

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 3 2 集

昭 和 5 0 年 1 0 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 3 2 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol.32
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 32)

October 1975

昭 和 5 0 年 1 0 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 32集

〔第32回講演会：日時・昭和49年10月9日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

末端に官能基をもつ高分子の合成とそのカップリング反応 (1)

京都大学工学部 高分子化学教室	筏 三 岩 前	田 田 島	義 共 博 一	人 榮 夫 夫
--------------------	------------------	-------------	------------------	------------------

ポリペプチドを含む高分子電解質複合体 (11)

京都大学工学部 高分子化学教室	林 篠 中	田 島	寿 勝 章	郎 郎 夫
--------------------	-------------	--------	-------------	-------------

液晶の流動特性について (27)

京都大学工学部 高分子化学教室	浅 小 野	田 木	忠 重	裕 治
--------------------	-------------	--------	--------	--------

単一光子計数法 (Single-Photon Counting Method) による
光発光特性の時間分解測定について (41)

京都大学工学部 高分子化学教室	西 西	島 本	安 清	則 一
--------------------	--------	--------	--------	--------

ジェン類の放射線重合における開始過程 (55)

京都大学工学部 高分子化学教室	志 岡	賀 村	哲 誠	雄 三
京 都 大 学 原子炉実験所	松 山	山 岡	奉 仁	史 史

ブタジェンの重合の立体化学 (65)

京都大学工学部 合成化学教室	古 川	淳 二
-------------------	--------	--------

含イミダゾール高分子の触媒作用 (75)

京都大学工学部 石油化学教室	福 清	井 水	謙 剛	一 夫
-------------------	--------	--------	--------	--------

高分子材料の破壊に関する研究 (87)

岐阜大学工学部	近 土	隆
---------	--------	---

研究報告抄録 (93)

〔附〕財団法人日本化学繊維研究所寄付行為 (127)

末端に官能基をもつ高分子の合成と そのカップリング反応

筏義人*, 三田共栄*, 岩田博夫*, 前島一夫*

緒 言

ブロックおよびグラフト共重合体は、次のいずれかの方法によって合成されている。一つは、Aポリマー上の活性点からBモノマーを付加重合する方法であり、他の一つは、AポリマーとBポリマーとを官能基を利用してカップリングする方法である。後者のカップリング法では、アニオンリビングAポリマーとリビング失活点をもつポリマーとをカップリングする方法¹⁾が最も一般的である。

上記の方法は、いずれも長所と短所をもっている。すなわち、モノマー重合法は、合成操作は比較的容易であるが、生成共重合体の化学構造規制の困難な場合がある。一方、リビングカップリング法では、逆に化学構造はかなり自由に制御できるものの、その実験方法は単純ではない。また、モノマー重合法と異なって、組合わすことのできるAポリマーとBポリマーの種類も限られている。

本報においては、リビングカップリング法のような特別な実験装置を必要としないで簡単に行える縮合カップリング法について報告する。われわれがここで縮合反応に用いる官能基は塩化アシル基とアミノ基である。高分子同志のカップリング反応においては、一般に反応液中の官能基濃度が極度に低くなるので、反応速度定数 k の高い縮合反応を利用することが望ましい。低分子塩化アシルと低分子アミンとのアミド化反応の k は、 $10^2 \sim 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、きわめて高いことが知られている。

アミド化反応に比較してはるかに反応速度の低いアセタール化反応を利用した縮合カップリング反応に関しては、次報で報告する予定である。

実 験

1. 試 薬

スチレンは常法により精製し、使用直前に減圧蒸留した。酢酸ビニルは、常法により精製、蒸留後アゾビスイソブチロニトリルを加えて重合率が約15%になるまで部分重合してから精留し、72～73℃の留分のうち中間の約1/3を採取して重合に供した。塩化トリクロルアセチル(TCAC), エチレンジアミン(EDA), トリエチルアミン(TEA)および溶媒類は常法により脱水蒸留した。ポリビニルアルコール(PVAL)は市販品を再ケン化精製したもので、未分別のまま使用した。

2. 片末端に塩化アシル基をもつポリスチレン(PS-COCl)の合成

PS-COClは既報²⁾に述べた放射線連鎖移動重合法に従って合成した。すなわち、スチレン-TCAC混合液を脱気後封管し、 C_0^{60} からの γ 線を室温下で照射した。線量率は $1.0 \times 10^4 \text{ rad/}$

*京都大学工学部高分子化学教室

hr である。所定時間重合後、*n*-ヘキサンに投下し沈殿回収した。さらにこのPS-COCl をクロロホルムに溶解し、*n*-ヘキサンを添加して相分離させ、低分子量区分をカットした。得られたポリマーはCaCl₂を乾燥剤とするデシケーター中に保存した。

3. 片末端にアミノ基をもつポリ酢酸ビニル(PVAC-NH₂)の合成

酢酸ビニル-TCAC混合液を脱気封管後、 γ 線照射した。線量率は 3.1×10^4 rad/hr である。重合液をTCACに対して大過剰のEDAを含むクロロホルムに投下後、室温下で30分放置し、末端COCl基をNH₂基に変換した。この反応液を*n*-ヘキサンに投下して、PVAC-NH₂を沈殿回収した。次に、ポリマー中に含まれているEDAおよび塩類を除去するためにアセトン-水系で数回再沈殿した。得られたPVAC-NH₂は減圧乾燥後、デシケーター中に保存した。

4. 主鎖中にアミノ基をもつポリ酢酸ビニル(PVAC-NH'₂)の合成

3.0 wt % PVAl水溶液に所定量のアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール〔NH₂CH₂CH(OC₂H₅)₂〕を加え、2.7 NHCl存在下で24時間アセタール化反応を行なった³⁾。反応温度は60℃である。反応液をアセトンに投下し部分アミノアセタール化PVAlを回収した。次に、このポリマーを有機溶媒可溶にするために、ポリマー中の水酸基を酢酸-塩酸系でアセチル化した⁴⁾。反応は、酢酸140 ml および濃塩酸5 ml の入ったエルレンマイヤーにアミノアセタール化PVAl 5 gを加え、40℃で36時間行なった。反応は、最初不均一状態で進行したが、酢酸化が進むにつれて均一となった。平衡アセチル化度を平衡定数から求めると88 mole % となる。

反応液を氷水あるいはNaClを含む氷水中に投下し、PVAC-NH₂を沈殿回収した。この精製はアセトン-水系での再沈殿の繰返し、およびクロロホルム溶液の遠心分離(NaClの除去)により行なった。

5. 縮合カップリング反応

PVAC-PS ブロック共重合体を合成するブロックカップリング反応は所定量のPVAC-NH₂とPS-COClとをクロロホルムに溶解し、30℃で行なった。PVAC-スチレングラフト共重合体を得るためのグラフトカップリング反応はPVAC-NH₂とPS-COClをクロロホルムに溶解し、25℃で行った。アミノ基に結合しているHClを除去してカップリングを進めるために、TEAをHClアクセプターとして添加した。

反応液を*n*-ヘキサンに投下して全ポリマーを回収後、無水酢酸-ピリジンにて残存水酸基および未反応アミノ基を酢酸化した。

6. 共重合体の分離とキャラクタリゼーション

反応生成物からの共重合体の分離は、ホモPVACの室温下でのメタノールによる抽出およびホモPSの40℃におけるシクロヘキサンによる抽出により行なった。ただし、ブロックカップリング反応生成物からのホモPSの除去は、反応生成物を50℃のシクロヘキサン中に分散させ、それを0℃に冷却後30℃に昇温したときの上澄液を分離することによって行なった。メタノール抽出物が純PVACであることはそのIRスペクトルにより確認し、分離したPSがPVAC部分を含まないことは、薄層クロマトグラフィー(TLC)により確認した。また、このようにして分離した共重合体の純度をTLCにより求めたところ、98%以上であった⁵⁾。

共重合体の化学組成は、P V A C 部分をアルカリ加水分解したときのアルカリ消費量より求めた。グラフト共重合体からの枝 P S の切断は、枝の結合点であるアセタール結合を次のように加水分解することによって行なった。グラフト共重合体のジオキサン溶液に H C l を 1.5 N になるように加え、70℃にて加水分解した。このとき、幹 P V A C のアセチル基も同時に加水分解するのでジオキサンに不溶となるが、切断した P S はジオキサンに溶解している。従って加水分解後、ジオキサン不溶部を遠心分離し、上澄液を水に投下することによって枝 P S を回収した。

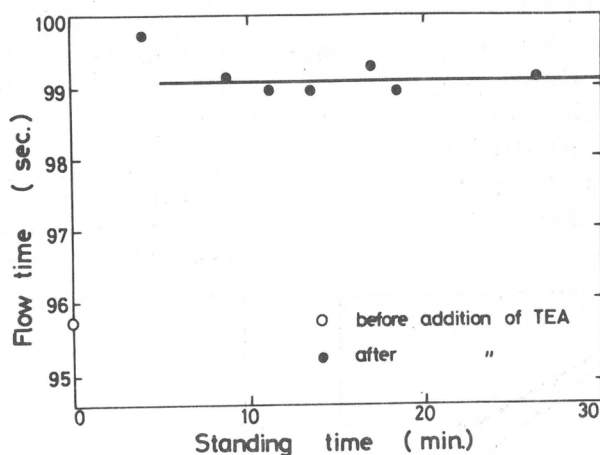
カップリング用プレポリマー、純共重合体および切断した枝 P S の数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、High-Speed Membrane Osmometer (Hewlett - Packard 502 型または Knauer 社製) を用い THF 中で測定した。

結 果 と 考 察

1. ブロックカップリング反応

1.1 反 応 速 度

カップリング反応速度に関する知見を得るために、反応液の粘度の時間変化を追跡した。その結果を図 1 に示す。用いた P S - C O C l の $\bar{M}_n$ は 9.38×10^4 であり、P V A C - N H₂ の $\bar{M}_n$ は 7.56×10^4 である。反応液の全ポリマー濃度は 0.833 g / d l であり、ポリマーの重量比は P S



第1図 Change of flow time of reaction mixture in a viscometer with time.

- C O C l / P V A C - N H₂ = 5 / 1 である。図に見られるように、T E A を反応液に添加すると ([T E A] = 0.08 m l / d l) , 反応液の粘度は上昇し、カップリング反応の起こっていることがわかる。しかし、粘度上昇度は測定時間内にすでに飽和値に達している。従って、このように反応速度が高い場合、その反応速度定数を求めるためには、粘度変化の追跡よりも他の方法を用いなければならない。

1.2 最適反応率を与える P C - C O C l / P V A C - N H₂ 混合比の決定

プレポリマーがブロックカップリング反応を起こすと、その反応液の極限粘度数 $[\eta]'$ は次式で

与えられる。

$$[\eta]' = [\eta]_a + \left\{ (1 - f_s) [\eta]_s - \left(1 + \frac{\bar{M}_a}{\bar{M}_s} f_s \right) [\eta]_a + f_s \left(1 + \frac{\bar{M}_a}{\bar{M}_s} \right) [\eta]_b \right\} w_s$$

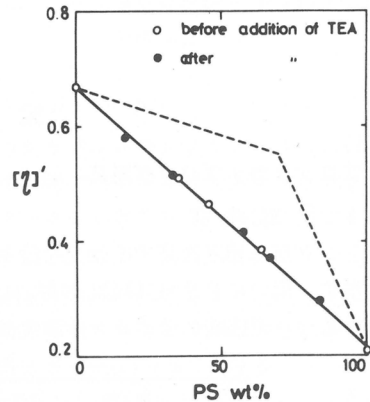
(ただし $\frac{m_a}{\bar{M}_a} f_a \geq \frac{m_s}{\bar{M}_s} f_s$ の場合)

(1)

ここで $[\eta]_s, [\eta]_a, [\eta]_b$ はそれぞれ出発 PS-COCl, 出発 PVAC-NH₂, 生成ブロック共重合体の $[\eta]$ である。 f_s, f_a はそれぞれ PS-COCl, PVAC-NH₂ の有効官能基含有重量分率, $\bar{M}_s, \bar{M}_a$ は PS-COCl, PVAC-NH₂ の $\bar{M}_n$, m_s, m_a は使用した PS-COCl, PVAC-NH₂ の重量である。 w_s は PS-COCl の重量分率 ($= m_s / (m_s + m_a)$) である。式 (1) の誘導において, 生成するブロック共重合体の $[\eta]_b$ は, w_s に無関係であるという仮定をおいた。

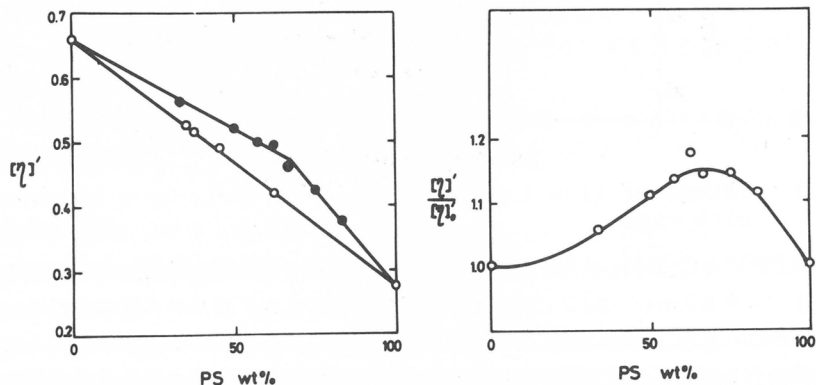
図 2 中の破線は, 式 (1) に基づいて $[\eta]'$ の w_s 依存性を定性的に示したものである。

最適混合比は, $m_a f_a / \bar{M}_a = m_s f_s / \bar{M}_s$ すなわち PS-COCl と PVAC-NH₂ のすべての有効官能基が反応したときの混合比であるから, 破線の交点が最適反応率を与える PS-COCl と PVAC-NH₂ との混合比ということになる。図 2 中の実験は, PS-COCl が失活して PS-COOH となった PS ($f_s = 0$) を用いて, 種々の PS -



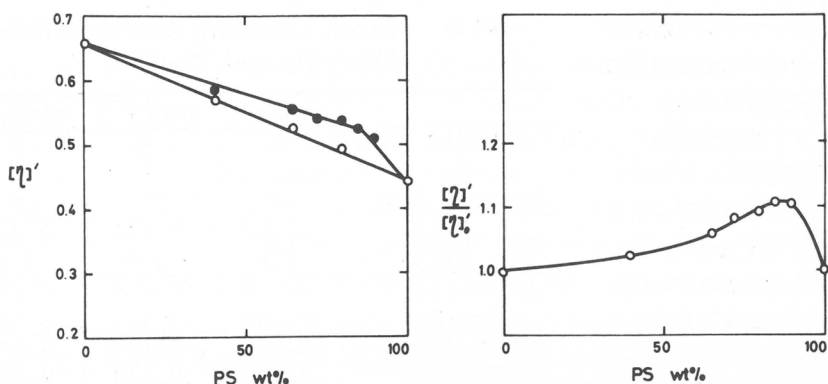
第 2 図

A theoretical plot of $[\eta]'$ against PS wt% for the reaction of PS-COCl with PVAC-NH₂ (-----) and the observed dependence of $[\eta]'$ on PS wt% in the mixture of PS-COOH and PVAC-NH₂ (——).

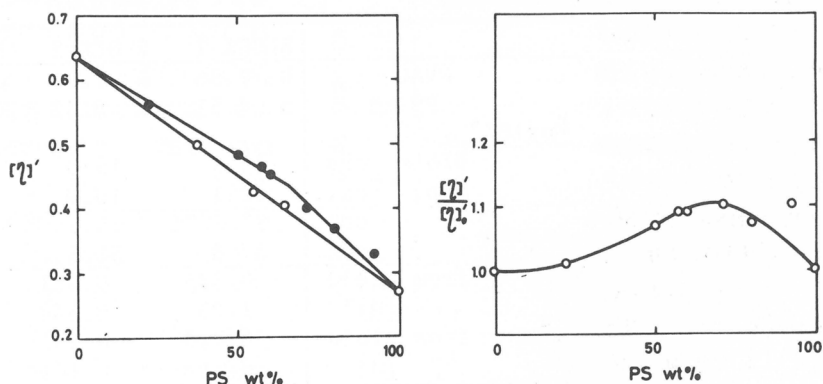


第 3 図

Dependence of $[\eta]'$ on PS wt% in the polymer mixture for PVAC-B/PS- α coupling: (o) before addition of TEA; (●) after addition of TEA. The right hand side of the figure illustrates $[\eta]'/[\eta]_0$ where $[\eta]_0$ is the limiting viscosity number of the reaction mixture before addition of TEA.



第4図 Dependence of $[\eta]'$ on PS wt% in the polymer mixture for PVAC-B/PS- β coupling: (o) before addition of TEA: (●) after addition of TEA. The right-hand side of the figure illustrates $[\eta]'/[\eta]_0$ where $[\eta]_0$ is the limiting viscosity number of the reaction mixture before addition of TEA.



第5図 Dependence of $[\eta]'$ on PS wt% in the polymer mixture for PVAC-C/PS- α coupling: (o) before addition of TEA: (●) after addition of TEA. The right-hand side of the figure illustrates $[\eta]'/[\eta]_0$ where $[\eta]_0$ is the limiting viscosity number of the reaction mixture before addition of TEA.

PVAC 混合比のクロロホルム溶液に TEA を添加および添加しない場合の $[\eta]'$ を測定したときの値である。この場合明らかに TEA を添加しても混合系の粘度は次式の単純ブレンド系の粘度に一致している。

$$[\eta]' = w_s [\eta]_s + (1 - w_s) [\eta]_a \quad (2)$$

本実験における最高混合比は、結局、種々の PS-COCl/PVAC-NH₂ 混合比のクロロホルム溶液に HCl を加えて縮合カップリング反応を阻止した場合とさらに TEA を加えて反応を進行させた場合とで粘度測定を行なうことにより決定した。反応液の全ポリマー濃度は 0.833 g/dl であり、 $[\eta]'$ は $\ln \eta_{rel}/c$ に等しいと近似して求めた。 $\bar{M}_n$ の異なる PS-COCl と PVAC-NH₂ とをいろいろ組み合わせたときの結果を図 3, 4, 5 に示した (それぞれの $\bar{M}_n$ については表 2 を参照せよ)。これらの図から明らかなように、HCl を加えて PVAC-NH₂ を PVAC-NH₃ Cl としてブロックカップリング反応を抑えたときの粘度は、単純ブレンド系の粘度式 (2) に一致し、

TEAを加えてカップリング反応を進めたときの粘度は二本の直線上にのり、式 (1) を満足している。

1.3 ブロック共重合体の合成

上述のように、最高反応率を与えるPS-COClとPVAC-NH₂との混合比が求められるので、次にこの最適混合比のところでカップリング反応を行ない、ブロック共重合体を合成した。反応に用いたクロロホルム溶液の全ポリマー濃度は5.0 g/dlであり、TEA添加後10分間放置した。表1にカップリング反応条件、図3～5から求めた最適混合PSwt%，プレポリマーおよび生成ブロック共重合体の重量および $[\eta]$ を示した。表2は生成ブロック共重合体の $\bar{M}_n$ および有効官能基含率 f_s 、 f_a などを示したものである。表中のブロック共重合体の実例 $\bar{M}_n$ は浸透圧測定より、計算値は $\bar{M}_s + \bar{M}_a$ より求めた。ブロック共重合体の実測化学組成はそのアセチル基含量の定量値より、計算値は $\bar{M}_s$ 、 $\bar{M}_a$ より求めた。また f_s 、 f_a はそれぞれホモポリマー量とブロック共重合体の生成量とから計算、あるいは式(2)に各 $[\eta]_b$ の値を代入することによって求めた。

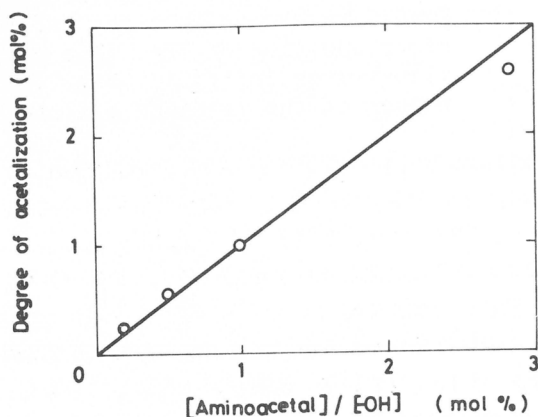
表2によると、ブロック共重合体の M_n および組成の実測値と計算値はほぼ一致しており、縮合カップリング反応が定量的に進んでいることを示している。 f についていえば、Block 1を除けば、重量法から求めた f と $[\eta]$ から計算した f とはよく一致している。特に f_s は1よりかなり低いが、これについては後ほど考察する。

第1表 Block Coupling Reaction between PVAC-NH₂ and PS-COCl

	BLOCK 1	BLOCK 2	BLOCK 3
PVAC	B	B	C
PS	α	β	α
PSw% at peak	67	85	65
PS $[\eta]_s$	0.268	0.441	0.268
wt(g)	2.0	2.0	2.0
PVAC $[\eta]_a$	0.658	0.658	0.635
wt(g)	0.985	0.353	1.077
Block $[\eta]_b$	0.638	0.783	0.670
cop. wt(g)	0.626	0.470	0.475

第2表 Molecular Weights of Block Copolymers and Block Efficiencies of PS-COCl and PVAC-NH₂

		BLOCK 1	BLOCK 2	BLOCK 3
	PVAC	B 7.56	B 7.56	C 7.03
	PS	α 4.51	β 9.38	α 4.51
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	Block obs.	12.5	15.9	10.3
	cop. cal.	12.1	16.9	11.5
St wt%	obs.	37.5	56.2	42.3
	cal.	37.3	55.5	39.2
f_a	from yield	0.385	0.631	0.301
	" $[\eta]$	1.03	0.644	0.386
f_s	from yield	0.113	0.141	0.103
	" $[\eta]$	0.306	0.141	0.133



第6図 Acetalization of PVAL with aminoacetaldehyde diethylacetal in aqueous solution.

2. グラフトカップリング反応

2.1 アミノアセタール化PVAC (PVAC-NH₂) の合成

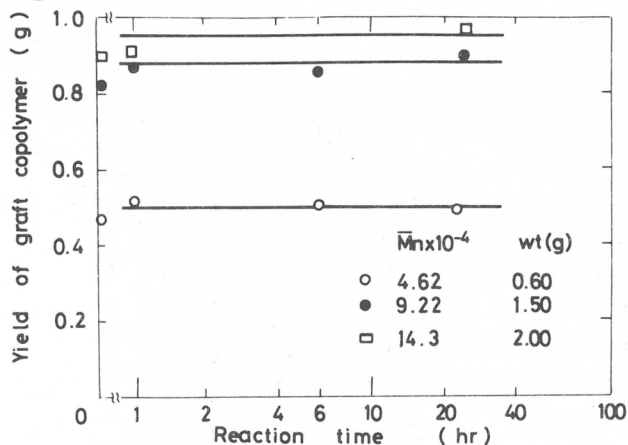
実験の部で述べたように、PVALをアミノアセタール化したのち、その水酸基を酢酸化することによってPVAC-NH₂を合成した。図6は、PVALのアセタール化に及ぼすアミノアセタールデヒドジエチルアセタールの濃度の影響を示したものである。アミノ基含量は電導度滴定により測定した⁶⁾。図からわかるように、添加したアミノアセタールデヒドは定量的にアミノアセタール化している。この部分アミノアセタール化PVALを酢酸化して得たアミノアセタール化PVACは、メタノール、アセトン、ピリジン、THF、クロロホルムに可溶であった。ベンゼン、トルエンには溶解せず、膨潤するだけであった。このPVAC-NH₂のクロロホルム溶液にトルエンジイソシアネートを添加後、TEAを加えると直ちにゲル化した。

本実験においては、すべてアセタール化度が2.0モル%のPVAC-NH₂を用いた。その $\bar{M}_n$ は 1.30×10^4 であるので、PVAC-NH₂ 1分子あたりの平均NH₂基数は30コとなる。

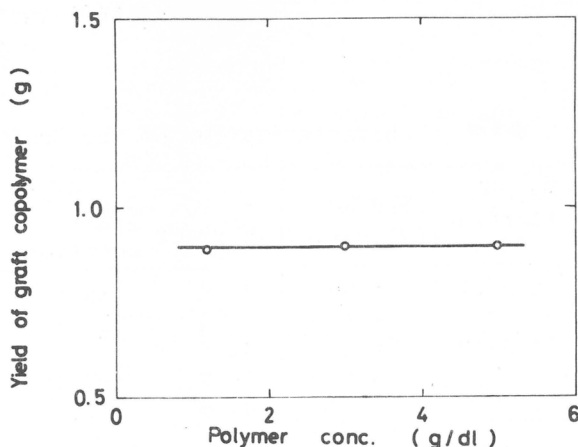
2.2 カップリング反応に及ぼす反応時間およびポリマー濃度の影響

図7にカップリング反応時間に対してグラフト共重合体収量をプロットした。用いたPVAC-NH₂量は0.30 gで、PS-COClの $\bar{M}_n$ および使用量は図中に示す通りである。反応液の全ポリマー濃度はつねに5.0 g/dlであり、反応時間はTEAを添加してから数分間溶液を攪拌後直ちに反応停止したものから、24時間まで変えた。図7に見られるように、PSの $\bar{M}_n$ に無関係にきわめて短時間のうちに反応が飽和値に達している。これはブロックカップリングの場合と同じ傾向である。

カップリング反応に及ぼすポリマー濃度の影響を知るために、PVAC-NH₂を0.30 g、 $\bar{M}_n = 9.22 \times 10^4$ のPS-COClを1.50 g用い、全ポリマー濃度が1.2 g/dl、3.0 g/dlおよび5.0 g/dlになるようにクロロホルム量を変えて縮合反応を1時間行なった。そのときのグラフト共重合体収量を示したのが図8である。明らかにこの濃度範囲では濃度の影響は認められない。ただし興味あることには、ポリマー濃度が5.0 g/dlの場合には



第7図 Influence of reaction time on graft copolymer yield.

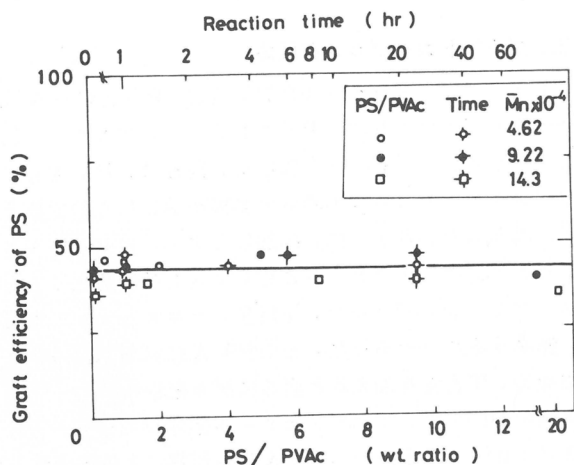


第8図 Influence of polymer concentration on graft copolymer yield.

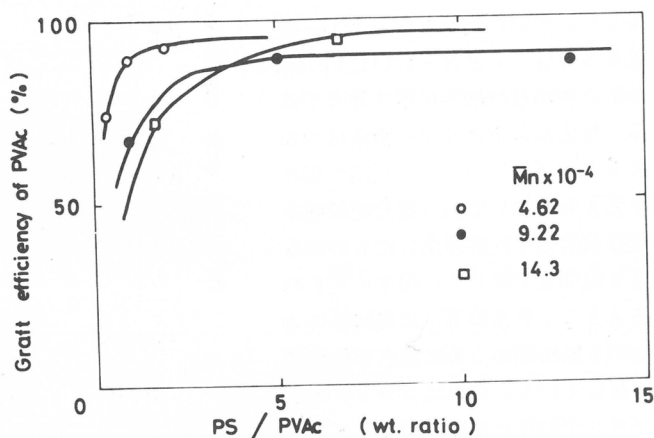
反応前の混合液は相分離のために若干白濁していたのが、TEAを添加すると直ちに透明になった。これは、HCl アクセプターであるTEAを添加することにより、アミノ基からHCl がはずれると同時にカップリング反応が起こったためと考えられる。

2.3 グラフト効率

PS-COCl のグラフト効率 (= グラフト反応に与えたPS重量 / 全仕込みPS重量) と PS-COCl / PVAc-NH₂ 混合比および反応時間との関係を図9に示した。図によると、混合比、PS-COCl の $\bar{M}_n$ および反応時間に無関係に、PS-COCl のグラフト効率は約40%である。用いたPS試料が異なってもほぼ一定の40%を示すことから、グラフト効率が100%より低い原因がCOCl 基の加水分解によるとは考えられない。反応液中のPVAcのNH₂ 基モル量はPSのCOCl 基モル量よりはるかに高いので、このグラフト効率はブロックカップリング反応の場合における有効官能基含率 f_g と同じ意味を



第9図 Influence of polymer wt. ratio in feed and reaction time on graft efficiency of PS-COCl.



第10図 Influence of polymer wt. ratio in feed on graft efficiency of PVAc-NH₂.

第3表 Characterization of the Graft Copolymers of Fig. 11

$\bar{M}_n$ of starting PS	PS/PVAc (wt. ratio)	wt% PS in graft	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$		number of ^{a)} branches	$\bar{M}_B^b)$ $\bar{M}_{B,0}$
			graft copolymer	branch part		
9.22 $\times 10^4$	1.00	40.6	36.1	14.7	1.60	1.65
"	5.00	67.0	55.8	37.8	4.10	1.42
14.3 $\times 10^4$	1.67	46.8	42.7	20.0	1.40	1.75
"	6.65	66.9	47.4	31.7	2.11	1.21
"	20.0	84.0	103	87.0	5.78	1.25

a) per graft copolymer molecule

b) $\bar{M}_n$ of backbone part

c) $\bar{M}_n$ of starting PVAc (=13.0 $\times 10^4$)

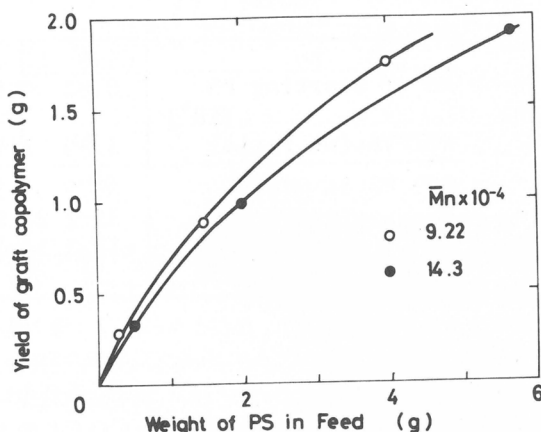
もつと考えられる。そうすると、ブロックカップリングにおける f_p が約10%という表2の結果は、PS-COClがPVAC-NH₂とカップリングする以前にその一部のCOCl基がCOOH基に加水分解してしまっていたということに起因するのであろう。加水分解が起こっていないと思われるグラフトカップリングの場合、PS-COClの有効官能基含率がなぜ40%のように低いのかということに関してはさらに詳しく連鎖移動重合を行なって検討した。詳細は別報⁷⁾にて報告するが、その結果によると、たとえ連鎖移動定数 C_s の高い連鎖移動剤XHを用いて重合しても、末端にX基をもつ重合体の分率はかなり低い場合がある。

図10は、幹PVAC-NH₂のグラフト効率をPS/PVAC仕込混合比に対してプロットしたものである。PS/PVACが小さい場合、すなわちPVACに対するPS量が少なく生成グラフト共重合体中の枝の本数がきわめて低い場合には、枝を1本も持たないホモPVACがかなり存在している。この結果は枝の本数から予想される幹PVACの理論反応率⁸⁾にほぼ一致している。

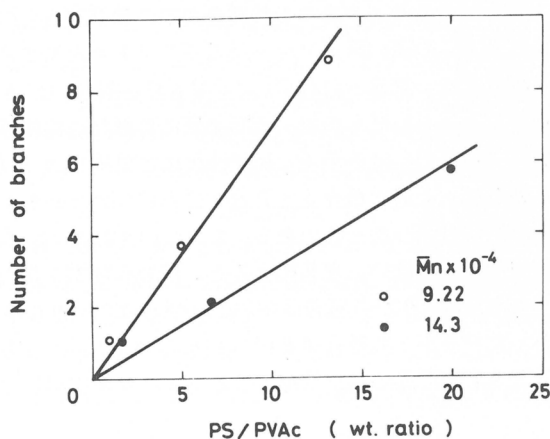
2.4 グラフト共重合体の合成

枝の数の異なるグラフト共重合体を合成する目的で、PVAC-NH₂¹量を一定にし、PS-COCl量を変えてカップリング反応を行なった。反応液のポリマー濃度は5.0 g/dlで、反応時間は24時間である。得られたグラフト共重合体の収量を図11に示した。また、グラフト共重合体のキャラクタリゼーション結果を表3にまとめて示した。図11に見られる通り、PS-COClの添加量が増大するほど収量も増加している。

グラフト共重合体1分子中の枝の本数は、一般にグラフト共重合体中の枝PS部分の $\bar{M}_n$



第11図 Relationship between weight of PS-COCl in feed and graft copolymer yield.



第12図 Number of graft branches formed per original backbone molecule.

第4表 Comparison of Length of Original and Separated PS's

	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$[\eta]^a$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$[\eta]^a$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$[\eta]^a$
starting PS	14.3	0.617	9.22	0.387	4.62	0.260
grafted PS	15.8	0.718		0.397		0.272

a) CHCl₃, 25°C

第5表 Other Examples of Coupling Reaction of Partially Aminoacetalized PVAC with PS Having an Acyl Chloride End Group (25°C, 24 hr, NH₂ content in PVAC = 2.0 mole%)

Exp. no.	CG-8	CG-1	CG-9	CG-7	CG-10	CG-2
$\bar{M}_n$ of starting PS (10^4)	0.82	0.94	2.03	8.95	8.90	12.3
PS/PVAc(wt.ratio)	3.30	1.50	5.00	25.0	15.0	3.0
wt% PS in graft	33.9	61.3	49.2	79.0	68.3	63.1
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$ {graft cop. branch part	33.2	22.9	53.0	53.0	71.7	44.3
	11.3	14.1	26.1	41.9	48.9	27.9
Number of branches	14	15	13	4.7	5.6	2.3

を枝PS 1本の $\bar{M}_n$ で除すことによって求められる。表3中の枝の本数を求めるにあたっては、各枝PSの $\bar{M}_n$ として出発PS-COClの $\bar{M}_n$ を採用した。これが妥当なことは、実際にグラフト共重合体から切断分離したPSと出発PS-COClの $\bar{M}_n$ および $[\eta]$ を比較した表4によって支持される。もし $\bar{M}_n$ の低いPSが優先的にカップリング反応に参加したとすると枝PSの長さは出発PSより短いはずである。ところが、表4によると、逆に切断した枝PSのほうがわずかに長い。これは切断枝PSの回収時に低分子量PSが逃げたためと思われる。

表3によると、グラフト共重合体中の幹PVACの $\bar{M}_n$ は出発PVAC-NH₂の $\bar{M}_n$ より高い。これは $\bar{M}_n$ の高い幹ポリマーほどグラフトされやすいため、理論的予想に一致する⁸⁾。

図12は、PS-COCl/PVAC-NH₂仕込比に対して出発幹ポリマー1分子あたりの枝の数をプロットしたもので、両者の間に良好な直線関係が認められる。この事実は、本反応条件下では、PS-COClはその $\bar{M}_n$ に無関係に定量的にカップリング反応していることを示している。

表5は、上述の場合よりPS-COClのモル数を高くしてグラフトカップリング反応したときの枝の本数を示したものである。ただしいずれもPS-COClのCOCl基濃度は、PVAC-NH₂のNH₂基濃度よりも低い。表5によると、枝の本数が15のものも得られている。

これらのグラフト共重合体中のアセチル基をアルカリ加水分解することにより、PVALに多数本の枝PSの結合したグラフト共重合体を得ることができた。これらのPVAl-スチレングラフト共重合体は、PVAlとPSの共通溶媒であるフェノールに可溶であった。

文 献

- 1) M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers, and Electron-Transfer Processes, Interscience Publ., N.Y. (1968).
- 2) Y. Ikada and T. Kawahara, *JAERI Report*, 5, 93 (1973).
- 3) 山本晃, 学位論文 (1956)
- 4) 畔柳, 桜田, 高化, 6, 419 (1949)
- 5) F. Horii, Y. Ikada, and I. Sakurada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 755 (1975).
- 6) Von O. Pfundt, *Angew. Chem.*, 46, 218 (1933).
- 7) Y. Ikada, H. Iwata, and S. Nagaoka, to be published.
- 8) Y. Ikada and F. Horii, *Makromol. Chem.*, 175/1, 227 (1974).

ポリペプチドを含む高分子電解質複合体

林 寿郎*, 篠田勝郎*, 中島章夫*

1. 緒 言

反対符号の電荷をもつ二種類の高分子電解質の間で示される相互作用は、生体内反応や多くの生合成過程の反応モデルとして重要な意義をもつが、さらにこのようにして得られる高分子電解質複合体は、それらを構成する成分ポリマーにみられない全く新しい興味ある特性、機能を発現することが期待される。我々はこの種の高分子相互作用に与える高分子鎖コンホメーションや解離基の型、数および位置などの効果を中心に、種々のタイプの高分子電解質の組合せについての検討を進めているが、本報では電解質ポリペプチドの水溶液中におけるコンホメーション及びその安定性に及ぼす反対符号の電荷をもつ高分子電解質の効果を中心に報告する。ここでは、正の電荷をもつポリペプチドとして、ポリ-L-リジンを、負の電荷をもつものとして、ポリ-L-グルタミン酸およびポリ-D-グルタミン酸をとりあげた。これらはいずれも弱電解質系高分子であると同時に、適当な条件下では主鎖が規則的な分子形態をとり、いわゆる単純化された蛋白質モデルとしても興味深いものがある。

本報ではこれらの高分子電解質複合体の成分の組合せとして、ポリペプチド—ポリペプチド系、ポリペプチド—多糖類の系、およびポリペプチド—合成高分子の系の三種類について、それぞれの系の相互作用の特異性を、水溶液中におけるポリペプチドの分子形態と安定性について評価することにより検討した。上記の組合せの中でも、ポリペプチド—多糖類の系は、多様な組成、構造、機能をもつ生体物質のモデルとしてきわめて興味深いものがある^{1,2)}。Gelmanら^{3~8)}も、最近の彼らの一連の研究報告において、生体の結合組織の基質成分モデルとして、ポリ-L-リジンやポリ-L-オルニチンとコンドロイチン硫酸、デルマタン硫酸などの酸性ムコ多糖の組合せについてそれらの間で示される高分子相互作用の検討を行なっている。本報では多糖類の例として、グリコールキトサン、硫酸化セルロース、ヘパリンをとりあげた。最後に合成高分子の電解質としては、ポリエチレンイミンとポリアクリル酸を用いた。実験手段としては、主として円偏光二色性および旋光分散により水溶液中でのコンホメーションについて検討した。

2. 実験の部

2.1 試 料

ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート (PBLG)、ポリ- γ -ベンジル-D-グルタメート (PBDG)、およびポリ- ϵ -カルボベンゾキシ-L-リジン (PCBL) はいずれも従来からよく知られるNCA法⁹⁾により合成した。重合はトリエチルアミン触媒 (TEA) を用い、ジオキサン/塩化メチレン (1/1) 混合溶媒中 25°Cで行ない、得られた重合体試料の数平均分子量をKnauer

* 京都大学工学部高分子化学教室

型高速度浸透圧測定より求めた。PBLGは $M_n = 209,000$, PBDGは $M_n = 146,000$ および PCBLは $M_n = 238,000$ であった。

ポリ-L-グルタミン酸 (PLG) , ポリ-D-グルタミン酸 (PDG) は、それぞれPBLGおよびPBDGのベンゼン溶液 (濃度は約 0.5 g/dl) に、乾燥臭化水素ガス (HBr) を吹き込み、側鎖の脱ベンジル化を行なった。ポリ-L-リジン (PLL) は、ジオキサン/クロロホルム (1/1) 混合溶媒中、HBr ガスを作用させ脱カルボベンゾキシ化を行なわせて得た。上記試料はいずれも紫外吸収スペクトルおよび元素分析よりほぼ完全に脱離反応が終了していることが確認された。さらに、それぞれの 0.1 N-NaCl 水溶液中における $[\eta]$ 測定から、いずれも著しい主鎖切断は認められな

いと推定された。

硫酸化セルロース (SCS) はKELCO-LV-1 (Na塩) , ヘパリンNa塩 (Hep.) は半井化学製をいずれも透析して供試した。試料濃度は電導度滴定 (SCS, Hep. についてはDowex # 50 カラムを通し H^+ 型にして) により決定した。SCSのグルコース・ユニット当りの硫酸基数は2.5であり、Hep.の硫酸基とカルボキシル基の存在比は2.2対1であった。グリコールキトサン (GC) は和光純薬製 (Lot # LM9931) をMB-1で処理したあと、電導度滴定、pH 滴定より濃度および解離度を求めた。ポリエチレンイミン (PEI) およびポリアクリル酸 (PAA) は、いずれも市販品を精製して用いた。ポリアクリル酸は分別後、 $[\eta]$ 測定により平均重合度 $P_n = 7100$ のものを使用し、ポリエチレンイミンは粗分別により、推定平均重合度 $P_n = 210$ のものを用いた。

2.2 測 定

円偏光二色性 (CD) および旋光分散 (ORD) の測定には、日本分光J-20型CD/ORD測定装置を用い、 $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ で波長領域 $250 \sim 200 \text{ nm}$, あるいは $280 \sim 200 \text{ nm}$ で測定した。モル残基ダ円率 $[\theta]_\lambda$ および有効残基旋光度 $[R]_\lambda$ の算出には、それぞれのポリペプチド成分の濃度を基準にして求めた。PLG/PLLおよびPDG/PLL系の場合は、 $\text{pH} > 7$ においてはPLL, $\text{pH} \leq 7$ においてはPLGまたはPDGの濃度を基準にした。試料水溶液の濃度は、いずれも電導度滴定および乾燥重量法より決定した。大体 $0.002 \sim 0.003 \text{ M}$ の濃度範囲で測定を行なった。

3. 結果と考察

3.1 ペプチド吸収帯とコンホメーションの同定

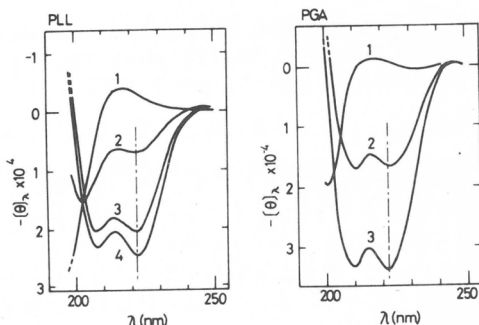
蛋白質およびポリペプチド類では、主鎖ペプチドCONHに多数の π 電子をもつため良い発色団となり、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移と $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく二種類の代表的な吸収帯が観測される。¹⁰⁾ $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸収帯は基底状態にある π 電子が励起の π^* 状態に遷移するとき、その必要エネルギーを光から吸収することによって起るもので、 200 nm 付近に吸収をもつ $N \rightarrow V_1$ 遷移と、これと直交して 165 nm に吸収をもつ $N \rightarrow V_2$ 遷移が存在するが後者は実験的には未だ観測されていない。 $(N \rightarrow V_1) \pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収帯は、主鎖が α -ヘリックスを形成すると 190 nm と $205 \sim 208 \text{ nm}$ の2本吸収帯に分裂すると同時に吸光係数の変化がおこる。それに対して、主鎖がランダム・コイルとなる場合には 200 nm に唯一の負の吸収ピークを示し、 β -型では $195 \sim 198 \text{ nm}$ に正の吸収ピークが示される。他方、 $n \rightarrow \pi^*$ 吸収帯は、ペプチドの酸素原子にある非結合電子が π -電子の励起状態に移る遷移による吸収帯であり、主鎖がランダム・コイルである場合には、この遷移が禁制されてい

るために吸収がおこらない。しかし、例えば α -ヘリックスを形成するような場合には、非結合電子と π 電子の混合がおこるため、222 nm に負の吸収ピークが示される。 β -型になると217 nm に負の吸収ピークがあらわれる。いうまでもなく、CD-スペクトルは左、右円偏光に対する吸光係数の差異を観測するものであり、上述したような吸収ピークの高さがコンホメーションの同定に直接的に有用な尺度となるわけである。普通、 β -型が存在しない場合には、222 nm の負の吸収ピークの高さで α -ヘリックスの定量が可能となるが、 α -型と β -型を独立に定量することは困難とされている。^{11~13)}

CD-スペクトルの測定により、実験的にモル残基ダ円率 $[\theta]$ を算出するには(1)式が用いられる。ここで、 θ_λ , c , l および M はそれぞれ、測定波長におけるダ円率 (degree), 試料濃度

$$[\theta]_\lambda = \frac{\theta_\lambda}{c \cdot l} \cdot \frac{M}{100} \quad (1)$$

(g/l), セル長さ (dm) および残基当りのモル量である¹⁴⁾。PLG, PLLについて、それぞれ各 pH における CD-スペクトルを測定した結果の例を第1図に示す。第1図において、鎖線は



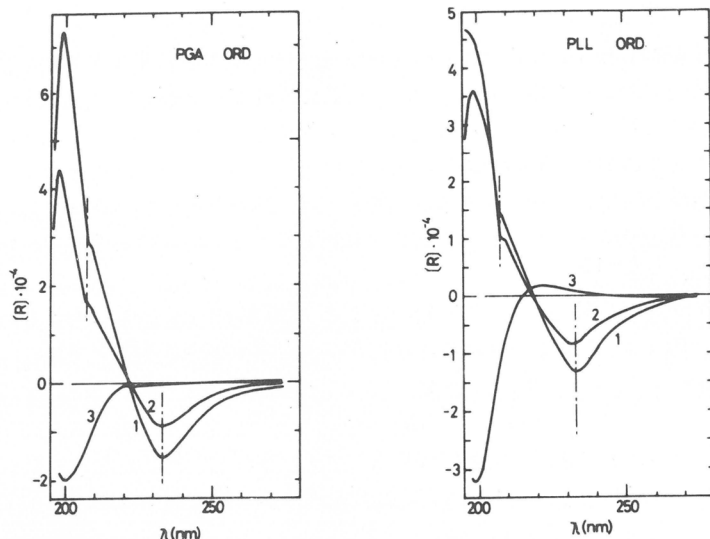
第1図 The CD curves of PLG and PLL in aqueous solutions at various pH (25°C): PLG; 1) pH=6.87, 2) pH=5.55, 3) pH=4.20; PLL; 1) pH=5.90, 2) pH=9.53, 3) pH=9.90, and 4) pH=11.28.

222 nm の波長位置を示しており、 $[\theta]_{222}$ の値から α -ヘリックスの定量がなされる。PLG に対して f_H (ヘリックス含率) = 1 に対する $[\theta]_{222}$ の値は -40000 という値が報告されている^{10, 11)}。

次に、左右円偏光に対する屈折率の差異に基く直線偏光面の回転の度合い (旋光強度) あるいは旋光強度の波長依存性 (ORD) もまた分子形態を反映するわけである。第2図はPLGおよびPLLの各 pH における ORD-スペクトルを示す。主鎖が α -ヘリックスを形成するときには、233 nm に谷が、210 nm に肩が、そして199 nm に山が観測される。233 nm の谷は $n-\pi^*$ 遷移に基づくものである。ランダム・コイルの場合には206 nm 付近の唯一つのコットン効果をもつスペクトルが得られるため、233 nm の谷の深さから α -ヘリックスの定量がなされる。 β -型の場合には230 nm に谷が、205 nm に山が観測されるため、 α -型と β -型が混在するときには定量が不可能となる。有効残基旋光度 $[R]_\lambda$ の算出には(2)式が用いられる^{10, 11)}。ここで、

$$[R]_\lambda = \left(\frac{3}{n^2 + 2} \right) \left(\frac{M}{100} \right) \frac{1000 \alpha_\lambda}{c \cdot d} \quad (2)$$

n , M , c および d はそれぞれ溶媒の屈折率, 平均残基量, 濃度 (g/dl), およびセル長さ (cm)

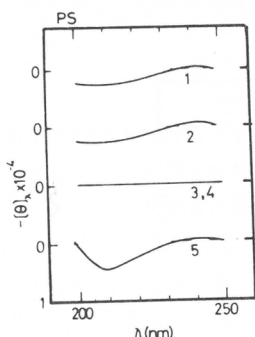


第2図 The ORD curves of PLG and PLL in aqueous solutions at various pH (25°C): PLG; 1) pH=4.20, 2) pH=5.36, 3) pH=6.87; PLL; 1) pH=10.90, 2) pH=9.87, and 3) pH=8.13.

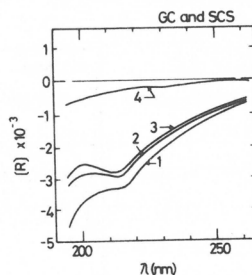
であり、 α_λ は波長 λ における旋光度(deg)をあらわす。PLGに対しては $f_H = 1$ に相当する $[R]_{233}^h$ の値としては -15700 が、 $f_H = 0$ (完全ランダム)に相当する値は $[R]_{233}^c = +1700$ という値が報告されている¹⁰⁾。図1および図2より明らかなように、PLLの $[\theta]_{222}$ 、 $[R]_{233}$ 一値は一般にPLGの場合よりも小さくなっている。これは、PLLが水溶液中で $f_H < 1$ となり完全 α -ヘリックスを形成することができなためか、あるいはPLL固有の $[\theta]_{222}^h$ 、 $[R]_{233}^h$ 一値の基準がPLGの場合と異なるためか、ここでは明らかではない。PLGの場合でも水溶液中では一般に $f_H < 1$ であるという報告もあり¹⁵⁾、 α -ヘリックスの定量の厳密な考察は未だ早計といわねばならないであろう。次に、PLLの場合、pHの小さな領域においてはCDースペクトルが218 nm付近に小さな正の山を与えている。これは一般のランダム・コイルとは異なった、いわゆるextended stateをとるチャージをもったコイルであることを示している。この構造についてはかなり詳細な検討も加えられてきているが¹⁶⁾、未だ十分に確立するまでには至らないようである。

3.2 多糖類のCDとORD

多糖類はそれ自身が複雑な骨格鎖をもっており、当然CDやORDに対して特異な吸収や旋光性を示すことが期待される。たとえば、ヘパリン水溶液については種々のpHにおいてORDースペクトルが詳細に求められ¹⁷⁾、pHによって特異な規則形態をとることが示唆されている。第3図および第4図は、種々の多糖類単独の水溶液に対するCDおよびORDースペクトルを示す。多糖類の一部は、それ自身のN-アセチル基に基づくコットン効果を示すが¹⁸⁾、いずれも、PLGやPLLなどのポリペプチドの場合に比較すれば、 $[\theta]$ および $[R]$ の値が著しく小さくなっている。しかし、GCやヒアルロン酸(HA)などは十分評価できる値を示すため、これらを成分として含む電解質複合体のCD(およびORD)ースペクトルを評価するときには基準補正を行なうことが必要となろう。



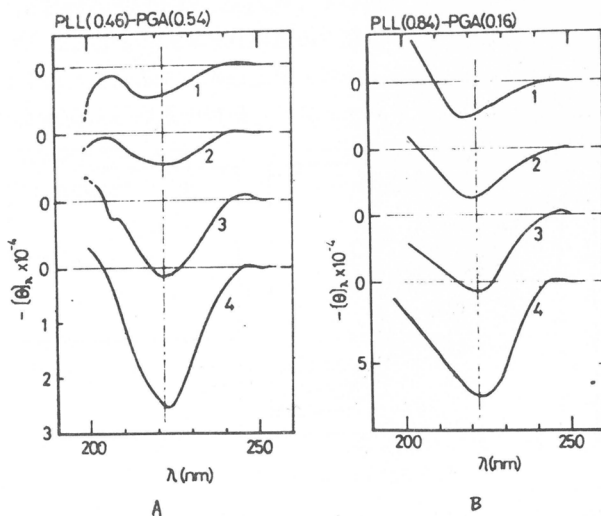
第3図 The CD curves of several mucopolysaccharides in aqueous solutions at 25°C: 1) Glycolchitosan (GC), pH=7.80; 2) GC, pH=2.92; 3) Sodium Cellulose sulfate (SCS), pH=2.92, 4) Heparin, pH=2.92; and 5) Hyaluronic acid (HA), pH=7.5.



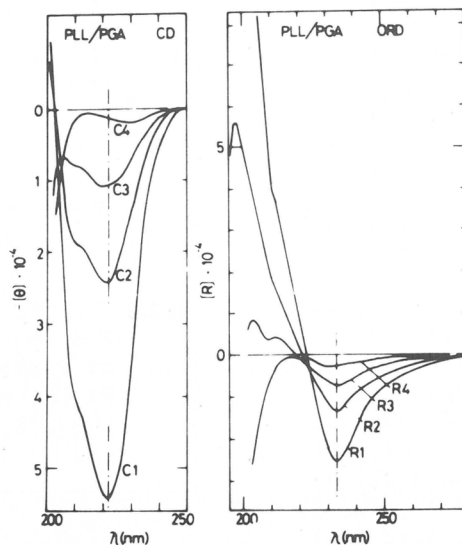
第4図 The ORD curves of GC and SCS in aqueous solutions at various pH (25°C): 1) GC, pH=4.41; 2) GC, pH=7.78; 3) GC, pH=9.48; and 4) SCS, pH=7.10.

