

京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 30 集

昭 和 48 年 10 月







京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集

第 30 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu  
Vol. 30  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan; Vol. 30)

October 1973

昭 和 4 8 年 1 0 月



# 財団法人 日本化学繊維研究所講演集 30集

〔第30回講演会：日時・昭和47年10月11日／場所・大阪科学技術センター（大阪市西区靱1丁目）〕

## 目 次

|                                                  |      |                    |                             |
|--------------------------------------------------|------|--------------------|-----------------------------|
| カチオン共重合の制御.....                                  | (1)  | 京都大学工学部<br>合成化学教室  | 古川淳二<br>谷口俊郎<br>小林英一        |
| 電荷移動錯体の関与する光重合（Ⅱ）.....                           | (17) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 山本雅英<br>西島安則                |
| 薄層クロマトグラフィーによる分岐高分子の分離について.....                  | (27) | 京都大学化学研究所          | 宮本武明<br>呑海信雄<br>滝見宣彦<br>稲垣博 |
| 2・3の尿素アクリロニトリル系の放射線固相重合.....                     | (35) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 前川輝彦<br>林晃一郎<br>岡村誠三        |
| 透明化結晶性ポリエチレンの構造と物性.....                          | (43) | 京都大学化学研究所          | 北丸竜三<br>朱炫噉<br>辻和一郎         |
| 高分子混合物のレオロジー的性質と高分子混合則.....                      | (49) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 小野木重治<br>升田利史郎              |
| 二種の高分子の脱混合に及ぼすグラフト共重合体の影響と<br>POO-エマルジョンの生成..... | (57) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 堀井文敬<br>筏義人<br>桜田一郎         |
| ポリペプチット膜における $\beta$ 構造の生成.....                  | (65) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 中島章夫<br>林寿郎<br>藤原隆<br>梶慶輔   |
| イオン間反応における高分子電解質の添加効果について.....                   | (73) | 京都大学工学部<br>高分子化学教室 | 伊勢典夫<br>大久保恒夫               |



# カチオン共重合の制御

古川淳二\*, 小林英一\*, 谷口俊郎\*

この論文は昭和47年10月発表の講演原稿にその後の進展を加えて、4章を書き添えたものである。

## 1. 緒 言

これまでビニルモノマーのカチオン重合に関しては多くの研究が報告されてきたが、重合の開始、生長、停止の素反応に分離することが難しく、重合反応におよぼす重合条件の影響についてもどの段階に作用するのかよく知られていない点が多い。一般にカチオン重合において再現性のよい実験結果を得ることは困難で、痕跡の水分や不純物の混入によって開始反応、停止反応、移動反応が容易に影響され、速度論的研究が大変難しい。著者はこれらの困難さを避けるため、生長反応が直接反映する共重合をとり上げた。即ち、ビニルモノマーのカチオン重合を速度論的に取扱うのは難しいが、得られるポリマーの立体構造や共重合の面から重合機構を類推する研究では比較的再現性も大きい。不純物などがあっても共重合では2つのモノマーに共通に働き効果が消去されるからである。

ポリマーの立体構造に関しては Schildknecht ら<sup>1)</sup>がビニルエーテルの立体規則性重合を行なったのをはじめとし、以後多くの研究がある。

東村らも  $\alpha$ -メチルスチレン<sup>2)</sup>、*t*-ブチルビニルエーテル<sup>3)</sup>、イソブチルビニルエーテル<sup>4)</sup>、 $\alpha, \beta$ -二置換ビニルエーテルの立体規則性重合を行ない、ポリマーの立体構造と溶媒や対イオンとの関係について研究しているし、國武ら<sup>5)</sup>も  $\alpha$ -メチルスチレンやイソブチルビニルエーテルのポリマーの立体構造を対アニオンのイオン半径に関連づけて説明を行なっている。

共重合においては共重合体組成を測定するという面での実験上の誤差は小さく、共重合体組成比は重合反応における生長反応過程のみを反映しているという利点もある。カチオン共重合を用いてカチオン重合の生長反応機構を解明しようとした研究は数多くあるが、まだ十分に成果を得ていず未解決の問題も多い。例えばカチオン重合触媒の種類によって共重合体組成比がどのように影響されるかを明らかにすれば生長反応についての重要な知見を得ることが可能であると考えられるが、これまでそういう触媒作用についての詳しい研究は殆どなく、まだ統一的結論は得られていない。

一般に構造の異なるモノマー間、例えばイソブテンとスチレン誘導体間、ビニルエーテルとスチレン誘導体間等のカチオン共重合の研究についてはモノマー反応性比に及ぼす重合条件の違いの影響がはっきりと見られる為、報告が多い。しかし構造のよく似たモノマー間の共重合については、例えばスチレン誘導体間の共重合の場合においては重合条件の違いの影響がは

\*京都大学工学部合成化学教室

きりせず, その研究は進んでいない。

そこで著者らはスチレン誘導体間のカチオン共重合諸条件の影響を詳細に調べ, カチオン共重合を制御する因子を探ると共にカチオン重合の生長反応機構についても検討を加えた。

## 2. 実 験

### 2.1 モノマーと溶媒

p-クロルスチレン (以下 p-ClSt と略記する) は p-クロルベンズアルデヒドのグリニア反応で得られる p-クロルフェニルメチルカルビノールを脱水して合成した<sup>6,7)</sup>。p-メチルスチレン (以下 p-MeSt と略記する) と p-メトキシスチレン (以下 p-MeOSt と略記する) は各々トルエンとアニソールをアセチル化したものを還元してカルビノールとし, これを脱水して合成した<sup>7,8)</sup>。p-t-ブチルスチレン (以下 p-t-BuSt と略記する) は次の様にして合成した。t-ブチルアルコールとベンゼンから FeCl<sub>3</sub> を触媒として Friedel-Crafts 反応により t-ブチルベンゼンを合成し, 次に t-ブチルベンゼンと無水酢酸との Friedel-Crafts 反応により p-t-ブチルアセトフェノンを合成した。これを LiAlH<sub>4</sub> で還元してカルビノールとし, 次いで脱水反応により p-t-BuSt を得た。(n<sub>D</sub><sup>25</sup>, 1.5250; d, 0.875; b. p., 83°C/5mmHg)。スチレン (以下 St と略記する) は市販品を用いた。各モノマー共, 水酸化ナトリウムの希薄水溶液で洗い, ついで水洗した後塩化カルシウム上で一夜放置した。これを水素化カルシウム上から窒素雰囲気下で減圧蒸留した。

ベンゼンは常法に従い精製した後, 金属ナトリウム上より蒸留した。四塩化炭素, 二塩化エチレン, ニトロベンゼン, ニトロエタンは常法に従い洗浄精製した後, 水素化カルシウム上から蒸留した。試薬の脱水には特に留意した。

### 2.2 触 媒

BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> は市販品を蒸留して用いた。AlBr<sub>3</sub> は市販品を金属アルミニウム上より蒸留した。AlCl<sub>3</sub> は市販品を昇華精製して用いた。その他のハロゲン化金属は市販品をそのまま用いた。

### 2.3 重 合

共重合はブチルゴム膜栓のついたエルレンマイヤー型フラスコを用いて行なった。モノマー溶液, 触媒溶液を注射器を用いてゴム膜栓を通して容器に注入した。所定時間後メタノールを系内に投入して重合を停止した。次いで反応混合物を大過剰のメタノールに注いでポリマーを析出させ, 沈殿したポリマーを繰り返しメタノールで洗浄した後汙別した。ポリマーは室温で減圧乾燥後, 組成分析に供した。重合収率が10%以内になるように重合時間, 触媒濃度を選んだ。

### 2.4 共重合体の組成分析

p-クロルスチレン—スチレン (p-ClSt—St) 系の共重合体の組成は元素分析により塩素含有率を定量して決定した。C, H 分析を併用して塩素の分析結果が正確であることを確認した。スチレン—p-メチルスチレン (St—p-MeSt) 系およびスチレン—p-t-ブチルスチレン (St—p-t-BuSt) 系の共重合体の組成は IR 法によった。コポリマーの IR スペクトルにおける



760cm<sup>-1</sup> (一置換フェニル  $\delta_{CH}$  特性吸収), 815cm<sup>-1</sup> (二置換フェニル  $\delta_{CH}$  特性吸収) の吸収強度を利用した。ホモポリマーの所定モル比混合物を用いて検量線を作成した。

### 3. 結 果

#### 3.1 触媒効果

これまでに報告された スチレン 誘導体間の カチオン共重合における 触媒効果の研究としては、まず Florin<sup>9)</sup> のスチレン—3,4-ジクロルスチレン系があるが、実験点が少ないので彼の得たモノマー反応性比の値の精度が問題であり、また用いた Friedel-Crafts 触媒の種類も少なく比較にくい。Tobolsky ら<sup>10)</sup> もスチレンとp-メチルスチレンとの共重合における Friedel-Crafts 触媒の影響を知ろうと試みている。それによると触媒として AlBr<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub> を使った時、得られる共重合体の組成に僅かながら違いがある。しかしこの場合も触媒の種類が少ないうえ、この違いが何に由来するのかをはっきりとさせていない。また、彼等の実験はモノマー仕込みがモル比 1:1 の場合だけであり、モノマー反応性比まで検討したものではない。Overberger ら<sup>11)</sup> はスチレント p-クロルスチレンとの共重合をニトロベンゼン中およびニトロベンゼン—四塩化炭素 (1:1モル比) の混合溶媒中で行ない、開始剤の種類の影響をみているが、開始剤のハロゲン化金属をいろいろに変えてもモノマー反応性比は殆ど一定であるといっているのみである。

著者らはルイス酸強度が極めて大きいものから小さいものまで一連のハロゲン化金属を用いてスチレン誘導体間の共重合を行ない、触媒の種類によって、モノマー取り込みの選択性がどのように変化するかを明らかにした。

ここで広範囲のカチオン重合触媒を用いる必要があるが、何を基準にして広範囲といえはいいのは問題のあるところである。カチオン重合の触媒としてよく用いられるハロゲン化金属の性質の順序づけにはこれまでいろいろな方法がある。例えば塩基との中和熱の大小<sup>12)</sup>、トリチルクロリドとの反応によるカルボニウムイオン生成時の自由エネルギー変化<sup>13)</sup>等があるが、数多くのルイス酸を統一的に順序づけて更にスチレン誘導体を重合させる能力のあるルイス酸に適用できる方法となるといまだに適当な方法は見つかっていない。

Cook<sup>14)</sup> は種々のルイス酸とキサントンのコンプレックスの IR のカルボニル伸縮振動の吸収位置のキサントン単独のそれからのずれの大きさ  $\Delta\nu_{C=O}$  をルイス酸強度の尺度とすることを提案している。この方法ではスチレン誘導体を重合し得る数多くのハロゲン化金属を網羅す

表1 p-ClSt(M<sub>1</sub>) と St(M<sub>2</sub>) との共重合体におけるモノマー反応性比 (溶媒: ペンゼン)

| catalyst                          | polym. temp.°C | r <sub>1</sub> | r <sub>2</sub> | r <sub>1</sub> /r <sub>2</sub> | r <sub>1</sub> ·r <sub>2</sub> |
|-----------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SnCl <sub>4</sub> <sup>a)</sup>   | 0              | 0.30±0.03      | 2.5 ±0.4       | 0.12                           | 0.75                           |
| SnBr <sub>4</sub>                 | 30             | 0.28±0.04      | 1.93±0.09      | 0.15                           | 0.54                           |
| BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> | 0              | 0.55±0.05      | 1.55±0.04      | 0.35                           | 0.85                           |
| AlBr <sub>3</sub>                 | 0              | 0.79±0.05      | 1.59±0.07      | 0.50                           | 1.25                           |
| BCl <sub>3</sub>                  | 40             | 0.62±0.07      | 1.44±0.11      | 0.43                           | 0.89                           |
| BBr <sub>3</sub>                  | 30             | 0.29±0.06      | 1.41±0.11      | 0.21                           | 0.41                           |

a) C. G. Overberger らが CCl<sub>4</sub> 中で得た値を引用した。

る上に、上述の諸方法（塩基との中和熱の大小、トリチルクロリドとの反応によるカルボニウムイオン生成時の自由エネルギー変化の大小）で求められた順序と大筋では一致している。そこで著者らは用いた触媒の順序づけの尺度としては、とりあえず Cook の提唱したルイス酸強度を用いることとした。

まずベンゼン中における p-ClSt(モノマー 1)—St(モノマー 2) 系の共重合において得られたモノマー反応性比を表 1 に載せる。

モノマーの取り込みの選択性の尺度として  $r_1$  や  $1/r_2$  があり、それぞれ末端 1 の場合と末端 2 の場合の尺度である。共重合においては便宜上この幾何平均として  $(r_1/r_2)^{1/2}$  または  $(r_1/r_2)$  を考えるのが便利である。しかしこれは実際的な効果を知るためであって、機構を考える時は  $r_1$  と  $(1/r_2)$  とを別々に考察する必要がある。機構の考察は 4 章以降として、3 章では大体の効果を表現するために  $(r_1/r_2)$  をモノマー取り込みの選択性として、また  $(r_1 \cdot r_2)$  を末端の効果としてとりあげた。

この表よりモノマー取り込みの選択性と用いた触媒のルイス酸強度との関係を図示すると図 1 のようになる。図よりわかるようにモノマー取り込みの選択性は  $\text{AlBr}_3$  のように酸強度が適度の触媒で最小となり、その両側の酸強度のより強いかもしれないかより弱い触媒の場合には増大することが明らかになった。

次に四塩化炭素中における St(モノマー 1)—p-MeSt(モノマー 2) 系の共重合における触媒効果を表 2, 図 2 に示す。図よりわかるようにこの系でも先の p-ClSt—St 系で見られたのと同じくモノマー取り込みの選択性と触媒の酸強度との関係は適度の酸強度の触媒で極値を持つ

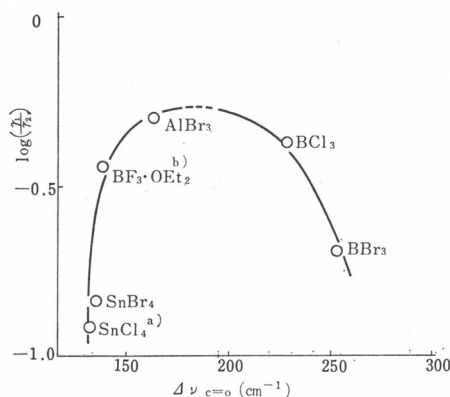


図 1 p-ClSt( $M_1$ )—St( $M_2$ )系における  $\log(r_1/r_2)$  と  $\Delta\nu_{C=O}$  との関係(溶媒: ベンゼン, 表 1 より)

a)  $\text{CCl}_4$  中における値である。

C. G. Overberger ら<sup>11)</sup>の報告より引用した。

b)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  の  $\Delta\nu_{C=O}$  値は  $\text{BF}_3$  の  $\Delta\nu_{C=O}$  値に等しいと仮定した。

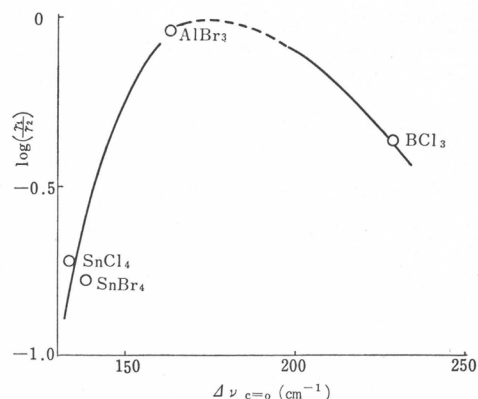


図 2 St( $M_1$ )—p-MeSt( $M_2$ )系における  $\log(r_1/r_2)$  と  $\Delta\nu_{C=O}$  との関係(溶媒:  $\text{CCl}_4$ , 表 2 より)

表 2 St( $M_1$ ) と p-MeSt( $M_2$ ) との共重合におけるモノマー反応性比

| catalyst          | solvent          | polym. temp. °C | $r_1$       | $r_2$       | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|-------------------|------------------|-----------------|-------------|-------------|-----------|-----------------|
| SnCl <sub>4</sub> | CCl <sub>4</sub> | 0               | 0.33 ± 0.03 | 1.74 ± 0.03 | 0.19      | 0.58            |
| SnBr <sub>4</sub> | CCl <sub>4</sub> | 30              | 0.36 ± 0.08 | 2.2 ± 0.1   | 0.17      | 0.78            |
| AlBr <sub>3</sub> | CCl <sub>4</sub> | 0               | 0.5 ± 0.2   | 0.55 ± 0.05 | 0.91      | 0.28            |
| BCl <sub>3</sub>  | CCl <sub>4</sub> | 0               | 0.6 ± 0.1   | 1.4 ± 0.2   | 0.43      | 0.84            |

という特異な曲線を描く。

### 3.2 溶媒効果

イソブテンとスチレン誘導体とのカチオン共重合における溶媒効果については Overberger ら<sup>15)</sup>や今西ら<sup>16)</sup>の研究がある。イソブテンとスチレン誘導体との共重合において得られる共重合体中のイソブテン単位の含有率は溶媒の極性が下ると大きく減少する。Overberger ら<sup>15)</sup>は非極性溶媒中の共重合では生長カルボニウムイオンを溶媒和とする能力のより大きいスチレン誘導体モノマーが生長末端に優先的に溶媒和する為、共重合体中のイソブテンユニットの含有率が減少すると解釈した。今西ら<sup>16)</sup>は共役系の小さいモノマーから生じた生長イオンは極性溶媒中では安定に存在するが、無極性溶媒中では安定に存在し得ないことが原因であると考へた。

ビニルエーテルとスチレン誘導体とのカチオン共重合における溶媒効果については, Marvel ら<sup>17)</sup>や東村ら<sup>18,19)</sup>の研究がある。どの系でもその溶媒効果はモノマーの選択的溶媒和の概念で説明することが可能である。

しかし、スチレン誘導体間のカチオン共重合では、得られるコポリマーの組成に及ぼす溶媒の影響についてはその影響が小さい為、はっきりしない点が多い。Overberger ら<sup>11,20)</sup>は St と p-ClSt との共重合を行なった結果、モノマー反応性比は溶媒が変わっても殆ど変化しないといっている。Tobolsky ら<sup>10)</sup>も St と p-MeSt の共重合をモノマー仕込みモル比 1:1 の場合について各種の Friedel-Crafts 触媒を使って行ない、共重合体組成に及ぼす溶媒の影響を調べている。それによると共重合体中に取り込まれるスチレン単位の量は誘電恒数の大きい溶媒を用いる程減少してくる。すなわち溶媒の極性を上げて生長イオン対のイオン性を増せばより反応性の大きいモノマーが取り込まれ易くなるといっている。しかしこの現象が広範囲のルイス酸触媒についてもなり立つものかどうかはわかっていない。

著者らはスチレン誘導体間のカチオン共重合における溶媒効果を種々の触媒を用いて詳細に調べた。

まず p-ClSt(モノマー1)—St(モノマー2)系の共重合をベンゼン中及び二塩化エチレン中に行ない、系の極性の違いが共重合体組成に及ぼす影響を調べた。得られたモノマー反応性比を表3に示す。モノマー取り込みの選択性と用いた触媒の酸強度との関係を示すと図3のようになる。

図より無極性溶媒であるベンゼン中においても(曲線a)、極性溶媒である二塩化エチレン中においても(曲線b)、 $\log(r_1/r_2)$ は触媒のルイス酸強度の増加につれて増加し、極大値をへて減少することがわかる。すなわちモノマー取り込みの選択性は適度の大きさの酸強度を持った触媒の場合に極小となるのがわかる。曲線aと曲線bは酸強度の小さい触媒の領域で交差しているように見える。本当に交差しているのなら、酸強度の小さい触媒と酸強度の大きい触媒とでは溶媒の極性を上げた時により取り込まれ易くなるモノマーが違ふということになる。酸

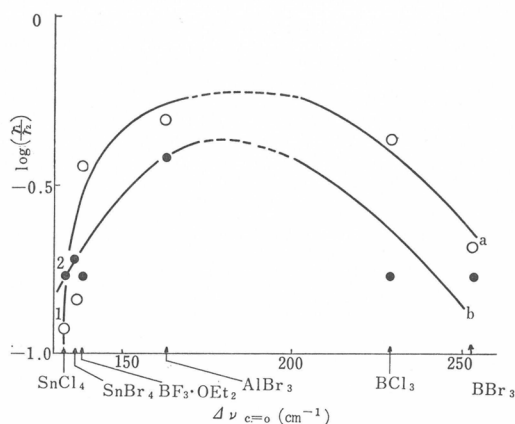


図3 p-ClSt( $M_1$ )—St( $M_2$ )系に及ぼす溶媒の極性の影響(表3より)  
 曲線 a: ベンゼン(1:  $\text{CCl}_4$ )  
 b: 二塩化エチレン  
 (2:  $\text{CCl}_4$ —ニトロベンゼン(1:1))

表3 p-ClSt( $M_1$ ) と St( $M_2$ ) との共重合における溶媒効果

| catalyst                          | solvent                                                  | polym. temp. °C     | $r_1$     | $r_2$     | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| SnCl <sub>4</sub> <sup>a)</sup>   | CCl <sub>4</sub>                                         | 0                   | 0.30±0.03 | 2.5 ±0.4  | 0.12      | 0.75            |
|                                   | CCl <sub>4</sub> - $\phi$ -NO <sub>2</sub> <sup>b)</sup> | 0                   | 0.35±0.02 | 2.1 ±0.2  | 0.17      | 0.74            |
| SnBr <sub>4</sub>                 | benzene                                                  | 30                  | 0.28±0.04 | 1.93±0.09 | 0.15      | 0.54            |
|                                   | EDC                                                      | r. t. <sup>c)</sup> | 0.43±0.03 | 2.21±0.08 | 0.19      | 1.01            |
| BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> | benzene                                                  | 0                   | 0.55±0.03 | 1.55±0.04 | 0.35      | 0.85            |
|                                   | EDC                                                      | 0                   | 0.44±0.03 | 2.53±0.03 | 0.17      | 1.11            |
| AlBr <sub>3</sub>                 | benzene                                                  | 0                   | 0.79±0.05 | 1.59±0.07 | 0.50      | 1.26            |
|                                   | EDC                                                      | 0                   | 0.63±0.04 | 1.66±0.02 | 0.38      | 1.05            |
| BCl <sub>3</sub>                  | benzene                                                  | 40                  | 0.62±0.07 | 1.44±0.11 | 0.43      | 0.89            |
|                                   | EDC                                                      | 0                   | 0.39±0.01 | 2.37±0.03 | 0.17      | 0.96            |
| BBr <sub>3</sub>                  | benzene                                                  | 30                  | 0.29±0.06 | 1.41±0.11 | 0.21      | 0.41            |
|                                   | EDC                                                      | r. t.               | 0.41±0.02 | 2.44±0.02 | 0.17      | 1.00            |

a) C. G. Overberger らの値を引用した。 b)  $\phi$ -NO<sub>2</sub>: ニトロベンゼン。 c) r. t.: 室温

強度の小さい触媒領域での溶媒効果は小さくてその差は実験誤差内のようにも見える。しかし全モノマー仕込みモル比にわたって共重合曲線が交っていないということを見ると、溶媒効果は小さいが図3の如く曲線aとbは酸強度の小さい触媒領域で交わっていると見てもよからう。このように曲線bは曲線aを左の弱酸触媒の方へずらせたような関係が存在することは共重合におけるモノマー選択の機構を推定する上で重要な知見を与える。このようにモノマー取り込みの選択性は触媒種によってもまた溶媒の極性によっても影響されることがはっきりした。

上の事実が p-ClSt のようなヘテロ原子を含む特別なスチレン誘導体を用いた系のみではなく、一般のアルキル置換スチレンを用いた系においても成立するものであることを確める為に St(モノマー1) と p-MeSt(モノマー2) との共重合を溶媒の極性を変えて行なってみた。実験条件と得られたモノマー反応性比の値を表4に、モノマー取り込みの選択性と触媒の酸強度との関係を図4に示す。図3でみられたのと同じくモノマー取り込みの選択性は適当な酸強度をもつ触媒を用いた時に極小となることがわかる。また、極性溶媒中で得られた曲線bは非極性溶媒中で得られた曲線aを左の弱酸の触媒の方へずらせたような関係となっており、このような傾向も図3で認められた特徴と一致する。

極性の非常に大きい溶媒であるニトロベンゼン中で p-ClSt (モノマー1) と St(モノマー

表4 St( $M_1$ ) と p-MeSt( $M_2$ ) との共重合における溶媒効果

| catalyst          | solvent           | polym. temp. °C     | $r_1$     | $r_2$     | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|-------------------|-------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| SnCl <sub>4</sub> | CCl <sub>4</sub>  | 0                   | 0.33±0.03 | 1.74±0.03 | 0.19      | 0.58            |
|                   | EDC <sup>a)</sup> | r. t. <sup>b)</sup> | 0.47±0.03 | 1.50±0.05 | 0.31      | 0.70            |
| SnBr <sub>4</sub> | CCl <sub>4</sub>  | 30                  | 0.36±0.08 | 2.2 ±0.1  | 0.17      | 0.78            |
|                   | EDC               | 50                  | 0.43±0.07 | 1.9 ±0.1  | 0.23      | 0.80            |
| AlBr <sub>3</sub> | CCl <sub>4</sub>  | 0                   | 0.5 ±0.2  | 0.55±0.05 | 0.91      | 0.28            |
|                   | EDC               | 0                   | 0.52±0.05 | 0.97±0.04 | 0.54      | 0.51            |
| BCl <sub>3</sub>  | CCl <sub>4</sub>  | 0                   | 0.6 ±0.1  | 1.4 ±0.2  | 0.43      | 0.84            |
|                   | EDC               | 50                  | 0.54±0.03 | 2.16±0.04 | 0.25      | 1.16            |

a) EDC: 二塩化エチレン b) r. t.: 室温

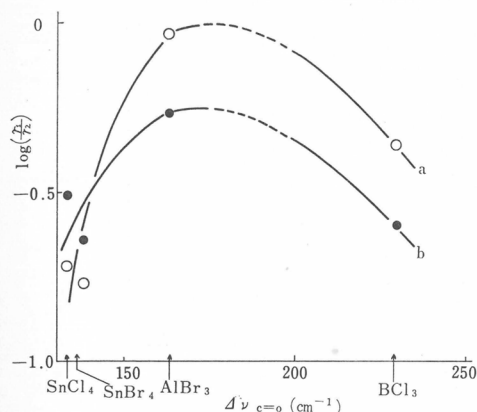


図4 St( $M_1$ )—p-MeSt( $M_2$ )系に及ぼす溶媒の極性の影響(表4より)  
曲線 a:  $\text{CCl}_4$   
b: 二塩化エチレン

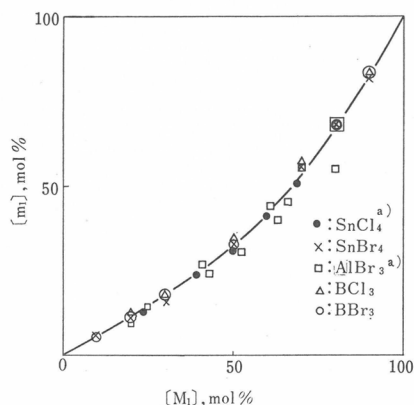


図5 ニトロベンゼン中における p-ClSt( $M_1$ )とSt( $M_2$ )との共重合  
a) C. G. Overberger らのデータ<sup>11)</sup>を引用した。

2) との共重合を行なった。得られ共重合組成曲線を図5に、モノマー反応性比を表5に示す。これらからわかるように、ニトロベンゼンのように非常に極性の大きい溶媒中ではベンゼンや二塩化エチレン中と異なりモノマー取り込みの選択性はルイス酸強度の異なる触媒を用いても殆ど変わらず一定となる。

表5 ニトロベンゼン中における p-ClSt( $M_1$ )とSt( $M_2$ ) との共重合におけるモノマー反応性比 (温度:  $0^\circ\text{C}$ )

| catalyst             | $r_1$           | $r_2$           | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|----------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|
| $\text{SnCl}_4^{*)}$ | $0.45 \pm 0.02$ | $2.2 \pm 0.2$   | 0.20      | 0.99            |
| $\text{SnBr}_4$      | $0.48 \pm 0.05$ | $1.82 \pm 0.10$ | 0.26      | 0.87            |
| $\text{AlBr}_3^{*)}$ | $0.36 \pm 0.05$ | $2.3 \pm 0.4$   | 0.16      | 0.83            |
| $\text{TiCl}_4^{*)}$ | $0.45 \pm 0.02$ | $2.2 \pm 0.2$   | 0.21      | 0.99            |
| $\text{BCl}_3$       | $0.56 \pm 0.02$ | $1.93 \pm 0.05$ | 0.31      | 1.08            |
| $\text{BBr}_3$       | $0.53 \pm 0.02$ | $1.99 \pm 0.03$ | 0.27      | 1.05            |

\*) C. G. Overberger らのデータ<sup>11)</sup>を引用した。

### 3.3 温度効果

これまでカチオン共重合における温度効果について研究した報告は数少ない。それらによると構造の異なるモノマー間の共重合における温度効果はかなり顕著なようである。例としてはイソブデンスチレン<sup>21)</sup>、アセナフチレン—*n*-ブチルビニルエーテル<sup>22)</sup>、2-クロルエチルビニルエーテル—スチレン<sup>23)</sup>または  $\alpha$ -メチルスチレン<sup>23)</sup>、等の系があるが、いずれも活性化エントロピー、エンタルピーの値を求めているに過ぎずそれ以上の議論はない。ビニルエーテルとスチレン誘導体との共重合における温度効果については東村、増田<sup>19)</sup>が比較的詳しく研究を行なっていて、それによると多少の例外を除いて  $r_1$  および  $r_2$  は温度の上昇と共に1からなれる。この時モノマーの相対反応性はエントロピー支配であるといっている。

構造のよく似たモノマー間の共重合における温度効果の研究としては Overberger ら<sup>24)</sup> のスチレン誘導体間の共重合の研究があげられる。スチレン誘導体間のカチオン共重合においてこれまで温度変化のモノマー反応性比に及ぼす影響が見出だされているのは  $\alpha$ -メチルスチレン—*p*-クロルスチレン系のみである。しかし Overberger らはこの系については温度効果が存在することを示したのみであり、それ以上は言及していない。更に Overberger ら<sup>25)</sup> はスチレン—*p*-クロルスチレン系についても  $\text{SnCl}_4$  で四塩化炭素中  $-20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  で共重合を行ない、モノマー反応性比に及ぼす温度効果を見ようと試みているが、その結果殆どモノマー反応

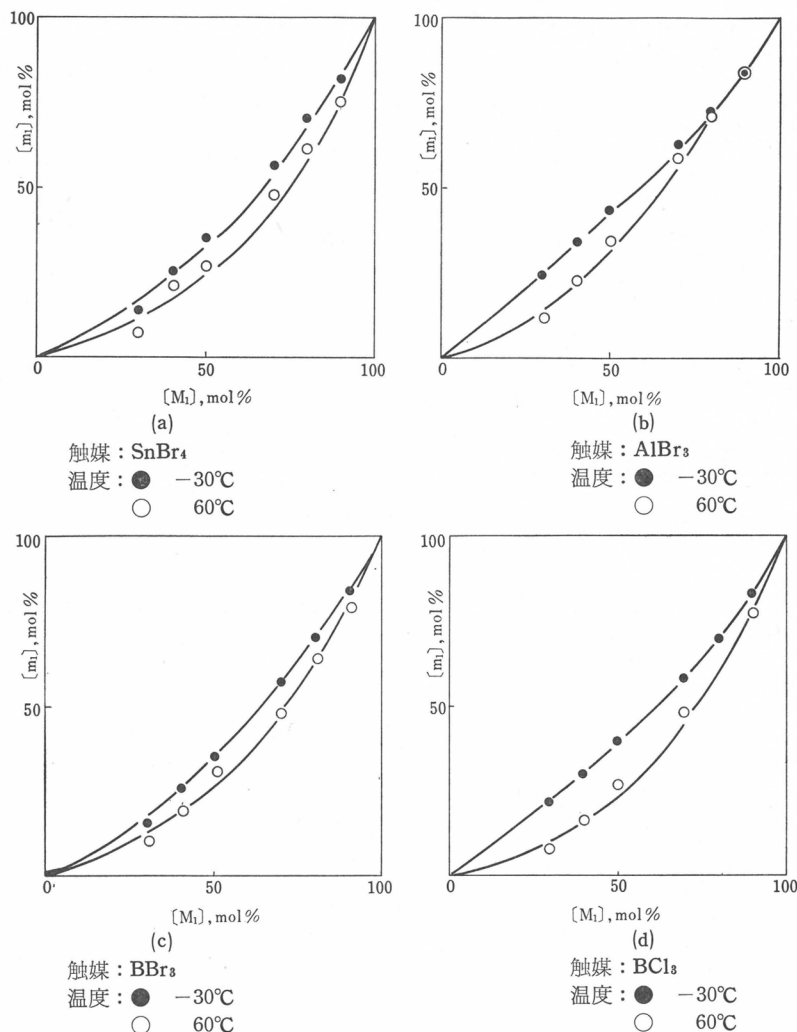


図6 St( $M_1$ )と p-MeSt( $M_2$ )との共重合における温度効果  
(溶媒: 二塩化エチレン)

性比に差がみられないという結論を得ている。そこで著者らはスチレン誘導体間の共重合において果して温度変化のモノマー反応性比に及ぼす影響があるのかどうか、もしあるとすればそれはどのようなものであるのかをはっきりさせ、カチオン共重合の生長反応機構推定の一助としたいと考えた。St(モノマー1)と p-MeSt(モノマー2)との共重合において得られる共重合組成曲線の温度変化を図6, 7に示す。図6は二塩化エチレン中、図7はニトロベンゼン中における実験の結果である。

温度差を大きくするとスチレン誘導体間の共重合系といえども温度効果をはっきりと見られる。どの触媒でも低温になる程スチレンが取り込まれ易くなることを示している。ニトロベンゼンのような極性の大きい溶媒中においても温度変化の影響ははっきりとみられる。モノマー反応性比  $r_1$ ,  $r_2$  を求め表6に載せる。 $r_1$ ,  $r_2$  の値より St-p-MeSt 系の熱力学的パラメーターを求めると表7のようになる。

表7の値よりわかるように、この系において p-MeSt は St よりも、ポリマーに取り込まれる場合エンタルピー的には不利である。それにもかかわらず p-MeSt が多く取り込まれる

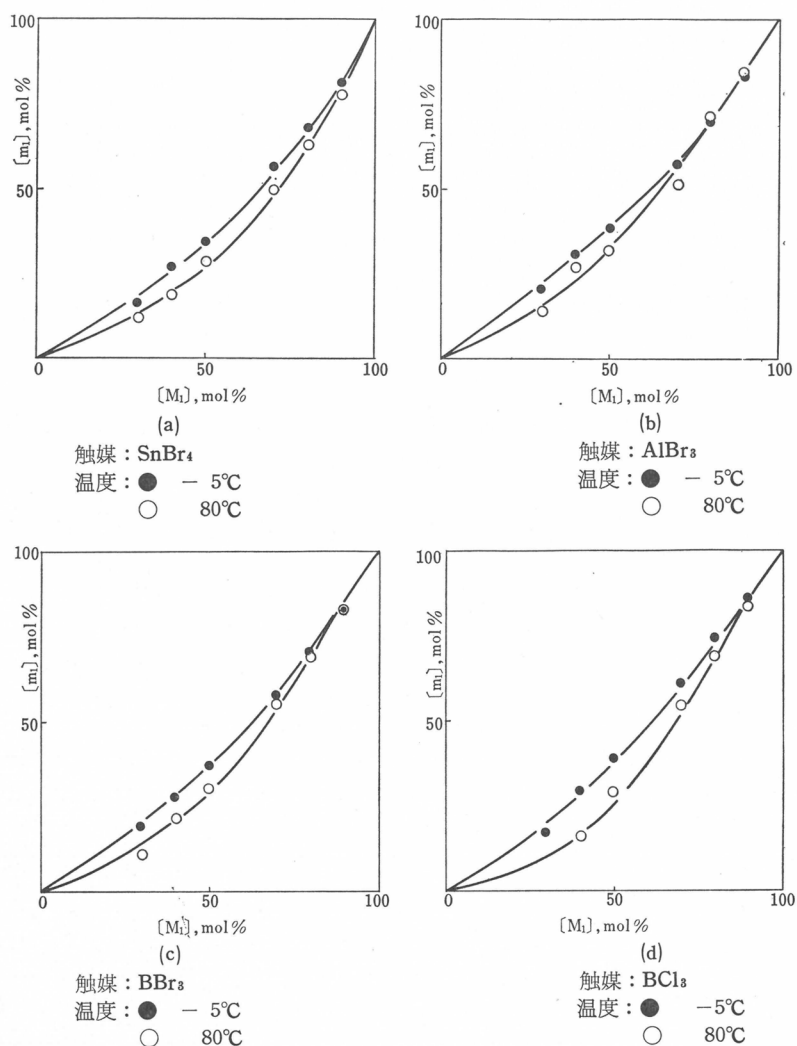


図7 St( $M_1$ )と p-MeSt( $M_2$ )との共重合における温度効果  
(溶媒: ニトロベンゼン)

表7 St( $M_1$ )と p-MeSt( $M_2$ )との共重合における熱力学的パラメーター

| 触 媒             | $\Delta H_{11}^\circ - \Delta H_{12}^\circ$<br>Kcal/mol | $\Delta H_{21}^\circ - \Delta H_{22}^\circ$<br>Kcal/mol | $\Delta S_{11}^\circ - \Delta S_{12}^\circ$<br>cal/mol·deg | $\Delta S_{21}^\circ - \Delta S_{22}^\circ$<br>cal/mol·deg |
|-----------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 二塩化エチレン溶媒       |                                                         |                                                         |                                                            |                                                            |
| $\text{SnBr}_4$ | -0.78                                                   | -0.68                                                   | -4.25                                                      | -4.53                                                      |
| $\text{AlBr}_3$ | 0.47                                                    | -1.7                                                    | 0.68                                                       | -7.27                                                      |
| $\text{BCl}_3$  | -0.07                                                   | -1.91                                                   | -1.55                                                      | -8.56                                                      |
| $\text{BBr}_3$  | -0.4                                                    | -0.71                                                   | -2.54                                                      | -4.49                                                      |
| ニトロベンゼン溶媒       |                                                         |                                                         |                                                            |                                                            |
| $\text{SnBr}_4$ | -0.21                                                   | -1.02                                                   | -2.11                                                      | -5.15                                                      |
| $\text{AlBr}_3$ | 0.43                                                    | -1.13                                                   | 0.28                                                       | -5.02                                                      |
| $\text{BCl}_3$  | 0.23                                                    | -1.62                                                   | 0.25                                                       | -7.46                                                      |
| $\text{BBr}_3$  | 0.51                                                    | -1.47                                                   | 0.68                                                       | -6.57                                                      |

