

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 34 集

昭 和 52 年 10 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 34 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 34
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 34)

October 1977

昭 和 52 年 10 月

財団 法人 日本化学繊維研究所 講演集 34集

〔第34回講演会：日時・昭和51年10月7日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

ハイドロゲルの二、三の性質について	(1)
京都大学工学部 高分子化学教室 京 都 大 学 化 学 研究 所	篠 義 人 堀 井 文 敬
含ラクトンポリマーの合成とその膜による選択的イオン輸送ならびに2～3の機能 ...	(11)
京都大学工学部 石油 化学 教室 〃	清 水 剛 夫 福 井 謙 一
α -キモトリプシンの作用機構に関する研究	(21)
京都大学工学部 高分子化学教室 〃 〃 〃	功 刀 滋 池 田 和 彦 広 原 日 出 男 伊 勢 典 夫
n-アルカンおよびその同族体の状態方程式	(31)
京都大学工学部 高分子化学教室 〃 〃	浜 田 文 将 藤 沢 幸 一 中 島 章 夫
ビニルモノマーの放射線による重合	(41)
京 都 大 学 (名 誉 教 授)	桜 田 一 郎
高分子のエキサイマー発光について	(55)
—電子励起状態の分子内相互作用における分子構造・分子運動の効果について—	
京都大学工学部 高分子化学教室 〃 〃	西 島 安 則 山 本 雅 英 伊 藤 紳 三 郎
高分子溶融体および濃厚溶液の粘度の理論	(77)
京 都 大 学 (名 誉 教 授)	古 川 淳 二
研究報告抄録	(91)
登録・特許・その他	(113)
〔附〕財団法人日本化学繊維研究所寄付行為	(119)

ハイドロゲルの二、三の性質について

筏 義人^{*}，堀井文敬^{*}

1. 緒 言

ハイドロゲルとは、水には溶解しないが、多量の水を含有する高分子物質（水含量 $> 20\%$ ）の総称である。最近、このハイドロゲルは生体親和性が高いので、医用高分子材料として注目されている。¹⁾またその水透過性の高いことをを利用して限外汎過膜として用いることもできる。生理活性物質をゲルの内部に包埋すれば、徐放性高分子医薬ともなろう。その他、高含水性を生かしたいろいろの用途が考えられている。

本報においては、このハイドロゲルの基礎的な性質のうち、特にPVAハイドロゲル膜の引張特性について詳しく述べ、ハイドロゲル中の水の挙動および水透過性についても簡単にふれる。

2. PVA ハイドロゲルの引張特性²⁾

2.1 実験方法

2.1.1 架橋方法

PVAの架橋は、グルタルアルデヒド(GA)³⁾あるいは電子線⁴⁾を用いて行なった。いずれの方法で架橋した場合にも、沸騰水で十分に煮沸し、ゾル部分の除去と結晶領域の“溶解”を行なった。

2.1.2 未架橋フィルムの熱処理および膨潤処理

PVAフィルムの熱処理を70°Cから180°Cの熱風乾燥器中で5分間行ない、室温の水中で膨潤させた。また、未熱処理フィルムを180°Cにて3倍および4.5倍延伸後、30°Cから80°Cまでの温度の水に膨潤平衡させることによっても未架橋水膨潤膜を作製した。この膜の引張特性は、あらかじめ沸騰水で煮沸することなく、単に室温の水中で膨潤平衡に達してから測定した。

2.1.3 引張特性値の測定

水膨潤膜を2mmあるいは3mmの短冊状に切断し、テンションUTM-II型引張試験機を用いてその応力-ひずみ曲線を求めた。チャック切れ防止のため、クランプする部分の膜部をあらかじめ乾燥して測定した場合もある。引張スピードは10mm/min, 試料幅は1.0~1.3.5mm, 測定温度は20°Cである。測定はときどき膜に水を与えながら空気中で行なった。測定値は、水膨潤膜の初期単位断面積あたりの値で示した。

* 京都大学工学部高分子化学教室

2.2 結果と考察

2.2.1 電子線架橋膜の強度

PVAを水溶液状態、未熱処理および熱処理フィルムの水膨潤状態で電子線架橋して得た膜の強度を図1に示す。水溶液照射の場合、線量が高くなると、得られたゲルの強度は低くなり、PVA重量分率 w_p の高い膜を得るのは困難であった。

2.2.2 GAによる架橋膜の強度

GAで架橋する前にあらかじめ、PVAを180°Cにて3倍および4.5倍延伸した。1倍延伸(未延伸)の場合には熱処理を行なっていない。得られた結果を図2に示す。図には参考のため二軸熱延伸フィルムの結果も示した。図中の点線については後ほど説明する。図2から明らかなように、膜の引張強度には、架橋前におけるフィルムの延伸および熱処理の影響は認められない。この結果は、フィルムを電子線で架橋した場合にも熱処理効果が現われなかつたことと一致する。しかし、図2には w_p の増加とともに強度が急激に増大したのち、極大値をへて減少する傾向が認められる。

図3は、図2の結果のうち代表的な応力-ひずみ曲線を示したものである。膜の w_p が低い場合には、低い張力下でも膜が大きく伸びるが、膜の w_p が高くなると、ある程度伸びたところで応力はかなり急激に高くなってくる。しかし、 w_p がさらに高くなると、応力の急上昇部が途中で消失する傾向があり、比較的低い伸度で切断する。図3には、比較のために結晶領域を含む未架橋水膨潤膜の結果も示した。立上がり部の挙動は明らかに結晶を含まない架橋膜と異なっている。

膜の w_p が高いということは、それだけ架橋密度が高いことを意味する。架橋密度が高くなれば、単位断面積あたりの、強度を与える有効分子鎖数も一般には増大するはずである。図2の点線は、 w_p から計算した水膨潤膜の単位断面積あたりの総分子数を、実測強度の極大値に曲線が一致するように示したものである。実験値との相関はきわめて悪い。これは、主として架橋の不均一性に起因すると思われる。水溶液架橋ゲルがきわめて弱いのは、架橋の不均一度が最も高いためいわゆる“gel ball”⁵⁾が生じた結果と考えられる。架橋が統計的に導入される

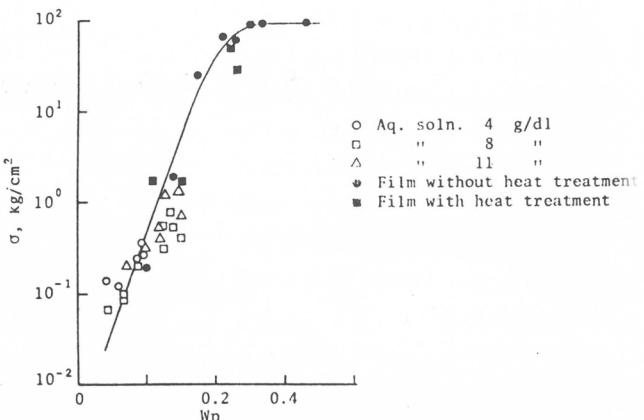


Fig. 1. Tensile strength σ of water-swollen PVA membranes prepared by electron beams irradiation.

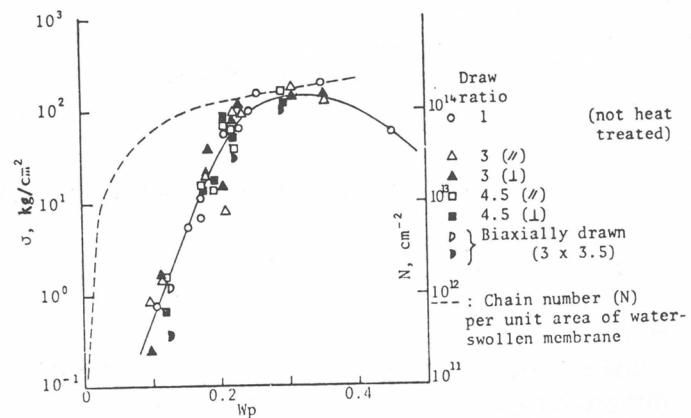


Fig. 2. Tensile strength σ of water-swollen PVA membranes prepared by acetalization with glutaraldehyde.

と分子量分布がきわめて不均一になることはゲル化の理論⁶⁾からも明らかなので、たとえ固体状態で架橋しても、多少ともgel ball が生じ、それらは鎖長にも分布のある少数の分子鎖でしか連結されていないと思われる。しかし、架橋密度が高くなるとgel ball と弱い部分との密度差は平均化されてくるので、クラックが生じにくく、強度は増大する。図2に示した w_p - 分子鎖数曲線も定性的には w_p が高いほど、膜強度が高くなることを示している。ところが、架橋膜の場合、 w_p 、つまり架橋密度が高くなると、強度は逆に低下している。この低下の原因は、多くの架橋体の強度に対して指摘されているように⁷⁾、いわゆる配向効果に起因すると考えられる。

2.2.3 結晶領域が架橋点の水膨潤膜の強度

以上に示した結果は、いずれも試料PVAに化学結合による架橋点を導入後、試料を沸騰水に投入して結晶領域を“溶解”してしまった膜に関するものであった。ところで一般に、PVAは、架橋結合が存在しなくとも、結晶領域がいわゆる物理架橋となって水不溶性である。

このような未架橋フィルムを、あらかじめ種々の温度で熱処理し、それを常温の水で膨潤することによって w_p の異なる水膨潤膜を作製し、その強度を測定した。得られた結果を図4に示した。興味あることに、この場合には、結晶領域を含まない化学架橋膜と異なり、 w_p の増大とともに強度は単調に増大しており、レベルオフも認められない。図4には、PVAフィルムを3倍および4.5倍熱延伸後、種々の温度の水で膨潤することにより種々の w_p をもたせた膜についての結果も示した。この場合にも強度の極大は現われない。

このように、 w_p が増大するほど、強度が単調に大きくなっているのは結晶化度が高くなるほど、分子は有効に引張方向に配列できるようになるためであろう。延伸方向とその垂直方向の引張強度との間に差異があるのは十分に予想されるところである。延伸フィルムを化学架橋した場合、延伸効果が認められなかったのは、架橋体を煮沸したためであることがわかる。

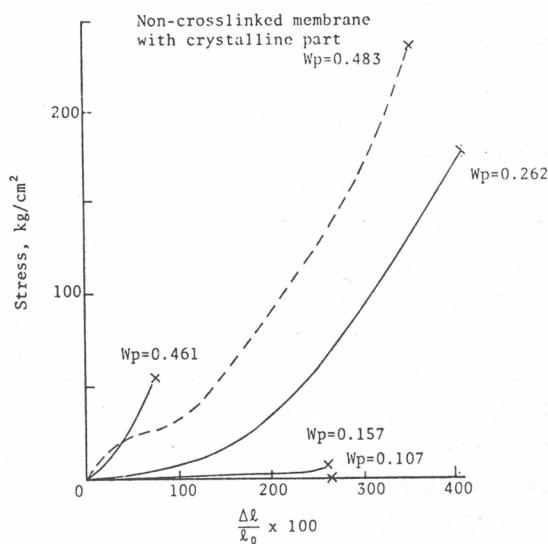


Fig. 3.
Typical examples of stress-strain curves for water-swollen PVA membranes prepared by acetalization with glutaraldehyde.

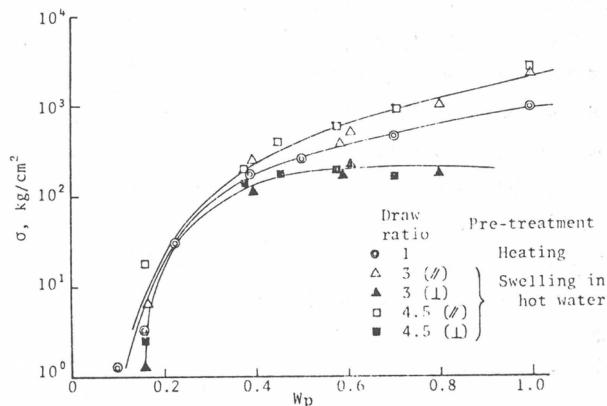


Fig. 4. Tensile strength σ of water-swollen PVA membranes without crosslinkage.

2.2.4 切断伸度

図5は、PVA水溶液および水膨潤フィルムを電子線で架橋することによって得た膜の引張切断時の伸度を示したものである。強度の場合には、両者の間で有意義な差異は認められなかったが、切断伸度に対しては、図5からも明らかのように差があり、また極大も認められる。水溶液照射で得られたゲルはほとんど伸びずに切断してしまった。種々のフィルムを水膨潤状態にてGAにより架橋した膜の切断伸度を図6に示した。伸度にも強度と同じく極大が認められるが、極大を与える w_p は強度のそれよりはるかに低い。それに対し、図7に示したように、結晶を含む非化学架橋膜の場合には少し様子が異なる。すなわち、熱処理のみの場合、伸度の極大は高 w_p 側にずれている。同じ傾向が延伸フィルムの延伸方向に対して垂直方向における伸度にも現われるようである。延伸方向に対して平行方向の場合は、逆に極大ははるかに低 w_p 側にずれている。

架橋膜では、一般的には、架橋密度が高くなると伸度は減少すると考えられるが、図5、6の結果によれば、 w_p とともに最初伸度は増大している。この主原因は、 w_p の低い膜は、gel ball が存在する上にそれを連結している架橋点間分子鎖の鎖長分布が不均一なために膜強度が非常に低く、膜が十分伸びる前に切断してしまうためと考えられる。

2.2.5 弹性率

図8にこれまで述べたすべての膜の初期弾性率をまとめて示した。明らかに、化学架橋膜の測定値も

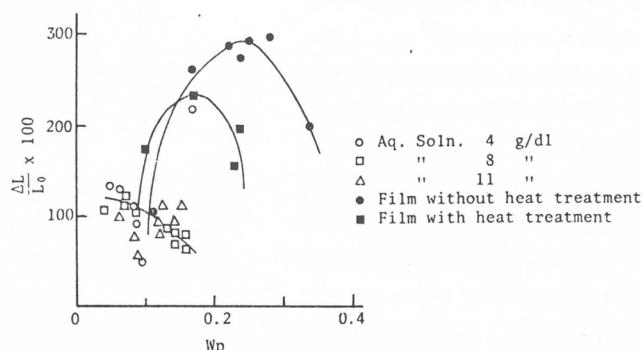


Fig. 5. Elongation at break of water-swollen PVA membranes prepared by electron beams irradiation.

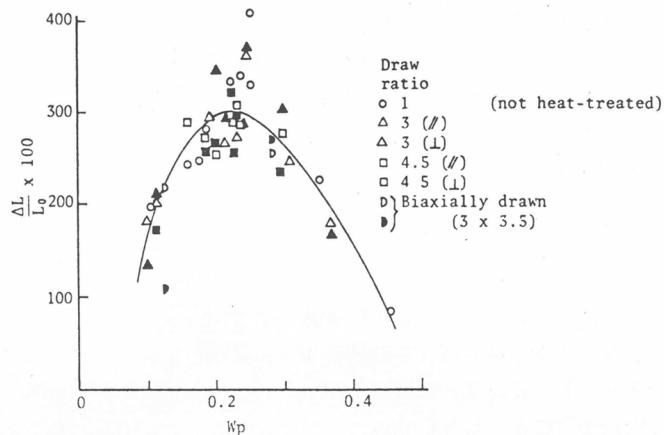


Fig. 6. Elongation at break of water-swollen PVA membranes prepared by acetalization with glutaraldehyde.

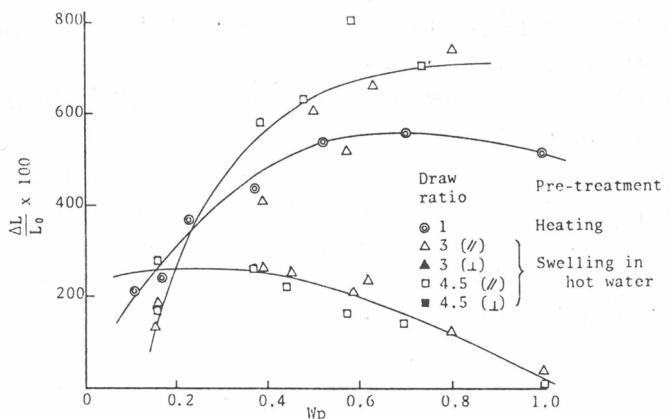


Fig. 7. Elongation at break of water-swollen PVA membranes without crosslinkage.

非化学架橋膜のそれも、弾性率は1本の曲線上にのっている。また、強伸度を見られた極大も認められない。

膨潤体の小変形下における張力に関する理論⁸⁾と膨潤理論⁹⁾とを組み合わせることによって膨潤体中の w_p と初期弾性率との関係が得られる。この関係式をプロットしたのが図8の曲線である。図にみられるように、定性的には測定値と理論曲線とはかなりよく一致している。絶対値の不一致の原因は、架橋の不均一性、つまり膨潤度には関係しているが、弾性には直接寄与していない高分子鎖が多く存在するためと思われる。

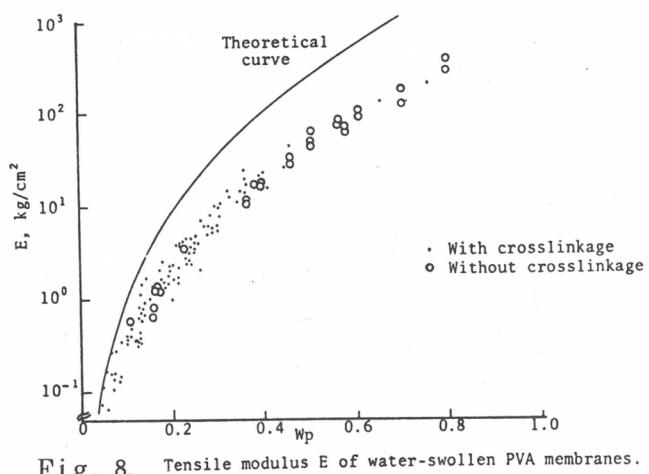


Fig. 8. Tensile modulus E of water-swollen PVA membranes.

3. ハイドロゲル中の水の挙動^{10,11)}

ハイドロゲル中の水の構造を明らかにすることは、水および溶質の透過性あるいはゲルの生体適合性を議論する上でも重要である。親水性高分子に含有されている水は大別して2種類存在するとかなり以前から指摘されている。1つは高分子と水素結合等により結合している“bound water”であり、他は純水の水と同じような挙動をする“free water”である。われわれは低含水量の膜のDSC曲線に水の融解による吸熱ピークが出現しないことから電子線で架橋した各種ハイドロゲル中の水の融解をDSCにより測定してnon freezingな水の量を決定した。また含水量の比較的高い膜の水の融解によるDSC曲線に2つの吸熱ピークが見られることからfreezingな水には2つの状態の存在することを見い出した。

3.1 実験方法

ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリルアミド(PAAm)、ポリビニルピロリドン(PVP)、メチルセルロース(MC)の水溶液、およびPVAの水膨潤フィルムをガラス板の間にはさみ、 $1.0 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ の線量率の電子線を照射することによって架橋ハイドロゲル膜を作成した。²⁾ベンザール化PVAはPVA架橋膜を30°Cでベンザール化して得た。

DSCの測定はPerkin Elmer DSC-1Bにより-60°Cまで冷却後、10°C/minの昇温速度にて-50~30°Cの温度範囲で行なった。試料の含水量はDSC測定後の試料を105°C、24時間以上乾燥したときの重量減少から求めた。

3.2 結果と考察

図9および10にPEO、PVAゲルの典型的なDSC曲線を示す。いずれの場合も低い含水量($\text{g H}_2\text{O/g dry polymer}$)のゲルでは吸熱ピークは認められずnon freezing waterが存在することがわかる。一方、含水量が高くなると2つの吸熱ピークが認められる。これらはいずれもゲル中の融解に帰因すると考えられ、freezing waterに2種の水が存在することは明らかである。

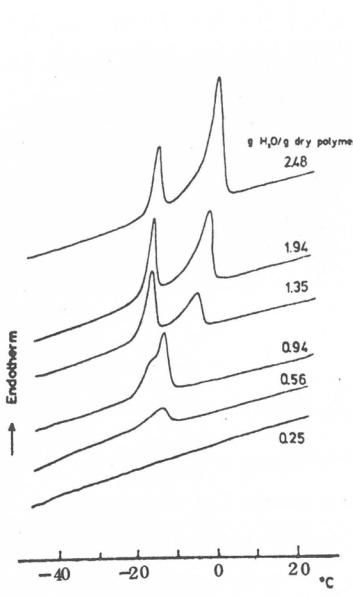


Fig. 9. DSC curves for the PEO hydrogels.

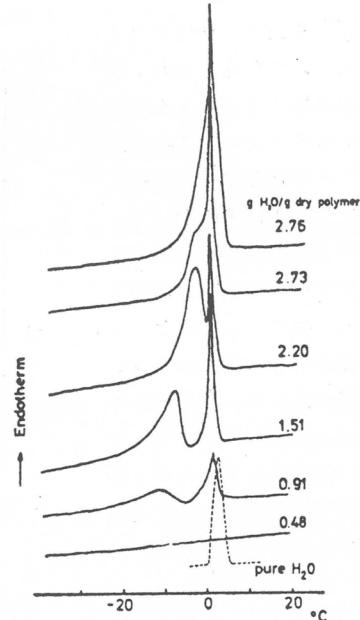


Fig. 10. DSC curves for the crosslinked PVA hydrogels.

る。いま高温で融解する水を W_{fI} 、低温のそれを W_{fII} とする。PEOゲルでは W_{fI} の融解ピーク温度は含水量の増大とともに高温側にシフトし純水の融点0°Cに近づくが、 W_{fII} のそれは-20°Cからほとんど変化しない。PVAゲルの W_{fI} の融解ピークはほぼ0°Cであるが、 W_{fII} のそれは-10°C付近から含水量の増大とともに0°C近傍まで増大する。全吸熱ピークの面積からポリマー1g当りの全吸熱量を計算し、含水量との関係をPEOについて示したのが図11の実線である。図には W_{fI} と W_{fII} の各ピーク面積から求めた吸熱量も示した。全吸熱量曲線は含水量の低いところでは若干曲率をもつが含水量が高くなると直線となり、その傾きは純水の融解熱(7.9.7 cal/g)とほぼ一致する。 W_{fI} の場合も含水量の増大とともに同じ傾きの直線となりこの水が通常のfreezing waterに相当する。一方、 W_{fII} のそれは含水量の低い部分で増大したのち一定となり、30 cal/g前後の低い融解熱をもつ。一定

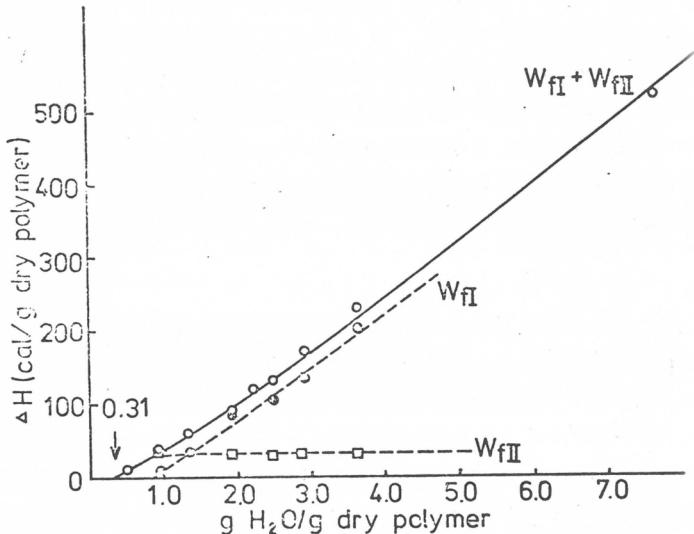


Fig. 11. Heat of fusion of W_{fI} and W_{fII} as a function of water content for PEO hydrogels.

