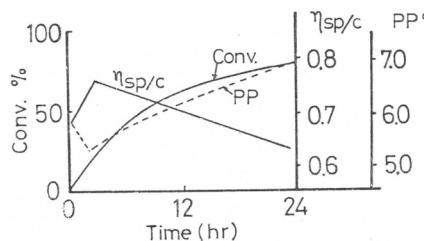


Fig. 4 relation between polymerization time and conversion,  $\eta_{sp}/C$ , propylene content in copolymers

見掛けの活性化エネルギーは Fig. 2 より 12kcal/mole を求まった。

重合速度は見掛けの触媒濃度に比例して増加した (Fig. 3 参照)。Fig. 4 に示すように、塩化ビニルとプロピレンの共重合体の  $\eta_{sp}/C$  の値と共重合体中のプロピレン含有量は、重合の進行とともに変化した。これは重合中に触媒の性質が多少変化することを示すものであり、触媒の性質が不安定であることがわかった。

先に、この触媒は通常の不均一系の Ziegler 触媒とは異なるものであることを述べた。モノマーの反応性から触媒の性質を評価すると Fig. 5 に示した共重合組成曲線が得られた。山崎らによる Ziegler 型の  $Ti(n\text{-BuO})_4\text{-EtAlCl}_2$  触媒では<sup>2)</sup>、共重合組成曲線は AIBN によるラジカル共重合で得たそれと同じである。この共重合組成曲線は  $Ti$  または  $V$  化合物- $SnCl_4\text{-Et}_3Al\text{-THF}$  触媒で得た共重合組成曲線とは全く異なる。ラジカル触媒で共重合を行なう場合に比較して、著者らの触媒では共重合体中にプロピレンが取り込まれにくくなると言える。

著者らの触媒による塩化ビニルとプロピレンの共重合反応は Lewis-Mayo の two parameter relation では解析が困難であった。高次の Markov 鎖過程をあてはめて、 $r_{vv}$  と  $r_{pv}$  を計算するとそれぞれ 4.85 と 0.34 となり、 $r_{vp}$  と  $r_{pp}$  はほぼ零となつた。Table 9 に種々の触媒で求めたモノマー反応性比を示した。すなわち、著者らの触媒はかなり複雑で

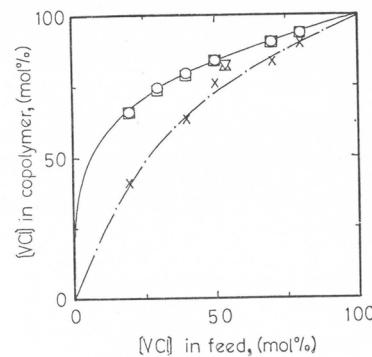


Fig. 5 copolymer composition curves  
 ○□▽△ :  $Ti$  or  $V\text{-SnCl}_4\text{-Et}_3Al\text{-THF}$  system  
 × : AIBN or  $Ti(n\text{-BuO})_4\text{-EtAlCl}_2$  system

Table 9 monomer reactivity ratio

		$r_{vc}$	$r_{pp}$
AIBN	(60°C)	2.27	0.30
$Ti(n\text{-BuO})_4\text{-EtAlCl}_2$	(30°C)	2.35	0.29
$VO(t\text{-BuO})_3$ or $Ti(n\text{-BuO})_4\text{-SnCl}_4\text{-Et}_3Al\text{-THF}$	(0°C)	$r_{vv}$ 4.85	$r_{pv}$ 0.34
		$r_{vp}$	$r_{pp}$
		= 0	= 0

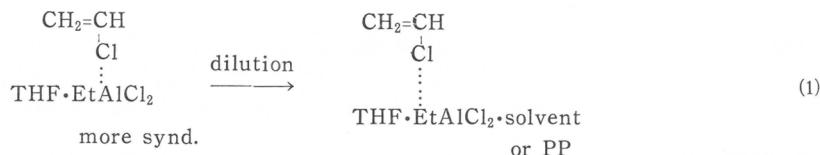
Table 10 effect of *n*-hexane or PP on tacticity of PVC and PP content in copolymer

