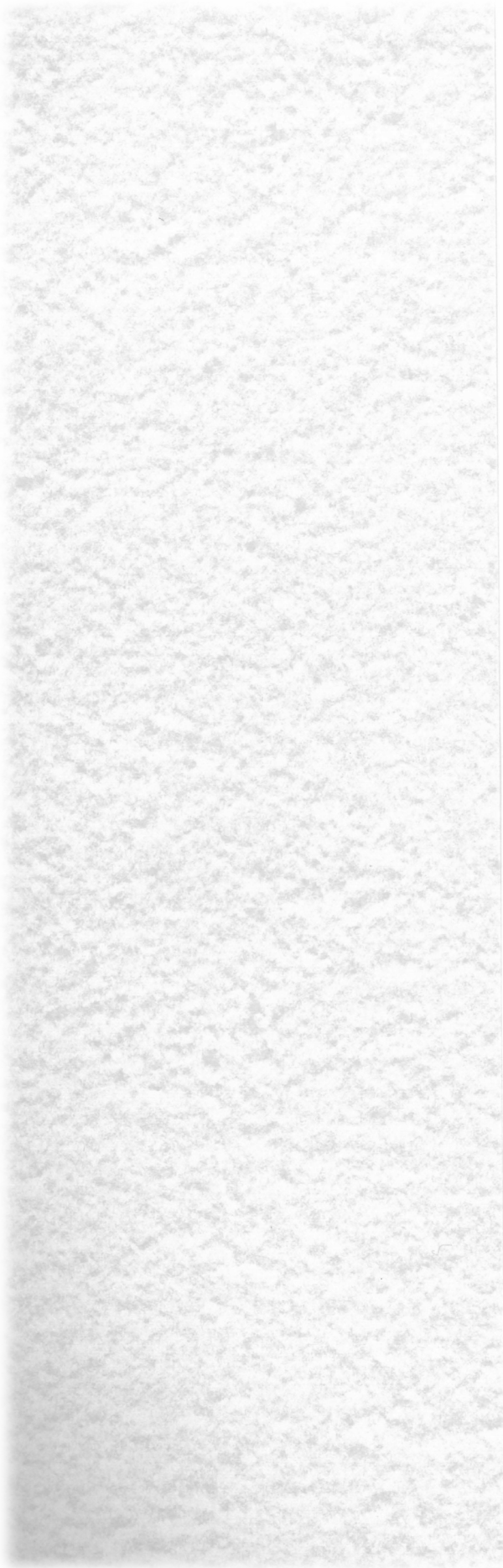


京 都 大 学  
日 本 化 学 織 維 研 究 所  
講 演 集

第 3 3 集

昭 和 5 1 年 1 0 月







京 都 大 学  
日 本 化 学 纖 維 研 究 所  
講 演 集

第 3 3 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu  
Vol.33  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Jaqan: Vol.33)

October 1976

昭 和 5 1 年 1 0 月



財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 33集

〔第33回講演会：日時・昭和50年10月8日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

|                                   |  |        |
|-----------------------------------|--|--------|
| X線小角散乱による高分子濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖の形態 | .....  | ( 1 )  |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>中 島 章 夫<br>" 林 久 夫<br>" 浜 田 文 将  |        |
| 枝分れ高分子のレオロジー的性質                   | .....  | ( 9 )  |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>升 田 利史郎<br>" 小野木 重 治   |        |
| 蛍光法による分子配向測定と蛍光性分子の光学的異方性について     | .....  | ( 19 ) |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>小野木 禎 彦<br>" 西 島 安 則   |        |
| 連鎖移動ラジカル重合体の末端基定量                 | .....  | ( 29 ) |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>岩 田 博 夫<br>" 長 岡 聡 人<br>" 筏 義 人  |        |
| 薄層クロマト法によるブロック共重合体の特性化            | .....  | ( 43 ) |
|                                   | 京 都 大 学<br>化 学 研 究 所<br>稻 垣 博<br>" 小 高 忠 男<br>" 官 本 武 明  |        |
| ポリビニルピリジンを母体とする二、三の機能性高分子に関する研究   | .....  | ( 49 ) |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>伊 勢 典 夫<br>" 大久保 恒 夫   |        |
| 環状ペプチドのコンホメーションと反応性               | .....  | ( 57 ) |
|                                   | 京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>今 西 幸 男<br>岐阜大学教育学部<br>杉 原 利 治<br>京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>東 村 敏 延<br>" 岡 村 誠 三 |        |
| 溶液系での高分子の放射線ならびに光による分解と架橋         | .....  | ( 71 ) |
|                                   | 京 都 大 学<br>原 子 炉 実 験 所<br>加 藤 和 男<br>" 池 田 富 樹<br>" 山 岡 仁 史<br>京都大学工学部<br>高分子化学教室<br>岡 村 誠 三       |        |
| ゴム状弾性と粘弾性の新理論                     | .....  | ( 79 ) |
|                                   | 京都大学工学部<br>合成化学教室<br>古 川 淳 二   |        |
| 研究報告抄録                            | .....  | ( 89 ) |
| 〔附〕財団法人日本化学繊維研究所寄付行為              | .....  | (117)  |





# X線小角散乱による高分子濃厚溶液および 非晶固体中での高分子鎖の形態

中島章夫\*, 林 久夫\*, 浜田文将\*

## 1. はじめに

高分子濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖のコンホメーション(形態)に関しては,これまで多くの理論的予言がなされてきたにもかかわらず,適当な方法がなかったので実験的に検証した例はほとんどない。われわれは数年前から tagged polymer 法を開発して, X線小角散乱により高分子濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖の大きさおよび形態の直接測定に成功した<sup>1~4)</sup>ので,以下この研究を中心に述べてみたい。

濃厚溶液中での高分子鎖の形態については,古く Flory<sup>5)</sup>によって random coil model (図1(a))が提案され,高分子鎖は相互に自由に浸入し合うとされ,このmodelに基いて多くの<sup>6~10)</sup>により準濃厚溶液中での高分子鎖の大きさの濃度依存性が理論的に計算された。しかし, Maron<sup>11)</sup>は濃厚溶液(0~20%)の粘度測定の結果から,高分子鎖は濃度とともに押しつぶされた compact な coil になり,高分子鎖はこの coilの表面でのみ接触するとする collapsed coil model を提案した。さらに Vollmert<sup>12)</sup>は,2種類の官能基をつけた高分子鎖を種々の濃度で互に反応させて,高分子鎖の浸入の度合を測定した所,浸入の度合は濃度とともに増加するがその値は小さいので,たとえ高濃度でも個々の高分子鎖は境界面で僅かに浸入し合うに過ぎないとし, collapsed coil modelに有力な支持を与えた(図1(b))。しかし Worsfold<sup>13)</sup>は, Vollmertの方法は不適當であるとして,改良した方法でこの反応を行ない,高分子鎖は自由に浸入し合うことを示し, Vollmert 自身も最近条件によっては高分子鎖は十分浸入し合うことを報告した<sup>14)</sup>。しかし Braun<sup>15)</sup>は多官能性の高分子と二官能性試薬との反応から再び collapsed coil model を支持した。また非晶固体の構造についても, Flory<sup>5)</sup>により random coil modelが提案され,高分子鎖は自由に浸入し合っていて,1個の高分子鎖の大きさは非摂動状態の大きさに等しいとした。しかし, Yeh<sup>16)</sup>は主として電子顕微鏡による観察結果から folded-chain fringed-micellar grain model (図1(c))を提案し,非晶高分子は秩序領域と無秩序領域の2相からなると主張し, Floryの random coil modelと鋭く対立した。その他にも Pechhold<sup>17)</sup>は,非晶鎖が bundle(束)を形成し,その鎖束全体が折れ曲った meander model (図1(d))を提案し,また Kargin<sup>18)</sup>も bundle model を主張し,多くの分子鎖が数十Å程度の束になって存在するとした。したがって濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖の大きさや形態の正確な直接測定は極めて重要となり,1974年秋のアメリカ化学会でも,非晶状態の物理構造に関するシンポジウムが持たれ活発に討論された<sup>19)</sup>。

\* 京都大学工学部高分子化学教室

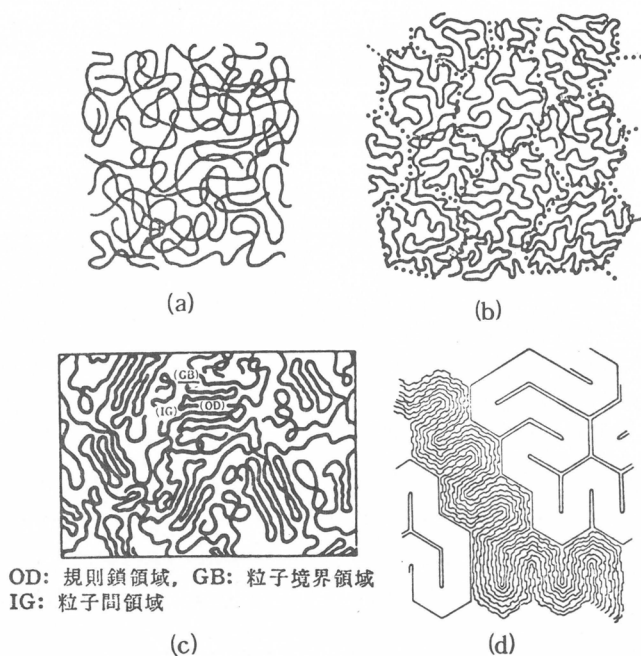


図1 高分子の非晶構造モデル

## 2. Tagged polymer 法<sup>1~2)</sup>

光散乱, X線散乱, 中性子散乱のような回折法は, 溶液中の高分子鎖の形態を測定するのに優れた方法であることはよく知られているが, 今までは希薄溶液に限られ, 濃厚溶液や非晶固体には応用されなかった。これは濃厚溶液や非晶固体では, 高分子鎖が密に充てんされていて互に干渉し合うので, 1本の高分子鎖だけの情報を分離することが困難であったからである。干渉効果を除き, 1本の鎖だけからの散乱を求めるための有力な方法は, 強散乱性の重原子 (X線の場合) でラベルした高分子鎖 (tagged polymer) をラベルしない高分子鎖マトリックス中に分散させて, コントラストをつけ, その部分を周囲から浮彫りにすることである。この tagged polymer 法は, 最初 Kratky ら<sup>20)</sup>によって提案され, その後 Krigbaum<sup>21)</sup>はこの方法を高分子に応用し, ポリスチレン固体中の末端間距離の直接測定を行った。しかし彼らの用いた tagged polymer は高分子鎖の両端のみを重原子 (銀) で置換したものであったため (end-tagged polymer), 周囲とのコントラストが弱く, したがって比較的低分子量の高分子にしか応用できず, また鎖全体の形態を知ることができなかった。コントラストを強くするためには, tagged polymer の濃度を大きくするか, または tagged polymer 中の重原子の含有量を多くすれば良いが, 前者では重原子間の相関が顕著になり, 後者では形態の変化や凝固の可能性が生ずる。この欠点を取除くため, われわれは新しい型の tagged polymer の使用を考えた。<sup>1)</sup> すなわち両端だけでなく, 分子鎖中の随

所に無秩序に重原子でラベルする方法 (randomly - tagged polymer) である。この方法により、十分なコントラストで分子鎖の形態を測定することができる。ラベルしてない高分子の溶液 (または純体) と、その一部に少量の tagged polymer を加えた溶液 (または少量の tagged polymer と純体との混合物) との X 線小角散乱を測定すると、両散乱強度の差は重原子団、したがって tagged polymer

からの散乱と考えられるから Guinier plot により、濃厚溶液または固体中の tagged polymer の回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  が求まる。正確には、重原子間の相互作用による形態変化を除くため、上述の測定を種々の重原子分率のものについて行い、重原子の分率を 0 に外挿することにより高分子の  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  を求める。この方法は、実験的にも (図 2<sup>1)</sup>)、また理論的<sup>2)</sup>にも妥当であることが示された。tagged polymer 法は、X 線ばかりでなく最近では中性子散乱にも応用され、われわれの研究と同様濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖の  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  および形態の直接測定を行い、すぐれた成果をおさめている<sup>22~26)</sup>。この場合は、X 線の重原子の代りに重水素を使う。中性子散乱では、重水素と水素の散乱振幅はかなり違うので十分のコントラストが得られ、X 線の場合より低濃度 ( $c \approx 10^{-3}$ ) の測定も可能であり、また波長は  $10 \text{ \AA}$  が使用できるのでより低角度の測定ができるので、X 線の場合より高分子量の高分子鎖の  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  の測定ができ、すぐれた方法であるが、線源として原子炉を使うので誰でも容易に使うことができず、現在もごく一部のグループで研究が行われている<sup>26)</sup>。

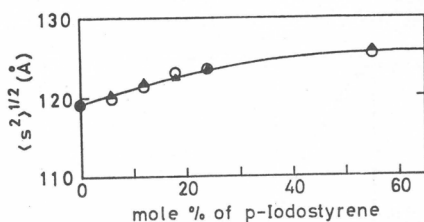


図 2 回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  と tagged ポリスチレン組成  $t$  との関係<sup>1)</sup>。希薄溶液 (0.5g/dl) の測定結果  
○ : tagged ポリスチレンのヨウ素原子団の  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$   
▲ : tagged ポリスチレンの  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$   
● : ポリスチレンの  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$

### 3. バルク中の高分子鎖の広がり<sup>2)</sup>

tagged polymer としては、ポリスチレン ( $M = 110,000$ ) のヨウ素化により合成したスチレン- $p$ -ヨードスチレンのランダム共重合体を使用した。今ポリスチレンマトリックス中での共重合体のモル濃度を  $c_t$  %、共重合体中の  $p$ -ヨードスチレンのモル分率を  $t$  とし、濃度  $c_t$ 、組成  $t$  における共重合体見掛けの回転半径を

$\langle S^2 \rangle^{1/2}(c_t, t)$  とすると、tagged polymer の濃度が大きくない所では、次の式が成立つと考えられる。

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle^{1/2}(c_t, t) &= \langle S^2 \rangle^{1/2}(0, 0) \\ &+ a_1 c_t + a_2 c_t^2 + \dots \\ &+ b_1 t + b_2 t^2 + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

ここで  $\langle S^2 \rangle^{1/2}(0, 0)$  は求めるべきポリスチレンの回転半径、 $a_n$ 、 $b_n$  は定数である。そこで、種々の組成の tagged ポリスチレンをポリスチレン中に種々の濃度で加えた混合物について実験を行い、得られた  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$

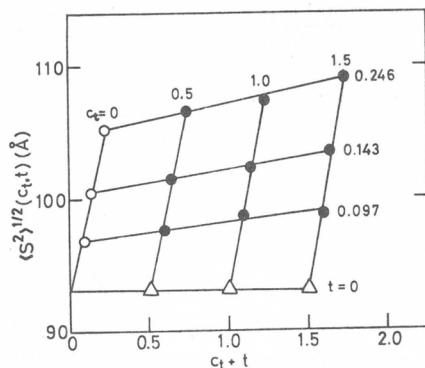
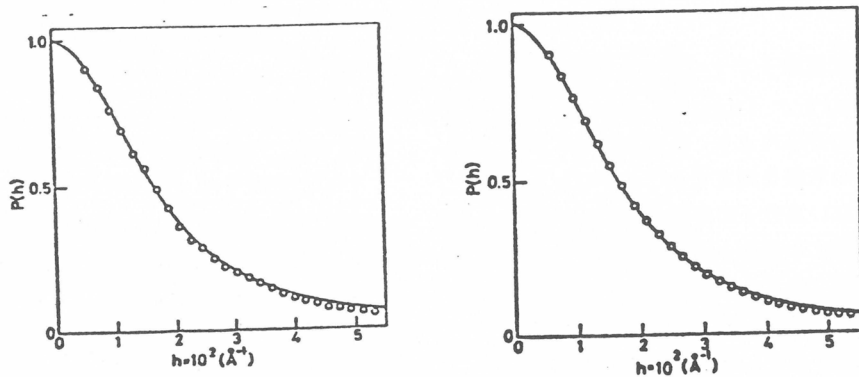


図 3 バルクポリスチレンの回転半径の測定<sup>2)</sup>



(a)  $t = 0.097$  (mole fract.)  $c_t = 0.5$       (b)  $t = 0.246$  (mole fract.)  $c_t = 0.5$

図4 実験散乱曲線とDebyeの理論曲線との比較<sup>2)</sup>

$(c_t, t)$  を図3に示すように  $c_t + t$  に対してプロットすると組成と濃度の依存性を同時に表わすことができ、 $c_t \rightarrow 0, t \rightarrow 0$  に外挿して  $\langle S^2 \rangle^{1/2}(0, 0)$  を求めることができる。図中の●印は  $\langle S^2 \rangle^{1/2}(c_t, t)$  を示し、○印、△印はそれぞれ  $c_t \rightarrow 0, t \rightarrow 0$  の外挿値で、○印および△印を結ぶと縦軸上で交わり、切片の値が  $\langle S^2 \rangle^{1/2}(0, 0)$  で、図よりバルク中のポリスチレンの回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 93 \pm 5 \text{ \AA}$  となり、この値はBerryの実験式<sup>27)</sup>を使って、この分子量について計算された非摂動鎖の  $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 91.4 \text{ \AA}$  とよく一致する。また  $\langle S^2 \rangle^{1/2}(c_t, 0)$  が濃度に依存しないことより、バルク中のポリスチレン鎖は、見掛け上排除体積効果がなくなっていると考えられ、 $(A_2 = 0)$ 、高分子鎖は自由に浸入し合うと考えられる。次に高分子鎖のコンホメーションをより正確に調べるため散乱曲線の形を検討した。図4(a), (b)の○印はバルクポリスチレン中の共重合体のヨウ素原子団からの散乱曲線を示す。これらをDebye<sup>28)</sup>によるGauss鎖の理論散乱曲線と比較した。Debyeによると

$$P(h) = (2/x^2)(e^{-x} + x - 1)$$

$$x = \langle S^2 \rangle h^2$$

$$h = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

ここで  $\theta$  は散乱角の半分、 $\lambda$  はX線の波長、 $P(h)$  は散乱関数である。図4(a), (b)の曲線は式(2)をfitさせたもので、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  としてはそれぞれの実験値を使用した。これらの図からわかるように、実験値は式(2)と広い角度にわたって良い一致を示している。以上の結果から、非晶高分子鎖は互に自由に浸入し合った random coil からなり、非晶高分子鎖の

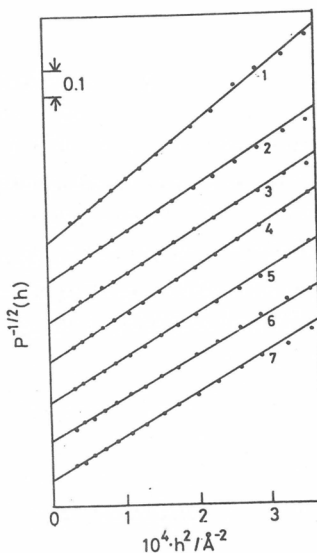


図5 過剰散乱強度曲線のsquare-rootプロット

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 1. $\varphi_2 = 0.014$ | 2. $\varphi_2 = 0.092$ |
| 3. $\varphi_2 = 0.143$ | 4. $\varphi_2 = 0.175$ |
| 5. $\varphi_2 = 0.266$ | 6. $\varphi_2 = 0.366$ |
| 7. $\varphi_2 = 0.446$ |                        |

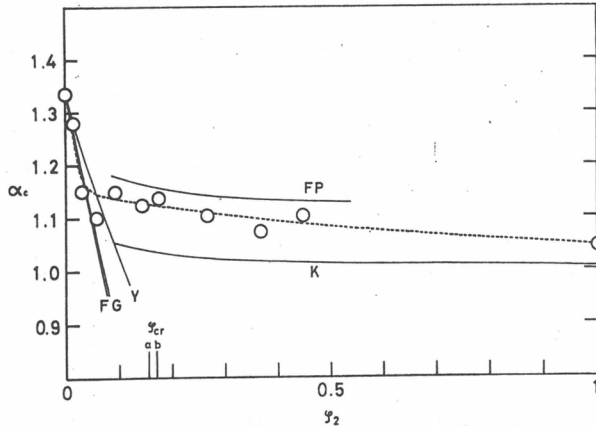


図6 ポリスチレン ( $M=110,000$ ) -トルエン系の $\alpha_c$ の濃度依存性 (25℃)

$\langle S^2 \rangle^{1/2}$  は非摂動鎖のそれに等しいことが結論される。したがって非晶高分子鎖のmodelとしてはFloryのrandom coil modelが支持され、Vollmertらのcompactなcollapsed coil modelは否定される。

#### 4. 高分子鎖の広がりの濃度依存性<sup>3)</sup>

tagged ポリスチレン ( $t=3.5$  モル%) を0.3%含む種々の濃度のポリスチレン-トルエン溶液 (ポリスチレンの $M=100,000$ ) から square-root plotにより種々の濃度での高分子鎖の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  が求められた。これを図5に示す。これらの値を $\theta$ 溶媒中での広がり $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 89 \text{ \AA}^3$ で割ると、各濃度における鎖の膨張係数 $\alpha_c$ が求まる。図6に $\alpha_c$ の濃度依存性を示す。図中の曲線は、Yは山川<sup>6)</sup>、GはGrimley<sup>7)</sup>、FはFixman<sup>8)</sup>、FPはFixman-Peterson<sup>9)</sup>、KはKrigbaum<sup>10)</sup>の理論によりポリスチレン-トルエン系について計算したものである。図に示すごとく $\alpha_c$ は最初に急激に減少し、次いで濃度の増加とともにゆるやかに減少し、バルク状態での値1に近づく。10%前後の濃度で減少の速度がゆるやかになり、これ以後はほぼ水平になるが、このあたりが分子鎖が重なり合い始める濃度と思われる。この重なり合い始める濃度は他の方法で<sup>29~33)</sup>も認められているが、その値はかなり異なる。これは重なり合い始める濃度は他の方法で<sup>29~33)</sup>も認められているが、その値はかなり異なる。これは重なり合い始める濃度は他の方法で<sup>29~33)</sup>も認められているが、その値はかなり異なる。これは重なり合い始める濃度は他の方法で<sup>29~33)</sup>も認められているが、その値はかなり異なる。図中に小野木ら<sup>30)</sup>およびCornet<sup>31)</sup>による式で計算された臨界濃度 $\phi_{cr}$ をそれぞれa、bで示す。以上はポリスチレンとその良溶媒 (トルエン) 系での実験結果であるが、ポリスチレンとその $\theta$ 溶媒である $t$ -デカリンとの系では、図7に示すように、 $\alpha_c$ は濃度とともに変化せず、ほぼ1に等しい<sup>4)</sup>。以上の結果から濃厚溶液でもFloryのrandom coil modelが支持され、Vollmertによるcollapsed coil modelのようなcompactな形態が否定される。

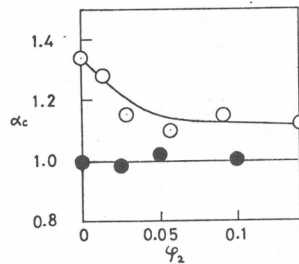


図7 ポリスチレン ( $M=110,000$ ) 溶液の $\alpha_c$ の濃度依存性 ●:  $t$ -デカリン ( $\theta$  溶媒, 21.2℃) ○: トルエン (良溶媒, 25℃)

#### 5. おわりに

以上X線小角散乱による濃厚溶液および非晶固体中での高分子鎖の形態の測定法および実験結果に

ついて述べた。結論として、濃厚溶液および非晶固体中で高分子鎖は互に自由に浸入し合う random coil の形態をとっており、非晶固体中での高分子鎖の大きさは非摂動鎖のそれに等しい。これと同様な結果は中性子小角散乱によっても得られた。しかし、高分子鎖の統計的性質に影響しない範囲内で Yeh や Pechhold などによって言われているような order あるいは bundle が random coil 中に存在する可能性も否定できないと思われる。X線小角散乱や中性子小角散乱で得られた結果からは、short range order の情報は得られず、このような情報を得るには広角 X線または電子線回折から計算された動径分布関数による解析が有力であり、このような方向の研究も最近 2, 3 報告されており<sup>34~38)</sup>、融体のポリエチレン中での bundle の存在の有無が議論されている。

## 文 献

- 1) H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima; *Macromolecules*, 7, 959 (1974).
- 2) H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima; *Macromolecules*, 9, July-Aug. (1976) in press.
- 3) H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima; *Makromol. Chem.*, 177, (1976) in press.
- 4) H. Hayashi, F. Hamada, A. Nakajima; *Polymer Preprint, Japan*, 25, No. 2, 317 (1976).
- 5) P. J. Flory; "Principles of Polymer Chemistry" Cornell Univ. Press, New York (1953) P 602.
- 6) H. Yamakawa; *J. Chem. Phys.* 43, 1334 (1965).
- 7) T. B. Grimley; *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1974 (1961).
- 8) M. Fixman; *J. Polymer Sci.*, 47, 91 (1960); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 89, 657 (1961).
- 9) M. Fixman, J. M. Peterson; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3524 (1964).
- 10) T. Kawai, K. Saito; *J. Polymer Sci.*, 26, 213 (1957) (with appendix by W. R. Krigbaum).
- 11) S. H. Maron, N. Nakajima; *J. Polymer Sci.*, 37, 1 (1959).
- 12) B. Vollmert, H. Stutz; *Angew. Makromol. Chem.*, 3, 182 (1968); *ibid.*, 20, 71 (1971)
- 13) D. J. Worsfold; *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 12, 337 (1974).
- 14) B. Vollmert; private communication to Dr. Ikada, Kyoto Univ. (1975).
- 15) D. Braun; *J. Polymer Sci.*, C50, 149 (1975).
- 16) G. S. Y. Yeh; *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B6, 451 (1972).
- 17) W. Pechhold, M. E. T. Hauber, E. Liska; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 251, 818 (1973).
- 18) Yu. K. Ovchinnikov, G. S. Markova, V. A. Kargin; *Polymer Sci. (U.S.S.R.)*, 11, 369 (1969).
- 19) *Polymer Preprint, U.S.A.*, 15, 1, 18 (Sept. 1974).
- 20) O. Kratky, G. Porod, A. Sekora; *Monatsh. Chem.*, 78, 295 (1948).
- 21) W. R. Krigbaum, R. W. Godwin; *J. Chem. Phys.*, 43, 4523 (1965).
- 22) R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten; *Makromol. Chem.*, 162, 299 (1972).
- 23) R. Ober, J. P. Cotton, B. Farnoux, J. S. Higgins; *Macromolecules*, 6, 634 (1974).
- 24) J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux; *Macromolecules*, 6, 863 (1974).

- 25) M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P. G. de Gennes; *Macromolecules*, 8, 804 (1975).
- 26) W. Schmatz, T. Springer, J. Schelten, K. Ibel, *J. Appl. Cryst.*, 7, 96 (1974).
- 27) G. C. Berry; *J. Chem. Phys.*, 44, 4550 (1966).
- 28) P. Debye; *J. Phys. Colloid Chem.*, 51, 18 (1947).
- 29) Y. Nishijima, G. Oster; *J. Polymer Sci.*, 19, 337 (1956).
- 30) S. Onogi, T. Kobayashi, Y. Kojima, Y. Taniguchi; *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 847 (1963); S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanaga, Y. Kimura; *J. Polymer Sci.*, A2, 5, 899 (1967).
- 31) C. F. Cornet; *Polymer*, 6, 373 (1965).
- 32) I. Sakurada, Y. Ikada; *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 42, 22 (1964).
- 33) N. Kuwahara, T. Okazawa, M. Kaneko; *J. Chem. Phys.* 47, 3357 (1967).
- 34) G. S. Markova, Yu. K. Ovchinnikov, E. B. Bokhyan; *J. Polymer Sci.*, C42, 671 (1973).
- 35) A. Odajima, S. Yamane, O. Yoda, S. Kuriyama; *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan*, 18, 207 (1975).
- 36) T. Seto, S. Kan, *24th Symposium. Soc. Polymer Sci. (Japan) Tokyo*, 1975, 2H19.
- 37) Voigt-Martin, F. C. Mijhoff; *J. Appl. Phys.*, 46, 1165 (1975).
- 38) S. M. Wecker, T. Davidson, J. B. Cohen; *J. Mat. Sci.*, 7, 1249 (1972).





# 枝分れ高分子のレオロジー的性質

升田利史郎\*, 小野木重治\*

## 1. 緒 言

分子量分布の非常に狭い高分子が合成できるようになって以来、無定形高分子液体（高分子溶融物または濃厚溶液）のレオロジー的性質に関する研究は急速に進歩した。<sup>1~3)</sup> それは既存の分子理論が与える予言の多くが分子量分布の単一な、いわゆる単分散高分子についてであり、理論の結果を実験的に検討するときに問題となる試料についての困難が克服されたことによっている。さらに単分散高分子を混合して得た分子量分布の知れた試料について測定を行なうことによつて、分子量分布とレオロジー的性質の関係に関する定量的な考察が行なわれた。<sup>4~6)</sup> 高分子の粘弾性に及ぼす分子量と分子量分布の影響については、すでに本講演集にも発表した。<sup>7,8)</sup> 現在未解決のまま残されている問題の一つに、枝分れ高分子のレオロジー的性質が、枝分れ形式、枝の長さなどによってどのように変化するかという問題がある。高分子液体のレオロジー的性質が高分子の枝分れによって大きく影響されることは、これまでになされた多くの研究によって定性的には明らかにされてきた。しかしながら、測定された性質から枝分れの効果を定量的に抽出することの困難さのために、枝分れ構造とレオロジー的性質の間の定量的関係について考察した研究は極めて少い。特に枝分れ高分子液体の粘弾性の分子論的解釈に至っては全くない。枝分れ形式などのよくわかった枝分れ高分子についてなされた数少ない実験的研究<sup>10,17,18,20)</sup>の結果は、高い分子量領域における異常に高い零せん断粘度と定常状態コンプラアンスを示している。しかしながらこの二つのレオロジー的性質の異常性が同一高分子で観測されたことはなく、それらが相互に関連しているか否か、如何なる原因に基づくものかは全く不明である。これらを明らかにするためには、種々の形式の枝分れ高分子についてレオロジー的性質を測定し、信頼に足る情報を集積することが肝要である。またそのことは枝分れ高分子液体中に形成されるからみ合いと、線状高分子におけるそれとの相違を明らかにし、高分子濃厚系の分子理論の発展に大きく寄与することになる。

本研究では、分子量分布の狭い4本と6本に枝分れした二種の高分子、ポリスチレンおよびポリイソプレンおよびその濃厚溶液のレオロジー的性質を測定し、線状高分子と比較することによって枝分れ高分子液体の性質をより定量的に明らかにしようとする。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

実験に用いたポリスチレン (PS) およびポリイソプレン (PIP) 試料はいずれもアニオン重合

\*京都大学工学部高分子化学教室

法によって合成されたものである。いずれの高分子についても、線状高分子と4本および6本の等しい長さの枝をもつ星形高分子試料を得た。これらの試料のすべては極めて狭い分子量分布をもっている。

溶液の調製に用いた溶剤は、ポリスチレンに対しては部分的に塩素化したジフェニル（カネクロール500, KC5），ポリイソプレンに対してはn-テトラデカン（TD）である。溶液は、適量の高分子と溶剤を揮発性の溶剤（PSでは塩化メチレン，PIPではn-ペンタン）に均一に溶解したのち揮発性溶剤を蒸発させる方法で作った。

## 2.2 測定

レオロジー的性質の測定には二種の装置，円心円筒形レオメーターおよびワイセンベルグ・レオゴニオメーター（R16）を用いた。円心円筒形レオメーターでは動的剛性率（ $G'$ ）と動的損失（ $G''$ ）の角周波数（ $\omega$ ）依存性を，レオゴニオメーターではせん断応力（ $\sigma_{12}$ ）と第1法線応力差（ $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ ）のせん断速度（ $\dot{\gamma}$ ）依存性を測定した。測定結果から，零せん断粘度（ $\eta_0$ ）および定常状態コンプライアンス（ $J_e^0$ ）を次式によって求めた。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G''}{\omega} \right) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \left( \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}} \right) \quad (1)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left( \frac{G'}{\omega^2 \eta_0^2} \right) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \left\{ \frac{\frac{1}{2} (\sigma_{11} - \sigma_{22})}{\dot{\gamma}^2 \eta_0^2} \right\} \quad (2)$$

## 3. 結果と考察

### 3.1 零せん断粘度（ $\eta_0$ ）

レオロジー的性質のうち，零せん断粘度に及ぼす枝分れの効果は最もよく研究されている。<sup>10,16</sup> 枝の長さがあまり長くなく，濃度が高くないとき，枝分れ高分子液体の $\eta_0$ は同じ分子量の線状高分子液体のそれよりも低い。一方，枝の長さが長くなることによって分子量が増大するに従って，枝分れ高分子液体の $\eta_0$ が線状高分子のそれを追い越すというやや異常な現象が報告されている。

図1には枝の数の異なる星形ポリスチレンの50 wt % KC5溶液の零せん断粘度 $\eta_0$ の50°Cにおける分子量依存性を示した。この図で○印は6本（ $P=6$ ）の枝をもつ，●印は4本（ $P=4$ ）の枝をもつ星形PS，●印は線状の試料に対する結果である。線状PS試料では測定された分子量範囲で $\eta_0$ は $M_w^{3.5}$ に比例している。しかし $P=4$ の星形PS試料では分子量の増加とともに分子量依存性が強くなり， $\log \eta_0$ 対 $\log M_w$ の勾配が3.5から4.5へと変化している。 $P=6$ の星形PS溶液では， $M_w > 4.0 \times 10^5$ の範囲で $\eta_0$ は $M_w^{3.5}$ に比例する。図2では4本および6本に枝分れた星形ポリイソプレン（PIP）の40 wt % TD溶液の $\eta_0$ を線状PIP溶液のそれと比較した。○印で線状PIPを，□印で $P=4$ のPIPを，○印で $P=6$ の星形PIPを示してある。この場合にも線状PIP溶液の $\eta_0$ が $M_w^{3.5}$ に比例している。低い分子量域では，図1と同様に枝分れPIPの粘度は線状PIPより低く，分子量が高くなるに従って $\log \eta_0$ 対 $\log M_w$ 曲線の勾配が高くなり，ついにはそれらの大きさが逆転する。この結果はKrausらによってポリブタジエン溶融物について得られた結果<sup>10</sup>と同じである。図1におけるPSの場合でも，さらに高い分子量域まで測定すれば同様な結果が観測されることが期待できるが，そのためには極めて高い分子量が必要となる。図1と図2

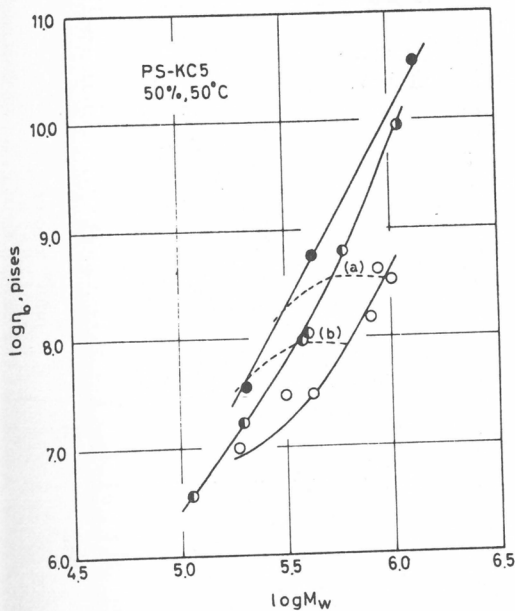


図1 星形ポリスチレン溶液 (50wt%) の零せん断粘度の分子量依存性。●: 線状ポリスチレン, ●●: 4本星形ポリスチレン, ○: 6本星形ポリスチレン

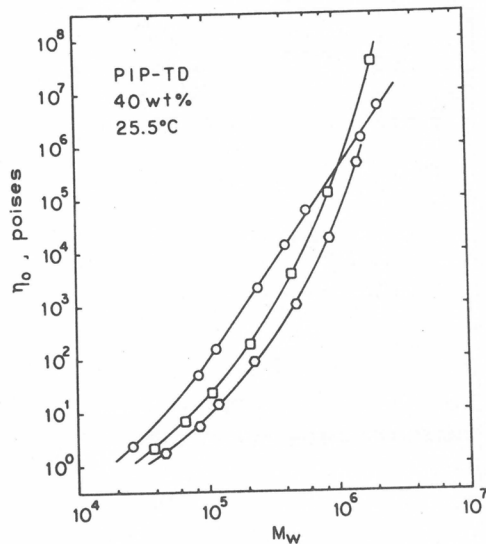


図2 星形ポリイソプレン溶液 (40wt%) の零せん断粘度の分子量依存性。○: 線状ポリイソプレン, □: 4本星形ポリイソプレン, ◇: 6本星形ポリイソプレン

を比較することによって、星形高分子液体の粘度が急激に増大しはじめる分子量がPIPにおける方がPSよりも低いことがわかる。これはPIPの臨界分子量（溶融物で $M_C \cong 10,000$ ）がPSのそれ（ $M_C \cong 32,000$ ）よりも低いためであろう。同じ理由でポリブタジエン（ $M_C \cong 5,900$ ）でも比較的低い分子量範囲でこの増大効果が観測された<sup>10)</sup>のである。さらにポリエチレン溶融物（ $M_C \cong 3,800$ ）ではその効果が最も顕著であろうことが予想されるが、単分散でしかも形式のよく分った枝分れポリエチレン試料が得られていない。

図1の点線 (a), (b) は星形高分子の枝の分子量  $M_S$  がそれぞれ  $1.5 \times 10^5$  および  $1 \times 10^5$  であるとして、枝の数を増加することによって分子量を変化させたときの  $\eta_0$  の  $M$  依存性を示している。ここで線状高分子については枝の数が2本 ( $P=2$ ) の星形高分子であるとみなして分子量が  $3 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^5$  に対応する点を選んである。このようにしてとった  $\eta_0$  の  $M_w$  依存性 (図1の破線) は極めて弱く、枝の数の増加によっては分子の拡がりほとんど変化しないことを反映している。同様の結果は、枝の長さが一定でその数を増加させたときの楕形ポリスチレン<sup>18)</sup> およびランダムに枝分れしたポリスチレン<sup>21)</sup> の研究においても得られている。

図3には線状PS, L50, (●印,  $M_w = 2.98 \times 10^5$ )  $P=4$  の星形PS, LB17 (●印,  $M_w = 4.07 \times 10^5$ ) および  $P=6$  の星形PS, LS1, (○印,  $M_w = 4.26 \times 10^5$ ) の等自由体積状態での  $\eta_0$  の濃度依存性を示した。これらの試料の分子量は、濃度100%においても線状高分子の  $\eta_0$  が星形高分子の  $\eta_0$  より低く、枝の数とともに減少する。図3の各試料のプロットは勾配1.0と6.0の二直線で近似することができる。これらの交点における濃度を臨界濃度  $c_c$  とすると、 $c_c$  はL50, LB17, LS1の各溶液についてそれぞれ、0.18, 0.23, 0.41 g/mlとなる。L50の  $c_c$  にはその  $M_n$  を、LB17, LS1のそれらには枝の分子量の2倍,  $2M_S$  を掛けた値はそれぞれ  $4.97 \times 10^4$ ,  $4.51 \times 10^4$  および  $4.83 \times 10^4$  となりほぼ一定となる。これは線状高分子

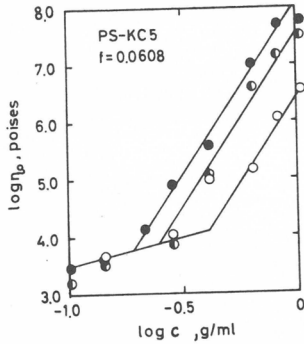


図3 星形ポリスチレン溶液の零せん断粘度の濃度依存性。印は図1と同じ

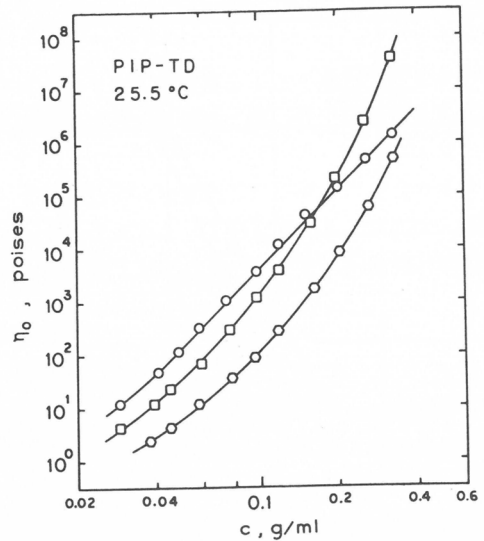


図4 星形ポリイソプレン溶液の零せん断粘度の濃度依存性。印は図2と同じ

が $P=2$ の星形高分子とみなして、からみ合いの臨界点が $2M_S c$ —一定の条件で表わされることを示している。図4は、図2において星形高分子の $\eta_0$ が線状高分子の $\eta_0$ より高いか近い高分子量PIP、P4（線状、 $M_w = 1.66 \times 10^6$ ）、S6（ $P=4$ 、 $M_w = 1.95 \times 10^6$ ）およびH3（ $P=6$ 、 $M_w = 1.45 \times 10^6$ ）の溶液の零せん断粘度の濃度依存性を示している。低濃度領域では分子の拡がりか粘度を決定し、高濃度では星形高分子 $\eta_0$ が急激に増大することがわかる。この図と図2に示された結果は、非常に長い枝をもつ星形高分子の高濃度溶液中で形成されるからみ合い構造は、線状高分子中のそれとは全く異なったものであろうことを示唆している。

一定温度における線状高分子溶液の粘度は次のようにかける。<sup>3,16)</sup>

$$\eta_0 = K_1 \xi_0(c) (cM)^a \quad (3)$$

ここで $\xi_0(c)$ は濃度に依存するまざつ係数である。 $a$ はからみ合い領域で一定で約3.5である。

(3)式はまた非摂動鎖の慣性半径の二乗平均 $S^2$ を用いて

$$\eta_0 = K_2 \xi_0(c) (cS^2)^a \quad (4)$$

とかける。この式が枝分れ高分子の粘度にも適用できるとすると、粘度が異常性を示す領域を除いて、

$$\eta_0 = K_3 \xi_0(c) (cgM)^a \quad (5)$$

がえられる。ここで $g$ は枝分れ高分子の $S^2$ と同じ分子量の線状高分子のその比、 $S_B^2/S_L^2$ である。 $g$ はまた枝の長さの等しい星形高分子では枝の数 $P$ を用いて、

$$g = (3P - 2) / P^2 \quad (6)$$

とかける。<sup>25)</sup> 図5は式(5)を検討するために図1の $\log \eta_0$ を $\log M_w$ の代りに $\log gM_w$ に対してプロットしたものである。 $\eta_0$ が $M_w^{3.5}$ に比例する分子量範囲で、 $g$ で補正した分子量 $gM_w$ を用いることによって枝分れ高分子の粘度は線状高分子に対する直線にほぼ一致する。 $\eta_0 \propto M^{4.5}$ となる高分子量領域ではこの方法で $\eta_0$ 対 $M_w$ の関係を換算することができない。この傾向はポリイソプレン試料についての同様のプロットでより明瞭となる。図6は $\xi_0(c)$ が $c^{1.5}$ に比例するとして $\eta_0/c^{1.5}$ を $gcM_w$ に対してプロットしたものである。この図には星形および線状PIP試料の分子量および

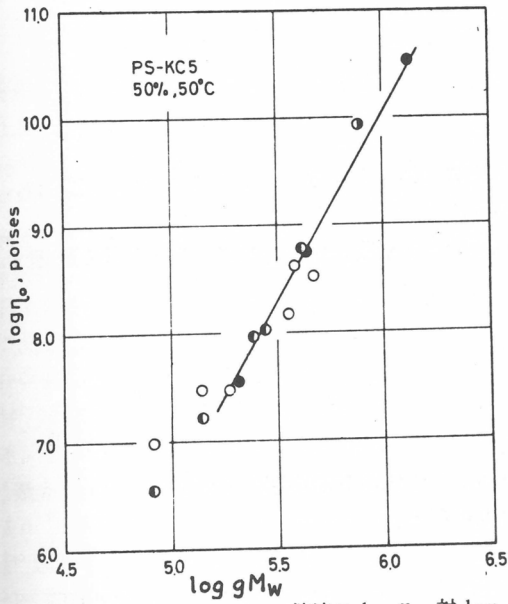


図5 星形ポリスチレン溶液の  $\log \eta_0$  対  $\log gM_w$  の関係。直線は線状ポリスチレンのデータを表す。印は図1と同じ

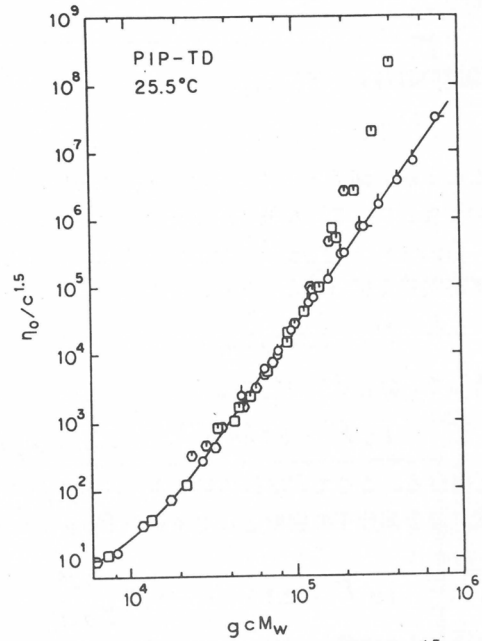


図6 星形ポリイソブレン溶液の  $\eta_0/c^{1.5}$  対  $cgM_w$  の関係。印は図2と同じ

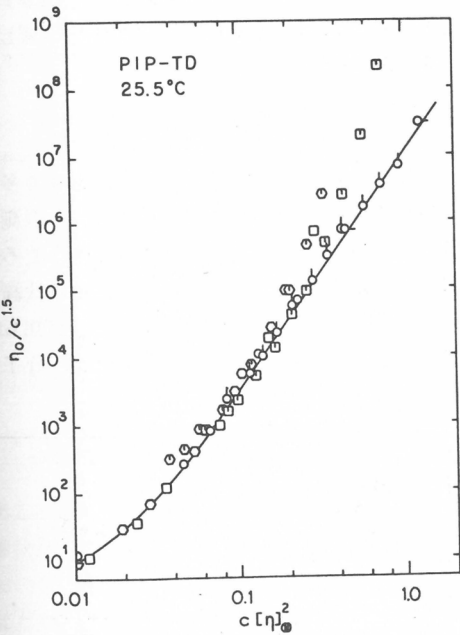


図7 星形ポリイソブレン溶液の  $\eta_0/c^{1.5}$  対  $c[\eta]_0^2$  の関係。印は図2と同じ

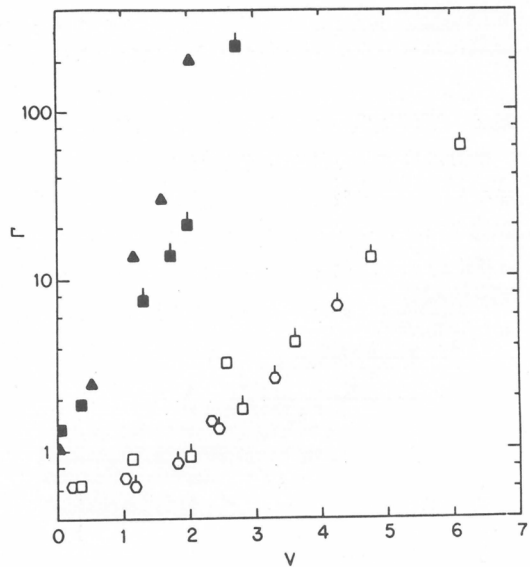


図8  $\Gamma$  の  $V = (1-g)[(cM/P_0M_C) - 1]$  に対するプロット。  
□ ( $P=4$ ), ○ ( $P=6$ ): 星形ポリイソブレン  
▲ ( $P=3$ ), ■ ( $P=4$ ): 星形ポリブタジエン<sup>10,17)</sup>

