

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 29 集

昭 和 47 年 10 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 2 9 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol. 29
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan ; Vol. 29)

October 1972

昭 和 4 7 年 1 0 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 29集

〔第29回講演会：日時・昭和46年10月8日／場所・大阪科学技術センター
(大阪市西区靱1-118)〕

目 次

プロピレン-ブタジエン交互共重合ゴム	(1)	京都大学工学部 合成化学教室	古 川 淳 二
電荷移動錯体の関与する光重合(I)	(13)	京都大学工学部 高分子化学教室	西 島 安 則 山 本 雅 英
触媒作用と電子の軌道	(27)	京都大学工学部 石油化学教室	福 井 謙 一 藤 本 博
カルバモイル化ポリエチレンイミンの凝集剤としての作用について	(45)	京都大学工学部 高分子化学教室	伊 勢 典 夫 大久保 恒 夫
ポリスチレンのメチルエチルケトン溶液の熱力学	(51)	京都大学工学部 高分子化学教室	中 島 章 夫 浜 田 文 将 安 江 健 治
新しい重合度分布測定法とその分離機構について	(59)	京 都 大 学 化 学 研 究 所	稲 垣 博 舐 海 信 雄 積水化学工業㈱
グラフトポリマーの乳化作用	(65)	京都大学工学部 高分子化学教室	筏 義 人 堀 井 文 敬
ナノセカンド(10^{-9} 秒)域での分子運動の研究(I)	(77)	京都大学工学部 高分子化学教室	西 島 安 則
—— 螢光寿命の測定 ——			
低密度ポリエチレンの結晶および非晶配向	(95)	京都大学工学部 高分子化学教室	小野木 重 治 浅 田 忠 裕 住友化学工業㈱
			福 井 芳 治

プロピレン-ブタジエン交互共重合ゴム

古川 淳 二*

要 旨

バナジウムまたはチタン化合物とアルキルアルミニウム触媒でブタジエンとプロピレンとの交互共重合体を合成した。触媒は -78°C のような低温で作る必要がある。触媒成分として適当量のハロゲンが不可欠である。触媒にケトン、エステル、酸、酸無水物、過酸化化物などのカルボニル化合物を添加すると、分子量の大きい共重合体が生成する。触媒の電位差滴定と ESR とによる研究から、交互共重合触媒の前中間体は V^{2+} が塩素ブリッジで会合したものであることが推定された。共重合体組成は仕込みモノマー組成比に無関係に常に1:1であり、交互共重合機構としては異種モノマーの交互配位によるアニオン重合と考えられた。

交互共重合体のブタジエン単位は主としてトランス-1,4になっていることが赤外、NMR 法で明らかにされた。連鎖結合様式が交互になっていることは NMR 法で確認された。この交互共重合ゴムは低温特性に勝っており、反発弾性が大きく、耐熱老化性が良く、種々のゴムとの混和性も良く、新しい汎用ゴムとして有望である。

1. ま え が き

オレフィンの共重合に関しては多くの研究があるが、オレフィンとジオレフィンとの共重合は非共役ジオレフィンに限られていた。共役ジオレフィンはオレフィンに比較して一般に電子供与性が強く、触媒に強く配位するため、両者の共重合は困難とされていた。住江らは¹⁾ Ziegler 型触媒でブタジエンとプロピレンとの共重合を試み、ブロック共重合体を得た。Natta ら²⁾ はブタジエンとエチレンとの共重合を $\text{VCl}_4-(i\text{-Bu})_3\text{Al}-(i\text{-Bu})_2\text{AlCl}$ アニソール触媒で行ない、共重合体を分別して少量の交互共重合体を得た。

筆者らは³⁾すでにブタジエンとアクリロニトリルの新しい交互共重合ゴムの合成に成功したが、この研究を契機として、さらに新しい合成ゴムの開発の可能性を検討して来た。その結果エチレン、プロピレン、ブテンなどの α -オレフィンとブタジエンとの交互共重合に成功した。しかし、共重合体の分子量はかなり低いものであった。その後、適当な共触媒が共重合体の分子量を増大させるのに有効であることが丸善石油化学の研究グループによってわかり、ベンチスケールによる合成ゴムの生産が行なわれた。この報告では、交互共重合触媒、交互共重合機構、交互共重合体の構造と物性などについて述べる。

2. 交互共重合触媒

2.1 触媒の特徴

遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物とを -78°C で混合して触媒を調製した^{4,5)}。も

* 京都大学工学部合成化学教室

し、触媒を室温で混合すると、通常の Ziegler-Natta 触媒となり、ブタジエンの単独重合またはプロピレンとブタジエンとのブロック共重合となる。触媒調製温度以外に触媒の組成も重要である。例えば、バナジウム化合物アルミニウム化合物の組合せでは、ハロゲンを含んだバナジウム化合物またはアルミニウム化合物を適当量使用する必要がある。バナジウムおよびアルミニウム化合物がハロゲンを含んでいないときは、ハロゲン源として I_2 , Br_2 , $t\text{-BuCl}$, PCl_5 , $AlCl_3$ などが使用できる⁵⁾。VO(acac)₂-Et₃Al 触媒は1,2-ポリブタジエンを生成するが、この系にさらに Et₂AlCl を加えると交互共重合触媒となる。しかもEt₂AlCl の量を適当にえらべば、比較的分子量の高い交互共重合体を得られた。詳細な研究が VO(OEt)₃-VOCl₃-(i-Bu)₃Al 触媒系で検討された。VO(OEt)₃/VOCl₃ のモル比を変化させると触媒活性は図1に示すようになる⁵⁾。メチルエチルケトン (MEK) 可溶の低分子量共重合体と MEK 不溶の高分子量共重合体が出来ることが、VO(OEt)₃/VOCl₃ が1のとき高重合反応が最も有利となる。触媒組成比により交互共重合体の分子量分布に2つの山ができることは、触媒に2種の活性種があることを示唆する。

仕込みモノマー組成比と共重合体組成との関係は図2に示すようになり、仕込みモノマー組成比が変化してもほぼ1:1組成の共重合体を得られ⁵⁾、交互共重合体が生成されることを示唆する。なお、図2の実験には VO(OEt)₃-CrO₂Cl₂-(i-Bu)₃Al 触媒を使用した。

分子量の高い交互共重合体を合成する目的で、種々の添加剤の効果が検討された。ベンゾフェノン、エステル、酸無水物、アロイルパーオキサイドなどを添加すると、分子量の高い共重合体の合成に極めて有効であるが、共重合体中のブタジエン単位のトランス含量はやや減少する結果となった(表1)^{6,7)}。このようにして分子量の高い共重合体の合成に成功したが、この共重合体は新しい合成ゴムとして極めて有望であることがゴムの物性評価から明らかとなったが、これらに関しては後述する。高重合反応の標準処法を下記に要約する。

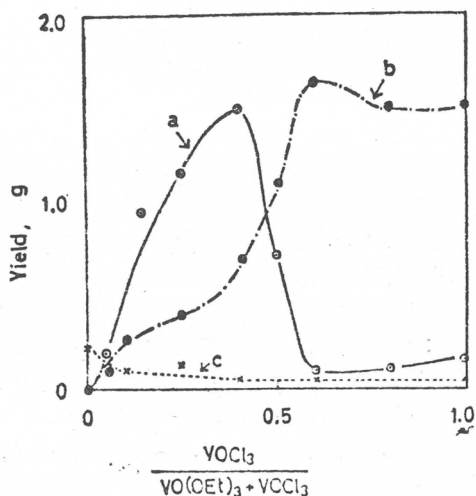


図1 触媒中の塩素含量と共重合体収率の関係

- a) 交互共重合体, MEK不溶部,
[η]=0.45dl/g
- b) 交互共重合体, MEK可溶部,
- c) ポリブタジエン

重合条件, [ブタジエン]=[プロピレン]=26mmole,
[トルエン]=10ml, [(i-Bu)₃Al]=2.5mmole,
[VOCl₃]+[VO(OEt)₃]=1mmole, -30°C,
16hr 重合

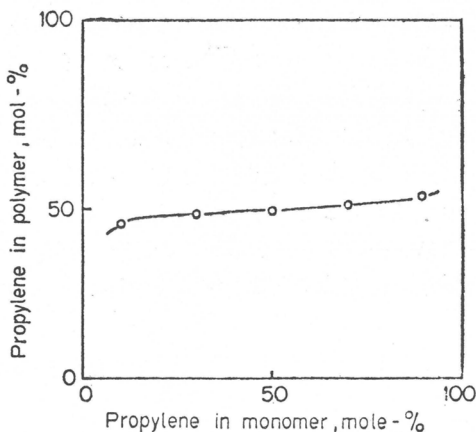


図2 プロピレン-ブタジエンの共重合組成曲線
(i-Bu)₃Al-VO(OEt)₃-CrO₂Cl₂触媒
重合温度: -30°C

表1 カルボニル化合物の添加による高分子量のプロピレン-ブタジエン交互共重合体の合成
〔液化プロピレン〕=〔液化ブタジエン〕=2ml, -30°C, 15hr 重合

Catalyst System			Alternating copolymer of propylene and butadiene					
Al(C ₄ H ₉) ₃ (mmole)	TiCl ₄ (mmole)	Carbonyl compound (mmole)	Yield (g)	[η] (dl/g)	Microstructure of butadiene			
					1,2	trans-1,4	cis-1,4	
0.3	0.1	Benzaldehyde	0.05	1.18	1.6	3	85	12
0.3	0.1	Acetophenone	0.10	1.14	1.7	3	82	15
0.3	0.1	Benzophenone	0.10	0.81	1.4	2	86	12
0.3	0.1			0.22	1.0	4	90	6
1.0	0.1	Isobutyric acid	0.25	0.93	0.5	5	62	33
1.0	0.1	Isoamylacetate	0.15	0.50	0.5	4	77	19
1.0	0.1	Propionic acid anhydride	0.25	1.26	1.2	4	73	23
1.0	0.1	Benzoyl peroxide	0.10	0.43	2.2	7	54	39
1.0	0.1			0.40	1.5	14	58	28

プロピレンとブタジエンとの交互共重合の標準処法

(i-Bu) ₃ Al-TiCl ₄ -アセトフェノン	3:1:1 molar ratio
ブタジエン/(i-Bu) ₃ Al	100/1 molar ratio
ブタジエン/プロピレン	1/1 molar ratio
触媒調製温度	-78°C
重合温度	-45°C
重合時間	17hr
重合収率	49%
共重合体の極限粘度 [η] _{30°C, トルエン}	2.5dl/g

2.2 触媒の構造

この交互共重合触媒は均一系で、高温で触媒を調製すると交互共重合触媒とはならず、また酸素で触媒活性が変化する。電位差滴定でバナジウム化合物の原子価を求めると図3の結果となった^{6,8)}。バナジウムの原子価は Et₃Al の添加量が増加すると減少し、3モル倍の Et₃Al を加えるとバナジウムの原子価は2価でほぼ一定となった。共重合体中のプロピレン含量は、Et₃Al の添加量の増加にともなって増加し、3モル倍の Et₃Al を加えるとほぼ一定組成の共重合体となった。すなわち、V²⁺ の量と共重合体中のプロピレン含量とがほぼ平行していることがわかる。共重合体組成は赤外法で1380と1450cm⁻¹の吸収強度比から求めた。V/Al=1/3では、この比が0.8となり共重合体のプロピレン含量が50%であることがわかる。上述のことから V²⁺ 交互共重合反応と密接な関係があることがわかる。

ESR 測定は VO(acac)₂-Et₃Al 触媒についてモノマーのない状態で行なわれた⁶⁾。この触媒にハロゲン源を添加すると、室温でも交互共重合活性な触媒となるので、触媒の構造と共重合体の特徴を比較するのに好都合である。VO(acac)₂-Et₃Al は g 値1.9916 の8本線がみとめられるが、これは V²⁺ によると帰属された。しかもこの8本線は Et₂AlCl を添加すると消失した。以上のことから、VO(acac)₂-Et₃Al 触媒ではバナジウムは V²⁺ 状態に還元されるが、これに Et₂AlCl を添加する R-V²⁺-Cl ができ、しかも R-V²⁺-Cl が会合していることが推定された。触媒組成と共重合体の特徴および ESR の知見との関係をまとめてそれぞれ図4と図5に示す。図4と図5とを重ね合せると、区分 a, b, c, d, e はそれぞれ区分 A, B, C, D, E

に相当することがわかる⁶⁾。すなわち、交互共重合活性な触媒は $V^{2+}-Cl-V^{2+}$ で、 V^{2+} や V^{3+} はそれぞれ1,2-やトランスポリブタジエンを生成することが推定された。 V^{2+} でもアルキルアルミニウムと強く結合したものは触媒活性がないようである。

3. 交互共重合体の構造

赤外法によると^{4,5)}、交互共重合体のブタジエン単位はトランス-1,4-構造を取るが($965cm^{-1}$) トランス-1,4-ポリブタジエンの結晶性バンド $773, 1054, 1235cm^{-1}$ はみとめられず、交互共

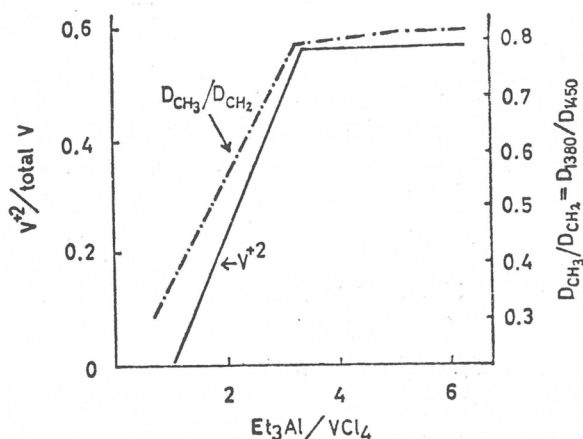


図3 触媒組成比がバナジウムの原子価と共重合体組成におよぼす影響

V^{2+} : 電位差滴定より求めた

D_{CH_3}/D_{CH_2} : 赤外法で求めた

重合体には新たに $1065cm^{-1}$ に吸収が生じた。交互共重合体にはこの他少量の1,2-結合がみとめられる。

60MHz NMR スペクトルによると^{4,5)}、プロピレンのメチルは 9.1τ に、ブタジエンのメチレンは $7.5\sim 8.0\tau$ に、プロピレンのメチレンとメチンは $8.4\sim 8.7\tau$ にみとめられる。また、分子量の低い共重合体では、 5.3τ と 8.3τ に吸収がみとめられ、両者はカップリングしており、その面積比は $2/3$ であるので、これらはそれぞれ末端ビニルとメチルと帰属された。60MHz NMR スペクトルと吸収の帰属を図6に示す。

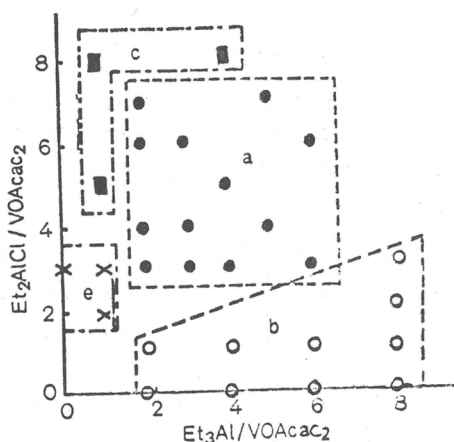


図4 触媒組成と生成ポリマーの組成との関係

重合温度: 室温

a) 交互共重合体

b) 1,2-ポリブタジエンまたは1,2-ポリブタジエンを含む共重合体

c) 共重合体を含むトランス-1,4-ポリブタジエン

e) 共重合体

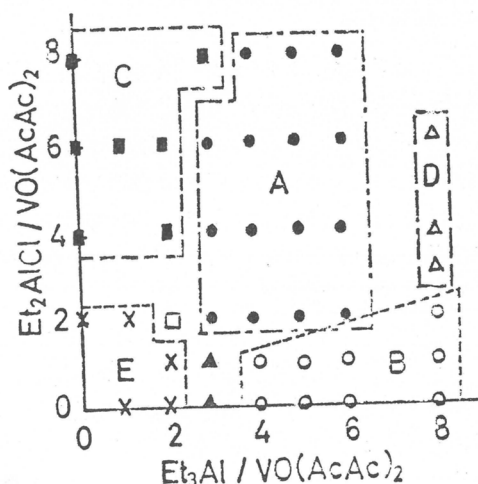


図5 触媒組成と触媒の室温における ESR スペクトルとの関係

A) Et_2AlCl 添加で8本線は消失する

B) Et_2AlCl 添加しても8本線は消失しない

C) ブロードなスペクトル

D) Et_2AlCl 添加で8本線は変形する

E) 全くスペクトルがみとめられない

60MHz と100MHz NMR スペクトルはほぼ類似しているが、220MHz NMR スペクトルはそれぞれの吸収の分離がかなり明確になり種々の知見が得られる(図7)⁹⁾。それぞれのプロトンの帰属を表2に示す。プロピレンおよびブタジエンのメチレンはそれぞれ2個のピークよりなる。プロピレンのメチレンはメチル基に対してジアステレオイソマーになっていると考えられる。スピンドカップリング法によると($\nu_{\text{メチル-メチン}}=132\text{Hz}$)、プロピレンのメチンは1.45ppmにあることがわかった。ポリプロピレンのメチレンも2個に分離していることがすでに知られている。プロピレンとブタジエンとの交互共重合体も A_3BCD 6 スピン系として理論

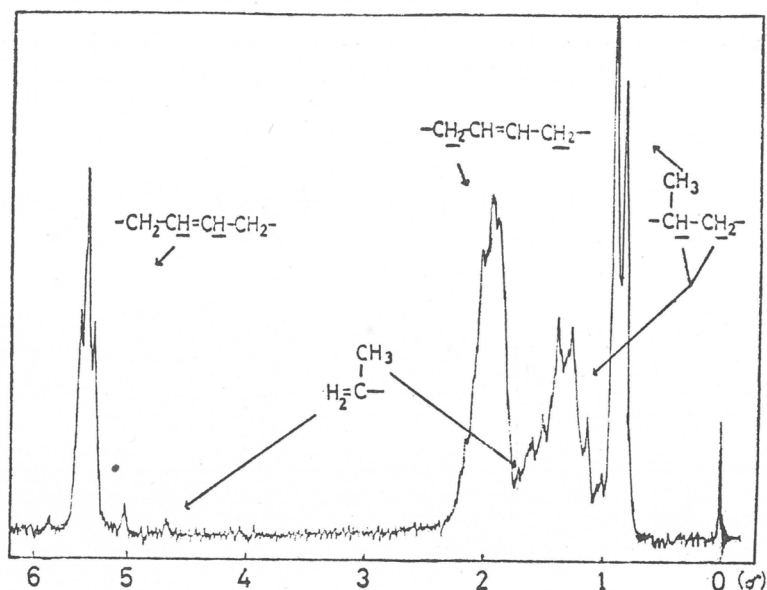


図6 プロピレン-ブタジエン交互共重合体の60MHz NMR スペクトル

溶媒: C_6D_6 , 測定温度 室温, TMS 内部標準

$[\eta]=0.45\text{dl/g}$

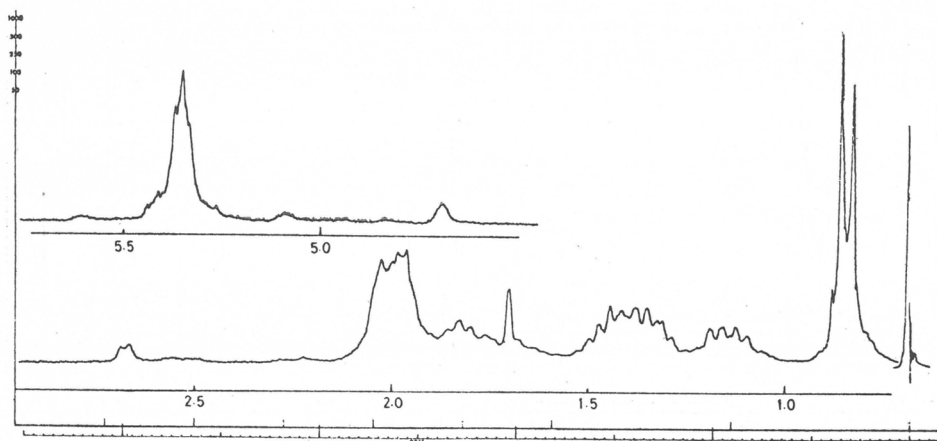


図7 プロピレン-ブタジエン交互共重合体の220MHz NMR スペクトル

溶媒: $CDCl_3$, 測定温度: 室温, TMS 内部標準, $\bar{M}_n=1100$

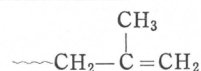
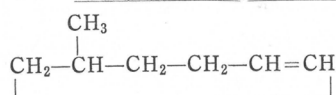
的に計算すると、プロピレンのメチレンプロトンが非等価になることがわかった⁹⁾。

プロピレンと 1,1,4,4-d₄-ブタジエンとの交互共重合体の 220MHz NMR スペクトルを図 8 に示す⁹⁾。

1.70~1.84ppm にはブロードな吸収があるが(図 7 参照)、D 化ブタジエンを使用するとこの吸収が消失し、ブタジエンのメチレンによることがわかる。同様に 1.9~2.1ppm の吸収もブタジエンのメチレンによることがわかる。1.70~1.84ppm と 1.9~2.1ppm の面積比は 1 : 3.5 となり、それぞれ A と B プロトンと推定されるが、そうであれば面積比は 1 : 1 となるはずである。よって、メチレン A の 1 個が 1.9~2.1ppm に吸収を持つことになる。

表 2 プロピレン-ブタジエン交互共重合体の 220MHzMNR スペクトルの帰属
CDCl₃ 溶媒, 室温測定, TMS 内部標準

Delta	Intensity	Assignment
0.85	3H	CH ₃ P
1.15	1H	CH ₂ P
1.28	1H	CH ₂ P
1.45	1H	CH P
1.68	—	CH ₃ end group
1.84	1H	CH ₂ Bd
1.9~2.05	3H	CH ₂ Bd
2.69	—	CH ₂ end group
4.68	—	=CH ₂
5.45	2H	=CH-Bd



P=propylene ; Bd=butadiene.

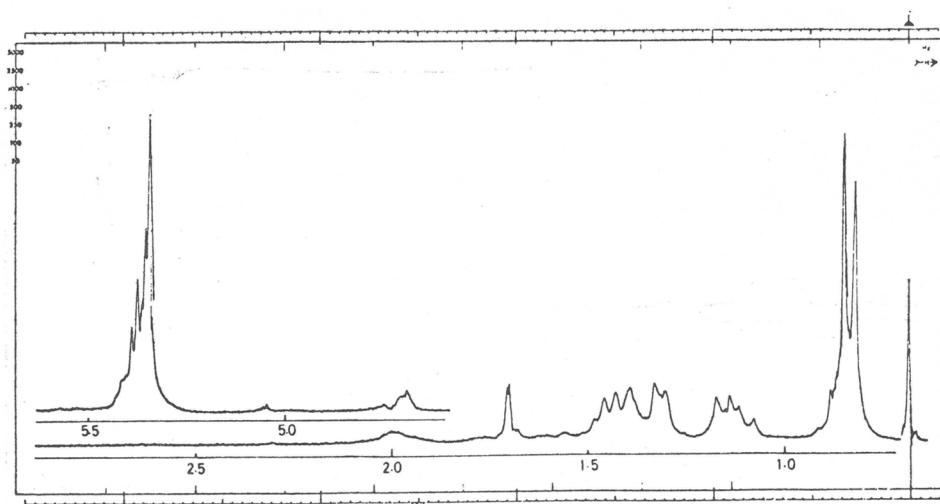
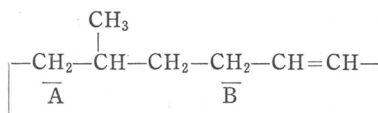
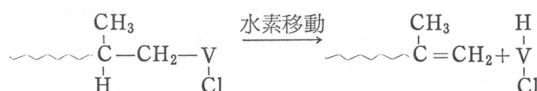


図 8 プロピレン-1,1,4,4-d₄-ブタジエン交互共重合体の 220MHz NMR スペクトル
測定条件は図 7 と同じ
[η]=0.08dl/g (CHCl₃, 30°C)



上述の説明であれば、1.70~1.84ppm と 1.9~2.1ppm との吸収強度比は 1 : 3 にならなければならない。したがって、1.9~2.1ppm にはブタジエン-ブタジエン連鎖のメチレンが含まれると推定された。ブタジエン-ブタジエン連鎖があることは、ブタジエンのメチレンが対称 AB パターンを示さないことから理解できる。もっとも、図 9 に示した高分子量の交互共重合体には末端メチルとビニルがみとめられず、また、1.70~1.84ppm と 1.9~2.1ppm との面積は 1 : 3 となり、ブタジエンのメチレンも対称 AB パターンとなり交互性も極めて高いものであるが、交互度の定量を行なうまでには研究が進んでいない。

ブテン-1 と 1,1,4,4-d₄-ブタジエンとの交互共重合体の NMR スペクトルとブテン-1 とブタジエンとの交互共重合体の NMR スペクトルとを比較すると (図10)⁶⁾、末端メチルの吸収強度は D 化ブタジエンのときに弱くなる。これは末端メチルの一つはブタジエンに由来することを示唆する。ブタジエンに由来する末端メチルは、メタルハイドライドがブタジエンを攻撃する開始反応で形成されると考えられる。いま一つの末端メチルはプロピレンに由来することをすでに述べたが、これは活性末端のプロピレン単位から水素移動反応が起こる連鎖移動で形成される。同時にメタルハイドライドも形成される。模式的には下のよう書き、アニオン重合と考えられる⁶⁾。



したがって、末端ビニリデンの含量は共重合体の分子量が低くなる程増加すると予想されるが、事実、共重合体のベンゼン溶液をメタノールを沈殿剤として分子量に関する分別を行なうと、表 3 に示すように⁴⁾、D₈₉₀/D₉₆₉ の値は分子量が低くなる程大となることが明らかになった。このことは、プロピレン末端で連鎖移動反応が起こっていることを示す。

4. 交互共重合機構

交互共重合機構としては、電子供与性モノマーと電子受容性モノマーとの電荷移動錯体が重

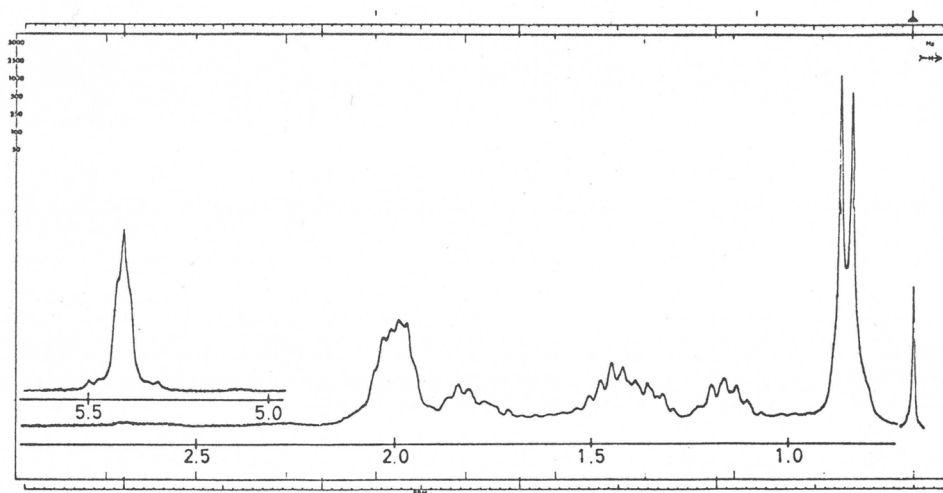


図 9 高分子量のプロピレン-ブタジエン交互共重合体の 220MHz NMR スペクトル
測定条件は図 7 と同じ $[\eta]=0.46\text{dl/g}$ ($\text{CHCl}_3, 30^\circ\text{C}$)

合して交互共重合体をあたえられたブタジエンとアクリロニトリルの例があるが¹⁰⁾, ブタジエンとプロピレンとの交互共重合では電荷移動錯体を形成する可能性は少なく, 異種モノマーの交互付加による交互共重合と推定された。交互付加の様子を模式的に示すと図11のようになろう⁶⁾。

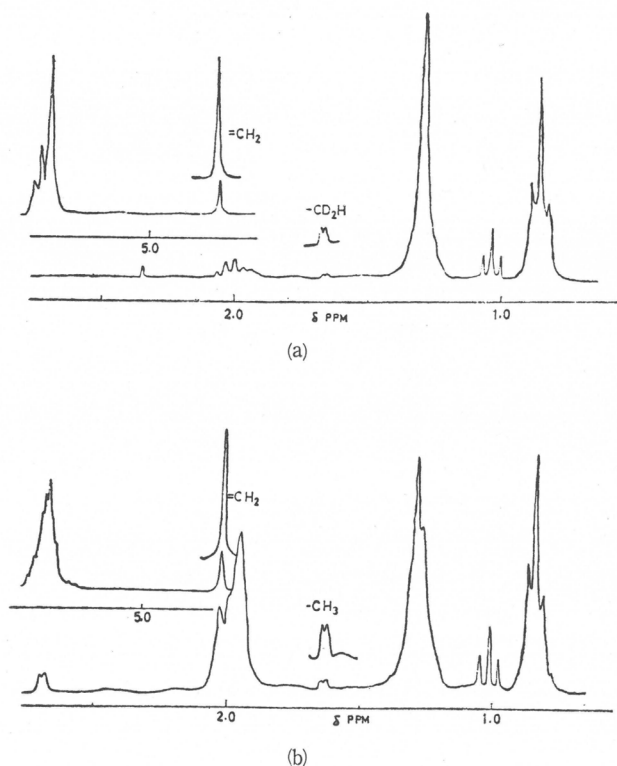


図10 ブテン-1-1,1,4,4- d_4 -ブタジエン(a)
およびブテン-1-ブタジエン(b)
交互共重合体の 220MHz NMR スペクトル
溶媒: $CDCl_3$
測定温度: 室温
内部標準: TMS
 $\bar{M}_n = ca. 1000$

表3 プロピレン-ブタジエン交互共重合体のベンゼン溶液の分子量に関する分別^{a)}

Methanol added (ml)	Polymer precipitated (mg)	Composition butadiene units (%)	D_{890}/D_{960}
			$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -C=CH_2 \\ \\ \text{H} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ C=C \\ \quad \backslash \\ \text{H} \end{array}$
5.0	33.0	52* (51)**	0.069
8.0	69.0	53 (52)	0.087
24.0	128.0	53 (52)	0.221

^{a)} $[\eta] = 0.11 \text{ dl/g}$ (ベンゼン, 30°C)

* 赤外法, **NMR 法

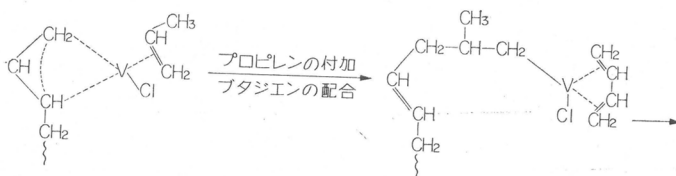


図11 触媒にモノマーが交互配位して交互共重合する機構

ブタジエン末端のとき、末端は π -アリル型となり配座を2個占めるが、プロピレン末端では σ -結合となり配座を1個占める。したがって、前者では余分の配座が1個でプロピレンの一座配位が可能となり、後者では余分の配座が2個でブタジエンの二座配位が可能となろう。すなわち、末端の π -アリルと σ -結合に対応してプロピレンの一座配位とブタジエンの二座配位が交互に起こると考えられる。このような推定は次の実験事実から支持されよう。

$\text{VO}(\text{acac})_2$, Et_3Al とアリルプロマイドを混合して触媒を作り、プロピレンとブタジエンの1:1混合物を加え0°Cで1時間反応した後加水分解し、ガスクロ法で生成物をしらべるとアリルとプロピレンの結合したオレフィン、4-メチル-1-ペンテンが検出された¹¹⁾。また、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ - Et_3Al - Et_2AlCl 触媒に同様にプロピレンとブタジエンの1:1混合物を加えて反応させた後加水分解すると、エチルとブタジエンの結合したオレフィン、トランス-2-ヘキセンが主生成物として検出された¹¹⁾。上述の実験結果は図11の機構を支持するものである。もっとも、加水分解物には種々の低分子化合物が含まれており、構造未決定の生成物もある。

5. 交互共重合体の物性

この交互共重合体は分子構造が天然ゴムに似ているので、物性も天然ゴムに類似すると考えられる。DSC法で求めた交互共重合体のガラス転移温度は-74.5°Cで(図12)⁶⁾、この交互共重合ゴムが汎用ゴムとして使用しうることがわかる。

共重合体フィルムを延伸して計数管法でX線回折図を測定すると、 $2\theta=18.75^\circ$ にピークを示す(図13)⁶⁾。この 2θ の値はポリプロピレンおよびポリブタジエンの値とは異なり、交互共重合体の特徴と考えられる。平板写真によると、赤道線上に左右対称に1個のスポットがみつめられ、アモルファス配向と推定される。X線図より求めたくり返し周期は $6.9\text{\AA}$ で、図14に示す構造と一致する⁶⁾。

極限粘度と浸透圧法で求めた数平均分子量 $\bar{M}_n$

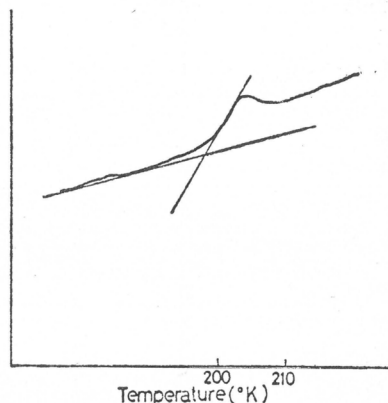


図12 DSC法で測定した交互共重合体のガラス転移温度
 $T_g: -74.5^\circ\text{C}$

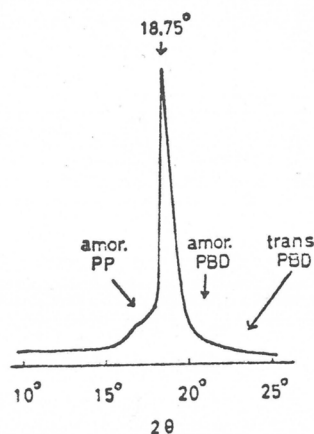


図13 計数管法による交互共重合体のX線図

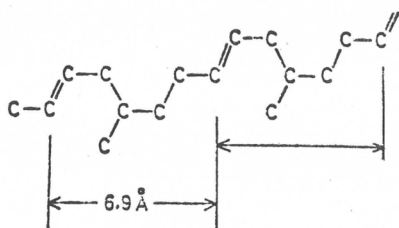


図14 プロピレン-ブタジエン交互共重合体の推定構造

との間には下式が成立し⁶⁾, $K=2.68 \times 10^{-3}$, $\alpha=0.55$ で α の値はシスポリブタジエンの0.62, SBRの0.67, 天然ゴムの0.64より小さな値となり, 交互共重合体の分子鎖が軟らかいことを示唆する。

$$[\eta] = K \bar{M}_n^\alpha, \quad \bar{K} = 2.68 \times 10^{-3}, \quad \alpha = 0.55$$

溶媒：トルエン 温度：30°C

表4 プロピレン-ブタジエン交互共重合体の加硫条件と加硫ゴムの性質

Polymer $[\eta]=2.5$		$[\eta]=2.5$ (Oil-extended)	
Rubber	100		100
ZnO	5		5
S	2		2
Stearic ac.	1		1
(DM)	1	(CZ)	1
D	1		1
HAF	50		70
		(Arom. oil)	37.5
Cure 150°C, 30min		150°C, 15min	
Hardness	60°		62°
M_{300} (kg/cm ²)	125		143
T_B (kg/cm ²)	240		224
E_B (%)	530		420
Rebound (%)	—		68

6. 交互共重合ゴムの性質

この交互共重合ゴムの性質は合成法の改良によって漸次改良されているので, このゴムの工業的評価はまだ時期が早い³⁾, これまで得られた知見には注目に値するものが種々あるので, それらの概要をまとめてみる。これまで述べてきたブタジエンとプロピレンの交互共重合体は, 表1に示したように⁶⁾, 10%程度のシス-1,4-結合を含みブタジエン単位のミクロ構造からみるとまだ不完全な交互共重合体である。しかし, この交互共重合ゴムはシス-1,4-ポリブタジエンやスチレン-ブタジエンゴム (SBR) に匹敵する性質を有している。交互共重合ゴムのガラス転移温度は-74.5°Cと低く, 低温特性がよく反発弾性率は70%以上と高く, 発熱性が低くタイヤ用のゴムとして適している。

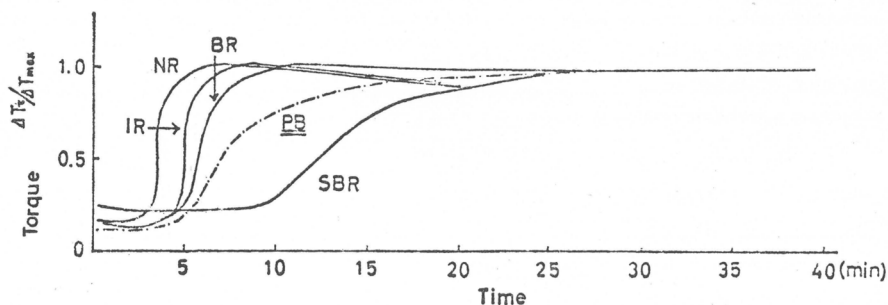


図15 トルク測定による加硫速度の比較 (150°C)

NR：天然ゴム, IR：シスポリイソブレン

BR：シスポリブタジエン, SBR：スチレン-ブタジエンゴム

PB：プロピレン-ブタジエン交互共重合体

加硫配合, ゴム100, ZnO5, 硫黄1, ステアリン酸1, 加硫促進剤CZ1, 加硫促進剤D1, カーボンブラック HAF 50,

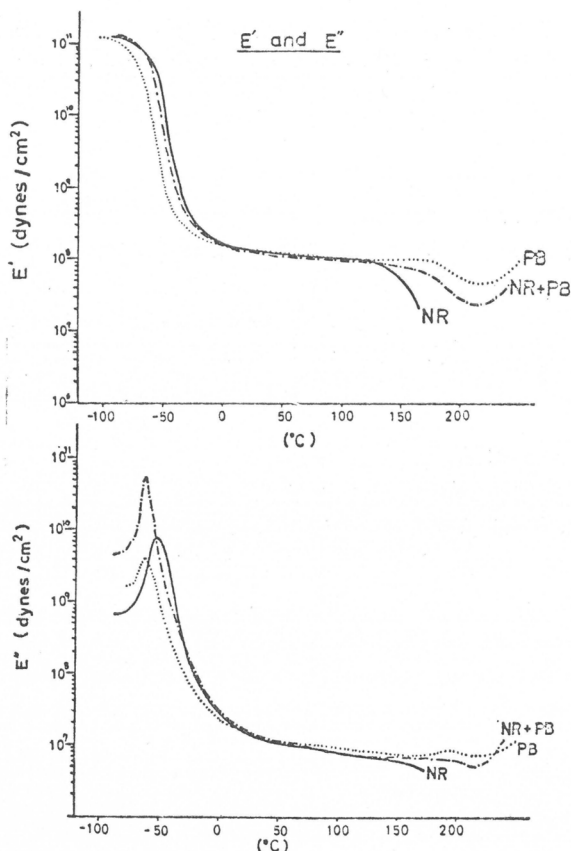


図16 天然ゴム (NR) とプロピレン-ブタジエン交互共重合ゴム (PB) の動的弾性率の比較

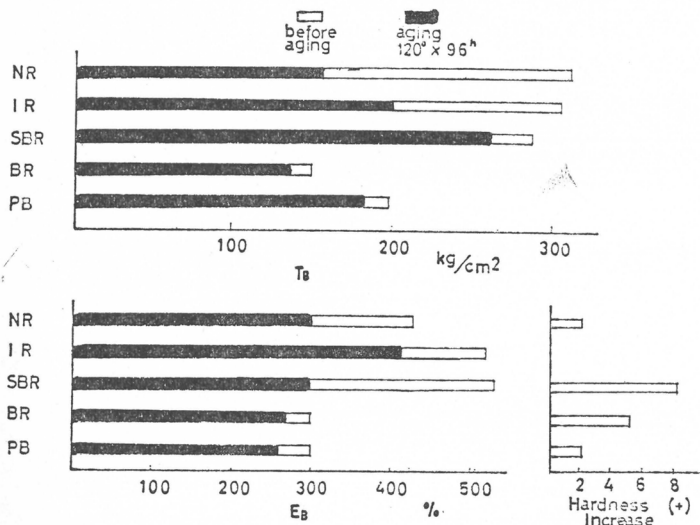


図17 各種ゴムの耐熱老化性の比較

T_g 切断時強度, E_b 切断時伸び, ゴムの略号は図15参照

加硫速度は加硫時間によるトルクの変化から評価すると図15に示すように⁶⁾, ブタジエン-プロピレン交互共重合ゴムは他のゴムに比較して中程度の加硫速度である。表4に加硫条件と加硫ゴムの性質をまとめて示した。スコッチ時間 (T_5 と $T_{35}-T_5$) は通常のゴムと同程度である。動的弾性率 E' , E'' と測定温度との関係は図16に示すように⁶⁾, 天然ゴムと類似している。交互共重合体と天然ゴムとの混合物も両成分の平均的な曲線となり, 両成分が均一に混合していることを示唆する。

この交互共重合ゴムは主鎖中の不飽和結合が, プロピレンを共重合しているために減少しているため, 耐老化性に勝れていると考えられるが, 一方, プロピレン単位には第3級炭素があり耐老化性が低下する可能性も考えられる。耐熱老化性を切断時の強度と伸びおよび硬度の変化の面から検討した結果を図17に示す⁶⁾。120°Cで96時間処理をすると, 処理前と比較して強度も伸びも低下し, 硬度は増加するが, その変化の程度は他のゴムに比較して極めて小である。

上述の交互共重合ゴム

の性質は、このゴムが SBR やシスポリブタジエンと同様に汎用ゴムとして利用できることを示す。このような交互共重合体はこれまで一般に知られている共重合体とは極めて異なる性質を有することが次第に明らかにされてきているが、今後もこの分野の研究はより広く発展することであろう。

文 献

- 1) 住江太郎, 山崎升, 神原周, 高化, **20**, 461 (1963)
- 2) G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli, *Makromol. Chem.*, **79**, 161 (1964)
- 3) 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)
- 4) J. Furukawa, R. Hirai, M. Nakaniwa, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 671 (1969)
- 5) A. Kawasaki, I. Maruyama, M. Taniguchi, R. Hirai, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 613 (1969)
- 6) J. Furukawa, *Angew. Makromol. Chem.*, **23**, 189 (1972)
- 7) A. Kawasaki et al., ドイツ特許 2023405 (1970. 11. 19 出願) ら
- 8) J. Furukawa, H. Amano, R. Hirai, *J. Polymer Sci.*, A-1, **10**, 681 (1972)
- 9) T. Suzuki, Y. Takegami, J. Furukawa, R. Hirai, *J. Polymer Sci.*, **B9**, 931 (1971)
- 10) J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Y. Arai, *Polymer J.*, **1**, 155, 442 (1970)
- 11) 古川淳二, 鶴木成典, 木地実夫, 第26回日化年会, 平塚 (1972) p-1963

電荷移動錯体の関与する光重合 (I)

山本雅英* 西島安則*

1. 緒 言

電荷移動錯体 (CT 錯体) に関する研究は Mulliken の理論提出以来、数多く行なわれているが、CT 錯体の励起状態、励起された CT 錯体の惹起する初期過程及びそれに続く後続の諸過程についての研究、即ち CT 錯体の関与する光化学反応の研究はまだ緒についたばかりである。Mulliken の電荷移動理論¹⁾によるとイオン化ポテンシャルの低い分子 (電子供与体) D と電子親和力の大きい分子 (電子受容体) A が基底状態で CT 分子錯体を形成するのは、D と A が通常の分子間力で結合している非結合構造 (no-bond structure) (D, A) に、D から 1 個 A に電子が移ってイオン対となった電荷移動構造 (dative structure) (D⁺A⁻) が混じり込み、共鳴安定化エネルギー (電荷移動力) が生ずるためである。従ってその近似的波動関数 ψ_N は (1) 式のように表わされる。

$$\psi_N \simeq a\psi_0(D, A) + b\psi_1(D^+A^-) \quad (1)$$

また励起状態における波動関数 ψ_E は (2) 式で表わされる。

$$\psi_E \simeq a^*\psi_1(D^+A^-) - b^*\psi_0(D, A) \quad (2)$$

ここで $S_{01} = \int \psi_0 \psi_1 d\tau \simeq 0$ の時、 $a/b \simeq a^*/b^*$ である。基底状態で弱い CT 錯体は $a \gg b$ であるので、励起状態では $a^* \gg b^*$ であり電荷移動構造 (D⁺A⁻) の寄与が大になると考えられる。従って CT 錯体の光励起による光化学反応の誘起が期待されるわけである。