VC	PP	<i>n</i> -Hexane	$D_{638}/D_{69}$	PP(mole%)
90	10	100	1.87	4.3
85	15	100	1.84	5.4
80	20	100	1.75	5.3
70	30	100	1.72	5.4
50	50	50	1.91	5.7
50	50	100	1.90	5.3
50	50	200	1.83	5.0

PP, *n*-hexane decrease PVC-tacticity  
 V:Sn:Al-ratio does not vary tacticity

あり、配位重合の過程が重要であると推定される。

この共重合反応で興味ある点は、V:Sn:Al の比を変化させても共重合体中の塩化ビニル単位の tacticity は変化しないが、溶媒で希釈すると tacticity が変化することである。Table 10 に示すように、syndiotacticity を  $D_{638}/D_{690}$  で評価すると、この値は仕込みモノマー中のプロピレンが増加したり溶媒としての  $n$ -ヘキサンが増加すると減少した。また、 $n$ -ヘキサンが増加するとプロピレン含有量が減少した。このような現象は、アルミニウム成分が塩化ビニルに配位する状態が希釈によって弱められることを示唆するようである。模式的には式(1)で示すことができよう。



#### 4 塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合<sup>7)</sup>

塩化ビニルとプロピレンの共重合は配位重合によると考えられたが、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合は異なる機構で重合する。弘岡らは、有機アルミニウムを触媒として使用し、アクリロニトリルとプロピレンやステレンの 1:1 組成の交互共重合体の合成に成功した<sup>8)</sup>。著者らはアクリロニトリルとブタジエンの交互共重合体の合成に成功した<sup>9)</sup>。著者らの触媒は有機アルミニウムに少量の遷移金属化合物を添加したもので、触媒活性が極めて高くゲルを含まない交互共重合体が得られた。触媒としては  $\text{EtAlCl}_2\cdot\text{VOCl}_3$  などが適当であるが  $\text{EtAlCl}_2$  をあらかじめ錯化剤で錯化させておき、 $\text{EtAlCl}_2$  と  $\text{VOCl}_3$  が直接接触しないようにする必要がある。触媒成分を互いに直接接触させると通常の Ziegler 型触媒となり交互共重合体は生成されなくなる。

この触媒を塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合に使用してみた。アクリロニトリルは  $\text{EtAlCl}_2$  の錯化剤の作用をする。したがって、試薬の添加順序が触媒活性に影響をおよぼすことが推定されるが、事実、Table 11 に示したように、あらかじめ  $\text{EtAlCl}_2$  とアクリロニトリルを混合してから塩化ビニルを添加すると触媒活性が高く白色のポリマーが得られた。この実験では  $\text{VOCl}_3$  は使用していない。 $\text{VOCl}_3$  を含む触媒に関しては後述する。塩化ビニルと  $\text{EtAlCl}_2$  が直接接触すると、触媒活性は低くかつ着色したポリマーが得られた。先に述べた塩化ビニルとプロピレンの共重合では THF が錯化剤で  $\text{EtAlCl}_2\cdot\text{THF}$  となつたが、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合ではアクリロニトリルが錯化剤の作用をして  $\text{EtAlCl}_2\cdot(\text{AN})_{1-2}$  となることがわかる。 $\text{EtAlCl}_2\cdot(\text{AN})_{1-2}$  ができるることは別の実験からわかっている<sup>10)</sup>。

塩化ビニルとアクリロニトリル

Table 11 copolymerization of VC-AN at -78°C for 16hr  
AN-VC-EtAlCl<sub>2</sub> (al) System

	AN:VC:al (molar ratio)	(g)
AN→al→VC	1:3:1	0.193
	1:1:1/2	0.349
AN→VC→al	1:3:1	0.021
	2:2:1	0.016
	3:1:1	0.033

AN-al complex gives white polymer.

$\text{Et}_2\text{AlCl}$  gives no polymer.