濃度の異なるデータが含まれている。(cM) の高い領域で星形 PIP 溶液の粘度の増大効果が顕著であるが、低い (cM) ではデータはよく換算されている。高い cM においても  $P=4$  と  $P=6$  の PIP 試料相互は換算が可能である。Zimm-Kilb の関係式<sup>26)</sup>

$$[\eta]_B / [\eta]_L = g^{1/2} \quad (7)$$

を用いれば、(5)式は

$$\eta_0 = K_4 \xi_0(c) (c[\eta]_0^2)^a \quad (8)$$

となるが、図7に示すように、粘度の $c[\eta]_0^2$ による換算は図6より悪い。これはZimm-Kilbの関係、式(7)が厳密には成り立たないためであろう。<sup>20,27)</sup>

BerryとFox<sup>16)</sup>は高い分子量における枝分れ高分子溶融物の粘度の異常な増大効果を整理する経験式を提出した。それは星形高分子については、

$$\Gamma = (\eta_0)_{\text{obs.}} / (\eta_0)_{\text{calc.}} \quad (9)$$

として、 $M/P > M_C$ では

$$\ln \Gamma = 2.16(1-g) [(M/PM_C) - 1] \quad (10)$$

と書ける。ここで $P$ は枝の数、 $M_C$ は臨界分子量である。この関係を濃厚溶液に拡張すると、 $c$ を濃度、 $\rho$ を高分子の密度として $cM > P\rho M_C$ で次のようになる。

$$\ln \Gamma = 2.16(1-g) \left[ \frac{cM}{P\rho M_C} - 1 \right] \quad (11)$$

図8は $(\eta_0)_{\text{calc.}}$ として式(5)を用い、実験から求めた $\ln \Gamma$ を $V = (1-g) \left[ \frac{cM}{P\rho M_C} - 1 \right]$ に対してプロットしたものである。図中の白印は図6から求めたポリイソプレンのデータであり、黒印はKrausらのポリブタジエンの実験結果から計算したものである。 $\ln \Gamma$ と $V$ の関係は必ずしも直線にはならないが、各物質内では枝の数によらず単一の曲線を与えている。

### 3.2 定常状態コンプライアンス ( $J_e^0$ )

枝分れ高分子液体の定常状態コンプライアンスについての研究は、粘度のそれに比べてあまり多くはない。4本に枝分れした星形ポリスチレン<sup>20)</sup> および楕形ポリスチレン<sup>18)</sup>の溶融物の $J_e^0$ の測定が行なわれ、線状ポリスチレンに比べて約10倍高い値が得られている。その理由は現在のところ全く不明である。図9には星形PSの50wt% KC5溶液の $J_e^0$ の分子量依存性を示した。線状高分子の場合には、臨界分子量またはそれに近い分子量以上では、 $J_e^0$ が分子量によらないことが知られている。<sup>1,3)</sup> しかしながらこの図から明らかなように、星形PSでは臨界分子量より相当高い分子量

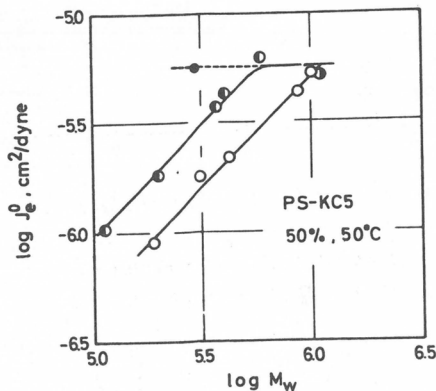


図9 星形ポリスチレン溶液の定常状態コンプライアンス $J_e^0$ の分子量依存性。印は図1と同じ

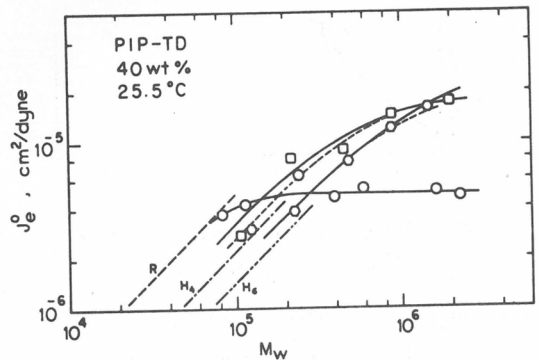


図10 星形ポリイソプレン溶液の $J_e^0$ の分子量依存性。印は図2と同じ

範囲で  $J_e^0$  は  $M_w$  に比例して増加する。図 9 に示した試料の動的剛性率  $G'(\omega)$  の周波数依存性曲線はいずれも明瞭なゴム状平坦領域を示し、それらの分子量がからみ合いの臨界分子量より高いことが確かめられる。図 10 には星形 PIP 40wt% TD 溶液の  $J_e^0$  が分子量に対してプロットしてある。低い分子量では PS の場合と同様に  $J_e^0$  は  $M_w$  に比例し、枝の数とともに減少する。しかし分子量の増加とともに星形 PIP の  $J_e^0$  は一定値 (平均  $4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ ) を示す線状 PIP (○印) より高くなり、一定値に近づく傾向がある。この図からは  $P=6$  の星形 PIP (○印) の  $J_e^0$  が  $P=4$  の星形 PIP (□印) よりも高くなるかは明らかではない。

Ham<sup>28)</sup> によって拡張された Rouse 理論<sup>29)</sup> によれば、星形高分子の  $J_e^0$  が

$$J_e^0 = \frac{2}{5} g_2 \frac{M}{CRT} (\eta_0 \gg \eta_s) \quad (12)$$

で与えられる。ここで  $g_2$  は同じ長さの  $P$ 本の枝からなる星形高分子に対しては

$$g_2 = \frac{J_B}{J_L} = (15P - 14) / (3P - 2)^2 \quad (13)$$

である。ここに  $J_B/J_L$  は星形高分子と線状高分子の  $J_e^0$  の比である。図 10 において R,  $H_4$ ,  $H_6$  として示した直線は  $P=2, 4, 6$  としたときの Rouse-Ham 理論の与える理論線である。式 (12) は線状および枝分れ高分子の一定濃度溶液の  $J_e^0$  が  $g_2 M$  で換算できることを表わしているが、これを確かめたのが図 11 である。枝分れ高分子間の換算は良好であるが、低い分子量範囲で破線で示した理論直線よりやや高い値を与えている。図 12 は、図 11 の横軸  $g_2 M_w$  の代りに  $(\frac{2}{P})M_w$  をとったものである。 $\frac{2}{P}M_w$  は星形高分子の任意の二つの末端間の分子量に対応している。図 12 は図 11 に比べて低分子量領域

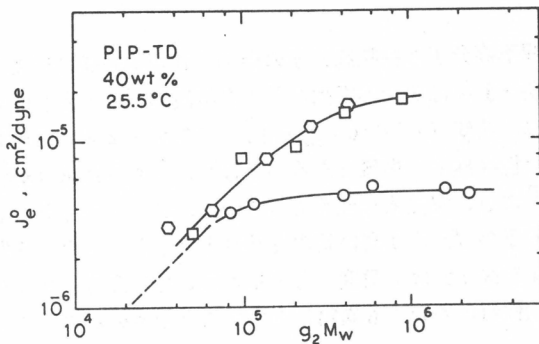


図 11 星形ポリイソブレン溶液の  $J_e^0$  の  $g_2 M_w$  に対する関係。印は図 2 と同じ

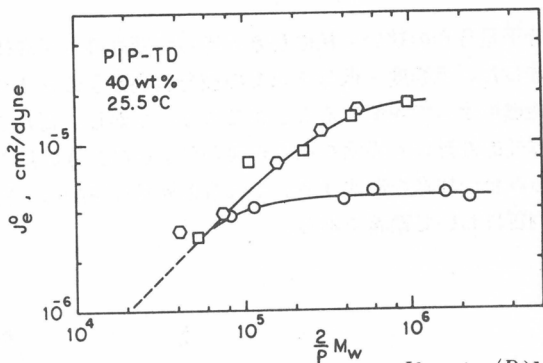


図 12 星形ポリイソブレン溶液の  $J_e^0$  の  $(\frac{2}{P})M_w$  に対する関係。印は図 2 と同じ

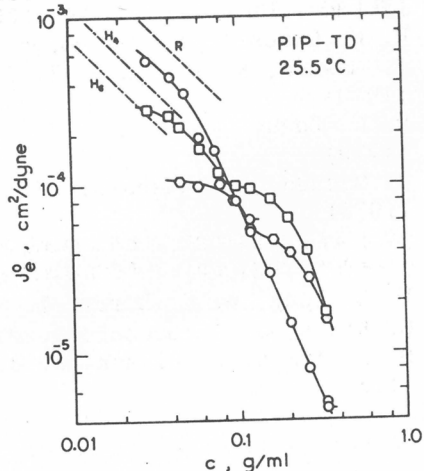


図 13 星形ポリイソブレン溶液の  $J_e^0$  の濃度依存性。印は図 2 と同じ

で星形高分子と線状高分子の値の一致がよい様に見える。

図13には三つの系列のPIP溶液の $J_e^0$ の濃度依存性を示した。線状PIP溶液(○印)の $J_e^0$ は高い濃度( $c > 0.07 \text{ g/ml}$ )で勾配-2.3の直線を与える。一方二種の星形PIPの $J_e^0$ の濃度依存性は極めて複雑である。それらの与える曲線は線状高分子に対する直線と交叉し、その附近で $c^{-2}$ に近い濃度依存性をもっている。また、星形PIP溶液の $J_e^0$ の濃度依存性は二つの部分、線状高分子の $J_e^0$ より高い高濃度部分とより低い値をとる低濃度部分とから成っている。図10、図12および図13は、濃度・分子量が高い星形高分子液体が、その零せん断粘度においてのみならず、弾性的性質においても異常性を示すことをものごとがたっている。

#### 4. 結 論

分子量分布の狭い、枝の長さの等しい星形高分子液体のレオロジー的性質を線状高分子のそれらと比較した。低濃度・低分子量での枝分れ高分子のレオロジー的性質は、同一分子量での分子の拡がりの相違によって説明することができる。しかし、高分子量・高濃度においては、粘性的性質のみならず弾性的性質にも異常な挙動が表われ、枝の長さが長くなることによって線状高分子にはない複雑なからみ合い構造を形成する。これらの異常な挙動は、特に線状高分子のからみ合いの臨界分子量が高い物質において顕著である。

#### 文 献

- 1) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa; *Macromolecules*, 3, 109 (1970)
- 2) 小野木重治, 升田利史郎; 工化, 73, 1255 (1970)
- 3) W. W. Graessley; *Adv. Polym. Sci.*, 16, 1 (1974)
- 4) T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, S. Onogi; *Macromolecules*, 3, 116 (1970)
- 5) D. C. Bogue, T. Masuda, Y. Einaga, S. Onogi; *Polym. J.*, 1, 563 (1970)
- 6) T. Masuda, M. Takahashi, S. Onogi; *Appl. Polym. Symp.*, 20, 49 (1973)
- 7) 小野木重治, 升田利史郎; 日本化学繊維研究所講演集, 28, 27 (1971)
- 8) 小野木重治, 升田利史郎; 日本化学繊維研究所講演集, 30, 49 (1973)
- 9) V. C. Long, G. C. Berry, L. M. Hobbs; *Polymer*, 5, 517 (1964)
- 10) G. Kraus, J. T. Gruber; *J. Polym. Sci.*, A3, 105 (1965)
- 11) D. P. Wyman, L. Elyash, W. J. Frazer; *J. Polym. Sci.*, A3, 681 (1965)
- 12) J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weems, H. W. Coover, Jr.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 767 (1965)
- 13) S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, N. Miyana; *J. Polym. Sci.*, C15, 381 (1966)
- 14) S. Onogi, T. Masuda, T. Ibaragi; *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 222, 110 (1968)
- 15) W. W. Graessley, J. S. Prentice; *J. Polym. Sci.*, A-2, 6, 187 (1968)
- 16) G. C. Berry, T. G. Fox; *Adv. Polym. Sci.*, 5, 261 (1968)
- 17) G. Kraus, J. T. Gruber; *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 305 (1970)
- 18) T. Fujimoto, H. Narukawa, M. Nagasawa; *Macromolecules*, 3, 57 (1970)
- 19) R. A. Mendelson, W. A. Bowls, F. L. Finger; *J. Polym. Sci.*, A-2, 8, 105; 127 (1970)



- 20) T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi; *Macromolecules*, 4, 763 (1971)
- 21) T. Masuda, Y. Nakagawa, Y. Ohta, S. Onogi; *Polym. J.*, 3, 92 (1972)
- 22) J. Pannell; *Polymer*, 13, 1 (1972)
- 23) L. A. Utracki, J. E. L. Roovers; *Macromolecules*, 6, 366; 373 (1973)
- 24) W. W. Graessley, E. S. Shinbach; *J. Polym. Sci.*, 12, 2047 (1974)
- 25) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer; *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949)
- 26) B. H. Zimm, R. W. Kilb; *J. Polym. Sci.*, 37, 19 (1959)
- 27) T. Masuda, T. Yamauchi, S. Onogi ;未発表データ
- 28) J. S. Ham; *J. Chem. Phys.*, 26, 625 (1957)
- 29) P. E. Rouse, Jr.; *J. Chem. Phys.*, 21, 1272 (1953)



# 蛍光法による分子配向測定と蛍光性分子の 光物理学的異方性について

小野木禎彦\*, 西島安則\*

## 1. 諸 論

高分子固体の分子鎖配向分布に関する研究は、これまで、数多く行われてきた。即ち、結晶領域については、X線回折法により、結晶の配向分布関数が求められ、結晶以外の領域については、NMR<sup>1)</sup>、ラマン散乱<sup>2)</sup>、蛍光などを用いて、配向分布関数の4次のモーメントを求めることにより、配向分布の評価が行われている。

筆者らは、高分子皮膜中に分散させた蛍光性分子から発する蛍光偏光成分強度の角度分布を解析することにより、配向分布に関する知見が得られることを報告し、<sup>3~9)</sup> この講演会に於ても発表した。<sup>10,11)</sup> 更に、蛍光偏光成分強度に及ぼす、皮膜自身の光学的異方性による複屈折効果の補正についても報告した。<sup>12~14)</sup> しかしながら、配向分布を定量的に評価することは、種々の理由で出来なかった。その主な理由は、次のものによると考えることが出来る。

- 1) 蛍光性分子間の相互作用による消偏光 (エネルギー移動)
- 2) 媒体中での光散乱による偏光解消
- 3) 蛍光性分子の光吸収及び発光に於ける理想的な完全異方性の仮定

1) および 2) の原因は、媒体中の蛍光性分子の濃度を調節することにより、又、出来る限り光散乱の少ない透明な皮膜を作成することにより、除くことは可能である。それ故、蛍光性分子の光物理学的異方性 (吸収及び発光の振動子) に着目して、実験結果を解析することを試みた。この報告では、蛍光性分子の光物理学的異方性を明らかにし、配向分布関数の2次及び4次モーメントの定量的な評価を行った結果について述べることにする。

## 2. 理 論

### 2.1 蛍光性分子の吸収及び発光の振動子

一般に、蛍光性分子から発する蛍光は、最低の励起一重項状態 ( $S_1$ ) から基底状態 ( $S_0$ ) への遷移 ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) として観測される。今、蛍光性分子の励起が、 $S_0$  から  $S_1$  への遷移 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) のみに対応している場合には、同一状態間の遷移であるので、吸収及び発光の遷移モーメント、すなわち、吸収軸 ( $A$ ) と発光軸 ( $F$ ) は、一つの分子軸 ( $M$ ) に一致するとみなすことができる。吸収軸と発光軸が一致するという条件での蛍光測定は、励起光の波長を適当に選択することにより、多くの場合可能である。そこで、最も理想的な場合として、吸収軸 ( $A$ ) 及び発光軸 ( $F$ ) に対して完全に異方

\*京都大学工学部高分子化学教室

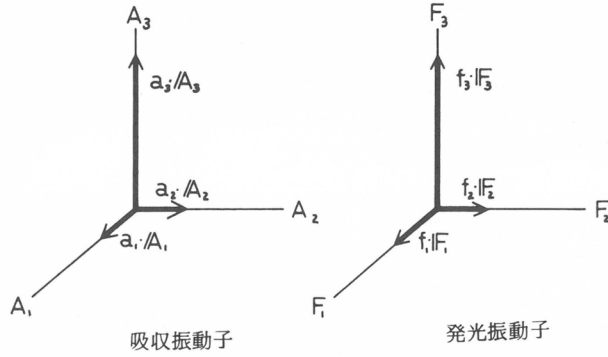


図1 吸収及び発光の振動子

性の軸（線振動子）を仮定し、蛍光偏光成分強度の理論計算を行い実験結果の解析を試みた。しかしながら、線振動子の仮定では、実験結果は十分に解析されず、蛍光性分子はこのような完全異方性を実際には示さないことが判明した。従って、配向分布に関する定量的な評価を行うためには、蛍光性分子の光物理学的異方性について、より正確な知見が必要である。

そこで、まず、吸収及び発光の振動子として、図1に示すような、蛍光性分子内に固定された、直交三軸方向に成分をもつ振動子を考えることにしよう。

ここで、 $\mathbf{A}_1$ 、 $\mathbf{A}_2$ 、 $\mathbf{A}_3$  はそれぞれ単位ベクトルであり、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  は吸収振動子の各成分である。一方、発光についても吸収と同様で、 $\mathbf{F}_1$ 、 $\mathbf{F}_2$ 、 $\mathbf{F}_3$  は単位ベクトルで、 $f_1$ 、 $f_2$ 、 $f_3$  は発光振動子の各成分である。そして、各成分の間には次のような関係があるものとする。

$$\sum_{i=1}^3 a_i^2 = 1 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^3 f_i^2 = 1 \quad (2)$$

## 2.2 蛍光偏光成分強度の計算

試料中の一つの分子が光を吸収して励起される場合、その励起確率 ( $E$ ) は、吸収光波長に対応した励起の遷移モーメント ( $\mathbf{A}$ ) と励起光の電気ベクトル ( $\mathbf{X}$ ) との方向余弦で表わすことが出来る。今、吸収が完全に異方性である場合 ( $a_1 = a_2 = 0$ ) には、次式で与えられる。

$$E_X = E_0 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{A})^2 \quad (3)$$

ここで、 $E_0$  は  $\mathbf{A}$  が  $\mathbf{X}$  に平行な場合の最高励起確率である。一般の振動子の場合には、(3) 式は次式のように書ける。

$$E_X = E_0 \{ a_1^2 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_1)^2 + a_2^2 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_2)^2 + a_3^2 (\mathbf{X} \cdot \mathbf{A}_3)^2 \} \quad (4)$$

又、一つの蛍光分子から発する蛍光を、偏光板を通して測定する場合、その強度は、発光の遷移モーメント ( $\mathbf{F}$ ) と検光子の電気ベクトル ( $\mathbf{Z}$ ) との方向余弦の二乗に比例する(3)、(4)式と同様な関係が成立する。

発光が完全に異方性である場合 ( $f_1 = f_2 = 0$ )

$$F_Z = F_0 (\mathbf{F} \cdot \mathbf{Z})^2 \quad (5)$$

ここで、 $F_0$ は、 $\mathbf{F}$ と $\mathbf{Z}$ が平行な時の最高の蛍光強度である。

一般の発光振動子の場合

$$F_Z = F_0 \{ f_1^2 (\mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{Z})^2 + f_2^2 (\mathbf{F}_2 \cdot \mathbf{Z})^2 + f_3^2 (\mathbf{F}_3 \cdot \mathbf{Z})^2 \} \quad (6)$$

従って、入射光の電気ベクトルを $\mathbf{X}$ 方向とし、検光子の電気ベクトルを $\mathbf{Z}$ 方向とした時に観測される蛍光成分強度は、一般に、次のように書ける。

$$I_{XZ} = E_X \times F_Z \quad (7)$$

蛍光性分子の三次元配向分布が正確に判れば、蛍光偏光成分強度の測定結果より、吸収及び発光の異方性を解析することが可能である。しかしながら、現実には、我々は蛍光性分子を三次元にランダムに配向させる以外には、厳密に規定された配向状態をとらせることが出来ないで、これらの振動子に関する知見を簡単には得ることができない。そこで、蛍光性分子の分子軸 ( $\mathbf{M}$ ) の配向が、一軸円筒対称である系について解析を試みることにしよう。今、分子軸 ( $\mathbf{M}$ ) を一軸円筒対称に配向させるのは、皮膜の中に比べて長さの長い、しかも厚さの比較的厚い皮膜を、長さ方向に一軸延伸することにより可能である。この場合、 $\mathbf{M}$ 軸は延伸方向に一軸円筒対称であり、 $\mathbf{M}$ 軸まわりの分子自身の配向も回転対称である。それ故、この皮膜の測定結果から、 $a_1^2$ 、 $a_2^2$ 、 $f_1^2$ 、 $f_2^2$ の各々の値は評価することが出来ず、それらの平均値 ( $\frac{a_1^2 + a_2^2}{2}$ 、 $\frac{f_1^2 + f_2^2}{2}$ ) が求められるにすぎないことが理解されよう。

計算を簡単にするために、吸収振動子として、 $\mathbf{M}$ 軸まわりに線振動子が角度 $\delta$ でランダムに分布するような振動子モデルを考える。又、発光の振動子としても同様に、 $\mathbf{F}$ 軸まわりに線振動子が角度 $\eta$ でランダムに存在するようなモデルを考えることにする。これらの振動子モデルを図2に示した。

図1の吸収の振動子の $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ と図2の吸収の振動子モデルの $\delta$ との間には次の関係がある。

$$\begin{cases} \cos^2 \delta = a_3^2 \\ \sin^2 \delta = a_1^2 + a_2^2 \end{cases} \quad (8)$$

又、発光の振動子の間には次の関係がある。

$$\begin{cases} \cos^2 \eta = f_3^2 \\ \sin^2 \eta = f_1^2 + f_2^2 \end{cases} \quad (9)$$

ところで、測定装置に固定させた光学座標系をXYZ系とし、配向試料に固定させた座標系をabc系とする。abc系でc軸は、配向試料の延伸方向とし、a軸は試料の皮膜面上にあるものとする。そして、XYZ系とabc系が一

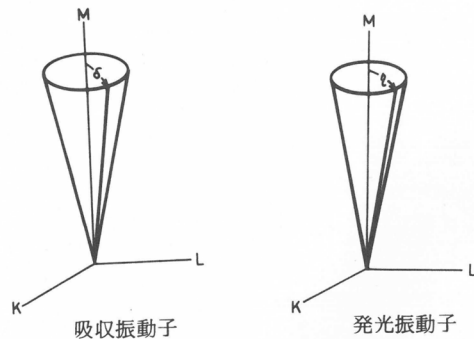


図2 振動子モデル (KLMは分子座標系)

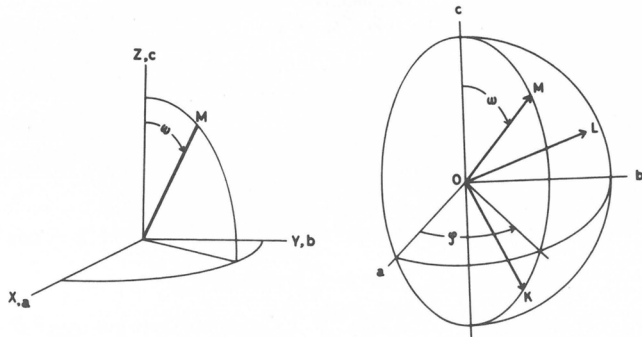


図3 測定装置及び配向試料に固定させた座標系  
XYZ ; 光学座標系 abc ; 配向座標系  
KLM ; 分子座標系

致するように、即ち、XとaそしてZとcが各々一致するように、配向皮膜を測定装置に取り付ける。試料内の分子軸 ( $M$ ) の配向表示を図3に示した。

又、図3に於て、分子軸 ( $M$ ) の極角 $\omega$ 方位角 $\varphi$ に於ける配向分布関数を  $N(\omega, \varphi)$  で表わすと、配向分布関数の2次及び4次のモーメントは次式で与えられる。

$$\langle \cos^2 \omega \rangle = \iint \cos^2 \omega N(\omega, \varphi) \sin \omega d\omega d\varphi \quad (10)$$

$$\langle \cos^4 \omega \rangle = \iint \cos^4 \omega N(\omega, \varphi) \sin \omega d\omega d\varphi \quad (11)$$

ただし、 $N(\omega, \varphi)$  は規格化された分布関数とするので

$$\iint N(\omega, \varphi) \sin \omega d\omega d\varphi = 1 \quad (12)$$

である。

(7) 式を用いて、蛍光偏光成分強度を計算すると、それらの値は2次及び4次モーメント、 $\delta$ 、 $\eta$ の関数として、(13)~(16)式のようになる。ここで、 $K$ は定数である。

$$\begin{aligned} \frac{I_{ZZ}}{K} &= 8 \langle \cos^4 \omega \rangle \{ 9 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 3(\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 1 \} \\ &\quad - 16 \langle \cos^2 \omega \rangle \{ 3 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 2(\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 1 \} \\ &\quad + 8(\cos^2 \delta \cos^2 \eta - \cos^2 \delta - \cos^2 \eta + 1) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{I_{ZX}}{K} &= -4 \langle \cos^4 \omega \rangle \{ 9 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 3(\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 1 \} \\ &\quad + 4 \langle \cos^2 \omega \rangle (6 \cos^2 \delta \cos^2 \eta + 2 \cos^2 \delta - 4 \cos^2 \eta) \\ &\quad - 4(\cos^2 \delta \cos^2 \eta + \cos^2 \delta - \cos^2 \eta - 1) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{I_{XX}}{K} &= 3 \langle \cos^4 \omega \rangle \{ 9 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 3(\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 1 \} \\ &\quad - 2 \langle \cos^2 \omega \rangle \{ 15 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - (\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) - 1 \} \\ &\quad + 11 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - (\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 3 \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{I_{XZ}}{K} &= -4 \langle \cos^4 \omega \rangle \{ 9 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 3(\cos^2 \delta + \cos^2 \eta) + 1 \} \\ &\quad + 4 \langle \cos^2 \omega \rangle (6 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - 4 \cos^2 \delta + 2 \cos^2 \eta) \\ &\quad - 4(\cos^2 \delta \cos^2 \eta - \cos^2 \delta + \cos^2 \eta - 1) \end{aligned} \quad (16)$$

一方、光吸収の二色性についても計算すると、偏光吸収強度は2次モーメントと $\delta$ のみの関数として(17)、(18)式のように与えられる。ここで、 $K'$ は実験条件により決まる定数である。

$$\frac{I_Z}{K'} = 2 \{ (3 \cos^2 \delta - 1) \langle \cos^2 \omega \rangle + 1 - \cos^2 \delta \} \quad (17)$$

$$\frac{I_X}{K'} = (1 - 3 \cos^2 \delta) \langle \cos^2 \omega \rangle + 1 + \cos^2 \delta \quad (18)$$

さて、(13)~(18)式を用いて次のようなパラメータ-A, B, Cを定義しよう。

$$A = \frac{I_Z}{I_Z + 2 I_X} = \frac{1}{2} \{ (3 \cos^2 \delta - 1) \langle \cos^2 \omega \rangle + 1 - \cos^2 \delta \} \quad (19)$$

$$B = \frac{I_{ZZ} + 2 I_{ZX}}{I_{ZZ} + 2 I_{XZ}} = \frac{\langle \cos^2 \omega \rangle (3 \cos^2 \delta - 1) - \cos^2 \delta + 1}{\langle \cos^2 \omega \rangle (3 \cos^2 \eta - 1) - \cos^2 \eta + 1} \quad (20)$$

$$C = \frac{I_{ZZ} + 2 I_{ZX}}{I_{ZZ} + 2 I_{ZX} + 2 I_{XZ} + \frac{8}{3} I_{XX}} = \frac{3 \{ (3 \cos^2 \delta - 1) \langle \cos^2 \omega \rangle + 1 - \cos^2 \delta \}}{2 \{ (2 \cos^2 \delta + 2 \cos^2 \delta - 1 - 3 \cos^2 \delta \cos^2 \eta) \langle \cos^2 \omega \rangle + 2 \cos^2 \delta \cos^2 \eta - \cos^2 \delta - \cos^2 \eta + 3 \}} \quad (21)$$

今、もしも、吸収及び発光軸が完全に異方性である場合には、AとCは配向分布関数の2次モーメントに等しい。パラメーターA, B, C共に $\langle \cos^4 \omega \rangle$ の項が含まれていない。従って、一軸円筒対称配向皮膜の吸収二色性及び蛍光偏光成分強度の測定結果より、吸収及び発光の異方性パラメーター $\delta$ ,  $\eta$ を解析することができる。同時に、配向分布関数の2次及び4次モーメントの絶対値を求めることが出来る。

パラメーターBは、吸収と発光の異方性を評価するためのパラメーターである。延伸皮膜中の分子軸(M)の配向挙動が、Kratkyタイプのアフィン変形機構によるものであると仮定し、<sup>15)</sup>  $\delta$ 及び $\eta$ を適当に選りBの値を計算した。延伸倍率に対してプロットすると、図4に示す曲線が得られた。

ここで、 $\cos^2 \delta$ として0.975を選び、 $\cos^2 \eta$ の値を1から0.9まで変化させた。配向が進むに従って、各曲線は $\cos^2 \delta / \cos^2 \eta$ の値に近づいていくことが判る。それ故、高延伸試料の測定結果よりBの値を求めれば、 $\delta$ 及び $\eta$ に関する知見が得られることが期待される。

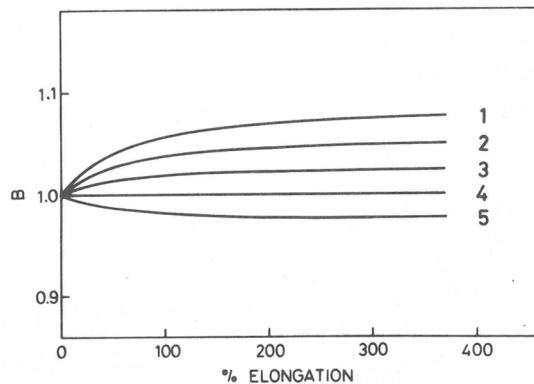


図4 パラメーターBの延伸による変化の計算

|                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| $\cos^2 \delta = 0.975$ | 1 ; $\cos^2 \eta = 0.900$ |
|                         | 2 ; " = 0.925             |
|                         | 3 ; " = 0.950             |
|                         | 4 ; " = 0.975             |
|                         | 5 ; " = 1.000             |

### 3. 実験及び結果

#### 3.1 実験

まず、励起及び発光が同じ電子遷移

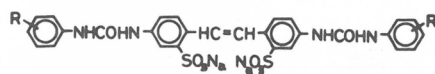


図5 ホワイテックスRPの構造式

( $S_1 - S_0$ ) であるという理論計算上で仮定した振動子の条件を満すよう、できるかぎり純粋な  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移を励起することの出来る蛍光性分子を選択した。この分子の吸収、発光及び励起スペクトルを、分光光度計、蛍光光度計を用いて測定し  $S_1 - S_0$  遷移を確めた。更に、励起光波長を変化させ、系から発する蛍光の偏光度の変化 (励起偏光スペクトル) を測定し、 $S_1 - S_0$  以外の他の遷移が混り込んでいないかを考察した。この研究のための蛍光性分子として、スチルベン誘導体の蛍光増白剤、ホワイトテックス RP (住友化学社製) を選んだ。この分子の構造式を図 5 に示した。

この蛍光性分子については、上記の各スペクトル測定結果より判断して、特に精製は行わなかった。又、媒体としては光散乱の少ない透明な高分子として、蛍光性分子が水溶性であるため、ポリビニルアルコール (PVA) を選んだ。PVA は市販品で、平均重合度約 500、けん化度約 86% のものを使用した。尚、この試料が非蛍光性であることを確かめた上で精製等は行っていない。

試料皮膜は、約 10% PVA 水溶液を 50°C の乾燥器中、常圧で水を蒸発させることにより作成した。蛍光性分子 (ホワイトテックス RP) は、あらかじめ、PVA 水溶液中に分散させておいたが、濃度は皮膜中での蛍光性分子濃度が  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  mol/l の適当な濃度となるように調節した。配向試料は、無配向皮膜を 100°C の熱気流中約 100%/min の延伸速度で変形することにより、得られた。この際、蛍光性分子の配向が延伸軸まわりの一軸円筒対称となるよう、皮膜の長さを巾に比べて十分長く取った。

試料皮膜の蛍光偏光成分強度の測定には、筆者らが設計試作した蛍光偏光光度計<sup>16)</sup>を用いた。蛍光性分子の励起は、365 nm の水銀ランプの輝線で行い、蛍光測光はカットオフフィルターを用いて行った。測光した蛍光は 420 nm 以上のものであった。

### 3.2 実験結果

蛍光性分子として選択したホワイトテックス RP の吸収、蛍光、励起及び励起偏光の各スペクトル測定結果を図 6 に示した。

図 6 より、蛍光スペクトルが吸収の第一主吸収帯に対応するスペクトルとほぼ鏡像関係にあり、し

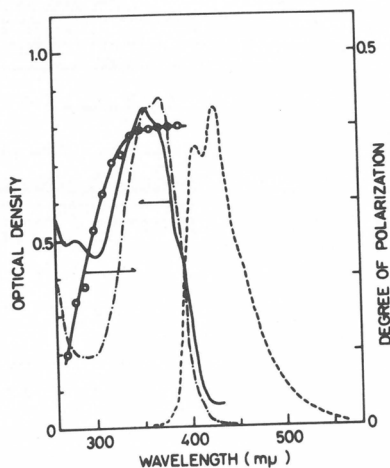


図 6 ホワイトテックス RP の各種スペクトル  
 ———— ; 吸収スペクトル  
 - - - - - ; 蛍光スペクトル  
 - · - · - ; 励起スペクトル  
 ○—○— ; 励起偏光スペクトル

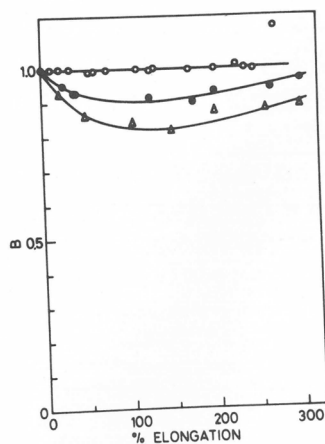


図 7 パラメーター B の延伸による変化の測定  
 蛍光性分子濃度 ○ ;  $10^{-4}$  mol/l  
 ● ;  $10^{-3}$  mol/l  
 △ ;  $2 \times 10^{-3}$  mol/l



かも、365 nm に於ける励起偏光スペクトルが一定の値を示すことから、365 nm の水銀ランプの輝線でこの蛍光性分子を励起した場合、第一主吸収帯のみを励起させることが出来るといえよう。それ故、この系では、2.1 で述べた吸収軸と発光軸が一致するという条件が満たされている。

無配向及び配向皮膜での蛍光偏光成分強度 ( $I_{ZZ}$ ,  $I_{ZX}$ ,  $I_{XZ}$ ,  $I_{XX}$ ) の測定結果から、式 (20) で定義したパラメーターBの値を計算した。皮膜中での蛍光性分子濃度、 $2 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$  及び  $10^{-4}$  mol/l の各試料についてのBの値を、延伸倍率に対してプロットしたのが図7である。

ここで、試料の延伸倍率は、あらかじめ皮膜上に印した目盛の伸びより決定した。蛍光性分子濃度、 $2 \times 10^{-3}$  及び  $10^{-3}$  mol/l では、蛍光性分子相互のエネルギー移動により、Bの値が大きく変化しているものと考えられる。これがエネルギー移動によるものであるという根拠は、濃度が高い程Bの値の減少が大きく、そして、高延伸試料に於てエネルギー移動による効果がほとんどないと考えられる、 $10^{-4}$  mol/l 濃度のBの値に近づく傾向にある点である。(何故なら、もしも、蛍光性分子が完全に一軸配向すると、エネルギー移動の効果が全く消えてしまうからである。)従って、 $10^{-4}$  mol/l の蛍光性分子濃度では、エネルギー移動の影響がほとんどなく、この場合パラメーターBの値は1にほぼ等しいと結論出来る。

今、Bの値が1に等しいとすると、式 (20) より  $\delta$  と  $\eta$  とが等しく、吸収と発光の振動子の異方性が同じであるということになる。 $\delta = \eta$  の関係を使って、無配向皮膜のパラメーターCの値より  $\delta$  を計算すると、 $\cos^2 \delta = 0.952$  が得られた。この値を使って、配向分布関数の2次及び4次モーメントを算出することが出来る。 $10^{-4}$  mol/l 濃度の各延伸皮膜について、2次及び4次モーメントの計算結果を皮膜の延伸率に対してプロットしたのが図8である。

図8には、分子軸 ( $M$ ) の配向分布がKratky タイプのアフィン変形機構によるものであると仮定して計算した結果を実線で示した。延伸初期においては、2次及び4次モーメント共に、ほぼこの理論曲線上にのっている。即ち、配向はアフィン変形で説明することが出来る。しかしながら、延伸率50% ~ 200% まででは、アフィン変形機構によるよりもむしろ配向が進む傾向にあるといえる。全体的

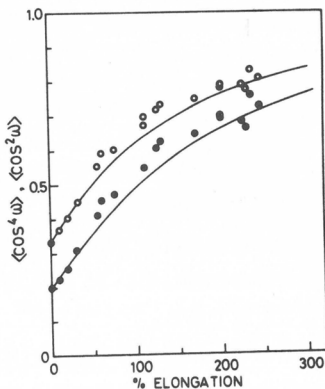


図8 配向分布の2次及び4次モーメントの延伸率依存性  
○ ;  $\langle \cos^2 \omega \rangle$ , ● ;  $\langle \cos^4 \omega \rangle$   
実線はアフィン変形を仮定して求めた理論曲線

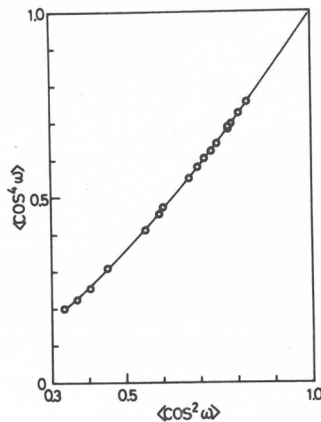


図9 延伸皮膜の2次及び4次モーメントの比較  
実線はアフィン変形を仮定して求めた理論曲線

に測定点がばらついているようだが、これは皮膜の延伸率評価に誤差が生じたためと考えられる。

次に、同じ延伸皮膜の4次モーメントを2次モーメントに対してプロットしてみた。その結果を図9に示す。

このプロットは非常によく一つの曲線にのっている。ここで示した実線の曲線は、アフィン変形機構を仮定して計算した理論曲線であり、配向の分布関数が回転楕円体のものと同じ曲線である。図8では、延伸率が50%~200%に於てアフィン変形機構よりも少し配向が進む傾向にあったが、このような場合でも、分子軸の配向分布関数の形は変わらず、回転楕円体であることが図9より結論される。

#### 4. 考 察

蛍光性分子の吸収及び発光の光物理学的異方性に関する研究は、主として、種々の電子遷移間の遷移モーメントの方向を実験的に求める手段として、古くから行われてきた。<sup>17)</sup> 低温剛体溶媒中での蛍光偏光度の測定、<sup>18)</sup> 溶液中の蛍光偏光度の測定結果を分子の回転拡散を凍結した状態に外挿した極限偏光度( $P_0$ )の測定、<sup>19)</sup> 及び延伸皮膜中あるいは結晶中に於ける配向状態での吸収及び発光の異方性の測定<sup>20)</sup>がこの研究の主なものである。最近では、三重項電子状態の計算結果を確める実験として、剛体溶媒中での閃光法によるT-T吸収の異方性が多く調べられている。<sup>21)</sup>

ところで、これらの実験結果の説明として、ほとんどが定性的な評価しか行われていない。定量的な評価は、極限偏光度( $P_0$ )の値から、吸収及び発光の両振動子が共に線振動子であると仮定しPerrin及びLevshinによって導びかれた関係式<sup>22, 23)</sup>を用いて、両振動子のなす角度を求めるに終わっている。即ち、吸収及び発光の両線振動子が互になす角度( $\theta$ )と極限偏光度( $P_0$ )との関係は、次式のように示される。

$$P_0 = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{3 + \cos^2 \theta} \quad (22)$$

明らかに、同じ遷移に属する吸収及び発光を観測する場合には、振動子のなす角度での議論は全く意味がない。従って、分子軌道の計算結果を十分に説明出来ないのは当然であろう。線振動子以外の振動子に対する取り扱い、物理的意味について深く考慮されていないが、Jablonskiが報告している。<sup>24)</sup>しかしながら、実験結果の説明に使われた例はないようである。

これまでの異方性の測定は、無配向状態での吸収及び発光の異方性、配向状態での吸収の異方性、又は、配向状態での発光の異方性に基づいていた。即ち、吸収と発光、配向と吸収、及び、配向と発光の二重の異方性を利用したものである。一方、この研究では、配向状態での吸収及び発光の異方性を測定している。即ち、配向、吸収、発光と三重の異方性が掛かり合っている。従って、吸収及び発光の振動子に対する現象論的な説明を行うことが可能となった訳である。

この取り扱いでは、蛍光性分子の配向が一軸円筒対称であったため、分子軸まわりの異方性に関する知見は、残念ながら得られなかった。蛍光性分子の三次元の光物理学的異方性を知るためには、更に、蛍光性分子を高次の配向をさせる必要がある。尚、三次元の異方性に関しては、現在解析中である。

この蛍光性分子の極限偏光度を求めるため、グリセリン溶液中温度を変化させて偏光度を測定した。偏光度の逆数を $T/\eta$  ( $T$ :絶対温度,  $\eta$ : $T$ Kに於けるグリセリンの粘度)に対してプロットすると、Perrinの関係式が成立し、 $T/\eta$ を0に外挿した $1/P$ の値より極限偏光度0.452が得られ

た。ところで、PVA無配向皮膜中での偏光度の値は0.443であり、両者の一致はまずまずであるといえる。又、PVA無配向皮膜中での偏光度を温度を変化させて測定したが、80℃まで全く変化せず、皮膜中では蛍光性分子の運動が蛍光の寿命中(数ナノ秒)凍結されているものとみなすことが出来た。

PVA皮膜中の蛍光性分子の配向分布は、延伸初期に於てアフィン変形機構でよく説明出来ることが判ったが、この結果は偏光成分強度の角度分布を複屈折補正した結果とよい一致がみられた。<sup>14)</sup>

## 文 献

- 1) M. Kashiwagi & I. M. Ward; *Polymer*, 13, 145 (1972)
- 2) J. Parvis, D. I. Bower & I. M. Ward; *Polymer*, 14, 398 (1973)
- 3) Y. Nishijima, Y. Onogi & T. Asai; *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, 9, 461 (1966)
- 4) Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai & M. Ogawa; *ibid.*, 9, 465 (1966)
- 5) Y. Nishijima & Y. Onogi; *ibid.*, 11, 395 (1968)
- 6) Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai & R. Yamazaki; *ibid.*, 11, 399 (1968)
- 7) Y. Nishijima, Y. Onogi, T. Asai & R. Yamazaki; *ibid.*, 11, 403 (1968)
- 8) Y. Nishijima & T. Asai; *ibid.*, 11, 419 (1968)
- 9) Y. Nishijima & T. Asai; *ibid.*, 11, 423 (1968)
- 10) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演習, 22, 1 (1965)
- 11) 西島安則; 日本化学繊維研究所講演習, 24, 1 (1967)
- 12) Y. Onogi & Y. Nishijima; *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, 14, 533 (1971)
- 13) Y. Onogi & Y. Nishijima; *ibid.*, 14, 537 (1971)
- 14) Y. Onogi & Y. Nishijima; *ibid.*, 14, 541 (1971)
- 15) O. Kratky; *Kolloid Z.*, 101, 248 (1933)
- 16) Y. Nishijima, Y. Onogi & T. Asai; *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, 11, 391 (1968)
- 17) P. P. Feofilov; "The Physical Basis of Polarized Emission" (English translation) Consultants Bur. New York (1961)
- 18) W. E. Kurtin & P. S. Song; *Photochem. & Photobiology*, 7, 263 (1968)
- 19) G. Weber; "Polarization of the Fluorescence of Solution" in "Fluorescence and Phosphorescence Analysis" (Ed. D. M. Hercules) Interscience New York (1966) P. 217
- 20) J. Kayser; *Z. Phys.*, 178, 445 (1964)
- 21) H. Labhart & W. Heinzelmann "Triplet-triplet Absorption Spectra of Organic Molecules" in "Organic Molecular Photophysics" vol. 1 §6 P. 297 John Wiley & Sons Inc. London (1973)
- 22) F. Perrin; *Ann. Phys.*, 12, 169 (1929)
- 23) V. L. Levshin; *Z. Phys.*, 32, 307 (1925)
- 24) A. Jablonski; *Z. Phys.*, 96, 236 (1935)



# 連鎖移動ラジカル重合体の末端基定量

岩田博夫<sup>\*</sup>, 長岡 聡<sup>\*</sup>, 筏 義人<sup>\*</sup>

## 1. 緒 言

ビニル重合においては、添加連鎖移動剤へラジカル移動が起こると、移動剤切片が生成重合体中に組み込まれる<sup>1)</sup>。従来までに行なわれたラジカル重合における連鎖移動反応に関する研究は、主として添加連鎖移動剤濃度と生成重合体の重合度との関係とか移動剤の反応性に限られ、重合体末端に結合した移動剤切片量をラジカル重合の動力学的見地から研究した例は少ない<sup>2,3)</sup>。その理由は、生成重合体の重合度が比較的高くなると、末端基の定量が困難になるためと思われる。

本研究の目的は、末端基定量を薄層クロマトグラフィにより行うこと、得られた結果を動力学から予想される結果と比較することおよび高分子間カップリング反応に用いることのできるプレポリマーを連鎖移動重合を利用して合成することである。最近、薄層クロマトグラフィは高分子化学の分野においても有力な分析手段となることが認められつつあるので、末端基定量に対して薄層クロマトグラフィが有効であるかどうかを調べることは興味深い。

本報においては、塩化トリクロロアセチル (TCAC) の存在下におけるスチレンのラジカル重合および2-アミノエタンチオール塩酸塩 (AET·HCl) 存在下におけるメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合について報告する。いずれも強力な連鎖移動剤であることが知られている<sup>4,5)</sup>。連鎖移動反応の結果、末端に塩化アシル基をもつポリスチレン (PS) および末端アミノ基をもつ PMMA の生成することが期待される。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

スチレンとMMAは常法により精製した。2-アミノエタンチオール (AET) はエチレンイミンと硫化水素とから合成し<sup>6)</sup>、使用直前に昇華法により精製した。AET·HClはこの水溶液に塩酸を加えることによって得た。TCACおよびその他の試薬は市販品であり、蒸留により精製した。

### 2.2 重 合

重合開始剤には所定量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)を用いた。この開始剤を含むスチレン-TCAC混合物を凍結-融解を繰返して脱気したのち、 $10^{-5}$  mmHgの減圧下で封管した。MMA-AET·HCl混合系の場合には、所定量のAET·HClを完全に溶解するために