値に達した W_{fII} の量と、DSC 曲線に吸熱ピークが現われない含水量の最大値として求めた non freezing な水 (W_{nf}) の量を、種々のハイドロゲルについて求めた結果を表 1 に示す。極性

Table 1. Contents of nonfreezing water (W_{nf}) and freezing water (W_{fII}) in various hydrogels.

Hydrogel	W_{nf}		W_{fII}	
	g H ₂ O g polymer	mol H ₂ O base mol	g H ₂ O g polymer	mol H ₂ O base mol
PVA	0.62	1.5	1.11	2.7
Benzalized PVA	0.38	—	—	—
PEO	0.31	0.8	0.82	2.0
PAAm	0.50	2.0	0.11	0.4
PVP	0.71	4.4	0.07	0.4
Gel Cellophane	0.27	2.4	1.7	1.53
Cuprophane	0.31	2.8	—	—
MC	0.39	—	0.5	—

基当りの W_{nf} の数は PVP を除き約 1~2 であり親水性水和水とみなせる。 W_{fII} の値は PVA やゲルセロファンで大きく PAAm, PVP 及び MC ゲルでは小さい。 W_{fII} が飽和しているゲルについて求めた W_{fII} の融解熱は PVA, PEO, PAAm でそれぞれ 69, 52 及び 68 cal/g H₂O となり、いずれにおいても純水の 79.7 cal/g H₂O より低い値である。上述の DSC 曲線からは融点を正確に決定することは難しいので、融解エントロピー ΔS を算出することはできないが概算によればこの ΔS も純水の値より低くなる。これらのことから W_{fII} は融点以下ではかなり乱れた氷を形成し、融点以上ではかなりの構造をもった状態の水として存在するものと思われる。さらに、その含量の少ないことから親水性水和水のごく近傍に存在するものと考えられる。

4. ハイドロゲルの水透過性^{12, 13)}

4.1 実験方法

2 個の等容積 (10 ml) セルの間にハイドロゲル膜をはさんだのち、ボルトで締めつけ、両セルの上部に毛細管を立てイオン交換水を注入した。膜の有効面積は 10.0 cm² である。加圧は毛細管に接続した窒素ポンベを用いて行ない、水の透過速度は半径 0.0522 cm の毛細管内の水のメニスカスの時間変化を追跡することによって求めた。測定はセルを 30 °C に保たれた二重恒温槽に浸漬して行った。

4.2 結果と考察

ハイドロゲルの水透過速度の代表例として、図 1 2 に、結晶成分を含まないと考えられる沸騰水処理した PVA ハイドロゲル膜の結果を示す。膜厚 Δx は試料により異なる。図には市販透析用セロハン膜 (Seamless Cellulose Tubing 20/32, Visking Co.) の結果も示したが、PVA 膜の水透過速度に比較して低い。透過速度の圧力依存性は含水率が高くなると直線性から背離している。これは膜の含水率が高いほど、加圧による膜の圧縮化が起こりやすいためであろう。そこで、この圧縮化を考慮する必要がないように曲線の初期勾配から一定圧 (ここでは 1 気圧とした) のもとの透過速度を求め、さらに膜厚が 1 cm のときの透過速度に換算した。この数値をここでは透過度

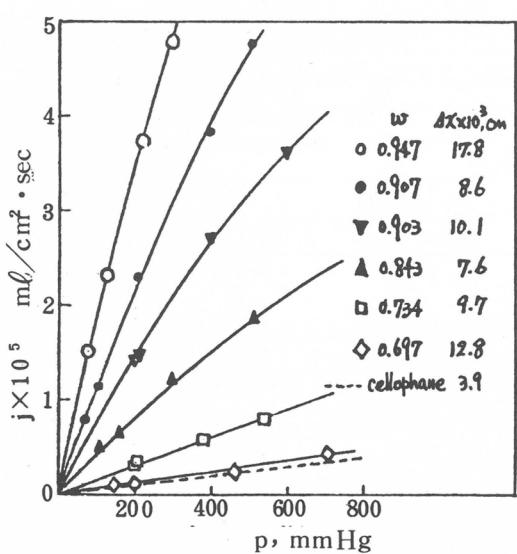


Fig. 12. Flux of water through the PVA membranes after boiling with water (30 °C)

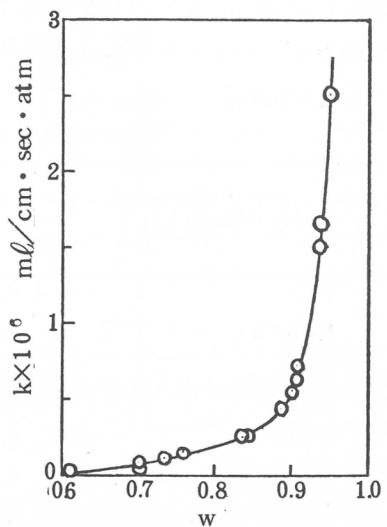


Fig. 13. Dependence of permeability of water in crosslinked PVA membranes on water content of membranes (30 °C)

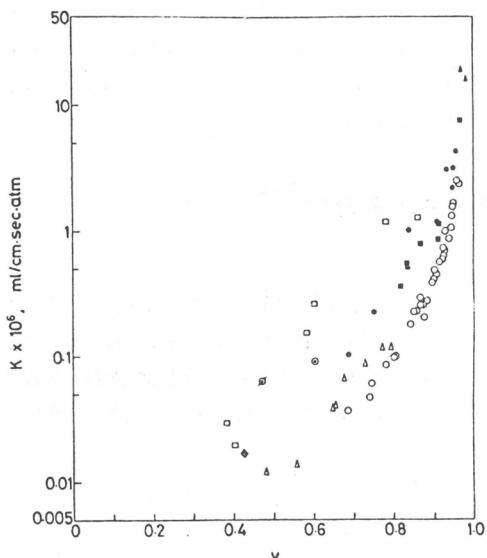


Fig. 14.

Dependence of permeability (K) of water at 30°C in hydrogel membranes on the volume fraction of water (v): (○) PVA; (Δ) benzalized PVA; (\bullet) PAAm; (\blacksquare) PVP; (\blacktriangle) PEO (10,000); (\circ) Cuprophane; (\diamond) cellophane for dialysis; (\square) poly(glycerol monomethacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate), by H. Yasuda, 23–24°C; (ϕ) Cuprophane, by H. Yasuda, 23–24°C.

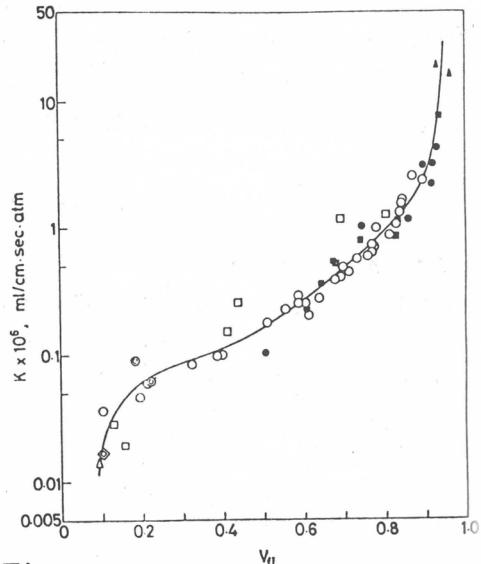


Fig. 15.

Dependence of permeability (K) of water at 30°C in hydrogel membranes on the volume fraction of freezing water (V_f): (○) PVA; (Δ) benzalized PVA; (\bullet) PAAm; (\blacksquare) PVP; (\blacktriangle) PEO (10,000); (\circ) Cuprophane; (\diamond) cellophane for dialysis; (\square) poly(glycerol monomethacrylate) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate), by H. Yasuda, 23–24°C; (ϕ) Cuprophane, by H. Yasuda, 23–24°C.

とよび k で表わす。この k と含水率 w との関係をプロットしたのが図 13 である。

図 14 は、種々のハイドロゲル膜の水透過度と含水率の関係をまとめたものである。図にみられるように、同一含水率においては、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル (PHEMA) 系および Cuprophane の透水度が最も高く、PVA ゲルのそれが最低である。PAAm および PVP はその中間の透水度を示す。しかし、ここで興味あることには、DSC 測定から求められた自由水 W_{f1} の膜中含率に対して透水度を再プロットすると、図 15 にみられるようにハイドロゲルの種類に無関係に実験データはほぼ 1 本の曲線にのっている。この結果は、ゲル膜の水透過には全水中の自由水が密接に関与していることを示唆している。

本実験にご協力いただいた京大工高分子化学教室 三田共栄氏、アイセロ化学 高見信氏および原研大阪研の畠田元義氏に感謝します。

文 献

- 1) A. S. Hoffman and B. D. Ratner, *Synthetic Hydrogels for Biomedical Applications in Hydrogels for Medical and Related Applications*, Ed. by J. D. Andrade, ACS, Washington, 1976.
- 2) 筏義人, 堀井文敬, 第 24 回高分子討論会講演要旨集 (II), p. 763 (1975, 大阪).
- 3) 筏義人, 堀井文敬, 第 23 回高分子討論会講演要旨集 (II), p. 805 (1974, 東京).
- 4) 筏義人, 三田共栄, 堀井文敬, 桜田一郎, 畠田元義, 第 24 回高分子学会年次大会講演要旨集 (II), p. 462 (1975, 東京)
- 5) S. S. Labana, S. Newman, and A. J. Chomppf, "Polymer Networks, Structural and Mechanical Properties", Ed. A. J. Chomppf and S. Newman, Plenum Press, 1971, p. 453.
- 6) T. Kimura, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1884 (1962); 19, 777 (1964).
- 7) G. M. Bartenev and Yu. S. Zuyev, "Strength and Failure of Visco-Elastic Materials", Pergamon Press, 1968.
- 8) P. J. Flory, 「高分子化学」(丸善, 1956), p. 446.
- 9) 同上, p. 524.
- 10) 高見信, 堀井文敬, 北丸竜三, 筏義人, 三田共栄, 畠田元義, 第 34 回日化会春季年会予稿集 II, p. 909 (1976, 平塚)
- 11) 高見信, 堀井文敬, 北丸竜三, 筏義人, 第 25 回高分子年次大会予稿集, 25 (2), 426 (1976)
- 12) 筏義人, 堀井文敬, 第 23 回高分子討論会講演要旨集, p. 805 (1974, 東京)
- 13) 筏義人, 三田共栄, 畠田元義, 第 25 回高分子年次大会予稿集, 25 (1), 31 (1976).

含ラクトンポリマーの合成とその膜による 選択的イオン輸送ならびに2~3の機能

清水剛夫^{*}・福井謙一^{*}

1. はじめに

今日、膜を通しての物質輸送を利用した膜による物質分離の方法は、極めて重要な研究課題となってきた。その一部は、既に実用化されつつあり、省エネルギー、ならびに能率の点から、大いに利用されようとしている。膜機能の発現は、物理的因子によるものと化学的因子によるものの2つに大別できるが、現在、前者によるものが圧倒的に多い。

演者らは、後者による機能発現の意図のもとに、先ず、ラクトンの開環反応および閉環反応を機能として利用できる2~3の含ラクトンポリマーを合成し、それらによって得られる膜を用い、とくにアルカリイオンの選択透過性を中心に膜機能を検討した。

特定イオンの輸送は生体膜の共通の機能であり、細胞膜のイオン能動輸送、酸化的りん酸化におけるプロトン輸送、神経膜興奮における Na^+ と K^+ の選択的透過などに具体的にみられるところである。しかし、これらはほとんど分子レベルのディメンジョンの液膜的構造をもった膜である。このような機能を合成膜で発現させることは重要な課題の1つといえる。演者らは、これを構造の安定な且つ機械的強度の大きい高分子膜をもって実現することを当初の目標とした。

2. 含ラクトンポリマーの合成

2.1 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)の合成¹⁾

3-ビニル-1,4-ブチロラクトン(β -VL)は、2-ブテン-1,4-ジオールとオルト酢酸エチルより得た。²⁾ これとシアノエチレン(AN)を塊状で、過酸化ベンゾイル(BPO)または2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として共重合を行なった。第1表に、BPOによる70°Cにおける共重合の結果を示した。

β -VLは、単独では極めて重合し難く、7日間反応しても収率は僅かに0.3%であった。同一条件下では、モノマーのAN分率が高いほど、ポリマーの重合度は高かった。これは β -VLがアリル型の安定ラジカル構造をとりやすいためであると考えられる。

第1図に、この共重合反応の共重合曲線を示した。Fineman-Ross法により、ラジカル反応性比、 $r_{\beta\text{-VL}} = 0.058$, $r_{\text{AN}} = 4.6$ を、またLewis-Mayo法により、 $r_{\beta\text{-VL}} = 0.078$, $r_{\text{AN}} = 4.7$ を得た。図中、実線は、 $r_{\beta\text{-VL}} = 0.058$, $r_{\text{AN}} = 4.6$ のものである。ANのQおよびe値³⁾から、 β -VLのQおよびe値を、それぞれ0.033および0.053と決定した。これらの値は、

* 京都大学工学部石油化学教室

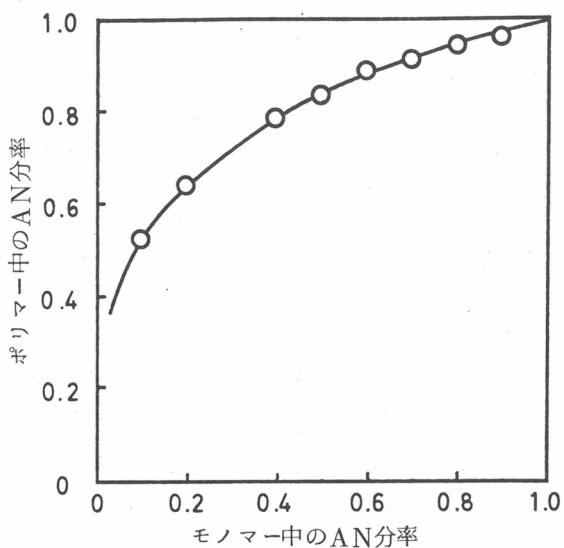
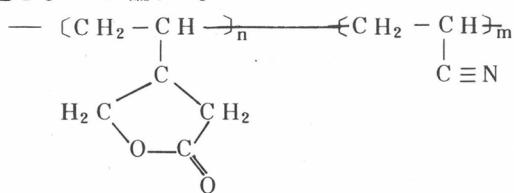
第1表 3-ビニル-1,4-ブチロラクトン(β -VL)とシアノエチレン(AN)の共重合

モノマー β -VL/g	AN/g	開始剤 BPO/mg	重合時間/min	収量/g	モル分率(AN)		η_{sp}/c
					モノマー	ポリマー	
0.563	2.418	15	25	0.061	0.901	0.966	6.2
0.939	1.773	14	31	0.098	0.800	0.942	5.1
1.460	1.612	15	37	0.030	0.700	0.912	4.8
1.702	1.209	15	43	0.075	0.600	0.887	3.8
2.040	0.967	15	105	0.080	0.500	0.836	3.4
2.001	0.640	13	78	0.039	0.403	0.789	3.2
2.994	0.352	17	180	0.075	0.199	0.643	3.0
2.994	0.159	16	420	0.048	0.101	0.523	2.8

重合温度, 70°C : 還元粘度, C = 0.01 g / 100 mL DMF.

β -VLが低い共鳴安定性および低いπ電子密度を有していることを示唆している。

膜に供するため, 45°CでAIBNを開始剤として, β -VLとANの共重合を行ない, ラクトン含量16.24 mol%のものを大量に得た。KBr法によるIRは, 2245 cm⁻¹(-C≡N)と1770 cm⁻¹(ラクトン)に鋭い吸収を示す。また, DMSO-d₆溶液の¹H-NMRでは, δ = 4.0 (2H, -CH₂-), δ = 4.4 (1H, CH-), δ = 5.2 (2H, -CH₂-O-)のラクトン環に特徴づけられる吸収と, δ = 2.1 のポリマー背骨格に帰属する吸収があり, これらはいずれも3-ビニル-1,4-ブチロラクトンの吸収に比較して, 低磁場にシフトしていた。これらから, この共重合体が次の構造をもつと結論した。



第1図 3-ビニル-1,4-ブチロラクトンとシアノエチレンのラジカル共重合曲線
(条件は第1表参照)

2.2 コポリ(4-ビニル-1,4-ブチロラクトン-シアノエチレン)の合成⁴⁾

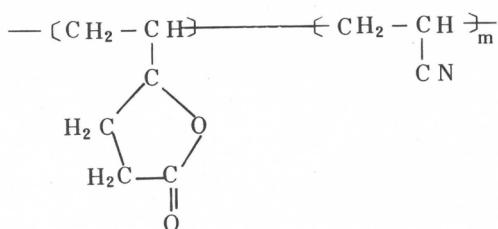
4-ビニル-1,4-ブチロラクトン(γ -VL)は3,4-エポキシ-1-ブテンとマロン酸ジエチルから得た。⁵⁾これとANとを塊状で50°C, 開始剤として0.5wt%のAIBNを用いて共重合を行なった。第2表に共重合の結果を示した。

第2表 4-ビニル-1,4-ブチロラクトン(γ -VL)とシアノエチレン(AN)の共重合

モル分率(AN)		重合時間/h r	収率/%	η_{sp}/c
モノマー	ポリマー			
0.897	0.968	1.4	1.8	1.90
0.835	0.948	2.5	1.2	1.00
0.701	0.918	4.0	1.2	0.55
0.600	0.864	17.9	4.4	0.40
0.504	0.810	44.1	4.8	0.55
0.400	0.788	44.2	4.0	0.40
0.303	0.757	44.1	1.7	0.08
0.165	0.650	44.5	1.5	0.10
0.102	0.586	44.7	1.0	0.13

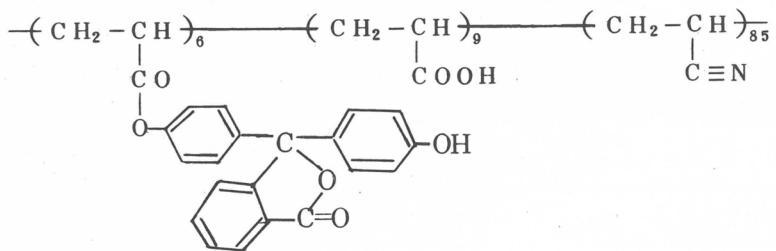
開始剤, AIBN, 0.5wt% : 重合温度, 50°C : 還元粘度, C = 0.04g/100mℓ DMF.

この場合、2.1の共重合に比較して、重合反応速度も低く、また重合度も低かった。 γ -VLの単独重合はほとんどおこらなかった。ラジカル反応性比は、 $r_{VL} = 0.004$, $r_{AN} = 4.1$ であった。これは、ラクトンの4位の水素の引抜きによるアリルラジカル生成に原因すると考える。このコポリマーのIRは、 2250 cm^{-1} ($-C\equiv N$)と 1770 cm^{-1} (ラクトン)に、2.1のコポリマーと同様の特性吸収が認められた。また、¹H-NMRの結果と併せて、このコポリマーは次の構造をもつと結論した。



2.3 側鎖にフェノールフタレインをもつポリマーの合成⁴⁾

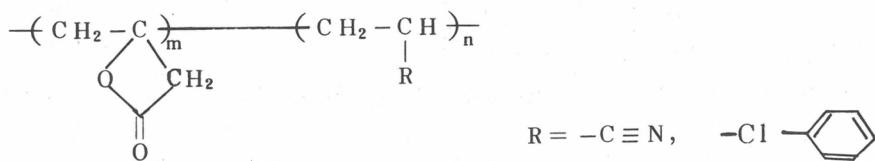
フェノールフタレインは、1,4-ラクトン構造を有するpH指示薬である。塩化アクリロイルとANを70°Cにおいて、BPOを開始剤として、ベンゼン溶液中で共重合を行ない、AN分率約85%のコポリマー溶液を得た。これに、フェノールフタレインのDMF飽和溶液を約3倍量加え、2昼夜、室温にて攪拌し、大量のエタノール中に注ぎポリマーを得た。フェノールフタレイン含量は、2M NaOHにより加水分解して、分解生成したフェノールフタレイン量より、約6mol%と決定した。構造は次のとくである。



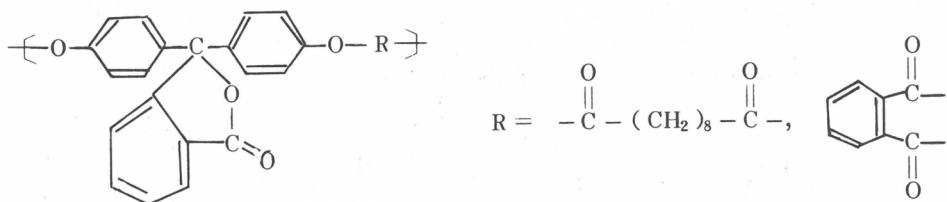
2.4 その他の含ラクトンポリマー

現在までに、含ラクトンポリマーとして、コポリ(ジケテン—シアノエチレン)⁶⁾、コポリ(ジケテン—クロルエチレン)⁷⁾、コポリ(ジケテン—スチレン)⁸⁾、コポリ(4-ビニル-1,4-ブチロラクトン—4(5)-ビニルイミダゾール)⁹⁾などが合成されている。

これらのうち、ジケテンをモノマー成分とするコポリマーは、主鎖直結型四員環ラクトンを含むコポリマーを与える。これらの構造は主として次のとくである。



しかし、重合度は膜製造には必ずしも充分であるとはいえないかった。
さらに、主鎖にフェノールフタleinを含む次の構造を有するポリマーをMorganの方法¹⁰⁾によって合成した。



3. 膜 の 製 造

コポリマーを少量のDMFやγ-ブチロラクトンに溶解した粘稠な溶液をガラス板上にスペーサーをもって塗布し、約50°Cに加熱乾燥することによって膜を得た。

3.1 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜

ラクトン含有量20mol%以下のコポリマーが、膜として充分な強度を有していた。以下の実験では、ラクトン含有量16.2mol%，乾燥時の膜厚が約30μmのものを使用した。

第2図に、製造した膜、これを1M-NaOHで18時間処理した膜、さらにこれを1M-HCl

で24時間処理した3つの膜のIRスペクトルを示した。アルカリ処理によりラクトンは開環し、酸処理によって再び閉環することを示し、またこの膜が繰り返し使用できることを示している。

3.2 コポリ(4-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜

ラクトン含有量15mol%以下のものが製膜可能であったが、1M-NaOHで長時間処理(約15時間)をすると、膜は極度に膨潤し溶解する。これはポリマーの分子量が低いためと考えられる。

3.3 側鎖にフェノールフタレインをもつポリマー膜

2.3において合成した側鎖にフェノルフタレインをもつポリマーは、比較的容易に製膜できるが、 10^{-2} M以上のNaOH溶液では、加水分解によるフェノルフタレインの脱離が著しい。

3.4 その他の膜

ジケテンをモノマー成分とするコポリマーからは、いずれも強靭な膜を得ることができなかった。一方、フェノルフタレインを主鎖に含むポリマーは熱プレスにより膜を製造することができた。