3.3 PLG/PLL系のCDとORD

種々の異なるモル組成でPLG/PLL複合体を生成し、各 pH における水溶液系でのCDおよびORD—スペクトルを測定した。第5図および第6図はそれらの例を示したものである。第5図(A)および(B)は、それぞれ、PLG/PLL=54/46および16/84のモル組成比の組合せについてのCDスペクトルを示しており、第6図はPLG/PLL=74/26の場合のCDとORD スペクトルを示す。第5図、第6図を第1図と対比させると、CD—スペクトルには次のような特異性が

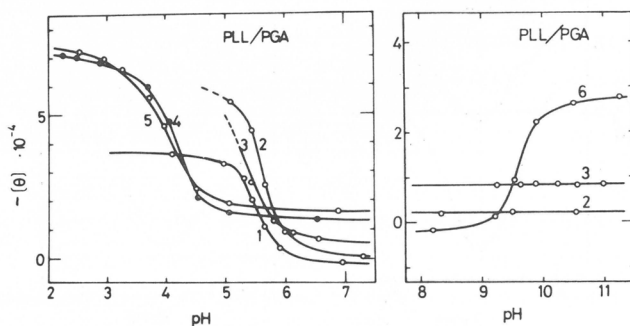


第5図 The CD curves of PLL-PGA complexes in aqueous solutions at various pH and compositions (25°C): A; PLL(46 mol-%)-PLG (54 mol-%); 1) pH=11.0, 2) pH=9.27, 3) pH=5.82, and 4) pH=5.45; B; PLL(84 mol-%)-PLG(16 mol-%); 1) pH=9.13, 2) pH=4.52, 3) pH=4.03, and 4) pH=2.55.



第6図 The CD and ORD curves of PLG(74 mol-%)-PLL(26 mol-%) in aqueous solutions at various pH (25°C): 1) pH=5.09, 2) pH=5.65, 3) pH=5.98, and 4) pH=7.29.

あらわれていることが明瞭となる。すなわち、i) 222 nm の負のコットン効果 ($n-\pi^*$) の位置は変化しないが、PLG/PLL系の $[\theta]_{222}$ の値が pH < 5 では異常に増大している。ii) それに対して、205~208 nm. で示される ($\pi-\pi^*$) 負のコットン効果は、複合体では肩としてあらわれており、単独ポリペプチドの場合の大きさとは変化していない。さらに、第6図の ORD-スペクトルについても、第2図と比較して $[m]_{233}$ の谷の位置は変化しないが値は著しく増大しているのが特長的である。第7図には、種々の組成比における PLG/PLL複合体の $[\theta]_{222}$ の pH 依存性をまとめた。第7図から明かなように、PLGに対する PLL の組成比が比較的小さな系では、PLG単独の場合におけるヘリックス—コイル転移中点を与える pH の値を変化させない



第7図 pH dependence of $[\theta]_{222}$ for PLG-PLL complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PLG, 2) PLG(74 mol-%)-PLL(26 mol-%), 3) PLG(56 mol-%)-PLL(44 mol-%), 4) PLG(25 mol-%)-PLL(75 mol-%), 5) PLG(18 mol-%)-PLL(82 mol-%), and 6) PLL.

が、pHの小さな領域における $-\langle\theta\rangle_{222}$ の値を著しく増大させている。次に、PLLの相対量が増大してゆくに従って、PLGの転移中点を与えるpHの値は次第に小さくなる方向に移ってゆき、いわゆるPLGのヘリックス形成に対する抑制効果が示されている。同時に $-\langle\theta\rangle_{222}$ の値も著しい増大が示され、pHの十分小さな領域ではPLG単独の場合の約2倍となっている。この場合、

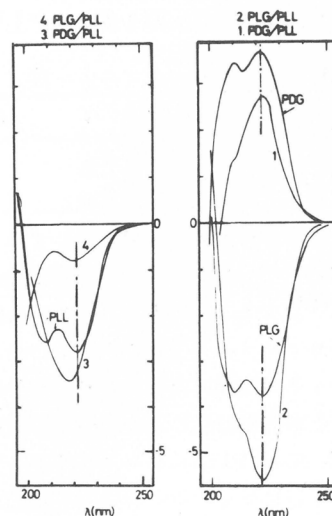
$\langle\theta\rangle_{222}$ の算出にはPLG成分濃度を基準にしているわけであるから、PLLもPLGの量に対応した割合いで何らかの構造を形成し、それが $\langle\theta\rangle_{222}$ の値に反映しているのかも知れない。たとえば、PLGとPLLの側鎖末端における静電的相互作用により、PLG主鎖が α -ヘリックスを形成すると、そのまわりにPLLが巻き上ってゆくような配列をとり、それがCDあるいはORDの $n-\pi^*$ 遷移コットン効果に寄与することも考えられよう。野口ら¹⁹⁾はPLG/PLL複合体が二重よりのスーパー・ヘリックスを形成するというモデルを提出しているようであるが、厳密な解釈を下すまでには、未だX線散乱や赤外吸収スペクトルなどの直接的な構造解析の結果を集積してゆくことが必要である。

次に、第7図において、PLL単独で α -ヘリックスを形成するpH領域では、PLGが強力な α -ヘリックス形成に対する抑制効果を発揮している。しかしこの場合には、 $\langle\theta\rangle_{222}$ の値がpH<9におけるPLL単独が示す値とは異なっており、pH>6の領域にわたってPLGの組成比に応じたある一定値をとっているのが特長で、何らかの特異な分子形態の存在を示唆しているものと思われる。この領域における複合体のCDスペクトルは、いずれも217nm付近に小さな負の山を示していることから、 β -構造に近いものと推定することができよう。

3.4 光学異性体による効果

PLGおよびPLLはいずれも単独では右まき α -ヘリックスを形成するが、複合体の一成分として左まき α -ヘリックスを形成するPDGを用いて、それとPLLとの複合体を生成させると、この場合には成分同志の α -ヘリックスの巻き方が正反対であることから何らかの特異な構造をとることが期待される。第8図はPDG/PLL系におけるCDスペクトルについて、それぞれ代表的なpHにおいてPLG/PLL系の場合と対比させたものである。

PLGあるいはPDGが α -ヘリックスを形成するpH領域ではPLG/PLL系において $-\langle\theta\rangle_{222}$ の値が著しく増大しているのに対して、PDG/PLL系においてはむしろ $-\langle\theta\rangle_{222}$ の値が若干低下していることが指摘される。このことは、PDG



第8図 The CD curves of PLG-PLL and PDG-PLL complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PDG(53 mol-%)-PLL(47 mol-%), pH=2.50; 2) PLG(74 mol-%)-PLL(26 mol-%), pH=5.09; 3) PDG(60 mol-%)-PLL(40 mol-%), pH=12.02; 4) PLG(44 mol-%)-PLL(56 mol-%), pH=11.00.

が左まき α -ヘリックスを形成する場合に、PLLが何らかの妨害作用を示すだけでそれ自身がPLG/PLL系にみられたような何かの構造をとることがないことを示唆するものであろう。次に、PLLが α -ヘリックスを形成するpH領域ではPLGがPLLの α -ヘリックス形成を著しく抑制しており、わずかな β -構造を含むような乱れた構造を与えているのに対してPDG/PLL系においては218nmに強い負のコットン効果があらわれ、殆んど完全な β -構造の存在を暗示するようなCDスペクトルを示している。このようにして、光学異性体同志の複合体では、それぞれの成分の主鎖分子形態が全く異なるため、L-体同志の複合体の場合とは本質的に異なった挙動を示す。このことは、静電荷の強さや数が同じであっても主鎖分子形態の特性が異なる場合には、高分子同志の静電的相互作用の強さに大きな差異の生ずることを明確に示している。

3.5 コポリ(L-グルタミン酸/L-リジン)のCD

PLGとPLLの間で形成される複合体の挙動をより明確に把握するためのひとつの試みとして、L-グルタミン酸とL-リジンの共重合体を合成し、1本の分子鎖中に正負の両電荷を付与したいわゆる両性電解質ポリペプチドの水溶液中におけるコンホメーションを検討することはきわめて興味深いものがある。コポリ(L-グルタミン酸/L-リジン)(PLGL)は、 γ -BLG-NCAと ϵ -CBL-NCAを等モル量混合し、ジオキサン/塩化メチレン(1/1)混合溶媒中、TEA触媒を用いて重合させ、得られたPBGCL共重合体をHBrで脱ベンジル化と脱カルボベンゾキシ化させて得た。母試料のPBGCLの共重合組成比はBLG/CBL=52/48であり、初期モノマー反応性比 r_1 (BLG)=1.8, r_2 (CBL)=0.5からBLGとCBLの共成分配列様式は比較的ランダム状態に近いことが推定された。第1表は、PLGL(52/48)共重合体水溶液の代表的なpHにお

第1表 コポリ(L-グルタミン酸/L-リジン)(52/48)のCDスペクトル

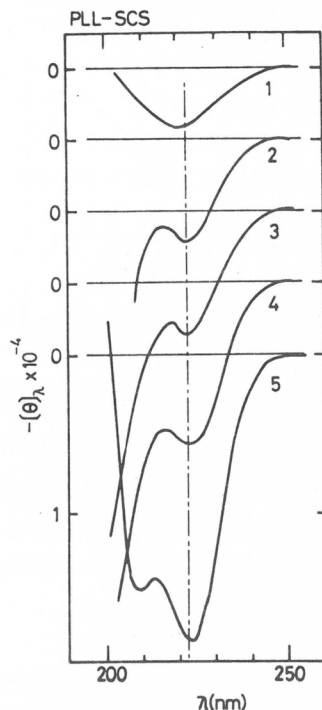
No	pH	λ (peak)	$[\theta]_c$
1	2.95	222	-1.48×10^4
2	10.80	217	-0.15×10^4

けるCDスペクトルを求めた結果を示している。PLG単独ではほぼ完全ヘリックスを形成するpH領域(pH=2.95)において、L-リジン共成分の存在によって $[\theta]_{222}$ の値は半分以下になっている。Bloutら²⁰⁾はPLGL(1:1)共重合体の水溶液のORDを測定し、pH=3において約50%の α -ヘリックスの存在を報告している。この場合、L-リジン共成分はL-グルタミン酸共成分の α -ヘリックス形成に対して抑制効果を示しているわけであり、第7図で示されるPLG/PLL系の場合と本質的に同じ効果である。他方、L-リジンが α -ヘリックスを形成するpH領域(pH=10.80)においては、L-グルタミン酸共成分はL-リジン共成分の α -ヘリックス形成をほぼ完全に抑えてしまっている。このことは、PLGの α -ヘリックス安定性がPLLの場合よりも大であることを示唆していることに他ならない。この性質のために、第7図においてPLLがPLGの α -ヘリックスを十分抑制し得ないのに対し、PLGがPLLの α -ヘリックスをほぼ完全に抑制しているという傾向があらわれるのであろう。

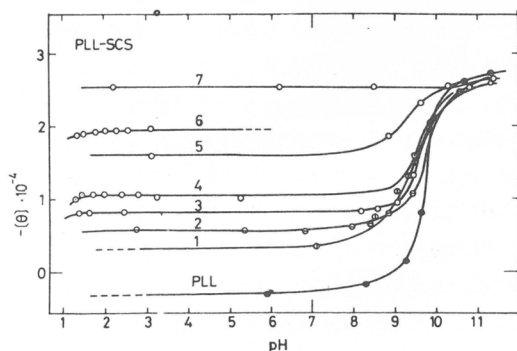
3.6 PLL/SCS系のCD

カチオン性ポリペプチドのヘリックス安定性に対するアニオン性多糖類の効果を検討する例として、まずPLL/SCS系について考察した。第9図は種々の組成およびpHにおけるCDスペクトル

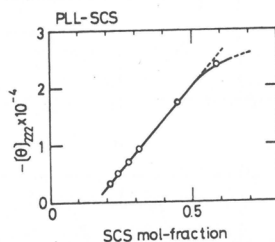
の例を示す。この系では広い範囲における組成比のものについて、PLL単独の場合と同じく222nmの吸収ピークの位置は変わらない。第10図は $[\theta]_{222}$ の値とpHの関係についてまとめたものである。第10図より、PLL/SCS系の特異性をまとめると次のようになる。すなわち、i) PLL単独ではランダム・コイル領域である $\text{pH} < 9$ の領域において、PLL/SCS系はそれぞれの組成比に応じたある特定の $[\theta]_{222}$ の値をとっている。この $[\theta]_{222}$ の値とSCSのモル分率との関係をプロットすると、SCSが約50mol-%となる組成のものまでは、第11図に示されるような直線関係が得られており、このことは、何らかの定量的な相関性がPLLとSCSの間に存在することを示唆しているものと考えられよう。ii) PLL単独系でヘリックス-コイル転移している $\text{pH} = 9.8$ 付近ですべてのPLL/SCS系が急激な $[\theta]_{222}$ の変化を示している。iii) PLLのヘリックス領域である $\text{pH} > 10$ では、すべての系がPLL単独の $[\theta]_{222}$ の値に収れんしている。このことは、SCS自身がある規則性をもってPLLのヘリックス



第9図 The CD curves of PLL-SCS complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PLL (77 mol-%)-SCS(23 mol-%), $\text{pH}=7.03$; 2) PLL(75 mol-%)-SCS(25 mol-%), $\text{pH}=2.81$; 3) PLL(70 mol-%)-SCS(30 mol-%), $\text{pH}=2.41$; 4) PLL(67 mol-%)-SCS(33 mol-%), $\text{pH}=2.53$; and 5) PLL(51 mol-%)-SCS(49 mol-%), $\text{pH}=2.48$.



第10図 Relations between $[\theta]_{222}$ and pH for: 1) PLL(77 mol-%)-SCS(23 mol-%); 2) PLL(75 mol-%)-SCS(25 mol-%); 3) PLL(70 mol-%)-SCS(30 mol-%); 4) PLL(67 mol-%)-SCS(33 mol-%); 5) PLL(53 mol-%)-SCS(47 mol-%); 6) PLL(51 mol-%)-SCS(49 mol-%); and 7) PLL(41 mol-%)-SCS(59 mol-%).



第11図 The relation between $[\theta]_{222}$ and the mole fraction of SCS for PLL-SCS complexes in aqueous solutions at pH=5.0 and 25°C.

第2表 PLL/Hep (43/57)のCDとORD

pH	$[\theta]_{222}$	$[R]_{233}$
3.82	-2.90×10^4	-0.97×10^4
8.98	-2.97×10^4	—
10.21	-3.10×10^4	-0.97×10^4
11.56	-2.80×10^4	—

スにとりこまれコンプレックス独自の規則構造をとっていると考えよりも、SCSの静電場がPLLのヘリックス形成に関与し、あるいはPLLのヘリックス形成に対する補強効果 (α -helix directing effect³⁻⁸⁾) を示すと考えの方が妥当であると思われる。

3.7 PLL/Hep. 系CD

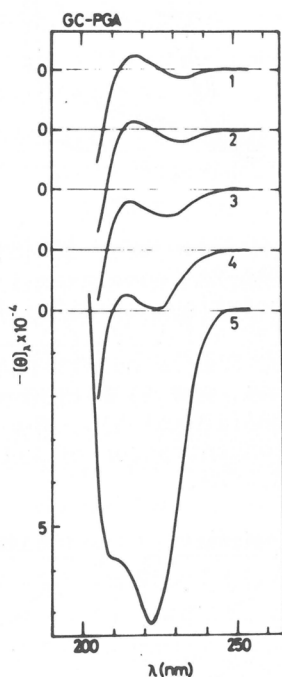
アニオン性多糖のもう一つの例としてヘパリン (Hep.) をとりあげPLLとの複合体を生成させた。PLL/Hep. 系についても結果的にはPLL/SCS系と同様の傾向が示された。第2表にはPLL/Hep. 系についてのCDおよびORDースペクトル測定結果の一部を示した。第2表からも明らかのように、pH=3.82においてすでに $[\theta]_{222}$ の値はPLL単独の α -ヘリックスの場合 (pH>10) に相当する大きさにまで到達している。また、吸収ピークを示す波長も222nmから変化していない。このことは、Hep. の場合には、57mol-%組成の系ではほぼPLLの完全 α -ヘリックス形成を可能にしていることを示しており、先のSCSの場合よりもPLLの α -ヘリックス形成に対する補強効果がより著しいことになる。

3.8 PLG/GC系のCD

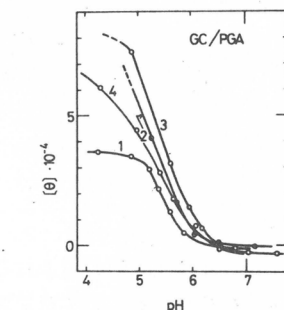
次にアニオン性ポリペプチドであるPLGに対して正の電荷をもつグリコールキトサン (GC) をとりあげ、これらの組合せについてCDースペクトルを求めた。第12図は種々のpHにおけるPLG/GC (82/18) 系の $[\theta]_{\lambda}$ と λ の関係を示す。第12図において示される特異性をまとめると次の通りである。すなわち、i) PLGの α -ヘリックス領域 (pH<5) において、PLG/GC系の $[\theta]_{\lambda}$ 値はPLG単独の場合に比べて異常に大きな値を示している。同時に、208nmの吸収ピーク (第1図) が、PLG/GC系では肩としてあらわれる。ii) ランダム・コイル領域で230nm付近に小さな負の山があらわれている。この吸収はPLGやGC単独にはみられないもので複合体に固有の特性吸収と思われるが、どのような構造を反映しているのか、その帰属は明らかでない。iii) 222nmの吸収ピークが転移領域において α -ヘリックスからランダム・コイルへ移るにつれて次第にレッド・シフトしてゆき、最終的に230nmの負の吸収帯となっている。

第13図はPLG/GC系のいくつかの組成比の組合せについて、 $[\theta]_{222}$ とpHの関係を示している。第13図より、PLG/GC系のCDースペクトルについて次のような特長が示される。

i) 転移中点を与えるpHの値は、PGA単独の場合と本質的に変わらないようである。しかし、本系ではGCの相対モル組成が比較的小さいため同じ転移pHを与えているのであって、本質的には第7



第12図 The CD curves of PLG(82 mol-%)-GC(18 mol-%) complex in aqueous solutions at 25°C: 1) pH=7.59, 2) pH=6.57, 3) pH=6.18, 4) pH=5.94, and 5) pH=4.81.

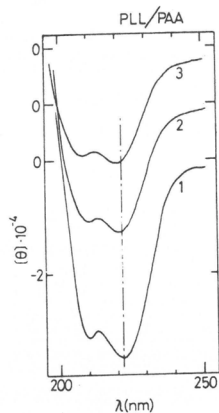


第13図 pH dependence of $[\theta]_{222}$ for PLG-GC complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PLG; 2) PLG (92 mol-%)-GC(8 mol-%); 3) PLG(82 mol-%)-GC(18 mol-%); and 4) PLG(33 mol-%)-GC(67 mol-%).

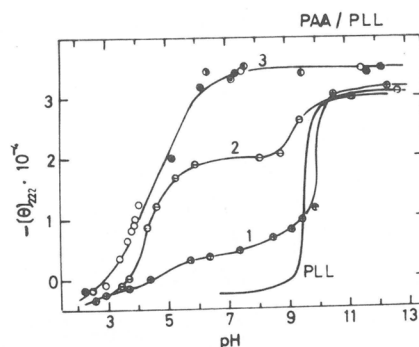
3.9 PLL/PAA系のCD

PLLとアニオン性の合成高分子電解質であるPAAの組合せについては、Zezinら²¹⁾によって初めてPLL/PAA系水溶液のORD測定がなされたが未だ詳細な知見が得られるに至っていない。ここでは、種々の異なる組成比のものについて、CDスペクトルから検討を加えた。第14図はPLL/PAA系について、それぞれ異なる組成比におけるpHの高い領域(PLL単独で α -ヘリックスとなる領域)でのCDスペクトルの例を示している。第14図から明かなように、すべての組成比のものについて、222 nmの吸収ピークの位置はかわらないが、 $[\theta]_{222}$ の値は、PAAの相対モル組成比の増大に伴って次第に増加しているようである。第15図は、種々の組成比のものにおける $[\theta]_{222}$ の値のpH依存性を示している。第15図における鎖線はZezinらによる水/エタノール系(60/40)での b_0 による測定値を示す²²⁾。第15図で明らかとされる特長は次のようにまとめられよう。すなわち、i) PAAの存在によりPLLの α -ヘリックスの安定性

図の曲線2で示されるPLG/PLL系と同様であることも推定され、GCの組成比が増大すれば転移pHを小さくする効果が生ずることも期待される。
ii) pHの十分小さな領域では、 $[\theta]_{222}$ の値がPLG単独の場合より著しく増大している。GCの相対モル量がせいぜい18 mol-%であることから判断すれば、これは単にGCがPLGのまわりにらせん構造をとるという単純な理由ではなく、GCとPLGの相互作用の特異性に基づく $n-\pi^*$ 遷移コトン効果の強度が異常に増大するというような影響があらわれたと推定することもできよう。このような特性は、PLL/SCS系やPLL/Hep系などは全く示されないものである。



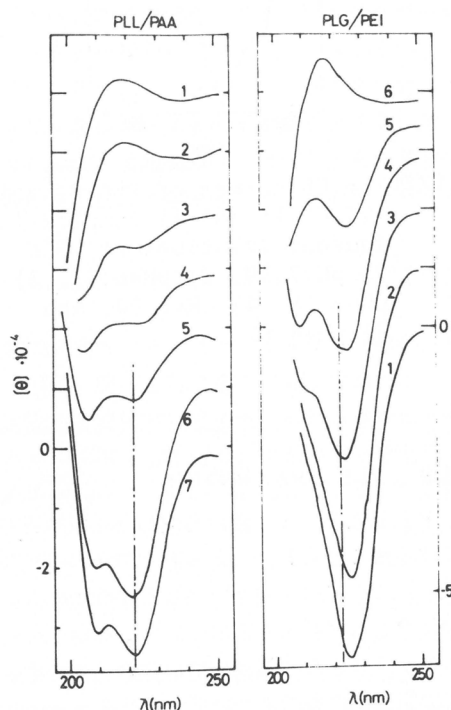
第14図 The CD curves of PLL-PAA in aqueous solutions at 25°C: 1) PLL(47 mol-%)-PAA(53 mol-%), pH=11.25; 2) PLL(75 mol-%)-PAA(25 mol-%), pH=12.73; and 3) PLL(90 mol-%)-PAA(10 mol-%), pH=10.33.



第15図 pH dependence of $[\theta]_{222}$ for PLL-PAA complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PLL (47 mol-%)-PAA(53 mol-%), 2) PLL(75 mol-%)-PAA(25 mol-%), and 3) PLL(90 mol-%)-PAA(10 mol-%). The concentration of PLL is 0.002M.

が増大する。

これはPLL/SCSの系で示される特性と本質的に同じものである。ii) PAAの組成比に応じて、まずpHの小さな領域(pH: 4~5)で $[\theta]_{222}$ の増大が示され、さらにpHの大きな領域(pH: 9~10)で二段目の $[\theta]_{222}$ の増大が観測される。pHの大きな領域での $[\theta]_{222}$ 急激な変化はPLL単独において観測されるヘリックス-コイル転移領域のpHと同じ値で生ずる。この傾向もPLL/SCSの系と本質的に同じといえよう。iii) pH 5~9の範囲における $[\theta]_{222}$ の値はPAAの相対モル組成の量と比例的な関係を示している。



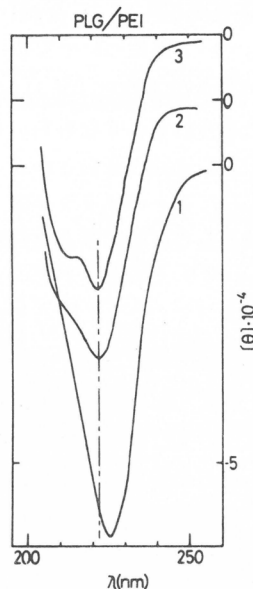
第16図 The CD curves of PLL(47 mol-%)-PAA(53 mol-%) and PLG(58 mol-%)-PEI(42 mol-%) in aqueous solutions at various pH (25°C): PLL/PAA; 1) pH=2.50, 2) pH=2.92, 3) pH=3.43, 4) pH=3.81, 5) pH=4.07, 6) pH=7.52, and 7) pH=11.25; PLG/PEI; 1) pH=4.88, 2) pH=5.07, 3) pH=5.27, 4) pH=5.46, 5) pH=5.72, and 6) pH=6.38.

3.10 PLG/PEI系のCD

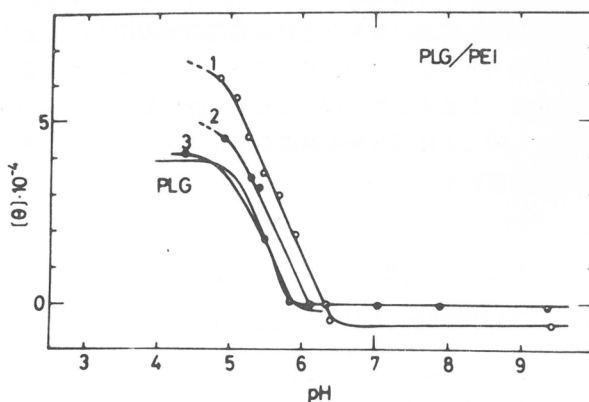
PLGとカチオン性の合成高分子電解質の例としてPEIをとりあげ、これらの組合せについて検討した。第16図(b)は、PLG/PEI(58/42)の組成比の場合について、各pHにおけるCDスペクトルを示す。この場合は、PLL/PAA系の場合第16図(a)と比べて著しく異なる特性を示している。すなわち、PLG単独では α -ヘリックスを形成するpH領域($\text{pH} < 5.3$)では、PLG/PEI系においては $n-\pi^*$ 吸収帯に対応する222nmのピークの位置が若干レッド・シフトしていると同時に $[\theta]$ の値の著しい増大が観測されていること、そして他方、208nmの $\pi-\pi^*$ 吸収帯のピークが肩になっている。このような傾向はPLG/GC系(第12図)の場合と全く同じものといえよう。

第17図は、 α -ヘリックス領域のpHでのそれぞれ異なったモル組成比のPLL/PEI系についてのCDスペクトルを示す。ここで明らかことは、PEIのモル組成比の低下に伴い、222nmからのレッド・シフトの度合いは次第に小さくなり、208nmの吸収ピークも明確にあらわれてくることであろう。

第18図には、それぞれ組成比の異なるPLG



第17図 The CD curves of PLG-PEI in aqueous solutions at 25°C: 1) PLG(58 mol-%)-PEG(42 mol-%), pH=4.88; 2) PLT(75 mol-%)-PEI(25 mol-%), pH=4.91; and 3) PLG(91 mol-%)-PEI(9 mol-%), pH=4.37.



第18図 pH dependence of $[\theta]_{222}$ for PLG-PEI complexes in aqueous solutions at 25°C: 1) PLG(58 mol-%)-PEI(42 mol-%), 2) PLG(75 mol-%)-PEI(25 mol-%), and 3) PLG(91 mol-%)-PEI(9 mol-%). The concentration of PLG is 0.002M.

／PEI系の $[\theta]_{222}$ とpHとの関係プロットを示している。ここで、222nmからレッド・シフトしている系についても統一してすべて222nmにおけるピーク高さで比較した。225nmとの比は最大のもので $[\theta]_{225}/[\theta]_{222} \cong 1.07$ である。第18図に示される特長は次のようにまとめられる。すなわち、i) PEIのモル組成比の値にかかわらず、転移中点を与えるpHの値はPLG単独の場合とかわらず常に一定値(pH=5.5)を示している。ii) PEIのモル組成比に対応して α -ヘリックス側(pHの小さい領域)における $[\theta]_{222}$ の値は著しく増大する。この傾向はPLG/GC系と本質的に同じものである。iii) pH>6.5のランダム・コイル領域では、 $[\theta]_{222} \cong 0$ となる。これは、PLL/SCSやPLL/PAAの系にみられる正のある有限値をとらないわけであり、このことからPLGが外部からの相互作用で容易に α -ヘリックスに巻き上がることが示唆される。

以上、いくつかの高分子電解質複合体形成によるイオン性ポリペプチドの水系における分子形態への効果についてCDから検討を進めてきたが、大体次のような結論を導くことができよう。

- i) PLG/PLL系では、 $n-\pi^*$ 吸収帯の位置は222nmから変わらないが、PLGの α -ヘリックス形成に対してPLLは負の効果(抑制効果)を示す。またPLLの α -ヘリックス形成に対してもPLGは顕著な負の効果を示している。それからの量的効果からみて、PLGの α -ヘリックスの方がPLLの場合よりも安定性が大きいことが示された。
- ii) 光学異性体の効果は、主鎖ヘリックスのらせんの巻き方向が異なるために相互作用が結果的に全く異なった特異性効果をあらわしているようである。
- iii) PLLに対するSCS、Hep.およびPAAの効果は、PLL単独ではランダム・コイルとなる中性領域のかなり広いpH範囲にわたって、 α -ヘリックス形成を補強させる効果(α -helix directing effect)を示す。これはPLGやPDGの効果とは本質的に異なるものである。他方、PLLが α -ヘリックスを形成するpH領域(pH ≥ 10)での $[\theta]_{222}$ の値は、PLL単独の場合と変わらないものが多く、222nmの $n-\pi^*$ 吸収ピークの位置も変化しない。
- iv) PLGに対するGCおよびPEIの効果については、PLG単独のヘリックス-コイル転移中点を与えるpHの値は変わらないが、 α -ヘリックス形成のpH領域(pH<5)における $[\theta]_{222}$ の値を著しく増大させている。この傾向はPLLの相対モル比の小さな場合におけるPLG/PLL系(第7図の曲線2および3)においても示される共通の特異性といえよう。いいかえれば、GCもPEIも、モル相対量を大きくしてゆけばPLGの α -ヘリックス形成に対して負の効果を与えることも期待される。また、PEIの系ではとりわけ明確に222nmの $n-\pi^*$ 吸収帯のレッド・シフトが観測され、このことは何らかの特異なコンホメーション生成の可能性を考える必要性を示唆しているのかも知れない。

文 献

- 1) "Glycoproteins" (Ed. Gottschalk, A., Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972)
- 2) 長谷川栄一他「ムコ多糖の構造と機能」(化学の領域増刊83号, 南江堂, 1968)
- 3) R.A. Gelman, et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 48, 708 (1972).
- 4) R.A. Gelman, et al., *Biopolymers*, 12, 541 (1973).
- 5) R.A. Gelman, et al., *Biopolymers*, 12, 1223 (1973).
- 6) R.A. Gelman, et al., *Biopolymers*, 12, 1959 (1973).
- 7) R.A. Gelman, et al., *Biochim. Biophys. Acta*, 297, 452 (1973).
- 8) R.A. Gelman, et al., *Biopolymers*, 13, 139 (1974).

- 9) (a) F. Fuchs, *Ber.*, 55, 2943 (1922); (b) A.L. Levy, *Nature*, 165, 152 (1950); (c) J.L. Bailey, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3461; (d) A.C. Farthing and R.J.W. Reynolds, *Nature*, 165, 647 (1950); (e) E.R. Blout and R.H. Karlson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 941 (1956).
- 10) (a) A.G. Walton and J. Blackwell, in "Biopolymers," (Academic Press, N.Y., 1973) p.229. (b) 今堀和友「タンパク質化学3」(安藤他編集, 共立出版, 1973) p. 324.
- 11) 今堀和友「旋光性, その理論と応用」(東京化学同人, 1967).
- 12) E. Iizuka and J.T. Yang, *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.*, 55, 1175 (1966).
- 13) P.K. Sarker, and P. Doty, *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.*, 55, 981 (1966).
- 14) 中島, 細野「高分子の分子物性」(上)(化学同人, 1969). p. 267.
- 15) J.T. Cassim and E.W. Taylor, *Biophys. J.*, 5, 573 (1965).
- 16) (a) M.L. Tiffany, S. Krimm, *Biopolymers*, 2, 347 (1969); (b) M.L. Tiffany, S. Krimm, *ibid.*, 11, 2309 (1972); (c) M.L. Tiffany, S. Krimm, *ibid.*, 12, 575 (1973); (d) D.G. Dearborn, D.B. Wetlaufer, *BioChem. Biophys. Res. Commun.*, 39, 314 (1970); (e) S.P. Rao, W.G. Miller, *Biopolymers*, 12, 835 (1973).
- 17) A.L. Stone, *Nature*, 216, 551 (1967).
- 18) A.L. Stones, in "Structure and Stability of Biological Macromolecules" (Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1969) p.395, 403.
- 19) 野口ら, 日化, 82 597 (1960).
- 20) (a) E.R. Blout and M. Idelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 4909 (1958); (b) T. Hayashi et al., unpublished.
- 21) A.B. Zevin, V.V. Lutsenko, V.B. Rogacheva, O.A. Aleksina, R.I. Kalyuzhnaya, V.A. Kabanov and V.A. Kargin, *Vysokomol. Soed.*, A14, 772 (1972).

液晶の流動特性について

浅田忠裕*, 小野木重治*

1. 緒 言

液晶状態は液体的性質（力学的に）と結晶的性質（光学的に）とを兼備した、きわめて特異的な状態である。1888年Renizerによって発見されて以来、液晶の光学的性質及び電氣的・磁氣的性質についての研究が続けられ、今日では表示装置、温度計、非破壊試験など多方面に実用的用途を見出すに至っている^{1,2)}。

高分子の分野では、生体高分子のリオトロピック（lyotropic）な液晶状態が生体活性機能と密接に関係していることが知られ、その意味で重要視されてきたが、最近に至って新しい紡糸法としての、いわゆる液晶紡糸が成功するに及んで、繊維工業における関心が急激に高まってきた。

液晶的な構造を保持しているとみられる生体高分子皮膜の構造と粘弾性に関する研究は比較的多く行われている³⁾のに反して、ある程度以上溶媒を含んで流動性をもつ高分子液晶のレオロジー的研究は少ないようである。その主な理由は、上記の液晶紡糸のような、レオロジー的性質が決定因子となるような大規模の応用が皆無に近かったことと、高分子液晶のレオロジー的性質が、その構造変化と関連してきわめて複雑で、正確にとらえにくいということであろう。後にも述べるように、液晶の構造はせん断を加えることによって、またそのせん断速度の高低によっても変化するだけでなく、せん断停止後にも刻々変化する。それに伴って、もちろんレオロジー的性質も変化するから、定常流測定及び動的測定によってレオロジー的諸関数の定常値を測定することすら困難な場合が少なくなく、たとえ何らかの方法で測定結果を得たとしても、それを構造またはその変化と関連させて解釈することが至難である。

そのような意味で我々の研究室においては、従来から結晶性高分子とそのブレンド、ブロック共重合体などに対して応用してきた流動光学的方法を液晶に応用し、その構造とレオロジー的性質との関係を解明すべく、新しい装置2種を試作して研究を開始した⁴⁾。

ここでは、まず一般の液晶の特異なレオロジー的性質の若干を紹介し、次いでその流動光学的性質、最後に高分子液晶に関する我々の研究結果について述べることにする。

2. 液晶の構造

液晶には、大別して次の三つの分子配列の状態がある。図1参照。

a ネマチック液晶, b コレスティック液晶, c スメクチック液晶

さらに液晶は、一般に高次組織を形成する。顕微鏡観察によれば、aには球状、多角形、及び糸状などの高次組織の存在が認められる。cはGrandjeanテラス構造やフォーカル・コニック（focal

* 京都大学工学部高分子化学教室

conic) 構造を示し、bもGrandjean構造、フォーカル・コニック構造、および球晶構造を形成する。流動特性などのレオロジー的性質にとっては、分子配列の次元での構造(i, e, 液晶構造)もさることながらこれらの高次組織が重要な決定因子となり、同一の化学組成をもつ物質においても、試料の調整や履歴のいかんがレオロジー的性質を大きく左右する。

3. 液晶の流動特性

3.1 ネマチック液晶

従来のレオロジー的研究の大部分は、ネマチック液晶に関するものである。Porter^{5~8)}は、典型的なネマチック液晶であるp-azoxianisoleなどの定常流粘度を測定し、一般にネマチック液晶は高温における等方性液体より低い粘度を示すことを結論した(図2)。またネマチック液晶では、分子が電場・磁場の印加によって容易に配向方向を変えるといた特性がみられ、このような分子配向と流動性との関係が研究されている(図3)。

3.2 スメクチック液晶

研究例は比較的少い。一例としてethyl-p-azoxybenzonateの流動挙動をみると、ネマチック液晶と同様に非ニュートン流動を示す⁹⁾。分子構造の点ではネマチック液晶物質と大差ないが、スメクチック液晶の粘度の方が数倍高い。これは、スメクチック液晶では分子末端が同一面に並んで層状構造を形成するためであろうと考えられている。なお最近、カルボン酸アンモニウムのスメクチック液晶の流動がビンガム的であり、粘度と温度との関係は、スメクチック等方性液体転移点付近で極大を示すことが報告されている¹⁰⁾。

3.3 コレステリック液晶

古い報告もあるが、せん断力とか温度について再検討を要するものが少くない。Porter¹¹⁾

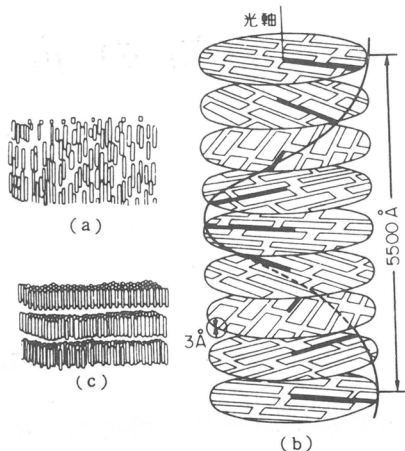


図1 液晶の分類

- (a) ネマチック液晶
- (b) コレステリック液晶
- (c) スメクチック液晶

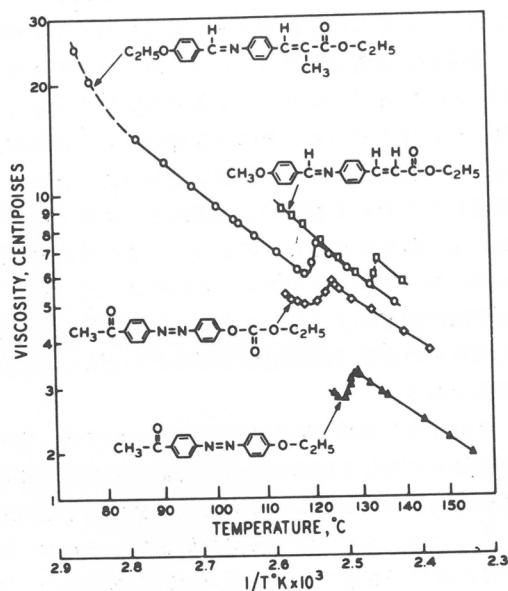


図2 典型的なネマチック液晶の定常流粘度の温度による変化

は、一連のコレステロールエステルの流動挙動について報告しているが、これらの物質の流動特性の共通点は、等方性液体ではニュートンの、液晶で非ニュートンのであり、低温におけるほど非ニュートン性が顕著である点であろう。なお、見掛けの粘度と温度との関係をみると、図4のように、高せん断速度下の粘度が等方性液体の粘度曲線の延長上にあり、高せん断速度下では液晶が等方性液体と同程度に流動しやすくなることがわかる。

以上は、すべて定常流粘度についてであるが、最近我々はコレステロールエステルの種々の温度における動的粘弾性を測定し、コレステリック液晶の動的粘弾性は顕著なレオトロピー

(rheotropy)を示し(図5参照)振動変形の繰り返し回数と共に大きく変化することを見出し、定常状態に到達するまでの段階における構造とレオロジー的性質の変化を追跡することの重要性を指摘した^{12, 13)}。

4. 液晶の流動光学的研究

この方面の研究は、Pochanら(Xerox)^{14, 15)}によって始められているが、ここでは主として我々の研究について述べる。

我々はコーン・プレート形レオメータのコーンとプレートを石英製のものに代え、これを分光光度計と組合せて、レオロジー的性質と吸光度スペクトルとを同時に測定できる装置(I)を製作した。さらに、分光光度計の代りに直交偏光子系を用いて、複屈折及びdepolarized light intensity(DLI)を測定できる装置(II)をも製作した。

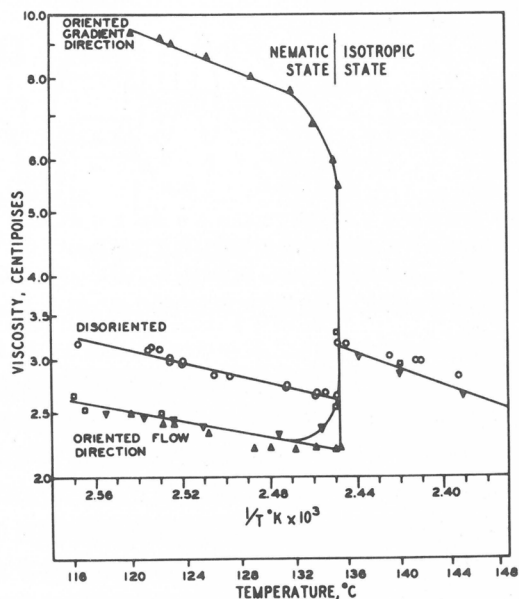


図3 ネマチック液晶物質であるp-azoxyanisoleの磁場配向による粘度の変化

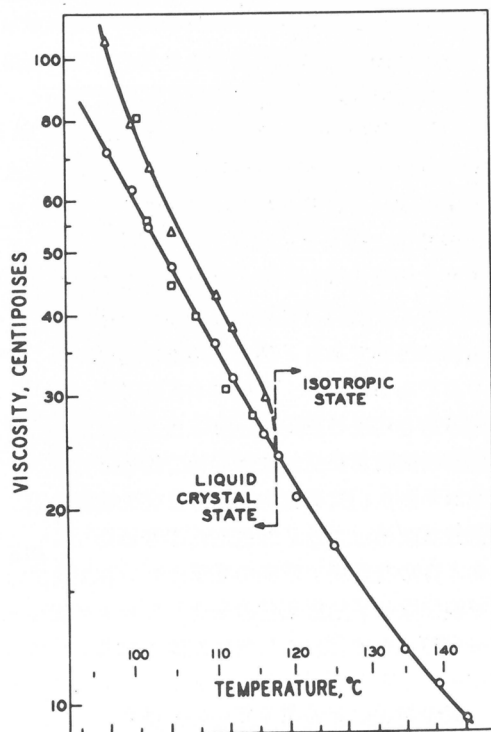


図4 コレステリル・アセタイト(Cholesteryl acetate)の液晶状態と等方性液体状態における粘度の温度による変化。
△; 10^4 sec^{-1} , ○; 高せん断速度の極限

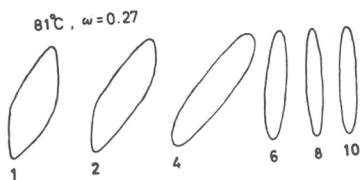


図5 コレステリック液晶（コレステリル・ミリス
テイト）に動的変形を繰り返し与えた場合の
応力-ひずみリサージュ図形の変化， $\omega = 27$
 sec^{-1} ， 81°C ，下の数字は変形の繰り返し回
数。

コーン・プレートを用いて粘度標準液及び動的粘弾性の諸量が既知の高分子濃厚溶液の定常流粘度及び動的粘弾性を測定し，レオメーターとして正常に作動することを確認した。用いた分光光度計（島津マルチコンバーチブル分光光度計D40形）は単光束形のものであるが，ブランク測定で光束を検知器に達せしめたのち，ただちに試料透過光の光束を検知器に達せしめると，自動的に透過率を測定できるようになっている。この分光光度計の試料室を改造して，ハンドルの回転で 45° 回転するミラーを取り付け，このミラーを回転することにより，ブランクの光束と試料透過光束が交互に検知器に達するようにした。

試作した新しい流動光学測定装置の原理図を図6に示す。光源(A)から発した光はモノクロメーター部(B)で分光され，出口スリットから出て，試料室(C)に入射される。この光束はミラー(m)を 45° に傾けたとき，ライト・ガイド（グラスファイバー管，D）に入射され，これに誘導されて，プレート（E）の下側から試料に入射される。ミラー(m)を元の位置に戻した場合は，光束は直進して，標準光束として検知器(I)に直接達する。プレート(E)，試料(F)，コーン(G)を透過した光束はライト・ガイド(H)で受けられ，標準光束の強度と比較されて，メーター(K)の指針を作動させる。メーター(K)に透過率または吸光度として示される。なお，ライト・ガイド(D, H)の有効断面は直径10mmの円形であり，個々の繊維の直径は 30μ である。一方，試料にせん断変形を与えるときに生じるトルクは，差動トランス(M)で検出され，増幅器(Y)で増幅され，レコーダー(P)または(Q)のY側のペンで記録される。また，動的せん断変形を与えるときの変形は，下側の差動トランス(N)で検出され，増幅器(X)を介してレコーダー(P)または(Q)のX側に記録される。

4.2 液体および液晶用の新しい流動光学測定装置(II)

前述の流動光学測定装置(I)を構成する

4.1 液体及び液晶用の新しい流動光学(Rheo-optics)測定装置(I)

既報¹⁶⁾のレオメーター（島津RM-1形）のステンレス製コーン・プレートを石英製のもので置きかえ，これに分光光度計を接続し，定常的せん断変形あるいは動的せん断変形を受けている試料の透過光のスペクトルを定量的に測定できるようにした。最初に試作した石英製コーン・プレートのコーン角は 3.85° ，直径は80mmである。予めこの石英製

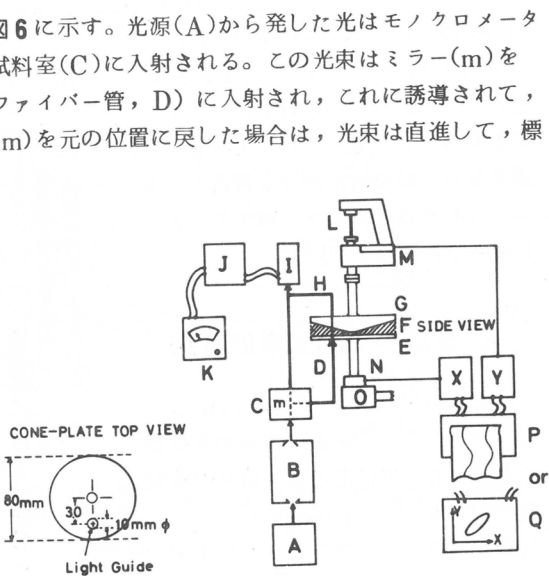


図6 流動光学測定装置Iの原理図

〔光学測定部分〕 A：光源部，B：分光部，C：試料室，m：ミラー，D：ライト・ガイド（グラスファイバー管），E：石英プレート，F：試料，G：石英コーン，H：ライト・ガイド，I：光電子増倍管，J：分光光度計増幅器，K：吸光度メーター，〔レオロジー測定部分〕 L：トーションワイヤー，M：トルク検出用差動変圧器，N：変位検出用差動変圧器，O：動力伝達ギヤー，X，Y：増幅器，P：レコーダー，Q：X-Yレコーダー

部分のうち、分光光度計の部分を取り去り、
図7に示すように直交偏光子系の光学系を
組み込み、複屈折の変化を含むD・L・I・

(depolarized light intensity)を測定できるようにした。この流動
光学測定装置の原理図を図7に示す。

He-Ne ガス・レーザー〔日本科学工業、
NAL-705F₂、出力1mV〕(LS)
から発された光(波長6324Å)はビーム・
エクspander(BE)を経て、断面の拡大
された平行光の光束となりフィルター(f)
で減光され、ライト・ガイド(LG1)、偏

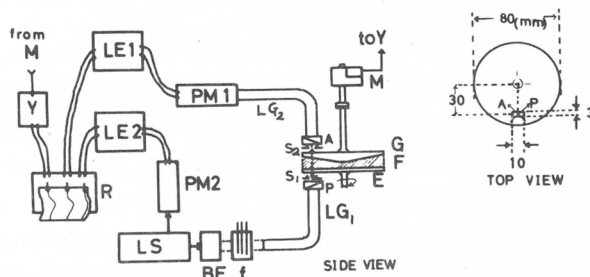


図7 流動光学測定装置Ⅱの原理図

LS:ガスレーザー, BE:ビーム・エクspander,
P:偏光子, A:検光子, S₁, S₂:スリット,
LG₁, LG₂:ライトガイド, f:フィルター,
PM1, 2:光電子増倍管

光子(P), 入光側スリット(S₁)を通して、試料(F)に入射される。試料を通過した光束は、受光側
スリット(S₂), 検光子(A)を通して、ライト・ガイド(LG2)に誘導されて、光電子増倍管〔日科
工PH₃型〕(PM1)に受光される。受光された光エネルギーは、PM1および増幅器(LE1)で構
成される光電変換装置〔日科工NLD-1型〕で電力に変えられ、最後にレコーダーのペンを作動し、
3ペンレコーダー〔理化電機高速型3ペンレコーダーB-38〕(R)の一つのチャンネルに記録され
る。また、光源の発する光強度のゆらぎを監視するために、モニターから取り出した光束を光電子増
倍管(PM2)で受け、増幅器(LE2)で増幅し、レコーダー(R)に記録するようにした。一方、差動
変圧器(M)で検出されるトルクは増幅器(Y)を経てレコーダーに記録される。スリットS₁, S₂は、
巾3mm×長さ10mmの扇紙形とし、中心がコーン・プレートの軸から30mmの所に位置するよ
うにした。測定の際は、偏光子(P)の透過軸と検光子(A)の透過軸が直交するようにし、
コーン・プレートの半径方向と、偏光子および検光子の透過軸が45°の角度をなすようにした。あ
らかじめ、試料のない状態でベレク・コンペンセーターを光学軸に挿入し、リターデーションと透
過強度(レコーダー・チャート上でmV)の関係を求め、光電変換系および増幅系が、透過光の強度
とレコーダー上に記録された電圧(mV)とが比例していることを確認した。

4.3 実 験

(1) 測 定

液晶試料に波長450から700(mμ)の単色光を順次入射し、透過率を測定した。入射光はプレ
ートの面に垂直に入射するようにし、受光側ライト・ガイドの受光面もこれに合せた。今の場合、用
いた試料と石英の屈折率はほぼ等しいので、コーン面の傾斜を考慮した光の屈折による補正は無視し
うる程度である。光の透過率の測定は、光学軸がコーン・プレートの軸から3.0mmの位置を通るよ
うに行なった(図6参照)。なお、透過率測定の場合には、関係部分をすべて暗室内に内蔵した。す
べての波長の光について、(グラスファイバー+石英製コーン・プレート)の透過率を測定し、これ
を100(%)ラインとして、試料の吸光度を算出した。

試料をコーン・プレートの間に装填し、温度を約60℃にして、等方性液体に30分間保ち、その
後室温まで放冷して30分以上経過後、種々の波長の光に対する処女試料の透過光強度を測定し、つづ
いてプレートを一定の角速度で回転し、検出トルクをレコーダーに記録した。トルクが一定値に達した
定常状態において、試料の透過光のスペクトルを測定した。種々のせん断速度で測定する場合には、

常に低いせん断速度から測定を始め、順次段階的にせん断速度を上げて測定した。また、このほかに、回転を停止したのち試料の透過光スペクトルの変化をも観測した。本報告に示す結果は、すべて室温（27℃）で測定したものである。せん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）はプレートの回転角速度（ ω ）とコーン角（ α ）から、式 $\dot{\gamma} = \omega / \alpha$ 〔sec⁻¹〕を用いて算出した。

(2) 試料

コレステリック液晶のモデル試料として、cholesteryl chloride（メルク社製）とcholesteryl oleyl carbonate（メルク社製）とを重量比で25：75の割合で溶融混合した混合物を用いた。これらのコレステロール誘導体の混合物は、成分の混合比を変えることによって、コレステリック液晶構造の分子平板の分子軸方向（director）のらせん回転の周期（以下、らせんのピッチを略称する）を変化させることができ、特に、この混合比では、常温で可視光の範囲の光を選択反射することが知られている¹⁷⁾ので、この物質をモデル試料として選んだ。

4.4 理 論

コレステリック液晶は、特定波長の光を選択反射することによって、コレステリック液晶に特徴的な様々な色を呈する。入射光が光軸（コレステリック周期構造のらせん軸）に対して、ある角度をもつ場合には、反射光のスペクトルは、入射角 ϕ_i のみならず散乱角（反射角） ϕ_s にも依存する（図8参照）。Ferguson¹⁸⁾ は、コレステリック液晶の選択反射に対してBraggの反射の考え方を適用して、最大反射強度を与える光の波長 λ_M と、コレステリック構造のらせんピッチ P との間に次の式を導いた。

$$\lambda_M = 2nP \cos \frac{1}{2} \left[\sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_i}{n} \right) + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \phi_s}{n} \right) \right] \quad (1)$$

ここで n は液晶の平均の屈折率である。

Adams¹⁷⁾ はコレステリック液晶のフィルムの光学的性質を測定し、その結果に対してFergusonの考え方が適用できることを示した。すなわち、未変形のフィルムでは、図8に示すようなBraggの反射要素がランダムに分布していて、一定の変形を加えると、このBraggの反射要素（以下、Bragg要素と略記する）が配向すると考えると、これらのフィルムの光学的挙動が説明できることを示した。ここでは、このような考え方に基づいてせん断力を受けたコレステリック液晶の光学的挙動を解釈しようとするものである。いま図9に示されているように、光軸が入射光に対して θ の角度をなしているBragg要素を考える。このBragg要素のらせんのピッチ P は次式で与えられる。