\*京都大学工学部高分子化学教室

メタノールを50 vol% だけ添加したのち、凍結させないで脱気した。いずれの場合も、重合は60°Cで行い、重合率は10%以下に抑えた。重合液は多量のメタノールに投下し、生成重合体を沈殿させた。このメタノール投下により、PS末端に結合している塩化アシル基はメチルエステルに変換する。なお、スチレン重合液の一部は、メタノールに投下しないで減圧濃縮により乾燥したのち、ジオキサンに溶解した。この溶液に水を50 vol% 加えて、末端塩化アシル基をカルボキシル基に変換した。スチレンおよびMMA重合体は再溶解-再沈殿を繰返して精製したのち、減圧乾燥した。重合速度は、得られた重合体の重量から求めた。

数平均重合度 $\bar{p}_n$ は、25°Cにおける $[\eta]$ を測定し、次の粘度式を用いて求めた。

$$[\eta] = 33.5 \times 10^{-4} \bar{p}_n^{0.73} \quad (\text{PS, ベンゼン})^7) \quad (1)$$

$$[\eta] = 17.3 \times 10^{-4} \bar{p}_n^{0.71} \quad (\text{PMMA, アセトン})^8) \quad (2)$$

### 2.3 薄層クロマトグラフィ

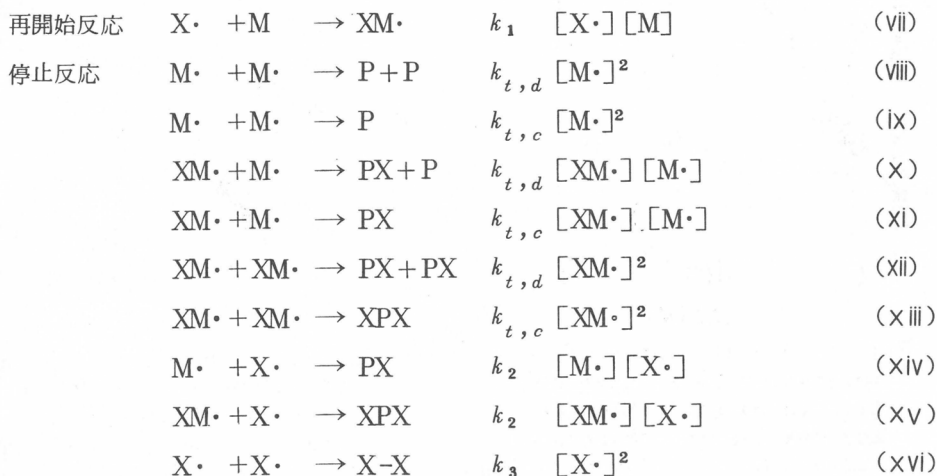
シリカゲル板をメタノールで展開後、使用直前に110°Cにて1時間活性化した。各重合体の0.1%クロロホルム溶液の10 $\mu\ell$ をシリカゲル板にデポジット後、室温下において、PSの場合はベンゼンにて、PMMAに対しては酢酸エチルにて展開した。比較のために、極性末端基-COOHおよび-NH<sub>2</sub>HClをそれぞれ-COOCH<sub>3</sub>および-NHCOCH<sub>3</sub>に変換した重合体に対しても薄層クロマトグラフィを行った。極性末端基をもつ重合体の全重合体に対する重量分率は、得られたクロマトグラムの上展開スポット( $R_f = 1$ )および下部出発スポット( $R_f = 0$ )を10%過塩素酸水溶液(PSの場合)およびヨウ素の10%メタノール溶液(PMMAの場合)で発色したのち、デンストメトリーを行って求めた。PSのデンストメトリーは透過白色光を用い、PMMAに対しては420mmの反射光を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 重合体1分子あたりに結合した移動剤切片の数を求めるのに必要な動力学式

一般に連鎖移動剤SXの存在下でラジカル重合を行うと、重合体末端に結合した移動剤切片Xの数が0, 1および2個の重合体を得られる。本実験の場合のXは反応活性な官能基、すなわち塩化アシル基またはアミノ基である。両末端にXをもつ重合体(末端基数=2)をXPX, 片末端のみにXをもつ重合体(末端基数=1)をPX, いずれの末端にもXをもたない重合体(末端基数=0)をPと名付ける。そうすると、それぞれの重合体の重量分率 $w_{XPX}$ ,  $w_{PX}$ ,  $w_P$ は、次の重合素反応を仮定することにより求まる。





ここで用いた記号は、通常の意味をもっている。単量体、重合体、開始剤およびメタノールへの連鎖移動反応は、添加連鎖移動剤へのそれに対して生成確率が低いので無視した。反応 (xiv) ~ (xvi) は全重合反応速度の低下を考慮するために導入した。

あとで考察するように、本実験における薄層クロマトグラフィではPXとXPXとを区別できず、区別できるのはPと(PX+XPX)との差異である。従って、われわれの薄層クロマトグラフィでは $w_p$ を求めることができる。重合体Pが反応(v), (viii), (ix)および(x)により生成することを考慮すると、 $w_p$ は単量体濃度[M]および移動剤濃度[SX]の関数として次式で表わされる。

$$w_p = \frac{(R_i k_t)^{1/2} \left[ \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\} \left\{ k_{tr} [SX] (k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2}) + R_i k_t \right\} \right]}{\left\{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^3 \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + \frac{\lambda k_1 k_t}{k_2} [SX] [M] (R_i k_t)^{1/2} \right\}} \quad (3)$$

ここで $k_t$ ,  $\lambda$ はそれぞれ( $k_{t,d} + k_{t,c}$ )および $k_{t,d}/k_t$ である。式(3)および $w_{px}$ ,  $w_{xpx}$ に対する式の誘導は付録Aに示した。この誘導において、 $k_2$ はallenらに従って<sup>9)</sup>、 $(k_3 k_t)^{1/2}$ に等しいと仮定している。

式(3)中に表われる反応速度定数の中で、 $k_p$ ,  $k_{tr,c}$ ,  $k_{t,d}$ は文献から知ることができ、 $R_i$ も開始剤の分解速度定数 $k_d$ および開始剤効率 $f$ が既知なので容易に知ることができる。 $k_{tr}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ は $R_p$ および $\bar{p}_n$ から次式を用いて求められる。

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_{tr}}{k_p (R_i/k_t)^{1/2} \left\{ (R_i k_t)^{1/2} + \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] \right\}} \cdot \frac{[X]}{[M]} + \frac{1}{k_p [M] (R_i/k_t)^{1/2}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\bar{p}_n} = \frac{1}{\bar{p}_{n,0}} + \frac{k_{tr}}{k_p} \cdot \frac{[SX]}{[M]} \left[ 1 + \frac{(1-\lambda)(R_i k_t)^{1/2}}{2 \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}} \right] \quad (5)$$

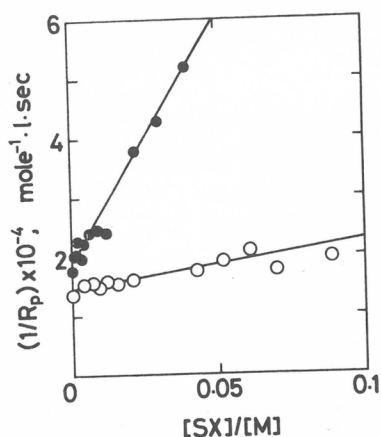


Fig. 1. Overall rates of polymerization  $R_p$  in styrene-trichloroacetyl chloride and MMA-2-aminoethanethiol hydrochloride polymerizations at 60°C: (o) styrene ( $[AIBN]=8.72 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ); (●) MMA ( $[AIBN]=1.42 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $[\text{methanol}]=50 \text{ vol}\%$ ); (—) calculated according to eq 4 with kinetic data.

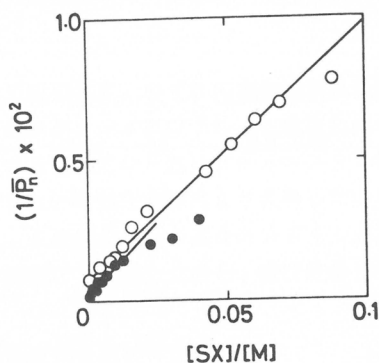


Fig. 2. Number-average degrees of polymerization  $\bar{P}_n$  in styrene-trichloroacetyl chloride and MMA-2-aminoethanethiol hydrochloride polymerizations at 60°C: (o) styrene ( $[AIBN]=8.72 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ); (●) MMA ( $[AIBN]=1.42 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $[\text{methanol}]=50 \text{ vol}\%$ ); (—) calculated according to eq 5 with kinetic data.

$$\frac{1}{\bar{P}_{n,o}} = \frac{(1+\lambda)(R_i k_t)^{1/2}}{2k_p[M]} \quad (\text{for } \frac{[SX]}{[M]} = 0) \quad (6)$$

これらの式は上述の素反応から誘導できる(付録Aを見よ)。なお、 $k_1$ と $k_2$ とは別々に求めることはできず、単に $k_1/k_2$ という比でしか求まらない。興味あることに、 $1/\bar{P}_n$ と $[SX]/[M]$ との間の関係式として知られているMayoの式は、 $\lambda=1$ または $k_2=0$ の場合にしか直線とはならない。

式(3)~(6)は、一般の重合反応に対して成立する。もし連鎖移動反応が破壊的でないならば、反応(XIV)~(XVI)は無視できるので、動力学式はもっと簡単になる。さらにまた、両末端に官能基Xをもたない重合体Pの重量分率 $w_p$ も $\bar{P}_n$ または $\bar{P}_{n,o}/\bar{P}_n(=r)$ の関数として次式のように導くことができる。

$$w_p = \frac{2 \left[ \left\{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \right\}^3 + 2(\lambda^2-1)(r-1) \right]}{\left\{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \right\}^3} \quad (7)$$

この式の誘導は付録Bに示した。従って、連鎖移動反応が破壊的でないならば、 $\bar{P}_n$ の値さえ知ることができれば $w_p$ を求めることができる。

### 3.2 重合

全重合速度の逆数 $1/R_p$ と $\bar{P}_n$ を $[SX]/[M]$ に対して図1および2にプロットした。AIBNの初濃度は、スチレンの場合が $8.72 \times 10^{-3} \text{ mole } \ell^{-1}$ およびMMAの場合が $1.42 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \ell^{-1}$ である。図に見られるように、 $1/R_p$ と $[SX]/[M]$ および $1/\bar{P}_n$ と $[SX]/[M]$ との間に直線性が認められる。これらの結果から $k_{tr}$ と $k_1/k_2$ を算出するためには、 $k_p$ 、 $k_t$ 、 $\lambda$ を知らねばならない。よく知られているようにスチレンの重合では専ら再結合停止反応が進行し、



MMAの停止は、不均化反応であるので<sup>10)</sup>ここではスチレンに対しては $\lambda = 0$ 、MMAに対しては $\lambda = 1$ と仮定する。本実験においては、連鎖移動反応が顕著に起こるので、この仮定はほとんど何の影響も与えない。 $R_i$ 、 $k_p$ 、 $k_t$  に関しては、スチレンに対してはMathesonらの文献値<sup>11)</sup> ( $R_i = 1.47 \times 10^{-7} \text{ mole} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 $k_p = 176 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 $k_t = 7.2 \times 10^7 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )を、MMAの重合の場合にはO'Brien-Gornickらの文献値<sup>12)</sup> ( $R_i = 1.38 \times 10^{-8} \text{ mole} \cdot \ell^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 $k_p = 573 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 $k_t = 2.78 \times 10^7 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )を採用する。結局、これらの文献値、式(4)と(5)および図1、2の実験値から、 $k_{tr}$ と $k_1/k_2$ の値を求めることができる。図1、2中の実線は、式(4)と(5)に次の値を代入することによって描いたものである。

スチレン-TCAC重合

$$k_{tr} = 15.4 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad k_1/k_2 = 4.5 \times 10^{-8}$$

MMA-AET·HCl重合

$$k_{tr} = 60.2 \ell \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad k_1/k_2 = 3.9 \times 10^{-8}$$

従って、連鎖移動定数 $C_s$ はスチレン-TCAC系の場合0.093、MMA-AET·HCl系の場合0.11となる。図1に見られる $[SX]/[M]$ に対する $1/R_p$ の上昇は、破壊的連鎖移動反応がいずれの重合系、特にMMA-AET·HClにおいて強く起こっていることを示している。

$1/\bar{P}_n - [SX]/[M]$  プロットは、非破壊的連鎖移動の場合の理論曲線にほぼ一致している(この理論曲線は実線にほぼ一致するので、図2には示していない)。

注目すべきことには、AET·HClの代りに遊離型のAET( $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ )を連鎖移動剤に用いた場合には、ほとんど連鎖移動反応が起こらなかった。

### 3.3 薄層クロマトグラフィ

PS試料に対する典型的な薄層クロマトグラムを図3に示す。記号Hおよび $M_e$ は、それぞれPSの末端がカルボキシル基およびメチルエステル基であることを示す。試料22の $\bar{P}_n$ は100であり、試料34の $\bar{P}_n$ は840である。試料35は $[SX]/[M] = 0$ の条件下で得られたもので、 $\bar{P}_n$ は1340である。試料22- $M_e$ および34- $M_e$ の薄層クロマトグラムは、その展開速度が展開剤

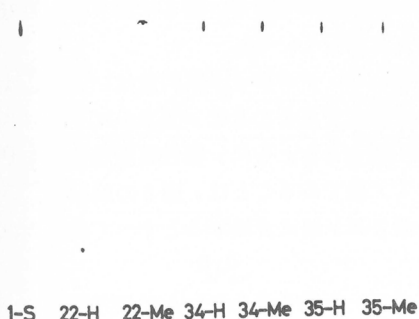


Fig. 3. Examples of thin layer chromatograms of PS specimen (gel, silica; developer, benzene; indicator, perchloric acid). See the text for the code of specimen.

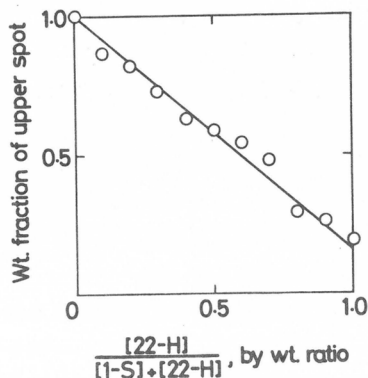


Fig. 4. Weight fraction of upper spot in the thin layer chromatogram determined by a densitometer for mixtures of a PS specimen (22-H) and the standard PS (1-S).

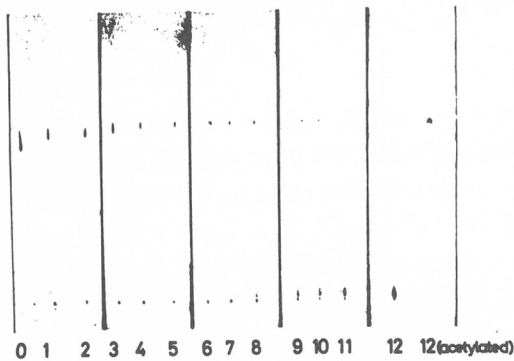


Fig. 5. Thin layer chromatograms of PMMA specimen (gel, silica; developer, ethyl acetate; indicator,  $I_2$ ). The sample number corresponds to the  $[SX]/[M]$  mole ratio as follows: 0 (0); 1 (0.0005); 2 (0.001); 3 (0.001); 3 (0.002); 4 (0.003); 5 (0.004); 6 (0.006); 7 (0.009); 8 (0.012); 9 (0.016); 10 (0.022); 11 (0.036); 12 (0.040).

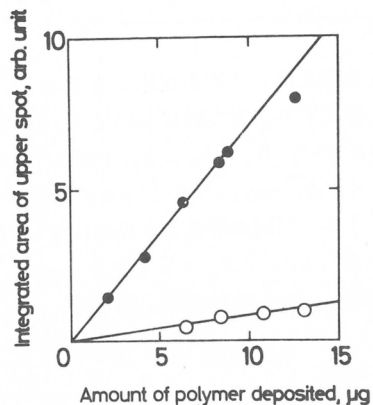


Fig. 6. Relationship between the integrated area of upper spot and the amount of polymer deposited: (o) PMMA, sample number 11; (●) the standard PMMA.

および官能基をもたない標準PSのそれと同一であることを示している。しかし、22-Hおよび34-Hの場合には、試料の一部が展開されずにデポジット点に留まっている。このことは、この試料重合体は官能基末端をもつものともたないものとの混合物であり、前者はその極性末端基のシリカゲルへの強い吸着のために  $R_f = 0$  の位置に留まることを示している。35-Hおよび35- $M_e$  の両者とも完全に展開されてしまっているのは、もともと両者とも官能基をもっていなかったことから考えて当然である。以上の薄層クロマトグラフィの結果は、TCAACの存在下でスチレンをラジカル重合した場合には、少なくともその一部は末端に塩化アシル基をもっていることを示している。薄層クロマトグラフィにおいて展開された重合体の分率は、末端に移動剤切片をもたない重合体の分率  $w_p$  に等しいことになる。デントメトリーの精度を調べるために、22-Hと標準PS(1-S)とから混合物を作り、その薄層クロマトグラフィを測定した。結果を図4に示す。縦軸は、非展開量(クロマトグラム下部のスポット)と展開量(クロマトグラム上部のスポット)の合計に対する展開量の分率であり、横軸は、混合物中における22-Hの重量分率である。図4に見られる良好な直線性は、デントメトリーが  $w_p$  の決定に有効であることを示している。

図5に全PMMA試料に対する薄層クロマトグラムを示した。デポジット試料量はいずれも10  $\mu\text{g}$  である。試料番号、つまり重合液の  $[SX]/[M]$  が増大するとともに、明らかに下部のスポットの分率は増大している。このことは、  $[SX]/[M]$  が高くなるとともに、極性官能基をもつPMMAの分率が増大することを示している。この極性基がアミノ基であることは、図5の試料に見られるように、塩化アセチルで反応すると、つまりアミノ基を酸アミド基に変換するとすべて展開されることから明らかである。

展開されたMMA重合体の重量分率を知るために、デポジット量を変えたときの展開量をデントメトリーにより求めた。その結果の一例を、末端アミノ基をもたない標準PMMAに対する結果とともに図6に示した。デントメータに示される積分値は、PMMAのデポジット量に比例している。標準PMMAの勾配に対する試料PMMAの直線勾配の比が  $w_p$  値を与える。

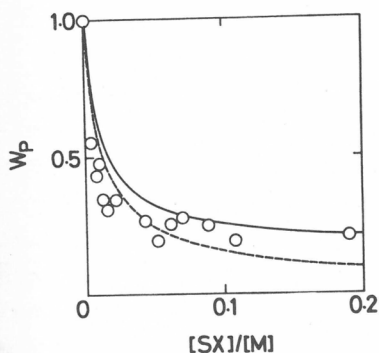


Fig. 7. Plots of weight fraction  $w_p$  of PS carrying no transfer agent fragment X against  $[SX]/[M]$ : (o) observed values; (—) calculated according to eq 3; (-----) calculated according to eq B1 which is valid for non-degradative transfer.

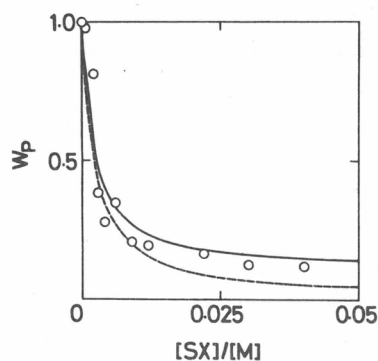


Fig. 8. Plots of weight fraction  $w_p$  of PMMA carrying no transfer agent fragment X against  $[SX]/[M]$ : (o) observed values; (—) calculated according to eq 3; (-----) calculated according to eq B1 which is valid for non-degradative transfer.

### 3.4 $w_p$ の実測値と計算値との比較

前述したように、重合によって得られた重合体は、末端官能基数の異なる三種の重合体の混合物 (P, PX, XPX) である。われわれは、ベンゼンおよび酢酸エチル以外の溶媒による展開も試みたが、PXとXPXとを薄層クロマトグラフィ的に分離することはできず、薄層クロマトグラムの上部のスポット分率つまり  $w_p$  しか求めることはできなかった。

この実測値  $w_p$  を  $[SX]/[M]$  に対して図7 (PS) および図8 (PMMA) に対してプロットした。実線は式(8)に基づいて動力学データから計算した曲線を示したもので、破線は非破壊的連鎖移動に対する理論式(付録B中の式(B1))に基づいて計算した曲線である。実測値も計算値も  $[SX]/[M]$  が増加するとともに、最初は急速に減少するが、その後の減少はゆるやかになる。実

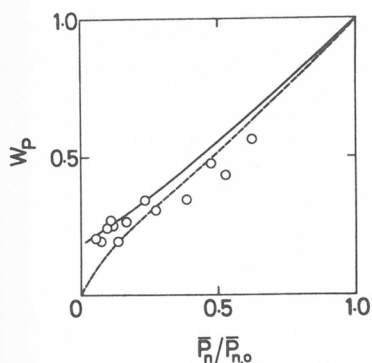


Fig. 9. Plots of weight fraction  $w_p$  of PS carrying no transfer agent fragment X against  $\bar{P}_n/\bar{P}_{n,0}$ : (o) observed values; (—) calculated according to eq 7; (-----) calculated according to eq B7 which is valid for non-degradative transfer.

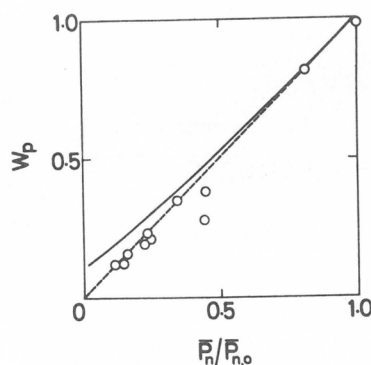


Fig. 10. Plots of weight fraction  $w_p$  of PMMA carrying no transfer agent fragment X against  $\bar{P}_n/\bar{P}_{n,0}$ : (o) observed values; (—) calculated according to eq 7; (-----) calculated according to eq B7 which is valid for non-degradative transfer.

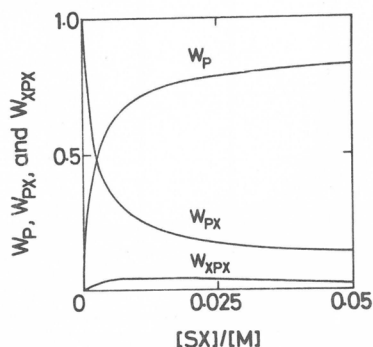


Fig. 11.  $w_p$ ,  $w_{px}$  and  $w_{xpx}$  values for PMMA calculated according to eq A10, A11, and A12.

を算出した。PMMAに対する結果を示したのが図11である。この場合、停止反応は不均化により起こると仮定した。図によると、 $w_{xpx}$ も $w_{px}$ ほど大きくはないが、ある有限値を示す。不均化停止反応においてもXPXが生成するのは、反応(XV)によりXP・とX・との結合反応が起こると考えたためである。

簡単に生成重合体の重合度と末端基含量との関係を検討した。用いた試料は $[SX]/[M]=0.0109$ の存在下で得られたPMMAで、これを11区分に分別し、各区分について薄層クロマト実験を行った。その結果、De Boosの結果<sup>5)</sup>とは異なり、各分別区分の間に $w_p$ の差は認められなかった。

本実験で得られた実験値と計算値との満足すべき一致は、薄層クロマトグラフィが、通常の化学的末端基定量法では測定できないような高分子量体の場合においても、有効な末端基定量手段となることを示している。例えば、図8に示すPMMAの分子量は $[SX]/[M]=0.002$ の場合が $2.5 \times 10^5$ であり、 $[SX]/[M]=0.006$ の場合が $1.0 \times 10^5$ である。薄層クロマトグラフィの他の大きな利点は、試料中に混在する残存移動剤あるいはその誘導体を化学分析法の場合のように十分に除去する必要のないことである。最近、関ら<sup>13)</sup>も薄層クロマトグラフィが末端基定量に適切であることを指摘している。

末端に塩化アシル基あるいはアミノ基をもつ重合体を用いた高分子カップリング反応については別に報告する予定である。

#### 付録A 破壊的連鎖移動反応

定義から明らかなように、 $w_p$ ,  $w_{px}$ ,  $w_{xpx}$ は次式で与えられる。

$$w_p = \frac{k_{tr}[M\cdot][SX] + \lambda k_t[M\cdot]^2 + \lambda k_t[XM\cdot][M\cdot] + (1-\lambda)k_t[M\cdot]^2}{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + (1-\lambda)k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + k_2[M\cdot][X\cdot] + k_2[XM\cdot][X\cdot]} \quad (A1)$$

$$w_{px} = \frac{k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t[XM\cdot][M\cdot] + 2(1-\lambda)k_t[XM\cdot][M\cdot] + \lambda k_t[XM\cdot]^2 + k_2[M\cdot][X\cdot]}{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + (1-\lambda)k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + k_2[M\cdot][X\cdot] + k_2[XM\cdot][X\cdot]} \quad (A2)$$

測値は実験誤差範囲内で計算値に一致している。図9および図10に見られるように、 $w_p - \bar{P}_n / \bar{P}_n$ プロットの場合も実測値は計算値に一致している。理論曲線には破壊的連鎖移動と非破壊的連鎖移動との間に差異が認められるが、われわれの薄層クロマトグラフィは、両者の差異を示すほどには精度が高くない。図7~10によると、連鎖移動反応が強く破壊的でない限り、非破壊的連鎖移動反応に対して得られる理論式から $w_p$ 値を近似的に求めることができる。

$w_{px}$ と $w_{xpx}$ を実験から決定することはきわめて困難である。そこでわれわれは、付録Aに示した式(A11)と(A12)とからそれら

$$w_{p\alpha} = \frac{(1-\lambda)k_t [XM\cdot]^2 + k_{tr} [M\cdot] [SX] + k_{tr} [XM\cdot] [SX] + \lambda k_t ([M\cdot] + [XM\cdot])^2}{k_2 [XM\cdot] [X\cdot]} \quad (A3)$$

いまラジカル濃度に関して定常状態が仮定でき、また  $k_2$  を  $(k_1 k_3)^{1/2}$  に等しいと仮定すると、各ラジカルの定常濃度  $[M\cdot]$ ,  $[XM\cdot]$ ,  $[X\cdot]$  は次式 (A4) ~ (A6) から求めることができる。

$$R_i = k_{tr} [M\cdot] [SX] + k_t [M\cdot]^2 + k_t [XM\cdot] [M\cdot] + k_2 [M\cdot] [X\cdot] \quad (A4)$$

$$k_1 [X\cdot] [M] = k_{tr} [XM\cdot] [SX] + k_t [XM\cdot] [M\cdot] + k_t [XM\cdot]^2 + k_2 [XM\cdot] [X\cdot] \quad (A5)$$

$$k_{tr} [M\cdot] [SX] + k_{tr} [XM\cdot] [SX] = k_1 [X\cdot] [M] + k_2 [M\cdot] [X\cdot] + k_2 [XM\cdot] [X\cdot] + \frac{k_2^2}{k_t} [X\cdot]^2 \quad (A6)$$

得られたラジカル濃度は次の通りである。

$$[M\cdot] = \frac{R_i}{k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2}} \quad (A7)$$

$$[XM\cdot] = \frac{\frac{k_1 k_{tr}}{k_2} (R_i k_t)^{1/2} [M] [SX]}{\{k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2}\} \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}} \quad (A8)$$

$$[X\cdot] = \frac{\frac{k_{tr}}{k_2} (R_i k_t)^{1/2} [SX]}{\frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2}} \quad (A9)$$

これらの濃度式を(A1) - (A3) に代入すると、各重量分率が単量体濃度  $[M]$  および連鎖移動剤濃度  $[SX]$  の関数として次のように求まる。

$$w_p = \frac{(R_i k_t)^{1/2} \left[ \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\} \{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \} + (R_i k_t)^{1/2} + R_i k_t \right] + \frac{\lambda k_1 k_t k_{tr}}{k_2} [SX] [M] (R_i k_t)^{1/2}}{\{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \}^3 \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}} \quad (A10)$$

$$w_{p\alpha} = \frac{k_{tr} [SX] \left[ \{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \} \left\{ \frac{k_1 k_t k_{tr}}{k_2} [SX] [M] + R_i k_t \right\} \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\} \right]}{\{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \}^3 \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}}$$

$$\frac{k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} + (2-\lambda) R_i k_t \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}}{(R_i k_t)^{1/2} \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}} + \lambda \left( \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] \right)^2 k_{tr}[SX] (R_i k_t)^{1/2} \quad (\text{A11})$$

$$w_{px} = 1 - w_p - w_{px}$$

$$= \frac{\frac{k_1 k_t k_{tr}^2}{k_2} (R_i k_t)^{1/2} [M][SX]^2 \left\{ (1-\lambda) \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}}{\left\{ k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^3 \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + (R_i k_t)^{1/2} \right\} \left\{ \frac{k_1 k_t}{k_2} [M] + k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}} \quad (\text{A12})$$

定義から、 $R_p$  と  $\bar{P}_n$  とは次のようになる。

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{k_p [M] ([M\cdot] + [XM\cdot])} \quad (\text{A13})$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{R_{tr} + R_t}{R_p} = \frac{k_{tr} [M\cdot][SX] + k_{tr} [XM\cdot][SX] + \lambda k_t ([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + \frac{(1-\lambda)}{2} k_t ([M\cdot] + [XM\cdot])^2}{k_p [M] ([M\cdot] + [XM\cdot])} + \frac{k_2 [M\cdot][X\cdot] + k_2 [XM\cdot][X\cdot]}{k_p [M] ([M\cdot] + [XM\cdot])} \quad (\text{A14})$$

ここで  $R_t$  と  $R_{tr}$  は、それぞれ停止および連鎖移動反応速度である。式 (A7) ~ (A9) によって与えられる濃度を式 (A13) と (A14) に代入することにより、式 (4) ~ (6) が得られる。

## 付録 B 非破壊的連鎖移動反応

連鎖反応が非破壊の場合、重合の素反応式中における反応 (xv) - (xvi) を除去することができる。そうすると、式 (A10) - (A12) において  $k_2 \rightarrow 0$  と置くと、非破壊的連鎖移動反応の場合の  $w_p$ ,  $w_{px}$ ,  $w_{xxx}$  が次のように求まる。

$$w_p = \frac{(R_i k_t)^{1/2} \left\{ k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^2 + (\lambda-1) k_{tr}[SX] R_i k_t}{\left\{ k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^3} \quad (\text{B1})$$

$$w_{px} = \frac{k_{tr}^2 [SX]^2 \left\{ (1+\lambda) (R_i k_t)^{1/2} + k_{tr}[SX] \right\} + (2-\lambda) k_{tr}[SX] R_i k_t}{\left\{ k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^3} \quad (\text{B2})$$

$$w_{xxx} = \frac{(1-\lambda) k_{tr}^2 [SX]^2 (R_i k_t)^{1/2}}{\left\{ k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2} \right\}^3} \quad (\text{B3})$$

さらに、これらの重量分率は、 $\bar{P}_n$  の関数として表わすこともできる。非破壊的連鎖移動の場合、 $[M\cdot]$  および  $[XM\cdot]$  の定常濃度は次のようになる。

$$[M\cdot] = \frac{R_i}{k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2}} \quad (B4)$$

$$[XM\cdot] = \frac{k_{tr}[SX](R_i k_t)^{1/2}}{k_t k_{tr}[SX] + k_t (R_i k_t)^{1/2}} \quad (B5)$$

$w_p$  は次式で与えられるので

$$w_p = \frac{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_t[M\cdot]^2 + k_t[XM\cdot][M\cdot]}{k_{tr}[SX]([M\cdot] + [XM\cdot]) + k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2} \quad (B6)$$

式 (B4) と (B5) を式 (B6) に代入すると次式が得られる。

$$w_p = \frac{2 \left[ \{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^2 + 2(\lambda^2 - 1)(r-1) \right]}{\{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^3} \quad (B7)$$

ここで  $r = \bar{P}_{n,0} / \bar{P}_n$  であり、 $\bar{P}_{n,0}$  は連鎖移動剤が存在しない場合の  $\bar{P}_n$  である。同様にして  $w_{px}$ ,  $w_{xpx}$  が得られる。

$$w_{px} = \frac{(1+\lambda)^3(r+1)(r-1)^2 + 4(2-\lambda)(1+\lambda)(r-1)}{\{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^3} \quad (B8)$$

$$w_{xpx} = \frac{2(1-\lambda)(1+\lambda)^2(1-r)^2}{\{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^3} \quad (B9)$$

薄層クロマトグラフィは重量分率を与えるが、通常の化学的末端基定量法は数分率を与える。従って、 $P$ ,  $PX$ ,  $XPX$  の数分率  $x_p$ ,  $x_{px}$ ,  $x_{xpx}$  を示す式を誘導することも重要である。いまこれらの分率が次式で与えられることを考慮し、 $w_p$ ,  $w_{px}$ ,  $w_{xpx}$  に対して行ったのと同じ計算を行うと、各数分率が  $[M\cdot]$  および  $[SX]$  の関数として次のように求まる。

$$x_p = \frac{k_{tr}[M\cdot][SX] + \lambda k_t[M\cdot]^2 + 1/2(1-\lambda)k_t[M\cdot]^2 + \lambda k_t[XM\cdot][M\cdot]}{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + 1/2(1-\lambda)k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2} \quad (B10)$$

$$x_{px} = \frac{k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t[XM\cdot][M\cdot] + (1-\lambda)k_t[M\cdot][XM\cdot] + \lambda k_t[XM\cdot]^2}{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + 1/2(1-\lambda)k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2} \quad (B11)$$

$$x_{xpx} = \frac{1/2(1-\lambda)k_t[XM\cdot]^2}{k_{tr}[M\cdot][SX] + k_{tr}[XM\cdot][SX] + \lambda k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2 + 1/2(1-\lambda)k_t([M\cdot] + [XM\cdot])^2} \quad (B12)$$

$$x_p = \frac{(R_i k_t)^{1/2} \{ k_{tr}^2 [SX]^2 + (1+\lambda) k_{tr} [SX] (R_i k_t)^{1/2} + 1/2(1+\lambda) R_i k_t \}}{\{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \}^2 \{ k_{tr} [SX] + 1/2(1+\lambda) (R_i k_t)^{1/2} \}} \quad (B13)$$

$$x_{px} = \frac{k_{tr}[SX] \{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \}^2 + (\lambda-1) k_{tr} [SX] (R_i k_t)^{1/2}}{\{ k_{tr} [SX] + (R_i k_t)^{1/2} \}^2 \{ k_{tr} [SX] + 1/2(1+\lambda) (R_i k_t)^{1/2} \}} \quad (B14)$$

$$x_{xpx} = \frac{1/2(1-\lambda)k_{tr}^2[SX]^2(R_i k_t)^{1/2}}{\{k_{tr}[SX] + (R_i k_t)^{1/2}\}^2 \{k_{tr}[SX] + 1/2(1+\lambda)(R_i k_t)^{1/2}\}} \quad (B15)$$

あるいは、 $r (= \bar{P}_{n,o} / \bar{P}_n)$  の関数として示せば次のようになる。

$$x_p = \frac{2 \{ (1+\lambda)(r^2-1) + 2 \}}{r \{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^2} \quad (B16)$$

$$x_{px} = \frac{(r-1) [ \{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^2 - 2(1-\lambda^2)(r-1) ]}{r \{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^2} \quad (B17)$$

$$x_{xpx} = \frac{(1-\lambda^2)(r-1)^2}{r \{ (1+\lambda)(r-1) + 2 \}^2} \quad (B18)$$

各分率の  $\bar{P}_n / \bar{P}_{n,o}$  依存性は、 $\lambda = 0$  および  $\lambda = 1$  の場合について図12および13に示した。式(B9)および(B18)からもわかるように、 $w_{xpx}$  および  $x_{xpx}$  は  $\lambda = 1$  の場合(不均化停止), ゼロとなる。

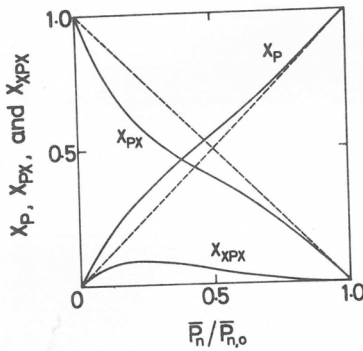


Fig. 12.  $w_p$ ,  $w_{px}$ , and  $w_{xpx}$  values in the case of non-degradative transfer as a function of  $\bar{P}_n / \bar{P}_{n,o}$ : (—)  $\lambda=0$  (coupling termination); (-----)  $\lambda=1$  (disproportionation termination).

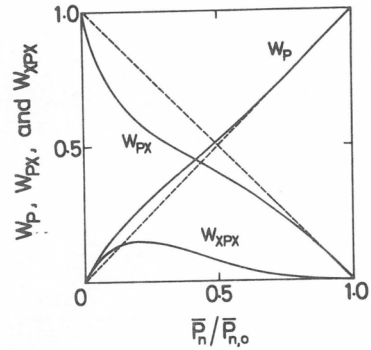


Fig. 13.  $x_p$ ,  $x_{px}$  and  $x_{xpx}$  values in the case of non-degradative transfer as a function of  $\bar{P}_n / \bar{P}_{n,o}$ : (—)  $\lambda=0$  (coupling termination); (-----)  $\lambda=1$  (disproportionation termination).



文 献

- 1) J. W. Breitenbach and A. Maschin; *Z. Physik. Chem. Leipzig*, A187, 175 (1940).
- 2) T. Maekawa, M. Matsuo, H. Yoshida, K. Hayashi, and S. Okamura; *Polymer*, 11, 342 (1970).
- 3) T. Maekawa, M. Matsuo, H. Yoshida, K. Hayashi, and S. Okamura; *Polymer*, 11, 351 (1970).
- 4) Y. Ikada and T. Kawahara; Report of Japan Atomic Energy Research Institute, No. 5, 93 (1973).
- 5) A. G. De Boos; *Polymer*, 14, 587 (1973).
- 6) T. C. Owen; *J. Chem. Soc. C (Org.)*, 1967, 1373.
- 7) C. E. H. Bawn, R. F. J. Freeman, and A. R. Kamaliddin; *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1107 (1950).
- 8) W. R. Moore and R. J. Fort; *J. Polym. Sci. A*, 1, 929 (1963).
- 9) P. W. Allen, F. M. M. Merrett, and J. Scanlan; *Trans. Faraday Soc.*, 51, 95 (1955).
- 10) J. C. Bevington; *Radical Polymerization*, Academic Press, London and New York, 1961.
- 11) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, and E. J. Hart; *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1700 (1951).
- 12) J. L. O'Brien and F. Gornick; *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 4757 (1955).
- 13) T. I. Min, T. Miyamoto, and H. Inagaki; *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., 53, 381 (1975).



# 薄層クロマト法によるブロック共重合体の特性化

稲垣 博<sup>\*</sup>, 小高忠男<sup>\*\*</sup>, 宮本武明<sup>\*</sup>

## 1. はじめに

化学組成を異にする2種類の高分子, poly-Aとpoly-Bは極めて少数な例を除いて非相溶的であり, この効果の故に, ブロック共重合体は固体状態で二相構造を示し, 溶液中にあっては分子間会合現象を, そして希薄溶液中では分子鎖のコンホメーションの異常性を示すことが明らかとなっている。これら諸現象をさらに詳細に検討すると, AB-diblock型の共重合体の挙動が同組成, 同分子量レベルで明らかに異なってくる場合が知られている。例えば, 使用した溶媒が一方のブロック鎖には良, 他に貧である選択溶媒であるとき, 数パーセントの中間濃度における溶液の粘弾性挙動<sup>1)</sup>および希薄溶液中での分子間会合現象<sup>2)</sup>にはAB型とBAB型で明確な相違が現われる。したがって, これらの現象は与えられたブロック共重合体試料の構成様式, すなわち, AB型かBAB型であるかという情報を提供することになるが, このような特性化方法は特殊な装置と煩雑な操作を必要とするため実用性に欠ける難点がある。

先に, 神山らは等モル組成を有するランダム, 交互およびブロック型スチレン(S)-メタクリル酸メチル(M)共重合体試料について, これらのモノマー配列様式の差異が薄層クロマト法(TLC)を用いて識別できることを報告した<sup>3)</sup>。ある適当なTLC展開条件下でこれら試料の $R_f$ 値はランダム交互型の順に小さくなり, ブロック型は展開されない。つまり $R_f = 0$ となることが明らかにされた。本研究は, この結果にもとずき, さらに等モル組成のAB型とBAB型ブロック共重合体がTLCによって識別可能か否かを検討する目的で開始された。

本報告では第1にスチレン-メタクリル酸メチル共重合体を対象として適当な展開条件下でMSM型試料はSM型式より大きな $R_f$ 値を示して識別可能であること, 次いで, 今日, 工業的スケールで生産されているスチレン(S)-ブタジエン(B)ブロック型合成ゴム<sup>4)</sup>のTLCによる簡便かつ迅速な特性化方法の検討と得られた結果が示される。上記の成果は既に詳細な論文の形式で発表されているから<sup>5,6)</sup>ここでは実験の記述を省略し, 得られた結果と議論について記述することとした。

## 2. スチレン-メタクリル酸メチル・ブロック共重合体

SM型, MSM型ブロック共重合体試料はリビング重合法にもとづく既報の操作<sup>7)</sup>によって合成され, これらの特性化結果は表1にまとめられている。二種のMSM型試料, 60Bと62Bについては交叉分別を行ない, 得られた区分試料をTLC実験に供した。TLC実験は常法に従ってシリカゲ

\* 京都大学化学研究所

\*\* 大阪大学理部部高分子学教室

表1 SM型ブロック共重合体試料の特性値

| 試料コード  | ブロック構成様式 | スチレン含量 (wt.%) | 分子量 <sup>a)</sup><br>$10^{-3} \cdot M_w$ | $M_w/M_n$ <sup>a)</sup> |
|--------|----------|---------------|--|-------------------------|
| 60B    | MSM      | 0.24          | 150                                      | 1.13                    |
| 62B    | MSM      | 0.76          | 235                                      | 1.13                    |
| 63B-30 | SM       | 0.24          | 1500                                     | 1.24                    |
| 63B-50 | SM       | 0.49          | 764                                      | 1.15                    |
| 6      | SM       | 0.69          | 640                                      | 1.15                    |

a) GPCによって決定された値

ルを固定相として用い、四塩化炭素と2-ブタノンをそれぞれ初期、添加溶媒とする連続溶媒組成変化法 (gradient development) により試料の展開を行なった。TLC展開に関して特に添加溶媒の添加速度が重要であった。図1は溶媒先端の上昇とともに変化せしめた両溶媒の容積比の関係を示した結果である。これら添加速度の相違により、SM型とMSM型試料の展開挙動、すなわち  $R_f$  は著しく異なり、図1に示した添加速度(1)の場合にのみ、凡ゆる組成においてブロック構成様式による明確な差が現われた。これらの結果は図2、3および4に示され、図中(A)、(B)および(C)はそれぞれランダム型、MSM型、SM型試料の結果である。図2にみられるごとく、展開条

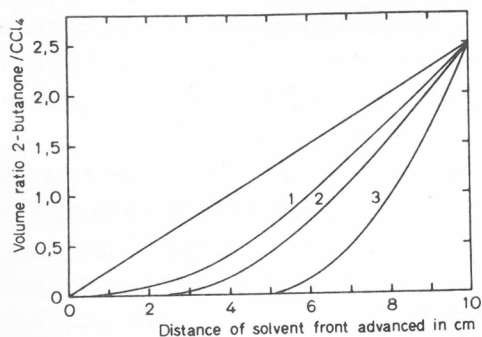


図1 連続溶媒組成変化法の展開における2-ブタノンの添加速度パターン

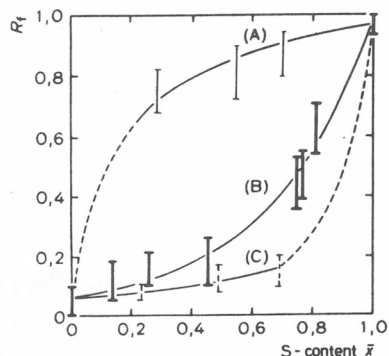


図2 添加速度パターン(図1参照)が(1)の場合における共重合体試料の展開挙動

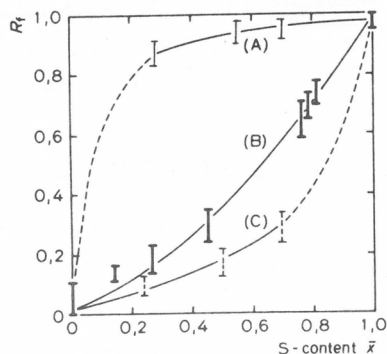


図3 添加速度パターン(2)による共重合体試料の展開挙動

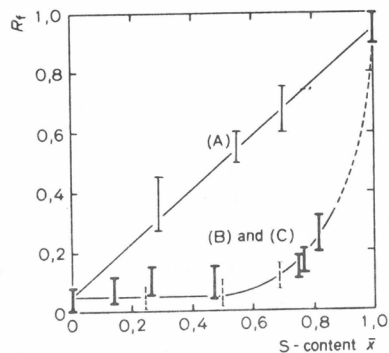


図4 添加速度パターン(3)による共重合体試料の展開挙動

件の適合が成立したとき、ランダム型はブロック型試料にくらべ極めて容易に展開されること、さらに、MSM型はSM型試料より展開されやすいことが結論される。後者の展開挙動の差に関する理由は未だ完全に明白とはいえないが、ブロック型合成ゴムの結果との関連において推論を後述する。最後に特記しておかねばならぬ実験事実は適用した展開条件下で $R_f$  値の分子量依存性は認められなかったことである。

### 3. スチレン-ブタジエン・ブロック型合成ゴム

TLCによりブロック構成様式の特性化を行なう場合、この方法のもつ弱点は標準試料を必要とすることである。すなわち、予め既知の構成様式をもつブロック共重合体を合成し、未知試料と同時に展開することにより目的を達成することになる。したがって、SBブロック型合成ゴム（工業製品）の特性化を行なうため、3種の構成様式、Taper型、SB-diblockおよびSBS-triblock型をもつSBブロック共重合体をFettersが適用したアニオン重合法<sup>8)</sup>によって合成した。得られた標準試料および試供した工業製品の特性化結果を表2に示す。

標準試料をそれらの構成様式の差によってクロマト的に識別するため展開剤の探索を行なった。種々な予備実験の結果、これら3種の試料は（シクロヘキサン＋クロロフォルム）混合液（9：1）とクロロフォルムをそれぞれ初期溶媒、添加溶媒とする連続溶媒組成変化法によって異なった $R_f$  値を与えることが判明した。得られたクロマトグラムは図5に示されるごとく、Taper型、SB型、SBS型の順に $R_f$  値が低下し、この傾向はSM型、MSM型ブロック共重合体の場合と正反対であることが注目される。次に、これら試料の $R_f$  値差をさらに拡大する展開条件を調べた結果、（シクロヘキサン＋クロロフォルム）混合液の組成を140：75に調節し、この溶媒を単独使用することにより目的を達しうることが認められた。この展開条件の下で、工業製品試料および標準試料（SBS型試料を除く）に関して得られたクロマトグラムを図6に示す。TLCによるブロック構成様式の同定結果は生産者の与えた仕様と一致している。したがって、未知の工業製品の同定がTLCにより簡単に実施しうる可能性が明らかとなったが、加うるに、この方法は製品中にホモ高分子種が混在している場合、その混在の検知、さらに混在量の推定をも可能にするものである。堀井らはこのような目的、特にグラフト共重合体にTLCを適用し成果を挙げた<sup>9)</sup>。