リルの共重合では、 $\text{EtAlCl}_2$ の量によって共重合体の組成が大きく変化する。これは、ブタジエンとアクリロニトリルの交互共重合の場合とは極めて異なる点である。後者では、触媒の量に関係なく常に1:1組成の交互共重合体が生成されるが、前者では、触媒が少量になるとランダム共重合体ができる、アクリロニトリルと当量の $\text{EtAlCl}_2$ が存在すると交互共重合体ができる。  
Fig. 6 に $\text{EtAlCl}_2$ 触媒による塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合組成曲線を示した。Fig. 6 より、共重合体の組成は仕込みモノマーの比によって変化するが、いずれの場合もアクリロニトリルに富んだポリマーになること、しかも $\text{EtAlCl}_2^2$ の量が増加すると共重合体中のアクリロニトリルの含有量が減少すること、 $\text{EtAlCl}_2/\text{AN} \geq 1$ ではアクリロニトリルの含有量が50%のポリマーが仕込みモノマーの比に無関係に得られることが明瞭にわかる。

Fig. 6 の共重合組成曲線が得られた理由としては以下のようなことが考えられる。すなわち、反応系中にはアクリロニトリル、塩化ビニル、 $\text{EtAlCl}_2 \cdot (\text{AN})_{1-2}$ 、 $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ が存在するが、重合活性なモノマーは $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ ヒアクリロニトリルであると考える。このように考えると、共重合体の組成  $d[\text{AN}]/d[\text{VC}]$  は式(2)であたえられる。

$$\frac{d[\text{AN}]}{d[\text{VC}]} = \frac{d[\text{AN}_{\text{free}}] + d[\text{MC}]}{d[\text{MC}]} = 1 + \frac{d[\text{AN}_f]}{d[\text{MC}]} \quad (2)$$

$$= 1 + \frac{[\text{AN}_f]}{[\text{MC}]} \frac{r_1[\text{AN}_f] + [\text{MC}]}{[\text{AN}_f] + r_2[\text{MC}]} \quad (2')$$

MCは三元錯体 $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ 、 $r_1$ はアクリロニトリルの反応性比、 $r_2$ はMCの反応性比である。MCの濃度は式(3)であたえられる<sup>11)</sup>。

$$[\text{MC}] = \frac{K_2[\text{al}][\text{AN}][\text{VC}]}{1 + K_1[\text{AN}]^n + K_2[\text{AN}][\text{VC}]} \quad (3)$$

三元錯体 $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ の生成の平衡定数 $K_2$ が $\text{EtAlCl}_2 \cdot (\text{AN})_{1-2}$ の生成の平衡定数 $K_1$ より小で、 $K_1 > 1, n = 2$ であると、式(2)と式(3)より式(4)がえられる。alは $\text{EtAlCl}_2$ を意味する。

$$\frac{d[\text{AN}]}{d[\text{VC}]} = 1 + \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{[\text{AN}]}{[\text{al}]} \cdot \frac{[\text{AN}]}{[\text{VC}]} \quad (4)$$

Fig. 6 の結果を式(4)にしたがってプロットするとFig. 7 となった。すなわち、塩化ビニルヒアクリロニトリルの共重合では、三元錯体 $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ と free のアクリロニトリルが共重合していると考えてよからう。 $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$ と $\text{EtAlCl}_2 \cdot (\text{AN})_{1-2}$ が共重合することも考えられるが、そのように考えると共重合体の組成は

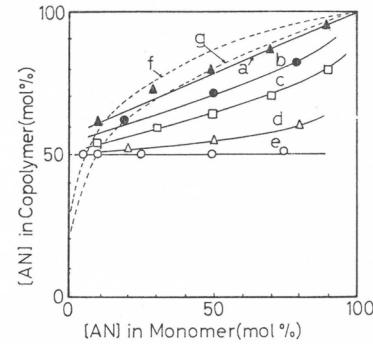


Fig. 6 copolymer composition curves  
 $[\text{EtAlCl}_2]/[\text{AN}]$  (molar ratio) : a, 0.10 ; b, 0.30 ; c, 0.50 ; d, 0.75 ; e, 1.1 ; -78°C  
f: redox catalyst, -25°C ; g: BPO catalyst, 60°C