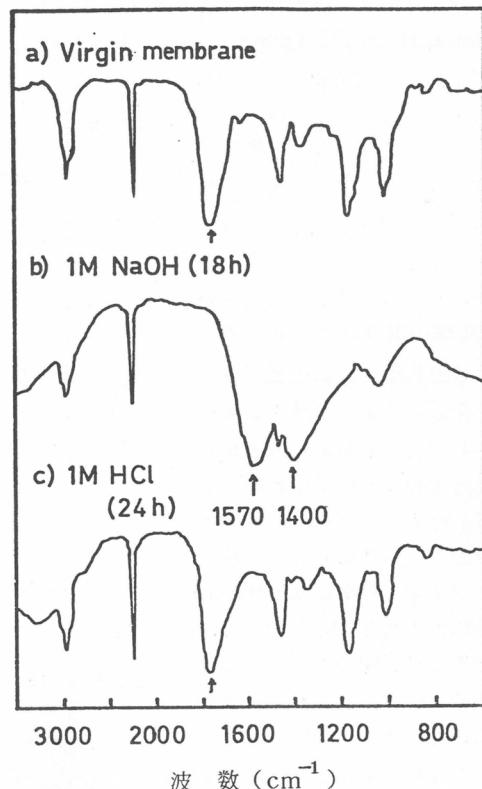
4. イオン輸送

4.1 実験

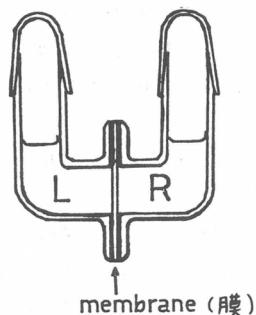
実験装置は、第3図に示したように、中央部が膜で仕切られたダイヤフラム型のものを用いた。膜はパラフィルムとゴムによって挟み、外部と絶縁した。膜の実効透過面積は 2.54 cm^2 で、膜の両側の初期の液量は15mℓであった。

実験は、40℃の恒温槽中で静置法で行なった。膜は予め水で充分洗滌した後、0.1M HClで1時間処理し、再び蒸留水で充分洗滌し、直ちに実験に供した。

金属イオンの分析は、一定時間毎に少量づつ溶液を採取し、原子吸光分析法により定量した。 UO_2^{2+} は比色法でもって定量した。



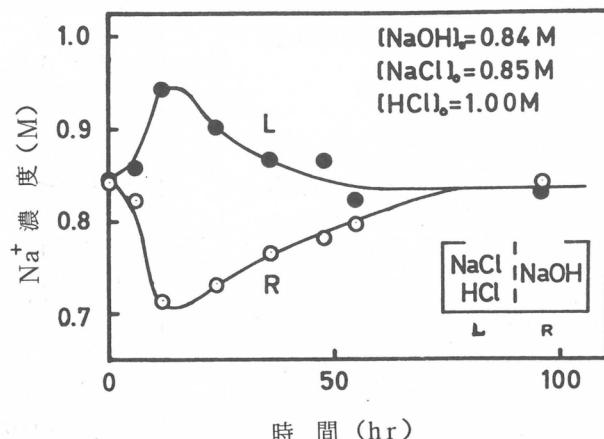
第2図 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜の赤外線吸収スペクトル
(膜厚、 $30\mu\text{m}$ ：ラクトン分率、16.2モル%)



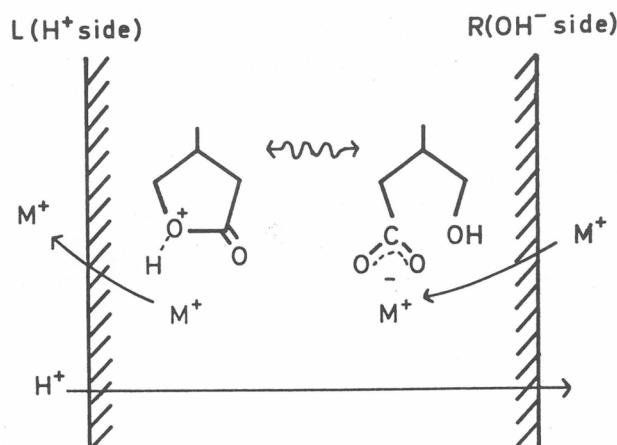
第3図 セル断面図

4.2 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜による金属イオンの能動輸送(Na^+ の濃縮)

初期条件としてR側に0.79Mの NaOH , L側に1Mの HCl を含むこれと同濃度の0.79Mの NaCl の溶液を入れ, L, R両側の Na^+ の濃度変化をみた。第4図に示すように、 Na^+ のL側への濃縮がみられる。この濃縮は一定時間後に最大となり、以後、拡散により再びL, R両側の Na^+ の濃度が等しくなってゆく。この条件においては、濃縮の最大値は約25%であった。この濃縮の場合、 H^+ が Na^+ に代ってLからR側に移動する。すなわち、一種のプロトンポンプ機構による Na^+ の能動輸送と考えることができる。この機構は第5図のように考えることができよう。すなわち、R側で開環したラクトンのカルボキシル基に塩として結合した Na^+ は、膜内を平衡濃度を維持しつつ輸送され、L側の H^+ によるラクトンの閉環により放出され、結果として Na^+ はRからL側へ輸送される。L, R両側の H^+ 濃度の差が小さくなると(この場合、 H^+ が OH^- により中和され水となる)、 Na^+ の濃縮速度が Na^+ の拡散速度より小さくなり、 Na^+ の拡散がおこり、濃縮積分値が0となる方向に減少する。このように、プロトンポンプ機構による金属イオンの能動輸送がみられる。このような能動輸送はモネシンによる液膜法¹¹⁾によるものなどがあるが、金属イオンとキャリヤーの相互作用および輸送機構は全く異なる。



第4図 Na^+ の能動輸送(Na^+ の濃縮)



第5図 金属イオンの能動輸送機構

4.3 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜による Na^+ , K^+ の選択透過

初期条件として、R側に0.1Mの NaOH と0.1Mの KOH を7.5mℓづつ入れ、L側にそれらの合計と同量(15mℓ)の HCl を入れ、 Na^+ と K^+ の選択透過をみた。

第6図に、L, R両側における Na^+ および K^+ の時間経過に伴なう変化を例示した。

第7図(a)は経過時間18時間における透過イオンの比(R),

$$R = \{ [K^+] / [K^+]_0 \} / \{ [Na^+] / [Na^+]_0 \}$$

を透過面積分値から求め、L側の初期プロトン濃度、 $[H^+]_0$ の対数に対してプロットしたものである。データにかなりの分散がみられるが、膜の厚みや使用履歴により定常状態に達するまでの時間に相違があるためによると考えられる。経過時間18時間は、データの分散が比較的小小さく、定常状態における透過機能を反映しているものとみてよい。

透過 K^+ と透過 Na^+ の比、R_cはプロトン濃度により変化する。 $[H^+]_0$ が低いところでは、R_cはほぼ1となり、透過 K^+ と透過 Na^+ は等しい。この場合には、透過速度は次式で示すような単純な拡散型速度式で示される。(第5図(c)の実線)

$$v = c ([M^+]_0 - 2[M^+])$$

v、透過速度； $[M^+]$ 、金属イオン濃度；
c、透過係数

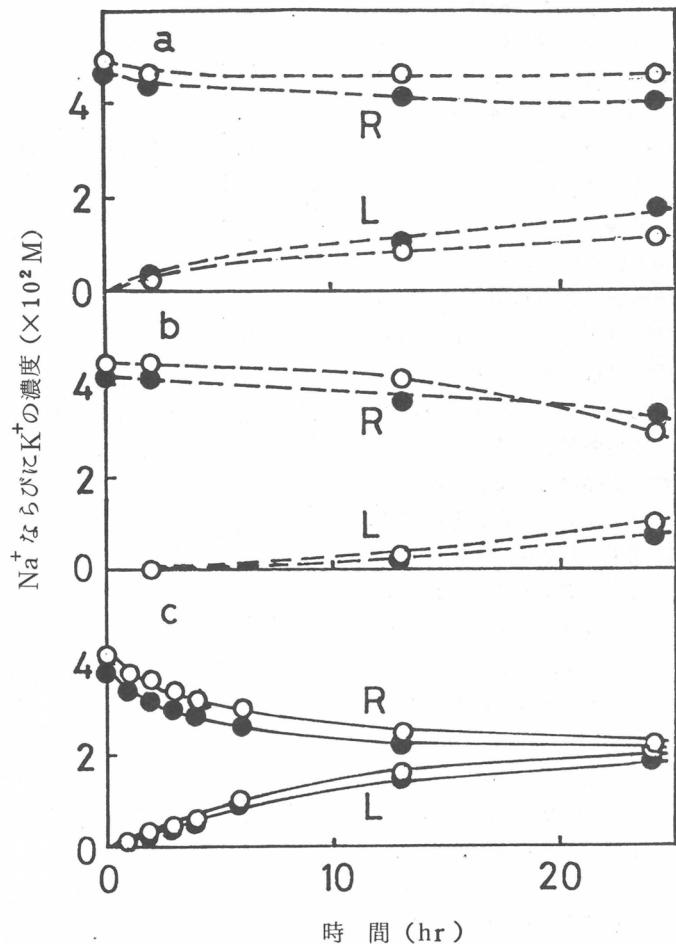
これを積分すると、L側の M^+ 濃度は

$$[M^+] = ([M^+]_0 / 2) [1 - \exp(-2c \cdot t)]$$

となる。

$[H^+]_0$ が $\{[NaOH]_0 + [KOH]_0\}$ に近い大きさになると、R_cは1より小となり、 Na^+ が K^+ に比較して多く透過するようになる。さらに $[H^+]_0$ が高くなると、R_cは1より大となり、 K^+ が Na^+ に比較して多く透過するようになる。しかし、いずれの場合も、透過速度は上に示した式に合致しなくなる。一方、同様の実験をセルロース膜(米国Visking社27/32型透析用)で行なった場合、 $[H^+]_0$ の高低にかかわらず、R_cはほぼ1であり、透過における K^+ と Na^+ の選択性は見られなかった。

Na^+ や K^+ イオンの透過速度の上式との不一致、プロトンによる Na^+ イオンの濃縮、透過における選択性(R_c)の $[H^+]_0$ による変化から、この膜が化学的機能と物理的機能の複合された機能発



第6図 Na^+ ならびに K^+ の透過

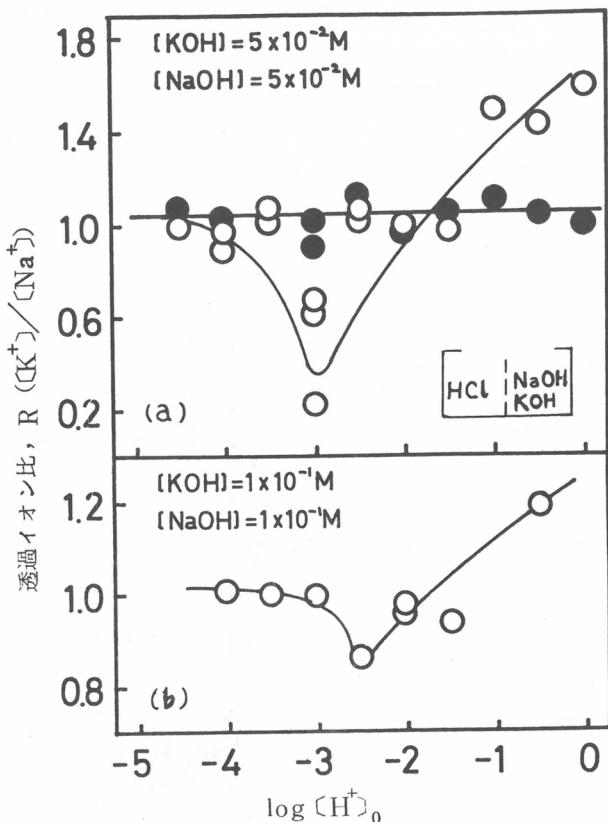
$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{O}: Na^+; \bullet: K^+; L: L \text{側}, HCl: R \text{側}, NaOH+KOH \\ \text{a) } [H^+]_0 = 3 \times 10^{-1} M; \text{ b) } [H^+]_0 = 1 \times 10^{-3} M; \\ \text{c) } [H^+]_0 = 3 \times 10^{-4} M \end{array} \right\}$$

現をしていることが示唆される。 $[H^+]_0$ の高い場合には、膜中のラクトンの開環はほとんど起らず、疎水的な膜となり、また膜の細孔も小さいため、水和量の小さい K^+ が選択的に透過する。 $[H^+]_0$ が $\{[NaOH]_0 + [KOH]_0\}$ に近い大きさでは、R 側では膜中のラクトンが閉環し、生成したカルボキシル基と金属イオンが結合し、結合力のより大きい Na^+ が選択的に膜中に取込まれ、カルボキシル基と結合した金属イオンは膜中を平衡濃度を維持しつつ輸送され、L 側の H^+ による閉環（ラクトン形成）により放出され、結果として金属イオンは輸送される。第 7 図 (b) は、この考えを支持するであろう。すなわち、第 7 図 (b) は、R 側に $2 \times 10^{-1} M$ の NaOH と $2 \times 10^{-1} M$ の KOH を 7.5 mL づつ入れ、L 側にそれらの合計と同量 (15 mL) の HCl を入れ、 Na^+ と K^+ の選択透過をしらべたものであるが、初期のアルカリ濃度 $\{[NaOH]_0 + [KOH]_0\}$ を増大させると、 Na^+ の選択透過が最大になる。

$[H^+]_0$ が高濃度側に移動している。すなわち、 Na^+ を最もよく透過する膜の状態は、膜中のラクトンの開環、閉環のバランスの上に成立していると考えられる。さらに、 $[H^+]_0$ が低くなると、 Na^+ と K^+ の透過に選択性がみられなくなる。これは、膜中のラクトンの大部分が開環する結果、膜は著しく膨潤し細孔が大きくなり、金属イオンを無差別に透過させるようになるためと考えられる。

4.4 コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜による Na^+ , UO_2^{2+} の選択透過

UO_2^{2+} はアルカリ条件では沈殿するので、 $UO_2(OAc)_2$ を $NaCl$ とともに溶解し ($[Na^+]_0 \approx [UO_2^{2+}]_0 \approx 4 \times 10^{-2} M$)、はじめアルカリ処理しその後 $0.1 M - HCl$ で 1 時間処理した膜を用いて、両イオンの透過量をみた。第 8 図に、その結果を、同一透過量における $[UO_2^{2+}] / [Na^+]$ 比で示した。セルロース膜に比較して、この膜では同一透過量における UO_2^{2+} の透過量



第 7 図 Na^+ ならびに K^+ の透過選択性の初期 H^+ 濃度依存性

(○, コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン—シアノエチレン)膜
(●, セルロース膜)

は大であった。

4.5 他の含ラクトン膜による金

属イオンの透過性

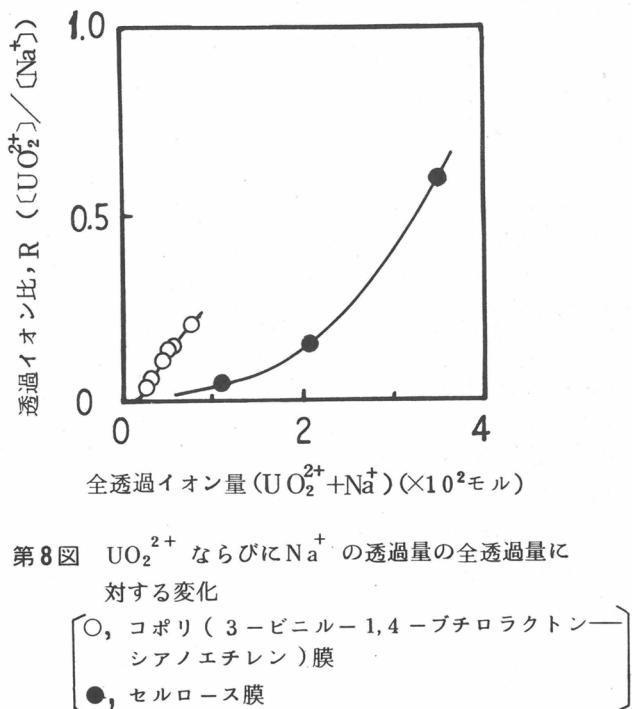
ジケテンをモノマー成分として含むコポリマー膜は、強度がなく透過実験ができなかった。

また、側鎖にエノールフタレインを有する2.3で得られたポリマーから作成した膜は、 10^{-2} M以上のNaOH溶液を用いた場合、加水分解によるエノールフタレインの脱離がはげしく、透過初期の機能しか観測できなかった。しかし、 10^{-6} MのNaOHに対しては安定であり、今後、期待のものである。

エノールフタレインを主鎖に

含む2.4で合成したポリマーの膜は、上記の条件では、 Na^+ の能動輸送(濃縮)や Na^+ , K^+ の選択透過がほとんど見られなかった。

これは、主鎖中に含まれたエノールフタレイン残基が、キノメチニ型の開環構造をとり難く、また、その構造をとり得るポリマー末端に僅かに含まれるエノールフタレイン残基は、その含量が少ないために機能発揮に対する寄与が小さかったためであると考えられる。しかし、エノールフタレインは、少なくとも 10^{-6} Mのアルカリでキノメチニ型の開環構造をとるので、今後、詳しく研究を行なう予定である。



第8図 UO_2^{2+} ならびに Na^+ の透過量の全透過量に対する変化

〔○, コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン-シアノエチレン)膜
●, セルロース膜〕

5. おわりに

含ラクトンポリマーのうち、とくにコポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン-シアノエチレン)膜を中心に、アルカリ金属イオンの能動輸送(濃縮)と透過における選択性について、新たな知見を得た。イオンの能動的輸送としては、液膜による方法で、モネシンによるアルカリ金属の能動輸送¹¹⁾があり、また、金属イオンの選択透過としては、液膜による方法で β -ジケテンによる Cu^{2+} の透過¹²⁾、ジケゾンやトリオクチルアミンによる重金属イオンや陰イオンの透過¹²⁾、また、クラウンエーテル¹³⁾や大環状フラン化合物¹⁴⁾を用いた金属イオンの透過などがある。しかし、固定された官能基をもつ合成高分子膜による能動輸送と透過選択の両機能については見出されていなかった。本研究は、まだ緒についたばかりで実用的応用まで多くの問題があろうが、従来の物理的機能に特異性の高い化学機能を合成高分子膜に加えることによって、金属イオンの能動輸送能と選択透過能が発現できたことを報告するものである。

文 献

- 1) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, H. Chiba, A. Murakami, Makromol. Chem., 178, 1923 (1977)
- 2) K. Kondo, F. Mori, Chem. Lett., 1974, 741.
- 3) L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411 (1961).
- 4) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, 投稿準備中.
- 5) R. R. Russel, C. A. van der Werf, J. Amer. Chem. Soc., 69, 11 (1947).
- 6) G. A. Gabrielyan, Z. A. Rogovin, Khim. Volokna, 5, 2 (1963).
- 7) K. Matsuoka, K. Takemoto, M. Imoto, 工業化学雑誌, 68, 1135 (1965).
- 8) T. M. Frunze, M. A. Surikova, V. V. Kurashev, L. I. Komarova, Vysokmol. Soed., 12A, 460 (1970).
- 9) T. Shimidzu, A. Furuta, T. Watanabe, S. Kato, Makromol. Chem., 175, 119 (1974).
- 10) P. W. Morgan, J. Polymer Sci., A-2, 437 (1964).
- 11) E. M. Choy, D. F. Evans, E. L. Cussler, J. Amer. Chem. Soc., 96, 7085 (1974).
- 12) D. K. Schiffer, A. Hochhauser, D. F. Evans, E. L. Cussler, Nature, 250, 484 (1974).
- 13) C. J. Pedersom, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2495 (1967).
- 14) Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama, J. Furukawa, ibid., 98, 7414 (1976).

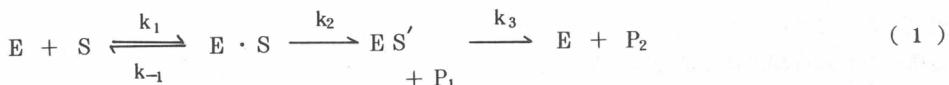
α -キモトリプシンの作用機構に関する研究

功刀 滋, 池田 和彦
広原日出男, 伊勢 典男

1. はじめに

α -キモトリプシンは消化器系に存在するEndo型のタンパク質加水分解酵素の一つであり, その触媒活性は中~弱アルカリ性で最大となる。この酵素は芳香族系のアミノ酸残基のC末端側のペプチド結合に特異的に作用し, 多くのタンパク質加水分解酵素の中でもその安定性, 特異性などの理由から, 最も精力的な研究が今日までにそぞがれてきたものの一つである。その成果として, この酵素の触媒活性を担う中心部分を Ser(195), His(57), Asp(102) の三つのアミノ酸残基が構成していること, 加水分解触媒反応がその Ser(195) の O_F とのエステルであるアシル化中間体を経由して進行すること, などが明らかにされてきた。¹⁾

反応式の上では全酵素反応は (1) 式のように表わされる。



ここで, E ; 酵素, S ; 基質, E · S ; 酵素と基質の会合体, P₁ ; 脱離基, ES' ; アシル化中間体, P₂ ; 生成アミノ酸又はペプチド, k₁, k₋₁, k₂, k₃ ; それぞれ対応する過程の速度定数である。

本研究の目的は上式のように少なくとも三段階の過程が確認されているこの酵素の反応について, 特異的な基質を使用して

- 1) (1) 式以外の過程の存否を確かめる
 - 2) 二つの中間体の分光学的性質を明らかにする
 - 3) 三つの反応過程の速度定数の定量的な評価を行ない, それらの物理有機化学的な性格づけを行なう
- ことにある。この目的を実現するためには, きわめて迅速に進行する特異的基質の加水分解反応を追跡することが必要になる。このための方策として従来いくつかの試みがなされてきた。すなわち²⁾
- 1) 発色性の脱離基を使用する。例: p-ニトロフェニルエステル³⁾
 - 2) 発色性の拮抗阻害剤を共存させる。例: プロフラビン⁴⁾
 - 3) 発色団をアミノ酸に導入する。例: N-フリルアクリロイル基⁴⁾
N-ダヌシル基⁵⁾

それぞれに一長一短があるが, 生理的条件で進行する酵素反応に近いものを副次的パラメーターに影響されずに測定するという考え方のもとに, われわれは3)の方法が最もすぐれていると判断した。そ

ここで発色団としてフリルアクリロイル基 (Fa-基) を持つアミノ酸のメチルエステルのいくつかを使用し、研究を行なった。

2. 実験

α -キモトリプシン (牛脾臓) はWorthington社製の三回結晶品 (Lot. 34S 888) を購入し、 10^{-3} N HCl に溶かして母液とした。酵素溶液の活性はBenderらの方法に従い、p-ニトロフェニルアセテートかN-トランスーシンナモイルイミダゾールによって決定した。⁶⁾ 重量基準 ($M_w = 24800$) の8.5%の酵素活性を常に見出した。N-フリルアクリロイル-L-トリプトファンメチルエステル (Fa-L-TrpOMe) はCyclo社製のものを購入し、他のアミノ酸のメチルエステル (Fa-L-TyrOMe, Fa-L-PheOMe, Fa-L-LeuOMe) はMillerの方法に準じて合成した。⁷⁾

反応はストップドフロー装置 (UNION RAI 100) を用いて追跡した。この装置は最高 1 msec の半減期を有する反応まで測定が可能で、 10^{-2} OD/FS の吸光度変化まで検出することができる。迅速な反応については5~9回の反応を図上で積算し、より高いS/N比の反応曲線を得て解析した。その他の場合も数回の連続した測定を行ない、それらの平均をもって測定値とした。

3. 結果と考察

3.1 反応曲線と中間体

反応は酵素か基質かのいずれかが他方に對し過剰に存在する (> 10倍) 条件下で測定した。これにより反応式(1)の与える微分方程式は線形に近似でき解析が可能となる。

酵素が過剰にある場合には反応は一過的であり、反応曲線は三つの緩和過程を含んだ次式の型になる。 $(\tau_i$; 緩和時間, C_i ; 定数)

$$OD(t) = C_0 + C_1 e^{-t/\tau_1} + C_2 e^{-t/\tau_2} + C_3 e^{-t/\tau_3} \quad (2)$$