表2 SB型共重合体試料の特性値

| 試料コード         | 構成様式     | $10^{-3} \cdot M_n^a)$ | $M_w/M_n^b)$ | スチレン含量 <sup>c)</sup><br>(wt%) | 製造社名      |
|---------------|----------|------------------------|--------------|-------------------------------|-----------|
| 標準試料          |          |                        |              |                               |           |
| Tap-SB        | tapered  | 37                     | 1.09         | 32.5                          |           |
| Di-SB         | SB-ブロック  | 34                     | 1.13         | 28.5                          |           |
| Tri-SB        | SBS-ブロック | 38                     | 1.10         | 32.5                          |           |
| 工業製品          |          |                        |              |                               |           |
| FRS 206       | ランダム     | 41                     | 9.5          | 31.6                          | Firestone |
| Solprene 300  | tapered  | 104                    | 2.4          | 26.5                          | Phillips  |
| Solprene 301  |          | 122                    | 1.7          | 24.6                          |           |
| Solprene 1205 | SB-ブロック  | 51                     | 1.5          | 29.2                          |           |
| Kraton 1101   | SBS-ブロック | 79                     | —            | 28.7                          | Shell     |

a) 滲透圧法による数平均分子量、b) GPCによって決定された値、c) UV法によって決定された値。

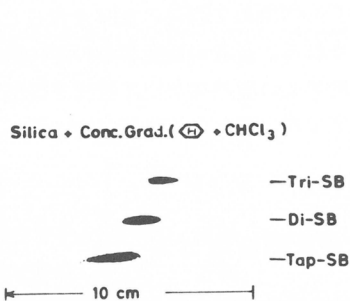


図5 分子鎖の構成様式を異にするSB共重合体標準試料のクロマトグラム

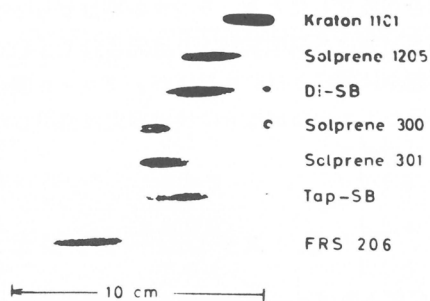


図6 分子鎖の構成様式を異にするSB共重合体工業品のクロマトグラム

#### 4. 結果の考察

ブロック構成様式を識別するため適用された展開剤系はSM共重合体ならびにSB共重合体のいずれの場合も試料高分子に対する溶媒であり、したがって、これら試料の $R_f$ 値の差は高分子の固定相(シリカゲル)に対する吸着挙動の差が反映したものである<sup>10)</sup>。鎖状高分子の固液界面での吸着は高分子鎖の所々に散在する数個のセグメント群、例えばdyad, triad, pentad程度のシーケンス単位で起っており、その他の鎖の部分はループ状を形成して非吸着状態にあると考えられている。神山らは、このような吸着された分子鎖モデルに従ってランダム型、交互型およびブロック型共重合体の展開挙動の差異を説明したが<sup>3)</sup>、この論理はdiblockとtriblockの差異の説明に無効であり、また、SM共重合体とSB共重合体における $R_f$ のブロック構成様式依存性の説明にも何ら手がかりを与えてくれない。高分子鎖の固定相への吸着に関し、若干の手がかりとなる事実はThiesにより認められた結果<sup>11)</sup>であろう。ベンゼン中に分散されたシリカゲルの固液界面に吸着されたポリスチレン(PS)分子は、この系にポリメタクリル酸メチル(PMMA)を混入すると完全に脱着されるという結果である。

Thiesの認めた実験事実はPSとPMMAの混合系の吸着では、PMMAがもつ格段に高い極性したがって吸着力のため、このような系でのPS分子は吸着に全く関与できない状態にあることを示唆する。この傾向はSM型ブロック共重合体鎖中のPSブロック鎖についても同様であろうと推定される。他方、SB型ブロック共重合体に関してスチレン部分はブタジェン部分より高い吸着力を示すが、その差はSM型の場合に比較して極めて低いレベルにあり、したがってPSとPMMAに認められた吸着座の完全な互換が可能とは考えられない。つまり、PSブロック鎖もPBブロック鎖もその程度に差はあっても同じく吸着に関与しているとするのが正しい推測と思われる。以上に述べた吸着挙動の相違によって下記の実験事実、すなわち、

$$\text{SM型ブロック共重合体} : R_f(\text{triblock}) < R_f(\text{diblock})$$

$$\text{SB型ブロック共重合体} : R_f(\text{triblock}) > R_f(\text{diblock})$$

を説明し得ないことは明白であるが、何らかの関連性のあることは指摘しておいてよからう。

文 献

- 1) T. Kotaka, J. L. White; *Trans. Soc. Rheol.*, 17, (4) 587 (1973)
- 2) T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki; *Polymer J.*, 3, 327 (1972);  
T. Tanaka, T. Kotaka, H. Inagaki; *Polymer J.*, 3, 338 (1972)
- 3) F. Kamiyama, H. Matsuda, H. Inagaki; *Makromol. Chem.*, 125, 286 (1969)
- 4) 例えば, J. R. Haws, T. C. Middlebrook; *Rubber World*, 167, (4), 27 (1973)
- 5) T. Kotaka, T. Uda, T. Tanaka, H. Inagaki; *Makromol. Chem.*, 176, 1273 (1975)
- 6) N. Donkai, T. Miyamoto, H. Inagaki; *Polymer J.*, 7, 577 (1975)
- 7) H. Ohnuma, T. Kotaka, H. Inagaki; *Polymer*, 10, 501 (1969);  
*Polymer J.*, 1, 761 (1970)
- 8) L. J. Fetters; *J. Polym. Sci., Part C*, 26, 1 (1969)
- 9) F. Horii, Y. Ikada, I. Sakurada; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 755 (1975)
- 10) H. Inagaki, F. Kamiyama, T. Yagi; *Macromolecules*, 4, 133 (1971);  
F. Kamiyama, H. Inagaki; *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 49, 53 (1971)
- 11) C. Thies; *J. Phys. Chem.*, 70, 3783 (1966)





# ポリビニルピリジンを母体とする二、三の 機能性高分子に関する研究

伊勢典夫, 大久保恒夫

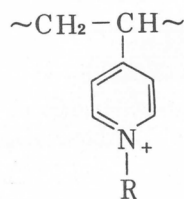
## 1. はじめに

近年, 機能性高分子に多大の関心が払われるようになった。我々はポリ-4-ビニルピリジンを出発物質とし, これをおもにハロゲン化物で四級化することにより, 種々の興味ある性質を示す高分子電解質を得た。本報告ではまず種々のイオン間反応に対してこれらの高分子が示す高い反応加速あるいは減速の作用を調べ, ついでトリプシンやキモトリプシンで代表される加水分解酵素のモデル物質としての作用, そして最後に天然界において酵素とともに重要な役割を演じている核酸のモデル物質としての作用について調査する。後述するようにポリ-4-ビニルピリジニウム塩は強塩基性であり, 静電的相互作用をおよぼすことはいままでもないが, その他に疎水性相互作用, 電荷移動型相互作用, また特殊な場合には水素結合能をも示し, しかもこれらの相互作用が非常に強くあらわれる点で特徴があり, かつ興味深い。

## 2. 種々のイオン間反応および酵素反応に対する“触媒”作用

ポリ-4-ビニルピリジンをジメチルホルムアミドやニトロメタンなどの極性溶媒中でハロゲン化アルキルで四級化せしめると, 疎水性の程度が種々変化したカチオン性高分子電解質が得られる。

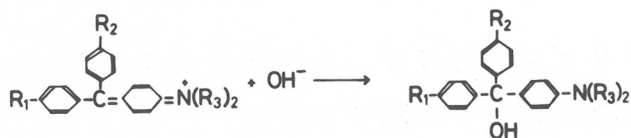
我々はこれらのポリ-4-ビニル-N-アルキルピリジニウム塩がトリフェニルメタン系染料の退色反応におよぼす加速あるいは減速の効果を見出した。この反応は異符号間イオン反応であり, 静電的相互作用のみを考慮するならばカチオン性, アニオン性高分子電解質のいずれの添加によっても両反応種はそれぞれ高分子により片方が引きつけられ, 他方は反発される結果, 反応は減速されるはずである。事実図1に示されるようにアニオン性のポリアクリル酸ナトリウム (NaPAA) やカチオン性のジエチルジアルルアンモニウムクロライド-SO<sub>2</sub> 共重合体 (DE) のいずれによっても減速された。ところがRPVPの添加によりこの反応は加速された。この加速効果は明らかにRPVPのもつ疎水性相互作用



|                                      |                         |
|--------------------------------------|-------------------------|
| R                                    |                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>        | C <sub>2</sub> PVP      |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>        | C <sub>4</sub> PVP      |
| CH <sub>2</sub>                      | BzPVP                   |
| C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (5%) | } C <sub>16</sub> BzPVP |
| CH <sub>2</sub> (9.5%)               |                         |

\* 京都大学工学部高分子化学教室

## Alkaline Fading Reaction of Triphenylmethane Dye



|                 | $\text{R}_1$                                     | $\text{R}_2$                                     | $\text{R}_3$                    |
|-----------------|--|--|---------------------------------|
| Ethyl Violet    | :-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | :-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | :-CH <sub>3</sub>               |
| Crystal Violet  | :-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | :-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | :-CH <sub>3</sub>               |
| Brilliant Green | :H   | :-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )              | :-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| Malachite Green | :H   | :-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | :-CH <sub>3</sub>               |

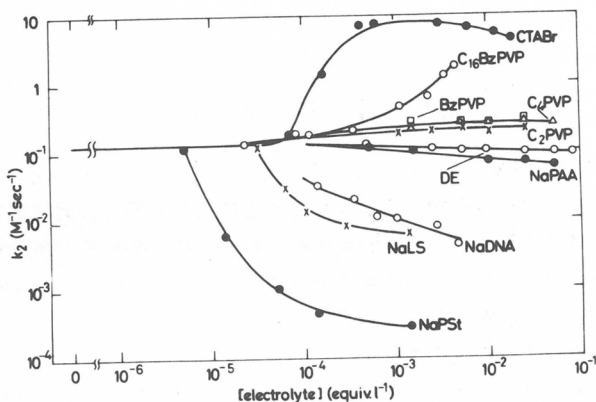
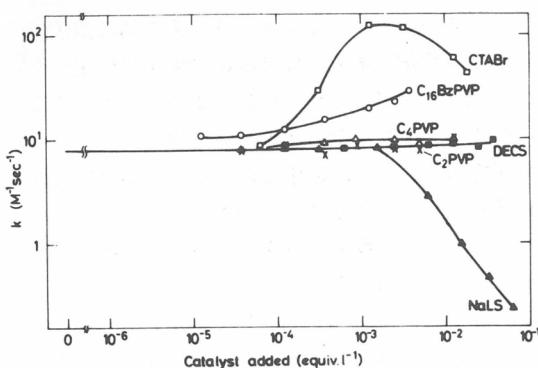


図1 Polyelectrolyte influence on the fading reaction of ethylviolet [ethylviolet]= $1.05 \times 10^{-5}$ M,  $[\text{OH}^-]=1.05 \times 10^{-2}$ M.

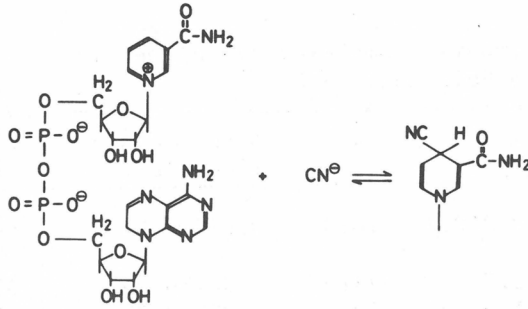
用の重要性を示す。すなわち、染料カチオンとRPVPカチオン間の疎水的相互作用による親和力と、高分子カチオンと $\text{OH}^-$ との静電的相互作用による親和力により、反応が加速されたと考えられる。この反応系においては染料カチオンとRPVPとの間には当然静電的な反発力があるはずであるが、この作用に打ち勝つだけの疎水的相互作用が存在している点に留意する必要がある。

P-ニトロフェニルエステル（アセテート、プロピオネート、バリレート、キャプリレート、ラウレートおよびパルミテート）のアルカリ加水分解反応も、RPVPの疎水的相互作用と静電的相互作用の協同作用による触媒効果をうけ、加速の程度は $\text{C}_2\text{PVP} < \text{C}_4\text{PVP} < \text{BzPVP} < \text{C}_{16}\text{BzPVP}$ の順位で高くなる<sup>2)</sup>。図2にはP-ニトロフェニルバリレートについての結果を示した。アニオン性のエステルである3-ニトロ-4-アセトキシ安息香酸や3-ニトロ-4-アセトキシベンゼンアルソン酸もポリ-4-ビニルピリジニウム塩により加水分解反応が大きく加速される<sup>3)</sup>。生体関連反応に対するポリ-4-ビニル



Catalytic action of polyelectrolyte on the alkaline hydrolysis of p-nitrophenyl valerate (PNPV) at 30°C  
 $[\text{PNPV}] = 5 \times 10^{-5}\text{M}$ ,  $[\text{NaOH}] = 2.5 \times 10^{-2}\text{M}$

図2



ピリジニウム塩の触媒効果についても二、三報告されている。 $\beta$ -ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (負の荷電をもつ,  $\text{NAD}^+$ , 補酵素 I) と  $\text{CN}^-$  との平衡反応に対して RPVP 塩を添加すると図 3 に示されるように加速された<sup>4)</sup>。この加速効果はこの反応がアニオン間の同符号イオン間反応であるとすれば説明がつく。すなわち,  $\text{NAD}^+$ ,  $\text{CN}^-$  とともに RPVP 塩のまわりに静電的に引きよせられるわけである。また乳酸脱水素酵素により  $\beta$ -乳酸やピルビン酸に酸化される酵素反応もポリ-4-ビニルピリジニウム塩により反応が加速されることが見いだされた<sup>5)</sup>。図 4 に示すように  $\text{C}_4$  PVP はほとんど影響を与えないが, Bz PVP,  $\text{C}_{16}$  Bz PVP は最高 20 倍程度, 酵素反応を加速している。この原因としては, RPVP カチオンのまわりに, 酵素, 乳酸, 補酵素 I の三者が静電力, 疎水力の協同効果により引きよせられるためであろうと考えられる。事実, 高分子電解質が存在しないときの補酵素-酵素間の解離定数,  $\bar{K}_a$ , 酵素-基質間の解離定数,  $\bar{K}_b$ , 補酵素のミカエリス定数 (補酵素-基質複合体と補酵素間の解離定数),  $K_a$  および基質のミカエリス定数,  $K_b$  の値は酸化反応に対してそれぞれ, 0.29 mM, 1.19 mM, 0.40 mM および 1.64 mM である。これらに対して Bz PVP が添加されると ( $4.6 \times 10^{-4} \text{M}$ ) それぞれの値は 0.13 mM, 3.8 mM, 0.41 mM および 1.2 mM に変動した。 $K_a$  値をのぞいてすべての定数が Bz PVP の添加により減少していることがわかる。すなわち, 補酵素-酵素間, 酵素-基質間の結合が Bz PVP により強固になっていることが理解される。

以上のようにポリ-4-ビニルピリジニウム塩のしめす触媒効果においても静電的および疎水的相互作用が重要な役割を果していることがわかった。ポリ-4-ビニルピリジニウム塩は電子受容体として, 電荷移動相互作用を有することをさらに指摘する必要がある。<sup>6-10)</sup> 表 1 には RPVP がヘマトポ

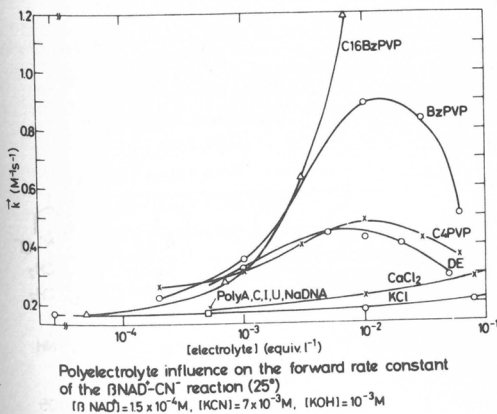
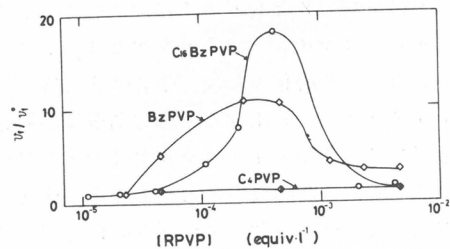


図 3



Influences of RPVP on the forward reaction at 25°C  
 $[\text{LDH}] = 1.6 \mu\text{M}$ ,  $[\text{NAD}^+] = 0.1 \text{mM}$ ,  $[\text{LT}] = 15 \text{mM}$   
 barbital buffer

図 4

Haematoporphyrin Complexes of Polymer in Unbuffered Solution (25°C)

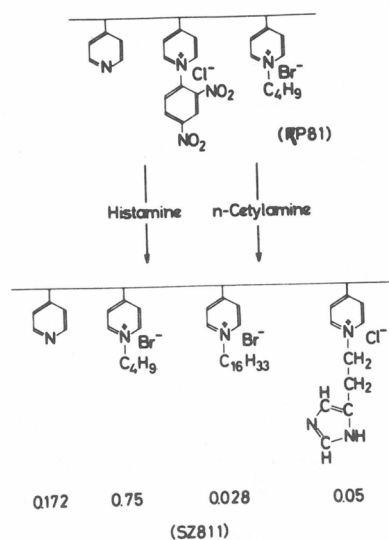
| Polymer    | K (M <sup>-1</sup> ) | ε    | Polymer Conc. (monomole·l <sup>-1</sup> ) | Wave Length (nm) |
|------------|----------------------|------|---|------------------|
| [Donor]    |                      |      |   |                  |
| PEI        | 19.2±0.3             | 1880 | 0.086~0.345                               | 500              |
| [Acceptor] |                      |      |   |                  |
| C2PVP      | 31.7                 | 4410 | 0.001~0.05                                | 555              |
| C3PVP      | 31.9                 | 5010 | 0.005~0.05                                | 555              |
| C4PVP      | 35.4                 | 3930 | 0.005~0.03                                | 555              |
| BzPVP      | 46.4                 | 6190 | 0.005~0.05                                | 555              |
| C16BzPVP   | 98.7                 | 6430 | 0.002~0.005                               | 555              |
| PAA        | 38.5                 | 2740 | 0.02 ~0.10                                | 555              |

a: ε denotes the molar extinction coefficient

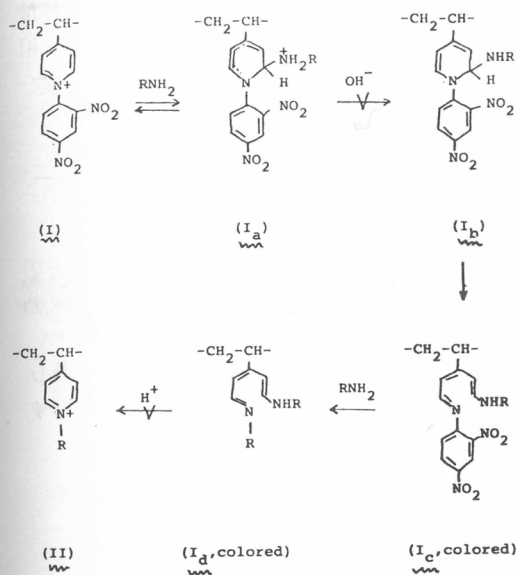
ルフィリンと電荷移動錯体を形成するときの会合定数値,  $K$ , を示している<sup>9)</sup>。ポリアクリル酸(PAA)も電子受容体として働らき, ポリエチレンイミン (PEI) は電子供与体として働らくので一緒にかけた。石渡らは, ドナー性のインドール基をもつエステルであり,  $p$ -ニトロフェニル-3-インドールアセテートや $N$ -(インドール-3-アクリロイル)イミダゾールをC<sub>3</sub>PVP, BzPVP, C<sub>16</sub>BzPVPの存在下でアルカリ加水分解反応を行なわせ, 電荷移動相互作用の役割を検討している<sup>11)</sup>。

### 3. 加水分解酵素モデルとしてのポリ-4-ビニルピリジニウム塩

古く, Zinckeらはニコチンアミドやピリジンが2,4-ジニトロベンゼンと四級化反応をおこし, これがアルカリやアミンやアミノ酸と反応することを報告している<sup>12,13)</sup>。我々はこの反応をポリ-4-ビニルピリジンに適用し, 酵素モデルとしての機能を付与することを考えた<sup>14)</sup>。2,4-ジニトロクロロベンゼンでポリ-4-ビニルピリジンを四級化する反応は, ニトロメタン, ジメチルホルムアミド中で20~40°Cで数時間中に完了する。我々はスキームに示すように, たとえばRP81に示されるごとき75%をブチルブロマイドで, 7.8%を2,4-ジニトロクロロベンゼンで四級化した反応中間体を合成した。RP81をエタノール, 水などの極性溶媒に溶解させ, 室温下でヒスタミン,  $n$ -セチルアミンアルコール溶液を添加すると数時間以内にSZ811が生成する。この方法によれば, 原理的には種々の官能基を有するアミンあるいはアミノ酸をポリビニルピリジンに付与することが可能であり, 加水分解酵素モデル以外にも種々の機能性高分子を合成することができるはずである。RP81からSZ811が生成する過程で特徴的なことは, アミンの添加により溶液が迅速に青色あるいは



## Reactions of the Intermediate with Amines or Amino Acids



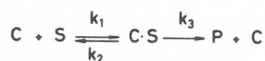
solvent : H<sub>2</sub>O, Ethanol, DMF

temp. : 20 - 30°C

Scheme I

青紫色に着色し、さらに置換反応の進行とともに減色することである。<sup>14, 15)</sup> この置換反応のメカニズムはスキームに示すようなものと推定され、着色過程はOH<sup>-</sup>の付加過程、減色過程はH<sup>+</sup>の付加過程が律速になっていると考えられる。RP81と数種類のアミン、アミノ酸との反応の着色過程と減色過程の一次速度定数(それぞれ $\tau_{fast}^{-1}$ および $\tau_{slow}^{-1}$ )値を表2に与えた。 $\tau_{fast}^{-1}$ は30~100 sec<sup>-1</sup>のオーダーで、 $\tau_{slow}^{-1}$ は4~9×10<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>のオーダーであって、とくに着色過程は比較的迅速である。

SZ811による種々のエステル加水分解は酵素反応に特有の傾向を示した。P-ニトロフェニルアセテート(PNPA)、3-ニトロ



$$v_{cat} = \frac{k_3 [C]_0 [S]_0}{K_m + [S]_0}$$

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$\tau_{fast}^{-1}$  and  $\tau_{slow}^{-1}$  values of Reactions of RP81 with Amines and Amino Acids at 25°. <sup>a</sup>

| Amine or amino acid     | Concentration of amine or amino acid | pH   | $\tau_{fast}^{-1}$ (sec <sup>-1</sup> ) | $\tau_{slow}^{-1} \times 10^2$ (sec <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|--------------------------------------|------|---|---|
| ethylamine              | 2.5                                  | 10.7 | 50                                      | 7.4   |
| monoethanolamine        | 2.5                                  | 9.8  | 39                                      | 5.3   |
| diethylamine            | 2.5                                  | 10.4 | 50                                      | -   |
| hexylamine <sup>b</sup> | 5.0                                  | 10.9 | 83                                      | 8.7   |
| octylamine <sup>b</sup> | 5.0                                  | 11.3 | 100                                     | 8.7   |
| phenethylamine          | 2.5                                  | 10.9 | 37                                      | 5.3   |
| benzylamine             | 2.5                                  | 10.0 | 37                                      | 4.1   |
| aniline                 | 2.5                                  | 8.4  | very slow and faint                     |   |
| tryptamine <sup>b</sup> | 2.5                                  | 10.6 | 39                                      | 8.7   |
| $\beta$ -alanine        | 2.5                                  | 11.2 | 40                                      | 7.2   |
| $\alpha$ -alanine       | 2.5                                  | 11.2 | 38                                      | 7.1   |

a. [RP81] = 10<sup>-3</sup>equiv. l<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>O

b. in 2.5% ethanol-water

-4-アセトキシ安息香酸 (NABA) およびP-ニトロフェニルプロピオネート (PNPPR) の加水分解の特性値を表3に与えた。 $K_m$  値は  $10^{-3}$  のオーダーで比較的小さく、基質-高分子複合体の形成が強いことが予想される。その他我々は、ヒスチジル基とヒドロキエチル基、ヒスチジル基とカルボキエチル基とを付与せしめたモデルなどを合成し、これらの酵素モデルの加水分解特性についても検討した。

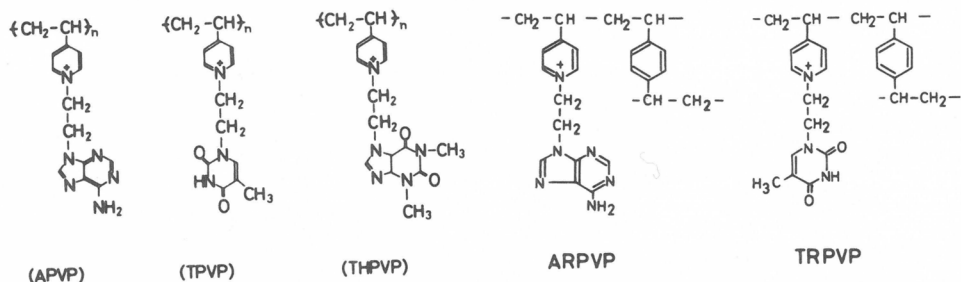
Hydrolyses of PNPA, PNPPR and NABA with SZ-811, pH=8.0, 0.1MKCl

| Substrate | $K_m$ (mM) | $k_3$ (min <sup>-1</sup> ) |
|-----------|------------|----------------------------|
| PNPA      | 4.6        | 0.26                       |
| PNPPR*    | 0.74       | 0.015                      |
| NABA      | 2.3        | 0.25                       |

\* in 50% EtOH-H<sub>2</sub>O

#### 4. 核酸モデルとしてのポリ-4-ビニルピリジニウム塩

核酸塩基を含む合成高分子はこれまで比較的多くの研究者により研究されてきたが、重合度が著しく低く、また電氣的には中性ないしアニオン性であった。天然のポリヌクレオチドと逆の電荷を有する



る高分子の合成はポリヌクレオチドのはたす静電的な相互作用の寄与を考察する上で興味がある。我々はポリ-4-ビニルピリジンを母体とし、これをクロロエチル化核酸塩基で四級化することにより、はじめてカチオン性かつ高重合度の核酸モデルを合成することに成功した<sup>16, 18)</sup> 得られた核酸モデルはAPVP, TPVP, THPVPで示される水に可溶性のものと、ARPVP, TRPVPで示される樹脂型のものと2種類である。A, T, THはそれぞれアデニン, チミン, ティオフィリンを

Hypochromicity of APVP, TPVP and THPVP observed at 25°

| Mixture    | Solvent                         | Hypochromicity (%) |
|------------|---------------------------------|--------------------|
| APVP+TPVP  | Walpole acetate buffer (pH=4.5) | 8                  |
| APVP+THPVP | "                               | 11                 |
| APVP+PolyA | 0.1MKCl+0.1MHC1                 | 17                 |
| APVP+PolyA | 0.2MKCl                         | 21                 |
| APVP+PolyU | 5 MNaBr                         | 8 <sup>a</sup>     |
| APVP+DNA   | 5 MNaBr                         | 15                 |
| TPVP+THPVP | Walpole acetate buffer (pH=4.5) | 6                  |

a) at 263 mμ

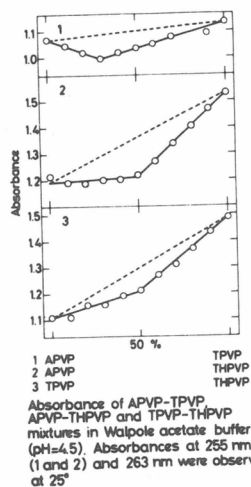


図5

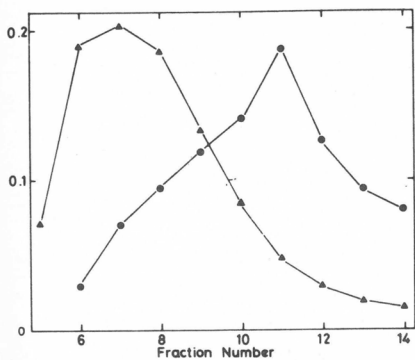


Figure 6: Affinity chromatography of aqueous mixture of adenosine (●) and cytidine (▲) on a column of ARPVP at 15°. Flow rate = 21.3 ml/hr; ARPVP = 24.9 ml; 100 μl, 5 mM-adenosine and cytidine were added; [NaCl] = 0.005 M.

Figure 6

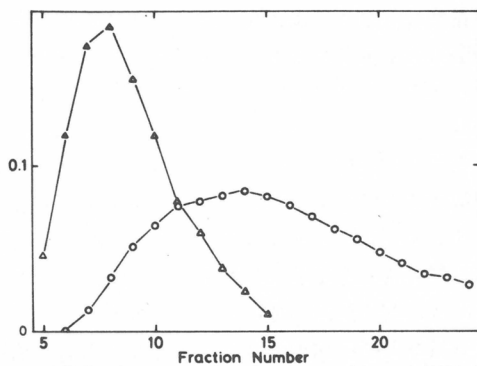


Figure 7: Affinity chromatography of aqueous mixture of AMP (○) and CMP (▲) on a column of ARPVP at 15°. Flow rate = 28.7 ml/hr; ARPVP = 24.9 ml; 100 μl, 5 mM-AMP and CMP were added; [NaCl] = 0.005 M.

Figure 7

### Summary of the affinity chromatography with RPVP, ARPVP, TRPVP at 15°

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| RPVP<br>[NaCl] = 0.005 M            | <p>— A —<br/>— C —<br/>— U —<br/>— AMP —<br/>— CMP —<br/>— UMP —<br/>— GMP —</p> |
| ARPVP<br>[NaCl] = 0.005 M           | <p>— C —<br/>— U —<br/>— A —<br/>— CMP —<br/>— UMP —<br/>— GMP —<br/>— AMP —</p> |
| TRPVP                               | <p>— C —<br/>— U —<br/>— A —</p>   |
| ARPVP<br>[NaCl] = 0.01 M            | <p>— CMP —<br/>— AMP —</p>   |
| ARPVP<br>[NaCl] = 0.1 M             | <p>— CMP —<br/>— GMP —<br/>— AMP —</p>   |
| ARPVP<br>5% EtOH, [NaCl] = 0.005 M  | <p>— UMP —<br/>— AMP —</p>   |
| ARPVP<br>10% EtOH, [NaCl] = 0.005 M | <p>— UMP —<br/>— AMP —</p>   |

4                      6                      8                      10                      12                      14  
Fraction Number

意味する。APVP, TPVP, THPVP同志間およびポリヌクレオチドとの間の相互作用を紫外吸収の淡色効果から評価した。すなわち、図5に示されているように pH = 4.5 で APVP-TPVP, APVP-THPVP, TPVP-THPVP間には 2:1, 1:1, 1:1 の比率で錯体が形成されることがわかった。これは主鎖上の正電荷による高分子間の反発力に打ち勝つ強い親和力が働いて核酸塩基間にスタッキングが生じていることを暗示している。表4にはハイポクロミシティーの値がまとめられているが、APVP, TPVP, THPVPはいずれもそれ自身あるいはポリヌクレオチドと強い相互作用をしていることがわかる。そして APVP-THPVP の組み合わせでも大きなハイポクロミシティー (11%) を有することは、核酸塩基間には水素結合よりも疎水相互作用が強く作用していることを物語っている。核酸塩基のスタッキングにおよぼす疎水性相互作用の重要性は淡色効果が温度の増加とともに増加することによっても明らかにされた。いずれにしても APVP などのここで合成された核酸モデルが天然のポリヌクレオチドの半分程度の大きなハイポクロミシティーを示したことはきわめて興味深い。

ARPVP, TRPVP などの樹脂型の核酸モデルはアフィニティークロマトグラフィー法による

核酸関連物質の分離に応用することが可能である。図6にはアデノシンとシチジンとのヌクレオシドの混合物、図7にはアデノシンモノフォスフェート (AMP) とシチジンモノフォスフェート (CMP) とからなるヌクレオチドの混合物をARPVPを用いて溶出させたクロマトグラムである。核酸塩基を付与していないRPVPでは何らの分離効果も示さないことを考慮すれば核酸塩基の特異な相互作用力が発現していることが理解される。表5には結果をまとめた。棒線の中心が溶出された成分の極大点を示している。この表から明らかなように、RPVPはアデニン (A), シチジン (C), ウラシル (U), およびそれらのヌクレオチドのいずれも分離しないのに対して、ARPVPはC→U→A, CMP→UMP→GMP→AMPの順位で分離している。またTRPVPによれば明らかにAが遅く溶出している。またARPVPによるアフィニティークロマトグラフィーにおいて、NaClなどの添加塩やエタノールなどの有機溶媒が混入されると分離効率の低下が生じる。これらの結果は樹脂型モデルでも静電的、疎水のおよび水素結合的な相互作用が発揮されることを如実に物語っている。

以上、ポリ-4-ビニルピリジンを母体として得られる二、三の機能性高分子電解質の合成やその性質について述べた。比較的多種類のかつ強い相互作用能がポリビニルピリジニウム塩に期待できると考えている。現在、さらに機能性の高い高分子の合成を試みている。

## 文 献

- 1) T. Okubo and N. Ise; *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2293 (1973).
- 2) T. Okuno and N. Ise; *J. Org. Chem.*, **38**, 3120 (1973).
- 3) H. Kitano, M. Tanaka and T. Okubo; *J. Chem. Soc. Perkin II*, in press.
- 4) T. Okubo and N. Ise; *J. Biol. Chem.*, **249**, 3563 (1974).
- 5) 荒木進, 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第24回高分子年次大会, 東京 (1975);  
T. Okubo, S. Araki, H. Kitano and N. Ise, submitted to *J. Biol. Chem.*
- 6) 大久保恒夫, 伊勢典夫, “酵素類似様機能を有する有機化学反応の研究會”, 東京 (1973)
- 7) 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第22回高分子年次大会, 京都 (1973)
- 8) 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第22回高分子年次大会, 京都 (1973)
- 9) 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第5回電荷移動錯体討論會, 大阪 (1973)
- 10) T. Okubo; T. Ishiwatari, K. Mita and N. Ise; *J. Phys. Chem.*, **79**, 2108 (1975).
- 11) 石渡勉, 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第24回高分子年次大会, 東京 (1975)
- 12) T. Zincke; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **330**, 361 (1904).
- 13) W. König; *J. Prakt. Chem.*, **69**, 105 (1904).
- 14) N. Ise, T. Okubo, H. Kitano and S. Kunugi; *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2882 (1975).
- 15) S. Kunugi, T. Okubo and N. Ise; *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 2282 (1976).
- 16) T. Okubo and N. Ise; *Polymer J.*, **4**, 675 (1973).
- 17) T. Okubo, K. Ban and N. Ise; *Makromol. Chem.*, **175**, 49 (1974).
- 18) 辻輝次, 大久保恒夫, 伊勢典夫, 第33日本化学会秋季年会, 福岡 (1975)



# 環状ペプチドのコンホメーションと反応性

今西幸男<sup>\*</sup>、杉原利治<sup>\*\*</sup>、東村敏延<sup>\*</sup>、岡村誠三<sup>\*</sup>

## 1. はじめに

タンパク質は、 $\alpha$ -アミノ酸 ( $\text{NH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ ) の重縮合体であるポリペプチドから成り、構成単位の $\alpha$ -アミノ酸の置換基Rの性質に応じて、特徴ある性質や機能を発揮する。天然に存在する $\alpha$ -アミノ酸の種類(すなわちRの種類)は約20であり、\*印を付した不斉炭素の配置はL型のものが多い。タンパク質すなわちポリペプチドの性質に対して、さらに重要な影響を及ぼすのは高次構造、とりわけ二次構造である。ポリペプチドの主鎖は、 $-\text{NH}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{R})-\text{CO}-$ の3種類の結合の反復によって成り立っている。これらの結合長や結合角は類似の低分子化合物において見出されるものと殆ど同じである。しかしこれらの結合まわりの内部回転に対しては、主鎖間、側鎖間、あるいは主鎖と側鎖の間の相互作用によって決まるいくつかの内部回転角に対応して、分子のポテンシャルエネルギーの極小状態が現われる。このような状態をポリペプチドの二次構造と呼ぶ。<sup>1)</sup>

図1には、繊維状タンパク質において広く観察されているいくつかの二次構造を示してある。<sup>2)</sup>  $\alpha$ -らせん構造は羊毛のケラチンにおいて見出されるコンパクトな折り畳み構造であり、分子内水素結合による安定化を受ける。 $\beta$ -型伸長鎖構造は絹フィブロインにおいて見出される伸びた構造であり、分子間水素

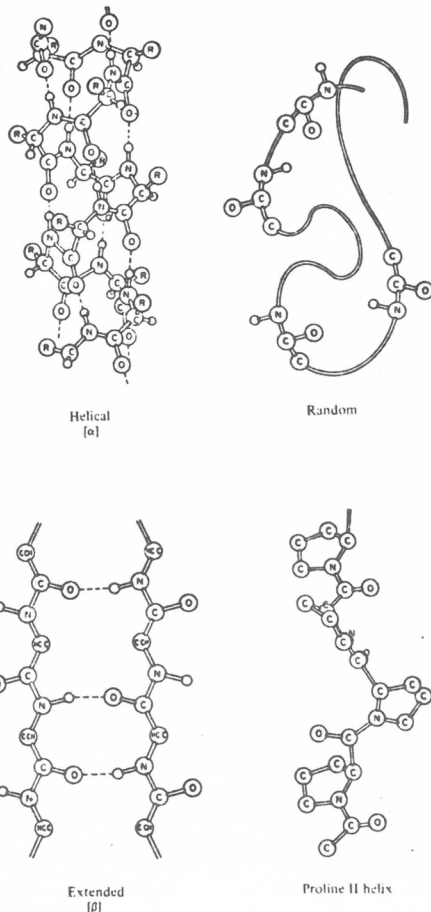


図1 ポリペプチドにおいてしばしば見出される3種の二次構造と無秩序構造

\*京都大学工学部高分子化学教室

\*\*岐阜大学教育学部家政学科

結合による安定化を受ける。プロリンⅡ型らせん構造はコラーゲンにおいて見出される、ゆるやかならせん状の構造である。無秩序構造はとくに定まった2次構造をとらない場合を示したものである。実在の繊維状タンパク質においては、これらの2次構造が種々の割合で組み合わさって存在する。個々の2次構造の性質とそれらの組み合わせとに応じて、繊維状タンパク質の強度や弾性などの物理的性質、染色性や加工性などの化学的性質が決定される。いわば繊維状タンパク質の性質と機能を定める上に、最も本質的な影響を及ぼすのがポリペプチドの2次構造である。<sup>3)</sup>

これらの2次構造の安定性がポリペプチド分子以外の外的な因子によって影響されることが知られている。外的な因子としては、温度、固相か溶液か、溶液においては溶媒の種類やpH、そして添加物質の有無などが考えられる。とくに、変性剤と呼ばれる一連の添加物質は、ポリペプチドと作用してその2次構造を破壊し、ポリペプチド本来の性質や機能を変える(変性)作用を有している。<sup>4)</sup>

繊維状タンパク質の性質と機能について十分に理解するためには、ポリペプチドの高次構造についての研究と、ポリペプチドと変性剤との相互作用についての研究が重要である。構造に関する研究はかなり詳細に行われて来たのに、相互作用に関する研究は少ない。その最大の原因は、変性剤が普通、低分子化合物であって、ポリペプチドとの相互作用が局所的なものであり、それに伴うポリペプチドの構造変化も初めは局所的に発生するものであるのに、高分子化合物であるポリペプチド分子全体にわたる平均的な変化としてしか取扱うことができなかつたためと考えられる。この問題点を克服するためには、ポリペプチドのモデル化合物を用いるとよい。モデル化合物として線状オリゴペプチドを使用する研究<sup>5)</sup>は若干行われているが、この場合、ポリペプチドにおいては存在しない末端基効果が現われて、問題を複雑にする。

環状ペプチドは構成アミノ酸残基の種類と数を選ぶことにより、図1に示す2次構造の基本型を備えることができ、しかも末端基をもたないので、ポリペプチドの最もすぐれたモデル化合物である。さらに環状ペプチドにおいては、環化により線状ペプチドの場合よりもさらにコンホメーションの自由度が低下し、限られた数のコンホメーション状態をとる。したがって分子のコンホメーションを核磁気共鳴や旋光性などの性質に基づいて決定することができる。さらに、変性剤を添加したときにどのような相互作用が起こって、どのようなコンホメーション変化(変性)が起こったかを詳細に検討することができる。<sup>6)</sup>われわれはタンパク質のモデルとして一連の環状ペプチドを合成し、そのコンホ

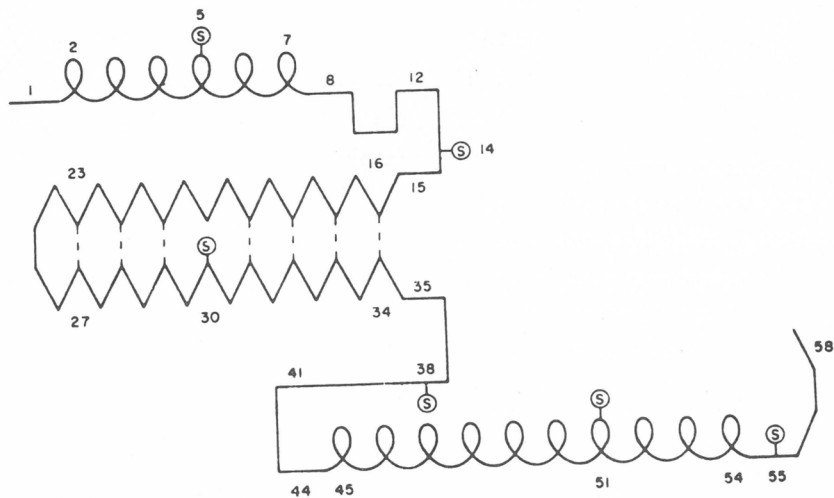


図2 スイ臓トリプシンインヒビターのポリペプチドの2次構造

メーションの決定と、変性剤との相互作用について研究を行ったので、以下にその一例を紹介する。

## 2. $\beta$ -屈曲構造について

図1に示した2次構造のうち、本研究と最も密接に関係するのは $\beta$ -型伸長鎖構造である。 $\beta$ -型伸長鎖構造においては、関係する2本のポリペプチド鎖が同じ向きに配列する場合と、逆方向に配列する場合が可能である。実際にはほとんどの場合に後者、すなわち逆平行 $\beta$ -型構造が観測される。<sup>1)</sup> 逆平行 $\beta$ -型構造は絹フィブロインのみならず、多くのタンパク質において見出される。図2にはスイ臓トリプシンインヒビターと呼ばれるタンパク質の2次構造を模式的に示した。<sup>7)</sup> この図で第16番目のアミノ酸残基から第34番目のアミノ酸残基までが逆平行 $\beta$ -型構造をとることが示されている。この逆平行 $\beta$ -型構造は1本の分子から形成されていることが特徴的である。そして1本のポリペプチド鎖が逆平行に並ぶためには、一度は折れ曲る必要がある。この折れ曲りの部分を $\beta$ -屈曲と呼ぶ。 $\beta$ -屈曲構造<sup>8~10)</sup>をさらに詳細に示したものが図3である。 $\beta$ -屈曲構造は4個の $\alpha$ -アミノ酸

残基から成り、第1番目と第4番目の残基は比較的伸びた構造をとり、向い合うCO基とNH基との間に分子内水素結合が形成される。第2番目と第3番目の残基は隅の部分に位置し、比較的折り畳まれた構造をとる。折れ曲り部分に存在するペプチド結合は、ペプチド主鎖を含む面に垂直である。さて、第2番目と第3番目の $\alpha$ -アミノ酸の不斉炭素の配置がともにL型である場合(L-L型 $\beta$ -屈曲構造)には、図3の(a)と(b)の2通りの構造が可能である。折れ曲り部分に存在するペプチド結合は、(a)においては紙面下向きであり、(b)においては紙面上向きである。図3においては、第2番目と第3番目の $\alpha$ -アミノ酸はL-アラニン(不斉炭素の置換基がメチル基)として描かれているが、一般にこれらの $\alpha$ -アミノ酸残基がかさ高い脂肪族あるいは芳香族側鎖を有するものであると、屈曲部分に来て折り畳まれた構造をとりやすい。そしてこれらの側鎖はequatorialであると安定である。図3(a)の第2番目の残基と図3(b)の第3番目の残基は側鎖がaxialであるため、ほかの原子または原子団との相互作用が存在して分子のポテンシャルエネルギーが高くなる。したがってこれらのaxial側鎖が存在しなければ、 $\beta$ -屈曲構造は一層安定となる。そのひとつの方法として、隅に来る $\alpha$ -アミノ酸の1個を非置換アミノ酸、グリシン(G)とすることが考えられる。すなわち図3(a)はG-L、図3(b)はL-G型の $\beta$ -屈曲構造の安定形である。別の方法として隅に来る $\alpha$ -アミノ酸の1個をD-アミノ酸にする方法がある。すなわち図3(a)の第2番目の $\alpha$ -アミノ酸残基、あるいは図3(b)の第3番目の $\alpha$ -アミノ酸残基をD-アミノ酸にすると、すべての側鎖はequatorial となって、安定なD-LあるいはL-D型の $\beta$ -屈曲構造が得られる。図3(c)は図3(b)の第3番目

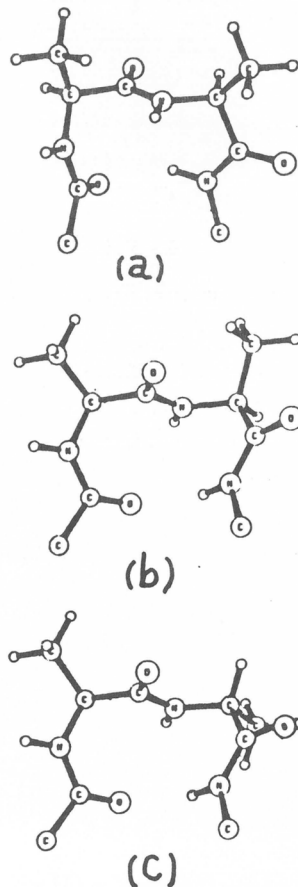


図3 3種の $\beta$ -屈曲構造  
 (a) L-L (a-e)型あるいはG-L型  
 (b) L-L (e-a)型あるいはL-G型  
 (c) L-D (e-e)型

の $\alpha$ -アミノ酸残基をD-アミノ酸に変えた安定な $\beta$ -屈曲構造を示している。以上の考察は、天然に存在する環状ペプチドが $\beta$ -屈曲構造をとる場合に、かさ高い側鎖を有する $\alpha$ -アミノ酸やD-アミノ酸が隅に来ることが多い事実を説明するものである。

本研究において合成された環状ペプチドにおいても、以下に述べるように $\beta$ -屈曲構造の存在が証明された。この際とくに注意すべきことは、第4番目の残基のNHは環の内部を向いて分子内水素結合しており、折れ曲り部分のペプチド結合の真上に突き出ているという事実と、第2番目と第3番目の $\alpha$ -アミノ酸残基のNHは外側を向いており、溶液中では溶媒と容易に接触できる状態にあるという事実である。