重合反応においても電荷移動相互作用が開始反応、生長反応などの反応素過程に重要な因子として働く系が数多く見い出されているが²⁾、光重合及び増感光重合反応でも、特に開始反応において電荷移動相互作用による開始種の生成が注目をあびている。我々は電子供与体に N-ビニルカルバゾール (VCZ) を取り上げ、種々の電子受容体を用いて CT 錯体の関与する光重合反応の研究を進めているが、CT 錯体が関与する典型的な反応機構としては次の 2 通りの場合が考えられる。

(I) 励起電荷移動錯体 (exciplex) の関与する光重合。VCZ が励起されて励起一重項ないしは励起三重項状態 (電子供与性) になり、これがその励起寿命の間に適当な電子受容体と相互作用して exciplex を形成する。この exciplex は解離して重合開始種を生成し、光重合反応を開始する場合がある。この光重合系の 1 例としては VCZ-フタル酸ジメチルエステル系^{3,4)}がある。

(II) CT 錯体の光励起による光重合。VCZ と適当な電子受容体との間に基底状態で生成した CT 錯体を選択的に光励起することにより重合開始種を生成する場合がある。この例として

* 京都大学工学部高分子化学教室

表1 VCZ-DMP 系光重合に及ぼす溶媒効果

Solvent	D ₂₅ °C	Rate (%/min)	Cyclobutane (wt%)
Benzene	2.3	—	
Ethylacetate	6.0	—	
1,2-Dichloroethane	10	0.03	0
3-Pentanone	17	0.65	100
Cyclohexanone	18.3	0.56	75
DMF	37	3.0	0

は VCZ-2,4,7-トリニトロフルオレノン系^{5,6)}がある。

本報告では 2. において(I)の系, 即ち VCZ-フタル酸ジメチルエステル (DMP), テレフタル酸ジメチルエステル (DMTP) 系の光重合反応を概観し, 次に反応中間体としての exciplex の役割について述べる。3. では(I)の系である VCZ-2,4,7-トリニトロフルオレノン (TNF) 系について光重合反応とその初期過程である光イオン化過程の概略を述べる。いずれの場合も光重合の開始反応に重要な因子であることが分ってきつつある溶媒効果に焦点を合わせて考察を進めることにする。

なお以上に使用した「CT 錯体」という言葉は Mulliken の定義した意味で用いているが, 反応を論ずる場合には電荷移動力にこだわらずに, イオン錯体も含めた広義の「Electron-Donor-Acceptor Complex」(EDA Complex) を用いた方が便利なることもある。

2. Exciplex の関与する光重合

2.1 光重合反応

極性溶媒 DMF 溶媒に用い, DMP 又は DMTP を添加して VCZ の濃厚溶液に 365nm 紫外線を照射すると容易に光重合が起る。しかし溶媒を無極性溶媒にすると光重合がみられなくなる。表 1 には VCZ 0.5M, DMP 0.5M, 30°C におけるモノマーの消費速度に及ぼす溶媒効果を示す。ベンゼン, 酢酸エチル溶媒中ではモノマーの消費は認められないが, それよりも極性が高い溶媒中では光の照射によりモノマーが消費される。その消費速度は極性の高い DMF 溶媒中で一番大きい。なお表 1 に示したように 3-ペンタノン, シクロヘキサノン溶媒中では VCZ ポリマーよりもむしろ VCZ の環状二量体, トランス-1,2-ビスカルバジルシクロブタン (VPO による MW 実測値 388, 計算値 386.5; m.p. 193.8°C; NMR の帰属⁷⁾より確認)が得られる。この VCZ のシクロブタンダイマーの生成は光重合の開始機構とも関連して今後検討すべき重要な点である。

DMF 溶媒中での光重合をもう少し詳しく検討してみよう。図 1 に各種添加物の効果を示す。NH₄OH を添加しても重合に殆んど影響しないが, ハイドロキノン を添加すると重合が遅延される。また VCZ とアクリロニト

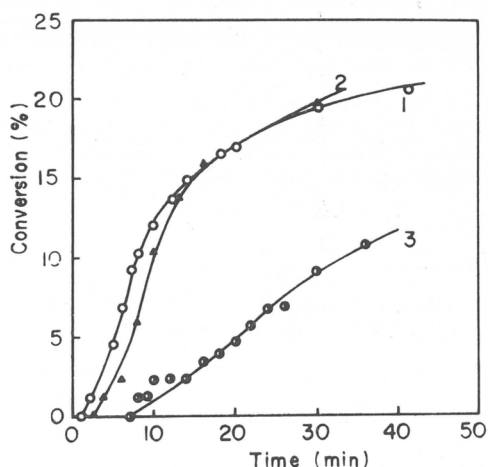


図1 VCZ-DMP 系光重合に 及ぼす添加物効果
VCZ : 0.2M, DMP : 0.5M, 溶媒 : DMF
1. 添加剤なし, 2. NH₄OH, 10⁻³M
3. ハイドロキノン, 10⁻³M

リルの光共重合反応により得られるポリマーの組成曲線はラジカル重合で得られるそれとよく似ている。これらの結果は DMF 溶媒中での光重合がラジカル重合であることを示している。30°Cにおける DMF 溶媒中での光重合の動力学的実験結果は次の如くである。

- (i) $R_p \propto [\text{Light Intensity}]^{0.53} [\text{VCZ}]^{1.15} [\text{DMP}]^{0.2}$
- (ii) $\frac{1}{DP} = C_m + C_i \frac{[\text{DMP}]}{[\text{VCZ}]}$ とした時 $C_m = 3 \times 10^{-3}$, $C_i = 3.6 \times 10^{-3}$
- (iii) $\Delta E \approx 0.6 \text{ kcal/mole}$

重合速度の光強度依存性から停止反応はラジカル末端の再結合による2分子停止と考えられる。VCZの濃度依存性については本実験条件下ではVCZ濃度が十分高く光は完全吸収されており励起VCZ濃度はVCZ濃度によらないので $R_p \propto [\text{VCZ}]^1$ になる。DMPの濃度依存性については、 $R_p \propto [\text{Light Intensity}]^{0.5}$ を考え合わせると $R_p \propto [\text{DMP}]^{0.5}$ が予想されるが、DMPの濃度が高くDMPへの連鎖移動がかなり起っており、DMPがある程度停止反応に寄与するために次数が低下しているのであろう。なおラジカル生成の量子収率は 1.5×10^{-4} と求められている。

2.2 Exciplex の形成と解離

前節でも述べたように VCZ-DMP 系の光重合に及ぼす溶媒効果は顕著である。本節では光重合開始反応の前段階に exciplex 形成過程が存在すること、exciplex 形成及び解離過程に溶媒効果が大きいことを述べ、反応中間体としての exciplex の重要性を指摘したい。電子受容体としては DMP 及び DMTP を使用する。反応機構に大差は無いが、DMTPの方がDMPよりも電子親和力が高い。なおここでは VCZ 稀薄溶液での exciplex の挙動について述べるが、後にも述べるように VCZ の濃厚な重合系でも同様な機構が成り立っていると考えられる。

図2には非極性溶媒トルエン中で VCZ に DMTP を添加した時の吸収スペクトル及び発光スペクトルを示す。吸収スペクトルは DMTP を添加しても VCZ と DMTP の吸光度の加性が成り立っており特別な相互作用は認められない。しかし発光スペクトルは DMTP の添加により、VCZ の通常蛍光は消光されると共に 470nm 付近に新しい発光帯が出現して来る。それ故この長波長側の新しい発光は VCZ の励起寿命の間に励起 VCZ と DMTP が衝突して形成

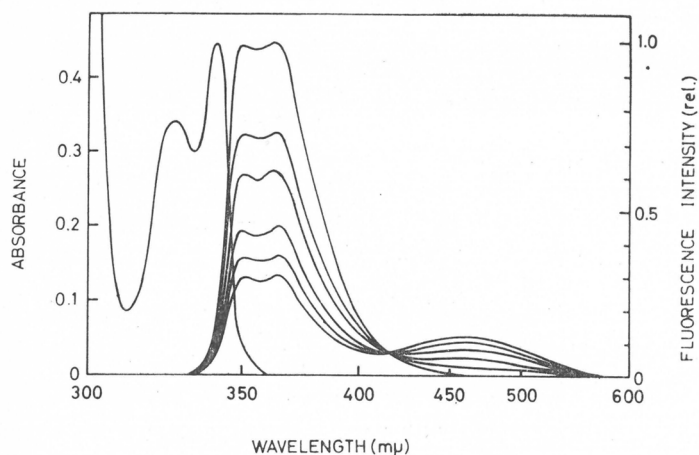


図2 VCZ-DMTP 系の吸収及び発光スペクトル

VCZ : $1 \times 10^{-4} M$, DMTP : 蛍光強度の高い方から順次に 0, 0.25×10^{-2} , 0.5×10^{-2} , 1×10^{-2} , $2 \times 10^{-2} M$, 溶媒: トルエン

した励起 CT 錯体, 即ち exciplex からの発光と考えられる。このような exciplex の組成比は次のようにして決定される。 $\text{VCZ}^* + nA \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\text{VCZ}^{+\delta} \cdots A^{-\delta})^*$ が成り立っているとすると $\frac{I_E}{I_M} = \frac{k_f'}{k_f' + k_n' + k_{-1}} \cdot \frac{k_1}{k_f} \cdot [\text{A}]^n$ となる。ここで I_E , I_M は exciplex 発光強度, 通常蛍光強度であり, k_f , k_f' , k_n' は (4) に示すような速度定数である。

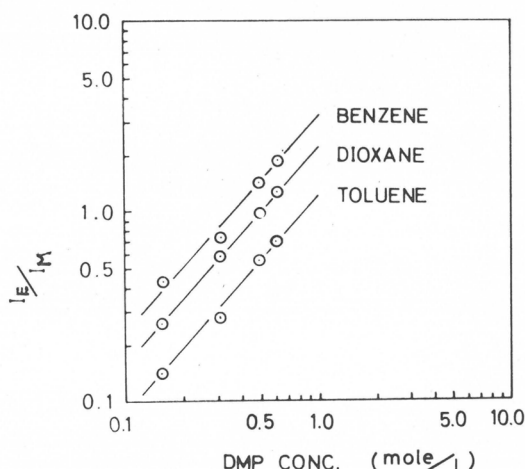


図3 VCZ-DMP系のexciplex発光強度 I_E と通常蛍光強度 I_M との比のDMP濃度依存性
VCZ: $1 \times 10^{-4} M$

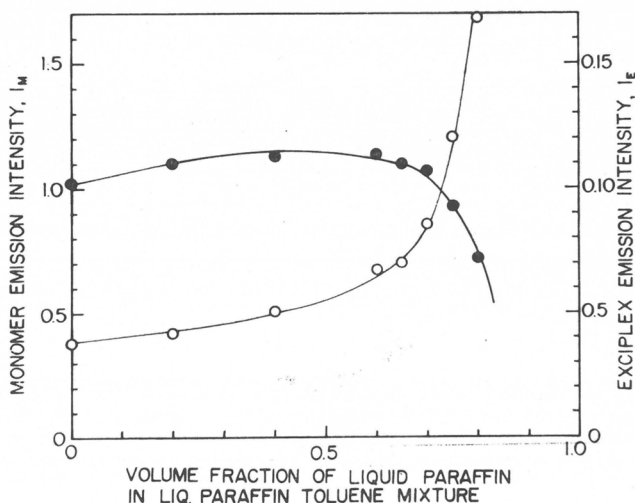


図4 通常蛍光強度 I_M (○)とexciplex発光強度 I_E (●)の溶媒粘度依存性

VCZ: $10^{-4} M$, DMP: $0.3 M$, 温度: $20^\circ C$

それ故 I_E/I_M を [DMP] に対してプロットすることによりその勾配から n が求まるが、図3に示すようにその勾配は約1を与え、exciplexの組成比はVCZ*:DMP=1:1であることが分る。exciplexの形成はVCZの励起寿命の間に電子受容体と衝突(encounter)することにより生ずるものであり、この過程は拡散律速であることが予想されるが、図4の実験結果はこのことを裏付けている。図4は他の実験条件は同じにして、系の粘度だけを変化させた時の通常蛍光強度 I_M とexciplex発光強度 I_E の変化を示す。系の粘度はトルエン-流動パラフィン混合溶媒の混合比を変えて変化した。系の粘度が高くなると通常蛍光の消光は抑えられて通常蛍光強度が強くなり、exciplex発光強度は減少するという予想通りの定性的結果を与えた。以上のような実験結果からexciplexの実在が明確になったが、もう少し定量的な解析をVCZ-DMTP系について行ってみよう。DMTPアクセプターが解析に都合が良いのはDMPに比べて電子親和力が強く、DMP



...DMP $^{-\delta}$) * の平衡が存在していると考えられるのに対して、DMTPでは $\text{VCZ}^* + \text{DMTP} \xrightarrow{k_1} (\text{VCZ}^{+\delta} \cdots \text{DMTP}^{-\delta})^*$ となりexciplexの解離による逆反応がみられないことである。VCZ-DMTP系に逆反応が無いことは、図5に示すようにVCZの通常蛍光強度もその励起寿命もStern-Volmerのプロットによくおり、しかも同じ勾配を与えることより分る。即ち $\frac{F_0}{F} - 1 = K_Q[A] = k_1 \tau_0 [A]$, $\frac{\tau_0}{\tau} - 1 = K_Q[A] = k_1 \tau_0 [A]$ が成立っている。ここで τ_0 は消光剤が無い時の蛍光寿命である。この結果はVCZがDMTPアクセプターにより理想的な動的消光を受けていることを示しており、いわゆる動的消光における過渡的現象⁸⁾もみられないような条件になっている。

exciplex発光強度及びその発光極大波長は強く溶媒効果を受ける。即ち溶媒が極性になる

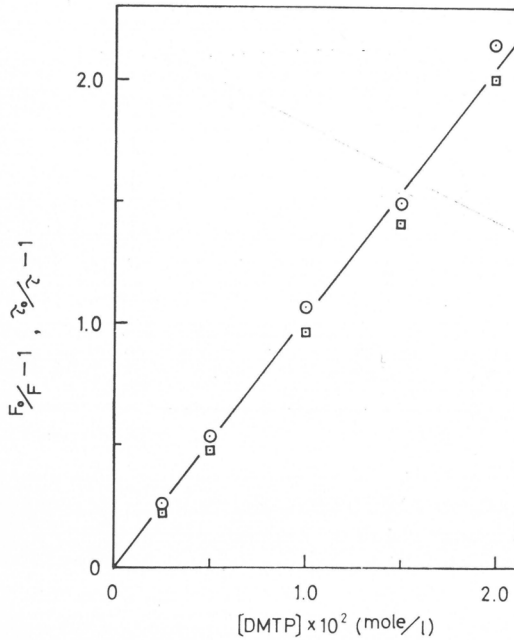


図5 VCZ-DMTP系における通常蛍光強度(○)及び
その励起寿命(□)のStern-Volmerプロット
VCZ: $1 \times 10^{-4} M$

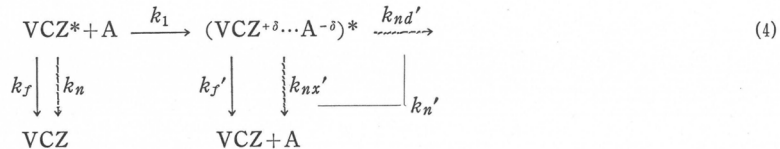
と系の他の条件は全く同じでも exciplex 発光強度が減少すると共に発光極大波長が長波長側にシフトする。このレッドシフトは発光分子が溶媒分子の配向分極による安定化を受けるためである。蛍光波長に及ぼす溶媒効果の式(3)⁹⁾を用いて吸収帯と発光

$$hc(\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f) = \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} \left\{ \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} - \frac{2(n_D^2 - 1)}{2n_D^2 - 1} \right\} + \text{const} \quad (3)$$

帯の波数の差 $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ を $\{ \}$ に対してプロットすると、その勾配から、cavity半径 a が与えられれば、溶質分子の励起状態と基底状態の双極子モーメントの差、 $\mu_e - \mu_g$ が求まる。VCZ-DMP系の exciplex 発光について図6に示すが、今 $a = 5 \text{ \AA}$ を仮定すると $\mu_e - \mu_g \approx 8 \text{ Debye}$ となり、exciplex は極めて polar な構造をもつことが分る。

次に exciplex 発光強度に及ぼす溶媒効果を検討してみよう。溶媒を無極性溶媒から極性溶媒へと変化させた時、どの過程に

変化が起っているかをみるために、溶媒を変化させて各素過程の速度定数を決定することを試みた。(4)に示すスキームの速度定数を決めるわけであるが、方法としては通常蛍光及び exciplex 発光の励起寿命 $1/\lambda_1$, $1/\lambda_2$ の測定、通常蛍光及び exciplex 発光の量子収率 Q_F , Q_E の測



定、Stern-Volmer プロットの勾配 $K_q = k_1 \tau_0$ の測定を組み合わせることにより求められる。

$$\lambda_1 = k_f + k_n + k_1[A] \quad (5)$$

$$\lambda_2 = k_{f'} + k_{n'} \quad (6)$$

とおく。VCZ* 及び exciplex についての速度式は

$$\frac{d[\text{VCZ}^*]}{dt} = -\lambda_1[\text{VCZ}^*] \quad (7)$$

$$\frac{d[(\text{VCZ}^{+\delta} \cdots \text{A}^{-\delta})^*]}{dt} = -\lambda_2[(\text{VCZ}^{+\delta} \cdots \text{A}^{-\delta})^*] + k_1[\text{VCZ}^*][\text{A}] \quad (8)$$

(7)式より

$$[\text{VCZ}^*] = [\text{VCZ}^*]_0 e^{-\lambda_1 t} \quad (9)$$

(7)式を(8)式に代入して

$$[(\text{VCZ}^{+\delta} \cdots \text{A}^{-\delta})^*] = \frac{[\text{VCZ}^*]_0 k_1 [\text{A}]_0}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}) \quad (10)$$

従って

$$I_M(t) \propto e^{-\lambda_1 t} \quad (11)$$

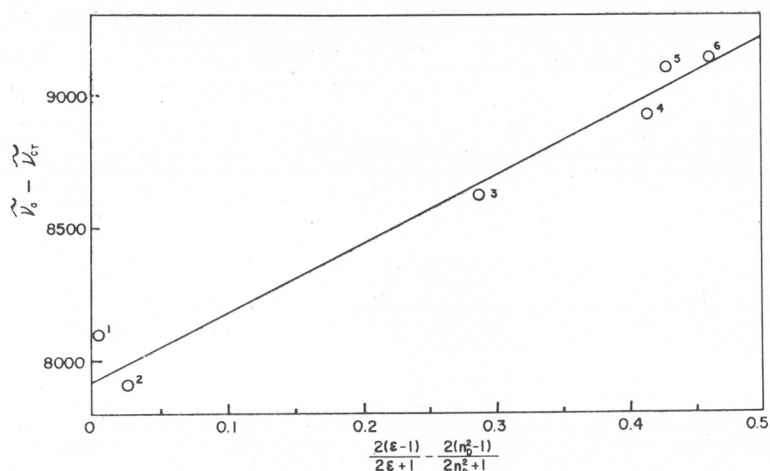


図6 VCZ-DMP 系における exciplex 発光の極大波長に及ぼす溶媒効果

シフト 1: benzene, 2: toluene, 3: chlorobenzene
4: THF, 5: pyridine, 6: 1,2-dichloroethane

$$I_E(t) \propto e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t} \quad (12)$$

となり発光の減衰に比べて十分短かいパルス光で励起すれば、通常蛍光及び exciplex 発光の減衰曲線を直接解析することにより λ_1, λ_2 が求まる。実際には通常蛍光の寿命に比べて十分短かいパルス光がないので位相法とパルス法を組み合わせている。即ち λ_1 についてはより正確に求めるために位相法で測定する。 λ_2 についてはパルス光が十分シャープでないのでパルス法にシミュレーションを組み合わせることによって算出する。応答関数 $i_E(t)$ は(10)式で与えられるので $p(t)$ を励起光のパルス波形とすると観測される発光減衰曲線 $f(t)$ は(13)式で与えられる。従

$$f(t) = \int_0^t p(t') i_E(t-t') dt' \quad (13)$$

って(13)式において λ_1 に位相法で求めた値を入れ、 λ_2 に適当な値を代入して $f(t)$ が観測波形に合致するように λ_2 を決める。一方通常蛍光及び exciplex 発光の量子収率 Q_M, Q_E は(14), (15)式で与えられる。

$$Q_M = \frac{k_f}{k_f + k_n + k_1[A]} = \frac{k_f}{\lambda_1} \quad (14)$$

$$Q_E = \frac{k_1[A]}{k_f + k_n + k_1[A]} \cdot \frac{k_f'}{k_f' + k_n'} = \frac{k_1[A]k_f'}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \quad (15)$$

k_1 は Stern-Volmer プロットの勾配 $K_Q = k_1\tau_0$ から τ_0 を実測することにより求められる。従って $\lambda_1, \lambda_2, Q_M, Q_E, k_1$ から(14)における全ての速度定数が決定される。

以上のような方法で VCZ-DMTP ($1 \times 10^{-2} M$) について各種溶媒中で求められた結果を表2に示す。この表の結果はいくつかの重要な点を示している。まず第1に溶媒によって k_f, k_n はほとんど変化しない。第2に k_1 は拡散律速反応に妥当な $10^{10} l \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ のオーダーの値を示している。第3に k_f' は溶媒が極性になるに従って小さくなっているが、溶媒の屈折率 n , 発光極大振動数 ν を考慮した遷移モーメント $|M'| = \left[\frac{3hc^3 k_f'}{64\pi^4 n \nu^3} \right]^{1/2}$ を計算するとほぼ同じ値を与え、溶媒の変化により exciplex の電子状態に著しい変化はないことが分る。第4に k_n' は溶媒により大きく変化している。溶媒が極性になるに従って k_n' は大きくなり、DMF 溶媒中で exciplex 発光が認められないのもこれが原因であろう。今 k_n' は k_{nx}' と k_{nd}' とからなる

表2 VCZ-DMTP系における素過程の速度定数

Solvent	D	K_Q	τ_F (nsec)	Q_F	$k_f \times 10^{-7}$ (sec $^{-1}$)	$k_n \times 10^{-7}$ (sec $^{-1}$)	$k_1 \times 10^{-10}$ (l $\cdot$ mole $^{-1}$ sec $^{-1}$)
Toluene	2.4	96	8.4	0.35	4.2	7.7	1.1
Ethylacetate	6.0	129	10	0.36	3.6	6.4	1.3
THF	7.4	115	9.9	0.37	3.7	6.4	1.2
DMF	37	82	9.9	0.35	3.5	6.6	0.83

τ_E (nsec)	Q_E	$k_f' \times 10^{-6}$ (sec $^{-1}$)	$k_n' \times 10^{-7}$ (sec $^{-1}$)	$ M' $ (Debye)
45	0.044	2.0	2.1	0.65
20	0.018	1.6	4.9	0.66
15	0.010	1.3	6.7	0.60

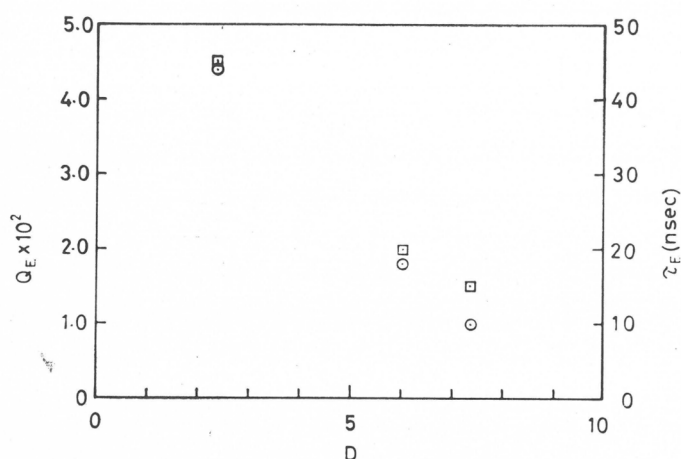
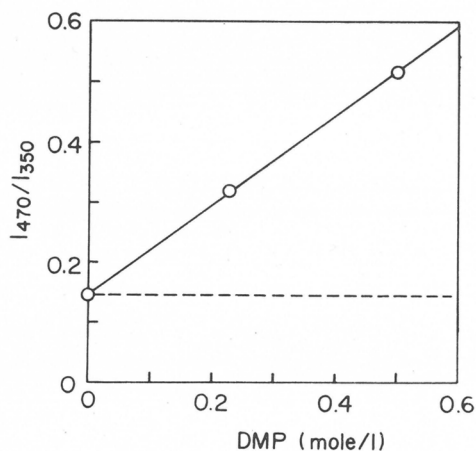


図7 exciplex 発光の量子収率(○)と励起寿命(□)に及ぼす溶媒効果

図8 VCZ 濃厚溶液における exciplex 発光
VCZ: 0.51M, 溶媒: トルエン

が, exciplex が polar な構造をもつことを考えると k_n' の増大は主に k_{nd}' の増大即ち exciplex の溶媒和による解離に帰因するものであろう。なおこのような(4)のスキームに対する積極的証明は無いが図7に示すように exciplex 発光の量子収率 Q_E と exciplex の励起寿命 τ_E が溶媒変化と共にほぼ同じ割合で変化することから間接的にはあるが、少なくとも VCZ-DMTP 系では(4)のスキームのように exciplex が溶媒和により解離していると考えられる。しかしこれに対する実験的証明はぜひ必要であり、我々は閃光分光法、パルス光電流の測定によりイオンラジカル濃度の定量的測定を行ない exciplex 解離過程を明らかにしたいと考えている。最近の laser photolysis による exciplex 系のイオン解離の研究^{10,11)}によると、encounter

complex において迅速な電子移動が起ることにより緩和していないイオン対を生成するが、この未緩和イオン対から直接イオン解離する過程もあれば、イオン対の平衡溶媒和状態(exciplex)への過程もあることが分っている。

なお本節の議論は VCZ の稀薄溶液でのものであり、重合系のような VCZ 濃度の高い領域では条件が異なるのではないかとこの疑問は次のような事実により一応払拭されるであろう。DMP を添加しなくても 0.5M VCZ は exciplex 発光とほぼ同じ波長 470nm 付近に excimer 発光を示す。しかしこのような系に DMP を添加すると稀薄溶液でみられるのと同様に VCZ の螢光は消光されると共に exciplex 発光が同じ 470nm 付近に現われる。今この結果を図 8 に示す。DMP→0 における切片は excimer 発光の寄与であり、DMP の添加による I_{470}/I_{350} の増加は exciplex 発光によるものである。従って重合系のような VCZ 濃厚溶液でも稀薄溶液と同様に exciplex が生成している。

2.3 光重合反応機構

以上 2.1, 2.2 を考え合わせると VCZ-DMP のような系(I)の光重合機構は図 9 に示すよう

に励起 VCZ がアクセプター A と exciplex を形成し、これが溶媒和によって解離して VCZ カチオンラジカル、アクセプターアニオンラジカルを生成する。VCZ カチオンラジカルはシクロダイマーを形成する場合もあれば、DMF 溶媒中のようにラジカル重合を開始するものもある。最近我々は閃光分光法によりアセトニトリル溶媒中で VCZ-DMTP 系に光照射することにより VCZ カチオンラジカル(〜780nm,) DMTP アニオンラジカル(〜530nm)の吸収を捕えている。この場合10% DMF の添加により VCZ カチオンラジカル吸収は見られなくなる。VCZ カチオンが DMF に移り安定化するためであろう。光重合は残された VCZ ラジカルが開始するものと考えられる。

3. CT 錯体の励起による光重合

3.1 光重合反応

次に基底状態で生成した CT 錯体を選択的に光励起した時に起る光重合について述べる。ニトロベ

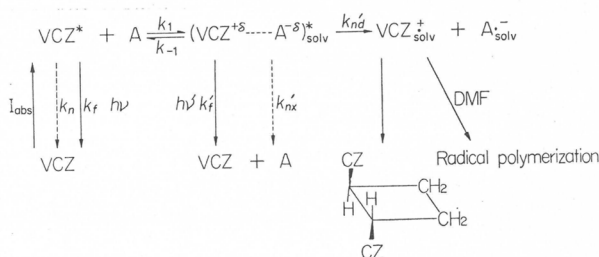


図 9 exciplex の関与する光重合の反応機構

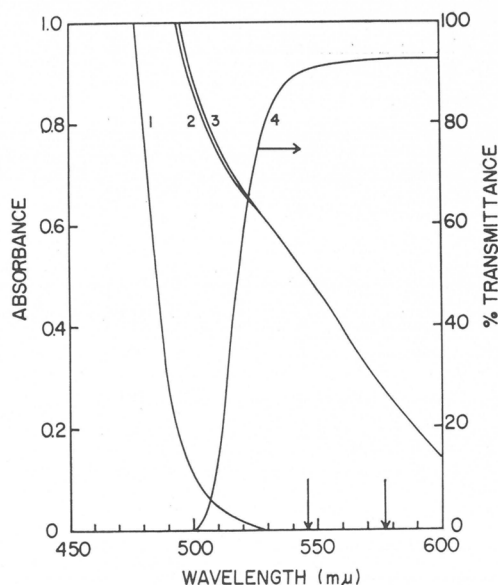


図10 光重合系の吸収スペクトル

1. VCZ : 2M, 2. VCZ : 2M, TNF : $10^{-3}M$
3. 2 を140分間照射後
4. カットオフフィルター(Toshiba V-052)の透過率曲線

表3 光重合に及ぼす水の効果

H ₂ O(M)	RATE (%/hr)	M.W.	QUANTUM YIELD
0	4.45	1.50×10^5	1.35×10^{-3}
0.0061	2.80	1.25×10^5	1.02×10^{-3}
0.0122	2.28	1.09×10^5	0.95×10^{-3}
0.0366	1.48	4.43×10^4	1.53×10^{-3}
0.0671	0.80	1.60×10^4	2.27×10^{-3}
0.0976	0.53	—	—
0.134	0.63	—	—

0.5M VCZ + 10^{-3} M TNF in NITROBENZENE SOLVENT

ンゼン溶媒中で VCZ に TNF を添加すると CT バンドが現われる (図10)。CT バンドの極大波長は530nm と440nmにあり, Scott プロットにより平衡定数 K を求めるとニトロベンゼン溶媒中で7.1 (20°C) と求められた。このような系において CT 帯だけを励起するように, カットオフフィルター (Toshiba V-052) を通して300w 高圧水銀燈 (東芝 HF300) からの 546nm, 578 nm の光を重合系 (VCZ 0.5 mole/l; TNF 10^{-3} mole/l) に照射すると速かに重合が進行する。勿論暗重合が起らないことも, TNF を添加しなければこのような励起光では光重合が起らないことは前もって確めてある。なおトルエン溶媒中では $K=2.9$ (20°C) であり, K の温度依存性 (5~40°C) から錯体形成のエンタルピー $\Delta H = -1.97$ kcal/mole, エントロピー $\Delta S = -5.04$ eu. が求められた。

この重合に及ぼす水の効果を表3に示す。溶媒ニト

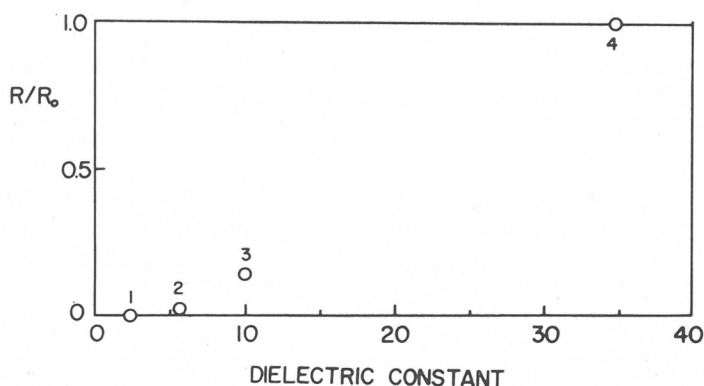


図11 重合速度に及ぼす溶媒効果

1, benzene; 2, chlorobenzene; 3, 1,2-dichloroethane
4, nitrobenzene

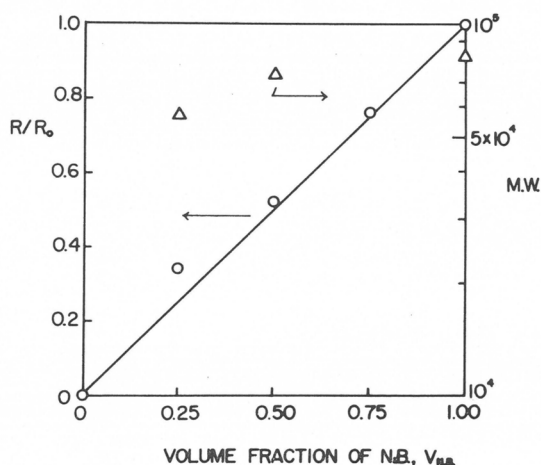
VCZ : 2M, TNF : 10^{-3} M

図12 混合溶媒 (benzene-nitrobenzene) を用いた重合速度 (○) と分子量 (△) に及ぼす溶媒効果

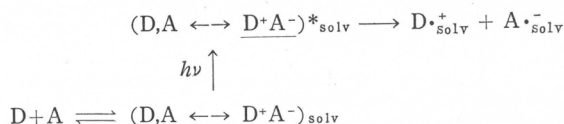
VCZ : 2M, TNF : 10^{-3} M

ロベンゼンは CaH_2 脱水後, 窒素雰囲気下で 2 回焼成 BaO に蒸留して脱水した。重合速度も分子量も水の含量と共に低下する。励起光の光量子数は $7.91 \times 10^{-7} \text{ einstein/min} \cdot \text{cm}^2$ であり, 連鎖移動を無視すると開始種生成の量子収率が求まる。表 3 の最右欄に示すように量子収率は水の含量にかかわらずほぼ一定の値を示す。この結果は水が生長末端を殺しているとして説明される。このような水の重合禁止効果, 溶媒がラジカル重合禁止効果をもつニトロベンゼンであること, VCZ がカチオン重合しやすいモノマーであることなどを考え合わせるとこの光重合はカチオン重合であると考えられる。

ニトロベンゼン溶媒中でのこの光カチオン重合の動力学⁶⁾ 及び速度定数の決定¹²⁾ については別の機会に述べるが, 結論としては生長反応はフリーイオンを, 停止反応は 2 分子停止をするとして実験結果をよく説明することができる。

この光重合も溶媒の影響を強く受ける。図 11 に示すように重合速度は溶媒の誘電率が高いものほど速い。図 12 ではニトロベンゼン-ベンゼン混合溶媒を用いて重合速度及び分子量を測定した結果を示す。得られたポリマーの分子量はニトロベンゼン含量に殆んど依存せずほぼ一定であるが, 重合速度はニトロベンゼン含量の増加と共に比例的に速くなる。従って溶媒の極性は開始種濃度を増大させていることが分る。

以上のような実験結果を考え合わせると次のような開始種生成の機構が考えられる。励起



Franck-Condon 状態の CT 錯体は溶媒和の力をかりてイオン解離して開始種を生成する。緒言でも述べた如く基底状態で $a \gg b$ であれば, 励起状態では $a^* \gg b^*$ である。例えばトルエン溶媒中では $\Delta H = -1.97 \text{ kcal/mole}$, $h\nu_{\text{CT}} = 530 \text{ nm}$, 重なり積分 $S = 0.1$ と仮定すると dative 構造の寄与は基底状態では $\frac{b^2}{a^2 + b^2} \times 100 = 27\%$, 励起状態で $\frac{a^{*2}}{a^{*2} + b^{*2}} \times 100 = 93\%$ となる。従って CT 帯を励起すると励起状態では電荷移動構造の寄与は十分大きい。しかし無極性溶媒, 例えばベンゼン溶媒中では 8 時間連続光照射しても全く光重合が認められないことより, 開始種生成に CT 錯体の光励起だけでは十分でなく, むしろ溶媒和による励起 CT 錯体の弛緩又は解離が重要であることが分る。

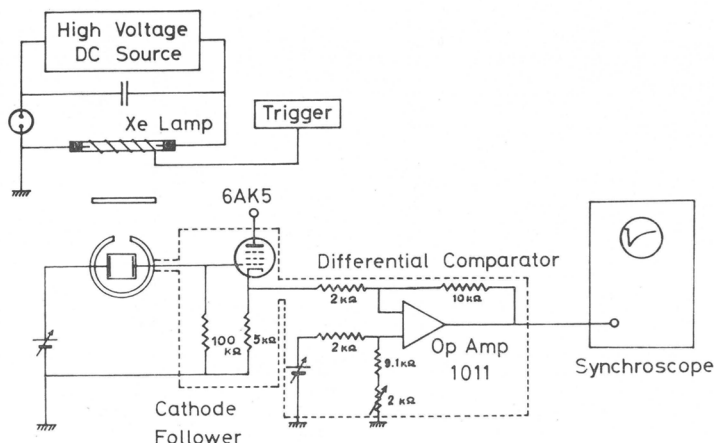


図 13 光電流測定装置の模式図

3.2 光イオン化過程

前節の機構によると極性溶媒中では CT 帯の励起により VCZ カチオンラジカル, アクセプターアニオンラジカルが生成するはずである。この過程を直接的に追跡するために CT 帯の光励起による光電流の測定を行なった¹³⁾。図 13 に測定装置の模式図を示す。励起

表4 各種溶媒中でのイオン生成の相対的量子収率 $\phi_{rel.}^{ion}$ と相対的重合速度

Solvent	Dielectric Constant	$\eta_{20^\circ\text{C}} \text{ (c.p.)}$	$\phi_{rel.}^{ion}$	$(R_p)_{rel.}$
Nitrobenzene	34.6	2.786	1	1
1,2-Dichloroethane	10.37	0.8	0.165	0.138
Dichloromethane	8.9	0.435	0.035	—
Chlorobenzene	5.61	0.803	0.016	0.018
Benzene	2.27	0.65	0	0

光は閃光分光装置(入力 150 J)からのパルス光である。パルス半値幅 約 $16\mu\text{s}$ のパルス光をカットオフフィルターを通して試料に照射する。セルは 1cm 角で白金電極を使用し $90\sim 800\text{V}$ の電圧を印加する。電流をカソードホロワーを通してシンクロスコープで観測するわけであるが、暗電流をカットするためのディファレンシャル・コンパレーターを通すことによって過渡的な光電流のみを拡大、観測することができる。

図14に光電流の立ち上がり及び励起光パルスの形を示す。パルス光を積分した曲線は実測の光電流の立ち上がり

とよく一致している。この結果は光電流の立ち上がりとその減衰に比べて十分速いことと、イオン生成速度がパルス光に比べて十分速い即ち μsec に比べて十分速いことを意味している。このような条件下では光電流の極大値はパルス光によって生成した全解離イオン濃度に比例する。図15に光電流の光強度依存性を示す。勾配はほぼ1を与え、イオン生成過程が1光子過程であることを示す。図16に光電流の減衰曲線を2分子失活と考えて解析した例を示す。2次減衰プロットによくのり、イオンは再結合によって消滅していることが分る。表4には各種溶媒中で光電流を測定して求めたイオン生成の相対的量子収率を示す。相対的量子収率の算出にはキャリアの易動度がストークスの法則に従うとして溶媒の粘度を補正してある。最右欄に各種溶媒中での相対的重合速度を示してあるが、イオン生成の相対的量子収率とよく対応す

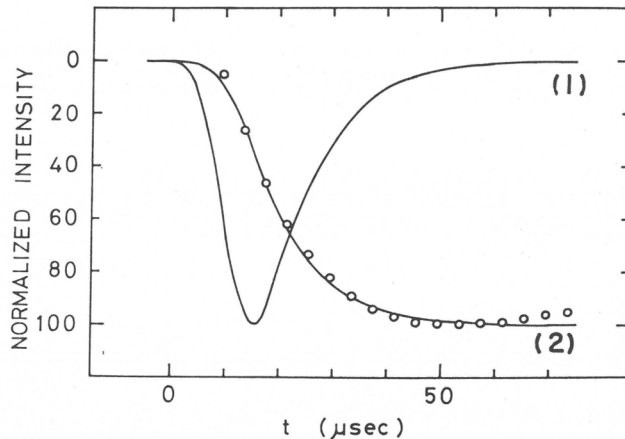


図14 光電流の立ち上がりとパルス光波形

○：実測の光電流，(1)パルス光波形，(2)パルス光波形の積分曲線
VCZ: $0.5M$ ，TNF: $5 \times 10^{-3}M$ ，溶媒: 1,2-dichloroethane
カットオフフィルター(VY-42)使用

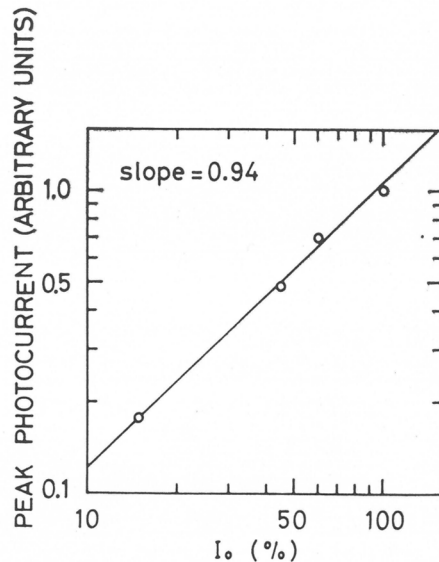


図15 光電流の光強度依存性

VCZ: $0.5M$ ，TNF: $10^{-3}M$ ，
溶媒: 1,2-dichloroethane
カットオフフィルター(VY-42)使用

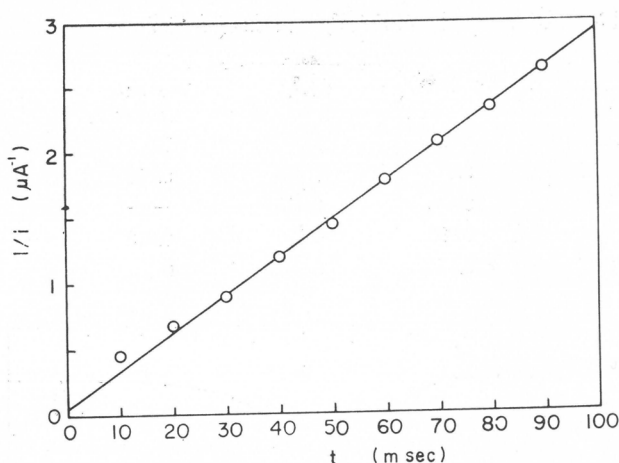


図16 光電流の2次失活プロット

VCZ: 0.5M, TNF: 10^{-3} M, 溶媒: 1,2-dichloroethane
カットオフフィルター(VY-42)使用

態($\sim 10^{-15}$ sec) からイオン解離への過程はいかなる過程を経ているであろうか。これに対する実験的研究は最近 laser photolysis により行なわれているが, それらの研究結果^{14,15)} によると Franck-Condon 状態の CT 錯体はナノ秒以内に電荷の移動及びドナー, アクセプターの配置の変化を終えて最底励起一重項状態に達しており, 平衡励起一重項状態では既に接触イオンペアに近い構造をもっていることが分っている。なお CT 錯体の励起三重項状態からのイオン解離¹⁵⁾ も報告されており, 詳細なイオン解離過程の理解には今後更に laser photolysis 及び光電流の測定のような迅速反応の直接的追跡手段を用いた研究をおし進めねばならない。

4. 結 言

CT 錯体が関与する光重合反応を VCZ を電子供与体とした系について述べた。CT 錯体の関与する光重合機構には大別して(I), (II)の2通りがあるが, いずれの機構でも溶媒が重要な因子であることが分った。しかし溶媒の効果も各反応過程において様々な影響の仕方がある。本報告にみられた溶媒効果としてはまず系(I), (II)のイオン化過程に及ぼす溶媒の極性効果がある。溶媒の極性が強い程, 励起 CT 錯体のイオン化が容易に起る。次にカチオンラジカル, アニオンラジカルが生成してもある種の溶媒ではそれらイオンラジカルと相互作用してイオン又はラジカルを不活性する場合がある。DMF 溶媒はカチオン溶媒和力が強く, 閃光分光法によると少量の DMF の存在で $VCZ^{\cdot+}$ の吸収スペクトルは消失する。この場合光重合はラジカル重合が起る。ニトロベンゼン溶媒のようなカチオン溶媒和力が弱い, しかもラジカル重合禁止効果のある場合にはカチオン光重合が起っている。