表6 St( $M_1$ ) と p-MeSt( $M_2$ ) との共重合における温度効果

| catalyst          | temp. °C | $r_1$     | $r_2$     | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| 二塩化エチレン溶媒         |          |           |           |           |                 |
| SnBr <sub>4</sub> | -30      | 0.59±0.10 | 2.39±0.37 | 0.25      | 1.41            |
|                   | 60       | 0.38±0.20 | 3.50±1.09 | 0.11      | 1.33            |
| AlBr <sub>3</sub> | -30      | 0.59±0.03 | 1.09±0.08 | 0.54      | 0.64            |
|                   | 60       | 0.77±0.12 | 2.83±0.41 | 0.27      | 2.18            |
| BCl <sub>3</sub>  | -30      | 0.53±0.01 | 1.42±0.03 | 0.37      | 0.75            |
|                   | 60       | 0.51±0.15 | 4.15±0.80 | 0.12      | 2.12            |
| BBr <sub>3</sub>  | -30      | 0.64±0.05 | 2.20±0.15 | 0.29      | 1.41            |
|                   | 60       | 0.51±0.10 | 3.27±0.48 | 0.16      | 1.67            |
| ニトロベンゼン溶媒         |          |           |           |           |                 |
| SnBr <sub>4</sub> | -5       | 0.51±0.05 | 1.96±0.17 | 0.26      | 1.00            |
|                   | 80       | 0.47±0.05 | 3.12±0.22 | 0.15      | 1.47            |
| AlBr <sub>3</sub> | -5       | 0.51±0.03 | 1.50±0.09 | 0.34      | 0.76            |
|                   | 80       | 0.63±0.10 | 2.50±0.35 | 0.25      | 1.57            |
| BCl <sub>3</sub>  | -5       | 0.74±0.10 | 2.03±0.29 | 0.36      | 1.50            |
|                   | 80       | 0.82±0.12 | 4.25±0.49 | 0.19      | 3.48            |
| BBr <sub>3</sub>  | -5       | 0.54±0.03 | 1.73±0.09 | 0.31      | 0.93            |
|                   | 80       | 0.68±0.13 | 3.36±0.52 | 0.20      | 2.28            |

ということはこの系のカチオン重合のモノマー選択がエントロピー支配であることを示している。このようにモノマーの取り込み易さがモノマーの反応性に依るのではないこと、及び  $\Delta\Delta S^*$  の値が マイナス数 cal/mol·deg 程度の大きさであることより考えて生長末端での脱溶媒和ということがモノマー取り込みの選択性を大きく左右する因子ではあるまいと思われる。即ち p-MeSt が生長末端に近づいた方が St よりも脱溶媒和をさせ易いのでエントロピー的に有利になり  $\Delta\Delta S^*$  がマイナスの値をとると考えれば説明できる。このようにモノマー取り込みの選択性がモノマーの反応性よりも生長末端での脱溶媒和によって大きく左右されるということになれば、溶媒効果、触媒効果もこの考え方に沿って統一的に再考されねばならない。この点については後でふれることにする。

次に St (モノマー1)—p-t-BuSt (モノマー2) 系の共重合における温度効果について述べる。まず二塩化エチレン、ニトロベンゼン中で行なった共重合で得た共重合組成曲線を各々図8, 9に示す。この系でも温度効果がはっきり見られる。低温になる程 St が取り込まれ易くなる点も St—p-MeSt 系とよく似ている。モノマー反応性比を算出し表8に示す。表8の値より熱力学的パラメーターを算出し表9に示す。

この系でもモノマー取り込みの選択性はエンタルピー的には St が有利である。 $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  との関係を図示すると図10のような原点を通る直線が得られる。このように  $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  との間に isokinetic relationship がなりたつ事実は、この反応は触媒、溶媒の種類が変わっても上述の関係を保持する機構で進んでいることを示唆する。

表8よりわかるようにニトロベンゼン中では  $r_2 < 1$  となり、p-t-BuSt 末端へは p-t-BuSt よりも St の方が付加しやすいことを意味している。このように St よりも p-アルキル置換スチレンが取り込まれにくくなっているという例はこれまで見出だされていない。St—p-t-BuSt 系におけるモノマー選択がエンタルピー項支配であるという点でも St—p-MeSt 系とは異なっている。



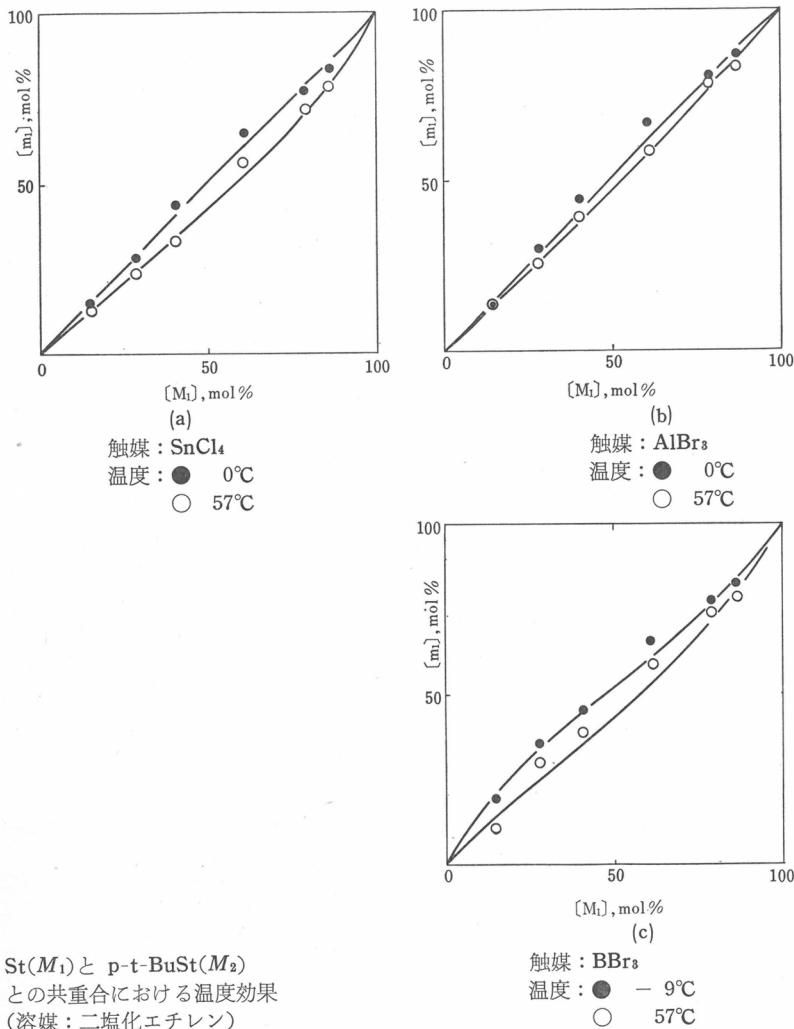


図 8 St( $M_1$ )と p-t-BuSt( $M_2$ )  
との共重合における温度効果  
(溶媒: 二塩化エチレン)

表 8 St( $M_1$ ) と p-t-BuSt( $M_2$ ) との共重合における温度効果

| catalyst        | temp. $^\circ\text{C}$ | $r_1$           | $r_2$           | $r_1/r_2$ | $r_1 \cdot r_2$ |
|-----------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|
| 二塩化エチレン溶媒       |                        |                 |                 |           |                 |
| $\text{SnCl}_4$ | 0                      | $0.88 \pm 0.09$ | $0.94 \pm 0.11$ | 0.94      | 0.83            |
|                 | 57                     | $0.58 \pm 0.05$ | $1.17 \pm 0.07$ | 0.50      | 0.68            |
| $\text{AlBr}_3$ | 0                      | $1.13 \pm 0.13$ | $1.08 \pm 0.14$ | 1.05      | 1.22            |
|                 | 57                     | $0.86 \pm 0.07$ | $1.11 \pm 0.09$ | 0.78      | 0.95            |
| $\text{BBr}_3$  | -9                     | $0.74 \pm 0.07$ | $0.61 \pm 0.07$ | 1.21      | 0.45            |
|                 | 57                     | $0.62 \pm 0.15$ | $1.13 \pm 0.22$ | 0.55      | 0.70            |
| ニトロベンゼン溶媒       |                        |                 |                 |           |                 |
| $\text{SnCl}_4$ | -10                    | $0.85 \pm 0.02$ | $0.35 \pm 0.02$ | 2.43      | 0.30            |
|                 | 70                     | $0.54 \pm 0.02$ | $0.64 \pm 0.04$ | 0.84      | 0.35            |
| $\text{AlBr}_3$ | -10                    | $0.68 \pm 0.03$ | $0.31 \pm 0.04$ | 2.19      | 0.21            |
|                 | 70                     | $0.64 \pm 0.04$ | $0.91 \pm 0.08$ | 0.70      | 0.58            |
| $\text{BBr}_3$  | -10                    | $0.78 \pm 0.02$ | $0.32 \pm 0.03$ | 2.44      | 0.25            |
|                 | 70                     | $0.66 \pm 0.03$ | $0.90 \pm 0.05$ | 0.73      | 0.59            |

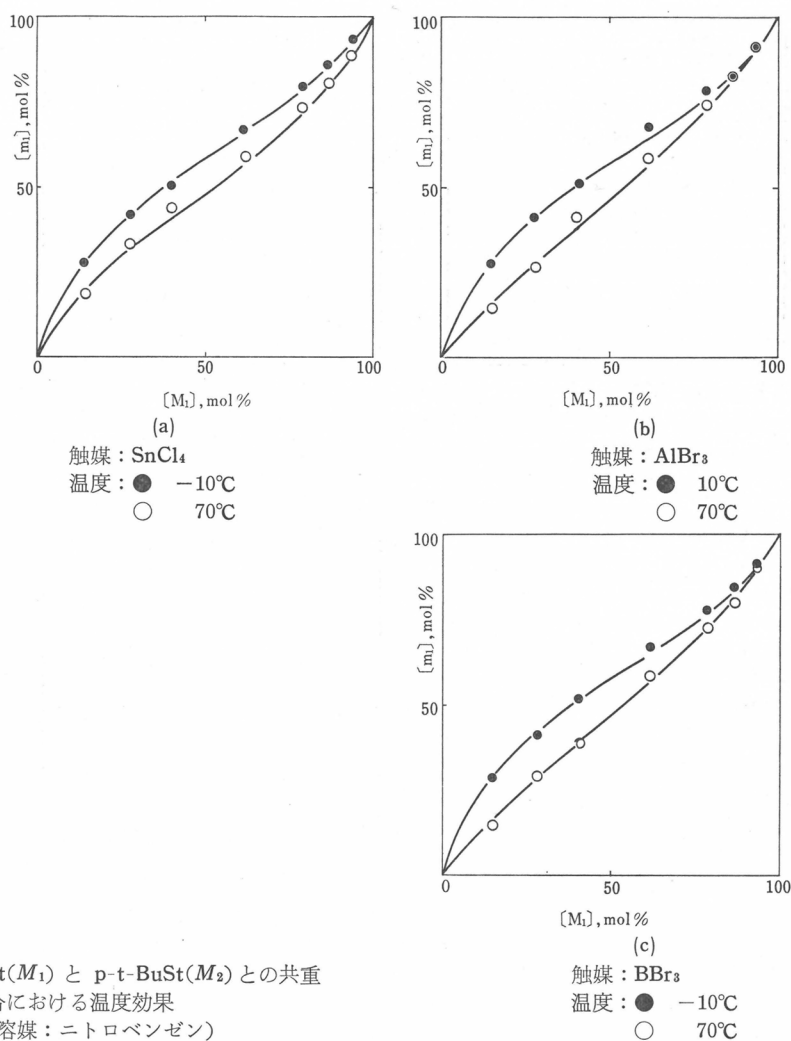


図9 St( $M_1$ ) と p-t-BuSt( $M_2$ ) との共重合における温度効果  
(溶媒: ニトロベンゼン)

#### 4. 考 察

以上実験データの整理にはモノマー反応性の比として ( $r_1/r_2$ ), 末端効果の相乗作用効果として ( $r_1 \cdot r_2$ ) を選んだが, 実際は  $r_1$  と  $1/r_2$  とで性質がかなり変わっており, ( $r_1/r_2$ ) はその幾

表9 St( $M_1$ ) と p-t-BuSt( $M_2$ ) との重合における熱力学的パラメーター

| catalyst        | $\Delta H_{11}^\ddagger - \Delta H_{12}^\ddagger$<br>Kcal/mol | $\Delta H_{21}^\ddagger - \Delta H_{22}^\ddagger$<br>Kcal/mol | $\Delta S_{11}^\ddagger - \Delta S_{12}^\ddagger$<br>cal/mol·deg | $\Delta S_{21}^\ddagger - \Delta S_{22}^\ddagger$<br>cal/mol·deg |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 二塩化エチレン溶媒       |                                                               |                                                               |                                                                  |                                                                  |
| $\text{SnCl}_4$ | -1.3                                                          | -0.8                                                          | -5.1                                                             | -2.7                                                             |
| $\text{AlBr}_3$ | -0.9                                                          | -0.1                                                          | -2.9                                                             | -0.5                                                             |
| $\text{BBr}_3$  | -0.5                                                          | -1.6                                                          | -2.4                                                             | -5.1                                                             |
| ニトロベンゼン溶媒       |                                                               |                                                               |                                                                  |                                                                  |
| $\text{SnCl}_4$ | -2.0                                                          | -2.7                                                          | -8.1                                                             | -8.5                                                             |
| $\text{AlBr}_3$ | -0.3                                                          | -4.7                                                          | -1.9                                                             | -16.2                                                            |
| $\text{BBr}_3$  | -0.8                                                          | -4.6                                                          | -3.4                                                             | -15.7                                                            |

何平均を考えたものである。従ってこの幾何平均は実際モノマー選択性の平均的な効果を表現するにはよいが、反応機構を議論するためにはまず何故  $r_1$  と  $1/r_2$  とが異なるかを考えねばならず、 $r_1$  と  $1/r_2$  を平均しないで別々に考察した方がよいと考えられる。さらに温度変化より  $\Delta\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta\Delta S^\ddagger$  のパラメーターに分けてこれがモノマー、生長末端、溶媒、触媒によりどのように変るかを調べる方がよいと考えた。

#### 4.1 モノマーによる差異

St と p-ClSt, p-MeSt, p-t-BuSt, p-MeOSt などの一連のパラ置換スチレンとの組合せでは、モノマーの見かけの反応性は、p-MeOSt > p-MeSt > St > p-t-BuSt > p-ClSt となり大体二重結合における電子密度の高いモノマーが反応しやすい。しかし  $\Delta H^\ddagger$  を比較すると全く逆になっていて、むしろ反応性は  $\Delta S^\ddagger$  の差によることがわかった。 $\Delta\Delta H^\ddagger$  と  $\Delta\Delta S^\ddagger$  とは触媒、溶媒により著しく変るが、両者の間には良好な直線関係が成立しており、直線の傾きはモノマーの組合せに特有である (図11)。すなわち下記の関係が成立する。

$$\Delta\Delta S^\ddagger = m\Delta\Delta H^\ddagger + n \quad (1)$$

生長末端がスチレンユニットである場合 (以下 St<sup>+</sup> と略記する) はコモノマーが変わっても直線の勾配  $m$  はほぼ等しくなり、切片の値は p-MeSt < p-t-BuSt の順に大きくなる。

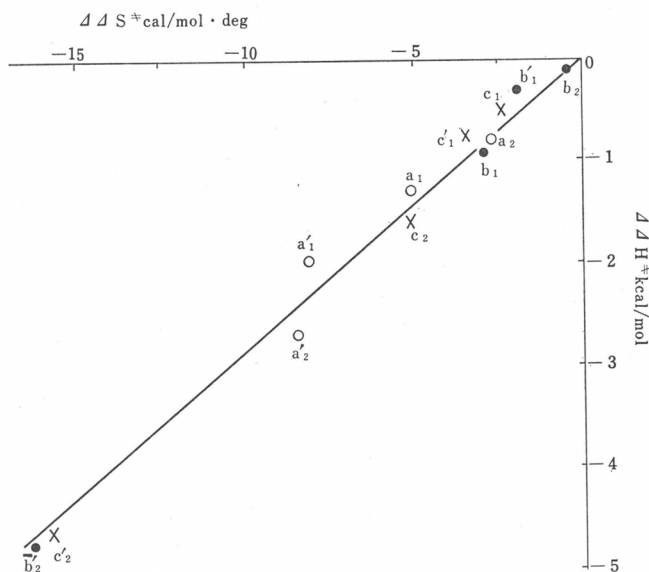


図10 St(M<sub>1</sub>)-p-t-BuSt(M<sub>2</sub>)系における  $\Delta\Delta H^\ddagger$  と  $\Delta\Delta S^\ddagger$  との関係

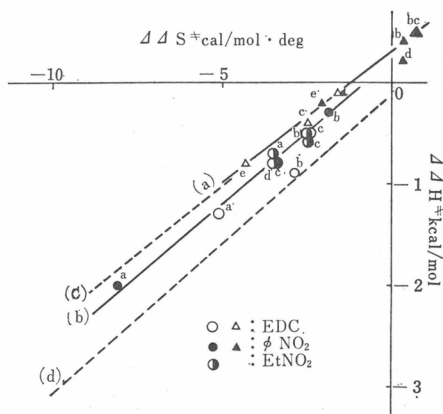


図11  $\Delta\Delta H^\ddagger \sim \Delta\Delta S^\ddagger$

- a : SnCl<sub>4</sub>, b : AlBr<sub>3</sub>, c : BCl<sub>3</sub>, d : BBr<sub>3</sub>,  
e : SnBr<sub>4</sub>  
(a) : St<sup>+</sup>~St(M<sub>1</sub>)/p-MeSt(M<sub>2</sub>)  
(b) : St<sup>+</sup>~St(M<sub>1</sub>)/p-t-BuSt(M<sub>2</sub>)  
(c) : p-MeSt<sup>+</sup>~St(M<sub>1</sub>)/p-MeSt(M<sub>2</sub>)  
(d) : p-t-BuSt<sup>+</sup>~St(M<sub>1</sub>)/p-t-BuSt(M<sub>2</sub>)

生長末端が  $p\text{-MeSt}$  ユニットである場合 (以下  $p\text{-MeSt}^+$  と略記する) 及び  $\text{St}^+$  の場合には  $|T \cdot \Delta\Delta S^*| > |\Delta\Delta H^*|$  であり, モノマー取り込みの選択性はエントロピー支配となるが, 末端が  $p\text{-t-BuSt}$  ユニットである場合 (以下  $p\text{-t-BuSt}^+$  と略記する) には  $m$  の値が最も小となり, 結局  $p\text{-t-BuSt}^+$  に対する  $\text{St} \sim p\text{-t-BuSt}$  系の共重合はエネルギー支配となり  $\text{St}$  が  $p\text{-t-BuSt}$  より重合しやすくなる。ニトロベンゼン中ではこの  $|\Delta\Delta S^*|$ ,  $|\Delta\Delta H^*|$  が共に大きいのでエネルギー支配が顕著となる。

#### 4.2 触媒, 溶媒の効果

共重合に対して触媒と溶媒とは非常に大きい効果を持つが, その効果はかなり不規則である。ひとつには触媒, 溶媒の能力を表す適当な尺度がないためであるかもしれない。モノマー, 触媒, 溶媒の効果は生長イオンによって変わっており, 到底ひとつの尺度で表わすことはできない。しかし触媒の酸強度を Cook の酸強度にとると, おおまかではあるがひとつの傾向が見られる。即ち図12, 13の結果は次のように要約される。

酸強度の弱い触媒ではパラ置換スチレン末端と  $\text{St}^+$  とのモノマー選択性があまり変わらないが, 酸強度が強くなるに従って選択性が開いてくる。すなわちパラ置換スチレン末端は  $|\Delta\Delta H^*|, |\Delta\Delta S^*|$  が大きくなり,  $\text{St}^+$  に対しては逆に  $|\Delta\Delta H^*|, |\Delta\Delta S^*|$  が小さくなって  $T \cdot \Delta\Delta S^*$  と  $\Delta\Delta H^*$  との差がなくなってくる。

このようにパラ置換スチレン末端と  $\text{St}^+$  とでは触媒の作用が逆になった。違ったモノマーの比較では触媒や溶媒効果が逆になるので, 異なった触媒や溶媒でのモノマーの反応性の比較は意味をなさないことがあるといえる。

#### 4.3 生長反応機構とモノマー選択性の機構

溶媒および触媒の効果の特徴は  $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  をともに変化させるが,  $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  の直線関係には変化がないことである。3章においてモノマー取り込みの選択性を左右する因子として生長末端における脱溶媒和という考え方を提唱したが, この考え方に沿うならば上述の事実は触媒および溶媒は溶媒和の程度を変化させるが, 溶媒和の形式を変えるものではないと

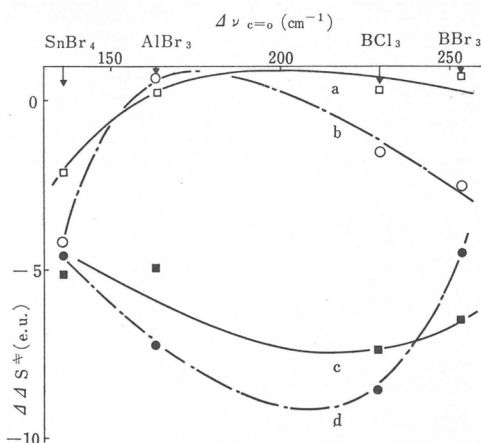


図12  $\Delta\Delta S^* \sim \Delta\Delta H^*$  ( $\text{St}(M_1) \sim p\text{-MeSt}(M_2)$ 系)

- a:  $\text{St}^+ \sim \text{St}(M_1)/p\text{-MeSt}(M_2)$ , ニトロベンゼン  
 b:  $\text{St}^+ \sim \text{St}(M_1)/p\text{-MeSt}(M_2)$ , 二塩化エチレン  
 c:  $p\text{-MeSt}^+ \sim \text{St}(M_1)/p\text{-MeSt}(M_2)$ , ニトロベンゼン  
 d:  $p\text{-MeSt}^+ \sim \text{St}(M_1)/p\text{-MeSt}(M_2)$ , 二塩化エチレン

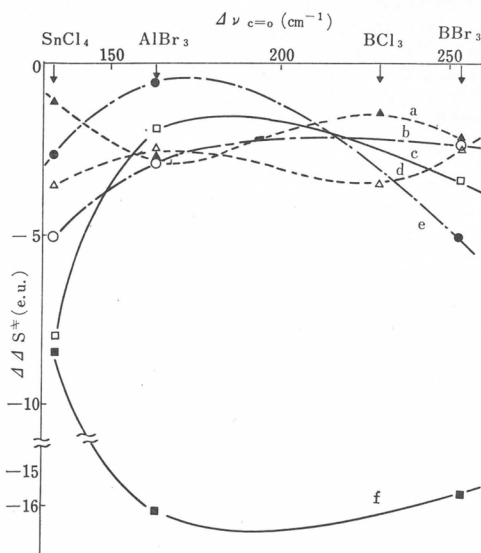
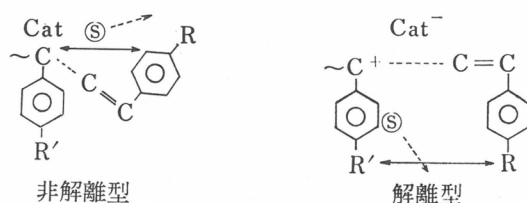


図13  $\Delta\Delta S^* \sim \Delta\Delta H^*$  ( $\text{St}(M_1) \sim p\text{-t-BuSt}(M_2)$ 系)

- a:  $p\text{-t-BuSt}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , ニトロエタン  
 b:  $\text{St}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , 二塩化エチレン  
 c:  $\text{St}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , ニトロベンゼン  
 d:  $\text{St}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , ニトロエタン  
 e:  $p\text{-t-BuSt}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , 二塩化エチレン  
 f:  $p\text{-t-BuSt}^+ \sim \text{St}/p\text{-t-BuSt}$ , ニトロベンゼン

解釈される。また溶媒の作用は弱酸の時も強酸の時も効果があるが、生長カチオンとの作用をみると、弱酸の時はパラ置換スチレン末端と  $St^+$  とで大差がないが強酸の時は非常に異なってくる。即ちパラ置換スチレン末端に対しては強酸では  $|\Delta\Delta H^*|$ ,  $|\Delta\Delta S^*|$  が大きく、 $St^+$  に対しては逆に強酸ほど小さくなっている。このことは弱酸と強酸とで溶媒の作用の仕方が異なることを示している。強酸で溶媒和の作用が大きく変化することより見て、かなり解離に近いイオン状態を考え、弱酸では非解離に近い状態を考えることは合理的と思われる。ただしいずれの場合も溶媒和しており、フリーイオンではない。非解離の時は溶媒和が生長イオンの置換基の影響をあまり受けず、解離の時はその影響を受けやすい。これは前者では触媒近くに溶媒和した溶媒が、後者では生長カチオンの置換基に近いところに溶媒和した溶媒が脱溶媒和すると考えると理解しやすい。下記の如く示せよう。



即ち、非解離型では  $Cat \leftrightarrow R$  の相互作用が、解離型では  $R' \leftrightarrow R$  の相互作用が脱溶媒和に効くと考え。前者では  $R'=H$  と  $R'=CH_3$  のときで  $Cat \leftrightarrow R$  の作用は変わらないが、後者では  $R' \leftrightarrow R$  の作用は  $R'$  の如何で非常に異なる。解離型になると  $R'=CH_3$  のとき  $|\Delta\Delta H^*|$ ,  $|\Delta\Delta S^*|$  は非解離のときの値より増加して（ニトロベンゼン中では物に大）、 $R'=H$  の時は逆に減少している。この事は  $R'=H$  のとき  $H \leftrightarrow R$  の相互作用が  $R' \leftrightarrow R$  はもとより、 $Cat \leftrightarrow R$  の相互作用より小さいと考えれば理解できる。即ち相互作用は次の順になる。



$\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  との直線関係が溶媒、触媒で変わらないことより、脱溶媒和によるエネルギー損失の差  $\Delta E$  は溶媒和エネルギー  $h_s$ 、解離度  $x$  との間に次のような式を定性的に考えることができる。

$$\Delta E = h_s \{a(1-x) + bx\} = h_s \{a + (b-a)x\} \quad (3)$$

$a$ ,  $b$  はそれぞれ非解離と解離のときの溶媒和の寄与を示すもので、パラ置換スチレン末端では  $b > a$ ,  $St^+$  では  $a > b$  となるのは(2)式の関係による。ここで解離度  $x$  は触媒の酸強度と平行的と思われるが、溶媒との組合せの結果やや不規則に変化する。溶媒、触媒の立体障害等の因子も関係しているのかもしれない。

次に  $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  との直線関係(1)について考えてみる。脱溶媒和によりエネルギー的に不利になるが、結合していた溶媒がフリー溶媒になりエントロピーを回復する。従って脱溶媒和が(1)式に及ぼす影響については  $\Delta\Delta H^*$  と  $\Delta\Delta S^*$  の両方にあると考えられる。非解離状態では  $St^+$  とパラ置換スチレン末端との差は小さいが、解離では両者の差が大きいことを考えると、(1)式でパラ置換スチレン末端の時の  $m$  の値が特に小さくなるのは  $|\Delta\Delta S^*|$  よりむしろ  $|\Delta\Delta H^*|$  が大きくなるためと考えられる。事実、 $p-t-BuSt^+$  では  $|\Delta\Delta H^*|$  が異常に大きくなっている。電荷移動やファンデルワールス力による溶媒和では溶媒の結合力はあまり小さくなく、脱溶媒和により得られるエントロピーは1分子当り  $R$  (2e. u.) のオーダーと考えられる。従って  $-4 \sim -6$  e. u. の  $\Delta\Delta S^*$  は数分子の脱溶媒和の差によると考えられる。生長カチオンが  $p-t-BuSt^+$  の時、 $|\Delta\Delta S^*|$  に対して  $|\Delta\Delta H^*|$  が大きいのは  $p-t-BuSt^+$  が  $St^+$  よりも遷移状態で強い共役系となり、強く結合した溶媒まで脱溶媒和が起これると考えると判り易い。脱

溶媒で回復するエントロピーはどの溶媒でもあまり差がないとすると、深部に強く結合した溶媒の脱溶媒和では  $|\Delta\Delta S^*|$  に比して  $|\Delta\Delta H^*|$  が大きいことになる。即ち、(3)式の  $b$  が大きくなると(1)式の  $m$  が小さくなる。

以上、カチオン共重合におけるモノマー取り込みの選択性に及ぼす重合諸条件の影響を考える上で、生長末端での脱溶媒和の重要であることが明らかとなったが未解決、不明確な問題が山積している。更に多くの共重合系における諸効果を詳細に研究する事により、著者らの考え方がより一般的、統一的となることを期待している。

## 文 献

- 1) C. E. Schildknecht, S. T. Cross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2107 (1948)
- 2) Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 923 (1966)
- 3) T. Higashimura, K. Suzuoki, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **86**, 259(1965); S. O. Kamura, T. Kodama, T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **53**, 180 (1962)
- 4) 東村敏延, 児玉恒雄, 岡村誠三, 高化, **17**, 163 (1960)
- 5) T. Kunitake, C. Aso, *J. Polymer Sci.*, A-1(8), 665 (1970); T. Kunitake, Y. Matsuguma, C. Aso, *Polymer J.*, **2**, 345(1971); Y. Matsuguma, T. Kunitake, *Polymer J.*, **2**, 353 (1971)
- 6) L. A. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1295 (1944)
- 7) C. S. Marvel, G. L. Schertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2054 (1943)
- 8) R. Adams, C. R. Holler, *Org. Syntheses*, Coll. vol. 1 (1964), p. 109.
- 9) R. E. Florin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4468 (1951)
- 10) B. D. Philips, T. L. Hanlon, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 4231 (1964)
- 11) C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 772 (1954)
- 12) N. N. Greenwood, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc.*, 1141 (1960), 1145 (1960)  
H. C. Brown, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2173 (1956)  
R. Adams, "Organic Reactions," John Wiley and Sons, Inc, New York (1963), p. 867.
- 13) J. L. Cotter, A. G. Evans, *J. Chem. Soc.*, **2988** (1958)
- 14) D. Cook, *Can. J. Chem.*, **41**, 522 (1963)
- 15) C. G. Overberger, V. G. Kamath, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2910 (1959); **85**, 446 (1963)
- 16) Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2455 (1965)
- 17) C. S. Marvel, J. F. Dunplhy, *J. Org. Chem.*, **25**, 2209 (1960)
- 18) N. Kanoh, K. Ikeda, A. Gotoh, T. Higashimura, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, **86**, 200 (1965)
- 19) T. Masuda, T. Higashimura, S. Okamura, *Polymer J.*, **1**, 19 (1970)
- 20) C. G. Overberger, L. H. Arnold, J. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5541 (1951)
- 21) J. Rehner, Jr., R. L. Zapp, W. J. Sparks, *J. Polymer Sci.*, **11**, 21 (1953)
- 22) 早乙女和雄, 井本稔, 工化, **61**, 1500 (1958)
- 23) G. R. Brown, D. C. Pepper, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5930.
- 24) C. G. Overberger, L. H. Arond, D. H. Tanner, J. J. Taylor, T. Alfrey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4848 (1952)
- 25) C. G. Overberger, L. H. Arond, J. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5541 (1951)

## 電荷移動錯体の関与する光重合 (II)

山本雅英\*, 西島安則\*

### 1. 緒 言

重合反応において電荷移動相互作用が開始反応, 生長反応などの反応過程において重要な因子として働く系は数多く見い出されて来ている。光重合および増感光重合反応でも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最近注目されている。我々は単量体, N-ビニルカルバゾール (VCZ) を電子供与体として, 種々の電子受容体を用いて開始反応で電荷移動錯体 (CT 錯体) が関与する光重合の反応動力学的研究を進めている。開始反応において CT 錯体が関与する仕方には二通り考えられる。

(I) 励起 VCZ がその励起寿命の間に電子受容体と相互作用して開始種を生成する光重合系。この例として VCZ-テレフタル酸ジメチルエステル (DMTP) 系<sup>1,3)</sup> がある。

(II) CT 錯体の光励起による光重合系。基底状態で形成された CT 錯体を光励起することにより開始種を生成する場合である。この典型的な例としては VCZ—2,4,7-トリニトロフルオレノン (TNF) 系<sup>2,3)</sup> がある。

前回の報告<sup>3)</sup>では (I) の系に関しては VCZ-DMTP 系の光重合反応の速度論的考察を述べ, 次にこの系においてみられる exciplex の形成と解離過程を蛍光および exciplex 発光の動的解析により検討し, exciplex の反応中間体としての役割りを考察し, 光重合反応機構を提出した。また (II) の系に関しては VCZ-TNF 系について光重合反応を概観し, この光重合がカチオン重合であることを確かめ, 開始種生成過程である光イオン化過程をパルス光を用いた光電導測定法により検討した結果を述べた。本報告では (I) の系, すなわち VCZ-ベンゼンカルボン酸メチルエステル系について閃光分光法を用いて測定した反応中間体の挙動およびそれと開始反応との関係について述べ, 次に系 (II), VCZ-TNF 系についての速度論的研究の結果について報告する。

### 2. 励起 VCZ と電子受容体との相互作用による光重合

#### 2.1 光イオン化によるイオンラジカルの生成

前報でも述べたように無極性溶媒中で VCZ に DMTP を添加すると VCZ の蛍光は消光されるとともに exciplex 発光が出現する。溶媒を無極性溶媒から極性溶媒に変えると exciplex の発光強度が弱くなり光重合が開始される。それ故, 極性溶媒中では光照射により光重合の開

\*京都大学工学部高分子化学教室

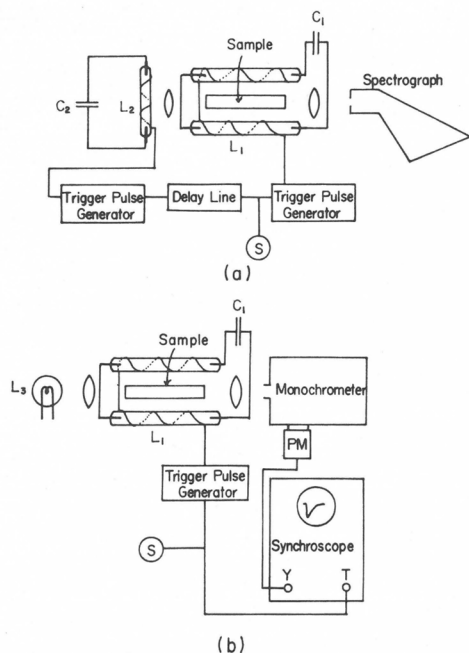


図1 閃光分光装置の模式図

(a) 写真法 (b) 光電法

$C_1, C_2$ : コンデンサー,  $L_1$ : 励起ランプ,  
 $L_2$ : スペクトルランプ,  $L_3$ : モニターランプ,  
 $S$ : スタートスイッチ

リガーし、この光を試料をとうして分光器で分光して写真撮影する。また基準のために試料管に溶媒のみを入れ、同様にスペクトルランプの分光写真を撮影する。これらのフィルムをマイクロホトメーターにかけ、露光しない部分を基準として各波長についての黒化度 ( $D$ ) を求める。溶媒のみを通った光を分光した時の黒化度を  $D_0$  とすると

$$D_0 - D = \gamma(\log I_0 - \log I) = \gamma A$$

である。ここで  $\gamma$  はガンマ値で、 $A$  は中間体の吸光度である。それ故、 $\gamma$  が既知のとき  $D_0 - D$  を  $\lambda$  に対してプロットすると中間体の吸収スペクトルが求まる。遅延時間を加減して種々の時間間隔で写真をとると中間体吸収スペクトルの時間変化が求まる。なお  $\gamma$  値の波長依存性は分光器のスリットの前に光学楔を置き、スペクトルランプで露光した写真から別に定めておく必要がある。

図1(b)には光電法の原理図を示す。この場合、分光光源には連続光を発するタングステンランプ、 $L_3$  を用い、試料管を通した光をモノクロメーターで分光し、或る一定の波長の光強度を光電子増倍管でうけ、オシロスコープの縦軸に入れる。主閃光を発火させると同時にオシロスコープの横軸を掃引させることにより、或る波長における吸収の時間変化を追跡する。具体的には図2に示すようなオシログラムがえられる。まずシャッターを閉じた時のスポットを  $a$  点、次に試料を通過した光に対するスポットを  $b$  点とする。すなわち  $a$  点は  $T=0\%$ 、 $b$  点は  $T=100\%$  である。励起光がスタートして減衰しきるまでの時間域 ( $c \sim d$ ) では励起光散乱や螢光が重なるため図のような曲線になる。 $d$  点よりも遅い時間領域では中間体の吸収を示すが、いま或る時間  $t$  における中間体の吸光度  $A$  は  $A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$  と求まる。

いま写真法と光電法の特徴を比較すると、写真法はスペクトル全体の形を知るのに便利であ

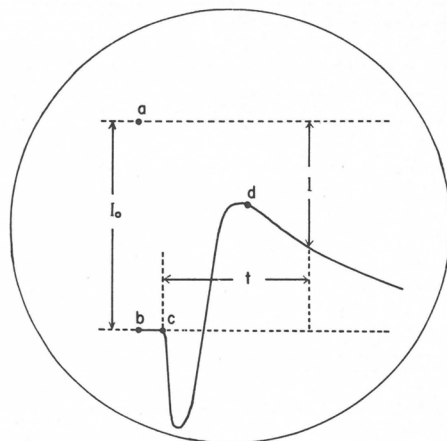


図2 光電法のオシログラム

始種が生成するはずであり、この生成する反応中間体を捕捉し、その挙動を調べるために閃光分光法による追跡を試みた。

まず閃光分光装置の模式図を図1に示す。

(a)は写真法の原理図である。主閃光、 $L_1$  を発火させ試料管中に反応中間体を多量に生成する。主閃光発火より或る一定時間だけ遅延させて副閃光のスペクトルランプ、 $L_2$  をトリ



り, 一方, 光電法は吸収スペクトルの形が分った上で或る波長での中間体の吸収の時間変化を追跡するのに有利である。

本実験に用いた装置では主閃光のコンデンサーは150J (10KV, 3 $\mu$ F) であり, 副閃光のそれは22.5J (3KV, 5 $\mu$ F) で, いずれもキセノンランプを作動させる。主閃光も副閃光もパルス光の半値幅は 16 $\mu$ 秒である。連続光用のモニターランプにはタングステンランプ(21.5V, 150W)を用いている。試料管は長さ 10 cm, 直径 1 cm 石英管である。励起波長を選択する場合には二重円筒石英試料管を用い, 外筒にフィルター溶液を入れることにより励起波長を適当にカットできる。以下に行なった VCZ-ベンゼンカルボン酸メチルエステル系については外筒に DMTP アクセプター溶液を満たし, VCZ のみを励起するようにした。用いた溶媒は本実験では特に述べないかぎりアセトニトリルである。精製は GR 級アセトニトリルに P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加して還流し, 赤色に着色しなくなるまで, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加しては還流を繰り返す。その後 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を添加して二度蒸留を行なう。試料の調製は VCZ-各種アクセプターを試料管に秤量しておき, これにアセトニトリルを真空蒸留して溶液を作り, 凍結排気を繰り返すことによって脱気した。