しかも(1)式に含まれる四つの発色性の化学種、S, E-S, ES', P₂はそれぞれ図1のような吸光スペクトルを有しているので、330 nmで追跡すれば $C_1, C_2 < 0, C_3 > 0$ となる。実際に得られる反応曲線は図2-(a)のようであり、 τ_1 の過程 (E-Sが生成する過程) は装置の時間限界より速く、観測されていない。そのことを考慮すれば図2-(a)の反応曲線

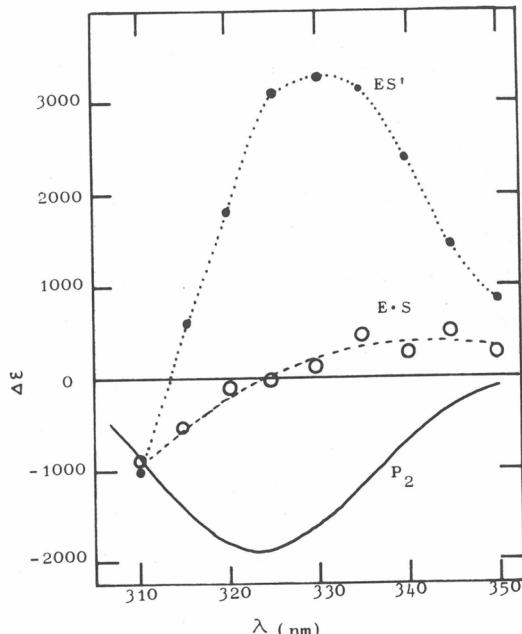


図1 基質エステル (S) との差スペクトルで表現した各中間体の吸収スペクトル
(Fa-L-TrpOMe)
pH 6.0, 25°, $\mu = 0.25$

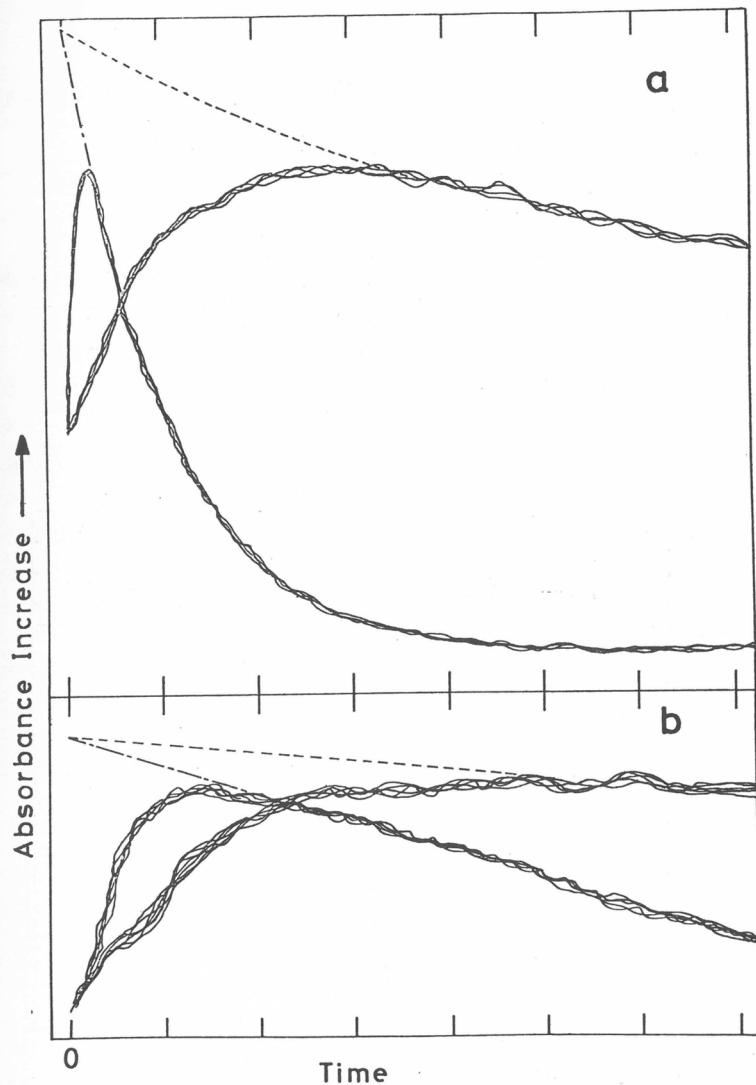


図2 反応曲線の例

(Fa-L-TrpOMe)

a. 酵素過剰条件, 速い
掃引 (5 m sec/div)
と遅い掃引 (100 m
sec/div) pH 6.60,
 $[E]_0 = 5.7 \times 10^{-5} M$,
 $[S]_0 = 5.9 \times 10^{-6} M$,
 $25^\circ, \mu = 0.25$

b. 基質過剰条件, 速い
掃引 (5m sec/div)
と遅い掃引 (20 m sec
/div) pH 6.58, $[S]_0$
 $= 4.8 \times 10^{-5} M$, $[E]_0$
 $= 4.1 \times 10^{-6} M$, 25° ,
 $\mu = 0.25$

は(1)式の反応式で説明でき, それ以外の過程が存在していないことが明白となる。一方基質が過剰に存在する場合には k_3 の過程が turn over 過程となり, 反応曲線は(3)式の形になる。

$$OD(t) = C'_0 + C'_1 e^{-t/\tau'_1} + C'_2 e^{-t/\tau'_2} + C'_3 t \quad (3)$$

図2-(b)はその一例であるが, この場合にも τ'_1 の過程は観測されていない。図1のスペクトルは以下の3.2~3.4で得られる各反応パラメーターを使用し図2-(a)のような曲線を異なった波長で得, それらを解析して求めたものである。共有結合をつくりないで会合しているだけのE-Sでは, 殆んどスペクトルに変化が生じないのでに対して, Ser(195)のO_rと共有結合を作っているアシル化中間体では330 nmを中心にかなり大きな吸光度増加がおこっている。このことはとりもなおさず, アミノ酸のFa-誘導体を反応速度解析に使用する有用性を意味するが, 単にFa-L-TrpのSer(O_r)エステルを低分子で形成してもこれほど大きな吸光度変化は期待できない。⁸⁾ 従ってアシル化中間体においてN-アシル基の部分が酵素上の残基と相互作用し, 通常とは異なった構造をとっていると考えられる。同様のスペクトル変化は他のアミノ酸誘導体でも認められ, $\Delta\epsilon_{max}$ の値がTrpより少し小さい他には本質的な差異は見られなかった。(表1)

表1 基質(S)との吸光度差で表わした反応中間体と生成物の吸収スペクトル

pH 6.0, 25° $\mu = 0.25$

	$\Delta\epsilon_{E \cdot S}$ (330 nm)	$\Delta\epsilon_{ES'}$ (330 nm)	$\Delta\epsilon_{P_2}$ (325 nm)
Fa-L-TrpOMe	+200	+3300	-1815
Fa-L-TyrOMe	+50	+2500	-1540
Fa-L-PheOMe	+200	+2450	-1630

3.2 脱アシル化過程 (k_3)

k_3 は酵素過剰条件で得られた反応曲線(図2-(a))の遅い(減少する)過程から求まる。 $(\tau_3)^{-1} = k_3$ 図3にはTyrについて得られた k_3 の pH 依存性が示されている。pH 4~9までが一つの解離基によって説明できるS字曲線で表現され、そのpKaはこの場合 6.85 ± 0.02 である。この数値は α -キモトリプシンによる反応の定常状態の解析に基いて従来から数多く報告されてきたpKa 6.8~7.0という値と一致し、アシル化中間体において、先に述べた活性中心の三残基によって構成されているいわゆる電荷リレー系に一つの H^+ が着脱する

過程に対応している。Fa-基をつけたアミノ酸はかなり大きいが、非特異基質やN-カルボベンゾキシアミノ酸基質で報告されているような基質の大きさによる pKa の高 pH 側へのシフト⁹⁾は、この場合みられない。高 pH 側での k_3 の極限値($k_3(\text{lim})$)は表2にまとめてある。 $k_3(\text{lim})$ の大小は、四種のアミノ酸で Tyr > Phe ≈ Trp ≫ Leu の順である。

$k_3(\text{lim})$ を温度を変えて測定することにより、脱アシル化過程の熱力学パラメーターを求めることができる。図4にその結果を示すが、一見して明らかのように四つの基質の温度変化は平行直線を与える。 ΔH^\ddagger はアミノ酸の種類に殆んど依存しない。 $(\Delta H^\ddagger = 11.5 \pm 0.2 \text{ kcal/mol})$ Tyr と Leu とでは $k_3(\text{lim})$ の値は 100 倍程度異なり、 ΔG^\ddagger にすれば約 3 kcal/mol 異なるが、そ

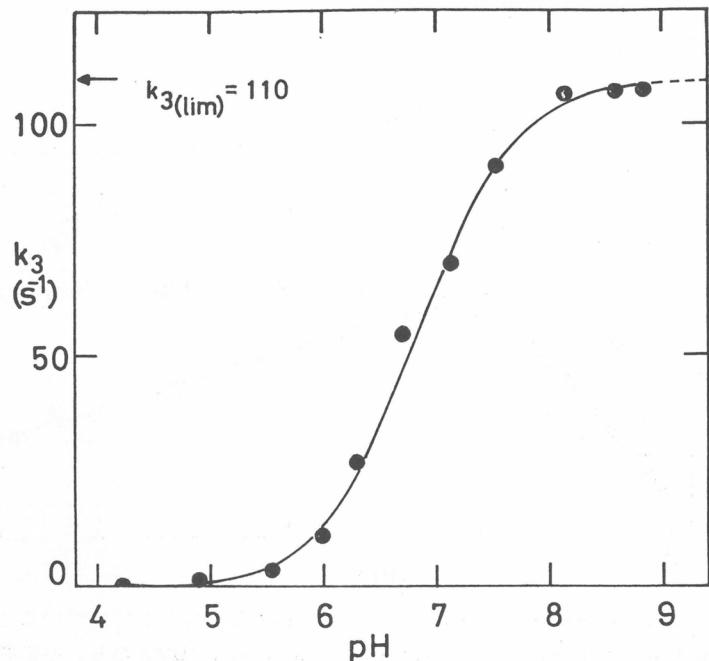


図3 k_3 の pH 依存性 (Fa-L-TyrOMe)
25°, $\mu = 0.25$

表2 α -キモトリプシンによる特異的エステル基質加水分解反応の素過程の
反応パラメーター
 $25^\circ \quad \mu = 0.25$

	脱アシル化過程		アシル化過程		$k_2/Ks'(\max)$ ($M^{-1} sec^{-1}$)
	$k_3(lim)$ (sec $^{-1}$)	pKa	$k_2(lim)$ (sec $^{-1}$)	pKa	
Fa-L-Tyr OMe	110	6.85	770	6.88	(2×10^7)
Fa-L-Trp OMe	29	6.85	360	6.85	4×10^7
Fa-L-Phe OMe	35	6.88	200	6.85	7×10^6
Fa-L-Leu OMe	1.2	6.65	8.5	6.60	2×10^5

の差は ΔH^\ddagger によるものでなくすべて ΔS^\ddagger に起因する。脱アシル化過程の特異性決定がエントロピー項によるのかエンタルピー項によるのかについては数多くの議論が繰り返えされてきたが¹⁰⁾、本研究によって、少なくとも Tyr と Leu との差異についてはすべてがエントロピー項に基いていることが明らかになった。

3.3 アシル化過程 (k_2)

図2-(a)の吸光度が増加する過程の緩和時間 (τ_2) は k_2 と酵素濃度 $[E]_0$ との関数である。

$$(\tau_2)^{-1} = k_2 \cdot [E]_0 / (Ks' + [E]_0) \quad (4)$$

また図2-(b)の吸光度が増加する過程 (τ_2') は k_2 と k_3 と基質濃度 $[S]_0$ とで表わされる。

$$(\tau_2')^{-1} = k_3 + k_2 \cdot [S]_0 / (Ks' + [S]_0) \quad (5)$$

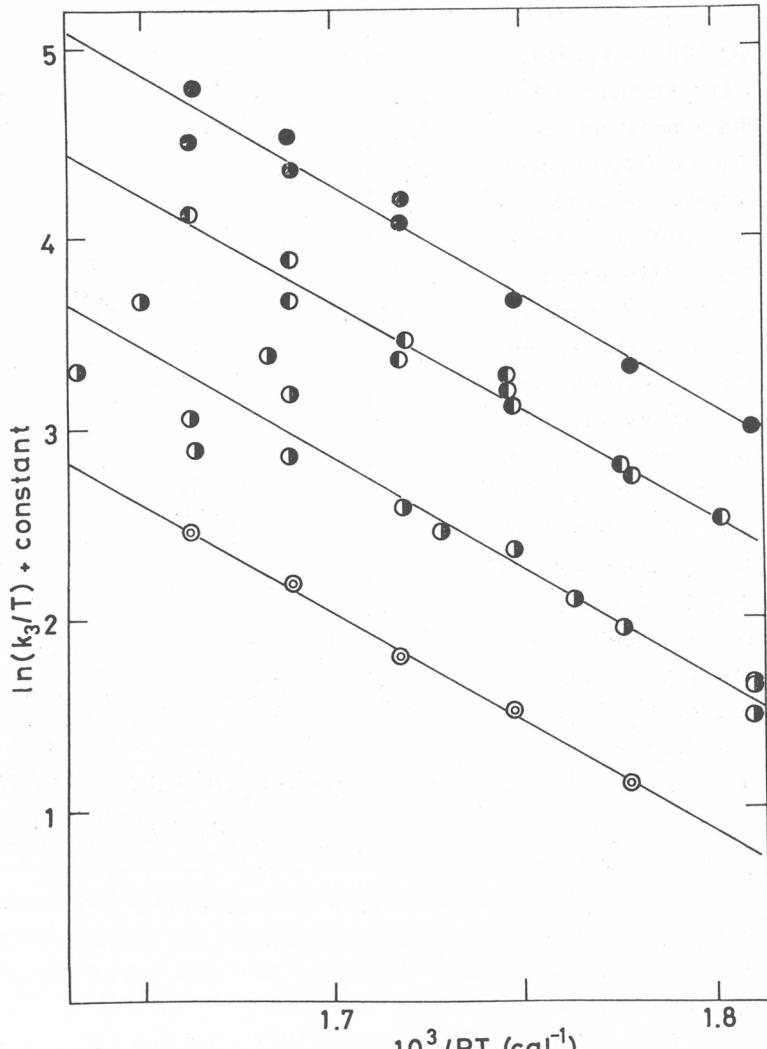


図4 k_3 の温度依存性, $pH = 8.90$, $\mu = 0.25$
 ●; Fa-L-Tyr OMe, ○; Fa-L-Trp OMe,
 ◑; Fa-L-Phe OMe, ◎; Fa-L-Leu OMe

(4), (5)式で現われてきた K_s' は動的結合定数と呼ばれるものであり,

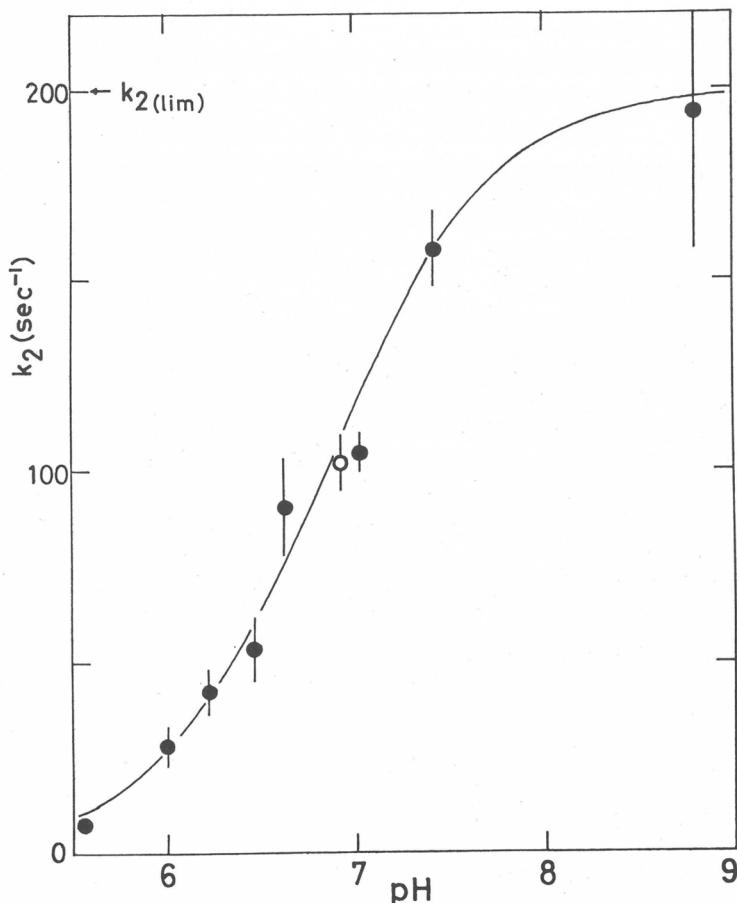
$$K_s' = (k_{-1} + k_2) / k_1 \quad (6)$$

と書け、主に基質結合の過程に関係する。

k_2 を求めるには

$(\tau_2)^{-1}$ 対 $(\tau_2)^{-1}/[E]_0$, あるいは $(\tau_2')^{-1} - k_3$ 対 $\{(\tau_2')^{-1} - k_3\}/[S]_0$ のプロット(Eadie plot)を行なえばよい。縦軸切片より k_2 , 横軸切片より k_2/K_s' , 勾配より K_s' が求められる。こうして得られた k_2 のpH依存性の一例を図5に示す。この場合にも k_3 の場合と同様に pK_a 6.85 ± 0.05をもつ解離基によってpH依存性が説明される。また酵素過剰条件と基質過剰条件との異なった条件の下で求められた値が一致することから、ここまで議論が前提としていた反応式(1)が妥当なものであると判断できる。他のアミノ酸誘導体についての結果は表2に示してある。アミノ酸残基の種類による k_2 (lim)の大小関係は k_3 (lim)と比べて, Trp Pheの順序が逆転していること, TyrとTrpやPheとの差が小さくなっていることなどがあつた程度である。

k_2/K_s' という量は(4), (5)式で $[E]_0$ あるいは $[S]_0$ による速度の飽和現象が生じるよりもずっと低い濃度でのアシル化の二次速度定数である。 k_2/K_s' のpH依存性は遊離の酵素(E)の酸-塩基平衡によってのみ支配され、ベル型の曲線を与える(図6)。二つの解離基は電荷リレー系におけるプロトン放出と、基質とり込み部位にある末端アミノ基の脱プロトン化に対応する。最大値 $k_2/K_s'_{(max)}$ は基質特異性の指標となり,¹¹⁾表2に掲げたような数値となる。Fa-L-



pH-Dependence of k_2 for Fa-L-PheOMe

25°, $\mu = 0.25$, $pK_a = 6.85$

図5 k_2 のpH依存性 (Fa-L-PheOMe)

25°, $\mu = 0.25$

TrpOMe では $4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ というきわめて大きな値になり、 $\text{Fa}-$ 基の導入によって Trp の特異性がさらに高まったことがわかる。

3.4 基質結合過程

図2の説明で言及したように、ストップドフロー装置を使っての研究では k_1 と k_{-1} の決定はできない。 K_s' は(6)式のように k_1 , k_{-1} 以外に k_2 をも含んでいるが、 $k_{-1} > k_2$ と考えられる場合には近似的に k_{-1}/k_2 とみなせる。四つのエステル基質について得られた K_s' の値の pH 依存性が図7と図8とに示してある。特徴的なことは Trp の場合に大きな pH 依存性が見られるのに対して他の三つはほぼ pH にかかわりなく一定の K_s' 値を持つことである。 K_s' が中性より低いところで pH に依存するという報告はプロフラビンなどの拮抗阻害定数 (K_I) の pH 依存性を含めてこれまでにいくつか見られるが¹²⁾、それらの間に基質の構造などについて共通する特徴はない。ある場合は水素結合形成能に、ある場合には基質の荷電に帰せられている。本報告の例が発色基として導入された Fa による特別なものだとすると Tyr や Phe の実験結果と合わない。またわゆる non-productive な結合の結果だという考え方もインドル環 (Trp の側鎖) と $\text{Fa}-$ 基の構造の比較などから妥当だとは思えない。現時点でのわれわれの結論は、 Trp の結合に際して

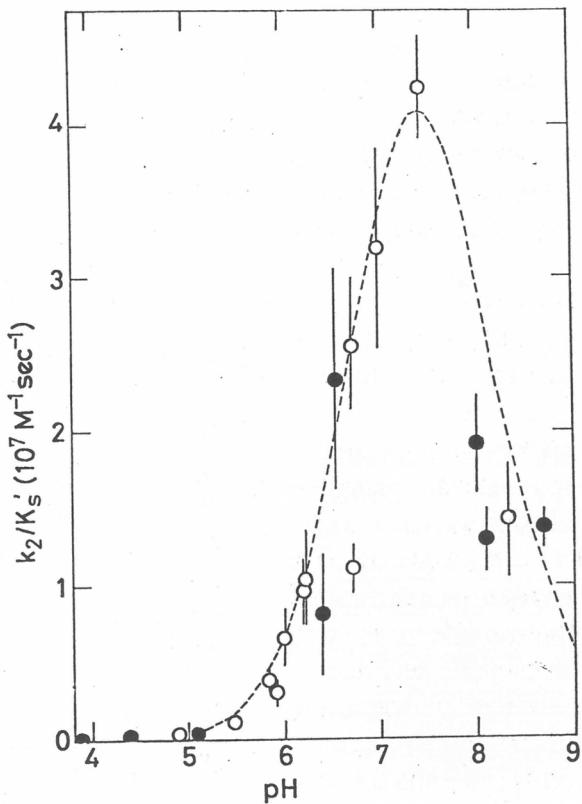


図6 k_2/K_s' の pH 依存性 (Fa-L-TrpOMe)
25°, $\mu = 0.25$

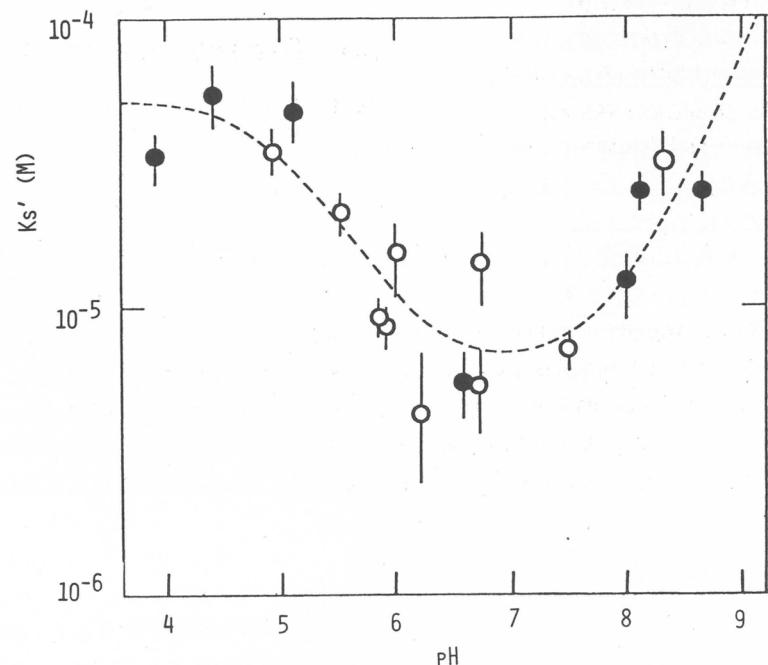


図7 Fa-L-TrpOMe の K_s' の pH 依存性
25°, $\mu = 0.25$

のみ影響を与え他の基質の場合には無関係であり、また酵素の触媒活性発現の機構とは直接関係のない別の解離基（例えばHis(40)）があるというものである。図8ではこの考えに沿って pK_a 6.1の第三番目の解離基があるとして曲線（実線）が描かれている。