光重合反応の初期過程の解明には系(I)では幸いにも exciplex 発光が観測されるのでこれを調べることにより D^* と A の衝突する前後(ナノ秒領域)の反応の様相を知る手がかりを与えてくれる。しかし初期過程の十分な解明には最近大きな成果がえられつつある laser photolysis や高速光電流測定などの迅速反応追跡手段による定量的研究がぜひ必要である。一方重合反応研究の面からは光重合反応の特殊性を生かして反応機構を解明することや素反応速度定数の決定(特にカチオン重合の)など取りくむべき問題は多い。

る。

以上のように CT 帯の励起によるイオン生成過程でも溶媒が重要であることが分った。光電流測定による重合過程の研究には光電流の立ち上り及び減衰を更に詳しく検討する必要があるが, 定量的解析には非常に困難を伴うけれどもキャリアー易動度の実測が強く望まれるところである。

図14の光電流の立ち上りからイオン解離は μsec に比べて十分速く起っていることが分るので, 励起一重項状態からイオン解離しているものと考えられる。CT 錯体が励起された Franck-Condon 状態

なお、この一連の研究は大岡正孝君、西本清一君の協力により行なわれたものである。

文 献

- 1) R. S. Mulliken, W. B. Person, "Molecular Complexes" Wiley Interscience (1969)
- 2) 化学増刊 "電荷移動錯体" (上)(下) 化学同人 (1971)
- 3) M. Yamamoto, T. Ohmichi, M. Ohoka, K. Tanaka, Y. Nishijima, *Rep. Progr. Polymer. Phys. Japan*, **12**, 457 (1969)
- 4) 山本, 大岡, 西本, 西島, 第19回高分子討論会, [20B13], p. 343 (1970)
- 5) M. Yamamoto, S. Nishimoto, M. Ohoka, Y. Nishijima, *Macromolecules*, **3**, 706 (1970)
- 6) 山本, 西本, 大岡, 西島, 第2回電荷移動錯体討論会講演予稿集, [19] p. 71, 大阪大学 (1970)
- 7) L. P. Ellinger, J. Feeney, A. Ledwith, *Monatsch.*, **96**, 131 (1965)
- 8) W. R. Ware, H. P. Richter, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1595 (1968)
- 9) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 690 (1955); *ibid*, **29**, 465 (1956)
- 10) Y. Taniguchi, Y. Nishina, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 764 (1972)
- 11) Y. Taniguchi, N. Mataga, *Chem. Phys. Letters*, **13**, 596 (1972)
- 12) 西本, 大岡, 山本, 西島, 日本化学会第24年会, [10316], p. 2232 (1971)
- 13) 西本, 木田, 山本, 西島, 第21回高分子学会年次大会講演要旨集, [25E07], p. 389 (1972)
- 14) H. Masuhara, M. Shimada, N. Tsujino, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3310 (1971)
- 15) H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 481 (1972)
- 16) R. Potashnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3170 (1969)

触媒作用と電子の軌道

福井謙一* 藤本 博*

化学反応において触媒の果たす役割の重要性については、いまさら言うまでもないであろう。触媒作用の機作については、種々の立場から、その解明が試みられているが、未だ明きらかでない点も少なくない¹⁾。一方、有機反応機構を考察する上で、有用な知見を与えてきた分子軌道法は、大型電子計算機の急速な進歩とともに、複雑な分子に σ 電子、 π 電子の区別なく応用できるようになってきた^{2~6)}。また、それにつれて、化学反応における配向性、立体選択性をより定量的に表わそうとする理論的研究がおし進められてきた^{7~13)}。触媒作用は一面、通常の分子間相互作用と似かよった性質を持っているように思われる。ここでは、分子間相互作用の理論的立場から触媒作用について検討してみたいと思う。

1. 分子間相互作用の理論的取扱い

a. 相関図法

WoodwardとHoffmannは、共役分子の反応における立体選択性を論じるのに相関図法を用いた¹⁴⁾。例えば、エチレンが2量化してシクロブタンを生成する反応については、エチレンの π 結合から由来するシクロブタンの σ 結合のみに着目すれば次のような相関図が得られる(図1)。ここで、2個のエチレンが弱く相互作用している系の π 分子軌道は2つの対称面 σ_1 、 σ_2 について、対称(S)であるか反対称(A)であるかによって、図のように分類される。ここで、SA軌道は σ_1 に関して結合性、

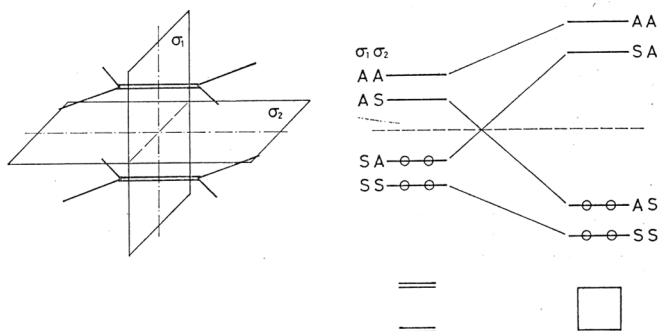


図1 エチレンの二量化反応の軌道相関図¹⁴⁾

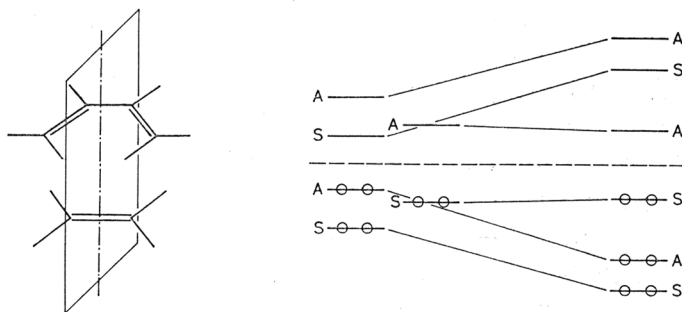


図2 エチレンとブタジエンの環式付加反応の軌道相関図¹⁴⁾

* 京都大学工学部石油化学教室

σ_2 に関して反結合性である。AS 軌道は σ_1 に関して反結合性, σ_2 に関して結合性である。したがって, 反応にともなう相対核配置の変化を考えると, SA 軌道は反応にともなって不安定化し, AS 軌道は安定化する。このことから, エチレンが基底電子配置を保ったまま, 協奏的に 4 中心反応を起こすには, 高いエネルギーの山を越えなければならないことが示される。エチレンとブタジエンの 4 中心付加の場合には, 図 2 に示されるように軌道の交叉に基づくエネルギーの障壁は現われず, 反応は円滑に進むものと考えられる。相関図は原子から分子が形成される場合に, もとの原子の軌道が相互作用によって分離して, 分子の軌道に変化する様子を示すのに用いられてきた¹⁵⁾。Woodward と Hoffmann の方法はその化学反応系への拡張応用と言える。相関図が正確にもとまれば反応を始原系から生成系まで追跡できるという利点を有する反面, 反応が複雑になるにつれ相関図を描くことも困難になるという難点がある。また, 始原系と生成系の軌道は必ずしも 1 対 1 の対応をするものではないという点に注意しなければならない。Longuet-Higgins と Abrahamson は鎖状ポリエンの開環, 環状ポリエンの開環における立体選択性を論じるのに, 状態関数間の相関を考えている¹⁶⁾。

b. 孤立反応体近似による方法

有機分子の反応性を分子軌道法を用いて表現するのに, しばしば孤立反応体近似が用いられる。この近似によれば, ある一つの分子の反応性をその分子が単独に存在する状態について求めた分子軌道によって表現しようとする。それぞれ異なる反応モデルを設定することによって種々の反応性指数が提出されている。これらは通常, 静的方法, 非局在化法に分類される^{17,18)}。この他に, 反応にともなう共役エネルギーの不安定化量を反応性の尺度とする局在化法がある^{17,18)}。これらの反応性指数は計算が簡単で容易に応用できるという長所を持つ反面, 大きな仮定を含んでいる場合もあって, これらの妥当性のより詳細な検討が必要であった。最近, 大型計算機が利用できるようになって, 反応系のハミルトン演算子をより厳密に考慮して, 分子間相互作用エネルギーをより詳しく求めようとする試みが行なわれるようになってきた⁷⁻¹³⁾。これらの方法は, 摂動法に基づくものでその応用は反応の比較的初期に限定され, また反応系全体を, ひとつの分子と考えて変分法を応用することにより求められるエネルギーを厳密に再現しない場合もあるが, 化学反応の機構について豊富な情報を我々に約束してくれる。この意味で, 孤立反応体近似に基づく反応性理論は触媒作用を考えるのに適切ではないかと考えられる。また, 相関図法も複雑な分子に対しては, 反応の初期にしか応用できないことを考えれば, 相関図から導かれる結論は, 孤立反応体近似による方法で容易に, また, より定量的に得られるといっても過言ではないであろう。ここでは, 筆者らによって提出された方法を紹介する⁹⁾。

いま, 2 つの分子 A, B が互いに接近して相互作用する場合を考える (図 3)。この 2 つの分子が相互作用している基底状態でのエネルギーを W , A, B 両分子が孤立して存在する状態でのエネルギーをそれぞれ W_{A0} , W_{B0} とすれば, 相互作用エネルギーは次のように定義できる。

$$\Delta W = W - (W_{A0} + W_{B0}) \quad (1)$$

ここで, W は Born-Oppenheimer の近似¹⁹⁾ のもとに次の Schrödinger 方程式の解として与えられる。

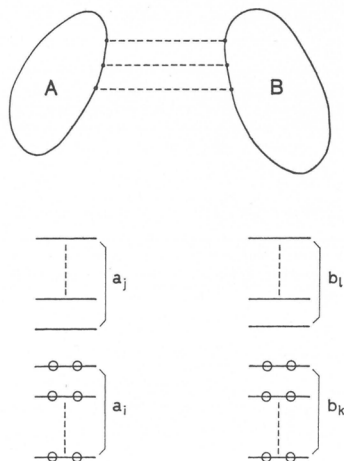


図 3 A, B 分子の相互作用と孤立反応体の分子軌道

$$H\Psi = W\Psi \quad (2)$$

ハミルトン演算子 H は次のように与えられる。

$$H = \sum_{\lambda} \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta(\lambda) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\lambda\alpha}} - \sum_{\beta} \frac{Z_{\beta} e^2}{r_{\lambda\beta}} \right) + \sum_{\lambda < \lambda'} \frac{e^2}{r_{\lambda\lambda'}} + \sum_{\gamma < \gamma'} \frac{Z_{\gamma} Z_{\gamma'} e^2}{R_{\gamma\gamma'}} \quad (3)$$

ここで、 α は分子Aの核、 β は分子Bの核をあらわし、 r は全反応系の核をあらわす。エネルギー W および、波動関数 Ψ は(2)式を解くことによって得られるのであるが、ここで、波動関数を孤立分子の分子軌道を用いて次のように表現する。

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + \left(\sum_p^{\text{monoex.}} + \sum_p^{\text{monotr.}} + \sum_p^{\text{diex.}} + \sum_p^{\text{ditr.}} + \dots \right) C_p \Psi_p \quad (4)$$

Ψ_0 は分子 A, B が孤立状態での電子配置を保ったまま相互作用している状態をあらわし、**monoex.** はAまたはB分子のいずれか一方で、一電子励起した状態、**monotr.** は、一方の分子から他方へ一電子伝達した状態をあらわす。さらに、二電子励起、一電子励起——一電子伝達、二電子伝達等、考えられる可能なすべての電子配置をできるだけ多く含ませれば近似はよくなるのであるが、実際上そのようなことは困難であり、また必要ない。どのような電子配置が重要であるかは、重なり積分、その他の手段によって大体的見当がついて、図4に示す、一電子励起、一電子伝達の電子配置を含めるだけで、十分よい近似で相互作用エネルギーを求めることができる。さて、ここで、 Ψ_0 であらわされる状態、一電子励起状態、一電子伝達状態の間で電子配置間相互作用の計算を行なえば、相互作用エネルギー ΔW が求まるわけであるが、いま、反応の初期に注目すれば、相互作用は弱いと考えられるから ΔW は次のように近似できる。

$$\Delta W \cong (H_{0,0} - W_{A0} - W_{B0}) - \sum_p^{\text{monoex.}} \frac{|H_{0,p} - S_{0,p} H_{0,0}|^2}{H_{p,p} - H_{0,0}} - \sum_p^{\text{monotr.}} \frac{|H_{0,p} - S_{0,p} H_{0,0}|^2}{H_{p,p} - H_{0,0}} \quad (5)$$

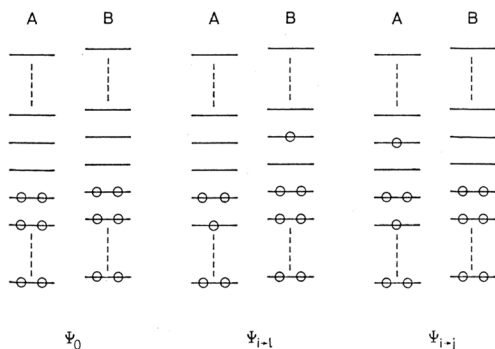
ここで、

$$H_{p,q} = \int \Psi_p^* H \Psi_q d\tau$$

$$S_{p,q} = \int \Psi_p^* \Psi_q d\tau \quad (p, q = 0, \text{monoex.}, \text{monotr.})$$

第一項はクーロン項と交換項の和であり、第二項は分極項、第三項は非局在化項である。これをそれぞれ ε_Q , ε_K , Π , D と表せば ΔW は次のように書ける。

$$\Delta W \cong \varepsilon_Q + \varepsilon_K - \Pi - D \quad (6)$$



いま、A, B 両分子ともに閉殻構造を有するものとし、A 分子の被占軌道を i , 空軌道を j , B 分子の被占軌道を k , 空軌道を l なる記号であらわすことにする。また、分子Aおよび分子Bの分子軌道は、原子軌道の一次結合(LCAOMO)で次のように与えられるものとする。

$$a(1) = \sum_t c_{it} t(1) \quad \text{分子A}$$

$$b(1) = \sum_u c_{bu} u(1) \quad \text{分子B} \quad (7)$$

図4 0電子配置と一電子伝達、一電子励起電子配置

ここで, t は分子Aの核に属する原子軌道, u は分子Bの核に属する原子軌道である。(5)式の積分の計算に Mulliken 近似²⁰⁾や点電荷近似を採用すれば(6)式のクーロン項, 交換項は次のように与えられる。

$$\epsilon_Q \cong \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B \frac{(Z_{\alpha} - N_{\alpha})(Z_{\beta} - N_{\beta})}{R_{\alpha\beta}} e^2 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_K \cong & -2 \sum_i \sum_k [(ik | ki) + S_{ik} V_{ik} + \sum_{i'} \{2(ik | i'i') - (ii' | i'k)\} S_{ik} \\ & + \sum_{k'} \{2(ik | k'k') - (ik' | k'k)\} S_{ik}] \end{aligned} \quad (9)$$

ここで, N_{α} は核 α の電子密度であり, また, 積分はそれぞれ次のように定義される。

$$V_{ik} = \int a_i(1) \left(-\sum_{\alpha}^A \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{1\alpha}} - \sum_{\beta}^B \frac{Z_{\beta} e^2}{r_{1\beta}} \right) b_k(1) dv(1)$$

$$(ij | kl) = \iint a_i(1) b_k(2) \frac{e^2}{r_{12}} a_j(1) b_l(2) dv(1) dv(2)$$

$$S_{ik} = \int a_i(1) b_k(1) dv(1)$$

また, 分極項および非局在化項は次のように与えられる。

$$II \cong 2 \left\{ \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{uno}} \frac{(\zeta_{AB}^{(ij)})^2}{I_{Ai}^{(B)} - E_{A-i,j}^{(B)}} + \sum_k^{\text{occ}} \sum_l^{\text{uno}} \frac{(\zeta_{BA}^{(kl)})^2}{I_{Bk}^{(A)} - E_{B-k,l}^{(A)}} \right\} \quad (10)$$

$$\zeta_{AB}^{(ij)} = \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B \frac{n_{\alpha}^{(ij)} + n_{\alpha}^{(ji)}}{2} \cdot \frac{Z_{\beta} - N_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} e^2$$

$$n_{\alpha}^{(ij)} = \sum_t^{(\alpha)} \sum_{t'} c_t^{(i)} c_{t'}^{(j)} S_{tt'} \quad S_{tt'} = \int t(1) t'(1) dv(1)$$

$$D \cong 2 \left\{ \sum_i^{\text{occ}} \sum_l^{\text{uno}} \frac{(\sum_r c_r^{(i)} c_{r'}^{(l)} \gamma_{rr'}^{(i)})^2}{I_{Ai}^{(B)} - E_{Bl}^{(A-i)}} + \sum_k^{\text{occ}} \sum_j^{\text{uno}} \frac{(\sum_r c_r^{(j)} c_{r'}^{(k)} \gamma_{rr'}^{(k)})^2}{I_{Bk}^{(A)} - E_{Aj}^{(B-k)}} \right\} \quad (11)$$

$$\gamma_{rr'}^{(i)} \cong - \int r(1) \left(\sum_{\beta}^B \frac{Z_{\beta} - N_{\beta}}{r_{1\beta}} e^2 \right) r'(1) dv(1) + s_{rr'} \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B \frac{n_{\alpha}^{(ii)} (Z_{\beta} - N_{\beta})}{R_{\alpha\beta}} e^2$$

ここで $I_{Ai}^{(B)}$ は, B分子の影響下でのA分子の i 番目の軌道に入っている電子のイオン化ポテンシャル, $E_{Bl}^{(A-i)}$ は, A分子の i 番目の軌道から電子を一個取り去ったものの存在下におけるB分子の l 番目の軌道の電子親和力, $E_{A-i,j}^{(B)}$ はA分子の i 番目の軌道から一個電子を取り去った系の, B分子の影響下における j 番目の軌道の電子親和力である。

クーロンエネルギー ϵ_Q は(8)式に示されるように, 両分子の電荷間の静電気的な相互作用を表し, イオンの関与する反応の初期においては重要であるが, 距離の変化に対する依存性は小さく, また反応にともなう電荷伝達によって分極が中和されるにつれてその寄与は小さくなると考えられる。交換エネルギー ϵ_K は閉殻分子間の反応および開殻分子と閉殻分子の間の反応においては通常, 正の値であって反撥的に働く。反応の初期においては小さいが, 2つの分子間の距離が小さくなって, 両者の軌道間の重なりが増すにつれて, 急速に大きくなる。 ϵ_K は主に2つの分子の被占軌道間の重なり依存する。分極項 II は通常反応においては, 他の3項に比較して重要ではない。特に, 中性分子間の反応にあつては, ϵ_Q とともにその寄与はきわめて小さい。電荷伝達項 D は反応を促進する上で極めて重要な役割を果す。反応の初期においては小さいが, 2分子が接近して, 両者の軌道間の重なりが増すにつれて急速に大きくな

り、系の安定化に寄与する。 D は一方の分子の被占軌道と他方の空軌道の重なりに依存し、両者の対称性によって大きく左右される。したがって、電荷伝達項は化学反応の配向性を論じる上で極めて重要である。また、後でも触れるが、電荷伝達項は化学反応にともなう電荷の移動、結合の生成、消滅を支配し、化学反応の進むべき方向を制御する役割を果たす。触媒作用を論じるには、この非局在化項が重要であると考えられるので電荷伝達相互作用について、ここでもう少し詳しく考察してみたいと思う。非局在化エネルギー D の分母は(10)式に示されるように次式によって与えられる。

$$H_{i \rightarrow l, i \rightarrow l} - H_{0,0} = I_{Ai}^{(B)} - E_{Bl}^{(A-i)} \quad (12)$$

いま、A, B共に中性分子の場合、 $I_{Ai}^{(B)}$ は孤立分子Aのイオン化ポテンシャル I_{Ai} とあまり違うことはないと考えられるが、 $E_{Bl}^{(A-i)}$ はA分子の*i*番目の軌道から電子を1個とり除いた系のつくるカチオン場の影響をうけて孤立分子の電子親和力 E_{Bl} よりかなり大きな値となり、 E_{Bl} と $E_{Bl}^{(A-i)}$ との差は両分子が接近する程大きくなる。このことは、A分子の*i*番目の被占軌道からB分子の*l*番目の空軌道へ電子伝達した状態に対応するエネルギー項 D の分母は、単なる軌道エネルギーの差 $\epsilon_{Bl} - \epsilon_{Ai}$ に比べて相当に小さくなることを意味する。例えば、一重項カルベン二量化反応について原子価電子のみを考慮した半経験的分子軌道法で計算した場合、軌道エネルギーの差 $\epsilon_{Bl} - \epsilon_{Ai}$ が8~27eVであるのに対し、両カルベンの炭素間の距離が3Åで、 $(H_{i \rightarrow l, i \rightarrow l} - H_{0,0})$ と $(\epsilon_{Bl} - \epsilon_{Ai})$ の差はすでに~4eVに達する²¹⁾。一般にこの差は分子軌道*i*と*l*との組み合わせによってあまり変わらないから、この効果は軌道間エネルギー $\epsilon_{Bl} - \epsilon_{Ai}$ の小さい*i*と*l*の組み合わせに対して大きく作用することになる。この結果、*i*が電子供与性分子の最高被占軌道(HOMO)*l*が電子受容性分子の最低空軌道(LUMO)に対応する電荷伝相互作用は他の分子軌道の組み合わせに基づく項に比較して、際立って重要になる場合が多い。Aがアニオン、Bが中性分子の場合、Aから一個電子を取り去った系は電気的に中性であるから $E_{Bl}^{(A-i)}$ は孤立分子の E_{Bl} に近い。しかし、 $I_{Ai}^{(B)}$ が中性分子のそれに比べてはるかに小さいから、この場合にもAのHOMOとBのLUMO間の相互作用が重要になる。同様のことは、Aが中性分子、Bがカチオンの場合にも言える。HOMO-LUMO相互作用の重要性はまた、筆者らによる半経験的分子軌道法による数値計算によって極めて明瞭に示されている¹³⁾。

さて、非局在化エネルギー D の分子については次の関係がある。

$$H_{0,i \rightarrow l} - S_{0,i \rightarrow l} H_{0,0} \propto S_{0,i \rightarrow l} \approx \sqrt{2} S_{il} \quad (13)$$

すなわち、分子Aの軌道*i*と分子Bの軌道*l*との間の電荷伝相互作用に基づくエネルギー安定化は、この2つの軌道の重なりに近似的に比例する。重なり積分 S_{il} は軌道*i*及び軌道*l*の対称性に依存し、A, B両分子の相対核配置によっても大きく左右される。このことから次のような配向原理が導かれる。

“化学的相互作用は、HO軌道と相手方のLU軌道、LU軌道と相手方のHO軌道との重なり大きい場所と方向に起こる。電子供与体では前者が、電子受容体では後者が優先する。半占軌道(SOMO)をもつものでは、半占軌道がHOMOあるいはLUMO、またはその双方の役割を演じる”

この配向原理を支持する3つの補助原理がある²²⁾。

- (1) 電荷伝達のおこりやすい原子は、また同時に、両隣の原子との結合の弱化もおこりやすい。

表1にアントラセン, フェナントレンの π 電子系について計算した結果を示す。電荷伝達相互作用による両隣の原子との結合の弱化は $\pm \sum_s^{\text{nei}} c_r(f)c_s(f)$ で表わされる。 f が HOMO の場合+符号を, f が LUMO の場合-符号をとる。 r 番目の原子の電荷伝達の起こりやすさ $(c_r(f))^2$ と $\pm \sum_s^{\text{nei}} c_r(f)c_s(f)$ の間には良好な対応関係が見られる。

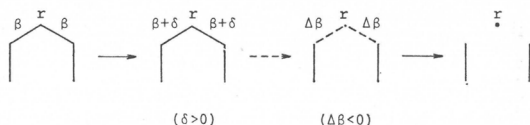
- (2) 電荷伝達によって結合の交換が生じ, これとともに HOMO のエネルギーは上昇し, LUMO のエネルギーは低下して, HOMO-LUMO 間のエネルギー差は減少する。

図5にエチレンとブタジエンの4中心的付加反応の例を示す。エチレンでは r を大きくすると HOMO は上昇し, LUMO は低下する。ブタジエンでは r_1 を大きくし, r_2 を小さくすると HOMO は上昇し, LUMO は低下するが, 他の2つの MO の変化は小さい。これよりエチレンの HOMO-ブタジエンの LUMO および ブタジエンの HOMO-エチレンの LUMO 間のエネルギー差は反応の進行とともに減少し, HOMO-LUMO 相互作用の非局在化エネルギー D に占める割合は反応の進行とともに増大する。

- (3) 電荷伝達によって結合の交換が進むにつれ, HOMO, LUMO における電子密度は増大し, 電荷伝達が促進される。

いま, 次のような過程を経て, 原子 r が両隣の原子から切断される場合を考える。単純ヒュッケル法によれば, 少数の例外を除いて次の関係が成立する。

$$\lim_{\Delta\beta \rightarrow 0} \{(c_r^{\text{(HO)}})^2 \text{ および } (c_r^{\text{(LU)}})^2\} = \frac{1}{2}$$



一般に分子内における原子軌道 r については $(c_r^{\text{(HO)}})^2$ および $(c_r^{\text{(LU)}})^2$ は $\frac{1}{2}$ より小さいから, 反応がおこって結合の弱化が進むにつれて, $(c_r^{\text{(HO)}})^2$ または $(c_r^{\text{(LU)}})^2$ は増大し, 電荷伝達はよりおこりやすくなるのがわかる。

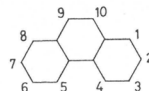
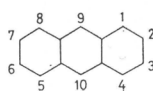
これらの補助原理はその性質上, 相互に協奏的に働いて, 化学反応における HOMO-LUMO 相互作用を極めて重要なものとしている。HOMO, LUMO および SOMO は一般的にフロンティア軌道 (generalized frontier orbital) と総称され, また, この軌道における電子密度 $(c_r(f))^2$ はフロンティア電子密度と呼ばれる。

2. 分子の対称性と波動関数

(4)式に与えられ波動関数 Ψ の中に現われる各状態に対応する波動関数 Ψ_0 , Ψ_p 等はスレーター行列式型波動関数を用いて表わすことができる。例えば, Ψ_0 は単一行列式で表現できるものと

表1 フロンティア電子密度と結合のゆるみ

化合物	r	$(c_r(f))^2$	$\pm \sum_s^{\text{nei}} c_r(f)c_s(f)$
アントラセン	1	0.0951	0.0368
	2	0.0477	0.0197
	9	0.1947	0.0875
フェナントレン	1	0.1055	0.0715
	2	0.0010	0.0003
	3	0.0987	0.0660
	4	0.0584	0.0320
	9	0.1678	0.0905



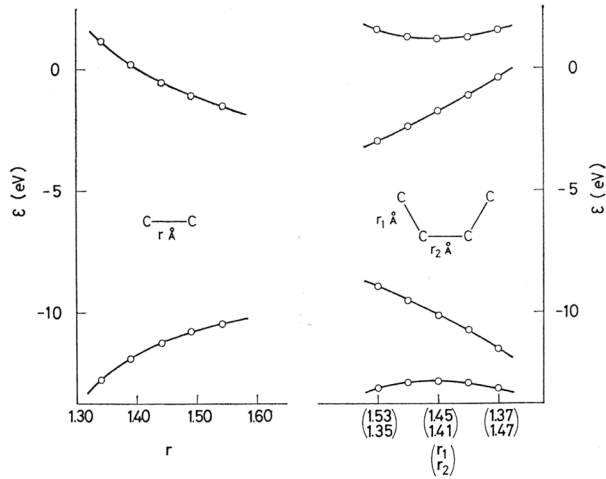


図5 エチレンとブタジエンの環式付加反応における軌道エネルギーの変化

すれば

$$\Psi_0 = N_0 \begin{vmatrix} a_1(1)\alpha(1) & \cdots & a_m(1)\beta(1) & b_1(1)\alpha(1) & \cdots & b_n(1)\beta(1) \\ a_1(2)\alpha(2) & \cdots & a_m(2)\beta(2) & b_1(2)\alpha(2) & \cdots & b_n(2)\beta(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1(2m+2n)\alpha(2m+2n) & \cdots & b_n(2m+2n)\beta(2m+2n) \end{vmatrix} \quad (14)$$

と書ける。ここで N_0 は規格化因子である。簡単のため Ψ_0 を次のように書く。

$$\Psi_0 = N_0 | a_1 \bar{a}_1 \cdots \bar{a}_m b_1 \cdots b_n |$$

同様に、分子Aの i 番目の軌道から分子Bの l 番目の軌道に、一電子伝達した電子配置の一重項状態に対応する波動関数は次のように書ける。

$$\Psi_{i \rightarrow l} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ N_{i \rightarrow l} | a_1 \bar{a}_1 \cdots \bar{a}_i - l a_i a_{i+1} \cdots \bar{a}_m b_1 \cdots b_n b_l | \\ - N_{i \rightarrow l} | a_1 a_1 \cdots a_i - l a_i a_{i+1} \cdots \bar{a}_m b_1 \cdots b_n b_l | \} \quad (15)$$

このようにして、(4)式の波動関数を求め、また、(8)、(9)、(10)、(11)式で与えられるエネルギー項を計算するには、一電子軌道 a_i , a_j および b_k , b_l を求める必要がある。さて、分子Aについて(2)式と同様に、Schrödinger 方程式の固有函数として Ψ_A が定義される。

$$H_A \Psi_A = W_A \Psi_A \quad (16)$$

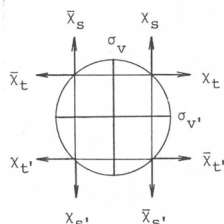
Ψ_A が単一行列式で表わされる時、(14)式と同様に

$$\Psi_A = (1/\sqrt{(2m)!}) | a_1 \bar{a}_1 a_2 \cdots a_i \bar{a}_i \cdots a_m \bar{a}_m | \quad (17)$$

と書ける。分子Aがある種の対称性を有する場合には、 Ψ_A はそれに基づく一定の制限を受ける。すなわち、 Ψ_A は分子Aが属する点群の既約表現の基底になっていなければならない。このことは、また、一電子関数 a_i の形に制限を加える。一電子関数としては Hartree-Fock 法で得られるものが最上と考えられるが、大きな分子についてこれを求めることは困難であり、実用上(7)式で示されるような LCAOMO 近似を採用するのが便利である²³⁾。この場合、原子軌道の線形結合をあらわす係数 $c_i^{(i)}$ が一定の関係をみたさねばならない。例えば C_{2v} の対称性を

持った分子において許されるのは、次に示すような関数だけである。

$$\begin{aligned}
 a_i &= \sum_t c_t^{(i)} \{x_t + \bar{x}_t + x_{t'} + \bar{x}_{t'}\} & a_1\text{-MO} \\
 a_i &= \sum_t c_t^{(i)} \{x_t - \bar{x}_t + x_{t'} - \bar{x}_{t'}\} & a_2\text{-MO} \\
 a_i &= \sum_t c_t^{(i)} \{x_t + \bar{x}_t - x_{t'} - \bar{x}_{t'}\} & b_1\text{-MO} \\
 a_i &= \sum_t c_t^{(i)} \{x_t - \bar{x}_t - x_{t'} + \bar{x}_{t'}\} & b_2\text{-MO}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$



この様に、分子軌道はその分子の核構造によって一定の制限を受けることがわかる。同様のことは分子Bについても言える。さて、空軌道 a_j , b_l は被占軌道 a_i および b_k を求める際に付属的に求まる a_i および b_k に直交する固有関数をとっておくのが便宜的である。この場合、基底となる原子軌道とし、可能な限り拡張された基底をとることが望ましい。

3. 電荷伝達相互作用と結合交換

ここで、先に述べたエチレンの2量反応、エチレンとブタジエンの環式付加反応について考える。一般に直鎖状ポリエンの分子軌道は、対称面 σ_v についてエネルギーの低い準位から交互に対称、反対称になっている。これを、それぞれ S , A という記号であらわすと、エチレ

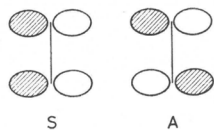
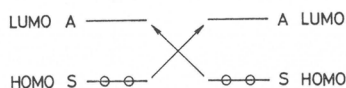


図6 エチレンの熱的二量化における HOMO-LUMO 相互作用



図7 エチレンの光化学的二量化における HOMO-LUMO 相互作用

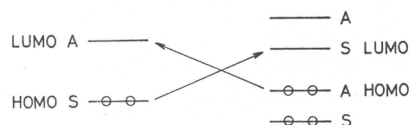
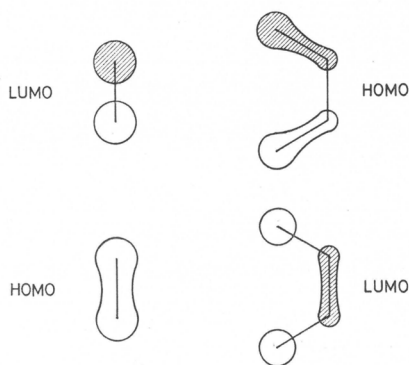


図8 エチレンとブタジエンの熱的環式付加反応における HOMO-LUMO 相互作用と軌道の対称性

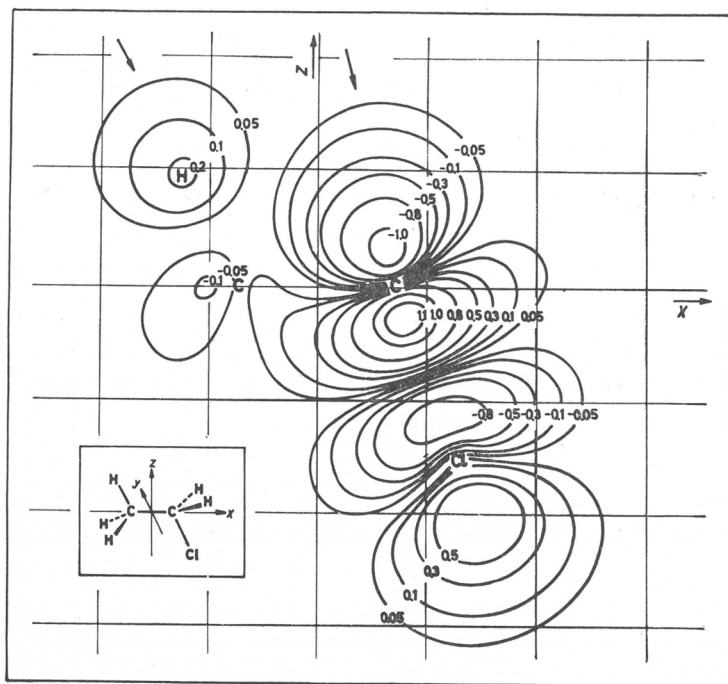
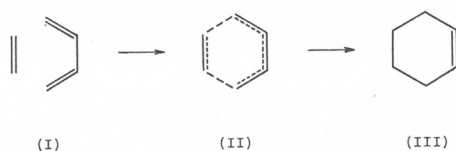


図9 塩化エチルの LUMO

ンの熱的 2 量化反応における HOMO-LUMO 相互作用の模様は図 6 のようになる。ここで、 S 軌道と A 軌道の重なり積分は 0 であるから、図 1 に示されるような基底状態にあるエチレン 2 分子が 4 中心相互作用する場合、電荷伝達相互作用によるエネルギー安定化は得られない。オレフィンが 2 量化するには、熱的には、ビラジカルを経て 2 段階的に進むか、あるいは図 1 に示されるのとは異なった遷移状態を経て進むのが有利であろうと考えられる。また、図 7 に示されるように一方の分子が光で励起されれば 4 中心反応が有利になる。一方、エチレンとブタジエンの環式反応の場合、エチレンの HOMO、ブタジエンの LUMO はともに、図 2 に示される対称面 σ_1 について S 、エチレンの LUMO、ブタジエンの HOMO はともに A である。したがって、この場合には、電荷伝達相互作用によるエネルギー安定化は大きく、反応は熱的に容易であると考えられる。ここで、HOMO-LUMO 相互作用から得られる結論は、相関図から得られるものと完全に一致するが、HOMO-LUMO 相互作用はもうひとつの重要な利点を持っている。つまり、反応にともなう結合交換を表現できるということである^{24,25}。上述の 2 つの反応例のうち、後者について考えてみる。図 8 に示されるように、エチレンの HOMO は結合性、LUMO は反結合性である。ブタジエンの HOMO は 1,2 および 3,4 結合について結合性、2,3 結合について反結合性である。また、ブタジエンの LUMO は 1,2 および 3,4 結合は反結合性、2,3 結合は結合性である。あるひとつの分子軌道に電子を受け取った場合、その軌道において結合性の部分は結合が強化され、反結合性の部分は結合が弱化する。また逆に、あるひとつの分子軌道から電子を失った場合、その軌道において反結合性の部分は結合が強化され、結合性の部分は結合が弱化する。エチレンとブタジエンの HOMO-LUMO 相互作用を考えると、エチレンの π 結合は弱化し、ブタジエンについては 1,2 および 3,4 結合は弱化し、2,3 結合は強化されることがわかる。これを図示すれば、次のようになる。



Ⅲは、ディールス・アルダー型反応の最終生成物シクロヘキセンである。上述のことは、種々のオレフィンおよびジエンについて言えるし、また、 σ 電子系についても成立する。図9に塩化エチルのLUMOを示す。 β 炭素と水素の間、および α 炭素と塩素の間に節があって波動関数の符号の変っていることがわかる。このことは、攻撃試薬である塩基が β 水素に接近して電荷伝達を行なうと $C_\beta-H$ 結合が弱められ、同時に $C_\alpha-Cl$ 結合も弱化して切断されE2反応がおこる。また、塩基が C_α を攻撃すれば S_N2 反応になる。いずれにしても、塩化エチルのLUMOは塩基からの電荷伝達によりE2または S_N2 反応を受けやすい性質を反映しているといえる。

さらに、2つの反応分子間に新しく生成する結合も、主として電荷伝達相互作用に由来する。いま、波動関数 Ψ を用いて、電子密度は次式で与えられる。

$$\rho(1|1) = M \int \Psi^*(1, 2, \dots, M) \Psi(1, 2, \dots, M) d\zeta_1 d\tau_2 \dots d\tau_M \quad (19)$$

ここで、 M は系の電子数であり、電子 $2, \dots, M$ についてはスピン座標、空間座標について積分し、電子1についてはスピン座標について積分する。 $\rho(1|1)$ はある空間座標における電子密度を与え、全空間に積分すると全電子数 M を与える。さて、波動関数を(4)式のようにあらわすと(19)式の中に、(20)式で示されるような項があらわれる。

$$M \int \Psi_0^*(1, 2, \dots, M) \Psi_p(1, 2, \dots, M) d\zeta_1 d\tau_2 \dots d\tau_M \quad (20)$$

いまここで、 p が一電子伝達項である時、電子1の空間座標について積分すると、(13)式にも示されるように次の関係が得られる。

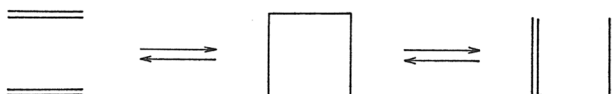
$$\int \Psi_0^* \Psi_{i \rightarrow l} d\tau = S_{0, i \rightarrow l} \cong \sqrt{2} S_{il} = \sqrt{2} \sum_t^A \sum_u^B c_t^{(i)} c_u^{(l)} S_{tu} \quad (21)$$

このことは、(20)式に与えられるような項は電荷伝達相互作用により、分子Aと分子Bの間に両者の原子軌道の重なりを通じて新しく生成する結合に関与する電子の分布を表していることを意味する。全空間について積分すれば(21)式で示されるように、 S_{il} に比例するから、このことから、2つの分子間に強力な電子対結合が生じるためには、一方のHOMOと他方のLUMOの重なりができるだけ大きくなる場所と方向に化学反応はおこる、という配向原理に到達する。

4. 化学反応性の理論と触媒作用

前策までに、化学反応の理論的取扱いを紹介し、電荷伝達相互作用の重要性について述べてきた。つぎに、これらの化学反応性の理論を応用すれば触媒作用がどのように解釈されるかについて考えることにする。

最近、オレフィンの不均化反応において遷移金属錯体の d 軌道の果す役割の重要性が指摘された。MangoとSchachtschneiderは次に示す反応について相関図をつくり図10のような結果を得た²⁶⁻²⁹。



すなわち、エチレンの2量体反応では *AS*, *SA* 両軌道の交叉があり、エネルギーの山を越えなければならないが、錯体の *d* 軌道と電子の相互交換を行なってこれを防ぐことができるという考えで、その模様が図11に示されている。この図から、エチレン2量体から空の *d* 軌道への電荷伝達、被占 *d* 軌道からエチレン2量体への電荷伝達はともに π 軌道を弱化させ、 σ 結合を生成させる作用をしていることがわかる。このように、図11に示される結果は *d* 軌道の果す役割を明快に説明するものであるが、この相関図が通用するのは反応の初期に対してであり、その中間段階においては8電子8軌道の問題として取り扱うのが妥当である³⁰⁻³¹)。図12にエチレンの2量化についての軌道の相関を示す。反応の中間段階では4個のメチレンが、 C_{4v} の対称性を有すると考えるのが合理的であるが、その結合の強さ、4個の炭素の作る平面に関する対称性のズレの程度が不明であるので、各エネルギー準位の相対的位置関係については任意性がある。とにかく、図12から、中間段階ではエチレンの π 軌道から由来する *SA*, *AS* 両軌道に縮重する *AS*, *SA* 軌道が σ 結合から派生していることが示される。そこで、これらの8つの軌道と相互作用する *d* 軌道を考えて図13に示されるようになる。しかしながら、*d* 軌道には配位子が結合しており、かならずしも任意の *d* 軌道を取り出せるわけではない。ここで、実験的に知られているタンゲステン解媒の場合について考える。実際の反応において触媒活性種がどのような構造をとっているかを知ることは極めて困難な問題であるがここでは仮に、タンゲステンが $(5d)^2(6s)(6p)^3$ の正八面体型混成軌道を形成し、その6個の軌道の4つに Cl^- が配位し、残った2つの軌道とエチレン2分子が相互作用するものとする。これを図14に示す。(この点に関しては文献33を参照) もちろん、この場合厳密な意味では O_h 型の対称性はないが、一応 O_h 型の対称性で錯体軌道を描くと図15のようになる。HOMO は3重縮退した t_{2g} の

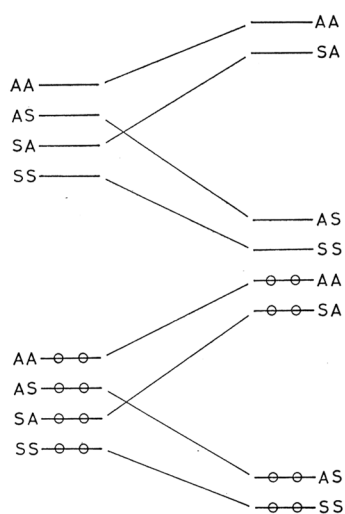


図10 オレフィンの不均化反応の軌道相関図²⁶⁾

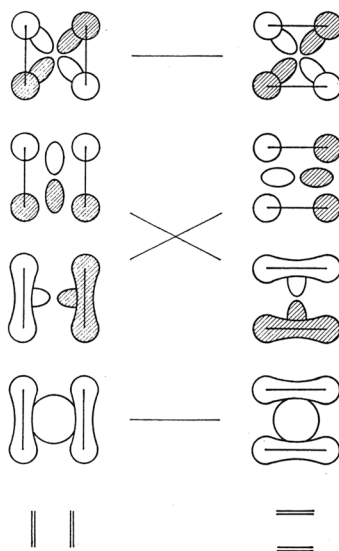


図11 オレフィンの二量体と遷移金属の軌道相互作用²⁸⁾

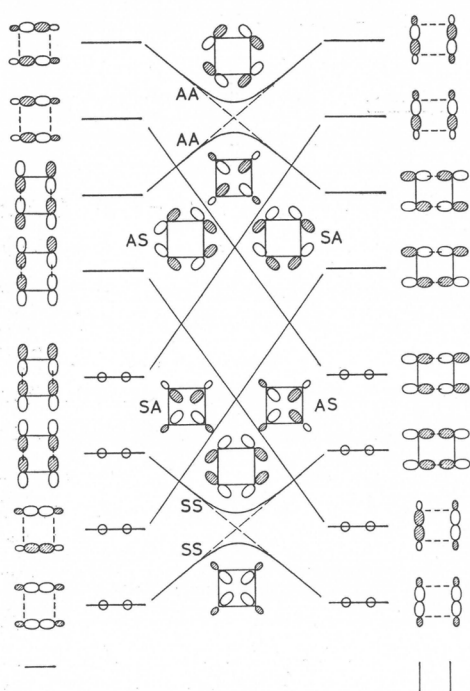


図12 シクロブタンを経由するオレフィンの不均化における軌道の相関

軌道, LUMO は 2 重縮退した e_g の軌道である。したがって, 一番, 相互作用に有利なのは金属の d_{xy} に局在した軌道とエチレン 2 量体の b_2 , エチレン 2 量体の b_1 と金属の $d_{x^2-y^2}$ に局在した軌道の組み合わせであると考えられる。ここで, ひとつ問題になるのは 図10 で反応の進行とともに不安定化するオレフィン 2 量体の SA 軌道から電子を取除き, 安定化する AS 軌道に電子を与えるには, SA の対称性を持つ空の d 軌道と AS の対称性を有する被占 d 軌道が必要であり, この条件をみたすのは 図14 のように座標系をとれば d_{xz} と d_{yz}