図 3 (b)は VCZ-DMTP系の写真法による 50 $\mu$ 秒後, および 100 $\mu$ 秒後の吸収スペクトルである。また図 3 (c)は光電法により測定した 100 $\mu$ 秒後の吸収スペクトルである。約 370nm, 530nm, 780nm に吸収ピークが観測される。図 3 (a)は THF 溶媒中で DMTP を金属ナトリウムで還元してえられた DMTP アニオンラジカルの吸収スペクトルである。約 370, 530nm に吸収ピークが観測される。図 4 には 77°K における塩化 sec-ブチル剛体溶媒中の VCZ およびエチルカルバゾール (ECZ) を $\gamma$ 線照射することにより生成したそれぞれのカチオンラジカルの吸収スペクトルである。VCZ および ECZ カチオンラジカルの最大吸収波長は 778nm, 787nm にある。図 3 (a)および図 4 の吸収スペクトルから図 3 (b), (c)にみられる吸収ピークのうち約 370 nm, 530 nm のピークは DMTP アニオンラジカルに, 780 nm のピークは VCZ カチオンラジカルに帰属できる。なお低濃度 ECZ (1 $\times 10^{-3}$  mole/l) に $\gamma$ 線を照射すると時間とともに 787nm の吸収が増大するが, 長時間照射では吸収が飽和する。従って時間無限大に対して外挿した吸光度から, すべての ECZ がイオン化したと仮定すると ECZ カチオンラジカルの分子吸光係数が求まる。このようにして  $\epsilon_{787} = 9,400$ なる値をえた。

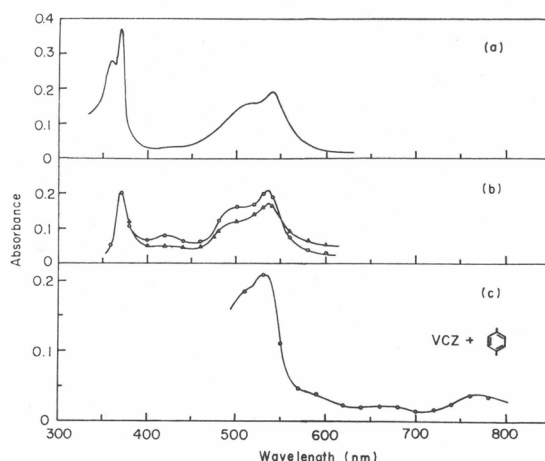


図 3 (a) THF 溶媒中で金属ナトリウムで還元して生成した DMTP アニオンラジカル  
(b) VCZ :  $5 \times 10^{-3}$  M, DMTP :  $5 \times 10^{-2}$  M, 溶媒 : DMF —○— 50 $\mu$ s, —△— 100 $\mu$ s  
(c) VCZ :  $5 \times 10^{-3}$  M, DMTP :  $1 \times 10^{-2}$  M, 溶媒 : アセトニトリル, 100 $\mu$ s 後

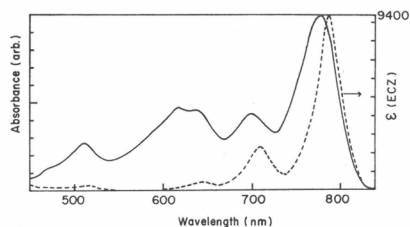


図 4  $\gamma$  線照射により生成した VCZ カチオンラジカル(実線)および ECZ カチオンラジカル(点線)の吸収スペクトル 77°K, 塩化 sec-ブチル剛体溶媒中

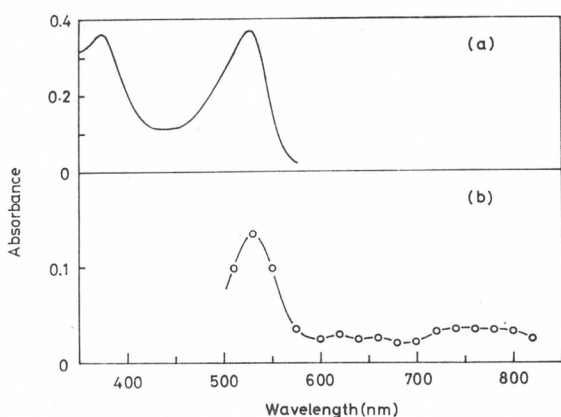


図5 (a) THF 溶媒中で金属ナトリウムで還元して生成した TMP アニオンラジカル  
(b) VCZ:  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP:  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ , 100  $\mu\text{s}$  後

他の1例として図5に VCZ-ピロメリット酸テトラメチルエステル (TMP) 系の結果を示す。図5(a)は THF 溶媒中で TMP を金属ナトリウム還元してえられた TMP アニオンラジカルの吸収スペクトルであり、図5(b)は光電法で測定した100  $\mu\text{s}$  秒後の吸収スペクトルである。この場合も 530nm のピークは TMP アニオンラジカルの吸収ピークであり、780nm のピークは VCZ カチオンラジカルの吸収ピークと同定される。

VCZ を電子供与体とし、他のベンゼンカルボン酸メチルエステル10

種類を電子受容体とした系についても閃光分光法で中間体の生成を調べた。すなわち安息香酸メチルエステル、ベンゼンジカルボン酸メチルエステル—1,2および1,3, ベンゼントリカルボン酸メチルエステル—1,2,3, 1,2,4および1,3,5, ベンゼンテトラカルボン酸メチルエステル—1,2,3,4および1,2,3,5, ベンゼンペンタカルボン酸メチルエステル, ベンゼンヘキサカルボン酸メチルエステルを電子受容体とした系について調べたが、安息香酸メチルエステルを除いてすべてのベンゼンカルボン酸メチルエステルについて 530 nm 付近と 780 nm 付近に中間体の吸収ピークがみられ、照射によってベンゼンカルボン酸メチルエステルアニオンラジカル, VCZ カチオンラジカルの生成が確認された。注目すべき点は安息香酸メチルエステルアクセプターでは光イオン化が認められないことである。この結果は安息香酸メチルエステルが VCZ の蛍光をほとんど消光せず, exciplex 発光も促さない事実と考え合わせると光イオン化に電荷移動相互作用が重要な因子であることを裏付けている。なお多くのアクセプターにおいて 530 nm 付近のアニオンラジカルの吸収が減少するとともに 450 nm 付近の吸収が増大する。これはアクセプターアニオンラジカルが別の中間体に化学変化するためと考えられる。フタル酸ジメチルエステル, TMP ではこの現象が顕著である。またイソフタル酸ジメチルエステル, ベンゼントリカルボン酸メチルエステル-1,3,5などでは 700nm よりも長波長側に吸収をもつ中間体が生成する。VCZ-各種ベンゼンカルボン酸メチルエステル系の光イオン化の概要は以上に述べたごとくであるが、個々のアクセプターは各分子固有の特徴をもっており、例えばそれぞれ異なった吸収スペクトルの時間変化を示し、これら個々のアクセプターについての詳細な研究は現在行ないつつある。

## 2.2 イオンラジカルの挙動

まず光イオン化の機構を知るために生成イオン量の光強度依存性を調べた。光強度は閃光分光装置のコンデンサーの加電圧を変えて変化させた。閃光強度の時間に対する曲線の形がコンデンサーの加電圧に依存せず、閃光強度が加電圧の2乗に比例すると仮定した<sup>4)</sup>。図6に示すように生成アニオンラジカル濃度は光強度の1乗に比例しており、光イオン化は1光子過程で起こっていることを示している。

図7は光イオン化過程をみるために、VCZ-TMP系で530nmの吸収の時間変化を追跡した

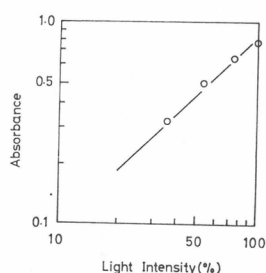


図6 TMP アニオンラジカル生成量 (530nm) の光強度依存性  
VCZ :  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP :  $1 \times 10^{-2} \text{M}$

ものである。曲線(a)の立ち上りの部分(図2のc~d領域)は閃光の散乱光を補正して求めた。曲線(b)はパルス光を積分した曲線であり、イオンの失活が無い場合のイオン生成曲線である。曲線(b)と実測曲線(a)を比較することにより、イオンの生成がパルス光に比べて十分速く起っていること、およびイオンの失活も速い速度で起っていることが分る。

図8は VCZ-TMP 系について光電法で減衰曲線を測定し、その減衰を2次失活と仮定して解析した例である。530nm の TMP アニオンラジカルの吸収, 780nm の VCZ カチオンラジカルの吸収ともよく直線にのり、2次失活でイオンが消失していると考えて妥当なことを示している。しかもこの系では両直線はほぼ同じ切片および勾配を与える。この事実は VCZ カチオンラジカル, TMP アニオンラジカルの分子吸光係数がほぼ同じ ( $\sim 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) で、しかも再結合による失活以外に副反応が起らないためと考えられる。他の電子受容体ではこのような例は稀であり、 $\mu$ 秒よりも長い時間領域では光イオン化過程に続く諸反応がみられるものが多い。なお  $\epsilon = 10^4$  とすると勾配から再結合の速度定数  $\sim 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  が求まり、イオンの失活が拡散律速であることを示している。

次に系に添加物を加えてイオンの挙動を調べることににより、光イオン化過程に続く諸過程の

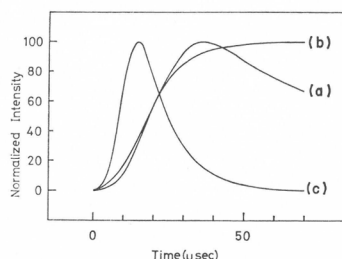


図7 TMP アニオンラジカル吸収の立ち上がり部分  
VCZ :  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP :  $1 \times 10^{-2} \text{M}$   
(a) 実測の曲線  
(b) パルス光波形の積分曲線  
(c) パルス光波形

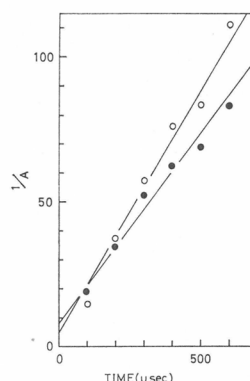


図8 イオンラジカル失活の2次プロット  
VCZ :  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP :  $1 \times 10^{-2} \text{M}$   
● : 530nm, ○ : 780nm

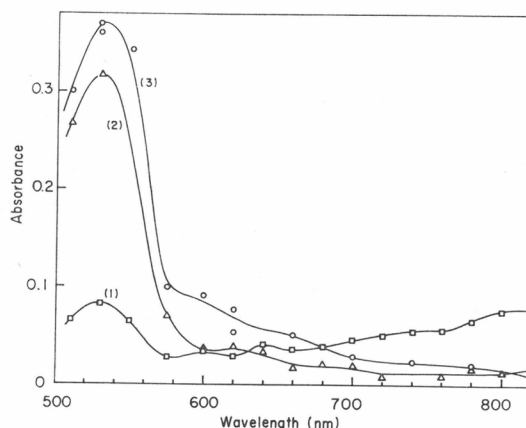


図9 TEA の添加効果  
VCZ :  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP :  $1 \times 10^{-2} \text{M}$   
溶媒 : アセトニトリル, 100 $\mu$ s 後  
(1)TEA : 0, (2)TEA :  $1.1 \times 10^{-2} \text{M}$ , (3)TEA :  $3.7 \times 10^{-2} \text{M}$

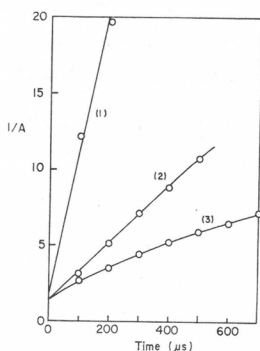


図10 TMP アニオンラジカルの失活に及ぼす TEA 添加効果  
実験条件は図9と同じ

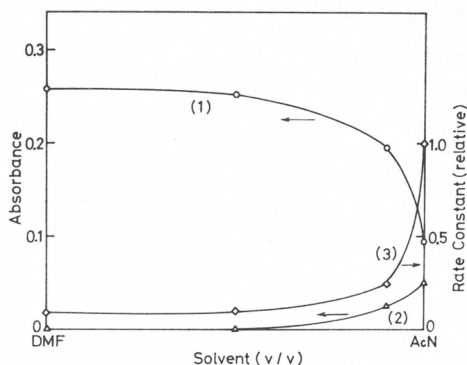
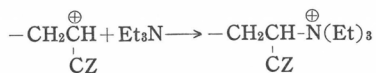


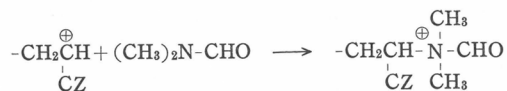
図11 DMF の添加効果  
VCZ :  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , TMP :  $1 \times 10^{-2} \text{M}$   
(1)  $100 \mu$  秒後の 530nm の吸光度  
(2)  $100 \mu$  秒後の 780nm の吸光度  
(3) 530nm 吸光度減衰の相対的 2 次速度定数

うちのイオン移動反応について検討した。図9は VCZ-TMP 系にカチオン捕捉剤、トリエチルアミン (TEA) を添加した時の吸収スペクトルの変化である。TEA 添加量が多いほど、一定時間後 ( $100 \mu$  秒) の TMP アニオンラジカルの吸光度は大きい。VCZ カチオンラジカルの吸収は微量の TEA 添加により消失する。TMP アニオンラジカルの減衰曲線を 2 次失活として解析したのが図10である。勾配は 2 次失活の速度定数を与えるが TEA 添加量が多いほど失活速度は遅くなる。これは次式のように VCZ カチオンラジカルが安定な四級化カチオン



に変わって TMP アニオンラジカルの再結合が抑制されるためと考えられる。

次に溶媒である DMF の添加効果を調べてみた。VCZ-TMP 系について混合溶媒、アセトニトリル-DMF の混合割合を変えて吸収スペクトルの変化を調べた。結果を図11に示す。いま  $100 \mu$  秒後における吸光度を比較すると、DMF を添加することにより 780nm の VCZ カチオンラジカルの吸収は小さくなるが、530nm の TMP アニオンラジカルの吸収はかえって大きくなる。TMP アニオンラジカルの吸収が増加しているように見えるのはイオンの再結合が抑えられて失活の速度が小さくなっているためである (図11中の曲線(3))。この事実は次のようなスキームで説明されるが、この結果は VCZ-DMTP 系が DMF 溶媒中で光重合させた



時、ラジカル重合しか起らない実験事実<sup>1,9)</sup>をよく説明できる。

以上のように閃光分光法を用いた VCZ-各種ベンゼンカルボン酸メチルエステル系における光イオン化の現象および生成イオンの挙動について述べた。そして TEA および DMF の添加効果からカチオンの移動および安定化を直接的に示し、DMF 溶媒中での VCZ-DMTP 系の光重合がラジカル重合である原因を明らかにした。しかし本実験に使用した閃光のパルス幅は  $16 \mu$  秒とかなり幅が広い。それ故、本装置で解析可能な時間範囲は数十  $\mu$  秒よりも長い時間範囲の中間体しか追跡できない。しかし図7でも示したように光イオン化は励起 VCZ と電子受容体が接近した瞬間から  $\mu$  秒までの時間に起って終了している。従って光イオン化過程およ

び反応の初期過程を正しく理解するためには少なくともナノ秒の時間範囲にまで観測をおし拡げる必要がある。このようなナノ秒領域での中間体の追跡には最近レーザー光源を用いた閃光分光法 (Laser Photolysis) が開発され威力を発揮している<sup>5,6)</sup>。この方法は他の電荷移動錯体系の光イオン化過程の研究にも用いられ<sup>7-9)</sup>, それらの結果は本研究とも関連して重要な知見を与えている。本実験の系においても光イオン化過程および重合反応の初期過程をレーザーホトリシスで検討することが今後に残された重要な課題である。

### 3. CT 錯体の励起による光重合

ここでは溶媒ニトロベンゼン中での VCZ-TNF 系の光重合の速度論的検討を行ない, 反応機構を設定し<sup>10)</sup>, それに基づいて素反応速度定数の決定を行なった。

重合速度の測定はディラトメーター (10ml) を用い, 光重合は30°Cの恒温槽中で行なった。励起光には 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 高圧水銀灯 (東芝 HF 300) からの 546nm, 578nm の可視光線 ( $7.91 \times 10^{-7}$  einstein  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) を使用した。溶媒ニトロベンゼン, VCZ などの精製法は既法<sup>2)</sup>のとおりである。分子量は粘度式<sup>11)</sup>:  $[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} M^{0.58}$  を用い算出した。

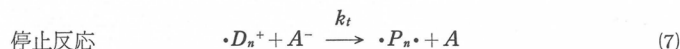
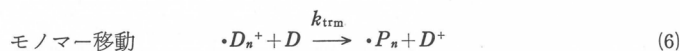
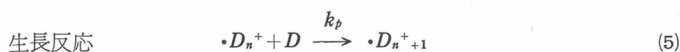
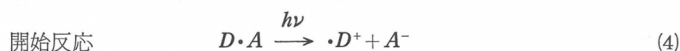
光重合の反応速度  $R_p$  と光強度 (相対強度 5~100%), VCZ 濃度 ( $0.2 \sim 1.5M$ , TNF:  $10^{-3}M$ ), TNF 濃度 ( $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}M$ , VCZ:  $0.5M$ ) との関係は(1)式のように求められた。

$$R_p \propto [\text{光強度}]^{0.48} [\text{VCZ}]^{0.91} [\text{TNF}]^{0.40} \quad (1)$$

また重合度  $DP$  と光強度 (相対強度 5~100%), VCZ 濃度 ( $0.2 \sim 1.5M$ , TNF:  $10^{-3}M$ ), TNF 濃度 ( $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}M$ , VCZ:  $0.5M$ ) との関係は(2)式のように求められた。

$$DP = f(\text{光強度の減少関数}) \cdot g([\text{VCZ}] \text{の増加関数}) \cdot [\text{TNF}]^0 \quad (2)$$

上記の実験結果に基づいて光重合反応の素反応を以下のように設定した。



ここで  $D = \text{VCZ}$ ,  $A = \text{TNF}$  である。また(4)~(7)式中のラジカルは溶媒ニトロベンゼンに移動し, 安定化されて生長反応には関与しないものとする。ここでは不純物への連鎖移動も, モノマー停止反応も考慮していない。

(3)式から

$$[DA] \simeq \frac{[D]_0[A]_0}{[D]_0 + 1/K} \quad ([D]_0 \gg [DA]) \quad (8)$$

$$R_i = \phi \cdot I_0 (1 - 10^{-\varepsilon(DA)l}) \quad (9)$$

ここで  $\phi$  は重合開始の量子収率である。

定常状態では

$$R_i = k_t [D^+][A^-] = k_t [D^+]^2 \quad (10)$$

$$[D^+] = \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} \quad (11)$$

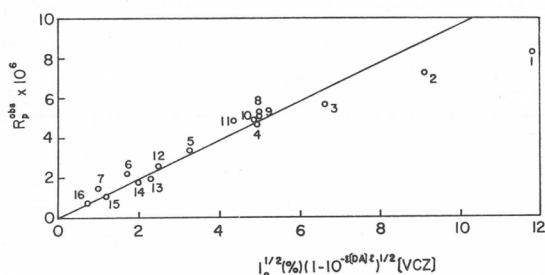


図12 重合速度,  $R_p^{\text{obs}}$  と光強度, VCZ 濃度, TNF 濃度との関係(12式の検証) 数字は試料番号

試料番号と実験条件

| No | VCZ (mole/l) | TNF(mole/l)          | $I_0$ (%) |
|----|--------------|----------------------|-----------|
| 1  | 1.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | 100       |
| 2  | 1.2          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 3  | 0.9          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 4  | 0.7          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 5  | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 6  | 0.3          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 7  | 0.2          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 8  | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 9  | 0.5          | $7.5 \times 10^{-3}$ | *         |
| 10 | 0.5          | $5.0 \times 10^{-3}$ | *         |
| 11 | 0.5          | $2.5 \times 10^{-3}$ | *         |
| 12 | 0.5          | $0.5 \times 10^{-3}$ | *         |
| 13 | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | 49.3      |
| 14 | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | 37.7      |
| 15 | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | 13.5      |
| 16 | 0.5          | $1.0 \times 10^{-3}$ | 4.9       |

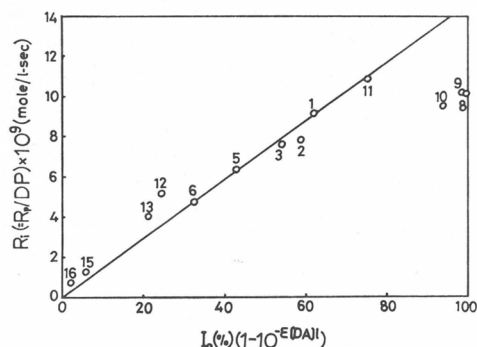


図13  $R_i$  と  $I_0(1-10^{-\epsilon(DA)I})$  との関係 (9式の検証) 数字は図12に示す試料番号

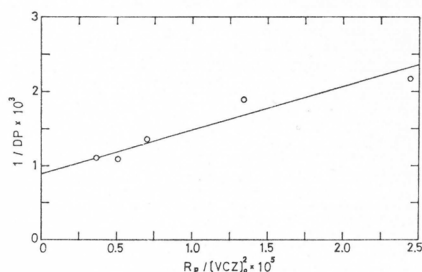


図14 Mayo プロット

従って重合速度  $R_p$  は

$$R_p = k_p [D^+][D^-]_0 = \frac{k_p [D^-]_0}{k_t^{1/2}} \{ \phi \cdot I_0 (1 - 10^{-\epsilon(DA)I}) \}^{1/2} \quad (12)$$

$10^{-\epsilon(DA)I} \simeq 1$  のとき

$$\begin{aligned} R_p &= k_p \left( \frac{\phi \cdot I_0}{k_t} \right)^{1/2} (2.303 \epsilon (DA) I)^{1/2} [D^-]_0 \\ &= k_p \left( \frac{2.303 \phi I_0 \cdot \epsilon I}{k_t} \right)^{1/2} \frac{[D^-]_0^{3/2}}{([D^-]_0 + 1/K)^{1/2}} \end{aligned} \quad (13)$$

$10^{-\epsilon(DA)I} \ll 1$  のとき

$$R_p = k_p \left( \frac{\phi \cdot I_0}{k_t} \right)^{1/2} [D^-]_0 \quad (14)$$

重合度については

$$\begin{aligned} D_p &= \frac{k_p [D^+][D^-]_0}{k_t [D^+][A^-] + k_{trm} [D^+][D^-]_0} \\ \frac{1}{DP} &= \frac{k_{trm}}{k_p} + \frac{k_t}{k_p} \frac{[A^-]}{[D^-]_0} = \frac{k_{trm}}{k_p} + \frac{k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[D^-]_0^2} \end{aligned} \quad (15)$$

実験式(1)は上記(13)式でよく説明できる。更に念のため実験式(1)を求めたデータを(12)式の形に再プロットしてみた。すなわち実測の  $R_p$  を実験条件,  $I_0^{1/2}(\%) (1-10^{-\epsilon(DA)I})^{1/2} [D^-]_0$  に対してプロットしたのが図12である。(12)式の関係がほぼ満足されていることが分る。

連鎖移動速度(6)が小さいので  $R_i \doteq R_p / DP$  とおける。 $R_i$  を  $I_0(1-10^{-\epsilon(DA)I})$  に対してプロッ

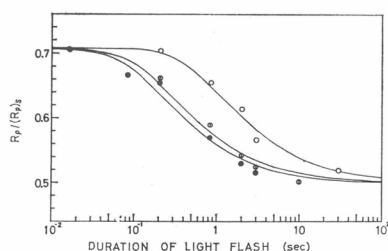


図15  $R_p/(R_p)_s$  のフラッシュ時間による変化  
(遮断時間と照射時間の比,  $r=1$ )  
○: Run 1, ○: Run 2, ●: Run 3

表1 素反応速度定数

|                                            | Run 1 | Run 2 | Run 3 |
|--------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $(R_p)_s \times 10^6$                      | 4.83  | 7.13  | 8.73  |
| $\tau_s$                                   | 0.26  | 0.066 | 0.052 |
| $\left(\frac{k_p}{k_t}\right) \times 10^6$ | 2.5   | 0.94  | 0.91  |
| $k_p \times 10^{-4}$                       | 0.69  | 1.8   | 1.9   |
| $k_t \times 10^{-10}$                      | 0.27  | 2.0   | 2.1   |
| $k_{trm} \times 10^{-1}$                   | 0.61  | 1.6   | 1.7   |

All units in moles, liters, seconds

表2 VCZ の決定された生長反応速度定数,  $k_p$ 

(i) カチオン重合

| 開始剤                                     | 溶媒      | $T(^{\circ}\text{C})$ | $k_p(M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ | 文献  |
|-----------------------------------------|---------|-----------------------|-------------------------------------|-----|
| $\text{C}(\text{NO}_2)_4$               | ニトロベンゼン | 34                    | 11                                  | 12  |
| $\text{C}(\text{NO}_2)_4$               | ニトロベンゼン | 10                    | 4.3                                 | 13  |
| TCNE                                    | 塩化メチレン  | 30                    | 13                                  | 14  |
| $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{SbCl}_6^-$ | 塩化メチレン  | 0                     | $4.6 \times 10^5$                   | 15  |
| "                                       | "       | -25                   | $1.6 \times 10^5$                   | "   |
| $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{ClO}_4^-$  | "       | 0                     | $2.2 \times 10^5$                   | "   |
| "                                       | "       | -25                   | $6.6 \times 10^4$                   | "   |
| TNF, 光                                  | ニトロベンゼン | 30                    | $1.8 \times 10^4$                   | 本実験 |

(ii) ラジカル重合

| 過酸化ジ-tert-ブチル | THF | 10  | 6.0  | 16 |
|---------------|-----|-----|------|----|
| "             | "   | -10 | 2.2  | "  |
| "             | "   | -30 | 0.84 | "  |

トするとその勾配は  $\phi$  を与える (9式)。図13はこのプロットであるが(9)式はほぼ満足されている。勾配から  $\phi = 1.1 \times 10^{-8}$  がえられた。この値は水の禁止効果から求めた値とはほぼ同じ値である<sup>2)</sup>。

図14は(15)式の Mayo プロットである。勾配と切片から(16)式の値をえた。

次に回転セクター法を用いて素反応速度定

$$\frac{k_t^{1/2}}{k_p} = 7.6, \quad \frac{k_{trm}}{k_p} = 8.9 \times 10^{-4} \quad (16)$$

数の決定を試みた。本系では(1)式の実験式にもみられるように  $R_p$  は光強度の $1/2$ 乗に比例するので、上の機構のもとでは生長末端カチオンの寿命  $\tau_s$  は(17)式で与えられる。

$$\tau_s = \frac{k_p}{k_t} \frac{[D]_0}{(R_p)_s} \quad (17)$$

ここで suffix,  $s$  は定常状態を示す。従って  $\tau_s$  を測定し, (16)式と組合すことによって速度定数を分離決定できる。

いま回転セクター法により測定した結果の1例を図15に示す。またこのようにして求めた測定結果を表1に示す。参考のために他の研究者によって報告されている  $k_p$  の値を表2に示す。表2の  $k_p$  の値を比較してみると有機電子受容体を用いた CT 錯体から開始種を生成したカチオン重合では  $k_p$  が小さいが、トロピリウム塩を開始剤としたカチオン重合では  $k_p$  は  $10^5$  のオーダーである。前者は生長末端がイオン対であり、後者はフリーイオンであると考えられている。本実験で測定した  $k_p$  は  $10^4$  のオーダーであり、トロピリウム塩を開始剤にした場合よりもやや小さいが、この場合も生長末端はフリーイオンであると考えられる。しかしこれらの  $k_p$  値とフリーイオンの状態との関係などのもう少し詳細な議論は、生長速度定数  $k_p$  の値のみならずそれらの熱力学的パラメーターの測定結果がまとまった段階で行ないたい。

## 4. 結 言

前報に続いて CT 錯体が初期過程に関与する VCZ の光重合系(I), (II)について述べた。系(I)については光励起により光イオン化が起り, 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していることを閃光分光法によって確認した。また生成イオンラジカルの挙動について調べ, 少量の DMF 添加によって  $VCZ^{\cdot+}$  の吸収スペクトルが消失することより DMF 溶媒中ではラジカル重合が起る原因を明らかにした。系(II)については反応速度定数を決定して, ニトロベンゼン溶媒中ではこの系がフリーカチオン重合で進行することを速度論的方法で確認した。

以上のように速度論的手法および閃光分光法ないし閃光光電導度法を用いて CT 錯体の関与する光重合の研究を進めてきたが, 今後更に素反応速度定数の詳細な検討や, 初期過程の十分な解明のためにレーザーホトリシスによるナノ秒領域での動的追跡が強く望まれる。これら速度論的知見と動的知見を組合せて始めて光重合の真の動力学的様相が解明されるものとする。

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) M. Yamamoto, T. Ohmichi, M. Ohoka, K. Tanaka, Y. Nishijima, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, **12**, 457 (1969)
- 2) M. Yamamoto, S. Nishimoto, M. Ohoka, Y. Nishijima, *Macromolecules*, **3**, 706 (1970)
- 3) 山本, 西島, 日本化学繊維研究所講演集, **29**, 13 (1972)
- 4) N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2603 (1966)
- 5) J. R. Novak, M. W. Windsor, *Proc. Roy. Soc. Lond., A*, **308**, 95 (1968)
- 6) G. Porter, M. R. Topp, *Proc. Roy. Soc. Lond., A*, **315**, 163 (1970)
- 7) H. Masuhara, M. Shimada, H. Tsujino, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3310 (1971)
- 8) H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1088 (1973)
- 9) M. Shimada, H. Masuhara, N. Mataga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1909 (1973)
- 10) 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)
- 11) K. Überreiter, J. Springer, *Z. physik. Chem.*, **36**, 299 (1963)
- 12) J. Pac, P. H. Plesch, *Polymer*, **8**, 237 (1967)
- 13) R. Gumbs, S. Penczek, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Macromolecules*, **2**, 77 (1969)
- 14) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, M. Sambhi, *Polymer*, **12**, 209 (1971)
- 15) P. M. Bowyer, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *Polymer*, **12**, 509 (1971)
- 16) J. Hughes, A. M. North, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1866 (1962)



# 薄層クロマトグラフィーによる分岐高分子の分離について

宮 本 武 明\*, 吞 海 信 雄\*  
滝 見 宣 彦\*, 稲 垣 博\*

## 1. 緒 言

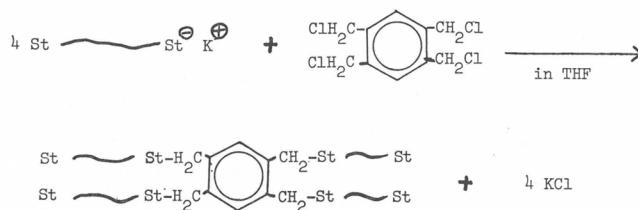
1968年以来、われわれは薄層クロマトグラフィー (TLC) を適用して種々の高分子物質を化学組成、モノマー配列様式、立体特異性、分子量の差などによって分離する可能性のあることを指摘してきたのであるが<sup>1,2)</sup>、同様な試みはソ連や<sup>3)</sup> 米国の研究者<sup>4)</sup> によっても行なわれ、また本邦でも、TLCを高分子化学の各領域で適用しようとする企てが現われている<sup>5)</sup>。これらの成果の延長として、現在なお残されている問題の一つは、TLC によって同一分子量をもつ直鎖状と分岐状高分子を果して分離することができるか否かにある。この問題は分離という実用的見地のみならず、直鎖状と分岐状の分子に関する固液相間界面での吸着挙動の相違という学問的見地からも興味あるところである。事実、直鎖状分子の吸着に関する研究は、これまで数多くなされてきたが<sup>6)</sup>、分岐状分子に関しては、ごく最近の Belenkii らの研究<sup>3b)</sup>を除いて、現在まで理論的にもまた実験的にも報告されていない。

この研究の目的は、TLC の分離機構に関してこれまで知られている原理を単独あるいは組合わせることによって、分岐分子の TLC 展開挙動を調べ、分岐に関する知見を得る方法を確認することにある。本報告では、先ず、アニオン重合法による星型ポリスチレンの合成、ついで得られた反応生成物より星型分子のみを単離する問題、さらに、このようにして精製された星型分子試料の TLC、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) および超遠心沈降速度法による特性化を取扱い、特に、直鎖状と分岐分子を TLC によって分離する可能性が検討される。

## 2. 実 験

### 2.1 モデル分岐高分子の合成

モデル分岐高分子として、4本のそれぞれ等しい長さの枝をもつ星型ポリスチレン (S-series Pst) を、リビングポリスチレンと結合停止剤、1,2,4,5-4 塩化メチルベンゼンとのカップリ



ング反応によって合成した<sup>7)</sup>。

リビングポリスチレンの重合は、従来当研究室で行なってきたブロック共重合体の合成方法と同じで<sup>8)</sup>、ここでは開始剤としてクミルーカリウムを用い、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒中、 $-78^{\circ}\text{C}$ で行なった。クミルーカリウムは片末端成長型であり、またハロゲン化合物との反応性がよい。結合停止剤、1, 2, 4, 5-4塩化メチルベンゼンは Kulka の方法<sup>9)</sup>にしたがってキシレンから合成し、精製後、白色の結晶として得られ、その融点は  $153^{\circ}\text{C}$  であった。この結晶は NMR 測定の結果、その純度がほぼ100%に近いものであることを確認した。

一般に、このアニオン重合法を用いて注意深く合成しても、重合系中に混入する微量の不純物や反応に際して分子間に現われる立体障害のために、定量的に純粋な星型分子を得ることは困難である。特に、カップリング反応において、結合停止剤の量がポリスチリルアニオンに対するモル比より多くなった場合、種々の分岐度を有する分岐分子が生成し、事情により複雑になる。そこで、我々はポリスチリルアニオンが幾分過剰な状態、すなわち、ポリスチリルアニオンの赤色がまだ幾分残っている状態でカップリング反応を行ない ( $30^{\circ}\text{C}$ , 24時間)、低分岐度の分岐分子の生成を避けた。

## 2.2 TLC 実験操作

詳細は既報の論文に述べられているので<sup>2)</sup>、ここでは要点のみを示すことにする。固定相は和光純薬社製シリカゲル (ワコーゲル B-O) を用い、厚さ0.4mmに調製した。展開は、沈澱クロマトおよび吸着クロマト系ともに濃度勾配展開法を用いて行ない、スポットの検出は、チモールブルの水-エタノール混合溶液と 3N-硫酸を噴霧することにより行なった。スポットの  $R_f$  値は、島津製二波長 TLC Scanner CS-900 を用いて、クロマトグラムを解析し、スポットのピーク位置と溶媒の移動距離との比で表わしている。

## 2.3 その他の測定

GPC 測定は、島津 GPC 1-A 型装置で行ない、溶媒には THF を、カラムの組合せは SG 6, 5, 4, および 3 を用いた。校正曲線を求めるため表 1 に示した Pressure Chem. Co. 製標準ポリスチレン (L-series Pst) を用いた。数平均分子量  $M_n$  は、Knauer 社製のメンブランオスモメーターを用い、ベンゼン溶液  $33^{\circ}\text{C}$  で測定した。重量平均分子量  $M_w$  の測定は、Fica 社製、Fica 50型自動光散乱光度計により、入射光として  $436\text{m}\mu$  垂直偏光成分を用い、トルエン溶液  $30^{\circ}\text{C}$  で行なった、沈降速度実験は、日立 UCA-1A 型超遠心機を用い、シュリーレン光学系および紫外吸収光学系を使用して得られた沈降図形を解析した。

## 2.4 星型分岐ポリスチレンの分別

星型分岐 Pst の分別は、呑海・小高<sup>10)</sup>によって試作された  $\theta$  溶媒カラムを用いて行なった。すなわち、10g の試料をカラムに充填し、シクロヘキサン単一溶媒で温度勾配をつけて分別を行ない、未反応の Precursor 区分をカットした。

表 1 Characterization of standard linear polystyrene samples.

| Sample code | $M_w^a \times 10^{-4}$ |
|-------------|------------------------|
| L-01        | 1.00                   |
| L-02        | 1.98                   |
| L-05        | 5.10                   |
| L-10        | 9.72                   |
| L-16        | 16.0                   |
| L-41        | 41.1                   |
| L-67        | 67.0                   |

a) Values of Pressure Chemical polystyrenes are their catalog (weight-average) molecular weights.

### 3. 星型分子の単離精製

#### 3.1 TLC による予備分離テスト

試料の合成の項で述べたように、反応式(1)によって得られる試料中に存在する不純物は主として、未反応の Precursor Pst であり、場合によってはその 2 量体と 3 本足の分岐分子の存在も考えられるが、いずれにしても、それらの分子量は Precursor Pst 分子量の整数倍であるはずである。このような分子量の差による分割には、これまでの知見により沈澱クロマト法が適している。すなわち、二成分展開剤の一分を沈澱剤とした系で展開すると、広い分子量範囲にわたって分子量の対数と  $R_f$  値の間により直線関係がみられる<sup>2d, 2f)</sup>。本実験では、このような系として、アセトン-クロロホルム濃度勾配法を用い、合成された反応生成物の展開を行なった。

まず、図 1 のような GPC 溶出曲線を示した反応生成物、S-A、の展開結果について述べる。図 1 から明らかなように、この試料は未反応 Precursor Pst 含量が大きい。図 2 に得られたクロマトグラムを示す。ここでは、Reference 試料として、L-02 と L-05 を同時に展開した。試料 S-A の分離は非常にあざやかであり、一見して、下部スポットは 4 本足の星型分岐 Pst であり、上部スポットは未反応の Precursor Pst (S-AP) であることを予想させる。次に、図 2 のクロマトグラムの両スポットの相対量を常法<sup>2a, 2c)</sup>に従って求めた。結果は 2.6 : 1 であり、この値は、ポリスチリルアニオンと結合停止剤のモル比から期待される値、2.4 : 1 に近く、4 本足の分岐分子がほぼ定量的に生成していることを示すと同時に、TLC 分離における定量性が良好であることを裏付けている。

ここで、TLC から得られた結果を GPC および沈降速度法による結果と比較してみる。GPC の場合も、両成分の相対量は図 1 の溶出曲線を直接積分することによって求まるが、その比は 2.5 ~ 2.7 : 1 という結果になり、TLC の結果とよく一致する。一方、沈降速度法の場合、 $\theta$  溶媒を用いると沈降速度の濃度依存性の影響が抑制され、よい分離結果が得られることが知られている<sup>11a)</sup>。図 3 はシクロヘキサン 35°C ( $\theta$  点)、溶液濃度 0.42g/dl、回転速度 6 万回転で 120 分後にとったシュリーレン光学系による沈降図形である。分子量が低いいためピークは広がっているが、一応、2 つのピーク

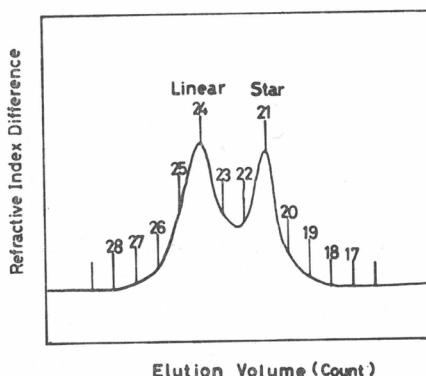


図 1 Gel permeation chromatogram of sample S-A.