### 3. 環状ペプチドの合成

本研究において合成された環状ペプチドは、2個の酸性アミノ酸(L-体)あるいはその誘導体と4個のグリシンとから成る5種類の環状ヘキサペプチドである。それらの構造は下記のように表わされる。

| Cyclo-(Gly-X-Gly) <sub>2</sub> |              |  |
|--------------------------------|--------------|--|
| X = Glu                        | X残基の不斉炭素の置換基 | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH  |
| Glu(OMe)                       |              | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>                                |
| Glu(OBzl)                      |              | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| Asp                            |              | -CH <sub>2</sub> -COOH   |
| Asp(OBzl)                      |              | -CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  |

グルタミン酸やアスパラギン酸などの酸性アミノ酸は、ポリペプチドの構成単位としてその高次構造の決定や、酵素タンパク質の活性発現などに極めて重要な役割を演じているが、それらを含む環状ペプチドはこれまでに合成されておらず、詳細な研究が行われていなかった。またグルタミン酸やアスパラギン酸は側鎖のカルボキシル基を誘導体に変化させることにより、ペプチドの溶解性を調節することができ、種々の溶媒中でのコンホメーションを比較することができる。また側鎖の改質に伴うペプチド主鎖のコンホメーションの変化や、ペプチド主鎖と側鎖の相互作用などについても研究することができる。

本研究においては酸性アミノ酸を含む環状ヘキサペプチドを合成して使用した。合成の収率が最も高いのは環状ジペプチドであるが環状ジペプチドは構造が剛直であって、コンホメーションの多様性や互換性を期待することはできない。いま、1本のペプチド鎖を折り曲げて $\beta$ -屈曲構造をとらせると、図4が得られる。図4では構成アミノ酸残基の不斉炭素を角の部分においてある。線状ペプチドが図4の状態をとってから環化反応を行うと考えると、環状ヘキサペプチド、環状デカペプチド……が合成されやすいことが示されている。<sup>9)</sup>この傾向は実際の反応における収率と環員数の関係とよく一致する。したがって本研究においては、合成が比較的簡単で、しかも構造が柔軟でコンホメーションのある程度の多様性や互換性が期待できるものとして、環状ヘキサペプチドを選んで研究することとした。

Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> の合成は、線状トリペプチドGly-X-Glyの活性エステルを2量体化させながら環化することによって合成した。合成方法の詳細については別報<sup>11)</sup>を参照されたい。

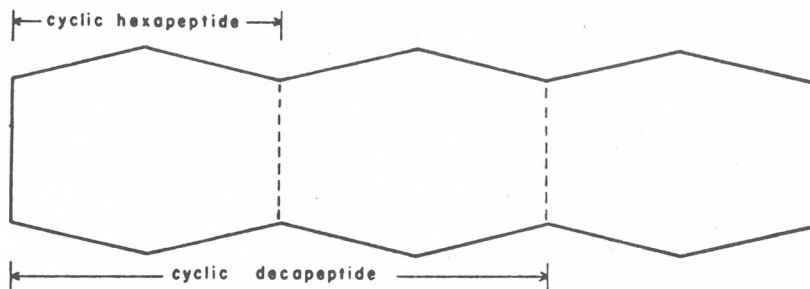


図4  $\beta$ -屈曲構造と環状ヘキサおよびデカペプチドの生成

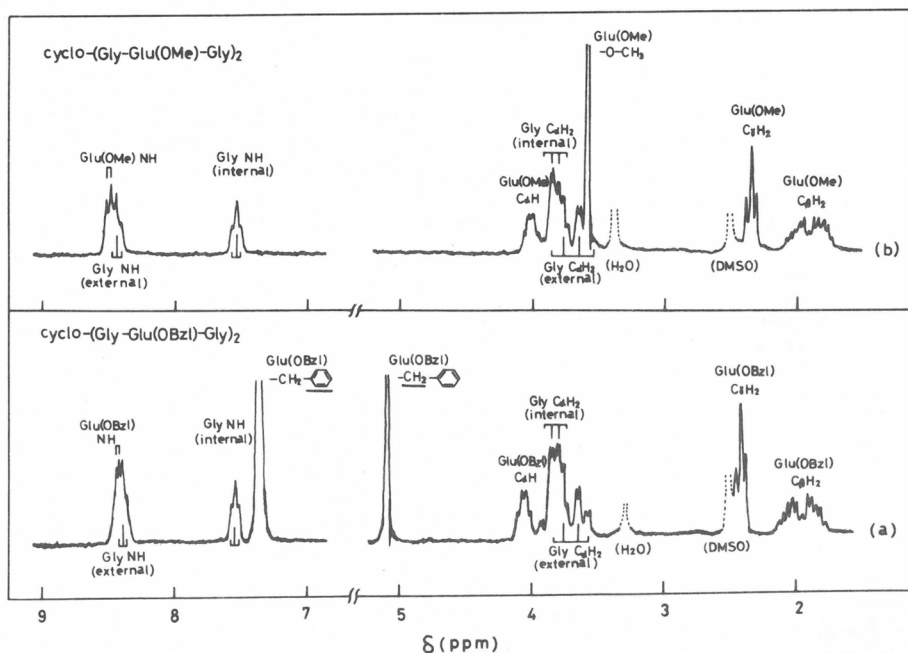


図5 DMSO- $d_6$  中の 220 MHz NMR スペクトル

(a) Cyclo-(Gly-Glu(OMe)-Gly)<sub>2</sub> (b) Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub>

#### 4. Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> のコンホメーション

本研究においては、NMRスペクトルを解析することによって環状ヘキサペプチドのコンホメーションを明かにした。図5はCyclo-(Gly-Glu(OMe)-Gly)<sub>2</sub>とCyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub>のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液の220 MHz NMRスペクトルである。シグナルの帰属はスピンドカップリング法やモデル化合物のスペクトルとの比較などによって行った。図5において最も特徴的なことは、たとえばペプチドNHは1分子あたり6個存在するのに、シグナルは3個しか現われないことである。この現象は環状ヘキサペプチドがC<sub>2</sub>対称性を有すると考えることによって説明できる。

図5において、合計4個存在するGly残基のペプチドNHのシグナルは、2個が高磁場側に、2個が低磁場側に分裂する。つまりこれら2個ずつのGly-NHは環境が異なり、低磁場側にシグナルを示すGly-NHは、X-NHと同様の環境にあることが示されている。環状ヘキサペプチドの

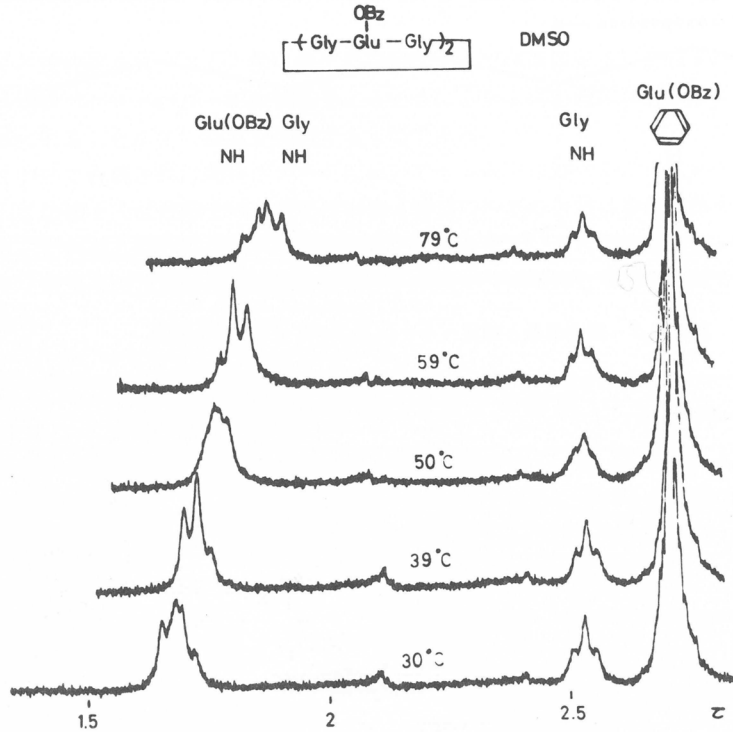


図6 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のNMRにおけるペプチドNHシグナルの昇温によるシフト, DMSO-d<sub>6</sub>

DMSO溶液を昇温した場合のペプチドNHシグナルの変化の様子を図6に示す。高磁場側の Gly-NHシグナルは殆んど化学シフトの変化を示さないのに対し、低磁場側に現われる Gly-NHと X-NHのシグナルは、昇温に伴いかなり高磁場シフトする。後者の変化は溶媒と水素結合したペプチドNHについてしばしば観測される変化であり、昇温とともにNH……DMSOの水素結合が破壊される結果、NHシグナルは高磁場シフトする。一方、このような変化を示さない高磁場側のNHシグナルは溶媒と接触できない状態にあると考えられる。Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub>にはDMSOの接近を妨げるようなかさ高い置換基は存在しないから、Gly-NHが溶媒と接触しないのは分子内水素結合しているためと考えられる。<sup>12,13)</sup>

以上の実験事実と考察は、Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub>とCyclo-(Gly-Glu(OMe)-Gly)<sub>2</sub>がDMSO中において、2個のβ-屈曲構造から成るC<sub>2</sub>対称構造をとることを示すものである。2個のGly残基を伸長鎖部分に、別の2個のGly残基と2個のX残基を折れ曲り部分に配置して、図3に示したL-L型のβ-屈曲構造を2個連結すると、C<sub>2</sub>対称な環状ヘキサペプチドができる。この構造を図7に示す。図7において、中央の伸びた構造をとるGly残基のペプチドNHは、向かい合う位置に存在するGly残基のペプチドC=Oと分子内水素結合を形成する

(このGly-NHをGly-NH(internal)と表わす)。このNHは隅に存在するペプチド結合の面上に突出するため、その磁気異方性効果により高磁場側にシグナルを与え、<sup>9,14)</sup>しかも昇温によるシフトは小さい。残る2個のGly-NH(これらをGly-NH(external)と表わす)と2個のX-NHは環状ペプチドの環外を向いており、しかも溶媒と水素結合を形成しているため、シグナルは低磁場に現われ、しかも昇温により大きく高磁場シフトする。

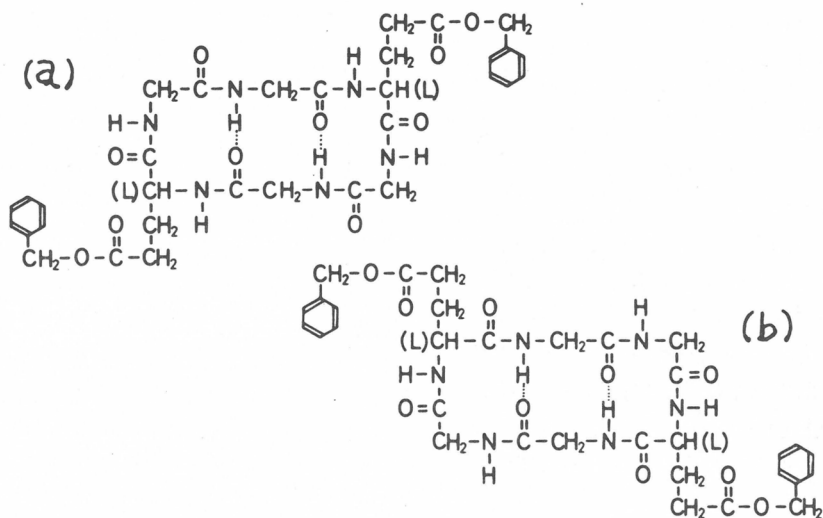


図7 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> の2種のC<sub>2</sub> 対称構造

これまでの実験結果によれば、図7に示すように、Glu(OBzl) 残基に先行する Gly 残基が分子内水素結合した構造 (a) と、Glu(OBzl) 残基に後続する Gly 残基が分子内水素結合した構造 (b) とがともに可能である。類似の構造を有し、特異的に重水素化した環状ヘキサペプチドの <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR スペクトルの研究が Kopple ら<sup>13,15,16)</sup> と Blout ら<sup>17)</sup> によって行われており、彼らによれば (a) の構造が一般的であるとされている。本研究における環状ヘキサペプチドについても、類推により、構造 (a) が確からしいと考えた。

NMR スペクトルにおいて、3種類のペプチド NH シグナルについて得られた知見をまとめて表1に示す。表1において特筆すべきことの第一は、Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> の X が変化しても、化学シフト  $\delta$  や昇温によるシフト  $d\delta/dT$  について同様のデータが得られているということである。すなわち、酸性アミノ酸残基の側鎖の改質によっては、ペプチド主鎖のコンホメーションが変化しないことがわかる。ペプチド主鎖の N-C <sup>$\alpha$</sup>  結合まわりの内部回転角  $\phi$  は、NMR スペクトルにおける NH-C <sup>$\alpha$</sup> H プロトン結合定数から計算によって求められる。<sup>18~23)</sup>  $\phi$  値は表1に示されているが、3種類の N-C <sup>$\alpha$</sup>  結合まわりの回転角は残基 X によって変化せず一定である。

特筆すべきことの第二は、DMSO 中においても水中においても同じ C<sub>2</sub> 対称構造が保持されるという点である。同じ環状ペプチドについて比較すれば、 $J_{\text{H-N-C}^{\alpha}\text{-H}}$  およびそれから計算した  $\phi$  値は、DMSO 中でも水中でもほとんど同じである。したがって環状ヘキサペプチドの主鎖構造は DMSO と水中とで同じと考えられる。ただし、分子内水素結合した Gly-NH シグナルの温度による高磁場シフトは、水中でも小さいとはいえ DMSO 中にくらべて大きい。このことは Gly-NH プロトンが水中では比較的良好に溶媒と接触していることを意味する。環状ヘキサペプチドの主鎖は、溶媒と温度に応じたセグメント運動を行っており、そのため水中では内部を向いたペプチド NH も溶媒と接触できるが、時間平均的な  $J$  値や  $\phi$  値は変わらないと考えることができる。すでに Kopple ら<sup>13,15,16)</sup> により、中性あるいは塩基性アミノ酸とグリシンから成る環状ヘキサペプチドについて、C<sub>2</sub> 対称構造が一般的であることが報告されている。酸性アミノ酸を含む環状ヘキサペプチドについても同じであることが本研究において確かめられた。

トリフルオロ酢酸 (TFA) 中の Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> の NMR スペクトル

ルにはいくつかの特徴的な現象が見出された。そのひとつは、DMSO中では2個観測された Gly-NH のシグナルが、TFA中では1個しか観測されないということである。もうひとつは、ベンジル CH<sub>2</sub> シグナルが2個に分裂するということである。これらの現象を統一的に説明するためには、TFA中ではDMSO中とは異った主鎖構造が支配的であると考えねばならない。上述のように Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> については C<sub>2</sub> 対称構造が一般的であるので、Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> がTFA中で別種の構造をとるという事実は大変興味深いことである。

## 5. Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> と変性剤との相互作用

### 5.1 尿素と環状ペプチドとの相互作用

Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO溶液に尿素を添加すると図8に示すように、3種のペプチドNHシグナルのすべてが低磁場シフトした。図の横軸 R は、ペプチド結合に対する添加物質のモル比を表わす。一方、同じ溶液にチオ尿素を加えたときの変化は図9に示されている。この場合にもペプチドNHシグナルは低磁場シフトしているが、シフトの程度は尿素添加の場合にくらべて著しく小さい。図8と9の実験結果は、DMSO中では尿素はペプチドNHと水素結合を形成しながら相互作用することを示すものである。尿素のカルボニル基と水素結合するため、ペプチドNHシグナルは低磁場シフトするが、チオカルボニル基との水素結合は弱く、低磁場シフトの程度も小さい。ところが、同じ溶液にテトラメチル尿素を添加すると、チオ尿素添加の場合と同様のごくわずかの低磁場シフトしか観測されなかった。この模様は図10に示されている。図8と図10を比較すれば、尿素はそのNH<sub>2</sub>が環状ペプチドのカルボニル基と水素結合を形成す

表1 Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> のペプチドNHの共鳴とコンホメーションパラメータ

| Cyclo-(Gly-X-Gly) <sub>2</sub><br>X | Gly(internal)  |                   |                        | Gly(external)  |                   |                        | J <sup>d</sup> | φ <sup>e</sup> |      |        |     |     |
|-------------------------------------|----------------|-------------------|------------------------|----------------|-------------------|------------------------|----------------|----------------|------|--------|-----|-----|
|                                     | δ <sup>a</sup> | J(Σ) <sup>c</sup> | $\frac{d\delta^b}{dT}$ | δ <sup>a</sup> | J(Σ) <sup>c</sup> | $\frac{d\delta^b}{dT}$ |                |                |      |        |     |     |
| Glu(OBzl)                           | 7.47           | 0.0001            | 0.0001                 | 8.40           | 0.0035            | 0.0035                 | 11.6           | +70            | 8.45 | 0.0047 | 6.5 | -80 |
| Glu(OMe)                            | 7.51           | 0.0002            | 0.0002                 | 8.29           | 0.0052            | 0.0052                 | 11.0           | +60            | 8.35 | 0.0047 | 6.0 | -75 |
| Glu(OMe)                            | 6.65           | 0.0023            | 10.0                   | 7.33           | 0.0068            | 0.0068                 | 11.5           | +70            | 7.28 | 0.0074 | 6.5 | -80 |
| Glu                                 | 7.54           | 0.0004            | 10.2                   | 8.37           | 0.0047            | 0.0047                 | 10.6           | +60            | 8.40 | 0.0039 | 6.5 | -80 |
| Glu                                 | 6.64           | 0.0022            | 10.0                   | 7.34           | 0.0065            | 0.0065                 | 12.0           | +70            | 7.28 | 0.0071 | 6.5 | -80 |
| Asp(OBzl)                           | 7.65           | 0.0001            | 9.0                    | 8.34           | 0.0057            | 0.0057                 | 11.0           | +60            | 8.68 | 0.0043 | 6.0 | -75 |
| Asp                                 | 7.57           | 0.0006            | 9.2                    | 8.27           | 0.0056            | 0.0056                 | 10.6           | +60            | 8.61 | 0.0068 | 6.0 | -75 |

a : DMSO-d<sub>6</sub> 中ではテトラメチルシラン、水溶液中では t-ブタノールを内部基準とした b : 温度係数、単位温度あたりの高磁場シフト ppm.

c : NH共鳴から求めた H-N-C<sup>α</sup>-H 結合定数の合計 d : DMSO-d<sub>6</sub> 中では C<sup>α</sup>H と NH の共鳴から、水溶液中では NH 共鳴から求めた.

e : J 値と CPK モデルを用いて決定したコンホメーション角



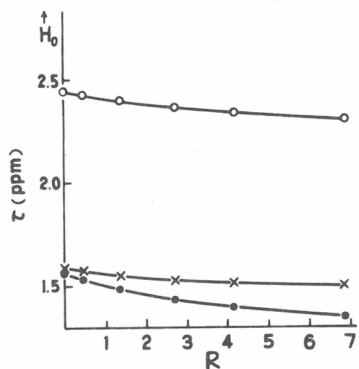


図8 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液への尿素添加に伴うペプチドNHシグナル(220MHz)のシフト変化。

- : 分子内水素結合したGly-NH
- ×: 溶媒と水素結合したGly-NH
- : Glu(OBzl)-NH

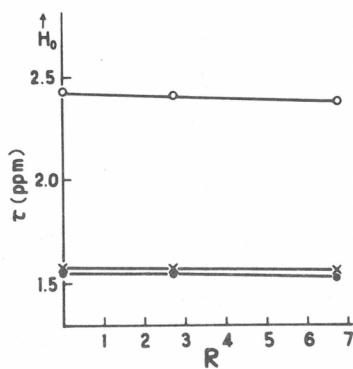


図9 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液へのチオ尿素添加に伴うペプチドNHシグナル(220MHz)のシフト変化。

- : 分子内水素結合したGly-NH
- ×: 溶媒と水素結合したGly-NH
- : Glu(OBzl)-NH

る相互作用の様式も可能であることが示唆される。尿素およびその誘導体とペプチドとの有機溶媒中における相互作用の様式は、図11のようにまとめられる。有機溶媒中における尿素によるポリペプチドの変性には、図11に示すような水素結合相互作用が重要な役割を演じているだろう。

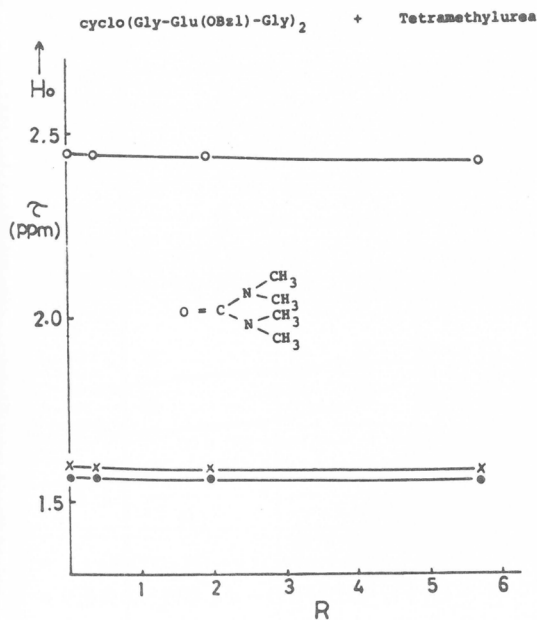


図10 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO溶液へのテトラメチル尿素添加に伴うペプチドNHシグナル(220MHz)のシフト変化。

- : 分子内水素結合したGly-NH
- ×: 溶媒と水素結合したGly-NH
- : Glu(OBzl)-NH

## 5.2 イオン性変性剤と環状ペプチド相互作用

Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO溶液に塩酸グアニジンを添加したときのNMRスペクトルの変化を図12に示す。ペプチドNH,

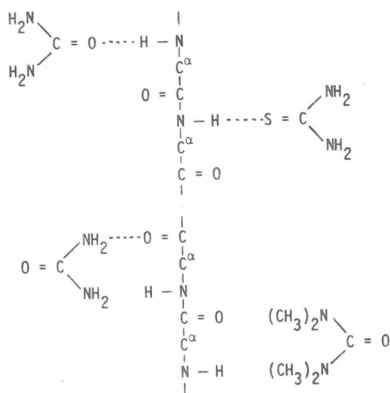


図11 ペプチド結合と尿素およびその誘導体の相互作用の様式

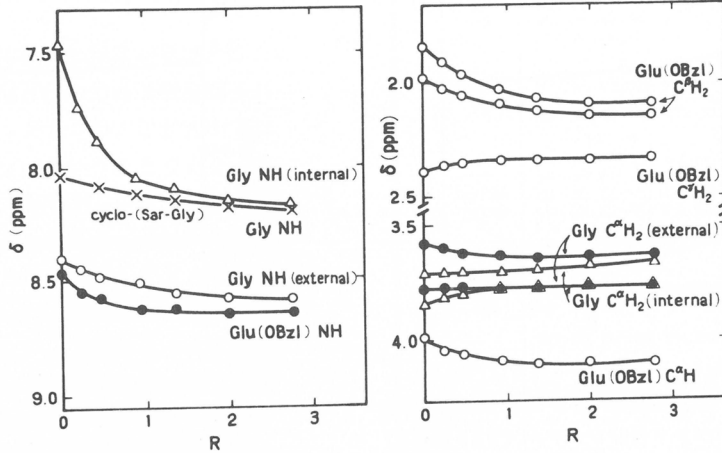


図12 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液への塩酸ゲアニジウム添加によるNMRシグナルのシフト変化。

Glu(OBzl)-C<sup>α</sup>H, 溶媒と接触したGly-C<sup>α</sup>H<sub>2</sub>, Glu(OBzl)-C<sup>β</sup>H<sub>2</sub> のシグナルが高磁場シフトした。Glu(OBzl) のベンジル基のシグナルはシフトしなかった。シフトはRとともに増加したが、シフトの程度はR<1のときが最も著しい。ここで最も重要なことは、3種のペプチドNHシグナルのうち、分子内水素結合しているGly-NHシグナルが最も顕著な低磁場シフトを示すということである。LiBrを添加したときも全く同様のシフトが観測された。その一部であるペプチドNHシグナルのシフトの様子を図13に示すが、やはり分子内水素結合したGly-NHシグナルのシフトが最大である。図12と図13とにおいて、溶媒に接触したペプチドNHの典型として、Cyclo-(Gly-Sar)のGly-NHシグナルの変化を示してあるが、LiBr添加によるシフトは小さい。

Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> のDMSO溶液に一連のリチウム塩やゲアニジウム塩を添加したときのNMR化学シフトの変化を表2に示す。すべての場合について(水溶液中のデータを除く)、イオン性変性剤の添加効果は同様であった。NMR化学シフトの変化は添加物質のカチオンの種類に依存せず、アニオンの性質によって影響を受けることがわかる。したがって塩を添加した場合、解離によって生じたアニオンが環状ペプチドと相互作用し、その結果NMRスペクトルに変化が現われることがわかる。イオン性変性剤添加による低磁場シフトが分子内水素結合したGly-NHについて最も

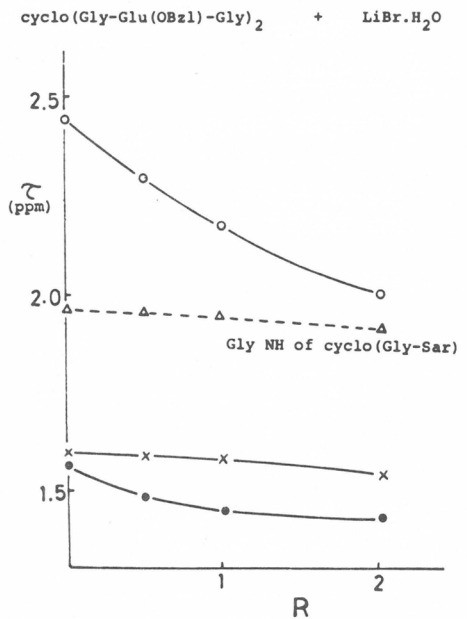


図13 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液への臭化リチウム添加によるペプチドNHシグナルのシフト変化。  
 ○: 分子内水素結合したGly-NH  
 ×: 溶媒と水素結合したGly-NH  
 ●: Glu(OBzl)-NH  
 △: Cyclo-(Gly-Sar)のGly-NH

表2 Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> のNMRシグナルのイオン性変性剤添加によるシフト

| 添加物質                | Cyclo-(Gly-X-Gly) <sub>2</sub> | 溶媒               | R <sup>a</sup> | Δδ <sup>b</sup> ppm |          |       |      |       |      |          |          |
|---------------------|--------------------------------|------------------|----------------|---------------------|----------|-------|------|-------|------|----------|----------|
|                     |                                |                  |                | NH                  |          |       | α    |       |      |          |          |
|                     |                                |                  |                | Gly(int)            | Gly(ext) | X     | β    | γ     | X    | Gly(int) | Gly(ext) |
| LiBr                | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.50                | 0.06     | 0.12  | 0.24 | 0     | 0.14 |          |          |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.24 |       |      |          |          |
| Gu·HCl              | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.67                | 0.13     | 0.16  | 0.25 | -0.06 | 0.10 | -0.04    | 0        |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.16 |       |      | -0.07    | 0.06     |
| Gu·HNO <sub>3</sub> | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.13                | 0.01     | 0.01  | 0    | 0     | 0    | 0        | 0        |
| LiI                 | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.06                | -0.02    | 0.01  |      |       |      |          |          |
| LiSCN               | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.13                | 0.00     | 0.06  |      |       |      |          |          |
| LiClO <sub>4</sub>  | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.06                | -0.03    | 0     |      |       |      |          |          |
| LiNO <sub>3</sub>   | Glu(OBzl)                      | DMSO             | 1              | 0                   | 0        | 0     |      |       |      |          | 0        |
| LiBr                | Glu(OMe)                       | DMSO             | 2              | 0.62                | 0.11     | 0.14  |      |       |      |          |          |
| LiBr                | Glu(OMe)                       | H <sub>2</sub> O | 10             | -0.21               | -0.21    | -0.17 |      |       |      |          |          |
| Gu·HCl              | Glu(OMe)                       | H <sub>2</sub> O | 10             | 0.04                | -0.04    | -0.04 |      |       |      |          |          |
| Gu·HCl              | Glu(OMe)                       | DMSO             | 2              | 0.57                | 0.20     | 0.23  |      |       |      |          |          |
| LiBr                | Glu                            | DMSO             | 2              | 0.45                | 0.07     | 0.14  | 0.18 | -0.01 | 0.13 |          |          |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.16 |       |      |          |          |
| Gu·HCl              | Glu                            | DMSO             | 2              | 0.56                | 0.21     | 0.23  | 0.21 | 0     | 0.10 |          |          |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.20 |       |      |          |          |
| LiBr                | Asp(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 0.71                | 0.18     | -0.03 | 0.26 | --    | 0.23 |          |          |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.21 |       |      |          |          |
| Gu·HCl              | Asp(OBzl)                      | DMSO             | 2              | 1.09                | 0.46     | 0.20  | 0.25 | --    | 0.22 | 0        | 0        |
|                     |                                |                  |                |                     |          |       | 0.17 |       |      | -0.01    | 0.10     |

a: Cyclo-(Gly-X-Gly)<sub>2</sub> のペプチド結合あたりの添加物質のモル数。

b: 添加物質によるNMRシグナルの低磁場シフト。負の符号は高磁場シフトを意味する。

表3 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub>の環内部を向いたGly-NHの磁気遮蔽とコンホメーションの関係

| R <sup>a</sup> | Gly(internal)-NH |                     |        | Gly(external)-NH |                     |        | Glu(OBzl)-NH |                     |        | Δδ <sup>d</sup> (ppm) |
|----------------|------------------|---------------------|--------|------------------|---------------------|--------|--------------|---------------------|--------|-----------------------|
|                | δ(ppm)           | J <sup>b</sup> (Hz) | φ(deg) | δ(ppm)           | J <sup>b</sup> (Hz) | φ(deg) | δ(ppm)       | J <sup>c</sup> (Hz) | φ(deg) |                       |
| 0              | 7.47             | Σ= 9.5              | -150   | 8.40             | Σ=11.6              | +70    | 8.45         | 6.5                 | -80    | 0.68                  |
| 2              | 8.14             | Σ=11.0              | -130   | 8.53             | Σ=11.0              | +60    | 8.60         | 8.0                 | -90    | 0.46                  |

a: Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のペプチド結合あたりの塩酸グアニジンのモル数

b: NHシグナルから求めたH-C<sup>α</sup>-N-H結合定数の合計

c: C<sup>α</sup>HとNHシグナルから求めたH-C<sup>α</sup>-N-H結合定数

d: 環外を向いたNHに対する、環内を向いたNHの相対的磁気遮蔽の計算値

大きいことは、このプロトンの環境が変性剤添加によって最も著しく変化したことを意味する。

アニオンとペプチド結合との相互作用の最も重要な影響として、環状ペプチドの主鎖のコンホメーション変化が考えられる。コンホメーション変化が起こっていることは、表3に示した $J_{H-N-C^{\alpha}-H}$ とそれから計算したφ値から明かである。<sup>23)</sup> Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO溶液に塩酸グアニジンを2倍モル(R=2)添加すると、N-C<sup>α</sup>結合が10°から20°の範囲で変化する。これだけのφの変化が起こると、これまで分子内水素結合していたGly-NHは、その位置を変え、隅に存在するペプチド結合の真上からずれた位置に移動する。その結果、従来受けていた強い磁気異方性効果を受けなくなるので、シグナルは低磁場シフトする。表3に示したように、種々の割合で磁気異方性効果を受けたペプチドNHと、磁気異方性効果を受けないペプチドNHの化学シフトの差を計算によって求めることができる。<sup>24)</sup> それによると、R=2の塩酸グアニジンの添加によるコンホメーション変化により、0.22ppmの低磁場シフトが予想される。環の内部を向き、分子内水素結合したGly-NHについての実測値は0.67ppmであるので、変性剤によるコンホメーション変化の影響は、全低磁場シフトの約1/3に相当する。

コンホメーション変化の結果、分子内水素結合が弱まったGly-NHは変性剤のアニオンや溶媒と接触する機会がふえ、極性的雰囲気に曝される結果、さらに低磁場シフトするだろう。<sup>25)</sup> 図12に示したCyclo-(Gly-Sar)のペプチドNHの低磁場シフト(0.15ppm)は、この極性効果の尺度となる。

残る低磁場シフト約0.3ppmは、分子内水素結合していたGly-NHが、溶媒のDMSOや変性剤のアニオンと水素結合するために起こる低磁場シフトと考えられる。この考えは図14に示した実験データによって支持される。分子内水素結合したGly-NHの昇温による高磁場シフトの係数(グラフの勾配)は、変性剤を加えないときの0.0001ppm/deg(○印)から、R=2の変性剤を加えたときの0.003ppm/deg(●印)へと増加し、このペプチドNHが変性剤添加により、溶媒と水素結合する程度のふえたことが示された。一方、初めから溶媒と水素結合したGly-NHやGlu(OBzl)-NHのシグナルの化学シフトの温度係数は、変性剤がなくても(□, △印)、あっても(■, ▲印)同じである。さらに、図15に示すように、分子内水素結合したGly-NHのシグナルは、塩酸グアニジンを加えて(R=2)昇温するとき、60℃以下ではほとんどシフトしないかむしろ低磁場シフトし、60℃以上で初めて明瞭に高磁場シフトした。今問題になっている当初分子内水素結合していたGly-NHプロトンは、塩酸グアニジンによるコンホメーション変化の結果、溶媒やアニオンと水素結合する程度が強くなる。塩酸グアニジンとペプチドのモル比R=2の点では、

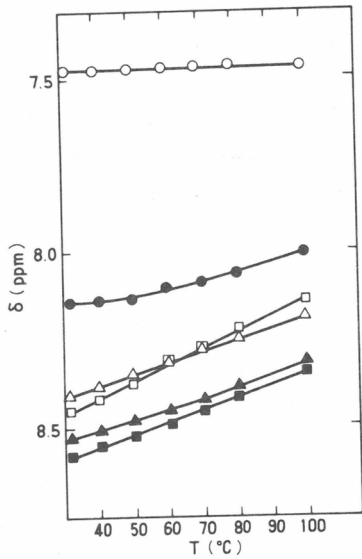


図14 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液のペプチドNHシグナルの昇温による化学シフトの変化。  
 (○, ●) : 分子内水素結合したGly-NH  
 (△, ▲) : 溶媒と水素結合したGly-NH  
 (□, ■) : Glu(OBzl)-NH  
 白ぬき印は添加剤なし。  
 黒ぬり印は塩酸ゲアニジン添加 (R=2)

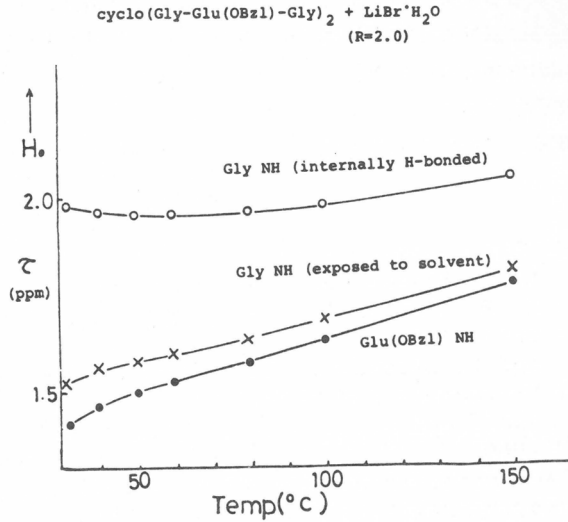


図15 Cyclo-(Gly-Glu(OBzl)-Gly)<sub>2</sub> のDMSO-d<sub>6</sub> 溶液に臭化リチウムを添加 (R=2) した場合のペプチドNHシグナルの昇温による化学シフト変化。  
 ○ : 分子内水素結合したGly-NH  
 × : 溶媒と水素結合したGly-NH  
 ● : Glu(OBzl)-NH

コンホメーション変化すなわち Gly-NH と溶媒やアニオンとの結合の程度が大きいため、昇温するとこれらの相互作用が弱くなってシグナルはかなり高磁場シフトする。しかしこの考察が成立するのは温度が60℃以上の範囲である。60℃以下では昇温によるコンホメーション変化が進行する。したがって60℃以下で昇温すると、Gly-NHの分子内水素結合は完全に破壊され、偶のペプチド結合の磁気異方性効果の減退によるシグナルの低磁場シフトが、上述の高温における水素結合切断による高磁場シフトと相殺するか、むしろ後者を少し上回る結果となる。当初から環の外を向いて溶媒やアニオンと水素結合しているGly-NHやGlu(OBzl)-NHに対しては、R=2における昇温効果は単調に水素結合切断の影響だけを反映している。再び表2にもどると、水溶液中でのイオン性変性剤添加効果は、DMSO溶液の場合と著しく異なっている。すなわち、若干の例外はあるが、ペプチドNHシグナルは塩の添加により高磁場シフトした。全体的にシフト幅はDMSO中より水中で小さい。また、環の外を向いて水と接触しているペプチドプロトンのシフト幅が、環の内を向いて分子内水素結合しているペプチドプロトンのシフト幅より大きい。水中で全体的に塩の添加によるシフト幅が小さいのは、添加塩が水中では十分溶媒和されているため、環状ペプチドと強く相互作用してそのコンホメーションを変えることが少ないことを意味する。この考えは水溶液中での塩添加によるJ値とφ値の変化が小さいことによって支持される。水中では環状ペプチドのNHも十分に溶媒和されていると考えられる。このことが添加塩によるシフト変化が全体的に小さいことの別の原因であ

る。そしてこのことはまた、添加塩により高磁場シフトが観測されることをも説明する。すなわち、塩を添加すると電縮現象が起こり、ペプチドNHと水和水との水素結合の程度が弱くなるからである。<sup>26)</sup> 環の内部を向いたNHも、水中ではDMSOにくらべて溶媒と接触する機会の多いことはすでに述べた通りである。したがってこのペプチドNHも、水中では添加塩による電縮現象のため高磁場シフトする。しかし環の外を向き、十分水合されていたペプチドNHのシフト幅よりは小さい。

## 文 献

- 1) "Poly- $\alpha$ -amino Acids: Protein Models for Conformational Studies," G. D. Fasman, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y., 1967.
- 2) E. R. Blout, "Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism," F. Ciardelli and P. Salvadori, Ed., Heyden & Son, Ltd., London, 1973, P. 352.
- 3) "Structure and Stability of Biological Macromolecules," S. N. Timasheff and G. D. Fasman, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, N. Y., 1969.
- 4) C. H. Tanford; *Adv. Protein Chem.*, 23, 121 (1968).
- 5) W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology," McGraw-Hill, Inc., New York, N. Y., 1969.
- 6) Y. Imanishi; *Adv. Polymer Sci.*, 20, 1 (1976).
- 7) G. D. Fasman and P. Y. Chou, "Peptides, Polypeptides, and Proteins," E. R. Blout, F. A. Bovey, M. Goodman, and N. Lotan, Ed., John Wiley and Sons, New York, N. Y., 1974, P. 114.
- 8) C. M. Venkatachalam; *Biopolymers*, 6, 1425 (1968).
- 9) D. W. Urry and M. Ohnishi, "Spectroscopic Approaches to Biomolecular Conformation," D. W. Urry, Ed., American Medical Association, Chicago, Ill., 1970, P. 263.
- 10) R. Chandrasekaran, A. V. Lakshminarayanan, U. V. Pandya, and G. N. Ramachandran; *Biochim. Biophys. Acta*, 303, 14 (1973).
- 11) T. Sugihara, Y. Imanishi, T. Higashimura, and Y. Shimonishi; *J. Org. Chem.*, 41, 2584 (1976).
- 12) M. Ohnishi and D. W. Urry; *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 36, 194 (1969).
- 13) K. D. Kopple, A. Go, R. H. Logan, Jr., and J. Savrda; *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 973 (1972).
- 14) P. T. Narasimhan and M. T. Rogers; *J. Phys. Chem.*, 63, 1388 (1959).
- 15) K. D. Kopple, M. Ohnishi, and A. Go; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 4264 (1969).
- 16) K. D. Kopple, M. Ohnishi, and A. Go; *Biochemistry*, 8, 4087 (1969).
- 17) L. G. Pease, C. M. Deber, and E. R. Blout; *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 258 (1973).
- 18) M. Karplus; *J. Chem. Phys.*, 30, 11 (1959).
- 19) M. Karplus; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2870 (1963).
- 20) M. Barfield and M. Karplus; *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1 (1969).
- 21) V. F. Bystrov, S. L. Portnova, V. I. Tsetlin, V. T. Ivanov, and Yu. A. Ovchinnikov; *Tetrahedron*, 25, 493 (1969).
- 22) T. A. Balashova and Yu. A. Ovchinnikov; *Tetrahedron*, 29, 873 (1973).
- 23) G. N. Ramachandran, R. Chandrasekaran and K. D. Kopple; *Biopolymers*, 10, 2113 (1971).
- 24) H. L. Tigelaar and W. H. Flygare; *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 343 (1972).
- 25) T. W. Marshall and J. A. Pople; *Mol. Phys.*, 1, 199 (1958).
- 26) C. B. Baddiel, D. Chaudhuri, and B. C. Stace; *Biopolymers*, 10, 1169 (1971).