である。ところが, C_{4v} の対称性を有する中間段階では σ 結合が開裂して生成する被占 AS 分子軌道, 空 SA 軌道と縮重するために, 図10 に示されるような電子配置のままでは不都合を生じる。ただ, SOMO は前述のように HOMO, LUMO 両者に代る働きをするので, d_{xz} , d_{yz} とも SOMO であれば, この難点は除くことができる。 d_{xz} , d_{yz} ともに半占軌道とするのがよいか, あるいは 図15 のように d_{xy} が被占軌道と考えるのがよいかは, Cl およびエチレンの配位子としての相対的な強さにもよるであろう。むしろ, 完全な O_h 対称性はないにしても d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} の 3 つの軌道は比較的近いエネルギーを持っており, 反応の進行につれて電荷伝達相互作用がもっとも有利になるように電子配置の組変えがおこっている可能性もあると考えることはできないであろうか。このように, まだ, あいまいな点が多くある

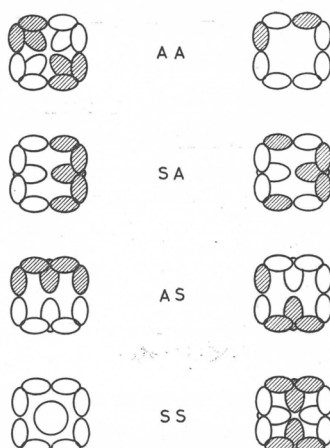


図13 テトラメチレンと遷移金属の軌道相互作用

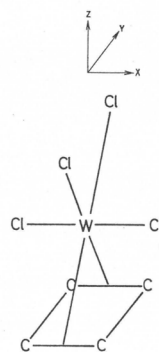


図14 タングステン触媒によるオレフィン不均化の仮想反応モデル

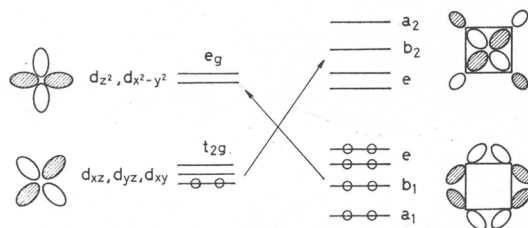


図15 タングステン触媒によるオレフィン不均化における軌道相互作用

にしても、 d 軌道を持った錯体が有効な触媒作用を示すことは事実であり、また、これがひとつの軌道に4つの lobe を持つという s, p 軌道にはみられない d 軌道の特性によることも間違いない事実であろう。これまでの議論から明らかなように、遷移金属錯体が有効な触媒作用を発揮するためには適当な被占軌道と空軌道を持つか、または半占軌道を有することが必要である。それと同時に、電荷伝達相互作用が強すぎて中間体があまりにも安定化し過ぎても反応は進まないであろうし、また、金属錯体から配位子へ一方的に電荷が流れだしたり、配位子から金属錯体へ一方的に電子が流れこむだけであっても具合が悪いであろう。このことは、配位子と電荷伝達相互作用する被占および空 d 準位が適当なエネルギーを有することを要求する。もちろん、どの位のエネルギーが良いかといった問題を、理論的に予測することは、現在の段階では全く不可能であると言ってよい。今後、数多くの実験と理論計算の結果の集積の中からひとつの目安が求まるのではないであろうか。

さて、触媒作用の理論的取扱いにおいて興味深いもうひとつの研究は、Cossee によるオレフィンの重合反応におけるチーグラ・ナッタ触媒の作用機構に関するものである³⁴⁾。彼は図16に示されるようなモデルを考え、遷移金属の d 軌道とエチレンの π 軌道が相互作用によりどのように分裂するかを調べた。この結果は図17に示される。ここで ψ_1 および ψ_1^* は金属の $d_{x^2-y^2}$ とエチレンの π 軌道の一次結合で与えられ、 ψ_2 および ψ_2^* は金属の d_{yz} とエチレンの π^* 軌道の一次結合で表される。 σ_R は金属に配位したアルキル基の軌道である。重合反応で1個のモノマーユニットがポリマー鎖に組み込まれる様子を図示したのが図18である。Ⅱの段階でオレフィンが金属に配位する際の相互電荷伝達相互作用は、基本的にはすでに他の金属錯体について議論されているものと同じである³⁵⁾。例えば $(PtCl_3C_2H_4)^-$ における電荷伝達相互作用は図19に示されるようになる。この反応では、むしろⅢの段階を経てどのようにアルキル基とエチレンの間に結合が生成するかを調べるのが興味深い。この点については、Cossee は金属の

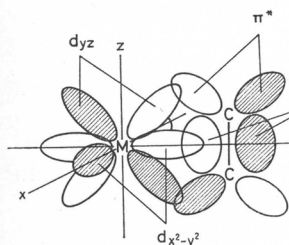


図16 オレフィンの重合反応における遷移金属触媒とオレフィンの相互作用モデル³⁴⁾

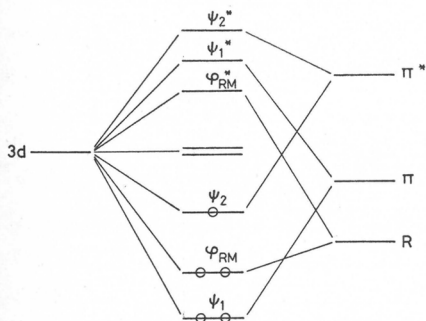


図17 オレフィンと遷移金属の軌道相互作用³⁴⁾

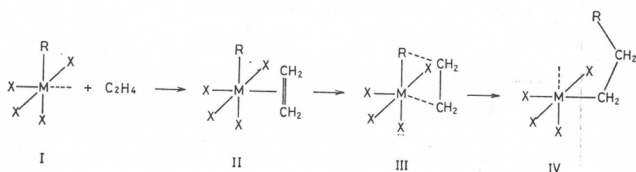


図18 オレフィンの重合反応の模式図

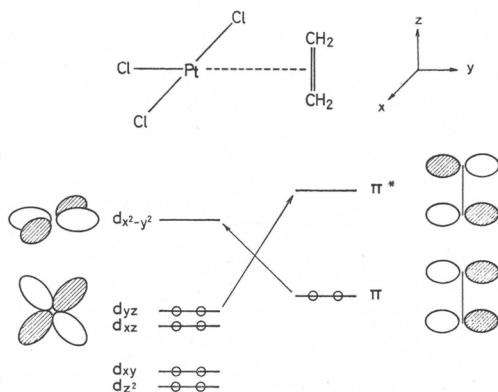


図19 白金錯体とエチレンの軌道相互作用³⁵⁾

d_z^2 軌道とアルキル基の軌道 σ_R との一次結合からなる φ_{RM} と φ_{RM}^* との間の電子励基を考えているが、むしろ、 φ_{RM} および φ_{RM}^* とエチレンの π および π^* 軌道間の電荷伝達相互作用を考えれば、前節で述べたように、M-R 結合が切断し、同時にエチレンと R の間に新しい結合の生成することが説明でき、より適当であろうと思われる。詳しい数値計算を行なえば、興味ある結果が得られるものと期待される。とにかく、エチレンが金属錯体に配位し、相互の電荷伝達相互作用を通じて活性化されるであろうことは、もはや、明きらかではあるが、金属錯体が有効な触媒作用を発揮するためには、やはり適当なエネルギーの被占軌道と空軌道または半占軌道を有することが必要である。

これまでは、 d 軌道を有する金属錯体の触媒作用について述べてきた。遷移金属錯体が触媒化学の重要な部分を占める一方では、イオンが他の分子に及ぼす影響も見すごすわけにはいかない。いま、交換相互作用を無視すると分子 A の軌道がイオン B の影響下におかれることによって生じる変化は次式で与えられる⁹⁾。

$$\begin{aligned}\Delta I_{Ai} &\cong -\{V_{Bii} + 2 \sum_k^B (ii|kk)\} \\ \Delta E_{Aj} &\cong -\{V_{Bjj} + 2 \sum_k^B (jj|kk)\}\end{aligned}\quad (22)$$

B がカチオンの場合には、分子 A のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力は大きくなり、分子 A は求核試薬の攻撃を受けやすくなる。B がアニオンの場合には、分子 A のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力は小さくなり求電子試薬の攻撃を受けやすくなる。アクロレインの孤

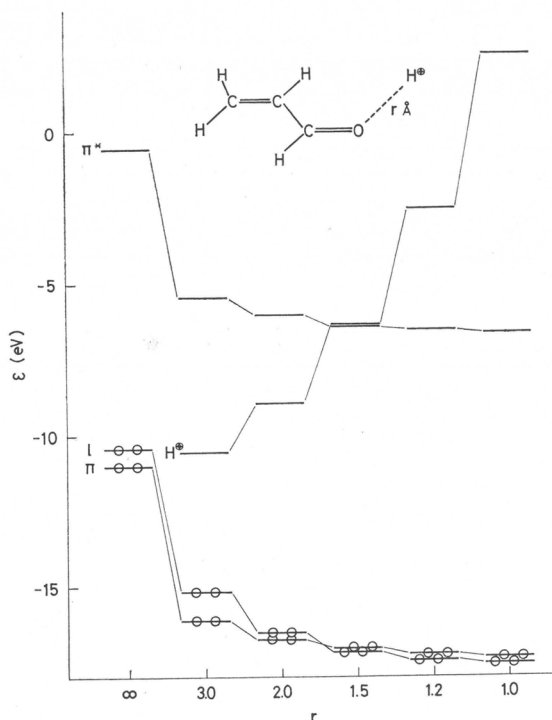


図20 プロトン存在下におけるアクロレインの軌道エネルギー

立電子対にプロトンが接近した時にアクロレインの軌道がどのように変化するかを半経験的 SCF MO 法で計算した結果を図20に示す³⁶⁾。アクロレインの LUMO はプロトンの場を受けて著しく低下する。被占軌道も低下し、本計算ではアクロレイン単独の場合孤立電子対が HOMO, π 軌道がその下にあるがプロトンとの相互作用が強くなるにつれて入れかわる。いずれにしても、アクロレインはプロトンが配位することによって電子受容体としての能力が著しく増し、電子供与体としての能力は低下する。一方、プロトンに局在した軌道はアクロレインの孤立電子対に配位することによってそのエネルギーが高くなり、電子受容体としての能力を失い、 $r=1.5\text{\AA}$ 以下では求核試薬はもっぱらアクロレインを攻撃するようになる。図21にアクロレインにプロトンが配位した場合の $(c_1^{(L)})^2$ の値を示す。変化は比較的小さいが反応性

は高められていることがわかる。つぎに、エチレンにメチルリチウムが付加する反応を、仮想的なモデルについて計算した結果を図22および図23に示す³⁷⁾。いま、メチルリチウムを図22に示すように変形させると、メチル基に局在した HOMO のエネルギーは上昇し、メチルアニオンとリチウムカチオンに完全に解離した場合、前者のイオン化ポテンシャルは 2.56eV と計算される。一方、エチレンに図23に示すようにリチウムカチオンを近づけると、エチレンの LUMO のエネルギーは著しく低下する。したがって、この反応がイオニックに進むものと考えれば、リチウムカチオンが解離し、エチレンに配位することによって電子供与体であるメチルアニオンの HOMO と電子受容体であるエチレンの LUMO の間のエネルギー差を減少させることによって電荷伝達相互作用を容易にし、反応を促進させる

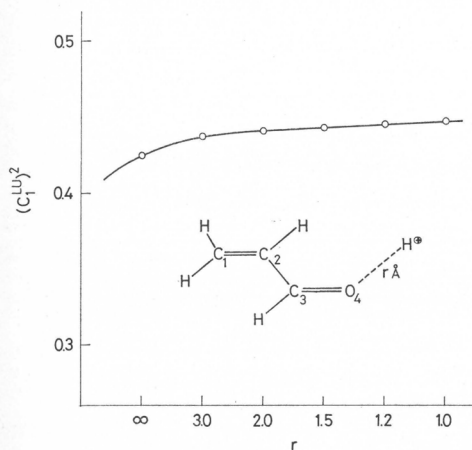


図21 プロトン存在におけるアクロレインのフロンティア電子密度

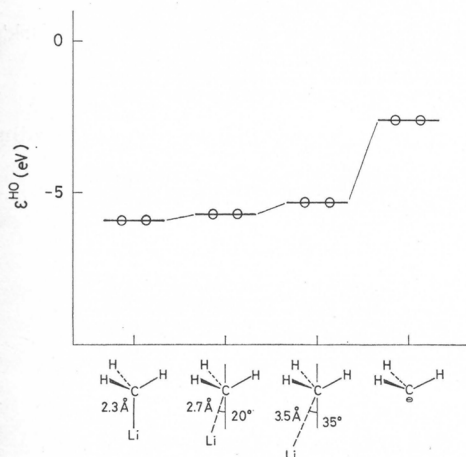


図22 メチルリチウムの解離にともなう HOMO エネルギーの変化

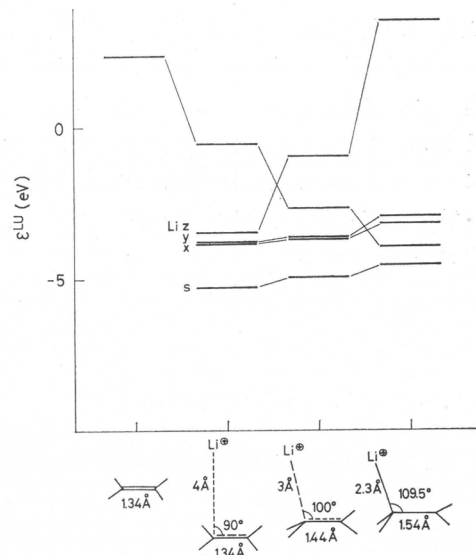


図23 リチウムカチオンとの相互作用によるエチレンの LUMO エネルギーの変化

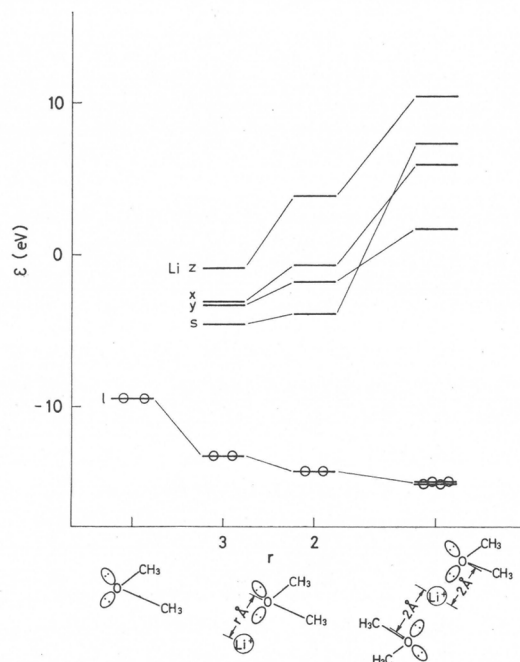


図24 リチウムカチオンとエーテルとの相互作用による軌道エネルギーの変化

働きをしていることが考えられる。リチウムカチオンにエーテル分子を仮想的に配位させると、図24に示されるように、リチウムに局在した軌道はエネルギーが上昇し電子親和性は弱くなる。逆に、溶媒和されたカチオンから、溶媒分子が脱離すると、その本来の能力をとり戻す。金属アルキルによるアニオン重合がどのようにして開始され、ポリマーが成長するかということは必ずしも簡単に論じられる問題ではないが、ここに述べたようなことは対カチオンのひとつの働きをモデル的に示すものであるとは言えないであろうか。

以上、*d* 軌道を有する金属錯体の触媒作用とイオンが他の分子の反応性に及ぼす影響について、化学反応性の理論に対照させながら述べてきた。触媒の作用は極めて複雑であり、個々の場合について考える必要があるであろうし、また、ここで述べてきた議論には不明確な点も少なくないかも知れない。また、このような理論的解釈が触媒作用を正當にとらえているかどうかについても疑いのないわけではない。今後、大型電子計算機の発達にともなう、より定量的な理論的研究と優れた実験とが一体となったとき、触媒の真実の姿が我々の目の前に明きらかにされるであろう。

参 考 文 献

- 1) 例えば、辻二郎, 触媒, **11**, 115 (1965); 山本明夫, 高分子, **19**, 765 (1970)
- 2) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); **40**, 2047, 2474, 2480, 2745 (1964)
- 3) J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, *ibid.*, **43**, s129 (1965)
- 4) T. Yonezawa, K. Yamaguchi and H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 536 (1967);
H. Kato, H. Konishi, H. Yamabe and T. Yonezawa, *ibid.*, **40**, 2761 (1967)
- 5) N. C. Baird and M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969)
- 6) W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, *ibid.*, **51**, 2657 (1969)
- 7) J. N. Murrell, M. Randic and D. R. Williams, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **284**, 566 (1965)
- 8) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 543, 553 (1968)
- 9) K. Fukui and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **41**, 1989 (1968)
- 10) A. Devaquet and L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 3793 (1969)
- 11) A. Devaquet, *Mol. Phys.*, **18**, 233 (1970)
- 12) R. Sustmann and G. Binsch, *ibid.*, **20**, 1, 9 (1971)
- 13) H. Fujimoto, S. Yamabe and K. Fukui, *Tetrahedron Lett.*, 439 (1971)
- 14) R. Hoffmann and R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2046 (1965)
- 15) H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, "Quantum Chemistry," John Wiley, New York' N. Y., 1953
- 16) H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965)
- 17) K. Fukui in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology," P.-O. Löwdin and B. Pullman, Eds., Academic, New York, N. Y., 1964
- 18) 米沢, 永田, 加藤, 今村, 諸熊, "量子化学入門," 化学同人, 1970
- 19) M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927)
- 20) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1949)
- 21) H. Fujimoto, S. Yamabe and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 1566 (1972)
- 22) K. Fukui and H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 3399 (1969)
- 23) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951)
- 24) H. Fujimoto, S. Yamabe and K. Fukui, *Tetrahedron Lett.*, 443 (1971)
- 25) H. Fujimoto, S. Yamabe and K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44**, 2936 (1971)
- 26) F. D. Mango and J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2484 (1967)
- 27) F. D. Mango and J. H. Schachtschneider, *ibid.*, **91**, 1030 (1969)

- 28) F. D. Mango, *Tetrahedron Lett.*, 505 (1971)
- 29) F. D. Mango and J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1123 (1971)
- 30) 福井, 藤本, *化学と工業*, **21**, 222 (1968)
- 31) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **15**, 1 (1970)
- 32) G. S. Lewandos and R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, 789 (1971)
- 33) R. H. Grubbs and T. K. Brunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2538 (1972)
- 34) P. Cossee, *J. Cat.*, **3**, 80 (1964)
- 35) C. A. Coulson, "Valence," 2d ed., Oxford University Press, Oxford, 1961
- 36) 藤本, 福井, 未発表
- 37) 藤本, 福井, 未発表

カルバモイル化ポリエチレンイミンの 凝集剤としての作用について

伊勢 典夫*, 大久保 恒夫*

要 旨

ポリエチレンイミン塩酸塩水溶液をシアン酸銀あるいはシアン酸ナトリウムで処理することによりカルバモイル化ポリエチレンイミンを合成した。生成物の構造を元素分析および赤外吸収スペクトルにより同定した。得られたカルバモイル化ポリエチレンイミンのカオリン懸濁液に対する凝集性能を調べた結果、ポリエチレンイミンに比較して凝集沈降速度は大きくなりまた沈降物体積はより小さくなって凝集性能がいちじるしくすぐれていた。さらに上澄液の透明性についてもポリエチレンイミンと同等程度の結果を示した。

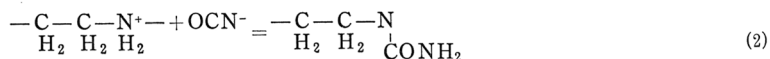
ポリエチレンイミンは高分子凝集剤として代表的なものであり、とくに上澄液透明性に関する性能には顕著なものがある。しかしながら凝集沈降速度は小さくこの点がポリエチレンイミンのもつ欠点の一つとされている。高分子量のポリアクリルアミドも高分子凝集剤であるがこれはポリエチレンイミンとは対照的に凝集沈降速度はきわめて大きい。しかし上澄液の透明性においてはポリエチレンイミンほどすぐれていない。我々はポリエチレンイミンを母体としてその一般および二級アミンの一部分あるいはすべてをカルバモイル化することにより、ポリアクリルアミドと同じくカルバモイル基を有するポリエチレンイミン誘導体を合成することによって、ポリエチレンイミンとポリアクリルアミドのそれぞれの長所を兼ね備えた新規の高分子凝集剤の開発を試みた。

ポリエチレンイミンのカルバモイル化反応は、古く1828年に Wöhler がシアン酸イオンとアンモニウムイオンから尿素を合成した反応(1)にヒントを得たものである¹⁾。シアン酸イオンはアンモニウムイオン以外にも一般の第一級および第二級のアミノカチオンとも反応することが



可能であるので²⁾ ポリエチレンイミンやポリ(L-リジン)のごとき一級もしくは二級アミンを有する高分子化合物とも反応し、カルバモイル化物を合成し得ることが期待されるわけである。

本報においては、(2)式で示される異符号イオン間反応によりポリエチレンイミンとシアン酸イオンからカルバモイル化ポリエチレンイミンを合成する方法および生成物の凝集性能に関してこれまで得られた結果を記述したい。



1. カルバモイル化ポリエチレンイミンの合成とその構造

ポリエチレンイミンは日本触媒株式会社製の P-1000, (分子量=10⁴) と Dow Chemical 社

* 京都大学工学部高分子化学教室

製のセパラン C-120, (分子量=10⁵) とを用いた。それぞれ PEI(L) および PEI(H) と表示する。またシアン酸銀は高純度の硝酸銀と尿素から合成した³⁾。

カルバモイル化ポリエチレンジイミン (carb. PEI) はポリエチレンジイミンの塩酸塩水溶液 (PEI·HCl) とシアン酸銀 (AgOCN) あるいはシアン酸ナトリウム (NaOCN) とを混合せしめることにより作ることができる。反応例を示せば, 0.180 equiv·l⁻¹ の PEI(L)·HCl, 1000 ml と 27.1 グラムの AgOCN とを混合し, はげしく攪拌した後, 副成する塩化銀を濾別すれば PEI(L)·OCN の水溶液が得られる。20°, 30°, 40°C の液温に対してそれぞれ 40, 23, 16 分でカルバモイル化反応が完結する。24 時間室温で放置した後, 溶液を凍結乾燥せしめると吸湿性の大きい白色粉末として carb. PEI(L) が得られる。収率は 95% であった。PEI(L) の一級および二級アミンがカルバモイル化された分率は Volhard 法による測定の結果, 0.99 であった。カルバモイル化反応を NaOCN を用いておこなえば AgOCN の時に比較して若干反応時間が長くなる。これは生成する NaCl の塩効果に由来する。カルバモイル化度の調節は AgOCN あるいは NaOCN の添加量を変えることにより 0~100% にわたり容易に行なうことができる。

表 1 に, PEI(L) の塩酸による中和度の変化によるカルバモイル化反応の所要時間, 収量の変化の様子を示した。この表から明らかなように, ポリエチレンジイミンの中和度が高いほど反応がすみやかに進行することがわかる。このことは反応(2)がイオン間反応であることを明瞭に示しており, 中和度が高ければポリエチレンジイミンのアミノ基がカチオンに解離する分率が上昇しその結果として反応速度は増大する。

99%カルバモイル化したポリエチレンジイミン (carb. PEI(L)-99) の元素分析結果を PEI·HCl(L) とともに表 2 に与えた。但し計算値は, PEI(L) が 75% の二級アミン, 25% の三級アミンから構成されているとして計算したものである。carb. PEI(L)-99 の吸湿性が高いことを考慮すれば実測値と計算値との一致は PEI·HCl(L), carb. PEI(L)-99 とともにかなり良い。

PEI·HCl(L) および carb. PEI(L)-99 の赤外吸収スペクトルを島津製作所製赤外分光光度計

表 1 PEI(L) の AgOCN によるカルバモイル化反応に対する PEI(L) の中和度依存性 (20°C)^a

PEI(L) ^b (ml)	H ₂ O (ml)	中 和 度 (%)	反応所要時間 (分)	収 量 (グラム)
10	80	100	40	1.5
12.4	77.6	80	46	1.9
16.5	73.5	60	79	2.4
25	65	40	194	3.7
50	40	20	388	7.1

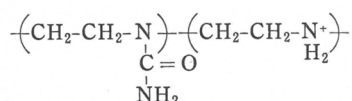
a) 塩酸添加量: 1.80 規定を 10ml, AgOCN 添加量: 2.8 グラム

b) 1.80 equiv·l⁻¹

表 2 PEI·HCl(L) および carb. PEI(L)-99 の元素分析結果

		H	C	N	Cl	O
PEI·HCl(L)	実測値 (%)	8.5	35.7	17.7	32.4	0
	計算値 (%)	7.6	30.2	17.6	44.7	0
carb. PEI(L)-99	実測値 (%)	8.7	45.6	25.1	2.2	19.0
	計算値 (%)	7.3	44.0	32.7	0	16.0

IR-27 を用いて測定した。carb. PEI(L) には $3050\sim 3200\text{cm}^{-1}$ (ν_{NH}), 1650cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) および 1640cm^{-1} (δ_{NH}) にカルバモイル基に帰属されるピークが見られるのに対して PEI-HCl(L) には見られなかった。また PEI-HCl(L) にはプロトン化した第二級アミンに帰属される $1575\sim 1600\text{cm}^{-1}$, 2000cm^{-1} および $2250\sim 2700\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が認められるが、これらの吸収は carb. PEI(L) では弱い。したがって部分的にカルバモイル化されたポリエチレンイミンは次のごとき化学構造を有していると結論される。



2. カルバモイル化ポリエチレンイミンの凝集性能

carb. PEI の凝集性能は carb. PEI (L) および carb. PEI (H) について検討した。前者は上述の方法により調製したものである。後者は PEI-HCl(H) と NaOCN とより次の方法で調製した。すなわち、まず PEI(H) の原液を水で希釈して $1.065 \text{ equiv}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度とし、これを 2M 塩酸で中和した。この PEI-HCl (H) の水溶液を 250ml ずつ 5 個のエrlenmeyer にうつし、それぞれに 0.370, 11.11, 18.51, 27.77 グラムの NaOCN (粉末一級試薬, 市販品) を加えて溶解せしめた。室温で 24 時間放置後に調べたカルバモイル化度はそれぞれ 0, 19.9, 58.0, 94.0 および 98.0% であった。

次に凝集性能試験の方法について述べる。本報告ではカオリン懸濁液に対する凝集性能を調べた。所定の濃度のカオリン懸濁液 100ml を容量 100ml の共栓つきシリンダーに入れ、これに一定量の 0.1% の carb. PEI 水溶液を入れてよく攪拌した。その後、溶液の pH 値を NaOH 水溶液で調節した後、シリンダーを 10 回転倒させて十分に分散させてから、共栓をはずし静かに机の上に置いた。そして凝集沈降界面の下がる速度を記録した。また机上静置 10 分経過後の上澄液の透明性は 660nm での透光率により紫外分光光度計を用いて測定した。同時に沈降物体積をシリンダーの目盛から読みとった。凝集性能試験は室温 ($20\pm 2^\circ\text{C}$) で行なった。

carb. PEI(H)-98 の 1% カオリン懸濁液に対する凝集性能を PEI(H) と比較した結果を表 3 に与えた。表 3 より次のことが明らかであろう。(1) 凝集沈降速度は carb. PEI (H) の方が

表 3 carb. PEI(H)-98 および PEI(H) による 1% カオリン懸濁液 (pH=8.0) の凝集性能

凝 集 剤	添 加 量 (ppm)	凝集沈降速度 ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)	上澄液透光率 (%)	凝集沈降物体積 (ml)
carb. PEI(H)-98	5	19.2	6	14.0
	10	19.2	60	18.5
	25	16.9	93	19.0
	40	16.0	91	18.5
	55	15.2	77	18.5
PEI(H)	1	13.1	22	19.5
	2.5	10.3	76	22.5
	5	10.3	91	23.0
	10	10.7	59	22.5

PEI(H) に比較してはるかに大きく、カルバモイル化により速度性能が良くなっている。また (2) 上澄液の透明性はカルバモイル化により低下することではなく同等あるいは向上している場合も見られるほどである。そして、(3) 沈降物体積はカルバモイル化により減少することが認められる。一般に沈降物体積が小さければ沈降物の汚水性が良いことが予想されるので、カルバモイル化によりポリエチレンイミンの汚水性も向上されることを暗示している。最後に、(4) carb. PEI(H) は PEI(H) に比較して添加量が多い所で凝集作用をもつ。つまり、添加量に関してはカルバモイル化により不利になっている。以上まとめると、carb. PEI(H) は (1), (2), (3) に関しては PEI(H) よりすぐれている。しかし (4) に関しては不利である。

カルバモイル化度による凝集性能の変化の様子を凝集沈降速度、上澄液透光率、沈降物体積についてそれぞれ図 1～図 3 に示した。図 1 で明らかなように carb. PEI(H) による凝集沈降速度は PEI(H) に比較して大きく、特に 90% 以上のカルバモイル化度の所で著しい。図 1 の実験条件下においてはポリアクリルアミド (PAAm, 分子量=10⁵) による凝集沈降速度は明瞭な沈降界面が形成されず測定が不可能であった。図 2 に示されているように、carb. PEI(H) の上澄液の透光率の最大値は PEI(H) のそれと何らかわらなかった。ただ表 3 の結果と同様に最大透光率を得るに要する凝集剤の添加量はカルバモイル化度の増加とともに増大している。カルバモイル化してもポリエチレンイミンが本来有しているすぐれた透明性能を保持していることは特記に値するが、この原因としては、OCN⁻ と反応せずに残っている三級アミンが作用しているためと考えられる。図 2 には比較のために PAAm および PAAm のカチオン性誘導体、CPAAm による上澄液透光率を示してある。両者ともに満足すべき透光率を示していない。凝集沈降物体積は図 3 で明らかなようにカルバモイル化度の増大とともに減少しており、とくに 90% 以上のカルバモイル化度の所でその傾向が著しい。

アルカリ性のカオリン懸濁液に対する carb. PEI(L) の凝集性能試験を pH=10.7 において検討した。結果を表 4 に示す。凝集沈降速度に関してはアルカリ性懸濁液に対して carb. PEI が非常にすぐれており、表 4 で明らかなごとく、carb. PEI(L)-100 は PEI(L) に比較して 10

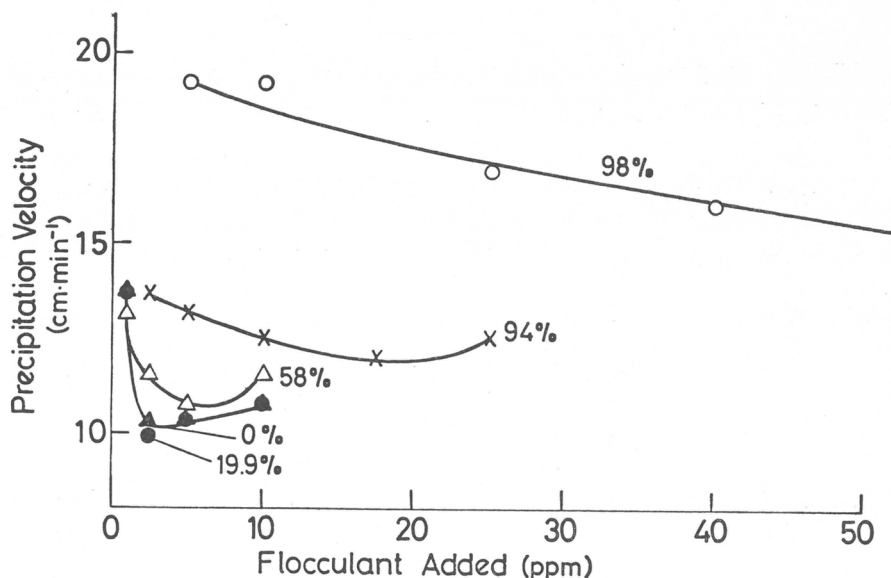


図 1 carb. PEI(H) による 1% カオリン懸濁液 (pH=8.0) の凝集沈降速度

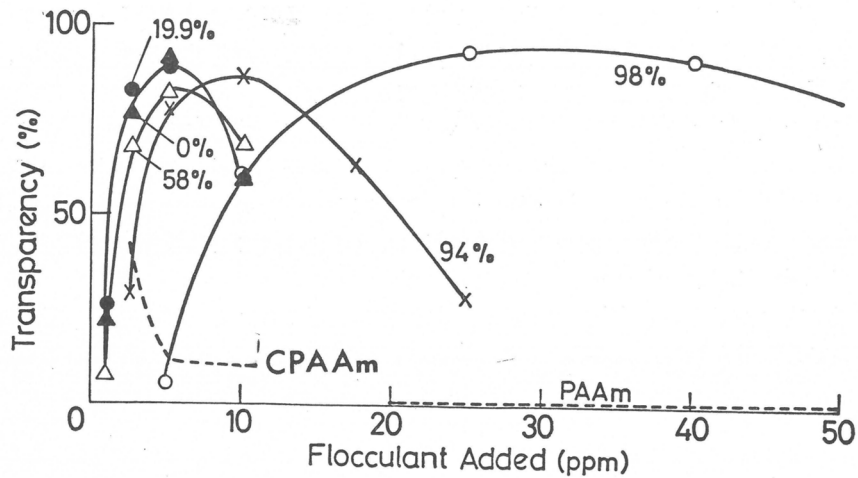


図2 carb. PEI(H) による1%カオリン懸濁液 (pH=8.0) の上澄液透光率

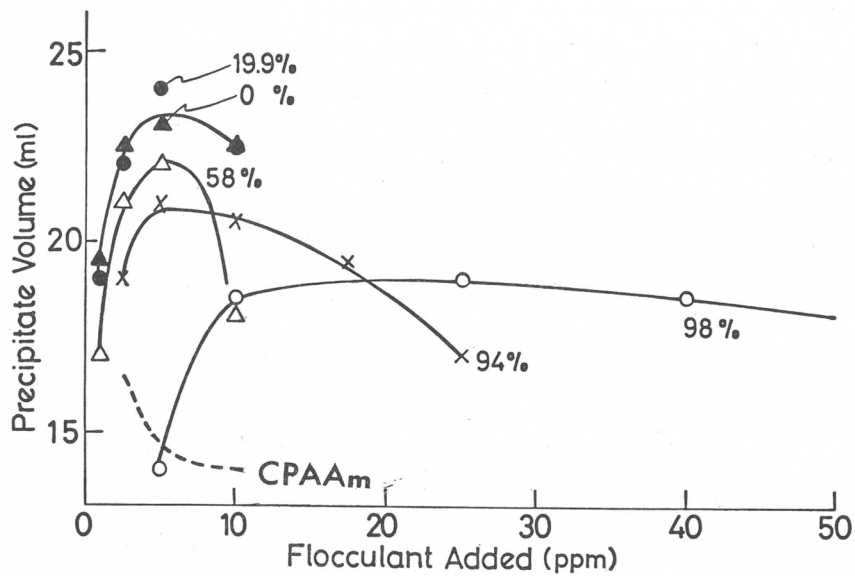


図3 carb. PEI(H) による1%カオリン懸濁液 (pH=8.0) の凝集沈降物体積

表4 carb. PEI(L) および PEI(L) による2%カオリン懸濁液 (pH=10.7) の凝集性能

凝 集 剤	添 加 量 (ppm)	凝集沈降速度 ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$)	上澄液透光率 (%)	沈降物体積 (mL)
carb. PEI(L)-100	75~150	19~21	10	18
carb. PEI(L)-75	30~60	8~14	10	20~25
carb. PEI(L)-19.8	30~75	4~6	90	30~35
PEI(L)	30~100	2~4	90	35~42

倍も沈降速度が大きい。また沈降物体積に関しても carb. PEI (L) は PEI (L) に比較してかなり小さい。しかしながら上澄液透光率に対する carb. PEI (L) の効果は好ましくない。これは carb. PEI (L) の重合度が低いことにも由来しておろう。

カルバモイル化ポリエチレンイミンはポリエチレンイミンに比較して添加量はやや多くなるが、凝集沈降速度を早め、沈降物体積を減少させ、上澄液透光率をおとさない点ですぐれた凝集剤であり、ポリアクリルアミド系の凝集剤に比較してもすぐれていることがわかった。そしてとくにアルカリ性の懸濁液に対してはとくに有効である。このことは従来の凝集剤の多くがアルカリ側で極度に凝集性能が低下することと対照的である。

なお本報で述べた凝集実験結果はカオリンを対象として得られたものであるが、現在他の懸濁系についても検討を加えている。

文 献

- 1) T. Okubo and N. Ise, *Proc. Roy. Soc.*, (London) **A327** 413 (1972)
- 2) A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism" 2nd ed., John Wiley, New York, 1961
- 3) J. C. Warner and E. L. Warrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 1491 (1935)

ポリスチレンのメチルエチルケトン 溶液の熱力学

浜田文将* 安江健治* 藤沢幸一*

塩見友雄* 中島章夫*

1. 緒 言

高分子溶液に特有の理想溶液からの大きなずれが格子模型による Flory の溶液論¹⁾により初めて説明されてから、すでに30年経過したが、その間に希薄溶液での高分子溶液の熱力学については多くの研究が行なわれ、重要な成果が得られているが²⁾、Flory の格子模型による理論が成り立つ濃厚溶液での理論は最近まであまりかえりみられなかった。

1960年 Rowlinson³⁾ らは、ある種の非極性高分子と非極性溶媒との混合系では、温度が上昇するとある温度[Lower Critical Solution Temperature (LCST) : 下の臨界共溶温度]で相分離が起き、希釈熱は負(発熱)であることを見いだした。この現象は、上述の Flory の理論¹⁾では、説明することは不可能で新しい理論の必要が期待された。

Prigogine^{4~6)} らはそれより少し前に Cell model (細胞模型) を使って非極性分子の溶液の統計熱力学を考え、これをさらに非極性高分子および溶液に応用した。これは、相応状態の原理を仮定して状態方程式を導き、これから熱力学量を計算するもので、Patterson⁷⁾ らは、この Prigogine の溶液論をさらに発展させ、上に述べた LCST の現象もみごとに説明した。その後 Flory ら^{8~10)} も同じような考え方で新しい理論を作り、多くの高分子溶液の系に適用し、理論と実験を比較した^{11~13)}。いずれの理論もまだ十分でなく、かなり実験値との不一致がみられる^{14,15)}。

Patterson の理論は分子間エネルギー E_0 として Lennard-Jones Devonshire の 6-12 ポテンシャルを使っているので、実測の困難なパラメーターを含み、溶液の熱力学的パラメーターの理論値を実測値と比較するのが困難であるが、その点 Flory の理論はパラメーターとして実測可能な熱膨張係数 α 、熱圧力係数 r を用いるので、これと希釈熱の測定値から求まるパラメーター X_{12} を用いて、種々の熱力学量を計算し、これを実測値と比較することができる。われわれはすでにポリエチレン- n -アルカン系の Θ_L 温度を実測し、Flory の新しい溶液論による理論値とよく一致することを報告した¹⁶⁾ が、本報告では、ポリスチレンのメチルエチルケトン (MEK) 溶液の浸透圧測定、混合体積の変化および相平衡実験による Θ_L 温度の測定を行ない、これらを Flory の溶液論による計算値と比較し、Flory の理論を検討することにした。

2. 理 論

Flory の理論は次の配位分配関数から出発する。

$$Z_{\text{config}} = \psi^3 r^{Nc} \exp(-E_0/kT) \quad (1)$$

ここで N は分子の数、 r は分子内のセグメントの数、 ψ は細胞分配関数、 $3c$ はセグメン

* 京都大学工学部高分子化学教室

トあたりの外部自由度である。 E_0 は分子間エネルギーであるが Flory は E_0 として,

$$E_0 = \text{Const}/V = -Nrs\eta/2v \quad (2)$$

を用いた。ここで s はセグメント当りの分子間接触点の数, v はセグメント当りの体積, η は隣接セグメント対間の相互作用エネルギーを表すパラメーターである。細胞分配関数は, 剛体球液体模型を使って, $\psi = r(v^{1/3} - v^{*1/3})$ とする。ここで r は幾何学因子である。式(1)から状態方程式を求め還元変数で表わすと,

$$\tilde{P}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (3)$$

ここで $\tilde{v} = v/v^*$, $\tilde{T} = T/T^* = 2v^*cRT/s\eta$, $\tilde{P} = p/p^* = 2pv^{*2}/s\eta$ で, p^* , v^* , T^* は圧力 p , 体積 v , 温度 T の特性パラメーターである。 $P=0$ のときは状態方程式(3)は,

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3}-1)/\tilde{v}^{4/3} \quad (4)$$

$$\tilde{v}^{1/3}-1 = (\alpha T/3)/(1+\alpha T) \quad (5)$$

ここで α は $P=0$ のときの熱膨張係数である。

式(3)から

$$P^* = rTv^2 \quad (6)$$

ここで r は $P=0$ での熱圧力係数である。

溶液の場合でも同じような状態方程式が成り立つと考え, 高分子と溶媒とを結びつけるために次のパラメーター X_{12} を考える。 X_{12} は交換相互作用エンタルピーパラメーターである。

$$X_{12} = s_1\Delta\eta/2v^{*2} \quad (7)$$

η_{11} と η_{22} の間に次の Berthelot の法則

$$\eta_{12} = (\eta_{11}\eta_{22})^{1/2} \quad (8)$$

が成立つと考えると,

$$\Delta\eta = (\eta_{11}^{1/2} - \eta_{22}^{1/2})^2 \quad (9)$$

$$X_{12} = p_1^*[1 - (s_1/s_2)^{1/2} (p_2^*/p_1^*)^{1/2}]^2 \quad (10)$$

今, 組合せのみによる自由エネルギー変化を ΔG_{comb} とすると, 剰余自由エネルギー $G^R = \Delta G_M - \Delta G_{\text{comb}}$ となる。溶液中の溶媒の剰余化学ポテンシャルは,

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R &= P_1^*V_1^*\{3\tilde{T}\ln[(\tilde{v}_1^{1/3}-1)/(\tilde{v}^{1/3}-1)] + (\tilde{v}_1^{-1}-\tilde{v}^{-1})\} + (V_1^*X_{12}/\tilde{v})\theta_2^2 - T\theta_{12}V_1^*\theta_2^2 \\ &= RT\varphi_2^2x \end{aligned} \quad (11)$$

式(8)を φ_2 で級数展開して, 無限希釈の極限をとると,

$$\lim_{\varphi_2 \rightarrow 0} x = \lim_{\varphi_2 \rightarrow 0} \frac{(\mu_1 - \mu_1^0)^R}{RT\varphi_2^2} = x_1 = (P_1^*V_1^*/\tilde{v}_1RT)(A^2\alpha_1T/2 + Y_{12}) - V_1^*\theta_{12}/R(s_1/s_2)^2 \quad (12)$$

ここで

$$A = (1 - T_1^*/T_2^*)(P_2^*/P_1^*) - (s_2/s_1)X_{12}/P_1^*, \quad Y_{12} = X_{12}/P_1^*(s_1/s_2)^2$$