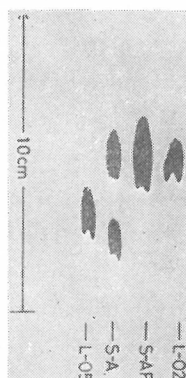


図 2 Chromatogram obtained for precursor S-AP and sample S-A with a solvent system acetone and chloroform as developer. Monodisperse polystyrene samples L-02 and L-05 are developed as references.

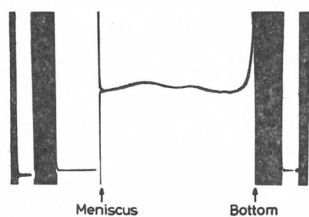


図3 Sedimentation pattern for sample S-A in cyclohexane at 35°C with schlieren optics. Polymer concentration 0.42 g/dl ; speed 60.000rpm ; time 120min.

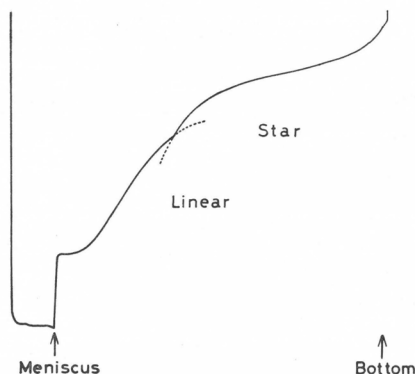


図4 Sedimentation pattern for sample S-A in cyclohexane at 35°C with ultraviolet absorption optics. Polymer concentration 0.077g/dl ; speed 59.780 rpm ; time 120 min.

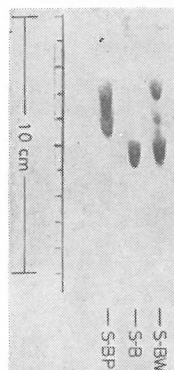


図5 Chromatogram obtained for precursor S-BP with two molecular weight distribution, whole sample S-BW and four-branched star polystyrene S-B with a system acetone and chloroform as developer.

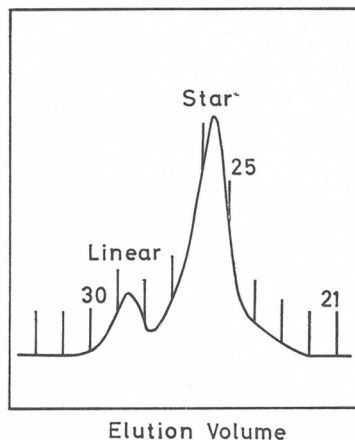


図6 Gel permeation chromatogram of sample S-BW.

が観察される。しかし、一般に沈降速度法による分離能は、濃度が低いほどよい。図4は参考のために、溶液濃度 0.077g/dl での沈降図形を紫外吸収光学系で測定した結果である。縦軸は Optical density, 横軸は回転軸からの距離である。いずれにしても、分離能は TLC や GPC に比べてそれほどよくない。

このような TLC の分離能についての優秀さは、次の実験でさらに明らかとなった。すなわち、Precursor Pst (S-BP) が何らかの事情で分子量に 2 山分布をもったとき生成した分岐 Pst (S-BW) についての TLC によってである。図5は、反応生成物 S-BW について、図2の場合と同じくアセトン-クロロホルム濃度勾配法を用いて得られたクロマトグラムである。ここで試料 S-B は  $\theta$  溶媒カラムを用いて、S-BW から分離された 4 本足星型 Pst に相当する区分である。したがって、クロマトグラムは未反応の Precursor に基づく 2 つのスポットとこの Precursor から生成された比較的分布の狭い分岐分子のスポットを示していることは明白である。他方、図6に S-BW の GPC 溶出曲線を示すが、TLC のような見事な分離を GPC には望めない。

以上のように、TLC を用いて、反応生成物の分離テストを行なうことにより、分岐分子が

定量的に生成しているか否かを迅速かつ簡単に知ることができた。本実験では、TLC による予備分離テストを行なったところ、約10種類の反応生成物中上に述べたような2山分布をもつ Precursor が 2, 3 存在するという予期せぬ結果を得た。しかし、カップリング反応は、ほぼ定量的であることを確認した。これらの試料のうち、以下、Precursor 含量および分布に着目し、4種類の反応生成物を選び、星型分子の単離と試料の特性化を行なった。

### 3.2 カラム分別と試料の特性化

分岐分子を TLC 法によっても分離分別することは可能であったが、量的な面で難点があるため、本実験では  $\theta$  溶媒カラムを用いて行なった。各試料とも 4~6 区分に分別し、各区分のうち4分岐分子だけを含む区分を S-series として、次の特性化に供した。表2に分子量の異なる4種類の試料の数および重量平均分子量、その比  $M_w/M_n$ 、および GPC から得られた  $M_w/M_n$  の値を示してある。表から明らかなように、各試料ともほぼ単分散に近い。また、GPC から求めた  $M_w/M_n$  の値も実測の  $M_w/M_n$  の値に非常によく一致している。分岐度を示す分岐分子と Precursor の分子量の比、 $(M_n)_{\text{star}}/(M_n)_{\text{prec.}}$  の値を最後の欄に示してあるが、いずれもほぼ 4.0 に近い。

表2 Characterization of branched star polystyrene

| Sample code | $M_n \cdot 10^{-4}$ of Precursor | Branched Star Polystyrene |                     |           |                    |                                            |
|-------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------|-----------|--------------------|--------------------------------------------|
|             |                                  | $M_n \cdot 10^{-4}$       | $M_w \cdot 10^{-4}$ | $M_w/M_n$ | $M_w/M_n$ from GPC | $(M_n)_{\text{star}}/(M_n)_{\text{prec.}}$ |
| S-10        | 2.3                              | 8.8                       | 9.8                 | 1.11      | 1.14               | 3.8                                        |
| S-20        | 6.4                              | 24.5                      | 24.9                | 1.02      | 1.09               | 3.8                                        |
| S-30        | 9.6                              | 33.2                      | 33.8                | 1.02      | 1.09               | 3.5                                        |
| S-50        | 12.4                             | 49.8                      | 52.6                | 1.06      | 1.11               | 4.0                                        |

ここで、S-series の GPC 測定から得られた分岐分子の GPC 校正曲線と L-series から得られる直鎖状分子の GPC 校正曲線の相違について比較すると、同一溶出量での両者の分子量関係は次のようになる。 $M_{\text{linear}} = 0.81 M_{\text{branched}}$ 。一方、GPC における溶出量  $V_e$  は極限粘度  $[\eta]$  と分子量  $M$  の積、 $[\eta] \cdot M$  によって決まるとすれば<sup>12)</sup>、同じ分子量の分岐分子と直鎖状分子の極限粘度、 $[\eta]_s$  と  $[\eta]_l$  の比  $g^3_\eta$  ( $g^3_\eta = [\eta]_s/[\eta]_l$ ) はこの場合 Zimm-Kilb<sup>13)</sup> によると理論的に  $g^3_\eta = 0.844$  になることが知られているから、 $M_{\text{linear}} = 0.844 M_{\text{branched}}$  という関係が得られる。実測値と理論値との一致はきわめてよい。

## 4. 星型分岐分子の沈澱クロマトグラフィー

沈澱クロマト法は、薄層板上に相分離現象を現出さす方法で、分子量の差による分割に適していることは先に述べた。しかしながら、分岐分子と直鎖状分子の溶解性に差がある場合、両者の展開挙動に差が現われることが期待される。ここでは、このような系として、アセトン-クロロホルム系を選び濃度勾配法を用いて両者の比較を行なった。展開に先だって、アセトン 100ml とクロロホルム 18ml を展開槽に入れ、実験開始後クロロホルム 12ml を槽中に連続的に滴下した。溶媒先端が 10cm の高さになった時、クロロホルムの全添加量が 12ml になるように調節した。得られたクロマトグラムを図7に示す。常法<sup>2a)</sup>に従って、 $R_f$  値と分子量の関係を求めてみると図8のようになる。分岐分子、直鎖状分子ともに見事に分子量の差によ

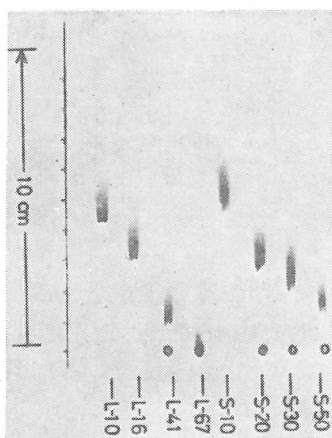


図7 Chromatogram obtained for monodisperse linear and four-branched star polystyrenes with different molecular weight under a precipitation condition.

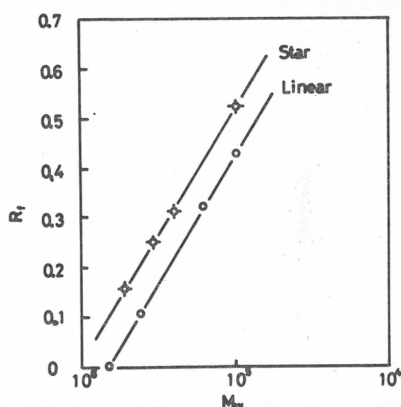


図8 Relation between  $R_f$  and logarithm of molecular weight observed by precipitation chromatography in Fig 7 for linear and four-branched star polystyrenes.

って展開されている。図から明らかなように、同一分子量では分岐分子の方が  $R_f$  値は大きい。しかし、その差は同一分子量の分岐分子と直鎖状分子を分離することが不可能なものとは断定できないが、余り大きいとはいえない。試料の移動距離  $R_f$  値を適当に変えることによって、この差を大きくする可能性があるかも知れないが、この展開剤系を用いる限りでは、これ以上大きい差は期待できない。その上、沈澱クロマトの系は分子量の差による分離が支配的であることを考慮すると、この程度の差は同じ分子量レベルの分岐高分子と直鎖状分子の分離には余り実用的とは言えない。また、分岐分子の  $R_f$  値の方が大きいことは、残念ながら、粘度法と組合す取扱い<sup>13)</sup>を不可能にする。しかしながら、分子量が既知であれば、直鎖状分子の校正曲線と比較することにより、分岐の度合いを定性的に評価することは可能である。より大きな  $R_f$  値間の差を生じる他の沈澱クロマトの系か、あるいは分岐分子の  $R_f$  値の方が小さい値を示す系が存在すれば、分岐度に関する情報をより定量的に知ることも可能と思われる。これらの問題は、溶液の熱力学的な問題に関連して、目下検討中である。

## 5. 星型分岐分子の吸着クロマトグラフィー

吸着クロマト法を用いるのは、分岐度の差異が吸着-脱着の機構に反映すると予想されるからであるが、この場合には共重合体の組成分布の決定<sup>2a)</sup>や立体特異性の差異による分離<sup>2c)</sup>ほど簡単ではないと思われる。一応本実験では、シクロヘキサン-ベンゼンおよび四塩化炭素-クロロホルムからなる二つの系について検討した。図9にシクロヘキサン-ベンゼン系濃度勾配法で得られたクロマトグラムを示す。これは、シクロヘキサン：ベンゼンの容積比を溶媒の先端が10cm展開される間に、50：50から25：75に連続的に変化さすことによって得られたクロマトグラムである。図9aと9bの展開条件は、9aの場合ベンゼンの添加が幾分不連続的であった以外は同じである。明らかに、分岐分子と直鎖状分子の  $R_f$  値に差がみられ、分岐分子の  $R_f$  値の方が分子量に関係なく大きい。すなわち、この結果は分岐分子の方が担体シリカゲルへの分子全体の吸着力は小さいことを意味している。これは高分子鎖の溶液より固体表面への吸着状態に関連している訳で、興味ある今後の課題といえる。四塩化炭素-クロロホルム系でもほぼ同じ傾向が確認される。しかしながら、これらの二成分展開剤系では、これ以上の差

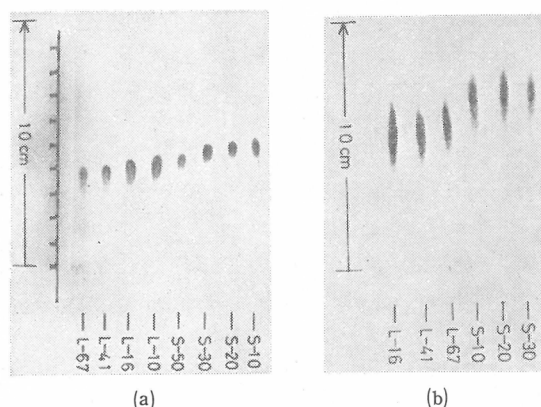


図9 Chromatogram obtained for monodisperse linear and four-branched star polystyrenes with different molecular weight under an adsorption condition.

を見出すことにはこれまでのところ成功していない。とは言え、吸着クロマト法による分岐分子の分離が絶望的であることを必ずしも意味しない。例えば、すでに Belenkii ら<sup>3b)</sup>も指摘しているように、active な第3成分を用いることによって drastic な差が見出されることが考えられる。また、展開剤系を構成する成分溶媒の展開力の差、したがって透電恒数の差を考慮して検討すれば<sup>2k)</sup>、両者の間に顕著な差が現れてくる可能性がある。目下、この線に沿って研究が進められている。

## 6. 結 言

アニオン重合法によって得られた単分散星型分岐ポリスチレンを用いて、分岐分子の沈澱および吸着クロマト法による展開挙動について、直鎖状分子のそれと比較した結果を述べた。現在のところ、TLC法によって同一分子量をもつ分岐分子と直鎖状分子を完全に分離する方法を確立するまでに至っていない。しかしながら、沈澱および吸着クロマト法ともに両者の  $R_f$  値に明らかな差がみられ、同一分子量ではいずれの場合も分岐分子の方が直鎖状分子の  $R_f$  値より大きい。これらの結果は、沈澱クロマトの場合は溶液の熱力学的問題、吸着クロマトの場合は固体表面での高分子鎖の吸着状態に関連して興味ある問題を示唆している。なお、分子ふるい効果による分離 (TLGPC)<sup>2g, 2i, 4d)</sup> についても目下検討中である。

本研究を行なうにあたり、試料の合成に関して終始有益な示唆と星型ポリスチレンの光散乱測定に協力頂い、当研究室田中猛博士に感謝し、また、星型ポリスチレンの合成に関して有益な御助言を賜わった、名大工学部藤本輝雄博士に御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 宮本武明, 第20回高分子夏季大学講演集, p. 141(1972).
- 2) (a) H. Inagaki, H. Matsuda, and F. Kamiyama, *Macromolecules*, **1**, 520(1968); (b) F. Kamiyama, H. Matsuda, and H. Inagaki, *Makromol., Chem.*, **125**, 286(1969); (c) H. Inagaki, T. Miyamoto, and F. Kamiyama, *J. Polymer Sci., B-1*, 329 (1969); (d) F. Kamiyama, H. Matsuda, and H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 518(1970); (e) H. Inagaki, F. Kamiyama, and T. Yagi, *Macromolecules*, **4**, 133(1971); (f) F. Kamiyama and H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **49**, 53 (1971); (g) N. Donkai and H. Inagaki, *J. Chromatog.*, **71**, 473(1972); (h) H. Inagaki and F. Kamiyama, *Macromolecules*, **6**, 107(1973); (i) T. Miyamoto and H. Inagaki, *Polymer J.*, **1**, 46(1970); (j) H. Inagaki, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **47**, 196(1969); (k) 稲垣博, 平田利津子, 神山文男, 第22回高分子年次大会, 1973. (l) 稲垣博, 神山文男, 吞海信雄, 日本化学繊維研究所講演集, **29**, 59(1972).
- 3) (a) V. G. Belenkii and E. S. Gankina, *J. Chromatog.*, **53**, 3(1970); (b) B. G. Belenkii, E. S.

- Gankina, P. P. Nefedov, M. A. Kuznetsova and M. D. Valchikhina, *ibid.*, **77**, 209(1973).
- 4) (a) E. P. Otocka and M. Y. Hellman, *Macromolecules*, **3**, 392(1970); (b) E. P. Otocka, *ibid.*, **3**, 691(1970); (c) E. P. Otocka, P. M. Muglia, and H. L. Frisch, *ibid.*, **4**, 512(1971); (d) E. P. Otocka, M. Y. Hellman, and P. M. Muglia, *ibid.*, **5**, 227(1972).
- 5) (a) T. Saegsa, T. Yatsu, S. Miyaji, and H. Fujii, *Polymer J.*, **1**, 7(1970); (b) A. Yamamoto, T. Shimizu, and S. Ikeda, *ibid.*, **1**, 171 (1970); (c) 森定雄, 武内次夫, 高分子化学, **29**, 383 (1972).
- 6) 例えば, (a) A. Silberberg, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2835(1968); (b) C. Thies, *Macromolecules*, **1**, 335 (1968); (c) J. J. Kipling, Adsorption from Solutions of Non-electrolytes, Academic Press Inc., London, 1965.
- 7) (a) S.- P. S. Yen, *Makromol. Chem.*, **81**, 152 (1965); (b) T. Altares, D. P. Wyman, V. R. Allen, and K. Meyersen, *J. Polymer Sci.*, **A-3**, 4131(1965).
- 8) T. Kotaka, T. Tanaka, and H. Inagaki, *Polymer J.*, **3**, 327(1972).
- 9) M. Kulka, *Can. J. Res.*, **23B**, 106(1945).
- 10) 呑海信雄, 小高忠男, 工化, **71**, 1039(1968).
- 11) (a) H. W. McCormic, *J. Polymer Sci.*, **36**, 341 (1959); (b) T. Kotaka and N. Donkai, *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 1457(1968).
- 12) Z. Grubisic, P. Rempp, and H. Benoit, *J. Polymer Sci.*, **B-5**, 753(1967).
- 13) B. H. Zimm and R. W. Kilb, *J. Polymer Sci.*, **37**, 19(1959).



## 2, 3 の尿素-アクリロニトリル系の放射線固相重合

前川 輝彦\*, 林 晃一郎\*, 岡村 誠三\*

### 緒 言

カナル重合については、従来かなり詳細な研究がなされているが、ここでは、このカナル（アダクツ）重合周辺の Pseudo-solid state の重合を探ってみたい。液状モノマーがアダクツを形成し、あるいは金属ハライドとコンプレックスを形成すること等により固相に近い状態となり、これらの状態では特異な重合をすることが知られている。

一方モノマー溶液の凍結状態での重合により多孔性重合体を生成することが報告されている（BASF 特許）。

筆者らはこれら Pseudo-solid state 重合における溶媒結晶の効果に注目し、溶媒結晶間重合の研究を進めつつあるが、研究の動力学面と同時に生成重合体の形態学面も非常に重要となっている。生成重合体が繊維状あるいは海綿状となる例があり特に興味深い。

### 1. Pseudo-solid state 重合

Pseudo-solid state の重合には種々の試みがある。

#### 1) 所謂アダクツ重合

液体のモノマー（M）をほとんど固相に近い状態に閉じ込めて重合させる方法として理解できる。まず Schlenk により炭化水素が Guest、尿素が Host である場合について、カナルの直径  $5.22\text{\AA}$ 、その他の構造の詳細が解明された。次に 2,3-ジメチルブタジエンのチオ尿素アダクツ重合が特に茶谷氏らにより詳細が解明された。（チオ尿素 3 と M 1）が重合すると（T.U. 2.33 と M 1）の比に変化する。モノマー単位の長さ、重合前  $6.25\text{\AA}$  が重合すると  $4.8\text{\AA}$  に短縮する。この様な長さの短縮のために、カナルが崩れるおそれがあり、重合反応の成長段階を止める可能性がある。この点に注目したい。

次にアクリロニトリル（AN）—尿素アダクツの場合、重合体の立体構造に Isotactic PAN が比較的多い。茶谷氏によるとカナルはかなりゆるい構造のようである。この点にも注目したい。

さらに塩化ビニル（VC）—尿素アダクツについて桜田先生の研究がある。結晶性高く Syndiotactic 構造の多い PVC が得られた。

AN—尿素の放射線重合については原研（高崎）グループ（田村，吉川ら）の研究もある。

#### 2) モノマー金属ハライド複合体形成による重合

重合状態は固相に近いことが想像される。Bamford らのジメチルホルムアミド中 AN の重

\* 京都大学工学部高分子化学教室

合における  $\text{LiCl}$  の重合加速の研究に始まる。井本らは  $\text{ZnCl}_2$ -AN の 1:1, 1:2 コМПレックスを形成し, アゾビスイソブチロニトリルによる重合を報告している。Gaylord は  $\text{ZnCl}_2$ -AN-スチレン系で  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  触媒で交互ポリマーを, ベンゾイルパーオキサイドで random copolymer を得た。

3) モンモリロナイト (ベントナイト, カオリン等) は  $9.6\text{\AA}$  位の間隙をもった層状構造を有し, その間隙にモノマーが配列する可能性がある。AN, メチルメタクリレート等がモノマ

Table 1 Suburbs of Canal Polymerization

A : Canal Polymerization (Liquid→Solid)

[W. Schlenk; *Ann.*, **565**, 204, 1949] ( $5.25\text{\AA}$ ) 2,3-Dimethylbutadiene [H. Clasen; *Elektrochem.*, **60**, 982, 1956, *J.P.S.*, **35**, 272, 1959 Y. Chatani et al.; *Macromol.*, **3**, 481, 1970] Acrylonitrile [J. F. Brown a. D. M. White; *J. A. C. S.*, **82**, 5671, 1960, M. Murano; *Makromol. Chem.*, **112**, 281. 1968, K. Matszaki et al., *J. P. S.*, A-1. **6**, 1475, 1968, A. Nishioka et al., *P. J.* **3**, 149, 1972.]  
 Vinylchloride [I. Sakurada et al., *J. C. S. J. Ind. Sect.*, **80**, 307, 1959]  
 Piperylene [V. S. Ivanov et al., *Vysokomol. Soed.*, **6**, 782, 1964]  
 Rad. Polym. AN [T. Maekawa et al., *J. Macrom. Chem.*, **1** (3), 489, 507 (1966); Yoshikawa, Kobayashi, Abe, Yoda, Hayakawa, Tamura, H. P. M. 4A07 (1971), 25E24 (1972).

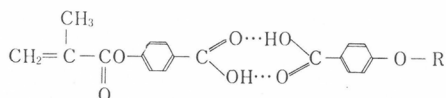
B : Complex Form Polymerization (Liquid→Solid)

$\text{LiCl}$  [C. H. Bamford et al., *Proc. Roy. Soc. London*, A **241**, 364, 1957.]  
 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{AN}$  [M. Imoto, Ohtsu et al., *Makromol. Chem.*, **65**, 174, 180, 194 (1963), F. D. Williams, *J. Macrom. Chem.*, A **2** (3), 459, 1968]  
 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{AN} \cdot \text{St}$  [N. G. Gaylord et al., *J.P.S. C-31*, 247 (1970), *Polymer Letters*, **9**, 97, 389, 617, 923, 927, 269 (1971)]

C : Mineral Layer Polymerization (Oriented Liquid) Montmorillonite ( $9.6\text{\AA}$ )-AN [O. L. Glaveti et al., *Neftekhim.*, **4**, 77, H. Z. Friedlander, *J.P.S.*, **2B**, 475, 1964, A. Blumstein, *J.P.S.*, A **3**, 2653, 1965, H. G. Dekking, *J. Ap. P. S.* **9**, 1641, 1965.

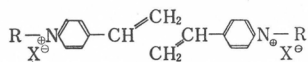
D : Micelle Form Polymerization (Oriented Liquid) p-Methacryloylbenzoate

[Akerik et al., *Vysocom. Soed.*, **13**, 1358 (1971)]



4-Vinylpyridine

[Kabanov et al., *Doklady*, **160**, 604 (1965)]



E : Frozen Suspension Polymerization (Liquid) BASF (B. 718, 388, 1969)

MMA-Ethylenedimethacrylate-AcOH

F : Oil-droplet Polymerization (Liquid) A. Chapiro [Nobel Symp. 1972]

60-100 $\text{\AA}$  AN -78°C.

ーとして使われる。スチレンは無極性で間隙には入らない。Dekking (Union Oil) はイオン交換でラジカル触媒を入れておいて、後からビニルモノマーを入れて重合し、ポリマー・クレー複合体を合成している。重合は monolayer で進行する。

#### 4) ミセルに配列させた重合

カバノフらは4-ビニルピリジンでミセルを形成し、配列した状態（液状）での重合を報告した。また、アメリカらは安息香酸のp-メタクロイルベンゾアートをつくり、このコンプレックスの mp 136°C 以下で重合速度、重合度ともに増大することを見出した。

### 5) 凍結サスペンション重合

最近出た BASF 特許 (B. 718,388 (1969); 昭46-23348) によると溶媒結晶の間隙で液状モノマーを重合してポロマーが得られる。光増感剤としてベンゾインメチルエーテル (5%添加), モノマーの4~10倍容の酢酸を使って多孔性のポリマーが得られる。

### 6) Oil-droplet 重合

非常に小さい Oil-droplet (60 ~ 100 Å) である点に特徴がある。AN が  $-78^{\circ}\text{C}$  でも vacuum であるためか重合し、それがエマルジョン重合と同一機構で 1,000 倍近く重合速度が増大する。

**Table 2** Effect of Liquid and Solid Additives on the Polymerization of Acrylonitrile-Urea Canal Complex.

| −96.8°C     | −91.9°C     | −85°C       | −78°C                      | −71.2°C     | −40°C         | −20°C         | −12.6°C     | +25.6°C       | +40°C         | +135°C     | Property of Canal Complex |
|-------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|------------|---------------------------|
|             |             | AN<br>(1-1) | Polymerization Temperature |             |               |               |             |               |               |            |                           |
|             |             |             |                            |             | AN-U<br>(S-2) |               |             |               |               | U<br>(S-1) |                           |
| MC<br>(1-2) |             | AN<br>(1-1) |                            |             | AN-U<br>(S-3) |               |             |               | MC-U<br>(S-2) | U<br>(S-1) |                           |
|             | PN<br>(1-2) | AN<br>(1-1) |                            |             | AN-U<br>(S-2) |               |             |               |               | U<br>(S-1) | Soft                      |
|             |             | AN<br>(1-1) |                            | EA<br>(S-4) | AN-U<br>(S-3) | EA-U<br>(S-2) |             |               |               | U<br>(S-1) |                           |
|             |             | AN<br>(1-1) |                            |             | AN-U<br>(S-3) |               | EG<br>(S-2) |               |               | U<br>(S-1) |                           |
|             |             | AN<br>(1-1) |                            |             | AN-U<br>(S-3) |               |             | t-BA<br>(S-2) |               | U<br>(S-1) | Rigid                     |

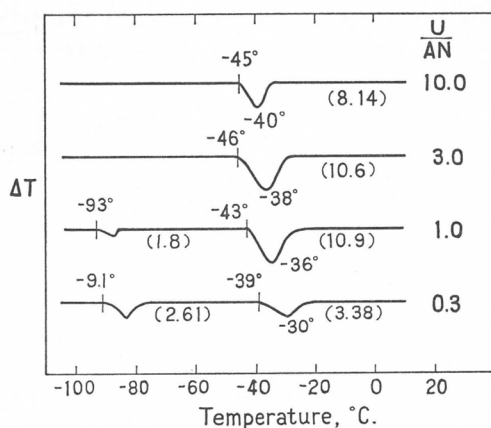


Fig. 1 Differential Thermal Curves of AN-Urea Canal Complex.

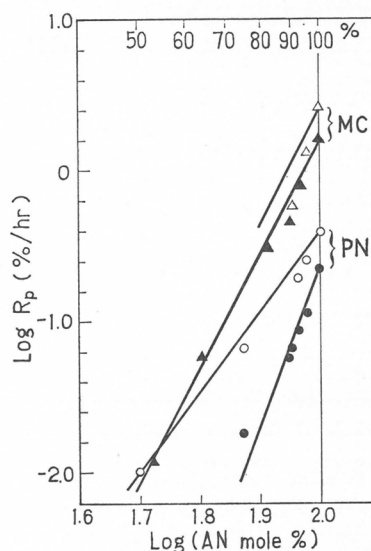


Fig. 3 Influence of PN and MC as Additives on the Rate of Polymerization of AN in Canal Complexes at Dose Rate of  $2.84 \times 10^3$  r/h.

(●) PN, in air ; (○) PN, in vacuum.  
(▲) MC, in air ; (△) MC, in vacuum.

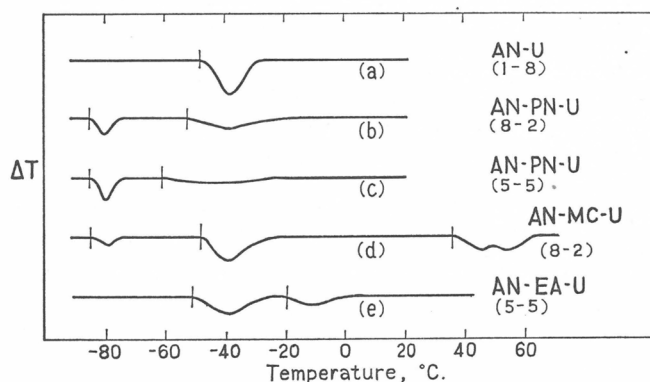


Fig. 2 Differential Thermal Curves of (a) AN-Urea Canal Complex, (b) AN (8)-PN (2)-Urea Canal Complex, (c) AN (5)-PN (5)-Urea Canal Complex, (d) AN (8)-MC (2)-Urea Canal Complex and (e) AN (5)-EA (5)-Urea Canal Complex.

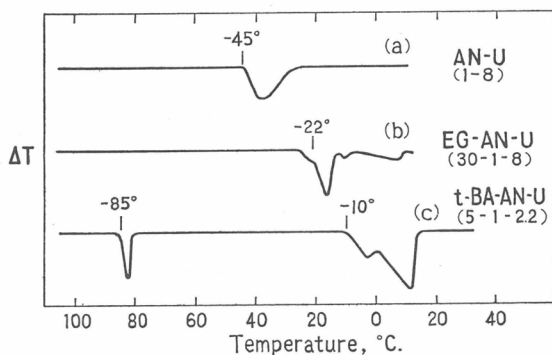


Fig. 4 Differential Thermal Curves of (a) AN-Urea-Canal Complex, (b) EG (30)-AN (1)-Urea (8) Canal Complex and (c) t-BA (5)-AN (5)-Urea (2.2) Canal Complex.

2. 上述のように従来モノマーを固態に近い状態に閉じ込めておいて重合する試みは種々ある。以下に筆者らの行ったアダクツ重合金属ハライドコンプレックス重合等について述べる。

### 1) AN-尿素アダクツ系

AN-尿素(U)アダクツ系に重合温度 $-78^{\circ}\text{C}$ において液状および固態である添加物を加える場合、前者(プロピオニトリル(PN))ではアダクツはゆるみ、後者(t-ブチルアルコール(t-BA))では固くなる(表2)。

図1はU/AN比を変えた場合のアダクツの示差熱分析(DTA)であり、U/AN=3~1の割合でアダクツを形成する。過剰のANは $-90^{\circ}\text{C}$ 位いでとける。

図2は添加物を加えた場合のアダクツのDTAである。過剰のANの融点( $-85^{\circ}\text{C}$ 位)より低い融点をもつPN( $-92^{\circ}\text{C}$ )の液体が存在すると勿論アダクツは溶け易くなる(アダクツの崩解点はPNの増加とともに下り、 $-49^{\circ}\rightarrow -54^{\circ}\rightarrow -62^{\circ}\text{C}$ となる)。さらに融点の低いメチレンクロライド(MC)( $-97^{\circ}\text{C}$ )添加の場合、MCが尿素とアダクツを形成するので、

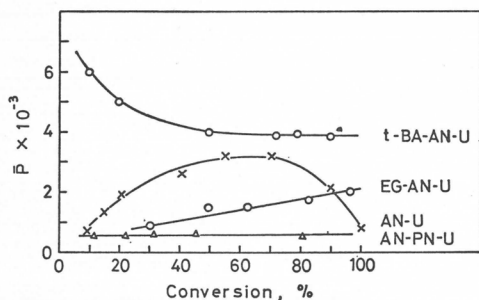


Fig. 6 Degree of polymerisation plotted against conversion.

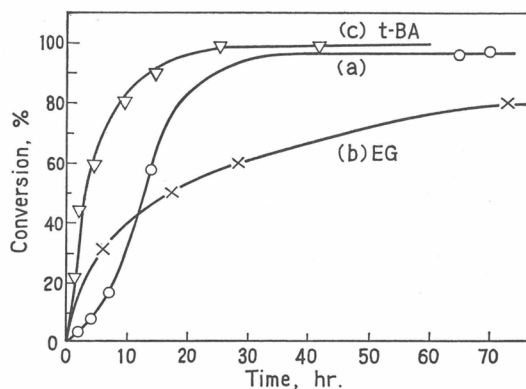


Fig. 5 The Course of the polymerization of AN-Urea canal Complex.

(a) Urea/AN (8.78/1)  $1.45 \times 10^4$  r/h  
(b) EG/Urea/AN (118/8.78/1)  $1.53 \times 10^4$  r/h  
(c) t-BA/Urea/AN (112/8.78/1) " "

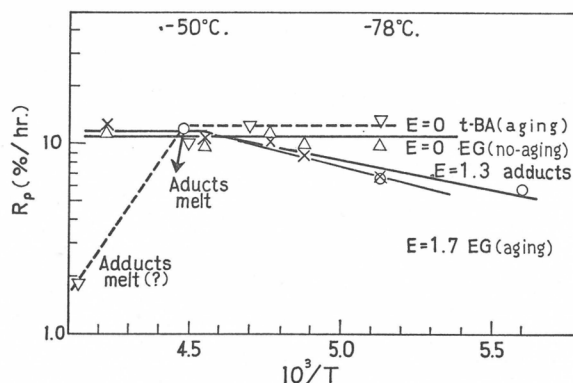


Fig. 7 Arrhenius Plots of the Rate of Polymerization of AN-Urea Canal Complexes  
Dose Rate  $3.44 \times 10^4$  r/hr.

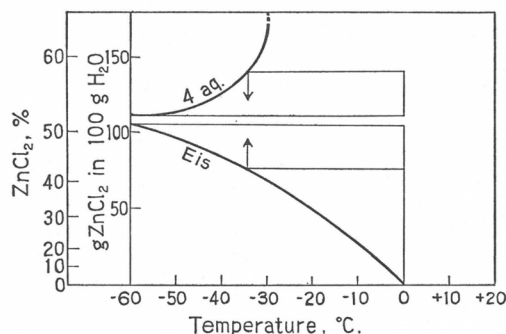


Fig. 8 Solubility and Temperature of  $\text{ZnCl}_2$  aqueous Solution (Gmelin's Handbuch der anorg. Chem., s 32~33).

それだけ尿素が不足して過剰のANのピークが $-80^{\circ}\text{C}$ 付近に出る。アクリル酸エチル(EA)の場合も同様で、この場合は共重合してAN-rich, EA-richの2種の共重合体が生成する。

PNとMCを添加した場合のAN-尿素アダクツの重合速度を比較すると外が融点の高い(すなわち Rigid な)MCで囲まれる方が重合速度が大きい(図3)。

次に凍結溶媒中でアダクツを形成すると溶媒の融解点まで昇温してもアダクツは崩れない。すなわちエチレングリコール(EG)固体で囲むことによりアダクツが安定化される。t-BA では尿素が少ないので過剰のANの融解ピークが出る。

AN-尿素の重合では重合率20%位から加速現象がみられる。しかし、EG, t-BAで外からアダクツを囲むとこのS字型は解消する。t-BAはかなり Rigid で、重合速度も早くなっている。生成ポリマーの重合度も外から囲むと増大する。

AN-尿素アダクツの重合速度の温度係数を図7に示す。アダクツの融解( $-50^{\circ}\text{C}$ 位)で重合速度は急減する。EG, t-BAの場合にみられるように固相の Rigidity により活性化エネルギーは減少するようである。この点はさらに定量化する必要があるが、定量化は困難である。

Table 3 Solvent Survey for Polymerization in Gaps of Solvent Crystals

| Solvent    |                                                           | Conversion<br>(%) |
|------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| M. P. (°C) | Chemical Form                                             |                   |
| 64.0       | $(\text{CH}_2\text{O})_3$                                 | 43.8              |
| 52.8       | $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ | (100)             |
| 40.9       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$                           | 31.0              |
| 25.6       | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$                               | 49.6              |
| 18.2       | $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$             | 85.7              |
| 16.6       | $\text{CH}_3\text{COOH}$                                  | 82.1              |
| 11.8       | $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$               | 47.9              |
| 10.5       | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$              | 10.5              |
| 8.5        | $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$            | 0                 |
| 6.5        | $(\text{CH}_2)_5$                                         | 4.5               |
| 5.5        | $\text{C}_6\text{H}_6$                                    | 16.0              |

Polymerization Conditions :

Feed ; Monomer Mixture 1.0 ml.

(MMA/EDMA=0.8/0.2, mole ratio)

Solvent 4.0 ml.

Sensitizer (Benzoin) 0.05 gr.

Temp ;  $-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$  Time ; 2.0 hr

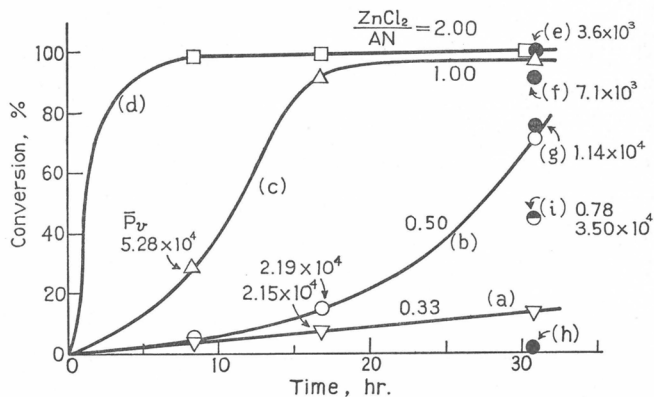
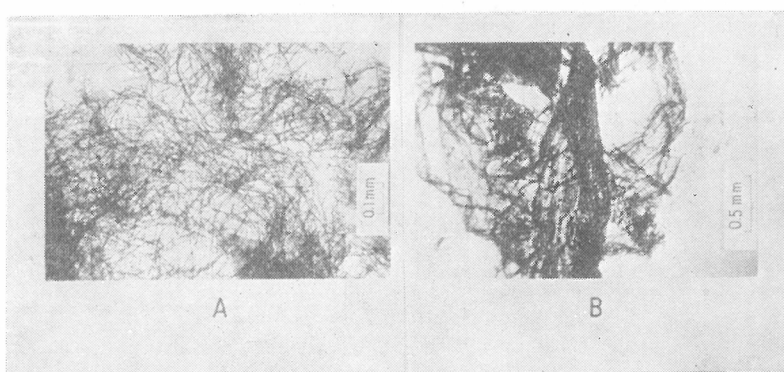


Fig. 9 Effect of  $\text{ZnCl}_2$  concentration on the polymerization of acrylonitrile in gaps of solvent crystals, at  $-78^{\circ}\text{C}$   $1.75 \times 10^4$  r/hr.