発色団として導入したFa-基は基質の酵素への結合能を飛躍的に高めた。例えばFa-L-Trp O Meの K_s' は報告されているN-アセチル誘導体の K_s' ¹³⁾より二桁も小さく、他のアミノ酸についてもN-アセチル体に対して従来想定されていた値よりはるかに小さい。これはFa-基が酵素上の二次的基質結合部位と相互作用することによると思われるが、本来 α -キモトリプシンの基質がペプチド、タンパク質という長い鎖のものであることを考えれば、このことは非常に興味深い。

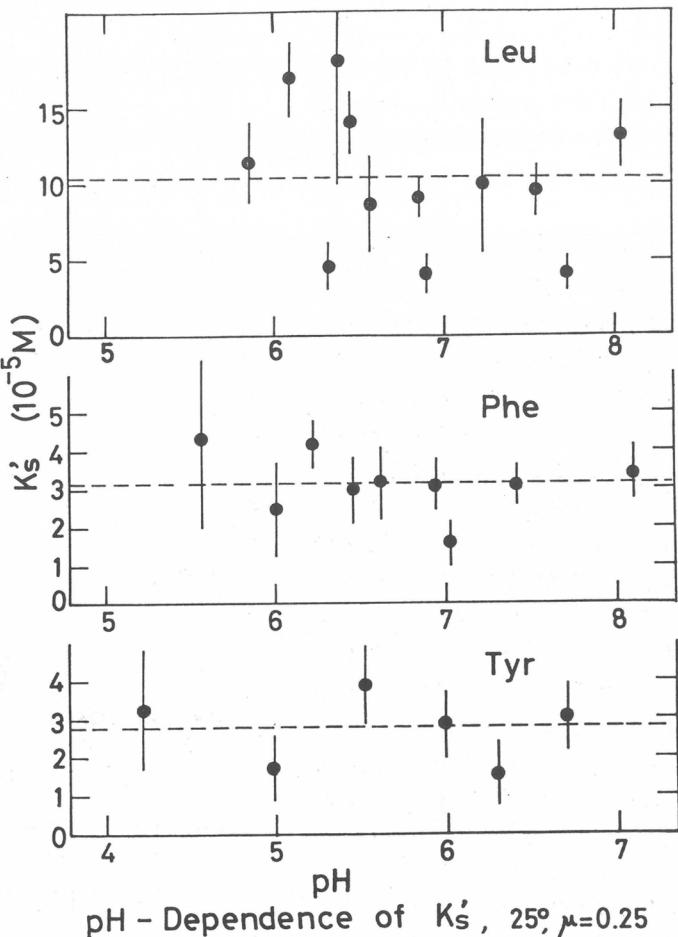


図8 Fa-L-Leu O Me, Fa-L-Phe O Me, Fa-L-Tyr O Meの K_s' のpH依存性
25°, $\mu = 0.25$

4. おわりに

以上、発色団としてFa-基を有する特異的アミノ酸メチルエステルを使って得られた α -キモトリプシンによる加水分解触媒反応の素反応過程についての知見を概説した。アシル化過程と基質結合過程とについての熱力学的な検討は現在進行中である。残される問題は k_1 , k_{-1} の独立な評価であるが、これは、より迅速な反応解析装置を駆使できたとしても、図1のスペクトル変化からみて非常に困難である。より鋭敏に基質の存在状態を反映できる置換基を導入するなどの努力が必要と思われる。

引 用 文 献

- 1) M. L. Bender "Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins", John Wiley, N. Y. (1971). part 4.
G. P. Hess in "The Enzyme, Vol. 3 "3rd ed., P. D. Boyer ed., Academic Press, N. Y. (1971) Chap. 7.
- 2) M. Renard and A. R. Fersht, Biochemistry, 12, 4713 (1973)
- 3) A. Himoe, K. G. Brandt, R. J. DeSa and G. P. Hess, J. Biol. Chem., 244, 3483 (1969)
- 4) T. E. Barman and H. Gutfreund, Biochem. J. 101, 411 (1966)
S. A. Bernhard and S. J. Lau, Cold Spring Hab. Symp. Quant. Biol., 36, 75 (1972)
- 5) D. A. Deranlau and H. Neurath, Biochemistry, 5, 1413 (1966)
- 6) M. L. Bender, 文献1) の chap. 12.
- 7) C. G. Miller, Ph. D. Thesis for Northwestern Univ. Illinois (1968)
- 8) S. A. Bernhard, S. J. Lau and H. Noller, Biochemistry, 4, 1108 (1965)
E. Charney and S. A. Bernhard, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2726 (1967)
- 9) J. Béchet, A. Dupax and C. Roucous, Biochemistry, 12, 2559, 2566 (1973)
- 10) J. E. Baggot and M. H. Klapper, Biochemistry, 15, 1473 (1976) 及びそこに引用されている文献
- 11) D. W. Ingles and J. R. Knowles, Biochem. J. 99, 275 (1966)
- 12) E. C. Lucas, M. Caplow and J. K. Bush, J. Amer. Chem. Soc., 95, 2670 (1973)
A. R. Fersht, D. M. Blow and J. Fastrez, Biochemistry, 12, 2035 (1973)
- 13) H. Hirohara, M. Philipp and M. L. Bender, Biochemistry, 16, 1573 (1977)

n-アルカンの状態方程式

浜田文将^{*}, 藤沢幸一^{*}, 中島章夫^{*}

1. 緒 言

1940年, Flory-Huggins の格子模型による溶液論は, 種々の系に応用されかなりの成果をあげてきた。¹⁾しかし1960年, Rowlinsonら²⁾は, ある種の非極性高分子と非極性溶媒との混合系では, 温度が上昇するとある温度 [Lower Critical Solution Temperature (LCST) : 下限臨界共溶温度] で相分離が起きて, その温度では希釈熱は負(発熱)であることを見いだした。この現象は上述の Flory の理論では説明することは不可能で, 新しい理論の必要が期待された。

Prigogine³⁻⁵⁾は, cell theoryを高分子溶液に拡張したが, Pattersonら⁶⁾はこれを使って LCST を説明した。1960年代になって, Flory らも状能方程式を考慮した溶液論を発表し, その後種々の系において実験を行ない, 多くの実験事実を説明することができた⁷⁻¹³⁾が, 理論と実験との一致は十分でなかった。この原因の一つは状態方程式の不完全さにあると考えられた。Flory らの新しい溶液論⁸⁾は純液体に対する配位分配関数から出発する。分配関数は一次元の剛体球に対して Tonks¹⁴⁾によって得られた結果と van der Waals 型の配位エネルギーからなる。得られた状態方程式は

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

ここで, \tilde{v} , \tilde{T} および \tilde{p} はそれぞれ還元体積, 還元温度および還元圧力である。式 (1) の右側の第1項は剛体球の状態方程式であり, したがって Flory の理論は, 剛体球の状態方程式に van der Waals 型の配位エネルギーを加えたものを相応化した理論であると解釈できる。この種の状態方程式は基準となる剛体球の状態方程式およびそれに加える配位エネルギーとして如何なる型のものを選ぶかが主要な問題となる¹⁵⁾。われわれは剛体球の状態方程式として Flory (F.I.), van der Waals (v.d.W.), Guggenheim (G)¹⁶⁾, Frisch (F)¹⁷⁾ および Thiele (T)¹⁸⁾ の式を使う。(Frisch および Thiele の状態方程式はそれぞれ Percus-Yevik の圧縮方程式および圧力方程式に一致する)。配位エネルギーとしては, 体積に逆比例する van der Waals 型の配位エネルギーおよび Lennard-Jones (m, n) 型の配位エネルギーを考える。これらの式の組合せで種々の状態方程式を作り, n-アルカンに対して, これらの状態方程式から計算された熱力学関数とその実験値を比較し, 状態方程式を検討する。

*) 京都大学工学部高分子化学教室

2. 理 論

分子間ポテンシャル $u(r)$ が

$$u(r) = \begin{cases} +\infty & (r < \delta) \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{-\alpha}{r^3} \exp\left(\frac{\sigma^3 - r^3}{r^3}\right) \right\} & (r \geq \sigma) \end{cases} \quad (2)$$

であらわされる¹⁹⁾ときには、配位エネルギーは

$$U = -\left(\frac{2}{3}\pi N\alpha\right)n \quad (3)$$

となり、van der Waals型の配位エネルギーとなる。ここで r は分子間距離、 α は正の常数、 σ は分子の直径、 N はアボガドロ数、 n は数密度である。この場合状態方程式は次式で示される。

$$p/nkT = f(n) - an/kT \quad a = \frac{2}{3}\pi\alpha \quad (4)$$

ここで数密度 n のみの関数である $f(n)$ は、式(4)を式(3)から導く場合に生じる積分定数であり、これは直径 σ の剛体球の状態方程式である。したがって式(4)は剛体球の状態方程式に van der Waals 型の配位エネルギーを加えた状態方程式と考えられる。 $f(n)$ として前述した種々の式を用いることによって、種々の van der Waals 型状態方程式ができる。鎖状分子の系に拡長するには式(4)から次の式を考える。

$$p/nkT = f(n_r) \times c - a n_r/kT \quad (5)$$

ここで $n_r = rN/V$ で鎖状分子のエントロピーに関する scaling parameter であり、式(5)の形で導入すると結果的に Flory の外部自由度に一致する。剛体球の状態方程式として本報で用いたものを次にまとめて示す。

$$F_1.: f(y) = (1-y) \quad (6)$$

$$v.d.W.: f(y) = (1-y)^{-1} \quad (7)$$

$$G: f(y) = (1-y)^{-4} \quad (8)$$

$$F: f(y) = (1+y+y^2)/(1-y)^3 \quad (9)$$

$$T: f(y) = (1+2y+3y^2)/(1-y)^2 \quad (10)$$

$$F.H.N.: f(y) = (1-y)^{-2} \quad (11)$$

ここで

$$y = (Nr/V) \cdot b_0 = n_r b_0 \quad (12)$$

であり、 b_0 は剛体球の体積である。伝統的な v.d.W. の式では

$$f(y) = (1-4y)^{-1} \quad (13)$$

となるべきであるが、上式は $T=0$ で系の体積が core volume の4倍となり不合理なので式(7)を用いる。いま $f(y) = (1-y)^{-d}$ を考えると、 $d=1$ で v.d.W. の式に、 $d=4$ で G 式に一致する。後の考察から明かな様に $d=2$ とした場合比較的よく実験値に合うので、 $d=2$ とした場合も検討する。これを以後 F. H. N. であらわす。式(6)～(11)を式(5)に代入して相応化す

ると一般に次式が得られる。

$$p\tilde{v}/\tilde{T} = H(\tilde{v}) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (14)$$

上式は相応化状態方程式であり、 $H(\tilde{v})$ は用いた関数に依存し、これを次にまとめて示す。

$$F1.: H(\tilde{v}) = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1) \quad (15)$$

$$v.d.W.: H(\tilde{v}) = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}-1) \quad (16)$$

$$G: H(\tilde{v}) = \tilde{v}^4/(\tilde{v}-1)^4 \quad (17)$$

$$F: H(\tilde{v}) = \tilde{v}(\tilde{v}^2+\tilde{v}+1)/(\tilde{v}-1)^3 \quad (18)$$

$$T: H(\tilde{v}) = (\tilde{v}^2+2\tilde{v}+3)/(\tilde{v}-1)^2 \quad (19)$$

$$F.H.N.: H(\tilde{v}) = \tilde{v}^2/(\tilde{v}-1)^2 \quad (20)$$

ここで、還元体積 \tilde{v} 、還元圧力 \tilde{p} および還元温度 \tilde{T} は

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (21)$$

$$\tilde{p} = p/p^* \quad (22)$$

$$\tilde{T} = T/T^* \quad (23)$$

であり、特性パラメーター v^* 、 p^* および T^* はそれぞれ

$$v^* = b_0 \quad (24)$$

$$T^* = a/c k v^* \quad (25)$$

$$p^* = a/v^{*2} \quad (26)$$

これらのパラメーターは種々の方法で求めることができるが、本研究では熱膨張係数 α および熱圧力係数 γ から評価された。一例として式(20)を使ってこれらのパラメーターを求めてみよう。

$p=0$ で、式(20)から

$$\tilde{T} = (\tilde{v}-1)^2/\tilde{v}^3 \quad (27)$$

$$\tilde{v} = 1 + \frac{2\alpha T}{1+\alpha T} \quad (28)$$

α の実測値を使って、式(28)から \tilde{v} が得られ、次に式(27)から \tilde{T} を求めることができる。これから、式(21)および式(23)を使って、 v^* および T^* が求まる。

式(14)から

$$p^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (29)$$

が得られる。ここで γ は $p=0$ の熱圧力係数である。 γ の実測値と \tilde{v} から p^* を求めることができる。

3. 热膨張係数の温度依存性

αT の関数としての $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ ²⁰⁾の値は、相応化原理の考察および相応化された状態方程式を検討するのに非常に便利な関係である。この量は無次元であり、相応化されているだけではなく特性パラメーターも必要としない。相応状態原理が成立すれば、すべての液体の $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ 対 αT の関係は一本の曲線に乗る筈である。図1に、n-C₆H₁₄からポリエチレンにいたる

$(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ の αT に対するプロットを示す。実線は Flory らの実験データ⁹⁾に基いてプロットしたものである。破線は式(15)～(20)にしたがって計算した理論曲線を示す。n-アルカンの鎖長が長くなるにしたがって $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ の実測値は αT の増加とともに減少し、曲線は上に凸である。図より明らかのように相応状態原理はこのきびしい test でも n-アルカンに対してはほぼ成立している。

$(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ と αT との関係は F1., v. d. W., G および F. H. N. 式から次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \text{F1. : } & (1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} \\ & = (1/3)(7+4\alpha T) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\text{v. d. W. : } (1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} = 3 + 2\alpha T \quad (31)$$

$$\text{G : } (1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} = (1/4)(-3/\alpha T + 6 + 5\alpha T) \quad (32)$$

$$\text{F. H. N. : } (1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} = (1/2)(-1/\alpha T + 4 + 3\alpha T) \quad (33)$$

F および T 式からは簡単な形では示されない。これらの場合には $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ 対 αT の関係は次の式を使って計算される。

$$(\alpha T)^{-1} = -\tilde{v} [\ln H(\tilde{v})] - 1 \quad (34)$$

$$(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} = \frac{\tilde{v}^2 [\ln H(\tilde{v})]^{\prime\prime} + \tilde{v} [\ln H(\tilde{v})]'}{-\tilde{v} \ln H(\tilde{v}) - 1} + \tilde{v} \ln H(\tilde{v}) + 1 \quad (35)$$

F1. および v. d. W. 式から計算した $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ の値は実験データ⁹⁾から計算したもののより大きく、しかもこれらの場合は $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)$ の αT に対するプロットは、実験曲線に反して直線的である。しかし αT の値が大きくなると実験値と理論値との差は小さくなり、特に F1. 式では実験値と理論値との一致はかなり良い。これに反して、F, T および G 式にしたがって計算した $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ は実験値より小さい。しかしこれらの場合は実験値と同じく上に凸の曲線である。F. H. N. 式によって計算された $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ 対 αT の曲線は、実験データにしたがってプロットした曲線に最も良く一致する。

4. v^* および T^* の温度依存性

特性パラメーター v^* , T^* および p^* は、もし相応状態原理が成立すれば温度に依存しない定数となる。まず、 \tilde{v} の αT 依存性を検討してみる。n-アルカンに対して式(15)～(20)にしたがって計算され

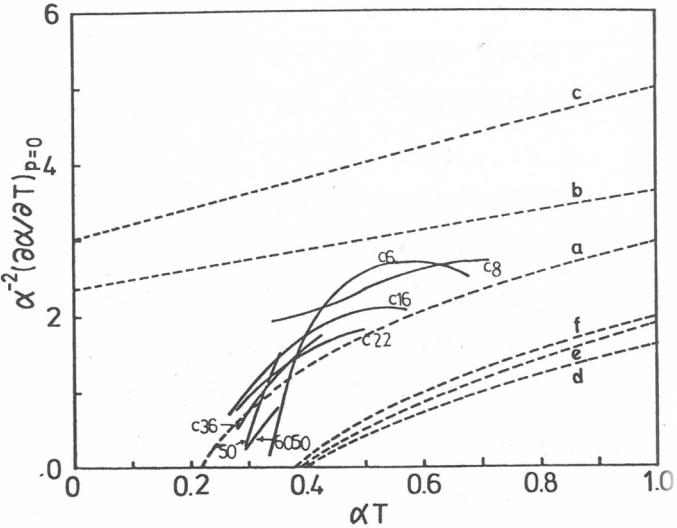


図 1 n-アルカンの $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ と αT の関係
実線：実験データ⁹⁾ 破線：(a) F. H. N. (b) Flory
(c) van der Waals (d) Thiele (e) Frisch
(f) Guggenheim の式による理論曲線。

た \tilde{v} と αT との関係を図 2 に示す。図より明かなように、G, F および T 式からの \tilde{v} の αT に対する計算値は実験値より大きく、F1. および v. d. W. の式からの値は小さ過ぎる。F. H. N. 式から計算された値は、ほぼ実験値と一致する。 v^* の温度変化を表 1 に示す。 v^* の温度変化は F. H. N. 式が最も小さく、それに次いで F1. 式が小さい。 T^* の温度依存性は表 2 に示されるが、この場合も F. H. N. 式が最も小さく、次に F1. 式が小さい。 v^* および T^* の温度による変化を F1. 式による場合と F. H. N. 式による場合について図 3 に示す。

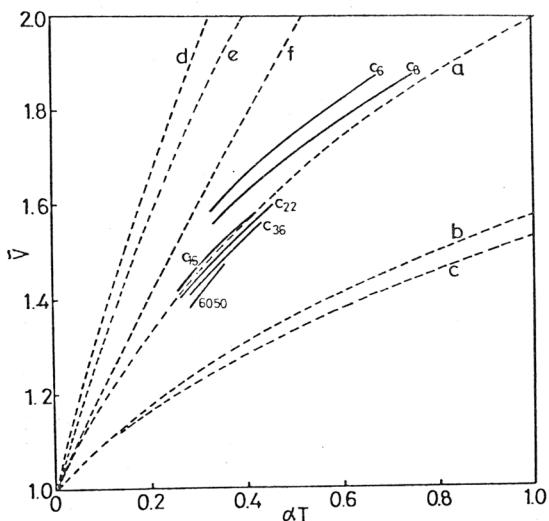


図 2 n-アルカンの \tilde{v} と αT の関係。

実線：実験データ⁹⁾ 破線：理論曲線，記号は
図 1 に同じ。

表 1 特性パラメータ v^* の温度変化 (10 °Cあたりの変化の平均を%で示したもの)

n-アルカン	$(v_{t+10}^* - v_t^*) / v_t^* \times 10^2$					
	F1.	v. d. W.	G	F	T	F. H. N.
C ₆ H ₁₄	+ 0.2	+ 0.4	- 0.9	- 1.0	- 1.0	- 0.2
C ₈ H ₁₈	+ 0.2	+ 0.4	- 0.9	- 0.9	- 1.0	- 0.2
C ₁₆ H ₃₄	+ 0.2	+ 0.3	- 0.6	- 0.6	- 0.6	- 0.1
C ₂₂ H ₄₆	+ 0.2	+ 0.3	- 0.5	- 0.5	- 0.5	- 0.0 4
C ₃₆ H ₇₄	+ 0.2	+ 0.3	- 0.4	- 0.5	- 0.5	- 0.0 3
Marlex 50	+ 0.2	+ 0.3	- 0.3	- 0.4	- 0.3	- 0.0 1
Mar. 6050	+ 0.3	+ 0.3	- 0.3	- 0.3	- 0.3	- 0.1

表 2 特性パラメータ T^* の温度変化 (10 °Cあたりの変化の平均を%で示したもの)

n-アルカン	$(T_{t+10}^* - T_t^*) / T_t^* \times 10^2$					
	F1.	v. d. W.	G	F	T	F. H. N.
C ₆ H ₁₄	+ 0.6	+ 1.1	- 1.8	- 2.0	- 2.0	- 0.4
C ₈ H ₁₈	+ 0.4	+ 0.8	- 1.7	- 1.8	- 1.9	- 0.4
C ₁₆ H ₃₄	+ 0.8	+ 1.1	- 1.6	- 1.7	- 1.6	- 0.2
C ₂₂ H ₄₆	+ 0.7	+ 1.0	- 1.4	- 1.5	- 1.4	- 0.1
C ₃₆ H ₇₄	+ 0.7	+ 1.0	- 1.2	- 1.3	- 1.2	- 0.1
Marlex 50	+ 0.8	+ 1.0	- 1.1	- 1.2	- 0.7	+ 0.0 4
Mar. 6050	+ 0.9	+ 1.1	- 0.8	- 0.9	- 0.5	+ 0.2

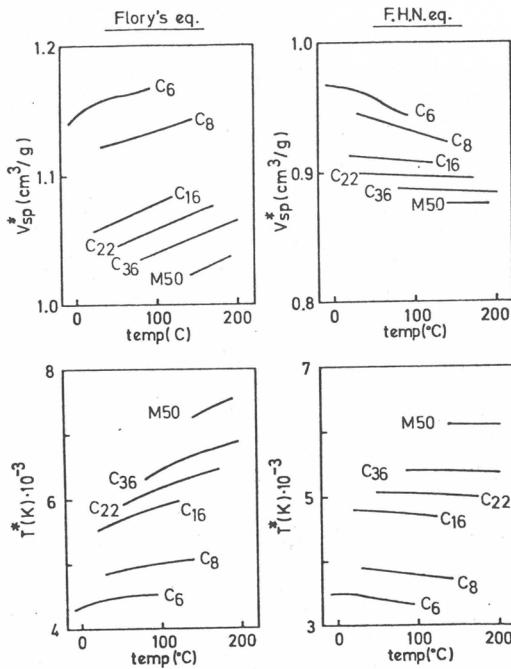


図3 n-アルカンの特性パラメーター v^* よび T^* の温度変化

5. 热圧力係数と p^* の温度依存性

内部圧力すなわち熱圧力係数と温度との積 γT は直接配位エネルギー一体積曲線の形に関係する。

$$\gamma T = \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = \frac{E^*}{v^*} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}} = p^* \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \tilde{v}} \right)_{\tilde{T}}$$

いま、種々の鎖長の n-アルカンの γT と αT との関係を考えてみよう。相応状態原理が成立つとき γT 対 αT のプロットは、 p_R^*/p^* (p_R^* は基準アルカンの熱圧力係数) だけシフトされるなら、それらのプロットは一つのマスター曲線に乗る筈である。Flory らによって得られた n-アルカンに対する γT の実験値の αT 対するプロットを図4に示す。この場合、各 n-アルカンに対するプロットは、シフトすることなしに、実験誤差範囲内で一つの曲線になった。これは n-アルカンに対しては相応状態原理が成立っており、その末端基（メチル基）および中間の基（メチレン基）の分子間接触エネルギーがほぼ等しいことを示している。もし p^* が既知なら次の式により各状態方程式から γT と αT との関係を得ることができる。

$$\gamma T = p^* \tilde{v}^{-2} \quad (37)$$

各状態方程式にしたがって式 (37) から計算した γT の αT 対するプロットを図4に破線で示す。この計算では、 $\alpha T = 0.3$ で $\gamma T = 285 \text{ Joule/cm}^3$ になるように p^* が選ばれている。図より明らかのように、F. H. N. 式が実験値を最も良くあらわしている。F1. および v. d. W. 式では、 γT は αT に対してよりゆっくり減少し、G, F および T 式ではより早く減少する。 γT と αT の実験値から式 (37) を使って p^* を計算で求めることができる。 αT の 0.25 ~ 0.7 の範囲で、 p^* は F. H. N. , G, F および T 式では、それぞれ 5, 15, 20, 20% 増加し、F1. および v. d. W. 式ではそれぞれ 20, 25% 減少する。