Q_{12} は X_{12} に類似したもので異種セグメント間の交換相互作用エントロピーを表わす。 φ_2 , θ_2

はセグメント分率および席数分率で次のごとく表わされる。

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= N_2 V_2^* / (N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) \quad \text{すなわち} \quad \varphi_2 = m_2 v_{sp,2}^* / (m_1 v_{sp,1}^* + m_2 v_{sp,2}^*) \\ \theta_2 &= \varphi_2 s_2 / (\varphi_1 s_1 + \varphi_2 s_2)\end{aligned}\quad (13)$$

部分モル剰余エンタルピーは

$$\begin{aligned}\bar{H}_1^R &= P_1^* V_1^* [(\bar{v}_1^{-1} - \bar{v}^{-1}) + (\alpha T / \bar{v})(\bar{T}_1 - \bar{T}) / \bar{T}] + (V_1^* X_{12} / \bar{v})(1 + \alpha T) \theta_2^2 \\ &= RT \varphi_2^2 x_\gamma\end{aligned}\quad (14)$$

これを φ_2 で級数展開して, $\varphi_2 \rightarrow 0$ の極限をとると,

$$\begin{aligned}x_{\gamma,1} &= (P_1^* V_1^* / v_1 RT) [Y_{12}(1 + \alpha_1 T) - \left(\frac{2}{3}\right)(A \alpha_1 T)^2 \\ &\quad (1 + \alpha_1 T)]\end{aligned}\quad (15)$$

混合の過剰混合体積 v_E は次の式で表わされる。

$$\bar{v}_E = \bar{v} - \bar{v}_0, \quad \bar{v}_0 = \varphi_1 v_1 + \varphi_2 v_2 \quad (16)$$

$\bar{v}$ は $P=0$ のときの状態方程式 $T = (\bar{v}^{1/3} - 1) \bar{v}^{4/3}$ から求まり, T は次の式から求まる。

$$\bar{T} = (\varphi_1 P_1^* \bar{T}_1 + \varphi_2 P_2^* \bar{T}_2) / (\varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12}) \quad (17)$$

3. 実験

3.1 試料

ポリスチレンは, 160°C で塊状重合したものを分別し, 粘度平均分子量 1.16×10^5 のものを使用した。MEK は市販の特級試薬を常法により精製した。

3.2 浸透圧測定

Flory, Eichinger ら¹²⁾ の使った高圧浸透圧計とほぼ

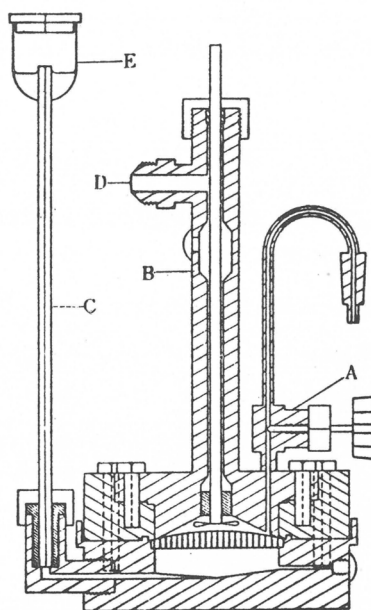


図1 高圧浸透圧計

表1 MEK およびポリスチレンの状態方程式パラメーター¹³⁾

MEK

Temp °C	v $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\alpha \times 10^3$ deg^{-1}	r $\text{Jcm}^{-3} \text{deg}^{-1}$	$\bar{v}$	v^* $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	T^* $^\circ\text{K}$	p^* Jcm^{-3}
10	1.224	1.254	1.285	1.2855	0.9540	4531	601
25	1.2502	1.308	1.142	1.3075	0.9561	4557	582
40	1.2755	1.356	1.045	1.3285	0.9601	4603	577
55	1.3023	1.407	1.9949	1.3500	0.9647	4652	595

ポリスチレン

Temp °C	v $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\alpha \times 10^4$ deg^{-1}	r $\text{Jcm}^{-3} \text{deg}^{-1}$	$\bar{v}$	v^* $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	T^* $^\circ\text{K}$	p^* Jcm^{-3}
10	0.9257	5.71	1.498	1.1458	0.8079	7313	556
25	0.9336	5.72	1.381	1.1527	0.8099	7426	547
40	0.9416	5.73	1.276	1.1599	0.8118	7524	537
55	0.9498	5.74	1.181	1.1669	0.8140	7631	527

表2 ポリスチレン-MEK系の浸透圧, および z

温 度	φ_2	$\pi(J\text{cm}^{-3}) \times 10^2$	z	温 度	φ_2	$\pi(J\text{cm}^{-3}) \times 10^2$	z
10°C	0.09315	0.75043	0.509	40°C	0.09592	0.69658	0.517
	0.1390	1.7590	0.523		0.1028	0.80432	0.518
	0.1432	1.5779	0.530		0.1258	1.6013	0.517
	0.1787	2.5922	0.543		0.1703	2.5605	0.539
	0.2540	6.4537	0.571		0.2398	6.4387	0.562
	0.3162	11.972	0.597		0.3052	11.892	0.590
25°C	0.09665	0.74252	0.515	55°C	0.08534	0.47605	0.518
	0.1347	1.6065	0.524		0.09379	0.50658	0.523
	0.1746	2.6002	0.541		0.1167	0.90162	0.527
	0.2472	6.5184	0.566		0.1658	1.9336	0.544
	0.3109	11.986	0.594		0.2323	4.3897	0.570
					0.2993	9.8020	0.595

同じものを試作して使用した。これを図1に示す。10°, 25°, 40°, 55°C で濃度10~40% で測定圧力が一定になるまで1~3日間かかった。恒温槽の温度は±0.03°Cに保った。

3.3 過剰混合体積

Flory ら¹²⁾ と同じ装置を使って, 混合の際の体積変化を測定した。ガラス転移点以下では, 液体ポリスチレンと MEK の混合体積は正確に求まらないので, 固体ポリスチレンの代りに高濃度のポリスチレン-MEK 溶液(重量分率0.85)を使用し, これを純粋の液体ポリスチレンとして体積変化を測定し, 後でこれの体積変化を補正した。

3.4 Θ_L 温度の測定

相平衡実験から臨界温度を求め, Shultz-Flory¹⁷⁾ の方法により Θ_L 温度を求めた。

3.5 ポリスチレンおよび MEK の状態方程式パラメーター

Höcker, Blake, Flory¹³⁾ により測定されたものを使用したが, これを表1に示す。

4. 実 験 結 果

4.1 浸透圧測定

浸透圧測定の結果および次の式で浸透圧測定値から求めた z を表2に示す。

$$z = \{-\pi V_1^\circ - RT[\ln(1-\varphi_2) + (1 - \frac{1}{r})\varphi_2]\} / RT\varphi_2^2 \quad (18)$$

1例として25°Cの z の φ_2 依存性を図2に示す。(●)は浸透圧から求めた z , (○)はBawn et al¹⁸⁾により蒸気圧測定から求められた z の実験値を示す。

$z = z_1 + z_2\varphi_2 + z_3\varphi_2^2 + \dots$ で表わされるが,

表2の z の測定結果から z を φ_2 の一次式で表わすと,

$$10^\circ\text{C}: z = 0.471 + 0.396 \varphi_2 \quad (\varphi_2 = 0.093 \sim 0.31)$$

$$25^\circ\text{C}: z = 0.476 + 0.372 \varphi_2 \quad (\varphi_2 = 0.096 \sim 0.31)$$

$$40^\circ\text{C}: z = 0.478 + 0.3584 \varphi_2 \quad (\varphi_2 = 0.096 \sim 0.31)$$

$$55^\circ\text{C}: z = 0.487 + 0.357 \varphi_2 \quad (\varphi_2 = 0.085 \sim 0.30)$$

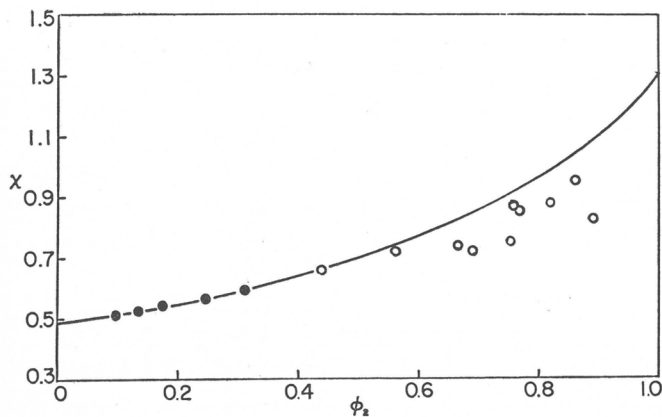


図2 25°Cのポリスチレン-MEK系の還元剩余化学ポテンシャル x の ϕ_2 依存性, (●)は本実験による実験値(○)はBawn et alの蒸気圧測定からの実験値, 実線は $X_{12}=21\text{Jcm}^{-3}$, $\theta_{12}=-0.051\text{Jcm}^{-3}\text{deg}^{-1}$, $s_1/s_2=2.1$ として式(11)より求めた。

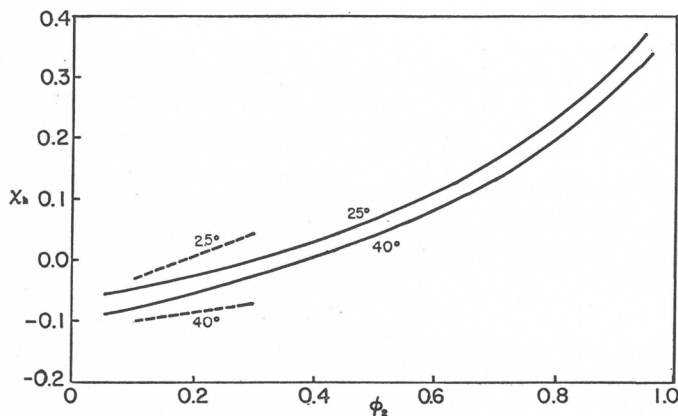


図3 25°Cおよび40°Cのポリエチレン-MEK系の還元モル剩余エンタルピー x_h 点線は実験値, 実線は $X_{12}=21\text{Jcm}^{-3}$, $s_1/s_2=21$ として式(14)より計算した理論曲線

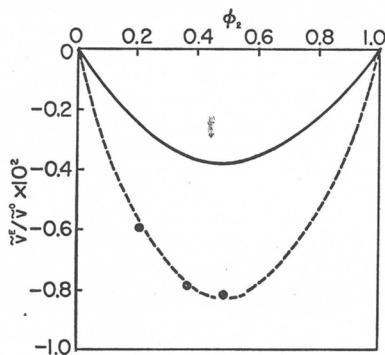


図4 25°Cのポリスチレン-MEK系の過剰混合体積, (●)は実験値, 実線は $X_{12}=21\text{Jcm}^{-3}$, $s_1/s_2=2.1$ として, 式(10)より計算した理論曲線

この x の値を使って次の式で還元部分モル剩余エンタルピー x_h および還元部分モル剩余エントロピー x_s を求めることができる。

$$x_h = -T \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p,$$

$$x_s = -(x - x_h) = \psi_1 - \frac{1}{2} \quad (19)$$

25°Cおよび40°Cの x_h および x_s を ϕ_2 の一次式で表わすと次のごとくなる。

$$25^\circ\text{C}: x_h = -0.070 + 0.378\phi_2$$

$$-x_s = -0.546$$

$$40^\circ\text{C}: x_h = -0.115 + 0.157\phi_2$$

$$-x_s = -0.593 - 0.201\phi_2$$

25°C, 40°Cの x_h の ϕ_2 依存性を図3に示す。 x_h は濃度とともに増加し, 温度とともに減少する。

4.2 過剰混合体積

25°Cにおける過剰混合体積を図4に示す。負の体積変化を示す。

4.3 Θ_L 温度の測定

ポリスチレン-MEK系の相平衡図を図5に示す。Shultz-Floryの方法¹⁷⁾にしたがって, 相平衡図から求めた臨界温度 T_c の逆数を関数 $(r^{-1/2} + \frac{1}{2r})$ に対してプロットすると $\Theta_L = 149.7^\circ\text{C}$ と求まる(図6)。

5. 実験結果と理論との比較

実験結果を理論と比較するにはまずパラメーター X_{12} を求めなければならない。このパラメーターは式(10)で求まる

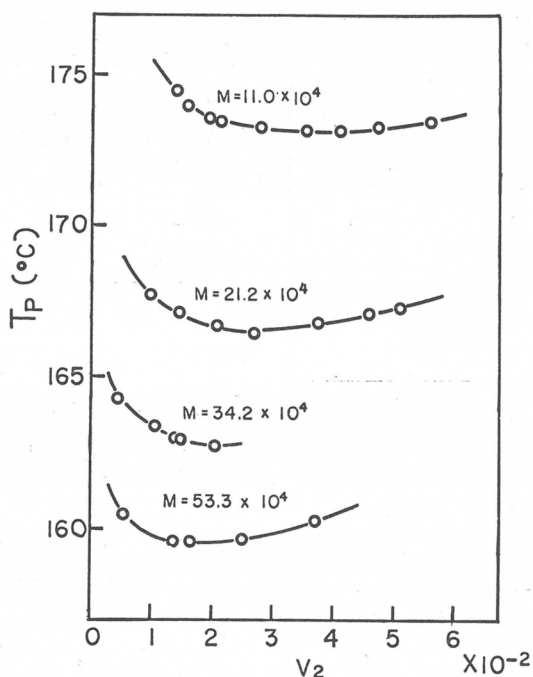
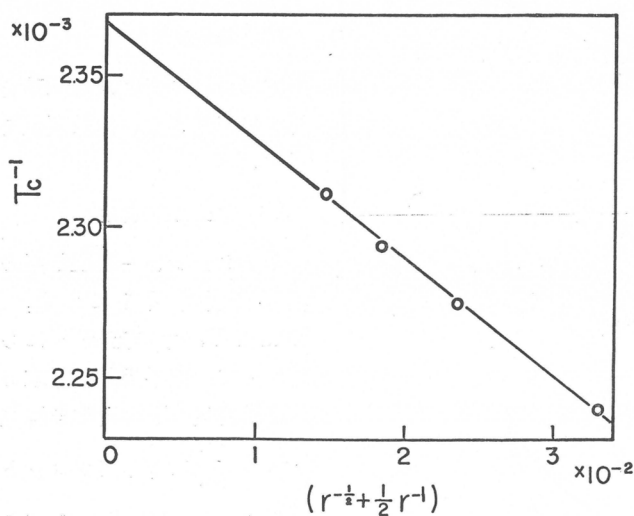


図5 ポリスチレン -MEK 系の相平衡図

図6 ポリスチレン -MEK 系の臨界温度 T_c の逆数の $(r^{-1} + \frac{1}{2}r^{-1})$ に対するプロット

およびポリスチレンの状態方程式パラメーターを示す。

図7より明らかなように、 z_1 は初めは温度とともに減少するが、 10° あたりで最小値になりそれから温度とともに増加する。 Θ_L 温度では、 $z_1 = \frac{1}{2}$ となるのでこの温度を図上で求めると約 105°C となり、 Θ_L 温度の実測値 149.7°C よりかなり小さい。

図8, 図9に $z_{h,1}$ および z_s の温度依存性を示す。(●)は実験値, 実線は式(15)(19)より求めた理論曲線である。

が、この式から求めた X_{12} では実験結果を十分説明できないので、 z_h の実験値から求める。図3の 25°C および 40°C の $z_h \sim \varphi_2$ の実験曲線にもっともよく合うように式(14)から z_h の理論曲線を求めると、 $X_{12} = 21/\text{cm}^3$ とした場合、図の実線に示すようになる。 $X_{12} = 21/\text{cm}^3$, $Q_{12} = -0.051/\text{cm}^3 \text{ deg}^{-1}$, $s_1/s_2 = 2.1$ として、式(11)から z を計算すると図2に示すように z の理論値と実験値はよく合う。 $X_{12} = 21/\text{cm}^3$ として、式(16)(17)から過剰混合体積を計算したものを図4の実線で示す。実験値(●), 理論値実線とも体積変化は負であることを示しているが、絶対値の一致はあまりよくない。

次に $X_{12} = 21/\text{cm}^3$, $Q_{12} = -0.051/\text{cm}^3 \text{ deg}^{-1}$, $s_1/s_2 = 2.1$ として、式(12)から種々の温度における z_1 を計算した。これを図7に実線で示す。この際 MEK の 60° 以上での状態方程式パラメーターは、実測値がないので $P_1^* V_1^{*2} = 540/\text{cm}^3 \text{ g}^{-2}$ として 60°C 以上の温度での P_1^* を求めた。また 60°C 以上の v_1^* については密度に対する Lyderson, Greenhorn および Hougen の方法¹⁹⁾によって求めた。ポリスチレンの P_2^* については、 $p_2^* v_2^{*2} \sim T$ の関係をプロットしてグラフより外挿で高温部の p_2^* を求めた。表3に高温でのMEK

表3 高温での MEK およびポリスチレンの状態方程式パラメーター

MEK					
Temp °C	$\alpha \times 10^3$ deg ⁻¹	$\bar{v}$	v^* cm ³ g ⁻¹	T^* °K	p^* Jcm ⁻³
85	1.544	1.3995	0.9728	4726	571
100	1.645	1.4306	0.9757	4744	567
115	1.778	1.4665	0.9781	4751	564

ポリスチレン					
Temp °C	$\alpha \times 10^3$ deg ⁻¹	$\bar{v}$	v^* cm ³ g ⁻¹	T^* °K	p^* Jcm ⁻³
85	5.760	1.1809	0.183	7844	512
100	5.775	1.1881	0.8204	7941	507
115	5.786	1.1949	0.8228	8048	500

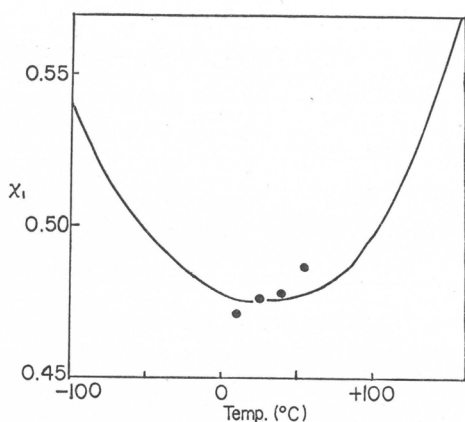


図7 ポリスチレン-MEK系の x_1 の温度依存性、黒丸は実験値、実線は $X_{12}=21\text{Jcm}^{-3}$, $\theta_{12}=-0.051\text{Jcm}^{-3}\text{deg}^{-1}$, $s_1/s_2=2.1$ として式(12)より計算した理論曲線

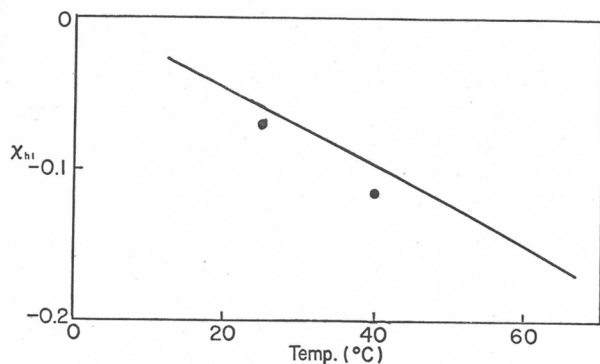


図8 ポリスチレン-MEK系の $x_{h,1}$ の温度依存性、(●)は実験値、実線は $X_{12}=21\text{Jcm}^{-3}$, $s_1/s_2=2.1$ として式(15)より計算した理論曲線

6. 考 察

浸透圧の温度依存性から求めた x_h の値は、最近、藤代、村上ら²⁰⁾によって行なわれた希釈型カロリメーターによるポリスチレン-MEK系の希釈熱の直接測定の結果とよく一致する。しかし、 x_h から求めた X_{12} を使って計算した過剰混合体積の理論値と実験値との一致はあまりよくない。理論的に計算で求めた x_1 と温度の関係

から $x_1=\frac{1}{2}$ として求めた Θ_L の理論値は、実験値よりかなり低い。これは次の3つの理由によると思われる。

(1) Θ_L の実験値は、Shultz-Floryの方法¹⁷⁾で求めたが、この方法は ψ_1 が一定の場合に成立つもので実際には ψ_1 は温度に依存し、温度とともに減少する。したがって Θ_L の真の値は、この方法で求めた値より小さくなる可能性がある。

(2) 実験で求めた Θ_L は、高温でのMEKの蒸気圧下での値で、

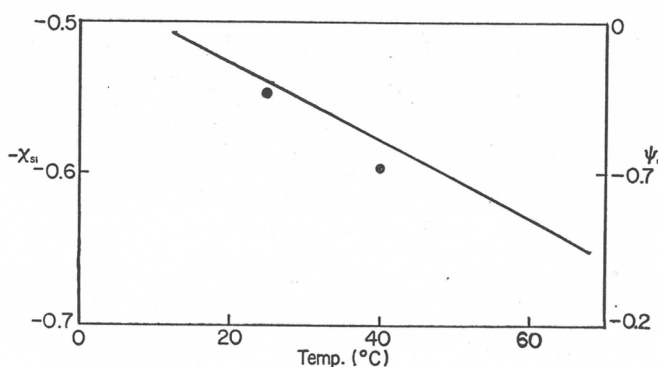


図9 ポリスチレン-MEK系の x_{s1} の温度依存性, (●)は実験値, 実線は理論曲線, いずれも $x_{s1}=x_1-x_{h,1}$ より求めた

$P=0$ の場合はこの値より小さくなる。

(3) 高温での MEK の α , v^* , γ およびポリスチレンの γ の実測値がないので, 近似計算で求めた。したがって高温での ψ_1 の計算値には, かなりの誤差があると思われる。

以上の3つの理由で, ⑩L 理論値が実験値より小さくなったと思われる。

この研究にあたり, ポリスチレンおよび MEK の状態方程式パラメーターを雑誌¹³⁾ に発表する前に教えていただいた Flory 教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- 2) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions" Harper & Row Inc, New York, N. Y. (1971)
- 3) P. I. Freeman, J. S. Rowlinson, *Polymer*, **1**, 20 (1959)
- 4) I. Prigogine, N. Trappieriers, V. Mathot, *Disc. Faraday Soc.*, **15**, 93 (1953)
- 5) A. Bellemans, C. Colin-Naar, *J. Polymer Sci.*, **15**, 121 (1955)
- 6) I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam (1957)
- 7) G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, *J. Polymer Sci.*, **57**, 79 (1962)
- 8) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964)
- 9) P. J. Flory, *ibid.*, **87**, 1833 (1965)
- 10) A. Abe, P. J. Flory, *ibid.*, **87**, 1838 (1965)
- 11) P. J. Flory, J. L. Ellenson, B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **1**, 279 (1968); B. E. Eichinger, P. J. Flory, *ibid.*, **1**, 285 (1968); P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwall, *ibid.*, **1**, 287 (1968)
- 12) B. E. Eichinger, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035, 2053, 2061, 2066 (1968)
- 13) H. Höcker, G. J. Blake, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2251 (1971); P. J. Flory, H. Höcker, *ibid.*, **67**, 2258 (1971)
- 14) A. H. Liddell, F. L. Swinton, *Disc. Faraday Soc.*, **49**, 115 (1970)
- 15) D. W. Dreifus, D. Patterson, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 631 (1971)
- 16) F. Hamada, K. Fujisawa, A. Nakajima, *Polymer Journal*, **3**, (1972)
- 17) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, N. Y. (1953)
- 18) C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 677, 862 (1950)
- 19) R. Reid, T. Sherwood, "Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill Book Company, New York, N. Y. (1958)
- 20) 村上幸夫, 田村勝利, 藤代克一, 第21回高分子学会年次大会 (1972) 報告

新しい重合度分布測定法とその 分離機構について

稲垣 博* 神山文男** 呑海信雄*

1. は し が き

共重合体の分別に薄層クロマト法 (TLC) を適用する際、分離は主として化学組成あるいはモノマー配列様式の差によっておこり、分子量には殆んど影響されないという事実が見出されている¹⁻³⁾。この結果は、TLC が従来、共重合体の組成による分別に用いられていたクロス分別に比べてはるかに簡便かつ有利である証拠を示すものであるが、同時に、TLC の分離が何故分子量に無関係でありうるのかという疑問を提起するものでもある。

この報告は、上記の問いに答えるため行なわれた TLC による分離機構の実験的解明とこの研究によって示唆された TLC を用いる分子量分別の可能性をラジカル重合により得られたポリスチレンについて検討した結果を要約し、それとともに、いわゆる「分子ふるい効果」(molecular sieving effect) を TLC に導入する試みについて行なったものである。なお実験の詳細については、われわれの既発表の原報⁴⁻⁶⁾ を参照されることを期待している。

2. 分離のメカニズム

TLC やペーパークロマト法の原理は、周知のごとく毛管作用によって流れる展開剤の速度に対し試料の移動速度が遅延する効果 (retarding action) にもとづくものである。したがって、試料と固定相の間に、例えば吸着というごとき相互作用がなく、試料が展開剤と同じ速度で移動すれば R_f 値 (rate of flow) は 1 となり、逆に試料の移動が全く認められない場合、 $R_f=0$ となる。TLC による分離とは、与えられた試料が次の 3 種の相互作用、すなわち試料 (高分子) - 固定相、固定相-展開剤 (溶媒)、展開剤-試料 (以下、それぞれ P-S, S-D, D-P と略記) の大小の兼ね合いによって 0 と 1 との間のある R_f 値を示し、この値が試料のもつ化学的特性、例えば、化学組成¹⁾、モノマー配列様式²⁾、立体異性³⁾ ならびに分子量によって異なることを意味する。

われわれが実施した分離機構の研究⁴⁾ においては、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 分別物、MA-2 (粘度平均分子量 $M_v=41.2 \times 10^4$) を試料とし、固定相としてシリカゲル (Kieselgel G, E. Merck AG., Darmstadt) ならびに展開剤として組成を異にするクロロフォルムとメタノールの混合液が用いられた。結果は図 1 に示されているごとく、 R_f 値は展開剤の組成、すなわちメタノールの容積分率 V_2 とともに著しく変化する。注目すべきことは、クロロフォルム単独を展開剤として使用すると試料の移動がみられず $R_f=0$ であるが、極めて少量のメタノ

* 京大化研 ** 積水化学工業株式会社研究所

ールを混入すると突然試料の移動がおこることである。ついで $V_2=0.15$ 程度メタノール量が上昇すると $R_f=1$ に達し、換言すれば、試料は展開剤と同じ速度で移動し、この状況は $V_2=0.6$ 附近まで続く。さらにメタノール含量を増すと、 R_f 値は急激に減少の途をたどり、 $V_2=0.8$ では $R_f=0$ となり、試料の移動はみられなくなる。

図1に示された R_f と V_2 の関係は、TLC による分離機構を調べる上幾多の手がかりを与えると同時に TLC 実験に際して、展開剤の選択に重要な示唆と指針をもたらすものと考えられる。先ず分離のメカニズムを論じるため、模式的にかかれた図2をかかげる。純クロロフォルム（図中、白丸で示す）を展開剤として用いたとき、既述の3種の相互作用の相互関係は次のごとくなるはずである。すなわち、PMMA 側鎖のカルボニル基とシリカゲルとの相互作用 P-S はクロロフォルムの極性が低いため相互作用 S-D に比べて非常に強く、それ故、この展

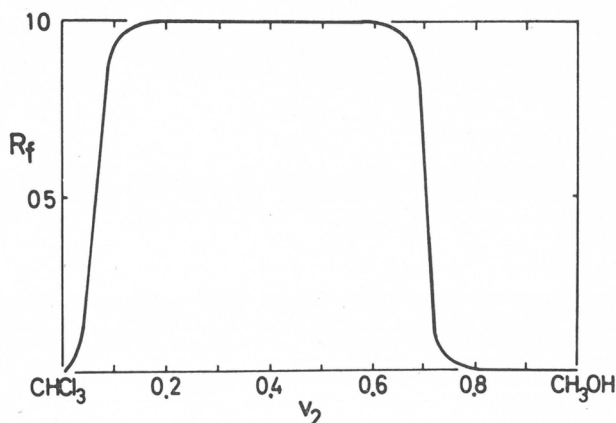


図1 PMMA 分別試料の TLC 展開における R_f 値と展開剤組成（メタノールの容積分率）との関係

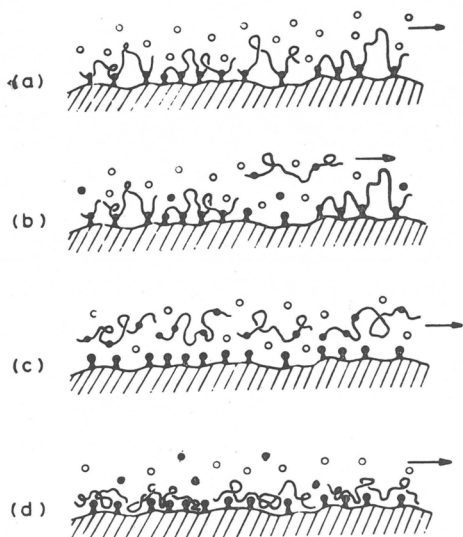


図2 TLC 分離機構の模式的説明（各図の斜線を施した部分はシリカゲル表面を、白丸はクロロフォルム分子、黒丸はメタノール分子を示す）

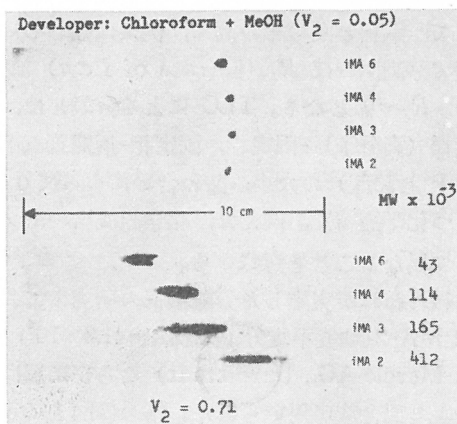


図3 分子量の異なる PMMA 分別試料のクロロフォルムとメタノール混合液による展開のクロマトグラム。上図は組成 $V_2=0.05$ 、下図は $V_2=0.71$ の場合を示す。

開剤が PMMA の良溶媒である（相互作用 D-P は充分大きい）にもかかわらず、高分子鎖は固定相に吸着され、その結果 $R_f=0$ を与える（図 2(a)参照）。しかしメタノールが少量添加されると、この極性の高い溶媒分子が固定相の吸着活性座席の一部を占めるため、高分子の脱着が始まり、 $0<R_f<1$ の状況が現出する（図 2(b)参照）。さらにメタノール量が増加し、固定相のあらゆる吸着活性座席がメタノール分子によって占有されると、試料の移動に対する固定相の遅延作用は消滅し、 $R_f=1$ 結果としての状態が経続する（図 2(c)参照）。 $V_2>0.6$ に至ると相互作用 D-P が低下し、PMMA はこの組成の展開剤中に溶解しがたくなり、相分離現象がおこって固定相上に沈着し、移動は停止する（図 2(d)参照）。

以上の考察をまとめてみると、 $0<V_2<0.15$ での展開機構は物理的な吸着脱着のプロセスにもとずき、他方、 $0.6<V_2<0.8$ では高分子の相分離のプロセスにもとづくものと考えられる。問題は、これら 2 つの領域で R_f 値の分子量依存性がどのように現われるかであり、この点を検討するため 2 つの異なった組成、すなわち、 $V_2=0.05$ と $V_2=0.71$ をもつクロロフォルムとメタノール混合液を展開剤として異なる分子量をもつ PMMA 分別物を展開した。図 3 に示したクロマトグラムより明らかなごとく、 $V_2=0.05$ 、すなわち吸着脱着プロセスが作用する領域で R_f の分子量依存性は認められないが、相分離プロセスが作用する $V_2=0.71$ の展開剤では著しい分子量依存性が認められる。この実験事実より、展開剤を試料高分子に対して溶媒——必ずしも良溶媒である必要はない——であるように選び、吸着脱着プロセスのみが主としておこるようにした場合、TLC の分離は試料高分子の化学組成やマイクロ構造の差異にもとづいて達成され¹⁻³⁾、一方、相分離プロセスが優先する展開剤では分子量分別⁶⁾が主として達成されると結論される。

この結論をさらに裏付けるため、分子量の異なる単分散ポリスチレン試料を単一溶媒アセトンで展開することを試みた⁵⁾。この動機は、ポリスチレンが分子量 20,000 以下の場合のみアセ

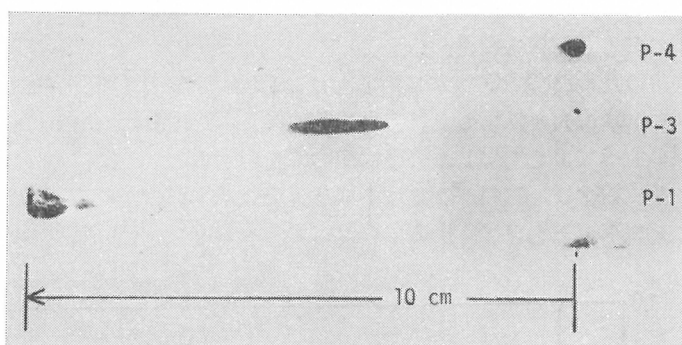


図 4 単分散ポリスチレンをアセトンで展開したクロマトグラム。試料の分子量は上から 5×10^4 , 1×10^4 , 2×10^3

表 1 ベンゼン(a), ブタノン(b), アセトン(c)およびエタノール(d)からなる混合溶媒によるポリスチレン試料 TLC の展開結果

混合容積比 (a : b : c : d)	R_f 値				
	P-1 (0.20)*	P-3 (1.03)	P-4 (5.10)	P-5 (16.0)	P-6 (49.8)
3 : 1 : 6 : 4	0.80-1.00	0.42-0.52	0.03-0.09	0	0
4 : 2 : 6 : 4	0.74-1.00	0.46-0.61	0.24-0.50	0.06-0.16	0
5 : 3 : 6 : 4	0.70-1.00	0.40-0.70	0.30-0.49	0.14-0.28	0-0.28

*) カッコ内の数値はポリスチレン試料の分子量 $\times 10^{-4}$ の値を示す。

表2 TLC と GPC による試料 P-W の
重合度分布測定結果の比較^{*)}

	分子 量	
	数 平 均	重 量 平 均
TLC	45400	76600
GPC	30300	78100

^{*)} P-W の粘度平均分子量: 74300

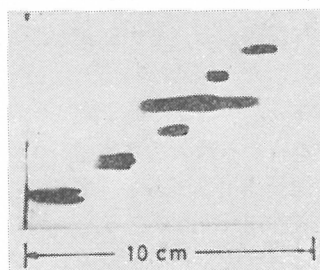


図5 ラジカル重合試料 P-W に関して得られたクロマトグラム。被展開試料は上から、P-6, P-5, P-W, P-4, および P-3

トンに可溶であるという周知の実験事実にもとづく。図4にそのクロマトグラムを示す。試料 P-1 の分子量は2,000で溶媒先端まで展開されるが、P-3 (分子量10,300) は中間 R_f 値を示し、さらに P-4 (分子量51,000) は出発点にとどまっている。

3. 重合度分布の決定⁶⁾

TLC によって分子量分別を行なう原理は、試料高分子に対する展開剤の熱力学的性質を考慮し、相分離プロセスを展開中におこさせることにあったことが明らかになった。実験に供した試料は60°Cで AIBN (0.4wt%) を開始剤として 9wt% まで塊状重合したポリスチレンを2区分に分別した低分子量区分で、その粘度平均分子量は74,300であった。既知分子量をもつ試料として5種の単分散ポリスチレンを未知試料と同時に展開した。展開剤としてベンゼン、ブタノン、アセトンおよびエタノールの混合液を用い、その適切な組成を決定するため予備実験を行ない、表1のごとき結果を得た。

重合度分布決定のための TLC 実験に際しては、連続溶媒濃度変化法 (concentration gradient development) を採用した。この展開法によった理由は、第1に必要な分子量範囲にある試料のすべて $0 < R_f < 1$ の移動距離内に展開すること、換言すれば個々の試料の移動を抑制すること、および、試料がクロマトグラム上で示すいわゆる Tailing 現象を可及的に少なくすることにあった。さて、展開に先だって、ベンゼン (5mL)、アセトン (15mL) お

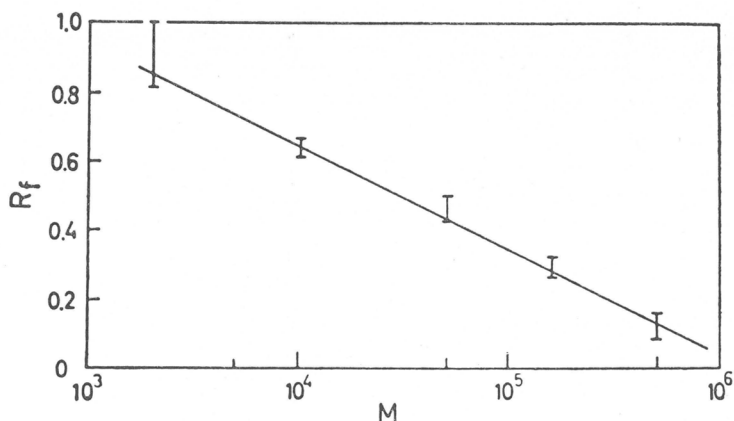


図6 相分離プロセスにもとづく TLC 分離における R_f と分子量の関係

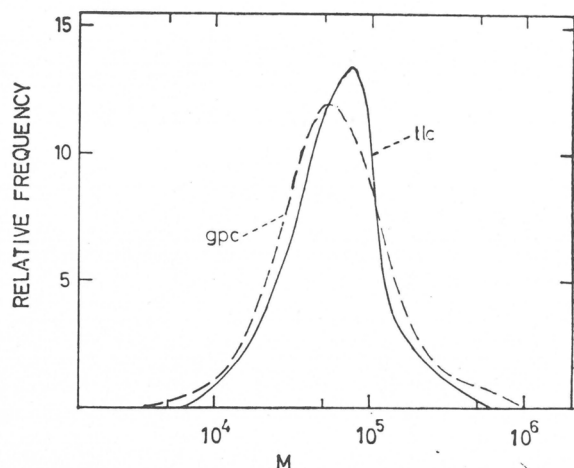


図7 TLC と GPC によって得られた分子量分布の比較

よびエタノール (10ml) からなる混合液を展開槽に入れ、実験開始後、溶媒先端が試料をスポットした点(出発点)を過ぎた瞬間からベンゼンとブタノンの等容混合液を槽中に滴下した。添加量は全容積 15ml で、添加速度は展開の進行とともに減少させ、展開終了時(溶媒先端が 10cm の高さに到する時)、展開剤組成が表 1 の 5 : 3 : 6 : 4 になるよう調節した。得られたクロマトグラムを図 5 に示す。未知試料 P-W は帯状に展開され、重合度分布のあることを示唆する。

図 5 に示したクロマトグラムから重合度分布を決定するためには、2つの補助資料が必要である。詳細は原報⁶⁾にゆずるとして、その第1は R_f 値と分子量の関係であり、これは同時に展開された標準試料のクロマトグラムから直ちに求められる。結果は図 6 に示すときも $R_f = A - B \log M$ でよく近似される。第2の資料はクロマトグラム上の試料濃度と呈色されたクロマトグラムを撮影したフィルム上の黒化度との相対関係である。これらの補助関係を用いて重合度分布を評価し、ゲルパーミューションクロマトグラフィー (GPC) より求めた結果との比較を図 7 に示す。GPC の結果は特に補正を加えていないので、正確な重合度分布とは云いがたい。しかし、P-W について両方法によって計算された数平均、重量平均分子量は、表 2 に与えたごとく、かなり良好な一致を示している。同様な結果は Otocka らによっても報告されている⁷⁾。

4. TLC と分子ふるい効果

GPC の分離機構はカラム中に充填した多孔性ゲル(macroporous gels)が示す「分子ふるい効果」(molecular sieving effect)によるものであることは周知のところである。最近、孔径の定まった多孔性シリカゲルが E. Merck 社などから市販されるに至ったことを契機に、このようなゲルを TLC の固定相として用い、GPC と同じ分別効果が期待できないものであろうか? この可能性は既に 1968 年 Halpaap と Klatyk によって証明されたが⁸⁾、これらの研究者がクロマト法の専門家であって高分子化学者でなかったため、予備的な結果の報告に

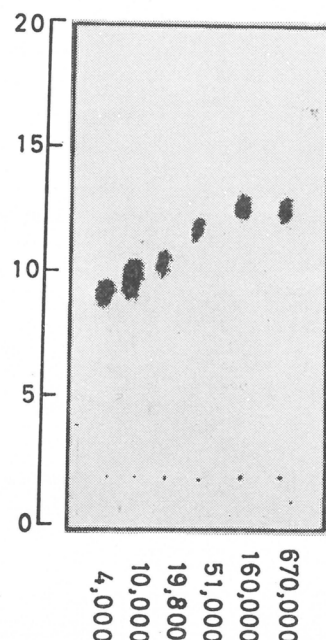


図8 分子ふるい効果にもとづく薄層クロマトグラム。(下端の数値は試料の分子量を示す)

とどまっている。

このような状況にかんがみ、呑海らはこの問題を取上げ、TLC において分子ふるい効果のおこる実験条件を詳しく調べた⁹⁾。その結果、分子ふるい効果を TLC で発現させるための必須条件が確立された。すなわち、(1)固定相が予め充分展開剤を含んでいなければならないこと、換言すれば、単位重量当りの固定相にまれる展開剤の重量 (phase ratio) が ある値より充分大きくなければならないということ、(2)試料高分子と固定相の間の吸着相互作用 P-S が無視されるよう極性の高い展開剤を採用しなければならないこと、(3)展開剤は高分子の相分離をおこすような系であってはならないことの 3 点である。

実験にはシリカゲル Type 150 および 500 (E. Merck AG.) をそれぞれ固定相とした薄層を調製し、テトラヒドロフラン (THF) を展開剤として単分散ポリスチレンの分離が試みられた⁹⁾。先ず、実験条件(1)を満すため、クロマト板を THF で予備展開 (pre-elution) し、この板上に高分子試料溶液をスポットする。溶媒先端が出発点より 15cm 上昇したとき展開を停止し、呈色してクロマトグラムを調べる。このような操作を実施した場合、予備展開の距離が 10cm をこえるとき、分子ふるい効果が明確に現われることが確認された。図 8 はシリカゲル Type 150 を使用して得られたクロマトグラムであり、このゲルの permeability limit (PL) が分子量規準で約 1×10^5 にあることに対応して、分子量 16×10^4 ならびに 67×10^4 の試料の分離はみとめられない。

以上のごとく、多孔性ゲルを固定相として分子ふるい効果によって分子量分別を行なうことは、先に述べた相分離プロセスによつての分別にくらべ、展開剤の選択が容易であること、展開条件、例えば濃度の調節、連続溶媒変化法の適切な条件決定など複雑な因子に悩まされることが少ないため、今後の応用の拡大化が期待される。Otocka らもわれわれと同時期、この種の研究を進め、全く同じ結論を得ており、彼らはこの方法を TLGPC (thin layer gel permeation chromatography) とよぶことを提唱している。

引用文献

- 1) H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520 (1968)
- 2) F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki, *Makromol. Chem.*, **125**, 286 (1969)
- 3) H. Inagaki, T. Miyamoto, F. Kamiyama, *J. Polym. Sci., Part B*, **7**, 329 (1969)
- 4) H. Inagaki, F. Kamiyama, T. Yagi, *Macromolecules*, **4**, 133 (1970)
- 5) F. Kamiyama, H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **49**, 53 (1971)
- 6) F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 518 (1970)
- 7) E. P. Otocka, M. Y. Hellman, *Macromolecules*, **3**, 362 (1970); E. P. Otocka, *Macromolecules*, **3**, 691 (1970)
- 8) H. Halpaap, K. Klatyk, *J. Chromatogr.*, **33**, 80 (1968)
- 9) N. Donkai, H. Inagaki, *J. Chromatogr.*, **71**, 473 (1972)

グラフトポリマーの乳化作用

筏 義人* 堀井文敬* 桜田一郎*

1. 緒 言

ブロックおよびグラフトコポリマーは同一分子内に異なるモノマー単位AおよびBからなる連続鎖を含有している。従って、これらのコポリマーはAあるいはBホモポリマー単独ではみられない特異な性質を示すことが期待される。その一つは通常の低分子界面活性剤が示すような乳化能であろう。たとえば、Hughes, Brown¹⁾は、ポリアクリル酸エチルエマルジョン中でスチレンを重合することによって得られた重合生成物に共通溶剤を加えた場合、両ホモポリマーの混合物では二相に溶液が分離するのに対し、白濁した一相の溶液が得られることを見出した。同じようなエマルジョン生成現象は Molau によっても報告されている²⁾。Molau は、重合中に生成したと思われる A-B グラフトポリマーが、A高分子溶液粒子とB高分子溶液連続相との界面に局在化するためにエマルジョンが生成すると考えた。