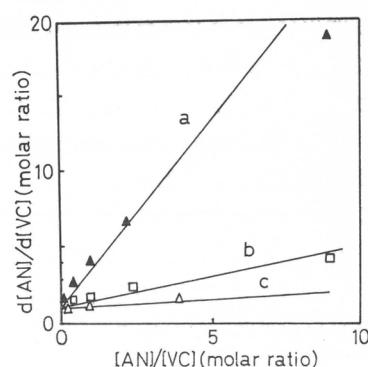


Fig. 7 relation of  $d(\text{AN})/d(\text{VC})$  to  $[\text{AN}]/[\text{VC}]$   
 $[\text{AN}]/[\text{EtAlCl}_2]$  (molar ratio) : a, 10 ; b, 2 ; c, 1.33

触媒の量には関係しないことになり, 実験結果を説明できない。また, 生長鎖の末端から塩化ビニル単位が脱離するためにFig.6の結果が得られるようにも考えられるが, そのような考え方で式を求めて実験結果を解析してみたがうまくあてはまらなかった。

上述の実験結果から, 塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合は触媒とモノマーの三元錯体を通るルートがあることが明らかとなった。ブタジエンとアクリロニトリルの共重合は触媒とモノマーの三元錯体を通るルートで進んでいる。両共重合反応でみとめられた差異は,  $\text{EtAlCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{VC}$  錯体の濃度が低く, かつ, その反応性もそれほど大きくないために生じたのである。

$\text{VOCl}_3$  はブタジエンとアクリロニトリルの共重合で見られたように, 塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合でも触媒活性を高め, Table 12に示したように, 重合温度 $-78^{\circ}\text{C}$ でも容易に共重合体が得られるようになったが, 共重合体の組成には影響をおよぼさないようである。

Table 12 effect of  $\text{VOCl}_3$  on copolymerization of VC-AN  
AN : VC :  $\text{EtAlCl}_2 = 1 : 1 : 1.1$  (molar ratio)

$\text{VOCl}_3$ $\text{EtAlCl}_2$ (molar ratio)	$-78^{\circ}\text{C}$			$-30^{\circ}\text{C}$			$0^{\circ}\text{C}$		
	Polym. time (hr)	conv. (%)	AN content in copolymer (%)	Polym. time (hr)	conv. (%)	AN content in copolymer (%)	Polym. time (hr)	conv. (%)	AN content in copolymer (%)
0.0006	—	—	—	—	—	—	0.15	53.5	49
0.0014	18	12.0	52.5	1	21.3	50	—	—	—
0.1	4	24.2	51	3	49.5	49	—	—	—

$\text{VOCl}_3$  accelerates polymerization.

## 5 ポリマーの性質

塩化ビニルとプロピレンの共重合体は塩化ビニルの改質を目的として, 工業的にはラジカル重合で作られている。市販の共重合体と本報告で述べた方法で合成した共重合体の性質がどのように異なるかを検討することは興味ある点である。Fig. 8 に示すように, ガラス転移点( $T_g$ )はポリ塩化ビニルの分子量によって変化するが, 市販品と本報告で述べた触媒で合成したポリマーでは差がみとめられなかった。しかし, Table 13 に示したように, 重量熱分析(TGA)と示差熱分析(DTA)の結果は後者が前者より熱分解を受けにくいくことを示唆している。

ポリマーの加工性を評価する尺度として, 種々の溶融流動の測定を行なった。Fig. 9 に示したように, 本報告で述べた方法で合成した塩化ビニルとプロピレンの共重合体(1)の溶融流動速度は市販品の共重合体(2)およびポリ塩化ビニル(3)のそれよりも大となった。流動特性を溶融指数と spiral flowで示すとFig.10になる。いずれの方法で評価しても, 共重合体はポリ塩化ビニルより溶融流動性が良いことがわかるが, 共重合体(1)と共重合体(2)の溶融流動性には顕著な差異はみとめられなか