- A) in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AN}/\text{H}_2\text{O} = 8.48 \times 10^{-8}$
- (a)  $\text{ZnCl}_2/\text{AN} = 0.33$  ( $\nabla$ )
- (b) " 0.50 ( $\circ$ )
- (c) " 1.00 ( $\triangle$ )
- (d) " 2.00 ( $\square$ )
- B) in  $\text{AcOH}$ ,  $\text{AN}/\text{AcOH} = 2.83 \times 10^{-2}$
- (e) " 1.56 ( $\bullet$ )
- (f) " 0.78 ( $\bullet$ )
- (g) " 0.55 ( $\bullet$ )
- (h) " 0.16 ( $\bullet$ )
- C) non solvent
- (i) " 0.78 ( $\bullet$ )



Polymer Form of AN-Urea System

|                                 | A    | B                |
|---------------------------------|------|------------------|
| $\frac{\text{Urea}}{\text{AN}}$ | 5.48 | 8.78             |
| Solv.                           | t-BA | H <sub>2</sub> O |

Fig. 10 凍結溶媒中アダクツ重合で生成した PAN の光学顕微鏡写真

## 2) BASF 特許の吟味

次に BASF 特許の吟味の結果を示す。まず溶媒の種類であるが、表 3 に示すように、グリセリン、酢酸で重合速度が大きい。モノマーとしてメチルメタクリレート (MMA) (0.8) とエチレングリコールジメタクリレート (EDMA) (0.2) の混合物を用いた (ベンゾイン光増感)。

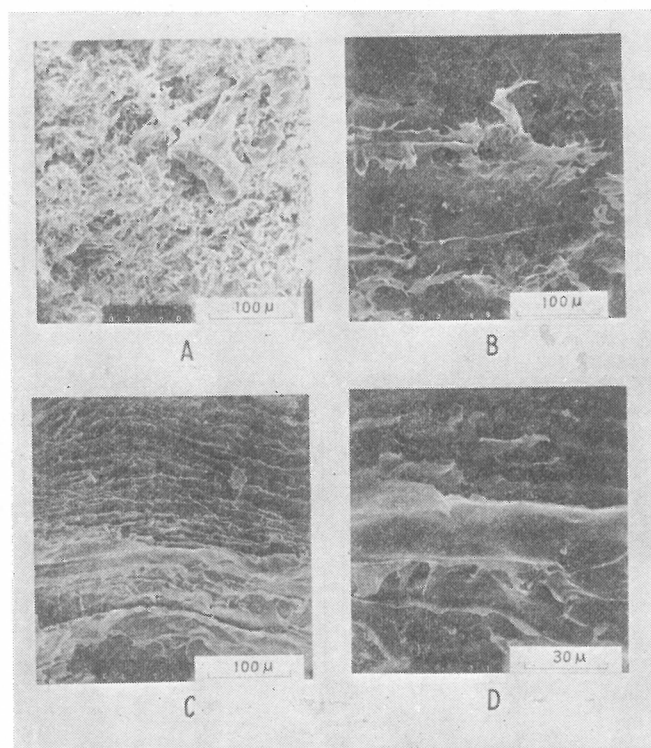
Rp グリセリン>酢酸>t-BA

mp. t-BA>グリセリン>酢酸  
(25.6°) (18.2°) (16.6°)

次にモノマー混合溶液の組成と凝固点の関係を表 4 に示す。重合可能な温度範囲は 16.6°~ -78°C であるが、実用上は気孔率70%以上で -20°~-40°C 位が適している。

## 3) 凍結状態でのモノマー金属ハライド複合体の重合

AN-MXn-H<sub>2</sub>O 系において -78°C で  $r$  線による重合に有効な金属ハライドとして

Polymer Form of AN-ZnCl<sub>2</sub> System

|                                   | A     | B     | C    | D    |
|-----------------------------------|-------|-------|------|------|
| $\frac{\text{ZnCl}_2}{\text{AN}}$ | 0.194 | 0.486 | 1.94 | 1.94 |

Fig. 11 凍結 H<sub>2</sub>O-AN-ZnCl<sub>2</sub> 複合体の重合で生成した PAN の走査型電子顕微鏡写真

Table 4 Polymerization Temperature of Monomer Mixture.

|                                            | Concentration                                       |        | Freezing Point (obs.) |  |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------|-----------------------|--|
| Freezing Point<br>of<br>Acetic Acid        | $\frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2 + CH_3COOH} \times 100$ | 0 %    | 16.6°C.               |  |
|                                            |                                                     | 20     | -13°C.                |  |
|                                            |                                                     | 30     | -15°C.                |  |
|                                            |                                                     | 40     | -27°C.                |  |
|                                            |                                                     | 50     | -31°C.                |  |
| Freezing Point<br>of<br>Monomer<br>Mixture | $\frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100$                  | 0 %    | -37°C.                |  |
|                                            |                                                     | 100    | -48°C.                |  |
|                                            |                                                     | 10, 98 | -67°C.                |  |
|                                            |                                                     | 20, 97 | -71°C.                |  |
|                                            |                                                     | 40, 92 | -76°C.                |  |
|                                            |                                                     | 50, 90 | -78°C.                |  |
|                                            |                                                     |        |                       |  |

\* Polymerization Conditions ;  $M_1/(M_1 + M_2 + CH_3COOH) \times 100 = 50 \sim 90\%$  ;

$$\frac{M_1 + M_2}{M_2 + M_2 + CH_3COOH} \times 100 = 20\%$$

ZnBr<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 等がある。以下主に AN-ZnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系について述べる。まず図8は ZnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の相図であるが, ZnCl<sub>2</sub> 水溶液は濃度50%以下において冷却すると -60°C 位いで 4 水塩が析出する。

ANは  $\text{---}\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{Zn}^{2+}\cdots\parallel\text{C}\equiv\text{N}$  のように Zn<sup>2+</sup> に配位していると考えられ, 配列された状態で重合が進行する。

重合速度に対する ZnCl<sub>2</sub>/AN モル比の影響を図9に示す。ZnCl<sub>2</sub> 濃度とともに重合速度は増加する。重合度も DMF 中溶液重合に比して大きい。水と同様に酢酸結晶中の重合でも ZnCl<sub>2</sub> 濃度が大きくなると重合速度も増加する。

#### 4) ポリマーの形態

凍結状態での重合で生成するポリマーは特徴的な形態を示す。AN-尿素系では t-BA, H<sub>2</sub>O いずれの溶媒でも μオーダーの繊維状ポリマーが得られる (図10)。AN-ZnCl<sub>2</sub> 系では厚さ 2 μオーダーのシート状ポリマーが 10 μオーダーの間隔で並行している。これが集積して海綿状多孔質ポリマーとなっている (図11)。



# 透明化結晶性ポリエチレンの構造と物性

北丸竜三\*, 朱 炫 暉\*, 辻和一郎\*

高密度ポリエチレンは結晶性大きく、高い融点、優秀な機械的性質、化学的ならびに熱的安定性、大きな電気絶縁性などを有する材料であるが一般に不透明である。これに対していわゆる低密度ポリエチレンは比較的透明で広く使われている材料であるが低結晶性で融点低く結晶性ポリマーとしての性能に劣り、その応用は限定されている。すなわちこの場合には結晶性の犠牲のもとに透明性が付与されたものとも考えられ、一般にポリエチレンに対しては高い結晶性と透明性とは両立し得ないものと考えられて来た。しかし比較的最近高い結晶性を保ちながらポリエチレンを透明化しようとする試みが数多く報告され、筆者らもきわめて高い融点をもつ透明皮膜を放射線照射による架橋効果を利用して簡単につくり得ることを知った。

以下結晶性ポリエチレンの代表的な透明化諸方法を紹介するとともにこれら透明化によって得られた成形物の諸性質を比較検討する。

## 1. 透明化の諸方法

### 1) Porter らの Capillary Flowing 法<sup>1-5)</sup>

Porter らは Instron Capillary Rheometer を利用して線状ポリエチレン融体を融点に近い温度（ポリエチレンに対する通常の実測融点よりやや高い温度）で超高压で細管中を流動させることにより透明なストランドを得ている。普通 Capillary Rheometer 中で流動させる場合、高温では定常流動が観測されるが、温度が融点近くになるとプランジャーの降下速度を大きくするとある所で圧力が急上昇して定常な流れを示さない。これはこのような条件下では流動中に結晶化が等温的に進行するためと考えられる。例えば直径 0.0508cm、長さ 2.56cm の毛細管を用いた場合 140°C ではプランジャーの降下速度を 0.5cm/min 以上（せん断速度として  $461 \text{ sec}^{-1}$  以上）にするとある時間経過後結晶化が起って圧力が急に増大する。このような条件下の流動では Rheometer の最大圧力限界1920気圧に達するとプランジャーは停止し流動は止ることになる。彼等は流動が停止してから 1900 気圧を保ったまま温度を 1°C/min で 110°Cまで降下させ毛細管を Rheometer から取りはずすという方法で流動温度が132~138°Cでは透明なストランドが得られたとしている。このような方法で得られた試料は透明であるにもかかわらず融点がきわめて高く（143°C）、結晶化度が大きい（85~90%以上）ことが特徴である。また流動方向の動的弾性率はきわめて大きく（ $6.6 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$ ）、分子鎖軸の配列がきわめて大きいことがX線回折研究の結果しめされている（配向度0.996）。ただし非結晶領域の分子鎖軸配向は複屈折度<sup>3)</sup>あるいは赤外2色性<sup>6)</sup>等の研究から逆にきわめて小さいことが指

\* 京都大学化学研究所

摘されている。

ここで認められた透明ストランドにおける高度に1軸配向した結晶相と低配向の非結晶相が共存する構造は、筆者ら<sup>7)</sup>がかなり以前に軽度架橋ポリエチレン融体を高度に1軸延伸した場合に得られた皮膜について認めた構造と類似している。後者の場合、結晶化度は逆に小さいが、Porterらの得た透明ストランドと同様に結晶相のきわめて高度の1軸配向と非結晶相の低い配向がX線研究、複屈折研究により指摘されており<sup>7)</sup>、場合によってはやはり透明な皮膜が得られている。この両者における構造の類似性はその透明性と密接な関係があると考えられる。

## 2) Wang らの Quenched-Rolling 法<sup>8,9)</sup>

Wangらは互に高圧で接触、高速回転している1対のローラー間にポリエチレン融体を滴下させ、高圧高せん断応力下で急冷させることにより透明な皮膜を得ている。この方法では急冷効果を併用しているのが特徴で試料としては Melt Index 0.2 のかなり融解粘度の大きいものを用いており、ローラー間でのせん断速度は  $10^4 \sim 10^5 \text{sec}^{-1}$ 、冷却速度は少なくとも  $10^4 \text{°C/sec}$  であるとしている。融解熱より求められた試料の結晶化度は60%ぐらいであったが融点は高く ( $142 \sim 148 \text{°C}$ )、またローリング方向のモジュラスはかなり大きく、タフで透明な皮膜がこの方法で得られるとしている。

## 3) ポリエチレン融体を常圧、せん断応力下で結晶化させる Yeh らの方法<sup>10)</sup>

上記方法1, 2はポリエチレン融体の高圧、高せん断応力下の結晶化を利用したものであるが、Yehらは常圧下で比較的小さなせん断速度下で結晶化させて部分的ではあるが透明な皮膜を得ている。彼らの方法は同心円シリンダー間に試料ポリエチレンを挿入し、完全に融解させた後、所定温度 ( $129 \sim 135 \text{°C}$ ) まで急冷し、シリンダーの1つを回転させることによって  $0.4 \sim 10 \text{sec}^{-1}$  のせん断速度下で等温的に結晶化させ、冷却して試料を取り出し、結晶化温度  $135 \text{°C}$  以下の場合に部分的にきわめて透明な皮膜を得ている。この方法ではそれほど高圧を必要とせずまたせん断速度も小さくてよいことが特徴であるが、その透明部分のせん断方向のモジュラスは大きく ( $1.1 \times 10^4 \text{kg/cm}^2$ )、また同方向への分子鎖軸の大きな配向がX線研究の結果しめされている。

小角X線回折、電子顕微鏡により高次構造を調べているが、透明部分ではせん断応力に直角な厚さ  $400 \text{Å}$ 、幅  $400 \sim 2000 \text{Å}$  ぐらいのよく配列した層状構造が見られるに反し、半透明部分では同じく層状構造は見られるがその配列はあまり良くなく厚さは  $300 \text{Å}$  ぐらいであるが、幅は前者のそれに比べてはるかに大きく  $1000 \sim 10000 \text{Å}$  程度であることを認めている。透明性の原因として前者の層状構造 ( $400 \times (400 \sim 2000) \text{Å}$ ) が可視光線の波長より小さいためであると考えている。

## 4) 塑性変形を利用する方法<sup>11,12)</sup>

ポリエチレンのペレットをハンマーで強くたたくとかなり透明化することがよく見られるが、高密度ポリエチレンの固体 (融点以下) を塑性変形させると透明化する場合がある。例えば Southern ら<sup>11)</sup> も Instron Rheometer の中で  $60 \text{°C}$ 、1920気圧で線状ポリエチレンを押し出すと透明なストランドが得られると述べている。しかし今田ら<sup>9)</sup>および Predecki ら<sup>12)</sup> はテーパの付いたシリンダー形ダイスを通じて高圧で試料を押し出すより簡単な方法を報告している。例えば適当なテーパのダイスを通じて高圧 (普通  $2000 \sim 20000$  気圧) で温度  $80 \sim 130 \text{°C}$  で押し出し透明な棒状試料を得ている。これら透明試料ではいずれも押し出し方向への分子鎖

軸の大きな配向が見られ、さらには棒状試料の半径方向への **a** 軸配向すなわちせん断面へ (200) 結晶面が平行に配列する特殊な構造が X 線研究の結果指摘されている<sup>11)</sup>。またくわしい報告はないが非結晶相中の分子鎖軸配向は上述の Capillary Flowing 法で得られた試料と同じように小さいことが指摘されている<sup>12)</sup>。

この方法は前述の 3 方法がポリエチレン融体をせん断応力下で結晶化させるのとは異なり、融点以下の固体状態すなわち結晶相の存在下に塑性変形させるものであるが最終生成物の結晶構造は互によく類似している。また上記 3 方法においても塑性変形は結晶化の後半に必ずともなわれ、塑性変形過程においても融解再結晶化がおこることを考えると生成の機構もまた互に類似するものであろう。

#### 4) 放射線架橋効果を利用する筆者らの方法<sup>13,14)</sup>

これまでに述べたポリエチレンの透明化は塑性変形を利用する場合は別として、いずれもポリエチレンをその融体からせん断応力下で、またほとんどの場合高圧下で結晶化させる方法によっている。高せん断応力下のポリエチレン融体中では分子鎖は必然的にせん断方向に引き伸ばされ、また透明化された最終試料中の分子鎖は方法の如何にかかわらずせん断方向によく配列していることを考えると、透明化させるためには分子鎖が引き伸ばされた状態から行なう必要があると思われる。しかし融解状態では分子鎖の伸長緩和力が大きいから分子鎖の伸長を保つには相当大きいせん断速度が必要であり、ほとんどの場合にきわめて大きい圧力、さらに分子鎖の伸長を最終試料中に固定させるために急冷させることが必要となり、透明化の条件は可なりきびしく、また厳密に制御しなければならない。

これに対し筆者らはポリエチレンの放射線架橋効果を利用してよく引き伸ばされた分子鎖から結晶化が生じる簡単な透明化法を開発した。すなわちフィルム状の分子量  $1.5 \times 10^5 \sim 3.8 \times 10^6$  の分別および未分別線状ポリエチレンに高エネルギー放射線照射を行ない、1 分子当り 1 ～ 2 個の架橋点を導入した後、2 枚の平滑な金属板間で完全融解状態で (160～180℃) 厚さが約  $\frac{1}{8}$  以下になるように圧延し、約 15 分ぐらいで室温まで冷却するという方法できわめて透明な皮膜を得た。

このような軽度架橋物は融解状態で大きいゴム弾性をしめし、例えば 1 軸方向に 10 倍以上も伸長すると構成分子鎖はほとんど伸びきった状態になることが知られているから<sup>15)</sup>、上のような高度の面圧延下でも分子鎖は大きく引き伸ばされ (アフィン変形における 1 軸変形では伸長でも圧縮でもともに構成鎖は伸長されることになる)、結晶化はこの大きく伸ばされた分子鎖からおこるものと考えられる。引き伸ばされた分子による結晶化によって透明化が行なわれることは他の諸方法と類似するが、この方法では架橋点によって分子の伸長状態が完全融解状態でも完全に保持されるから高圧、高せん断速度、急冷などの特別な条件は不必要であるのが特徴である。得られた試料の融点はきわめて高く (155℃)、結晶単位胞の密度はポリエチレンに対してこれまで報告されている値のうちの最高値をこえる値 (1.002) が厳密な X 線研究の結果認められた。またフィルム面内に結晶面 (200) または (110) が平行に良く配列した層状構造が X 線回折の結果確認されている。さらにこの方法を応用すれば耐煮沸性の高融点繊維がポリエチレンから製造できることが指摘されている<sup>16)</sup>。

## 2. 各種方法による透明化ポリエチレンの諸特性の比較

前項にポリエチレンを透明化する代表的な諸方法を簡単に述べた。これら諸法によって得ら

表1 各種方法による透明化ポリエチレンの融点

| 方 法                    | 融 点                           | 測 定 方 法, 加 熱 速 度                         | 研究者および文献        |
|------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------|
| 1. Capillary Flowing 法 | 137.7°C<br>142.5°C<br>145.5°C | DSC, 0.625°C/min<br>10°C/min<br>20°C/min | Porter ら (2, 5) |
| 2. Quenched Rolling 法  | 142.6°C<br>148°C              | DSC, 0.625°C/min<br>10°C/min             | Wang ら (9)      |
| 3. 塑性押し出し法             | 133.5°C                       | DTA, —                                   | 高柳ら (11)        |
| 4. 架橋効果による方法           | 154.5°C<br>154.5°C<br>154.7°C | DSC, 0.625°C/min<br>10°C/min<br>40°C/min | 筆者ら (14)        |

れる試料の特性も簡単には記述したが, 各方法間に可なり類似した諸特性が見られるので以下簡単に比較検討する。もちろん諸特性の測定法, 検討法は各研究者によってまちまちであるので厳密な比較はできず, また詳細な製造条件によってもその性能は可なり異なるが, ここでは各方法で得られた代表的な試料の性能を比較総合する。

### 1) 融 点

融点が高いことは方法の如何をとわず透明化された結晶性ポリエチレンの第1の特徴であるようにおもわれる。表1に各種方法による試料の融点をそれぞれの文献からひろって表示する。

表中方法1, 2, 4は同じく差動熱量計 DSC によるものであるが, 方法1では DSC 融解曲線のピーク位置を融点としているのに反し, 2および4では融け終り位置を融点としている。したがって同一標準では1の融点は数度高くして考えなければならない。しかし1では加熱速度による影響が顕著で Superheating 効果がより大きいことは注目しなければならない。いずれにしてもこれらの融点はポリエチレンの常圧下の等方性平衡融点と考えられる約 145°C<sup>17~19)</sup> より高いから, 融点の高い原因を結晶相寸法の大きいことのみに帰せることはできない。もし融解完了時になお分子鎖が少しでも引き伸ばされておれば, 融解にともなうエントロピー変化が減少するからエンタルピー変化のエントロピー変化に対する比として与えられる融点は当然高くなる。この融解完了時に残留する分子鎖の引き伸ばしの影響は一般に Superheating Effect といわれているが, 架橋効果を利用してつくった透明化試料では融点に対する加熱速度の影響はほとんど認められず, Superheating Effect はほとんど固定され, その特殊な配向構造はきわめて安定であると考えられる。

方法3で報告されている融点 133.5°Cはこれに反して可なり低い融解曲線の記載がなく, 同一標準で比較はできない。ただしこの場合も元の不透明試料の融点が 127°Cと記載されているから透明化された試料は不透明試料にくらべるとなお可なり高いと考えなければならないだろう。

### 2) 結 晶 配 列

各種透明化試料に対し, 結晶相中の分子鎖はいずれも押し出し方向, あるいはせん断方向によく配向していることが報告されている。例えば Capillary Flowing 法で得られた透明スト

ランドに対して結晶C軸の流動方向への配向度は最高0.996なる値が報告され<sup>8)</sup>、また塑性押し出し方法による試料に対しては押し出し方向へ配向度0.960~0.994なる値が報告されている<sup>11)</sup>。架橋ポリエチレン融体を面圧延する方法では分子鎖軸は面内に配向して1軸配向を示さないが、平面圧縮のかわりに高度に1軸延伸を行なった場合には伸長方向へ配向度0.99なる大きい値を報告している<sup>7)</sup>。これらの値はポリエチレンを通常の方法で高度に冷延伸した場合よりも大きいことは注目すべきことであろう。

各種透明化試料の結晶配列は1方向への分子鎖軸の配向にとどまらない。放射線架橋効果を利用して透明化した筆者らの試料フィルムでは結晶のC-軸がフィルム面内に入っている（すなわちフィルム面への垂線へのC-軸配向度=0.5）ばかりでなく、(200)面あるいは(110)面がフィルム面に平行によく配列した層状構造が見られる。ただしこの場合は等方性融体から結晶化させた試料に通常見られる層状構造とは異なり、その長軸がC-軸であることが特徴的で層状構造が系全体にわたってよく配列している。また先きにも述べたように塑性押し出し法による棒状試料でもC軸が押し出し方向によく配向するばかりでなく、(200)面の円周方向への配列（すなわちa-軸の半径方向への配列）が見られ系全体としてよく配列した高次構造をとっている。その他の場合にはこのような結晶面の配列は不明確であるが、X線、電子顕微鏡その他による研究でいずれも系全体としてよく配列した高次構造をもつものと考えられる。

### 3. 透 明 性

最後に結晶性ポリエチレンより種々の方法で得られる透明成形物の透明性の原因について述べる。一般に結晶性ポリマーの不透明性は系中に分布する微結晶集合体またはボイドのような散乱実体によって起るものとされている。したがってその散乱実体が實際上存在しないか可視光線の波長より小さければ透明になってよいわけで、例えばWangらは彼らのQuenched Rolling法でつくった試料の透明性の原因として小さな微結晶寸法を仮定している<sup>8)</sup>。またYehらも彼らのつくった試料の透明部分の層状構造が不透明部分のそれより寸法が小さいことに着目して、これが透明性の主因であろうとしている<sup>10)</sup>。一方Steinら<sup>20)</sup>、Keijsら<sup>21)</sup>は結晶性ポリマー中の異方性散乱実体による光散乱は、散乱実体と連続相との光密度差による寄与と前者の非配列性からの寄与との2者があるがポリエチレンの場合には後者による寄与が大部分であることを指摘している。このことを参照してDesperら<sup>3)</sup>はCapillary Flowing法でつくった透明フィラメントの透明性を、そのきわめて高度な分子鎖軸配向によるものとし、また結晶化度がきわめて大きいために光散乱が小さくなるものと考えた<sup>8)</sup>。またSteinら<sup>22)</sup>はWangらのつくった透明皮膜の光散乱図を研究した結果、これら皮膜の透明性はその微結晶寸法に関係のあるものでなく、微結晶寸法よりはるかに大きい高次構造に関係があるものと主張している。

このように種々の方法によってつくられた試料の透明性に関して種々の主張がなされているがいずれもまだ憶測の域をでないように思われる。種々の方法によってつくられた試料の透明性の起源はおのおの異なってもよいが、少なくとも一般的に微結晶相サイズの小さなことに帰せしめることはできないように思う。われわれの軽度架橋ポリエチレン融体を圧延してつくった透明フィルムについていえば、先にも述べたように異常に高い融点を示すにもかかわらず密度から算出される結晶化度はむしろ小さい。また小角X線回折で求めたこれら試料のd-spacingは認められないか、あるいは1300Å以上であるから<sup>23)</sup>その透明性の原因として結晶化度が大きいためとも微結晶寸法が小さいためであるともすることができない。しかしこれらの

試料は先にもいったように、結晶C軸がフィルム面内に平行になっているばかりでなく(200)面あるいは(110)面が面内に平行に入った系全体としてよく配列した層状構造をとっていることから考え、その透明性の起源はSteinら<sup>22)</sup>の主張と同じく高次結晶構造、すなわちこの場合には整然と配列した結晶構造にあるとすべきである。またYehら<sup>10)</sup>は彼らのつくった試料の透明部分と半透明部分との微結晶寸法を比較して、前者のそれが後者のそれより小さいことに着目して透明性の起源は微結晶寸法の小さいことであろうとしているが、それら試料の電子顕微鏡写真を見ると透明部分と半透明部分のいずれも層状構造が見られるが、前者の層状構造はその長軸をよく平行にして配列しているのに対し後者の配列は可なり乱れていることが見られる。この層状構造の配列の差がその寸法の問題とはおそらく無関係に透明性における差を反映しているものであろう。

#### 文 献

- 1) J. H. Southern and R. S. Rorter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B4**, 541 (1970)
- 2) J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970)
- 3) C. R. Desper, J. H. Southern, R. D. Ulrich and R. S. Porter, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4284 (1970)
- 4) R. G. Crystal and J. H. Southern, *J. Polym. Sci.*, A-2, **9**, 1641 (1971)
- 5) J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Polym. Sci.*, A-2, **10**, 1135 (1972)
- 6) P. J. Miller and J. F. Jackson, *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **13**, 335 (1972)
- 7) H.-D. Chu, R. Kitamaru and W. Tsuji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1377 (1966)
- 8) T. T. Wang, H. S. Chen and T. K. Kwei, *Polymer Letters*, **8**, 505 (1970)
- 9) T. K. Kwei, T. T. Wang and H. E. Bair, *J. Polym. Sci., Part C*, No. 31, 87 (1970)
- 10) D. Krueger and G. S. Y. Yeh, *J. Appl. Phys.*, **43**, 4339 (1972)
- 11) K. Imada, T. Yamamoto, K. Shigematsu and M. Takayanagi, *J. Material Sci.*, **6**, 537 (1971)
- 12) P. Predecki and W. O. Statton, *Polymer Letters*, **10**, 87 (1972)
- 13) H.-D. Chu and R. Kitamaru, *Kobunshi Kagaku*, **29**, 214 (1972)
- 14) R. Kitamaru, H.-D. Chu and S.-H. Hyon, *Macromolecules*, **6**, 337 (1973)
- 15) R. Kitamaru and H.-D. Chu, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **46**, 97 (1968)
- 16) 北丸竜三, 玄丞然, 土屋親, 繊維学会, 第47年次大会, 1972年5月, 於東京
- 17) P. J. Flory and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3548 (1963)
- 18) M. G. Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **70A**, 481 (1966)
- 19) M. Gopalan and L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3833 (1967)
- 20) R. S. Stein and P. R. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1914 (1962)
- 21) A. E. M. Keijs, J. J. Van Aartsen and W. Prins, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2874 (1965)
- 22) R. S. Stein and R. Prud'homme, *Polymer Letters*, **9**, 595 (1971)
- 23) 北丸竜三, 玄丞然, 第22回高分子学会年次大会, 講演要旨集, No. 1, 202頁, 1973年6月, 於京都

# 高分子混合物のレオロジー的性質と 高分子混合則

小野 木重治\*, 升田 利史郎\*

## 1. 緒 言

一般にレオロジー的性質に及ぼす分子量分布の影響を研究するためには、二つの方法が考えられる。その一つは、分子量分布のよくわかった試料を用いてレオロジー的測定を行なう方法であり、他はできるだけ分子量分布のない、しかも分子量の異なる同種の高分子を適当に混合することによって作為的な分布をもつ混合物を試料とする方法である<sup>1)</sup>。しかしながら、分子量分布をもつ高分子を用いるときには、その分布を定量的に記述する方法がないために、測定結果から定量的な結論を導き出すことができない。他方、混合物を用いるときには、成分の分子量、混合割合などが知られ、これらとレオロジー的性質とを定量的に関係づけることができる。したがってレオロジー的性質に及ぼす分子量分布の影響を研究するためには、単分散高分子を試料とし、そのレオロジー的性質の分子量依存性を充分に知った上で、それらの混合物の性質が各成分の分子量および混合率とどのような関係にあるかという研究が重要である。

ここでは試料の分子量分布がその粘弾性的性質にどれだけ影響するかを概観したのち、単分散ポリスチレンの混合物の粘弾性的性質と高分子混合則について述べる。

## 2. 分子量分布と粘弾性的性質

図1には、単分散ポリスチレン L15 ( $M_w=2.15 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n=1.00$ ) とラジカル重合でえられた分布の広いポリスチレン PS7 ( $M_w=3.03 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n=1.57$ ) の  $G'$  および  $G''$  の周波数依存性曲線が示されている。この図から明らかなように高分子の粘弾性的性質は、特に流動領域およびゴム状平坦領域において、分子量分布に強く影響される。すなわち分布の広い試料の  $G'$  曲線は平坦なゴム状領域を示さずその中に含まれて

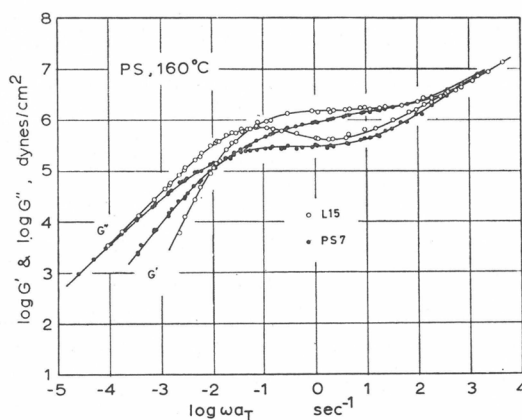


図1 160°Cにおける単分散ポリスチレン L15 および多分散ポリスチレン PS7 の  $G'$  および  $G''$  の周波数依存性曲線。

\* 京都大学工学部高分子化学教室



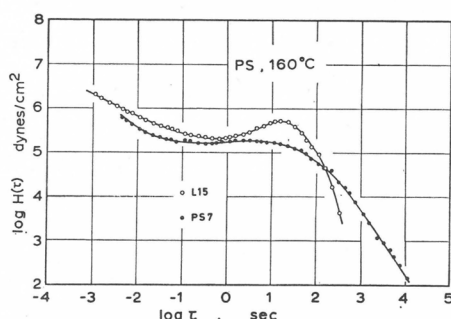


図2 160°Cにおける単分散ポリスチレン L15 および多分散ポリスチレン PS7 の緩和スペクトル。

いる高分子量成分のために低周波数側に長く伸びている<sup>2)</sup>。  $G'$  曲線も極大を示さない。図1の  $G'$  曲線から求めた緩和スペクトルは図2に示すようになる。単分散ポリスチレン L15 のスペクトルは、長時間領域におけるからみ合いに関係した緩和時間の分布が転移領域のそれとは離れて存在していることを示している。そして試料の分子量分布が、からみ合いのすべりに相当する緩和時間の分布の広さに直接反映されていることがわかる。

### 3. 高分子混合試料

用いたポリスチレン混合試料の系列, その成分高分子の分子量および分子量比を表1にかかげておく。  $M_1$ ,  $M_2$  はそれぞれ混合試料中の低分子および高分子量成分の重量平均分子量を表わしている。SC 系列は高分子溶液である。混合試料の混合割合は, 試料の系列の名前の最後につけた数字で示す。のちに示すように, 例えば BB47 は BB4 系列の混合物で高分子量成分が重量で70%含まれていることを表わす。成分高分子としてのポリスチレンはいずれもアニオン重合によって得られたもので,  $M_w/M_n$  の値は1.10以下である<sup>3)</sup>。

## 4. 高分子混合物のレオロジー的性質

### 4.1 粘弾性関数の周波数依存性

単分散ポリスチレンの混合試料の  $G'$  の合成曲線を成分高分子の曲線とともに図3に示す。これらの混合物の  $G'$  曲線は成分の曲線と形が非常に異なり, 二段のゴム状平坦部 (two-step plateau)<sup>2)</sup> を示している。また高周波数領域のゴム状平坦部はその成分のものと高さが一致している。図4には成分の分子量比が少し小さい BB4 系列の  $G'$  曲線を示す。この系列の試料

においても, 特に高分子量成分の少ないものは明瞭に two-step plateau を示している。これらの図は, 後述するようからみ合いに起因する緩和時間の分布が2組あるいは3組それぞれ離れた時間領域に存在することを示唆している。

### 4.2 流動領域における挙動

分子量として重量平均分子量  $M_w$  をとるとき, 零せん断粘度  $\eta_0$  が試料の分子量分布に関係なく, 臨界分子量  $M_c$  以上では  $M_w^{-3.5}$  に比例することはよく知られている<sup>4~6)</sup>。図5はこのことをたしかめたものである。この図では  $M_c$  以上のポリスチレンが160°Cでも

表1 ポリスチレン混合試料の系列, 成分高分子の分子量およびそれらの比。

| Seris | $M_1 \times 10^{-3}$ | $M_2 \times 10^{-3}$ | $M_2/M_1$ |
|-------|----------------------|----------------------|-----------|
| BB 1  | 58.7(L 16)           | 581.(L 18)           | 9.90      |
| BB 2  | 215.(L 15)           | 351.(L 5)            | 1.63      |
| BB 3  | 46.9(L 34)           | 167.(L 27)           | 3.56      |
| BB 4  | 104.(L 46)           | 738.(L 45)           | 7.10      |
| BB 5  | 36.5(L 33)           | 762.(L 44)           | 20.9      |
| BB 6  | 10.5(L 53)           | 1,020.(L 48)         | 97.1      |
| BB 7  | 137.(L 47)           | 298.(L 50)           | 2.18      |
| BB 8  | 94.2(L 60)           | 565.(L 56)           | 6.00      |
| SC 1  | DEP                  | 585.(L 26)           | —         |
| SC 2  | KC 5                 | 298.(L 50)           | —         |



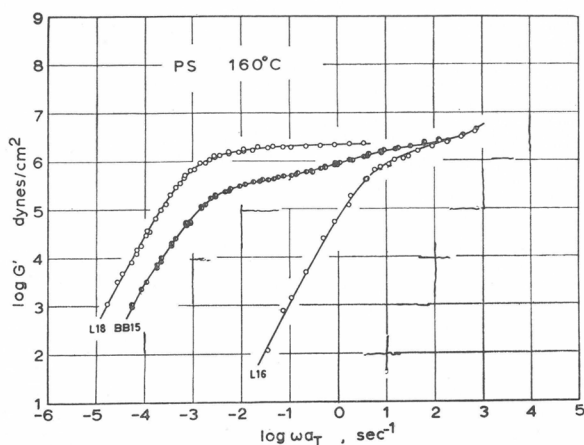


図3 160°Cにおける混合試料 BB15 およびその成分高分子の  $G'$  の周波数依存性曲線。

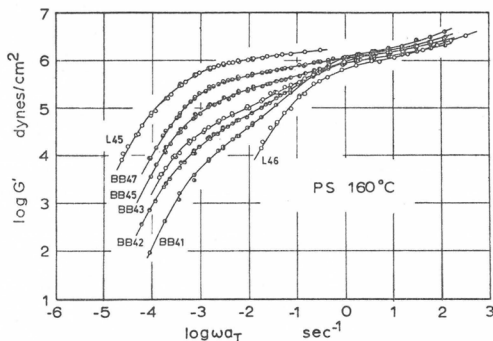


図4 160°Cにおける混合試料(BB4 系列)およびその成分高分子の  $G'$  の周波数依存性曲線。

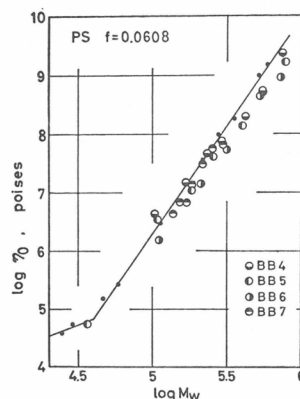


図5 混合試料と単分散ポリスチレンの  $\eta_0$  の分子量依存性。  
 $\eta_0$  の値は等自由体積状態、 $f=0.0608$  に換算してある。

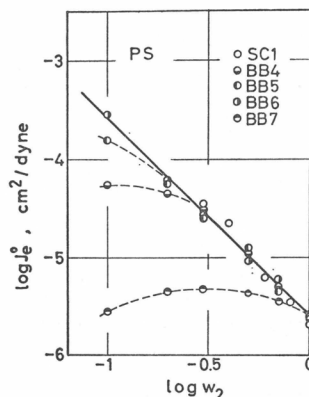


図6 混合試料の  $J_e^0$  の混合割合依存性。SC1 系列は高分子溶液。

つ自由体積分率  $f=0.0608$  に換算した  $\eta_0$  をとってある。等自由体積においては、低分子量物を成分にもつ混合物の  $\eta_0$  対  $M_w$  の関係も  $M_c$  以上の単分散高分子の直線上にのってくる。

混合物の定常状態コンプライアンス  $J_e^0$  が成分のそれよりも異常に高い値を示すことは以前から知られていた<sup>7)</sup>。図6には混合物の  $J_e^0$  が高分子量成分の重量分率  $w_2$  に対して、溶液のそれらとともにプロットしてある。混合する成分の分子量が離れるほど  $J_e^0$  の最大値は大きく、それに相当する  $w_2$  の値は小さくなる。さらに  $w_2$  が1に近いところで  $J_e^0 \propto w_2^{-2}$  なる関係が成立している。

#### 4.3 ゴム状平坦領域における挙動

図3および図4で説明したように、単分散ポリスチレンの混合物はゴム状領域で two-step plateau を示し、低い方（長時間側）の高さは  $w_2$  が減少するにしたがって低くなる。高さは  $w_2^2$  に比例する。さらに濃厚溶液のゴム状領域の高さも濃度の2乗に比例する。これらの結果から単分散高分子の混合物の示す二段の平坦部のうち長時間側のそれには、高分子量成分自身が作るからみ合い構造だけが寄与していると結論できる。もちろん二段目の短時間側の平坦部にはすべてのからみ合いが関与しているため、その高さは成分高分子のそれに一致する。

以上の結果は混合試料中に形成されるからみ合いが、高分子量成分と高分子量成分、低分子量成分と低分子量成分、高分子量成分と低分子量成分の間に作られる3種のからみ合いに分類され、それぞれが異なる緩和時間分布をもっていることを示唆する<sup>2)</sup>。

#### 4.4 緩和スペクトル

図7には混合試料 BB15 およびその成分の緩和スペクトル  $H(\tau)$  が示されている。混合試料の  $H(\tau)$  は成分高分子自身の間のからみ合いに対応した時間領域に二つのピークをもっている。長時間領域のピークは L18 のそれよりも低く短時間側に移動している。そして他のピークは L16 のそれよりも広く、しかも長時間側に大きく伸びている。

#### 4.5 非ニュートン粘性

図8には240°Cで測定した BB85 の非ニュートン粘性が示されている。単分散高分子混合物の粘度( $\eta$ )対せん断速度( $\kappa$ )曲線は明らかに二段の変化を示している。議論の詳細は省略するが、この事実は図7で示した緩和スペクトルとは矛盾しない<sup>8)</sup>。また分布の広い高分子の粘度—せん断速度曲線は、単分散高分子のそれに比べて変化がゆるやかである。