6. 配位エネルギーの検討

今まで配位エネルギーとしては、体積に逆比例する van der Waals 型のエネルギーが使われたが、ここでは Thiele の式と Lennard Jones (m, n) 型の分子間ポテンシャルエネルギーとの組合せを考へてみる。この配位エネルギーは

$$\begin{aligned} \widetilde{U} &= \frac{1}{m-n} (n \widetilde{v}^{-m/3} - m \widetilde{v}^{-n/3}) (\widetilde{v} \geq 1) \\ &= +\infty \quad (\widetilde{v} < 1) \end{aligned} \quad (38)$$

相応化された状態方程式は

$$\frac{\widetilde{p} \widetilde{v}}{\widetilde{T}} = H(\widetilde{v}) - \frac{mn}{3(n-m)} (\widetilde{v}^{-m/3} - \widetilde{v}^{-n/3}) \quad (39)$$

となる。 $p = 0$ では

$$\widetilde{T} = \frac{mn}{3(n-m)H(\widetilde{v})} (\widetilde{v}^{-m/3} - \widetilde{v}^{-n/3}) \quad (40)$$

ここで $H(\widetilde{v})$ は Thiele の式 (19) を用いる。式 (40) より

$$(\alpha T)^{-1} = -\widetilde{v} [\ln H(\widetilde{v})] - J(\widetilde{v}) \quad (41)$$

ここで $J(\widetilde{v})$ は配位エネルギーの寄与で次の式であらわされる。

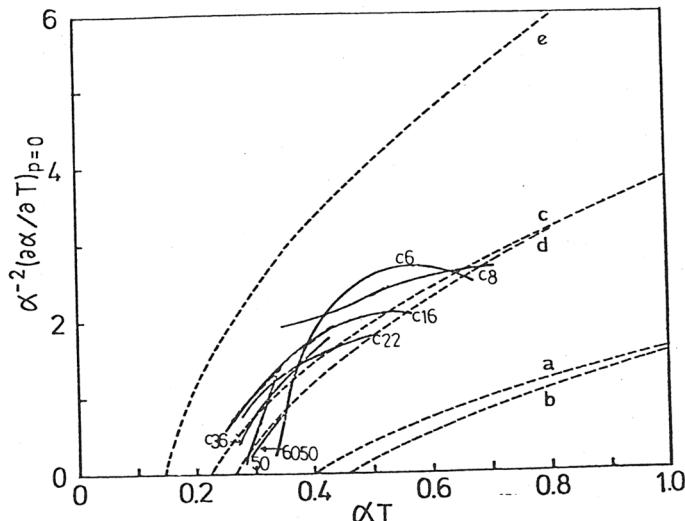


図 5 n-アルカンの $(1/\alpha^2)(d^2(p/\alpha)/dT^2)_{p=0}$ と αT の関係。実線：実験データ⁹⁾。破線：理論曲線：a (3, 00); b (3, 12); c (6, 00); d (6, 12); e (9, 00)

$$J(\tilde{v}) = \left[(m/3) \tilde{v}^{-m/3} - (n/3) \tilde{v}^{-n/3} \right] / (\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3}) \quad (42)$$

$(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ と \tilde{v} との関係は

$$(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0} = \frac{\tilde{v}^2 [\ln H(\tilde{v})'' + \tilde{v} [\ln H(\tilde{v})']' + \tilde{v} [J(\tilde{v})']'}{-\tilde{v} \ln H(\tilde{v}) - J(\tilde{v})} + \tilde{v} [\ln H(\tilde{v})] + J(\tilde{v}) \quad (43)$$

式(41)～(43)から αT の関数として $(1/\alpha^2)(\partial\alpha/\partial T)_{p=0}$ を計算し実験値とともに図5に示す。 (m, n) が $(6, 12)$ のときおよび $(6, \infty)$ のときが実験値とよく一致する。

γT は \tilde{v} に対して次の式で示される。

$$\gamma T = \frac{1}{3} \frac{mn}{n-m} p^* \tilde{v}^{-1} (\tilde{v}^{-m/3} - \tilde{v}^{-n/3}) \quad (44)$$

この式から αT の関数として γT を計算し実験値とともに図6に示す。この場合 (m, n) が $(6, 12)$ のとき計算値は実験値とよく一致する。

7. 結 語

Frisch の式¹⁷⁾と Thiele の式¹⁸⁾は剛体球に対する状態方程式としては極めて優れているが、これと van der Waals 型の配位エネルギーの組合せの状態方程式は、n-アルカンに対しては良くなく、経験的に得られた F. H. N. 式が最も優れており、次いで Flory の式が良い。Thiele の式と Lennard Jones (6, 12) 型の配位エネルギーの組合せも n-アルカンに対して良好である。F. H. N. 式は n-アルカンに対して優れているので、n-アルカン混合物の熱力学的パラメーターの計算に対して Flory の式より優れていることが期待される。実際に計算してみると、たしかに混合時の過剰体積については Flory の式より優れているが、混合時の過剰エンタルピーおよび過剰自由エネルギーに対しては Flory の場合と同様計算値と実験値に多少の不一致がみられ改善されなかった。²¹⁾したがって Flory の式による n-アルカンの熱力学的パラメーターの計算値と実験値との不一致は、状態方程式の不適当さにあるのではなく、混合溶液に対する式を導くとき使った混合法則に問題があるように思われる。

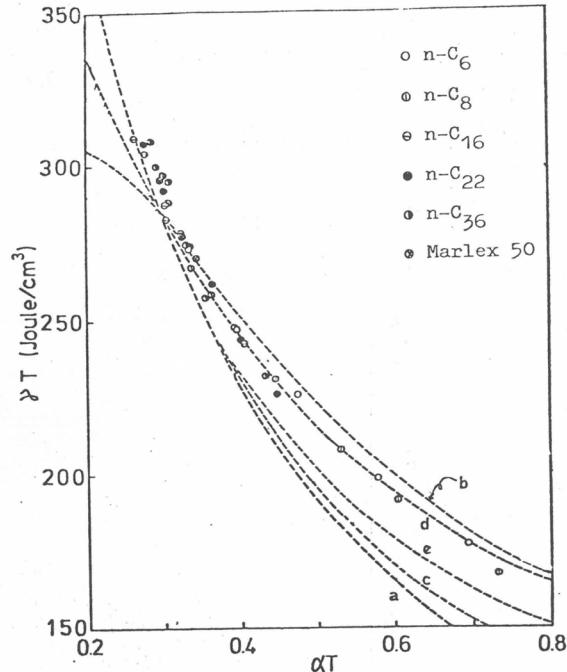


図6 n-アルカンの内部圧力 γT と αT との関係。破線：理論曲線、記号は図1と同じ

²¹⁾したがって Flory の式による n-アルカンの熱力学的パラメーターの計算値と実験値との不一致は、状態方程式の不適当さにあるのではなく、混合溶液に対する式を導くとき使った混合法則に問題があるように思われる。

文 献

- 1) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942); M. L. Huggins, Ann. New York Acad. Sci., 43, 1 (1942).
- 2) P. I. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20 (1959).
- 3) I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, Disc. Faraday Soc., 15, 93 (1953).
- 4) A. Bellemans, C. Naar-Colin, J. Polymer Sci., 15, 121 (1955).
- 5) I. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions (North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1957), Chapt. 16 and 17.
- 6) G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., 57, 79 (1962).
- 7) P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrji, J. Am. Chem. Soc., 86, 3507 (1904). (1964).
- 8) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 87, 1833 (1965); A. Abe, P. J. Flory, ibid., 87, 1838 (1965).
- 9) R. A. Orwoll, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 89, 6814 (1967).
- 10) P. J. Flory, J. E. Ellenson, B. E. Eichinger, Macromolecules, 1, 279 (1968); B. E. Eichinger, P. J. Flory, ibid., 1, 285 (1968); P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, ibid., 1, 287 (1968).
- 11) B. E. Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 2053, 2061, 2066 (1968).
- 12) H. Höcker, C. J. Blake, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 67, 2251 (1971); P. J. Flory, H. Höcker, ibid., 67, 2258 (1971).
- 13) H. Shih, P. J. Flory, Macromolecules, 5, 758 (1972); P. J. Flory, H. Shih, ibid., 5, 761 (1972).
- 14) D. Tonks, Phys. Rev., 50, 955 (1936).
- 15) H. C. Longuet-Higgins, B. Widom, Mol. Phys., 8, 549 (1964).
- 16) E. A. Guggenheim, Mol. Phys., 9, 43 (1965).
- 17) N. R. Reiss, H. L. F. Frisch, J. L. L. Lebowitz, J. Chem. Phys., 31, 369 (1959); E. H. Helfand, H. L. F. Frisch, J. Chem. Phys., 34, 1037 (1961).
- 18) E. T. Thiele, J. Chem. Phys., 39, 474 (1963).
- 19) M. Kac, Phys. Fluids, 2, 8 (1959); M. Kac, G. E. Uhlenbeck, P. C. Hemmer, J. Math. Phys., 4, 216, 229 (1963).
- 20) D. Patterson, J. M. Bradin, Trans. Faraday Soc., 66, 321 (1970).

ビニルモノマーの放射線重合

桜田一郎

要旨

この報告は、スチレンの放射線重合を、 10^7 rad/secまでの高線量率下で行なった研究の要点をまとめたものである。 10^7 rad/secの線量率では、高濃度のラジカル開始剤によるスチレンのパルク重合の時に比べて単位時間に100万倍のラジカルが生成する。それのみでなく、放射線の場合には、線量率が高くなればイオン重合も顕著になってくる。本研究においては、広い線量率の範囲で、また含水率を変更して重合速度を測定するだけでなく、重合物を、ゲルパーキエーションクロマトグラフ GPCにかけ、重合物の分子量分配曲線を求め、重合物をラジカル重合物とイオン重合物の部分に区分し、各区分の重量分率を求め、その数平均重合度を知り、さらに、それぞれの機構による重合速度を計算することができた。また研究において、アンモニアの添加は、カチオン重合を全く停止するが、ラジカル重合には影響しないという事実は具体的な考察に大いに貢献した。

以前からよく知られているように、低線量下ではラジカル重合が主役を演じるが、高線量率下でもラジカル重合は起り、全線量率領域を通じて、重合速度は、線量率の $1/2$ 乗に比例し、分子量は $1/2$ 乗に逆比例する。生成物を重量分率で表現すれば、ラジカル重合物は線量率の上昇とともに減少するが、モル分率で表現すれば、その値は線量率に無関係に一定である。

イオン重合物の分子量は、ラジカル重合物と異なり線量率に無関係に一定である。これに反し水の存在は、イオン重合の速度を減少させ、重合度を低下させるが、ラジカル重合反応にはほとんど影響を与えない。

1. 緒言

ビニルモノマーの放射線重合については、放射線化学の発展の初期に活発な研究が行なわれたが、その後、研究者の関心は幾分薄れたかの感があった。原研の大坂研究所においては、数年前から、岡田紀夫、竹崎淳一君らが Van de Graaff 加速機による電子線を使用し、スチレンその他のビニルモノマーの放射線重合を行ない、従来主として実験に使用された Co-60などの γ 線では実施できないような高線量率下の重合反応を行ない、その結果の一部は既に公表された¹⁾。その後、大阪研究所には、変圧器タイプのより高線量率の加速機が設置され、それを用いるスチレンの重合反応も、開始することができた。それらの結果をとりまとめて、幾分解説的にこゝに報告する。

a. 触媒重合と放射線重合

スチレンを、過酸化ベンゾイル(BPO)のような触媒(開始剤)を用いて重合させると、重合反応はラジカル機構で進行する。G.V. Schulz の古い実験から、BPO濃度を変更してスチレンの室

表-1 スチレンのバルク重合速度に及ぼす触媒重合と放射線重合の比較

[BPO] mole/l	Catalytic ^a		Radiation ^b	
	$R_p \times 10^{-6}$ mole/l/sec	I rad/sec	$R_p \times 10^{-6}$ mole/l/sec	
0.0165	1.32	1.45	1.65	
0.0412	2.06	2.5	2.1	
0.083	2.92	4.3	2.6	
0.165	4.25	10.7	4.4	
0.248	5.15	18.7	4.9	
4	(20)	515 ^c	22.8	
		10^7 d		?

a. G.V.Schulz (1938), b. Chapiro's Book (1962)

c. Highest value in the book, d. Present report.

温バルク重合を行なった際の、重合速度 R_p (mole/l/sec) と、BPO濃度 (mole/l) の関係を求めるとき、表-1の左半のごとくになる。放射線重合については、Chapiro の書物に、主として彼の研究室における実験値に基いて、線量率を異にした場合の重合速度の実測値が示されている。その中から、室温重合の例で、重合速度が、左半の触媒重合速度にはほぼ相当するものを拾い出して示したもののが、表-1の右半の数字である。

図-1は、上に、触媒重合における R_p のBPO濃度依存性を、下に放射線重合の際の線量率 I (rad/sec) への依存性を両対数曲線で示した。両者は、その傾向は全く類似の曲線で示し得ることがわかる。また、 R_p のBPO濃度ならびに I への依存性は $1/2$ 乗であり、これは、この領域の重合機構として、いずれの場合にもラジカル重合が主役を演じていることを

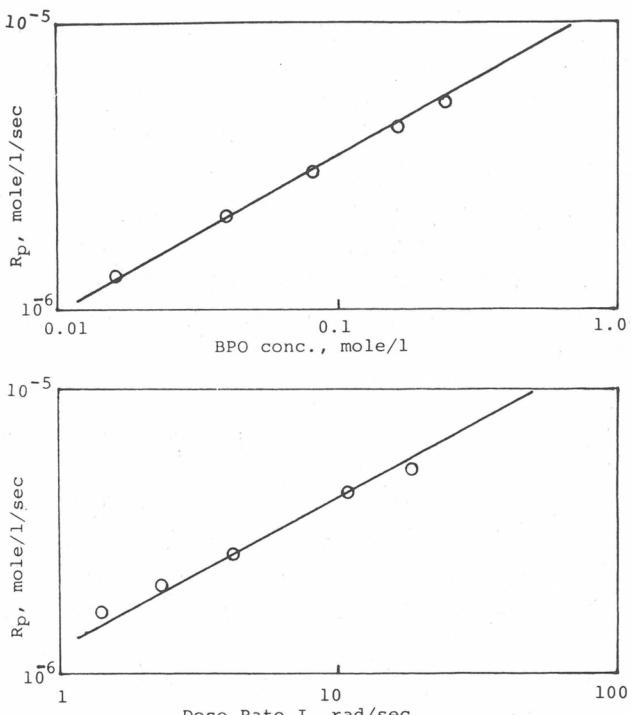


図1 スチレンのバルク重合 上、開始剤としてBPOを用いた濃度を変更した実験 (Schulzによる)
下、線量率を変更して行なわれた放射線重合
(Chapiroの著書による)

物語っているもので、このような対応は別としても、そのような事実は以前から知られていることで、別に新しいことではない。

興味のあることは次の点である。すなわち B P O の濃度 (mole/l) を出来るだけ高めるとすれば、いくらになるかといえば、B P O の分子量は 242 であり、比重を 1 に近い値であるとすれば 4 になるということである。平たくいえば、重量%で約 100 になっても、mole/l の濃度は 4 にしかならないということである。図-1 の直線を若干外挿して、その時の R_p を求めると、約 20 ということになる。偶然であるかも知れないが Chapiro の書物にある放射線重合の I の最高値は、I = 515, $R_p = 22.8$ であり、ほぼこの値に匹敵している。今回の V. d. G. 加速器を使用した実験では、最高の線量率は 2.1×10^5 であるから、Chapiro の書物の数値の 400 倍、Schulz が実際に触媒重合を行なった濃度の 1 万倍の触媒濃度に匹敵する線量率下で実験したことになる。1 部の実験は新しい加速器を使って行なわれたから、その線量率は 10^7 であり、さらにこれより 100 倍高いことになる。従来普通に行なわれた最高の開始ラジカルの生成速度の 100 万倍も高い速度の下で、果して、ラジカル濃度を規定する定常状態が、そのまま成立するか否か、また、高線量率下に顕著に認められるイオン重合との関係はどうか、さらに水分の存在は、いかなる影響を与えるかなども、この報告で取扱う重要な問題である。

b. 放射線重合におけるラジカル機構とイオン機構

スチレンの放射線重合においては、ラジカル重合とカチオン重合が問題になるが、放射線化学の研究の初期においては、化学反応はイオンで起るもののように考えられていた。その後、多くの放射線化学反応、特に重合反応は、ラジカル反応で進行することが明かになり、その方面的研究が多数行なわれた。しかし、その研究が進むにつれて、例えば高度に乾燥したスチレンなどを使う場合には、イオン重合反応がよく起ることが認められ、今日では、高線量率下の放射線照射で起るイオン重合反応に、次第に関心が持たれるようになった。しかし、定量的な実験結果の解析、具体的な動力学的研究などは、実験上の困難もあり、従来ほとんど行なわれていない。本報告は、これらの研究の本筋が完成したことを説明することを主眼としたものであるが、この機会に、重合反応に関するイオン機構、ラジカル機構などの観点の変化を、時代を追って簡単に説明することにする。

Lind は 1910 年に、種々のガスに対する α 線の作用について定量的な研究を行ない、放射線の作用によって生成した分子の数 M と、イオン対の数 N との間の関係について研究し、 M/N をイオン対収率と呼んだ。また、1925 年には α 線によるアセチレンの重合について研究し、Ion cluster theory を提出した。

Fricke, Morse は 1927 年に、一価の銅塩を使用する化学的線量率測定法を提案した。これは、今日でも実際に使われ化学者が放射線の物質に対する化学作用について研究するのに、大いに貢献した。Miller は 1950 ~ 56 年にわたり、一価の銅塩に対する α 線、 γ 線、X-線、高速電子線などの作用を定量的に明かにした。

Eyring, Hirschfelder, Taylor 等は、放射線化学反応に対する遊離ラジカルの重要性に着目すべきことを説いた (1938)。

Hopwood, Phillips らは、液状のメタクリル酸メチル、スチレン、酢酸ビニルなどの γ 線重合を行なった (1938)。

第二次大戦後も放射線重合反応の多くはラジカル機構で説明されて来たが、Magat は 1954 年に、イオンの生命は短く、 10^{-13} 秒程度であり、それによって開始される重合反応は検出されにくいが、固体の重合反応または低温液体による重合反応で、検出可能ではないかという意見を発表した。

Davison, Pinner, Worall らは、-78°C で、イソブチレンに Co-60 の γ 線や、

電子線（2 MeV）を照射して高分子量のイソブチレンを得た。イソブチレンは、ラジカル触媒や、紫外照射では高重合はせず、カチオン触媒によってのみ、高重合反応をするので、放射線重合はカチオン重合機構によるものと考えられた（1957）。

岡村、東村、二見君らは、1958年にスチレンを塩化メチレンに溶解し、-78°Cで重合させると、カチオン重合の起ることを明かにした。塩化メチレンは親電子性の溶剤であり、開始カチオンと一緒に生成した電子を捕捉して、カチオンの寿命を長くして、高重合を可能にしたものと考えられる。

上野、林晃一郎、岡村の三君は、³⁾ 1965年に、極度によく乾燥したスチレン、 $[H_2O] < 10^{-4}$ mole/l を用いて室温で重合を行ない、カチオン重合が圧倒的に起ることを明かにした。

1962年に発行された彼の著書中で、Chapiroは“加速機で発生させる電子線のような非常に高線量率の放射線を使えば、ほとんど完全にイオン重合のみを起させることが可能であろう”と述べている。

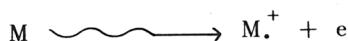
Squire, Cleave, Hossain, Oray, Stahel, Stannet⁴⁾らは（1972），それほど厳重に乾燥しないスチレンを用い、線量率 10^6 rad/sec に至るまでの高線量率下で室温での重合反応を行ない、十分に乾燥しないスチレンを使った場合にも、イオン重合の寄与の大きいことを認めた。重合反応の動力学的検討はほとんど行なわれていない。

大阪研究所では（1973年），線量率 $4.2 \times 10^2 \sim 2.1 \times 10^5$ rad/sec，水分含有率 $3.2 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-2}$ mole/l（後者は水飽和）の範囲にわたって、スチレンの室温放射線重合を行ないその結果を動力学的に解析し、反応の全範囲にわたってラジカル機構による重合と、イオン機構による重合が共存して、平行に起っていることを明かにした。¹⁾

今回の研究は、動力学的研究結果にあわせて、重合物のゲルパーキューションクロマトグラフィ（GPC）による分析を行ない、動力学的な研究結果を確かめるとともに、イオン重合とラジカル重合の寄与を放射線の線量率、スチレンの水分含有率の広い範囲で定量的に明かにしたものである。

2. 放射線重合反応の動力学

モノマー分子に放射線が当れば、まず電子が1個飛ばされて、カチオンラジカルが生成する。その反応は模型的に次のように示すことができる。



次にこのカチオンラジカルは、モノマー分子と衝突してモノマーラジカルとモノマーカチオンを生成する。



このようにして一般的にカチオンとラジカルの生成が簡単に考えられるわけで、これらの活性種が、カチオン重合及びラジカル重合を開始することができる。他の形式も数多く考えられるが、そのような点を吟味することは、本研究の現在の問題ではない。

a. ラジカル重合

スチレンのバルク重合において、開始ラジカルの生成速度（mole/l/sec）を R_{ir} で表わし、 R_{ir} は、線量率 I (rad/sec) に比例し、スチレンの含水率には無関係であると仮定する。これらの仮定が正しいかどうかは、実験によって確かめるわけである。放射線化学で、吸収されたエネルギー - 100 eV 当りに変化した分子の数を G 値と称しているから開始ラジカル生成の G 値を G_r とすれ

ば、 R_{ir} は次式で与えられる。また本報告では、室温における重合反応の初期のみを取扱う。

$$R_{ir} = \frac{10 G_r d \varphi}{N} I = \Phi_r I \quad (1)$$

ただし、dはスチレンの比重、Nはアボガドロ数であり、 φ は、 G_r の計算に線量 rad を eV に換算するのに必要な定数である。上式の右辺では I をのぞき他はいずれも定数であるから結局式(1)が得られる。

既に緒言に述べたように、スチレンのラジカル重合反応では、生長ラジカルどうしのカップリング反応のみ停止が起り、連鎖移動は起らないと考えられるから、触媒重合反応の時と同じように、定常状態を考えると、ラジカル重合速度 R_r に対し次式が得られる。

$$R_r = k_{pr} k_{tr}^{-1/2} (R_{ir})^{-1/2} [M] \quad (2)$$

R_{ir} に、(1)式を導入すれば

$$R_r = k_{pr} k_{tr}^{-1/2} \Phi_r^{-1/2} [M] I^{1/2} \quad (3)$$

ただし、上式の k_{pr} , k_{tr} は、重合ならびに停止反応の速度定数である。また、重合速度（単位時間のモノマーの消失速度）を、ラジカルの消失速度の $1/2$ で割れば、平均重合度 DP_r が求められる筈である。この場合には定常状態を考えており、ラジカルの消失速度は、ラジカルの生成速度に等しいから式(3)を式(1)で割った値の 2 倍が、生成したポリマーの平均重合度となる。すなわち次式の関係が得られる。

$$DP_r = 2 k_{pr} k_{tr}^{-1/2} \Phi_r^{-1/2} [M] I^{-1/2} \quad (4)$$

この研究では初速度のみをとり扱っているからモノマー濃度 $[M]$ もほぼ一定であると考えることができる。したがってそれも定数の中に入れると、重合速度ならびに平均重合度に対し、それぞれ次式が得られる。 B_r は I に無関係な定数である。

$$R_r = B_r I^{1/2} \quad (5)$$

$$DP_r = \text{const. } I^{-1/2} \quad (6)$$

b. イオン重合

イオン重合については、知られていることはラジカル重合に関するより遙かに少ないが、Williams⁵⁾ の高度に乾燥したスチレンの研究結果を参照し、カチオン機構による高重合物の生成速度、平均重合度の解釈に必要な最少の因子のみを取り上げ、できるだけ簡単化して動力学的考察を行なうこととした。すなわち単位時間に生成する開始イオンの数は、ラジカルの場合と全く同じように、単位時間に吸収される線量にのみ支配され、スチレン中の水の濃度に無関係であること、生長鎖の停止反応は、不純物としての水との反応によってのみ起ること、イオン重合においては、モノマーへの連鎖移動が起り、それにより平均重合度は変化するが、重合速度は全く変化しないことなどである。