# 溶液系での高分子の放射線ならびに 光による分解と架橋

加藤和男<sup>\*</sup>, 池田富樹<sup>\*</sup>, 山岡仁史<sup>\*\*</sup>, 岡村誠三<sup>\*</sup>

## 1. 緒 言

放射線あるいは光が照射された場合におこるポリマーの物理的および化学的性質の変化は、その系においてポリマーが分解するか架橋するかあるいはその両者が共存するかによって決定される。近年放射線および光の作用による高分子反応については、種々のポリマーを対象として多くの研究が行なわれてきたが、分解あるいは架橋を支配する因子についての総括的な研究は少なく、多くの未解決の問題が残されている。

本研究においては、分解型のポリマーとして知られているポリ- $\alpha$ -メチルスチレンと分解および架橋の両反応をおこすことが可能なポリ-2-フェニルプタジエンを試料として用い、溶液系で光および放射線の照射を行なった場合におこる反応の開始過程の特徴を明らかにするとともに、その反応機構について検討することを試みた。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン (PMSt) は、 $-78^{\circ}\text{C}$ 、トルエン溶媒中で三弗化ホウ素ジエチルエーテラートを開始剤としてカチオン重合により調製した。ポリ-2-フェニルプタジエン (PPBD) は、 $25^{\circ}\text{C}$ 、ベンゼン溶媒中で $n$ -ブチルリチウムを用いてアニオン重合により調製した。溶媒として用いたベンゼンおよび二塩化エチレンは常法により精製し、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾフェノン (BP) およびテトラシアノベンゼン (TCNB) はそれぞれエタノール溶液から再結晶して精製した。その他の添加剤は市販特級試薬をそのまま用いた。

### 2.2 照 射

光照射用光源は500W高圧水銀灯を用い、特定波長の選択はガラスフィルターを組合せることにより行なった。光照射および吸収スペクトルの測定は石英製タイコ型セルを用いて行ない、照射温度は $30^{\circ}\text{C}$ であった。

放射線照射は、 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線照射装置を用いて $20^{\circ}\text{C}$ において行ない、線量率は $5.0 \times 10^4$  rad/hrであった。

\* 京都大学工学部高分子化学教室

\*\* 京都大学原子炉実験室

### 2.3 分子量測定

PMS<sub>t</sub>の溶液粘度は、照射容器に付属した粘度管を用いてベンゼン中、30℃において測定し、次式<sup>1)</sup>を用いて照射前後のポリマー分子量を算出した。照射前の数平均分子量は約77万であった。

$$[\eta] = 2.49 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.647}$$

PMS<sub>t</sub>の分子量測定には粘度法のほかにGPC法も併用し、単分散試料を用いて溶出容積と分子量との検量曲線を作成したのち、それに基づいて照射ポリマーの数平均分子量を決定した。

PPBDについては、分解あるいは架橋の程度を測定する尺度として、トルエン中、25℃における固有粘度の値を用いた。照射前のPPBDの固有粘度は0.66であった。NMR測定により得られた照射前PPBDのマイクロ構造は、1,4結合が88%、1,2および3,4結合はそれぞれ6%であった。

## 3. 結果および考察

### 3.1 AIBNによるポリ- $\alpha$ -メチルスチレンの光増感分解

PMS<sub>t</sub>のベンゼン溶液に一定量のAIBNを共存させ366nmの単色光を照射すると、真空下では分解はおこらないが、酸素存在下では照射直後から急激なポリマー分子量の低下が観測された。ポリマーの分子量分布をGPC法により測定した結果、照射の前後で分子量分布の変化はなく、いずれの場合も最確分布をもつことが認められた。したがって、この系においては主鎖の切断が無秩序におこることが確められた。

図1に、種々のAIBN濃度におけるポリマーの分子量変化と照射時間との関係を示す。縦軸の $M_0/M_t$ はポリマーの照射前と $t$ 分間照射後の数平均分子量の比をあらわし、 $[(M_0/M_t) - 1]$ の値から最初に存在するポリマー1分子当りの平均主鎖切断数を求めることができる。図1における直線部分の勾配から得られた分解速度とAIBN濃度との対数プロットから、分解速度はAIBN濃

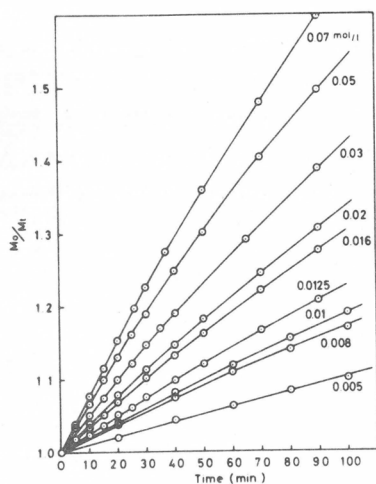


図1 種々のAIBN濃度におけるPMSの光増感分解  
ポリマー濃度,  $3.9 \times 10^{-2}$  mol/l

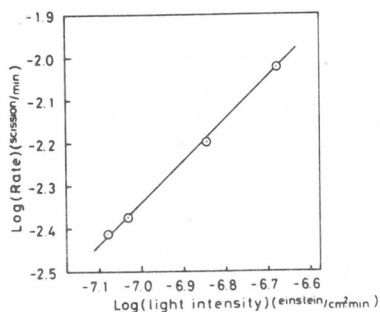
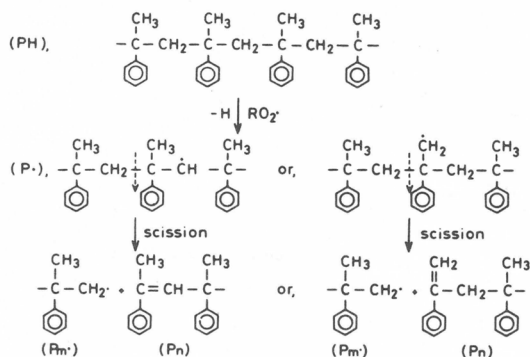


図2 分解速度と光強度との関係  
AIBN濃度,  $7.0 \times 10^{-2}$  mol/l  
ポリマー濃度,  $3.9 \times 10^{-2}$  mol/l



度の1次に比例することが認められた。同様に測定した分解速度と光強度との関係(図2)から、分解速度が光強度の1次に比例することがわかる。さらに、分解ポリマー濃度にはほとんど依存せず、また、酸素圧が190 mmHg以上の条件下では分解速度は酸素圧に関係なくほぼ一定となることが認められた。

以上の実験結果に基づき、ラジカルの開裂反応においてもっとも一般的な $\beta$ -開裂によって次のような機構で分解反応がおこるものと考えた。

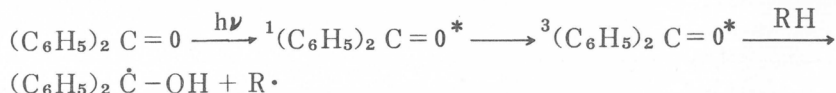


この系において、PMS<sub>t</sub> および溶媒のベンゼンは366 nmに吸収をもたず系に吸収された光はAIBNの分解にのみ寄与する。ここで、真空中では分解がおこらないことからAIBNから生じたラジカルは直ちにペルオキシラジカル(RO<sub>2</sub>·)となり、このペルオキシラジカルがポリマーから水素を引き抜いてポリマーラジカルを生成すると仮定した。この場合は、分解速度はポリマーラジカルの生成速度に比例する値となり、各ラジカルの定常状態を仮定して動力学の取扱いを行なうと、分解速度はAIBN濃度および光強度にのみ比例するという次式が導き出された。

$$R_d = K(d[P\cdot]/dt) = K' I_0 [AIBN]$$

### 3.2 ベンゾフェノンによるポリ- $\alpha$ -メチルステレンの光増感分解

光化学反応におけるBPの増感作用についてはすでに多くの研究があり、次のような機構で励起三項状態のBP分子が水素供与体から水素を引き抜いてケチルラジカルとなることが知られている。<sup>2)</sup>



BPは320~380 nmの付近にn,  $\pi^*$  吸収帯をもつので、紫外線照射により容易に励起BP分子を生成させることができる。BP存在下でPMS<sub>t</sub> のベンゼン溶液に366 nmの単色光を照射した場合の系の粘度変化を図3に示す。この系においてはAIBNの場合と対照的に空気存在下では分子量変化が認められず、真空中でのみきわめて著しい分解のおこることが認められた。

図4は、真空中における閃光分解の実験で光照射後100  $\mu$ 秒後に得られた反応中間体の吸収スペクトルを示す。これが、Bellら<sup>3)</sup> によって観測されたケチルラジカルの吸収スペクトル(図中の点線)とよい一致を示すことより、この系において励起BP分子によるポリマーからの水素引き抜き反応の起こることが推測される。一方、空気存在下での閃光分解では400~700 nmの波長領域に特定の吸収は観測されなかった。

以上の結果から、この系においては励起BP分子がポリマーから水素を引き抜く過程が分解反応の

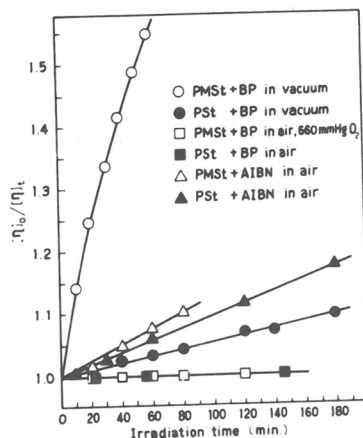


図3 BPによるPMStおよびPStの光増感分解  
BP濃度,  $0.5 \times 10^{-2}$  mol/l  
ポリマー濃度,  $3.0 \times 10^{-2}$  mol/l

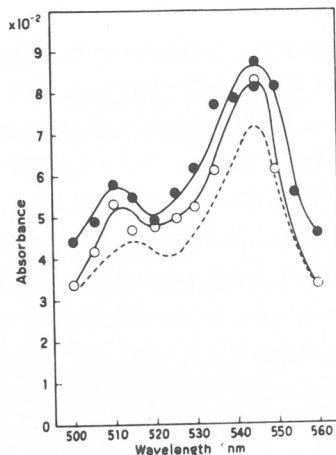


図4 閃光分析法によるPMSt-BP系およびPSt-BP系の吸収スペクトル  
PMSt-BP系 (○)  
PSt-BP系 (●)  
BP濃度,  $0.5 \times 10^{-2}$  mol/l  
ポリマー濃度,  $3.0 \times 10^{-2}$  mol/l

律速段階となり、生成したポリマーラジカルが上に述べた $\beta$ -開裂の機構で主鎖切断をおこすものと考えられる。一方、空気存在下では励起三重項状態のBP分子が酸素によって失活させられ、その結果ポリマーラジカルの生成が妨げられるので分解反応が進行しないものと推測される。

図3および図4には、比較のためにポリスチレン(PSt)を試料として用いた場合の結果も示されている。図4から、PSt-BP系においてもケチルラジカルの生成は認められ、PMStの場合とほぼ同程度のポリマー分子からの水素引き抜きがおこることは明らかである。しかし、図3におけるPStの分解速度はPMStに比べてきわめて小さい。これは、PStの場合には $\alpha$ 位の3級水素が引き抜かれて生成するポリマーラジカルが比較的安定であるためであり、これらの系においては水素引き抜きの過程とともに生成したポリマーラジカルの安定性が分解反応を支配する因子であることを示唆する。

### 3.3 ポリー $\alpha$ -メチルスチレンの放射線分解

PMStのベンゼン溶液を空气中20℃において $\gamma$ 線照射を行なった場合の主鎖切断の $G$ 値( $G_{S,C}^0$ )は約0.3であるが、同じ条件下で少量の脂肪族あるいは芳香族の含塩素化合物(RCl)を添加すると分解速度が急激に増加することが認められた。添加剤として四塩化炭素を用いた場合の照射線量とポリマー分子量の逆数との関係を図5に示す。これらの直線の勾配から種々の添加剤濃度における主鎖切断の $G$ 値( $G_{S,C}$ )を求めることができる。

このような添加剤の濃度依存性の実験を種々の含塩素化合物について行なった結果、一般的に次式であらわされるような関係の成り立つことが見出された。

$$G_{S,C} - G_{S,C}^0 = k[RCI]^{1/2}$$

それぞれの添加剤について得られた $G_{S,C}$ 値と濃度の1/2乗との関係を図6に示す。図6の直線の勾配から求められた各添加剤に対する $k$ の値を表1に示す。含塩素化合物の添加効果に対する上式の

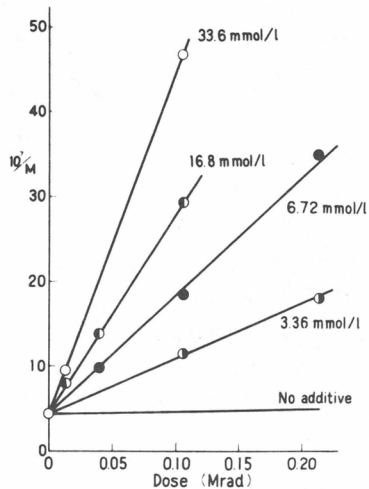


図5 PMStの放射線分解における四塩化炭素の添加効果

線量率,  $5.0 \times 10^4$  rad/hr  
 ポリマー濃度,  $3.4 \times 10^{-2}$  mol/l

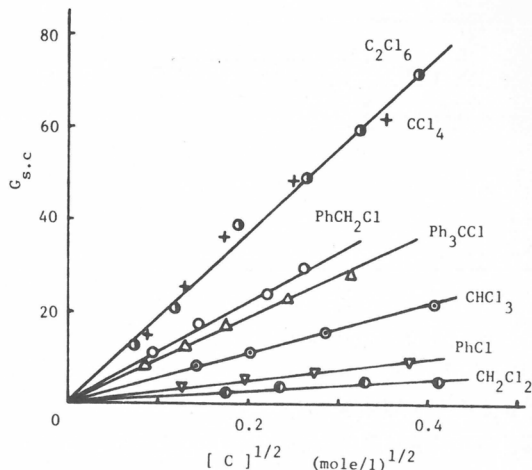


図6 PMStの放射線分解における種々の添加剤の加速効果

線量率,  $5.0 \times 10^4$  rad/hr  
 ポリマー濃度,  $3.4 \times 10^{-2}$  mol/l

ような関係は、低分子炭化水素の放射線分解の研究においてしばしば認められるもので、添加剤による解離型電子捕捉過程すなわち  $RC1 + e^- \rightarrow R\cdot + C1^-$  の過程が関与するものと解釈されている<sup>4,5)</sup>。表1に、本研究で用いた添加剤の電子捕捉効率をあらわす2系列の値を示す。これらの値と添加剤濃度の実験から得られた  $k$  の値との間に比較的良好な相関関係が認められることから、この系においては添加剤による解離型電子捕捉過程が分解の加速効果に寄与するものと考えられる。

一方、添加剤が存在しない場合に比べて主鎖切断の  $G$  値を減少させるような添加剤としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどのアミン類やナフタレン、ピフェニル、デュレンなど芳香族炭化水素が挙げられる。これらの化合物による添加効果を比べると、添加剤のイオン化ポテンシャルの値が低いほど減速効果が大いという関係がほぼ成立することが認められる。これは、系中のカチオン種が添加剤によって捕捉されるかあるいは電荷移動を受けることによる効果であると推測される。

従来、放射線照射によるポリマーの分解についてはラジカル機構のみで説明されてきたが、最近、 $\gamma$ 線照射されたポリマー中にもイオン種<sup>8,9)</sup>や捕捉電子<sup>10~13)</sup>の存在することが見出されており、

表1 種々の添加剤の分解加速効果と電子捕捉効率

| 添加剤                                | $k$<br>(1/mole) <sup>1/2</sup> | 熱電子捕獲断面積 <sup>6)</sup><br>$\text{cm}^2 \cdot 10^{-18}$ | 電子付加パラメータ <sup>7)</sup><br>$\ln K$ |
|------------------------------------|--------------------------------|--|------------------------------------|
| CCl <sub>4</sub>                   | 0.196                          | 26200  | 24.13                              |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>     | 0.196                          |  |                                    |
| PhCH <sub>2</sub> Cl               | 0.113                          |  | 20.07                              |
| Ph <sub>3</sub> CCl                | 0.101                          |  |                                    |
| CHCl <sub>3</sub>                  | 0.061                          | 366  | 19.74                              |
| PhCl                               | 0.026                          | 14   | 11 ± 1                             |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>    | 0.018                          | 1.5  | 10.48                              |
| n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl | 0.000 <sub>4</sub>             | 10 <sup>-1</sup> ~ 10 <sup>-2</sup>                    |                                    |

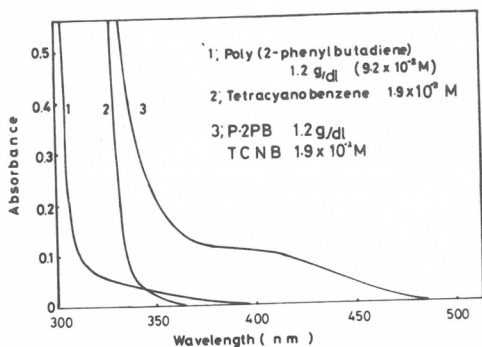


図7 PPBD-TCNB系の吸収スペクトル

これらの活性種による高分子反応の可能性が示唆されている。本研究において得られた結果から、添加剤による分解反応の加速あるいは減速の効果にイオン種が寄与することは明らかであるが、反応のどのような過程でイオン種が関与するかの知見を得るためには、これらの活性種による素反応をさらに詳細に検討することが必要であると考えられる。

### 3.4 TCNBによるポリ-2-フェニルブタジエンの光架橋

極性溶媒中で電荷移動 (CT) 錯体を光励起すると、励起状態からのイオン解離によりイオンラジカルが生成することはよく知られている。<sup>14,15)</sup>ここでは、フェニル基と共役した二重結合を主鎖に有するPPBDを電子供与体としTCNBを電子受容体として、CT錯体が関与する高分子反応について研究した。二塩化エチレン溶媒中におけるPPBD-TCNB系の吸収スペクトルを図7に示す。単独系のスペクトルは400nm以上に特定の吸収を示さないが、混合系においては410nm付近に巾の広いCT吸収帯の存在することがわかる。真空下でこの系に400nm以上の光を照射すると、TCNBの存在しない場合には分子量変化は認められないが、TCNB存在下では照射時間とともに系の粘度が増加し架橋反応の進行することが見出された。図8に、TCNB濃度を変化させた場合の410nmにおける吸光度と架橋速度との関係を示す。この図から、PPBD-TCNB系における光架橋反応に励起状態のCT錯体が関与することは明らかである。

図9に、この系の反応機構を検討するために行なった添加剤効果の結果を示す。系中に少量の水を添加すると一定の誘導期ののち架橋反応が進行することが認められ、また、トリエチルアミンを添加すると反応が完全に禁止された。これらの結果は、PPBD-TCNB系における光架橋反応がカチオン機構で進行することを示唆する。

光照射下でこの系のESR測定を行なうと、小さい線巾の微細構造のない1本線スペクトルが得られ、これはTCNBのアニオンラジカルと同定される。また、レーザー光分析法によっても460nm付近にTCNBアニオンラジカルの吸収が観測され、この系中に反応中間体としてTCNBのアニオンラジカルが存在することが確認された。

以上の結果から、PPBD-TCNB系においては基底状態のCT錯体が一重項あるいは三重項に

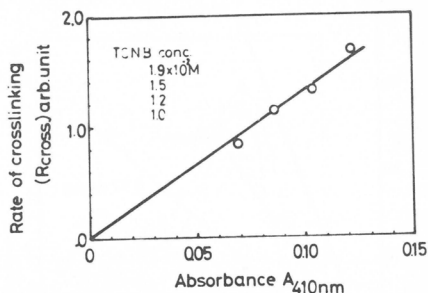


図8 種々のTCNB濃度における410nmでの吸光度と架橋速度との関係  
ポリマー濃度, 1.2 g/dl

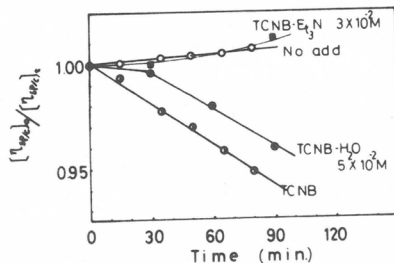


図9 PPBD-TCNB系の光架橋における添加剤効果  
TCNB濃度,  $1.9 \times 10^{-2}$  mol/l  
ポリマー濃度, 1.2 g/dl

励起され、ついでPPBDカチオンラジカルとTCNBアニオンラジカルに解離したのち、PPBDカチオンラジカルが他の主鎖中の二重結合へ付加することによって光架橋反応が進行するものと考えられる。

比較のためにPPBDの二塩化エチレン溶液を30℃で $\gamma$ 線照射すると、空気存在下では急激な粘度低下が見られることから、他のジエンポリマーと同様にPPBDの場合も酸化分解がおこるものと考えられる。しかし、真空下において $\gamma$ 線照射を行なうと、照射時間とともに架橋反応が進行し、1 Mrad以上の照射ではゲル化することが認められた。この場合の反応中間体を観測するために低温マトリックス法を用いると、PPBDのカチオンラジカルに相当する吸収スペクトルが得られることから、放射線照射の場合にも架橋反応はカチオン機構で進行するものと推測される。同様の研究は、最近、Heusingerら<sup>16,17)</sup>によってポリブタジエンやポリイソプレンなどのジエン系ポリマーを用いて行なわれており、カチオン機構による放射線架橋反応の可能性について検討されている。

謝辞 本研究において、閃光分解の実験に御協力下さいました京大工学部高分子化学教室の山本雅英氏、大岡正孝氏、ならびにESR測定に御助力いただいた阪大産業科学研究所の入江正浩氏に厚く感謝いたします。

## 文 献

- 1) 岡村, 東村, 今西; 高化, **16**, 244 (1959).
- 2) たとえば, 徳丸; “有機光化学反応論”, p. 5, 東京化学同人, 1973.
- 3) J. A. Bell, H. Linschitz; *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 528 (1963).
- 4) A. Hummel; *J. Chem. Phys.*, **48**, 3268 (1968).
- 5) J. M. Warman, K. D. Asumus, R. H. Schuler; *J. Phys. Chem.*, **73**, 931 (1969).
- 6) L. G. Christophorou, R. N. Compton, G. S. Hurst, P. W. Reinhardt; *J. Chem. Phys.*, **45**, 536 (1966); R. P. Blaunstein, L. G. Christophorou; *J. Chem. Phys.*, **49**, 1526 (1968).
- 7) W. E. Wentworth, R. George, H. Keith; *J. Chem. Phys.*, **51**, 1791 (1969).
- 8) D. Campbell; *J. Polymer Sci. B*, **8**, 313 (1970).
- 9) H. Zott, H. Heusinger; *J. Phys. Chem.*, **79**, 711 (1975).
- 10) R. M. Keyser, F. Williams; *J. Phys. Chem.*, **73**, 1623 (1969).
- 11) R. H. Partridge; *J. Chem. Phys.*, **52**, 1277 (1970).
- 12) H. Hase, H. Yamaoka; *Radiation Effects*, **19**, 195 (1973).
- 13) H. Zott, H. Heusinger; *Macromolecules*, **8**, 182 (1975).
- 14) H. Masuhara, M. Shimada, N. Mataga; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3316 (1970); *ibid*, **46**, 1903 (1973).
- 15) M. Ottolenghi; *Accounts Chem. Res.*, **6**, 153 (1973).
- 16) A. von Raven, H. Heusinger; *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 2255 (1974).
- 17) R. Kaufmann, H. Heusinger; *Makromol. Chem.*, **177**, 871 (1976).



# ゴム状弾性と粘弾性の新理論

古川 淳 二

## 1. 緒 言

加硫ゴムの一軸に関する応力-ひずみ挙動を説明するゴム弾性式として、これまでに多くの式が提出されているが、微小形領域から大変形領域までの挙動を問題なく説明し得る式はまだ得られていないのが現状である。

ちなみに、いま、単位断面積当りの応力を  $f$ 、伸長比を  $\alpha$  として網目鎖理論から式 (1) が導かれるが<sup>1)</sup>、この式は微小変形領域でしか合わない。

$$f = \nu k T (\alpha - 1/\alpha^2) \quad (1)$$

$\nu$  : 網目鎖数,  $k$  : ボルツマン定数,  $T$  : 測定温度

これに対し、伸び切り効果を取り入れたいわゆるランジュバン鎖により導かれた James-Guth<sup>2)</sup> Treloar<sup>3)</sup> の式 (2)

$$f = \frac{1}{3} \nu k T \alpha_m \{ \mathcal{L}^{-1}(\alpha/\alpha_m) - \alpha^{-3/2} \Omega^{-1}(1/\alpha^{1/2} \alpha_m) \} \quad (2)$$

$\mathcal{L}^{-1}$  : 逆ランジュバン関数,  $\alpha_m$  : 最大伸長比

は、大変形領域での適合性は比較的よいが、微小変形領域で問題を残している。

一方、ひずみエネルギー関数をもとにして誘導された Mooney-Rivlin 式 (3) は、 $\alpha < 3$  の変形領域内での適合性は認められるものの、定数項、特に  $C_2$  の分子論的意味について未解決の状態になっている。

$$f = 2(C_1 + C_2/\alpha)(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (3)$$

$C_1, C_2$  : 定数

ガウス鎖理論にせよ、ランジュバン鎖理論にせよ、本質的には比例定理を仮定しているが、実際の網目鎖長には分布があるはずで伸び切り効果が発現するような大変形領域で長鎖も短鎖も同じ伸び倍率で伸長を受けることは不合理である。

著者らはこの点を考慮して、平均の伸びをもつ鎖が一軸方向に  $\alpha$  倍伸ばされるとして式 (4) のようにエントロピー変化を求め、それから式 (5) を誘導した<sup>4)</sup>。

(脚注) 現在 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 野田市山崎)

$$\Delta S = k \left\{ \ln W(\alpha x_0, y_0/\sqrt{\alpha}, z_0/\sqrt{\alpha}) - \ln W(x_0, y_0, z_0) \right\} \quad (4)$$

$x_0, y_0, z_0$  : 各鎖の両端間距離の平均成分

$$f = \nu k T \left( \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 + \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (5)$$

実際には補正項  $b$  を入れた式 (6) がよく適合する。

$$f = \nu k T H(\alpha) + b$$

ただし

$$F(\alpha) = \left( \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha/\alpha_m}{1 + \alpha/\alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (6)$$

本報では式 (6) に現われる補正項  $b$  の分子論的考察, また, Mooney-Rivlin の  $C_2$  項との対応性, 擬似網目モデルによる加硫ゴムのヒステリシスの解釈などにつき述べる。

## 2. 理 論

式 (6) を種々の純ゴム加硫物に適合すると, 得られる直線はほとんど原点を通らず切片を残す。ヒステリシス曲線の伸長曲線に適合した場合に得られる切片を  $b$ , 収縮曲線に対するそれを  $b'$  すると, 通常  $b$  の値は正となるが,  $b'$  の値は複雑で, 0 または負値をとることが多い。これらの原点近傍の応力-ひずみ挙動に対して, 三要素粘弾性モデルと擬似網目モデルを用いて解析した。

### 2.1 三要素粘弾性モデル

図 1 に示す三要素粘弾性モデルを考えて, 加硫ゴム試料片にかかる応力と  $f$  伸長比  $\alpha$  の関係をヒステリシスループの伸長曲線と収縮曲線に対して, それぞれ次のように誘導される。

#### a. 定速伸長の場合

スプリング 1, スプリング 2 の弾性率をそれぞれ  $E_1, E_2$  とし, ダッシュポット 2 の粘性係数を  $\eta_2$ , 変形速度を  $\dot{\alpha}$  とすれば, 三要素モデル全体にかかる応力  $f$  は式 (7) で表わされる。

$$f = f_1 + f_2 = E_1(\alpha - 1) + \eta_2 \dot{\alpha} \times [1 - \exp\{-\alpha/\dot{\alpha}\tau_2\}] \quad (7)$$

$\tau_2$  : 要素 2 に対する緩和時間で  $\eta_2/E_2$  に等しい

また, ヒステリシスサイクルのもどり点を  $\alpha_c$  とすれば, 式 (7) と同様にして式 (8) が得られる。

$$f = E_1(\alpha_c - 1) + \eta_2 k [1 - \exp\{-\alpha/\dot{\alpha}\tau_2\}] \quad (8)$$

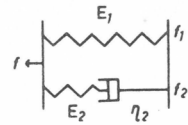


図 1 三要素粘弾性モデル

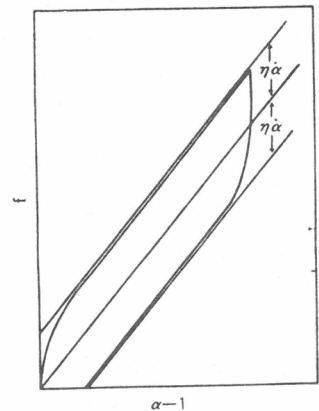


図 2 三要素粘弾性モデルを用いた応力-ひずみ曲線の模式図



### b. 定温収縮の場合

収縮曲線に対する応力  $f$  と伸長比  $\alpha$  の関係は同様にして式 (9) のように得られる。

$$f = f_1 + f_2 = E_1 (\alpha - 1) + \eta_2 \dot{\alpha} \times [2 - \exp\{-\frac{(\alpha_c - 1)}{\dot{\alpha} \tau_2}\}] \times \exp\{-\frac{(\alpha_c - \alpha)}{\dot{\alpha} \tau_2}\} - 1] \quad (9)$$

式 (9) において、 $\alpha = 1$  とした場合

$$f = f_2 = \eta_2 \dot{\alpha} \left\{ 2 \exp\left(-\frac{\alpha_c - 1}{\dot{\alpha} \tau_2}\right) - \exp\left(-\frac{2(\alpha_c - 1)}{\dot{\alpha} \tau_2}\right) - 1 \right\} = -\eta_2 \dot{\alpha} \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha_c - 1}{\dot{\alpha} \tau_2}\right) - 1 \right\}^2 \leq 0 \quad (10)$$

が得られ、応力  $f$  は  $\alpha_c > 1$  で負値をとるが、 $\alpha_c = 1$  で 0 となる。結局、三要素モデルにより得られた伸長、収縮曲線に対する式 (7)、(10) を式 (6) と対応させることにより、伸長曲線及び収縮曲線に対する補正項  $b$ 、 $b'$  はそれぞれ式 (11)、(12) で表わされ、その模式的な応力-ひずみ挙動は図 2

$$b = \eta_2 \dot{\alpha} \quad b' = -\eta_2 \dot{\alpha} \left[ \exp\{-\frac{(\alpha_c - 1)}{\dot{\alpha} \tau_2}\} - 1 \right]^2 \leq 0 \quad (12)$$

のようになると考えられる。

### 2.2 擬似網目鎖モデル

分子論的粘弾性理論では、前記の粘弾性係数  $\eta_2$  及び弾性率  $E_2$  は擬似網目鎖の流動に対する粘性抵抗と弾性率と見なされる。図 3 に擬似網目モデルを示す。この場合、網目は強固な一次結合と弱い二次結合より構成されていると仮定する。非変形時における網目の変化は式 (13) で表わされる。

$$\alpha \nu / dt = k(N - \nu) - k' \nu = (k + k')(\nu_0 - \nu) \quad (13)$$

$N, \nu$  : 加硫ゴムの一定容積中にある全セグメント数及び網目数

$k, k'$  : 擬似網目の生成及び消失速度定数

$\nu_0$  : 最初に存在した網目数

一定応力下での網目鎖の変化は式 (14) で表わされる。

$$d\nu / dt = k_s(N - \nu) - k'_s \nu = (k_s + k'_s)(\nu_s - \nu) \quad (14)$$

$k_s, k'_s$  : 一定応力下での網目の生成及び消失速度

$\nu_s$  : 一定応力下で最初存在していた網目数

Eyring の粘性理論によれば、 $k_s$  及び  $k'_s$  は応力  $f$  とモル容積  $v$  を用いてつぎのように書くことができる。

$$k = k \exp(-fv / 2kT) \quad (15)$$

$$k'_s = k' \exp(fv / 2kT) \quad (16)$$

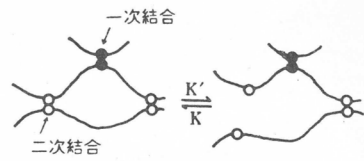


図 3 擬似網目モデル

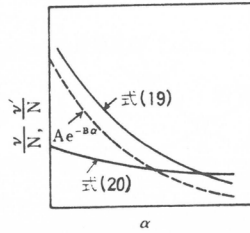


図4 式(19)と(20)における擬似網目濃度と $\alpha$ の関係

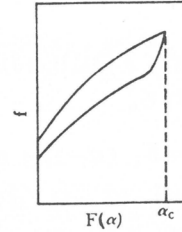


図5 擬似網目モデルを用いた応力-ひずみ曲線

モル容積  $v = 1/v$  (cc) とかけて  $fv = kT\alpha$  より、伸長及び収縮曲線に対してそれぞれ式(17),(18)が成立する。

$$\text{伸長曲線: } \frac{d\nu}{d\alpha} = \left(\frac{k}{\dot{\alpha}}\right) e^{-B\alpha(N-\nu)} - \left(\frac{k}{\dot{\alpha}}\right) e^{B\alpha} \quad (17)$$

$$\text{収縮曲線: } -\dot{\alpha} \frac{d\nu'}{d\alpha} = k e^{-B\alpha(N-\nu')} - k' e^{-B\alpha\nu'} \quad (18)$$

ここで、 $\nu'$ : 収縮曲線に対する $\nu$ 、 $B: 1/2$ なる定数、両式をそれぞれ $\nu$ 、 $\nu'$ について解くと

$$\text{伸長曲線: } \frac{\nu}{N} = A e^{-B\alpha} + \left(\frac{\nu_0}{N} - A\right) \times \exp\left(-\frac{k+k'}{\dot{\alpha}} \alpha\right) \quad (19)$$

$$\text{収縮曲線: } \frac{\nu'}{N} = A' e^{-B\alpha} + \left(\frac{\nu_0'}{N} - A'\right) \times \exp\left(\frac{k+k'}{\dot{\alpha}} \alpha\right) \quad (20)$$

ここに

$$A = k / (k + k' - B\dot{\alpha})$$

$$A' = k' / (k + k' + B\dot{\alpha})$$

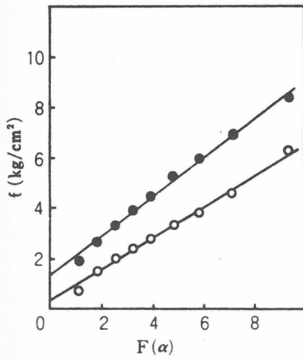
$$\nu_0: \alpha = 0 \text{ における } \nu$$

が得られる。式(19)と(20)の主要な差異は、両式の第2項の指数のべき符号で、伸長曲線においては負、収縮曲線においては正となる。式(19),(20)の $\nu$ 及び $\nu'$ と $\alpha$ の関係を模式化したグラフを図4に示す。

図4で伸長曲線においては、擬似網目 $\nu$ は $\alpha$ とともに指数関数的に減少するが、収縮曲線においては $\nu'$ は式(20)の第2項が増加関数となっているため、図のような曲線となり、もどし点 $\alpha_c$ から縮むに従って、擬似網目は増加する傾向をたどる。結局、全体としての応力ひずみ曲線は図5のように表わされ、実際に得られる曲線をよく説明することができる。

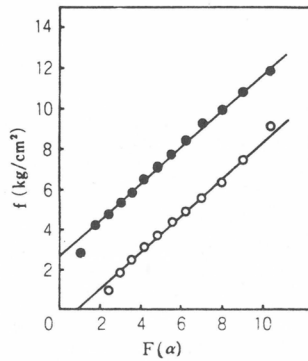
### 3. 実験結果

平均鎖理論によるゴム弾性式(5)の実際の加硫ゴムに対する適合性については、NRをはじめ、種々の合成ゴムに対するプロットから、ヒステリシス曲線の伸長並びに収縮曲線とも、小変形領域までよく適合することを確認している<sup>4)</sup>。しかし多くの場合、応力とひずみ関数 $F(\alpha)$ のプロットはその直線が原点を通らずに式(6)で表わされるような切片を残し、付加項 $b$ の導入が必要となる。この原点近辺における直線からのずれを粘弾性の問題とみなしてそれぞれ式(11)及び(12)を導きその実証を試みた。



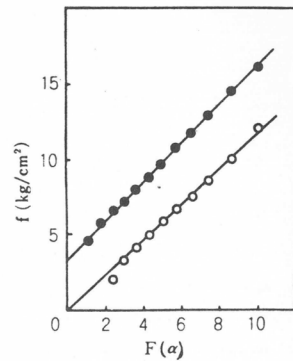
配合 (phr); NR; 100, DCP; 0.5  
加硫; 160°C, 20 min  
測定温度; 23°C, 引張速度; 100  
mm/min  
 $\alpha_c$ ; 0.95  $ab$ ,  $\alpha_m$ ; 6.0  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

図6 NR 加硫物に対する式(6)のプロット



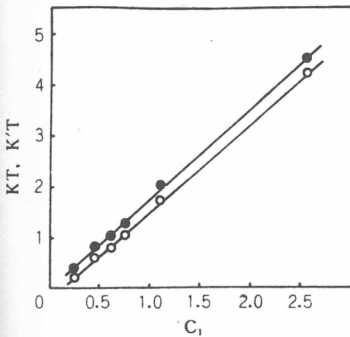
配合 (phr); SBR; 100, ステアリン酸; 1, 酸化亜鉛; 5, DM; 1.0, TT; 0.2, 硫黄; 1.5  
加硫; 160°C, 20 min  
測定温度; 23°C, 引張速度; 100  
mm/min  
 $\alpha_c$ ; 0.84  $ab$ ,  $\alpha_m$ ; 9.3  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

図7 SBR 加硫物に対する式(6)のプロット



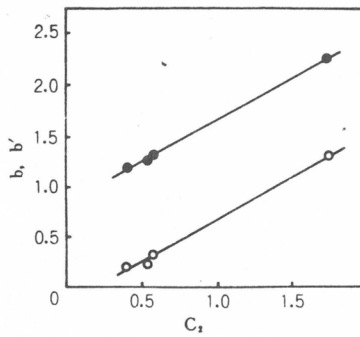
配合 (phr); NBR; 100, DCP; 0.25  
加硫; 160°C, 20 min  
測定温度; 23°C, 引張速度; 100  
mm/min  
 $\alpha_c$ ; 0.90  $ab$ ,  $\alpha_m$ ; 8.4  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

図8 NBR 加硫物に対する式(6)のプロット



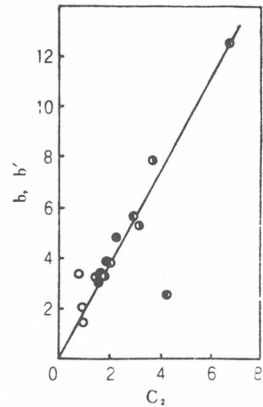
NR 加硫物  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

図9  $C_1$  とフロントファクターの関係



NR 加硫物  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

図10  $C_2$  と  $b, b'$  の関係



ウレタンゴム  
EG/PBG モル比  
○; 0, ●; 1, ◐; 2, ◑; 4

図11  $C_2$  と  $b, b'$  の関係

### 3.1 ニ、三の加硫ゴムに対する理論式

式(5)あるいは(6)を用いて, NR, SBR, NBRの純ゴム加硫物についてプロットした結果を図6~7に示す。ヒステリシス曲線の伸長, 収縮曲線とも, 大変形領域に至るまで良い直線性が得られる。しかし, ほとんどの直線は原点を通らず, 伸長曲線に対しては  $b$  を, また, 収縮曲線に対しては  $b'$  なる付加項を必要とし, 式(6)の形の実験式となることがわかる。一般に  $b$  の値は正值を,  $b'$  の値は0または負値を取ることが多い。また,  $b$  の値は極性ゴムほど大きいことが確かめられている<sup>4)</sup>。

### 3.2 $\nu kT$ と $C_1$ 項の相関性

一般にMooney-Rivlin式の  $C_1$  項は網目鎖濃度に比例すると定数さえており, (5) のフロントファクター  $KT (= \nu kT)$  との相関性をNRの加硫物について確かめた結果を図9に示す。伸長, 収縮曲線とも  $C_1$  項と良い相関関係が得られた。他の合成ゴム類についても同様な結果が得られている<sup>4)</sup>。

### 3.3 $b$ 及び $b'$ 項と $C_2$ 項の相関性

式(6)のプロットから得られる $b$ 及び $b'$ (収縮曲線に対する $b$ の値)と, Mooney-Rivlinプロットから得られる $C_2$ 項の値をNR加硫物について行った結果を図10に示す。また図11には, ポリブタジエングリコール(PBG), エチレングリコール(EG), 及び $m$ -キシリレンジイシアナート(MXDI)からワンショット法で合成した種々のウレタン結合濃度を有するポリウレタンゴムについての $b$ 及び $b'$ と $C_2$ 項のプロット結果を示す。NR加硫物については付加項 $b$ ,  $b'$ と $C_2$ 項は極めてよい相関関係を示す。

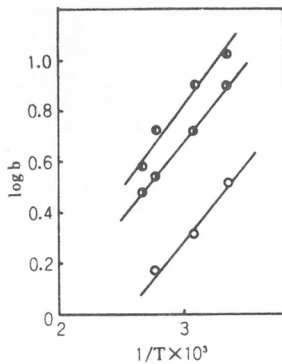
架橋形態の全く異なるウレタンゴムにおいても, この相関はかなりよいと見なせる。

### 3.4 $b$ 及び $b'$ の温度依存性

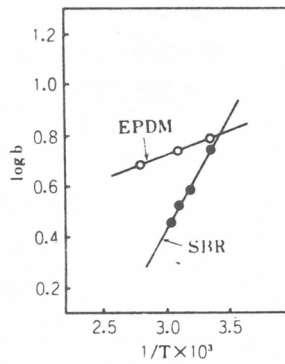
$b$ 及び $b'$ は式(11), (12)にみられるように, 粘性係数 $\eta$ に関係した値であると仮想されるため, 種々の加硫ゴムについて測定温度依存性をみた。図12には前記のポリウレタンゴムについての結果を, また図13にはEPDM, SBR加硫物についての結果を示す。これらの測定結果から流動の活性化エネルギーを求めるとポリウレタンゴムについてはウレタン結合濃度により変化するが大体2.7~3.0 kcal/mol, またEPDM加硫物については0.9 kcal/mol SBR加硫物については4.0 kcal/molとなり, 付加項 $b$ 及び $b'$ の分子論的意味は内部粘性に基づくものとほぼ推察される。

### 3.5 $b$ および $b'$ の変形速度依存性

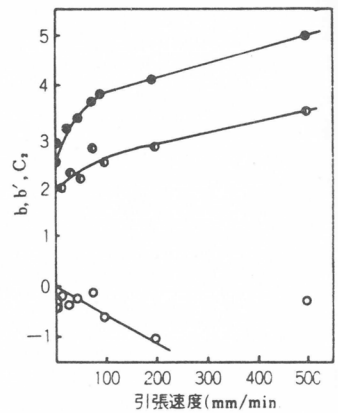
式(11), (12)より,  $b$ ,  $b'$ は変形速度 $\dot{\alpha}$ に依存するパラメータへ解釈させるため, 伸長, 収縮速度を4 mm/min~500 mm/minに変化させて測定したSBR加硫物に対する結果を図14に示す。同時にMooney-Rivlinプロットから得られる $C_2$ 項の $\dot{\alpha}$ 依存性は $\dot{\alpha}$ と共に増大する。曲線の形は同一の試料について得られた $C_2$ 項の $\dot{\alpha}$ 依存性のそれと似ており $\dot{\alpha}=100$  mm/min付近に変曲点があるような形となっている。一方, 収縮曲線に対する $b'$ の $\dot{\alpha}$ 依存性は $\dot{\alpha}$ が200 mm/minの範囲内では $\dot{\alpha}$ と共に減少を示し,  $b$ ,  $b'$ とも式(11), (12)の関係を比較的良好に表現しているようにみえる。



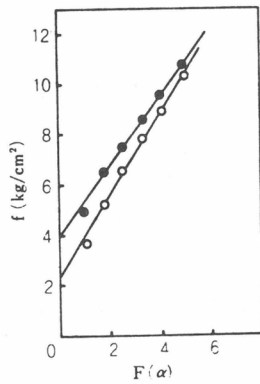
ウレタンゴム  
EG/PEG モル比  
○; 0, ◐; 2, ●; 4  
図12 測定温度と $b$ の関係



引張速度 (mm/min)  
図13 測定温度と $b$ の関係

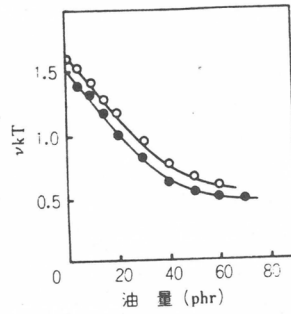


●;  $b$ , ○;  $b'$ , ◐;  $C_2$   
図14  $b$ ,  $b'$ および $C_2$ の引張速度依存性

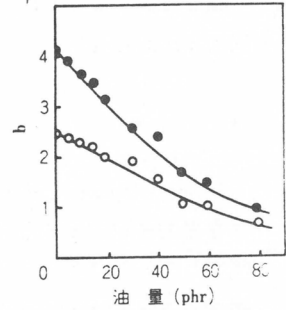


配合 (phr), SBR; 100, ステアリン酸; 1, 酸化亜鉛; 5, DM; 2, 硫黄; 2, 油; 5  
加 ; 160°C, 20min  
測定温度; 23°C, 引張速度; 100 mm/min  
 $\alpha_c; 0.8ab, \alpha_m; 5.1$   
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線

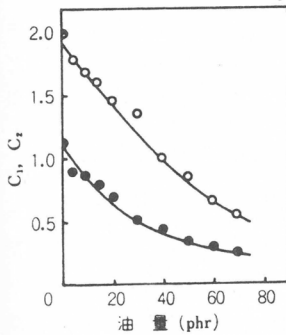
図 15 油展 SBR 加硫物に対する式(6)のプロット



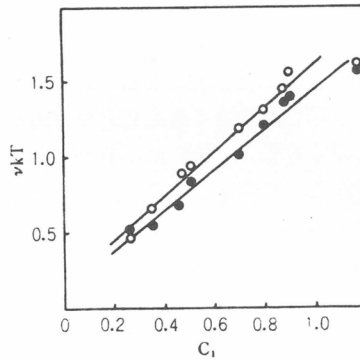
SBR  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線  
図 16 油量と  $\nu kT$  の関係



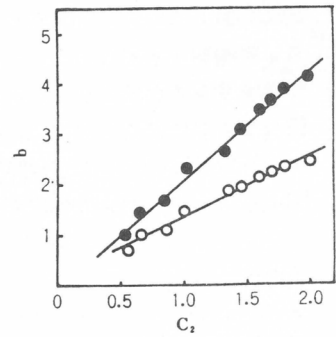
SBR  
●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線  
図 17 油量と  $b$  の関係



●;  $C_1$ , ○;  $C_2$   
図 18  $C_1, C_2$  と油量の関係  
SBR



●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線  
図 19 油展 SBR 加硫物の  $C_1$  と  $\nu kT$  の関係



●; 伸長曲線, ○; 収縮曲線  
図 20 油展 SBR 加硫物の  $C_2$  と  $b$  の関係

### 3.6 油展 SBR 加硫物に対する結果

これまでの結果はすべて純ゴム加硫物に対するものであったが、プロセス油をゴムに添加した場合の挙動をみるために、SBR にプロセス油を 5~70 部種々の割合で加えた加硫物について検討した。

#### a. 理論式の適合性

油展 SBR 加硫物に対する式 (5) あるいは (6) の適用結果の代表例を図 15 に示す。理論式は高濃度油展加硫物についても、高伸長領域まで、よく適合している。

#### b. 油展量と各パラメータの関係

図 16~18 にプロセス油添加量と  $\nu kT$ ,  $b$  及び  $b'$ ,  $C_1$  及び  $C_2$  項の関係を示した。油展量と共に  $b$ ,  $b'$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  はほぼ直線的に減少する。油展 SBR 加硫物の  $C_2$  項は一般に  $C_1$  項より大きい。

#### c. $C_1$ 項とフロントファクターの関係

油展 SBR の加硫物に対する  $C_1$  項と  $\nu kT$  の関係を図 19 に示す。 $C_1$  項と  $\nu kT$  は SBR の純ゴム加硫物におけるものと同様良い相関関係を示す。

#### d. $C_2$ 項と $b$ 及び $b'$ の関係

図 20 にプロットした結果を示す。ヒステリシスの伸長, 収縮曲線ともその傾きは異なるが良い直線関係が得られた。

### 4. ま と め

比例定理の不合理性を排除して, 均一張力原理に基づき平均鎖を仮定して, そのエントロピー変化より張力-ひずみ関係を表わすゴム弾性を誘導した。この理論式によると純ゴム加硫物や高濃度油展に対して, 伸び切り領域まで, その伸長, 収縮曲線の変形挙動をよく説明できる。しかし, 実験的には大部分の直線は原点を通らずに,  $b$  及び  $b'$  で表わす補正項を必要とし, 式 (6) の形が合理的なものとなった。理論式  $\nu k T$  のは純ゴム加硫物, 油展加硫物とも加硫剤濃度に比例し, かつ Mooney-Rivlin プロットで得られる  $C_1$  項と直線的な比例関係が認められた。また, 種々の加硫ゴム及び油展 SBR 加硫物などについて補正項  $b$  および  $b'$  と  $C_2$  項の比例的な相関関係が見出された。この補正項はヒステリシスと関係があり, 現象的にみても油展により低下し, ニトリルゴム<sup>5)</sup>, ウレタンゴムなどの極性ゴムで大きな値を示し, かつ, 活性化エネルギーが  $1 \sim 4 \text{ kcal/mol}$  と低い値を示すことなどから, ゴムの内部粘性に基づくものと推察される。このため, 三要素モデルにより補正項を分子論的に考察した結果, 伸長曲線の  $b$  に対しては  $\alpha \eta$  に, 収縮曲線に対しては  $-\alpha \eta$  に比例したものとなり, 実験的にも認められた。しかし, 実際には, 伸長曲線と収縮曲線の補正項  $b$  及び  $b'$  は異なり, また, ヒステリシスが第 2 サイクル以後, 著しく小さくなることなどのチクソトロピカルな性質はこの粘弾性モデルでは説明できない。そこで, 分子間力にたるからみ合いを二次網目としてその変化を考える所の擬似網目理論により解析を試みた。その結果, 網目濃度は伸長曲線に対しては  $\alpha$  に関しては減少関数となるが, 収縮曲線に対しては増加関数となり, 実際のヒステリシス曲線の姿をよく表現できる。

Mooney-Rivlin 式の  $C_2$  項の分子論的意味については, 未だ説明されていないが, 補正項  $b$  の諸条件因子の依存性の検討の際に同時に観測される  $C_2$  項のそれ, すなわち, 変形速度, 測定温度, ヒステリシスサイクル, 可塑剤あるいは膨潤剤などの影響からみて  $C_2$  項はゴムの内部粘性に関係したものであることが推察される。

これは  $C_2$  項が実験的にも多種の加硫ゴム, 加硫形態及び油展ゴム加硫物に対して, たまたま補正項の  $b$  及び  $b'$  値と比例的な相関関係があることが見出された事実と相まって興味深い。

元来, Mooney-Rivlin 式を展開すると

$$f = 2C_1(a - 1/\alpha^2) + 2C_2/\alpha(\alpha - \alpha^2)$$

で表わされるが, 著者らの擬似網目モデルによれば, 試料を一軸伸長した場合, 変形の前後で単位断面面積当りの強固なる一次網目鎖濃度の変化はないと仮定でき, したがって, 展開式の第 1 項, すなわち,  $C_1$  項部分は面積補正をする必要性はなく,  $2C_1 = \nu k T$  とすれば, 網目理論式と同一形となる。しかし, 分子間力によるからみ合いを二次網目と見なして, 伸長変形によりこの二次網目がスリップを起こすものと仮定すれば, 単位断面当りの二次網目濃度は変化を生じるので, 面積補正の必要を生じる。このため, 展開式の第 2 項, すなわち,  $C_2$  項部分は, もしそれがゴムの内部粘性に関する因子と仮定すれば, 伸長比  $\alpha$  のとき, その断面は  $1/\alpha$  となり, 第 2 項の  $1/\alpha$  は面積補正係数と見なせる。実験的にも,  $C_2$  項の時間, 温度依存性が確認されており, 内部粘性的要素が極めて強い。かかる見地よりすれば, 変形によりスリップを生じた二次網目鎖は  $C_1$  項へ流入することが予想され,  $C_2$  項の変動とともに  $C_1$  項の変動も生ずることになる。

文 献

- 1) W. Kuhn; *Kolloid Z.*, 68, 2 (1934), 76, 258 (1936); 87, 3 (1939);  
*Naturwiss.*, 24, 346 (1936) P. Flory, J. Rehner; *J. Chem. Phys.*,  
11, 521 (1943)
- 2) H. James, E. Guth; *J. Chem. Phys.*, 11, 455 (1943); 15, 669 (1947)
- 3) R. L. Treloar; *Trans. Roy. Soc.*, A241, 375 (1948)
- 4) J. Furukawa, H. Okamoto, S. Inagaki, IRC-74 in Munich (1974);  
*Kautschuk Gummi, Kunststoffe.*, in Press;
- 5) 古川淳二, 岡本弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌投稿中.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10