最近、Wellons ら³⁾は、非相溶性のホモポリマーAおよびBのブレンド溶液からキャストイング法によって作成したフィルムは不透明であるのに対し、その溶液にあらかじめ少量の A-B グラフトポリマーを添加した場合には、透明なフィルムが得られるという興味ある事実を見出した。Riess ら⁴⁻⁶⁾は、このグラフトあるいはブロックコポリマーの添加効果をより詳細に研究し、これらの A-B コポリマーの存在によりホモポリマーAおよびB間の非相溶性が減少すると結論した。

よく知られているように、グラフト重合生成物からの純グラフトポリマーの分離を分別沈殿法により行なうことはきわめて困難である⁷⁾。というのは、沈殿剤を加えたとき安定なサスペンションができてしまい、通常の方法ではこのサスペンションを凝結しにくいからである。この異常なサスペンション安定性も、上述した共存グラフトポリマーの乳化効果に起因すると思われる。

本報の目的は、化学構造の明らかなグラフトポリマー試料を用いて、できるだけ定量的にグラフトポリマーの乳化作用を研究することにある。そのためにまず、ホモポリマーAと少量の対応する A-B グラフトポリマーを含む溶液に、ホモポリマーの沈殿剤を添加したとき、いかにホモポリマーの沈殿がグラフトポリマーによって保護されるか、つまりホモポリマーが乳化されるかということを検討した。用いたグラフトポリマーはポリ(ビニルアルコール (PVA)-g-メタクリル酸メチル)とポリ(酢酸ビニル-g-メタクリル酸メチル)である。いずれも枝の長さは幹の長さにはほぼ等しく、1分子中の枝の本数は1本である。乳化されるホモポリマーはいろいろの重合度をもつポリメタクリル酸メチル (PMMA) である。共通溶剤にはジメチルス

* 京都大学工学部高分子化学教室

ルホキシド (DMSO), PMMA の選択的沈殿剤には水を用いた。

A ホモポリマー—B ホモポリマー—良溶剤系に少量の A-B グラフトポリマーを添加したときに生成するエマルジョン, すなわち POO エマルジョンについては, 別報にて報告する予定である⁸⁾。

2. 実 験

グラフトポリマー試料の合成とそのキャラクタリゼーション

PVA-MMA グラフトポリマーは, 水膨潤 PVA フィルムにメタノールおよびトリクロロエチレン存在下で MMA を同時照射法放射線グラフト重合することにより合成した。トリクロロエチレンは, 枝の長さを幹の長さ程度にまで低下させるために加えた。重合生成物からのグラフトポリマーの分離は, ホモ PMMA をベンゼン, 未反応 PVA を水-*n*-プロパノール (75-25) でそれぞれ沸点下で交互に抽出することにより行なった。抽出は, 抽出液中にいずれかのポリマーが検出される限り繰返して行なった。抽出が完了したときの抽出残査を純グラフトポリマーとみなした。グラフトポリマー, 出発幹ポリマーおよび枝ポリマーの数平均分子量は, ポリマー中の水酸基を完全に酢化したのち, それらのベンゼン溶液の浸透圧を測定することにより決定した。枝ポリマーのグラフトポリマーからの分離は, 幹 PVA 中の 1,2-グリコール結合を過ヨウ素酸で酸化分解することにより行なった。得られた数平均分子量とグラフトポリマーの化学組成より, グラフトポリマー 1 分子あたりの枝の数は 1 本と求まった。枝および幹の重合度 (DP) は, 試料 M1M の場合, それぞれ 1,810 と 2,740 であり, M7M の場合, 1,560 および 2,780 であった。本報においては, 特に断わらない限り, 試料 M1M を用いた。

より詳細なグラフトポリマーの合成法とそのキャラクタリゼーションについては, 別報で報告した⁹⁾。

ホモポリマー

用いたホモ PMMA のうち重合度が 870, 1,040, 1,200, 1,500 および 1,770 のものはグラフト重合中に副生したものであり, 重合度 3,540 のホモ PMMA は AIBN を開始剤に用いて塊状重合したものである。重合度はいずれも浸透圧法により測定した。試料はすべて未分別のまま使用した。

沈殿平衡

ホモ PMMA とグラフトポリマーとを同時にガラス管中で DMSO に溶解した。ホモ PMMA の濃度はつねに 1.0% に保ったが, グラフトポリマーの濃度は大幅に変えた。所定量の水を室温下で溶液に添加後, ガラス管を封じた。ついで封管を湯浴上で, 水添加により沈殿したポリマーを再溶解するために加熱した。完全に再溶解したのち封管を 30°C の恒温槽に 48 時間浸漬し, 沈殿平衡あるいは液-液相平衡に達せしめた。平衡状態には, ほとんど 1 日以内に到達した。

平衡状態にまで沈殿したポリマーは, 溶液から傾瀉法 (例外的に遠心分離した場合もある) により分離し, メタノールあるいは水で洗滌し, 最後に乾燥秤量した。液-液相分離した場合は, 濃厚相を希薄相から傾瀉法により分離したのち, メタノールあるいは水を加えて濃厚相中のポリマーを回収した。

電子顕微鏡写真

電子顕微鏡写真は、沈殿から保護されたホモPMMAを含むエマルジョンをその中のDMSOを除くために水で透析したのち、室温下でコロジオンまたはポリビニルホルマール膜上で乾燥し、撮影した。また比較のために、エマルジョンをメタノールに投下して凝濁、乾燥したのち、ふたたびコロジオン膜上に分散して電子顕微鏡写真を撮影した。

3. 結 果

ホモPMMAの沈殿に及ぼすグラフトポリマー濃度および水濃度の影響

グラフトポリマーの乳化効果は、ホモポリマーは沈殿状態にあるがグラフトポリマーはまだ“溶解状態”にあるという条件下で検討した。本実験で採用した溶剤—沈殿剤の組合せはDMSO—水である。DMSO中のホモPMMAの濃度はつねに1.0%に保ち、沈殿剤(水)含率はいろいろ変えた。

図1は、30°CのDMSO—水混合系におけるホモPMMAの沈殿曲線を示したものである。図にみられるとおり、PMMAを完全に沈殿するのに要する水の量はきわめて少ない。この程度の少量の水では、グラフトポリマーは全然沈殿しなかった。ホモPMMAの白濁開始点に及ぼすグラフトポリマーの添加の影響を示したのが図2である。図からこの程度の少量のグラフトポリマーの存在は、少なくともホモPMMAの白濁点に何ら影響を与えないことがわかる。しかしながら、ガラス管の底に沈殿するホモPMMAの量は、グラフトポリマーが共存することによって明らかに減少し、溶液の外観は次のように変化した。

グラフトポリマーが存在しない場合は、PMMAのDMSO溶液は水の添加により白濁し、ついで1日も経過しないうちに、二つの透明相に分離した。水の添加量が多くなると、上相は全くポリマーを含んでおらず、下相は膨潤した沈殿PMMAのみであった。これは通常のホモ

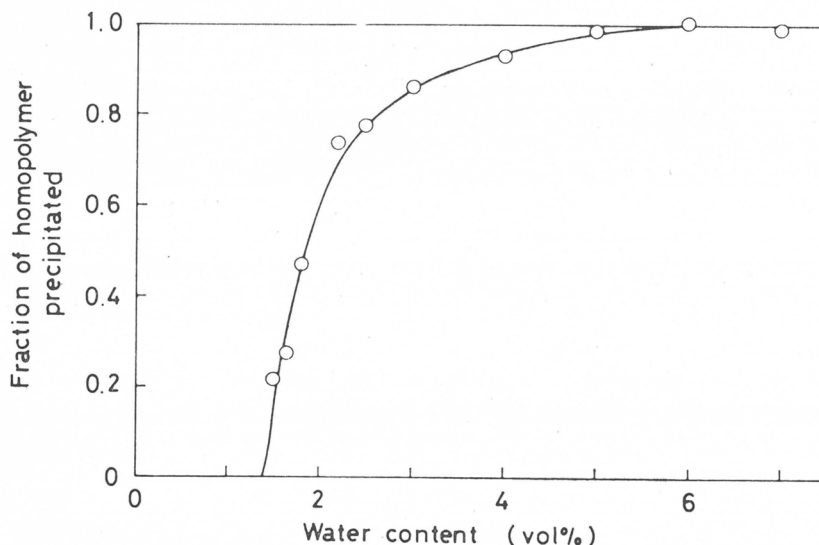


Fig. 1. A precipitation curve of homoPMMA in DMSO-water mixtures (initial polymer conc.=1.0 wt%, DP=1,500, temp.=30°C).

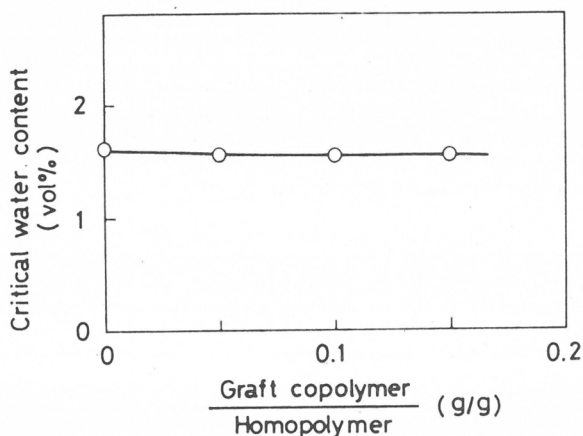


Fig. 2. Influence of PVA-MMA graft copolymer on the critical water content necessary for the incipient cloud point of homoPMMA in DMSO-water mixtures (conc. of homopolymer = 1.0wt%, DP=1,500).

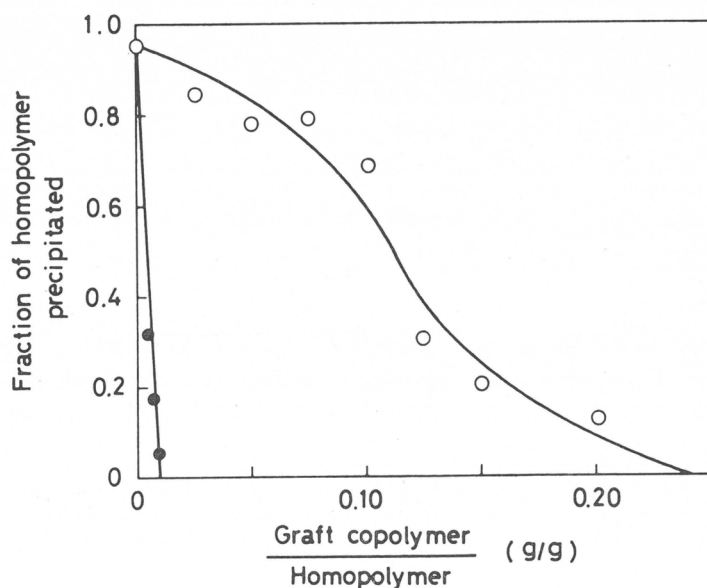


Fig. 3. An example of the protection effect of PVA-MMA graft copolymer on the precipitation of homoPMMA. The polymer precipitated was separated by simple decantation (●) or under centrifugation (○). (DP=1,040).

ポリマー溶液に沈殿剤を加えたときに一般的に見られる現象そのものである。ところが、溶液中にグラフトポリマーが存在していると、上相の外観は透明から不透明に変化し、底に沈殿するホモポリマー量も減少し、添加グラフトポリマーが多くなると、その沈殿量はゼロになった。

図3は、その典型的なグラフトポリマー添加量と沈殿ホモポリマー量との関係を示したものである。水の量は、ホモポリマーがグラフトポリマーの存在しないときちょうどすべて沈殿するように調節した。図は明らかにホモPMMAの沈殿がグラフトポリマーの添加により大きく保護されることを示している。いいかえると沈殿ホモポリマー

がグラフトポリマーにより乳化されたといえることができる。底に沈殿すべきホモポリマーをすべて乳化するのに必要な最少グラフトポリマー量はホモPMMAのわずか1.0%である。このとき、溶液は全体にわたって均一に白濁しており、白濁状態は少なくとも6ヶ月間は変化しなかった。白濁液を24,300gで10分間遠心分離した場合でも、まだかなりの量のホモPMMAが底に沈殿せずに液中に保たれていた。この結果も図3に示した。

上記の実験に用いたホモPMMAのPDは1,040

である。そこで次に、乳化におけるホモPMMAのDPの影響を検討した。結果を図4に示す。沈殿したポリマーは傾瀉により分離した。図より明らかなように、グラフトポリマーのホモPMMAに対する乳化効果は、ホモPMMAのDPが低下するほど顕著である。このようなホモポリマーのDPの顕著な依存性は、非相溶性ポリマーブレンドのブロックポリマーによる

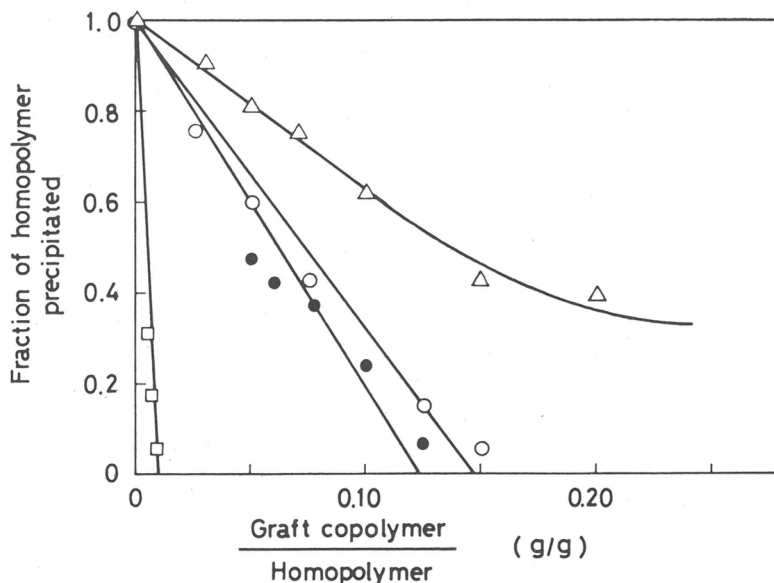


Fig. 4. The protection effect of PVA-MMA graft copolymer on the precipitation of homoPMMA with various DP's.

- : DP=1,040, water content=5.0vol%
 ● : " =1,500, " =6.0 "
 ○ : " =1,770, " =4.0 "
 △ : " =3,540, " =3.5 "

相溶化あるいは可溶化現象の場合にも見出されている^{4-6, 10, 11}。

上記の実験における水の添加量は、グラフトポリマーが存在しないときすべてのホモポリマーがちょうど沈殿するように調節された。図5は、水をその臨界量より少なく加えたときの結果を示したものである。この場合には、沈殿曲線に平坦部が現われる。この平坦における上相の外観はつねに透明であり、グラフトポリマーがホモPMMAの相分離に何らの影響も与えていないことを示している。しかし、グラフトポリマーの添加量がある限界値以上になると、溶液上相は透明から不透明に変化し、乳化効果の生じることがわかる。

逆に、水の添加量が臨界量以上の場合には図6に示したようにグラフトポリマーの添加量が少ない限り、より少ないグラフトポリマー量で、多くのホモポリマーの沈殿が保護されている。

図5および6の結果に基づいて、ホモポリマーの乳化に関する相図をグラフトポリマーおよび水の添加量の関数として描くことができる。図7にその結果を示したが、図中の白丸は、図5の平坦部の右端におけるグラフトポリマー量に相当しており、黒丸は、図5および6にみられるとおり、すべてのホモポリマーがちょうど乳化されるところのグラフトポリマー量に対応している。領域Ⅰは添加グラフトポリマーがホモポリマーの沈殿に全く影響せず、領域Ⅱはホモポリマーの沈殿が完全に十分ではないが、グラフトポリマーによって保護される領域を示す。領域Ⅲは、沈殿するべきホモポリマーがすべてグラフトポリマーによって乳化される領域である。図中の破線は、グラフトポリマーが存在しないときちょうどすべてのホモポリマーを沈殿させる水の添加臨界量である。

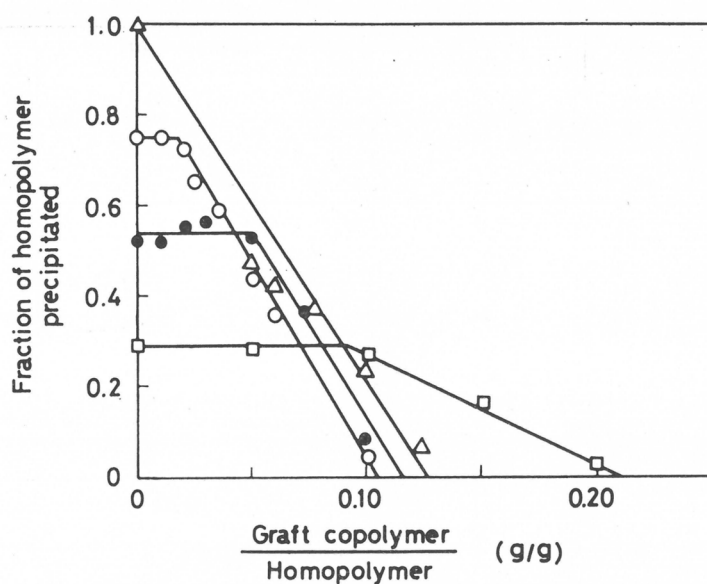


Fig. 5. Influence of the water content added by smaller amounts than to cause just total homopolymer to precipitate (DP=1,500).

□ : water content=1.6 vol%
 ● : // =1.8 //
 ○ : // =2.3 //
 △ : // =6.0 //

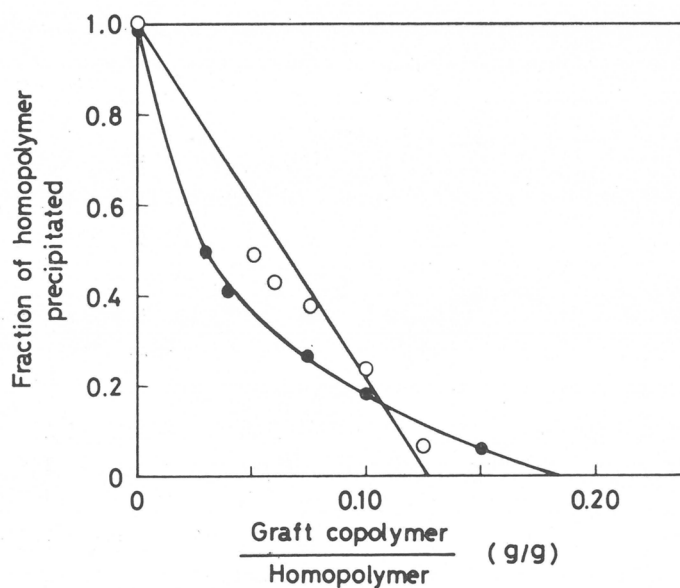


Fig. 6. Influence of the water content added by larger amounts than to cause just total homopolymer to precipitate (DP=1,500).

● : water content=6.0 vol%
 ○ : // =8.0 //

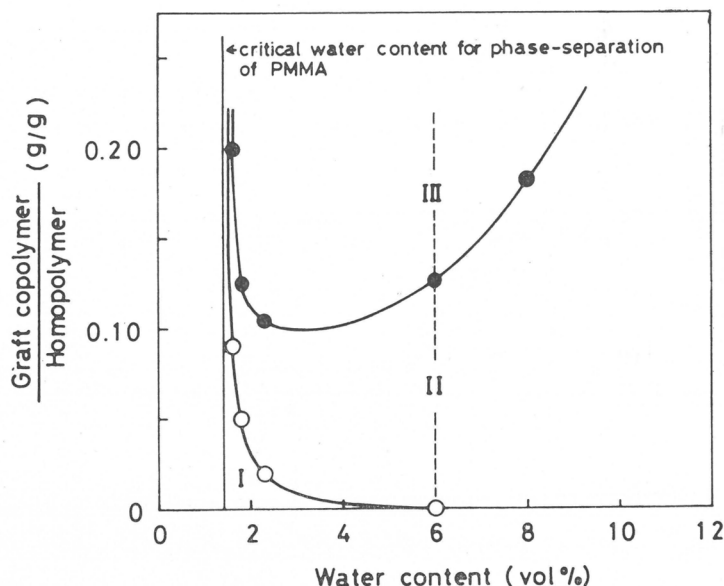


Fig. 7. Phase diagram for emulsification of homoPMMA by PVA-MMA graft copolymer in DMSO-H₂O (DP=1,500). See the text about the symbols in the figure.

エマルジョン粒子径

図8(a)は、水で透析したエマルジョンの電子顕微鏡写真を示したものである。写真によると、通常のエマルジョン粒子と同様円形粒子が明瞭に認められる。図8(b)は、図8(a)に用いたのと同じエマルジョンをまずメタノールに投下して凝固させ、それをあらためて再分散した粒子の電子顕微鏡写真である。興味あることには、一度凝固してしまったあとにおいても、粒子は球形を保っていることがわかる。

エマルジョン粒子の半径を電子顕微鏡写真より読みとり、その平均半径 $\bar{R}$ ($=\sum n_i R_i^3 / \sum n_i \cdot R_i^2$) を表1に示した。このときの電子顕微鏡写真はエマルジョンを水で析してから撮影したものである。エマルジョンは、グラフトポリマーとしてM7M試料を用い、そのグラフトポ

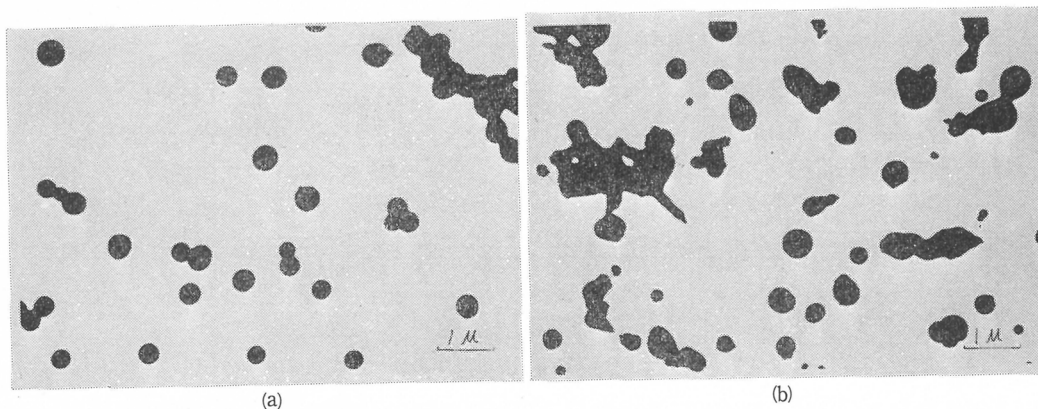
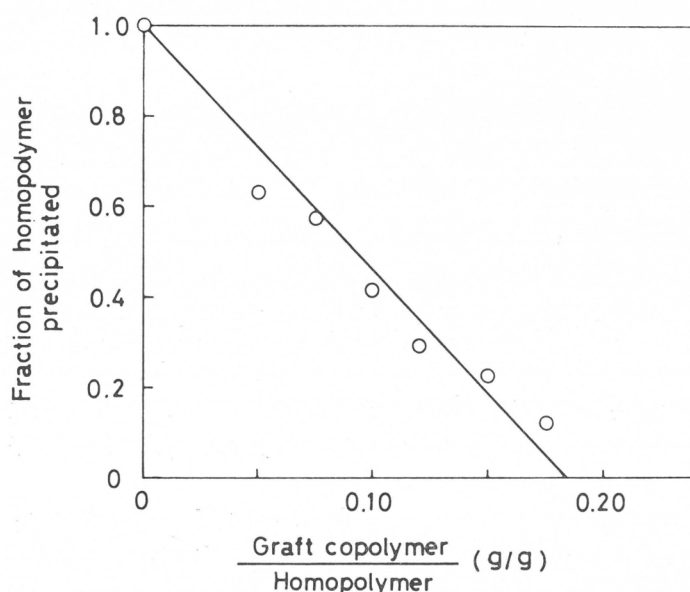


Fig. 8. Electron microscopic photographs of colloidal particles in the emulsion containing homoPMMA protected from precipitation by the presence of PVA-MMA graft copolymer. Concerning (a) and (b), see the text.

Table 1. Influence of the graft copolymer content on the radius of the emulsion particle.

GP content ^{a)} (%)	$\bar{R}$ (μ)		
	DP of homopolymer		
	870	1,200	1,500
7.41	0.237	—	—
9.09	0.188	0.256	—
11.1	0.167	0.204	0.242
13.0	0.149	0.182	0.200
14.9	0.143	0.168	0.188

a) weight percent of the graft copolymer in the total polymers.

**Fig. 9.** Protection effect of PVAc-MMA graft copolymer on the precipitation of homoPMMA in DMSO-H₂O (DP=1,500).

乳化実験を行なった。乳化されるホモポリマーは、重合度が 1,500 のホモ PMMA である。溶剤—沈殿剤系は、PVA—MMA グラフトポリマーの場合と同じく、DMSO—水である。この PVAc—MMA グラフトポリマーの溶液も、ホモ PMMA をちょうど完全に沈殿するような水の添加量では、全然白濁しなかった。図 9 に乳化の実験結果を示した。図より明らかなように、このグラフトポリマーもまた、ホモ PMMA の沈殿を阻止している。

4. 考 察

上述の実験で明らかにされたように、ホモ PMMA は PVA—MMA あるいは PVAc—MMA のいずれのグラフトポリマーによっても乳化される。別の未発表実験によると、PVA—MMA グラフトポリマーは、ホモ PVA を DMSO—ベンゼン系において乳化することができた。ベ

リマーをすべてのホモ PMMA を乳化するのに必要な量より多く添加することによって作成した。水は、全ホモ PMMA をちょうど沈殿するのに必要な量だけ添加した。

ポリ酢酸ビニル—MMA グラフトポリマー—ホモ PMMA 系

上述の実験においては、グラフトポリマーとして PVA—MMA グラフトポリマーを用いたが、次に、このグラフトポリマーを完全に酢化、すなわちポリ酢酸ビニル(PVAc)—MMA グラフトポリマーに変換して

ンゼンは、PMMA の溶剤であるが、PVA の沈殿剤である。この場合、PVA と PVA—MMA グラフトポリマーを含む DMSO 溶液を多量のベンゼンに投下すると、液全体は肉眼には透明に見えた。しかし、チンダル現象が明白に認められたので、ホモ PVA は、やはり大きな粒子となって乳化されているものと思われる。従って、グラフトポリマーの乳化作用は、ある限られた系に対してのみ認められるのではなく、むしろ一般的な現象であると結論することができる。この乳化現象は、グラフトポリマーの特異な分子構造に原因すると考えられる（ホモ PV A はホモ PMMA の沈殿に対する保護効果を示さなかった）。ホモ PMMA の沈殿が保護されて生じたエマルジョンが少なくとも 6 ケ月間は安定であったという事実は、グラフトポリマーの乳化能がかなり大きいことを示している。このことから逆に、グラフト重合生成物からグラフトポリマーを単離する方法として、分別選択沈殿法が本当に効果的な方法であるのかということについてはかなりの疑問が生ずることになる。

図 5 および 6 から明らかなように、グラフトポリマーおよび水の添加量は、ホモポリマーの乳化に対して顕著にそして複雑に影響している。まず最初に、図 7 に示した相図の領域Ⅲにおける乳化機構、特に全ホモポリマーをちょうど乳化するのに必要な量の水を添加した場合の乳化機構について考察する。

領域Ⅲ ホモポリマーとグラフトポリマーの両者を含む均一透明溶液の温度をホモポリマーの白濁点以下にまで下げると、ホモポリマー分子は相互に凝集し、その結果溶液を白濁化するような大きさの粒子が生成するはずである。そのとき、グラフトポリマー中の枝 PMMA 部分はその粒子中に取りこまれるが、溶解鎖部分は粒子の中へは入っていないであろう。すると、エマルジョン粒子の表面は、沈殿剤の存在に無関係に溶解している PVA 鎖（または PV Ac 鎖）によっておおわれることになる。その結果粒子の表面層に存在する溶解鎖が粒子の凝

集を阻止するために粒子は液中に安定に分散する。

このグラフトポリマーの作用は、石ケン水溶液による油性液体の乳化作用に類似している。図 8 に示した電子顕微鏡写真も、上述の乳化機構を支持している。もしこの乳化機構が正しければ、図 10 に模式的に示したように、エマルジョン粒子表面はグラフトポリマーの単分子層で包まれていることになる。

この予想は次の計算により確認することができる。エマルジョンの、たとえば、100ml 中に存在する粒子の総表面積は次式で与えられる。

$$S = \sum n_i \cdot 4\pi R_i^2 \quad (1)$$

ここで n_i は、エマルジョン 100ml 中に存在する半径 R_i の粒子数である。これらのエマルジョン粒子中に存在するグラフトポリマー分子の総数は

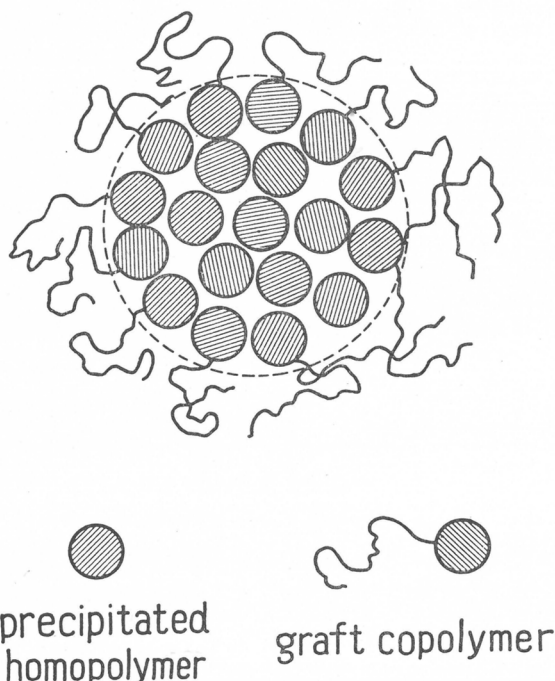


Fig. 10. Schematic representation of the protection mechanism.

$$N_g = W_g \cdot \frac{N_A}{\bar{M}_g} \quad (2)$$

である。ここで W_g はエマルジョン 100ml 中のグラフトポリマーの重量, $\bar{M}_g$ はグラフトポリマーの数平均分子量, N_A はアボガドロ数である。エマルジョン 100ml 中の全粒子重量は次式で与えられる。

$$W_0 + W_g = \sum n_i \cdot \frac{4}{3} \pi R_i^3 \cdot \rho \quad (3)$$

ここで W_0 はエマルジョン 100ml 中のホモポリマーの重量であり, ρ は粒子の比重である。従って, 粒子の半径は, 式(1), (2)および(3)よりグラフトポリマー 1 分子に割当てられる比表面積 $S_g (=S/N_g)$ の関数として次のように表わされる。

$$\frac{\sum n_i \cdot R_i^2}{\sum n_i \cdot R_i^3} = \frac{1}{R} = \frac{S_g}{3} \cdot \rho \cdot \frac{W_g}{W_0 + W_g} \quad (4)$$

得られたこの関係式が正しいかどうかを確かめるために, 表 1 に示した粒子半径の逆数を図 11 に $W_g/(W_0 + W_g)$ に対してプロットした。得られた結果は, 実験値が式(4)をかなりよく満足していることを示している。 $\rho = 1.188 \text{ g/cm}^3$ として図 11 の直線の勾配から求めた S_g 値は, ホモ PMMA の DP が 870, 1,200 および 1,500 の場合, それぞれ 6.3 , 4.9 および $4.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ であった。

一方, 粒子表面中のグラフトポリマーの枝 PMMA 部分が球形であると仮定すると, その粒子の断面積 S' は次式より算出することができる。

$$S' = \pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \cdot \frac{\bar{M}_b}{N_A} \right)^{2/3} \quad (5)$$

ここで $\bar{M}_b$ は枝 PMMA の数平均分子量である。ふたたび ρ を 1.188 と仮定すると, S' として $4.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ という値が得られる。この値はすでに求めた S_g と非常によく一致している。

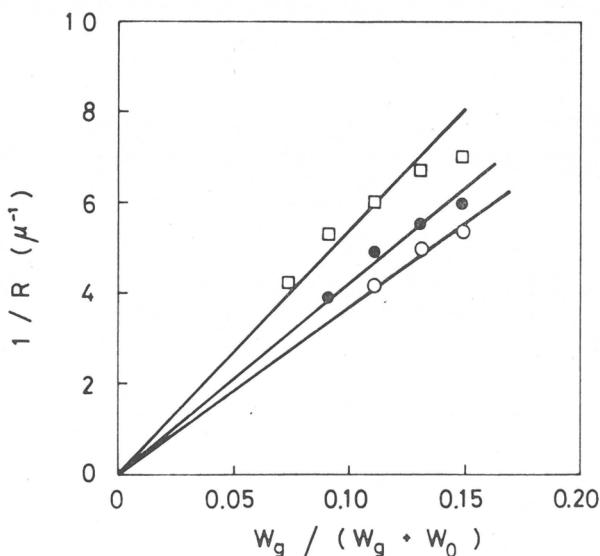


Fig. 11. $\frac{1}{R} - \frac{W_g}{W_0 + W_g}$ plot according to the eq. (4).

- : DP=1,500, water content=6.0 vol%
 ● : " =1,200, " =7.0 "
 □ : " =870, " =7.5 "

この結果は, とりもなおさずエマルジョン粒子がグラフトポリマーの単分子層でおおわれているという上記の予想を裏付けるものである。

領域 I この領域においては, 一部のホモポリマーは沈殿状態にあるので, グラフトの枝 PMMA の一部も沈殿状態にある可能性が高い。ところが, グラフトポリマーはホモポリマーの相分離に何らの影響も与えていない。現在, この結果に対して明確な説明づけをすることは困難であるが, 一応次のように考えることができる。一般的に認められているように, 液-液相分離の平衡到達過程においては, 溶液に沈殿剤を加えると最初溶液全体が一時的に不透明になり, その後, ゆるやかに二相に分離していく。平衡に達するまで

の初期の段階においては、枝部分が沈殿したグラフトポリマー分子は、図10に示したように白濁溶液中に存在する不安定粒子表面に局在し、それがなければ二相分離に至るような粒子の合体を妨げるであろう。もしも粒子表面上のグラフトポリマーの密度が粒子合体を妨げるほどには高くなければ、グラフトポリマーの添加効果は認められないであろう。この機構は、別報で報告する POO エマルジョンの機構にいくぶん類似している⁸⁾。もしもいわゆる臨界ミセル濃度 (CMC) より界面活性剤濃度が高くなければ乳化現象は起らないという通常のエマルジョンと本実験との類似性を強調すれば、いまの場合もホモポリマーを乳化するためにはグラフトポリマー濃度はある臨界濃度より高くなければならないと簡単に結論できるのか もしれない。もしそうならば、図5の平坦領域の右端におけるグラフトポリマー量とその CMC に等しいことになる。

当然、CMC は水の添加量が多くなるほど低下し、ついにはゼロになるものと思われる。なぜならば、グラフトポリマーの場合はたとえ1分子でも、ある有限量のホモポリマーを乳化できると考えられるからである。

領域Ⅱ 図4および5にみられるように、DP が3540 のホモ PMMA を除けば、底に沈殿した PMMA の分率は、すべての PMMA がまだ沈殿しないような水の添加量範囲では、グラフトポリマー含率とともにほぼ直線的に減少している(図7中の破線の左側部分)。この結果は、水含率が一定の場合グラフトポリマーの単位重量あたりつねに一定量のホモ PMMA が乳化されることを示している。

水含率がちょうどすべてのホモポリマーを沈殿させる含率より高くなると(図7中の破線の右側部分)、上述の直線関係はもはや認められない(図6)。この場合には、PMMA を凝集する力が沈殿剤量が多くなるほど強くなるため、乳化効果がさらに顕著に現われたものと考えられる。しかし、凝集力が強くなると、逆に、ちょうど全ホモポリマーを乳化するのに必要な量以上のグラフトポリマーが粒子中にとりこまれることになる。その結果、全ホモポリマーを乳化するためには、少し過剰量のグラフトポリマーが必要になる。これが、領域ⅡとⅢの境界曲線が上向きになる原因と思われる。

領域Ⅱにおける他の特記すべき結果は、図4にみられるように、ホモポリマーの DP が減少するほど、グラフトポリマーの乳化効果がより顕著になるということである。この結果はその DP によって PMMA 分子の凝集速度が異なるということから説明することができる。水含率が一定の場合、DP の高い PMMA は速やかに凝集するはずである。なぜならば、本実験においてはホモ PMMA とグラフトポリマーの両者が完全に溶解状態にある約100°Cの溶液をゆるやかに30°Cにまで冷却することによって沈殿平衡に至らしめたからである。従って、水含率の差の影響を無視すると、グラフトの枝 PMMA の重合度 $\overline{DP}_0$ より高い DP をもつホモ PMMA は、枝 PMMA がその高い DP のホモ PMMA からなる粒子の形成に参加するまえに粒子は大きく成長しているために、グラフトポリマーによってほとんどその沈殿から保護されることはないであろう。しかしながら本実験に用いたポリマーはむしろ幅の広い重合度分布をもっていると考えられるので、 $\overline{DP}_0$ より高い $\overline{DP}$ をもつホモ PMMA の一部はグラフトポリマーによって乳化されるであろう。もちろん、この場合でも、全ホモポリマーを完全に乳化することはできない。そのことは、 $\overline{DP}$ が3,540のホモポリマーを完全に乳化することができないという図4の結果からも明らかである。このホモポリマーの乳化量は、グラフトポリマーに M7M 試料(枝の $\overline{DP}_0=1,560$)を用いた場合はさらに低かった。

謝辞 電子顕微鏡写真を撮影していただいた鐘淵化学工業株式会社の斉藤一雄氏および京大化研の玉村秀氏に感謝いたします。

文 献

- 1) L. J. Hughes and G. L. Brown, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 59 (1963)
- 2) G. E. Molau, *J. Polymer Sci.*, **A**, **3**, 1267, 4235 (1965)
- 3) J. D. Wellons, J. L. Williams and V. Stannett, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **5**, 1341 (1967)
- 4) G. Riess, J. Kohler, C. Tournut und A. Banderet, *Makromol. Chem.*, **101**, 58 (1967)
- 5) A. Banderet, C. Tournut et G. Riess, *J. Polymer Sci.*, **C** (No. 16), 2601 (1967)
- 6) J. Kohler, G. Riess et A. Banderet, *European Polymer J.*, **4**, 173 (1967)
- 7) G. E. Molau, Characterization of Macromolecular Structure, edited by N. R. C., *Nat. Acad. Sci.*, Washington, D. C. 1968, p. 245, The references are collected in this review.
- 8) F. Horii, Y. Ikada and I. Sakurada, 投稿準備中
- 9) I. Sakurada, Y. Ikada, H. Uehara, Y. Nishizaki and F. Horii, *Makromol. Chem.*, **139**, 183 (1970)
- 10) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto and H. Kawai, *Macromolecules*, **3**, 87 (1970)
- 11) A. Skoulios, P. Helffer, Y. Gallot and J. Selb, *Makromol. Chem.*, **148**, 305 (1971)

ナノセカンド(10^{-9} 秒)域での分子運動の研究(I)

— 螢光寿命の測定 —

西 島 安 則*

1. 緒 論

高分子の分子構造と分子機能の関係、高分子の高次構造の形成とその転換の機構、あるいは高分子系での諸反応におけるいわゆる高分子効果などの諸問題を理解するためには、高分子の構造特性のみでなくそのミクロな運動挙動についても知らねばならない。回折学と分光学の発展によって、今日われわれは分子の構造について相当詳しい知識をもっている。また、形態学的には電子顕微鏡の進歩によって高分子の高次構造を静止した条件の下ではほとんど分子の尺度の解像力をもって見ることもできる。しかしながら、高分子の運動挙動については、その研究方法の開発も比較的新らしく、まだ上に述べたような諸問題を理解するのに十分役立つまでの知見を得るには至っていない。特に、高分子のミクロな部分の運動をとらえるためには、ナノセカンド($ns=10^{-9}$ 秒)域に至る短い緩和時間領域での分子運動の定量的な測定が必要であるが、この時間領域での直接的方法による研究が可能になってきたのは最近のことである。

ナノセカンド域での分子運動の研究方法の一つはメガサイクル($MHz=10^6 c/s$)からギガサイクル($GHz=10^9 c/s$)に至る高い周波数領域での種々の緩和現象の測定である。今一つは、ナノセカンド程度の寿命をもった励起分子の関与する現象を応用して、いわばストロボスコーピックに運動状態をとらえる方法である。後者の方法に当るものとして、光ルミネッセンスを応用した螢光法が挙げられる。これは螢光の発光特性が励起分子の運動によって変化する現象を活用したもので、その系中での励起分子の寿命が直接決められれば、ナノセカンド域での分子の運動挙動を定量的に知ることができる¹⁻³⁾。

このような螢光法のうち最も古典的なものは、螢光の偏光解消から分子の回転運動についての知見を得る方法である^{4,5)}。螢光の偏光度と分子回転との関係は Perrin と Levshin によって理論的に研究され、励起寿命を基準の時間尺度として、分子の回転の緩和時間が螢光の偏光度から求められることが示された^{6,7)}。したがって、螢光性分子の励起寿命が直接測定されれば、分子の回転の緩和時間の絶対値が決められることになる。ちょうどその頃、Gaviola は Kerr 効果を応用して高周波変調した励起光による phase fluorometer を完成した⁸⁾。この装置の原理についてはあとで詳しく述べるが、この装置によってはじめて螢光寿命の直接測定が出来るようになり、溶液中での螢光性分子の励起寿命が 10ns 程度であることが確かめられた。このことは少なくとも、ナノセカンド域の分子運動が螢光法によって測定されることを最初に具体的に示したものであるといえる。

その後、励起分子の挙動に関する光物理学的研究が進み、光発光特性における分子の運動やエネルギーの移動の効果がより詳しく理解されるようになった。一方、測光とデータ処理にお

* 京都大学工学部高分子化学教室

けるエレクトロニックスの技術の最近の進歩は、種々の条件下で蛍光寿命をより高い精度で直接測定することを可能にした。さらに蛍光の減衰過程の直接測定によって蛍光スペクトルや蛍光の偏光特性のナノセカンド域での時間分割観察も可能になってきた。こうして、光発光特性が photostationary な条件下のみでなく、transient な現象として測定されるようになると、それから得られる分子の挙動についての情報も質的に著しく変化する。そして、高分子の研究に蛍光法を応用する立場から見れば、例えば高分子の運動挙動については、数オングストローム程度の限定された局所におけるナノセカンド域の分子運動も定量的に検知することが可能になりつつあるということができる。

ここでは、まず励起分子の寿命について述べ、ついでここ数年来研究室で進めて来た蛍光寿命測定のための装置の試作と得られた二、三の結果について報告する。

2. 励起状態の Natural (Radiative) Lifetime

Max Planck が黒体輻射のエネルギー分布についての理論において量子の仮説を提案し、その後の量子論の展開の端緒となる講演をしたのは 1900 年 12 月 14 日であった⁹⁾。Albert Einstein は、1905 年に “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes_s betreffenden heuristischen Gesichtspunkt” (光の発生と変換に関する一つの発見的な見地について) という題で論文を発表した¹⁰⁾。それまでに、光の反射、屈折あるいは干渉といった種々の光学的現象については連続的な空間関数としての波動理論に基く光学理論がほぼ完成の域に達していた。しかし、Einstein はこの論文において、黒体輻射や光ルミネッセンスなど光の発生と変換に関連した現象を理解するには、空間的に局在化されたエネルギー量子の存在を考える必要があるとして、量子論の本質的な意義を明らかにした。事実、彼はこの論文の中で、蛍光の発光における蛍光の波長は励起光の波長よりも長いという Stokes の法則について考察し、はじめて “Lichtquanta” (光量子) という語を用いている。

その後、Einstein はこの光量子仮説に基礎をおいて光の吸収と発光についての理論的な考察を展開し¹¹⁾、さらに、1913年に提出された Niels Bohr の量子論をふまえて¹²⁾、1916年には原子あるいは分子と輻射の系において、光の誘導吸収 (induced absorption)、誘導発光 (induced emission) そして自然発光 (spontaneous emission) の三つの要素過程によって遷移が起こるという考え方を提出した¹³⁾。さらに、1917年に発表された “Quantentheorie der Strahlung” (輻射の量子論) と題する論文で彼はこれをまとめている¹⁴⁾。