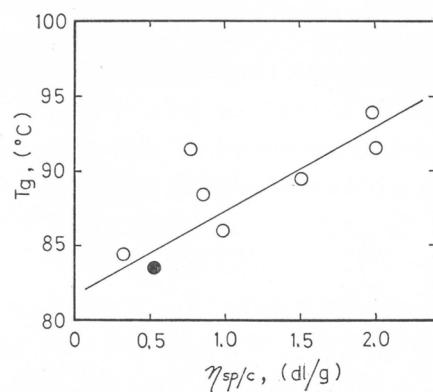


Fig. 8 relation of  $T_g$  of polyvinyl chloride to  $\eta_{sp}/C$

● : commercial polyvinyl chloride

Table 13 thermal analysis of polyvinyl chloride

	commercial	V-Sn-(-Al-THF)
$\eta_{sp}/C$ (dl/g)	0.5	0.4
$T_g$ (°C)	83.5	84.5
TGA(°C) (10% loss)	295	316
DTA(°C)	276	287

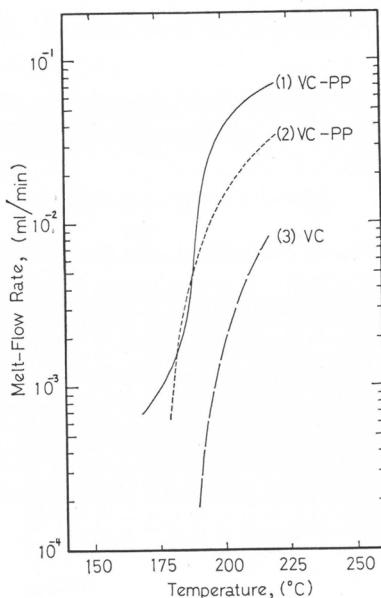
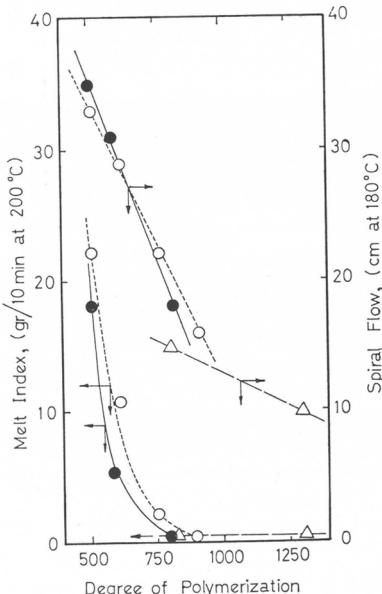


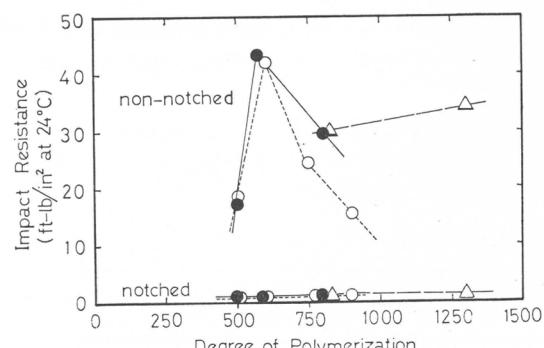
Fig. 9 relation of Melt-Flow rate to temperature

Fig. 10 melt index and spiral flow  
● : (1) VC-PP, ○ : (2) VC-PP, △ : (3) VC

った。

ポリマーの機械的強度を衝撃試験でしらべた結果を Fig. 11 に示した。試料片にノッチが入っていると、共重合体(1), (2)およびポリ塩化ビニル(3)は共に耐衝撃性が極めて低くなつた。試料片にノッチが入っていないと、共重合体の耐衝撃性はポリ塩化ビニル(3)のそれよりやや大となつた。すなわち、塩化ビニルとプロピレンを共重合するとポリマーの加工性ならびに機械的強度が良くなるが、合成法が異なつても生成共重合体の性質には顕著な差異はみとめられなかつた。

塩化ビニルとアクリロニトリルの 1:1 組成の共重合体は NMR スペクトルから、AN-AN dyad や VC-VC dyad が存在しないことがわかる (Fig. 12 と Table 14 参照)<sup>7)</sup>。このため、