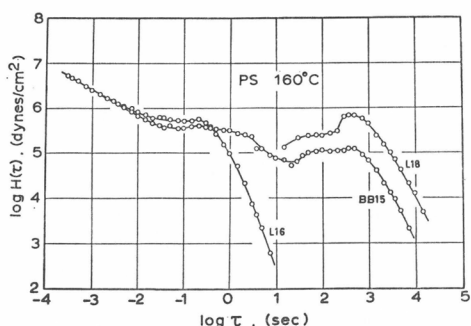


図7 160°Cにおける混合試料 BB15 およびその成分高分子の緩和スペクトル。

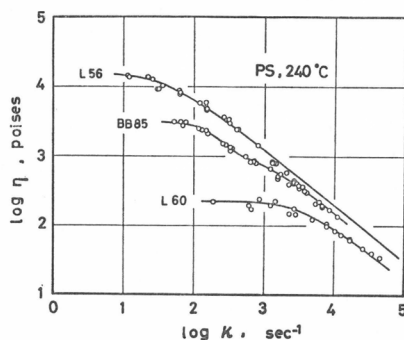


図8 240°Cにおける混合試料 BB85 およびその成分高分子の非ニュートン粘性。

### 5. 高分子混合則の検討

#### 5.1 高分子混合則

二宮の混合則は、添字 b, 1, 2 をそれぞれ混合物、低分子量成分、高分子量成分を表わすものとして、

$$H_b(\tau) = w_1 H_1(\tau/\lambda_{11}) + w_2 H_2(\tau/\lambda_{22}) \quad (1)$$

と書ける<sup>9,10)</sup>。ここに  $\lambda_{ii}$  は混合することによってその成分の緩和時間が一様に移動する量を示すパラメーターである。たとえば、

$$\lambda_{ii} = \tau_{mb}/\tau_{mi} \quad (2)$$

とかくことができる。 $\tau_m$  は最大緩和時間である。この混合則は10年以上も前に提案され、この分野で先駆的な役割を果たしてきたのであるが、最近の単分散高分子の混合物の実験結果を説明することができない<sup>2)</sup>。

Bogue-Masuda-Einaga-Onogi (BMEO) は、これらの実験結果を考慮して二次形式の混合則を提案した<sup>1,11)</sup>。混合物の全体の緩和スペクトルを転移領域のそれとからみ合いが関与す

るスペクトルに分離し、次のように表わした。

$$H_b(\tau) = H_b^T(\tau) + H_b^E(\tau) \quad (3)$$

$$H_b^E(\tau) = w_1^2 H_1(\tau/\lambda_{11}) + 2w_1 w_2 H_{12}(\tau/\lambda_{12}) + w_2^2 H_2(\tau/\lambda_{22}) \quad (4)$$

ここで  $\lambda_{ii} = \tau_{mii}/\tau_{mi} = \langle \tau \rangle_{ii}/\langle \tau \rangle_i$  であり、ii, ij などの二つの添字は混合物を、i は成分を表わす。 $\langle \tau \rangle$  は緩和時間の平均を示す。ここで、

$$\langle \tau \rangle_i / \tau_c = (M_i / M_c)^{3.5} \quad (5)$$

$$\langle \tau \rangle_{ij} / \tau_c = M_i M_j M_w^{1.5} / M_c^{3.5} \quad (6)$$

とすると、 $\lambda_{ii}$  は

$$\lambda_{ii} = (M_w / M_i)^{1.5} \quad (7)$$

となる。ここで  $M_c$  は臨界分子量であり、 $\tau_c$  は  $M_i = M_c$  での緩和時間である。からみ合いに関する緩和スペクトルのみで  $\eta_0$ ,  $J_e^0$  が決定されるとすると、混合物の零せん断粘度  $\eta_{0b}$  と定常状態コンプライアンス  $J_{eb}^0$  はそれぞれ次のようになる。

$$\eta_{0b} / \eta_{01} = (M_w / M_1)^{3.5} \quad (8)$$

および

$$\frac{J_{eb}^0}{J_{e1}^0} = \frac{(w_1 M_1^2 + w_2 M_2^2)^2}{(w_1 M_1 + w_2 M_2)^4} = \left( \frac{M_z}{M_w} \right)^2 \quad (9)$$

最近 Graessley も BMEQ の混合則にきわめて類似の、二次形式の混合則を提案した<sup>12)</sup>。それは次のようにかける。

$$H_b^E(\tau) = w_1^2 H_1(\tau) + w_1 w_2 [H_{12}(\tau) + H_{21}(\tau)] + w_2^2 H_2(\tau) \quad (10)$$

この混合則の特徴は、(4)式の  $H_{12}$  と  $H_{21}$  に分離していることおよび  $\lambda_{ii} = 1$  であることである。このことはからみ合っている二つの高分子鎖の緩和時間を求めた彼の分子理論<sup>13)</sup>の結果に由来している。式(8)および(9)に対応する最終的な結果は、

$$\eta_{0b} / \eta_{01} = w_1^2 + d_1 w_1 w_2 + R w_2^2 \quad (11)$$

および

$$\frac{J_{eb}^0}{J_{e1}^0} = \frac{w_1^2 + d_2 w_1 w_2 + R^2 w_2^2}{(w_1^2 + d_1 w_1 w_2 + R w_2^2)^2} \quad (12)$$

となる。ここに  $\lambda_{ii} = \langle \tau \rangle_{ii} / \langle \tau \rangle_i = 1$ ,  $d_1 = (\langle \tau \rangle_{12} + \langle \tau \rangle_{21}) / \langle \tau \rangle_1$ ,  $d_2 = (\langle \tau^2 \rangle_{12} + \langle \tau^2 \rangle_{21}) / \langle \tau^2 \rangle_1$  および  $R = \langle \tau \rangle_{22} / \langle \tau \rangle_1 = (M_2 / M_1)^{3.5}$  である。 $2 \leq M_2 / M_1 \leq 10$  の範囲では、 $d_1 \propto (M_2 / M_1)$ ,  $d_2 \propto (M_2 / M_1)^2$  となる。これらのほかにも Prest によって提案された混合則<sup>14)</sup>があるが、それは二宮の混合則の修正理論であり<sup>15)</sup>、ここではとりあげない。

## 5.2 混合則の実験的検討

式(4)を積分することによってゴム状平坦および流動領域における  $G'$ ,  $G''$  が求まる。

$$G'_b(\omega) = w_1^2 G'_1(\omega \lambda_{11}) + 2w_1 w_2 G'_{12}(\omega \lambda_{12}) + w_2^2 G'_2(\omega \lambda_{22}) \quad (13)$$

$$G''_b(\omega) = w_1^2 G''_1(\omega \lambda_{11}) + 2w_1 w_2 G''_{12}(\omega \lambda_{12}) + w_2^2 G''_2(\omega \lambda_{22}) \quad (14)$$

濃厚溶液とか  $w_2 \div 1$  であるような混合物で高分子量成分同志の相互作用が支配的であるときは、

$$H_b^E(\tau) = w_2^2 (\tau / \lambda_{22}) \quad (15)$$

$$G'_b(\omega) = w_2^2 G'_2(\omega \lambda_{22}) \quad (16)$$

$$G''_b(\omega) = w_2^2 G''_2(\omega \lambda_{22}) \quad (17)$$

となる。したがって、

$$\eta_{0b} = w_2^2 \lambda_{22} \eta_{02} \quad (18)$$

$$J_{eb}^0 = J_{e2}^0 / w_2^2 \quad (19)$$

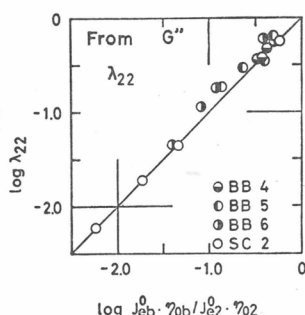


図9  $G''$  の周波数依存性曲線から得られた  $\lambda_{22}$  対  $J_{eb}^0 \gamma_{ob} / J_{e2}^0 \gamma_{o2}$  の関係.

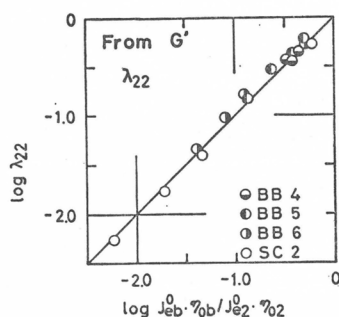


図10  $G'$  の周波数依存性曲線から得られた  $\lambda_{22}$  対  $J_{eb}^0 \gamma_{ob} / J_{e2}^0 \gamma_{o2}$  の関係.

$$\lambda_{22} = J_{eb}^0 \gamma_{ob} / J_{e2}^0 \gamma_{o2} \quad (20)$$

がえられる。 $\lambda_{22}$  の値は混合物の  $G''$  または  $G'$  曲線の流動領域を成分高分子のそれらに重ね合わせることによって得られる。図9および図10には、 $J_{eb}^0 \propto w_2^{-2}$  が成り立つ濃度あるいは  $w_2$  の範囲で求めた  $\lambda_{22}$  が  $J_{eb}^0 \gamma_{o2}$  に対してプロットしてある。これらの結果は式(20)によくしたがう、また Graessley の仮定  $\lambda_{11}=1$  が成り立たないことを示している。

BMEO の仮定、(7)式を確かめるために、図11には  $\lambda_{22}$  を  $M_w/M_2$  に対してプロットした。各プロットは(7)式にしたがってひいた点線のまわりにばらついている。しかしながら(7)式の仮定はあまり悪くないように思える。

図12には、高分子量成分の定常状態コンプライアンスを基準にとった混合試料のその混合割合依存性の実験結果と Graessley および BMEO 理論との比較が示されている。一番上の直線は式(9)を表わしている。その他の太い実曲線と  $\alpha$  の値についてはのちに議論する。この図から明らかなように、BMEO 理論は低すぎる、Graessley 理論は高すぎる  $J_{eb}^0$  の値を予言する。これらの理論と実験結果のくい違いは次のような理由によるものと考えられる。BMEO では、図11が  $\lambda_{22}$  の評価が正当であることを示しているとすれば、1-1 および 1-2 の相互作用に対する緩和時間すなわち  $\lambda_{11}$ ,  $\lambda_{12}$  の評価に問題があると思われる。また Graessley 理論では、先に指摘したように  $\lambda_{22}=1$  としたところに問題がある。

いま  $\langle \tau \rangle_{22}$  および  $\tau_{22}$  をパラメーター  $\alpha$  を用いて、

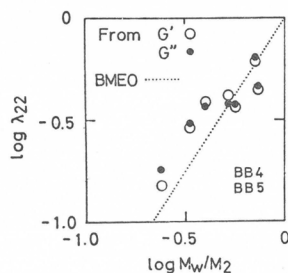


図11  $G'$  および  $G''$  の周波数依存性曲線から得られた  $\lambda_{22}$  対  $M_w/M_2$  の関係.

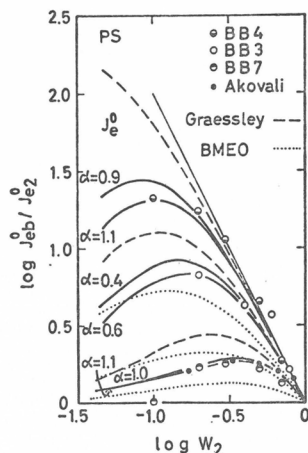


図12 混合試料の  $J_{eb}^0$  の混合割合依存性および BMEO 理論と Graessley 理論の比較.

$$\langle \tau \rangle_{22} = M_2^{3.5-\alpha} \cdot M_w^\alpha \quad (21)$$

および

$$\lambda_{22} = \langle \tau \rangle_{22} / \langle \tau \rangle_{22} = (M_w/M_2)^\alpha \quad (22)$$

とおくと、Graessley の式、(式(11)および(12)) は次のように修正される。

$$\eta_{0b}/\eta_{01} = w_1^2 + d_1 w_1 w_2 + R' w_2^2 \quad (23)$$

および

$$\frac{J_{eb}^0}{J_{e1}^0} = \frac{w_1^2 + d_1 w_1 w_2 + R' w_2^2}{(w_1^2 + d_1 w_1 w_2 + R' w_2^2)^2} \quad (24)$$

ここに、 $R' = \langle \tau \rangle_{22} / \langle \tau \rangle_{11} = (M_2/M_1)^{3.5-\alpha} (M_w/M_1)^\alpha \leq R$  である。

式(23)、(24)は  $\alpha=0$  とすると式(11)、(12)に、 $\alpha=1.5$  とし  $\langle \tau^2 \rangle_{ij} = \langle \tau \rangle_{ij}^2$  とすれば BMEQ の式(式(8)および(9)) に一致する。式(24)が実験結果と最もよく合うように  $\alpha$  の値を決定することができる。図12の太い曲線はそのような操作を行なった結果であり、 $\alpha$  の値はその曲線に対応するものである。BB3 系列では  $\alpha \approx 1.0$  となる。この結果は  $\lambda_{22}$  の分子量依存性が  $\alpha=0$  (Graessley) と  $\alpha=1.5$  (BMEQ) の中間にあることを示している。このようにして求めた  $\alpha$  の値を用いて、式(23)から  $\eta_{0b}$  の分子量依存性を計算することができる。図13の実線で示したのがその結果である。Graessley の理論では  $\eta_{0b} \propto M_w^{3.5}$  とはならなかった  $\eta_{0b}$  対  $M_w$  の関係が、0 でない  $\alpha$  を用いることによってかなり改善できる。

### 5.3 $J_{eb}^0$ と分子量の実験的關係

最近 Mills らは  $J_{eb}^0$  が式(9)ではなくて、

$$J_{eb}^0/J_{e2}^0 = (M_z/M_w)^{3.7} \quad (25)$$

にしたがうことを実験的に示した<sup>16,17)</sup>。図14はこの関係をたしかめたものである。この図で実

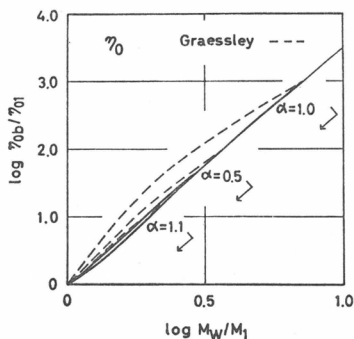


図13 Graessley 理論による  $\eta_{0b}$  対  $M_w$  の関係および式(23)による同様の関係。

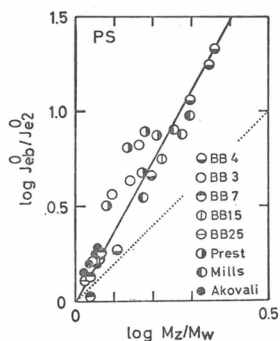


図14 種々の高分子混合系についての  $J_{eb}^0/J_{e2}^0$  対  $M_z/M_w$  の関係。実線は式(25)、点線は式(9)を表わしている。

線と点線はそれぞれ、式(25)および式(9)にしたがっていたものである。この図にはこれまでに実験された単分散ポリスチレンの混合物の  $J_{eb}^0$  の結果が集められている。明らかに、結果は式(9)よりも式(25)を支持するようである。式(25)、式(20)(図9および図10)および  $\eta_{0b}/\eta_{02} = (M_w/M_2)^{3.7}$  の関係が成り立つとすれば、 $\lambda_{22}$  は式(7)あるいは式(22)で与えられるような  $M_w$  の関数ではなくて、 $M_z$  の関数として、

$$\lambda_{22} = (M_z/M_2)^{3.7} \quad (26)$$

となる。いずれの表現が正しいかは将来の問題であろう。

## 文 献

- 1) 小野木重治, 升田利史郎, 工化誌, **73**, 1255(1970)
- 2) T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi, *Macromolecules*, **3**, 116(1970)
- 3) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, *ibid.*, **3**, 109(1970)
- 4) G. C. Berry, T. G. Fox, *Adv. Polym. Sci.*, **5**, 261(1968)
- 5) V. R. Allen, T. G. Fox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 337(1964)
- 6) T. G. Fox, V. R. Allen, *ibid.*, **41**, 344(1964)
- 7) J. D. Ferry, "*Viscoelastic Properties of Polymers*", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York(1970)
- 8) S. Onogi, T. Masuda, I. Shiga, F. M. Costaschuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, Part C, in press.
- 9) K. Ninomiya, *J. Colloid Sci.*, **14**, 49(1959) ; **17**, 759(1962)
- 10) K. Ninomiya, J. D. Ferry, *ibid.*, **18**, 421(1963)
- 11) D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, S. Onogi, *Polym. J.*, **1**, 563(1970)
- 12) W. W. Graessley, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5143(1971)
- 13) W. W. Graessley, *ibid.*, **43**, 2696(1965) ; **47**, 1942(1967)
- 14) W. M. Prest, Jr., *Polym. J.*, **4**, 163(1973)
- 15) T. Masuda, M. Takahashi, S. Onogi, *J. Appl. Polym. Sci.*, Part C, in press.
- 16) N. J. Mills, *Europ. Polym. J.*, **5**, 675(1969)
- 17) N. J. Mills, A. Nevin, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, **9**, 267(1971)

## 二種の高分子の脱混合に及ぼすグラフト 共重合体の影響と POO エマルジョンの生成

堀井 文敬\*, 筏 義人\*, 桜田 一郎\*

### 1. 緒 言

すでに前報<sup>1)</sup>で報告したように、グラフトポリマーは多量の相当するホモポリマーを、グラフトポリマーは“溶解”状態にあるがホモポリマーは“沈澱”状態にあるような選択溶媒中で乳化することができる。グラフトポリマーのこの乳化能は、グラフトポリマーの特徴的な化学構造に帰因している。実際、グラフトポリマーは低分子界面活性剤と同様に一種の二親性物質 (amphiphile)<sup>2)</sup> とみなすことができる。というのは、グラフトポリマーは、同一分子内に性質の異なる二種類のポリマー連鎖を含む分子であるためである。

グラフトポリマー中の幹および枝ポリマーの鎖は、両者に対して良溶媒である溶媒中においてさえ、ポリマー濃度が比較的高ければ、両セグメント間の相互作用のため、互いに脱混合つまり別々の domain を占めているものと考えられる<sup>3,4)</sup>。したがって、希薄溶液におけるグラフトポリマーの分子形態に関してはまだ不明な点が多いが<sup>5,6)</sup>、少なくともある臨界濃度以上の溶液内においてはグラフトポリマーはミセルを形成しているものと思われる。Vanzo はブロックポリマー溶液が比較的高濃度において玉虫色を示すことから、その溶液内ではミセルが生じていると結論した<sup>7)</sup>。

一方よく知られているように、非混合性の二種のホモポリマーを共通の良溶媒に、ある濃度以上になるように溶解したとき、その非相溶性のために、時間とともに脱混合が起こり、ついには二相分離が生ずる。もしこの二層への分離が何らかの方法によって妨げられれば、安定なエマルジョン (厳密に言えば準安定であるが) が得られるであろう。Molau は始めて、非相溶性のポリマー溶液中にグラフトあるいはブロックポリマーが存在すれば、これらが界面活性剤として働くために実際にエマルジョンが生ずることを指摘した<sup>8)</sup>。この種のエマルジョンは高分子油中油エマルジョン (polymeric oil-in-oil (POO) emulsion,) と名付けられている。最近著者の一人 (I. S.) らによってポリアクリロニトリルとポリ塩化ビニルのブレンド物のジメチルホルムアミド溶液の脱混合速度が、ポリ塩化ビニル粉末中でアクリロニトリルを重合することによって得られたグラフト反応生成物の少量をその溶液に添加することによって大きく減少することが認められた<sup>9)</sup>。

以上の点から考えても、グラフトポリマーの乳化能は良溶媒中においても生ずるであろうことが大いに期待される。本報の目的は、非混合性のポリマー溶液の脱混合に及ぼすグラフトポリマーの効果を調べるとともに、安定な POO エマルジョンが生成する条件を、特にグラフトポリマーおよびブレンドの濃度およびホモポリマーの重合度依存性に注目しながら明らかにす

\* 京都大学工学部高分子化学教室

ることである。Molau は最近, POO エマルジョンの安定性に及ぼすブロックポリマーの分子量効果について報告している<sup>10)</sup>。

## 2. 実 験

### 1) グラフトポリマー

使用したグラフトポリマーは, 幹ポリ酢酸ビニル (PVAc) に一本のポリスチレン (PS) がグラフトしたものである。これは, ポリビニルアルコール (PVA) にスチレンを放射線グラフト重合し, 両ホモポリマーを交互抽出により十分に除去したのち, PVA 部分を完全に酢化したものである。枝および幹の数平均重合度 (DP) は, それぞれ1880および2350である。グラフト重合およびその characterization の詳細についてはすでに述べたとおりである<sup>11,12)</sup>。

### 2) ホモポリマー

PVAc のホモポリマーは粘度平均DPが420, 430 および1000の市販 PVA を酢化することによって得た。PS ホモポリマーは四塩化炭素存在下でスチレンを熱重合することによって得たもので, 使用したPSの粘度平均DPは510, 590, 950 および1030である。

### 3) エマルジョンの生成とその安定性の測定

PVAc および PS ホモポリマーを試験管に秤取し, そこへグラフトポリマーの0.1—1%ベンゼン溶液および純ベンゼンを加えて所定のポリマー濃度にした。試験管を封管し, ポリマーを完全に溶解後, 溶液をバイブロミキサーによりはげしく振とうした。

ホモポリマー濃度の低いエマルジョンの安定性は, 室温で脱混合が始まる時間を比較することによって測定した。エマルジョン濃度が高い場合における脱混合開始点は, 濁り度が高いために肉眼では精度よく測定できなかった。そのためこの場合には, 濁度計によりエマルジョンの濁度の時間変化を追跡した。図1は, PVAc に対するグラフトポリマー (GP) の重量比を一定にしてブレンド濃度をいろいろ変化したときのエマルジョンの相対濁度の時間変化を示したものである。特別に断わらない限り, 本報においてはブレンド濃度を  $[(W_{PS} + W_{PVAc}) / (W_{PS} + W_{PVAc} + W_{benzene})] \times 100$  で表す。ここでWは添字で示した化合物の重量である。図1によると, 少なくとも初期段階においては濁度は時間に対してほぼ直線的に変化しているようである。したがってこの曲線の初期傾斜をブレンド濃度に対してプロットすることにより (図2), 安定なエマルジョンが形成される臨界点を決定することができる。図2に, この臨界ブレンド濃度つまり傾斜がゼロになる点を矢印で示した。

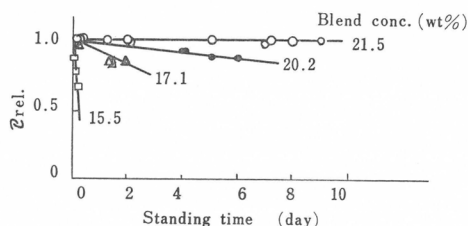


Fig. 1 Change of the relative turbidity  $\tau_{rel}$  with standing time.  
PVAc/PS=1:4, GP/PVAc=0.10.

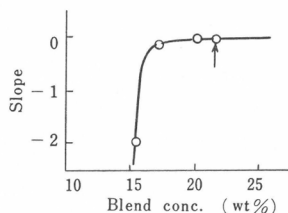


Fig. 2 Influence of the blend concentration on the rate of turbidity change.  
PVAc/PS=1:4, GP/PVAc=0.10.



## 4) 位相差顕微鏡および電子顕微鏡による観察

エマルジョンに対しては位相差顕微鏡を、乾燥試料に対しては電子顕微鏡を用いた。乾燥試料は、エマルジョンをガラス板上にキャスト後ベンゼンを蒸発してから約  $800\text{\AA}$  の超薄切片に切断したものである。PS と PVAc との間にコントラストをつけるために、超薄切片から PVAc のみをメタノールにより選択的に溶出した。したがって、電子顕微鏡では、PVAc : PS=1 : 4 のブレンド試料、すなわち PS の連続相中に PVAc 相が分散している試料のみを観察することができた。

## 3. 結 果

## 1) POO エマルジョンの生成

図 3 にブレンド溶液の脱混合に及ぼすグラフトポリマーの効果を示した。PS に対する PVAc の重量比は 1 : 4 に保ち、PVAc および PS の DP は 430 および 590 である。この場合、純ブレンド溶液のみの脱混合開始臨界濃度は 13 wt % である。グラフトポリマーの添加量は分散相となっているホモポリマーに対するグラフトポリマーの重量比で表わした。縦軸の  $t/t_0$  はグラフトポリマーが存在する場合の脱混合開始時間  $t$  のグラフトポリマーが存在しない場合の時間  $t_0$  に対する比である。図 3 から明らかなように、これらのブレンド濃度においては  $t/t_0$  は約 100 という高い値に達するが、それもグラフトポリマー量が多くなるにつれてレベル・オフしてくる。このことはブレンド濃度が低い限り、グラフトポリマー添加量が多くなっても安定なエマルジョンは生成しないことを示唆している。

したがってさらにブレンド濃度を高めて濁度変化を追跡した。この場合、安定なエマルジョンの生成することが見出された。図 4 に安定なエマルジョン生成に必要な最少グラフトポリマー量をブレンド濃度に対してプロットした結果を示す。図より明らかなように、必要グラフトポリマー量はブレンド濃度が増加するにつれて急速に減少する。たとえば、ブレンド濃度が 21.5 wt % においては、必要グラフトポリマー量は PVAc の  $\frac{1}{50}$ 、全ポリマーの  $\frac{1}{500}$  にしかすぎない。領域 III において生成した安定なエマルジョンは白濁度が高く、数か月経過しても外観に変化は認められなかった。逆に、ブレンド濃度が図 3 のそれに一致する領域 II においては、安定なエマルジョンは生成せず、グラフトポリマーの添加により脱混合速度が減少するだけであった。ブレンド濃度が脱混合臨界濃度に近づくと（領域 I），グラフトポリマーは、脱混合挙動にはほとんど何らの影響も与えなかった。

エマルジョンの生成に対するホモポリマーの

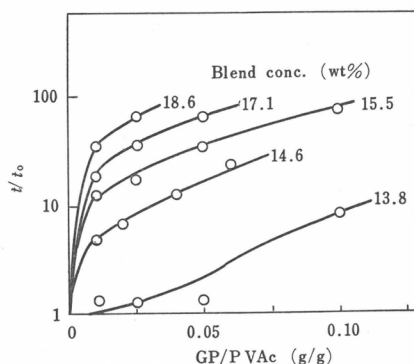


Fig. 3 Effects of the graft copolymer content and the blend concentration on the time for incipient demixing. PVAc/PS = 1 : 4.

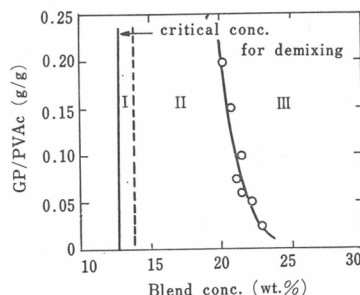


Fig. 4 Phase diagram of POO emulsion (PVAc/PS = 1 : 4).

ブレンド比の効果を図5に示す。PVAc : PS=4 : 1 のブレンドの臨界脱混合濃度は PVAc : PS=1 : 4 のブレンドのそれとほぼ同じであった。それにもかかわらず, エマルジョンが生成するための臨界ブレンド濃度はブレンド比が異なると大きく相違している。

## 2) POO エマルジョンの顕微鏡写真

位相差顕微鏡で観察した POO エマルジョンの典型的な例を図6に示す。この場合

のエマルジョン作成条件は, PVAc/PS=1 : 4, GP/PVAc=0.10 およびブレンド濃度=21.5 wt %である。写真中の白い部分は PVAc 溶液の液滴であり, 灰色部分は P S 溶液の連続相である。PVAc/PS=4 : 1 のブレンドの場合には, 図7に示すように相が転換した。いずれの場合も, 液滴の大きさの分布は, Molau も認めたように<sup>8)</sup>, かなり均一である。しかし, 液滴の大きさは図6と図7とでは大きく異なる。不安定領域における液滴は相互に凝集する結果, 時間とともに急速に大きくなると同時に大きさの分布もより不均一になった。

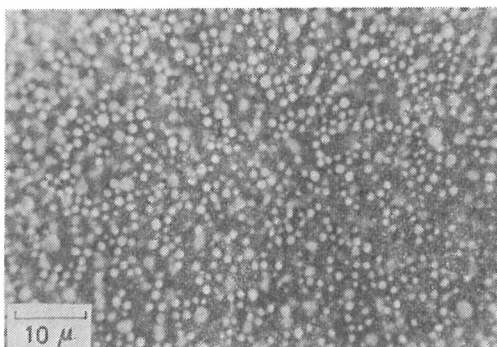


Fig. 6 Phase-contrast microscopic photograph of an emulsion.  
PVAc/PS=1 : 4, GP/PVAc=0.10,  
blend concentration=21.5 wt-%.

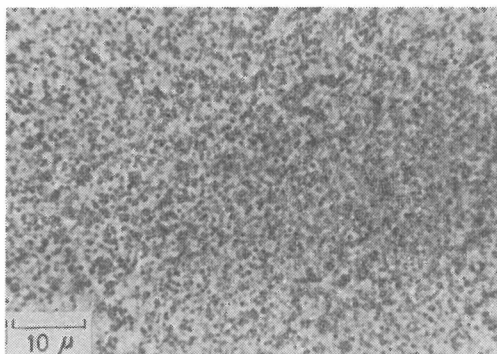


Fig. 7 Phase-contrast microscopic photograph of an emulsion.  
PVAc/PS=4 : 1, GP/PS=0.15,  
blend concentration=27.4 wt-%.

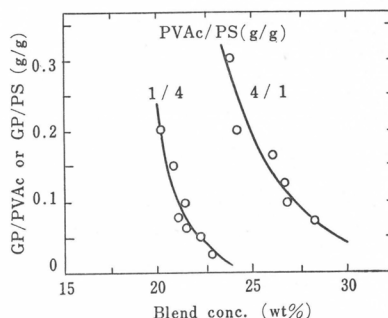


Fig. 5 Influence of the blend ratio (PVAc/PS) on the emulsification.

安定なエマルジョンの構造が溶媒の蒸発後も保持されているかどうかを調べるために, 図6に示したのと同じエマルジョンを乾燥後, 電子顕微鏡写真撮影のための超薄切片を作成した。得られた写真を図8に示す。このとき PVAc はメタノールで切片より抽出しているので, 分散相は写真では白く見えている。明らかにエマルジョン構造が乾燥状態においても保持されていることがわかる。

図3および4からも予想されるように, このような微細な分散構造は, 希薄な均一溶液を単にキャストしただけでは形成され

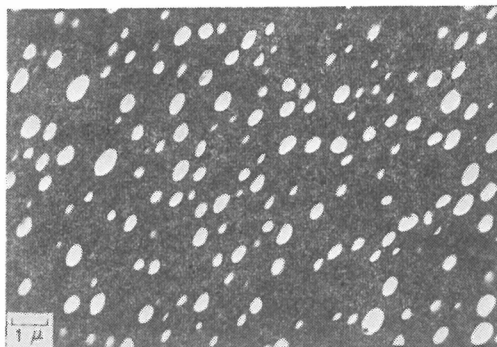


Fig. 8 Electron micrograph of an ultrathin section of the film prepared by drying an emulsion. PVAc/PS=1 : 4, GP/PVAc=0.10,  
blend concentration=21.5 wt-%.

ないであろう。なぜならば、溶媒が蒸発するとともにポリマー溶液の液滴はすでに不安定領域(図4の領域II)において相互に合体してしまうからである。

### 3) 液滴の半径を決定する因子

POO エマルジョンの安定化機構をさらに詳しく知るために、エマルジョン液滴の半径に及ぼす種々の因子の影響を検討した。半径は位相差顕微鏡写真から読みとった。まず、液滴半径に及ぼすグラフトポリマー添加量の影響を図9に示した。図には比較のために不安定領域II ( $GP/PVAc = W_g/W_2 < 0.075$ ) における結果も示した。図によると、液滴半径は安定領域にお

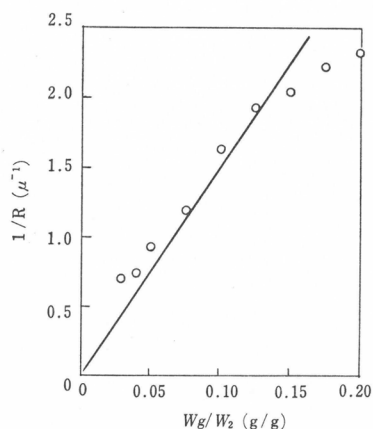


Fig. 9 Plot of reciprocal of droplet radius  $R$  against the graft copolymer content  $W_g/W_2$ .  $PVAc/PS=1:4$ , blend concentration=21.5 wt-%.

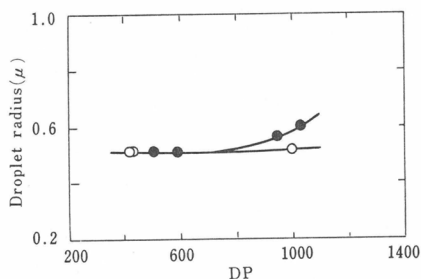


Fig. 10 Influence of the degree of polymerization of the homopolymers on the droplet radius: (○) PVAc homopolymer (DP of PS homopolymer=590); (●) PS homopolymer (DP of PVAc homopolymer=430).  $PVAc/PS=1:4$ ,  $GP/PVAc=0.125$ .

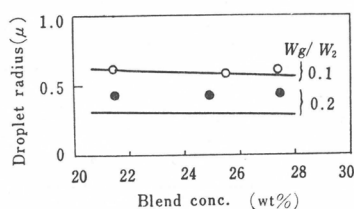


Fig. 11 Influence of the blend concentration on the droplet radius; (○, ●) experimental results; (—) according to eq. (5).  $PVAc/PS=1:4$ .

いてはグラフトポリマー量に反比例している。しかし、グラフトポリマー量が多くなると、この反比例性から背異してくる。

図10は液滴半径に及ぼすホモポリマーのDPの影響を示したものである。明らかに半径はここで調べたDP範囲内ではホモポリマーのDPに無関係である。半径の分布はすでに述べたようになりに均一であった。しかしながらホモポリマーのDPが1000以上になると、液滴半径は大きくなり、もはや狭い分布を示さなくなった。これは、このエマルジョンが平衡状態にないことを示唆している。同様な結果は Molau によっても報告されている<sup>10)</sup>。すなわちかれは、ホモポリマーの分子量が高いときにみられる液滴半径の分布が幅広くなるのは単にエマルジョン作成の不十分さに依るということを指摘した。液滴半径のブレンド濃度依存性は図11に示した。図に見られるように、ブレンド濃度による半径の変化はそれほど顕著ではない。図中の曲線についてはのちほど議論する。

## 4. 考 察

PVAc-スチレングラフトポリマーが、PVAc-PS ブレンドのベンゼン溶液の脱混合に大きな影響を与えることは、以上に示した結果からも明らかである。たとえば、ブレンド濃度がある臨界値より低くない限り、分散相のホモポリマーの約  $1/10$  あるいは全ブレンドポリマーの  $1/50$  のグラフトポリマーの添加によって安定なエマルジョンが生成する。

エマルジョンの安定化機構を考察するまえに、まずパイプロミキサーによるエマルジ

ン作成効率について検討しておく必要がある。もしブレンド濃度が高いとか高DPのためにブレンド溶液の粘度が高い場合には、液滴の分散はおそらく不十分にしか起こらないであろう。事実、ホモポリマーのDPが約1000以上ではエマルジョン液滴は異常に大きく、またその半径の分布もきわめて不均一であることが認められた。しかし、DPが1000以下のホモポリマーから作成したエマルジョンの液滴の大きさはかなり均一であり、データの再現性も満足すべきものであった。この結果は、DPが1000以下のホモポリマーを使用した本実験においては、バイブロミキサーによる乳化操作は十分効率よく進んだものとみなすことができる。

Molau は POO エマルジョンの安定化に関して次の機構を提案した<sup>8)</sup>。グラフトポリマー分子は化学的に異なる鎖間の反発相互作用のために液滴相と連続相との界面に局在する。グラフトポリマー分子で覆われた液滴が相互に重なり合うほど接近すると、重なった部分におけるポリマーの局所濃度が高くなる結果そしてさらに異なるポリマー鎖間の非相溶性の結果、顕著な反発作用が生ずる。そのために液滴同士の凝集は妨げられる。高分子分散剤の理論によると、前者に起因する反発は、セグメント密度の増大にともなうポリマー-溶媒間の混合自由エネルギーの変化に由来する<sup>13~17)</sup>。

POO エマルジョンにおいては、乳化剤として働いているグラフトポリマーの両成分ポリマー鎖は溶媒に対してほぼ類似の溶解性を示し、また二親性は化学的に異なる鎖間の非相溶性に基づくということに留意する必要がある。この POO エマルジョンの特徴を考慮すると、良溶媒中におけるグラフトポリマーの乳化作用がブレンド濃度に大きく影響されるという図4の結果をよく説明することができる。グラフトポリマー分子は、領域ⅠおよびⅡにおいても分子内相分離しており、相界面にはほぼ局在化していると考えられる。しかしそこではグラフトポリマーの成分ポリマー鎖とそれに対応したホモポリマー間の引力的相互作用が不十分なためにグラフトポリマー分子はむしろ動きやすくて液滴の凝集を阻止するほど強固には界面に固定されていないであろう。ところがブレンド濃度が高くなると、おそらく異種セグメントによって生じた溶媒和の減少とか粘度の増大などのために、同種セグメント間の引力的相互作用はより強くな

**Table 1** Influence of DP of Each Homopolymer, Total Blend Concentration and Blend Composition on the Volume Fraction of Two Separated Phases

| DP    |       | Blend concentration |                    | Wt. fraction of PVAc in blend | Volume fraction of PVAc rich phase |
|-------|-------|---------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| PVAc  | PS    | wt-%                | vol-% <sup>a</sup> |                               |                                    |
| 430   | 590   | 14.7                | 13.3               | 0.20                          | 0.15                               |
| "     | "     | 18.7                | 17.1               | "                             | 0.19                               |
| "     | "     | 22.4                | 20.6               | "                             | 0.20                               |
| "     | "     | 25.7                | 23.7               | "                             | 0.21                               |
| "     | "     | 28.8                | 26.8               | "                             | 0.21                               |
| "     | 950   | 22.4                | 20.6               | "                             | 0.20                               |
| "     | 1,030 | "                   | "                  | "                             | 0.20                               |
| 420   | 590   | "                   | "                  | "                             | 0.20                               |
| 1,000 | "     | "                   | "                  | "                             | 0.20                               |
| 430   | "     | "                   | "                  | 0.80                          | 0.84                               |
| "     | "     | 25.7                | 23.7               | "                             | 0.80                               |
| "     | "     | 28.8                | 26.8               | "                             | 0.81                               |

<sup>a</sup> Calculated under assumption of no volume change at dissolution.