エネルギーの差 $\Delta E (= E_j - E_i)$ の二つのエネルギー準位間の遷移に伴う光量子のエネルギーはつぎのようになる。

$$h\nu = (E_j - E_i) = \Delta E \quad (1)$$

ここで h は Planck 定数で、 ν は振動数である。図 1 に示すように、エネルギーの高い状態(j) から低い状態(i)への遷移には外部的要因によらない自然発光(spontaneous emission) と系の輻射密度に比例して起こる誘導発光(induced emission)とがある。そこで j 状態にある分子が単位時間内に i 状態に遷移する確率 P_{ji} はつぎのように表わすことができよう。

$$P_{ji} = A_{ji} + \mu_\nu B_{ji} \quad (2)$$

ここで、 A_{ji} は自然発光の確率であり、 μ_ν は i-j の遷移に対応する振動数 ν の輻射密度で、 $\mu_\nu B_{ji}$ は誘導発光の確率である。一方、i 状態から光を吸収して j 状態へ励起される誘

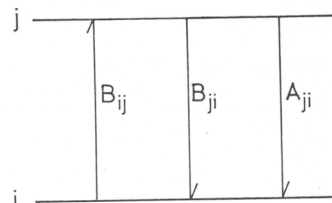


図 1

導吸収による遷移の確率 P_{ij} はつぎのようになる。

$$P_{ij} = \mu_{ij} B_{ij} \quad (3)$$

Einstein はこの三要素過程による光の放出と吸収を伴う遷移について量子論的立場から平衡状態を考えることによって Planck の輻射の公式を導いたが、そこで、 A_{ji} , B_{ji} そして B_{ij} の間の関係を次のように明らかにした。

$$B_{ji} = B_{ij} \quad (4)$$

$$A_{ji} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ji} \quad (5)$$

ここで、 c は真空中での光の速度である。これによって、自然発光の確率はその遷移に対応する誘導吸収の確率に直接比例し、また、その遷移に対応する光の振動数の三乗に比例することが示された。

ここで、励起分子の寿命(lifetime)ということについて考えよう。今、ある励起状態 s にある分子が短い時間 dt の間に s 状態から遷移する確率を p とする。この dt が $pdt \ll 1$ の条件を満足するように十分短いと、 s 状態にある分子の数は時間と共に次の式に従って減少することとなる。

$$N(t) = N_0 e^{-pt} \quad (6)$$

ここで、 N_0 は $t=0$ において s 状態にある分子の数で、 $N(t)$ は時間 t 経過時の s 状態にある分子の数を示す。そこで、時刻 t と $t+dt$ の間に s 状態から遷移する分子の数は $pN_0 e^{-pt}$ となり、 s 状態にある分子の平均の寿命はつぎのようにして求めることができる。

$$\tau = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty t p N_0 e^{-pt} dt = \frac{1}{p} \quad (7)$$

すなわち、 s 状態にある分子の平均の寿命 τ は、 s 状態からの遷移の確率 p の逆数となる。

この(7)式で得られた励起状態の寿命の概念に(4)および(5)式で示された Einstein の関係を適用すると、 j 状態の分子あるいは原子が自然発光のみによってその励起エネルギーを放出して i 状態に遷移する場合の j 状態の寿命 τ_{ji} はつぎのように A_{ji} の逆数として与えられる。

$$\frac{1}{\tau_{ji}} = A_{ji} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{ji} = 8\pi h \bar{\nu}^3 B_{ji} \quad (8)$$

ここで、 $\bar{\nu}$ は (ν/c) で cm^{-1} の単位で表わされる波数である。このようにして求められる寿命 τ_{ji} を natural (radiative) lifetime と呼ぶ。

このように τ_{ji} は B_{ij} に逆比例するが、この B_{ij} はその分子あるいは原子が $i \rightarrow j$ の遷移に対応する波数 ν の光を吸収して励起される場合の遷移の許容度に相当し、その分子あるいは原子の吸光係数に直接関係しているはずである。実験的に測定される吸収スペクトルから励起状態の natural (radiative) lifetime を算出するための式がこの(8)式を基礎にして種々検討され提案されてきた。

吸収スペクトルの巾が十分に狭く、また蛍光の波数が吸収光のそれと同一であるという条件の下では、(8)式の B_{ij} を測定できるパラメーターとしての吸光係数に置きかえ、定数に数値を代入すると次のように書くことができる。

$$\frac{1}{\tau_{ji}} = 2.88 \times 10^{-9} \bar{\nu}_0^2 n_0^2 \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (9)$$

ここで、 $\epsilon(\bar{\nu})$ は吸光係数でこの積分は i から j への励起の遷移に対応する吸収バンドにわたって行なう、また $\bar{\nu}_0$ はこの吸収バンドの中心の波数で、 n_0 はその波数における媒体の屈折率である。

しかしながら、一般の蛍光性分子の光吸収と蛍光発光では、その吸収スペクトルと蛍光スペクトルは共に相当広い幅があり、さらに蛍光スペクトルは吸収スペクトルよりも可成り長波長側にあって、吸収光と蛍光の波数は当然等しくはない。したがって、(9)式を導いた条件には適合せず、蛍光性分子の励起寿命の算定のためには、これをさらに修正する必要がある。一般に多くの蛍光性分子の系において、蛍光スペクトルと吸収スペクトルは波数に対してプロットすると近似的に鏡像関係にあることが知られている。そこで、Försterはこのスペクトルの鏡像対称を条件として、蛍光性分子の natural (radiative) lifetime, τ_R , の算出のための式として次のように提案した¹⁵⁾。

$$\frac{1}{\tau_R} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})^3}{\bar{\nu}} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (10)$$

ここで、 $\bar{\nu}_0$ は蛍光スペクトルと吸収スペクトルの鏡像対称の軸に当る波数であり、積分は蛍光発光の遷移に対応する基底状態(S_0)から第一の励起一重項状態(S_1)への励起に相当する吸収バンド全体にわたって行なう、そして、 n は媒体の屈折率でこれはこの系の S_1-S_0 の遷移に対応する吸収と蛍光発光の全波数領域の平均値である。このFörsterの式は実用的であり多くの蛍光性分子の系について、この(10)式を用いて吸収曲線の測定値から一応合理的な τ_R の値を算出することができる。

その後、StricklerとBergは蛍光スペクトルと吸収スペクトルが鏡像関係にあるという仮定の条件を置かずに τ_R を評価する式の誘導を試みた¹⁶⁾。彼らの得た式はつぎの形に表わすことができる。

$$\frac{1}{\tau_R} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{AV}^{-1} \int \epsilon(\bar{\nu}) d \ln \bar{\nu} \quad (11)$$

ここで、 $\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{AV}$ はつぎのように与えられる。

$$\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{AV} = \int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu} / \int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (12)$$

この式で $F(\bar{\nu})$ は蛍光スペクトルの各波数における蛍光強度の相対量子数である。さらに、BirksとDysonはこの(11)式での媒体の屈折率 n の取扱いに屈折率の分散の効果を考慮して、 n^2 の代りに n_f^3/n_a を用いるべきであると提案した¹⁷⁾。ここで n_f と n_a はそれぞれ蛍光バンドと吸収バンドの波数領域における媒体の平均屈折率である。(11)式はその誘導における近似のとり方から、 S_1-S_0 の遷移の吸収バンドが十分強い場合 (ϵ が約 8,000 以上) についてよく適合する。また、蛍光スペクトルと吸収スペクトルが鏡像関係にあるときには(11)式は(10)式に還元される。

3. Fluorescence Lifetime

励起状態の natural (radiative) lifetime, τ_R , は(8)式での定義からも明かなように、励起状態から基底状態への遷移が自然発光過程すなわち蛍光発光の過程のみによる場合に期待される励起寿命である。このような場合、吸収された光量子はすべて発光の光量子として放射されるので、発光の光量子数の吸収光量子数に対する比で表わされる蛍光の量子

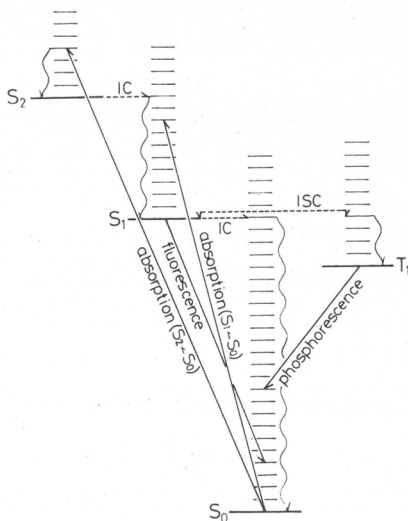


図 2

効率, Q_F , は1である。しかし, 実際には励起分子はこの蛍光発光過程によって失活するほかに, 図2に示したように, internal conversion (IC) や intersystem crossing (ISC) などの過程を経て, その励起エネルギーが結局振動準位の熱的緩和によって熱として放散される無輻射遷移によっても失活する。したがって, 実際の励起寿命は τ_R よりも短くなる。蛍光発光によって測定されるこの実際の励起寿命を fluorescence lifetime, τ_F , と呼ぶ。

速度論的にはこの蛍光発光過程と無輻射遷移過程の競争をつぎのように簡単に表わすことができる。



ここで, A および A^* はそれぞれ基底状態および励起状態の分子を示し, k_F は蛍光発光過程の速度係数で k_N は上に述べた種々の過程を経る無輻射遷移の和の速度係数である。このように置くと蛍光の量子効率や励起寿命の関係はつぎのように表わすことができる。

$$Q_F = \frac{k_F}{k_F + k_N} \quad (14)$$

$$\tau_R = \frac{1}{k_F} \quad (15)$$

$$\tau_F = \frac{1}{k_F + k_N} \quad (16)$$

したがって

$$\tau_R = \frac{\tau_F}{Q_F} \quad (17)$$

前節で述べた τ_R についての種々の理論式については, この式によって実験的に求められる τ_R と, スペクトルから理論式によって計算される τ_R を比較することによって, その妥当性が検討されてきた¹⁵⁻¹⁸⁾。この計算値と理論値の間のひらきは多くの場合10%以内であり, 蛍光の量子効率と蛍光寿命の両者の決定における測定上の困難さを考慮すれば, よい一致を示すということができよう。

4. 蛍 光 の 減 衰

Transientな条件で蛍光の発光を観察すると蛍光の減衰過程についての知見を得ることができる。励起状態の平均寿命, τ_F , に較べて無視できる幅の δ -関数的なパルス光源で蛍光性分子の系を励起すると, 系中に生じた励起分子は前節で述べたように蛍光発光過程(k_F)かあるいは無輻射過程(k_N)を経て失活し基底状態にもどる。パルス光源で励起した時刻を $t=0$ とすれば, その後の励起分子の失活速度はつぎのように表わすことができる。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -(k_F + k_N)[A^*] \quad (18)$$

ここで, $[A^*]$ は励起分子の濃度である。したがって, 蛍光強度の時間変化すなわち蛍光の減衰曲線はつぎのように与えられる。

$$i_F(t) = k_F e^{-(k_F + k_N)t} \quad (19)$$

(18)式の関係を代入すれば

$$i_F(t) = k_F e^{-t/\tau_F} \quad (20)$$

このように, 励起された蛍光性分子の失活が分子内の遷移のみによる場合には, 蛍光の減衰は単純な指数関数的経過をたどる。

一般に螢光の減衰挙動を示す関数 $i_F(t)$ を fluorescence response function と呼ぶ。

系中に励起分子と衝突してそれを失活させるような消光剤分子が存在すると、励起分子の失活過程に(13)式で挙げた分子内遷移のほかにつぎのような二分子失活の過程を加えねばならない。



ここで、 Q は消光剤分子を示し、 k_Q はこの拡散律速過程の速度係数である。このような場合には $[A^*]$ の時間変化は、(18)式にこの二分子失活の項を加えて、次のように表わすことができる。

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -(k_F + k_N + k_Q[Q])[A^*] \quad (22)$$

したがって、励起分子の寿命はつぎのようになる。

$$\tau_{FQ} = \frac{1}{k_F + k_N + k_Q[Q]} \quad (23)$$

そして、螢光の減衰は(20)式と同様に単純指数関数であるが、 τ_F の代りに τ_{FQ} を用いて、次のようになる。

$$i_{FQ}(t) = k_F e^{-t/\tau_{FQ}} \quad (24)$$

螢光性分子の濃度が高くなり、いわゆる濃度消光が起る場合には基底状態にある分子が励起分子と衝突してそれを失活させると考えれば、上記の消光剤分子の場合と同様の取扱いで、ただ $[Q]$ を $[A]$ で置き換えればよいことになる。

しかしながら、ここに述べた二分子失活の取扱いは、それが消光剤分子による場合にも、また、濃度消光の場合にも近似的な取り扱いに過ぎない事に注意すべきである。というのは、このような動的消光の機構には(21)式で示すような単純な形ではなく、中間体として、exciplex や excimer の存在を考慮すべきで、これらの励起二量体はそれ自身が失活するまでに解離して、再び励起分子、 A^* 、を生成する可能性があるからである。これらの励起二量体の存在については、前回および前回のこの講演会においても述べたので詳細については省略するが、そのような励起二量体を考慮した場合の機構は簡単には図3のように表わすことができる¹⁹⁻²⁷⁾。

図3において、励起二量体、 $(AB)^*$ は A^* と B との衝突によって k_{DM} の速度係数で決まる速度で形成されるが、それはまた、 k_{MD} の速度係数で表わされる解離過程によって A^* と B に解離し、励起分子 A^* を再生する。 A と B が異種分子の場合に $(AB)^*$ を exciplex とよび、それらが同種の分子の場合には excimer と呼ぶ。 A^* から A への螢光発光過程および無輻射遷移過程の速度係数をここではそれぞれ k_{FM} および k_{NM} で表わし、励起二量体からの同様の遷移過程の速度係数 k_{FD} および k_{ND} と区別した。また、この図3には基底状態での A と B による錯体形成とその解離も書き入れたが、それらの速度係数はそれぞれ k_{DM}' と k_{MD}' として、励起状態での励起二量体の形成および解離と区別してある。この基底状態での錯体形成は、いわゆる静的消光に対応するもので、 A^* の寿命には関係しないことは図からも明らかである²⁸⁾。

図3に示したような機構における $[A^*]$ および $[(AB)^*]$ の transient な変化の様子はそれ

ぞれつぎのように書きあらわすことができる。

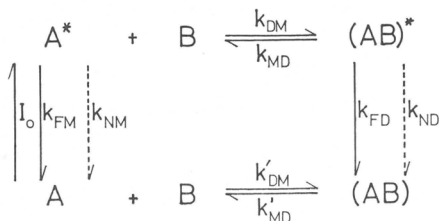


図 3

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{MD}[(AB)^*] - (k_{FM} + k_{NM} + k_{DM}[B])[A^*] \quad (25)$$

$$\frac{d[(AB)^*]}{dt} = k_{DM}[A^*][B] - (k_{FD} + k_{ND} + k_{MD})[(AB)^*] \quad (26)$$

この両式から、 $t=0$ において $[A^*]=[A^*]$ 。また

$[(AB)^*] = 0$ という初期条件において, $[A^*]$ および $[(AB)^*]$ の時間変化を求めることができる。このようにして, A^* および $(AB)^*$ からの発光についてそれぞれの fluorescence response function $i_M(t)$ および $i_D(t)$ が求まる。その減衰の形はつぎのように共に単純な指数関数的減衰曲線とはならない。

$$i_M(t) = K_M(e^{-\lambda_1 t} + Ce^{-\lambda_2 t}) \quad (27)$$

$$i_D(t) = K_D(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (28)$$

それぞれ指数関数の和および差の形となるが, ここで, K_M, K_D, C, λ_1 および λ_2 はそれぞれ図3にある速度係数の関数として与えられる定数である。

一般に二分子失活の過程が加わると上に述べたように螢光の減衰過程は複雑な関数となるが, いくつかの条件を図3の機構の中に仮定できるような場合には, 近似的に単純化できる。例えば, 前に述べたように, 動的消光の機構として(24)式のような過程のみを考えればよいような場合には, 図3において k_{MD} を 0 とおくことになり, (27)および(28)式の中の定数はつぎのように簡単になる。

$k_{MD} = 0$ の時,

$$K_M = k_{FM}$$

$$C = 0$$

$$\lambda_1 = k_{FM} + k_{NM} + k_{DM}[B]$$

$$\lambda_2 = k_{FD} + k_{ND}$$

(29)

そして, $i_M(t)$ および $i_D(t)$ はつぎのようになる。

$$i_M(t) = k_{FM} e^{-(k_{FM} + k_{NM} + k_{DM}[B])t} \quad (30)$$

$$i_D(t) = K_D \{e^{-(k_{FM} + k_{NM} + k_{DM}[B])t} - e^{-(k_{FD} + k_{ND})t}\} \quad (31)$$

この(30)式は前に導いた(24)式と同一で, A^* からの螢光の減衰は単純指数関数で表わすことができる。ただし, このときも $(AB)^*$ が発光すれば, その減衰は単純な指数関数とはならないことは(31)式が示している。

次に別の条件下で, $(AB)^*$ の形成と解離の平衡に達する速度が A^* および $(AB)^*$ の失活の速度に較べてはるかに速い場合について考察してみよう。この場合, (27)および(28)式の定数は近似的に次のようになる。

$k_{DM}[B], k_{MD} \gg (k_{FM} + k_{NM}), (k_{FD} + k_{ND})$ の時,

$$\lambda_1 = m(k_{FM} + k_{NM}) + d(k_{FD} + k_{ND}) \quad (32)$$

$$\lambda_2 = k_{MD} + k_{DM}[B]$$

ここで, m と d はそれぞれ平衡状態での $[A^*]$ と $[(AB)^*]$ の割合いでつぎのように与えられる。

$$m = \frac{[A^*]}{[A^*] + [(AB)^*]} \quad (33)$$

$$d = 1 - m = \frac{[(AB)^*]}{[A^*] + [(AB)^*]}$$

(32)式で明らかなように, この場合は $\lambda_2 \gg \lambda_1$ となるので, 励起後 t の極く短い時を除いては, $e^{-\lambda_2 t}$ は $e^{-\lambda_1 t}$ に較べて無視できる。したがって(27)および(28)式から $i_M(t)$ および $i_D(t)$ はそれぞれつぎのようになる。

$$i_M(t) = K_M e^{-\{m(k_{FM} + k_{NM}) + d(k_{FD} + k_{ND})\}t} = K_M e^{-t/\tau} \quad (34)$$

$$i_D(t) = K_D e^{-\{m(k_{FM} + k_{NM}) + d(k_{FD} + k_{ND})\}t} = K_D e^{-t/\tau} \quad (35)$$

A^* からの発光も $(AB)^*$ からの発光も共に同じ励起寿命, τ , をもつ単純指数関数によって減衰する。この τ はつぎのように与えられる。

$$\tau = \frac{1}{m(k_{FM} + k_{NM}) + d(k_{FD} + k_{ND})} \quad (36)$$

すなわち、励起エネルギーは A^* と $(AB)^*$ に振り分けられて系中に存在するが、 A^* と $(AB)^*$ の平衡が極めて速い速度で常に保たれるので、 A^* と $(AB)^*$ はあたかも一種類の励起状態のように挙動し、励起エネルギーが k_{FM} , k_{NM} , k_{FD} および k_{ND} の4つの過程のいずれから失われても、 $[A^*]$ と $[(AB)^*]$ の割合である m と d は一定のままで全体としての励起状態の濃度 $([A^*] + [(AB)^*])$ が単純指数関数的に減小して行くことになる。

5. 螢光寿命の測定方法と装置

ナノセカンド域にある螢光寿命の測定方法は、それらに用いられる測定の原理によって、phase fluorometry と pulse fluorometry の二つに大別することができる²⁹⁻³¹⁾。以下、これらの測定原理について説明し、具体的な装置についてここ数年来本研究室で試作してきた装置を中心にして述べる^{32,24)}。

5.1 Phase Fluorometry

この方法では螢光性分子の系を強度が時間と共に周期的に変化するように変調した励起光で励起する。系から発する螢光の強度も、したがって、励起光と同じ周期で変化する。しかしながら、光散乱系などと異なって、螢光の場合には励起分子に寿命があるため、螢光の変調の位相は入射励起光のそれよりもおくれる。この位相のずれから螢光寿命を算定しようとするものである。

今、螢光性分子の系を $p(t)$ で表わされるような強度の時間変化をもつ変調励起光で励起したとしよう。この系の fluorescence response function が前節で述べたように一般に $i(t)$ で与えられると、その系から発する変調された螢光の強度の時間変化、 $f(t)$ 、は次の式で求められる。

$$f(t) = \int_{-\infty}^t p(t') \cdot i(t-t') dt' \quad (37)$$

簡単な場合として、変調励起光が単純な正弦関数で表わされる時間変化をし、また系中の螢光性分子が前節の(20)式で示されるような単純な指数関数的減衰過程をとる場合について、(37)式から螢光寿命、 τ_F 、と変調螢光の位相のずれの関係を求めてみよう。この場合(37)式中の $p(t)$ と $i(t)$ は次のように与えられる。

$$p(t) = a_0 + a_1 \sin \omega t \quad (38)$$

$$i(t) = i_F(t) = k_F e^{-t/\tau_F} \quad (39)$$

ここで、(38)式中の ω は励起光の変調角周波数である。(38)と(39)式を(37)式に代入すると、

$$f(t) = \int_{-\infty}^t (a_0 + a_1 \sin \omega t') \cdot k_F e^{-(t-t')/\tau_F} dt' \quad (40)$$

これを積分すればつぎのようになる。

$$f(t) = a_0 k_F \tau_F + \frac{a_1 k_F \tau_F}{1 + (\omega \tau_F)^2} (\sin \omega t - \omega \tau_F \cos \omega t) \quad (41)$$

(41)および(47)式からも明らかなように、 $k_F \tau_F$ の積は螢光の量子効率 Q_F に等しいので、

$$f(t) = a_0 Q_F + \frac{a_1 Q_F}{1 + (\omega \tau_F)^2} (\sin \omega t - \omega \tau_F \cos \omega t) \quad (42)$$

ここで、常法に従って次のように置くと、

$$\begin{aligned}\sin \phi &= \frac{\omega \tau_F}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} \\ \cos \phi &= \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} \\ \tan \phi &= \omega \tau_F\end{aligned}\quad (43)$$

(42)式はつぎのように変形される。

$$f(t) = a_0 Q_F + \frac{a_1 Q_F}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} (\sin \omega t \cos \phi - \cos \omega t \sin \phi) \quad (44)$$

あるいは、さらに変形して、

$$f(t) = a_0 Q_F + \frac{a_1 Q_F}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} \sin(\omega t - \phi) \quad (45)$$

この(45)式を(38)式で示した変調励起光と較べると明らかなように位相角 ϕ のずれがある。したがって、 ϕ が測定出来れば、(43)式に示した関係から、 τ_F が直ちに求められる。

今、励起光の変調周波数として 10MHz を用いたとすると、 τ_F が 5ns の系では、 ϕ は 17°26' となる。そして、この位相のずれは光の速さで約 150cm の光路差に対応する。ナノセカンド域の蛍光寿命を測定するには、大体 10MHz 程度の変調周波数が用いられる。

一般に変調度はつぎのように定義される。

$$m = \frac{a_{\max} - a_{\min}}{a_{\max} + a_{\min}} \quad (46)$$

ここで、 $a_{\max}$ と $a_{\min}$ はそれぞれ最大ならびに最小の変調光強度である。(38)式で与えられる励起光の変調度と(45)式で与えられる蛍光の変調度をそれぞれ m_p と m_f とすれば、

$$m_p = \frac{a_1}{a_0} \quad (47)$$

$$\begin{aligned}m_f &= \frac{a_1}{a_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} \\ &= m_p \cos \phi\end{aligned}\quad (48)$$

このように変調度からも ϕ が求められ、従って τ_F が算定される。前に挙げた例では、 m_f は m_p に較べて約 5% 低下することになる。

ここでは、fluorescence response function が単純な指数関数的減衰を示す場合を取扱ったが、この場合には、 ϕ を直接測定して求めた τ_F と m_f から求めた τ_F は一致するはずである。しかし、もし蛍光性分子の系が excimer や exciplex を形成する場合、前節で述べたように蛍光の減衰は単純な指数関数では表わせず、 ϕ を測定して求めた蛍光寿命と m_f から算出したそれとは一致しない。したがって、位相角と変調度の両方を測定することは蛍光の減衰挙動の検討に役立つことになる。さらに、excimer や exciplex の発光が観察出来る系について、(47)式に示した $i_M(t)$ と(48)式に示した $i_D(t)$ をそれぞれ(47)式の $i(t)$ に代入して、それぞれに対して $f_M(t)$ と $f_D(t)$ が理論的に誘導できる。このような解析の結果から、もし $f_M(t)$ と $f_D(t)$ について実験的にそれぞれの位相角と変調度を測定すれば、(47)と(48)式の中に含まれている定数、 λ_1 , λ_2 および C が決定できることが明らかとなった³³⁾。

以上述べた測定原理から明らかなように、phase fluorometry のための装置の設計の要点は、一つは 10MHz 程度の周波数で安定に変調された励起光を作ることであり、今一つは、この励起光と同じ周波数で変調されて発光する蛍光を測定して、その励起光に対する位相のずれを正確に測るようにすることである。励起光と蛍光の変調度を比較して蛍光の減衰過程についての知見を得ることについても測定の原理の最後に触れたが、一般に変調度の測定は位相の測

定よりも困難で十分な精度をもって減衰過程を解析することは難かしい。また、あとで述べる pulse fluorometry の最近の発達によって多くの場合減衰過程についてより直接的な情報を得ることができるようになったので、phase fluorometry における変調度の測定には必ずしも重点を置く必要はなくなったといえよう。

最初に述べた Gaviola の装置では励起光の変調のために Nitrobenzene の示す Kerr 効果を用いている⁸⁾。しかし、Kerr 効果を示す多くの液体は紫外線を吸収すること、また高い周波数で用いると Kerr セルは加熱によって変調が不安定になり易いことなどの欠点があり、その後これに代る変調装置が種々考案されてきた。

水晶等の発振子を用いて、水などの透明な液体中に超音波の定常波を作ると、これが回折格子の作用をするという Debye-Searts 効果を用いた変調装置が用いられた³⁴⁾。励起光がこの液体の回折格子を透過すると回折像が出来るが、その特定の次数(多くの場合 0 次)の縞のみを取り出すと、それは発生させた超音波の 2 倍の周波数で変調されている。この場合変調子による紫外線吸収はない。

結晶に電場を加えると結晶の主屈折率が電場の強さに比例して変化する、いわゆる Pockels 効果が励起光の変調に有効に応用される^{35,36)}。このような電気光学効果 (electro-optic effect) を示す結晶として、 KH_2PO_4 、 KD_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等の結晶がある。これらの結晶は紫外線を透過し、また安定な変調子として作動する。われわれの装置ではこの Pockels セルを変調子として使用することにした。

Pockels セルによる励起光変調装置を図 4 に示す³²⁾。 KD_2PO_4 (KDP) 結晶の Z-カットの両端面に電極を固定し、13.560 MHz で約 3,000 volt の交流電圧を印加する。結晶にはこの電圧に比例した複屈折性が生じるため、この結晶を直交偏光子の間に置くとその光学系を透過する光は結晶に印加した交流電圧に応じて強度が変化する。図 4 にはもう一つの KDP 結晶が示されているが、これには直流電圧を印加し、この結晶の複屈折による効果が丁度励起光の波長に対して $\frac{1}{4}$ 波長板となるようにする。これは励起光の変調における高調波成分を抑制し、変調度の高い基本波をとり出すのに有効である^{35,37)}。

次に、励起光と蛍光の変調波の位相差の測定であるが、初期の phase fluorometer では、蛍光を光路の長さが自由にえられるような光学系を通過させた後、再び励起光の変調に用いた変調子を通して強度を測定する方法^{34,38)} などのように位相のずれを光路差から読みとる方法が用いられた。高い増幅率と十分な周波数特性をもつ光電子増倍管が開発され、これが蛍光測光に用いられるようになってから、光電流を可変遅延線を通して位相差検出回路へ導き、その遅延線の長さから位相のずれを読みとる方法が用いられるようになった³⁹⁻⁴⁵⁾。

われわれの装置で採用した位相検出の方法の原理を図 5 に示す³²⁾。変調された励起光光束(I)は試料セルに入射する前に一部が対照光束として取り出され、光電子増倍管(R)で測光される。最初試料セルに光を散乱する液体を満たして、その散乱光を光電子増倍管(S)で測光する。それぞれの光電子増倍管からの光電流は遅延線を経て summing amplifier へ入り増幅されるが、もし、遅延線を適当に調節して最終的に増幅器へ入るときに S からの光電流と R からのそれが丁度 180° 位相がずれているようにすると、増幅器の出力は極小となるはずである。入射光と散乱光の間には本来位相のずれはないので、このように増幅器

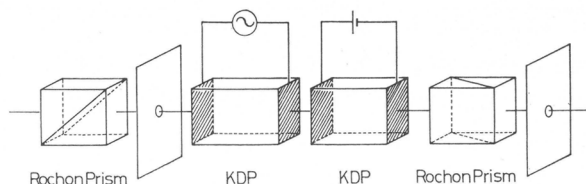


図 4

の出力が極小となるように調節した遅延線の長さは、lifetime が 0 の規準点を与えることになる。ついで、試料セルに蛍光性分子の溶液を満たし、上と同じ操作で最終の出力が極小になるように可変遅延線を調節する。この調節において必要な遅延線の長さの変化 (Δl) から蛍光と励起光（散乱光）の間の位相のずれ ϕ が求められ、(4)式から τ_F が決定される。装置では可変遅延線の長さの変化はモーターで駆動され、その長さの変化に連動しているレコーダーに最終の summing amplifier の出力が記録されるように設計されている。遅延線の長さは 2cm 毎にレコーダーの上にマークされ極小点での遅延線の長さを読みとれるようになっている。この phase fluorometer の全体の構成を図 6 に示す。また、この装置での遅延線の長さ (Δl) と蛍光寿命との関係を図 7 に示す。蛍光寿命の測定精度は通常の蛍光寿命の範囲では 0.1~0.2 ns 程度である。

5.2 Pulse Fluorometry

励起状態にある蛍光性分子の挙動を知るためには、前節で述べたように transient な条件下で fluorescence response function, $i(t)$ を直接測定することが最も望ましいことはいうまでもない。もし、十分な強度をもってかつそのパルス幅が蛍光寿命に較べて無視出来るほど短い励起パルス光源があれば、(2)式で示したような単純な指数関数的減衰は図 8 に示すように観察できるはずである。しかし、もし励起光パルスが無視出来ない幅をもっているときには、蛍光発光の減衰過程は、(3)式において $p(t)$ に実際のパルス光の時間変化を代入して求められることになる。そのような場合の一例を図 9 に示した。たとえ、 $i(t)$ が単純な指数関数的減衰を示していても、蛍光の減衰曲線は複雑な関数となる。実際に与えられた $p(t)$ に対して、 $i(t)$

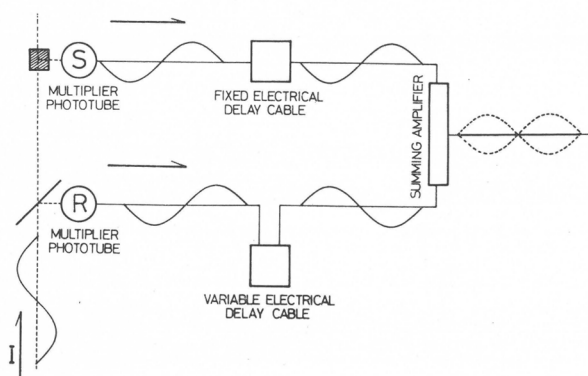


図 5

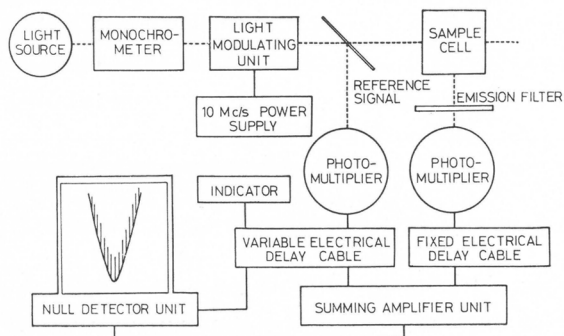


図 6

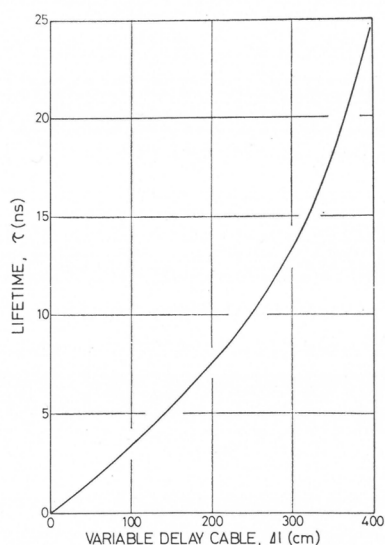


図 7

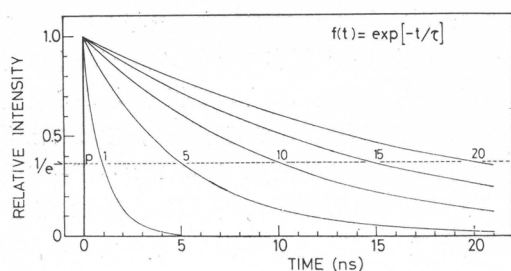


図 8

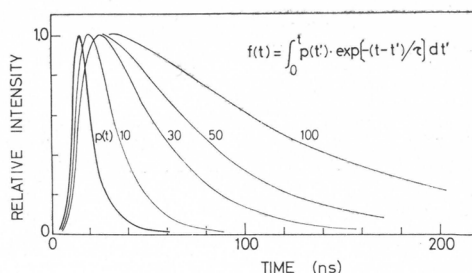


図 9

を解析的に $f(t)$ から求める方法はなく, $i(t)$ に考えられる種々な関数を仮定して, (8)式から $f(t)$ を計算し, 測定される蛍光の減衰曲線と比較して $i(t)$ の特性を見出す方法をとらざるを得ない。このために analog-simulation の装置が用いられる。いずれにしても, pulse fluorometry から信頼性のある $i(t)$ を得る第一の要件は, 出来るだけ幅の狭い強力な pulse 光源を作ることにある。

今一つの問題は測光装置の応答時間特性である。測光装置を通してオシロスコープや記録計に表われる蛍光の減衰曲線 $f'(t)$ はつぎのように与えられる。

$$f'(t) = \int_0^t I(t') \cdot i(t-t') dt' \quad (49)$$

ここで, $I(t)$ は励起光パルスの形, $p(t)$, と装置の応答時間特性の両方で決まる関数である。

このように pulse fluorometry は原理的には最も単純で直接的ではあるが, それが具体的な測定装置として役立つようになるにはパルス光源の技術とナノセカンド域での発光現象を正しく応答できる測光系ならびに得られたデータを処理して $i(t)$ を求めるためのエレクトロニクスの発達にまたねばならなかった。Brody は水素放電管を光源にして最初の pulse fluorometer を試作した⁴⁶⁾。その後いわゆるナノセカンドパルスの開発が進み, 測光技術が改良されてナノセカンド域での蛍光減衰過程の測定が可能となってきた^{47~52)}。

われわれの試作した pulse fluorometer の全体の構成を図10に示す。光源として市販のナノセカンドランプ (TRW 社) を用いた⁵³⁾。パルス光源に電氣的パルス印加した時に発するパルス光の形は, 放電管内のガスの種類とその圧力によって異なるが, ここで用いた光源では重水素ガスの場合パルスの半値幅は約 5 ns である。パルス電源として Thyratron 管を用い 1,000 pulses/sec で繰返し点火する。この励起パルスの一部はサンプリングオシロスコープの時間軸を設定するトリガー信号を送る光電子増倍管に受光される。試料から発する蛍光パルスは単色光干渉フィルターあるいは回折格子モノクロメーターを経て, 蛍光測光用の光電子増倍管で受光され, その光電流は遅延線を通してサンプリングオシロスコープの入力となる。サンプリングオシロスコープの立上り時間特性は約 0.35 ns であり, トリガー信号からある時間経過後の蛍光パルスの強度を一つのパルスについて一点測定する。くり返される各パルスについてそれぞれ経過時間を変化しながら各一点ずつ測定し, オシロスコープ面上にそれらの点が現われる。これらの点の集合の中点を通して引いた曲線が, (49)式の $f'(t)$ を与える。(49)式の右辺の $I(t)$ は, 蛍光測定と同一条件で励起パルス直接測定すれば得られる。さらに測定の精度を高めるため, サンプリング信号を積分回路によって平均化操作を行ない最終的に $f'(t)$ を X-Y レコーダーに記録することができる。現在の所, この pulse fluorometer で蛍光減衰曲線の解析ができるのは, 平均蛍光寿命にして約 50 ns 以上の場合に限られる。

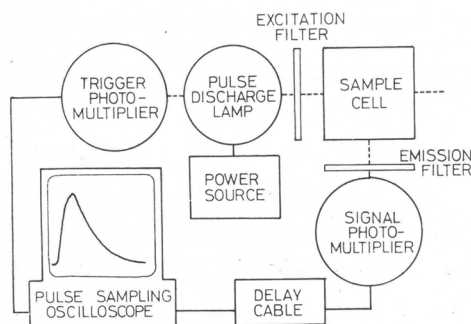


図 10

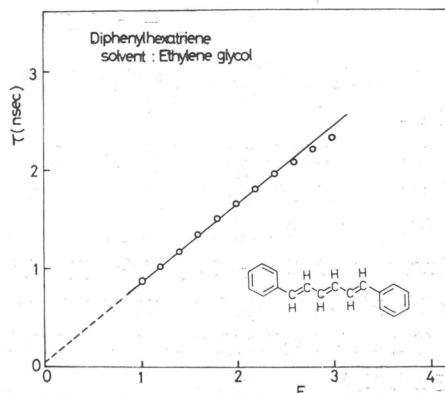


図 11

6. 蛍光寿命の測定結果

以上述べたように、phase fluorometer では蛍光が単純な指数関数的減衰を示す系について、 $0.1 \sim 0.2 \text{ ns}$ の精度で蛍光寿命の測定ができるようになった。現在の装置で測定可能な最も短い蛍光寿命は約 0.5 ns である。また、pulse fluorometer では蛍光の減衰過程についての直接的な知見が得られるが、現在の所励起光パルスの幅を含めた装置全体の応答時間特性による制限のため、減衰過程が解析できるのは、平均寿命にして約 50 ns 以上の系である。

ここでは、これまでに測定した結果のうち特に系の条件によって蛍光寿命あるいは蛍光の減衰過程の変化するものを例として挙げてその結果について考察する。

6.1 分子内回転と蛍光寿命

分子内回転が可能な構造をもつ蛍光性分子から発する蛍光の量子効率や媒体の温度や粘度によって顕著に変化し、それは分子内の無輻射遷移過程の一つが分子内回転によって支配されることを示していると解釈される⁵⁴⁻⁵⁶⁾。このような機構による内部消光の場合には(7)式から明らかなように、蛍光の量子効率と蛍光寿命は直線的な比例関係にあることになる。図11にはDiphenylhexatriene について媒体の Ethylene glycol の温度を変えて蛍光強度と蛍光寿命を測定した結果を示す。蛍光寿命は phase fluorometer で測定したが、分子内消光機構においては、蛍光の減衰は(8)式に示したように単純な指数関数的過程をとる。実験の結果はよい直線的比例関係を示し、分子内回転による内部消光機構の妥当性を証明している。

6.2 動的ならびに静的な外部消光と蛍光寿命

蛍光性分子の励起状態に対する二分子失活の機構については、図3に示した。励起分子 A^* が消光剤分子 B との衝突によって失活するいわゆる動的な外部消光の場合、蛍光の減衰過程は(7)式で与えられる。しかし、励起中間体である exciplex $(AB)^*$ の解離が無視出来る系($k_{MD} \rightarrow 0$)では、この減衰過程は(9)式のように簡単化され、(24)式で示したように単純な指数関数的減衰曲線をとる。そして、蛍光の量子効率、 Q 、と蛍光寿命、 τ 、は共に消光剤濃度 $[B]$ の関数として、次に示す Stern-Volmer の関係が成立する。

$$\frac{Q_0}{Q} - 1 = K_Q [B] \quad (50)$$

また

$$\frac{\tau_0}{\tau} - 1 = K_Q [B] \quad (51)$$

ここで、 Q_0 と τ_0 はそれぞれ消光剤のない場合の蛍光の量子効率と寿命であり、 K_Q は定数である。

このような機構による動的消光の系として、Vinylcarbazole の溶液に Dimethyl terephthalate を加えた場合の Vinylcarbazole の蛍光の強度と蛍光寿命を測定した結果を図12に示す⁵⁷⁾。このような系でも、蛍光の減衰は単純な指数関数的過程をとると見なせるので phase fluorometer によって蛍光寿命は正しく評価できる。結果の Stern-Volmer プロットは(50)および(51)式が共によく成立していることを示している。

静的な外部消光の系では、図3の機構においてAとBとの基底状態での錯体(AB)の形成が主として起こり、蛍光は(AB)の形成により消光されるが、励起分子 A^* の寿命は[B]によって変化しないと考えられる。基底状態で EDA 錯体が形成されるような系はこの静的な外部消光の起こる系とみなすことができる。

このような系の例として、Vinylcarbazole の溶液に 2,4,7-Trinitro fluorenone を加えた場合を図13に示す⁵⁷⁾。蛍光強度は消光剤の濃度の増加によって顕著に低下するが、蛍光寿命は変化しないことを示している。このような系においても、蛍光の減衰は単純な指数関数的過程を取り、蛍光寿命は phase fluorometer で正しく評価することができる。

ここでは、蛍光の外部消光の二つの機構のそれぞれの典型的な例を挙げて、蛍光の量子効率と蛍光寿命の両者の測定により、反応機構についての基本的知見が得られることを示した。

6.3 高分子のエキサイマー発光における蛍光の減衰過程

芳香族化合物の分子間でのエキサイマー形成については、図3での(AB)*の形成と解離(k_{DM} , k_{MD})および A^* と(AB)*の発光ならびに無輻射遷移(k_{FM} , k_{FD} , k_{NM} , k_{ND})を考慮して、 $[A^*]$ および $[(AB)^*]$ について transient な条件下での速度論的取扱いを行ない、 A^* および(AB)*からの発光の減衰過程についてそれぞれ(47)および(48)式にて与えられる $i_M(t)$ と $i_D(t)$ が求められた。この関係は pyrene 等の低分子化合物の溶液中でのエキサイマー形成の系において成立つことが実験的に証明されている²⁸⁾。

高分子の分子内でのエキサイマー形成においても低分子の分子間でのエキサイマー形成の場

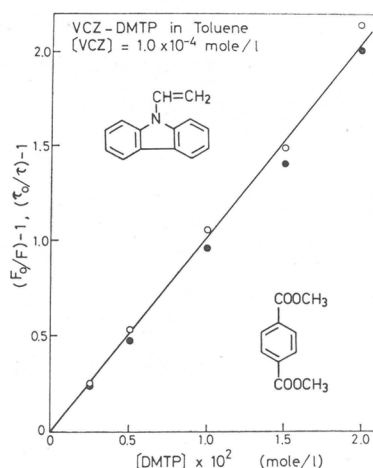


図 12

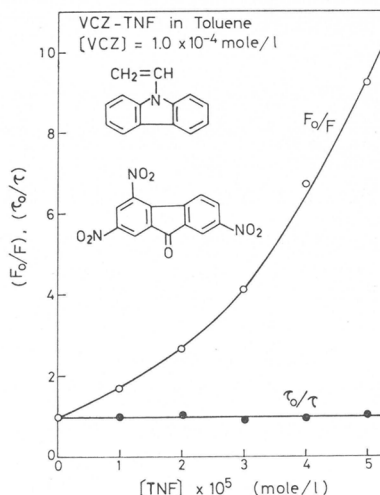


図 13

合と同様の減衰特性が得られるかどうかを検討するため、Polyvinylpyrene の溶液からのモノマー蛍光, $i_M(t)$ とエキサイマー蛍光, $i_D(t)$ の減衰を pulse fluorometer で直接測定した結果を, それぞれ図14および図15に示す^{58,59}。これらの図において, $p(t)$ は pulse fluorometer で測定された励起パルスの形で(49式での右辺の $I(t)$ に当る。また, 点線で示した減衰曲線は, (49式の $i(t)$ にそれぞれ図中に記入した平均寿命をもつ単純な指数関数的減衰過程を仮定して計算で求めた $f'(t)$ である。細い実線で示されている各温度での減衰過程は, 特に $i_M(t)$ に関してはこの単純な指数関数的減衰からの顕著な偏倚を示している。これらの減衰曲線の解析結果は分子間エキサイマーについて理論的に結論された(7)および(8)式にはしたがわない。高分子の分子内エキサイマー形成の機構については, 図3に示されるような機構の適用にはさらに検討が必要であることを示している。