# 研究報告抄録目次

1. Syntheses of Novel Catalytic Polyelectrolytes from Poly (N-2,4-dinitrophenyl)-4-vinylpyridinium chlorido) and Amines or Amino Acids and Their Rate - Enhancing Effects in Ester Hydrolyses  
伊勢典夫, 大久保恒夫, 北野博己, 功刀 滋 …… (95)
2. Theoretical Studies of Polyelectrolyte "Catalysis" of Ionic Reactions. Part 1.-Interionic Reaction between Oppositely Charged Species  
三田和英, 功刀 滋, 大久保恒夫, 伊勢典夫 …… (95)
3. Coenzyme Model Studies. II. Polyelectrolyte Influence on the Complexation Equilibrium between Model Compounds of Nicotinamide Adenine Dinucleotide and Indole Derivatives  
大久保恒夫, 石渡 勉, 三田和英, 伊勢典夫 …… (95)
4. Studies on Hydrolysis Reaction of Model Substances of Cellulose in the Presence of Polymer Catalysts, 1. Hydrolysis Reaction of Dextrin in the Presence of Poly (vinylalcohol-co-vinylsulfonic acid)  
荒井健一郎, 伊勢典夫 …… (96)
5. Studies on the Hydrolysis Reaction of Model Substances of Cellulose in the Presence of Polymer Catalysts, 4. Michaelis-Menten Type Catalytic Behaviour of Poly (vinylalcohol-co-vinylsulfonic acid)  
荒井健一郎, 荻原允隆, 伊勢典夫 …… (96)
6. カルボキシル基とスルホ基を含む共重合体を触媒とするアミロースおよびスクロースの加水分解  
荒井健一郎, 荻原允隆, 伊勢典夫 …… (96)
7. Polyelectrolyte "Catalysis" in Ionic Reactions  
伊勢典夫 …… (96)
8. Heat of Dilution of Aqueous Solutions of Polyethylenimine Hydrochloride and Sodium Polyphosphate and Their Low Molecular Weight Analogues  
三田和英, 大久保恒夫, 伊勢典夫 …… (97)
9. Estimation of the Purity of Graft Copolymers by Thin-Layer Chromatography  
堀井文敬, 筏 義人, 桜田一郎 …… (97)
10. Radiation-Chemical Yield of Graft Copolymers in Radiation Grafting  
筏 義人, 堀井文敬, 西崎靖子, 河原共栄, 上原 浩 …… (97)
11. 末端に官能基をもつ高分子の合成とそのカップリング  
筏 義人, 三田共栄, 岩田博夫, 前島一夫 …… (97)
12. Cationic Polymerization of Styrene by  $\text{AcClO}_4$ . III. Steric Structure of the Polymer and Nature of the Propagating Species  
東村敏延, 木村 修, 松崎 啓, 爪生敏之 …… (98)
13. Solvent Effect on Cationic Copolymerization of Styrene with  $\alpha$  - or -  $\beta$  Methylstyrenes  
山本健治, 東村敏延 …… (98)
14. Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers with Styrene Derivatives and Their Model Reactions: Selectivity of a Growing Carbocation  
山本健治, 東村敏延 …… (98)
15. Selective Polymerization of Styrene to 1,3-Diphenyl-1-Butene Catalyzed by Trifluoromethanesulfonic Acid or Acetyl Perchlorate  
沢本光男, 増田俊夫, 西井秀夫, 東村敏延 …… (98)
16. Polymerization of Phenylacetylenes. II. Copolymerization Catalyzed by  $\text{WCl}_6$   
長谷川勘一, 増田俊夫, 東村敏延 …… (99)

17. Polymerization of Phenylacetylenes. III. Structure and Properties of Poly (phenylacetylene)s Obtained by  $WCl_6$  or  $MoCl_5$   
増田俊夫, 佐々木憲昭, 東村敏延 …… (99)
18. Studies on Cyclic Peptides. II. Synthesis of Cyclic Peptides Containing Sarcosine  
杉原利治, 今西幸男, 東村敏延 …… (99)
19. Studies on Cyclic Peptides. III. The Specific Interaction of Cyclic Peptides with Benzene and an Application of the Solvent-Induced Nmr Shift to the Conformational Analysis of Cyclo-(Pro-Sar-Gly)<sub>2</sub>  
杉原利治, 今西幸男, 東村敏延 …… (99)
20. A Facile Hydrolysis of Hydrophobic Esters by Cyclo-(-D-Leu-L-His)  
今西幸男, 杉原利治, 谷原正夫, 東村敏延 …… (100)
21. Conformational Studies of N-Acetyl-N-methyl-L-alanine Dimethylamide-d<sub>6</sub> by Nmr Spectroscopy  
今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延 …… (100)
22. N-アルコキシカルボニルチオ (チオカルボニル) -DL- $\alpha$ -アラニンの重縮合に  
およぼすアルコキシ基の影響  
加藤英雄, 東村敏延 …… (100)
23. N-アルコキシカルボニルチオ (チオカルボニル) メチオニンの重縮合  
加藤英雄, 東村敏延 …… (101)
24. Formation of a Polyelectrolyte Complex from Carboxymethyl Cellulose and Poly (ethylenimine)  
佐藤弘子, 中島章夫 …… (101)
25. Helix-Coil Transition of Poly ( $\epsilon$ -carbobenzyloxy-L-Lysine) in *m*-Cresol  
林 寿郎, 江見慎悟, 中島章夫 …… (101)
26. Characterization of Polystyrene in Methyl Ethyl Ketone by Small-Angle X-Ray Scattering  
浜田文将, 林 久雄, 中島章夫 …… (101)
27. Investigation of Fold Structure in Solution-Grown Polyethylene Single Crystals by Small-Angle X-Ray Scattering  
浜田文将, 伊永 孝, 藤井敏雄, 中島章夫 …… (102)
28. Small-Angle X-Ray Study on Conformation of Polymer Chains in the Bulk  
林 久夫, 浜田文将, 中島章夫 …… (102)
29. Application of Perturbation Theory to Normal Alkanes and Their Mixture  
藤沢幸一, 浜田文将, 中島章夫 …… (102)
30. Complex Formation of Heparin or Sulfated Cellulose with Glycol Chitosan  
篠田勝郎, 中島章夫 …… (102)
31. Complex Formation of Hyaluronic Acid or Chondroitin Sulfate with Glycol Chitosan  
篠田勝郎, 中島章夫 …… (102)
32. Interactions between Oppositely Charged Polypeptides  
中島章夫, 篠田勝郎, 林 寿郎, 佐藤弘子 …… (103)
33. 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 …… (103)
34. ポリエステル系共重合体の融解の熱力学量  
田中信行, 中島章夫 …… (103)
35. ナイロン6およびPET共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果  
田中信行, 中島章夫 …… (103)
36. Rheological Properties of Polymer Solutions and Melts  
Shigeharu Onogi ----- (103)

37. Preliminary Experiments on Dynamic Mechanical Properties of Cholesteryl Myristate  
浅田忠裕, 丸橋吉次, 小野木重治 …… (104)
38. 液晶のレオロジーⅡ  
コレステリック液晶のレオロジー的性質  
浅田忠裕, 丸橋吉次, 小野木重治 …… (104)
39. 液晶の流動特性について  
浅田忠裕, 小野木重治 …… (104)
40. Rheo-Optical Studies of Drawn Polyethylene Films  
小野木重治, 田中 皓, 石川義晃, 五十嵐敏郎 …… (104)
41. Orientation and Crystal Transformation in Polybutene-1 under Stress Relaxation  
田中 皓, 杉本直彦, 浅田忠裕, 小野木重治 …… (105)
42. 高分子濃厚系の非線形粘弾性現象と構成方程式〔Ⅱ〕  
高橋雅興, 小野木重治 …… (105)
43. 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〔Ⅲ〕  
松本孝芳, 船江晴芳, 小野木重治 …… (105)
44. Rheological Properties of Disperse System of Spherical Particles in Polystyrene Solution at Long Time-Scales  
松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治 …… (106)
45. Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal Salts. IV. Kinetic Studies of the Thermal and Photosensitized Cationic Polymerization Induced by Silver (I) Perchlorate in Benzene  
浅井道彦, 武田義彦, 田附重夫, 岡村誠三 …… (106)
46. Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal Salts. V. Mechanistic Studies of the Cationic Polymerization Induced by Silver (I) Salts in Aromatic Solvents  
武田義彦, 浅井道彦, 田附重夫 …… (106)
47. コラーゲン合成高分子複合体の組織親和性について  
清水慶彦, 寺松 孝, 安倍隆二, 石原 浩,  
上野陽一郎, 岡村誠三, 日野常稔, 秋山太一郎 …… (106)
48. Radiation-Induced Polymerization of Urea Canal Complex. Part 3. Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile-Urea Canal Complex in the Frozen State  
前川輝彦, 岡村誠三 …… (107)
49. Radiation-Induced Polymerization of Urea Canal Complex. Part 4. Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile in Urea-Ethylene Glycol Supercooled Liquid System  
前川輝彦, 岡村誠三 …… (107)
50. 含イミダゾール高分子の触媒作用  
福井謙一, 清水剛夫 …… (107)
51. An MO-Theoretical Treatment of the Cationic Ring-Opening Polymerization. I. Ethylene Oxide.  
G. Frenking, 加藤博史, 福井謙一 …… (108)
52. Mechanism of 2+2 Cycloaddition and Related Reactions between Electron-donors and Electron-acceptors. Peroxide Quasi-Intermediate and Its Roles in the Reactions of  $^1\Delta_g$  Molecular Oxygen with Olefins  
稲垣都士, 福井謙一 …… (108)
53. Chemical Pseudoexcitation and Paradoxical Orbital Interaction Effect  
稲垣都士, 藤本 博, 福井謙一 …… (108)
54. An Orbital Interaction Rationale for the Role of Catalysts  
福井謙一, 稲垣都士 …… (108)

55. 完全変換式定量発色管による微量のNO<sub>x</sub>ガスの迅速定量分析 乾 智行, 孝橋純一, 新宮春男 …… (109)
56. アミン吸着の動的測定によるシリカゲル担体の表面構造特性の検討  
乾 智行, 村沢政実, 新宮春男 …… (109)
57. Iron Carbonyl-catalyzed Reactions of Allyl Ethers and Amines Involving Claisen-type Rearrangement 木地実夫, 西村 敏, 山本和義, 古川淳二 …… (109)
58. An Evaluation of the Effects of the Phosphorus Ligands on the Stereoselectivity of a Nickel-catalyzed Reaction. The Reaction of Norbornadiene with Acrylonitrile 吉川 遼, 青木邦広, 木地実夫, 古川淳二 …… (109)
59. Witting-type Reaction of Carbon Monoxide with Triphenyl (phenylimino)-Phosphorane Co-ordinated to Palladium. Novel Phenyl Isocyanide and Carbonyl Complexes of Palladium  
木地実夫, 松村 晃, 岡崎 智, 拜師知行, 古川淳二 …… (110)
60. Phosphinated Polydiacetylene. Its Preparation and Use for Support of Rhodium Complex Catalyst 木地実夫, 門井 晶, 古川淳二 …… (110)
61. The Potentiometric Behavior and the Interaction with Cu (II) Ion of Copolymers of Maleic Acid with Thiophene or Furan  
古川淳二, R.C.Gupta, 小林英一 …… (110)
62. Mechanism of Donor-Acceptor Alternating Copolymerization  
古川淳二 …… (110)
63. Mechanism of Diene Polymerization  
古川淳二 …… (110)
64. Recent Developments in Alternating Copolymerization  
古川淳二 …… (111)
65. Polyester Readily Hydrolyzable by Chymotrypsin  
田伏岩夫, 山田秀徳, 古川淳二 …… (111)
66. High Resolution Images of Molecular Crystals  
小林恵之助 …… (111)
67. Comments on the Morphology of Polymers Crystallized from Oriented Melts  
天野敏彦, 梶田修司, 片山健一 …… (111)
68. On the Structure of 3,4-/cis-1, 4-polyisoprene by <sup>13</sup>C.n.m.r.  
W. Gronki, 村山宣道, H. J. Cantow, 宮本武明 …… (112)
69. Zur stereospezifischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Grignard-Reagens  
宮本武明, 友繁昌三, 稲垣 博 …… (112)
70. Thin-Layer Chromatographic Separation of Polymers by the Difference in End-Group  
関 泰益, 宮本武明, 稲垣 博 …… (112)
71. Thin-Layer Chromatographic Identification of Chain Architectures of Styrene-Butadiene Copolymers  
呑海信雄, 宮本武明, 稲垣 博 …… (112)
72. Apparent Specific Volumes of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers of Varying Microstructure and Composition  
中沢 淳, 村上洋二, 小高忠男, 稲垣 博 …… (113)
73. Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool II: Reduction of Wool in Concentrated Salt Solutions  
安藤 啓, 近土 隆, 坂口文夫, 稲垣 博 …… (113)
74. Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool III: Removal of Cuticle by Ultrasonic Irradiation  
安藤 啓, 中村良治, 稲垣 博 …… (113)

75. Photocyclodimerization of *p*-Methoxystyrene in the Presence of 1,4-Dicyanobenzene  
山本雅英, 浅沼 正, 西島安則 …… (118)
76. Photocyclodimerization of *p*-(*N*, *N*-Dimethylamine) Styrene  
浅沼 正, 山本雅英, 西島安則 …… (118)
77. Photocyclodimerization of Styrene, *p*-Methylstyrene and  $\alpha$ -Methylstyrene in the Presence of 1, 2, 4, 5-Tetracyanobenzene  
浅沼 正, 山本雅英, 西島安則 …… (114)
78. 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 …… (114)
79. Relation Between the Crystal Structure of Polymers and the Elastic Modulus of Polymer Crystals in the Direction Perpendicular to the Chain Axis  
桜田一郎, 梶 慶輔 …… (114)
80. Degradation of Cellulose by Gamma-Ray-Irradiation  
桜田一郎, 梶加名子, 岡田紀夫, 土屋明子 …… (114)



# 研究報告抄録

## Syntheses of Novel Catalytic Polyelectrolytes from Poly(N-(2,4-dinitrophenyl)-4-vinylpyridinium chloride) and Amines or Amino Acids and Their Rate-Enhancing Effects in Ester Hydrolyses

伊勢典夫, 大久保恒夫, 北野博己, 功刀 滋  
J. Amer. Chem. Soc.,  
97, 2882~2886 (昭 50)

ポリ-N-2,4ジニトロフェニル-4-ビニルピリジニウムクロライド (I) とヒスタミンあるいはヒスタミンと他のアミンとの混合物との反応により得られる高分子電解質 (II) を用いて, ニトロフェニルエステルの加水分解反応に対する触媒効果を検討した。I はポリ-4-ビニルピリジンの2,4-ジニトロクロロベンゼンとの四級化反応により得られた。I とアミンあるいはアミノ酸との反応の動力学はラピッドスキャン・ストップフロー法により研究された。II の生成にあたっては2つの緩和時間により特徴づけられる。1つはアミン濃度によらずOH<sup>-</sup>濃度のみ依存する早い過程 (40~50 sec<sup>-1</sup>) であり, もう1つはアミン濃度に依存する比較的遅い過程 (4~9×10<sup>-2</sup> sec<sup>-1</sup>) である。II によるパラニトロフェニルアセテートなどの中性エステル, 3-ニトロ-4-アセトキシ安息香酸などのアニオン性エステルの加水分解反応はミカエリスメンテン型の反応式にしたがった。II の触媒効果はイミダゾール基による触媒作用とアルカリ加水分解の静電的な加速効果の2つの効果により著しいものがあった。

## Theoretical Studies of Polyelectrolyte "Catalysis" of Ionic Reactions. Part I.- Interionic Reactions between Oppositely Charged Species

三田和英, 功刀 滋, 大久保恒夫, 伊勢典夫  
J. Chem. Soc. Faraday I,  
71, 936~945 (昭 50)

ブレーステッドの活性錯体合体系論とマニングおよびリフソン-カチャルスキーの高分子電解質理論とを用いることにより, 異符号イオン間反応に対する高分子電解質の“触媒作用”を議論した。シアン酸アンモニウム-

尿素生成反応, ポリエチレンイミンのカルバモイル化反応, 補酵素モデル化合物のCN<sup>-</sup>付加反応など種々の異符号イオン間反応に対する高分子電解質の効果はこの理論によりかなり良好な一致で説明されることがわかった。異符号イオン間反応に対する高分子電解質の減速効果はいわゆる“第一種塩類効果”により説明できることがわかった。そして“濃縮効果”ではないことが判明した。

## Coenzyme Model Studies. II. Polyelectrolyte Influence on the Complexation Equilibrium between Model Compounds of Nicotinamide Adenine Dinucleotide and Indole Derivatives

大久保恒夫, 石渡 勉, 三田和英, 伊勢典夫  
J. Phys. Chem.,  
66, 2108~2112 (昭 50)

ニコチンアミドジヌクレオチド (NAD<sup>+</sup>) のモデル化合物としてのクロロエチル化アデニン, チミン, ティオフィリンで四級化した3-カルバモイルピリジニウム化合物とインドール誘導体とのコンプレックス形成を高分子電解質や界面活性剤の存在下で調べた。調べたすべての種類の電解質の添加によりこのモデル化合物とインドール酢酸との間のコンプレックスの形成定数は減少した。そしてモデル化合物とトリプタミンとの間では形成定数は増加した。またモデル化合物とL-トリプトファン間の錯体形成定数は低分子, 高分子電解質の添加によって影響を受けなかった。上記の効果は“第2種塩類効果”で説明できることがデバイ・ヒュッケル理論およびマニング理論により判明した。そしてこれらの錯形成には静電的相互作用が安定性に大きな役割を果していることがわかった。錯形成の自由エネルギー, エンタルピー ( $\Delta H$ ), エントロピー ( $\Delta S$ ) が求められたが,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  はともに添加塩により減少した。この現象も理論的に説明が可能であった。

Studies on Hydrolysis Reaction of Model Substances of Cellulose in the Presence of Polymer Catalysts, 1. Hydrolysis Reaction of Dextrin in the Presence of Poly(vinylalcohol-co-vinylsulfonic acid)

荒井健一郎, 伊勢典夫  
Makromol. Chem., 176, 37~47 (昭 50)

デキストリンの加水分解がポリ(ビニルアルコール-コービニルスルホン酸)の存在下で行なわれた。この反応は硫酸に比較して共重合体によりわずかながらより強く加速された。ポリビニルアルコールとポリビニルスルホン酸との混合物の存在下では加水分解反応は阻害された。共重合体の存在下での活性化エンタルピーとエントロピーはともに硫酸やエタンスルホン酸の存在下における値に比較していずれも小さかった。このことは反応加速は活性化エンタルピーの減少に帰因していることを示しており、従来高分子電解質の存在下において種々の反応が加速されたときの理由と一致している。これらの活性化パラメータの間には isokinetic 関係が良好に成立しており、このことはこの加水分解反応は上記共重合体の存在下でも機構的に変化していないことを示している。

Studies on the Hydrolysis Reaction of Model Substances of Cellulose in the Presence of a Polymer Catalyst, 4. Michaelis-Menten Type Catalytic Behaviour of Poly(vinylalcohol-co-vinylsulfonic acid)

荒井健一郎, 荻原允隆, 伊勢典夫  
Makromol. Chem., 176, 2871~2881 (昭 50)

アミロースおよびスクロースの加水分解がポリ(ビニルアルコール-コービニルスルホン酸)の存在下で検討された。アミロースの加水分解速度はミカエリスメンテン型の動力学にしたがうことが見出された。これに対してスクロースの加水分解は2次反応機構にしたがって進行した。コンプレックスの形成過程には顕著な活性化エンタルピーとエントロピーの減少が特徴的にあらわれ、コンプレックスの崩壊に対する活性化エンタルピーは硫酸中よりも大きくなった。アミロースの加水分解はポリビニルアルコールにより競争的に阻害された。これに対

してソルビトールによってはそのような阻害はおこらなかった。

カルボキシル基とスルホ基を含む共重合体を触媒とするアミロースおよびスクロースの加水分解

荒井健一郎, 荻原允隆, 伊勢典夫  
日本化学会誌, 201~205 (昭 50)

カルボキシル基とスルホ基を含む共重合体を合成し、そのアミロースおよびスクロースの加水分解に対する触媒能を検討した。(アクリル酸・スチレンスルホン酸)共重合体は、アクリル酸単位がスルホン酸基単位の10倍以下の場合には、同じ割合のモノマー単位比率を有する(ポリアクリル酸・ポリスチレンスルホン酸)混合触媒系よりやや大きな触媒能を示した。熱力学的パラメータの検討などから、触媒と基質との間の水素結合性相互作用による濃縮効果はほとんどないものと推定された。共重合体触媒系と混合触媒系との触媒能の差は単量体シケンスの相違に由来すると推定される。

Polyelectrolyte "Catalysis" in Ionic Reactions

伊勢典夫  
Polyelectrolytes and Their Applications. (Edited by Alan Rembaum and Eric Sélègny, D. Reidel Pub. Co. Dordrecht, Holland) 71~96 (昭 50)

化学反応の速度は速度定数と反応種濃度の2つの因子により変動する。低分子電解質は速度定数項を通じてイオン間反応を加速ないし減速する(第1種塩類効果)。イオン間反応に対する高分子電解質の加速ないし減速の効果は低分子電解質の効果に比較するとはるかに大きい。これは高分子イオンの持つ高い静電ポテンシャルによって惹起される速度定数の変化に帰せられる。静電的相互作用の他に、疎水性相互作用や水素結合能も高分子電解質と反応種間の多彩な触媒作用にとって重要である。また平衡反応に対する高分子電解質の影響を調べた結果正反応と逆反応の過程はそれぞれ異なる比率で高分子電解質の影響を受けることがわかった。このことは“高分子電解質触媒”あるいは“高分子触媒”という用語が正



しくないことを意味している。同符号イオン間反応に対する加速効果は活性化エンタルピー、エントロピーの減少をとまなうことから、反応種の高分子イオンによる脱溶媒和の効果が重要であることがわかる。またいわゆる“濃縮効果”の限界についても考察した。

### Heat of Dilution of Aqueous Solution of Polyethylenimine Hydrochloride and Sodium Polyphosphate and Their Low Molecular Weight Analogues

三田和英, 大久保恒夫, 伊勢典夫  
J. Chem. Soc. Faraday I,  
71, 1932~1936 (昭 50)

ポリエチレンイミンの塩酸塩 (PEI·HCl), ポリリン酸ナトリウム (NaPP) およびこれらの低分子量同族体の希釈熱を測定した。実験的条件下で, PEI·HCl およびエチレンジアミン (ED) の塩酸塩の  $\Delta H$  は負であるのに対して, ジエチレントリアミン (DT), トリエチレンテトラミン (TT) およびテトラエチレンペンタミン (TP) の  $\Delta H$  は正であった。 $\Delta H$  が正であるのは塩の加水分解に原因がある。加水分解度を補正すると, PEI·HCl, ED (HCl)<sub>2</sub>, DT (HCl)<sub>3</sub>, TT (HCl)<sub>4</sub> および TP (HCl)<sub>5</sub> の  $\Delta H$  はデハイヒュッケル理論およびマニング理論により良く説明できる。他方, NaPP の  $\Delta H$  はその低分子量同族体の値とともに負であった。NaPP の観測値はマニング理論やリフソン-カチャルフスキー理論と良く一致した。低分子量のリン酸塩の場合, デハイヒュッケル理論とかなりちがう  $\Delta H$  値が観測された。

### Estimation of the Purity of Graft Copolymers by Thin-Layer Chromatography

堀井文敬, 筏 義人, 桜田一郎  
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.,  
13, 755~760 (昭 50. 3)

種々のグラフト反応物からのグラフト共重合体の単離に薄層クロマトグラフィー (TLC) を利用し, グラフト共重合体試料のクロマトグラムを既知の混合比のグラフト共重合体-ホモポリマー混合物のクロマトグラムと比較することによりグラフト共重合体の純度を評価した。

その結果, TLC法によれば, グラフト共重合体に混在するポリマーがたとえ 0.5~1.0% 程度の少量であっても容易に検出するという結論を得た。ただし, 選択溶媒を用いるいくつかの場合には, 注意深く 10 時間以上展開を続けなければならない。

### Radiation-Chemical Yield of Graft Copolymers in Radiation Grafting

筏義人, 堀井文敬, 西崎靖子, 河原共栄, 上原浩  
Macromolecules,  
8, 276~279 (昭 50, 5-6)

種々のポリマーへの放射線グラフト重合に関してすでに報告した実験結果に基づいて, グラフトした枝生成の  $G$  値, すなわち  $G_b$  を出発幹ポリマーに吸収されたエネルギー 100 eV あたりの枝の数と定義して算出した。この結果,  $G_b$  は, 出発幹ポリマーのラジカル生成の  $G$  値, すなわち  $G_R$  に匹敵することを見出した。この結果から統計的計算を行なうと, 少なくとも  $\bar{M}_n$  が約  $10^5$  の出発幹ポリマーに照射線量  $10^6$  rads 以下でグラフト重合する際には, グラフト共重合体 1 分子あたりの枝の平均本数は 2 本をこえないと予想される。実験結果もまた, この予想を支持するものであった。また, 幹ポリマーのグラフト反応率と  $G_b$  との相関関係についても考察した。グラフト共重合体の幹と出発幹ポリマーとの数平均分子量の比に関してもまた, 実験値は理論値と一致し, 出発幹ポリマーが未分別物の場合は約 2 で, 分別物の場合は約 1 であった。

### 末端に官能期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  
京都大学日本化学繊維研究所講演集,  
第 32 集, 1~10 (昭 50)

片末端に官能期をもつ高分子, すなわちポリスチレン-COCl (PS-COCl) およびポリ酢酸ビニル-NH<sub>2</sub> (PVAc-NH<sub>2</sub>) を連鎖移動重合を利用して合成した。さらに主鎖上に NH<sub>2</sub> 基をもつ PVAc-NH<sub>2</sub> を PVA への化学反応により合成した。この PS-COCl と PVAc-NH<sub>2</sub> との縮合カップリング反応を行ない, PS-PVAc ジブロック共重合体を得た。一方, PS-COCl と PVAc-NH<sub>2</sub> との縮合カップリング反応

についても研究を行なった。この場合には、枝がPS、幹がPVAcのグラフト共重合体が得られる。ブロックカップリングおよびグラフトカップリング反応ともに、反応速度はきわめて高く、本実験ではその速度を求めることはできなかった。しかし、縮合カップリング反応が定量的に進行していることがわかった。カップリング収率から出発高分子の末端基含量を求めた。

### Cationic Polymerization of Styrene by $\text{AcClO}_4$ . II. Steric Structure of the Polymer and Nature of the Propagating Species

東村敏延, 木代 修, 松崎 啓, 瓜生敏之  
J. Polym. Sci. Chem. Ed.,  
13, 1393~1399 (昭50, 6)

過塩素酸アセチルを開始剤としてスチレンを塩化メチレン中で重合すると、2峰性の分子量分布をもったポリマーが得られる。薄層クロマトグラフィーによりこのポリマーを高分子量部と低分子量部に分離し、それぞれの部分の立体構造を $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルにより検討した。高分子量部のポリマーと低分子量部のポリマーは立体構造が異なり、前者の方が racemic dyad の分率が大きであった。重合溶媒の極性によるポリマーの立体構造の変化に基づいて、高分子量部のポリマーを生成する生長鎖はルースなイオン対あるいは遊離イオンであり、低分子量部のポリマーを生成する生長鎖は非解離のイオン対であることが推定された。

### Solvent Effect on Cationic Copolymerization of Styrene with $\alpha$ - or $\beta$ -Methylstyrenes

山本健次, 東村敏延  
Polymer, 16, 97~100 (昭50, 2)

スチレン誘導体のカチオン共重合における立体障害を研究するために、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ あるいは $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ を開始剤として、極性および無極性溶媒中でスチレン-アネトールおよびスチレン- $\alpha$ -メチルスチレンの共重合を行なった。溶媒の極性が大きくなるにつれて、スチレンの生長炭素カチオンに対する $\alpha$ -メチルスチレンの相対反応性は減少し、アネトールの相対反応性は増大した。これらの実験結果に基づいて、無極性溶媒中でのスチレン誘導体に対する生長炭素カチオン

の付加の状態を考察した。

### Cationic Copolymerization of Vinyl Ethers with Styrene Derivatives and their Model Reactions: Selectivity of a Growing Carbonation

山本健治, 東村敏延  
Polymer, 16, 815~818 (昭50, 11)

カチオン共重合における交互生長の進行の可能性を検討するために、ビニルエーテルとスチレン誘導体の共重合を $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を開始剤として $-78^\circ\text{C}$ でトルエンまたは塩化メチレン中で行ない、モノマー反応性比を求めた。一方、ジエチルアセタールおよび $\text{Ph}_3\text{C SnCl}_5$ のこれらモノマーに対する求電子付加の相対反応性を求め、共重合におけるモノマー反応性比と比較した。ジエチルアセタールはビニルエーテル、 $\text{Ph}_3\text{C SnCl}_5$ はスチレン誘導体の生長鎖のモデルと考えることができる。共重合においても、モデル反応としての求電子付加反応においても、炭素カチオンとモノマーの間の立体障害が著しくない場合には、構造の似たモノマーと炭素カチオンが付加しやすいことが明らかとなった。即ち、ラジカル共重合と異なりカチオン共重合においては交互生長が起りにくいことが示された。

### Selective Dimerization of Styrene to 1, 3-Diphenyl-1-Butene Catalyzed by Trifluoromethanesulfonic Acid or Acetyl Perchlorate

沢本光男, 増田俊夫, 西井秀夫, 東村敏延  
J. Polym. Sci. Lett. Ed.,  
13, 279~282 (昭50, 7)

スチレンをトリフルオロメタンスルホン酸( $\text{CF}_3 - \text{SO}_3\text{H}$ )または過塩素酸アセチル( $\text{CH}_3\text{COClO}_4$ )を触媒として $50^\circ\text{C}$ 、ベンゼン中で反応させると、選択的にその鎖状不飽和二量体、1,3-ジフェニル-1-ブテン(I)が得られた。スチレンの反応率 $\sim 95\%$ での生成物は $96 \sim 100\%$ が二量体であり(GPCによる)、そのNMR, IR, UVスペクトルはIのトランス体のスペクトルに一致した。ベンゼン以外の無極性溶媒(四塩化炭素, *n*-ヘキサン)中では生成物中のIの割合が $50 \sim 60\%$ に低下して六量体までのオリゴマーが副成し、二塩化エチレン中では分子量 $\sim 10^3$ のポリマーが副

生した。ベンゼン中でメタンスルホン酸を触媒とすると I の割合は 75% に減少した。ハロゲン化金属触媒 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) を用いた場合には分子量数千のポリマーのみが生成し、二量体は全く得られない。このように 50°C, ベンゼン中で  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  または  $\text{CH}_3\text{COClO}_4$  を触媒とした場合にスチレンの二量体 I が選択的に生成し、他の条件では二量体化とともにオリゴメリゼーションやカチオン重合が進行することがわかった。

## Polymerization of Phenylacetylenes. II. Copolymerization Catalyzed by $\text{WCl}_6$ .

長谷川勘一, 増田俊夫, 東村敏延  
Macromolecules,  
8, 255~259 (昭 50, 5)

$\text{WCl}_6$  によるフェニルアセチレン (PhA) の重合の反応機構を知るため、フェニル基の *p*-位に置換基 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ) を導入し、その反応性におよぼす影響を検討した。PhA と置換 PhA の  $\text{WCl}_6$  による共重合で求めたモノマーの相対反応性と、置換基の Brown の  $\sigma^+$  値の間には良い直線関係が成立し、ベンゼン中 30°C ではその傾き ( $\rho$  値) は -0.47 であった。この値は通常のカチオン重合で期待される置換基の影響 ( $\rho = -2.0$ ) よりずっと小さく、 $\text{WCl}_6$  による PhA の重合は通常のカチオン重合でなく、配位機構により進行するものと推定された。また、PhA の CNDO/2 法による分子軌道の計算と  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定を行ない、PhA の基底状態における置換基の影響を検討した。

## Polymerization of Phenylacetylenes. III. Structure and Properties of Poly(phenylacetylene)s Obtained by $\text{WCl}_6$ or $\text{MoCl}_5$

増田俊夫, 佐々木憲昭, 東村敏延  
Macromolecules,  
8, 717~721 (昭 50, 11)

$\text{WCl}_6$  または  $\text{MoCl}_5$  を開始剤として 30°C で種々の溶媒中で得られたポリ (フェニルアセチレン) の構造と性質を検討した。これらポリマーの分子量は 5,500 ~ 12,000 の範囲であった。 $\text{WCl}_6$  を開始剤として極性溶媒中で得たポリマーは軟化点が高く (約 226°C),

主鎖のシス構造に基づくと考えられる赤外スペクトルの  $870\text{ cm}^{-1}$  の吸収は極めて小さく、ポリマー溶液は 430 nm に発光スペクトルが認められた。これらの結果は、このポリマーの主鎖が主としてトランス構造であることを示している。他方、 $\text{MoCl}_5$  により無極性溶媒中で得たポリマーは軟化点は低く (約 215°C),  $870\text{ cm}^{-1}$  に大きい吸収が見られ、360 nm に発光スペクトルが認められた。これはこのポリマーの主鎖が主としてシス構造であることを示している。このように反応条件によりポリマーの幾何構造を規制することが可能になるとが明らかとなった。

## Studies on Cyclic Peptides. II. Synthesis of Cyclic Peptides Containing Sarcosine

杉原利治, 今西幸男, 東村敏延  
Biopolymers, 14, 723~731 (昭 50, 4)

サルコシンを含む一連の環状ペプチド,  $\text{cyclo}-(\text{Pro-Sar-Gly})_2$ ,  $\text{cyclo}-(\text{Sar-Sar-Gly})_2$ ,  $\text{cyclo}-(\text{Sar}_4)$  および  $\text{cyclo}-(\text{Sar}_6)$  をそれぞれの線状ペプチドの *p*-ニトロフェニルエステルの環化によって合成した。N<sup>α</sup> 保護基として *t*-ブトキシカルボニル基を用い、酸によって除去した。C 末端保護基としてベンジルエステル基を使用した。カルボジイミド法によってペプチド結合を段階的に伸長することにより、*t*-ブトキシカルボニルペプチドを合成した。得られた線状ペプチドの保護基をはずし、環化することによって、目的とする環状ペプチドを得た。

## Studies on Cyclic Peptides. III. The Specific Interaction of Cyclic Peptides with Benzene and an Application of the Solvent-Induced Nmr Shift to the Conformational Analysis of $\text{Cyclo}-(\text{Pro-Sar-Gly})_2$

杉原利治, 今西幸男, 東村敏延  
Biopolymers, 14, 733~747 (昭 50, 4)

一連の環状ペプチド,  $\text{cyclo}-(\text{Sar}_4)$ ,  $\text{cyclo}-(\text{Pro-Sar-Gly})_2$ ,  $\text{cyclo}-(\text{Sar}_2)$ , および  $\text{cyclo}-(\text{Sar-Gly})$  とベンゼンとの相互作用を nmr 分光学によって研究した。 $\text{cyclo}-(\text{Sar}_4)$  についての研究の結果、ベンゼンは *trans* ペプチド

結合と選択的に相互作用することがわかった。その相互作用の様式は、ジメチルホルムアルデヒドとベンゼンの相互作用に類似であった。

溶媒によって誘起される nmr シフトと分子模型を用い、cyclo-(Pro-Sar-Gly)<sub>2</sub> のコンホメーションの解析を行った。このペプチドの主要なコンホメーションは C<sub>2</sub> 対称性を有し、すべてのペプチド結合は *trans* 型であって、一對の Gly 残基が分子内水素結合を形成している。Cyclo-(Sar<sub>12</sub>) と Cyclo-(Sar-Gly) のベンゼンとの相互作用についても研究した。CHCl<sub>3</sub> 中での環状ジペプチドとベンゼンの会合定数は、Cyclo-(Sar<sub>12</sub>) 1 モル当たり 0.115 kg 溶液、cyclo-(Sar-Gly) 1 モル当たり 0.089 kg 溶液と決定された。

### A Facile Hydrolysis of Hydrophobic Esters by Cyclo-(d-Leu-l-His)

今西幸男, 杉原利治, 谷原正夫, 東村敏延  
Chemistry Letters, 261~264 (昭 50)

ラウリン酸 *p*-ニトロフェニルエステルの加水分解触媒として Cyclo-(D-Leu-L-His) が著しく活性であり、Cyclo-(L-Leu-L-His) に対応する線状ジペプチド、およびイミダゾールはほとんど活性のないことが明らかになった。高い触媒活性の発現には触媒とエステル間の疎水結合が重要であること、そして D-Leu 残基のイソブチル基と L-His 残基のイミダゾリル基を環状ペプチドの剛直な骨格の助けを借りて、反応における協同作用によって好都合な配置に固定することが重要であることが明らかになった。

### Conformational Studies of *N*-Acetyl-*N*-methyl-*l*-alanine Dimethylamide-*d*<sub>6</sub> by Nmr Spectroscopy

今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延  
Polymer, 16, 345~349 (昭 50)

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> とジクロロ酢酸の混合溶媒中での *N*-アセチル-*N*-メチル-*L*-アラニンジメチルアミド-*d*<sub>6</sub> の nmr を研究した。CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中では上記のアミドはほとんど完全に *trans* コンホメーションをとった。痕跡量の *cis* コンホメーションも存在し、それに基づく弱いシグナルも観測された。ジクロロ酢酸を加えると直

ちにシグナルがシフトし、その溶液を放置しておくともアミド窒素がプロトン化され、アミド結合まわりに異性化が起こった。長時間経過すると複雑な nmr スペクトルが得られ、少くとも 5 種類の異なるコンホメーションが含まれていると考えられた。溶液を加熱するといくつかのシグナルは融合現象を示すことなく消滅し、120°C では 8 種の異なるコンホメーションに対応するシグナルが観測された。これらのコンホメーションには、*cis* および *trans* 平面型コンホメーション以外に、非平面型コンホメーションも含まれると考えられた。

### Conformational Studies of Poly(*N*-methyl-*l*-alanine) by Nmr Spectroscopy

今西幸男, 釘宮和也, 東村敏延  
Polymer, 16, 350~354 (昭 50)

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> とジクロロ酢酸との混合溶媒中でのポリ(*N*-メチル-*L*-アラニン) の nmr スペクトルと cd スペクトルを研究した。CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中ではポリ(*N*-メチル-*L*-アラニン) のアミド結合のほとんどすべては *trans* 型であり、ポリマーは安定な二次構造を形成することが明らかになった。痕跡量の *cis* アミド結合もまた存在することがわかった。ジクロロ酢酸を添加すると二次構造が破壊され、その結果 nmr スペクトルが著しく変化した。その模様はモノマー状アミド、*N*-アセチル-*N*-メチル-*L*-アラニンジメチルアミド、について観測されたものと類似であった。モノマーとポリマーを比較することにより、ポリ(*N*-メチル-*L*-アラニン) の転移はアミド結合の異性化によって引き起こされたと結論された。複雑な nmr スペクトルは、ポリマー主鎖にそって平面状 *cis* および *trans* アミド結合と、種々の非平面状アミド結合がランダムに分布するためと考えることにより、説明された。ポリ(アミノ酸)とポリ(イミノ酸)のコンホメーション転移の機構の差についても考察を加えた。

### *N*-アルコキシカルボニルチオ(チオカルボニル)-D,L- $\alpha$ -アラニンの重縮合におよぼすアルコキシ基の影響

加藤英雄, 東村敏延  
日本化学会誌, 155~159 (昭 50, 1)

*N*-アルコキシカルボニルチオ(チオカルボニル)

-DL- $\alpha$ -アラニン ( $H_2CCH(CH_3)NHCOSSCOOR$ )〔1〕をジオキサンあるいはアセトニトリル中で加熱することにより重縮合し、アルコキシル基の重合反応におよぼす影響を検討した。アルコキシル基としてメトキシ、エトキシ、イソブトキシ、ベンゾキシおよびフェノキシ基をもつ〔1〕を合成した。アルコキシル基の種類に無関係に、〔1〕は加熱によりポリペプチドを生成した。フェノキシ化合物を除き、〔1〕は類似の機構で重合することが幅生成物から推定された。アルコキシル基が小さいほど〔1〕の重合速度は大きく、生成ポリマーの分子量は小であった。〔1〕の分解速度から、〔1〕の重合速度は〔1〕のアルコキシル基による安定性に依存することが示された。

### N-アルコキシカルボニルチオ(チオカルボニル)メチオニンの重縮合

加藤英雄, 東村敏延  
日本化学会誌, 160~164 (昭50, 1)

側鎖にヘテロ原子をもつアミノ酸としてメチオニンを選び、N-アルコキシカルボニルチオ(チオカルボニル)メチオニン〔1〕の重合条件とポリマーの分子量の関係を検討した。〔1〕をジオキサンのような溶媒中で加熱すると、高収率で高分子量のポリマーが得られることが明らかとなった。ポリマーの分子量は、モノマー〔1〕のL-体の割合の増加および少量のベンゾキノンの添加によって増大した。ポリマーの分子量は溶媒の性質にいちじるしく依存し、混合溶媒(たとえばジオキサン-アセトニトリル)中で重合すると高重合体を得られた。分子量におよぼす溶媒の影響はポリマーの溶解性に関係することを明らかにし、L- $\alpha$ -アラニンについても同じ考えで溶媒を選ぶことによって高重合体を得られることを示した。

### Formation of a Polyelectrolyte Complex from Carboxymethyl Cellulose and Poly(ethylenimine)

佐藤弘子, 中島章夫  
Polymer J., 7, 241~247 (昭50, 4)

高分子電解質複合体の生成をポリアニオン成分としてカルボキシメチルセルロースとポリカチオン成分としてポリエチレンジイミンを用いて、pHの関数として研究し

た。濁度測定、電導度並びに電位差滴定の結果から両高分子電解質系による複合体生成は化学量論性に従わないことがわかった。これはカルボキシメチルセルロースの骨核鎖が半可撓性であること、両高分子鎖のイオン基密度の違いによると考えられる。

### Helix-Coil Transition of Poly( $\epsilon$ -carbobenzyloxy-L-lysine) in *m*-Cresol

林 寿郎, 江見慎悟, 中島章夫  
Polymer, 16, 396~400 (昭50, 6)

ポリ- $\epsilon$ -カルボベンジロキシ-L-リジン(PCBL)の*m*-クレゾール中におけるヘリックス-コイル転移の熱力学パラメータを、転移領域の溶液の比熱測定による熱的測定と旋光分散測定により決定した。かなり高分子量PCBLの旋光分散測定から得られた転移エンタルピー $\Delta H_0$ 値は既報の文献値よりも大きかったが、熱量測定により直接的に得られた $\Delta H_0$ 値とよい一致を示した。なお転移曲線は研究した濃度範囲ではポリマー濃度に依存しなかった。熱量計による測定から得られた*m*-クレゾール中での $\Delta H_0$ 値はPCBLの分子量に依存しないと考えられる。

### Characterization of Polystyrene in Methyl Ethyl Ketone by Small-Angle X-Ray Scattering

浜田文将, 林 久夫, 中島章夫  
Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ.,  
33, 289~298 (昭50, Part 4)

メチル・エチル・ケトン中のポリスチレンの分子物性および熱力学的性質をKratky-カメラを用いてX線小角散乱により研究した。分子量, 回転半径, 第2ビリアル係数, 単位長当りの質量, 流体力学的鎖長, 断面の回転半径, 持続長, 断面の半径を求めた。これらの値のいくつかは他の方法で求めた値と比較した。両者は互いによく一致した。

## Investigation of Fold Structure in Solution-Grown Polyethylene Single Crystals by Small-Angle X-Ray Scattering

浜田文将, 伊永 孝, 藤井敏雄, 中島章夫  
Repts. Progr. Polymer Phys., Japan,  
18, 185~188 (昭50)

種々の条件で溶液から結晶化させたポリエチレン単結晶の非晶領域の密度  $\rho_a$  をX線小角散乱の絶対強度測定で求めた。未分別のポリエチレンおよび高分子量のポリエチレンの単結晶の  $\rho_a$  は0.85~0.86で、室温に外挿した融体ポリエチレン密度に一致するが、分別ポリエチレンの  $\rho_a$  は分子量の減少とともに増加する。結晶化度の測定値と単結晶の層厚から計算された非晶領域の厚さ  $l_a$  は、分子量の減少とともに減少するが、これは以前われわれにより Tsavankin の方法を使って得られた結果とよく一致する。以上の結果から、ポリエチレンの非晶領域の折りたたみ構造は、その分子量の減少とともにより規則的になり、高分子鎖は主としてすぐ隣りに折れ曲って入ると結論される。

## Small-Angle X-Ray Study on Conformation of Polymer Chains in the Bulk

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫  
Repts. Progr. Polymer Phys., Japan,  
18, 229~232 (昭50)

ポリスチレン中に0.5~1.5モル%の重原子置換ポリスチレンを含む混合物のX線小角散乱から、バルク中でのポリスチレン鎖の広がりや形態を求めた。重原子置換ポリスチレンとして、スチレンと *p*-ヨウ素化スチレンの種々の組成を持つ共重合体を用いた。バルク中でのポリスチレンの広がりや形態は、重原子置換ポリスチレンの濃度およびヨウ素の影響を取除いた後の重原子置換ポリスチレンからの過剰散乱より求めた。バルク中のポリスチレン ( $M=110,000$ ) の回転半径は  $91 \pm 5 \text{ \AA}$  であった。得られた広がりや形態は、このポリスチレンの非摂動鎖の広がりや形態と実験誤差範囲内で一致した。散乱曲線の形からバルク中のポリスチレン鎖の形態はガウス型コイルであることがわかった。実験結果は、バルク中での分子形態として提出された individual cell structure モデルやメアンダー・モデルを支持しない。

## Application of Perturbation Theory to Normal Alkanes and Their Mixture

藤沢幸一, 浜田文将, 中島章夫  
Repts. Progr. Polymer Phys., Japan,  
18, 285~288 (昭50)

Floryらは状態方程式による高分子純体および高分子溶液の新しい理論を発表したが、この理論は剛体球模型と  $\tilde{U} = \tilde{V}^{-1}$  の van der Waals 型の分子間ポテンシャルによるものである。本論文では剛体球の状態方程式として Percus-Yevick の圧力方程式を使いこれに Lennard-Jones ( $m, n$ ) ポテンシャルを組合せたものを使い、 $n$ -アルカンおよびそれらの混合物の系に適用して、相応状態原理の観点から検討した。Percus-Yevick の圧力方程式と (6,12) および (6, $\infty$ ) の Lennard-Jones ポテンシャルの組合せによる式を使って、 $n$ -アルカンの  $\alpha^{-2} (d\alpha/dT)_{p=0}$  の  $\alpha T$  依存性を計算したところ、実験値とよく一致した。

## Complex Formation of Heparin or Sulfated Cellulose with Glycol Chitosan

篠田勝郎, 中島章夫  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,  
53, 892~899 (昭50, 8)

反対荷電を有する多糖類間相互作用を、酸性多糖としてヘパリン (Hep) 及び硫酸セルロース (SCS), 塩基性多糖としてグリコールキトサン (GC) を成分として選び、濁度及びメタクロマジーの測定結果から検討した。GC-Hep 系の複合体生成はほぼ化学量論的に行なわれるが、GC-SCS系ではそうではない。これらの結果をイオン基の位置の効果として説明した。

## Complex Formation of Hyaluronic Acid or Chondroitin Sulfate with Glycol Chitosan

篠田勝郎, 中島章夫  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,  
53, 400~408 (昭50, 8)

酸性多糖であるヒアルロン酸又はコンドロイチン硫酸と塩基性多糖であるグリコールキトサン間の複合体形成

を濁度、電位差滴定及び走査電顕等の結果から検討した。複合体の組成及び構造はpHにより変化するが、これら両系に共通してピラノースリングを1:1の割合で含む構造が複合体として最も安定であった。