るであろう。その結果、グラフトポリマー分子は液滴の凝集を妨げるほど十分に強固に界面に存在することになるものと考えられる。

この界面におけるグラフトポリマーの固定化は、分散相が流動状態ではなく結晶、ガラス状のような固体状態にあればより顕著になるはずである。分散相のポリマーに対する沈澱剤を溶液に添加すれば、動きやすい溶解ポリマー鎖は沈澱状態になる。その結果、ポリマー分子の運動性は大きく低下し、強い凝集力のためにきわめて安定なエマルジョンが生成するであろう。これがまさに前報で報告した系<sup>1)</sup>に相当する。

いま、グラフトポリマー分子はすべてエマルジョン中の液滴と連続相間の界面に局在していると考え、液滴半径  $R$  とブレンド濃度およびグラフトポリマー量との間の関係式を誘導することが可能である。ここではそれぞれのグラフトポリマー分子がある一定の界面面積  $S_g$  を占め、エマルジョン粒子表面は完全にグラフトポリマーの単分子層で覆われていると仮定する。もし 100ml のエマルジョンが  $N_e$  コのエマルジョン液滴と  $N_g$  コのグラフトポリマー分子を含んでいるならば、次式が得られる。

$$N_g S_g = (W_g / \bar{M}_g) N_A S_g = 4\pi R^2 N_e \quad (1)$$

ここで  $W_g$  はエマルジョン 100ml 中における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および  $N_A$  はアボガドロ数である。エマルジョン 100ml 中の全分散液滴の体積  $V_2$  は次式で与えられる。

$$V_2 = (4\pi R^3 / 3) N_e \quad (2)$$

表 1 にみられるように、グラフトポリマーを含有していないブレンド溶液は二相に分離し、その体積分率は、高ブレンド濃度においては、加えたホモポリマーの重量分率にほぼ等しい。同様な結果は、著者らの一人(I.S.)によってすでに25年前に見出されている<sup>18)</sup>。したがって安定なエマルジョン領域においては  $V_2$  は近似的に  $[W_2 / (W_1 + W_2)] \times 100$  に等しいと置くことができる。ここで  $W_1$ ,  $W_2$  は、それぞれエマルジョン 100ml 中における連続相および分散相を形成するホモポリマーの重量である。この関係式を式(1)に代入すると、結局次式が得られる。

$$R(W_g / W_2) = 300 \bar{M}_g / [(W_1 + W_2) S_g N_A] \quad (3)$$

本報で定義したグラフトポリマー量とは  $W_g / W_2$  である。式(3)によれば、 $W_1 + W_2 = \text{一定}$  で  $S_g$  はグラフトポリマー濃度に関係と仮定すると、 $R$  は  $W_g / W_2$  に逆比例することになる。この  $S_g$  に対する仮定は、いまの場合グラフトポリマー量がきわめて少ないので、一次近似としては正しいと思われる。図 9 の実験結果は式(3)を支持しているようである。グラフトポリマー量が 0.075 より低いところにおける直線性からの背異は、不安定エマルジョンに対しては式(3)が成立しないので当然であろう。それに対しグラフトポリマー量が高い場合の背異はバイプロミキサーによる混合が十分進行しなかったために平衡状態にあるようなエマルジョンが生成しなかったためと思われる。

実験結果に式(3)を適用することによってグラフトポリマーの単分子層によって液滴が覆われているという仮定を確認することができる。まず、図 9 の直線から  $R(W_g / W_2) = 0.067 \mu$  という値が得られる。またこのときのブレンド濃度は 21.5 wt %、すなわちブレンド溶液 100 g 中に 21.5 g のブレンドが含有されているので、エマルジョンの体積に対して溶質ポリマー体積と溶媒体積の加成性が成立し、両ホモポリマーのエマルジョン中における比重を 1.1 と仮定すると、エマルジョン 100ml における  $W_1 + W_2$  は 19.7 g となる。この値と  $\bar{M}_g = 3.90 \times 10^5$  を式(3)に代入すれば、 $S_g = 1.46 \times 10^{-12} \text{cm}^2$  という結果が得られる。

一方、エマルジョン 100ml 中には  $W_1 + W_2$  のホモポリマーが含まれているので、ポリマー 1 g に配分されるエマルジョンの体積は  $100 / (W_1 + W_2)$  となる。幹 PVAc も枝 PS もエマル

ジョーン中で同一の体積を占めていると仮定すると、たとえば1コの枝 PS 分子に配分される体積は  $100\bar{M}_b/[(W_1+W_2)N_A]$  である。ここで  $\bar{M}_b$  は枝 PS の分子量である。したがってこの体積に対して等価な球を考えると、この球の断面積  $S'$  は次のようになる。

$$S' = \pi[(3\bar{M}_b/4\pi N_A)\{100/(W_1 + W_2)\}]^{2/3} \quad (4)$$

同じような式が幹 PVAc に対しても得られる。 $S'$  を計算すると、枝 PS では  $1.62 \times 10^{-12} \text{cm}^2$  および幹 PVAc に対しては  $1.75 \times 10^{-12} \text{cm}^2$  となる。これらの値は、単分子層配列を仮定して求めたグラフトポリマー1分子あたりの  $S_g$  によく一致する。この結果は、すでに述べた機構、すなわちすべてのグラフトポリマー分子は液滴と連続相との界面に局在しており、液滴表面は完全にグラフトポリマーによって覆われていることを強く支持している。

したがって  $S_g$  が  $S'$  に等しいと仮定し、式(4)を式(3)に代入すると式(5)が得られる。

$$R = \left( \frac{4.8 \times 10^8}{\pi N_A} \right)^{1/3} \frac{\bar{M}_g W_2}{M_b^{2/3} W_g} \frac{1}{(W_1 + W_2)^{1/3}} \quad (5)$$

図11に示した曲線は、 $W_1+W_2$  を wt % で表わしたブレンド濃度に換算した式(5)をプロットしたものである。図にみられるように、曲線は  $W_g/W_2=0.1$  における実験値によく一致している。 $W_g/W_2=0.2$  の場合の不一致は、このような高いグラフトポリマー量においてはエマルジョン粒子半径が図9からもわかるようにもはや  $W_g/W_2$  に反比例しないために当然生ずることである。 $R$  がホモポリマーの DP に依存しないという式(5)の予想は図10の結果から確かめられた。

結論として次のようにまとめることができる。グラフトポリマー分子はすべて液滴の表面に存在し、ある一定の面積を占める。ブレンド濃度が臨界値を越えると、グラフトポリマーは液滴表面に十分強く固定されるようになる。その結果、液滴同士の凝集は阻止され、安定なエマルジョンが形成される。安定エマルジョンの粒子の大きさを決定する因子には二種ある。一つはグラフトポリマー量であり、他の一つは各グラフトポリマー分子によって占有された界面面積である。

電子顕微鏡写真撮影していただいた神戸大学工業化学教室の筏英之氏に感謝する。

#### 文 献

- 1) Y. Ikada, F. Horii and I. Sakurada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **11**, 27 (1973).
- 2) P. A. Winsor, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968).
- 3) H. Benoit, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **70**, 286 (1966).
- 4) G. E. Molau, in *Characterization of Macromolecular Structure*, D. McIntire, Ed., National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1968, Chap. 3.
- 5) A. Dondos, P. Rempp, and H. Benoit, *Makromol. Chem.*, **130**, 233 (1969).
- 6) H. Ohnuma, T. Kotaka, and H. Inagaki, *Polym. J.*, **1**, 716 (1970).
- 7) E. D. Vanzo, *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1727 (1966).
- 8) G. E. Molau, *J. Polym. Sci., A*, **3**, 1267, 4235 (1965).
- 9) T. Okada, K. Yamazaki, and I. Sakurada, Japan Atomic Energy Research Institute Report, **I**, 5027, 35 (1971).
- 10) G. E. Molau, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **238**, 493 (1970).
- 11) Y. Ikada, F. Horii, and I. Sakurada, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **49**, 6 (1971).
- 12) I. Sakurada, Y. Ikada, H. Uehara, Y. Nishizaki and F. Horii, *Makromol. Chem.*, **139**, 183 (1970).
- 13) E. W. Fischer, *Kolloid-Z.*, **160**, 120 (1958).
- 14) R. H. Ottewill and T. Walker, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **227**, 108 (1968).
- 15) D. H. Napper, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1701 (1968).
- 16) D. H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 106 (1970).
- 17) D. J. Meier, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1861 (1967).
- 18) 桜田一郎, 現代膠質学展望, **1**, 77 (1948).

# ポリペプチド膜における $\beta$ 構造の生成

中 島 章 夫\*, 林 寿 郎\*,  
藤 原 隆\*, 梶 慶 輔\*

## 1. 緒 言

ポリペプチド膜を溶液状態からキャスト法によって生成する場合に、得られる膜中における分子鎖コンホメーションは、構成アミノ酸残基の種類や、それに用いる溶媒の種類、温度、およびキャスト速度などの実験条件を変化させることによって異なることが期待される。側鎖の特異性のために主鎖が本質的に $\alpha$ -ヘリックスを安定構造として取り得るようなポリペプチドの中で、ポリ-L-アラニンは比較的容易に $\beta$ -構造に転移するが、ポリ-L-グルタミン酸- $\gamma$ -ベンジルやポリ-e-N-カルボベンゾキシ-L-リジンなどは、極性基を有する嵩高い側鎖の相互作用のために $\beta$ -構造に転移し難いことが知られている。他方、ポリ-L-グルタミン酸- $\gamma$ -メチル(PMLG)は、常温において、ジクロロ酢酸(DCA)やトリフルロ酢酸(TFA)中ではランダム・コイルとなり、m-クレゾールやクロロホルム中では $\alpha$ -ヘリックスになっているが、これら二つのタイプの溶媒系からキャスト法によって得られた固体膜中では、PMLG分子鎖がいずれも $\alpha$ -ヘリックスとなることが明らかにされている<sup>1)</sup>。

それに対して、ギ酸溶液から調整したPMLG膜中においては、分子鎖が $\beta$ -構造をとるという報告がみられるが<sup>2)</sup>、本研究においては、このような特異な挙動を示すギ酸を溶媒とした場合の固体膜中におけるPMLG、ポリ-D-グルタミン酸- $\gamma$ -メチル(PMDG)、およびコポリ-D, L-グルタミン酸- $\gamma$ -メチル(PMDLG)の分子鎖コンホメーション及びその配向特性について、より詳細な検討を加えた。さらに、ホルムアミドや酢酸などを溶媒とした場合の結果と対比させながら、これら固体膜中における分子鎖コンホメーション形成過程における溶媒分子の影響について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試料および溶媒

実験に用いたPMLG, PMDG, およびPMDLGはいずれもNCA法により合成した。重合溶媒としてはジオキサン/塩化メチレンの等量混合溶媒系を用い、トリエチルアミンを開始剤として25°Cで重合させた。得られた重合体試料の数平均分子量 $M_n$ は、田中ら<sup>3)</sup>によって浸透圧測定より求められたPMLGに対する粘度式 $[\eta]=2.9 \times 10^{-4} M_n^{0.74}$ を用い、25°C, DCA中での固有粘度 $[\eta](\text{dl/g})$ の値を測定することによって推定した。結果を表1に示す。表1において、 $[M]/[I]$ は開始剤に対するNCAモノマーのモル比、 $P_n$ は数平均重合度をあらわ

\* 京都大学工学部高分子化学教室



表1 ポリグルタミン酸- $\gamma$ -メチル試料

| 試 料      | $[\text{M}]/[\text{I}]$ | 共重合組成, L% | $[\eta]$ (DCA, 25°C) | $P_n$ |
|----------|-------------------------|-----------|----------------------|-------|
| PMLG-I   | 100                     | 100.0     | 0.91                 | 375   |
| PMDG-I   | 200                     | 0.0       | 1.81                 | 950   |
| PMDLG-I  | 500                     | 60.1      | 0.88                 | 360   |
| PMDLG-II | 500                     | 50.6      | 0.91                 | 375   |

す。PMDLG 共重合体組成は、ランダム、コイル溶媒 (DCA) 中での旋光強度の相対値から算出した。

用いた溶媒のうち、ギ酸は純度99%半井製試薬特級をそのまま用い、他の溶媒については常法に従って使用直前に精製を行なった。

実験に用いた試料膜は次のような方法によって調整した。すなわち、(a) M-TFA 膜は、ガラス板上において PMLG-I の TFA 溶液から25°Cでキャストした。膜厚は10~15 $\mu$ 。(b) M-FS 膜は、M-TFA 膜を40~50°Cで数日間ギ酸中において膨潤させ、その後ガラス板上において25°Cで減圧乾燥させた。(c) M-F 膜は、ガラス板上において PMDLG のギ酸溶液から25°Cでキャストした。すなわち、PMLG や PMDG がギ酸に対して難溶性であるのに比べ、PMDLG は一般にギ酸に対して容易に溶解することが見出された。次に、(d) C-F 結晶は次のようにして作った。まず、PMLG をギ酸 (80mol-%)-TFA (20mol-%) 混合溶媒系に溶解させ、その後さらにギ酸を添加することにより、最終的にギ酸 (98mol-%)-TFA (2mol-%) 混合溶媒系における PMLG の約0.2wt-%溶液になるように調整し、それを適当なガラス管中に封入して20°Cで静置した。約10日間経過すると、微細な結晶状固体が生成しはじめる。30日間密閉系で静置させたあと、析出してきた結晶をゆっくりとガラス・フィルター上で濾過することにより結晶マットを生成させ乾燥した。

## 2.2 測 定

赤外吸収スペクトルは Perkin-Elmer 521型赤外分光器を使用し、4000~300 $\text{cm}^{-1}$  波長領域で測定した。広角X線回折写真は、理学電機製X線装置により、ラウェ・カメラを用いて撮影した。結晶の単位格子の決定には石英粉末を標準物質として使用した。溶液中における分子鎖コンホメーションの解析には、柳本製 OR-100 型直読式分光光度計を用いて、タングステン光源により 325~610 $\text{m}\mu$  の波長領域で旋光分散を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 膜中における $\alpha$ -ヘリックスの生成

膜中における  $\beta$ -鎖コンホメーション生成について検討を加えるのに先立ち、まず最初に M-TFA 膜をとりあげ、膜中におけるポリペプチド分子鎖の  $\alpha$ -ヘリックス・コンホメーションの生成について簡単に考察する。

試料PMLG-I, PMDG-I, および PMDLG-IIから調整して得られた M-TFA 膜について、赤外吸収スペクトルの測定および広角X線回折写真の撮影を行なった。図1は M-TFA 膜の赤外吸収スペクトルを示す。いずれも、それぞれのアミド特性吸収の最大ピークの位置



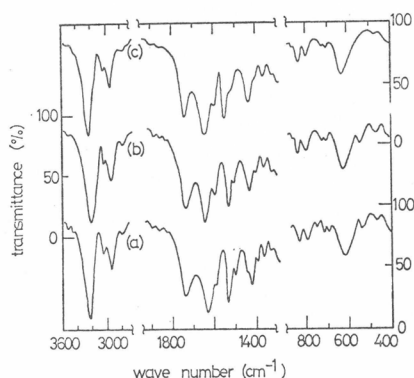


図1 M-TFA 膜の赤外吸収スペクトル  
(a) PMLG-I-M-TFA,  
(b) PMDG-I-M-TFA, および,  
(c) PMDLG-II-M-TFA.

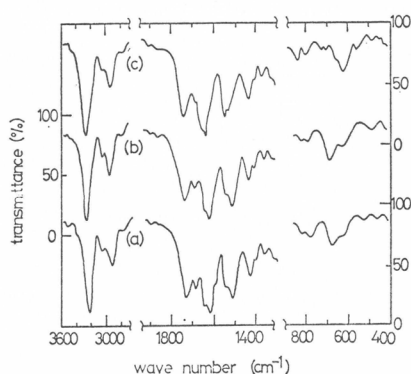


図2 さまざまに異なった溶媒(ギ酸)蒸発速度において、20℃で調整された PMLG-I-M-FS 膜の赤外吸収スペクトル, (a) 72時間, (b) 24時間, および (c) 6時間.

が、 $1650\text{cm}^{-1}$  (アミド I),  $1545\text{cm}^{-1}$  (アミド II), および  $615\text{cm}^{-1}$  (アミド V) にみられ、これらは  $\alpha$ -ヘリックスに特長的なものである。従って、M-TFA 膜中においてポリペプチド分子鎖は  $\alpha$ -ヘリックスを形成していることが明らかであり、これはクロロホルム (95vol-%) 混合溶媒系からキャストして得られた PMLG 膜中における分子鎖コンホメーションと同じである<sup>4,5)</sup>。

一方、PMLG-I, PMDG-I, および PMDLG-II から得られた M-TFA 膜に対して広角 X 線回折写真を撮影した。得られた実測反射は Bamford ら<sup>6)</sup> によって与えられた PMLG の  $\alpha$ -ヘリックス結晶の六方晶系単位格子によってよく説明され、それらの面間隔も文献値ときわめてよく一致した。これらの知見から、M-TFA 膜中ではそれぞれの分子鎖が  $\alpha$ -ヘリックス・コンホメーションをとっていることが判明した。

### 3.2 $\beta$ -鎖コンホメーションの生成

すでに上で述べたように、M-FS 膜試料は M-TFA 膜をギ酸中で膨潤させた後、ギ酸を蒸発させることによって得られる。最初に、赤外吸収スペクトルを測定することにより、M-FS 膜中におけるポリペプチド分子鎖のコンホメーションについて検討を加える。図2は、それぞれ、異なった蒸発速度を与える実験条件下において 20℃で生成された PMLG-I-M-FS 膜の赤外吸収スペクトルである。図2から明らかなように、遅いギ酸蒸発速度でキャストすることによって得られた M-FS 膜 (図2(a)および(b)) では、アミド特性吸収帯が、それぞれ、 $1630\text{cm}^{-1}$  (アミド I),  $1530\text{cm}^{-1}$  (アミド II), および  $700\text{cm}^{-1}$  (アミド V) にあらわれており、さらに  $1685\text{cm}^{-1}$  にも特性吸収ピークがあらわれていることから、ポリペプチド分子鎖が逆平行  $\beta$ -鎖<sup>7)</sup> を形成していると結論される。それに対して、比較的すみやかなギ酸蒸発速度で得られた M-FS 膜 (図2(c)) の場合には、 $\alpha$ -ヘリックスの混在してくることが明らかとなった。

一方、膜中におけるポリペプチド分子鎖コンホメーションに対して、キャスト温度がどのような影響を及ぼすかについて検討した結果を図3に示す。この場合にも、キャスト温度が低い場合には (10℃, スペクトル(a)), 逆平行  $\beta$ -鎖コンホメーションが支配的となるのに対して、温度を高めることによって (30℃, スペクトル(b)),  $\alpha$ -ヘリックスの混在してくることが示された。



表2 PMLG-I-M-FS 膜の広角X線回折パターンの解析結果  
(orthogonal;  $a=4.70\text{\AA}$ ,  $b=21\text{\AA}$ , および  $c=6.83\text{\AA}$ )

| 試料の位置   | 面指数 | $d$ (計算値), $\text{\AA}$ | $d$ (実測値), $\text{\AA}$ | 強度 |
|---------|-----|-------------------------|-------------------------|----|
| N-ポジション | 020 | 10.5                    | 10.8                    | W  |
|         | 100 | 4.70                    | 4.67                    | VS |
|         | 101 | 3.87                    | 3.81                    | S  |
|         | 102 | 2.76                    | 2.77                    | W  |
|         | 103 | 2.05                    | 2.05                    | VW |
| E-ポジション | 020 | 10.5                    | 10.8                    | VS |
|         | 040 | 5.25                    | 5.29                    | W  |
|         | 100 | 4.70                    | 4.67                    | S  |
|         | 101 | 3.87                    | 3.87                    | M  |
|         | 102 | 2.76                    | 2.75                    | W  |

$4.70\text{\AA}$ ,  $b=21\text{\AA}$ ,  $c=6.83\text{\AA}$  で与えられると報告している。表2は PMLG-I-M-FS 膜に対し、それぞれ上述した二つの入射X線方向で得られたスポットについて、それぞれ指数付けを行なった結果を示す。

表2から明らかなように、Brown らの与えた面指数の値を基にして計算した  $d$  の値と、実測値とはきわめて良く一致していることから、ここで検討している M-FS 膜試料中では、PMLG 分子鎖が逆平行  $\beta$ -鎖コンホメーションをとっていると結論できる。

ここで、側鎖の伸びている方向 ( $b$  軸) に相当する 020 反射について考察すると、膜面に対して平行にX線を入射させた場合 (E-ポジション) には赤道面上に強い反射があらわれるのに対して、膜面に対して垂直に入射させた場合 (N-ポジション) では無配向のきわめて弱い反射しか得られない。このことから、分子鎖は膜面に平行に無配向していると推定される。さらに、表2の実測値を用いても  $c=6.83\text{\AA}$  という値が得られる。これは、完全に伸びきった  $\beta$ -鎖の場合の  $c=7.23\text{\AA}$ <sup>9)</sup> よりも若干短くなっている。このことを考慮すれば、膜中における分子鎖はひだ状に短縮した、いわゆるプリーツ・シート (pleated sheet) 構造をとっていると結論される。

以上の知見を総括すれば、膜中においてポリペプチド分子の  $\beta$ -鎖は図6に模式的に示される

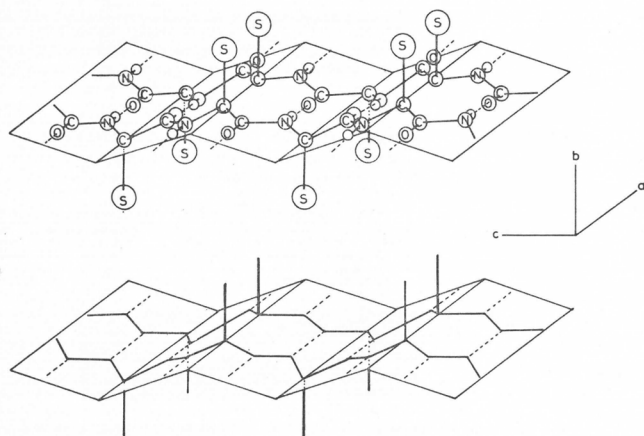


図6 膜中における PMLG の  $\beta$ -鎖配向を示す模式図、図中Sは側鎖をあらわしている。

ン) に照射した場合をあらわしている。Brown と Trotter<sup>9)</sup> は PMLG 繊維に結晶中において分子鎖が逆平行  $\beta$ -鎖コンホメーションを形成する場合には、その単位格子が orthogonal となることを示した。そして、この場合、ポリペプチド分子鎖間の水素結合方向を  $a$  軸、側鎖の伸びている方向を  $b$  軸、および鎖軸方向を  $c$  軸とすると、それぞれの格子定数は、 $a=$

ような平面配向をしていることが推定される。すなわち、ポリペプチド分子鎖間の水素結合方向 ( $a$  軸) および鎖軸 ( $c$  軸) が膜面に対して平行になり、分子鎖と垂直な側鎖の方向 ( $b$  軸) がちょうど膜面に対して垂直になっていると考えられる。そして、 $a$ ,  $c$  軸は膜面内で  $b$  軸のまわりにランダム配向している。

次に、ギ酸を主要成分とす

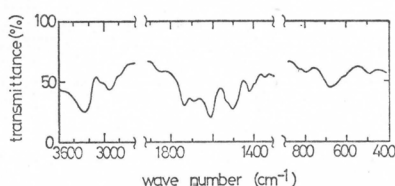


図7 希薄溶液から結晶化させて得られた PMLG-I-C-F 結晶の赤外吸収スペクトル

(アミド I),  $1530\text{cm}^{-1}$  (アミド II), および  $700\text{cm}^{-1}$  (アミド V) にそれぞれアミド特性吸収スペクトルの吸収ピークが明確にあらわれている。すなわち, この結晶中において, PMLG 分子鎖は主として  $\beta$ -鎖となっていることが示された。

### 3.3 $\beta$ -鎖形成におけるギ酸の役割

上述したように, ポリペプチド分子鎖の  $\beta$ -鎖コンホメーション形成に対してギ酸がきわめて重要な役割りを果していることは明らかである。図8は“活性”溶媒とポリペプチド分子の主鎖との間での水素結合によってポリペプチドの部分的なランダム・コイル鎖が形成される一般的なケースを模式的に示したものである。ここで, ギ酸は図8における溶媒分子の置換基 R が水素原子 H であり, 最も立体障害が小さくなる。図8 ケース3は, カルボン酸の単分子が独立 (monomeric) にペプチド主鎖との間で水素結合を形成する場合をあらわし, 他方, ケース1および2は, 溶媒二分子の状態 (dimeric) で作用する場合をあらわしている。ここで, 図8 ケース2のような形で溶媒の脱離がおこる場合にはポリペプチド分子鎖は, エネルギー的にも分子間水素結合を作りやすい状態をとることになり,  $\beta$ -鎖コンホメーションを形成することになる。ギ酸は, 上述したように,  $R=H$  であるため, ケース2の状態では溶媒脱離の際にも, ペプチド主鎖原子や側鎖の  $\beta$ -炭素などとの間で立体障害がおこらないと考えられる。R が大きな置換基をとる他のカルボン酸, たとえば DCA や TFA など, はケース1のような溶媒脱離の形がより一般的となり, この場合には  $\alpha$ -ヘリックス・コンホメーションが形成される。このようにして, 溶媒 (ギ酸) 分子としての大きさが十分に小さいことが  $\beta$ -鎖コンホメーション形成のための重要な要因の一つとなることは明らかであろう。

表3は, 分子の大きさのパラメーターとして分子容 (mole volume) を選び, いくつかの水素結合形成能を有する溶媒分子の  $20^\circ\text{C}$  における分子容の値を示す。ホルムアミドは分子の大

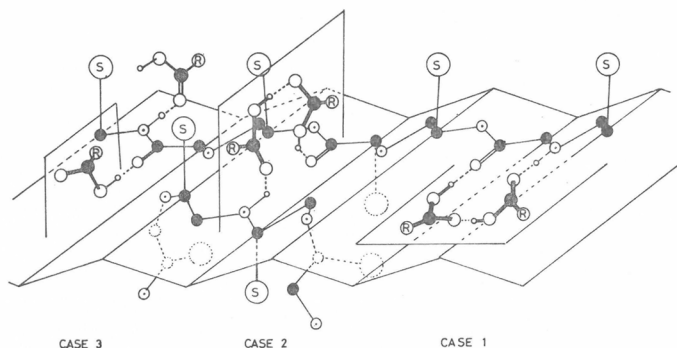


図8 ペプチド分子鎖と“活性”溶媒(カルボン酸)との分子間水素結合形成をあらわす模式図。図中Rは, ギ酸の場合には水素原子となる  
(●) C=O (○) H (⊙) N-原子

る混合溶媒系での PMLG-I 希薄溶液からゆっくり結晶化させて得られる PMLG 結晶中において分子鎖がとり得るコンホメーションについて考察する。図7は, ギ酸 (98mol-%)-TFA (2mol-%) 混合溶媒系から  $20^\circ\text{C}$  で30日間を経て析出させた PMLG-I-C-F 結晶の赤外吸収スペクトルを示す。この場合にも,  $1630\text{cm}^{-1}$

表2 溶媒分子の20°Cにおける分子容

| 溶 媒    | 分子容(20°C) | 溶 媒 | 分子容(20°C) |
|--------|-----------|-----|-----------|
| ギ酸     | 37.73     | 酢酸  | 57.21     |
| ホルムアミド | 39.74     | DCA | 82.50     |

きさや幾何学的な構造においてギ酸と類似しており、ポリペプチド分子に対して  $\beta$ -鎖コンホメーションを形成させ得る可能性が期待される。

図9は、以上のような観点から、それぞれ、PMLG-I-M-TFA 膜をホルムアミドおよび酢

酸中で膨潤処理を行ない、20°Cで比較的長時間(72時間)かけてキャストして得られた膜の赤外吸収スペクトルを示す。図中、 $\alpha$ -ヘリックスに特長的である  $1650\text{cm}^{-1}$  (アミドI),  $1545\text{cm}^{-1}$  (アミドII), および  $615\text{cm}^{-1}$  (アミドV) のアミド特性吸収とともに、わずかではあるが、 $1630\text{cm}^{-1}$  (アミドI),  $1530\text{cm}^{-1}$  (アミドII), および  $700\text{cm}^{-1}$  (アミドV) にもアミド特性吸収ピークが観測され、 $\beta$ -鎖コンホメーションも若干含まれていることが示されている。このことは、すでに述べたように、溶媒分子の大きさとその幾何的特長がポリペプチド分子鎖のコンホメーション形成のひとつの要因となることを示唆するものにほかならない。

最後に、このようなポリペプチド分子の  $\beta$ -鎖コンホメーション形成のプロセスについて考察する。上述したように、M-TFA 膜中における PMLG 分子鎖は若干のランダム・コイルを含んではいるが、主として  $\alpha$ -ヘリックス・コンホメーションを形成していることが明らかにされた。このような M-TFA 膜をギ酸中で膨潤させると、ポリペプチド分子鎖のうちランダム・コイル部分がまず優先的に図8のケースで示されたような状態でギ酸と水素結合を形成すると考えることができる。そして、その後、順次  $\alpha$ -ヘリックス部分における分子内水素結合が、ペプチド分子とギ酸との間の分子間水素結合によってかわるのであろう。ついで、ギ酸を蒸発させてゆくと、図8ケース2のような場合にはポリペプチド分子間において水素結合が次々と形成されてゆくことになる。このようなプロセスにおいてはギ酸の蒸発速度が無視できない要因のひとつとなり、ゆっくりとギ酸を蒸発させて得られる膜中においては、 $\beta$ -鎖コンホメーションの分率が高まることも容易に理解されよう。

同様の考察を、ギ酸を含む希薄溶液から析出させた PMLG 結晶の場合について行なってみる。ギ酸 (95mol-%)-TFA (5mol-%) 混合溶媒系における PMLG の 0.2% 溶液について旋光分散の測定を行なった結果、Moffitt パラメーター、 $b_0$  の値として  $-540$  を得た。PMLG について、100%  $\alpha$ -ヘリックスの場合  $b_0 = -600$  であると仮定すると、これらの溶媒系においては、PMLG は少量のランダム・コイル部分を含む  $\alpha$ -ヘリックスの状態で溶解していることになる。C-F 結晶はギ酸 (98mol-%)-TFA (2mol-%) 混合系から、20°C、30日間を経て析出してきた PMLG 結晶であるが、析出前の溶液中では TFA が PMLG 分子に優先的に作用して部分的なランダム・コイルを形成させているのが、時間とともに TFA が次第にギ酸分子と置換されてゆき、ある平衡の吸着状態へ移行してゆくものと考えられる。同時に、この過程において PMLG 分子が互いに接近して分子鎖間の相互作用をもつようになり、特にランダム・コイル部分において分子鎖間の水素結合が生れ、これを核にして次々と分子鎖間の水素結合が形成されてゆき、 $\beta$ -鎖の結晶として析出してくると考えられる。すなわち、溶液の緩和過程で  $\alpha$  から  $\beta$  への転移が起り、それに伴う不溶化が起るのであろう。

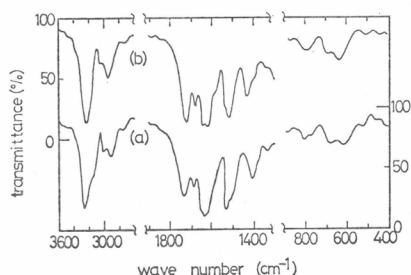


図9 PMLG-I 膜を各溶媒で膨潤させた後、20°Cで緩かな条件で溶媒を蒸発させて得られた膜の赤外吸収スペクトル、(a)ホルムアミド、および(b)酢酸。

## 文 献

- 1) A. Elliott, E. M. Bradbury, A. R. Downie, and W. E. Hanby, "Polyamino Acids, Polypeptides, and Proteins", M. Stahmann, Ed., Wisconsin University Press, Madison, 1962, p. 255.
- 2) C. H. Bamford, A. Elliott, and W. E. Hanby, "Synthetic Polypeptides", Academic Press, New York, 1956, p. 302.
- 3) S. Tanaka, Thesis, "Theoretical Studies on Conformational Properties of Polypeptides and Biopolymers", Kyoto University, 1972, p. 69.
- 4) A. Nakajima, T. Hayashi, K. Itoh, and T. Fujiwara, *Polymer J.*, **4**, 10(1973).
- 5) T. Hayashi, K. Itoh, and A. Nakajima, *Polymer J.*, **1**, 524(1970).
- 6) C. H. Bamford, L. Brown, A. Elliott, W. E. Hanby, and I. F. Trotter, *Nature*, **169**, 357 (1952).
- 7) T. Miyazawa and E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 712(1961).
- 8) L. Brown and I. F. Trotter, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 537(1956).
- 9) R. E. Corey and L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, **B141**, 10(1953).

# イオン間反応における高分子電解質の 添加効果について

伊 勢 典 夫\*, 大久保 恒 夫\*

## 1. はじめに

最近, 種々の化学反応に対する 高分子化合物の「触媒」効果に多くの関心がよせられている<sup>1)</sup>。条件が適当であれば高分子化合物の反応加速効果は対応する低分子化合物に比較してきわめて大きくなるのが通例である。我々は主としてイオン間反応に対する高分子電解質の添加効果についての詳細な検討を行ってきたが, 本報告においては我々の研究を中心にして総括的な議論を進めてみたい。

衆知のごとく低分子電解質を含む溶液の熱力学的な性質は理想状態から大きくはずれており, このはずれを最もよく説明しているのがデバイ・ヒュッケルの理論<sup>2)</sup>である。この理論によれば溶媒や溶質の活量係数, 希釈熱などの熱力学量は溶質濃度の平方根に比例して減少する。実験結果もこれと一致する。この静電的な相互作用はイオン間反応に対しても重要であって, Brönsted によれば<sup>3)</sup> イオン間反応の速度定数はデバイ・ヒュッケル理論と活性錯合体理論により予測され得る。すなわち, 2つのイオンAとBの間の反応を考えたとき,



Xを活性錯合体, C, Dを生成物とすれば, 反応速度定数  $k_2$  は次式で与えられる。

$$k_2 = \frac{kT}{h} K \frac{f_A \cdot f_B}{f_X} = \frac{kT}{h} \frac{f_A \cdot f_B}{f_X} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (1)$$

ここで  $K$  は  $X$  と反応物との間の平衡定数であり,  $f$  は反応物イオンの活量係数である。また  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  は活性化エントロピーおよび活性化エンタルピーをあらわす。 $h$  はプランク定数,  $k$  はボルツマン定数を示す。低分子希薄濃度領域で  $f$  に対してデバイ・ヒュッケル理論を適用すれば,  $k_2$  は 25°C において次式のようになる。

$$\log k_2 = \log(kT/h)K + 1.018Z_A Z_B I^{1/2} \quad (2)$$

ここで  $Z_A$  および  $Z_B$  は反応物イオンの価数であり,  $I$  はイオン強度を示す。図1はこのように理論的に推算された直線と実測値との比較を示しており, 良好な一致を示している。この図から明らかなごとく同符号イオン間の反応はイオン強度の増加により加速されるのに対して異符号イオン間の反応は減速される。上のようなイオン間反応に対する考え方は「第1種塩類効果」“primary salt effect”と称されている。我々は以下の節においてこの「第1種塩類効果」が高分子電解質添加の場合にも成立するか否かについて静電的な相互作用に関する考察からはじめて, おもに高分子電解質による「触媒」効果を静電的, 疎水的相互作用および水素結合形成に分離検討し, さらに反応素過程に対する高分子「触媒」の作用について触れたいと思う。

\* 京都大学工学部高分子化学教室

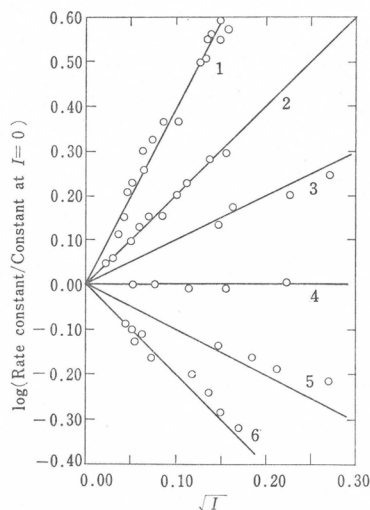
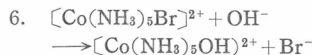
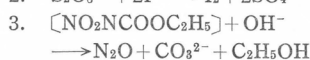
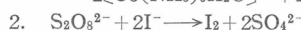
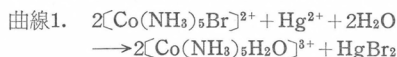


図1 「第1種塩類効果」による反応速度定数の変化

○: 実測値 —: 理論値



W. J. Moore, "Physical Chemistry",  
Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs,  
N. J., 3rd. Ed. p. 369 より転載

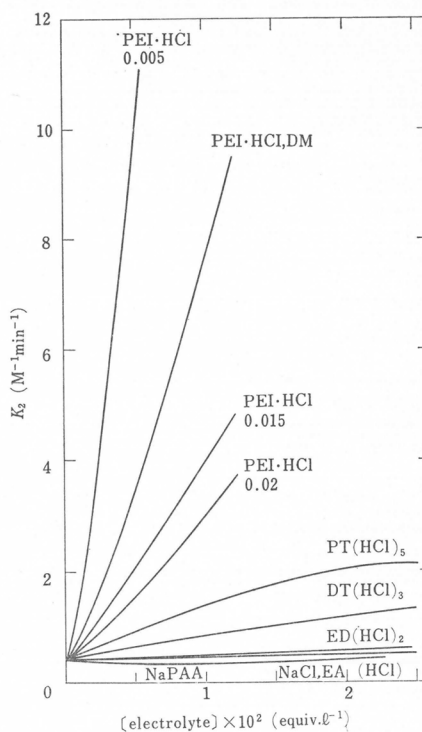


図2 種々の電解質によるプロモ酢酸-チオ硫酸間反応の加速効果(25°)  
(文献4より引用)

## 2. 高分子電解質の「触媒」作用における静電的相互作用

はじめに述べたように、静電的相互作用により電解質溶液の性質やイオン間反応は大きく影響を受ける。この影響がとくに高分子電解質溶液において大きいことは例えば平均活量係数の測定などにより推測される<sup>1d)</sup>。したがってまず静電的な高分子の「触媒」作用を考察することは重要であろう。我々が初めて研究の対象としたイオン間反応は次のような同符号イオン間の置換反応である<sup>4)</sup>。



これらの反応は以前 LaMer<sup>5)</sup>, Brønsted<sup>6)</sup> および Olson<sup>7)</sup> などにより「第1種塩類効果」として徹底的に調べられた反応系である。

ポリエチレンイミン塩酸塩 (PEI·HCl) やジエチルジアルルアンモニウムクロライド-SO<sub>2</sub> 共重合体 (DM) のようなカチオン性高分子電解質は反応(A)を強く加速するのに対して、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSt) やポリエチレンスルホン酸ナトリウム (NaPES) のようなアニオン性高分子電解質は反応(B)を加速することがわかった。図2は種々の電解質の



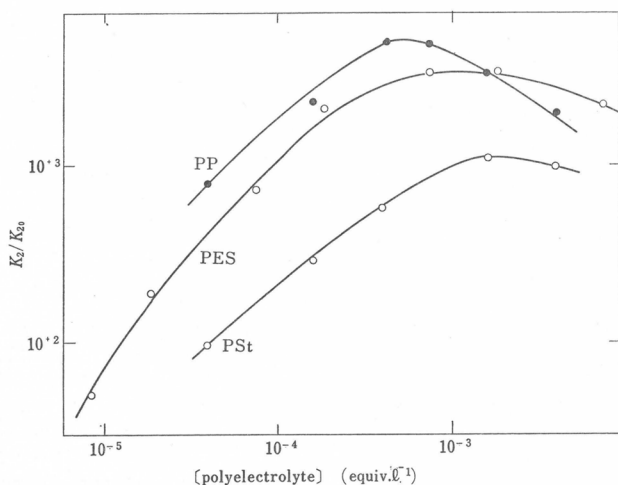


図3  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$  の  $\text{Hg}^{2+}$  誘起アコ化反応に対する高分子電解質の加速効果  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{M}$  (文献9より引用)