7. 結 論

この報告では, ナノセカンド域での分子運動挙動を光発光現象を応用して研究する場合の基本的測定量である蛍光寿命について述べた。蛍光寿命の意義と測定法の原理について概説し, 研究室において試作してきた phase fluorometer と pulse fluorometer について, 二・三の測定結果の例を挙げて, それらの装置の特長を明らかにした。なお, pulse fluorometer については, 現在光源パルスならびに蛍光とデーター処理回路について改良を進めており, 装置の応答時間特性 ($I(t)$) をより幅の狭い形にして, また測光結果のシグナルとノイズの比 (S/N) をより改善するように努めている。

このように励起寿命および励起分子の減衰過程の測定は, 励起分子の関与する光物理学の諸過程および光化学反応の機構の定量的な解析に必要なことはいうまでもないが, この報告の最初に述べたように, それらの知見は高分子系での分子運動挙動をナノセカンド域で定量的に研究する方法の開発の基礎となるものである。

この一連の研究を遂行する上で, 文部省科学研究費補助金の交付を受けた。また, phase fluorometer の設計に当っては東北大学の国分 決教授の御助言を頂き, その試作には日本分光工業株式会社研究所の御協力を得た。

文 献

- 1) 西島安則, 高分子, **13**, 80, 166, 238 (1964)
- 2) 西島安則, 工化誌, **73**, 1311(1970)
- 3) Y. Nishijima; *J. Polymer Sci., Part C.*, **31**, 353 (1970)
- 4) G. Weber; *Biochem. J.*, **51**, 145, 155 (1952), "Advances in Protein Chemistry", Vol. 8, 415

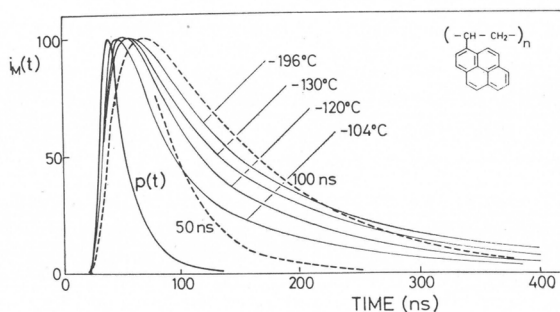


図 14

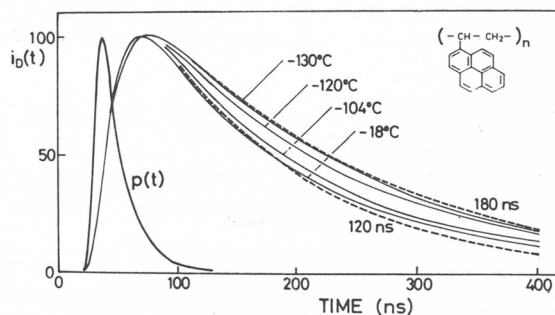


図 15

- (1953), "Fluorescence and Phosphorescence Analysis" (D. M. Hercules, Ed.), Interscience, New York, 1966, Chapter 8.
- 5) 西島安則, 「続生物物理学講座」第3巻, 「物理的測定法, Ⅲ」吉岡書店, 1968, p. 199
 - 6) V. L. Levshin; *Z. Phys.*, **26**, 274 (1924)
 - 7) F. Perrin; *J. Phys. Radium*, **7**, 390 (1926)
 - 8) E. Gaviola; *Ann. Physik*, **81**, 681 (1926), *Z. Physik*, **35**, 748 (1926), *ibid.*, **42**, 853 (1927)
 - 9) M. Planck; *Ann. Physik*, **4**, 553 (1901)
 - 10) A. Einstein; *Ann. Physik*, **17**, 132 (1905)
 - 11) A. Einstein; *Ann. Physik*, **20**, 199 (1906)
 - 12) N. Bohr; *Phil. Mag.*, **26**, 1, 476, 857 (1913)
 - 13) A. Einstein; *Deut. phys. Gesell. Verh.*, **18**, 318 (1916)
 - 14) A. Einstein; *Physik. Z.*, **18**, 121 (1917)
 - 15) T. Förster; "Fluoreszenz Organischer Verbindungen", Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951, p. 158
 - 16) S. J. Strickler and R. A. Berg; *J. Chem. Phys.*, **37**, 814 (1962)
 - 17) J. B. Birks and D. J. Dyson; *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 135 (1963)
 - 18) W. R. Ware and B. A. Baldwin; *J. Chem. Phys.*, **40**, 1703 (1964)
 - 19) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **27**, 1 (1970)
 - 20) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **28**, 13 (1971)
 - 21) Y. Nishijima, M. Yamamoto, K. Mitani, S. Katayama and T. Tanibuchi; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **13**, 417 (1970)
 - 22) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama and M. Yamamoto; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **13**, 421 (1970)
 - 23) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama and M. Yamamoto; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **13**, 425 (1970)
 - 24) M. Yamamoto, K. Hirota and Y. Nishijima; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **13**, 429 (1970)
 - 25) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Katayama, K. Hirota, Y. Sasaki and M. Tsujisaki; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **15**, 445 (1972)
 - 26) Y. Nishijima, Y. Sasaki, K. Hirota and M. Yamamoto; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **15**, 449 (1972)
 - 27) Y. Nishijima, Y. Sasaki, M. Tsujisaki and M. Yamamoto; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **15**, 453 (1972)
 - 28) J. B. Birks; "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York, 1970, Chapter 7., B. Stevens; "Advances in Photochemistry" (J. N. Pitts, Jr., G. S. Hammond, W. A. Noyes, Jr., Eds.) Vol. 8., Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 161
 - 29) J. B. Birks and I. H. Munro; "Progress in Reaction Kinetics" (G. Porter, Ed.), Pergamon Press, Oxford, Vol. 4., 1967, p. 239
 - 30) W. R. Ware; "Creation and Detection of the Excited State" (A. A. Lamola, Ed.), Vol. 1., Part A., Marcel Dekker, New York, 1971, Chapter 5
 - 31) N. Wotherspoon, G. K. Oster and G. Oster; "Physical Methods of Chemistry" (A. Weissberger and B. Rossiter, Eds.), John Wiley, New York, 1972, Chapter IV
 - 32) Y. Nishijima, M. Yamamoto, M. Ohoka and Y. Nemoto; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **15**, 429 (1972)
 - 33) J. B. Birks, D. J. Dyson and I. H. Munro; *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 575 (1963)
 - 34) O. Maercks; *Z. Physik*, **109**, 685 (1938)

- 35) 国分決; 分光研究, **11**, 147 (1963)
- 36) A. Muller, R. Lumry and H. Kokubun; *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 1214 (1965)
- 37) B. H. Billings; *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 797 (1949), *ibid.*, **39**, 802 (1949), *ibid.*, **42**, 12 (1952)
- 38) A. Scharmann; *Z. Naturforsch.*, **11a**, 398 (1956)
- 39) S. H. Liebson, M. E. Bishop and J. O. Elliot; *Phys. Rev.*, **80**, 907 (1950)
- 40) S. H. Liebson; *Nucleonics*, **10**, 41 (1952)
- 41) A. Schmillen; *Z. Physik*, **135**, 294 (1953)
- 42) E. A. Bailey, Jr. and G. K. Rollefson; *J. Chem. Phys.*, **21**, 1315 (1953)
- 43) J. B. Birks and W. A. Little; *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 921 (1953)
- 44) B. D. Venetta; *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 450 (1959)
- 45) J. B. Birks and D. J. Dyson; *J. Sci. Instr.*, **38**, 282 (1961)
- 46) S. S. Brody; *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1021 (1957)
- 47) J. H. Malmberg; *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1027 (1957)
- 48) R. G. Bennett; *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1275 (1960)
- 49) J. B. Birks, T. A. King and I. H. Munro; *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 355 (1962)
- 50) J. B. Birks, D. J. Dyson and I. H. Munro; *Proc. Roy. Soc.*, **A275**, 575 (1963)
- 51) O. J. Steingraber and I. B. Berlman; *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 524 (1963)
- 52) I. B. Berlman, O. J. Steingraber and M. J. Benson; *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 54 (1968)
- 53) E. T. Meserve; "Excited States of Proteins and Nucleic Acids" (R. F. Steiner and I. Weinryb, Eds.), Plenum Press, New York, 1971, p. 57
- 54) G. Oster and Y. Nishijima; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1581 (1956)
- 55) Y. Nishijima and T. Midorikawa; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **8**, 135 (1965)
- 56) Y. Nishijima and Y. Mito; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **11**, 425 (1968)
- 57) Y. Nishijima, M. Yamamoto and M. Ohoka; *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **15**, 441 (1972)
- 58) 広田勘治, 山本雅英, 西島安則; 第21回高分子学会年次大会, 24E12 (1972)
- 59) 西島安則, 山本雅英, 広田勘治, 佐々木泰明, 辻崎正幸; 第21回高分子討論会 (1972)

低密度ポリエチレンの結晶および非晶配向

小野木重治* 浅田忠裕* 福井芳治**

1. 緒 論

結晶性高分子に対して結晶および非晶領域から成る二相構造を考え、その変形あるいは配向の時間（または周波数）および温度依存性に対する二相の寄与を分離しようとする試みは、結晶性高分子の流動光学 (rheo-optics) における以前からの重要な課題の一つであった。もし、このような分離が可能になれば、従来ほとんど一定時刻あるいは平衡状態だけにおいて、しかも一定温度においてだけ測定されていた、例えば配向関数を時間および温度の関数としてとらえた上で、それに対する結晶領域の寄与と非晶領域の寄与との差異を明らかにすることができる。そうすれば、従来は適切な研究手段の欠如のために研究されることが少なく、したがって、ともすれば軽視されがちであった非晶領域の構造とその変形における役割を解明する上の一つの有力な手がかりとなることが期待される。

上述のような分離を可能にすると考えられる方法の一つは、動的複屈折法と動的二色性法とを併用し、後者が非晶領域の寄与だけを与えるものとして、それを前者によって求められる両領域の寄与から差引いて、結晶領域の寄与を求めようとするものである。このような方法は、山田と Stein によってナイロン 6 に適用された¹⁾。動的二色性法を動的螢光法に代えても、同様のことが行なえるはずである。もう一つの方法としては、動的二色性法の代わりに動的 X 線回折法を採用することによって、逆に結晶領域の寄与を求め、これを全体から差引いて非晶領域の寄与を求めることができる²⁾。しかし、これらの方法によっては、各領域の寄与をそれぞれ独立に決定することは不可能である。

それに対して赤外二色性法³⁾を適当な結晶バンドと非晶バンドをもっている結晶性高分子に適用すれば、各バンドの二色比から結晶および非晶配向関数 (F_c と F_a) を独立に決定することができる。赤外二色比の温度および時間依存性を、高い精度で測定することは、技術的に困難であるが、決して不可能ではない。著者らは以前の報文で、高密度ポリエチレンの結晶軸の配向関数の温度および時間依存性を、この方法を用いて測定し、複屈折の時間依存性が c 軸の配向関数の時間依存性と非常によく似ていることを見出すとともに、c 軸の配向関数が温度とともに初めは増大し、極大値を通った後で逆に低下するのも複屈折の温度依存性とよく似ていることを知った^{4),5)}。そして、これらの研究の重要な結論の一つとして、粘弾性および流動光学の関数の時間—温度の重ね合わせに必要な垂直移動が、結晶度の温度による変化に基づくよりは、上述のような配向関数の温度による変化に起因するものであることを指摘した。

このようなポリエチレンの複屈折またはひずみ光学係数 (= 複屈折 / ひずみ) の時間および

* 京都大学高分子化学教室 ** 現在、住友化学工業株式会社中央研究所

温度依存性の原因を解明するために、本研究では以前に複屈折の研究⁶⁾に使用した低密度ポリエチレンを試料として用い、結晶および非晶配向の時間および温度依存性を決定することを試みた。

2. 実 験

試 料

低密度ポリエチレン Dow 900M のペレットを、厚さ 0.3mm のアルミニウム板 2 枚の間にはさみ、実験室用のホットプレスで 10 分間加熱して融解させ、さらに 150°C において 50kg/cm² の圧力下に 10 分間圧搾したのち、室温にまで冷却し、沸とう水中で 5 分間熱処理したのち再び室温にまで冷却して得られたフィルムを試料として用いた。このようにして得られたフィルムを、1 週間以上デンケーターの中に保存し、測定に供した。フィルムの厚さは、約 250 μ のものと 40–60 μ の薄いものと 2 種類であった。

測 定

赤外二色性 原理的にインストロン引張試験機と類似した自記々録式引張試験機を取り付けた赤外分光光度計を用いて、試料フィルムに 2.5~5.0% の一定ひずみを与えたのちに応力緩和を起こさせ、同時に起こるキーバンドの二色比の時間的変化を測定した。この装置と測定方法については、以前に詳細に報告した⁷⁾。キーバンドとして採用したのは、730 および 720cm⁻¹ における結晶バンドと、1303, 1352, 1368cm⁻¹ における非晶バンドである。赤外二色比の測定には、薄い (厚さ 40~60 μ) フィルムで、長さ 4cm, 幅 2cm の試験片を用いた。

結晶 α 軸, β 軸の配向関数 F_α , F_β は、それぞれ 730 および 720cm⁻¹ の結晶バンドの二色比 D_{730} および D_{720} から次式を使って計算した⁸⁾。

$$F_\alpha = (D_{730} - 1) / (D_{730} + 2) \quad (1)$$

$$F_\beta = (D_{720} - 1) / (D_{720} + 2) \quad (2)$$

c 軸の配向関数 F_c は、次の関係式を使って計算した。

$$F_\alpha + F_\beta + F_c = 0 \quad (3)$$

一方、非晶配向関数 F_a は 1303, 1352, 1368cm⁻¹ の非晶バンドの二色比 D から次式によって計算した。

$$F_a^{1303} = (D_{1303} - 1) / (D_{1303} + 2) \quad (4)$$

$$F_a^{1352} = (D_{1352} - 1) / (D_{1352} + 2) \quad (5)$$

$$F_a^{1368} = (D_{1368} - 1) / (D_{1368} + 2) \quad (6)$$

X 線回折

島津製作所製 X 線回折装置 VD-1 型を使用し、温度 20~80°C の範囲で X 線回折の測定を行ない、その結果から Wilchinsky⁹⁾ の方法によって結晶度 X_c を決定した。 X_c は次式で与えられる。

$$X_c = 1 / (1 + 0.869 A/C) \quad (7)$$

ただし、 A および C は、試料中の非晶および結晶相に相当する面積である。

3. 結 果 と 考 察

結晶配向

730 および 720cm⁻¹ の結晶バンドの赤外二色比 D を、25~70°C にわたる 6 種の温度におい

て、応力緩和と同時に時間の関数として測定した。試料に与えられた初期ひずみ γ は、2.5~3.5%であった。 D から配向関数 F を計算し、 F/γ を時間の関数として以下に示す。

図1は、 D_{730} から求められた F_a/γ の時間依存性を示す。この図から明らかなように、 F_a/γ は時間の全領域にわたって負であり、時間とともに増大して、長時間後に一定の平衡値に達する。 F_a/γ の時間依存性は、低温では大きいが、温度が40°Cより高くなるにつれて小さくなる。 F_a/γ の平衡値は温度によって変わる。 $-F_a/\gamma$ が時間とともに増大することは、a軸が時間の経過につれて引張方向に垂直に配向していくことを示している。

F_β に対する同様の結果を図2に示す。 F_β/γ も時間の全領域にわたって負で、その時間依存性も低温においてだけ顕著である。 $-F_\beta/\gamma$ が時間とともに増大することは、b軸も引張方向に垂直に配向することを示している。しかし、長時間後には配向は平衡値に達する。

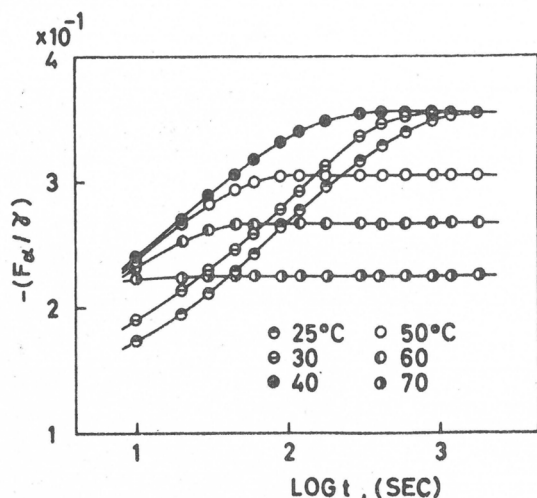


図1 種々の温度における $-F_a/\gamma$ の時間による変化

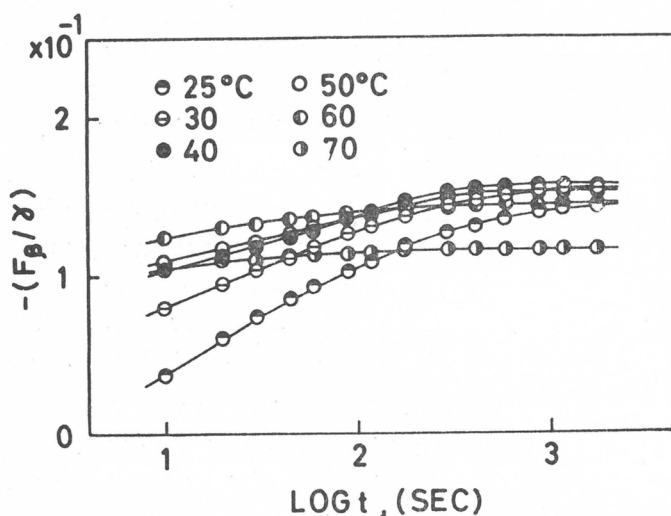


図2 種々の温度における $-F_\beta/\gamma$ の時間による変化

以上の結果から、 F_a および F_β の時間依存性は、前報⁶⁾に報告したひずみ光学係数 Δ/γ の時間依存性とよく似ていることがわかる。それゆえ、低密度ポリエチレンのひずみ光学係数の時間依存性は、恐らく結晶配向によって決定されるものであろうことが結論される。

図3には、時間30分における F_a および F_β を温度の関数としてプロットした。 $-F_a/\gamma$ は、約40°C以下では温度と無関係にほぼ一定であるが、温度が40°C以上に上がると低下する。 $-F_a/\gamma$ は $-F_\beta/\gamma$ のほぼ2倍の大きさをもっている。

式(4)から計算された F_e も、同じ図に温度の関数として示してある。 F_e/γ は正で、温度とともに初めは増大し、40°C付近で極大値をとる。この極大を通った後では、温度とともにかなり急激に低下する。 F_e/γ の温度依存性曲線の形は、 $-F_\beta/\gamma$ のそれと非常によく似ている。同じ図に示してあるひずみ光学係数 Δ/γ の曲線も、 $-F_\beta/\gamma$ および F_e/γ 曲線の形とよく似ている。

Δ/r , F_c/r および $-F_\beta/r$ の間の類似性は, 前報⁵⁾に報告した高密度ポリエチレンにおいても見出された。このことは, ひずみ光学係数の温度依存性が, 低密度ポリエチレンにおいても, 高密度ポリエチレンにおいても, 結晶配向の温度依存性に帰しうることを示している。

非晶配向

ここに用いられた試料フィルムの結晶度は, 30°Cにおいて約50%といった低い値であるから,

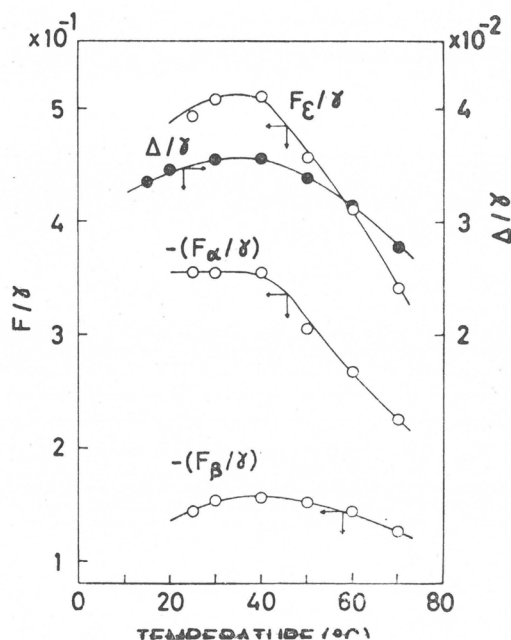


図3 30min における F_c/r , $-F_a/r$, $-F_\beta/r$ および Δ/r の時間による変化

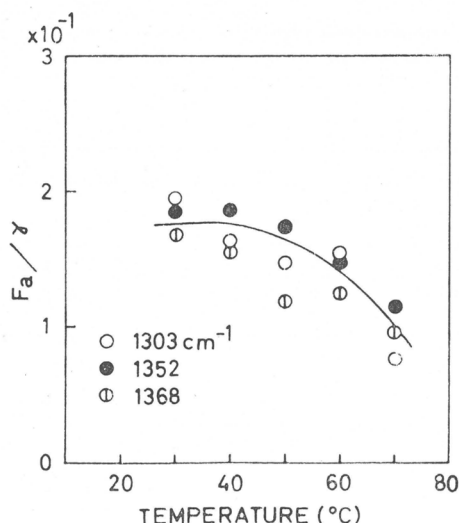


図4 30min における F_a/r の温度による変化

ら, 複屈折に対する非晶配向の寄与は, 比較的大きいであろうと予想された。それゆえ, 1303, 1352 および 1368 cm^{-1} の非晶バンドの二色比を, 3.5~5.0% の一定ひずみのもとにおける応力緩和とともに, 時間の関数として測定した。測定温度は30°Cから10°Cおきに, 70°Cにまで及んでいる。時間30分における二色比から非晶配向関数 F_a を求め, そのひずみとの比を温度に対してプロットしたのが図4である。この図から明らかなように, 三つの非晶バンドの二色比から求められた F_a/r の値は, かなり良好な一致を示している。40°C以下の温度では, F_a/r はほとんど一定であるが, 温度が40°C以上になると低下し, 高温においては非晶配向が低下することを示している。

図5には, 30°Cにおける D_{1352} から求めた F_a/r を, 時間の関数としてプロットした。 F_a/r はほとんど一定であるが, 時間とともにわずかに低下している。 F_a/r のこの傾向は, 上述したひずみ光学係数や結晶配向が時間とともに増大する傾向とは, まったく異なっている。それゆえこの結果も, ひずみ光学係数の時間依存性が結晶配向のそれによって決定されるという上述の結論を支持する。

前報^{4), 6)}に述べたように, 種々の温度で測定された低密度および高密度ポリエチレンのひずみ光学係数の時間依存性曲線は, 任意に選ばれた基準温度における合成曲線に重ね合わせることができる。さらに, 上述したように, ひずみ光学係数の時間依存性は, 結晶配向関数 F_c/r , $-F_a/r$ および $-F_\beta/r$ の時間依存性と非常によく似ており, ひずみ光学係数の時間依存性は結晶配向の時間依存性によって決定されるものと考えることができる。もしこのことが正しければ, F_c/r , $-F_a/r$ およ

び $-F_{\beta}/r$ の時間依存性曲線に対しても、時間—温度の重ね合わせが適用されねばならない。そして、重ね合わせを行なう際に求められる移動係数からは、ひずみ光学係数の場合と同じ活性化エネルギーが得られるはずである。

このことを確かめるために、 $-F_{\alpha}/r$ 、 $-F_{\beta}/r$ および F_{ϵ}/r の時間依存性曲線に、同じ移動係数を使ってどの関数の曲線もが最もよく重なり合うように、重ね合わせを試みた。基準温度としては、30°C を選んだ。40°C 以下の温度においては、重ね合わせは満足に行なわれたが、50°C 以上の温度における曲線は、うまく重なり合わなかった。 $-F_{\alpha}/r$ 、 $-F_{\beta}/r$ および F_{ϵ}/r の合成曲線を、それぞれ図6、7および8に示した。これらの図の横軸は、換算時間 t/o_T である。ただし、 o_T は流動光学的移

動係数である。これらの図から明らかなように、合成曲線はかなりスムーズであるが、 $-F_{\beta}/r$ の曲線は少し重なり合いがまずい。これは、 $-F_{\beta}/r$ が他の配向関数と比べて時間の全領域にわたって小さい値をもち、その正確な決定が非常に困難であることに原因している。

図8には、ひずみ光学係数の合成曲線も示してあるが、その傾向は、 F_{ϵ}/r の曲線の傾向と同じであって、複屈折の時間依存性が結晶配向のそれに帰せられることを示唆している。

これらの合成曲線を基にして、低密度ポリエチレンのラメラにおける緩和過程について考察を進めてみよう。 $-F_{\alpha}/r$ 、 $-F_{\beta}/r$ および F_{ϵ}/r は時間とともに増大しているから、結晶の a 軸と b 軸とは時間が経過するにつれて引張り方向に垂直に配向し、c 軸は引張り方向に平行に配向する。 $-F_{\alpha}/r$ と F_{ϵ}/r が F_{β}/r より大きいという事実は、b 軸まわりの回転すなわちラメラのねじれが、a 軸まわりの回転すなわちラメラの曲げに比べて優勢であることを示している。試料フィルムを瞬間的に引張るとき、非晶鎖も引張り方向に平行に配向するが、この配向は時間とともに少ししか変化しない。このことは、非晶配向は前報⁹⁾ にも示したように非常に短い

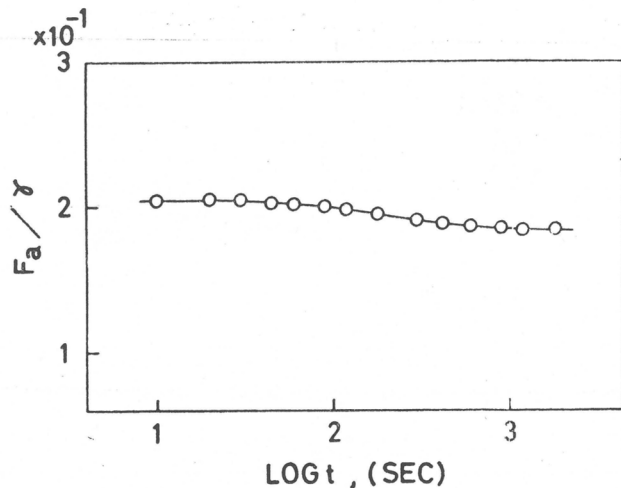


図5 D_{1352} から求めた30°Cにおける F_a/r の時間による変化

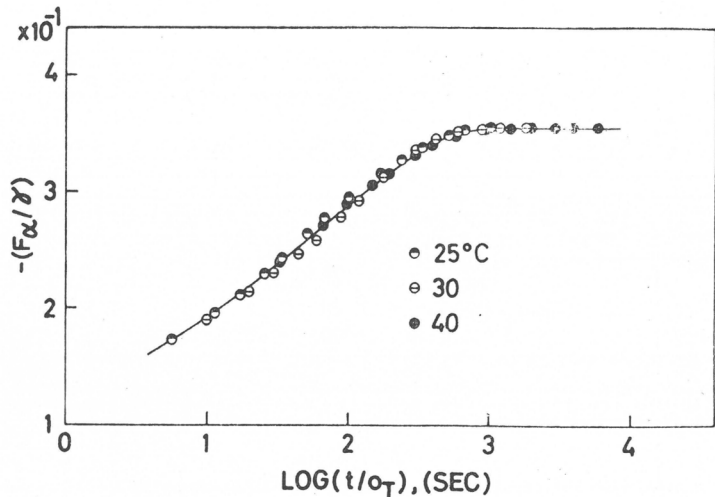
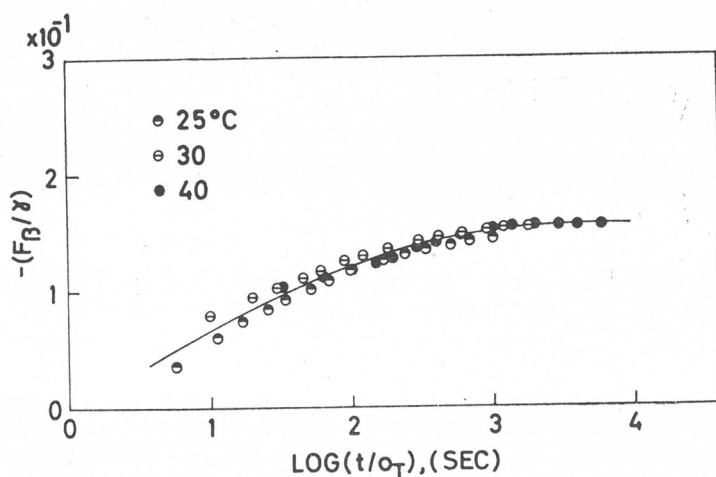
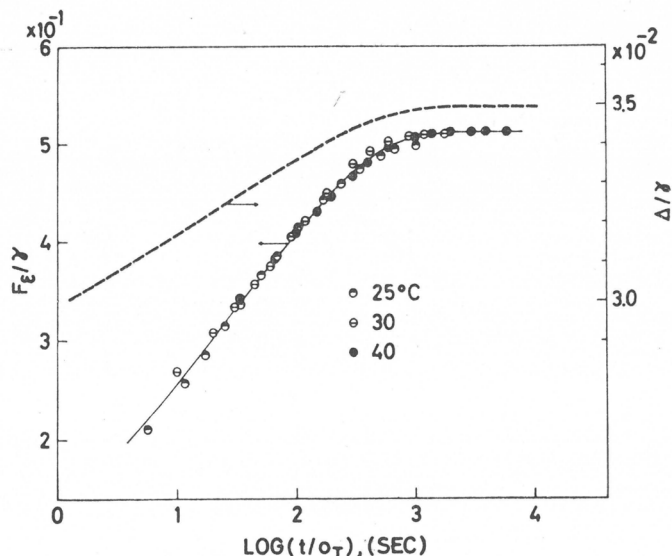


図6 30°Cにおける $-F_a/r$ の合成曲線

図7 30°Cにおける $-F_{\beta}/r$ の合成曲線図8 30°Cにおける F_c/r とひずみ光学係数 Δ/r の合成曲線

時間のうちに完了し、長時間後もわずかしき緩和しないことを示している。

結晶配向関数の時間依存性曲線の時間—温度の重ね合わせの際に求められた移動係数 α_T を、絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットすると、図9のように直線が得られる。この直線から求められる活性化エネルギーは 22.0 kcal/mole で、種々のポリエチレンに対して種々の流動光学的方法によって得られた値⁴⁾ とよく一致している。

ポリエチレン、特に高密度ポリエチレンの動力学的損失に関する実験結果は、ポリエチレンの種類によって変わるが、40ないし80°Cの間にいわゆる α_c 吸収ピークの存在することを示す。この吸収ピークは、ふつう α_1 および α_2 の二つの異なった分散に分かれるものと信じられている。

前報⁴⁾ においてわれわれは、高密度ポリエチレン

に対して約80°Cで観察される流動光学的分散が α_1 分散によるもので、ラメラの曲げとねじれに関係しているものであろうことを述べた。その理由は、分散が現われる温度と活性化エネルギーとが α_1 分散のそれらに対応しているということであった。本研究で取り扱った低密度ポリエチレンにおいては、動力学的データに α_c 分散ピークは明瞭には観測されなかった。しかし、流動光学的分散、すなわちひずみ光学係数と結晶配向関数の時間および温度による変化も α_1 分散に相当すると考えられ、しかも上の配向関数の合成曲線からこの分散が結晶配向によるものであることは明白である。この結論は、動的複屈折^{9),10)} および動的X線回折¹¹⁾ の研究から下された以前の結論と一致している。

結晶および非晶配向のひずみ光学係数に対する寄与

結晶性高分子に対して単純な二相模型を考えるとときには、ひずみ光学係数 $K = \Delta/r$ が次式で

与えられる。

$$K = K_c + K_a + K_f \quad (8)$$

ただし、 K_c , K_a および K_f は、それぞれ結晶相、非晶相および形態複屈折の寄与を表わし、 K_c と K_a は、次のように書ける。

$$K_c = X_c \{ (n_a - n_c) (F_a / r) + (n_b - n_c) (F_b / r) \} \quad (9)$$

$$K_a = (1 - X_c) \Delta_a^0 (F_a / r) \quad (10)$$

ただし、 n_a , n_b , n_c は、それぞれ a, b, c 軸方向の屈折率である。 Δ_a^0 は非晶相が完全に配向したときに到達する固有の複屈折である。いま、

$$n_x \gg n_a \text{ および } n_b$$

で、

$$n_a \approx n_b \approx (n_a + n_b) / 2 = \bar{n}$$

と仮定すれば、式(9)は次のように書ける。

$$K_c = -X_c \{ n_c - \bar{n} \} (F_a / r + F_b / r) = X_c \Delta_c^0 (F_e / r) \quad (11)$$

ただし、 Δ_c^0 は結晶相が完全に配向したときの固有複屈折である。

形態複屈折は、ポリエチレンの場合には約5%程度であるから、いまこれを無視すると、式(8)は次のように簡単になる。

$$K = X_c \Delta_c^0 (F_e / r) + (1 - X_c) \Delta_a^0 (F_a / r) \quad (12)$$

さて、 K に対する結晶相および非晶相の寄与、すなわち式(12)の第1項と第2項とを分離するためには、 Δ_c^0 および Δ_a^0 を決定しなければならない。これらの量を評価する試みは今までにいくつかなされてきたが¹¹⁾、十分に信頼に足る値はまだ確定していない。そこでわれわれは、これらの量を実験結果から評価することを試みた。

式(12)から次の式が簡単に得られる。

$$K / (X_c F_e / r) = \Delta_c^0 + (1 - X_c) F_a \Delta_a^0 / X_c F_e \quad (13)$$

この式が正しければ、 $K / (X_c F_e / r)$ を $(1 - X_c) F_a / X_c F_e$ に対してプロットするとき直線が得られ、その勾配および縦軸上の切片としてそれぞれ Δ_a^0 および Δ_c^0 が求められるはずである。種々の温度における K , F_e , F_a は図3、4から得られるので、 X_c が既知である限り、上のプロットを行なうことができる。

X線回折のデータから決定した X_c の温度依存性は、図10に示すとおりであって、 X_c は30°Cにお

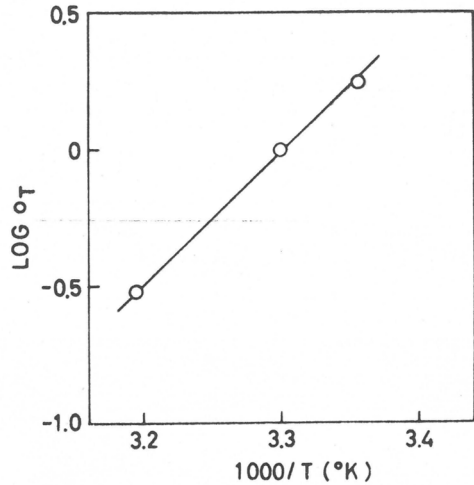


図9 流動光学的移動係数 o_T と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係

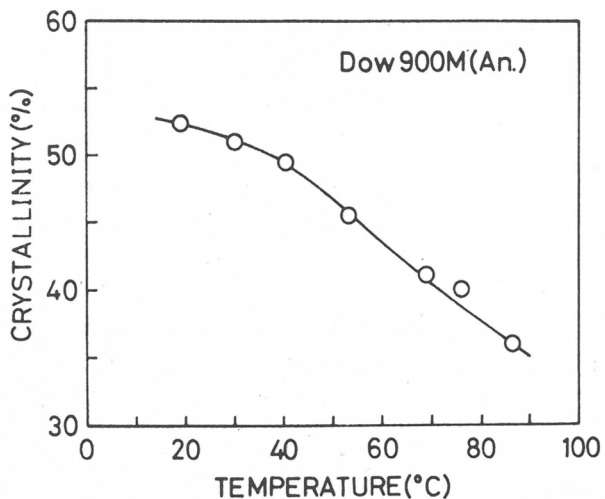


図10 結晶度の温度による変化

いて約50%であるが、温度の上昇とともに低下する。 X_c のこれらの値を、種々の温度における K , F_c および F_a とともに使って、 $K/(X_c F_c/r)$ を $(1-X_c)F_a/X_c F_c$ に対してプロットしたのが図11である。ただし、 F_a としては、 D_{1352} から求めた F_a の値を用いた。実験の点は少ないけれども、式(13)をよく満足し、固有複屈折の値として

$$\Delta_a^0 = 0.260 \quad \Delta_c^0 = 0.048$$

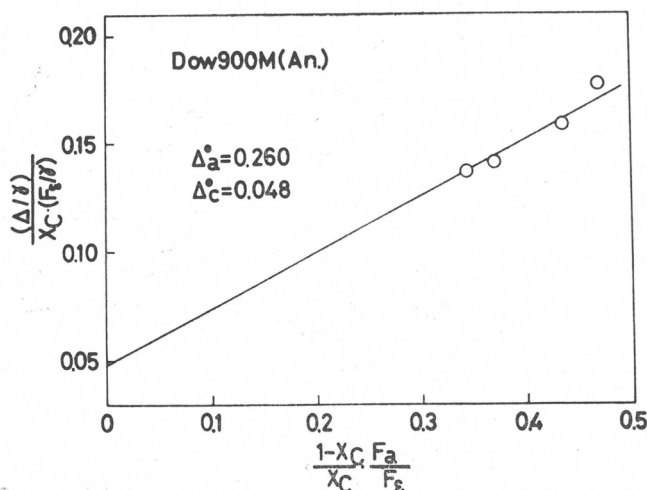


図11 30°Cにおける低密度ポリエチレンの $(\Delta/r)/(X_c F_c/r)$ と $(1/X_c)F_a/X_c F_c$ との直線関係

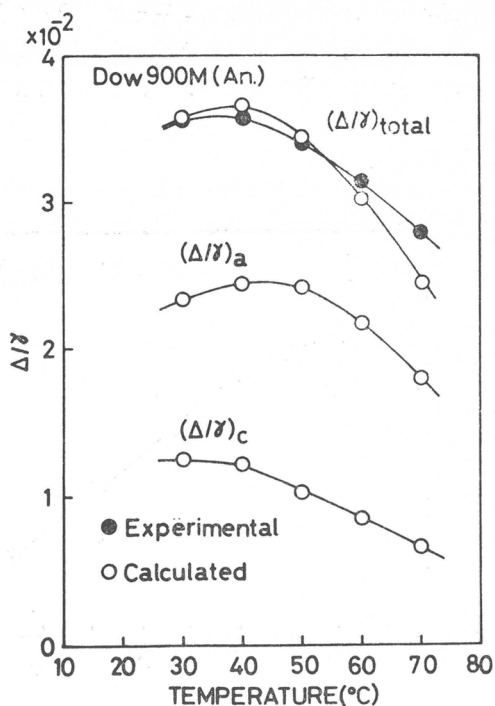


図12 ひずみ光学関数とその成分の温度依存性

を与える。 Δ_a^0 の値 0.260 は、Denbigh¹²⁾ が化学結合の分極率を使って求めた値 0.261 に非常に近い。一方、 Δ_c^0 の値 0.048 は、Bunn と Daubeny¹³⁾ が与えた屈折率と X 線回折のデータから求めた結晶配向から計算された値¹¹⁾ 0.0585 よりやや小さい。

次に式(9)と(10)から種々の温度における K_a と K_c とを計算し、その結果を図12に示した。この図には、 $(K_a + K_c)$ として求められた K (○印) と実験値 (●印) が比較されている。この図から明らかなように、 K の計算値は実験値とよく一致している。 K_c は低温では温度と無関係にはほぼ一定であるが、高温においては温度の上昇とともに低下している。一方、 K_a は約45°C にピークをもち、 K_c の約2倍の大きさである。換言すれば、複屈折に対する非晶相の寄与は、結晶相の寄与よりはるかに大きい。

最後に、30°Cにおける K_c を F_c/r から時間の関数として計算し、 $(K - K_c)$ として K_a を求めた。このようにして計算した K_c と K_a を、 K とともに図13に示す。図5の F_a/r から直接決定した K_a は図13の K_a とほとんど同じ曲線を与え、上に求めた Δ_a^0 の値が妥当であることを示している。この図から明らかなように、時間とともに K_c

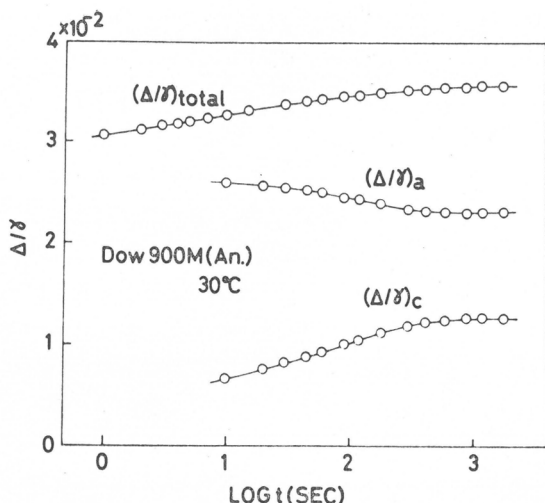


図13 ひずみ光学係数とその成分の時間依存性

は急激に増大し、 K_a はわずかに低下する。このような結果は、先に図5において F_a/γ が時間とともに低下したのと同じである。ここでも K_a は時間の全領域にわたって K_c よりはるかに大きい。

以上の結果から、ひずみ光学係数および複屈折の大きさを決定する点では、結晶配向よりも非晶配向の方が重要な役割りを果たしていると結論することができる。しかし、ひずみ光学係数の時間依存性は、非晶配向よりは結晶配向によって決定される。

参 考 文 献

- 1) R. Yamada, R. S. Stein, *Polymer Letters*, **2**, 1131 (1964)
- 2) A. Tanaka, R. S. Stein, 材料の力学的挙動に関する国際会議における講演, 8月15-20日, 京都 (1971)
- 3) S. Onogi, T. Asada, *Progress in Polymer Sci., Japan*, **2**, 261 (1971)
- 4) Y. Fukui, T. Sato, M. Ushirokawa, T. Asada, S. Onogi, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1195 (1970)
- 5) S. Onogi, T. Sato, T. Asada, Y. Fukui, *ibid.*, **8**, 1211 (1970)
- 6) S. Onogi, T. Asada, Y. Fukui, T. Fujisawa, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **5**, 1067 (1967)
- 7) 小野木重治, 河合弘勉, 浅田忠裕, 高分子化学, **21**, 746 (1964)
- 8) S. Onogi, T. Asada, *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 1445 (1967)
- 9) 山田亮, 林千雄, 小野木重治, 材料, **13**, 117 (1964)
- 10) R. S. Stein, S. Onogi, K. Sasaguri, D. A. Keedy, *J. Appl. Phys.*, **34**, 80 (1963)
- 11) R. S. Stein, F. H. Norris, *J. Polym. Sci.*, **21**, 381 (1956)
- 12) K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 939 (1940)
- 13) C. W. Bunn, R. deDaubeney, *ibid.*, **50**, 1173 (1954)

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て、その一部に限り処分することができる。

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

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

収支予算を変更した場合も同じである。

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

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その一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察議する。

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、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算および決算についての事項
2. 不動産の買入れまたは基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の事務に関し理事長において必要と認めた事項

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

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

第6章 賛 助 会 員

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

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

に功勞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る維持会員は、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 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行なう。

財団法人 日本化学繊維研究所役員名簿

理 事 長	前 田 敏 男	京都大学総長
常 務 理 事	桜 田 一 郎	京都大学名誉教授
〃	堀 尾 正 雄	京都大学名誉教授
〃	藪 田 為 三	日本エクスラン工業株式会社相談役
理 事	浅 野 清 重	京都大学事務局長
〃	岡 村 誠 三	京都大学教授（原子力研究所々長）
〃	小 野 木 重 治	京都大学教授
〃	辻 和 一 郎	京都大学教授
〃	古 川 淳 二	京都大学教授
〃	福 井 謙 一	京都大学教授
〃	力 石 進 平	三菱レイヨン株式会社常務取締役
〃	田 川 知 昭	株式会社 興 人 副社長
〃	上 田 敬 造	鐘紡株式会社 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
〃	大 杉 鉄 郎	株式会社 クラレ 常務取締役
監 事	白 取 信 男	京都大学事務局経理部長
〃	団 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. 29

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 29, 1972)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho,

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第29回講演集

昭和47年10月3日 印刷

昭和47年10月7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. 29

**(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 29, 1972)**