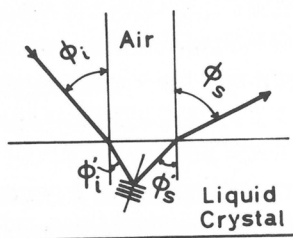


図8 コレステリック液晶のBragg反射要素，入射角 ϕ_i と反射角 ϕ_s 。

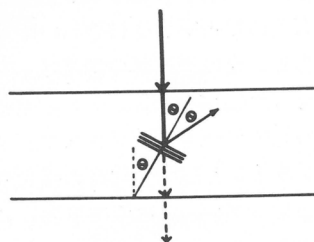


図9 コレステリック液晶の反射要素の光軸が入射光の方向と θ の角をなす場合の図。
点線は透過光。

$$\lambda_m = 2nP \cos \theta$$

ここで、 λ_m は透過光のうち最小強度を与える光の波長である。 n は媒体の平均の屈折率である。試料が Grandjean texture と呼ばれる層状構造をもつときは、試料中のすべての要素について $\theta = 0$ である。このとき、最大反射強度（ないしは最小透過強度）を与える波長は $\lambda_0 = 2nP$ である。 λ_0 は Grandjean texture のピッチバンドと呼ばれるものである。このとき、 $P = \frac{1}{2n} \lambda_0$ はこの Grandjean texture のらせんのピッチである。 $\theta \neq 0$ のとき、最小透過強度は λ_0 より少し異なった波長 λ で観測されるはずである。いま考えている Bragg 要素のらせんのピッチ P は

$$P = \lambda_0 / 2n \quad (3)$$

であると仮定し、この要素がせん断力を受けて特定の方向に向いていて、その光軸が光の入射方向と θ の角度をなすすると、最小透過強度を与える光の波長 λ はせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の関数として表われるであろうから、これを $\lambda(\dot{\gamma})$ と記すと、

$$\lambda(\dot{\gamma}) = 2nP \cos \theta = \lambda_0 \cos \theta \quad (4)$$

で与えられるはずである。したがって、要素の光軸が入射光の方向となす角度 θ は、

$$\theta = \cos^{-1} [\lambda(\dot{\gamma}) / \lambda_0] \quad (5)$$

で与えられるはずである。

われわれは、これらの関係を基にして、実験結果を解釈しようとするものである。式 (3) の仮定は、せん断力が加わっても、コレステリック構造のらせんのピッチ P は変化を受けず、Bragg 要素の向きだけが変化することを意味する。また、式 (4), (5) は屈折率 n の媒体中にあるただ一つの Bragg 要素について算出されたものであり、実際の試料では多数の Bragg 要素を考えねばならないので、配向の一樣な場合についてだけ適用できるものである。実際のデータを解釈する場合には Bragg 要素の配向分布を考えねばならないし、さらに、2 次以上の散乱の効果を考慮する必要があると思われる。

4.5 典型的なコレステリック液晶についての結果と考察

まず、試料のレオロジー的応答について、続いて、光学的挙動について述べ、最後に両者の関係を検討する。

コーン・プレートの中で熔融状態から、ゆっくり温度を下げ、室温にもたらした試料（以下、これを処女試料と呼ぶ）に一定のせん断速度 ($\dot{\gamma}$) の変形を与えると、せん断応力 (σ) はせん断変形（以下、変形と記す）をかけている時間 (t) によって変化する。このような例を図 10 に示す。すなわち、高いせん断速度では、最初大きい応力を示すが、応力は時間とともに低下し、次第に一定値の σ_e に近づく（以下、定常状態の応力を σ_e と記す。）しかし、低いせん断速度では、図から明かなように、

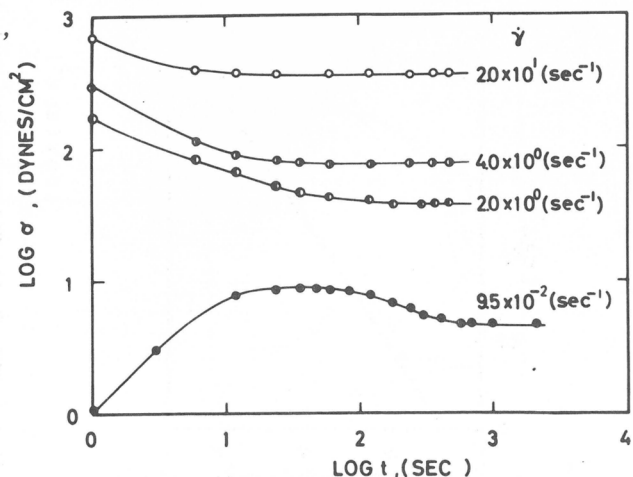


図 10 典型的な低分子コレステリック液晶の処女試料に定せん断速度でせん断変形を加えた場合のせん断応力の時間的变化。

応力は一たん増加して極大をとったのち、次第に一定値に近づく。すでに低い $\dot{\gamma}$ で測定した試料に、さらにそれより高い $\dot{\gamma}$ の変形を与えて得られた σ_e と、処女試料に同一の $\dot{\gamma}$ の変形を与えて（ただし、 $\dot{\gamma}$ がある程度大きい範囲で）得られる σ_e とはほぼ一致することがわかったので、低い $\dot{\gamma}$ から測定を開始し、順次段階的にせん断速度を高めてゆき、種々の定せん断速度のもとで σ_e を測定した。

$\dot{\gamma}$ と σ_e の関係すなわち流動曲線を図11、図12に示す。図11には比較的低せん断速度の領域を、図12には測定した全域をlog-logにプロットしてある。図11から明かなように、この流動は典型的なビンガム流動形¹⁹⁾であり、降伏値は $\sigma_e = 4$ (dynes/cm²)である。また、図12の実線はビンガムの式に $\sigma_e \approx 4$ (dynes/cm²)として計算した計算曲線であり、高せん断速度の測定上限付近を除外すると、この液晶の流動に典型的なビンガム流動をしているといえる。

次に、透過光のスペクトルのせん断速度による変化について述べる。処女試料の吸光度スペクトルを図13 (a), (b)に実線で示す。また、種々のせん断速度のもとで、 σ_e を得た時点における試料の透過光の吸光度スペクトルを同じく図13 (a), (b)に示す。図から明かなように、処女試料（未変形）においては、測定した波長範囲すなわち450~700 (m μ)では、特定波長における吸光度に極大はみられず、590 m μ 付近から吸光度は急に減少する。これに対して、試料にせん断変形を与えている場合には、500~550 m μ 付近に吸光度の極大がはっきり認められる。吸光度の極大を与える波長 λ_m は、せん断速度によって多少変化する程度であるが、塑性流動領域に属するせん断速度のもとでは、吸光度曲線の長波長側の肩がせん断速度が増すほど、長波長側へせり出す傾向がはっきり認められる。

Adamsら¹⁷⁾は、我々が用いたのと同じ液晶で混合比が異なる種々の系の未変形及び変形皮膜について散乱光スペクトルの入射角度及び反射角に対する角度分布を詳しく測定し、その結果をFerga-

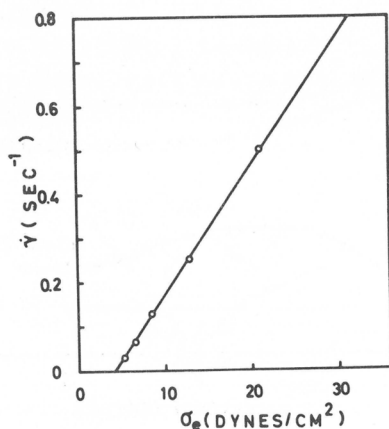


図11 典型的な低分子コレステリック液晶の流動曲線

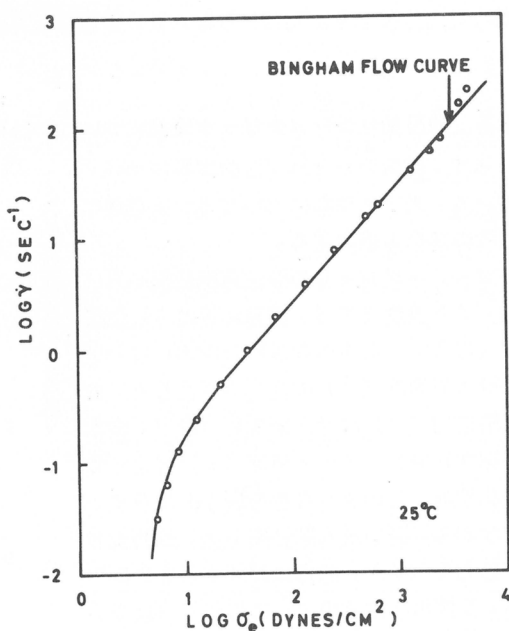


図12 典型的な低分子コレステリック液晶の流動曲線。実線はビンガムの式による計算曲線。

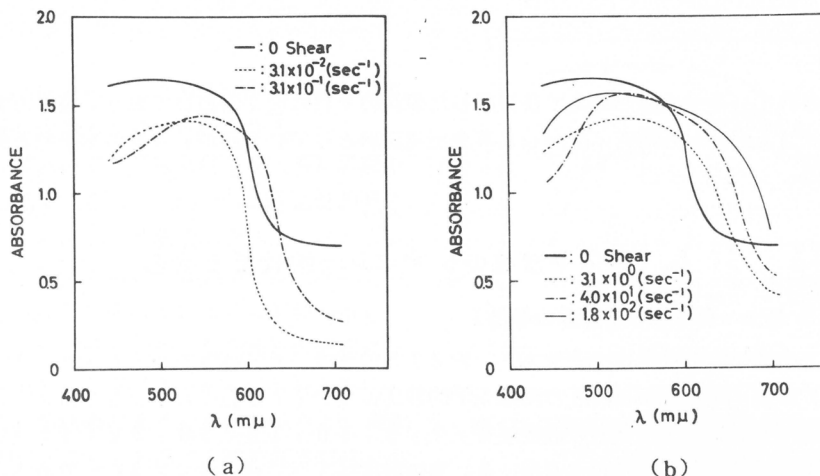


図13 典型的な低分子コレステリック液晶に定常せん断変形を与えている時の吸光度スペクトル。図12のσₑと同時に測定。

son の式(1)でコンピューター・フィットさせ、変形皮膜においては、変形によって各Bragg要素の配向は変化するが、コレステリックのピッチ P は変化しないと報告している。彼らの報告では、変形量は定量的に示されていないが、その記述内容から、試料に大変形を与えたことが推察される。彼らの見解を我々の場合にも準用し、かつ式(4)を考慮すると、上述のように、せん断速度が増大するほど長波長成分の吸光度が増大するのは、試料中に分布しているBragg要素の分子平板面がせん断力によってプレート面に平行な方向に向かって配向すること、そして、その配向の程度はせん断力が大きいほど大きくなることを暗示している。すなわち、塑性流動領域では、せん断力によってBragg要素が配向することを示している。

高せん断速度側の非ビンガム流動領域における試料の光学的性質は、それ以下のせん断速度における性質と全く異なり、絹糸のようにキラキラ輝いた光沢を呈し、高度の光散乱を示す相となる。

一定のせん断速度で応力が定常値に達した後、せん断を停止すると、応力は速やかに0に復帰するが、透過光のスペクトルは回転停止後も時間とともに変化し、より鋭い吸光度の極大を示す図形に変化してゆく、これは、コレステリック液晶のBragg要素の配向がせん断停止後も著しく進行することを示すものと考えられ、注目に値する現象である。上述のようなスペクトルの経時変化は、せん断速度が高いほど、より顕著である。経時変化の一例を図14に示す。この図に示されているのは、比較的高いせん断速度を経験した試料の場合である。

Pochan¹⁴⁾らは、パイレックス・ガラスを円板とする平行円板型レオメーターを用い、我々と同様、せん断変形下の透過光スペクトルの測定を行なっているが、彼らがzero shearとして示している試料のスペクトルは、本報の

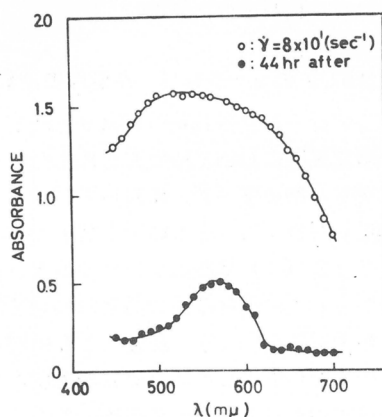


図14 せん断変形を与えることを停止し、放置した場合の吸光度スペクトルの変化。○：定常せん断流動中、●：せん断停止後44時間経たもの。

図14に示されているせん断を与えて後放置した試料のそれに全く酷似しており、彼らの実験では何らかの理由により最初から高度に配向した系を出発試料としている点が、我々の本研究と根本的に異なる点である。

5. 高分子液晶のレオロジー的性質と構造

5.1 PBLGのm-クレゾール溶液の構造

NCA法で合成した重量平均分子量 $\overline{M}_w$ 約27万のポリ- α -ベンジル-L-グルタメイト (PBLG) のm-クレゾール溶液の流動光学的性質について、装置IおよびIIを用いて研究した結果を以下に述べる。測定した試料の濃度は5, 7, 9, 10, 15, 20, 30, 40 (wt, %)である。以下重量(%)を濃度の表示に用いる。実験温度はすべて室温(22.5℃)である。この試料のA-pointおよびB-pointは、それぞれ室温で約9.5(%)および約12.0(%)である。図15に模式的に示すように、A-point以下の濃度では α -ヘリックスの棒状分子の等方性液体、

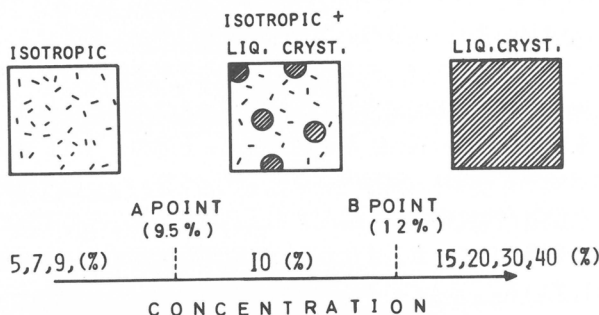


図15 PBLG溶液の相転移の模式図

B-point以上では系全体がリオトロピック液晶、A-pointとB-pointの間では、等方性溶液中に液晶相が球状に分散している²⁰⁾。

5.2 PBLGのm-クレゾール溶液の流動光学的性質

測定して得られた各試料の定常せん断応力とせん断速度の関係を流動曲線の形で表わすと、上述の3つの濃度範囲において特徴的な性格があることがわかる。ここでは、紙数の都合で、みかけの粘度(η)をせん断速度($\dot{\gamma}$)に対してプロットした図のみを図16に示す。また、定常せん断応力と同時に測定したD・L・Iの結果を図17に示す。

5, 7, 9(%)溶液は、いわゆるA-point以下の濃度範囲であり、等方性高分子溶液である。図16から、この濃度範囲の溶液のみかけの粘度は、通常は無極性高分子溶液の場合と同様、いずれのせん断速度においても、温度とともに増大する。これらの溶液の流動性には共通した性格があり、みかけの粘度が低下し始めるせん断速度から、D・L・I曲線に複屈折の変化に基づくsin 2乗形曲線が明確に現われる。図18参照。このことから、 α -ヘリックス棒状分子がせん断力によって、流動方向に配向し始めるせん断速度が明かになる。濃度が高いほどより低いせん断速度から配向が観測されるように見えるが、流動曲線から、このせん断速度は、すべてほぼ同一のせん断応力であることがわかる。図19の下図の矢印と上図の点線を参照。すなわち、せん断力 2×10^2 (dynes

$/\text{cm}^2$) 以上になると分子が配向を始め、粘度が低下し始めるものと解釈される。

図16において、PBLG10(%)溶液のみかけの粘度($\bigcirc$ 印)は、せん断速度約 $0.3(\text{sec}^{-1})$ まで等方性溶液のそれと、また、 $3(\text{sec}^{-1})$ 以上ではB-point以上の溶液のそれと同様の挙動をしていることがわかる。PBLG10(%)溶液は偏光顕微鏡観察によって、等方性高分子溶液中に、液晶相が球状に分散している状態にあることがわかるが、流動曲線の解析からも、あるせん断速度までは、高分子溶液に球状粒子が分散した状態にあることが示される。すなわち、非ニュートン性の高分子溶液に球形粒子が分散している分散系の流動挙動を適切に表現することが知られている修正Cassonの式²¹⁾が、せん断速度 $0.3(\text{sec}^{-1})$ 以下のこの10(%)溶液の流動挙動をよく表わすことがわかった。せん断速度 $0.3(\text{sec}^{-1})$ 以上ではこの修正Cassonの式から背違する。このせん断速度は図16において、みかけの粘度が低下し始めるせん断速度と一致している。一方、10(%)溶液のD・L・Iの結果(図17の $\bigcirc$ 印)をみると、せん断速度 $0.3(\text{sec}^{-1})$ 付近まで、 $\sin 2$ 乗形曲線がはっきりみられるが、中せん断域に入ると全体の強度が低下し始め、 $\sin 2$ 乗形曲線も退化してゆく。これは、せん断速度約 $0.3(\text{sec}^{-1})$ までは等方性溶液中の α -ヘリックス棒状分子の配向が増してゆき、このせん断速度から液晶相にも力の作用が現われ、棒状分子の配向と液晶相の構造の変化が重畳して、D・L・Iにあらわれているのであると解釈される。

PBLG-15, 20, 30, 40(%)溶液は形態学的観察によって系全体がリオトロピック液晶であるとみられ、いわゆるB-point以上の濃度範囲に属する。B-point以上では系全体がリオトロピック液晶相となり、濃度を増すとコレステリックのらせんの周期(ピッチ)が短くなる方へ変化するだけであると報告されている²⁰⁾。しかしながら、図17の15

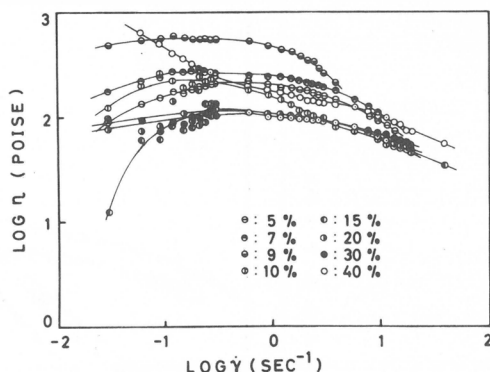


図16 PBLGのm-クレゾール溶液のみかけの粘度とせん断速度。

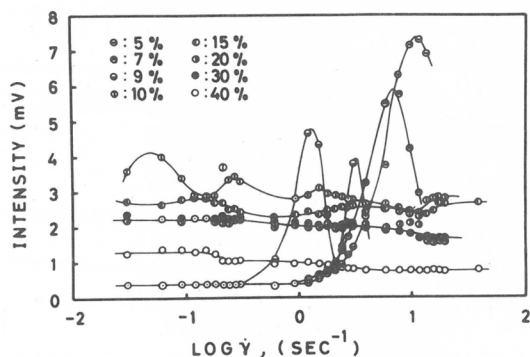


図17 図16の定常流粘度と同時に測定したD・L・Iの変化

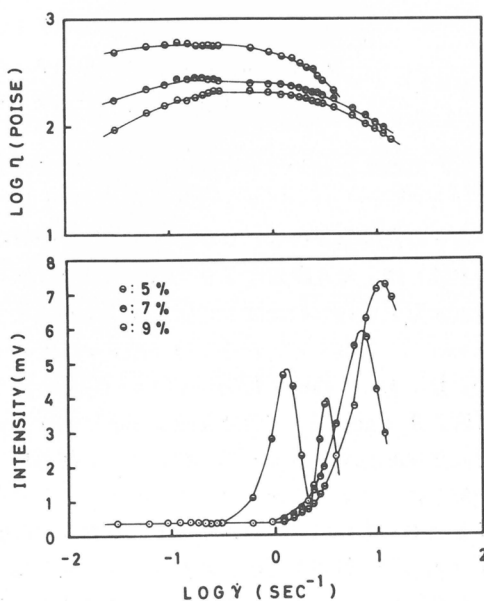


図18 A-point以下のPBLG溶液のみかけの粘度およびD・L・Iのせん断速度に対する変化。

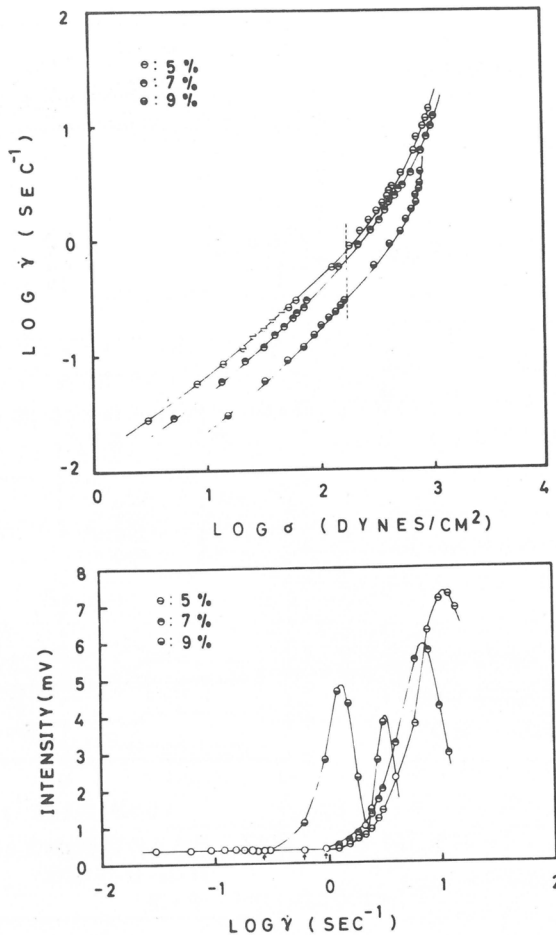


図19 図18の結果を流動曲線で示した。下の図の矢印で示したせん断速度が上の図の上線の所

(%) 溶液の曲線からもわかるように、低せん断速度のところでは $D \cdot L \cdot I$ 曲線に $\sin 2$ 乗形曲線のなごりがみられ、濃度 15 (%) ではまだ等方性相もある程度残留していて、その影響が現われているものと推察される。20, 30 (%) のみかけの粘度 (η) 対せん断速度 ($\dot{\gamma}$) の曲線 (図20の上図) は、せん断速度 $0.3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近から減少しはじめ、40 (%) 溶液の曲線も $0.3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近から、これらの曲線とはほぼ同様な傾向になっている。これらの曲線は3つとも、せん断速度 $4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近から、さらに急な減少を示す。これらの傾向が変化するのと同一のせん断速度において、 $D \cdot L \cdot I$ 曲線も変化している (図20の下図参照)。すなわち、 $D \cdot L \cdot I$ 曲線は、せん断速度約 $0.3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ で急激な減少を示し、 $4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近で再び急な減少を示している。これは、せん断速度約 $0.3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近から、液晶相に外力の影響があらわれ、液晶の高次構造が力学的に破壊され、フォーカル・コーニクのドメインの界面 (ディスクリネーション面) ですべりが生じ流動するので、それ以下のせん断速度とは異なった流動挙動になるのであらうと考えられる。せん断速度 $4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ 付近からは、それらのドメインはさらに変形し、コレステリック構造が、配向ネマチックに移行し、ネマチック液晶として流動するので、それまでより一層急な粘度の低下がみられるので

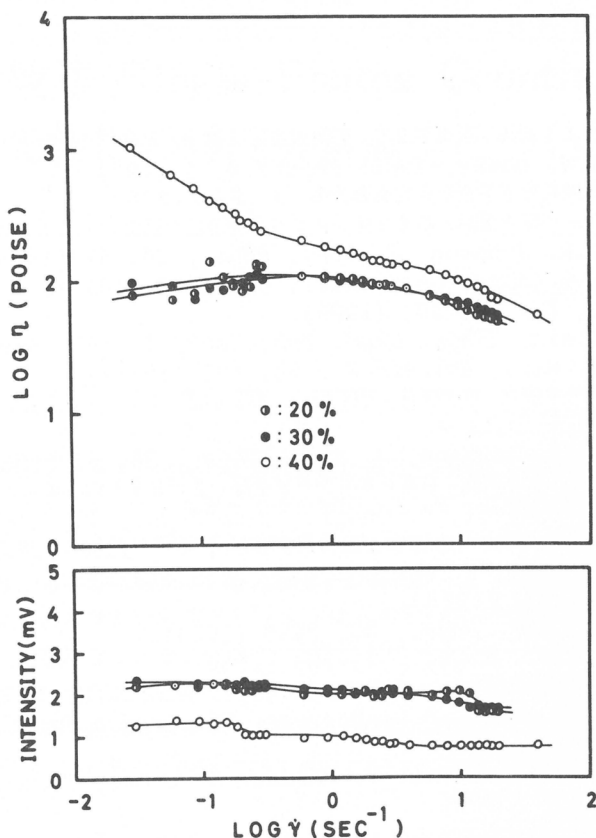


図20 PBLG-20, 30, 40(%) 溶液のみかけの粘度およびD.L.I.のせん断速度に対する変化。

あると推察される。

PBLG-40(%) 溶液の流動挙動は、先に示した典型的な低分子サーモトロピック (thermotropic) コレステリック液晶の流動挙動に最も近い。すなわち、低分子液晶にみられたように、PBLG-40(%) 溶液の粘度対せん断速度の曲線は、比較的急な粘度の低下を示す低せん断域、ゆるやかな粘度の低下がみられる中せん断域、比較的急な低下がみられる高せん断域の3領域にわかれている。そして、D・L・Iの変化もこの3つの領域に対応している。PBLGでは濃度が40(%) になって初めて、構造的に安定な液晶らしい液晶になることがわかる。

以上みてきたように、PBLGのm-クレゾール溶液は濃度が増すにつれて、等方性溶液、等方性溶液に液晶相が分散している溶液、系全体がリオトロピック液晶である溶液と変化する。そして、それぞれの濃度範囲によって、特徴的なレオロジー的および流動光学的性質を示す。そして、それらは、液晶の存在状態、高次構造と密接に関連していることが明らかになった。

文 献

- 1) 小林駿介, 材料化学 I (近代工業化学 II), 朝倉書店, 1970, 9 章.
- 2) G.H. Brown, J.W. Doane, *Appl. Phys.*, 4, 1 (1974).
- 3) 植松市太郎, 第 22 回高分子学会年次大会要旨集, 3, 25 (1973).
- 4) 浅田忠裕, 丸橋吉次, 小野木重治, 第 22 回レオロジー討論会予稿集, p.78 (1974).
- 5) R.S. Porter, J.R. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 34, 51 (1963).
- 6) G.H. Brown, W.G. Shaw, *Chem. Rev.*, 57, 1049 (1957).
- 7) E. Bose, *Phys. Z.*, 10, 202 (1909).
- 8) Landolt-Börnstein, "*Phys.-Chem. Tabellen*", 1, 165, Springer (1923).
- 9) W. Ostwald, H. Mass, *Kolloid-Z.*, 63, 192 (1933).
- 10) 玉虫文一, 伊能敬, 鈴木規之, 松本勝博, 小平陽一, 第 20 回レオロジー討論会要旨集, p.21 (1971).
- 11) R.S. Porter, J.F. Johnson, *J. Appl. Phys.*, 34, 55 (1963).
- 12) 浅田忠裕, 田口雅明, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 2, 66 (1974).
- 13) T. Asada, Y. Maruhashi, S. Onogi, *J. de Phys.*, 36, C305 (1975).
- 14) J.M. Pochan, D.G. Marsh, *J. Chem. Phys.*, 57, 1193 (1972).
- 15) D. Marsh, J. Pochan, *P. Erhardt*, 58, 2835 (1973).
- 16) 萬谷道夫, 材料, 22, 424 (1973).
- 17) J.E. Adams, *J. Chem. Phys.*, 50, 2458 (1969).
- 18) J.L. Ferguson, *Mol. Cryst.*, 1, 293 (1966).
- 19) E.C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", McGraw-Hill, New York, 1922.
- 20) C. Robinson, J.C. Ward, R.B. Beevers, *Discussion Farad. Soc.*, 25, 29 (1958).
- 21) T. Matsumoto, A. Takashima, T. Masuda, S. Onogi, *Trans. Soc. Rheology*, 14, 617 (1970).

単一光子計数法 (Single-Photon Counting Method) による光発光特性の時間分解測定について

西本清一*, 西島安則*

1. 諸 論

蛍光性分子の光発光特性は、分子内固有の構造の性質に依ると同時に、分子が置かれたミクロな領域での環境に強く影響される。従って、光発光特性の解析を通して、蛍光性分子を中心とするミクロな分子集団の構造、およびその緩和に関する知見を得ることができる^{1, 2)}。

蛍光性分子を含む溶液からの蛍光発光は、最低励起一重項状態 ($A^*(S_1)$) から基底状態 ($A(S_0)$) への輻射遷移によって現われる現象である。 $A^*(S_1)$ は、 $A(S_0)$ が光子を吸収して、いわゆる Franck-Condon 状態になった後、まわりの溶媒分子の再配向などを受けることによって、その振動エネルギーを熱緩和して達する状態である。通常の溶液では、このような熱緩和はピコ秒の時間域で起こる。 $A^*(S_1)$ が電子励起エネルギーを散逸する物理過程には、蛍光発光過程のほかに、internal conversion や intersystem crossing などの無輻射的な遷移過程がある。これらの諸過程は、 $A^*(S_1)$ の $A(S_0)$ への遷移確率を与え、各々が競争し合うことによって、 $A^*(S_1)$ の寿命を決定する。一般に、この寿命のことを蛍光寿命と呼んでいる。

蛍光発光の遷移確率は、励起分子が置かれた環境によってあまり影響されないのが普通であるが、無輻射的な遷移確率においては、その影響が著しい。無輻射過程の中には、一重項・一重項エネルギー移動のように、励起分子を中心にして十分マクロな領域内にある、他の分子集団の距離の分布と配向が関係するものもあるが³⁾、多くの無輻射過程は、励起分子とその近傍にある分子集団の相互作用によって、励起分子そのものの電子構造が変化したり、まわりの分子集団の熱運動の影響を受けることによって引き起こされる。従って、十分に稀薄な気体で、事実上孤立分子と見なせるような状態において得られる光発光特性は、純粋に分子内の問題に帰することができようが、固体や溶液の場合のそれは、励起分子の近傍における、ミクロスコピックな物理化学的諸量や、ミクロな分子集団の構造および構造緩和の反映として把握すべきである。

$A^*(S_1)$ の電子励起エネルギー散逸過程は、一分子的な過程であり、速度論的には、種々の遷移確率を定数とする一次反応として扱うことができる。この時、励起分子濃度の時間変化は単純な指数関数的経過をたどるので、ナノ秒からマイクロ秒に至る時間領域での transient な観測によって得られる蛍光発光の減衰過程も単純な指数関数に従う。系中に、励起分子と衝突してそのエネルギーを散逸させるような消光剤分子が存在すると、さらに二分子的な失活過程が加わる。蛍光発光過程と競争し得るような二分子的失活過程は、一般に拡散律速反応であって、励起分子近傍のミクロな領域への、消光剤分子のブラウン運動による流入が問題となるので、このような失活過程は、両分子間の距離の分布と相対的な運動状態によって支配されよう。観測時間領域において、流入が定常であれば、蛍光発光は単純指数関数的に減衰するが、そうでない時には、定常状態へ収斂する以前の transient

* 京都大学工学部高分子化学教室

な項が現われる。

このようなナノ秒域における蛍光発光の減衰過程の詳細を明らかにするためには、高精度の時間分解測定が必要であるが、最近の励起光パルスの発生と蛍光測光の技術的進歩は、この方面の研究を可能にしつつある。ここでは、現在用いられている方法の中で、最も感度が高く、精度もよい方法である単一光子計数法 (Single-Photon Counting Method) の測定原理と、消光剤分子による二分子的失活過程を含む系での測定例を報告する。

2. 単一光子計数法の測定原理

ナノ秒域にある蛍光寿命の測定方法は、それらに用いられる測定の原理によって、Phase fluorimetry と Pulse fluorimetry の二つに大別することができるが^{4,5)} 単一光子計数法は後者に属する測定方法である。従来の Pulse fluorimetry との大きな相違点は、パルス光源による励起の後に、系が示す fluorescence response function, $i(t)$ の検出方式にある。従来の方法では、 $i(t)$ としての発光強度の時間変化を、アナログ的な量として検出するので、感度の高い光電子増倍管を用いる場合でも、十分な精度を得るためには、強力なパルス光源によって励起分子濃度を高める必要がある。 $i(t)$ の直接測定にとって重要なもう一つの要因は、励起光パルス光源のパルス幅ができるだけ狭いことである。一般に、discharge 型のパルス光源では、gap 間隔を狭めるほど幅の狭いパルス光を得ることができるが、それにつれて光量の方は小さくなるので、アナログ的な Pulse fluorimetry に求められる二つの要因は、互いに矛盾する関係にあった。しかし、最近になって、レーザー光源が手軽に利用できるようになり、光源の側から問題点が克服されるようになった。これに対して、単一光子計数法では一個の光子をデジタル的に測定するので、測定において光検出器に入射する光強度としての光子数が少ない場合でも適用することができる。このように、単一光子計数法は検出技術の側からの克服であって、高分解スペクトロスコピー、高時間分解測光が可能となった。以下に、単一光子計数法の原理について述べることにする。

紫外・可視光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子のうち、最も感度のよいものは光電子増倍管である。光電子増倍管は光電効果を利用した光電変換増幅素子であるから、離散的に入射する一個の光子を、パルスの一群の電子集団に対応させることができる。単一光子計数法は、光量が微弱で離散的な単一光子となって光子が光電子増倍管の光電面に到達するような条件の下で、光電子増倍管からの出力パルス数が入射光量に比例することを利用して測光する方法である。

いま、任意の時間 t と $t + \Delta t$ の間に、注目する系から発せられる光子数を $N(t) \Delta t$ とする。これらの光子群の中から、光電子増倍管の光電面に光子が入射する過程は、random な確率過程であり、入射光子数 n の分布は、Poisson 分布式によって表わされる。

$$P(n | t, t + \Delta t) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} \exp(-\langle n \rangle) \quad (1)$$

ただし、

$$\langle n \rangle = p N(t) \Delta t \quad (2)$$

であり、 p は一個の光子が光電面に入射する確率である。一個の光子が入射すると、量子効率 η の割合で光電面から一個の一次電子が放出される。この場合も確率過程であり、 n 個の光子が同時に入射した時、 m 個の一次電子が放出される確率分布は、次のような二項分布に従う。

$$P(m, n) = \frac{n!}{m! (n-m)!} \eta^m (1-\eta)^{n-m} \quad (3)$$

従って、平均として $\langle n \rangle$ 個の光子が入射するような条件下では、放出される一次電子の確率分布は、(1), (2) 式を用いて、

$$\begin{aligned} P(m|t, t+\Delta t) &= \sum_{n=m}^{\infty} P(n|t, t+\Delta t) P(m, n) \\ &= \frac{(\eta \langle n \rangle)^m}{m!} \exp(-\eta \langle n \rangle) \end{aligned} \quad (4)$$

となる。(4) 式において、 m 個の電子が放出されるためには、最も効率よく放出が起ったとしても、最小限 m 個の光子が入射する必要があるので、和は $n=m$ から取ってある。放出された一次電子は、さらに増幅されて電子集団となり、電圧パルスが光電子増倍管からの出力として得られる。(4) 式における m の値の相違は、電子集団の個数の相違をもたらすので、結果的には出力電圧パルス波高の相違となって現われる。すなわち、パルス数は、放出された電子数に無関係に、電子が放出されたか否かに依る。この時、出力パルス数 n_e は、

$$n_e = \sum_{m=1}^{\infty} P(m|t, t+\Delta t) = 1 - \exp(-\eta \langle n \rangle) \quad (5)$$

によって与えられる。(5) 式より明らかなように、 $\langle n \rangle$ の値が十分に小さければ、 n_e は $\langle n \rangle$ に比例するから、(2) 式によって $N(t)$ に比例することになる。例えば、 $\eta \langle n \rangle = 0.02$ の時、 n_e は誤差 1% 以内で $N(t)$ に比例する。実際の測光では、(2) 式における p を受光条件によって変えられるので、最適条件を選択して光量測定が行われる。

3. 単一光子計数法による螢光寿命測定の装置と方法

螢光寿命測定に単一光子計数法を適用する場合には $N(t)$ は $i(t)$ に従って減衰するので、時間軸に沿った計数を行うことになる。すなわち、励起の瞬間を $t=0$ として、任意の時間 t に系から $N(t)$ に比例する量として検出器に到達する光子数を、時間の関数として計数する。

実際に用いられている装置のブロック図を図 1 に示す。励起用パルス光源としては、タングステン gap 間隔 2mm 程度の discharge 型光源を使用している。パルス光の繰り返し周期は約 20 KHz である。gap 間隔は可変であり、間隔を適当に調節して、パルス幅をできるだけ狭く、それと同時にパルス波形の安定性がよい条件にする。現在行っている測定条件では、パルス半値幅が約 2 ナノ秒である。光子の検出器である光電子増倍管は、光子計数用として高性能なものが開発されている。図 2 に、一例として RCA-8850 光電子増倍管からの出力パルス電圧の波高分析結果を示す。図の横軸は電圧に相当し、35 チャネル付近にピークを持つ分布は、単一光電子パルス分布を表わしている。このような分布を持つのは、光電子増倍管の光電面から放出された一個の一次電子が、順次増幅されて電子数を増やしていく過程の統計的ふるまいによっている。

測定回路において、光子計数量の時間分布を得る上で、最も重要なものは Time to Pulse Height Converter (TPHC) である。この回路はある基準の時間に対して光子を検出した時間を与えるもので、start パルスを受けて掃引を始め、stop パルスによって掃引を停止する。各々のパルスを受けた時間の差が、それに比例する電圧の高さに変換され出力となる。start パル

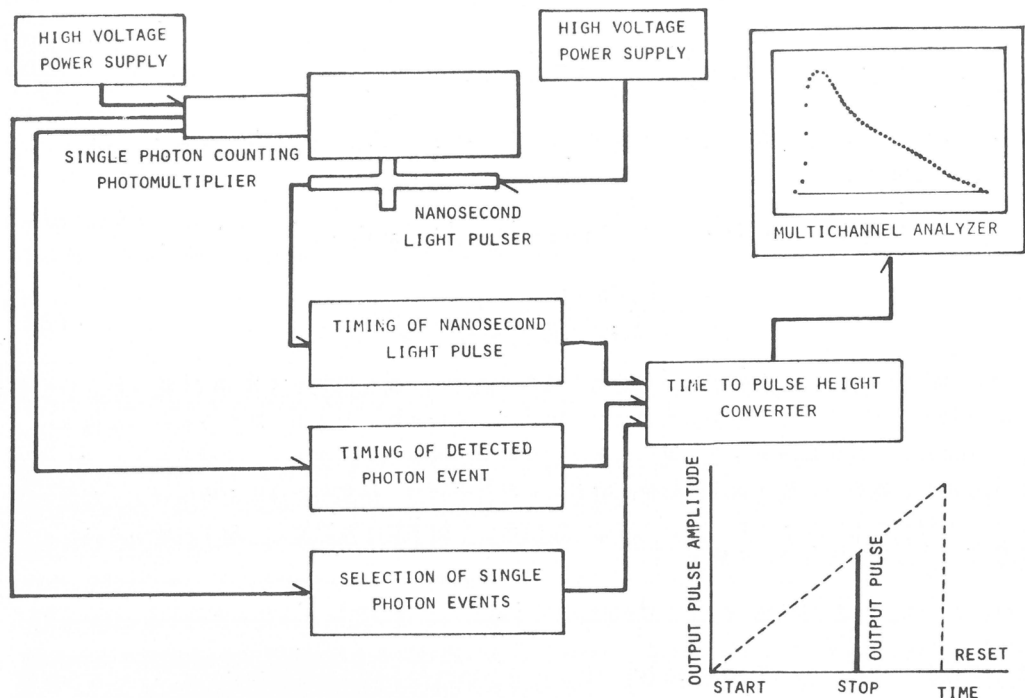


図1 単一光子計数法による蛍光寿命測定装置のブロック図

スは光源がdischargeした瞬間に発生し、整形回路、ディスクリミネータによって波形整形がほどこされた後、TPHCに入る。一方, stopパルスは光電子増倍管からの出力パルスが用いられ、同様に波形整形によって検出時間分解能が上がるようにする。このようにして、励起時間を $t=0$ とした時の光子検出時間 t が決定される。TPHCの掃引は、最も先行するstopパルスによって停止するので、一回のパルス光励

起に対して複数個のstopパルスが生じると、 $i(t)$ の正確な減衰挙動を得られなくなるから注意しなければならない。このような問題は、入射光量を調節して、20パルス光当たり平均1個の光子を検出するような条件で測定すれば避けられる。TPHCによる時間分解能は極めて高く、約10ピコ秒である。

TPHCからの出力電圧はMultichannel Analyzer (MA) によって波高分析にかけら

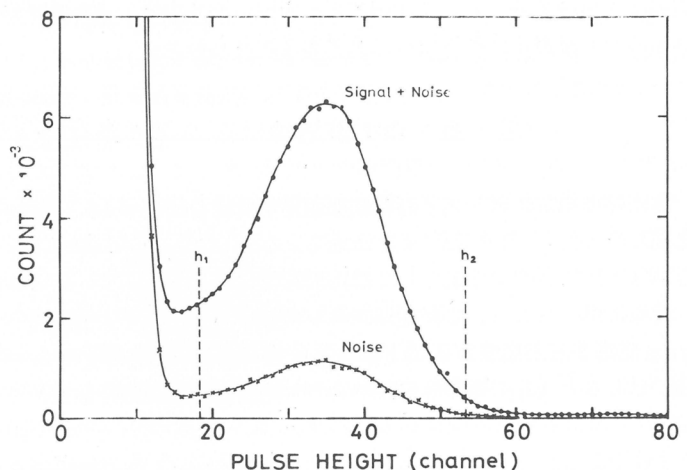


図2 RCA-8850光電子増倍管からの出力として得られる単一光電子パルスの波高分布 (-2000 volts dc., 28.0°C)

れる。すなわち、出力電圧が E と $E + \Delta E$ にある時、この電圧に相当する MA の一つのチャンネルに、その出力の頻度が内蔵される。従って、MA の各チャンネルは観測する蛍光発光の減衰の時間軸となり、検出光子数を統計的に見て十分な量まで積算すれば、減衰過程の時間分解が可能となる。

単一光子計数において、図 2 に示した様に、熱的な暗電流などにもとづくノイズも同時に計数される。この様なノイズはできるだけ少なくしなければならないのは勿論であるが、計数そのものが積算方式に依っているので、長時間かけて積算を行い計数量を増やせば、シグナルとノイズの比 (S/N) を改善することができる。さらに、図 2 によれば、単一光電子パルス分布領域に比べて低電圧領域においてノイズ発生比率が高いから、下限ディスクリミネータ (h_1) と上限ディスクリミネータ (h_2) を用いて、その間に波高をもつパルスのみを選択的に計数すると S/N 比は向上する⁶⁾。この S/N 比の向上は測定の時間分解能を高める上で不可欠な要素である。

4. 拡散律速反応としての動的消光機構

励起一重項状態にある励起分子は蛍光発光過程、あるいは無輻射過程を経て一分子的に失活し基底状態にもどる。ここでいう一分子的とは、励起分子がそれを取り囲んでミクロな領域を構成する分子集団からの作用を受けるにもかかわらず、分子集団濃度をあらわに含まないで反応が起る状態をさすものとする。このような場合の励起分子濃度 $[A^*]$ の時間変化は次のような一次反応式によって与えられる。

$$\left(\frac{d[A^*]}{dt} \right)_{\text{unimolecular}} = - (k_F + k_N) [A^*] \quad (6)$$

ここで、 k_F , k_N はそれぞれ蛍光発光過程、無輻射過程の速度係数である。各速度係数が時間に依存しなければ、(6) 式を解くことによって、

$$F(t) = \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = \exp \{ - (k_F + k_N) t \} = \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_0} \right\} \quad (7)$$

が得られる。ここで、 $[A^*]_0$ は $t = 0$ における初濃度、 τ_0 は寿命である。この時、蛍光強度の時間変化すなわち蛍光の減衰曲線に相当する fluorescence response function は

$$i(t) = k_F F(t) \quad (8)$$

と与えられるから、蛍光発光の量子効率

$$q_0 = \int_0^\infty i(t) dt = \frac{k_F}{k_F + k_N} = k_F \tau_0 \quad (9)$$

となる。 k_F に比べて k_N は励起分子が置かれたミクロな環境の影響を受け易く、その結果 τ_0 や q_0 の蛍光発光特性が環境によって変化することになる。

通常の蛍光性分子を含む溶液からの発光は十分な量子効率を持っていて、溶媒分子によって k_N が k_F に比べて著しく増大することではなく、だいたい同程度であると考えてよい。このような系に消光作用の大きな分子を加えると、加えた分子の濃度に従って量子効率が低下するのが認められる。消光が消光剤分子の濃度に依存する現象は、励起分子と消光剤分子の出会いに関係したものと考えられる。この出会いによる反応は速度論的に次のような二分子反応として扱われる。



いま, Perrin によって導入された励起分子を中心とする半径 R の active sphere と呼ばれるミクロな領域を考えて⁷⁾, ある任意の瞬間的な時間に消光剤分子がこの領域内に見出される確率すなわち出会いの確率を求めてみよう。一個の励起分子と複雑個の消光剤分子集団を含む十分マクロな領域の体積を V , active sphere の体積を V^* とすると, N 個の消光剤分子のうち n 個が V^* に見される確率分布は次のように表わすことができる。

$$P(n, N) = \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(\frac{V^*}{V}\right)^n \left(1 - \frac{V^*}{V}\right)^{N-n} \quad (11)$$

消光剤分子が V^* の中にある時, 励起分子が無限大の速度で失活するものとすれば, 蛍光に励起分子が寄与する確率は $P(0, N)$ である。従って, $t=0$ において δ -関数的に光励起されてきた励起分子濃度 $[A^*]_0$ のうち蛍光を発する実質的な初濃度は, N が十分に大きいことを考慮して,

$$[A^*]'_0 = [A^*]_0 \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{V^*}{V}\right)^N = [A^*]_0 \exp\left(-N \frac{V^*}{V}\right) \quad (12)$$

と与えられる。ここで濃度を mol/l , V を cm^3 の単位で表わすと,

$$\frac{N}{V} = \frac{N_A [Q]}{1000} = N_A' [Q] \quad (13)$$

(13) 式において, N_A はアボガドロ数である。蛍光発光に寄与する状態にある V^* への消光剤分子の並進ブラウン運動による流入が, 励起に引き続く時間域において無視できれば, 励起分子の失活は一分子的な扱いに従う。この時

$$F(t) = \frac{[A^*]}{[A^*]_0} = \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0} - N_A' V^* [Q]\right\} \quad (14)$$

となり, 減衰の時定数としての寿命は $[Q]$ に依らず一定の値 τ_0 となる。これに対して, 量子効率の方は,

$$q = k_F \tau_0 \exp\left\{-N_A' V^* [Q]\right\} \quad (15)$$

となるから, q は $[Q]$ に対して指数関数的に減少する。このような Perrin モデルは静的消光と呼ばれるものに属し, モデルの内容から明らかなように, 並進ブラウン運動が極端に抑えられた系での取り扱いとして重要なものであろう。

次に, (10) 式で表現される速度論的過程を一分子反応と共存させて考えてみる。(10) 式の反応は物理的な反応で, 消光剤分子の濃度変化を伴わず一定であるとすれば, その反応過程は二分子一次反応となるから, $[A^*]$ の時間変化は,

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= \left(\frac{d[A^*]}{dt}\right)_{\text{unimolecular}} + \left(\frac{d[A^*]}{dt}\right)_{\text{bimolecular}} \\ &= -\{(k_F + k_N) + k_Q [Q]\} [A^*] \end{aligned} \quad (16)$$

と表わされる。ここで, k_Q は二分子的な消光過程の速度係数である。 k_Q が時間に依存しなければ, (7) 式と (9) 式に対応して次のような関係がそれぞれ得られる。

$$F(t) = \exp \{ -(k_F + k_N + k_Q[Q]) \} = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\} \quad (17)$$

$$q = \frac{k_F}{k_F + k_N + k_Q[Q]} = k_F \tau \quad (18)$$

ここで、励起分子の寿命 τ は $[Q]$ によって決まる定数であり、蛍光発光は単純指数関数的に減衰する。(9)式と(18)式を用いれば、次のようなStern-Volmer式としてよく知られた関係が得られる⁸⁾。

$$\frac{q_0}{q} = 1 + K_Q[Q] = 1 + k_Q \tau_0 [Q] \quad (19)$$

ここで K_Q は定数である。このようなStern-Volmerモデルでは、 $[Q]$ の増大とともに q が減少し、それと同時に τ も減少するので動的消光と呼ばれる。

上に述べたPerrinおよびStern-Volmerモデルをふまえた上で、以下のような拡散律速にもとづく反応速度論を展開することができる。二分子的な消光反応がPerrinの与えた active sphere の中で無限大の速度をもって起るとすれば、蛍光性分子が瞬間的に光励起された時、消光剤分子がたまたま V^* の中にあった場合には、蛍光性分子は蛍光を発することなく失活するであろう。これに対して、励起時に V^* の中消光剤分子が存在しなければ、蛍光発光はその確率に応じて観測されるが、無秩序な分子のブラウン運動の結果、励起分子が励起エネルギーを失う以前に V^* 内へ消光剤分子が流入すると、たちまち励起エネルギーは失活される。消光剤分子が V^* 内に流入しても、それが励起分子の一分子的失活の後であれば、蛍光の消光に寄与しないであろう。このような消光剤分子の並進ブラウン運動による V^* への流入は拡散現象として扱うことができ、 V^* から近距離に消光剤分子が分布しているほど、二分子的消光反応への寄与が大きい。従って、時間経過につれて近距離に消光剤分子が分布している V^* 内の励起分子が確率的に見て優先的に失活し、長時間経過した後はStern-Volmerモデルに見られるような定常状態が出現するものと考えられる。

拡散律速反応に関する速度論的取り扱いが多く見られるが^{9~14)}、ここではactive sphere 内での反応速度が無限大であるというPerrinモデルが拡散方程式に対するSmoluchowski型の境界条件に一致するので、Smoluchowskiの拡散理論に従ってナノ秒域で見た分子の並進運動について考察することにする。拡散にもとづく分子間の出会いは注目する二つの分子間の距離の分布に関係しており、次のような分子対濃度を定義すると便利である。

$$\rho_{A^*,Q} = [A^*][Q] w(r, t) \quad (20)$$

ここで $[Q]$ は時間に依存しないが、 $[A^*]$ は時間の関数である。 r は A^* と Q の距離を表わす。 $w(r, t)$ に関して球対称近似の拡散方程式を適用すると、

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (21)$$

ここで、 D は A^* と Q の拡散係数の和として与えられる。

$$D = D_{A^*} + D_Q \quad (22)$$

(21)式を解くにあたっての境界条件を

$$\left. \begin{aligned} w(r, 0) &= 1 \\ w(R, t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

とする。(23) 式の中で第一式はランダムな初期濃度分布を示しており，第二式は A^* が活性である時 active sphere 内で Q と出会うことによって無限大の反応速度で失活することに対応している。単位時間当たり，active sphere に到達する確率が二分子失活反応が起る確率に相当するから

$$\left(\frac{d[A^*]}{dt}\right)_{\text{bimolecular}} = -4\pi DN'_A \left[r^2 \frac{\partial \rho_{A^*,Q}}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (24)$$

となる。(23) 式の条件下で (21) 式を解くと，

$$w(r, t) = 1 - \frac{R}{r} \operatorname{erfc} \left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (25)$$

となる。ここで，

$$\operatorname{erfc}(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (26)$$

である。(20)，(24)，(25) 式より，

$$\left(\frac{d[A^*]}{dt}\right)_{\text{bimolecular}} = -4\pi DRN'_A \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right) [Q][A^*] \quad (27)$$

従って，(16) 式における k_Q は (27) 式との比較によって，

$$k_Q = k_1 + \frac{k_2}{\sqrt{t}} \quad (28)$$

となって時間に依存することになる。ここで，

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 4\pi DRN'_A \\ k_2 &= 4\sqrt{\pi D} R^2 N'_A \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

である。(28) 式を (16) 式に代入すると (17) 式に対して新たに，

$$F(t) = \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - (k_1 t + 2k_2 \sqrt{t}) [Q] \right\} = \exp \left(-\frac{t}{\tau_0} \right) G(t) \quad (30)$$

が得られる。この場合の蛍光発光の減衰は単純指数関数的とはならず単純指数関数に収斂する以前の transient な項が現われる。収斂の時間依存性は k_1 と k_2 の比の大小にかかっている。いま，次のような比を考えると，

$$\delta = \frac{k_2}{k_1 \sqrt{\tau_0}} = \frac{R}{\sqrt{\pi D \tau_0}} \quad (31)$$