Fig. 11 impact resistance  
● : (1) VC-PP, ○ : (2) VC-PP, △ : (3) VC

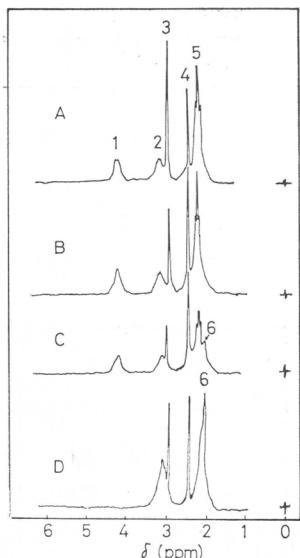


Fig. 12 NMR spectra of VC-AN copolymer

- A : alternating copolymer prepared by EtAlCl<sub>2</sub>-VOCl<sub>3</sub>  
 B : alternating copolymer prepared by EtAlCl<sub>2</sub>  
 C : random copolymer of 1:1 composition prepared by BPO at 60°C  
 D : polyacrylonitrile prepared by EtAlCl<sub>2</sub>-VOCl<sub>3</sub>

Table 14 assignment of NMR spectra of AN-VC copolymers

No.	chemical shift (δ ppm)	assignment
1	4.24	H - $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{Cl}$
2	3.15	H - $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{CN}$
3	2.91	water
4	2.44	solvent
5	2.21	-CH - $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{CH}_2 \text{-} \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{CH}_2 \text{-} \text{C}\text{I}$
6	2.07	-CH - $\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{CH}_2 \text{-} \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{-} \text{CH}_2 \text{-} \text{C}\text{N}$

この交互共重合体は熱や光による劣化試験で評価すると、ランダム共重合体よりかなり耐性が良いことがわかった。これまでほとんど知られていないかったこのような交互共重合体は、従来のポリマーが持っていない新しい性質を有すると予想されるので、新しい交互共重合体の合成法の探索は今後ともより広く行なわれることであろう。

## 文 献

- 1) A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, Preprints of International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo Kyoto, 1966, I-132
- 2) N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, *ibid.*, I-128
- 3) A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, T. Saeki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2995 (1968)
- 4) A. Misono, Y. Uchida, K. Yamada, *J. Polymer Sci.*, B5, 405 (1967)
- 5) D. S. Breslow, D. L. Christman, H. H. Espy, C. A. Lukach, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 73 (1967)
- 6) J. Furukawa, R. Yamamoto, Y. Iseda, K. Haga, N. Kataoka, A. Yamamoto, Japan Patent Application, 1967-10441 (Feb. 20, 1967)
- 7) J. Furukawa, E. Kobayashi, J. Yamauchi, *Polymer J. Japan*, 2, 407 (1971)
- 8) K. Nakaguchi, M. Kawasumi, M. Hirooka, H. Yabuuchi, Japan Patent Application, 1964-47354 (Aug. 18, 1964)
- 9) J. Furukawa, Y. Iseda, *J. Polymer Sci.*, B 7, 47 (1969); J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 47, 222 (1969); J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, N. Kataoka, *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 1147 (1970)
- 10) J. Furukawa, Y. Iseda, E. Kobayashi, *ibid.*, B 8, 631 (1970)
- 11) J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai, *Polymer J. Japan*, 1, 442 (1970)

# 財団法人 日本化学繊維研究所寄付行為

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、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。この法人の決算に剩余金があるときは、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よ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をもの外、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 贊助会員

第28条 この法人の目的事業を贊助する者は、理事会の議決を経て贊助会員とする。

贊助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を贊助し、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ぬ。

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 换則

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 日本化学纖維研究所役員名簿

理事長	前田 敏郎	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
〃	古川 淳二	京都大学教授
〃	福井 謙一	京都大学教授
〃	山内 晃一	三菱レイヨン株式会社専務取締役
〃	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
〃	鶴田 基弘	ユニチカ株式会社 常務取締役
監事	大杉 鉄郎	株式会社 クラレ 常務取締役
〃	白取 信男	京都大学事務局經理部長
〃	田野 武	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



Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu  
Vol. 28

(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Vol. 28, 1971)

Published by  
Nippon Kagakusen-i Kenkyusho  
Kyoto University, Kyoto, Japan.

---

日本化学纖維研究所 第28回 講演集

---

昭和46年9月25日 印刷

昭和46年10月1日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 前田敏男

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

印刷所 松崎印刷株式会社

京都市下京区油小路松原上ル

---









**Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu**

**Vol. 28**

**(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 28, 1971)**