まず開始カチオンの生成速度は次式で与えられる。式中の符号のサフィックスにはラジカル重合の r の代りにイオン重合の i をつけただけで、ラジカル重合の例によって明かであると思われる所以、説明は省略する。

$$R_{ii} = \frac{10 G_i d\varphi}{N} I = \phi_i I \quad (7)$$

イオン重合速度 R_i に対しては、この場合にも定常状態を仮定して

$$R_i = k_{pi} R_{ii} \frac{[M]}{k_{tx} [X]} \quad (8)$$

が得られる。ただし k_{tx} は水との反応による停止速度定数、 $[X]$ は水の濃度 mole/liter である。

(7) 式と (8) 式から次式が得られる。

$$R_i = k_{pi} k_{tx}^{-1} \phi_i [M] \frac{I}{[X]} \quad (9)$$

より簡単化すると

$$R_i = B_i \frac{I}{[X]} \quad (10)$$

となる。

重合度については、安定分子は、モノマーによる連鎖移動反応と、水による停止反応で生成するから、次の関係式が得られる。

$$DP_i = \frac{k_{pi} [M]}{k_{tm} [M] + k_{tx} [X]} \quad (11)$$

ただし、 k_{tm} は、モノマーに対する移動定数である。

c. 総合された重合反応

スチレンの重合反応においては、上に説明したラジカル重合と、カチオン重合が主役を演じているとして取扱っているわけであるから、全体の重合速度は、両重合速度の和であると考えられる。したがって次のように示すことができる。

$$R_p = R_r + R_i = B_r I^{1/2} + B_i \frac{I}{[X]} \quad (12)$$

書きかえると、次式が得られる。

$$\frac{R_p}{I^{1/2}} = B_r + \frac{B_i}{[X]} I^{1/2} \quad (12')$$

この式は実験結果の検討に便利に使用することができる。

3. 実験の結果

本報告の大部分は、適度に乾燥した(moderately dried)スチレンを用いて行われたものである。適度に乾燥したと称するのは、具体的には、水分含有率 $[H_2O] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 程度に乾燥したという意味である。より高度の乾燥も可能であるが、そのような高度乾燥物をつくることは、再現性が悪く、結果の定量的な評価に不便であること、適度に乾燥したスチレンも、水飽和スチレン($[H_2O] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$)に比べると、水分含有率は10分の1以下であり、イオン重合において、その効果は明瞭に出てくることが期待されたからである。その他実験方法の詳細などは、別に報告する。⁶⁾

表-2 適度に乾燥したスチレン(水分含有率 $3.5 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$)の重合速度ならびに、各種重合機構の分率に及ぼす線量率の影響

Dose rate rad/sec	Dose Mrad	R_p mole/l/sec	Wt. fraction of polymers in %	radical	cationic	oligomeric
4.2×10	1.8	1.22×10^{-5}	—	—	—	1
3.7×10^2	1.9	9.17×10^{-5}	49	49.5	1.5	
1.05×10^4	3.1	1.02×10^{-3}	10.5	87.0	2.5	
2.1×10^5	10.3	1.97×10^{-2}	6.5	90.5	3	

種々の線量率の下におけるスチレン(適度に乾燥したスチレン)の重合、重合物のGPCによる分子量分配の測定などが、本研究の重要な部分であるが。まず第一に、線量率 I の($4.7 \times 10 \text{ rad/sec}$ から $2.1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ の範囲で室温で行われた重合実験で見出された重合速度 R_p を表-2に示す。

R_p と $I^{1/2}$ の関係を式(12')を利用して図示すると、図-2に示すごとく一直線となり、少くとも形式的には、理論と実験の結果は一致することがわかる。この実験で、水分含有率は一定($3.2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$)であるから、 B_r , B_i の定数の値が見出される。またそれを利用して、各線量率におけるラジカル機構と、イオン機構の寄与が容易に計算

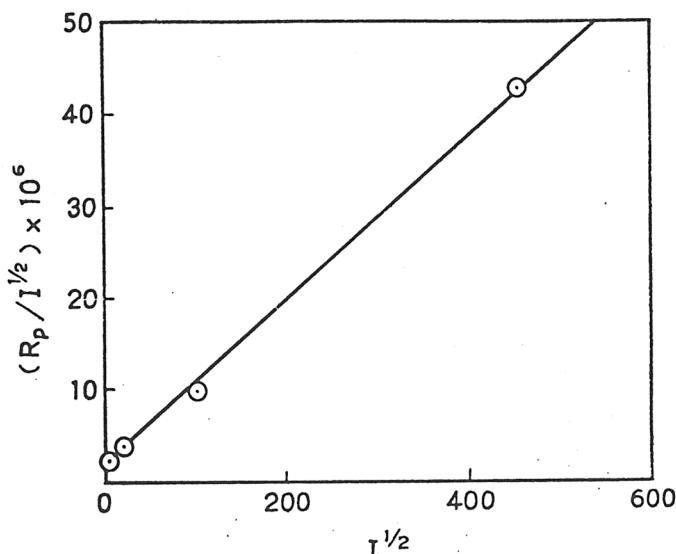


図-2 全重合速度 R_p と、線量率 I との関係の式(12')によるプロット

できる。その計算については、考察の部で説明するが、表-2の各重合機構は、この方法で求められたものでなく、重合生成物のGPC分析によったものである。

GPCによる分析は、東洋ソーダ工業のHLC-801Aを用い、テトラビトロフランを溶剤として行なった。その結果は図-3に曲線a. b. c. dとして示した。これらの曲線の解釈は、分子量の低い($M = 10^2 \sim 10^3$)部分すなわちオリゴマーの部分を除外すると、アンモニアを添加してカチオン重合を禁止した場合の結果を参照して比較的容易に行なうことができる。

図-3の曲線aは、 $I = 4.2 \times 10 \text{ rad/sec}$ における重合物のGPC曲線であり、 $M = 5.6 \times 10^4$ に顕著なピークが存在するだけであり、これは、ラジカル重合物に対応するピークである。曲線bは、 $I = 3.7 \times 10^2$ における重合物のGPC曲線であり、aのそれより、若干低分子量の位置に顕著なピークが1個存在している。これは、アンモニア存在下の重合実験から明らかにわかるように、2個のピークを持った曲線の重なり合いから生じたものであり、図に点線で示したように分割すべきである。高い方のピークはイオン重合に、低い方のそれはラジカル重合に対応する。より高線率下で重合した場合には、曲線c. dに示すように、いずれも1個の顕著なピークとショルダーから成立している。これらの場合にも、点線で示したように、2個のピークに分割することができる。分子量の大きい方のピークはイオン重合に小さい方のそれはラジカル重合に対応する。

曲線b. c. dの場合に示されたように、図式分割が行われたなら、原曲線に囲まれた面積に対する、ラジカル重合物曲線およびイオン重合物曲線に囲まれた面積の分率は、それぞれの重合物の重量分率を与える。オリゴマーの分率も同じようにして求めることができる。表-1に示されたラジカル、カチオン、オリゴマーなどの重合物の実験値はこの方法で求められた数値である。

次に、表-2に示したと同じ条件下で、カチオン重合の禁止剤として

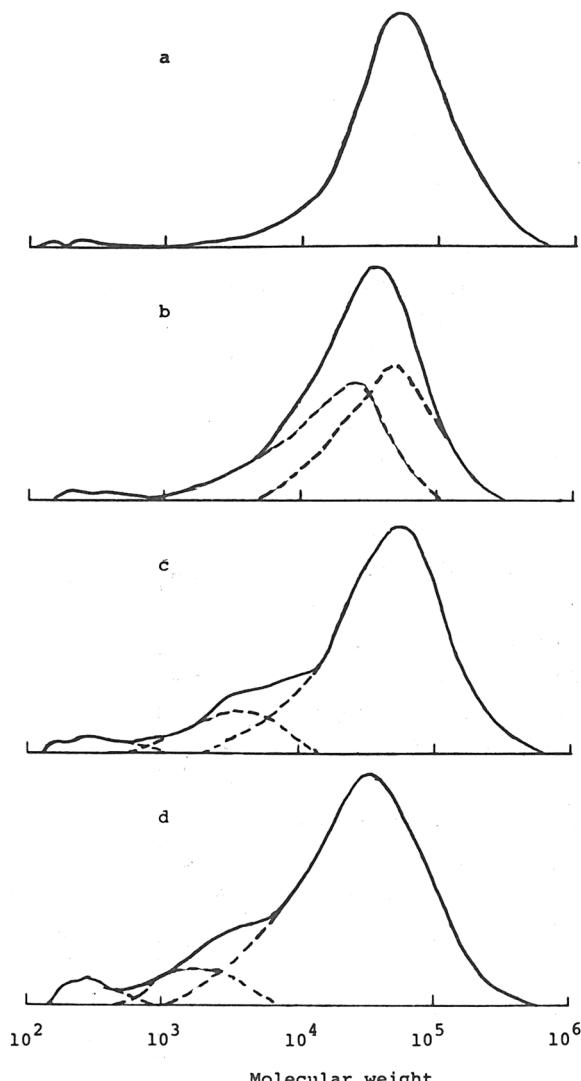


図-3 線量率(rad/sec)を変更した場合の重合物のGPCによる分子量分配曲線：a. 4.2×10 , b. 3.7×10^2 , c. 1.05×10^4 , d. 2.1×10^5

のアンモニアを,
 $6.0 \times 10^{-1} \text{mole/l}$
 の濃度になるように

加え、重合速度を測定し、また GPC によって、分子量分配を求めた。実験結果は、表-3 および図-4 に示した。図より明かなように a, b, c, d の曲線は、いづれもピークを 1 個もった曲線であり、形も左右ほぼ対称で、その位置が、規則的に移動していることがわかる。それ故曲線から、平均分子量が計算できる。しかも、その分子量は、ピークの位置から求めた分子量とはほぼ一致するから、表にはピークの分子量を数平均分子量として示した。

表-2 の重合速度と、表-3 のそれを比較すると、後者の値の方が当然のことであるが小さい。線量率が高くなるほど、その差は大きくなる。また数平均分子量は線量率の増加とともに小となることは、図-4 のピーク位置の移動から明かである。図-5 に重合速度と平均分子量の線量率への依存性を示したが、両対数関係であらわした依存性は 1 直線となり、重合速度は線量率の $1/2$ 乗に比例し、また分子量はその $1/2$ 乗に逆比例することがわかる。これはステレンのラジカル重合において、一般に認められている事実であり、本報告においても、それを仮定して式(5), 式(6)が誘導されたわけであるが、この仮定が実験結果として確認されたわけである。

カチオン重合の禁止剤としてアンモニアの添加と全く無関係に、図-3 のような GPC 曲線から、既に

表-3 適度に乾燥したステレンのアンモニアの存在下
 (濃度 $6.0 \times 10^{-1} \text{mole/l}$) における重合速度と、GPC 曲線の山に相当する分子量

Dose rate rad/sec	Total dose Mrad	R_p mole/l/sec at the peak*	Molecular Wt.
4.2×10	1.7	8.00×10^{-6}	56.000
3.7×10^2	23	4.10×10^{-5}	27.500
1.05×10^4	21	4.68×10^{-5}	6.000
2.1×10^5	420	2.70×10^{-4}	3.000

* The values are virtually the same as number average molecular weight calculated from the area of GPC curve.

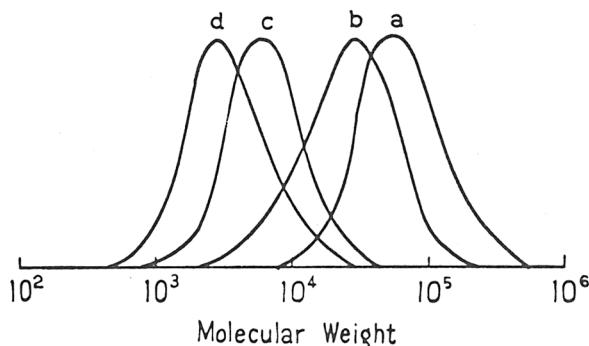


図-4 アンモニアの存在下において線量率を変更してステレンを重合した場合の、重合物の GPC による分子量分配曲線
 (a, b, c, d の線量率は図-3 のそれと同じ)

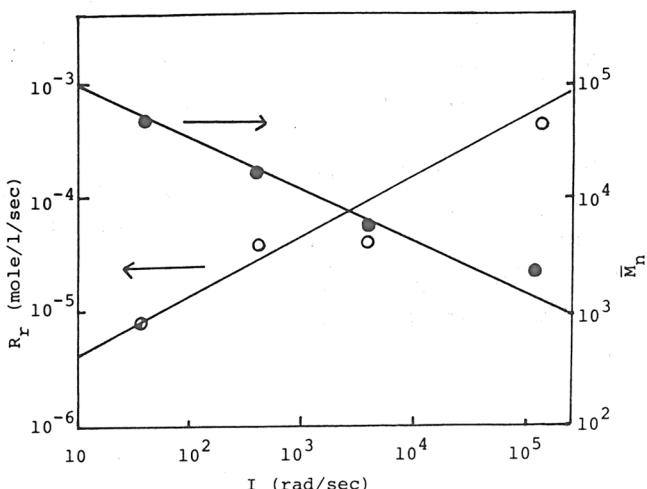


図-5 アンモニアの存在下にステレンを重合した場合の重合速度ならびに重合物の数平均分子量の線量率依存性

述べたように、全重合反応における各重合機構の重量分率を求め、全重合速度に、その分率を掛けて、各機構による重合速度を計算することが可能であり、また各曲線のピークからそれぞれの重合物の数平均分子量が求められる。それぞれの数値は、便宜上後の考察の部の表6に示すが、ラジカル重合については、そのようにして求められた数値は、重合速度も、平均重合度も、図-5で示された値とはほぼ一致する。

表-4 種々の含水率のスチレンの、線量率 2.1×10^5 rad/sec における重合速度

$[H_2O]$ mole/l	3.2×10^{-3}	5.7×10^{-3}	2.0×10^{-2}	3.5×10^{-2}
R_p mole/l/sec	1.65×10^{-2}	9.1×10^{-3}	1.78×10^{-3}	9.1×10^{-4}

スチレンの含水率が重合速度に及ぼす影響については既に以前に報告したが、それを再録すると、表-4のごとく、最低の含水率は本報告で取扱っている適度に乾燥したスチレンと同じく、 3.2×10^{-3} mole/l であり、最高含水率は 3.5×10^{-2} mole/l で、これは水飽和スチレンである。この実験は、すべて線量率は一定で 2.1×10^5 rad/sec で行われたものであり、(12)式によれば、重合速度は、含水率に逆比例して変化すべきことが期待される。図-6に、表-4の数値をプロットしたが、期待通りに実験結果は一直線になることがわかる。重合度分布のG P C 分析は行われていないが、図-6で見出された関係からも B_i の数値が計算できる。 B_r の数値をこの図から求めるることは、不適当である。

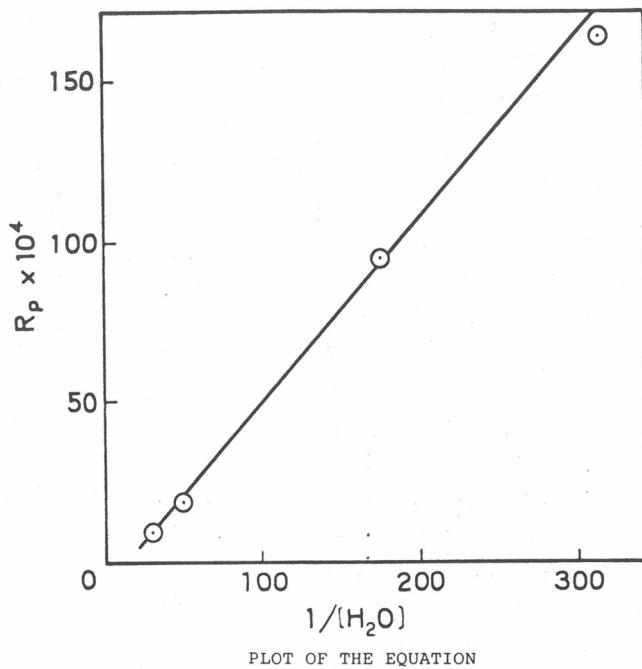


図-6 重合速度とスチレンの水分含有率との関係の式(12)によるプロット。線量率はいずれも 2.1×10^5 rad/sec。

4. 考 察

実験の部に述べたような、全重合速度の線量率依存性も、水分含有率も、いずれも放射線重合の動力学に関する考察から期待される結果とよく一致する。線量率の依存性は、水分含有率を一定に保ち、 $[X] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 、水分の依存性は、線量率を $I = 2.1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ に一定に保って行われた実験の結果であるが見出された B_r , B_i の数値は下のごとくである。

	線量率 I を変更した実験	水含有率 [X] を変更した実験
B_r	1.8×10^{-6}	—
B_i	2.8×10^{-10}	2.7×10^{-10}

全く異なる実験シリーズから求められた B_i の値が、相互によく一致することは、こゝで考えた動力学式が実験的に支持されることを示す有力な証拠である。このようにして、われわれは 3 個の原則的に異なる方法によって、重合反応におけるラジカルおよびカチオン重合の寄与を重合物の重量分率として求めることができる。

1. アンモニアの存在下の重合反応と、非存在下の重合反応を同一条件下で比較する。両者の重合速度の差は、アンモニアで禁止されたカチオン機構にもとづく重合に対応する。
2. GPC 分析により、重合物の分子量分布を求めて、各機構に対応する重合物の量を知る。
3. 重合反応の動力学的実験から求めた定数 B_r , B_i の数値を使用し、式(12)によって、 R_r/R_p , R_i/R_p は、それぞれの重合機構の寄与を重量分率で与える。

上の 3 方法によって求めた、線量率の異なる場合のラジカルおよびイオン重合反応の寄与を表-5 に一括して示したが、3 種の値は、ほぼ満足に一致する。

表-5 種々の線量率で行なわれた適度に乾燥したスチレンの重合反応におけるラジカル重合およびイオン重合反応の寄与（重量分率）。

3 種の異なる方法で計算した場合の数値の比較（方法の番号については本文参照）。

Dose rate, rad/sec	4.2×10	3.7×10^2	1.05×10^4	2.1×10^5
--------------------	-----------------	-------------------	--------------------	-------------------

Contribution of radical mechanism %	method (1)	67	45	5	2
	" (2)	—	49	11	6
	" (3)	76	51	17	3

Contribution of cationic mechanism %	method (1)	33	55	95	98
	" (2)	—	50	87	91
	" (3)	24	49	83	97

次に、線量率の範囲 $1 \sim 10^6 \text{ rad/sec}$, 水含有率 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ の領域に対して、スチレンのバルク重合において、イオン重合の寄与を計算して示すと、図-7 のごとくになる。

図より明かなように、線量率および含水率は、各機構の寄与を大きく変化させる。水分含有率最少 (1×10^{-4}) の時には、最低線量率 (1 rad/sec) の時にも、イオン重合は 60 % の高さに達し、線量率が 10^3 rad/sec 以上になると、ほとんどイオン重合のみになる。これに反し、水飽和に近い $3 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ の含水率の場合には、線量率が 10^2 rad/sec でもイオン重合は、2,3 % に過ぎないが、 10^3 rad/sec を越えると、イオン重合の寄与は次第に増加し、 10^6 rad/sec になると 80 % に達する。したがって、 10^6 rad/sec 以上の線量率下の重合反応では、水飽

和ステレンに近いステレンを使用しても、イオン重合が圧倒的であることがわかる。

次に、ラジカルならびにイオン重合の寄与を、従来普通に行なわれているように、そしてまた本報告でも今までの考察で採用したようにポリマーの重量分率で考えずに、ポリマーのモル分率で考える。それには、 R_r や R_i を、それぞれの重量平均分子量 \overline{DP}_r 、 \overline{DP}_i で割って単位時間に生成する

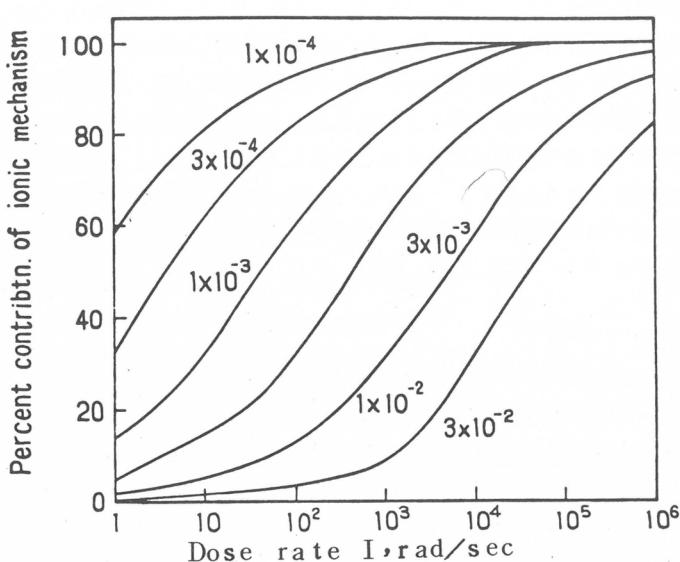


図-7 含水率の異なるステレンの種々の線量率下の重合反応におけるイオン重合の寄与。式(12)による計算値。
各曲線のかたわらの数字は水分含有率 mole/l を意味する。

表-6 適度に乾燥したステレンを、線量率を変えて重合した場合のラジカルならびにイオン重合速度およびそれぞれの重合物の数平均分子量、その他

$I, \text{ rad/sec}$	4.2×10	3.7×10^2	1.05×10^4	2.1×10^5
R_r^a	(8.1×10^{-6})	4.5×10^{-5}	1.07×10^{-4}	1.28×10^{-3}
R_i^a	—	4.55×10^{-5}	8.85×10^{-4}	1.78×10^{-2}
$\frac{\overline{DP}_r}{\overline{DP}_i}$	(4.9×10^2)	2.7×10^2	3.85×10	2.4×10
	—	4.3×10^2	5×10^2	3.4×10^2
$R_r / (\overline{DP}_r \cdot I)^b$	(3.9×10^{-10})	4.5×10^{-10}	2.7×10^{-10}	2.7×10^{-10}
$R_i / (\overline{DP}_i \cdot I)^b$	—	2.9×10^{-10}	1.7×10^{-10}	2.4×10^{-10}
G_r	(0.78)	0.90	0.54	0.54
G_i	independent of the dose rate			

a Rate of polymerization in mole/l/sec.

b Number of polymer molecules in mole/l/rad.