その大小は active sphere の大きさと分子の移動のし易さに依ることが分る。(31) 式に見られる $\sqrt{D\tau_0}$ はおおまかにいって励起分子が活性を保ちながら移動する平均距離に相当する。図 3 に，(30) 式の $G(t)$ を t/τ_0 に対してプロットしたものを模式的に示す。 δ 値が大きい程，transient な項が顕著に現われる。transient な項が消えると減衰は定常状態となって Stern-Volmer モデルと一致し，その時の二分子的失活反応の速度係数の関係は，

$$(k_Q)_{SV} = k_1 \quad (32)$$

となる。さらに (19) 式に対応するものとして、

$$\frac{q_0}{q} = \frac{1 + k_1 \tau_0 [Q]}{1 - \sqrt{\pi} \zeta \exp(\zeta^2) \operatorname{erfc}(\zeta)} \quad (33)$$

が得られる。ただし、

$$\zeta = \frac{k_2 \sqrt{\tau_0}}{(1 + k_1 \tau_0 [Q])^{1/2}} \quad (34)$$

である。

以上の考察をもとにして、単一光子計数法による実測結果を検討することにする。蛍光性分子として蛍光寿命が長く1ナノ秒から100ナノ秒の広い時間域で測光できるピレンを選び、消光剤分子としては効率のよいヘキサクロルパラキシレン(HCPX)を用いた。(31)式によれば δ 値は拡散係数 D に依存するので、極端に粘度の異なるプロピレングリコールとシクロヘキサンを溶媒として使用した。これら二種類の溶媒について、HCPXの濃度を变化させて観測した蛍光の減衰過程を図4、5に示す。 δ 値の大きなプロピレングリコール溶液において顕著なtransientな項が認められるが、 δ 値の小さなシクロ

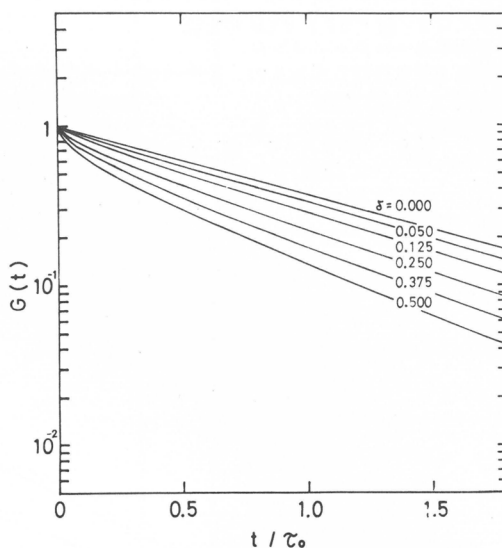


図3 関数 $G(t)$ の δ 値による変化

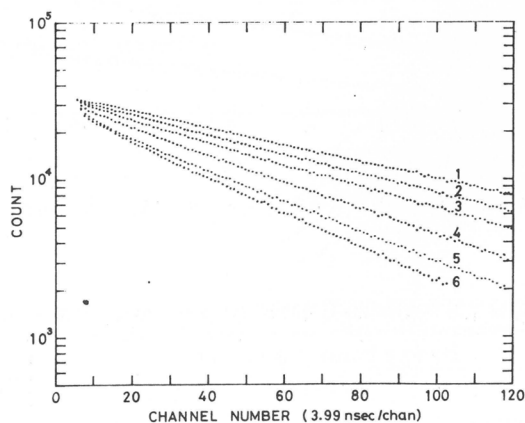


図4 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ピレンのプロピレングリコール溶液における蛍光発光の減衰挙動 (30.0°C) ; [HCPX] はそれぞれ 1) 0 M , 2) $1.45 \times 10^{-3} \text{ M}$, 3) $2.89 \times 10^{-3} \text{ M}$, 4) $5.50 \times 10^{-3} \text{ M}$, 5) $7.67 \times 10^{-3} \text{ M}$, 6) $1.01 \times 10^{-2} \text{ M}$

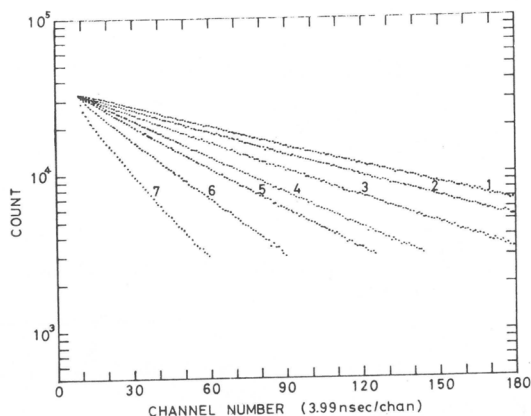


図5 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ビレンのシクロヘキサン溶液における蛍光発光の減衰挙動 (30.0°C)
; $[\text{HCPX}]$ はそれぞれ 1) 0 M , 2) $2.03 \times 10^{-4} \text{ M}$, 3) $4.87 \times 10^{-4} \text{ M}$,
4) $9.74 \times 10^{-4} \text{ M}$, 5) $1.56 \times 10^{-3} \text{ M}$, 6) $2.66 \times 10^{-3} \text{ M}$, 7) $4.69 \times 10^{-3} \text{ M}$

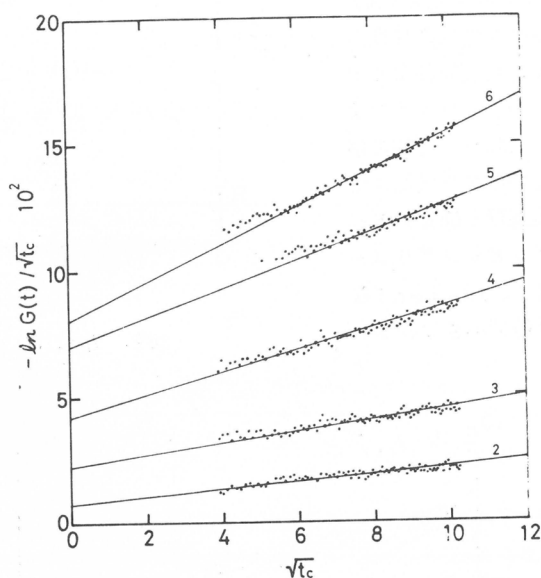


図6 図4の結果の (35) 式に従ったプロット; t_c : channel unit

表1 ビレンの蛍光発光挙動の時間分解測定によって得られた種々のパラメータ

Temp ($^\circ\text{C}$)	Propylene glycol					cyclohexane	
	τ_0 (nsec)	$k_1 \times 10^{-8}$ (1/mole-sec)	$k_2 \times 10^{-4}$ (1/mole-sec $^{1/2}$)	$D \times 10^7$ (cm 2 /sec)	R ($\text{\AA}$)	τ_0 (nsec)	$k_1 \times 10^{-8}$ (1/mole-sec)
30	317	1.99	6.50	1.28	20.6	419	1.83
40	309	3.66	7.75	2.56	18.9	409	2.02
50	297	5.19	8.88	3.73	18.4	406	2.25
60	284	8.65	9.94	6.80	16.8	405	2.40

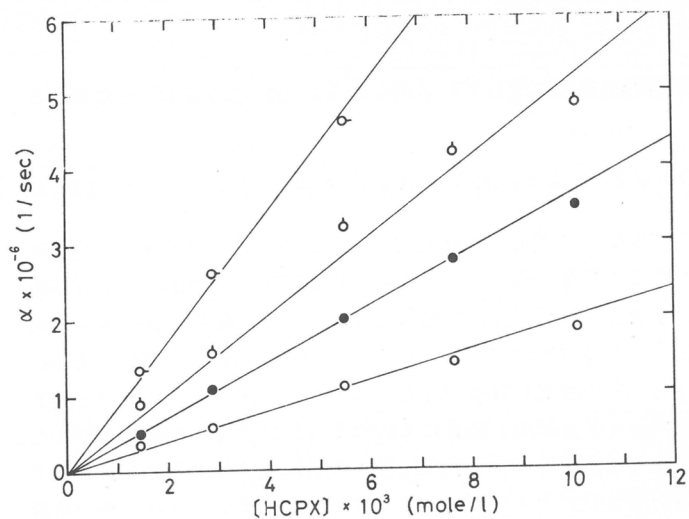


図7 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ピレンのプロピレングリコール溶液における α と $[\text{HCPX}]$ の関係
○: 30.0°C, ●: 40.0°C
△: 50.0°C, □: 60.0°C

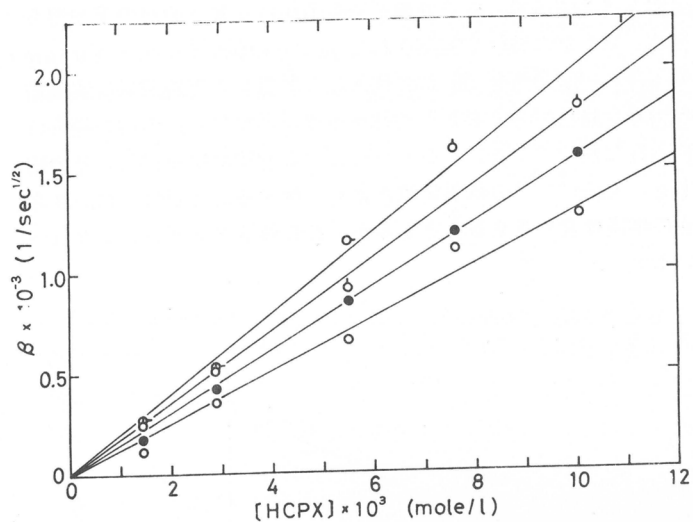


図8 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ピレンのプロピレングリコール溶液における β と $[\text{HCPX}]$ の関係
○: 30.0°C, ●: 40.0°C
△: 50.0°C, □: 60.0°C

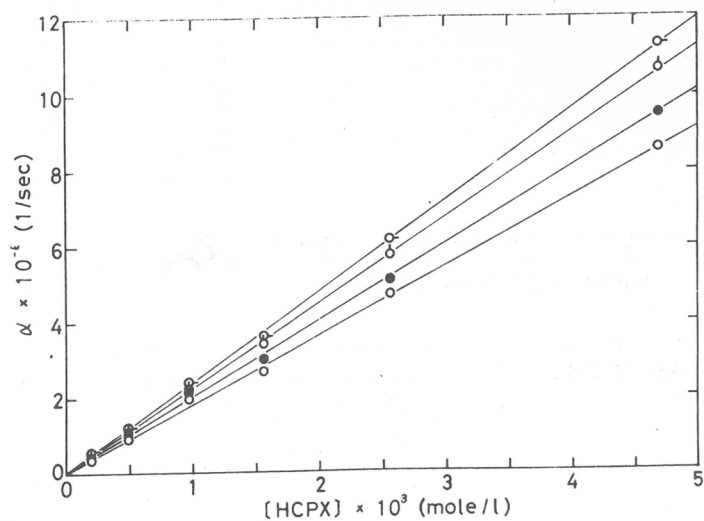


図9 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ピレンのシクロヘキサン溶液における α と $[\text{HCPX}]$ の関係
○: 30.0°C, ●: 40.0°C
△: 50.0°C, □: 60.0°C

ヘキサン溶液では速やかに単純指数関数的減衰に収斂しているのが分る。(30) 式の $G(t)$ を変形すると、

$$-\frac{\ln G(t)}{\sqrt{t}} = k_1 [Q] \sqrt{t} + 2k_2 [Q] = \alpha \sqrt{t} + \beta \quad (35)$$

を得るから、実測された減衰曲線を上式に従って解析すれば k_1 と k_2 を定めることができる。図4に示した結果を (35) 式に従ってプロットすると図6の様になる。この直線の傾きと切片から α , β が得られるが、それらはいずれも消光剤分子濃度 $[HCPX]$ の関数となっている。図7, 8に α , β の $[HCPX]$ に対する関係を示す。図7, 8の直線の傾きから k_1 および k_2 を定めて、(29) 式を用いれば拡散係数 D と active sphere の半径 R が評価できる。シクロヘキサン溶液における結果については単純指数関数型減衰への外挿より α を求め、図9にその値と $[HCPX]$ の関係を示した。プロピレングリコールおよびシクロヘキサン溶液について求めた種々の値は表1にまとめられている。これらの値をもとにして蛍光発光の量子効率の比をプロピレングリコールおよびシクロヘキサン溶液について評価した結果を、それぞれ図10, 11に示す。ここで量子効率の比は定常光照射の下で得られる蛍光強度の比より求めたものである。図10において実測された q_0/q の値はStern-Volmer式(19)よりはずれているが、表1の τ_0 , k_1 , k_2 の値を(33)式に代入して計算した理論曲線は実測結果とよい一致を示している。図11の結果も同様であるが、シクロヘキサン系では k_2 の値が得られていないので、 τ_0 , k_1 を(33)式に代入した後、シミュレーションによって理論曲線を得た。その結果、 $k_2 = 3.53 \times 10^5 (l/mole \text{ sec}^{1/2})$ の時実測値とよく一致することが分った。さらに k_1 と k_2 より active sphere の半径は $R = 3.05 \text{ \AA}$ となるが、この値はプロピレングリコール系に比べて約1.5倍大きくなっている。

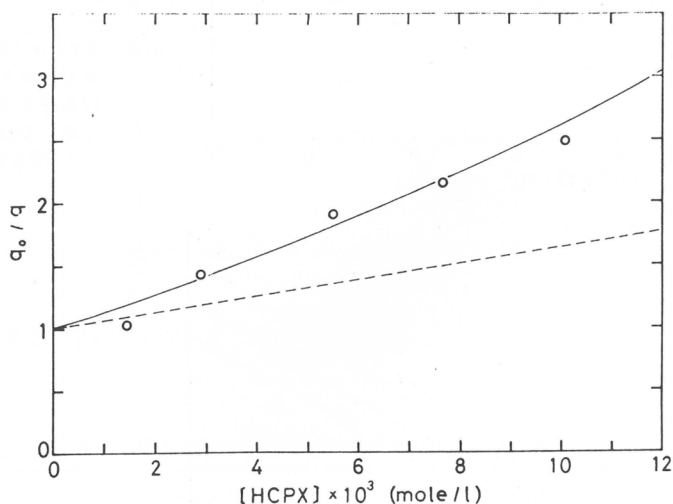


図10 $0.99 \times 10^{-5} M$ ビレンのプロピレングリコール溶液における蛍光発光の量子効率と $[HCPX]$ の関係 ($30.0^\circ C$) ; 破線 : Stern - Volmer 式, 実線 : (33) 式による計算曲線

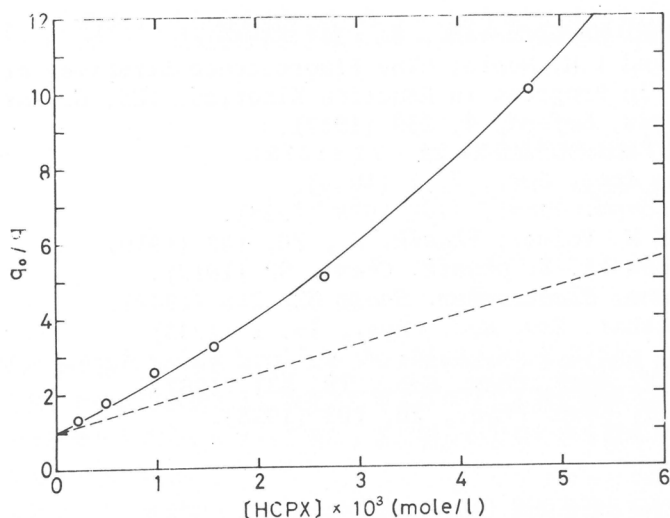


図11 $0.99 \times 10^{-5} \text{ M}$ ビレンのシクロヘキサン溶液における蛍光発光の量子効率と $[\text{HCPX}]$ の関係 (30.0°C) ; 破線: Stern - Volmer 式, 実線: シミュレーションによって得た (33) 式に対応する計算曲線

5. 結 論

この報告では、光発光現象を通して電子励起状態にある分子とそれを取りまく分子集団の物理的および化学的挙動を知る上で基本的な測定量となる蛍光寿命を、単一光子計数法を用いて測定する際の原理について述べ、他の測定法との比較に立ってその特徴を明らかにした。さらに、実測の一例として二分子的な動的消光反応を含む系での時間分解測定の結果を示してその機構の詳細について検討を行った。

単一光子計数法は時間分解能が極めて高いこと、微弱光の測定を精度よく行えることの二点を主な長所とする。高時間分解能はナノ秒域での光発光特性の時間分解測定を可能にし、この時間域での分子運動の研究において成果が上げられつつある。また微弱光測定の実例としては、極めて稀薄な気体に関する測定も行われるようになり、孤立分子の励起状態と分子集団の中での励起分子の構造の差異が論じられるようになった。さらに二つの長所を同時に最大限生かすことによって広い意味での高時間分解スペクトロスコピーが可能となり、特に分子集団の構造緩和に関する研究に新たな道を拓くものと考えられる。

文 献

- 1) Y. Nishijima; "Fluorescence Methods in Polymer Research," in Progress in Polymer Science, Japan, (Eds, S. Onogi, K. Uno) Kodansha, 6, 199 (1973).
- 2) Y. Nishijima; *J. Macromolecular Science, Physics*, B-8, 407 (1974).

- 3) T. Förster; *Z. Naturforsch.*, 4a, 321 (1949).
- 4) J.B. Birks and I.H. Munro; "The Fluorescence Lifetimes of Aromatic Molecules," in *Progress in Reaction Kinetics*, (Ed, G. Porter) Pergamon Press, *Oxford*, 4, 239 (1967).
- 5) 西島安則; 日本化学纖維研究所講演集, **29**, 77 (1972).
- 6) G.A. Morton; *Appl. Opt.*, 7, 1 (1968).
- 7) F. Perrin; *Compt. Rend.*, 178, 1978 (1924).
- 8) O. Stern and M. Volmer; *Physik. Z.*, 20, 183 (1919).
- 9) M.V. Smoluchowski; *Z. physik. Chem.*, 92 (1917).
- 10) P. Deby; *Trans. Electrochem. Soc.*, 82, 265 (1942).
- 11) S. Chandrasekhar; *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1 (1943).
- 12) F.C. Collins and G.E. Kimball; *J. Colloid Sci.*, 4, 425 (1949).
- 13) R.M. Noyes; *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 551 (1957).
- 14) T.R. Waite; *J. Chem. Phys.*, 28, 103 (1958).

ジエン類の放射線重合における開始過程

志賀哲雄^{*1}・松山奉史^{*2}・山岡仁史^{*2}・岡村誠三^{*3}

1. 緒 言

放射線照射によって誘起される重合反応がラジカル重合ばかりでなく、イオン重合も可能であることがわかって以来、その反応機構もよく研究されるようになり、特に触媒イオン重合との相違に注目されて数多くの実験事実が明らかにされて来た。まだ明らかでない点も数多く残されているので、結論的なことは言える段階ではない。

然し現在の段階で言える放射線イオン重合の特徴は、(i) 開始過程においてイオンとラジカルとが共存する可能性が大きい、(ii) 非常に大きい速度定数をもつ生長反応がおこる、ということであろう。

我々はここ20年近くの間、放射線重合の特徴の解明という問題について興味をもち研究を続けて来た。ビニル化合物を対象とした研究結果については、すでに昭和41年の第24回の本講演会で詳しく報告した。ここでは、ジエン類の放射線重合を対象とし、とくにその開始過程について報告する。

2. 従来の研究結果

a) Butadieneの放射線重合

最初の報告はChapiro (1950)¹⁾が行った室温重合で重合速度もおそく、ラジカル機構と考えた。

次いでAnderson (1959)²⁾は0, -40, -78および-180°Cの電子線照射によって得たポリマーのIR吸収スペクトルがルイス酸触媒によって得られたポリマーのそれとほぼ同一〔トランス-1,4 (72%), ビニル (28%)〕であり、また重合速度も生成ポリマーの分子量も重合温度に関して負の活性化エネルギーを与えたことから、初めてカチオン機構を提唱している。その後田畑ら (1961)³⁾は固相 (-196°C) でも大きい速度で高分子量のポリマーが得られ、また-20~-196°Cの間ではほとんど同一のIRスペクトルを示し〔トランス-1,4 (67%), ビニル (32%)〕であって、シス-1,4単位は観測されないことを認め、初めて固相でのカチオン機構を示した。さらに翌年Webb (1962)⁴⁾はポリマーのミクロ構造をIRとNMRで比較分析し次の結果を得た。

	IR (mol%)		NMR (mol%)		IR (mol%)		NMR (mol%)
	-78°C	0°C			-78°C	0°C	
trans-1,4	61.3	62.3	) 61.1	saturated	-	-	12.5
cis-1,4	1.2	0.6		conjugated	-	-	7.9
vinyl	20.0	19.3		vinyl			

*1 旭化成工業技術研究所 *2 京大原子炉実験所 *3 京大工学部高分子化学教室

なお重合速度は線量率の一次に比例し、重合温度について負の活性化エネルギー (-0.2 kcal/mol) を示した。塩化メチレン、クロロホルムおよび四塩化炭素などの添加により加速効果を認め、ラジカル禁止剤添加では禁止効果は認められず重合機構としてはカチオン重合と推定した。

b) Isopreneの放射線重合

Butadieneに関する実験と比較し乍ら進められている。まずBurlantら(1958)⁵⁾は -40°C で 10^7 r の γ -線照射で得られたポリマーのIRスペクトルが、イオン触媒で得られるポリマーとラジカル触媒によって得られるポリマーの丁度中間の構造を示すことから、部分的にイオン機構が含まれているものと考えた。次にIvanovら(1960)⁶⁾は $20 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度範囲で照射線量、線量率および CCl_4 添加の影響などによって得られたポリマーのミクロ構造が変らなかったことからラジカル機構による重合を推定した。また田畑ら(1961)⁷⁾は 20°C (高温) と -78°C (低温) で重合速度の線量率依存性は $I^{1.0}$ (低温), $I^{0.54}$ (高温), さらに添加物の影響としてはDPPH (高温), ピリジン (低温) が減速効果を示し、活性化エネルギーとしては 14 kcal/mol (高温例), はほぼ零 (低温例) が得られたので、 20°C 附近でラジカル機構, -78°C 附近でカチオン機構が進んでいるものと考えた。さらにHinschbergerら(1962, 1964, 1966)⁸⁾は $40 \sim -196^\circ\text{C}$ の重合温度範囲で詳細な研究を行っている。まず重合速度の線量率依存性は次表の通りであった。

40°C $I^{0.58}$	0°C $I^{0.80}$	-78°C および -196°C $I^{1.0}$
----------------------------------	---------------------------------	---

また得られたポリマーのミクロ構造 (夫々の含有率%) は次のようであった。

		trans-1,4	Cis-1,4	1,2-	3,4-	合 計
-78°C	IR	80, 79.5	0, 0	12, 11.5	8, 9	94, 106
	NMR	73, 74	0, 0	20, 18	7, 9	99, 101
-196°C	IR	76	0	14	10	110
	NMR	72.5	0	15.3	12.2	98

このような結果から固相 ($\text{mp. } -146^\circ\text{C}$) でもカチオン機構が進んでいるものと考えた。また 40°C と 0°C の重合で得られるポリマーにはcis-1,4構造が含まれているが同一温度でも高線量率の場合に含有率が減少するのでイオン重合の寄与は高線量率ほど大きい事がわかった。

c) Cyclopentadiene 其他の放射線重合

CyclopentadieneについてはWilliamsら(1962, 1963, 1965)⁹⁾の詳しい報告がある。まず -78°C での重合でアンモニアが禁止効果を示すことからカチオン機構である事を明らかにした。次に重合速度 (重合の G 値: $G_{(-M)}$) と添加アンモニア濃度 $[\text{NH}_3]$ との関係 (1) 式から、拡散律速による停止反応をその競争反応として仮定して、

$$G_{(-M)} = G_i \frac{k_p [M]}{k_r [\text{NH}_3]} + C \quad (1)$$

$k_p \approx 58 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ という極めて大きい生長速度定数の値を報告した。これは放射線照射下のイオン重合がフリーイオン機構で進行するであろうという推定を実験的に明らかにして最初の例として大きい意義がある。

次いで三宅ら (1965)¹⁰⁾ は 1,3-Cyclohexadiene (CHD) と 1,2-Dimethylene cyclohexane (DMCH) の室温バルク重合および -78°C での CH_2Cl_2 溶液重合を行った。すなわち CHD は 50°C で極めておそい ($1\%/1.8\text{ Mr}$) 重合を示し (活性化エネルギー 7.6 kcal/mole) , DMCH は $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ でかなりの速さで重合するが (活性化エネルギー 17 kcal/mole) 何れもラジカル機構と思われる。DMCH のポリマーは殆んど *cis*-1,4 構造で高い結晶性を示した。なお CHD の $-30\sim -78^{\circ}\text{C}$ の重合では (活性化エネルギーはバルクで -2.3 kcal/mole , CH_2Cl_2 溶液系で -3.7 kcal/mole で何れも負) 禁止剤効果などからカチオン機構を推定した。

3. 実験結果

1) 1,3-Butadiene (又は 1,3-butadiene-1,1,4,4- d_4)

(A) Butylchloride 剛性マトリックス系の ESR¹¹⁾

放射線照射で生成する活性種を種々のマトリックス中に安定にトラップして ESR やスペクトロメトリーによって研究する手段が常用されており¹²⁾ 2-Methyl tetrahydrofuran や Triethylamine は正の電荷を安定化して電子捕捉に有効に使われ、また Butyl chloride のような alkylhalides は解離型電子捕捉で負電荷をハロゲン・イオンの形で安定化して、正の活性種の寿命を伸しその物理化学的測定を可能ならしめている。ここでは 1,3-Butadiene の放射線重合における初期活性種を調べる目的でこのモノマーを溶質とし、*n*-Butylchloride を溶媒として急冷して作った透明なガラスに γ -線照射を行い、Varian E-9 X-バンド・スペクトロメーター (100 KHz , マイクロ波出力 0.06 mW) で ESR スペクトラムを求めた。

図 1 は 77 K で γ -線照射 ($8\times 10^5\text{ rad}$) し、 77 K で測定したものである。

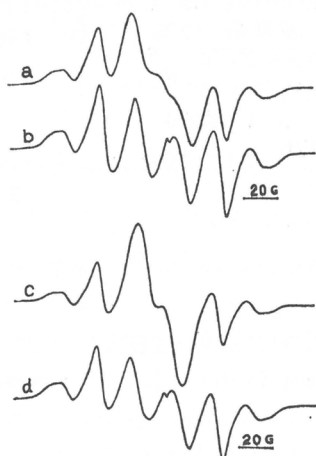
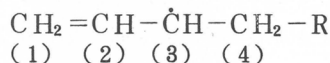


図 1

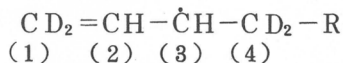
Butylchloride 系中 Butadiene の γ -線照射後 (77 K , $8\times 10^5\text{ rad}$.) 77 K で測定した ESR.

- a) 1,3-Butadiene 2.4 mol%
- b) 純 Butylchloride
- c) 1,3-Butadiene-1,1,4,4- d_4 1.4 mol%
- d) c) に Triethylamine 3.4 mol% 共存

まず a) 2.4 mol% 1,3-Butadiene の場合を b) 純 Butylchloride の場合と比較すると、中央部にかなりの相異が認められる。b) はブチル・ラジカルの ESR¹³⁾ である。c) 1,3-Butadiene-1,1,4,4- d_4 を 1.4 mol% 使用した場合で、普通の Butadiene を使う場合の



4 の位置の 2 個の β -プロトンは等価でないために中央部が複雑と成るので、重水素化して



それを除き、さらに d) この系に 3.4 mol% の Triethylamine を添加すると、この中央部のスペクトラムは完全に消失して b) のブチル・ラジカルのそれと合致した。

次に図 2 では 77 K で γ -線照射 (8×10^5

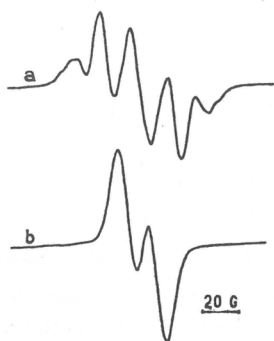


図 2

Butylchloride 系中 Butadiene
の γ -線照射後 (77K, 8×10^5 rad.)
100Kで測定したESR.

- a) 1,3-Butadiene 2.4 mol%
b) 1,3-Butadiene-1,1,4,4- d_4
1.4 mol%

rad)し、今度は100Kに温度を上げて測定した。a) 2.4 mol% Butadieneでは測定のための温度上昇によりブチル・ラジカルは消滅しており分離巾約16 Gの5本線が認められる。b) d_4 化したものでは $a = 13.8$ Gの単純な2本線が得られ、a) は上記したbutadieneからのallylラジカル、b) はbutadiene- d_4 からのallylラジカルと同定できた。

なお従来の研究においてもジェンからのallyl型ラジカルの生成は水溶液のレドックス系¹⁴⁾、di-*t*-butyl peroxideでの光分解系¹⁵⁾およびアルカリ金属処理系¹⁶⁾で夫々認められている。

(B) Butylchloride剛性マトリックス系の吸収スペクトル¹⁷⁾

短寿命の活性種として、イオン、イオンラジカルおよびラジカルの存在が考えられるので、吸収スペクトラムとESRとを比較することが有効であろう。

図3は3.6 mol%のButadiene系に77Kで γ -線照射 (1×10^5 rad)し、日立-EPS-3 Tスペクトロフォトメーターで77Kで測定した。a) 照射直後、b) 1日77Kで放置後、c) は12日間放置後である。何れにおいても310, 390, 430, および580 nmに λ_{max} をもつ4種の活性種が認められ、430 nmのみが放置時間と共に増加し、他は何れも減少している。

所で志田氏¹⁸⁾はsec-Butylchloride中のButadiene γ -線分解で λ_{max} 425および575 nmをbutadiene cation radicalの吸収と同定している。ここで認められた430および580 nmがこれらに一応相当すると思われたが、前者は経時変化から考えて特殊であって580 nmを一応カチオン・ラジカルと考えるのが妥当であろう。

さて、次に各 λ_{max} における吸収のButadiene濃度による変化を図4~7に示す。

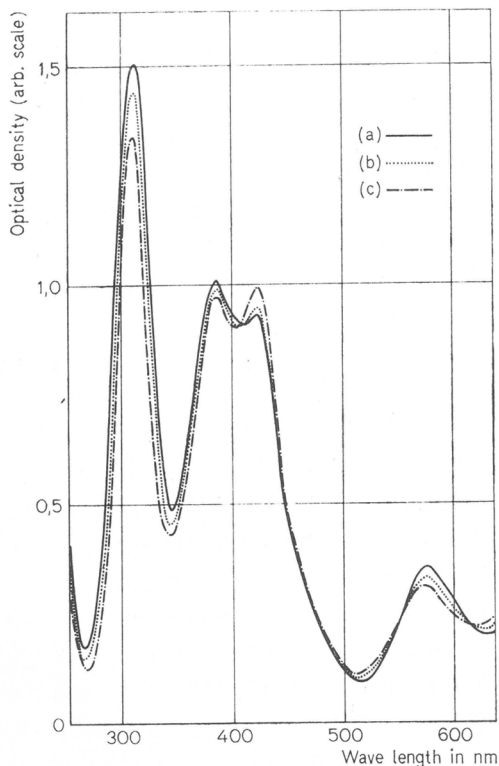


図 3

Butylchloride 系中 Butadiene
の γ -線照射 (77K, 1×10^5 rad.) 後
の吸収スペクトル

- a) 直後
b) 77K 1日放置後
c) 77K 12日放置後

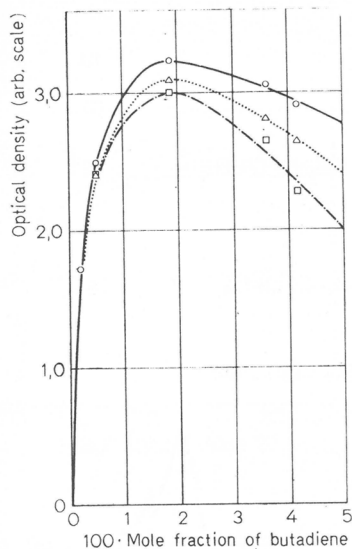


図 4

Butylchloride 系 310nm の吸光度の濃度依存性 ○直後 △77K1日後 □77K12日後

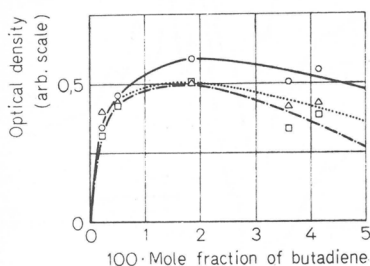


図 7

Butylchloride 系 580nm の吸光度の濃度依存性

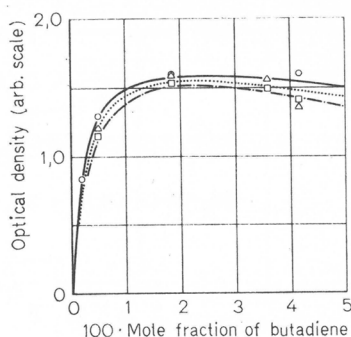


図 5

Butylchloride 系 390nm の吸光度の濃度依存性 (図4と同一、マーク)

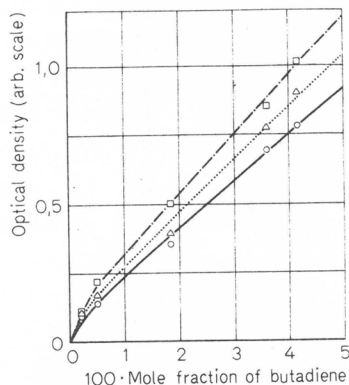


図 6

Butylchloride 系 430nm の吸光度の濃度依存性

すなわち濃度依存性においても 310 nm, 390 nm と 580 nm は類似し, 430 nm のみ単調に増加している。さらに ESR の実験で 100 K で Allyl radical のスペクトルが明瞭に成る事実やモノマー濃度の上昇で増加する事実なども 430 nm の挙動は類似している。Allyl 型ラジカルの電子エネルギー、レベルを理論計算した例¹⁹⁾ から 235 および 453 nm が得られており、種々の点から 430 nm を一応 allyl ラジカルと同定した。従って 580 nm や 390 nm はカチオン・ラジカルと考えられる。

そこで Butadiene-butylchloride 系で A) ESR B) 吸収スペクトルの 2 方面から推定される Butadiene 重合の初期過程として図 8 の反応機構が考えられよう。

(1) 式は溶媒のイオン化, (2) 式で Butylchloride の解離型電子捕捉でブチル・ラジカルを生成する。これは ESR で見られる。次に (3) 式でイオン化電圧の低い Butadiene がカチオンと成るが経時的に次の反応をおこして減少する。(4) 式はイオン或はラジカル重合の第 1 段の生長反応で Allyl 型のイオン又はラジカルが生成する。これはモノマーの濃度を増加しても放置時

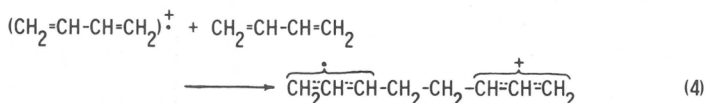
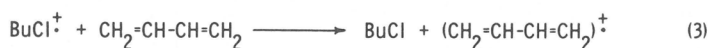
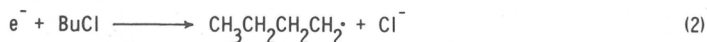


図 8

Butylchloride 系 Butadiene の γ -線初期反応機構

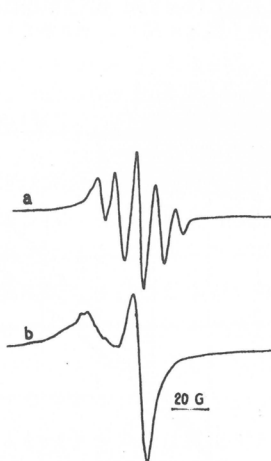


図 9

CCl_4 系 Butadiene の γ 線照射
(77K, 8×10^5 rad.)後に測定される
a) 1,3-Butadiene 1.2 mol%,
130K 測定
b) 1,3-Butadiene-1,1,4,4- d_4
1.5 mol%, 77K 測定

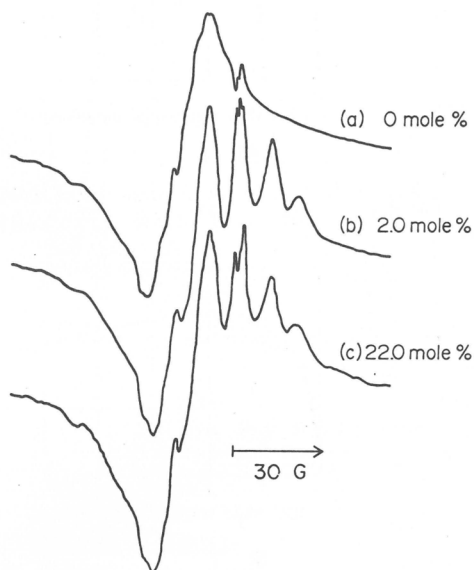


図 10

CCl_4 系 Butadiene の γ 線照射
(77K, 8×10^5 rad.) Butadiene
濃度の影響
a) 純 CCl_4 b) 2.0 mol%
c) 22.0 mol%

間を長くしても増加することが理解できよう。またカチオン・ラジカルを経由するのでアミンの添加でジェン活性種は消滅する。

(C) CCl_4 多結晶系のESRおよび吸収スペクトル²⁰⁾

CCl_4 はButylchlorideと異り多結晶系に成って凍結するためや、複雑であるが、ほぼ同様の実験を行うことが出来る。

図9は77Kで γ -線照射(8×10^5 rad)し、a)では130Kで、またb)はButadiene- d_4 について77KのESRの結果である。低磁場側の幅広い吸収($\cdot\text{CCl}_3$ に帰属)は130Kでは(a)消滅し、結合定数10.1Gの5本線を示す。さらに(b)では d 化することにより線巾8.1

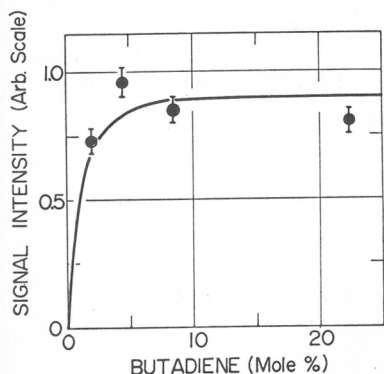


図 11

CCl₄ 系 Butadiene の γ 線照射 (77K, 8×10^5 rad.) 後の Butadiene カチオン, ラジカルのシグナル強度に及ぼす Butadiene 濃度の影響



図 13

CCl₄ 系 Isoprene の γ -線照射 (77K, 1×10^6 rad.) 後に 163K で測定される ESR

580 nm に相当) は, 図 12 に示す通り 2 mol % 附近以上の濃度で変化はわずかである。これは CCl₄ で捕捉される正の濃度に規制されるためか図 8 の (4) 式が多結晶系の中で起り難いためであろう。

II) Isoprene および 1,3-Pentadiene²¹⁾

(A) CCl₄ 系での ESR

ジェンとして共通点を見るために 2 つのジェンについて CCl₄ 系と Butylchloride 系とではほぼ同様の実験を試みた。まず Isoprene-CCl₄ 系で 77K で γ -線照射 (1×10^6 rad) し

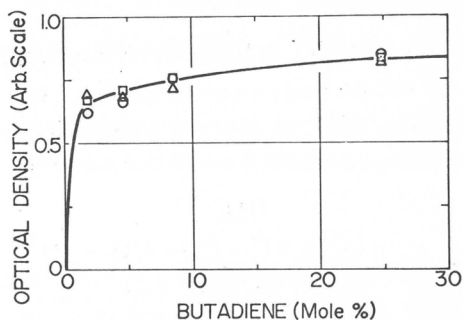


図 12

CCl₄ 系 Butadiene の γ -線照射後 540nm の吸光度の Butadiene 濃度の影響

G の 1 本線に成ることから図 1 の場合と類似に考えて Butadiene カチオン・ラジカルに帰属するものと思われる。

図 10 は Butadiene の濃度を変えた場合である。

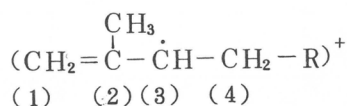
すなわち a) 0 mol %, つまり CCl₄ のみ, b) 2 mol % c) 22 mol % 低磁場側の $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルを除いて考えると 5 本線が Butadiene カチオン・ラジカルによるものと思われる (結合定数 10.6 G)。さらにモノマー濃度の影響を見ると, 図 11 の通りであった。

$\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルに基づく background からの分離が困難で精度には問題もあるが 4 mol % 以上ではあまり変化しない。

なお, CCl₄ 系での吸収スペクトル測定は Butylchloride より複雑であるが, Butadiene カチオン・ラジカルに帰属されと思われる 540 nm に λ_{max} をもつ吸収 (Butylchloride 系の

163 Kで測定したESRスペクトラムは図13の通りである。

さきにButadieneの場合の図9と同様にCCl₄に基づくシグナルを除くために測定を163 Kで行って得たa)においても低磁場側が若干複雑に重なりの影響が見られる。そこで高磁場側のみにIsopreneカチオン・ラジカルの計算値パターンを次の結合定数から求めb)に示した。



$$\begin{aligned} a_1 &= 13.0 \text{ G (2H)}, & a_2 &= 4.9 \text{ G (CH}_3\text{)}, & a_3 &= 3.2 \text{ G (1H)}, \\ a_4 &= 9.2 \text{ G (2H)} \end{aligned}$$

勿論Allyl型ラジカルとも考えられるが、 a_4 の値が小さすぎることで、またIsopreneカチオン・ラジカルとしてのCのスピンの密度からのHの結合定数の計算 a_{H} [$a_1 = 11.5$ ($a_2 = 7.7$) $a_3 = 3.2$ $a_4 = 9.2$]²²⁾との一致からここで得られたシグナルはIsopreneカチオン・ラジカルに帰属されるものと考えた。

同様の実験をtrans-1,3-Pentadieneについて(図14)およびcis-1,3-Pentadieneについて(図15)行った。

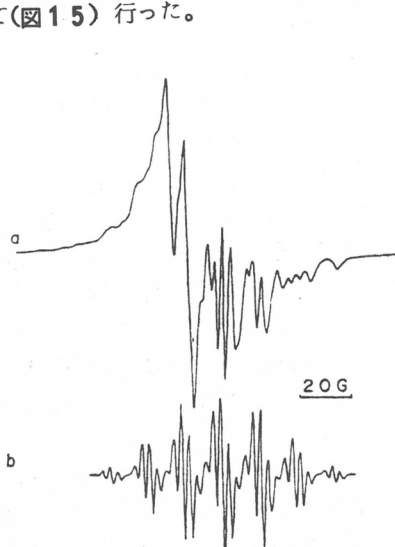


図 14

CCl₄系 trans-1,3-Pentadiene 1.0 mol%の γ -線照射 (77K, 1×10^6 rad.) 後に120Kで測定されるESR.

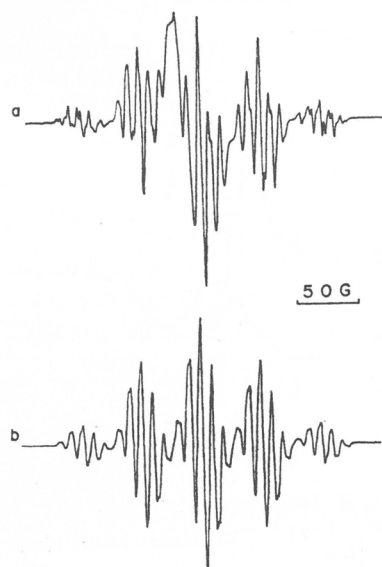


図 15

CCl₄系 cis-1,3-Pentadiene 1.0 mol%の γ -線照射 (77K, 1×10^6 rad.) 後に163Kで測定されるESR.

図14 b) で使った結合定数の値はCyclohexadienyl型ラジカルのそれ (47.71G, 8.99 G, 2.65G, 13.04G)²³⁾に近い。1つの可能性としてはCCl₄中での環化二量体化反応を考えることも出来る。

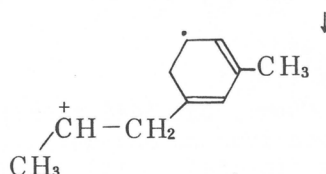
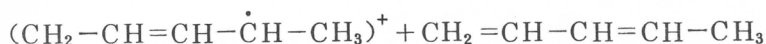
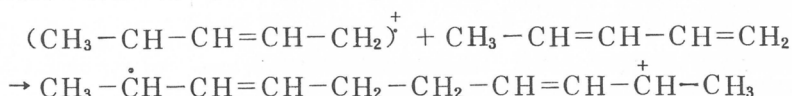


図15のb) で使われた a -値は 1,3-Pentadiene カチオン・ラジカル のCのスピン密度から求められるH結合定数 [$a_1=9.9$ $a_2=2.9$ $a_3=4.8$ $a_4=8.2$]¹⁸⁾ と一致しない。そこで寧ろ Allyl 型ラジカル $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}$ に近いことが推察され反応機構も Butadiene の場合に近いものと思われる。



(B) Butylchloride 系でのESR

次に *n*-Butylchloride 中 1 mol % の Isoprene, *trans*-1,3-Pentadiene 及び *cis*-1,3-Pentadiene の 77 K スペクトラムを図16 a), b) および c) に示した。Isoprene の場合は Butadiene の場合 (図1-a) に近似している。線巾が広くてブチル・ラジカルのシグナルを定量的に消去して比較することが困難であるが b) においても c) においても CCl_4 の場合 (図14 および 15) のような *cis* と *trans* の相異はなく、何れも Allyl-型と認められるようである。マトリックスと反応機構との関係については今後の研究が待たれる。

4. 重合開始過程

Butadiene の放射線重合が低温で進行する Butylchloride 系についてその開始過程を吟味した。捕捉できるカチオン・ラジカルを ESR と吸収スペクトルから推定した範囲では、一応図8の(1)~(4)式が生長の前段階として起っている事が推定できた。

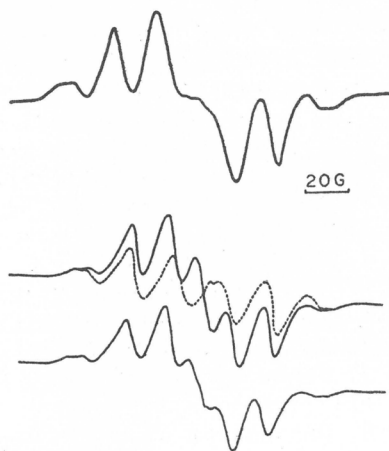


図 16

Butylchloride 系ジェンの γ -線照射 (77K, 1×10^6 rad.) 後の ESR.

- a) Isoprene 1.0 mol%
- b) *trans*-Pentadiene 1.0 mol%
(.....は *n*-Butyl ラジカル)
- c) *cis*-Pentadiene 1.0 mol%

参 考 文 献

- 1) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 47, 764 (1950).
- 2) W.S. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 63, 765 (1959).
- 3) Y. Tabata, H. Sobue, E. Oda, *J. Phys. Chem.*, 65, 1645 (1961).
- 4) R.L. Webb, Proc. Intern. Symp. Radiation-induced Polymerization, Battelle Memorial Inst., A.E.C. Report TID-7643, p.109 (1962).
- 5) W.J. Burlant, D.H. Green, *J. Polym. Sci.*, 31, 227 (1958).
- 6) V.S. Ivanov, M.A. Sokolova, S.V. Averyanov, V.F. Evdokimov, I.S. Gurlyand, *Vysokomol. Soed.*, 2, 35 (1960).
- 7) Y. Tabata, R. Shimozawa, H. Sobue, *J. Polym. Sci.*, 54, 201 (1961).
- 8) A. Hinschberger, J. Marchal, *J. Chim. Phys.*, 59, 450 (1962); *Comptes rendus*, 258, 2327 (1964); 263, 667 (1966).
- 9) M.A. Bonin, W.R. Busler, Ff. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4355 (1962); W.R. Busler, D.H. Martin, Ff. Williams, *Disc. Faraday Soc.*, 36, 102 (1963); M.A. Bonin, W.R. Busler, Ff. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 199 (1965).
- 10) H. Miyake, T. Wada, K. Hayashi, S. Okamura, *Kobunshi Kagaku*, 22, 265 (1965).
- 11) T. Shiga, A. Lund, P-O. Kinell, *Acta Chimica Scand.*, 26, 383 (1972).
- 12) G.N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2801 (1942), T. Iwamoto, Ka. Hayashi, S. Okamura, K. Hayashi, H. Yoshida, Intern. *J. Rad. Phys. Chem.*, 1, 1 (1969).
- 13) P.B. Aysecough, C. Tomson, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1477 (1962).
- 14) H. Yoshida, B. Ranby, *J. Polym. Sci.*, C, 16, 1333 (1967).
- 15) J.K. Kochi, P.J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7157 (1968).
- 16) G.S. Georgiev, A.A. Panasenkov, V.P. Zubov, V.A. Kargin, *Vysokomol. Soedn.*, B, 11, 479 (1969).
- 17) T. Shiga, T. Matsuyama, H. Yamaoka, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, 175, 217 (1974).
- 18) T. Shida, W.H. Hamill, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5371 (1966).
- 19) H.C. Longuet-Higgins et al., *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 591 (1955).
- 20) A. Lund, T. Shiga, P-O. Kinell, *Nobel Symp.*, 22, 95 (1972).
- 21) T. Shiga, S. Okamura, *Polymer J.*, 6, 7 (1974).
- 22) J. Sohma et al., Faculty Report of Hokkaido Univ., *Fac. of Eng.*, 35, 511 (1964).
- 23) S. Ohnishi et al., *J. Chem. Phys.*, 37, 2402 (1962).