## Interactions between Oppositely Charged Polypeptides

中島章夫, 篠田勝郎, 林 寿郎, 佐藤弘子  
Polymer J., 7, 550~557 (昭50, 10)

ポリ-L-又はD-グルタミン酸(PLG又はPDG)とポリ-L-リジン(PLL)間の相互作用を旋光分散及び円偏光二色性の測定結果から検討した。これら逆の電荷を有するポリペプチド複合体の構造は系のpHにより変化することが示された。即ちPLG-PLL系においては、 $\text{pH} < 4$ ではPLL分子は右巻き $\alpha$ -ヘリックスを形成しているPLGのまわりを取囲むように存在しているのに対し、 $\text{pH} 7$ 付近では複合体は比較的規則的な構造をとる。更に $\text{pH} > 8$ ではこれら複合体は $\beta$ 構造に近い形態をとっている。一方、PDG-PLL系では、PLG-PLL系と異なり、pHの低い領域においてPDGの左巻き $\alpha$ -ヘリックスはPLLの存在により顕著に破壊されており、pHの高い領域では複合体は $\beta$ 構造を主体とする構造をとる。

## 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  
日本化学繊維研究所講演集  
32, 11~25 (昭50, 10)

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有する高分子電解質の効果について、主として円偏光二色性及び旋光分散により検討した。ポリペプチド成分としてポリ-L-リジン(PLL), ポリ-L-グルタミン酸(PLG), ポリ-D-グルタミン酸(PDG)を用いた。ポリペプチド以外の成分として各種の多糖類電解質及び合成高分子電解質を用いた。ポリペプチド同士の系においては複合体の構造は両成分の組成比及びpHに大きく依存した。更にPLL-PDG間相互作用はPLL-PLG間相互作用と大きく異なった。その他のPLL-ポリアニオン系では、ポリアニオンはその組成、解離度に応じPLLのヘリックス領域を増大せしめるが、PLG-ポリカチオン系ではヘリックス-コイルの転移中点は

変化しない。以上の結果はこの種の高分子間相互作用が成分高分子電解質の特性と環境因子に依存することを示している。

## ポリエステル系共重合体の融解の熱力学量

田中信行, 中島章夫  
繊維学会誌, 31, T-188~T-122 (昭50, 4)

2成分系共重合体の融解に関する著者らの理論式を適用し、ポリエチレンテレフタレート-アジペート共重合体の構造単位あたりの準結晶の転移の熱( $h_x$ )とエントロピー( $s_x$ )が求められた。同様の計算はポリエチレンテレフタレート-セバケート共重合体、ポリエチレンセバケート-テレフタレート共重合体についても行なわれた。これら $h_x$ および $s_x$ を、結晶性成分の融解の熱 $h_u$ , 融解エントロピー $s_u$ と比較することによって、これら共重合体骨格鎖の結晶シーケンス中の $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 結合は準結晶シーケンス中のそれより平面ジグザグ形態よりよりねじれていることが示唆された。

## ナイロン6およびPET共重合体の融解におよぼすコンホメーション効果

田中信行, 中島章夫  
繊維学会誌, 31, T-389~T-394 (昭50, 9)

ポリエチレンテレフタレート(PET)とナイロン6の非摂動鎖に関して、骨格ボンドについて拘束ならびに非拘束回転を仮定して形態エントロピーならびにエンタルピーを求め、この結果に基づいて結晶領域と準結晶領域の間の自由エネルギー差(RTQ)を数種類のPET-ナイロン6共重合体について評価し、理論と実験結果の間に良好な一致を見出した。主成分のモル分率によるRTQの変化を検討することにより、準結晶領域中の骨格ボンドのまわりの内部回転の拘束は主成分のモル分率の増加とともに大きくなることが結論された。

## Rheological Properties of Polymer Solutions and Melts

小野木重治  
Symposium for High Polymer Phys.  
(1975), Seoul, Korea,  
61~97 (昭51, 6)

高分子溶液および溶融物のレオロジー的性質に及ぼす

分子量，分子量分布と混合，枝分れ，および固体粒子の影響に関する当研究室の研究結果を総合的にまとめたものである。

最後の固体粒子の影響の部分は，さらに次の項目に分かれている。

1. 懸濁液の流動曲線，
2. Casson 方程式と降伏値，
3. 線形粘弾性，
4. 長いタイムスケールにおけるレオロジー的性質，
5. 緩和スペクトル，
6. 懸濁液の非線形粘弾性，

### Preliminary Experiments on Dynamic Mechanical Properties of Cholesteryl Myristate

浅田忠裕，丸橋吉次，小野木重治  
J. de Physique,  
36, C1-299~303 (昭50, 1)

コレステリル・ミリスタイトの液晶状態の動的粘弾性に関する基礎的研究として，動的粘弾性のひずみ振幅，周波数，温度に対する変化を測定した。スメクチック液晶温度では，小さいひずみ振幅の範囲では，弾性的に挙動し，大きいひずみ振幅（7%以上）では，リサーチ図形がなす形の非線形粘弾性挙動をする。これに対して，コレステリック液晶温度では，小ひずみ振幅のもとでは粘弾性体として挙動し，大振幅では顕著なレオトロピーを示し，ひずみの繰り返し回数によって，非線形粘弾性的，粘弾性的，粘性的挙動に変化してゆく。小振幅測定のリサーチ図形から求められた1サイクルあたりの散逸エネルギー $E_D$ は，コレステリック温度範囲では，温度の降下とともに減少する傾向が見出された。

### 液晶のレオロジー II

#### コレステリック液晶のレオロジー的性質

浅田忠裕，丸橋吉次，小野木重治  
日本レオロジー学会誌，  
3, 129~133 (昭50, 10)

典型的なコレステリック液晶のレオロジー的性質と構造との関連を研究するために，流動光学的実験を行なった。常温でコレステリック液晶状態をとるコレステリル・クロライドとコレステリル・オリル・カーボネイトの熔融混合物を試料として，石英製コーン・プレートを備

え，変形中の試料の透過光スペクトルを測定できるようにした新しい流動光学的研究のための装置を用い，流動性と透過光スペクトルを測定した。このコレステリック液晶の流動曲線は，全くビンガムの式によく一致する。同時に測定した吸光度スペクトルから，コレステリック液晶のBragg反射を仮定することによって，コレステリック液晶要素の配向挙動を知ることができる。得られた実験結果はBragg反射要素のせん断力による配向を考えることによって説明される。

### 液晶の流動特性について

浅田忠裕，小野木重治  
日本化学繊維研究所講演集，  
32, 27~39 (昭50, 10)

液晶の流動特性について，過去の研究例を紹介し，問題点を考察し，これらの問題を克服する試みとして行なわれている流動光学的研究の開発の現状および成果について総説した。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，定常流測定およ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多い。たとえば，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困難である。これらの困難を少しでも克服し，液晶の構造とレオロジー的性質との関連を解明すべく，流動光学的研究法が開発されてきた。一つは，レオロジー的諸量を求めると同時に，変形下の試料の透過光スペクトルを，いま一つは，D. L. I. (Depolarized light intensity) を測定するものである。これらの方法によって，低分子液晶の変形機構，高分子液晶の変形機構等が順次解明されつつある。

### Rheo-Optical Studies of Drawn Polyethylene Films

小野木重治，田中 皓，石川義晃，五十嵐敏郎  
Polymer J., 7, 467~480 (昭50)

ポリエチレンの $\alpha$ 分散領域の変形機構が試料のもつ高次構造と密接に関連することは，今までに著者らの得た実験結果より予想できることであるが，この点を明らかにする目的で次の様な実験を行なった。



球晶構造から繊維構造に到る種々の段階の高次構造をもつ試料を得るために種々の延伸比の試料を作製し、これらの試料に対して応力緩和と同時に複屈折の時間依存性を種々の温度で測定した。

未延伸試料および低い延伸比をもつ試料のひずみ光学係数は時間の増加につれて増加したが、高い延伸比をもつ試料のそれは減少した。全試料とも種々の温度で得られた緩和弾性率およびひずみ光学係数は垂直および水平移動によってそれぞれ一本の合成曲線を与えた。重ね合わせの時に要した水平移動係数の温度依存性から求められた活性化エネルギーは未延伸試料および低い延伸比をもつ試料で約 30 kcal/mole、高い延伸比をもつ試料で約 55 kcal/mole と大きく異なり、変形機構が高次構造によって異なることを明確に示している。

### Orientation and Crystal Transformation in Polybutene-1 under Stress Relaxation

田中 皓, 杉本直彦, 浅田忠裕, 小野木重治  
Polymer J., 7, 529~537 (昭50)

ポリブテン-1の変形機構および結晶転移との関連を解明するために、応力緩和実験を行ない緩和弾性率および複屈折の時間変化を同時測定した。緩和弾性率、複屈折の両緩和曲線とも、短い緩和時間域では種々の温度で測定された緩和曲線の重ね合わせは良好であり一本の合成曲線を得ることができたが、長い緩和時間域では合成曲線からの枝分かれを生じた。この枝の部分は結晶転移のためであることが赤外吸収強度法による結晶転移率の測定により明らかとなった。重ね合わせによって得られた合成曲線は mod. II の微結晶の配向に基くものであり、ポリエチレンの  $\alpha_1$  吸収と同じ変形機構に由来するものと考えられる。

また、X線回折強度の方位角依存性から求められた mod. I および mod. II の配向関数、合成曲線のひずみ光学係数、合成曲線より分離されたひずみ光学係数、結晶転移率、結晶度の各値より、mod. I および mod. II 結晶の固有複屈折を算出した。値はそれぞれ 0.034, 0.013 であった。

### 高分子濃厚系の非線形粘弾性現象と構成方程式【II】

高橋雅興, 小野木重治  
日本レオロジー学会誌, 3, 1~12 (昭50, 8)

高分子濃厚系の非線形粘弾性現象に関する最近の実験結果と、一重積分形の構成方程式から得られる予言とを詳細に比較検討した。次の10の現象を取り扱った。すなわち、定常せん断流動停止後の応力緩和、大変形下における一段および二段応力緩和、平行および垂直重ね合わせせん断流動、大振幅の正弦振動流動、定常流および応力成長に伴う回復性ひずみ、定常流後の応力緩和中の回復性ひずみおよび一軸伸長流動、である。得られた主な結論は次の4つである。(1)定常流後の応力緩和に対し、ひずみ速度依存形の構成方程式から得られる予言は、実験結果とよく一致した。(2)一段および二段応力緩和に関して、応力、ひずみおよびひずみ速度依存形のどの構成方程式も、最近尾崎らによって得られている実験結果をうまく説明できない。(3)からみ合い網目の破壊に必要なエネルギーは、回復性ひずみを測定することによって得られる。(4)非線形粘弾性関数に対しても、線形粘弾性関数におけると全く同様の時間-温度の換算則が適用できる。

### 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【III】

松本孝芳, 船江晴芳, 小野木重治  
日本レオロジー学会誌, 3, 91~94 (昭50, 6)

サスペンションのレオロジー的性質に及ぼす粒子間相互作用の影響について検討するために、球形粒子としてジビニルベンゼンで橋かけしたスチレン-メタクリル酸メチル重合体粒子を作成した。有極性であるメタクリル酸メチル単量体(MMA)の含有率を変えることによって、粒子間相互作用の異なる4種類の球形粒子を得た。これらの球形粒子をポリスチレン溶液に分散させた系について、動的および定常流動特性を円錐-円板型レオメーターを用いて測定した。

実験結果から粘弾性関数の大きさおよび非線形性の程度は、粒子間引力のパラメーターとなる粒子のMMAの含有率および粒子間斥力のパラメーターとなる電位に強く依存することが明らかとなった。粒子間引力および粒子間斥力の大きさによって3種類の分散状態を仮想す

ると、本実験に用いた4種類の分散系について得られた実験結果は矛盾なく説明することができる。

### Rheological Properties of Disperse Systems of Spherical Particles in Polystyrene Solution at Long Time-Scales.

松本孝芳, 人見千代次, 小野木重治  
Trans. Soc. Rheol.,  
19, 541~555 (昭 50)

ポリスチレン溶液中にスチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子を分散させた系について、広範囲の周波数およびせん断速度、種々のひずみ振幅における動的および定常流動特性を円錐-円板型レオメーターを用いて測定した。

その結果、この分散系の緩和スペクトルは二つの部分からなることが明らかとなった。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な部分である。他は短時間領域に現われる部分でその強度はひずみの大きさにあまり敏感でない。これらの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の存在を考へることなしには理解し難い。

また、これらの結果をもとにして、分散系の降伏値に対する新しい概念を提出し、議論している。

### Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal Salts. IV. Kinetic Studies of the Thermal and Photosensitized Cationic Polymerization Induced by Silver(I) Perchlorate in Benzene

浅井道彦, 武田義彦, 田附重夫, 岡村誠三  
Polymer Journal,  
7, 359~365 (昭 50, 3)

過塩素酸銀(I)によるN-ビニルカルバゾールの熱および光増感カチオン重合をベンゼン中30°Cで研究した。禁止剤の添加法によってカチオン成長が確認された。重合速度( $R_p$ )に対する次の動力学式が得られた。熱重合; $R_p \propto [AgClO_4]^{0.47}$ , 光重合; $R_p \propto I_0^{0.65} [AgClO_4]^{1.0}$ , 熱重合では $R_p$ はモノマー濃度と共に増大し平衡値に近づく。光重合の $R_p$ のモノマー濃度依存性を光学的透過長の恒定系と光学的強度の恒定系との2つの系統で調べた。すなわち、容器の厚さ1 cmの系では $R_p \propto$

$[VCZ]_0^{0.53}$ ,  $[VCZ]_0 \times (\text{容器の厚さ}) = 0.25 M$  cmの系では $R_p \propto [VCZ]_0^{1.62}$ 。重合度を規制する幾つかの動力学的係数をポリマーの粘度平均分子量から求めた。これらの値は熱重合でも光増感重合でもほぼ同一の値であった。このことから両系での成長が $ClO_4^-$ という対アニオンをイオン対とするカルボニウムイオンを経て進行しているものと思われる。

### Photoreactions of N-Vinylcarbazole Induced by Metal Salts. V. Mechanistic Studies of the Cationic Polymerization Induced by Silver(I) Salts in Aromatic Solvents

武田義彦, 浅井道彦, 田附重夫  
Polymer Journal,  
7, 366~371 (昭 50, 3)

過塩素酸銀(I)および四弗化硼酸銀(I)によるN-ビニルカルバゾールの光増感カチオン重合を種々の芳香族溶媒中で30°C, 365 nm照射下に研究した。重合速度は次の順に減少した。ニトロベンゼン>ベンゼン>トルエン>P-キシレン $\approx 0$ , 過塩素酸塩-ベンゼン系でのみスペクトロ的に認められたモノマーと銀との相互作用は開始過程に関与していない。開始に与る有効な吸光活性種はモノマー自身であることが結論された。動力学的な論議とポリマーの分子量の類似性から、ベンゼンとトルエンでの重合は同一機構で進行しているものと思われる。P-キシレン中の光活性が弱いのは開始機構に在ると思われる。モノマー・ニトロベンゼン錯体の過塩素酸銀共存のためのCT吸収帯の励起が銀塩のない場合に比べての重合の加速の原因にある。従って次の開始機構が提案された。励起モノマー $VCZ^*$ から溶媒への電子移動でカチオンラジカル $VCZ^+$ を生じ、これが $AgClO_4$ と反応して開始種を形成する。

### コラーゲン合成高分子複合体の組織親和性について

清水慶彦, 寺松 孝, 安部隆二, 石原 浩,  
上野陽一郎, 岡村誠二, 日野常稔, 秋山太一郎  
人工臓器, 4, 349~356 (昭 50, 6)

医用高分子材料として酵素可溶性コラーゲンを各種合成高分子材料の表面に塗布したフィルムを作り生体組織

との親和性を試験した。使用したコラーゲンは蛋白分解酵素によって可溶化したものを用いた。合成高分子材料としては疎水性のポリエチレンと親水性のポリビニルアルコールを選んだ。これらの表面をまず高周波火花放電処理で親水化した後にコラーゲン水溶液を塗布し、さらに乾燥後適当な水分含有のまま $\gamma$ -線照射を行って不溶化処理を行う。この間水溶液にヘパリンを含有せしめることもできる。このフィルムを家兎の背部皮下組織に埋入し経時的に摘出して走査型顕微鏡で検討した。2週間以上の経過後に摘出したものではコラーゲン膜はその厚さを減少し表面に生体組織としてのコラーゲン繊維が生育していることが認められた。そして合成高分子膜と生体組織との接着は充分であった。一方コントロール群ではポリエチレン及びポリビニルアルコールは結合組織でカプセル化されているが生体組織との連絡はなく容易に抜け落ちる。コラーゲン塗布の効果は著しかった。

Radiation-Induced Polymerization of Urea Canal Complex. Part 3.  
Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile-Urea Canal Complex in the Frozen State

前川輝彦, 岡村誠三  
J. Macromol. Sci.-Chem.,  
A9, 257~264 (昭 50)

アクリロニトリル-尿素カナル錯体の放射線重合をエチレングリコールおよび1-ブチルアルコールの凍結系中で研究した。カナル錯体の形成速度は凍結状態では遅延されることがカナル錯体中のアクリロニトリルの重合速度から示された。形成されたカナル錯体はかなり安定化されることが系の示差熱分析から推定された。そのためカナル錯体での重合の初期速度は凍結のための加速が認められた。凍結メジウムのない場合得られたポリマーの重合度は高重合収率の所で減少するの比べ、凍結系で得られたポリマーの重合度は高収率の所でも減少を示さずかなり高い値が得られた。この事は凍結したメジウムによるカナル錯体の安定化のためであると考えられる。

Radiation-Induced Polymerization of Urea Canal Complex. Part 4.  
Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile in Urea-Ethylene Glycol Supercooled Liquid System

前川輝彦, 岡村誠三  
J. Macromol. Sci.-Chem.,  
A9, 265~272 (昭 50)

アクリロニトリルの放射線重合を尿素-エチレングリコール凍結溶液中-78°Cで行った。示差熱分析でこの系の熱挙動を調べ、重合速度と比較した。この凍結系の重合は尿素の存在で加速された。一方示差熱分析の結果からこの系は過冷却液体系であること、尿素含有率の増加とともに過冷却状態がより高温まで安定化されることが示された。過冷却状態で得られたポリマーのIRスペクトルからケテンイミン構造に基づく $2030\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が認められた。このことは生長ポリマーラジカルがラジカル $\text{>C=C=N}\cdot$ へ異化することがこの過冷却液体系において起りやすいことを示唆している。

含イミダゾール高分子の触媒作用

福井謙一, 清水剛夫  
日本化学繊維研究所講演集,  
32, 75~85 (昭 50, 10)

イミダゾリル基は、酵素においてヒスチジン残基として、その求核性に起因する特異な親核性触媒作用に直接または間接に関与している。現在まで、イミダゾリル基を含む多くの高分子が合成され、その触媒作用の検討が行われてきた。本報においては、それらをまとめ、特に高分子のもつイオン場のイミダゾリル基の触媒活性に与える影響の重要性を、高分子触媒の低分子モデルである各種のイミダゾール誘導体の触媒活性と比較して検討した。一般に、高分子触媒はその低分子モデル触媒より高い触媒活性を示す。高分子アニオン場を提供するポリアクリル酸型含イミダゾール触媒では、加水分解触媒活性が低分子触媒の活性に比較して10000倍以上となる。この効果が、高分子イオン場のイミダゾリル基の求核性変化への寄与と反応中間体の安定性への寄与であることを、実験的および理論的に結論した。この結論は、新たな高分子触媒設計の1指針となり得る。ここで合成したイミダゾリル基、カルボキシル基、水酸基が定序的に配列したビニルポリマー型高分子は、 $\alpha$ -キモトリブ

シンの酵素活性の約1/100の触媒活性をもつ。

## An MO-Theoretical Treatment of the Cationic Ring-Opening Polymerization. I. Ethylene Oxide.

G. Frenking, 加藤博史, 福井謙一  
Bull. Chem. Soc. Japan,  
48, 6~12 (1975)

酸触媒下のエチレンオキシド (EO) の開環重合の初期過程を理論的に検討した。EOとプロトン化EOの系の種々の立体配置について計算し、最適の反応経路を予測し実験的推量と一致する結果をえた。なお、相互作用が強くなるに従って、CC, CO結合やOCH角などがどう変るかについても検討した。この系の活性化エネルギーはEOとプロトン化EOの脱溶媒過程でもたらされることも見いだした。さらに、反応に最高被占-最低空軌道間の相互作用が支配的な役割を果すことも明らかにした。なお、重合の伝播過程も開始過程と同じ反応機構に基づいており、ここに得た結果で併せて説明できることも分った。

## Mechanism of 2+2 Cycloaddition and Related Reactions between Electron-donors and Electron-acceptors. Peroxide Quasi-Intermediate and Its Roles in the Reactions of $^1\Delta_g$ Molecular Oxygen with Olefins

稲垣都士, 福井謙一  
J. Am. Chem. Soc.,  
97, 7480~7484 (1975)

電子供与体 電子受容体間の熱的 (2+2) 環化付加反応が高い立体選択性を伴っておこる理由を明らかにするため、エチレンと一重項 ( $^1\Delta_g$ ) 酸素分子との反応をとりあげ、半経験的分子軌道法によりポテンシャルエネルギー面の形状をもとめ、さらに相互作用系の電子状態を知るために、関係のある電子配置の解析を試みた。その結果、三中心型相互作用構造は、反応座標上のある区間、安定化も不安定化もせず、平らなポテンシャル曲線をもたらし、パーエポキシド構造は準中間体ともよばれるべきあいまいな形で反応経路に関与することが示唆された。

また、二つのエチレンをパーエポキシド様に配置した

相互作用系の電子状態に比べてエチレンと一重項酸素はエチレンの最高被占軌道から一重項酸素の最低空軌道への電子の非局在化が顕著であることが認められた。このことは熱的 (2+2) 環化反応が電子供与体 — 受容体間で起りやすく、しかも立体選択性 (とくに供与体側での立体保持) が高い主因が三中心型相互作用にあることを示唆している。

## Chemical Pseudoexcitation and Paradoxical Orbital Interaction Effect

稲垣都士, 藤本 博, 福井謙一  
J. Am. Chem. Soc.,  
97, 6108~6116 (1975)

分子間相互作用エネルギーの三次摂動項のなかには、電子伝達配置を仲介として各分子の励起配置をとり込む項がある。この励起配置の混入の度合は相互作用分子の電子供与性 — 受容性関係が顕著になるにつれある程度まで増加することを最初の電子配置と伝達配置が縮退したと仮定して示し、以下の結論を得た。(1)強い供与体 — 受容体間の熱反応の中には、供与体 — 受容体関係の弱い場合の光反応の特徴をもつものがある。(2)普通光照射を必要とする反応が反応分子の一方と会合して供与体 — 受容体関係を強めるような触媒の存在下で光照射なしに起ったり、促進されたりする可能性がある。(3)このような場合反応分子の最高被占軌道間あるいは最低空軌道間の相互作用が普通の最高被占軌道 — 最低空軌道間の相互作用の代りに反応の重要な段階を支配する可能性がある。

以上の理論的結論にもとづいて、熱的 (2+2) 環化反応の領域選択性、基底状態と励起状態における反応の類似性と電子供与性 — 受容性関係との関連性について考察した。

## An Orbital Interaction Rationale for the Role of Catalysts

福井謙一, 稲垣都士  
J. Am. Chem. Soc.,  
97, 4445~4452 (1975)

二分子の相互作用の本性を解釈するのに応用され成功を収めている軌道相互作用の考えを、三分子間相互作用と考えられる触媒反応機構を考察するために拡張した。

エネルギー的あるいは軌道の対称性から不利な反応を促進するのに触媒がいかに作用するかを説明するために摂動法を用いて三分子の最高被占軌道および最低空軌道間の相互作用の重要性を指摘した。結果は種々の触媒反応、例えば、挿入反応、オレフィンの二量化および不均化反応、配位子の再結合反応、電子環式反応、骨格異性化反応、シグマ結合移動反応等の機構に応用された。

### 完全変換式定量発色管による微量の NO<sub>x</sub> 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,  
1975, 7号, 1186~1192 (昭50, 7)

低濃度のNO<sub>x</sub>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<sub>4</sub>Clの7.5%硫酸溶液の適当量を、500℃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4.0ml/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に対しそれぞれ±0.15~1.35ppmの精度をもって行なうことができた。

### アミン吸着の動的測定によるシリカゲル 担体の表面構造特性の検討

乾 智行, 村沢政実, 新宮春男  
触媒, 17, 4号, 109~112 (昭50, 10)

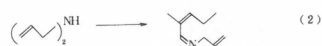
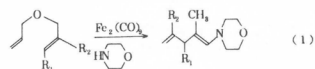
表面酸性を有し細孔構造の異なる二種のシリカゲル系担体について、常圧流通法による気相アミン吸着の動的測定をマイクロ熱天秤を用いて行なった。アミンの全吸着量は、主として物理吸着に当る等温溶出部分と、表面酸性点への化学吸着に当る表面残留部分(A<sub>R</sub>)とに分別

された。A<sub>R</sub>はアミン成分の沸点付近で最大値を示し、それより低温側では化学吸着速度支配、高温側では吸着平衡支配の温度依存性を示す。アミンの吸着ならびに溶出の速度についてElovich式と細孔内物質移動因子を考慮した一般速度式の適合を検討した結果、後者によって速度経過の全般がよく示され、Elovich式は比較的後期の速度範囲に適合する部分として後者に含まれることを認めた。

### Iron Carbonyl-catalyzed Reactions of Allyl Ethers and Amines Involving Claisen-type Rearrangement

木地実夫, 西村 敏, 山本和義, 古川淳二  
Bull. Chem. Soc. Japan,  
48, 3417~3418 (昭50, 11)

鉄カルボニル類によってアリルエーテルおよびアリルアミンは種々の異性化反応をおこす。アリルエーテルはモルホリン中でクライゼン型の転位をおこして、1,4-ジエニルアミンを与える(1)。ジアリルアミンは4-アザ-6-メチル-1,4-ノナジエンになる(2)。



### An Evaluation of the Effects of the Phosphorus Ligands on the Stereo- selectivity of a Nickel-catalyzed Reaction. The Reaction of Norborene with Acrylonitrile

吉川 暹, 青木邦広, 木地実夫, 古川淳二  
Bull. Chem. Soc. Japan,  
48, 3239~3242 (昭50, 11)

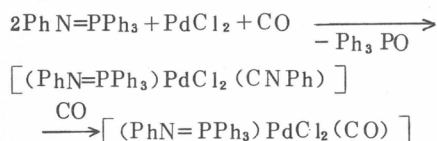
ニッケル触媒によるノルボルナジエンとアクリロニトリルの4+2の環化付加反応に及ぼすホスフィンの効果を検討した。ここではホスフィンの効果を電子的な効果と立体的な効果に分けて考えた。ホスフィンLの電子的なパラメーターとして、Ni(CO)<sub>3</sub>Lのν<sub>CO</sub>を、立体的なパラメーターとしてcone angleを用いた。この反応においては、生成物のexo-とendo-異性体比とcone angleの間に相関関係がみとめられたが、電子的なパラメータ

一の間には相関関係はみとめ難い。従って、反応の立体的な経路が決まる中間体においてホスフィンの立体効果は重要な役割を果たしていると考えられる。

### Witting-type Reaction of Carbon Monoxide with Triphenyl-(phenylimino) phosphorane Coordinated to Palladium. Novel Phenyl Isocyanide and Carbonyl Complexes of Palladium

木地実夫, 松村晃, 岡崎智, 拜師知行, 古川淳二  
Chem. Commun., 1975, 751 (昭 50)

$\text{Pd}^{\text{II}}$  塩の存在下に一酸化炭素と  $\text{PhN=PPH}_3$  が室温で反応してパラジウムのイソニトリル錯体とカルボニル錯体が得られる。この他に Wittig 反応のもう一つの生成物であり  $\text{Ph}_3\text{PO}$  が得られる。反応時間を長くするとイソニトリル錯体は最終的にカルボニル錯体に変化する。



### Phosphinated Polydiacetylene. Its Preparation and Use for Support of Rhodium Complex Catalyst

木地実夫, 門井 晶, 古川淳二  
Angew. Makromol. Chem.,  
46, 163~169 (昭 50)

2,4-ヘキサジーン-1,6-ジオールの *p*-トルエンスルホン酸塩のポリマーと  $\text{LiPPH}_2$  を反応させると剛直な主鎖をもつホスフィンポリマーが得られる。このポリマーに  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2]_2$  (ただし  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  = シクロオクテン) を錯化させると共役ジエンの水素化に対して活性な触媒が得られる。その他 2,3 のロジウムをこのホスフィンポリマーに錯化させ、触媒作用を調べた。

### The Potentiometric Behavior and the Interaction with Cu(II) Ion of Copolymers of Maleic Acid with Thiophene or Furan

古川淳二, R. C. Gupta, 小林英一  
Polymer Letters,  
13, 161~165 (昭 50)

無水マレイン酸とチオフェン, またはフランを AIBN 開始剤を用いて共重合させた。これを加水分解させて、カルボキシ基と非極性基をもつ電解質ポリマーを作った。この共重合体は  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの良好な錯化剤であることがわかった。これはポリマー鎖中の交互に分布しているチオフェンまたはフラン残基によりキレーション能が付与されているためと考えられる。

### Mechanism of Donor-Acceptor Alternating Copolymerization

古川淳二  
J. Macromol. Sci. Chem., A,  
9, 867~881 (昭 50)

$\text{EtAlCl}_2$  と  $\text{VOCl}_3$  系触媒によるブタジエンとアクリルモノマーとの交互共重合を速度論的に調べた。この共重合ではブタジエン-アクリルモノマー- $\text{EtAlCl}_2$  の三元錯体を経る機構と、三元錯体を生成しない機構が考えられる。Propagation の速度の最大値はある特定のモノマー組成のところでみとめられた。この組成は  $\text{EtAlCl}_2$  の量には無関係であるが、全モノマー量が増加すると減少する。このような事実は三元錯体を仮定すると説明できる。三元錯体の NMR, 生長ラジカルの ESR, ポリマーの交互性, などについても議論してある。

### Mechanism of Diene Polymerization

古川淳二  
Pure and Applied Chemistry,  
42, 495~508 (昭 50)

ニッケル触媒によるブタジエンの立体規則性重合は工業化されている。典型的な触媒は  $\pi$ -アリルニッケルポレートで代表される。シス重合の機構として、前末端二重結合の金属への配位 (いわゆる back-biting 配位) を提案した。即ち、シス体は anti- $\pi$ -アリルか

らのみ生成するのではなく、syn- $\pi$ -アリルからも生成する。添加剤の効果も議論した。電子供与性の添加物は触媒に配位するため back-biting を妨害するため trans 体しか与えない。一方電子受容性のアニオン配位子はこの立体障害を少なくするのでシーストランス 1:1 共重合体が得られる。

## Recent Developments in Alternating Copolymerization

古川 淳二  
J. Polymer Sci., Symposium,  
51, 105~118 (昭 50)

交互共重合体は有用なゴムとして、また機能性ポリマーとして特徴ある特性を示す。T<sub>g</sub> はそれぞれの成分のホモポリマーの平均値に近い。また T<sub>g</sub> は共重合体に含まれている diad のモル分率の平均で示される。

共重合体を得るにはいろいろな方法がある。オレフィン-ジオレフィンの場合は変形チグラー型触媒を用いる。ブタジエン-アクリルモノマーの場合は VOCl<sub>3</sub> と EtAlCl<sub>2</sub> を用い、三元錯体の生成を経て共重合反応は進行する。

双性イオン中間体を経る共重合、または開環重合によっても交互体を得ることができる。これらの反応についても言及してある。

## Polyester Readily Hydrolyzable Chymotrypsin

田伏岩夫, 山田秀徳, 古川淳二  
Polymer Letters,  
13, 447~450 (昭 50)

側鎖にベンジル基をもつポリエステルは、触媒量のキモトリプシンによって容易に加水分解される。即ち、最適性質を備えているポリエステルは、側鎖にベンジル基をもっていないポリエステルに比べ、キモトリプシンにより 4,000 倍も速く加水分解させる。この加水分解反応は極めて有効であるので水に懸濁されている粉末状ポリエステルでも容易に加水分解をうけ可溶化されてしまう。

## High Resolution Images of Molecular Crystals

小林 恵之助  
PROC. EMAG 75,  
251~256 (昭 50, 9)

高分解能電子顕微鏡によって得られる分子像の、解釈や、原子レベルの分解能に関する考察を行った。焦点位置を変化させて得られる一連の顕微鏡写真上の像を、空間の原子の配列、顕微鏡の光学的特性を考慮して、解釈しなければならない。分解能に関しては、短波長の高圧電子を用い、強励磁のレンズを用いて、球面収差を小さくする必要があり、500KVの加速電圧が、最適条件として選定される。分解能と関連して、試料の支持法や、放射線損傷の問題から、試料の選定と作製に留意しなければならない。像の記録(写真乾板)における感度、統計的雑音の解決も、像の分解能、画質に、重要な関係を持つが、実際的な試みとして、500KVの高分解能電子顕微鏡で得られた、二硫化モリブデンと塩素化銅フタロシアニンの分子像を、周期構造に基づいて写真上での重ね焼きを行い、画質の向上した画像を得た。

## Comments on the Morphology of Polymers Crystallized from Oriented Melts

天野敏彦\*, 梶田修司\*, 片山健一\* 旭化成  
Progr. Colloid & Polymer Sci.,  
58, 108~113 (昭 50)

ポリマー融液の流動による分子配向は、それに引き続いておこる結晶化に多大の影響を及ぼす。配向のない場合(球晶成長)と高度に配向した状態との中間領域で、結晶化物の形態を偏光顕微鏡を用いて観察した。その結果、のびり分子鎖よりなる結晶核の発生は一般的な配向結晶化の機構とは考えられず、むしろラメラの成長が一方(流れに直角の方向)に限定されていることの方が重要であることが分った。すなわち、球晶成長の初期に現われる束状構造が方向を揃えて発生する。これは従来の配向結晶化の機構に関する考え方(1.ラメラは放射状に生長するが、方向によって生長速度が異なる。2.繊維状核が発生する)とは異なる考え方である。この考え方をを用いると、球晶構造からラメラが一方に積み重ねられた構造への連続的構造変化をすべて説明しうる。

## On the Structure of 3,4-/cis-1,4-polyisoprene by $^{13}\text{C}$ .n.m.r.

W. Gronski, 村山宣道,  
H. -J. Cantow (フライブルグ大), 宮本武明  
Polymer, 17, 358~360 (昭50, 5)

$\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  系触媒で得られるポリイソプレン (PI) のマイクロ構造およびその連鎖分布を $^{13}\text{C}$  n. m. r. スペクトルを用いて検討した。 $^1\text{H}$  および $^{13}\text{C}$  n. m. r. スペクトルから評価されたPI試料のマイクロ構造は36% cis-1,4および64% 3,4-構造であった。cis-1,4および3,4構造単位に含まれるメチレン炭素と3,4構造単位中のメチン炭素のシグナルに微細構造が現われるが、観測される各シグナルの相対強度は一次マルコフ統計による計算結果とよく一致し、cis-1,4と3,4-構造の連鎖分布は交互性が強いことを示した。

## Zur stereospezifischen Polymerisation von Methylmethacrylat mit Grignard-Reagens

宮本武明, 友繁昌三, 稲垣 博  
Makromol Chem.,  
176, 3035~3050 (昭50, 9)

$n$ -ブチルマグネシウムクロライド-トルエン (-50°C) -メタクリル酸メチル (MMA) の系で得られるポリメタクリル酸メチル (PMMA) は、いわゆる立体錯体 (stereocomplex) であると報告 (T. Miyamoto and H. Inagaki, Polymer J., 1, (1970) 46) したことに関連し、本研究では、鋳型として isotactic (iso.) PMMA を用い、その存在下と非存在下でのMMAの重合を行なうことによって、このアニオン重合系におけるPMMA立体錯体の形成過程を検討した。iso.-PMMAは非存在下での通常の重合で得られる立体錯体の iso. および syndiotactic (synd.) 成分の立体規則性度はともに比較的高く、synd.-成分の分子量は iso.-成分のそれに比して非常に小さい。また、重合率と生成ポリマーの立体規則性度の関係は、重合の初期に iso.-鎖が生成し、つづいて、これを鋳型とした synd.-鎖の生長反応が進行していることを示唆する。事実、iso.-PMMA存在下での鋳型重合における生成ポリマーの

立体規則性度は、その重合の初期において高度に synd. であった。

## Thin-Layer Chromatographic Separation of Polymers by the Difference in End-Group

関 泰益, 宮本武明, 稲垣 博  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,  
53, 381~386 (昭50, 7)

既知のカルボキシル末端基数を有する種々のポリステレン (PST) をアニオン重合法により合成し、これらの標準PST試料を用いて薄層クロマト法による高分子物質の分離におよぼす末端基の効果を検討した。吸着-脱着機構に基づき薄層クロマト分離法を用いることにより、カルボキシル基のような極性末端基を有するPSTはその末端基数の違いのみによって互に完全に分離されることが見出された。一方、相分離機構に基づき分離では上記のような末端基の効果は実験的に検知される程度には現れなかった。

## Thin-Layer Chromatographic Identification of Chain Architectures of Styrene-Butadiene Copolymers

呑海信雄, 宮本武明, 稲垣 博  
Polymer J., 7, 577~583 (昭50, 9)

薄層クロマト法による、ステレン-ブタジエン (SB) 共重合体の配列様式、特にブロック構成様式の同定の可能性を調べるために、種々のモデルSB共重合体を合成し、これらの標準試料を用いてその分離展開挙動を検討した。適当な展開条件下では、試料の分子量および組成の影響を受けることなく、random, tapered, diblock および triblock SB 共重合体をそのモノマー配列様式の差異のみによって互に分離することが明らかとなった。上記の方法を種々の市販SB共重合体に応用し、その結果とGPCより得られた情報とに基づいてこれらのSB共重合体試料のブロック構成様式の同定を行なった。



## Apparent Specific Volumes of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers of Varying Microstructure and Composition

中沢 淳, 村上洋二, 小高忠男, 稲垣 博  
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,  
53, 387~391 (昭50, 7)

ランダム共重合体の見掛け比容  $v_2^*$  の組成依存性は直線関係によって近似できない場合が一般的である。この原因に関して、 $v_2^*$  が共重合体分子鎖中のモノマー配列様式、すなわち、dyads, triadsなどの出現確率に依存することにあるとする理論的示唆がなされていた

(H. Inagaki; Makromol. Chem., 75 (1964)217)。本研究はこの観点を実験的に証明する目的で、ランダム、交互およびブロック型ステレン (S) -メタクリル酸メチル (M) 共重合体および両ホモ高分子の  $v_2^*$  を実測し、SS-, SM-およびMM-dyadsの  $v_2^*$  への寄与を評価し、上記理論的予測の正しいことを示している。

## Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool II: Reduction of Wool in Concentrated Salt Solutions.

安藤 啓, 近土 隆, 坂口丈夫, 稲垣 博  
繊維学会誌, 31, T78~81 (昭50)

メリノ羊毛のコルテックス本体のみを、化学損傷を誘起することなく分取することを目的として、食塩飽和水溶液中でのチオグリコール酸による還元処理を行なった。すなわち、還元反応を繊維外周部のみに限定させ、クチクル部分のみを可溶化することを意図した。結果は我々の予想に反するものであったが、還元後カルボキシメチル化した羊毛の繊維断面の光学顕微鏡観察では、興味深い結果が得られた。塩基性染料染色により、オルソ、パラ両コルテックスの境界面に、明瞭な境界線が観測された。この境界線の出現の条件と成因について、実験的に研究し議論を行なった。

## Separation and Characterization of Keratin Components of Merino Wool III: Removal of Cuticle by Ultrasonic Irradiation

安藤 啓, 中村良治, 稲垣 博  
繊維学会誌, 31, T81~85 (昭50)

メリノ羊毛のコルテックス本体に、化学的、機械的損傷を与えることなく、クチクル細胞のみを完全に除去することを目的として、超音波照射実験を行なった。80%ジクロル酢酸水溶液が媒体として重要であることが判明した。さらに、ジクロル酢酸の種々の作用を検討した。クチクルの脱離は、セルメンブランコンプレックスと細胞間物質とが、ジクロル酢酸によって、溶解、分散されることにより起ると推定した。

## Photocyclodimerization of *p*-Methoxystyrene in the Presence of 1, 4-Dicyanobenzene

山本雅英, 浅沼 正, 西島安則  
J. C. S. Chem. Commun.,  
53~54 (昭50)

極性溶媒中において弱い電子受容体の存在下で、*p*-メトキシステレン (電子供与体) を紫外線照射することにより1,2-トランスージ (*p*-メトキシフェニル) シクロブタンが生成することが示された。

この光反応は無極性溶媒中でも、電子受容体なしでも起らない。*p*-メトキシステレンの蛍光は電子受容体の添加により強く消光される。反応機構としては励起*p*-メトキシステレンと電子受容体との間に電子移動が起り、*p*-メトキシステレンカチオンラジカルと電子受容体アニオンラジカルが生成する。このカチオンラジカルは基底状態の*p*-メトキシステレンの $\beta$ -炭素を攻撃してシクロブタンダイマーカチオンラジカルを生成し、このダイマーカチオンラジカルに電子受容体アニオンラジカルから電子が返されてシクロブタンダイマーが生成するものと考えられた。

## Photocyclodimerization of *p*-(*N,N*-Dimethylamino) styrene

浅沼 正, 山本雅英, 西島安則  
J. C. S. Chem. Commun.,  
56~57 (昭50)

*p*-(*N,N*-ジメチルアミノ)ステレン (I) を紫外線照射することによりシクロブタンダイマーが生成するが、極性溶媒中ではその二量体はトランス-1,2-ジ (*p*-*N,N*-ジメチルアミノフェニル) シクロブタン

であり、非極性溶媒中ではシス-1,2-ジ ( $p-N$ ,  $N$ -ジメチルアミノフェニル) シクロブタンが得られ、溶媒の極性により得られるシクロブタンの置換基の立体配置が異なることが示された。

(I) はイオン化ポテンシャルが低く、極性溶媒中では電子受容体なしでも光照射によりイオン化することが閃光分光法により示され、(I) カチオンラジカルが同定された。トランスダイマーは前報告のように (I) カチオンラジカルと (I) の反応により生成すると考えられ、シスダイマーはサンドイッチ型ダイマーカチオンか、あるいは (I) のエキサイマーを経て生成するものと考えられた。

### Photocyclodimerization of Styrene, $p$ -Methylstyrene and $\alpha$ -Methylstyrene in the Presence of 1, 2, 4, 5-Tetracyanobenzene

浅沼 正, 山本雅英, 西島安則  
J. C. S. Chem. Commun.,  
608~609 (昭50)

極性溶媒中で1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) 存在下にスチレンを紫外線照射することにより、シス-及びトランス-1,2-ジフェニルシクロブタン、更に主生成物として1-フェニル-1,2,4,5-テトラヒドロナフタレンが得られることが示された。非極性溶媒中ではこの反応は起らない。例外的にベンゼン溶媒では反応の加速効果が認められた。微量の水分の影響が調べられたが、殆んど影響はなかった。直接光励起では励起一重項状態からはシスダイマーが、励起三重項状態からはトランスダイマーが主に生成することが知られているが、電子受容体の存在下での光反応では1-フェニルテトラリンが主生成物になることが示され、これはスチレンとTCNBとの光電子移動反応を経て生成するスチレンカチオンラジカルの特徴的な反応と考えられた。 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンについてもほぼ同様な結果が得られた。

### 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  
日本化学繊維研究所講演集, 32, 41~54 (昭50)  
ナノ秒時間領域における蛍光発光の減衰過程を測定す

る方法のうちで、現在最も感度が高く、精度の良い方法である単一光子計数法の測定原理、装置と測定方法について説明した後、その応用例として蛍光性分子ピレンの蛍光がヘキサコロルパラキシレン (HCPX) により動的消光を受ける現象をこの方法を用いて研究した。

ピレンの蛍光減衰挙動はこの方法を用いて精度良く測定されるので、ピレン蛍光がHCPXにより二分子的な動的消光過程で消光されるとして、その減衰曲線の解析からピレンとHCPXの拡散係数の和 $D$ と消光の作用球半径 $R$ が求められた。プロピレングリコール溶媒 (30°C) 中で $D = 1.28 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $R = 2.06 \text{ \AA}$  である。これらの値を用いて、定常光励起下における蛍光消光のStern-Volmerプロットがよく再現されることが示された。

### Relation Between the Crystal Structure of Polymers and the Elastic Modulus of Polymer Crystals in the Direction Perpendicular to the Chain Axis

桜田一郎, 梶 慶輔  
Makromolekulare Chemie Suppl.,  
1, 599~620 (昭50)

高分子の結晶格子の分子鎖軸に直角方向の弾性率 $E_t$ は、高分子の分子間力にもとづくものであり、それはX線回折によって求めることができる。 $E_t$ の計算の際に使用される“応力均一分布の仮定”が正しいことを、まず実験的に証明した。次に、種々の構造のよく知られている高分子化合物の $E_t$ を求め、その結果について、分子間力の見地から検討を加えた。水素結合や、双極子の作用は $E_t$ を高め、結晶の乱れや、長い側鎖の存在は、 $E_t$ を減少させる。 $E_t$ 値測定の特異な応用例として、共重合体の $E_t$ 値は、モノマーが結晶格子内に存在するか否かの判定に役立つことを知った。

### Degradation of Cellulose by Gamma-Ray-Irradiation

桜田一郎, 梶加名子, 岡田紀夫, 土屋明子  
Cellulose Chemistry and Technology,  
9, 503~511 (昭50, 9)

セルロースのガンマ線による分裂反応を、室温で、空気存在下および存在下で行ない、分裂反応を、粘度

法ならびに浸透圧法で研究した。多くの場合には、測定はセルロースを硝酸化して三硝酸セルロースにしてから実施した。照射したセルロースを、そのまま常法によって、銅アンモニア溶液に溶解し、その粘度から計算した重合度は、これを硝酸セルロースにかえてから粘度法で求めた重合度より一般に低かった。これは、セルロースの照射によって、分子の直接の分裂が起るのみでなく、同時にアルカリに対して鋭敏なグループが形成され、それが銅アンモニア溶液に溶解する際に切断することを示唆するものと思われる。この解釈の正しいことは、照射したセルロースを、まずアルカリ中で煮沸し、ついで硝酸化して、硝酸セルロースの重合度を求めることによって、実験的に確かめることができた。このような注意の下に、求められたセルロースの放射線による直接分裂のG-値は、3.0であり、これは照射中の空気の存否には無関係であり、また、アルカリに対して鋭敏なグループ生成のG-値は3~4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られているものの外、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る者
- 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             |
| 〃       | 数 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   | 京都大学名誉教授             |
| 〃       | 福 井 謙 一   | 京都大学教授               |
| 〃       | 原 耕 作     | 三菱レイヨン株式会社取締役研究開発本部長 |
| 〃       | 菊 地 義 郎   | 株式会社興人 管財人代理         |
| 〃       | 佐 藤 涉     | 鐘紡株式会社 常務取締役         |
| 〃       | 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       |
| 〃       | 安 井 昭 夫   | 株式会社クラレ 中央研究所所長      |
| 監 事     | 横 山 恒 雄   | 京都大学事務局経理部長          |
| 〃       | 中 山 暢 三   | 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. 33

(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Vol. 33, 1975)

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

---

日本化学纖維研究所 第 33 回 講演集

昭和51年10月10日 印刷  
昭和51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 Koenshu  
Vol.33  
(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Jaqan:Vol.33)

October 1976