チドによっても加速された<sup>8)</sup>。最近になって  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  のアコ化反応に対する高分子電解質の添加効果が詳細に調べられた<sup>9)</sup>。図3は3種類のアニオン性高分子電解質による加速効果が示されている。すなわちポリリン酸(PP)の加速効果が最も大きく、ポリエチレンスルホン酸(PES)が中間にある。ポリスチレンスルホン酸(PSt)の加速効果が最も小さい。これは明らかに高分子イオンの電荷密度を反映したものであって、電荷密度が高いほど加速効果が大きくなることは妥当である。また図4は誘起カチオンの価数が大きいほど加速効果が大きいことも示している<sup>10)</sup>。このことも高分子イオンと反応イオン種との静電的引力が価数の増加とともに大きくなることを考慮すると妥当である。また図5に示すように比較的多量の低分子電解質を共存させると加速効果が小さくなる。 $\text{Co}$  錯体と種々の還元剤との電子移動反応について、Gould<sup>11)</sup> が、酸化剤および還元剤の価数が加速効果の大きさを決定することを報告しているが我々も種々の系でこれを認めている。すなわち、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  と種々の  $\text{Co}(\text{II})$  錯体間の外圏型電子移動反応について調べた<sup>12)</sup>。また  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  と  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$ 、などの内圏型電子移動反応<sup>13)</sup> や  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3]^{2+}$  と  $\text{V}^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  と  $\text{V}^{2+}$  間の電子移動反応<sup>14)</sup> に対しても PES により  $10^2 \sim 10^3$  程度の加速効果を認めた。また有機反応に対して静電的な相互作用による加速効果を認めている事例はいくつかあるが、クロルフォルム酸やクロル

存在下での反応(A)の二次反応速度定数( $k_2$ )値を示したものである。テトラエチレンペンタミン  $[\text{TP}(\text{HCl})_5]$ 、ジエチレントリアミン  $[\text{DT}(\text{HCl})_3]$ 、エチレンジアミン  $[\text{ED}(\text{HCl})_2]$  やエチルアミン  $[\text{EA}(\text{HCl})]$  などの低重合度同族体は  $\text{PEI} \cdot \text{HCl}$  に比較すると加速効果ははるかに小さい。この図からも高分子電解質は対応する低分子電解質よりも反応加速の程度が大きいことは明らかである。このことは種々の反応系で成立している。また反応(B)は DNA やポリ U、ポリ G などのポリヌクレオ

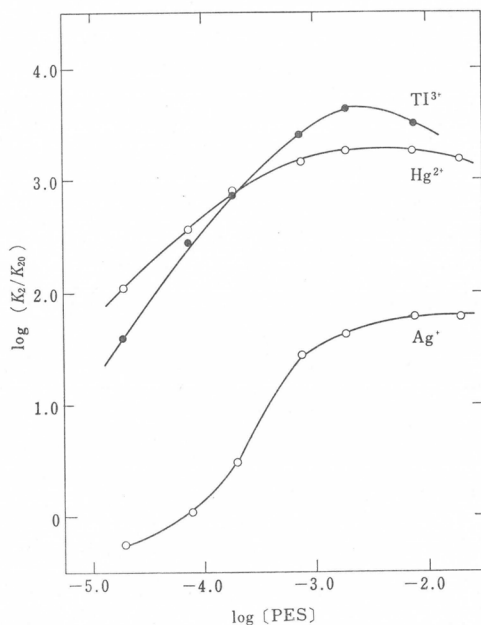


図4 誘起アコ化反応に対するポリエチレンスルホン酸の加速効果(20°)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{M}$ 、 $[\text{誘起イオン}] = 1 \times 10^{-8} \text{equiv} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{HClO}_4] = 0.05 \text{M}$  (文献9より引用)

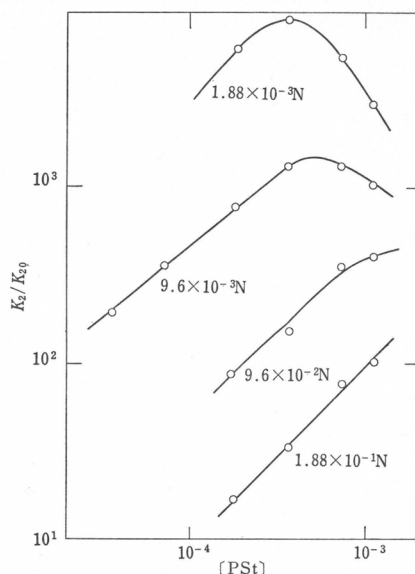
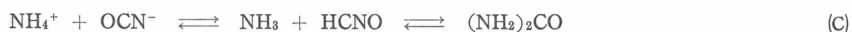


図5  $\text{HClO}_4$  添加下での  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$  の  $\text{Hg}^{2+}$  誘起アコ化反応に対するポリスチレンスルホン酸の加速効果(30°)  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}] = 6.7 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  
 $[\text{Hg}^{2+}] = 1.32 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  
 $[\text{HClO}_4] = 1.88 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  
 $9.6 \times 10^{-1} \text{M}$ ,  $9.6 \times 10^{-2} \text{M}$ ,  $1.88 \times 10^{-1} \text{M}$   
 (文献9より引用)

$$\beta_{ij} = \partial \ln \gamma_i / \partial \ln m_j \quad (5)$$

で定義される。 $m_j$  は成分  $j$  の重量モル濃度である。また溶質濃度が高くないかぎり  $\beta_{ij}$  は負である。(4)式の意味するところは、高分子電解質の添加による低分子電解質の平均活量係数の低下の程度は、低分子電解質の添加の場合に比較してはるかに大きいことを示している。単独イオン活量係数  $f$  についても同様の傾向が成立していると考えられ、高分子電解質の添加によって  $f_A$ ,  $f_B$  は低下するが、同符号イオン間で生成する  $X$  はその価数が  $A$ ,  $B$  に比べて大きくなるために  $f_X$  がさらに大きく低下することが予想される。したがって(3)式において  $k_2/k_{20} \gg 1$  となる。この予想は実験結果と定性的にはよく一致するものであるが、 $f_X$  の高分子電解質添加による低下を予測する他の物理化学的データがないので定量的な議論は次式のごとき尿素生成反応においては存在しない<sup>17)</sup>。



この反応系では活性錯体の価数は0と考えられ、高分子電解質と  $\text{NH}_4^+\text{OCN}^-$  との相互作用に比較して、高分子電解質と活性錯合体との相互作用を無視しても近似的に正しい。すなわち  $f_X \approx 1$  とみなすことができる(イオン-イオン間の相互作用は一般にイオン-双極子間相互作用と比較すれば無視できる)。また Warner-Stitt はすでにこの反応系の反応速度定数の低分子電解質添加による変化を「第1種塩類効果」で説明している。反応(C)は高分子カチオン、高分子アニオンのいずれによっても減速する。その程度は対応する低分子イオンに比較して大きい。ポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA)の添加効果を「第1種塩類効果」で説明するた

マレイン酸と  $\text{OH}^-$  との二分子反応もその例で、DMで大きな反応加速が認められるのに対して、対応する低分子物であるテトラメチルアンモニウムクロライドによる加速効果はわずかであった<sup>15)</sup>。

以上のように同符号イオン間の反応は逆符号の高分子イオンによって大きく加速されることがわかった。この効果を「第1種塩類効果」により説明してみよう。

高分子電解質を含む溶液に対してはデバイ・ヒュッケル理論が適用できないから(2)式は成立しない。したがって(1)式の  $f$  は高分子電解質を含む溶液に対して直接得られた値を用い、また(3)式に示すブレンステッドの基本式により速度定数に対する添加塩の効果のみを考えるとする。

$$k_2/k_{20} = f_A \cdot f_B / f_X \quad (3)$$

水-高分子電解質-低分子電解質系における溶質の活量係数の測定によれば、溶質間の相互作用パラメータ  $\beta_{ij}$  は次の順位になる<sup>16)</sup>。

$$|\beta_{22}| \gg |\beta_{23}| = |\beta_{32}| > |\beta_{22}| \quad (4)$$

ここで数字の2, 3はそれぞれ高分子電解質, 低分子電解質を示し,  $\beta_{ij}$  は

めには,  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaPAA}-\text{NH}_4\text{OCN}$  系における  $\text{NH}_4^+$  および  $\text{OCN}^-$  の活量係数値 ( $f_A$ ,  $f_B$  に対応する) を知らなければならないが, 我々は  $f_{\text{NH}_4^+}$ ,  $f_{\text{OCN}^-}$  を物理化学的に求めた  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaPAA}-\text{NaCl}$  等における  $f_{\text{Na}^+}$  および  $f_{\text{Cl}^-}$  の値<sup>16)</sup> で代用し, かつ  $f_x=1$  とおく。(3)式により理論的に求められる速度定数値を実験値と比較したものが表1である。両者の一致は種々の仮定を考慮に入ればきわめて良いと考えられ, 高分子電解質のイオン間反応に対する影響は「第1種塩類効果」により説明されることが定量的に示される。類似の考察はポリエチレンイミンカチオンおよびその低重合同族体とシアン酸アニオンとの反応に対しても最近なされた<sup>19)</sup>。

表1 尿素生成反応速度に対するポリアクリル酸ナトリウムの添加効果(50°), 実測値と計算値の比較 (文献17より引用)

| [NaPAA]<br>(equiv·l <sup>-1</sup> ) | log( $K_2/K_{20}$ ) |        |
|-------------------------------------|---------------------|--------|
|                                     | 実 測 値               | 計 算 値  |
| 0                                   | 0                   | 0      |
| 0.056                               | -0.140              | -0.145 |
| 0.070                               | -0.158              | -0.174 |
| 0.11                                | -0.253              | -0.251 |
| 0.22                                | -0.421              | -0.408 |

### 3. 疎水的相互作用を含む高分子電解質の「触媒」作用

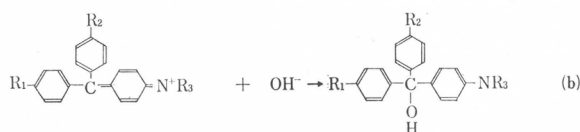
高分子電解質や界面活性剤による触媒作用における疎水的相互作用の重要性についてはすでに若干の研究者により指摘されている<sup>1a, 20~24)</sup>。我々もすでに数多くの反応例を用い, 高分子電解質の「触媒」効果に疎水性相互作用が大きな寄与をしていることを示した。その主なもの

表2 疎水的相互作用の重要性を示す反応例

| 反 応 例                                        | 反 応 型 式           | 高分子電解質                                            | 反応に対する影響   | 文献 |
|----------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------|------------|----|
| ジニトロフェニルホスフェート<br>ジアニオンの加水分解                 | アニオンの<br>1次反応     | ジアリルアンモニウム<br>クロライド-SO <sub>2</sub> 共重<br>合体(PAS) | 加速         | 25 |
| フェノールフタレインの退色                                | 同符号イオン間<br>2次反応   | ポリ-4-ビニとピリジ<br>ニウム塩(PVP)                          | 加速又は<br>減速 | 26 |
| トリフェニルメタン系<br>染料の退色                          | 異符号イオン間<br>2次反応   | PVP                                               | 加速又は<br>減速 | 26 |
| 補酵素Iモデル化合物の CN<br>付加                         | 異符号イオン間<br>2次反応   | PVP                                               | 減速         | 27 |
| 補酵素Iの CN 付加                                  | 同符号イオン間<br>2次反応   | PVP                                               | 加速         | 28 |
| パラニトロフェニルエステルの<br>アルカリ加水分解                   | イオン-中性分子間<br>2次反応 | PVP                                               | 加速         | 29 |
| クロル酢酸とチオ硫酸                                   | 同符号イオン間<br>2次反応   | PAS                                               | 加速         | 30 |
| 3,5-ジニトロ-4-クロル安息<br>香酸と OH <sup>-</sup> との置換 | 同符号イオン間<br>2次反応   | PAS                                               | 加速         | 31 |
| 5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息<br>香酸)と CN <sup>-</sup>   | 同符号イオン間<br>2次反応   | PAS                                               | 加速         | 32 |

を表2に示した。大きな疎水性基を有する反応基質や高度に疎水性の高分子電解質を使用することにより、疎水性相互作用の重要性は明瞭に示される。疎水的相互作用による加速効果は、まず反応基質の「触媒」高分子の周辺への濃縮効果にあると考えられ、とくに疎水性が強い場合には界面活性剤系と同様に反応基質が疎水性雰囲気中に入り込んで基質の脱溶媒和が容易に生じたり、また活性錯合体の不安定化を助けたりする効果もある<sup>22,23)</sup>。したがって1分子反応であっても反応の加速効果を生ずるわけである<sup>25)</sup>。いくつかの反応例で疎水的相互作用のあらわれ方を説明しよう。フェノールフタレインの  $\text{OH}^-$  による退色反応はアニオン-アニオン間の同符号イオン間反応である。エチル基で四級化したポリ-4-ビニルピリジン (C2PVP) を添加した場合には  $0.037 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  となり添加しない系では  $0.015 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  であり反応は加速される<sup>26)</sup>。しかしベンジル基で四級化したはるかに疎水性が強いポリ-4-ビニルピリジン (BzPVP) を  $2.63 \times 10^{-4}$  または  $1.85 \times 10^{-8} \text{ equiv} \cdot \text{l}^{-1}$  添加すると ( $[\text{色素}] = 4.21 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.05 \times 10^{-1} \text{ M}$ )、反応速度は  $0.0064$  または  $\sim 0 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  となる。一般に疎水性相互作用は反応を加速する方向にのみ作用すると考えられているが、あまりにも強い疎水性相互作用は  $\text{OH}^-$  のフェノールフタレインへの攻撃を立体的に妨害して、逆に反応を遅くすることもありうる。この立体障害の効果は Brückner らによっても疎水性基をもつ Co 錯体の電子移動反応の系で明らかにされている<sup>33)</sup>。

一般に異符号イオン間反応は静電的相互作用のみが重要である場合、高分子電解質の添加により減速されるが、高分子電解質の疎水性が強い場合には反対に加速される場合もあり得る。トリフェニルメタン系染料のアルカリ退色反応がその良い例である<sup>26)</sup>。これらの染料の疎水性の強さの順位は  $\text{EV} > \text{CV} > \text{BG} > \text{MG}$  と考えられる。



| 染料              | R <sub>1</sub>                                 | R <sub>2</sub>                                 | R <sub>3</sub>                                |
|-----------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| エチルバイオレット(EV)   | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |
| クリスタルバイオレット(CV) | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               |
| ブリリアントグリーン(BG)  | H                                              | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> |
| マラカイトグリーン(MG)   | H                                              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               |

EV のアルカリ退色反応に対する各種の高分子電解質の添加効果を図6に示した。疎水性が強いカチオン性高分子電解質や界面活性剤を添加するとこの退色反応は加速されるが、アニオン性高分子電解質や界面活性剤により減速される。この高分子電解質による加速効果は明らかに疎水的相互作用の重要性を示す。すなわち、反応基質の染料カチオンと高分子カチオン間の疎水的相互作用による親和力と、高分子カチオンと  $\text{OH}^-$  との静電的相互作用による親和力により、染料分子と  $\text{OH}^-$  の両者が高分子のまわりに引きよせられ、反応が加速されるに至ったと考えられる。この反応系においては染料カチオンと高分子カチオン間には当然静電的な反発力があるはずであるが、この作用に打ち勝つだけの疎水的相互作用が存在している点に留意する必要がある。NaPSt により反応が強く減速されているのは、高分子アニオンと染料カチオン間の疎水的相互作用と静電的相互作用とが同時に働いており、他方  $\text{OH}^-$  は高分子アニオンにより反発されるためである。疎水性の弱い高分子アニオン (NaPES) が NaPSt より減速効果はるかに小さいのはやはり疎水性相互作用の重要性を示すものである。以上の疎水性

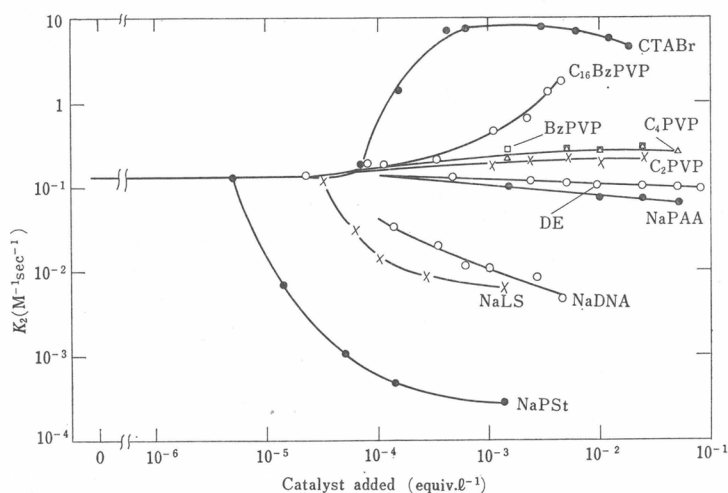


図6 エチルバイオレットの退色反応に対する高分子電解質の添加効果(30°)  
 $[\text{エチルバイオレット}] = 1.05 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $[\text{OH}^-] = 1.05 \times 10^{-2} \text{M}$  (文献26より引用)

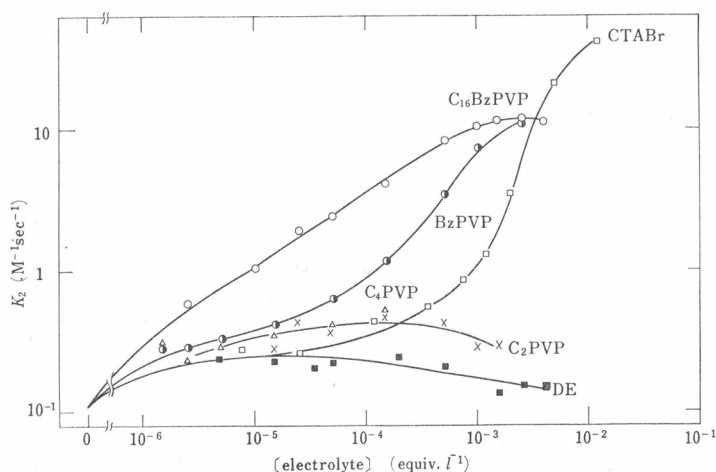


図7 パラニトロフェニルパルミテートのアルカリ加水分解反応に対する高分子電解質の加速効果(30°)  
 $30\% \text{エタノール-水系} [\text{エステル}] = 4 \times 10^{-5} \text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 10^{-2} \text{M}$  (文献29より引用)

高分子電解質による「触媒」効果は反応基質の疎水性にも大きく依存し、 $\text{EV} > \text{CV} > \text{BG} > \text{MG}$ の順位で加速あるいは減速効果が弱くなる。

p-ニトロフェニルエステル（アセテート、プロピオネート、バリレート、キャプリレート、ラウレートおよびパルミテート）のアルカリ加水分解反応<sup>29)</sup>は高分子電解質触媒の疎水の相互作用と静電的相互作用の共同作用を示す興味深い反応例の1つであろう。図7に示すように、カチオン性の高分子電解質やミセル電解質の添加により反応が加速されているが、この加速は明らかに高分子電解質とエステル間に疎水の相互作用が、また高分子電解質と $\text{OH}^-$ の間には静電的相互作用がそれぞれ働いていることによる。したがってエステルあるいは高分子電解質の疎水性が強ければ強いほど反応加速の程度も大きくなる。

#### 4. 水素結合形成による高分子電解質の触媒作用

水素結合的な親和力が最も強く働くイオン間反応は恐らく DNA の複製反応であろう。この反応は基本的にはアニオン-アニオン間の反応であり、しかもアニオン性高分子電解質である DNA 鎖の上で重合する。静電的相互作用のみを考えればきわめて起りにくい反応であるが、もし水素結合などの親和力が静電的な反発力に打ち勝てば反応は進行しうるのである。清水らは Poly C

などを用いてその上で グアニンを有する エステルの加水分解反応を行ない、水素結合性の寄与を評価している<sup>34)</sup>。清水らはまたその他の数々の反応例で水素結合力の重要性を指摘している<sup>35)</sup>。我々も核酸塩基を有する反応基質の  $\text{CN}^-$  付加反応に対する各種のポリヌクレオチドの添加効果を調べ、水素結合性の影響を調べた<sup>27)</sup>。しかしながらこの系では必ずしも水素結合性が強くは認められず、疎水性相互作用、静電的相互作用の方が大きい寄与をしている場合が多かった。最近、荒井、伊勢はデキストリンの酸加水分解反応において、ビニルアルコールとエチレンスルホン酸との共重合体が加速効果を示すことを見出した<sup>36)</sup>(図8)。デキストリンと共重合体との親和力は水素結合にもとづくものと考えられるが、ここに認められた加速効果はデキストリンの水酸基と共重合体の水酸基との水素結合力に依存しているものと見られる。図に示すごとくエチレンスルホン酸基の量に比較してアルコール含量が増加するとともに加速効果は増大し、極大をへて減少する。これに対してポリビニルアルコールとポリエチレンスルホン酸との混合物では反応は減速する。

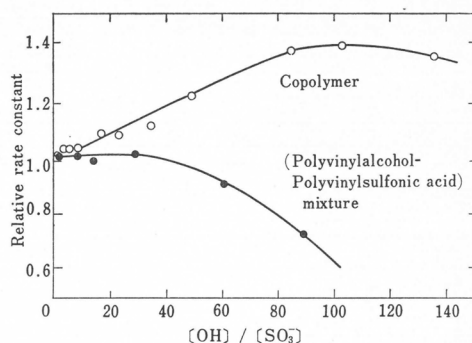
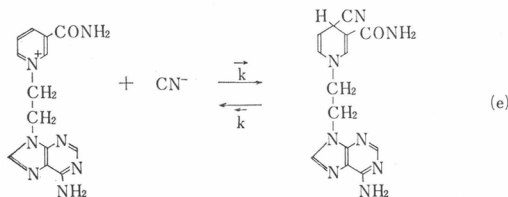


図8 ビニルアルコール-エチレンスルホン酸共重合体によるデキストリンの加水分解反応(80°)  
(文献36より引用)

#### 5. 高分子電解質は触媒といえるか?

これまでにイオン間反応は高分子電解質により加速ないし減速されることは明らかになった。しかし微視的可逆性の原理により、化学反応は正反応と同時に逆反応を含んでいる。高分子電解質により正逆両反応のいずれが影響をうけるかを明確にすることはきわめて興味のある問題である。我々はこの問題を明らかにするために次のような平衡反応を研究した<sup>27, 37, 38)</sup>。



この反応は異符号イオン間反応であるから高分子電解質の添加により正反応は減速された。図9は正反応の反応速度に対する高分子電解質の添加効果と、平衡定数に対する高分子電解質の添加効果とを比較したものである。平衡は高分子電解質の添加により反応物側に移動する。この図から明らかなように  $\vec{k}$  と  $K(=\vec{k}/\overleftarrow{k})$  とは同じ比率で変動する。換言すれば逆反応過程は何らの影響も受けていないことである。逆反応は中性分子の分解反応であり、中性分子と高

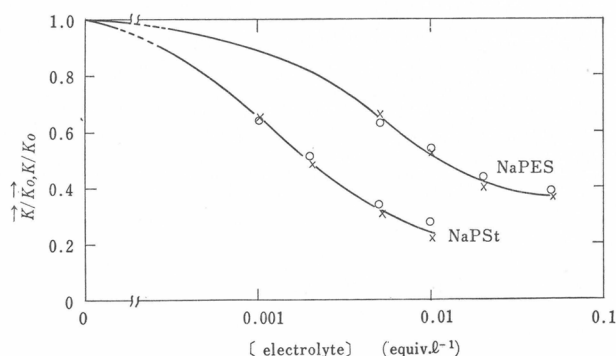


図9 平衡反応の素過程に対する高分子電解質の添加効果(25°)  
 $[\text{NAA}] = 1.98 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $[\text{KCN}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{KOH}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$   
 $\bigcirc : \bar{K}/K_0$ ,  $\times : K/K_0$  (文献27より引用)

分子電解質とは静電的に考えると相互作用が弱いので理解できる結果である。

次に  $\beta$ -ニコチンアミダデニンジヌクレオチド(補酵素I)と  $\text{CN}^-$  との平衡反応を研究した<sup>28)</sup>。この場合には正反応の速度定数は  $7 \times 10^{-8} \text{equiv} \cdot \text{l}^{-1}$  の C16BzPVP (セチル(5%), ベンジル(95%) 基で四級化したポリ-4-ビニルピリジン) の添加で20倍加速された。他方逆反応の速度は3倍加速された。また  $\text{Ni}^{2+}$  と ムレキシド<sup>-</sup> との平衡反応も調べられた<sup>39)</sup>。この場合には正反応は NaPSt の添加で100分の3に減速し、逆反応速度は全く影響をうけなかった。

以上の事例から高分子電解質は反応素過程に対して異なった影響をもつことがわかる。従来、「高分子電解質触媒」(より一般に高分子触媒) という用語が盛んに用いられているが、この表現は嚴重には正しくないことがわかる。なぜならオストワルドによれば、触媒とは正逆両反応に対して同じ比率で影響を与えるものとされているからである<sup>40)</sup>。正確には高分子電解質もしくは高分子化合物はその強い相互作用により反応物、活性錯合体の自由エネルギー状態を変化させていると理解すべきである。最近、平衡反応に対して界面活性剤の添加効果が研究されているが上記と同じく両素反応は異なった影響を受けている<sup>41~44)</sup>。

## 6. 高分子の「触媒」効果に対する熱力学的考察

本節では高分子電解質効果を熱力学的見地から考察してみよう。表3に  $\text{NAA}-\text{CN}^-$  反応の

表3  $\text{NAA}-\text{CN}^-$  間平衡反応の熱力学的諸量(25°) (文献27より引用)

|                                                                     | なし   | 添 加 電 解 質<br>DECS | NaPES | NaPSt |
|---------------------------------------------------------------------|------|-------------------|-------|-------|
| $\Delta G^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$            | 17.5 | 18.0              | 18.1  | 18.0  |
| $\Delta H^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$            | 9.1  | 8.3               | 9.4   | 9.2   |
| $\Delta S^\ddagger (\text{e.u.})$                                   | -28  | -33               | -29   | -29   |
| $\Delta G (\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$                     | -3.1 | -2.6              | -2.5  | -2.6  |
| $\Delta H (\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$                     | -9.8 | -7.5              | -7.7  | -6.6  |
| $\Delta S (\text{e.u.})$                                            | -23  | -16               | -17   | -14   |
| $\Delta G^\ddagger - \Delta G (\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$ | 20.6 | 20.6              | 20.6  | 20.6  |

$[\text{NAA}] = 1.98 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{KCN}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $[\text{KOH}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  
 $[\text{DECS}] = [\text{NaPES}] = 0.02 \text{equiv} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $[\text{NaPSt}] = 0.002 \text{equiv} \cdot \text{l}^{-1}$

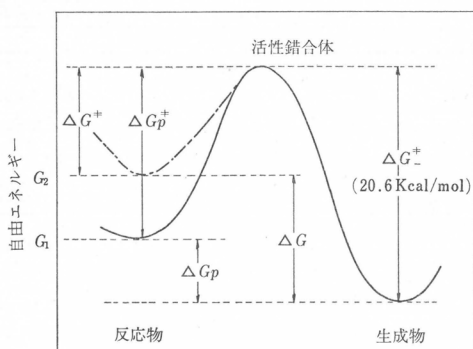


図10 NAA-CN<sup>-</sup> 間平衡反応の自由エネルギーダイアグラム 添字Pは特に区別が必要な場合の高分子電解質の添加系を示す。

な変動は反応物の活量係数の変動によって説明できるわけである。同符号イオン間反応に対する高分子電解質の添加効果に関する自由エネルギー的研究も詳細になされた<sup>29)</sup>。これによれば高分子電解質の添加により、反応物<活性錯合体<生成物、の順位で自由エネルギーが低下した。

次に活性化のエンタルピー ( $\Delta H^\ddagger$ )、エントロピー ( $\Delta S^\ddagger$ ) について検討しよう。一般に高分子電解質の添加により反応が加速される場合、わずかの例外をのぞき  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  の両者は減少する。表4にはその1例として  $\text{Ag}^+$  に誘起される  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$  のアコ化反応に対する熱力学的因子を与えた。同様の減少傾向は、 $\text{Hg}^{2+}$  に誘起される  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$  のアコ化反応<sup>9)</sup>,  $\text{OH}^-$  によるジニトロクロル安息香酸の  $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$  反応<sup>31)</sup>, 2,4-ジニトロフェニルホスフェートの加水分解反応<sup>25)</sup>, Co-錯体 [ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{N}_3^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+$ ] と  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  あるいは  $\text{V}^{2+}$  との電子移動反応<sup>12,14)</sup>, ポリビニルイミダゾールにより加速されたパラニトロフェニルアセテートの加水分解反応<sup>45)</sup>, ジニトロフルオロベンゼンとアミノ酸, ジペプチド, アニリンとのカップリング反応<sup>46)</sup>, メチルアセテートのリグニンスルホン酸による加速反応<sup>47)</sup>, パラニトロフェニルエステルのアルカリ加水分解反応<sup>29)</sup> など種々の反応系で認められている。

逆に  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  の増加によって反応加速が生じている例として,  $\text{Ti}^{3+}$  に誘起される  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$  のアコ化反応<sup>9)</sup>, Co-錯体と  $\text{Fe}^{2+}$  との内圏型電子移動反応<sup>13)</sup>,  $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}-\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$  間電子移動反応<sup>33)</sup>, Dowex-50 によるジペプチドの加水分解反応<sup>48)</sup> などがある。我々は反応の加速は  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  の減少によるのが一般的で,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  の増加によるのは例外的であると考える。 $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  が増加した事例は基質の水和が極度に強い場合やブリッジ機構の反

熱力学的因子を与えた<sup>27)</sup>。そして図10に自由エネルギーダイアグラムを示した<sup>27)</sup>。活性化の自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger$ ) は高分子電解質の添加により増加し, 反応の自由エネルギー ( $\Delta G$ ) も増加する。しかしその差  $\Delta G^\ddagger - \Delta G$ , すなわち逆反応に対する活性化の自由エネルギー ( $\Delta G^\ddagger - \Delta G$ ) は変化しない。明らかに高分子電解質の添加により反応物の自由エネルギーは減少し, そのために  $\Delta G^\ddagger$  が増加しているのである (図10)。この事実は最初にのべた高分子電解質の影響を「第1種塩類効果」としてとらえる考え方と首尾一貫している。すなわち熱力学的

表4  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}$  の  $\text{Ag}^+$  に誘起されたアコ化反応の熱力学的諸量(25°) (文献9より引用)

| 添加電解質           | 濃度 $\times 10^4$<br>(equiv·l <sup>-1</sup> ) | $\Delta H^\ddagger$<br>(kcal·mole <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\ddagger$<br>(e. u.) | $\Delta G^\ddagger$<br>(kcal·mole <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| なし              | 0                                            | 14.4                                              | -15                            | 18.9                                              |
| NaPSt           | 0.3                                          | 12.3                                              | -19                            | 18.1                                              |
| //              | 3.0                                          | 3.3                                               | -41                            | 15.5                                              |
| //              | 30                                           | 12.6                                              | -13                            | 16.6                                              |
| $\text{NaNO}_3$ | 90                                           | 20.8                                              | 8                              | 18.4                                              |

$[\text{Ag}^+] = 7.5 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}^{2+}] = 6 \times 10^{-5}\text{M}$



応系，疎水性が極度に強い場合，三次元ポリマーによる場合など特殊な場合が多いからである。

$\Delta H^\ddagger$ ， $\Delta S^\ddagger$  が減少する理由の 1 つとして，反応物イオンの脱溶媒和が考えられる。これは高分子イオンの近くでの大きな静電場のために反応イオンに水和していた水分子が取りのぞかれる効果であって，そのために反応種イオンのエントロピーが増加し， $\Delta S^\ddagger$  は減少することになる。また脱溶媒和により活性錯合体が生成しやすくなるであろうから，そのために  $\Delta H^\ddagger$  も減少することが考えられる。三次元ポリマーの場合には，系が対照的になるため脱溶媒和がおこりにくい。このため  $\Delta S^\ddagger$  が増加するとも考えられる。また  $Tl^{3+}$  により誘起された  $Co(NH_3)_5Br^{2+}$  のアコ化反応の場合の  $\Delta S^\ddagger$  の増加も， $Tl^{3+}$  カチオンの脱溶媒和がきわめて起りにくいことを考慮に入れば理解できる現象である。

以上を要約すると次のように述べることができる。(1)高分子電解質の加速あるいは減速効果は低分子電解質と同様「第 1 種塩類効果」として総括的に理解することができる。(2)高分子電解質による効果は一般に対応する低分子電解質による効果よりも大きい。(3)高分子電解質による反応加速は一般に  $\Delta H^\ddagger$ ， $\Delta S^\ddagger$  の減少に帰因している。(4)高分子電解質は正逆両素反応に異なった影響を与える。

#### 文 献

- 1) この問題に関する総説として次のものがある。
  - a) I. Sakurada, *J. Pure Appl. Chem.*, **16**, 236 (1968)
  - b) C. G. Overberger, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 217 (1969)
  - c) H. Morawetz, *Adv. Catalysis*, **20**, 341 (1969)
  - d) H. Morawetz, *Accounts Chem. Res.*, **3**, 354 (1970)
  - e) N. Ise, *Adv. Polymer Sci.*, **7**, 536 (1971)
- 2) P. J. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **24**, 185 (1923)
- 3) J. N. Brönsted, *Z. Physik. Chem.*, **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925)
- 4) N. Ise and F. Matsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4242 (1968)
- 5) V. K. LaMer and M. E. Kammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2662, 2669 (1935)
- 6) J. N. Brönsted and R. Livingston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 435 (1927)
- 7) A. R. Olson and T. R. Simonson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1167 (1949)
- 8) N. Ise, *Nature*, **225**, 66 (1970)
- 9) N. Ise and Y. Matsuda, *J. Chem. Soc., Faraday I*, **69**, 99 (1973)
- 10)  $Tl^{3+}$  は加水分解をおこし， $Tl$  イオンの半分は  $Tl(H_2O)_5OH^{2+}$  になっているため， $Tl^{3+}$  系の高分子電解質の効果は  $Hg^{2+}$  系の効果と同等程度に落ちている。
- 11) E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 6797 (1970)
- 12) S. Kunugi and N. Ise, 第22回高分子学会年会，京都 (1973)
- 13) N. Ise and M. Shikata, 第22回高分子学会年会，京都 (1973)
- 14) N. Ise and C. Kim, 第22回高分子学会年会，京都 (1973)
- 15) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, *Chem. Comm.*, **1971**, 99
- 16) T. Okubo, N. Ise and F. Matsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3697 (1967)
- 17) T. Okubo and N. Ise, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A327**, 413 (1972)
- 18) J. C. Warner and F. B. Stitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4807 (1938)
- 19) T. Okubo and N. Ise, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 2493 (1973)
- 20) E. F. J. Duystee and E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4540 (1959)
- 21) L. J. Winters and E. Grunwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4608 (1965)
- 22) E. H. Cordes and R. B. Dunlop, *Accounts Chem. Res.*, **2**, 329 (1969)

- 23) E. J. Fendler and J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **8**, 271 (1970)
- 24) H. C. Kiefer, W. I. Congdon, I. S. Scarpa and I. M. Klotz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **69**, 2155 (1972)
- 25) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, *Polymer J.*, **3**, 476 (1972)
- 26) T. Okubo and N. Ise, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2293 (1973)
- 27) T. Okubo and N. Ise, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4031 (1973)
- 28) T. Okubo and N. Ise, publication in preparation
- 29) T. Okubo and N. Ise, *J. Org. Chem.*, in press
- 30) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, publication in preparation
- 31) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, publication in preparation
- 32) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, publication in preparation
- 33) S. Brückner, V. Crescenzi and F. Quadrioglio, *J. Chem. Soc.*, **A1970**, 1168
- 34) T. Shimidzu and R. L. Letsinger, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 584 (1971)
- 35) 清水他, ポリヌクレオチドに関する研究第1報~第6報, 日化第20年会~高化第18回
- 36) K. Arai and N. Ise, publication in preparation
- 37) T. Okubo and N. Ise, *Tetrahedron Letters*, 321 (1973)
- 38) N. Ise and T. Okubo, *Nature*, **242**, 605 (1973)
- 39) S. Kunugi and N. Ise, publication in preparation
- 40) W. Ostwald, *Phys. Z.*, **3**, 313 (1902)
- 41) E. J. Fendler and J. H. Fendler, *Chem. Comm.*, **1970**, 816
- 42) L. M. Casilo, E. J. Fendler and J. H. Fendler, *J. Chem. Soc.*, **B1971**, 1377
- 43) J. Baumrucker, M. Calzadilla, M. Centeno, G. Lehrman, P. Lindquist, D. Dunham, M. Price, B. Sears and E. H. Cordes, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1152 (1970)
- 44) M. Centeno, G. Lehrmann, M. Urdaneta, P. Lindquist, D. Dunham, M. Price, B. Sears and E. H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 8164 (1972)
- 45) C. G. Overberger, T. St. Pierre, C. Yaroslavsky and S. Yaroslavsky, *J. Amer. Soc.*, **88**, 1184 (1966)
- 46) T. Ueda, S. Harada and N. Ise, publication in preparation
- 47) K. Suzuki and K. Taniguchi, 第21回高分子年会, 東京 (1972)
- 48) J. R. Whittaker and F. E. Deatherage, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3360 (1955)

# 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カ月以内に理事長が作成し、財産目録および事業報告書、ならびに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受けて文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その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。

と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

#### 第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

ただし、理事長が必要と認めた場合、または理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第25条 理事会は、理事現在数の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、文部大臣の許可を受けなければならない。

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

#### 第8章 補 則

第32条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

#### 付 則

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。

前項の役員が就任するまでは、設立者がその職務を行なう。

#### 財団法人 日本化学繊維研究所役員名簿

|         |           |                 |
|---------|-----------|-----------------|
| 理 事 長   | 前 田 敏 男   | 京都大学総長          |
| 常 務 理 事 | 桜 田 一 郎   | 京都大学名誉教授        |
| 〃       | 堀 尾 正 雄   | 京都大学名誉教授        |
| 〃       | 藪 田 為 三   | 東洋紡績株式会社 元監査役   |
| 理 事     | 大 西 一 正   | 京都大学事務局長        |
| 〃       | 岡 村 誠 三   | 京都大学教授          |
| 〃       | 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      |
| 〃       | 井 川 正 雄   | 東レ株式会社 取締役      |
| 〃       | 米 田 豊     | 帝人株式会社 顧問       |
| 〃       | 渡 部 順     | ユニチカ株式会社 常務取締役  |
| 〃       | 松 本 昌 一   | 株式会社 クラレ 理事     |
| 監 事     | 青 木 春 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. 30

(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Vol. 30, 1973)

Published by

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

---

日本化学纖維研究所 第30回講演集

---

昭和48年10月3日 印刷

昭和48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 尼崎印刷株式会社

尼崎市北大物町25番地

---







**Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu**

**Vol. 30**

**(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 30, 1973)**

**October 1973**