ブタジエンの重合の立体化学

古 川 淳 二*

概 要

シスポリブタジエンの工業的重合触媒としてニッケル塩一フッ化ホウ素—トリアルキルアルミニウム系が日本で開発されて来た。この触媒の構造として π -アリルニッケルホウ酸塩が動力学的研究から提案された。シス重合の機構を説明するために π -クロチルニッケルハライドの構造をNMRで調べたが、ハライドの種類の如何にかかわらずシン π -アリル構造であり、塩化物、ブrom化物、ヨウ化物がそれぞれ、シス、シス—トランス、トランスポリマーを与える事実と対応性がない。

シス重合の機構として π -アリル末端の構造を考えるが、それが重合時に二重結合に変る段階でシスまたはトランスになるが、そのときこの二重結合にニッケルに配位していわゆる back-biting coordination (尾部配位) をしていると考えた。このようにすると生じる二重結合の構造はかなり制限された構造としてシスのみが可能となる。付近の配位子の立体障害の大きいときは尾部配位ができなくなって二重結合は尾部配位から離れトランス構造になるし、また付近の配位座が空席のときはシス型でもトランス型でも尾部配位が可能になりシス—トランス等量構造になる。即ち配位力の強い添加剤は尾部配位に必要な空席を占拠するためシス構造を不可能にし、逆に電子受容性の添加剤はハロゲンなどの配位子を奪って空席をもう一つ作り、シス—トランス等量構造にすることができる。スチレン—ブタジエンの共重合ではスチレン含量の増加とともにトランス構造が増えて極限でシス—トランスが1:1になるのもスチレンモノマーがブタジエンモノマーと異り一座配位で空席を一つ残すためと考えて説明できる。

1,2-重合は π -アリルのポリマー末端で γ 位への重合として説明できる。 π -アリル末端のアニオン性が強くなるほど γ 位の反応性が増す。

緒 言

ブタジエンおよびイソプレンのシス 1,4-重合体は現在重要な合成ゴムである。シスポリイソプレ

表1 シス 1,4 重合触媒

ISOPRENE	BUTADIENE
RLi	RLi in h/c 1,4(cis-trans)
TiCl ₄ — R ₃ Al	TiI ₄ — R ₃ Al
	CoX ₂ — R ₂ AlCl
	NiX ₂ — Et ₃ Al—BF ₃

* 京都大学工学部合成化学教室

ンはアルキルリチウムまた $\text{TiCl}_4 - \text{R}_3\text{Al}$ のようなチーグラ触媒でつくられるが、一方シスポリブタジエンの方は上記の触媒ではなく、 $\text{TiI}_4 - \text{R}_3\text{Al}$ 、 $\text{CoX}_2 - \text{R}_2\text{AlCl}$ —ピリジン又は $\text{NiX}_2 - \text{Et}_3\text{Al} - \text{BF}_3$ (Xは塩素又はカルボキシル基) のような触媒系でつくられる (表1)。

$\text{NiX}_2 - \text{Et}_3\text{Al} - \text{BF}_3$ 触媒は筆者の指導のもとにブリヂストンタイヤ会社で開発されたものである。シス、トランス、およびビニル重合の研究は多くの研究者で行われ、多くの仮説が出されて説明が行われたが未だにすべての場合を合理的に説明することはできない。いままで出されたいろいろの仮説を分類するとつぎの2つに分けるのが便利である。一つはモノマーの配位の様式にシソイド型とトランソイド型とがあるとする説で、他の一つは生長末端が π -アリアルとしてその構造にシン型とアンチ型があり、前者がシス重合体、後者がトランス重合体を与えるとする説である。

この論文ではこれらの説をいろいろの実験事実と対比して批判し新しい仮説として前末端ユニットの二重結合の尾部配位説を提案する。

I 工業触媒としてのニッケル系

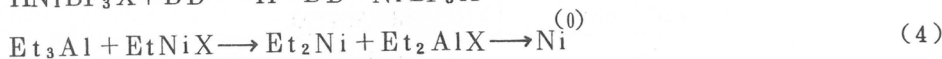
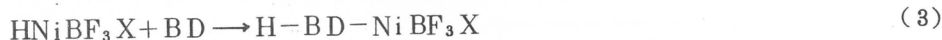
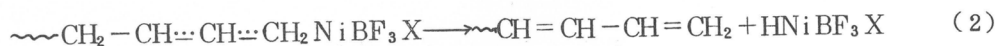
ブリヂストンタイヤ会社と筆者とで開発したニッケル触媒はニッケル塩 (工業的にはナフテン酸ニッケル)、フッ化ホウ素とトリエチルアルミニウムの組合せであり、フッ化ホウ素の添加は重合活性を高めるが、シス選択性には影響はない。フッ化ホウ素はトリエチルアルミニウムと反応してジエチルアルミニウムモノフルオライドやエチルアルミニウムジフルオライドを与えるが前者は活性を高めるが後者は無効である。しかし、前者は必ずしも必要な成分ではなく、 $\text{NiX}_2 - \text{Et}_2\text{AlF}$ の組合せは活性が小さく、活性を高めるためには少量の BF_3 を更に添加しなければならない¹⁾ おそらく、 BF_3 はルイス酸として働き、アルキルニッケル〔I〕と反応してより安定な錯体〔II〕を与えるのであろう。



錯体〔II〕が重合触媒の活性種となる。反応動力学研究から重合はモノマーの逐次付加と移動反応からなっており、重合速度 R_p は式(1)で表わされることが判った²⁾

$$R_p = \frac{k_p [\text{Ni}] [\text{A}] [\text{B}]}{k' [\text{Ni}] [\text{A}]^n + k'' [\text{A}] [\text{B}]} \quad \text{〔BD〕} \quad (1)$$

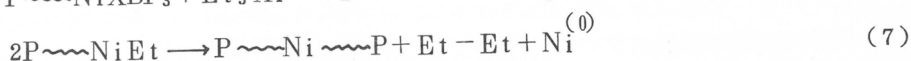
ここで $[\text{Ni}]$ 、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ および $[\text{BD}]$ はそれぞれ NiX_2 、 Et_3Al 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ およびブタジエンの濃度である。このときつぎのような副反応も起ると考えられる。



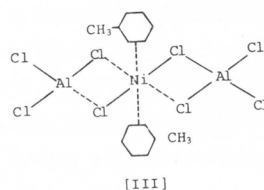
ここで式(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ水素移動、再開始、ニッケルのゼロ価ニッケルへの還元および Et_3Al と BF_3 の直接再分配異性化反応である。

重合反応はブタジエンがニッケル-炭素結合へ挿入されておこる。重合の末期に過剰のトリエチル

アルミニウムを添加すると分子量が急に増加することが判り、いわゆる分子量の飛躍 (molecular weight jump) が起る³⁾。既に Ring⁴⁾ はニッケル系触媒に塩化アルキルを加えて同種の反応が起ることを述べているが、このときは分枝反応も同時に起る。これに反し、筆者の場合は結合反応 (カップリング) が主で反応としては異っている。即ちトリエチルアルミニウムがポリマー末端のアルキルニッケルクロライドの塩素を置換し、ジアルキル型とし、これがつぎのようにカップリングするためであるが、塩化アルキルを加える Ring の方法はむしろポリマー中の二重結合とのカチオン付加によるものである。



一方、酸化ニッケル、塩化アルミニウム、ブタジエンの組合せも重合触媒となる⁵⁾。この触媒系はアルキルアルミニウムを必要としないが、トルエンが配位していることが、化学分析、紫外吸収スペクトル、磁気測定より [III] のような構造であることが判った。ここではニッケルの原子価は 2 価で 6 配位の八面体構造をしている。



II 重合生長末端のモデルとしての π -クロチルニッケル

π -クロチルニッケルハライドはそれ自身でもかなりの重合活性を持ち、塩化物、息化物、ヨウ化物はそれぞれブタジエンのシス重合、シス-トランス重合を行う⁶⁾。

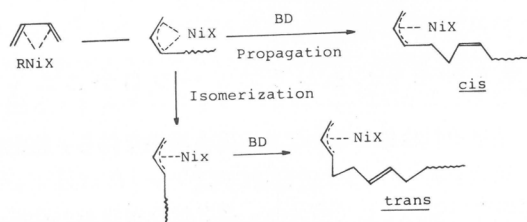
これらのハロゲン化物は結晶性の二量体として得られ、核磁気共鳴吸収で分析できる。クロチル基はいずれの場合もシン- π アリル型の構造をしており、重合時シス、シス-トランス、トランス重合を行う事実との関連が見られない。このことはポリマー末端の π アリル構造がシス重合とトランス重合のいずれかを決めるという仮設とは一致しない。また、 π -クロチルニッケルに過酸化ベンゾイルを反応させると触媒活性およびシス選択性が増大することおよび赤外スペクトルでは反応生成物は、 σ -クロチル基をもっていることが判った。反応生成物は会合度 6-10 のクロチルニッケル安息香塩である。

一方、Durand⁷⁾らは π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸塩も同様なシス重合触媒となること、およびこれが結晶性の二量体となっているが、ブタジエンやトリフェニルホスヒンのような強塩基性の配位子があると単量体に解離していることを報告した。この触媒はシス選択性であるが、これに塩基性の添加物を加えるとトランス選択性が出てくる。Durand⁸⁾らはまた興味ある事実を見出した。即ち、 π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸塩に過剰のトリフルオロ酢酸を加えると触媒がシス選択性からシス-トランス (1:1) 選択性に変化してゆく。これらの事実は添加物の種類によりトランス、シス、シス-トランス (1:1) の特長的な選択性をもつ種々の活性種を生ずるためであろう。

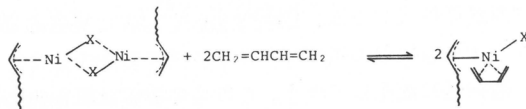
Ⅲ 重合生長末端の構造

重合進行中のポリマー生長末端の実際の構造の研究は核磁気共鳴吸収を用いてMortonら⁹⁾によりリチウム重合の場合、またKormerら¹⁰⁾により π -クロチルニッケルヨウ化物の場合に行われた。特に後者の場合、重合の各段階のポリマー末端が π -アリル構造であることが示された。最近、同様の結果が π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸塩の場合にもTeyssie¹¹⁾によって示された。驚くべきことはシス重合でもトランス重合でもポリマー生長末端はシン π -アリル構造である。この事実はシス、トランス選択性が π -アリル末端の構造によるという仮設には合致しないし、またモノマーの配位について一座配位か二座配位かがトランスかシスカを決めるという説にも合わない。なぜなら、モノマーの配位の影響があっても付加した後でシン π -アリル構造をとるならば、その影響は消滅してしまうからである。

以上の矛盾を除くためにDolgoploskら¹²⁾は末端 π -アリル構造のアンチシン異性化説を出した。即ち最初にアンチ型ができるがこれがシン型に異性化してゆきトランス重合するが、もし次のモノマーとの反応が速いとアンチ型のまま重合しシス重合が起るとする。この説は π -アリルニッケル塩化物、 π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸、 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{I}_2$ 触媒での重合でブタジエンの濃度を極度に下げてゆくと付加反応がおそくなり、トランス構造が増えてくるという事実にもとづいている。つぎのスキームを出している。



しかし、 π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸に過剰のトリフルオロ酢酸を加えた系ではブタジエンの濃度のいかにかわらずシスとトランス重合の割合が1:1で一定であるという等量重合 Equibinary polymerization のような場合の説明は全然できない。むしろこのことはシス、トランス、シス-トランス1:1重合に特有な触媒系が存在していると考えの方が自然である。事実、Dolgoploskらが行ったような極めて低いブタジエン濃度では π -アリルニッケルが二量体のまま存在していることが氷点降下法で知られており¹³⁾、別の触媒系をつくっていると思われる。筆者もブタジエンの添加により π -アリルニッケルハライドが2量体から単量的へ移ってゆくことを認めた。



Ⅳ シス重合の遷移状態の立体化学

以上の事実は今までの仮定即ちアンチ π -アリル末端はシスポリマーをシン π -アリル末端はトラ

ンスポリマーを与えるという仮定を再検討する必要があるように思われる。アンチ π アリル末端が異性化してシン π アリル末端になるということよりも π アリル末端より二重結合を生ずるときにシス型とトランス型を生ずる可能性もあり得る。ポリマー末端は付加反応前は π -アリル型であるが、これにモノマーが付加して新しい π -アリル末端ができ、同時に前の π -アリル基は内部二重結合になる。もしこの2つのプロセスが同時に起るとすると生成した二重結合は元の π -アリル基の配位座の近くにあるわけで、これが配位座から離れてゆく直前の幾何構造には廻りの配位子との立体関係が強く反映するはずである。このような π -アリル末端と前のユニットの二重結合がともにニッケルに配位した五配位構造Heptahapto complex が仮にできていると考える。事実、Nattaら¹⁴⁾は水素化コバルトヘプタトリエニルの結晶のX線回折を報告しているが、末端 π -アリルの他にもう一つの二重結合もコバルトに接近した構造を示している。またHughesら¹⁵⁾はパラジウムの場合に同様の構造が安定に存在することを核磁気共鳴で認めている。筆者はニッケル触媒でもこのような構造が少くとも遷移状態で出来ているのではないかと考えてこれをback-biting coordination (尾部配位) と名付けた。たとえば6配位のニッケルを考え、2つの配位座に π -アリル末端を配位させ、ブタジエンモノマーを二座配位させると可能性の高い構造として図1のような配位状態(a), 遷移

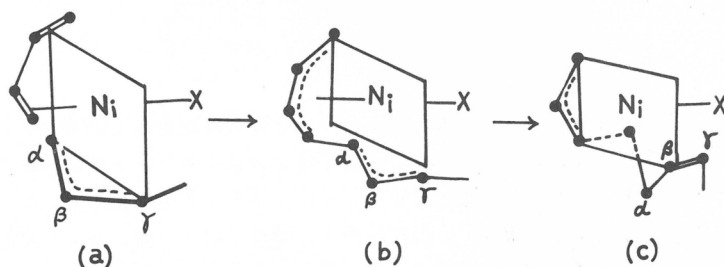


図1 尾部配位におけるシス配位の有利性

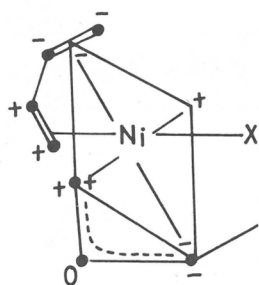


図2 Niの軌道と π -アリルとブタジエンの軌道対称性

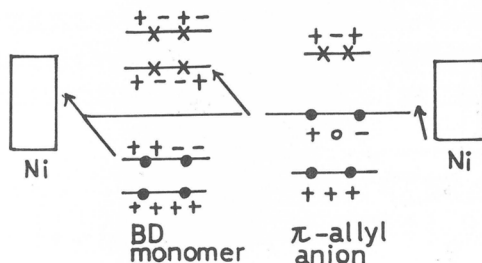
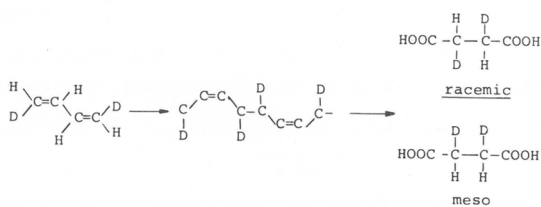


図3 π -アリルとブタジエンの軌道対称性

状態(b)と反応終了状態(c)が考えられる。ここで π -アリル末端は隣りのブタジエンと結合を起すとする。この図ではNi-Xを軸とした4つの配位座を廻って π -アリル構造が移動するとしてあるが、このような構造は分子軌道理論の対称性とも一致する(図2, 3)。ここで π -アリル α , β , γ の β - γ 結合が二重結合に変化するが、その構造は何によって定るかを考えてみる。 β - γ 二重結合の中シス型は尾部配位ができるがトランス型はできないとする。なぜなら尾部配位のまわりに

は配位子Xおよび次にくるモノマーのためトランス型では立体障害が大きい。また、シス型でも配位子Xがヨードのような大きいものは立体障害が大きい。また、これらの触媒系にアミンやエーテルのような強いドナーを加えるとこれらが空の配位座を占めるため尾部配位それ自身が不可能になる。

つぎに π -アリアル構造のシン-アンチの影響であるがアンチ型の方が尾部配位に有利なことは明らかである。シン型でも一応尾部配位が考えられるがかなりの歪を生ずる。最初、シン型でも尾部配位ができるとして見たが、その後の実験で、シン π -アリアルニッケルトリフルオロ醋酸でブタジエンを重合させると末端のみトランスとなり、それ以後はシス構造となることが判った。一方、Porri¹⁶⁾はポリブタジエンをシス・シス・ d_2 -ブタジエンからつくり、これをオゾン分解して生ずる d_2 コハク酸の構造を調べている。その結果ニッケル、コバルト触媒によるシス1,4ポリブタジエンはラセミ型であることを報告している。



このことはブタジエンの配位がシソイド配位なら表一裏と交互に配位していること、トランソイド配位なら表一表と同一配位とすれば理屈に合う。前者ではシンジオタクチック、後者ではイソタクチックになるはずである。実際はニッケル触媒ではシンジオタクチック構造であるので、つぎのような重合機構がこれにうまく適合する(図4)。ただしチタン触媒ではメソ型とラセミ型の50:50ぐらいになり、またイソタクチック構造になるのでモノマー配位の表と裏の関係が乱れているようなモデルが都合がよい。モノマーのシソイド配位とトランソイド配位も関係する(図5)。

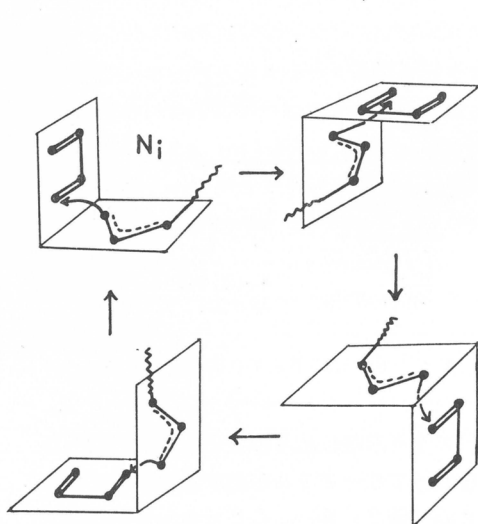


図4 d_2 -ラセミシンジオタクトポリブタジエンの生成

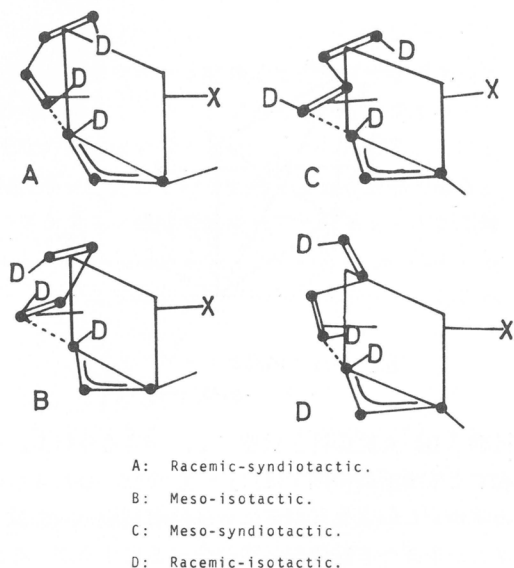


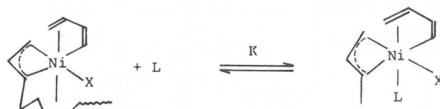
図5 モノマーのシソイド、トランソイドと表裏配位とポリ d_2 -シスブタジエンの構造との関係

要するにわれわれのモデルでは末端- π -アリル構造から二重結合になるときシス型とトランス型二重結合ができることと、シス型は尾部配位が可能となきに生ずると考えている。

V 電子供与型添加剤と電子吸引型添加剤の作用

シス重合触媒であるニッケル触媒でも強いドナー添加剤例えばトリフェニルホスファイトを加えるとトランス重合型触媒に変ることが知られている。Durandら¹⁷⁾は π -アリルニッケルトリフルオロ酢酸に対する種々のドナー添加剤の効果を定量的に研究し、添加剤のないときはシス重合であるが、トリフェニルホスフィンやアルコールのような強いドナーを少量加えると完全にトランス重合に変ることおよび、*o*-ジクロロベンゼンや過剰のトリフルオロ酢酸を加えると徐々にトランス構造が増え、シス-トランス1:1で極限となることを見出した。つまり、シス-トランス等量重合体となる。

尾部配位説を用いるとこれがうまく説明できる。即ち強いドナー配位子Lは空座を占領し、尾部配位を不可能としトランス重合物を与える。ドナーの配位はつぎの平衡反応であるとする

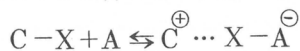


つぎのようなポリマー構造についての関係が得られる。

$$\frac{\text{trans}}{\text{trans} + \text{cis}} = \frac{k_t K [L]}{k_c + k_t K [L]} \quad (10)$$

ここで、 $[L]$ はドナーの濃度、 K は平衡定数、 k_t と k_c はトランス重合とシス重合の速度定数である。

逆に、電子受容体の添加剤の場合は配位子Xと結合してこれをイオンとして除去するように働き、新しい空の配位座を与えることになる。その結果、尾部配位についてシス二重結合だけでなくトランス二重結合も可能となりシス-トランス1:1の等量重合体を与えるのであろう。事実、この等量重合体は交互ではなく、ランダムか多少ブロック構造と思われるが、このメカニズムはその事と一致している。これらの場合も配位子Xと電子受容体Aとの間で次の平衡が考えられる。



式の左側の状態はシス重合を行い、右側の状態がシス-トランス等量重合を行うと考えるとポリマー中のシス-トランスの比は式(11)で与えられる。ここでそれぞれの重合速度定数を k_c 及び k'_c 、 k'_t である。

$$\frac{\text{cis}}{\text{trans}} = \frac{k_c + k'_c K [A]^n}{k'_t K [A]^n} = 1 + \frac{k_c}{k'_t K [A]^n} \quad (11)$$

事実、式(11)はDurandのデータ¹⁷⁾によく適合し、つぎのような値が得られる。(表2)

同様の現象はブタジエンとスチレンとの共重合でも見られている¹⁸⁾。即ち、スチレンがないときはポリブタジエンとなるかシス1,4構造となるが、スチレンが導入されるとともにトランスポリブタジエン単位が増えてくる。しかしその極限ではトランス:シスが1:1である。尾部配位説によると同様に説明できる。即ちスチレンモノマーが配位するときは、それが一座配位であるために、空の配位座がも

表2

Acceptor	n	$k_c/k_t \cdot K[A]^n$
CF ₃ COOH	0.38	0.9
o-Dichlorobenzene	1.8	900

う一つ出来，尾部配位の二重結合はシスだけでなくトランス型でもよいことになるを考える。触媒Cにブタジエンかスチレンが競争的に配位すると



のような平衡が存在する。BD・Cはシス重合，C・STはシス→トランス等量重合を行うとすると，もしその速度が前者では k_c ，後者では k'_c と k'_t では

$$\frac{\text{cis}}{\text{trans}} = \frac{1}{K} \frac{k_c}{k'_t} \frac{[BD]}{[ST]} + 1 \quad (13)$$

一方，Teyssieの実験では

$$\frac{\text{cis} + \text{trans}}{\text{cis}} = 2 - \frac{[BD]}{[BD] + [ST]} \quad \text{或は} \quad \frac{\text{cis}}{\text{trans}} = \frac{[BD]}{[ST]} + 1 \quad (14)$$

もし， $k'_c \cong k'_t$ ， $k_c/k'_c \cong K$ なら実験式のようになる。

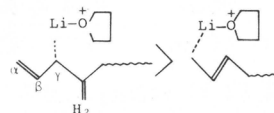
Ⅶ 1, 2 重 合

1,2ポリブタジエンはリチウム又はアルキリチウムを用い，テトラヒドロフランやテトラメチルエチレンジアミンなどの電子供与性の添加物の存在で得られる。このような重合条件ではポリマー生長末端は π -アリアル型となっていることがMortonら⁹⁾により知られている。これに反し，炭化水素溶媒中では σ -アリアル型となり，シス→トランスの混合物の1,4重合体が得られる。この1,4一重合体のシスとトランス体の生成は尾部配位説で説明できるだろう。事実，このような尾部配位が炭化水素溶媒で起ることはOliver¹⁹⁾によりNMRで確かめられている。ただ，このときのシストランス選択性はあまり良くないが，これは σ -アルキリチウムへの尾部配位の制御は遷移金属の場合ほど強くない。リチウム上の配位数は余り多くなく制御に必要な他の配位子がないからである。

π -アリアル末端で1,2重合が起るのは π -アリアル γ 位が α 位よりも有機金属結合性が大いいためとして説明できよう。 γ 位のメチレンが隣の $\alpha\beta$ 二重結合と隣の $C=H_2$ の超共役にはさまれたためにリチウム化が超り易いと予想されるためであります。

1,2重合はチタンアルコキシドやバナジウムアセチルアセトネート触媒でも起る²⁰⁾。TiやVはNiなどより電気陰性度は小さく，またアルコキシドやアセチルアセトネートはハロゲンより電気陰性度が小さくて，TiやVの電気陰性度をさらに小さくする。このためリチウムの場合と同じ π -アリアル γ 位を直接メタル化しそこへ重合を引起すと考えられる。

興味があるのは $Co(acac)_2-Et_3Al-H_2O$ 系触媒²¹⁾や $MoX(OR)_n-1.0Et_3Al$ 系触媒²²⁾



であってシス 1,4-1,2 1:1 等量重合体を与えることである。Co-アセチルアセトネート- Et_3Al はシス 1,4 重合, $\text{MoX(OR)}_n-3\text{Et}_3\text{Al}$ は 1,2 重合をするが前者には水を, 後者には過剰の Et_3Al を加えると等量重合をするようになる。水や過剰の Et_3Al の作用はよく判らないが, 前者は遷移金属酸化物結合を, 後者は遷移金属の原子価を下げて遷移金属の電気陰性を調節し, π -アリル末端の α 位と γ 位の反応性を等しくするように思われる。このポリマーは 1,4 と 1,2 結合の割合は 1:1 であるがその配列はランダムであることがポリマーのオゾン分解物の分析より明かにされた。²³⁾ また CNMR から判った。ゆえに, この場合のシスと 1,2 の選択性は重合前末端 (penultimate unit) のシスや 1,2 構造には無関係であり, 選択性はポリマー末端の α と γ 位の反応性のみによって定まる。表 2 に示すように遷移金属触媒では遷移金属の電気陰性度が大きいほど, またハロゲンなどの電気陰性度の大きい配位子ほど 1,4 重合しやすく, 1,2 重合はこの逆になっている。

表 3 遷移金属と配位子の 1,4 および 1,2 重合

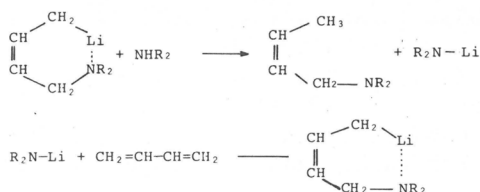
	Ti	V	Mo	Co	Ni
X	1,4		1,2	1,4-cis	1,4
Acac		1,2			
RO	1,2			1,2-cis	
H ₂ O			1,2-cis		
R ₃ Al					Oligomer
excess					

Ⅶ 置換ジオレフィン

尾部配位説によるとジオレフィンの 1-か 2-置換基の立体障害は小さいが, 3-置換基のそれは大きい。事実, イソプレンやシクロヘキサジエンはシス重合するが 2,3 ジメチルブタジエンはトランス重合する。これに反してジオレフィンとアセチレンを Ni-ナフテネート- Et_2AlCl で共重合するときはシス重合体が得られる。

ブタジエンとプロピレンを $\text{VO(aca)}_2-\text{Et}_3\text{Al}-\text{Et}_2\text{AlCl}$ で共重合すると交互共重合体が得られるが, ブタジエンユニットはトランス構造である。²⁴⁾ このときはアセチレンの場合と異なりプロピレンユニットが飽和のため尾部配位ができず, π -アリル末端をシン型にするのであろう。

尾部配位説はブタジエンのオリゴマー生成や付加反応にも関係する。ブチルリチウム存在下でアミンはブタジエンに付加するが生成物は 1,4 シス構造である。²⁵⁾ これはつぎのようなアミンの尾部配位による環状中間体を考えると説明しやすい。



結 論

尾部配位機構はシス重合の説明のための作業仮説である。尾部配位はPdやCoで認められているがNi-触媒ではまだ確認できていない。或は安定な状態では存在しないで遷移状態でのみ存在するのかも知れないが、今までの複雑な重合結果は一応全部説明できる。

文 献

- 1) T. Yasumoto, K. Komatsu, R. Sakata, E. Yamamoto, Y. Takeuchi, A. Onishi, and K. Ueda, *Makromol. Chem.*, 139, 61 (1970).
- 2) K. Komatsu and J. Furukawa, unpublished.
- 3) K. Komatsu, E. Okuya, S. Nishiyama, J. Hirota, H. Yasunaga, and J. Furukawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 2529 (1971).
- 4) W. Ring, H.J. Cantow, *Makromol. Chem.*, 89, 138 (1965).
- 5) K. Komatsu, J. Hirota, and J. Furukawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 2382 (1971).
- 6) T. Matsumoto and J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, B, 6, 896 (1968); B, 5, 935 (1967); B, 7, 541 (1969).
- 7) J.P. Durand and F. Dawans, *J. Polymer Sci.*, B, 8, 743 (1970).
- 8) J.P. Durand, F. Dawans, and Ph. Teyssié, *J. Polymer Sci.*, B, 8, 979 (1970).
- 9) M. Morton, R.D. Saunderson, and R. Sakata, *J. Polymer Sci.*, B, 9, 71 (1971).
- 10) V.I. Klepikova, G.P. Kondratenkov, V.A. Kormer, M.L. Lobach, and L.A. Churlyayeva, *J. Polymer Sci.*, B, 11, 193 (1973).
- 11) R. Warin, Ph. Teyssié, P. Bourdauburg, and F. Dawans, *J. Polymer Sci.*, B, 11, 177 (1973).
- 12) B.A. Dolgoplosk, S.I. Beilin, Yu.A. Korshak, K.L. Makovetsky, and E.I. Tinyakova, *J. Polymer Sci.*, A-1, 11, 2569 (1973).
- 13) J.C. Marechal, F. Dawans, and Ph. Teyssié, *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 1993 (1970).
- 14) G. Natta, U. Giannini, P. Pino, and A. Cassata, *chim. & ind.*, 47, 524 (1965).
- 15) R.P. Hughes, T. Jack, and J. Powell, *J. Organometallic Chem.*, 63, 451 (1973).
- 16) L. Porri and D. Pini, IUPAC, Helsinki, 195 (1972).
- 17) J.P. Durand, F. Dawans, and Ph. Teyssié, *J. Polymer Sci.*, A-1, 8, 979 (1970).
- 18) Ph. Teyssié, F. Dawans, and J.P. Durand, *J. Polymer Sci.*, C, No.22, 221 (1968).
- 19) J.P. Oliver, J.B. Smart, and M.T. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4101 (1966); J.B. Smart, R. Hogan, P.A. Scherr, L. Ferrier, and J.P. Oliver, *ibid.*, 94, 8371 (1972).
- 20) Belg. Patent 549554 (Montecatini), 1957; K. Hirai and H. Hirai, *Macromolecules*, 3, 382 (1970).
- 21) J. Furukawa, K. Haga, E. Kobayashi, Y. Iseda, T. Yoshimoto, and K. Sakamoto, *Polymer J.*, 2, 371 (1971).
- 22) J. Furukawa, E. Kobayashi, and T. Kawagoe, *Polymer J.*, 5, 231 (1973).
- 23) J. Furukawa, E. Kobayashi, and T. Kawagoe, *J. Polymer Sci.*, B, 11, 573 (1973).
- 24) J. Furukawa, *Angew. Makromol. Chem.*, 23, 189 (1972).
- 25) N. Imai, T. Narita, and T. Tsuruta, *Tetrahedron Letter*, 1971, 3517.

含イミダゾール高分子の触媒作用

清水 剛 夫*

1. はじめに

生体触媒である酵素は、いうまでもなく、一般に反応物質とその結合部位において立体的に適合し、また触媒作用が協奏的に営まれることによる、選択性と触媒活性の極めて高い触媒といえることができる。これらの主な2つの特徴の具象的な具体化または抽象的な具体化を行なうべく、多くのモデル触媒の合成や触媒系の開発が行われてきた。それらのうちの1つとして、セリンプロテアーゼである α -キモトリプシンの具象的具体化に端を発したものが、含イミダゾール高分子触媒であり、もっとも広く研究されている高分子触媒である。

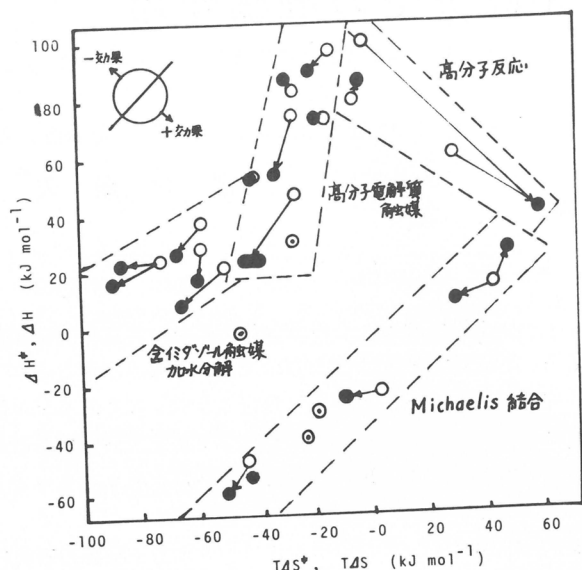
本稿においては、従来、行われてきた加水分解触媒としての含イミダゾール高分子触媒の研究に加えて、筆者らの行なってきた研究結果について述べる。

2. 触媒の高分子化

高分子触媒の利点は次の2つに要約できる。1つは素材としての性質にあり、他の1つは機能の再現性にある。前者はいうまでもなく高分子の物理的あるいは機械的性質であり、使用目的によって種々の性質のうちのいずれかを利用するところにある。後者は次の考えによるものである。すなわち、触媒が反応物質と立体的に再現性ある適合をするためには、それが束縛された自由度を有する多原子よりなる分子であることが要求され、その極端が高分子であるという考えである。ここには、さらに定序性のあるシーケンスをもつ要求が加わる。酵素をはじめ、生体機能を有する物質が定序性のある高分子であることを見ても、この考え方は誤りではないであろう。ここに触媒の高分子化の意義がある。

第1図は、高分子を用いる種々の反応の熱力学パラメーターとそれらの低分子モデル化合物と考えられるものによるパラメーターを無作為に集めて図示したものである¹⁾。高分子化することによる反応への影響は著しいが、影響の内容は様々ではない。この内容は、高分子や反応物質の性質により定まる。含イミダゾール高分子を用いた加水分解反応の場合、反応物質(基質)によっては、触媒と基質の結合が酵素のそれと同じ自由エネルギー値を与えるものもある。酵素の場合、酵素と反応物質との結合が酵素活性点における協奏的触媒作用に関連し、高い選択性と高い触媒活性を発現するが、高分子触媒の場合、どちらかのみが強調されていたり、両者の間連があっても緊密でないのが現状である。しかし、このことは高分子触媒が酵素と異なる触媒機構および特徴を与える可能性をもつことを示すもので、ここにもまた高分子触媒の多様性と独自の分野が生ずる期待がある。

* 京都大学工学部石油化学教室



- 単量体モデル化合物による反応
● 高分子による反応
◎ α -キモトリプシンによる反応

第1図 高分子を用いる各種の反応の熱力学的パラメーター

3. α -キモトリプシンの触媒活性

α -キモトリプシンは、酵素の中で最もよく研究されているもので、すでに実体把握がほぼできる程の構造解析がなされている^{2,3)}。これは、アミノ酸245個からなり、比較的大きい凹みをもっている。酵素活性部は、Asp(102)…His(57)…Ser(195)からなり、それらの間の距離は、定常状態で、それぞれ2.8 Å, 3.0 Åとなっている。これらの電子状態はpHによって異なるが、この酵素が活性である中性以上のpHでは、Aspのカルボキシル基がHisのイミダゾリル基のN^{δ1}のプロントをひきつけ、イミダゾリル基のN^{δ2}はSerの水酸基のプロントをひきつけることにより、Serの水酸基はO⁻となる。これが加水分解反応において役割を果たし、この酵素がセリンプロテアーゼとして分類される由縁である。セリンプロテアーゼには、この他トリプシン、トロンビン、エラスターゼ、スブチリシンなどがあり、また、セリンの代りにチオール基のあるパパイン、ファイシン、プロメラインなどのチオールプロテアーゼがあり、いずれもイミダゾリル基が酵素活性発現に大きい役割を果たしていると考えられている。

酵素の選択的相互作用の一過程であるMichaelis複合体の形成において、 α -キモトリプシンもまた大きい選択性を示し、たんぱくの芳香族アミノ酸結合部位を選択的に加水分解する。反応率のpHにもよるが、この活性化エントロピーが極めて大きく減少することは、酵素と基質の結合の自由エネルギー障壁がエントロピー性であることを示している⁴⁾。また、その大きさは立体適合性による自由度の減少のみでは説明できない程大きく、酵素の構造変化や結合部における溶媒である水の構造変化まで考慮されねばならぬことが示されている⁵⁾。また、Michaelis複合体は、近接効果あるいは固定効果をもって触媒活性を高めているのである。低分子モデル反応では、反応次数に関して、次数当り16~20 kJ・mol⁻¹の活性化エントロピー項における有利性を示し⁶⁾、また、分子内反応において背骨格の回転の自由度当りの反応速度比例定数が約230倍ずつ大きくなることが示されている⁷⁾。

一方、酵素の触媒点は、上述したように、触媒点構成官能基間あるいはこれに溶媒分子が関与して、

特異な電子伝達系を形成し、異常に高い触媒活性を発現させている。この電子伝達系が触媒活性を高めていることに関して、現在、実験的な検討が加えられているが、一方、量子化学的計算によっても電子伝達系の存在の重要性が考察されている。⁸⁾

4. 含イミダゾール高分子

α -キモトリプシンのモデル触媒として、イミダゾールを含む多くの高分子触媒が合成された。大別すると、可撓性の大きい炭化水素を背骨格とするもの、可撓性の小さいポリペプチドを背骨格とするもの、可撓性のほとんど考えられないマトリックスを構成しているもの、また、天然物を骨格とするものになる。¹⁾

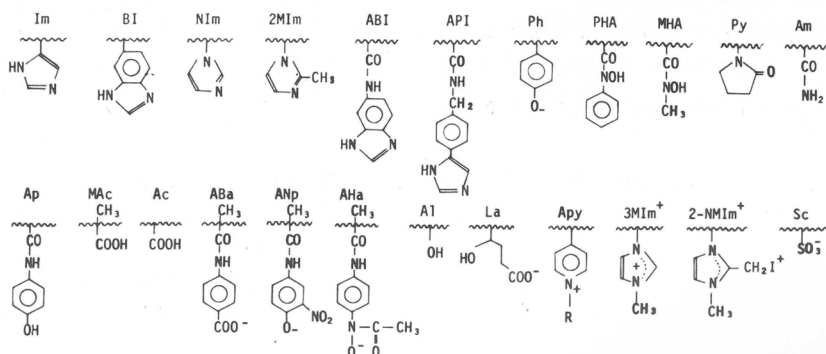
第1表 炭化水素を背骨格とする含イミダゾール高分子触媒

単独重合体

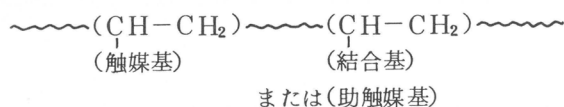
- a 触媒基間に協同効果の認められたもの
 $\text{Im}^{10\sim 12)}$, $\text{BI}^{10, 11, 13)}$
- b 触媒基間に協同効果のほとんど認められなかったもの
 $\text{NIm}^{10, 11, 14)}$, $2\text{MIm}^{10)}$

共重合体

- c 触媒基と結合基の間に協同効果の認められたもの
 $\text{Im-Ph}^{15)}$, $\text{Im-La}^{16)}$, $\text{Im-Ac}^{17, 18)}$, $\text{API-MAC}^{19)}$
 $\text{API-ABa-Am}^{19)}$, $\text{API-Ac}^{20)}$, $2\text{MIm-2NMIm}^{+20)}$
- d 結合基の導入が有効な基質結合を示したものの
 $\text{Im-Al}^{15)}$, $2\text{MIm-Pr}^{21)}$, $2\text{MIm-Am}^{21)}$, $2\text{MIm-Ac}^{20)}$
 $\text{ABI-Pr}^{22)}$, $\text{ABI-Am}^{22)}$, $\text{ABI-AP-Am}^{22)}$, $\text{API-Pr}^{20)}$
 $\text{API-Am}^{22)}$, $\text{API-AP-Am}^{22)}$, $\text{API-ANp-Am}^{19)}$, $\text{API-AHa-Am}^{19)}$
- e 結合基の導入が有効な基質結合を示さなかったもの
 $\text{Im-Pr}^{23)}$, $\text{Im-Sc}^{18)}$, $\text{NIm-Pr}^{14)}$
- f 複合触媒系による分子リレーが考慮されたもの
 $\text{PHA-Im-Am}^{24)}$, $\text{PHA-2MIm-Am}^{23)}$



次に示すような炭化水素を背骨格とする含イミダゾール高分子触媒は、ポリ-4(5)-ビニルイミダゾール⁹⁾から始められた。



第1表に、今まで合成され研究された含イミダゾール高分子を、触媒作用の特徴を考慮して分類した。

これらの含イミダゾール高分子の触媒機構は酵素のそれとは異なり、いわゆる電子伝達機構はみられず、イミダゾール基の求核反応に終始する。しかし、これらはいずれもイミダゾールに比較して大きい触媒作用をもっている。単独重合体であるポリ-4(5)-ビニルイミダゾールの場合、第2図に示すような中性イミダゾール間または中性-アニオン性イミダゾール間の協同効果があると考えられている。触媒活性の増大が concerted acid base catalysis^{25, 26)} とよばれるものか neutral tautomeric catalysis²⁷⁾ とよばれるものかは、今後の詳しい検討をまたねばならないが、いずれにしても bi-functionality がそこに存在している。第1表に示した各種の含イミダゾール高分子は、この bi-functionality や基質結合を考慮して合成され、その触媒作用が検討されたもので、基質結合については酵素のそれに匹敵するものがある。

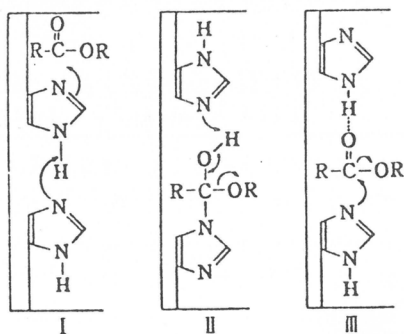
最近、いわゆる分子リレー系といえる新しい型の高分子触媒が合成された(第1表 f)、ヒドロキサム酸は強い求核試薬であるが脱アシル速度が低いので、これを別の求核試薬であるイミダゾールで触媒しようとするものである。現在、高分子触媒としての特徴は示されていないが、この考え方による高分子触媒は今後広く研究されるであろう。

可撓性のある背骨格として、この他、ポリエチレンイミンがあり、機構については不明の点が多いが、アシルスルファターゼという酵素に匹敵する触媒活性を有するものが報告されている³¹⁾。

可撓性の比較的小さいポリペプチドを背骨格とする含イミダゾール高分子も多く合成されている。アミノ酸残基の協同効果が、Tyr>Lys> β -Ala>Cys>Asp>Glu>Ser の順であり、基質結合が、Lys-His>His-Lys, Glu-His>His-Glu の順であることが明らかにされている³²⁾。また、Gly-His-Ser, Ser-His-Asp の場合、これらの間に可撓性の高い-(CH₂)₄-を挿入することによって、触媒活性比が、1, 3, 9 と大きくなっていることは、協同効果の存在と立体配置の重要性を示唆する³³⁾。環状のオリゴペプチドでは、触媒活性はそのコンホメーションに大きい影響を受けている^{34~36)}。

マトリックスを利用したものとして、シクロデキストリンにイミダゾールを結合させたものがあり³⁷⁾、また、パラシクロファンにイミダゾール基が付加したものが合成されている³⁸⁾。

いずれにしても、これらの触媒機構は、イミダゾール基による求核反応が主役を担っている。



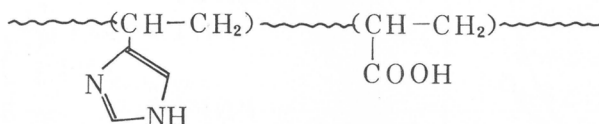
第2図 ポリ-4(5)-ビニルイミダゾールにおける協同効果(中性イミダゾール間)

(Acc. Chem. Res., 2, 217 (1969) より転載)

5. コポリー(4(5)ービニルイミダゾール¹⁸⁾ アクリル酸)の合成とその触媒作用

上述したように、含イミダゾール高分子は、いずれもイミダゾリル基による求核触媒として作用するものであり、その詳しい機構については不明の点が多い。著者らは、イミダゾリル基と大きい静電的相互作用をもつという観点と、 α -キモトリプシンの酵素活性点の構成官能基という観点から、4(5)ービニルイミダゾールのコモノマーとしてアクリル酸を選び、それらの共重合体を合成し、その触媒活性について詳しい検討を行なった。

共重合反応は、約17モル%のメタノール溶液中、70℃で行った。触媒(AIBN)濃度はモノマーに対して0.01モル%用いた。1〜数時間後に、アセトンにて分離した。単量体反応性比は、0.25(4(5)ービニルイミダゾール)および0.20(アクリル酸)と算出された。このポリマーは、一部



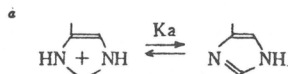
分をジブメスペクエステル化し、nmr測定に供した。CD₃OD溶液の220MHz nmrスペクトルにより、ランダム型であると決定した。同時に、 $\delta = 3.55$ (ppm)をイミダゾリル基に隣接している $-\text{COOCH}_3$ のプロトン、 $\delta = 3.65$ (ppm)をイミダゾリル基に隣接していない $-\text{COOCH}_3$ のプロトンのシグナルであることを明らかにした。

このコポリマー中のイミダゾリル基およびカルボキシル基のpKa値は、イミダゾリル基とカルボキシル基の含量により大きく変化する。また、中性およびカチオン性のイミダゾリル基のそれぞれの分子吸光係数も変化する。これを第2表に示した。これは、カルボキシル基が、イミダゾリル基の求核性に対して、量および質の両面に影響を与えていることを示している。

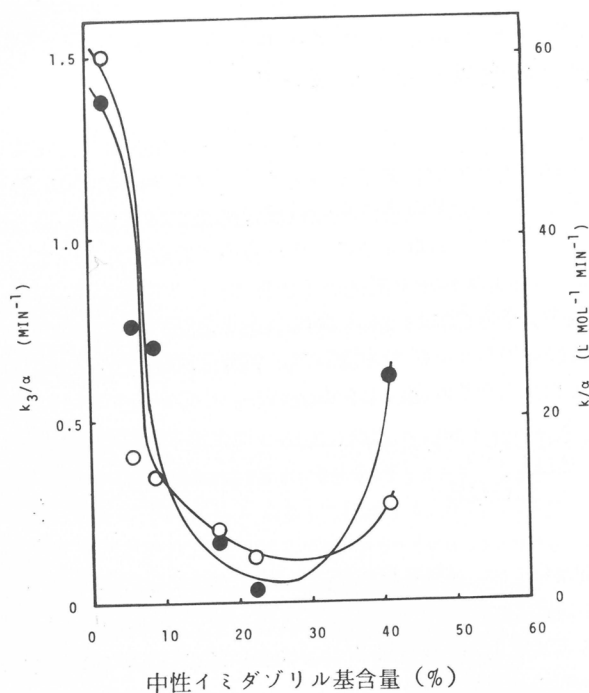
触媒活性は、これと関連して大きく変化する。いま、基質としてカチオン性の3-アセトキシーN

第2表 コポリー(4(5)ービニルイミダゾールーアクリル酸)中のイミダ
ゾリル基のpKa値と分子吸光係数

コポリマー組成(%)		pKa ^a (n) ^b	イミダゾリル基の分子吸光係数	
Im	-COOH		カチオン型	中性型
12	88	9.40	5760 (214nm)	4210 (212nm)
19	81	9.36 (1.00)	5080	3640
26	74	9.27 (1.00)	5040 (214nm)	3770 (215nm)
35	65	9.10 (1.28)	4540	3140
42	58	8.92 (1.78)	4240 (216nm)	3250 (220nm)
57	43	—	—	3950
93	7	5.12 (2.36)	—	—



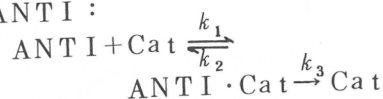
^b $\text{pKa} = \text{pH} + n \log [\alpha / (1 - \alpha)]$ のn値



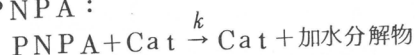
○ : k_3/α (ANT I) ;
pH=9.0, T=25.9℃
● : k/α (PNPA) ;
pH=9.1, T=25.9℃

反応速度式

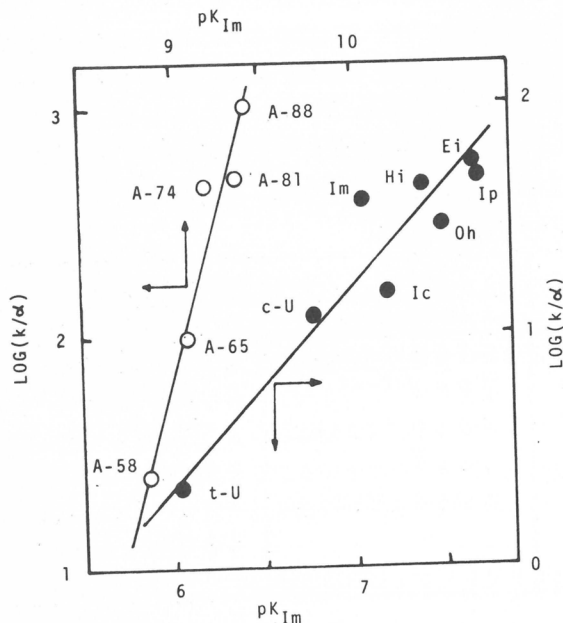
ANT I :



PNPA :



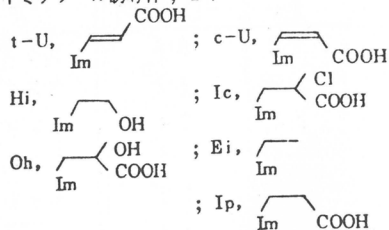
第3図 中性イミダゾール基含量に対する触媒活性の変化



第4図 コポリマー (4 (5) -ビニルイミダゾール-アクリル酸) とイミダゾール誘導体の触媒活性の Brønsted Plot

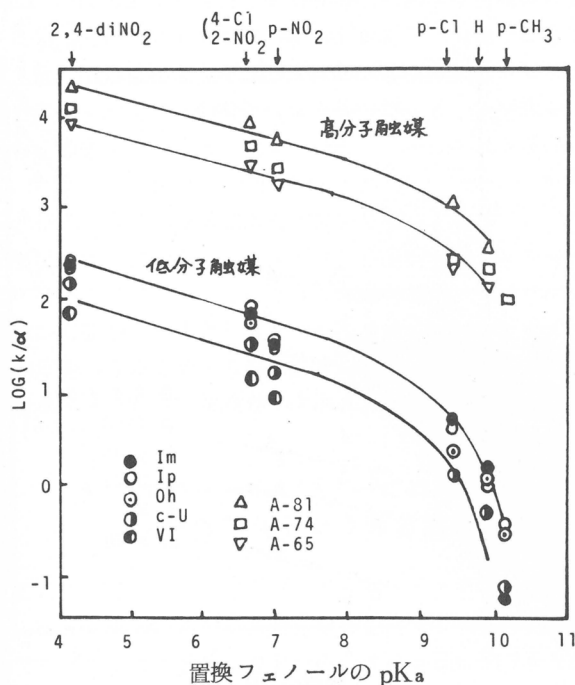
○ : コポリマー (数字はカルボキシル基含量%) を示す)

● : イミダゾール誘導体 ; Im, イミダゾール



α : 中性のイミダゾール分率
基質 : 酢酸-p-ニトロフェニル

トリメチルアニリニウムイオダイド (ANT I) および中性の酢酸-p-ニトロフェニル (PNPA) を用いて触媒活性をみると、カルボキシル基の含量の増大とともに、中性イミダゾール基の含量が大きく減少するが、第3図に示すように、中性イミダゾール基当りの触媒活性は増大している。



$$\left(\begin{array}{l} \text{〔触媒〕} = 4 \times 10^{-3} \text{ M, 〔基質 (エステル) 〕} \\ = 2 \times 10^{-2} \text{ M, エタノール} = 4.35 \text{ vol \% ,} \\ \text{pH} = 8.0 \end{array} \right)$$

第5図 各種触媒による置換フェニルエステル類の加水分解速度と置換フェノールのpKaとの関係

体の触媒活性を比較した。いずれの触媒においても、基質エステルのフェノール性水酸基 (ArO^-) の塩基性の増加に従って、加水分解反応速度は減少し、 ArO^- の塩基性がある一定以上のところで大きく低下している。高分子と低分子は、大きく別々の群に分けることができるが、それぞれの中では顕著な差はない。 ArO^- の塩基性が一定のところで屈曲点を示すことは、遷移状態に変化が生じたためと考えられる。この場合、Jencks らによって示された、イミダゾールによる各種置換フェニルアセテートの加水分解が求核触媒反応で進行し、 ArO^- の塩基性が大きくなるに従って、触媒反応の律速段階がイミダゾールの求核攻撃段階から、四面体中間体からの脱OAr段階に移行するという考えに一致する。また、この移行は連続的である。この場合、オルト位のニトロ基による立体障害はそれほど大きくないであろう。これは、無水酢酸のイミダゾールによる加水分解と、酢酸-p-ニトロフェニルのそれと、酢酸-2,4-ジニトロフェニルのそれとが、同一機構を有することから結論されている。

脱離フェノールのpKa 値の小さい領域、すなわち律速段階が求核攻撃段階にある場合、高分子も低分子も同じ勾配を有していることは、両者が同様の機構をもつと考えてよい。低分子触媒の場合、第4図にみられるように、各触媒が一応1つの直線上にあることからカルボキシル基や水酸基がイミダゾリル基の求核攻撃においてそれを助けるような協同効果があると考えられないので、高分子と低分子の触媒機構の一致は、高分子触媒において一般的にいわれている協同効果を否定する。

これらの反応が中性イミダゾリル基により触媒されていることは、第4図にみられるように、反応のBrönstedプロットが直線に載っていることから推論される。この場合、さきに述べたように、高分子中のイミダゾリル基のpKa値は、低分子のイミダゾール誘導体のイミダゾリル基のpKa 値よりも大きく、また、直線の勾配は低分子イミダゾール誘導体によって触媒される反応のそれよりも大きい。このことは、高分子においてイミダゾリル基とカルボキシル基の間に何らかの協同作用があることを示唆する。

これを明らかにする目的で、各種の低分子イミダゾール誘導体を合成し、その触媒作用との比較を行なった(第4図に併記)。また、これらの触媒による種々のフェノール誘導体のエステルの加水分解反応を比較した。

第5図に、フェノール性水酸基の酸性度の異なる各種置換フェニルアセテートの加水分解における、含イミダゾール高分子と低分子イミダゾール誘導

律速段階が四面体中間体から脱OArである場合、すなわち、脱離フェノールのpKa値が大きい場合、その勾配に若干の相異がある。

第6図は、加水分解反応の速度を触媒であるイミダゾリル基のpKa値に対してプロットしたいわゆるBrönstedプロットである。律速段階が四面体中間体からの脱OArと考えられる、p-クレジルアセテート、フェニルアセテート、p-クロルフェニルアセテートのプロットと、律速段階がイミダゾリル基の求核攻撃段階と考えられるp-ニトロフェニルアセテート、2-ニトロ-4-クロルフェニルアセテートに対するプロットがほぼ同じ傾向を示している。このことは、脱OAr過程においても求核触媒の求核性が大きい影響をもつことを示しており、第5図における屈曲点がほぼ等しいpKa値のところにあることと関連する。

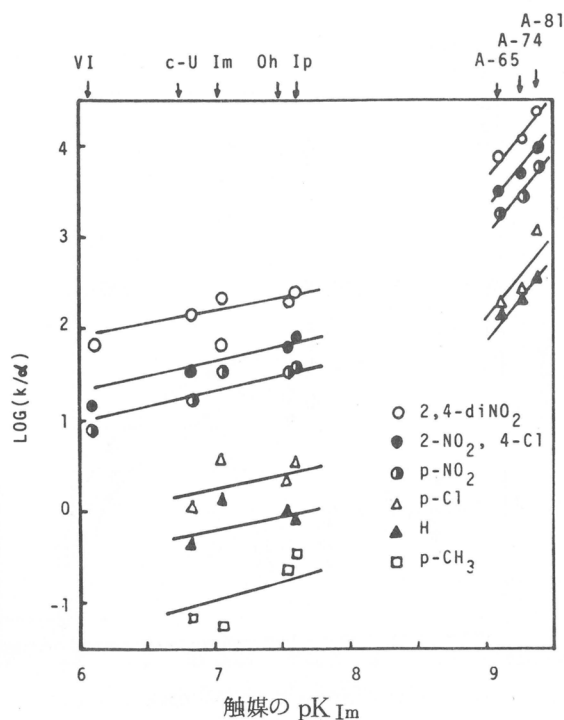
一方、含イミダゾール高分子触媒が、低分子イミダゾール誘導体のBrönstedプロットよりも大きい勾配をもっていることは、イミダゾリル基の求核性の他に高分子独特の効果を反応に与えていることを示唆する。この場合、Brönstedの式

$$k = G_{Im} (K_{Im})^{\beta}$$

(k:速度定数, G_{Im} :定数)

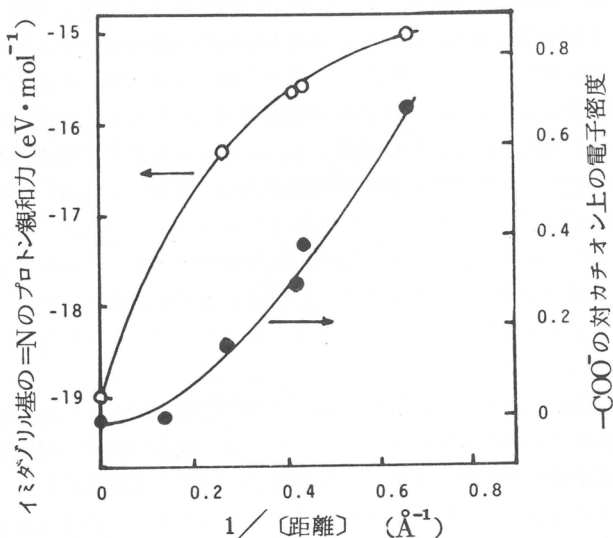
における指数項 β とBrönstedプロットの勾配とが対比されるが、第2表に示したように、イミダゾリル基の電位差滴定の結果得られるHenderson-Hasselbach式のn値はそれ程大でなく、したがって、イミダゾリル基が複数個集まって触媒点を形成するという考えは否定される。

第7図は、cis-ウロカニン酸をモデルとして、そのカルボキシレー



(触媒) = $4 \times 10^{-3} M$, (基質 (エステル)) = $2 \times 10^{-2} M$, エタノール = 4.35 vol %, pH = 8.0

第6図 各種触媒による置換フェニルエステル類の加水分解反応のBrönstedプロット



第7図 cis-ウロカニン酸におけるCOO⁻対カチオンの位置と=Nのプロトン親和力および対カチオン上の電子密度 (CNDO/2法)

トイオンに Na^+ または H^+ を対称軸上に異なる距離におき、それをパラメーターとして、イミダゾリル基の $=\text{N}$ のプロトン親和力およびイオン上の電子密度をCND0/2法で計算したものである³⁰⁾。対イオンの位置がカルボキシレートイオンに接近するほど、プロトン親和力が小さくなる。高分子の場合には、対イオンの接近による他の対イオンの排除が考えられる結果、中性イミダゾリル基の $=\text{N}$ の電子密度は増加すると考えられる。(水素結合距離として $1.5 \text{ \AA}$ ，ion pair 距離として $2.30 \text{ \AA}$ ，solvated separated ion pair 距離として $3.63 \text{ \AA}$ を選んだ)。

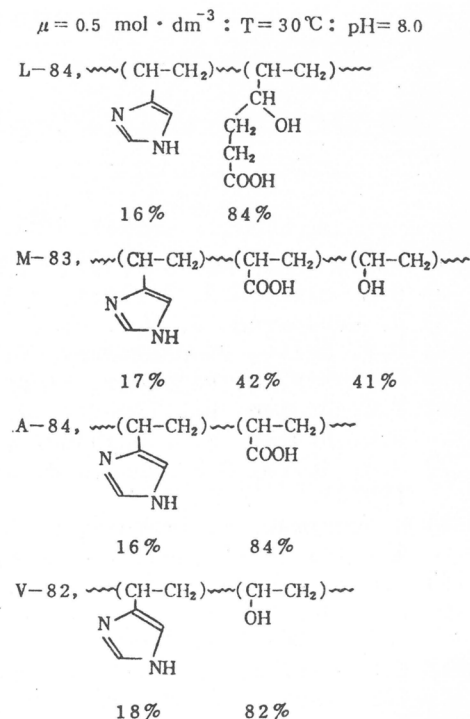
一般に、高分子電解質は対イオンを強く引きつけ、いわゆるsite bindingしている率が高い。²⁹⁾これは、本触媒の場合、イミダゾリル基の pK_a 値を高め、同時に高い電場を高分子領域に与えることになる。これによって、より分極した四面体中間体は高誘電率の雰囲気下で安定化され、四面体中間体から脱OArはカルボキシレートイオンとの反発で促進される結果、高いBrønstedプロットの勾配を与えると考えられる。すなわち、本触媒の場合、高分子のもつ電場が、高分子化によって付与され、それが高い触媒効果を与えていると考えることができる。

6. コポリマー(4(5)-ビニルイミダゾール- α -ビニル- α -ブチロラクトン)の合成とその触媒作用¹⁶⁾

このコポリマーは、イミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基が並んだ含イミダゾール高分子であり、 α -キモトリプシンの酵素活性点の構成官能基の揃った高分子である。共重合反応は塊状で 75°C で行った。AIBN, BPOのいずれを開始剤(0.6 wt%)にした場合も、単量体反応性比は、

第3表 イミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基を含む高分子の触媒活性

	$k \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$
L-84	13.7
M-83	6.0
A-84	3.3
V-82	1.5



基質、酢酸-P-ニトロフェニル

2.00 ± 0.8 (4(5)-ビニルイミダゾール) および 0.03 ± 0.002 (γ-ビニル-γ-ブチロラクトン) であった。重合反応は2〜5時間を要し、コポリマーはエーテルにより分離精製し、2 MのKOHでラクトンの開環を行なった。

第3表に、イミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基を含むランダム型コポリマーおよび二成分系コポリマーの触媒活性を比較した。イミダゾリル基-水酸基をもつ高分子より、イミダゾリル基-カルボキシル基をもつ高分子が、さらに三成分をもつ高分子の方が高い触媒活性を示している。また、この三成分が定序的に並んでいると考えられるL-84が最も高い触媒活性を示している。この触媒活性は、α-キモトリプシンの酵素活性の1/100に達するものである。定序性のある場合に最も高い活性を示したことは、3つの官能基の間に何らかの協同作用が存在していることを示唆する。これは今後の検討にまたねばならない。

7. お わ り に

はじめに述べたように、含イミダゾール高分子はα-キモトリプシンの具象的具体化に端を発したものであるが、その作用機構は酵素のそれとは異なる。しかし、一方においては、酵素の活性に匹敵する大きさの触媒活性をもつものも出現している。ここに、含イミダゾール高分子の触媒としての新たな世界がある。

本稿においては触れなかったが、イミダゾールは、金属の配位子として、酵素をはじめとする生体分子に広く存在する。含イミダゾール高分子を金属の配位子として利用した金属触媒もまた数多く研究されている。

本稿では、含イミダゾール高分子の触媒作用として、加水分解のそれを選び、著者らの行なった研究を中心に述べた。

(謝辞 種々の御鞭撻、御助言を賜った福井謙一教授に深く感謝する。)

参 考 文 献

- 1) 清水剛夫, 触媒, **14**, 53 (1972); 生物物理, **15**, 9 (1975).
- 2) D.M. Blow, J.J. Birkof, B.S. Hartley, *Nature*, **221**, 337 (1969).
- 3) R. Henderson, *J. Mol. Biol.*, **54**, 341 (1970).
- 4) D.F. Shiao, *Biochemistry*, **9**, 1083 (1970).
- 5) R. Lumry, S. Rajandar, *Biopolymers*, **9**, 1125 (1970).
- 6) T.C. Bruice, U.K. Pandit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5858 (1960);
T.C. Bruice, W.C. Brandbury, *ibid.*, **87**, 4846 (1965).
- 7) D.R. Storm, D.E. Koshland, Jr., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **66**, 445 (1970).
- 8) H. Umeyama, A. Imamura, C. Nagata, M. Hanano, *J. Theoret. Biol.*, **41**, 485 (1973); 今村詮, 平野恒夫, 生物物理学会第13回年会予稿集, **188** (1974).
- 9) C.G. Overberger, N. Vorchheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 951 (1963).
- 10) C.G. Overberger, T.St. Pierre, C. Yaroslavsky, S. Yaroslavsky, *ibid.*, **86**, 1184 (1964).
- 11) C.G. Overberger, T.St. Pierre, N. Vorchheimer, J. Lee, S. Yaroslavsky, *ibid.*, **87**, 296 (1965).
- 12) C.G. Overberger, M. Morimoto, *ibid.*, **93**, 3222 (1971); C.G. Overberger, M. Morimoto, I. Cho, J.C. Salamone, *ibid.*, **93**, 3228 (1971).

- 13) C.G. Overberger, T.St. Pierre, S. Yaroslavsky, *ibid.*, 87, 4310 (1965).
- 14) K.D. Kopple, *Biopolymers*, 6, 1417 (1968).
- 15) C.G. Overberger, J.C. Salamone, S. Yaroslavsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6231 (1967).
- 16) T. Shimidzu, A. Furuta, T. Watanabe, S. Kato, *Makromol. Chem.*, 175, 119 (1974).
- 17) C.G. Overberger, H. Maki, *Macromolecules*, 3, 214, 220 (1970).
- 18) T. Shimidzu, A. Furuta, Y. Nakamoto, *ibid.*, 7, 160 (1974).
- 19) 国武豊喜, 新海征治, 第20回高分子討論会講演要旨集, p.181 (1971).
- 20) T. Kunitake, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1109, 2581 (1970); *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4256 (1970).
- 21) T. Kunitake, F. Shimada, C. Aso, *ibid.*, 91, 2716 (1969).
- 22) T. Kunitake, S. Shinkai, *ibid.*, 93, 4247, 4256 (1971).
- 23) 岡畑恵雄, 安藤玲子, 国武豊喜, 第24回高分子年次大会講演要旨集, p.47 (1975).
- 24) T. Kunitake, Y. Okahata, *Chem. Lett.*, 1974, 1057.
- 25) C.G. Swain, A.J. DiMilo, J.P. Cordner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 5983 (1958).
- 26) R.P. Bell, P. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1953, 88.
- 27) P.R. Rony, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 2824 (1968).
- 28) J.F. Kirsch, W.P. Jencks, *ibid.*, 85, 837 (1964).
- 29) J.R. Huizenga, P.F. Grieger, F.T. Wall, *ibid.*, 72, 2636 (1950).
- 30) 清水剛夫, 千葉尚, 投稿準備中.
- 31) I.M. Klotz, G.P. Royer, I.S. Scarpa, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 68, 263, 268 (1971).
- 32) J. Noguchi, T. Saito, "Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins", p.313, Wisconsin Press (1962).
- 33) J.C. Sheehan, G.B. Bennett, J.A. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3455 (1966).
- 34) J.C. Sheehan, D.N. McGrigor, *ibid.*, 84, 3000 (1962).
- 35) K.D. Kopple, D.E. Nitechi, *ibid.*, 83, 4103 (1961); 84, 4457 (1962).
- 36) 今西幸男, 谷原正夫, 東村敏延, 第24回高分子学会年次大会講演要旨集, 1B23 (1975).
- 37) F. Cramer, M. Mackenser, *Angew. Chem.*, 78, 641 (1966).
- 38) 田伏岩夫, 山田秀徳, 吉田善一, 大淵 薫, 触媒, 14, 147 (1972).
- 39) C.E. Stauffer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 2489 (1974).

高分子材料の破壊に関する研究

近 土 隆*

緒 言

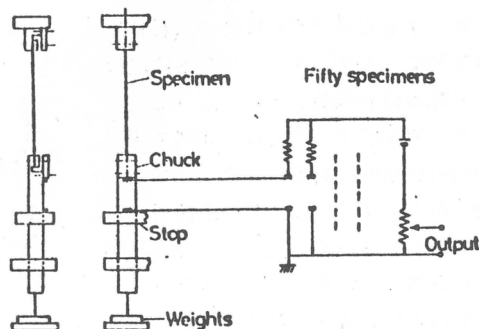
高分子材料の粘弾性，光弾性，光粘弾性（レオプティックス）特性をはじめ実用的な機械的性質については，かなり研究が進展しているが，材料の巨視的な破壊現象（破断）の基礎的研究は，その実際の見地からしても重要な問題であるにも拘らず，かなりおこなわれている。しかし一方において高分子材料の破断強度は，ポリマーの分子鎖主原子価結合の裂断と副原子価結合の解放をともなう構造単位のすべり抜けとの割合によって決まるであろうという概括的な推論がかなり以前からなされていた。また高強度繊維の製造研究も，このような考え方をアルバイトヒポテーゼとして行なわれて来たと言える。ここ数十年來化学繊維，合成繊維の破断強度が確実に向上し，最近 Du Pont 社から特殊ポリアミド繊維，ケブラーが市販されるに至って，上の推論が間違っていなかったことがはっきりと示された。さらに基礎的には，材料の初期変形から大変形，さらに破壊に至る間に共有結合の裂断を意味する不対電子の確認や，新しい末端基の生成が観察されるに至っている。^{1~4)} すなわち材料の破断強度（Tensile Strength）のみについての理想値は，横断面を貫通する全分子鎖が同時に裂断する場合にのみ得られると云えるであろう。しかし実際には，単結晶材料でない限りこのようなことは起り得ないことであり，ケブラーの破断強度でも理想値にはいまだ程遠いものである。結晶，非結晶の問題や各種構造欠かんを含む微細構造を抜きにしては，実在の高分子材料の強度的性質を論ずることは不可能である。

本研究は，高分子材料のクリープ過程中における，変形，複屈折度の変化を測定する一方，クリープ破断の時間分布を観測し，破断現象と微細構造との結びつきについて考察しようとするものである。

実 験

重量法と顕微鏡法によって厳密にチェックした，同一履歴のナイロン6モノフィラメントを測定試料に選んだ。

クリープ破断時間の測定は第1図に示される，自動記録装置によった。測定本数：100本，測定条件20℃，65%RH，複屈折度の測定は，上の応力状態を偏光顕微鏡下に再現して，固定補償板とベレックコンペンセータを併用して行った。



第1図 クリープ破壊時間の測定装置の概略

* 岐阜大学工学部

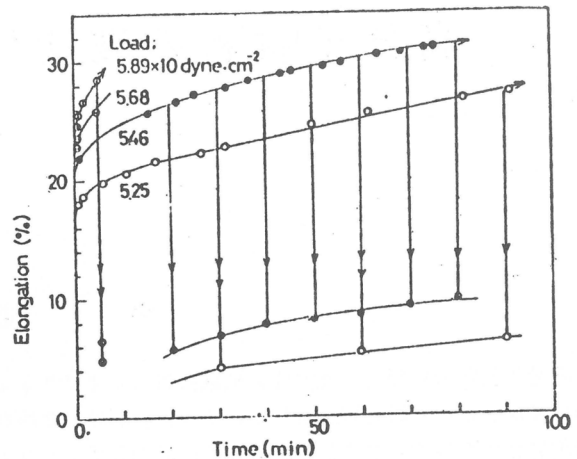
実験結果

クリープ過程中の、フィラメントの伸びおよび、所定時間後除重した場合の残留歪を第2図に示す、荷重時間の長い程、残留歪も大となっている。荷重約10分後の、クリープ歪と残留歪は、ほぼ平行している。クリープ過程おおよび破断後の複屈折度(Δn)の変化を第3図に示す。材料の破断にともなって Δn も急激に低下するが、初荷重の大なるものは、出発試料の Δn よりも、低い点まで、低下することは、破断後も残留歪が観察される事実と考え合わせて、興味深い現象である。

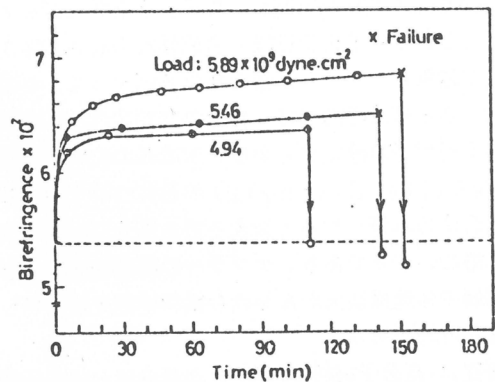
第4図および第5図は、典型的なクリープ破断時間の分布状態を示し、それぞれ100本の試料についての、破断時間の出現確率をヒストグラムで示してある。初期応力が小さい場合の分布は、長時間域までのびていることが認められる。応力値のわずかな変動が、分布に大きく影響を与えることが判る。

実験結果の考察

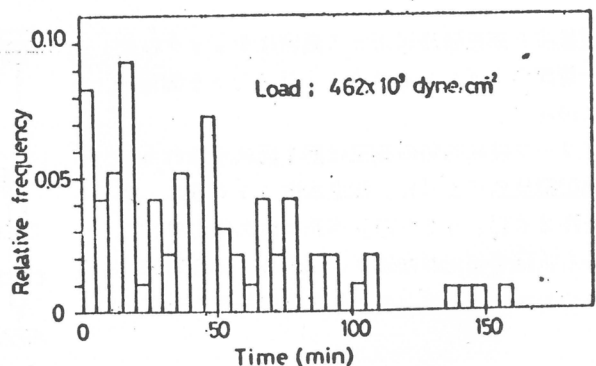
材料のクリープ特性は、これまで、スプリングとダッシュポットの併列組合せによる力学モデルによって説明されて来ているが、クリープの最終的段階で起る破断現象を、このような力学モデルで説明することは、困難である。材料の巨視的な破断は、クリープの過程から、すでに起っている微視的破壊(材料の各所で発生している極部の構造破壊)が時間とともに成長し、これがある限界に達した時に起ると考えるのが至当であろう。微細構造論的には、微視的構造破壊と微視的構造再形



第2図 一定荷重下での繊維の伸び率と除重後の残留歪



第3図 一定荷重下での複屈折度(Δn)の変化と切断時における Δn の回復



第4図 初期応力 $4.62 \times 10^9 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合のNylon6フィラメントのクリープ破壊時間の分布

成は同時に起るべきもので、多分に確率論的要素を含んでいる。

これについては、速度過程理論に基づいて導入された、応力下における破壊核発生に関する横堀の理論⁵⁾がある。

応力状態におかれたポリマー中で、破壊核(不安定クラック)の発生する確率(m)は

$$m = \frac{V Z k T}{h} \exp \left\{ \frac{-\Delta f}{k T} + \frac{v q^2 \sigma^2}{2 E k T} - \frac{A}{q^4 \sigma^4 k T} \right\} \quad (1)$$

ここで

k : ボルツマン定数

h : プランク定数

T : 絶対温度

E : 材料のヤング率

σ : 応力

q : 応力集中系数

Z : 単位体積中の核発生サイトの数

V : 材料の総容積

Δf : 不安定クラックの形成に関わる活性化エネルギー

v : 分子鎖の解裂によって生じる空孔容積

$$A = \pi^3 \rho^3 E^2 / 6 (1 - \mu^2)^2$$

但し ρ : 表面エネルギー μ : ポアッソン比

ここで、 $v / 2 E = B$ とおき、また $(A/B)^{1/6} = \sigma_0$ $\sigma / \sigma_0 \leq 1$ とすれば、(1)式は

$$m = \frac{V Z k T}{h} \left(\frac{q \sigma}{\sigma_0} \right)^{1/2 \cdot kT} \exp \left\{ - \frac{\Delta f}{k T} \right\} = K \sigma^n \quad (2)$$

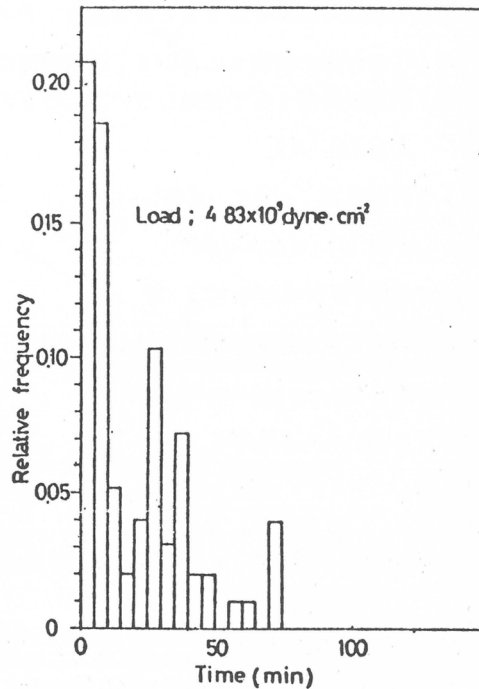
と書ける。

$$\begin{aligned} \text{但し } n &= 1/2 \cdot kT = 6.5 (B^2 A)^{1/2} / kT \\ &= (2.2, 6 / kT) \left[v / (1 - \mu^2) \right]^{2/3} \rho \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{また } K = (V Z k T / h) (q / \sigma_0)^{1/2 \cdot kT} \cdot \exp \left\{ - \Delta f / k T \right\} \quad (4)$$

クリープ破断の現象を、確率過程として処理するために、まずフィラメントに荷重をかけた瞬間を時間の原点にとり、

1. 破断が t と $t + dt$ 間に起る確率 $= q(t) \cdot dt$



第5図 初期応力 $4.83 \times 10^9 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合のNylon 6 フィラメントのクリープ破断時間の分布

2. 破断の起る時間が t より大となる確率 $P = \int_t^{\infty} m(t) \cdot dt$ (5)

3. $m(t)$ を任意の時間 t において、単位時間に破断の起る確率と定義
とすれば、荷重後時間 t まで破断しないで、つぎの dt 時間内に破断が起る確率は、

$$P m(t) \cdot dt$$

であり、これはまた $-dP$ に等しい。

$$P m(t) \cdot dt = -dP$$

$$dP/dt = -m(t) \cdot P \quad (6)$$

(4) 式において m が時間に依らないとすれば

$$P dt = \exp(-mt) \cdot dt \quad (7)$$

$$\text{また } q(t) = -dP/dt$$

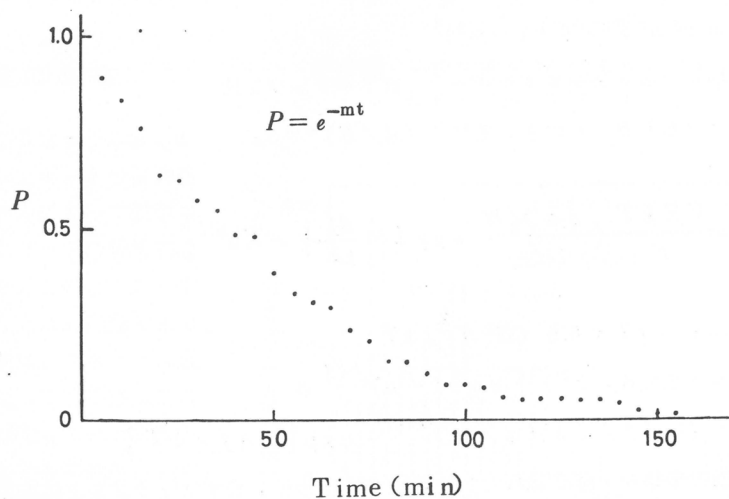
であるから $q(t) \cdot dt = m \exp(-mt) \cdot dt$

$$\text{平均の破断時間 } (\bar{t}) \text{ は } \bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot m \cdot \exp(-mt) \cdot dt = 1/m \quad (8)$$

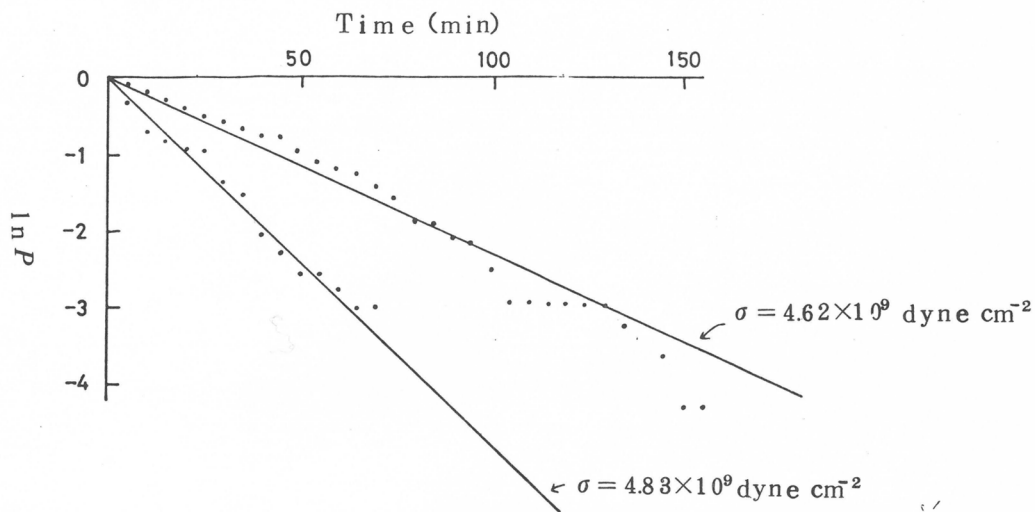
となる。

たて軸に、破断の起る頻度をとっているが、これは $q(t)$ に外ならない。また (5) 式に示されている P を t に対してプロットすれば、第6図の如き減衰型の曲線を得る。若し $\ln P$ を t に対してプロットすれば、直線を得る (第7図)。

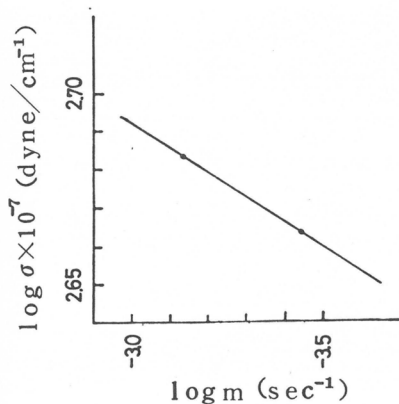
これは (5) 式によって実験データを処理し得ることを示している。



第6図 時刻 t まで破断が起らない確率 (P) と t ($\sigma = 4.62 \times 10^9 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合)



第7図 $\ln P$ と時間の関係



第8図 $\log \sigma$ と $\log m$

第7図から算出される m および $\bar{t}$ として、次の値を得る。

	$\sigma = 4.62 \times 10^9$ dyne cm^{-2}	$\sigma = 4.83 \times 10^9$ dyne cm^{-2}
m	$0.0003546 \text{ sec}^{-1}$	$0.0008333 \text{ sec}^{-1}$
$\bar{t}$	2820 sec	1200 sec

次に第8図から、 σ と m の関係は、(2) 式に従っていることが判る。図から $n \approx 20$ を得る。

n の値がわかれば (3) 式から、破断のための活性化容積ともいふべき v の推定が可能となり、また、 m と n の値から (4) 式から多くの破断に関係する種々の物理量を求めることもできる。しかし (2) 式に適合しないような実験例もあり、正確を期するには、さ

らに広範囲に温度を変化し、媒体を変えた数多くの実験データーを必要とし、今後の研究に俟つところが多い。

参考文献

- 1) S.N. Zhurkov, *Z. Physik. Chem.*, 213, 183 (1960).
- 2) S.N. Zhurkov, *Intern. J. Fracture Mechanics*, 1, 311 (1965).
- 3) G.S.P. Verma and A. Peterlin, *Kolloid Z., Z. Polym.*, 236, 111 (1970).
- 4) K.L. DeVries, D.K. Roylance, and M.L. Williams, *J. Polym. Sci., A-1*, 8, 237 (1970).
- 5) T. Yokobori, *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 368 (1955).

研究報告抄録目次

研究報告抄録

研究報告抄録目次

1. The Equilibria and Reaction Rates of Nicotinamide-Adenine Dinucleotide and Its Related Compounds with Cyanide Ion in the Presence of Polyelectrolytes
大久保恒夫, 伊勢典夫 …… (100)
2. Polyelectrolyte "Catalysis" of Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions between Co-Complexes and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
功刀 滋, 伊勢典夫 …… (100)
3. Polyelectrolyte "Catalysis" on Complexation Reactions of Ni^{2+} : Stopped-Flow and Concentration Jump Studies
功刀 滋, 伊勢典夫 …… (100)
4. Influence of Cationic Polyelectrolytes on the Reaction of Chloroacetate with Thiosulfate
上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫 …… (100)
5. Influence of Cationic Polyelectrolytes on Reactions of 2,4-Dinitrofluorobenzene with Amino Acids and Peptides
上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫 …… (100)
6. Influence of Cationic Polyelectrolytes on the Reaction of 5,5'-Dithiobis (2-nitrobenzoate) with Cyanide Ion
上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫 …… (101)
7. Syntheses of Cationic Polysoaps and Their Rate-Enhancing Effect
上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫 …… (101)
8. Influence of Cationic Polyelectrolytes in the Aromatic Nucleophilic Substitution Reaction of 3,5-Dinitro-4-chlorobenzoate
上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫 …… (101)
9. Carbamoylated Poly-L-Lysine and its Helix-Coil Transition
伊勢典夫, 大久保恒夫, 関口鶴彦, 三田和英 …… (101)
10. Heat of Dilution of Aqueous Solutions of Sodium Carboxymethyl-cellulose and Sodium Polyacrylate
大久保恒夫, 伊勢典夫 …… (101)
11. Novel Polycations Containing Nucleic Acid Bases, 1 Syntheses and Interactions in Solution with Polynucleotides and with Related Compounds
大久保恒夫, 坂 和樹, 伊勢典夫 …… (102)
12. Kinetics of Anionic Polymerization of Styrene in Binary Mixtures of Dimethoxyethane and Benzene
高谷克彦, 山内伸一, 伊勢典夫 …… (102)
13. Anionic Polymerization of Styrene in Binary Mixtures of 1,2-Dimethoxyethane and Benzene
高谷克彦, 伊勢典夫 …… (102)
14. Anionic Polymerization of Styrene in 2-Methyltetrahydrofuran: Temperature Dependence of the field Effect
高谷克彦, 伊勢典夫 …… (102)
15. Anionic Polymerization of Styrene in Triglyme-Benzene Mixtures
高谷克彦, 伊勢典夫 …… (103)
16. UV-Spectra of Fluorenyl Salts in the Binary Mixtures of DME and Benzene
高谷克彦, 伊勢典夫 …… (103)
17. 高分子溶液中の水
大久保恒夫, 伊勢典夫 …… (103)
18. Separation of Grafting Reaction Product by Column Adsorption Chromatography
堀井文敬, 筏 義人 …… (103)
19. Statistical Treatment of the Grafting Reaction
筏 義人, 堀井文敬 …… (103)

20. Formation and Flocculation of Graft Copolymer Micelles
堀井文敏, 筏 義人, 桜田一郎 (104)
21. Reaction of Poly(vinyl Alcohol) with Potassium Persulfate and Graft Copolymerization
筏 義人, 西崎靖子, 桜田一郎 (104)
22. ポリイソブチレンオキシドの鎖軸方向の結晶弾性率
梶 慶輔, 新宅 忠, 中前勝彦, 桜田一郎 (104)
23. アイスタクチックポリ-4-メチル-1-ペンテンの結晶弾性率
梶 慶輔, 桜田一郎, 中前勝彦, 新宅 忠, 志方英三 (104)
24. Wallnerの方法によるナイロン6の微結晶の大きさの決定
梶 慶輔, 桜田一郎 (105)
25. Cationic Polymerization of Styrene by Acetyl Perchlorate: Molecular Weight Distribution of Polystyrene and Nature of the Propagating Species
東村敏延, 木代 修 (105)
26. Cocatalysis of Trichloroacetic Acid for Cationic Polymerization of Styrene by Stannic Chloride
東村敏延, 森部 勇 (105)
27. Cationic Copolymerization of Phenyl Propenyl Ethers
山本健治, 東村敏延 (105)
28. Cationic Copolymerization of α , β -Disubstituted Ethylenes.
— Investigation on Propagation Reaction —
東村敏延, 山本健治 (106)
29. Cationic Polymerization of 3-Methylenecyclohexene and 2-Methyl-1,3-pentadiene
今西幸男, 金川修一, 東村敏延 (106)
30. Structure and Reactivity in Cationic Polymerization of Butadiene Derivatives.
II. 1-Phenylbutadiene
増田俊夫, 大槻道久, 東村敏延 (106)
31. Structure and Reactivity in Cationic Polymerization of Butadiene Derivatives.
III. 2-Phenylbutadiene
増田俊夫, 森 利明, 東村敏延 (106)
32. Polymerization of Phenylacetylenes. I. Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by WCl_6 and $MoCl_5$
増田俊夫, 長谷川勤一, 東村敏延 (107)
33. Polymerization of Optical Isomers of Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly (N-Methylalanine) Diethylamide
今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延 (107)
34. Thermodynamic Studies Based on Corresponding States Theory for Solutions of Polystyrene in Ethyl Methyl Ketone
中島章夫, 浜田文将, 安江健治, 藤沢幸一 (107)
35. Direct Measurement of Polymer Dimensions in Concentrated Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering
林 久夫, 浜田文将, 中島章夫 (107)
36. Occurrence of β -Chain Conformation in Poly- γ -methyl Glutamate Membranes
中島章夫, 藤原 隆, 林 寿郎, 梶 慶輔 (108)
37. Conformational Stability of Partly Saponified Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate in Solvents
林 寿郎, 安田敏夫, 中島章夫 (108)
38. Helix-Coil Transition of Copoly (γ -Methyl-L-Glutamate/ γ -Benzyl-L-Glutamate) in Dichloroacetic Acid and 1,2-Dichloroethane
林 寿郎, 石割和夫, 中島章夫 (108)

39. Micro-Heterophase Structure in Membrane of Vinylpyridine-Styrene-Vinylpyridine Block Copolymers and their Quaternized Products
中島章夫, 伊永 孝 …… (108)
40. Complex Coacervation in Sulfated Polyvinyl Alcohol-Aminoacetalized Polyvinyl Alcohol System. I. Conditions for Complex Coacervation
佐藤弘子, 中島章夫 …… (109)
41. コンプレックス・コアセルベーション生成の条件
佐藤弘子, 中島章夫 …… (109)
42. Complex Coacervation in Sulfated Polyvinyl Alcohol-Aminoacetalized Polyvinyl Alcohol System. II. Formation of Coacervate Droplets
佐藤弘子, 中島章夫 …… (109)
43. Formation of Polyelectrolyte Complexes Containing Polysaccharides
中島章夫, 佐藤弘子 …… (109)
44. メトキシメチル化ナイロン6の融解の共重合体取扱い
田中信行, 中島章夫 …… (109)
45. ポリスチレン溶液-球形粒子分散系の長いタイムスケールにおけるレオロジー的性質 (II)
松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治 …… (109)
46. Measurements of Viscoelasticity of Polymer Films and Fabrics by the Vibrating-reed Method at Very Low Frequencies
小野木重治, 近藤武司, 田畑嘉重 …… (110)
47. 液晶構造の形成過程
浅田忠裕 …… (110)
48. 液晶のレオロジー的性質
I. コレステロール・エステル液晶のレオロジー的性質
浅田忠裕, 田口雅明, 小野木重治 …… (110)
49. The Mechanical and Rheo-Optical Properties of Nylon 11 and 12.
小野木重治, 浅田忠裕, 福井芳治 …… (110)
50. 高分子濃度系の非線形粘弾性現象と構成方程式 (I)
高橋雅興, 小野木重治 …… (111)
51. ESR Studies on Primary Processes in Radiation-Induced Reactions. V. Polymerization of 1,3-Butadiene on Silica Gel at 77°K Studied by Computer Analysis
志賀哲雄, 岡村誠三 …… (111)
52. ESR Studies on Primary Processes in Radiation-Induced Reactions. VI. Isoprene and 1,3-Pentadiene in Alkyl Halide Matrices
志賀哲雄, 岡村誠三 …… (111)
53. Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal. II. Further Studies on the Photocationic Polymerization by Sodium Chloroaurate (III) in Nitrobenzene
浅井道彦, 田附重夫, 岡村誠三 …… (111)
54. Spectroscopic Studies on Primary Processes in Radiation-induced Polymerization of 1,3-Butadiene
志賀哲雄, 松山奉史, 山岡仁史, 岡村誠三 …… (112)
55. Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride. I. Mechanism of Polymerization of Maleic Anhydride by Radical Initiators
中山雅晴, 林晃一郎, 岡村誠三 …… (112)

56. Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride.
II. Cationic Polymerization of 1,2-Butylene Oxide by Benzoyl Peroxide
and α, α' -Azobisisobutyronitrile in the Presence of Maleic Anhydride
中山雅晴, 近土邦雄, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三 (112)
57. Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride.
III. Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by Trapped Radicals
in Poly (Maleic Anhydride) 中山雅晴, 近土邦雄, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三 (112)
58. Some Advances in Synthetic Fiber Technology 岡村誠三 (112)
59. Synthesis of Poly [4(5)-vinylimidazole-co- γ -vinyl- γ -butyro-lactone] and
Its Catalytic Activity in Ester Hydrolysis
Takeo Shimidzu, Akihiro Furuta, Tadanori Watanabe..... (118)
and Shigeki Kato
60. Catalytic Activity of Poly [4(5)-vinylimidazole-co-acrylic acid] in the
Hydrolyses of 3-Acetoxy-N-Crimethylanilinium Iodide and P-Nitrophenyl
Acetate in Aqueous Solution
Takeo Shimidzu, Akihiro Furuta, and Yukimasa Nakamoto..... (118)
61. Origin and Direction of Nonequivalent Orbital Extension and Stereochemical
Behaviors of Plane-asymmetric Olefins. Exo-electrophilic Addition to
Norbornene. 稻垣都士, 福井謙一 (118)
62. Molecular Orbital Calculation of the Electronic Structure of Borazone
藤本 博, 加藤重樹, 山辺信一, 福井謙一 (114)
63. Molecular Orbital Calculation of the Electronic Structure of Barane
Carbonyl 加藤重樹, 藤本 博, 山辺信一, 福井謙一 (114)
64. An MO-Calculation of 1,3-Dipolar Cycloaddition between Ethylene and
Diazomethane 湊 敏, 山辺信一, 稻垣都士, 藤本 博, 福井謙一 (114)
65. Mechanism of Thermal 2+2 Cycloaddition Reactions between Electron-Donors
and Electron-Acceptors. Reactions of Heteronuclear Cycloaddends, C=O
Groups 稻垣都士, 湊 敏, 山辺信一, 藤本 博, 福井謙一 (114)
66. On the Behavior of the Excess Electron in Methane
石丸信吾, 山辺時雄, 福井謙一, 加藤博史 (115)
67. Ab Initio MO Calculations on the Electronic Structures of H_2S^+ and H_2O^+
酒井英紀, 山辺信一, 山辺時雄, 福井謙一, 加藤博史 (115)
68. Ab Initio Calculation of the Electronic Structure and the Barrier to
Pyramidal Inversion for H_3S^+ 山辺時雄, 青柳龍弘, 永田進一, 酒井英紀, 福井謙一 (115)
69. Conformational Analysis of Thiophene-3-Carbaldehyde and 3-Methoxy
Carbonyl-Thiophene 永田進一, 山辺時雄, 福井謙一 (115)
70. MO Calculations of Episulfonium Ion Intermediates and Regiospecificity
in the Additions of Cl^- 菊園康雄, 山辺時雄, 永田進一, 加藤 博, 福井謙一 (115)
71. A Study of the Upper and tower Bounds of the Second-order Perturbation
Energy 山辺時雄, 田中一義, 石丸信吾, 福井謙一 (115)

72. The Kinetics and Mechanism of Localized Oxide Crystal Growth and Oxygen Chemisorption on the Surface of Fine Particles Iron and Copper Metals
乾 智行, 上田 孝, 新宮春男 …… (116)
73. 気固接触反応における Compensation Effect と反応生成物の吸着による反応抑制作用との相関
乾 智行, 新宮春男 …… (116)
74. ラングミュア等温式の成立する物理吸着と可逆非解離性の化学吸着における熱力学パラメーターの比較検討
新宮春男, 乾 智行 …… (116)
75. 完全変換式定量発色管による微量のNO_x ガスの迅速定量分析 乾 智行, 孝橋純一, 新宮春男 …… (116)
76. Copolymerization and Oligomerization by Transition Metal Catalysts
古川淳二 …… (117)
77. 零価ニッケル-プロトン酸系触媒によるブタジエンの重合と関連反応
古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 小西久俊, 西村 敏 …… (117)
78. Carbonylation of Phenylacetylene by Rhodium Carbonyl Chloride
木地実夫, 吉川 暹, 古川淳二 …… (117)
79. Nickel-Catalyzed Amination of 1,3-Dienes. Evidence for a π -Allyl Intermediate
木地実夫, 笹川栄一, 山本和義, 古川淳二 …… (117)
80. The Amination and Dimerization of Norbornadiene with Nickel, Palladium, and Rhodium Complexes
木地実夫, 西村 敏, 吉川 暹, 笹川栄一, 古川淳二 …… (118)
81. Reaction of Butadiene with Schiff Bases Catalyzed by Palladium Complex. Formation of a Derivative of Piperidine
木地実夫, 山本和義, 富田春生, 古川淳二 …… (118)
82. A Novel Dimerization of Norbornadiene by Nickel Catalysts
吉川 暹, 青木邦広, 木地実夫, 古川淳二 …… (118)
83. Nickel-Catalyzed Reaction of Butadiene with Strained Ring Olefins. Formation of a Four-Membered Cyclic Compound
木地実夫, 吉川 暹, 笹川栄一, 西村 敏, 古川淳二 …… (118)
84. Dimerization and Polymerization of Butadiene with Zero-valent Nickel and Protonic Acids
古川淳二, 木地実夫, 小西久俊, 山本和義, 三谷真一, 吉川 暹 …… (118)
85. ¹³C-NMR Spectrum of Equibinary (cis-1,4-1,2) Polybutadiene
古川淳二, 小林栄一, 勝木延行, 川越隆博 …… (118)
86. Terpolymerization of Sulfur dioxide or Maleic Anhydride with Unsaturated Compounds Under UV-Irradiation
古川淳二, 小林栄一, 中村守男 …… (119)
87. Effect Ultraviolet Irradiation on Terpolymerization of Sulfur Dioxide with Two unsaturated Compounds
古川淳二, 小林栄一, 中村守男 …… (119)
88. Carbon-13 NMR Spectroscopy of Acrylicmonomer and Lewis Acid Complexes
古川淳二, 小林栄一, 長田司郎, 森谷東平 …… (119)

89. 220-MHz NMR Spectra of Methyl Methacrylate-1,3-Diolefin Alternating and random Copolymers 鈴木俊光, 三谷勝男, 武上善信, 古川淳二, 小林栄一, 新井吉弘 (119)
90. Infrared Spectra of Alternating Copolymer of Butadiene and Methyl Methacrylate 古川淳二, 小林栄一, 新井吉弘 (120)
91. Photochemical Cleavage of Ethers and Alkylation of Benzylic Alcohols with Trialkylaluminium Compounds 古川淳二, 大村寛治, 山本 修, 石川正己 (120)
92. Abnormal meta-Rearrangement of N-Benzylanilines Induced by Irradiation in the Presence of Ethylaluminium Dichloride 古川淳二, 大村寛治, 沢田修一 (120)
93. Compositional Heterogeneity and Molecular Weight Distribution of Copolymer Systems. I. Simple Statistical Analysis of the Heterogeneities of Block and Graft Copolymers Tadao Kotaka, Nobuo Donkai and Tae IK Min..... (120)
94. Intermolecular Correlation in Light Scattering from Dilute Solutions of Block Copolymers Takeshi Tanaka, Tadao Kotaka and Hiroshi Inagaki..... (120)
95. 薄層クロマトグラフィー 宮本武明 (121)
96. Separation of Trans-1,4, cis-1,4 and 1,2-Vinyl Polybutadienes by Thin Layer Chromatography 呑海信雄, 村山宜道, 宮本武明, 稲垣 博 (121)
97. Some Fundamental Properties Developer Solvents in Thin Layer Chromatography Applied to Polymer Separation 神山文男, 稲垣 博 (121)
98. Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool. I: A General Consideration on Methodology 稲垣 博, 安藤 啓, 近土 隆 (121)
99. Separation of Isotactic and Syndiotactic Poly (methyl methacrylate) by a Competitive Adsorption Method 宮本武明, 友繁昌三, 稲垣 博 (122)
100. Thin-Layer Chromatographic Separations of Butadiene-Styrene Copolymers on the Basis of Composition and Molecular Weight Tadao Kotaka and James L. White..... (122)
101. アクリル酸のグラフト重合とトリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシドによる架橋との併用による木綿の防しわ性改良 池田徹雄, 池田洋子, 伊藤澄子, 辻和一郎 (122)
102. Polyelectrolyte Complexes I. Ionic Bonding Between Sulfated and Aminoacetalized Derivatives of Polyvinyl Alcohol 細野正夫, 楠戸 修, 杉井耕治, 辻和一郎 (122)
103. 一段法による木綿のカーボキシメチル化 藤本礼造, 細野正夫, 和歌崎信夫, 辻和一郎 (122)
104. グライコール酸による木綿のカーボキシメチル化 藤本礼造, 辻和一郎 (123)

105. The Preparation a New Type of Synthetic Fiber from Linear Polyethylene
by Irradiation Cross-Linking 北丸竜三, 土屋 親, 玄 丞 然 …… (123)
106. Size and Orientation of Crystallites in tightly Crosslinked Polyethylene,
Crystallized from the Melt under uniaxial Compression 北丸竜三, 土屋 親, 玄 丞 然 …… (123)
107. 放射線によるポリエステルへの共グラフト重合 (第14報)
アクリル酸とアクリロニトリル系モノマーのグラフト共重合 嶋野春尚, 岡田紀夫, 桜田一郎 (原研大阪) …… (123)
108. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第15報)
浸漬法同時照射によるポリエチレンテレフタレート繊維へのビニルピロリドンのグラフト重合
梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎 (原研大阪) …… (124)
109. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第16報)
ポリエチレングリコールメタクリル酸ジエステルを用いたポリエチレンテレフタレート布の電子線
照射による親水化加工 岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶加名子, 桜田一郎 (原研大阪) …… (124)
110. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第17報)
ポリエチレングリコール・メタクリル酸ジエステルおよびアクリル酸・ジエステルを用いるポリエ
チレンテレフタレート布への電子線照射によるグラフト重合
梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎 (原研大阪) …… (124)
111. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第18報)
アクリル酸およびメタクリル酸をグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の性質
岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶加名子, 桜田一郎 (原研大阪) …… (124)
112. 放射線によるポリエステルへのグラフト重合 (第19報)
種々の親水性モノマーをグラフトしたポリエチレンテレフタレート繊維の耐アルカリ性
桜田一郎, 岡田紀夫, 梶加名子, 土屋明子 (原研大阪) …… (125)
113. 電子線による液相ビニルモノマーの薄層重合 (第1報)
バンデグラフ加速器より電子線によるスチレンの重合 竹崎淳一, 岡田紀夫, 桜田一郎 …… (125)
114. 電子線による液相ビニルモノマーの薄層重合 (第2報)
バンデグラフ加速器よりの電子線を用いるスチレンの重合に及ぼすモノマーの乾燥度の影響
竹崎淳一, 岡田紀夫, 桜田一郎 …… (125)
115. 偏光および偏光解消 西島安則 …… (125)
116. ナノセカンド (10^{-9} 秒) 域での分子運動の研究(Ⅱ) —蛍光偏光解消の研究— 西島安則 …… (126)

研 究 報 告 抄 録

The Equilibria and Reaction Rates of Nicotinamide-Adenine Dinucleotide and Its Related Compounds with Cyanide Ion in the Presence of Polyelectrolytes

久保恒夫, 伊勢典夫
J. Biological Chem.,
249, 3563~3567 (昭49, 1)

β -ニコチンアミドジヌクレオチド (βNAD^+), αNAD^+ およびニコチンアミドモノヌクレオチドに対する CN^- イオンの付加反応の反応速度と平衡定数とを高分子電解質や界面活性剤の存在下で測定した。アニオン性の高分子電解質をのぞくすべての電解質の添加によって付加反応の正反応速度定数は $\alpha\text{NAD}^+ > \beta\text{NAD}^+ > \text{NMN}^+$ の順位で増加した。この順位はこれらの基質の局所的な電荷分布のちがいににより説明された。また疎水性の高いと考えられるカチオン性高分子電解質ほど大きな加速効果を示した。逆反応は正反応とは対照的に高分子電解質により減速された。さらにこの CN^- 付加反応の熱力学的定数, 自由エネルギー, エンタルピー, エントロピー項が求められた。正反応に対する高分子電解質の加速効果はこれまでの多くの研究結果とは対照的にエントロピーの増加にもとずくことがわかった。

Polyelectrolyte "Catalysis" of Outer-Sphere Electron-Transfer Reactions between Co-Complexes and $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

功刀 滋, 伊勢典夫
Z. Phys. Chem. Neue Folge,
91, 174~182 (昭49)

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と種々の Co コンプレックスとの間の外圏型電子移動反応をポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよびポリエチレンスルホン酸ナトリウムの存在下で調べた。これらの反応は高分子電解質の添加によって最大 10^2 の加速効果をうけた。加速の程度はおもに酸化剤の電荷数によってきまり, リガンドの性質は加速の程度には実質上影響を与えなかった。このことは加速効果が基質と高分子電解質との間の静電的相互作用にもとずいていることを示している。加速効果は活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) および活性化エンタルピー ($\Delta H^\ddagger$) の低下をもとなっていた。この結果は内圏型の電子移動反応の場合に観察された $\Delta H^\ddagger$ および $\Delta S^\ddagger$ の増加と対照的である。

Polyelectrolyte "Catalysis" on Complexation Reactions of Ni^{2+} : Stopped-Flow and Concentration Jump Studies

功刀 滋, 伊勢典夫
Z. Phys. Chem. Neue Folge,
92, 69~80 (昭49)

Ni^{2+} と数種類のリガンドとのコンプレックス形成反応速度を高分子電解質の存在下で測定した。アニオン性のリガンドとの反応ではコンプレックス形成の正反応速度定数はアニオン性, カチオン性高分子電解質のいずれによっても減少した。だが解離の速度定数は変動しなかった。疎水性基を有する高分子電解質は Ni^{2+} と中性リガンドとのコンプレックス形成反応を加速したが, これには活性化エンタルピーの低下をもとなっていた。この場合には逆反応速度定数は変動しなかった。高分子電解質と金属イオンとの結合平衡について考察を改めた。

Influence of Cationic Polyelectrolytes on the Reaction of Chloroacetate with Thiosulfate

上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫

Polymer J., 6, 308~312 (昭49, 4)

クロロ酢酸とチオ硫酸との間の置換反応をカチオン性高分子電解質の存在下で調べた。反応は高分子電解質の添加により大きく加速された。そして加速の程度は疎水性の異なる高分子電解質を加えても同一であった。この加速効果は活性化エンタルピーの減少にもとずくものであることが示された。

Influence of Cationic Polyelectrolytes on Reactions of 2,4-Dinitrofluorobenzene with Amino Acids and Peptides

上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫

Polymer J., 6, 318~321 (昭49, 4)

2,4-ジニトロフルオロベンゼンとアミノ酸およびタンパク質との間の芳香族求核置換反応がジメチルジアリルアンモニウムクロライド-メチルドデシルベンジルジアリルアンモニウムクロライド- SO_2 の三元共重合体の共存下で調べられた。アミノ酸の荷数が高いほど, また高分子カチオンの疎水性が強いほど大きな加速効果が認められた。他の反応系と同様, 加速効果には活性化エ

ンタルピーの減少が伴っている。

Influence of Cationic Polyelectrolytes on the Reaction of 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoate) with Cyanide Ion

上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫
Polymer J., 6, 826~828 (昭49, 4)

5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)と CN^- イオンとの間のイオン間反応がカチオン性高分子電解質の存在下で調べられた。疎水性の高い高分子電解質ほど大きな加速効果を示した。加速効果には基質と高分子電解質との間の静電的相互作用と疎水の相互作用とが強く働いているためであることが明瞭になった。

Syntheses of Cationic Polysoaps and Their Rate-Enhancing Effect

上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫
Polymer Journal, 6, 473~479 (昭49, 6)

ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-メチルドデシルベンジルジアリルアンモニウムクロライド- SO_2 三元共重合体が合成された。ジニトロクロロベンゼンと OH^- との間の分子-イオン間反応およびジニトロフルオロベンゼンとアニリンとの間の分子-分子間反応はこの三元共重合体により加速効果をうけた。加速効果の程度はドデシル含量の大きいものほど大きかった。またアルコールの添加により加速効果は小さくなった。加速効果は活性化エンタルピーの減少にもとづくことがわかった。

Influence of Cationic Polyelectrolytes in the Aromatic Nucleophilic Substitution Reaction of 3,5-Dinitro-4-chlorobenzoate

上田敏夫, 原田 享, 伊勢典夫
Polymer J., 6, 313~317 (昭49, 4)

3,5-ジニトロ-4-クロロ安息香酸と OH^- イオン間の芳香族求核置換反応をカチオン性高分子電解質の存在下で調べた。高分子電解質の加速効果が観察され、これは低分子電解質で観察される程度に比較してはるかに大きいものであった。疎水性の高い高分子電解質ほど大きな加速効果を示した。この加速効果は活性化エンタルピーの減少にもとづくものであることが見出された。

Carbamoylated Poly-L-Lysine and its Helix-Coil Transition

伊勢典夫, 大久保恒夫, 関口鶴彦, 三田和英
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 416~424 (昭49)

ポリ-L-リジンのカルバモイル化反応を行ない、生成物のヘリックス-コイル転移について調べた。カルバモイル化反応の速度定数はポリ-L-リジンおよびシアン酸イオン濃度の減少とともに増加した。低濃度領域における反応速度定数の実測値はブレーステッド理論と高分子電解質に関するマニング理論から算出される値と一致した。反応の40℃における活性化の自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピー値はそれぞれ18.4 kcal/mol, 0.2 kcal/molおよび58 e. u.であった。

旋光分散の測定から、カルバモイル化反応を行なうことによりポリ-L-リジンのヘリックス含量は低pH領域では増加し、高pH領域では減少することがわかった。この傾向はカルバモイル化による電荷の減少効果と立体障害効果との二つの相互作用によって説明される。粘土-pH曲線も二つの効果により矛盾なく説明できた。

最後に、蛋白質の尿素による変性は蛋白質のもつアミノ基のカルバモイル化反応に部分的に由来することが提案された。

Heat of Dilution of Aqueous Solutions of Sodium Carboxymethylcellulose and Sodium Polyacrylate

三田和英, 大久保恒夫
J. Chem. Soc. Faraday I,
70, 1546~1550 (昭49)

カルボキシメチルセルロース, NaCMC(エーテル化度が0.75と1.4のもの)のナトリウム塩水溶液の希釈熱を測定した。25℃におけるNaCMCの実験結果はManningの極限則とよく一致した。これとは対照的にポリアクリル酸ナトリウム, NaPAA, ではあまりよい一致は認められなかった。40℃におけるNaCMC, NaPAAの希釈熱はときにManning理論とよく一致した。結論としていえたことは、Manningの極限則は高分子電解質の希釈熱の濃度依存性、電荷密度依存性および温度依存性をよく記述することである。

Novel Polycations Containing Nucleic Acid Bases, 1 Syntheses and Interactions in Solution with Polynucleotides and with Related Compounds

大久保恒夫, 坂 和樹, 伊勢典夫
Makromolekulare Chemie,
175, 49~56 (昭49, 1)

ポリスクレオチドのカチオン性のモデル化合物として、ポリ{1-[2-(アデニン-9-イル)エチル]-4-ピリジノエチレンクロライド}(1), ポリ{1-[2-(チミン-1-イル)エチル]-4-ピリジノエチレンクロライド}(2), およびポリ{1-[2-(テオフィリン-7-イル)エチル]-4-ピリジノエチレンクロライド}(3)を合成した。これらのモデル化合物とポリヌクレオチドとの間の相互作用およびモデル化合物同志の相互作用を分光法によって調べた。1-ポリA混合物のみかけのハイポクロミシティーは20%であり、1-DNAでは15%, 1-3では11%であった。

1-2, 2-3ではハイポクロミシティーはかなり小さく8および6%であった。これらのモデル化合物の場合には相補的な核酸塩基間の水素結合力よりも疎水的相互作用の方がより有効に作用していることがわかった。

1-2および1-3混合物の紫外吸収値は温度上昇に伴って減少した。このことから疎水的相互作用が重要な役割を果たしていることが推察された。

Kinetics of Anionic Polymerization of Styrene in Binary Mixtures of Dimethoxyethane and Benzene

高谷克彦, 山内伸一, 伊勢典夫
J. Chem. Soc. Faraday I,
70, 1330~1337 (昭49)

種々の逆イオンをもつポリスチリル塩のアニオン重合の動力学的考察を1,2-ジメトキシエタン-ベンゼン系で25℃で行った。ナトリウムおよびセシウム塩の場合には二種類の重合挙動すなわち、1活性末端および2活性末端重合とが考察された。2活性末端のナトリウム塩は1活性末端のナトリウム塩よりも反応性が高いのに対してセシウム塩の場合には逆に1活性末端の方が反応性が高かった。またナトリウム塩の場合には2活性末端塩の導電率が1活性末端塩よりも大きいのに対し、リチウム塩では逆であった。イオン対の速度定数, 解離定数, および自由イオンの速度定数が決定された。

分子内的な三重イオンが二活性末端塩の場合について

観察され、その速度定数は $1.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり実質上溶媒には依存しなかった。この値は溶媒分離型の分子間三重イオンの速度定数値($1.2 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)に比較すると小さい。

Anionic Polymerization of Styrene in Binary Mixtures of 1,2-Dimethoxyethane and Benzene

高谷克彦, 伊勢典夫
J. Chem. Soc. Faraday I,
70, 1338~1345 (昭49)

スチレンのリビングアニオン重合の動力学的考察をリチウム塩の場合について1,2-ジメトキシエタン-ベンゼン混合溶媒系で0, 25, 35℃で行った。分子間三重イオンの寄与が動力学的および導電率データの両者から推定された。イオン対の解離定数は温度の低下とともに増加し、また誘電率の増加によって増加した。イオン対, 自由イオン, 三重イオンの速度定数がそれぞれ決定された。三重イオンは溶媒分離され、分子間に形成されるタイプのもので自由イオンよりもさらにはるかに反応性に富むものであることが推論される。電場印加の効果はこの反応系の場合には認められなかった。

Anionic Polymerization of Styrene in 2-Methyltetrahydrofuran: Temperature Dependence of the field Effect

高谷克彦, 伊勢典夫
Polymer, 15, 635~638 (昭49)

スチレンのリビングアニオン重合の動力学的考察をリチウム塩, ナトリウム塩, カリウム塩の場合について、2-メチルテトラヒドロフラン中で35, 25, 0, -70℃でしかも高電場の存在下で行った。0℃および-70℃では電場効果が認められなかったのに対して35℃および25℃では電場印加による加速効果が認められた。イオン対の成長反応速度定数は逆イオンの種類によらず一定であり、温度依存性は自由アニオンの場合に比較して小さかった。自由イオンは温度の低下とともに強く溶媒和されるに至ると推察される。

Anionic Polymerization of Styrene in Triglyme-Benzene Mixtures

高谷克彦, 伊勢典夫

Polymer, 15, 631~634 (昭49)

スチレンのリビングアニオン重合の動力学的考察を, トリグライム-ベンゼン混合溶媒中で行った。トリグライムの低濃度領域では全成長反応速度定数, k_p はモノグライム (DME) -ベンゼン系における同濃度の DME 存在下での k_p 値に比較してはるかに大きい。5~20 容積パーセントのトリグライム-ベンゼン中でのリチウムおよびナトリウム塩系の場合には Szwarc-Schlus ープロットは負の勾配を示さなかった。またナトリウム塩の場合には自由アニオンの寄与がないことも観察された。ナトリウムイオン対はリチウムイオン対に比べ反応性が高いことがわかった。

UV-Spectra of Fluorenyl Salts in the Binary Mixtures of DME and Benzene

高谷克彦, 伊勢典夫

Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1632~1635 (昭49, 7)

フルオレニルリチウムおよびフルオレニルソジウムの UV スペクトルの温度依存性を 30, 40 および 50 容積パーセントジメトキシエタン (DME) -ベンゼン混合溶媒中で測定した。リチウム塩は 352 nm と 373 nm に吸収ピークをもつものに対してナトリウム塩では 358 nm と 373 nm に吸収ピークをもつ。ナトリウム塩における溶媒分離型イオン対の分離はリチウム塩の場合の分率よりもはるかに小さかった。またナトリウム塩の接触イオン対から溶媒分離型イオン対への転移熱は 9~11 kcal/mol でリチウム塩の場合の値 1~4 kcal/mol に比較して大きかった。

高分子溶液中の水

大久保恒夫, 伊勢典夫

水の構造と物性

(化学の領域増刊106号), 135~152 (昭49)

高分子水溶液中における水の構造に関するこれまでの研究を概説した。高分子水溶液中での水の構造の種類についての解説から始めて, 球状高分子, 棒状高分子などの水和に関する Conway らの理論の紹介をした。さらに浸透圧係数, 平均活量係数, 偏モル容積, 体積変化,

屈折率, 希釈熱, 溶解度, 音速, 超音波吸収, 誘電率, NMR, 近赤外吸収, 導電率, 輪率その他の研究手法による水の構造に関する知見を著者らの研究を中心に詳細に紹介した。

Separation of Grafting Reaction Product by Column Adsorption Chromatography

堀井文敬, 筏 義人

J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 12, 27~29 (昭49, 1)

グラフト反応生成物からグラフト共重合体を単離するための簡単で迅速な方法としてカラム吸着クロマトグラフィーの適用を試みた。用いた試料は PVA に放射線法によりスチレンをグラフト重合したもので, クロマトグラフィーを行なう前に PVA 部は酢酸化して PVAc に変換した。カラムにシリカゲルを充填後, 反応生成物のベンゼン溶液を流した。溶出溶媒の種類および流出順序は次の通りである。1. ベンゼン (ポリスチレンホモ重合体), 2. メタノール (PVAc ホモ重合体) および 3. メチルエチルケトン (グラフト共重合体)。

反応生成物は, このクロマトグラフィーにより三つの区分に分離できることが明らかになった。最初の区分は薄層クロマトグラフィーにより純度が 99.0~99.5% のポリスチレン, 第2の区分は IR 法により純 PVAc であることが確認された。クロマトグラフィーによる回収はほとんど定量的に進み, シリカゲルからあらかじめ酸を十分に除去しておけば, PVAc の加水分解もほぼ完全に抑制することができた。

Statistical Treatment of the Grafting Reaction

筏 義人, 堀井文敬

Makromol. Chem., 175, 227~236 (昭49, 1)

グラフト反応における基本量の統計的計算を行なった。ここでいう基本量とは, グラフト共重合体1分子あたりの枝の平均本数, グラフト共重合体中の幹の数平均重合度 ($\bar{P}_n$), 出発幹ポリマーのうちのグラフト反応に与かった分率などである。計算の結果, たとえば次のことが明らかになった。最確分子量分布をもつ出発幹ポリマーにグラフト反応した場合, 得られたグラフト共重合体の $\bar{P}_n$ は, グラフト枝の $\bar{P}_n$ が幹の $\bar{P}_n$ より低い限り, 枝の平均本数が増加するとともに最初減少するが, 極小値をへて増大する。この一見奇妙な結果は, 出発幹ポリマ

一のうちの重合度が高いものほどグラフトされる確率が高いという事実に原因する。統計的計算は、さらに、得られたグラフト共重合体は、枝の数の分布がきわめて幅広いグラフト共重合体の混合体であることを示している。得られた計算結果と実験値との比較も簡単に試みた。

Formation and Flocculation of Graft Copolymer Micelles

堀井文敬, 筏 義人, 桜田一郎
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.,
12, 823~835 (昭49, 2)

純グラフト共重合体の単一選択溶媒中におけるミセルの生成および凝集の臨界条件を濁度計を用いて研究した。用いた資料は、枝が1本のPVAc—スチレングラフト共重合体および枝が1本または数本のPVAc—MMAグラフト共重合体である。これらのグラフト共重合体は、その θ 温度が大幅に異なる選択溶媒中で次の二つの過程をへて完全に凝集した。最初の過程はミセルの生成である。ミセルは、グラフト共重合体の幹あるいは枝ポリマーが脱溶媒和すると——相当するホモ重合体と同一条件下で起こる——、それがミセルのコアを形成するとともに溶解鎖が溶媒相につき得るために生成する。この溶解鎖がコアを包んでいるので、ミセルは安定である。第二の過程は、溶解鎖に対する溶媒の溶解力がある程度減少してミセルがもはや、安定には存在し得なくなったときに生ずる。すなわち、このとき、ミセルの凝集が始まる。

Reaction of Poly(vinyl Alcohol) with Potassium Persulfate and Graft Copolymerization

筏 義人, 西崎靖子, 桜田一郎
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.,
12, 1829~1839 (昭49, 8)

過硫酸カリウム(KPS)とPVAとの反応を水溶液中で行なった。その結果、KPSの分解がPVAの存在によって大きく促進されるとともにKPS 1モルあたりPVAのOH基1モルがケトンに酸化されることが明らかになった。KPSの分解速度は、低分子アルコールと全く同様に次式に従った。

$$-d[S_2O_8^{2-}]/dt = k[S_2O_8^{2-}](PVA)^{1/2}$$

KPSにより、PVA水溶液がゲル化したことおよびMMAがPVAにグラフト重合した事実は、KPSとPVAとの反応における中間体としてPVAラジカルが生成していることを示している。PVAにMMAをDM SO中で均一系グラフト重合し、得られたグラフト共重

合体のキャラクタリゼーションも行なった。その結果、枝の生成モル数は、KPSの消費モル数よりはるかに低かったが、グラフト共重合体1分子あたり2~4本の枝をもつグラフト共重合体が得られることが明らかになった。

ポリイソブチレンオキシドの鎖軸方向の結晶弾性率

梶 慶輔, 新宅 忠, 中前勝彦, 桜田一郎
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.,
12, 1457~1463 (昭49, 7)

ポリイソブチレンオキシド(PIBO)の鎖軸方向の結晶弾性率 E をX線回折法を用いて測定した。結晶格子の応力-ひずみ(σ - ϵ)曲線は $\sigma = 7.5 \text{ MN/m}^2$ あるいは $\epsilon = 0.25\%$ のところに屈曲点を有し、その前後では直線である。実測された初期弾性率は $E_1 = 2.9 \text{ GN/m}^2$ ($\sigma < 7.5 \text{ MN/m}^2$)であり、屈曲点後の弾性率は $E_1 = 4.7 \text{ GN/m}^2$ ($\sigma > 7.5 \text{ MN/m}^2$)であった。初期弾性率は梶、桜田によって決定された結晶構造に基いて計算した理論値($2.9.7 \text{ GN/m}^2$)とよく一致した。屈曲点後に弾性率が高くなるのは、PIBO分子が引き伸ばされると主鎖のメチレン基と側鎖の2個のメチル基の水素原子同志が分子内で衝突するためと考えられる。

アイソタクチックポリ-4-メチル-1-ペンテンの結晶弾性率

梶慶輔, 桜田一郎, 中前勝彦, 新宅忠, 志方英三
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 808~817 (昭49, 2)

アイソタクチックポリ-4-メチル-1-ペンテン(PMP)の結晶弾性率をX線回折法によって測定した。鎖軸方向の実測弾性率は室温で、 $E_{1, \text{ops}} = 2.9 \text{ GN/m}^2$ であり、この値から計算した分子鎖1本を1%引伸ばすのに必要な力は $f = 0.026 \text{ nN}$ である。PMPが7/2らせん構造をとるとして島内の方法を用いて計算した弾性率の値は $E_{1, \text{calc}} = 2.62 \text{ GN/m}^2$ であり、実測値とよく一致する。また、鎖軸に垂直な方向の結晶弾性率も室温で $E_{t, \text{obs}} = 2.9 \text{ GN/m}^2$ であり、 $E_{1, \text{obs}}$ 値と等しい。したがって、PMP結晶の初期弾性に関しては等方的である。

PMP結晶のポアソン比を求めるために、鎖軸方向に応力をかけたときの直角方向の縮みを測定した。その結果、ポアソン比は0.33と得られた。

Wallner の方法によるナイロン 6 の 微結晶の大きさの決定

梶 慶輔, 桜田 一郎
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.,
12, 1491~1497 (昭 49, 7)

ナイロン 6 の α 型および γ 型の鎖軸方向の微結晶の大きさを Wallner の方法にしたがって決定した。まず最初に、子午線反射のピーク位置が微結晶の大きさが変化した場合、どの程度理想逆格子点からずれるかを計算した。次に、これらの関係を用いて反射のピーク位置を実測することによって微結晶の大きさを求めた。この方法で得られた値は反射の積分幅から Hosemann-Wilke の方法によって求めた値とよく一致する。

なお、 γ 型の X 線繊維写真では子午線反射が広角側にすそをひくという特徴を持っているが、これは γ 型の特殊な構造のために強度の副極大が非対称に現われるためであることがわかった。

Cationic Polymerization of Styrene by Acetyl Perchlorate: Molecular Weight Distribution of Polystyrene and Nature of the Propagating Species

東村敏延, 木代 修
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.,
12, 967~984 (昭 49)

スチレンのカチオン重合における生長鎖の性質を解明するために、過塩素酸アセチルを開始剤として重合したポリスチレンの分子量分布を測定した。塩化メチレンを溶媒として 0℃ で得たポリスチレンは 2 峰性の分子量分布を示した。これより塩化メチレン中では 2 種の生長鎖が独立に生長していることが明らかとなった。溶媒の極性が大きくなると高分子量部の割合が増加し、無極性溶媒中では高分子量部が減少すること、対アニオンと共通イオンを含む過塩素酸塩を添加すると高分子量部の生成が抑制されることが見出された。これより高分子量部を生成するのは解離した状態の生長鎖であり、低分子量部を生成するのは非解離の状態の生長鎖であることが結論された。

Cocatalysis of Trichloroacetic Acid for Cationic Polymerization of Styrene by Stannic Chloride

東村敏延, 森部 勇
J. Polym. Sci. Polymer Letters Ed.,
12, 391~393 (昭 49)

ビニル化合物のハロゲン化金属によるカチオン重合において、トリクロル酢酸は共触媒として広く使用されている。しかし十分に脱水した系でスチレンを四塩化スズを開始剤としてベンゼン溶媒中で重合する場合、共触媒としてトリクロル酢酸を加えても重合は進行しなかった。しかし、少量の水を添加すると、短い重合禁止期の後に急激に重合が進行した。同様の効果はメタノールを添加しても認められた。これよりこの系では、水あるいはアルコールのようにプロトンを放出する物質が共存して、はじめてトリクロル酢酸は共触媒作用を示すことが明らかとなった。

Cationic Copolymerization of Phenyl Propenyl Ethers

山本健治, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
12, 613~626 (昭 49)

プロベニルエーテルのカチオン重合反応性におよぼす影響を検討するため、種々の o -および p -核置換フェニルプロベニルエーテルが低温で重合された。フェニルプロベニルエーテルのカチオン重合反応性はアルキルプロベニルエーテルのそれよりも小さいが、 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ を触媒として用いると -78°C でもホモポリマーが得られた。フェニル基の p -位に種々の置換基を導入することによって置換基の電子論的な影響が検討され、Hammett の σ_p に対する反応定数 ρ の値は -2.1 と求められた。また、シス体の反応性はトランス体のそれよりも少し大であった。一方、フェニル基の o -位にメチル基を導入するとモノマーの反応性は著しく低下した。各モノマーのプロトンおよび $\text{C}-13\text{nmr}$ スペクトルの測定からは p -体と o -体とでコンホメーションに大きな差がないと推定された。従って o -メチル基の導入による反応性の低下は生長炭素カチオンとモノマーとの置換基間の立体障害のためと結論された。

Cationic Copolymerization of α , β -
Disubstituted Ethylenes.
—Investigation on Propagation
Reaction—

東村敏延, 山本健治
Makromol. Chem.,
175, 1139~1156 (昭49)

カチオン重合の生長反応機構を明らかにするために、
ビニルエーテルのオレフィン β -炭素にメチル基を導入
し、モノマーのカチオン重合性に与える影響を検討した。
 β -メチル基の導入は β -炭素上の電子密度を減少する
にもかかわらず、ビニルエーテルの反応性を増大した。
それゆえ、ビニルエーテルの生長反応では生長鎖はモノ
マーの β -炭素と α -炭素上の π 電子と相互作用をもっ
てモノマーに接近するものと推定された。

これまで β -メチル基がシス位に存在する方がトラン
ス位に存在するより数倍反応性が高いことが認められ
て来た。しかし、この関係は無極性溶媒中で成立するの
であって、極性溶媒中では両者はほとんど同じ反応性で
あった。また、アルコキシル基がかき高い時は逆にトラ
ンス体の方が反応性が大となった。これらの現象はすべ
て上に述べた生長反応機構で解釈された。

Cationic Polymerization of
3-Methylenecyclohexene and 2-Methyl-
1,3-pentadiene

今西幸男, 金川修一, 東村敏延
Makromol. Chem.,
175, 1761~1776 (昭49)

カチオン重合における共役ジエンの反応性に対し、共
役ジエンが環状構造をとるとどのような影響が現われる
かについて研究するため、環状ジエンの3-メチレンシ
クロヘキセン(I)と、それに対応する構造の鎖状ジエン
の2-メチル-1,3-ペンタジエン(II)を合成し、
それらの重合を比較した。カチオン重合と共重合の結果
によれば、IはIIより高反応性であった。Iの共役二重
結合はIIのそれより共鳴安定化の少ないことが示された。
一方、Iの共役カチオンはIIの共役カチオンより安定で
あることが見出された。これら2個の要素が組み合わさ
って、環状ジエンを鎖状ジエンより高反応性にしたと考
えられる。IIのカチオン重合は急速で非定常状態重合で
あり、低分子量ポリマーが生成した。重合は主に1,4型、
わずかに1,2型で進化した。これに関連して、いくつか
のメチル置換ブタジエンの求電子的付加反応における立
体化学について、簡単に考察した。

Structure and Reactivity in
Cationic Polymerization of
Butadiene Derivatives. II.
1-Phenylbutadiene

増田俊夫, 大槻道久, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
12, 1385~1394 (昭49)

1-フェニルブタジエン(1-PBD)のカチオン重
合における反応性とモノマー構造について調べた。

1-PBDは -78°C で、いくつかの溶媒中で四塩
化スズや六塩化タングステンなどの酸触媒によ
り容易に重合した。重合により主として3,4構造を有す
る低分子量のポリマーが生成した。ポリマー中のユニッ
ト当りの二重結合の残存量は、恐らく環化反応のために
1個より少なかった。1-PBDは共重合においてスチ
レンやトランス-1,3-ペンタジエンより数倍反応性が
大であった。核置換1-PBDのカチオン重合における
相対反応性のハメットプロットにより -1.20 という反
応定数がえられた。この値はスチレンの約0.6倍である。
核置換1-PBDの ^1H および ^{13}C NMRを測定した。 C_4
および C_4' についてのプロトンにおける化学シフトの置換
基効果はスチレンの C_2 および C_2' についてのプロトンの場
合の0.5~0.6倍であった。モノマーの構造と反応性の
関係について論じた。

Structure and Reactivity in Cationic
Polymerization of Butadiene
Derivatives. III. 2-Phenylbutadiene

増田俊夫, 森 利明, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
12, 2065~2072 (昭49)

2-フェニルブタジエン(2-PBD)のカチオン重
合について調べた。重合は塩化メチレン中、 $\text{SnCl}_4 \cdot$
 $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, WCl_6 および $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒と
して行なった。2-PBDは容易にカチオン重合し低分
子量のポリマーを生成した。生成ポリマーは1,4構造の
みからなり3,4構造や1,2構造は存在しなかった。ポリ
マー中のユニット当りの二重結合の残存量は、恐らく環
化のために、一個より少なかった。 -78°C 、塩化メチ
レン中、 $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ による共重合において
2-PBDの反応性はスチレンの0.66倍、イソプレン
の1.2倍であった。核置換2-PBDの反応性はハメッ
ト関係を満たし $\rho^+ = -2.04$ であった。核置換2-PB
Dの ^{13}C 化学シフトを測定したところ、 C_1 , C_3 の値は
ハメット関係を満たし、 C_2 , C_4 は置換基にほとんど影

響されないことがわかった。実験結果にもとづいて 2-PBD のカチオン重合における遷移状態はフェニルアリル型でなくベンジル型に近いことが結論された。

Polymerization of Phenylacetylenes. I. Polymerization of Phenylacetylene Catalyzed by WCl_6 and $MoCl_5$

増田俊夫, 長谷川勘一, 東村敏延
Macromolecules,
7, 728~731 (昭49)

WCl_6 および $MoCl_5$ がフェニルアセチレンの重合に対して有効な触媒であることが見出された。触媒活性は WCl_6 の方が $MoCl_5$ より活性であった。これらのハロゲン化金属により 30°C ベンゼン中あるいは二塩化エチレン中でポリフェニルアセチレンが生成し、環状三量体は生成しなかった。ベンゼン中、 WCl_6 によるフェニルアセチレンの重合はモノマーおよび触媒濃度の一次に比例する大きな初速度で重合した。微量の水の添加により重合速度、生成ポリマー量のいずれも増大した。生成ポリマーの分子量は適当な条件下では 15,000 に達した。トリクロル酢酸の添加により重合速度、生成ポリマーの分子量のいずれも低下した。溶媒の極性が高いほど重合速度は低下した。ニトロベンゼン中ではポリマーは生成しなかった。 $MoCl_5$ 触媒の場合は水だけでなくトリクロル酢酸も共触媒として作用した。 WCl_6 によるフェニルアセチレンの重合は、トリクロル酢酸および極性溶媒の遅延効果より、通常のカチオン重合でないと推定される。

Polymerization of Optical Isomers of Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly(N-Methylalanine) Diethylamide

今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延
Biopolymers, 13, 1205~1212 (昭49)

ポリ(N-メチル-L-あるいはDL-アラニン) ジエチルアミドを開始剤とするフェニルアラニン-N-カルボキシ無水物(NCA)の重合において、重合速度は $L-NCA \approx D-NCA > DL-NCA$ の順に低下した。光学活性な開始剤を用いる重合において、このような型の不斉選択重合はここではじめて観測された。これまでは $D-NCA$ の重合について検討せずに不斉選択重合の機構が議論されてきたが、それでは不完全であることが示された。本研究で観測された不斉選択性は、高分子開始

剤の二次構造にも光学活性にも無関係に観測された。それゆえ溶液中でのNCAの性質が不斉選択性に関係があるのではないかと考えられた。しかしながら、ポリ(L-フェニルアラニン) ジメチルアミドを開始剤とする重合では、不斉選択性は観測されなかった。それゆえ開始剤が第2アミンであることが不斉選択重合にとって重要な要素である。これらの考察に基いて実験結果を検討した。

Thermodynamic Studies Based on Corresponding States Theory for Solutions of Polystyrene in Ethyl Methyl Ketone

中島章夫, 浜田文将, 安江健治, 藤沢幸一

Makromol. Chem., 175, 197~208 (昭49, 1)

相応化原理を仮定したフローリーの高分子濃厚溶液論を検討するため、ポリスチレン-メチルエチルケトン系で浸透圧、混合時の体積変化および下の臨界共溶温度を測定し、理論的に計算した熱力学的パラメーターと比較した。浸透圧測定は、濃度10~30%、温度10~55°Cで行ない、得られたデータに合うように決めたパラメーター X_{12} および Q_E を使って、この理論により計算した熱力学的パラメーターを実験結果と比較した。エントロピーパラメーター ϕ_1 およびエンタルピーパラメーター $\chi_{H:1}$ は負で、温度の増加とともに減少し、混合時の体積変化も負であった。フローリーの理論はかなり良く実験結果と一致するが、なお不十分な点もあり、今後検討を要する。 Θ 温度を求めるためのシュルツ-フローリーのプロットもこの理論に基づいて検討した。

Direct Measurement of Polymer Dimensions in Concentrated Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Macromolecules, 7, 959~961 (昭49, 11)

高分子濃厚溶液中での分子鎖の広がり、多くの理論的予測にもかかわらず、実験的には求められていない。本研究では、X線小角散乱法に重原子置換法を適用し、トルエン溶液中におけるポリスチレン鎖の広がりを求めた。重原子置換法とは、溶液中の高分子の一部に強散乱性の重原子を置換することにより、1本の分子鎖からの散乱だけを抽出する方法である。この過剰散乱強度を強めるため、重原子置換分子としてヨウ素を含んだランダ

ム共重合体を用いている。置換された重原子が分子鎖のコンホメーションに与える影響を除去するため、共重合体中のヨウ素含率を0に外挿している。こうして求められた広がり、濃度の増加とともに、最初急激に、次に次第にゆるやかに減少する。この結果は、従来の理論的予測ともほぼ一致する。

Occurrence of β -Chain Conformation in Poly- γ -methyl Glutamate Membranes

中島章夫, 藤原 隆, 林 寿郎, 梶 慶輔
Biopolymers, 12, 2681~2690 (昭48, 12)

トリフルオロ酢酸やギ酸を主に溶媒として用いて調製した、ポリ- γ -メチル-L-グルタメート, ポリ- γ -メチル-D-グルタメート, ポリ- γ -メチル-D, L-グルタメートの膜中における分子鎖のコンホメーションを、赤外, X線回折, 施光分散測定により研究した。その結果これらのポリマーはトリフルオロ酢酸溶液からキャストした膜中では α -ヘリックス形態で、またギ酸で膨潤させた膜中では β -構造で存在することがわかった。 β -構造はギ酸を含む希薄溶液から沈殿させた結晶中にも見られ、 β -構造の生成について考察した。

Conformational Stability of Partly Saponified Poly- γ -Benzyl-L-Glutamate in Solvents

林 寿郎, 安田敏夫, 中島章夫
Repts. Progr. Polymer Phys., Japan,
17, 639~642 (昭49)

ヘリックス溶媒中で、無水臭酸によるポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート (PBLG) のケン化反応を行ない、得られたコポリマー (PABLG) から、次のことが明らかになった。すなわち、ケン化度の増加に伴う、見かけの反応速度定数の減少とコイル-ヘリックス転移熱の減少から、ケン化物PABLGはBLG残基とL-グルタミン酸 (LGA) 残基がランダムに配列したコポリマーである。また、DCA-DCEの溶媒組成や温度に対する逆転移の挙動から、ケン化度の高いPABLGほどヘリックスの安定性が増加し、かつ逆転移はゆるやかに起こる。これは、コポリマー中のLGA残基の側鎖中の水酸基と、他の残基の側鎖中のカルボニル基とによる側鎖-側鎖間相互作用が大きな役割を果たしていることを示唆している。

Helix-Coil Transition of Copoly (γ -Methyl-L-Glutamate/ γ -Benzyl-L-Glutamate) in Dichloroacetic Acid and 1,2-Dichloroethane

林 寿郎, 石割和夫, 中島章夫
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan,
17, 643~646 (昭49)

ペプチド共重合体のヘリックス-コイル転移に関して多くの場合、実験可能な温度範囲で転移を誘起するには異なった混合比をもつ溶媒を用いなくてはならない。本報告では成分組成比が0から1までの γ -ベンジル-L-グルタメートと γ -メチル-L-グルタメートとの共重合体を用いた。モノマー反応性比から計算したダイアッド, トリアッドを初期混合比に対してプロットした。この系では一定の混合比の混合溶媒を用いることが可能である。温度変化によるヘリックス-コイル転移を施光分散により研究し、その結果、成分組成比に対する転移のエンタルピー変化曲線の極小値が上記共重合体のモノマー配列の最もランダムになる組成比とほぼ一致した。

Micro-Heterophase Structure in Membrane of Vinylpyridine-Styrene-Vinylpyridine Block Copolymers and their Quaternized Products

中島章夫, 伊永 孝
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 295~305 (昭49, 4)

ナトリウムジフェニルを開始剤とするリビングアニオン重合法により、組成ならびに重合度の異なるポリ2ビニルピリジン (A), ポリスチレン (B) のA-B-A型ブロック共重合体を合成した。得られたブロック共重合体を種々の条件下で溶媒製膜し、皮膜中発現したミクロ相構造の形態を電子顕微鏡により観察し、その分子量, 組成比, ならびに溶媒による依存性を検討した。

さらにこれらのブロック共重合体の2ビニルピリジン成分を種々のアルキルハライドで4級化して電解質-非電解質-電解質型のブロック共重合体を作成し、それらから得られた皮膜中のミクロ相構造の形態を検討した。特に、ラウリルブロマイドのような長鎖の炭化水素を含むアルキルハライドによる4級化物からの皮膜中においては、ラウリル鎖によって形成された分子内ミセルを含む新しい型のミクロ相構造が観察された。

Complex Coacervation in Sulfated Polyvinyl Alcohol-Aminoacetalized Polyvinyl Alcohol System. I. Conditions for Complex Coacervation

佐藤弘子, 中島章夫
Colloid Polym. Sci.,
252, 294~297 (昭49, 4)

水溶液中でコンプレックス・コアセルベーションが生ずるための条件を, 新しい型の高分子電解質塩を用いて研究した。すなわちポリアニオンとして部分硫酸化ポリビニルアルコール (PVA) を, ポリカチオンとして部分アミノアセタール化PVAを用い両者の等量混合物から高分子塩を調製した。コンプレックス・コアセルベーションの現象に対しわれわれが提案した混合の自由エネルギーの式をもとに高分子電解質の鎖長および電荷数, 溶媒とポリマー間の熱力学的相互作用パラメータ, 静電相互作用, 温度の効果について理論的に考察した。

コンプレックス・コアセルベーション 生成の条件

佐藤弘子, 中島章夫
日本化学繊維研究所構演集,
31, 37~46 (昭49, 10)

ポリビニルアルコールを部分エステル化してポリカチオンおよびポリアニオンを得, 従来生物学的現象と考えられたコンプレックス・コアセルベーションの現象を検討した。相平衡実験の結果からこの現象の混合の自由エネルギーはエントロピー項, 静電項, エンタルピー項を含む式で説明することができた。コンプレックス・コアセルベーションの生成に及ぼす因子, すなわちポリマーの鎖長, その電荷密度, 混合時のポリマー濃度, 系のイオン強度, 溶媒とポリマーの相互作用パラメータ, 静電相互作用パラメータ, 温度について理論的並びに実験結果から考察した。

Complex Coacervation in Sulfated Polyvinyl Alcohol-Aminoacetalized Polyvinyl Alcohol System. II. Formation of Coacervate Droplets

佐藤弘子, 中島章夫
Colloid Polym. Sci.,
252, 944~948 (昭49, 11)

コンプレックス・コアセルベーションの現象は天然高分子電解質系で知られた現象だが, 合成高分子電解質系でもまたコアセルベート滴の生成が観察できた。その液

滴形成は高分子電解質の電荷密度や混合時のポリマー濃度の影響を受けた。結局コンプレックス・コアセルベーションとは (低電解質を含むまたは含まない溶媒) — (ポリアニオンとポリカチオンの高分子電解質塩) 系の液-液相分離と定義できる。

Formation of Polyelectrolyte Complexes Containing Polysaccharides

中島章夫, 佐藤弘子
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 664~671 (昭49, 10~12)

ポリアニオン成分としてヘパリン, 硫酸化メチルセルロース, カルボキシメチルセルロースのような酸性多糖類を, ポリカチオン成分としてポリエチレンジアミンを用いて高分子電解質複合体の生成を調べた。電導度滴定, 電位差滴定, 濁度測定などから高分子電解質の骨核鎖の可撓性は, 両者の反応の化学量論性や高分子電解質複合体の形態に重要な役割を果すことを見出した。

メトキシメチル化ナイロン6の 融解の共重合体取扱

田中知行, 中島章夫
繊維学会誌, 30, T-477~T-480 (昭49, 10)

ナイロン6をメトキシメチル化し, 組成を異にする共重合体をつくり, これらの試料について融点をメトキシメチル化度の関数として測定し, 著者らによって提出された2成分系共重合体の融解理論式を用い結果の検討を行なった。このメトキシメチル化ナイロン6の融解は2種のモノマーの共重合で得た非同形のランダム共重合ポリカプロアミドのそれと同様であった。これらの試料について融解熱と擬結晶の転移熱との間の関係, 理論式のパラメーターが求められ, 検討が加えられた。

ポリスチレン溶液-球形粒子分散系の 長いタイムスケールにおけるレオロジ 一的性質(II)

松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治
日本レオロジー学会誌, 2, 12~16 (昭49, 4)

広範囲の周波数, せん断速度及び種々のひずみ振幅において, ポリスチレン溶液-スチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子分散系の動的及び定常流動特性を, 円錐

円板型レオメータを用いて測定した。得られた主なる結果は次のとおりである。1) サスペンションは0.5%以下のひずみ振幅において線形粘弾性を示すが、より大きなひずみにおいては顕著な非線形性を示す。しかし、非常に長いタイムスケールでは、ひずみの大きさに無関係に線形粘弾性を示し、降伏応力は観察されない。2) サスペンションの緩和スペクトルは2つの部分から構成される。一つは長時間領域における箱形部分で、その強度はひずみの大きさに著しく敏感である。他は短時間領域に現われる部分で、その強さはひずみに余り依存しない。今回得られた実験結果は、分散粒子によって形成される三次元網目構造を考えることなしには説明されない。

Measurements of Viscoelasticity of Polymer Films and Fabrics by the Vibrating-reed Method at Very Low Frequencies.

小野木重治, 近藤武司, 田畑嘉重
Rheologica Acta, 13, 135~138 (昭49)

振動リード法によって、非常に低い周波数領域における粘弾性の性質を測定するためには、長くてしかも重いサンプルを使用しなければならない。これらの重いサンプルに対する重力の効果を理論的に考察し、貯蔵弾性率および損失弾性率に対して重力の効果を加味した新しい式を提出した。1~20 Hzの周波数範囲において振動リード法の測定を行なった。それらの測定結果と提出した理論式との一致はいずれの場合も良好であり、提出した理論式が満足すべきものであることを示している。

液晶構造の形成過程

浅田忠裕
日本化学繊維研究所構演集,
31, 1~11 (昭49, 10)

コレステリル・ミリスタイトの液晶構造の形成過程を、主として光散乱法を用いて研究した。コレステリル・ミリスタイトを等方性液体からコレステリック温度(78.6~83.4℃)に冷却すると、コレステリック相になることが知られている。しかし、この転移は必ずしも単純でなく、まず、青色のホメオロピックな状態(blue phase)へ転移し、つづいて白濁した青色相(white phase)へゆっくり転移する。コレステリル・ミリスタイトのような長い側鎖のついた分子では、この長側鎖のために、熱平衡に達してから、分子が配列してコレステリック液晶構造に特徴的な層状構造を形成するまでに、

数分もの時間を要して種々の前駆的段階を経る。したがって、急冷直後では、コレステリック液晶構造を形成する前段階が観察され、試料は青色にみえるけれども、これは、コレステリック構造に基づく選択反射ではなく、分子がやや集合した密度のゆらぎによる光散乱の結果であるということが、スペクトロ・フォトメトリーおよび偏光低角光散乱測定によって明らかになった。

液晶のレオロジー的性質

I コレステロール・エステル液晶のレオロジー的性質

浅田忠裕, 田口雅明, 小野木重治
日本レオロジー学会誌, 2, 66~69 (昭49, 8)

コレステリル・ミリスタイトの2つの液晶状態の動的粘弾性を研究した。コレステリル・ミリスタイトを試料として用いたのは、この物質が温度によってコレステリック液晶になったり、スメクチック液晶になったりするからである。低ひずみ振幅の動的粘弾性を、回転円筒型レオメータを用いて、角周波数0.23~2.96 sec⁻¹ 温度70~84℃で測定した。コレステリック液晶の粘弾性ヒステリシス図形は、周波数によって変化し、7×10⁴(sec⁻¹)以上になるとひずんだ円となり、非線形性を示す。コレステリック液晶の動的弾性率 $\dot{G}$ および動的損失 $\dot{G}''$ は周波数によって変化する。これに対して、スメクチック液晶の場合には、ヒステリシス図は、ほとんど弾性体と同じ図形で、絶対弾性率 $|G|$ しか求めることができない。 $|G|$ は測定した周波数の範囲では、周波数によらず一定である。このことから、ひずみ振幅が大きくないかぎり、この物質は、コレステリック液晶状態では粘弾性的であるが、スメクチック液晶状態では、弾性体のようにふるまうことが明らかとなった。

The Mechanical and Rheo-Optical Properties of Nylon 11 and 12.

小野木重治, 浅田忠裕, 福井芳治
Bull. Inst. Chem. Res.,
52, 368~392 (昭49, 8)

ナイロン11および12の主分散領域での変形機構を理解するために、これらの物質の流動光学および力学的性質を、広い実験のタイムスケールおよび広い温度域において測定した。ナイロン11および12のひずみー光学係数は、すでに報告したポリエチレンやポリプロピレンのそれらとは対称的に、緩和測定の時間とともに増

加する。また、1秒後のひずみ-光学係数は温度の増加とともに単調に減少し、ポリエチレンの場合のように極大を示さない。全複屈折に対する無定形相の寄与は、フィルムをコンゴー・レッドで染色し、可視二色性を利用して測定した。無定形相の複屈折は時間とともに増加する、このことは、結晶相の複屈折が、この無定形相の寄与に打ち勝つために、時間とともにはげしく減少しなければならないことを意味する。期待されるように、 940 cm^{-1} 付近の結晶バンドの赤外二色性は時間とともに低下する。

流動光学および粘弾性の性質の時間-温度の重ね合わせの移動係数の温度依存性から、主分散領域の緩和の活性化エネルギーは約 60 kcal/mole であると結論された。

高分子濃厚系の非線形粘弾性現象と

構成方程式〔I〕

高橋雅興，小野木重治
日本レオロジー学会誌，2，95～105（昭49，12）

高分子濃厚系の非線形粘弾性現象に対する最近の現象論的研究（構成方程式）と実験的研究を総説した。特に最近よく研究されている閉じた形をもつ一重積分形の構成方程式について、その適用性を定常流、およびそれに付随した過渡現象（ストレス・オーバーシュートと断続流動）に対して検討した。これらの非線形粘弾性現象は緩和時間と緩和強度がひずみ速度に依存すると仮定するひずみ速度依存形のモデルを用いてかなりよく説明されることが示された。しかし、このモデルを含めた他の全ての一重積分形のモデルは、緩和時間と緩和強度が応力に依存すると仮定する応力依存形のモデルを除いて、van EsとChristensenによるストレス・オーバーシュートの実験結果を説明できないことが示された。また、からみ合い網目の破壊のエネルギーは、通常のおよび仮想的な応力成長曲線の時間積分では求まらず、回復性ひずみを実測することが必要であることが示された。

ESR Studies on Primary Processes in Radiation-Induced Reactions. V. Polymerization of 1,3-Butadiene on Silica Gel at 77°K Studied by Computer Analysis

志賀哲雄，岡村誠三
Polym. J., 6, 1～6（昭49）

1,3-ブタジエン-1,1,4,4- d_4 シリカゲル吸着系

での γ -線重合の初期過程がESRで詳細に調べられた。多数の成分の重なり合いで生成する複雑なESRスペクトルがコンピューターで解析され各成分のパターンの重合との関係が吟味された。まず被照射シリカゲルとモノマーの相互作用でブタジエンのカチオンラジカルが生成する。重合はブタジエンカチオンラジカルにブタジエンが付加する事で開始し、生長中のアリル型カチオンと電子との再結合で停止するものと推定した。重合の最初の第1段、つまりブタジエン分子がブタジエンカチオンラジカルへ付加する段階の速度定数が吟味され 約 $1.0 \times 10^1\text{ M}^{-1}\text{ S}^{-1}$ である事が推定された。

ESR Studies on Primary Processes in Radiation-Induced Reactions. VI. Isoprene and 1,3-Pentadiene in Alkyl Halide Matrices

志賀哲雄，岡村誠三
Polym. J., 6, 7～11（昭49）

イソプレンのカチオンラジカルが CCl_4 マトリックスの γ -線照射で生成する事がESRで確認された。この場合のプロトンカップリング定数は $a_1 = 13.0\text{ G}(2\text{H})$, $a_2 = 4.9\text{ G}(3\text{H})$, $a_3 = 3.2\text{ G}(1\text{H})$ および $a_4 = 9.2\text{ G}(2\text{H})$ であった。ブチルクロライドマトリックスでは77K照射でイソプレンからアリル型ラジカルが観測された。従ってこの場合には重合が起る。

次に CCl_4 マトリックスでtrans 1,3-ペンタジエンからは、シクロヘキサジエニル型ラジカルが、またcis 1,3-ペンタジエンからは線状のアリル型ラジカルが観測された。ブチルクロライド・マトリックスでは何れの場合も線状のアリル型ラジカルが認められた。この系では77Kでカチオンラジカルから γ -線重合が起っている。

Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal Salts. II. Further Studies on the Photocationic Polymerization Sensitized by Sodium Chloroaurate(III) in Nitrobenzene

浅井道彦，田附重夫，岡村誠三
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 45～56（昭49）

ニトロベンゼン溶液中 sodium chloroaurate (Ⅲ) による増感系のN-vinylcarbazoleの光重合を80℃近紫外光照射で詳細に調べた。イソブチルビニルエーテルとの共重合および単独重合の動力学的吟

味を熱重合の場合と比較して行った。とくに成長と停止段階に注目して吟味するために種々の系の77KでのESRスペクトルの観測を行った。

Spectroscopic Studies on Primary Processes in Radiation-induced Polymerization of 1,3-Butadiene

志賀哲雄, 松山奉史, 山岡仁史, 岡村誠三
Makromol. Chem.,
175, 217~226 (昭49)

ブチルクロライド及びCCl₄系マトリックス中のγ線照射, 1,3-ブタジエンの活性種を光学並にESRスペクトルで調べた。まずブチルクロライド系で77Kで観測される390及び580nmの吸収はブタジエン・カチオン・ラジカルと同定した。

これらの吸収強度はブタジエン0.02モル分率で極大となりより高濃度では減少する。次に430nmの吸光度はブタジエン濃度と共に単調に増加しました。77Kで保持すると時間と共に増加する。これはアリル型ラジカルと同定された。

従ってこの系ではカチオン・ラジカルが生成しこれがブタジエン・モノマーと反応して2量体の一端がアリル型ラジカルを保持するものと推定された。ESRの結果とも合致した。次にCCl₄系でもブタジエン・カチオン・ラジカルが吸収並にESRスペクトルで共に確かめられた。但しこの場合にはその濃度はモノマー濃度の増加によっても150Kへの加熱でも増加せず恒定に保たれた。従ってCCl₄系中で重合が進行しない事実と合致した。

Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride. I. Mechanism of Polymerization of Maleic Anhydride by Radical Initiators

中山雍晴, 林晃一郎, 岡村誠三
J. Appl. Polym. Sci.,
18, 3633~3651 (昭49)

過酸化ベンゾイルおよびアゾイソブチロニトリルを開始剤として無水マレイン酸の真空中60℃での重合を均一及び不均一相で行い、重合後にポリマーに捕捉されている遊離ラジカルをESRスペクトルで調べた。また種々の添加剤の共存下の無水マレイン酸の重合を吟味し、生成するラジカルがイオン重合の開始活性種に変化する過程を調べた。

Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride. II. Cationic Polymerization of 1,2-Butylene Oxide by Benzoyl Peroxide and α, α'-Azobisisobutyronitrile in the Presence of Maleic Anhydride

中山雍晴, 近土邦雄, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三
J. Appl. Polym. Sci.,
18, 3653~3660 (昭49)

過酸化ベンゾイルおよびアゾイソブチロニトリルをラジカル開始剤に用い無水マレイン酸の共存下に1,2-ブチレンオキシドのカチオン重合を行い、重合速度に対するラジカル触媒濃度、および無水マレイン酸濃度の影響や重合の誘導期に対する触媒濃度の影響から反応機構について考察した。このイオン重合の開始活性種はポリ(無水マレイン酸)の共役ラジカルであろうと推定した。

Radical-Induced Ionic Polymerization in the Presence of Maleic Anhydride. III. Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether Initiated by Trapped Radicals in Poly(Maleic Anhydride)

中山雍晴, 近土邦雄, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三
J. Appl. Polym. Sci.,
18, 3661~3670 (昭49)

一連の研究で著者達はポリ(無水マレイン酸)に捕捉されている遊離ラジカルがカチオン重合を開始し得る事を報告して来た。本報告ではポリ(無水マレイン酸)を使用しイソブチルビニルエーテルのカチオン重合について調べた。とくに重合の誘導期と重合条件との関係について詳しく吟味した。本報告でとくに明らかとなった事は大きい共役構造をもつ遊離ラジカルが容易にイオン重合を開始し成長速度も大きい事であった。

Some Advances in Synthetic Fiber Technology

岡村誠三
Proc. Int. Symposium on
Macromolecules, 1974.
1975, 251~264 (昭50)

ポリ塩化ビニル, エマルジョンとポリビニルアルコール水溶液の混合系にポリビニルアルコール・塩化ビニルグラフト重合物を混合する事によりエマルジョンより直接に湿式紡糸するエマルジョン紡糸法を試みた。諸般の事情でまとまった報告がされていなかったので工業化を機に詳細をまとめて報告した。まず第1の要件として出

来るだけ小さい粒子径で且安定なエマルジョンを合成する条件を求めた。次にエマルジョン紡糸の紡糸浴、温度及び紡速の関係が明らかに成り、また不溶化のための後処理と延伸条件がわかった。このようにして得られた繊維の断面構造、強伸度、弾性、染色性や燃焼性が調べられた。

Synthesis of Poly[4(5)-vinylimidazole-co- γ -vinyl- γ -butyrolactone] and Its Catalytic Activity in Ester Hydrolysis

Takeo Shimidzu, Akihiro Furuta, Tadanori Watanabe, and Shigeki Kato
Makromol. Chem., 175, 119~124 (昭49, 1)

α -キモトリプシンの酵素活性点は、イミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基より構成されている。この3者が定率的に配列している高分子を取得する目的で、4(5)ビニルイミダゾール(1)- γ -ビニル- γ -ブチロラクトン(2)共重合体を合成した。単量体反応比は、塊状およびメタノール中で変わらず、 $r_1 = 2.08 \pm 0.8$, $r_2 = 0.030 \pm 0.002$ であった。これはアルカリによって加水分解され、側鎖にイミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基をもつ高分子となる。

これを、エステル(酢酸-p-ニトロフェニルならびに3-アセトキシトリメチルアニリウムイオダイド)の加水分解における触媒として用い、その触媒活性を検討した。イミダゾリル基を含む2成分系の共重合体の触媒活性に比較して数倍、また、イミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基を含むランダム型共重合体の触媒活性に比較して数倍の触媒活性を有していた。その大きさは、 α -キモトリプシンの酵素活性の1/100に達する程のものである。

Catalytic Activity of Poly[4(5)-vinylimidazole-co-acrylic acid] in the Hydrolyses of 3-Acetoxy-N-trimethylanilinium Iodide and p-Nitrophenyl Acetate in Aqueous Solution

Takeo Shimidzu*, Akihiro Furuta, Yukimasa Nakamoto

Macromolecules, 7, 160~166 (昭49, 8)

イミダゾリル基およびカルボキシル基を側鎖にもつ4(5)ビニルイミダゾール-アクリル酸共重合体を合成し、そのエステル加水分解反応に対する触媒作用を詳しく

検討した。

この共重合体はランダム型であり、共重合体組成により、イミダゾリル基およびカルボキシル基の解離定数は変化する。同時に、同一化学種であるイミダゾールの分子吸光係数も変化する。また、この共重合体によるエステル加水分解反応のブレンステッドプロットの勾配は、低分子イミダゾール誘導体によるそれよりも大きい。これらの結果は、高分子化された側鎖にイミダゾリル基をもつ本触媒が、分子内官能基間の協同作用による触媒機能を有していることを示唆する。触媒機能は、カルボキシル基の含量の増大とともに上昇する。正の電荷を有するエステルは本触媒と静電的相互作用をもつもので、見かけの触媒活性はカルボキシル基含量70%付近で最大となった。 α -キモトリプシンの酵素活性の1/500程度の大きい触媒活性をもつが、その機構は異なりイミダゾリル基の求核性に基づく。

Origin and Direction of Nonequivalent Orbital Extension and Stereochemical Behaviors of Plane-asymmetric Olefins. Exo-electrophilic Addition to Norbornene.

稲垣都士, 福井謙一
Chem. Letters, 7, 509~514 (1974)

A分子の一軌道にはB分子との軌道相互作用を通じてもともと直交していたA分子の他の軌道が混じることができる。この時間与する軌道のエネルギー準位に依存して軌道混合の際の符号関係が一意的に決定される。符号関係はもともと対称な広がりをもち軌道が対称性を崩すような相互作用を受けることによって生じる非等価な広がりの方向を予言することができる。この軌道混合則を面対称性のくずれたオレフィンに適用することにより、それらの付加反応における立体選択性を説明した。ノルボルネンへの親電子付加反応のエキソ選択性はBrownおよびSchleyerらによりその分子構造に帰因すると考えられて来たが、 π 軌道、すなわち最高被占軌道がエキソ方向により大きな広がりをもちことが予言され、実際拡張Hückel分子軌道法に基づく最高被占軌道の電子密度を描くことによってそれを確めた。ビシクロ[2,1,0]ペンテンおよびビシクロ[3,1,0]ヘキセンへの親電子付加反応の立体選択性も全く同様に予言することが可能であり、実際確められた。軌道混合の考えは他の種々の反応機構および電子状態に応用できる。

Molecular Orbital Calculation of the Electronic Structure of Borazane

藤本 博, 加藤重樹, 山辺信一, 福井謙一
J. Chem. Phys., 60, 572~578 (1974)

BH₃とNH₃との錯体, すなわちボラザンについて非経験的分子軌道法の計算を行なった。錯体の電子状態を記述する分子軌道を, BH₃の分子軌道, NH₃の分子軌道を用いて展開することにより, この錯体に特有の電荷移動現象および, これにともなう化学結合生成の機構について考察した。さらに, 錯体の基底電子状態をあらわす波動関数を, BH₃およびNH₃の電子状態をあらわす波動関数を用いて展開した結果, 錯体の基底状態においては, BH₃とNH₃がともに, 孤立状態でもっとも安定である電子配置をとりながら相互作用している電子配置と, NH₃の孤立電子対からBH₃の空軌道へ電子伝達した電子配置とが特別に大きな重みを持ち, 二電子伝達配置や, BH₃, NH₃内部における励起電子配置は, 重要でないことが明らかになった。これらの結果は, 従来, 定性的に主張されていた結論と一致し, これに, 経験的パラメーターに頼らずに, 非経験的に精密な数値計算を行なうことによって, その裏付けを与えたものである。

Molecular Orbital Calculation of the Electronic Structure of Borane Carbonyl

加藤重樹, 藤本 博, 山辺信一, 福井謙一
J. Am. Chem. Soc.,
96, 2024~2029 (1974)

分子化合物の電子状態を記述する際, 通常は摂動法が用いられるが, ここでは, 化合物の分子軌道を部分系の分子軌道で展開し, 配置相互作用波動関数に変換する方法を用いて, BH₃とCOの付加物であるボランカルボニルの電子状態について考察した。計算に当っては, STO-3G非経験的分子軌道法を用いた。上述の配置間相互作用型波動関数により, 化合物形成に伴う電子状態の変化を見るとCOからBH₃への σ 型及びBH₃からCOへの π 型の電荷伝達配置が重要な役割りを果していることが分った。

又, B-C間の結合生成に当っては, 電荷伝達や励起のない零配置と電荷伝達配置の間の非対角項が大きな寄与をしていることが電子密度分布解析により明らかになった。特に, この化合物では, BH₃からCOへの超共役的電荷伝達が重要な役割りを演じている。更には, 電荷

伝達により, 反結合性のCOシグマ型軌道から電子がぬけ, CO間の結合が強化されることが分った。

An MO-Calculation of 1,3-Dipolar Cycloaddition between Ethylene and Diazomethane

湊 敏, 山辺信一, 稲垣都士, 藤本 博, 福井謙一
Bull. Chem. Soc. Japan,
47, 1619~1623 (昭49, 7)

1,3-双極子付加反応の機構は主として, Huisgen一派による一連の研究により一般化され, この反応は一段の協奏環状付加反応であるとされた。しかしながらこの反応で生成する二つの結合は, 必ずしも時を同じくして生成するものではないとしている。本計算では, エチレンとジアゾメタンというモデル反応を用いて, 新結合の生成と旧結合の弱化的機構と2つの結合生成の非同時性について調べた。反応系を表わす波動関数は, 二つの分子が各々単独で存在する状態について求めた半経験的SCFMOを要素とするSlater行列式を用い配置間相互作用法によって表わした。ここでは, エチレンとジアゾメタンの分子が平行なもの, 前者の炭素が後者の炭素に近づいたもの, 前者の炭素が後者の窒素に近づいたものという3つのモデルを考えた。この時相互作用エネルギー及び電子密度の変化を調べると, ジアゾメタンの炭素とエチレンの炭素の結合の方が早く生成することがわかった。このことは, ジアゾメタンのHOMOの広がりにより説明できることがわかった。

Mechanism of Thermal 2+2 Cycloaddition Reactions between Electron-Donors and Electron-Acceptors. Reactions of Heteronuclear Cycloaddends, C=O Groups.

稲垣都士, 湊 敏, 山辺信一, 藤本博, 福井謙一
Tetrahedron, 30, 2165~2171 (1974)

2+2環化付加反応が基底状態の分子間で温和な条件下で起る機構は軌道の対称性に関連して興味深い。本研究ではエチレン-二酸化炭素およびエチレン-ホルムアルデヒド系をモデルに選り炭素-炭素不飽和結合と炭素-酸素二重結合間のオキセタン環形成反応機構の解明を試みた。初期の相互作用様式に関しては摂動計算を行ない, またそれ以後生成物に至るまでの反応経路に関してはCND法によってポテンシャルエネルギー曲面を計算した。結果, 反応初期においてはエチレンの最高被占軌道とC=Oの最低空軌道間相互作用が最も効果的に起

この核配置, すなわち, エチレンの2つのp軌道とC=Oの炭素上のp軌道との三中心相互作用構造で反応系は最も安定化し, 以後生成物である四員環構造に変化することが明らかになった。この機構は以前提出されたO₂(¹Δ_g)とオレフィン間のジオキシセタン形成反応機構, あるいはベンザインとオレフィン間反応の特徴と全く一致し, 電子供与体-電子受容体間の2+2熱環化付加反応機構に共通した特徴と考えられる。

On the Behavior of the Excess Electron in Methane

石丸信吾, 山辺時雄, 福井謙一, 加藤博史
J. Phys. Chem., 78, 148~152 (1974)

メタンに捕捉された電子の電子状態をINDO-UHF法に依り計算し, 捕捉電子の最低寿命も評価した。この計算から(1)メタンに依る捕捉は余剰電子の運動に大きな影響を与えないこと, (2)メタン中の余剰電子の吸収スペクトルは検出し難く, もし検出されても極めて幅広いものが予想されること, さらに(3)この様な分子軌道法による取り扱いメタンよりも安定な捕捉電子が存在する様な他の炭化水素に対しても充分適用しうるのであることがわかった。

Ab Initio MO Calculations on the Electronic Structures of H₂S⁺ and H₂O⁺

酒井英紀, 山辺信一, 山辺時雄, 福井謙一, 加藤博史
Chem. Phys. Letters, 25, 541~545 (1974)

H₂S⁺およびH₂O⁺に関する電子状態とそれらの構造を調べるために非経験的な方法で, これらの化合物のポテンシャルカーブを計算した。得られた電子状態はよくこれらの化合物の性質を説明し, またそれらの構造は実験結果と極めて良い一致を示していることがわかった。

Ab Initio Calculation of the Electronic Structure and the Barrier to Pyramidal Inversion for H₃S⁺

山辺時雄, 青柳竜弘, 永田進一, 酒井英紀, 福井謙一
Chem. Phys. Letters, 28, 182~185 (1974)

H₃S⁺の電子状態を非経験的な方法によって計算し, 類似の化合物H₃Xと比較した。H₃S⁺の反転エネルギーとプロトン親和力はそれぞれ4.8 kcal/mol, 225.05 kcal/molと求められた。さらに水素のかわりに水素

の核電荷をわずかつ増減させた水素類似原子(A)を用いた。A₃S⁺について同様の計算を行い, 置換基の効果について検討した。

Conformational Analysis of Thiophene-3-Carbaldehyde and 3-Methoxy Carbonyl-Thiophene

永田進一, 山辺時雄, 福井謙一
Tetrahedron, 30, 1315~1318 (1974)

NMRカップリングコンスタント, カルボニル基のしやへい効果, 溶媒効果を調べることによって, 3-置換-チオフェンカルボニル化合物, チオフェン-3-カルボアルデヒドおよび3-メトキシカルボニルチオフェンの構造の解析を行なった。その結果すべてS-シス型がS-トランス型よりもとりやすい形であることがわかった。さらに, CNDO/2法による分子軌道法の計算によると, 最も安定な構造はS-シス型よりもややねじれた構造であるように求められるが, このことは実験結果とも一致し, また, IRとUVによっても支持される結果であることがわかった。

MO Calculations of Episulfonium Ion Intermediates and Regiospecificity in the Additions of Cl⁻

菊園康雄, 山辺時雄, 永田進一, 加藤博, 福井謙一
Tetrahedron, 30, 2197~2206 (1974)

エチレン, プロピレン, イソブチレンおよびブタジエンエのエピスルホニウムイオン中間体の安定構造をCNDO/2法によって計算した。この結果, これらのエピスルホニウムイオンに於ける硫黄原子はs p³混成ではなくて, p型を取っていることがわかった。さらに, これら中間体のエチレン型二重結合部分の最低空軌道のひろがりの違いがこれら中間体に対する塩素イオンの附加の方向と密接に関係し, スルフェニルクロライドのエチレン型二重結合への附加の異常性(Anti-Markownikoff附加)を説明するものであることがわかった。

A Study of the Upper and Lower Bounds of the Second-order Perturbation Energy

山辺時雄, 田中一義, 石丸信吾, 福井謙一
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1578~1581 (1974)

本報告では時間を含まない摂動論に於ける2次摂動エ

エネルギーの上下界の計算法について行った研究を報告した。一般に2次摂動エネルギーは物理化学に於て重要な諸量を求める際の基盤となるものであるが、無限級数の形であるためにその計算は困難である。従ってその真の値に対する厳密なかつ精度の良い上下界値を求める事が要請される。本研究ではヒレラースの摂動変分条件に基づく上界及び新たに導いた拡張テンブル不等式に基づく下界を定式化した。この計算例としては基底状態水素原子の分極率及び同状態の2個の離れた水素原子間に働く分散力の係数(原子間距離の-6乗と-8乗項の係数)の上下界値の算出を試みた。何れの場合についてもかなり良好な結果が得られている。特に後者の-8乗項の係数の上限値は非経験的に計算したものとしてはこれまでのうちで最も良いものである。

The Kinetics and Mechanism of Localized Oxide Crystal Growth and Oxygen Chemisorption on the Surface of Fine Particles of Iron and Copper Metals

乾 智行, 上田 孝, 新宮春男

Japanese Journal of Applied Physics
(The Supplement Vol., 2nd I.C.S.S.)
2, 105~107 (1974)

鉄および銅金属粉末(平均径1.3~1.7 μ m)の表面酸化にともなう配向性表面酸化物結晶成長と酸素吸着とを電子顕微鏡とマイクロ熱天秤分析器を用いて速度論的に研究した。両種金属に共通に、円筒または柱状の酸化物結晶が均等な直径ならびに表面分布を保って生成することを認め、これらの表面分布の密度と平均の長さが300~650 $^{\circ}$ Cの温度範囲にわたってそれぞれほぼ一定に10⁹cm⁻²と0.45 μ mであることを確めた。ただ、このとき柱状結晶の直径だけが温度によって変化し、したがって、この直径の太さによって酸化物結晶の積分成長速度が定まる。この積分成長速度は両種金属ともほぼ一致して500 $^{\circ}$ C付近で極大となり、それ以上の温度では急速に減少して650~700 $^{\circ}$ Cでほとんど消滅する。これに対して酸素吸着速度にもこの極大温度からその温度依存性に明白な変化(拡散支配から化学反応支配への)が起ることを認めこの両者の現象論的対応関係にもとづきそれぞれの機構を論じた。

気固接触反応における

Compensation Effectと反応生成物の吸着による反応抑制作用との相関

乾 智行, 新宮春男
触媒, 16, 4, 165~167 (昭49, 10)

固体触媒の表面反応速度についての補償効果を、生成物の吸着にともなう反応抑制作用との相関の見地から検討した。担持銀触媒を用い、固定床流通系積分反応器におけるn-ブテンの異性化速度を接触時間tと温度を変えて測定した結果、tが大きいほどE_aが大となり、速度が温度T_sで一致する補償効果が各ブテンについて認められた。tの増加にともなう速度低下は生成ブテンの吸着による反応抑制係数 α と比例の相関にあった。補償効果を表わす実験式と、生成物の吸着に伴うエンタルピー・エントロピーの変化を前提として導いた半理論式とはよい一致を示した。T_sより高温ではE_aが一定となることを見出し、吸着容量が減少することと結びつけた。

ラングミュア等温式の成立する物理吸着と可逆非解離性の化学吸着における熱力学パラメーターの比較検討

新宮春男, 乾 智行
触媒, 16, 4, 161~164 (昭49, 10)

C₂~C₄オレフィンとプロパンのシリカ担体と担持銀表面上の吸着を30~150 $^{\circ}$ C, 1.3~14 Torrの範囲で測定しラングミュア等温式に適合するつぎの吸着系列を得た。

シリカ担体: C ₂ H ₄ < C ₃ H ₆ < C ₃ H ₈ < i-C ₄ H ₁₀ < 1-C ₄ H ₁₀ < C ₂ H ₂ < i-C ₄ H ₈							
(飽和吸着熱)	0.9	0.9	1.8	2.5	3.2	4.1	6.4
銀表面: C ₂ H ₄ < C ₃ H ₆ < C ₃ H ₈ < i-C ₄ H ₁₀ < 1-C ₄ H ₁₀ < C ₂ H ₂ < i-C ₄ H ₈							
(飽和吸着熱)	6.4	5.8	10.4	10.7	11.3	12.4	14.2

ラングミュア吸着係数は各炭化水素に共通一定で飽和吸着容量で上記系列が決定され、また上記飽和吸着熱(kcal/mol)の示すように飽和吸着は可変である。これらの結果より両種吸着媒の物理吸着と化学吸着の区別と関連性を論じ、ラングミュア吸着機構とくに吸着飽和の動力学的意義を明らかにした。

完全変換式定量発色管による微量のNO_xガスの迅速定量分析

乾 智行, 孝橋純一, 新宮春男
日本化学会誌, 7, 1186~1192 (1975)

低濃度のNO_xガスの簡便迅速な精密定量分析を行な

うため、在来の検知管方式での発色反応の不完全性による欠点を原理的ならびに材料的に改良した完全変換式定量発色管による方法を検討した。

発色剤は0.06%のジフェニルベンジジン (DPB) と NH_4Cl の75%硫酸溶液の適量を、500°Cに焼成しとくに精製した60~80メッシュのシリカゲル担体に、噴霧法によって薄層として均一に分散担持させたものである。このように担持した発色試薬は NO_2 のみならず、 O_2 の共存において NO と鋭敏に反応し、発色剤粒子の表面薄層において発色反応はDPB 1mol あたり11.4molの NO を消費し、すみやかに完結することが確かめられた。

この発色剤を内径1~3mmのガラス管に6~8cmの長さに充填したものを定量発色管として、これに100~200mℓの空気希釈 NO ガスを40mℓ/min以下の流速で送入し、発色層の長さにより NO 分析を行なった。発色層の色調と濃度は、測定温度および NO 濃度に関係なく均一定であって、発色層の長さは送入した NO 総量と直線比例関係をつねにたもった。その結果、 NO の定量分析は管径1~3mmに対してそれぞれ±0.15~1.35ppmの精度をもって行なうことができた。

Copolymerization and Oligomerization by Transition Metal Catalysts

古川淳二
Polymer, 15, 162~168 (昭49)

低温で調整したアルキルバナジウム触媒の配位座数と配位能を調節することによって、ジオレフィンとモノオレフィンの交互共重合が可能となった。イソプレンープロピレン共重合体の交互性をNMR、オゾン分解で調べ、イソプレンの4,1位とプロピレンの α , β 位で交互付加がおこることがわかった。モデル反応より π -アリルバナジウムはプロピレンと、エチルバナジウムはブタジエンと優先的に反応することを明らかにした。しかし、嵩高い α -オレフィンでは交互性が低下する。アセチレンージエン共重合体はdrying oilとしての用途がある。 $\text{Ni}(0)$ 錯体に添加するプロトン酸の量または酸性度を調節することによりブタジエンの環状、鎖状、1,3-1,2-付加二量体の生成比がかわってくる。ニッケル触媒により、ブタジエンへのアミンとアルコールの付加ができる。これらの反応は π -アリルニッケルを経由する反応として説明できる。

零価ニッケループロトン酸系触媒によるブタジエンの重合と関連反応

古川淳二, 木地実夫, 山本和義, 小西久俊, 西村敏
日本化学繊維研究所講演集
31, 69~79 (昭49, 10)

ニッケル触媒によるブタジエンの二量化を中心に、重合反応、活性水素化合物の付加、アリル置換反応などの関連性について述べた。零価ニッケル錯体を触媒に用いた場合、助触媒として用いるプロトン酸の量、またはその強度によって、ブタジエンの反応経路を変えることが可能である。すなわち、 $\text{Ni}(0) + \text{HX}$ と $(\text{HNi})^+\text{X}^-$ の平衡が左に片寄っているか、右に片寄っているかによって反応経路がさまる。前者は2-メチレンビニルシクロペンタン (二量体)、オクタジエニルエーテル (またはアミン) を与える触媒系であり、後者はトランスポリブタジエン、ブテニルアミンなどを与える触媒系である。

Carbonylation of Phenylacetylene by Rhodium Carbonyl Chloride

木地実夫, 古川 暹, 古川淳二
Bull. Chem. Soc. Japan,
42, 409~ (昭49)

$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ 存在下にフェニルアセチレンと一酸化炭素が反応して3,6-ジフェニル-1-オキサ-[3,3,0]ビシクロオクター-3,6-ジエン-2,4-ジオンが得られる。同様に t -ブチルアセチレンの反応で無色のカルボニル化合物が得られた。メチルアセチレンは1,4-キノンを与える。これらの反応は α -アセチレンに特徴的である。アセチレン炭素上の置換基は反応経路に重要な影響をもっている。

Nickel-Catalyzed Amination of 1,3-Dienes. Evidence for a π -Allyl Intermediate

木地実夫, 笹川栄一, 山本和義, 古川淳二
J. Organometal. Chem.,
77, 12~130 (昭49)

syn- π -クロチルニッケル錯体とモルホリンが反応して1-(N-モルホリノ)-2-ブテンが得られる。プロトン酸を添加しなくてもこの π -クロチルニッケルはブタジエンとモルホリンの反応の触媒になりうる。この事実から、1,3-ジエンのアミノ化反応は π -アリルを経由することを提案した。trans-1,3-ペンタジエンはcis体よりも容易にアミンを付加する。この反

応性の違いを π -アリアル錯体の安定性から議論した。

The Amination and Dimerization of Norbornadiene with Nickel, Palladium, and Rhodium Complexes

木地実夫, 西村敏, 吉川暹, 笹川栄一, 古川淳二
Bull. Chem. Soc. Japan,
47, 2523~2526 (昭49)

ニッケル, パラジウム, ロジウム系触媒とプロトン酸を組み合わせた触媒系でアミン中におけるノルボルナジエンの反応を検討した。 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ - $n\text{-Bu}_3\text{P}$ 系の触媒では, 5-exo-(0-トリル)-2-ノルボルネンと5-exo-(N-アミノ)-2-ノルボルネンが得られる。 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}$ (無水マレイン酸)では3-(N-アミノ)ノリトリシクレンが得られる。 $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{E}]_2$ では2+4型の環状付加反応がおこる。これら一連の反応の機構をプロトン酸助触媒の作用による低原子価錯体上における反応という観点から議論した。

Reaction of Butadiene with Schiff Bases Catalyzed by Palladium Complex. Formation of a Derivative of Piperidine

木地実夫, 山本和義, 富田春生, 古川淳二
Chem. Commun., 506~507 (昭49)

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Ph}_3\text{P}$ (ただし, $\text{Pd}:\text{Ph}_3\text{P}=1:3$)系触媒によりブタジエン2分子とシッフ塩基 $\text{R}^1\text{N=CHR}^2$ ($\text{R}^1=\text{Me, Et, Allyl}$, $\text{R}^2=\text{Ph}$)1分子から2-フェニル-3,6-ジビニルピペリジンの4種の立体異性体が得られる。この比は反応時間によって異なる。すなわち, 最終的にはより安定な立体異性体のみとなる。この異性化反応はC-6位と窒素の結合の開裂によって π -アリアル中間体を経る機構で説明される。

A Novel Dimerization of Norbornadiene by Nickel Catalysts

吉川 暹, 青木邦広, 木地実夫, 古川淳二
Tetrahedron, 30, 405~407 (昭49)

アミン溶媒中で $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{NiX-NaBH}_4$ (1:1)(ここでXはBr, Cl, SCNなど)系触媒でexo-5-(0-トリル)-2-ノルボルネンに二量化する。 NaBH_4 の量を増やすと〔2+2〕の環状付加物が生成する。この反応機構について議論する。

Nickel-Catalyzed Reaction of Butadiene with Strained Ring Olefins. Formation of a Four-Membered Cyclic Compound

木地実夫, 吉川暹, 笹川栄一, 西村敏, 古川淳二
J. Organometal. Chem.,
80, 267~274 (昭49)

ブタジエンとノルボルネンやジシクロペンタジエンのような歪のかかった環状オレフィンとからexo-メチレンとメチル基で置換された四員環化合物が得られる。同様に, $(n\text{-Bu}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2/\text{NaBH}_4$ または/アルコキシド(1/1)も活性がある。syn- π -クロチルニッケル錯体も歪のかかった環状オレフィンと反応して相当する生成物を与える。これらの触媒反応の活性種はニッケルヒドリドで, 反応は π -アリアルを中間に経由して進行することを明らかにした。

Dimerization and Polymerization of Butadiene with Zero-valent Nickel and Protonic Acids

古川淳二, 木地実夫, 小西久俊,
山本和義, 三谷真一, 吉川 暹
Makromol. Chem., 174, 65~71 (昭48)

ブタジエンの二量化と高重合反応触媒としてニッケルヒドリドの挙動を調べた。アルコールの存在下で $\text{HNiCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ は鎖状二量体を与える。 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ とトリフルオロ酢酸で作られる $[\text{HNi}(\text{P}(\text{OR})_3)_4]^+$ を用いると, 第2級アルコール中では二量化がおこるが, 第3級アルコール中では反応はおこらない。主生物は2-メチレンビニルシクロペンタンである。このほかに, 4-ビニルシクロヘキセン, 1,5-シクロオクタジエン1,3,7-および1,3,6-オクタジエンが得られる。無機酸から作られるニッケルヒドリドでは二量化はおこらず1,4-トランス重合がおこる。

^{13}C -NMR Spectrum of Equibinary (cis-1,4-1,2) Polybutadiene

古川淳二, 小林英一, 勝木延行, 川越隆博
Makromol. Chem., 175, 237~245 (昭49)

Equibinary (cis-1,4-1,2) Polybutadieneの ^{13}C -NMRスペクトルを測定した。脂肪族炭素のケミカルシフトの帰属は, Grantのパラメーターと本研究で新たに求めた補正項を使用して行った。各ピークはcis-1,4と1,2のdiadまたはtriadとして帰属された。また, 各ピークの相対面積強度は,

cis-1,4と1,2単位がランダムに分布していると仮定して計算した値とよく一致した。このポリマーをほぼ定量的にオゾン分解して得たサクシナルデヒドをガスクロ法で定量した結果、cis-1,4と1,2単位がやはりランダムに分布していることがわかった。これらの結果にもとづいて重合機構に関して考察を加えた。

Terpolymerization of Sulfur Dioxide or Maleic Anhydride with Unsaturated Compounds Under UV-Irradiation

古川淳二, 小林英一, 中村守男
J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.,
12, 2789~2799 (昭49)

三元共重合におよぼすUV照射の影響を検討した。 SO_2 -ブテン-1-アクリロニトリル, SO_2 -ブテン-1-アクリル酸n-ブチル, 無水マレイン酸-塩化アリル-アクリロニトリルの三元共重合では, UV照射重合と暗重合では異なる組成の共重合体が得られた。すなわち, UV照射重合では共重合体中の SO_2 とブテン-1または, 無水マレイン酸と塩化アリル単位の割合が増加した。種々の重合溶媒を検討したが, 共重合体組成, 共重合速度, 共重合体の分子量はUV照射重合と暗重合でパラレルに変化した。重合活性種の性質はどちらの重合でも同じようである。

これらの結果は, SO_2 -ブテン-1錯体, または無水マレイン酸-塩化アリル錯体がUVによって励起され, その励起錯体が重合に参加することを示唆している。

Effect of Ultraviolet Irradiation on Terpolymerization of Sulfur Dioxide with two Unsaturated Compounds

古川淳二, 小林英一, 中村守男
J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.,
12, 1851~1859 (昭49)

SO_2 , ブテン-1, アクリロニトリルの三元共重合では, 共重合体中の SO_2 とブテン-1の比は1:1で, アクリロニトリル単位の含量は条件によって変化する。共重合系にUVを照射すると, 共重合速度は大となり, しかも共重合体中のアクリロニトリル含率は減少した。これらの現象は, SO_2 とブテン-1が錯体を形成し, この錯体がアクリロニトリルと共重合することと, この錯体の反応性がUV照射で増加することを示唆する。事実, SO_2 とブテン-1の共重合速度は仕込みモノマー比が1:1のときに極大となる。波長250~300 m μ の光が開始反応と生長反応に有効であった。低温でUV照射の三元共重合を行なうと, 共重合体中のアクリ

ロニトリル含率の減少率は大となった。

一方, SO_2 とブタジエン, イソプレンとの三元共重合をUV照射下と暗重合で行なったが, 同じ組成比の三元共重合体が得られた。これは, ブタジエンもイソプレンも SO_2 と錯体を形成するためと考えられる。

Carbon-13 NMR Spectroscopy of Acrylic Monomer and Lewis Acid Complexes

古川淳二, 小林英一, 長田司郎, 森谷東平
J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.,
12, 1799~1807 (昭49)

アクリル系モノマーとルイス酸との錯体の ^{13}C -NMRを測定し, アクリル系モノマーの電子状態と交互共重合性との関係について検討を加えた。アクリル系モノマーはルイス酸と錯体を形成すると, アクリル系モノマーの α 炭素は高磁場シフト, β 炭素は低磁場シフトを示すが, ニトリル基の炭素のケミカルシフトはほとんど変化しなかった。上述のケミカルシフトの変化はルイス酸の種類によって異なるが, 変化の大きさは次の順序となった。



この順序はルイス酸性度およびルイス酸強度とパラレルのようである。

一方, エステルモノマーの場合にはルイス酸と錯体を形成しても, オレフィン炭素のケミカルシフトはあまり変化せず, カルボニル炭素とエステル炭素が大きく低磁場シフトした。これらの結果から錯化モノマーの電子状態を評価し, 交互共重合機構を考察した。

220-MHz NMR Spectra of Methyl Methacrylate-1,3-Diolefin Alternating and Random Copolymers

鈴木俊光, 三谷勝男, 武上善信
古川淳二, 小林英一, 新井吉弘
Polymer Journal,
6, 496~505 (昭49)

メタクリル酸メチルとブタジエンまたはイソプレンとのランダム共重合体および交互共重合体の220-MHz NMRを測定した。メタクリル酸メチルブタジエンのテンダム共重合体の α -メチルのシグナルは複雑に分裂しているが, メタクリル酸メチル単位を中心とする triad 連鎖分布の帰属を行ない, これと1次マルコフスキモデルで求めた値との比較を行なったが, よい一致が得られた。ただし, $r_{\text{MMA}} = 0.18$, $r_{\text{BD}} = 0.62$ として計算した。

メタクリル酸メチル-重水素化ブタジエン (d_4)の交互共重合体の α -メチルのシグナルの分裂はメタクリル酸メチル単位がイソタクトになっていることを示唆する。また、交互 triad は95%以上であった。

メタクリル酸メチル-イソブレンの交互共重合体のNMRスペクトルの解析の結果、メタクリル酸メチルの α 炭素がイソブレンの1位の炭素と結合していることがわかった。ランダム共重合体の連鎖分布解析はランタニッドシフト試薬を用いて行なわれたが、1次マルコフ鎖モデルとよく一致した。交互 triad は97%以上であった。

Infrared Spectra of Alternating Copolymer of Butadiene and Methyl Methacrylate

古川淳二, 小林英一, 新井吉弘
Polymer Journal,
6, 489~495 (昭49)

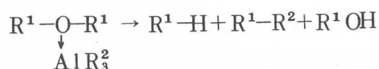
ブタジエンとメタクリル酸メチルとのランダム共重合体および交互共重合体の赤外吸収スペクトルを研究した。交互共重合体の延伸フィルムは顕著な赤外二色性を示したが、ランダム共重合体はほとんど延伸が出来ず、赤外二色性も示さなかった。赤外吸収スペクトルの定性的帰属は、それぞれの単独重合体の帰属および重水素化交互共重合体の吸収スペクトルを参照して行なった。

交互共重合体の延伸フィルムはX線写真によると配向結晶化していることがわかった。くり返し周期は7.17 Åで、ブタジエン-アクリロニトリル交互共重合体のそれと一致した。

Photochemical Cleavage of Ethers and Alkylation of Benzylic Alcohols with Trialkylaluminum Compounds

古川淳二, 大村寛治, 山本 修, 石川正己
Chem. Commun., 77~78 (昭49)

ベンゼンまたはシクロヘキサン中エーテルとトリアルキルアルミニウムを光照射すると室温でもエーテル結合を切断することができる。



ベンジルフェニルエーテルは Et_3Al の存在下ではベンジル位のC-O結合のみが切れる。アリール酸素結合の切断は2-フェニルエーテル, p-トリルエーテルでみとめられ、これは少なくともアルキル酸素結合の切断と同程度におこる。

Abnormal meta-Rearrangement of N-Benzylanilines Induced by Irradiation in the Presence of Ethylaluminum Dichloride.

古川淳二, 大村寛治, 沢田修一
Chem. Commun., 78~79 (昭49)

N-ベンジリアミンの光異性化に及ぼす $EtAlCl_2$ の添加効果を調べた。 $EtAlCl_2$ をアミンに対して過剰に用いると異常生成物であるメタ体が、オルト体およびパラ体と同程度の収率で得られた。ベンジル基のメタ転位は $EtAlCl_2$:アニリンの比が1:1よりも小さい範囲ではおこらない。メタ転位は一旦できたオルソまたはパラベンジリアニリンの二次的転位でできるのではない。

Compositional Heterogeneity and Molecular Weight Distribution of Copolymer Systems. I. Simple Statistical Analysis of the Heterogeneities of Block and Graft Copolymers

Tadao Kotaka, Nobuo Donkai, and
Tae Ik Min
Bull. Inst. Che. Res., Kyoto Univ.,
52, 332~358 (昭49, 3)

生成機構に関して簡単な仮定を導入して、ブロックおよびグラフト共重合体の組成・分子量分布、各種の平均分子量などを記述する理論を展開した。組成・分子量分布関数の完全な記述は 1) 系の平均化学組成, 2) 構成要素であるホモポリマー鎖の分子量分布関数, 3) グラフト共重合体については、真のグラフト率またはグラフト効率, 4) ブロック共重合体混合物の場合には、系にふくまれる各成分のブロック型とその相対的な量, などを知らることによって得られる。

Intermolecular Correlation in Light Scattering from Dilute Solutions of Block Copolymers

Takeshi Tanaka, Tadao Kotaka and
Hiroshi Inagaki
Macromolecules, 311~319 (昭49, 5)

ホモポリマー溶液について、Zimm, Albrechtらによって展開された分布関数理論に基づき、ブロックコポリマー溶液における散乱光強度に及ぼす分子間相互作用の効果が調べられた。理論の予測は次の通りである。一方の親ホモポリマーが殆んど“見えない”溶媒中では、

歪んだZimmプロットが得られる。この歪みの程度は、分子全体の拡がりに対する“見える”部分の拡がりの割合が小さいほど、また、見える部分の重心が分子の重心から離れているほど大きい。従って、AB型とBAB型ブロックコポリマーを同じ条件下で比較した場合、Zimmプロットの歪みは前者の場合、より大きい。アニオン重合法で合成された一連のポリスチレン-ポリメタクリル酸系ブロックコポリマーについて観測された結果は理論の予測と一致することが見出された。散乱光強度の濃度依存性に関する異常な挙動も見出された。

薄層クロマトグラフィー

宮本武明

高分子, 23, 378~383 (昭49, 5)

薄層クロマトグラフィー(TLC)を高分子物質に適用することによって、高分子鎖の一次構造、すなわち、組成分布、モノマー配列様式、立体規則性度、分子量分布などに関する知見をうることができる。

TLC法は、その簡易かつ迅速な特徴のみならず、クロマトグラムからえられる情報は直接的で、しかも定量的であるために、物性および合成の立場から、高分子物質の分離目的の手段として今後ますます応用されることが期待される。

本稿では、高分子化学におけるTLCの適用研究に関する現状を紹介する。

Separation of trans-1,4, cis-1,4 and 1,2-Vinyl Polybutadienes by Thin Layer Chromatography

呑海信雄, 村山宣道, 宮本武明, 稲垣 博
Makromol. Chem., 175, 187~195 (昭49, 1)

マイクロ構造の異なる3種のポリブタジエン、すなわち、トランス-1,4, シス-1,4, および1,2-ビニルポリブタジエンの薄層クロマト法による分離を行なった。これら3種のポリマーのうち、いずれか2種の混合物は展開剤として塩化アミルと四塩化炭素を用い、溶媒を交互に使用する段階展開法を用いることにより分離することができる。また、上記の単一溶媒を用いて二次元薄層展開を行なえば、これら3種のマイクロ構造の異なる試料混合物の分離が可能である。さらに、いわゆる“equibinary”ポリブタジエンにこの手法を適用し、その薄層クロマト展開挙動から試料のマイクロ構造について検討を行なった。

Some Fundamental Properties of Developer Solvents in Thin Layer Chromatography Applied to Polymer Separations

神山文男, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 393~402 (昭49, 3)

薄層クロマト法(TLC)によって高分子物質を分離同定する際、最も大きな障害となる前提は、展開剤を如何なる規準でもって選択するかということである。本報告では、このような観点から、11種のビニル高分子をシリカゲル固定相上で種々な単一ならびに混合溶媒系で展開し、吸着機構にもとづく分離に関し、次のごとき溶媒選定規準を明らかにした。(1) 展開剤は試料高分子の貧および非溶媒であってはならない。(2) 適正な展開剤選定はSnyderの吸着クロマトグラフィーの理論(L. R. Snyder, “Principles of Adsorption Chromatography”, Marcel Dekker, New York, 1968)に基づいて予知できる。

上記の結果に加え、二成分溶媒系で高分子を吸着TLCにより展開するとき、それら成分溶媒の電媒常数の差に応じて R_f 値の分子量依存性の現われることを見出し、展開剤選定における二次的問題を提起した。

Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool. I: A General Consideration on Methodology

稲垣 博, 安藤 啓, 近土 隆
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52, 579~584 (昭49, 12)

本報告は、メリノ羊毛を構成するタンパク質分子を、羊毛繊維の微細構造に対応して、可及的化學變化を誘起せずに分離し可溶化するための最適実験条件の設定に関する問題を取り扱っている。まず、これまでの羊毛ケラチンの分離とキャラクタリゼーションに関する研究報告を詳細に検討した。その結果、超音波照射法を用いて、まずクチクルを除去し、ついで、内部コルテクスをオルソおよびバラ部分に分離する“stepwise disintegration method”が理想的な方法として提案された。

Separation of Isotactic and Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) by a Competitive Adsorption Method

宮本武明, 友繁昌三, 稲垣 博
Polymer J., 6, 564~570 (昭49, 12)

一般に、アイソタクチック (iso-PMMA) とシンジオタクチックーポリメタクリル酸メチル (synd-PMMA) 混合物を各成分に分離することは非常に困難である。本報告では、iso-PMMA と synd-PMMA 混合物を各成分に分取スケールで分離するための簡便な方法が提出される。分離の原理は、溶液中の混合物試料を吸着剤シリカゲルに対して競争吸着さし、その表面への両者の吸着力の差を用いることにある。この分離方法の特徴は、両成分間で立体錯体を形成しないクロロホルム溶液で行い得ることである。この分離方法を用いて、Fox らによって従来ステレオブロック型、すなわち、Type III の PMMA とみなされてきた結晶性 PMMA 試料の分離を試み、分取スケールで各成分に分離することに成功した。この結果から、これらの試料の重合機構および分子鎖のマイクロ構造についての考察を行なった。

Thin-Layer Chromatographic Separations of Butadiene-Styrene Copolymers on the Basis of Composition and Molecular Weight

Tadao Kotaka and James L. White
Macromolecules, 7, 106~116 (昭49, 1)

薄層クロマトグラフィーを利用したブタジエンスチレン共重合体の組成および分子量分布解析法の確立を試みた。前者は非極性良溶媒+極性良溶媒混合物を展開剤とした共重合体の吸着力の差による分離機構を利用し、後者は極性非溶媒+極性良溶媒混合物を展開剤とした共重合体の溶解性の差による分離機構を利用した。クロマトグラムの定量化は、チモールブルー+硫酸系発色剤による発色後、写真撮影し、光学濃度計を用いて行った。この方法を用いて、各種の市販ブタジエンスチレン共重合体ゴム試料の組成・分子量分布の解析を行った。

アクリル酸のグラフト重合とトリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシドによる架橋その併用による防しわ性改良

池田徹雄, 池田洋子, 伊藤澄子, 辻和一郎
繊維学会誌, 31, T-292~T-298 (昭49, 5)

^{60}Co γ 線の真空前照射法を用いたアクリル酸のグラフト重合とトリス (1-アジリジニル) ホスフィンオキシド (APO) による後処理との併用によって木綿の防しわ性の改良を試み、その強度低下と関連して検討した。アクリル酸グラフト綿布と APO との反応は、綿布の場合と異なりその水酸基以外にグラフト側鎖のアクリル酸も関与しているものと思われ、複雑である。綿布およびアクリル酸グラフト綿布を APO で処理すると、防しわ度は乾、湿とも顕著に向上するが、この場合アクリル酸グラフト綿布では架橋触媒であるホウフッ化亜鉛を用いなくてもかなりの効果が得られ、しかもこれにより架橋にともなう強力低下をほぼ満足に軽減できることが示された。

Polyelectrolyte Complexes 1. Ionic Bonding between Sulfated and Aminoacetalized Derivatives of Polyvinyl Alcohol

細野正夫, 楠戸 修, 杉井新治, 辻和一郎
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 52, 442~455 (昭49, 8)

イオン結合による硫酸化 PVA と アミノアセタール化 PVA の結合体形成について、濁度法により種々の条件で研究された。この系の場合には、濁度曲線 (濁度と混合比の関係図) の極大点 (または極少点) を与える混合比は化学量論的な組成比にほぼ等しいことが分った。また混合比が当量でない場合に、カキマゼを行いながら混合すると、得られる複合体の組成は非化学量論的となり、カキマゼを行わずに極めて徐々に混合すると、得られる複合体のそれは化学量論的となることが見出された。このことから、複合体形成の過程が考察された。

1 段法による木綿のカーボキシメチル化

藤本礼造, 細野正夫, 和歌崎信夫, 辻和一郎
繊維学会誌, 30, 273~279 (昭49, 5)

改質を目的とする木綿のカーボキシメチル化には、従

来カ性ソーダ水溶液（またはクロル酢酸水溶液）に木綿を浸漬し、その後クロル酸水溶液（またはカ性ソーダ水溶液）で処理する方法が用いられてきた。本報告には、カ性ソーダとクロル酢酸（またはクロル酢酸ソーダ）が低温では反応しないことに着目して、この（低温に保たれた）混液に木綿を直接に浸漬し、1段階でその処理を行う方法がのべられている。この方法による木綿のカーボキシメチル化は、従来の方法よりも均一に行われるようである。

グライコール酸による木綿の カーボキシメチル化

藤本礼造，辻和一郎
繊維学会誌，30，280～285（昭50，5）

グライコール酸を使用し、硫酸、酢酸、リン酸などを触媒として、木綿のカーボキシメチル化が試みられている。1）伝導度滴定結果から、グライコール酸による木綿のカーボキシメチル化が可能であることが分った。2）X線回折の結果より、このようにして得られたカーボキシメチル化木綿はセルロースⅠの結晶構造を示し、カーボキシメチル化が3 mol% 程度では非結晶化しないことが認められた。3）触媒として硫酸、酢酸およびリン酸を用いた場合、この中では酢酸がより緩かに反応を進めるようである。

The Preparation of a New Type of Synthetic Fiber from Linear Polyethylene by Irradiation Cross- linking

北丸竜三，土屋 親，玄 丞 然
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
52，436～441（昭49，3）

軽度架橋したポリエチレンフィラメントを溶融紡糸してバンデグラフの電子線を照射することにより得た。この架橋フィラメントを融点以上の高温での完全融解状態で高度に延伸して急冷した。この方法により、高い融点のみならず優れた機械的及び繊維性質を持つ新しいタイプの合成繊維が調製された。得られた繊維は、2時間以上水中で沸騰させても殆んど収縮せずその繊維性質は保たれた。

Size and Orientation of Crystallites in Lightly Cross-linked Polyethylene, Crystallized from the Melt under Uniaxial Compression

北丸竜三，玄 丞 然
Die Makromolekulare Chemie,
175，255～275（昭49，1）

軽度架橋ポリエチレンを融体から一軸圧縮下で結晶化させて、得られる試料は結晶相の非常に特徴的な分子配列を示した。比較的小さい圧縮比で先ず（200）面の結晶配向がフィルム表面に平行に起り、ひきつづきより高い圧縮比で（110）結晶面がフィルム面に平行になる。

試料フィルムは融体から幾分早く結晶化したにもかかわらず、結晶相の単位胞密度は極めて緻密であり、また結晶サイズは非常に大であった。フィルム表面に垂直な方向の結晶寸法は170～350 Åの範囲であったが、フィルム表面に平行な方向では1500 Å以上であった。得られたフィルム試料は、等方的な状態で結晶化されたポリエチレンのいわゆるラメラ構造とは全く異なった分子配列をした新しいタイプのラメラ構造を持つことが電子顕微鏡により確認された。

放射線によるポリエステルへのグラフ ト重合（第14報） アクリル酸とアクリロニトリルモノ マーの共グラフト重合

嶋野泰尚，岡田紀夫，桜田一郎（原研大阪）
JAERI Rpt., 5029，43～49（昭49，3）

アクリル酸をグラフトしたポリエステル繊維は容易にカチオン染料で染色できるが、染色物の光堅牢度は低い。そこで、アクリル酸とアクリロニトリルの共グラフト反応を、両モノマーの混合物を用い、 γ 線によって行なった。混合物中のアクリロニトリルの増加にしたがって、グラフト速度は減少したが、アクリロニトリルの増加とともに光堅牢度は、上昇した。アクリロニトリルの代りにメタクリロニトリルを使用しても、類似の光堅牢性の増加が認められた。

放射線によるポリエステルへの
グラフト重合 (第15報)
浸漬法同時照射によるポリエチレン
テレフタレート繊維へのビニルピロ
リドンのグラフト重合

梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎(原研大阪)
JAERI Rpt., 5029, 50~56 (昭49, 3)

ポリエステル繊維を, ビニルピロリドン, 二塩化エチレン, 水の混合物に浸漬して, γ 線または, ファン・デ・グラフから電子線を照射によってグラフト重合を行なった。膨潤剤である二塩化エチレンなしでは常温では, グラフト重合は起こらない。モノマー濃度の影響を, 20~50%の範囲で調べたが, 濃度が高くなると, グラフト重合速度は減少した。したがって大部分の実験は20%で実施した。繊維外で起こるホモ重合を抑えるために, 硫酸銅を少量加えることは有効であったが, 充分満足ではなかった。温度の影響を20~65℃の範囲で調べたが, グラフト速度は温度の上昇とともに低下した。また室温で線量率の影響を $8.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^8$ rad/hr で調べたが, グラフト速度は線量率に比例した。グラフト繊維の吸湿性はアクリル酸のそれよりは高く, アクリル酸ソーダのそれよりは低かった。水溶液中のビニルピロリドンのホモ重合についても研究を実施した。

放射線によるポリエステルへの
グラフト重合 (第16報)
ポリエチレングリコールメタクリル酸
ジエステルを用いるポリエチレンテレ
フタレート布の電子線照射による親水
化加工

岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶加名子, 桜田一郎(原研大阪)
JAERI Rpt., 5029, 57~65 (昭49, 3)

ポリエステル布を親水化する目的で, これにPolyethylene glycol dimethacrylate (PEGMA) あるいは, PEGMAとステレンスルホン酸ソーダの水溶液を含浸させて, ファン・デ・グラフからの電子線を照射した。照射後, 沸騰水で抽出したが, はほとんど可溶物は無かった。これは必しもPEGMAが全部グラフト重合したのではなく, 繊維上で橋かけ反応を起こして不溶化した部分も多いと思われるが, 本研究の目的にはそれで差支えない。

PEGMA中のポリエチレングリコールの重合度 n の1, 3, 4, 14, 23のものをを用いて実験したが, ポリエステル布の親水化の目的には $n=14$ と23のもの, 時に14のものが適当であった。14のものは不揮発性の液体で取り扱いも便利である。PEGMAのグラフトによ

る親水化の効果は顕著であり, 2~3%のグラフトで, 帯電性は木綿程度に低下し, 吸水速度も原布の10分の1程度になった。グラフト布の洗濯に対する抵抗性も大きく, 耐アルカリ性も満足であった。

放射線によるポリエステルへの
グラフト重合 (第17報)

ポリエチレングリコール・メタクリル酸ジエステルおよびアクリル酸・ジエステルを用いるポリエチレンテレフタレート布への電子線照射によるグラフト重合

梶加名子, 岡田紀夫, 桜田一郎(原研大阪)
JAERI Rpt., 5030, 48~59 (昭50, 3)

第16報においては, polyethylene glycol dimethacrylate (PEGMA) を用いて実験を行なったが, 本報においてはpolyethylene glycol diacrylate (PEGMA-A) を用いて実験を行ない, 両者の親水化効果を比較した。またPEGMAを-65℃に冷却し, 凍結状態でグラフト重合を実施した。PEGMA-Aのエチレングリコールの重合度の低いものは, PEGMAに較べて, より高い速度でグラフトした。PEGMA-Aの場合にも n の14および23のものが優れた親水性を示し, 一般的な親水性は両者の間に大差はなかった。

PEGMAの-65℃における凍結状態の電子線照射によっても, 室温におけるほぼ同様のグラフト率が実現した。この場合には空気の下においても容易にグラフト反応が起り, 親水効果を実現する。しかし, グラフト反応は, 肉眼的に見てもかなり不均一である。

放射線によるポリエステルへの
グラフト重合 (第18報)
アクリル酸およびメタクリル酸をグ
フトしたポリエチレンテレフタレート
繊維の性質

岡田紀夫, 嶋野泰尚, 梶加名子, 桜田一郎(原研大阪)
JAERI Rpt., 5030, 60~68 (昭50, 3)

アクリル酸(AA)またはメタクリル酸(MAA)を室温で, γ 線または電子線を用いてグラフト重合したポリエステル布またはフィラメントの種々の性質を検討した。

AAグラフト布も, MAAグラフト布も同じ程度の吸湿性を示した。酸をNaに変えると, 吸湿性は著るしく増加し, 容易に木綿なみの値を示す。吸水性も, AAあるいはMAAのグラフトにより増加し, AA-Naの5%グラフト

物は、木綿^{なみの}の吸水速度を示したまた帯電性も木綿^{なみの}に低下したが、AA、MAAまたは、MAA-Naの帯電防止性は不十分であった。AAやそのNa塩、Ca塩のグラフト物はカチオン染料によって均一に染まるようになったが、MAAの場合はNaだけが良好な染色性を示した。AAをグラフトした布やフィラメントの機械的性質は、AAあるいはAA-Caの場合は、ほとんど低下が認められなかったが、AA-Naの時は、若干の低下が認められた。

放射線によるポリエステルへの グラフト重合 (第19報) 種々の親水性モノマーをグラフトした ポリエチレンテレフタレート繊維の耐 アルカリ性

桜田一郎, 岡田紀夫, 梶加名子, 土屋明子(原研大阪)
JAERI Rpt., 5030, 69~76 (昭50, 3)

ポリエチレンテレフタレート(PET)に種々の親水性モノマーをグラフトし、グラフト物を1%の炭酸ソーダ水溶液で4時間煮沸して、その重量減少を測定し、重量減少率の少ないものほど耐アルカリ性が大いといと評価した。重要な結果を列記すると、次のようである。1) PET繊維へアクリル酸が表面グラフトしたものと、内部まで均一にグラフトしたものの耐アルカリ性を比較したが、ほとんど差異は認められなかった。2) アクリル酸グラフト物、メタクリル酸グラフト物、ビニルピロリドングラフト物は、ほぼ同様にアルカリに鋭敏であった。3) 4-ビニルピリジングラフト物は、アルカリに対し、かなり高い抵抗性を示した。4) ポリエチレングリコールのジアクリル酸およびジメタクリル酸エステルグラフト物の耐アルカリ性は優秀であった。5) アクリル酸などのグラフトされたPETのアルカリに対する抵抗性の低いのは、グラフト反応によってPETマトリックスがアルカリの浸入を容易にするような、組織変化を受けることによるものであると結論された。

電子線による液相ビニルモノマー 薄層重合 (第1報) バンデグラフ加速器よりの電子線 によるスチレンの重合

竹崎淳一, 岡田紀夫, 桜田一郎
JAERI Rpt., 5029, 65~72 (昭49, 3)

スチレンの1mm厚の薄層重合をファン・デグラフ加速器からの電子線を用い真空下で行なった。スチレンは、

普通にラジカル重合に用いられる程度に常法で乾燥したものであり、特別な乾燥操作は経ていない。照射は大部分 1.2×10^5 rad/sec の線量率で行なわれた。生成物の半分以上はメタノールで沈殿しない低重合物であり、その平均分子量は500であった。またメタノールで沈殿する高重合物の粘度的に求めた分子量は20,000であった。

1.2×10^5 rad/secにおける重合反応の活性化エネルギーは、全重合物および高重合物に対し、それぞれ、2.13および2.35 kcal/molであった。DPPH、酸素、水、アンモニアなどの重合反応に及ぼす効果、およびスチレンとメタクリル酸の共重合物の組成から、 1.2×10^5 rad/secの線量率の下では、簡単に、常法で乾燥したスチレンの場合にも、ラジカル重合のみでなく、イオン重合が同時に起こるとの結論が得られた。

電子線による液相ビニルモノマーの 薄層重合 (第2報) バンデグラフ加速器よりの電子線 を用いるスチレンの重合に及ぼすモノ マーの乾燥度の影響

竹崎淳一, 岡田紀夫, 桜田一郎
JAERI Rpt., 5029, 73~78 (昭49, 3)

スチレンの乾燥程度が、重合機構にいかん影響するかを知るために、主として 10^5 rad/sec の線量率下に室温で薄層重合を行なった。従来知られている結果によれば、 $1 \sim 10^2$ rad/sec の線量率下のスチレンの重合の場合には、スチレンを厳重に乾燥しなければ、カチオン重合が起こることは認められないが、本実験では CaH_2 で16日乾燥したスチレン(水分含有率 10^{-3} mol/l)でも、 10^5 rad/sec では、カチオン重合が大いに起こることが認められた。すなわち、重合反応の動力学的研究によっても、重合に及ぼすアンモニアの効果をみても、また、メタクリル酸メチルとの共重合反応生成物の組成から言っても、このような高線量率下においては主役を演じるのはカチオン機構による重合反応である。水で飽和したスチレンの場合にも、 $10^4 \sim 10^6$ rad/sec の間では、カチオン重合が認められる。より線量率の高い条件下の重合実験は現在準備中である。

偏光および偏光解消

西島安則
「蛍光測定の実理と生体系への応用」(共立出版),
92~103 (昭49, 7)

蛍光性分子の光吸収による電子励起と蛍光発光における異方性と蛍光の偏光特性について述べ、種々な要因に

よる蛍光の偏光解消を解説し、分子の異方性にもとづく内的原因と分子間のエネルギー移動ならびに分子運動による外的原因に分類してそれぞれについて分子の光物理学的特性および環境効果のあらわれ方による特性化を行った。つぎに、蛍光の偏光性の評価について詳述し、蛍光の異方性比の測定結果の一般的な取扱いを示した。生体系の研究における蛍光偏光測定法の応用に関しては、励起分子の回転拡散による蛍光の偏光解消をパルス法による時間分解測定と定常光励起による測定の両者について比較検討し、測定可能な緩和時間領域と緩和時間分布について論じた。また、蛍光性分子の配向と蛍光の偏光特性について解説し、生体系での分子配向挙動の研究への応用の可能性について述べた。

ナノセカンド(10^{-9} 秒) 域での分子運動の研究(Ⅱ)

— 蛍光偏光解消の測定 —

西島安則

日本化学繊維研究所講演集,
31, 13~32 (昭49, 10)

最近のパルス法による光発光特性測定の発達によってナノセカンド(10^{-9} 秒) 域での蛍光減衰過程の時間分解測定が可能となりつつある。この第Ⅱ部においては、特に分子の回転ブラウン運動による蛍光偏光解消の現象を緩和過程として理論的に取扱い、その研究方法の発展について述べるとともに、これの高分子研究への応用の意義について論じた。原理的に蛍光の偏光特性の時間分解測定は定常状態での偏光特性の測定に比べて、分子の回転運動についてより直接的な知見を与えるが、特に系中の分子運動の緩和時間に分布のある場合には、定常状態下では得られない運動の多様性についての知見を提供する。ナノセカンド域での分子運動の多様性が高分子の分子機能を支配すると考えられる現象が多く、時間分解測定による蛍光の偏光特性の時間変化の解析は、その測定上の困難さにもかかわらず、特に高分子系での分子運動の研究方法として重要な要素をもつものである。

財団法人 日本化学繊維研究所 寄附行為

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 目的及び事業

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、前条の目的達成するために次の事業を行う。

1. 化学繊維に関する研究者及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及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
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 資産及び会計

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. 寄付金品及び補助金
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及び運用財産の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及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、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又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、又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、及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及びこれに伴う収支予算は、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、財産目録及び事業報告書、並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、その一部若しくは全部を基本財産に編入し、又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、又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 役員及び職員

第14条 この法人には次の役員を置く。

理事 1 1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 理事及び監事は、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、及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並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」と読み替えるものとする。

第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会 議

第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。

ただし、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の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. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業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条及び前条を準用する。この場合において、第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるのは、「評議員会」及び「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、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛 助 会 員

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

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者
2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者
維持会員は、毎年度維持会費を納めるものと

する。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、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、理事現在数及び評議員現在数の、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う。

財団法人 日本化学繊維研究所役員名簿

理 事 長	岡 本 道 雄	京都大学総長
常 任 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	西 間 木 久 郎	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	京都大学名誉教授
〃	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取締役
〃	田 川 知 昭	株式会社興人 副社長
〃	上 田 敬 造	鐘防株式会社 取締役
〃	井 川 正 雄	東レ株式会社 常務取締役
〃	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
〃	田 辺 健 一	株式会社クラレ 理事
監 事	平 間 巖	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. 32

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 32, 1975)

Published by

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

日本化学纖維研究所 第 32 回 講演集

昭和 50 年 10 月 10 日 印刷
昭和 50 年 10 月 25 日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 岡 本 道 雄

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

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu
Vol.32

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 32)

October 1975