ラジカルポリマー、イオンポリマーのモル数を求めて、総ポリマー分子中に、各のポリマーの占める分率を計算すればよい。 R_r , R_i , DP_r , DP_i などの数値は表-6に示し、モル分率によるイオン重合の寄与は、重量分率によるそれと共に図-8に示した。この図から明らかなことは、一定含水率、 $[X] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ で線量率を変更して実験した場合に、重量分率で表わしたイオン重合の寄与は、S字曲線を示し 0% から 100% まで変化するが、モル分率で表わしたそれは、実際上線量率に無関係で、ほぼ一定で、約 40% であるということである。これは重要な結果である。

この結果は、本報告において、開始ラジカル生成の G_r 値ならびに、開始イオン生成の G_i 値が線量率に無関係であると仮定したことからも期待されるところであるが、この結果それ自身は、これらの仮定とは無関係に、全重合速度の測定と、重合物の分子量分配に関する GPC 分析から得られた実験の結果である。

R_r および R_i をそれぞれ DP_r および DP_i で割れば、単位時間に生成するラジカルポリマーおよびイオンポリマーのモル数を与えることは、前述のごとくであるが、それらの値をさらに線量率で割ってやれば、すなわち $R_r/(DP_r \cdot I)$, $R_i/(DP_i \cdot I)$ は、単位時間に、単位吸収線量で生成するそれぞれのポリマーのモル数を mole/l/rad で与える。その値は表-6に示した。まずラジカル重合物であるが、 $R_r/(DP_r \cdot I)$ の値はかなり大きいふれはあるが、線量率に対する特定の依存性は示さず 2.7×10^{-10} から 4.5×10^{-10} の間にあり、数値のふれはかなり大きいが、実験の精度、再現性を考えれば誤差の範囲内で一定であると考えられる。ステレンのラジカル重合の場合は簡単で、2 個の生長ラジカルの衝突結合によって、安定なポリマー分子が生成し、不均化反応、連鎖移動などは無視し得ることが、触媒重合や低線量率下の重合反応によってよく知られているから、1 個の安定分子は、2 個の生長ラジカル、したがって 2 個の開始ラジカルに相当することになる。すなわち $R_r/(DP_r \cdot I)$ の 2 倍が、1 秒間に、1 rad の吸収線量で生成するラジカルの数を与えることになる。この数値が式(1)で示した R_{ir} であり、式(1)を利用して G_r が計算できる。その数値も表-6に示したごとくである。 G_r の値も偏差は大きいが、平均値をとれば 0.68 となる。これに関して参考になるのが、古く Chapiro が、既に引用した彼の文献中で、低線量率下では重合はラジカル重合のみで起ると考えて（この考えは本報告からも肯定できる）、 G_r 値として、2-3 rad/sec 以下の線量率下では 0.69 であると計算していることである。本報告は線量率 $2.1 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ の高線量率までに及んでいるが、GPC でラジカル重合を分離して、その速度、平均分子量を求めるな

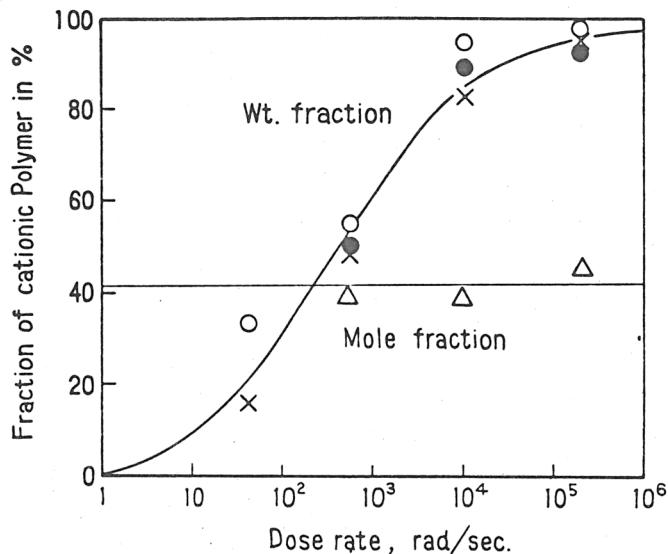


図-8 種々の線量率下のステレンの重合の場合におけるイオン重合の寄与を重量分率で表わした場合とモル分率で表わした場合の比較
重量分率：○方法 1, ×方法 2, ●方法 3.
モル分率：△ GPC.

らば, Chapiro の報告の 10 万倍まで高い線量率にまで, G_r は原則的に変化しないことを示すものであり, また本報告で採用した仮定の合理性を支持する結果である。

イオン重合において, 表-6 に示された最も重要な結果の一つは, 線量率が 10 万倍も変化しても, イオンポリマーの重合度 DP_i には実験誤差の範囲内で変化がないということである。また $R_i / (DP_i \cdot I)$ の数値も, この範囲内で系統的な変化を示さず, ラジカル重合の場合と同様に一定であるとみなしえることである。イオン重合については, 現在まだ含水率を変更した場合について GPC 分析による分子量分配曲線を求める実験は行なわれておらず, 1 個の安定分子の生成に, 何個の重合開始イオンが参加するかは不明であり, G_i の計算は行えないが, 上記の事実からして, 線量率に無関係に一定であるとみなすことができるであろう。

ステレンのバルク重合において, 線量率が高くなるにつれて, イオン重合の形成が顕著に認められるようになるのは, 開始ラジカルと開始イオンは線量率に無関係にともに一定数生成し, したがって重合物中のラジカル機構とイオン機構によるものゝモル比は一定であるが, ラジカル重合機構においては, 鎮長は線量率の増加とともに減少し, 一方, イオン重合物は, 鎮長が線量率に無関係であるたまに, モル比は一定であっても重量の点からはイオン重合が優勢になり, 線量率が 10^6 乃至 10^7 rad/sec となれば, ラジカル重合によっては重合度の極めて低いオリゴマーしか生成し得ず, イオン重合では, 典型的な高重合度のポリマーが生成し, 後者が圧倒的な役割を演じることになる。

こゝに報告された新しい結果は総て日本原子力研究所において, 岡田紀夫, 竹崎 淳君らによって行われたものであり, 幾分解説的に要点を話すことを了解された両君に感謝する次第である。

参 考 文 献

- 1) J. Takezaki, T. Okada, and I. Sakurada, Japan Atomic Energy Research Rept. JAERI 5029, 66, 73 (1974)
- 2) A. Capiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New York, 1962, p 150~167.
- 3) K. Ueno, Ko. Hayashi, and S. Okamura, J. Polym. Sci. Polymer Letters Ed. 3, 363 (1965)
- 4) D. R. Squire, J. A. Cleare, T. M. A. Hossian, W. Oraby, E. P. Stahel, and V. Stannett, J. Appl. Polymer Sci. 16, 645 (1972).
- 5) F. Williams, Ka. Hayashi, K. Ueno, Ko. Hayashi, and S. Okamura, Tr. Faraday Soc., 63, 1501 (1967).
- 6) J. Appl. Polymer Sci. In Press.

高分子のエキサイマー発光について

——電子励起状態の分子内相互作用における 分子構造・分子運動の効果について——

西島安則, 山本雅英, 伊藤紳三郎

1. 緒論

フェニル基, ナフタレン基あるいはピレン基などの芳香族基をもつ高分子において, 芳香族基の一つが光を吸収して電子励起状態になると, その電子励起エネルギーは種々の光物理学的過程 (photo-physical processes) を経て緩和し, やがて分子は元の基底状態にもどる。このような電子励起エネルギーの緩和過程 (relaxation processes) は, その高分子から発する光発光 (photoluminescence) の特性解析によって知ることができる。芳香族基の励起一重項状態の寿命は通常ナノセカンド [nanosecond (ns) = 10^{-9} 秒] 域にあるので, 蛍光の発光特性にあらわれるミクロ環境効果 (micro-environmental effects) は, このナノセカンド域の時間尺度における「高分子場」の挙動についての情報を与えるものである。ここで, 特に「高分子場」というのは, 電子励起エネルギーの緩和現象が起こる場を, 一つの高分子の分子内に限定した系を対象として, その場における高分子としての特質を抽出して論じようとする意図によるものである。

このような意味での高分子場における電子励起エネルギーの緩和を考えるときの一つの見方は, 高分子鎖に結合している芳香族基が, その高分子鎖の拡がりで決まる領域 (domain) 内に分散し, 分子鎖のミクロブラウン運動 (micro-Brownian motion) によって支配されるような運動をしている系として見ることであろう。この場合, その領域内で起こる一分子的あるいは二分子的過程 (unimolecular or bimolecular processes) による電子励起エネルギーの緩和現象は, 領域内での芳香族基の有効濃度および励起寿命を基準とした運動の緩和時間によって解析することになる。モデルとして, 均一な溶液系とミセル溶液系の対比が, このような見方での高分子場の検討に有効である。第一次近似として, 領域内を均一な系と見なして, 平均の有効濃度および平均の緩和時間の関数として現象を取り扱うことができるが, さらに, 領域内での有効濃度の分布ならびに緩和時間の分布についての知見が得られれば, その系に対する近似は一段と高められることになる。例えば, 高分子鎖に結合した芳香族基から発する蛍光の回転消偏光 (rotational depolarization) や, 分子内での遠距離相互作用 (long-range interaction) によるエネルギー移動 (energy transfer) などの現象は, 近年の時間分解測定の進歩によって, このような見方での高分子場の研究に新たな知見を加えつつある。

一方, 高分子場の特質をさらにミクロに見ると, そこでは分子鎖のミクロ構造とその構造緩和のあり方が電子励起エネルギーの緩和過程を支配する因子として重要な課題となってくる。このことは, 高分子場における反応の特異性とも深く関係した問題である。この観点からすれば, 高分子鎖は特定

のミクロ構造をもったセグメントの連鎖と見なすことができるが、それらは構造緩和時間を持って変化を繰り返している。極端な見方をすれば、高分子鎖が一次元の分子結晶の連鎖であり、そのミクロ分子結晶の構造と長さが時々刻々変化している系ともいいうことができる。高分子鎖に結合した芳香族基の近接基間の相互配位が支配的な因子となるような近距離相互作用 (short-range interaction) によるエネルギー移動や、分子鎖上でのエキサイマー形成 (excimer formation) などの光物理的過程は、このようなミクロな見方からする高分子場の特質を端的に反映するものである。分子鎖に沿って起こる励起エネルギーの拡散移動 (energy migration) の距離は分子鎖のミクロ構造の分布のあり方によって決まり、また、分子鎖上の芳香族基間で形成され、また消滅するエキサイマー配位は分子鎖のミクロ構造緩和と直接関係するものである。

高分子のエキサイマー発光に関する研究ならびに光発光現象のナノセカンド域での特性解析についての研究の成果は、この講演会でも数度にわたって報告してきた。^(1~5) この報告では、高分子の分子内でのエキサイマー形成の現象を、高分子

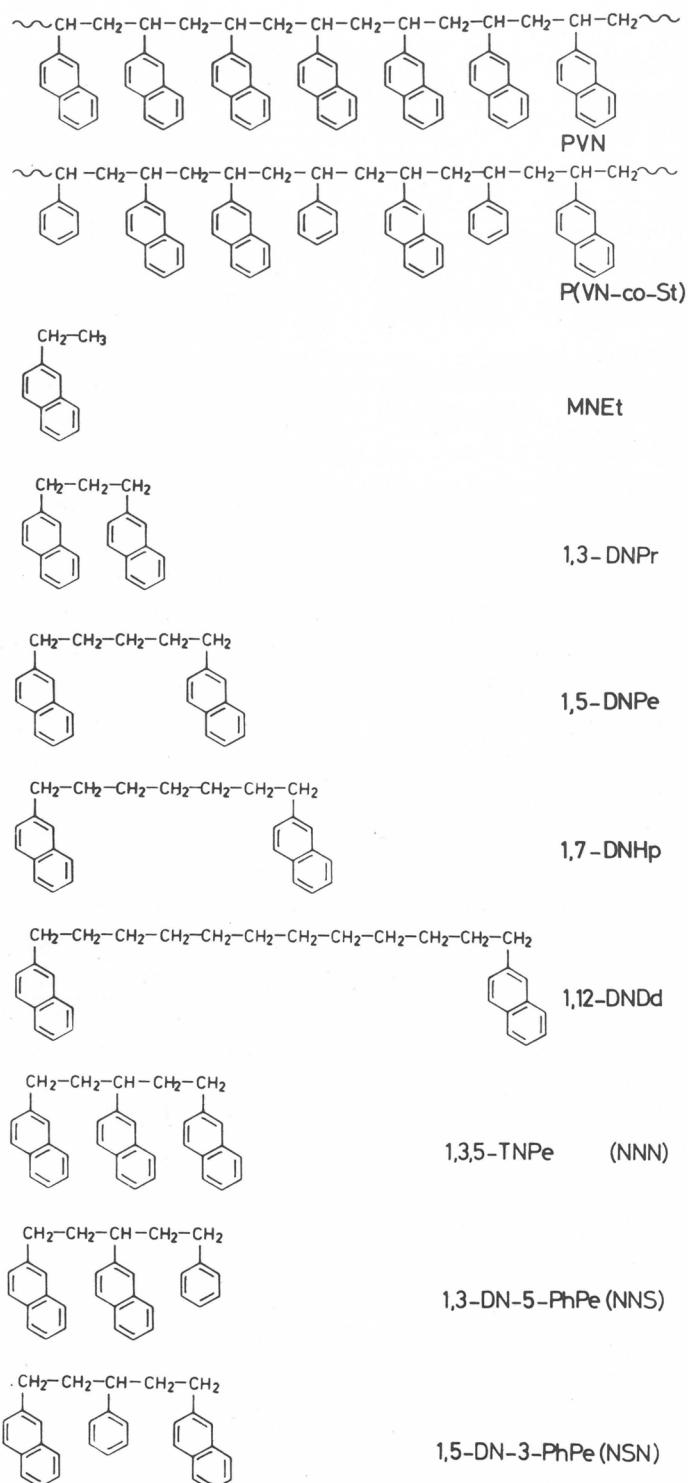


図 1

場における電子励起エネルギーの緩和機構という観点から考察する。そのため、種々の低分子モデル化合物での分子内エキサイマー形成の現象とも比較しながら、高分子鎖におけるミクロ構造とその構造緩和のあり方にあらわれる高分子場の特質を明らかにすることを試みる。

ここで述べたような研究目的のために、高分子の分子内エキサイマー形成を測定対象とする場合、分子内エキサイマーの示すミクロ構造に対する解像力と測定の時間分解能が問題になる。前者は、エキサイマー構造とエキサイマー相互作用が、また、後者は励起寿命が適当な系であることが要求される。この研究では、これらの因子を満たす系として、ナフタレンを芳香族基として選んだ。ポリ(2-ビニルナフタレン)を中心にして、2-ビニルナフタレンとステレンの共重合体、ならびに、これら高分子鎖のミクロ構造と関連した数種の低分子モデル化合物を合成し試料とした。それらは、この報告で用いる略号を付して、図1に示す。

2. 電子励起エネルギーの緩和過程

エキサイマー形成を伴う光物理学的諸過程と、光発光特性の時間分解測定については、以前に詳細に述べたので、^(1, 2, 3, 5) ここでは、二、三の簡単な系について、励起エネルギーの緩和過程の時間分解測定結果の反応動力学的取り扱いの基礎について述べる。

まず、図2に示すように、励起状態M₁から次の励起状態M₂を経て、基底状態M₀へ緩和する系〔1〕について考えよう。このときのM₁およびM₂の濃度をそれぞれ〔M₁〕と〔M₂〕で表わすと、それらの時間変化は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \text{〔1〕} \quad & \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M_1]}{dt} = -k_{21}[M_1] \\ \frac{d[M_2]}{dt} = k_{21}[M_1] - k_{02}[M_2] \end{array} \right. \quad (1) \\ & \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、k₂₁およびk₀₂はそれぞれ、M₁からM₂、および、M₂からM₀への緩和の速度定数である。今、この系を時刻t=0において、系の緩和時間に較べて十分短い時間幅のパルスで励起したとする。したがって、励起の瞬間(t=0)では、〔M₁〕=〔M₁〕₀であり、また、〔M₂〕=0であるとする。このとき、〔M₁〕の減衰は(1)式より次のような指數関数的減衰として求められる。

$$[M_1] = [M_1]_0 e^{-k_{21}t} \quad (3)$$

この関係を(2)式に代入すれば、

$$\frac{d[M_2]}{dt} + k_{02}[M_2] = k_{21}[M_1]_0 e^{-k_{21}t} \quad (4)$$

そこで、

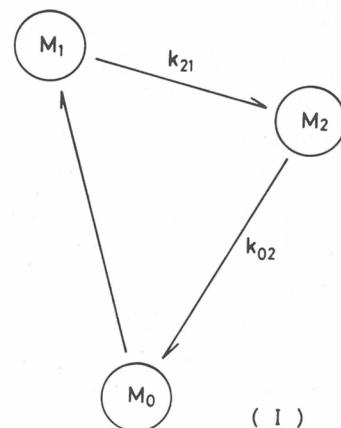


図 2

$$[M_2] = C(t) e^{-k_{02} t} \quad (5)$$

において、(4)式を書き直すと、 $C(t)$ について次の関係が得られる。

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_{21} [M_1]_0 e^{-(k_{21} - k_{02})t} \quad (6)$$

この(6)式を積分して $C(t)$ を求め、(5)式に代入した上で、 $t = 0$ において $[M_2] = 0$ の初期条件によって積分定数を決定して整理すると、 $[M_2]$ の減衰に関して次の式が得られる。

$$[M_2] = \frac{k_{21} [M_1]_0}{k_{02} - k_{21}} \left\{ e^{-k_{21} t} - e^{-k_{02} t} \right\} \quad (7)$$

$[M_1]$ は(3)式で与えられる単純な指数関数減衰を示すが、 $[M_2]$ は(7)式のように、二つの指数関数減衰の差の形となる。この(7)式に示される減衰挙動を、 k_{21} および k_{02} の両速度定数の相対的関係と関連して理解しやすくするため、図3に $k_{21} = 1$ 、 $k_{02} = 3$ と $k_{21} = 3$ 、 $k_{02} = 1$ の二つの場合について、 $[M_1]$ と $[M_2]$ の減衰過程を図示した。 k_{21} と k_{02} のうち何れか遅い方の速度定数が、時間の長い範囲での $[M_2]$ の減衰を支配することはいうまでもない。

$[M_1]$ および $[M_2]$ の時間分解測定から k_{21} および k_{02} が決定される。

次に、図4に示すように、励起状態 M_1 が第2の励起状態 M_2 に緩和すると同時に、直接に基底状態 M_0 へも緩和する系〔II〕について考察しよう。この場合、 M_1 および M_2 の濃度の時間変化は次のように関係づけられる。

$$[II] \begin{cases} \frac{d[M_1]}{dt} = -(k_{21} + k_{01})[M_1] \\ \frac{d[M_2]}{dt} = k_{21} [M_1] - k_{02} [M_2] \end{cases} \quad (8)$$

$$(9)$$

ここで、緩和の速度定数 k_{01} 、 k_{21} および k_{02} はそれぞれ、 M_1 から M_0 、 M_1 から M_2 、および M_2 から M_0 への緩和に対応する。

(1)および(2)式に示した〔I〕の系と同様にして、 $t = 0$ において $[M_1] = [M_1]_0$

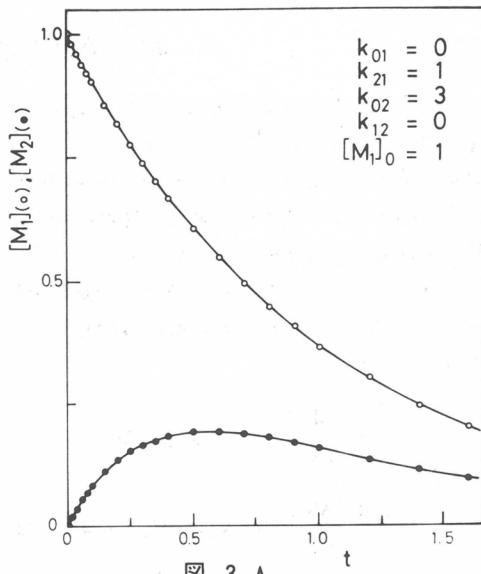


図 3 A

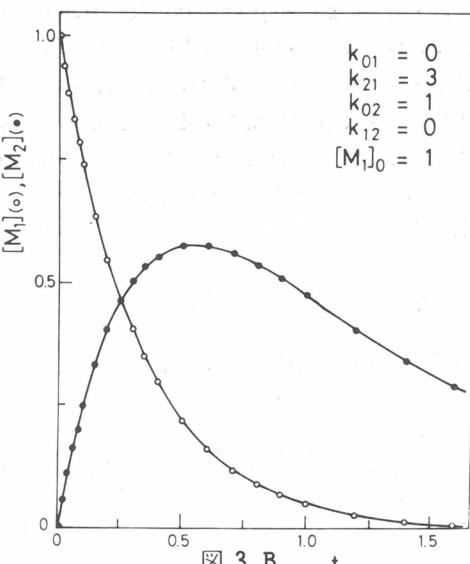


図 3 B

および $[M_2] = 0$ の条件下で (8) および (9) 式の関係から $[M_1]$ および $[M_2]$ の時間変化はそれぞれ次のように求められる。

$$[M_1] = [M_1]_0 e^{-(k_{21} + k_{01})t} \quad (10)$$

$$[M_2] = \frac{k_{21} [M_1]_0}{k_{02} - (k_{21} + k_{01})} \left\{ e^{-(k_{21} + k_{01})t} - e^{-k_{02}t} \right\} \quad (11)$$

この (10) および (11) 式をそれぞれ (3) および (7) 式と比較して明らかなように、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰挙動は [I] の系と [II] の系で本質的な相違はなく、ただ、 M_1 が直接 M_0 へ緩和する分だけ [II] の系では M_1 の緩和が早くなり、また、 M_2 の濃度は M_1 の減衰の中で M_2 になる割合に応じて変化する。

今一つ、図 5 に示すように、 M_1 から M_2 へ緩和すると共に M_2 から M_1 へも逆に戻り得るような系 [III] について考察しよう。前の系と同様に、まず $[M_1]$ および $[M_2]$ の時間変化の関係を示すと次のようになる。

$$[III] \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M_1]}{dt} = -(k_{21} + k_{01}) [M_1] + k_{12} [M_2] \\ \frac{d[M_2]}{dt} = k_{21} [M_1] - (k_{02} + k_{12}) [M_2] \end{array} \right. \quad (12)$$

$$(13)$$

ここで、 k_{21} および k_{12} はそれぞれ M_1 から M_2 への緩和の速度定数と、その逆に M_2 から M_1 へもどる速度定数である。また、 k_{01} および k_{02} は、それぞれ前と同様に、 M_1 および M_2 より基底状態 M_0 への緩和の速度定数に当たる。式の表現を簡単にするために M_1 および M_2 のそれぞれの全消失速度定数を k_1 および k_2 とすると、これらは次のように与えられる。

$$k_1 = k_{21} + k_{01}, \quad k_2 = k_{12} + k_{02} \quad (14)$$

$[M_1]$ および $[M_2]$ の緩和過程を求めるためには、(12) および (13) 式で与えられた連立一次線型微分方程式を解けばよい。前と同様に指数関数を用いて解を定めるために次のように $[M_1]$ および $[M_2]$ をおく。

$$[M_1] = A e^{\lambda' t} \quad (15)$$

$$[M_2] = B e^{\lambda' t} \quad (16)$$

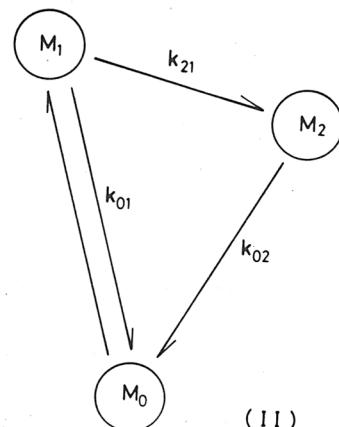


図 4

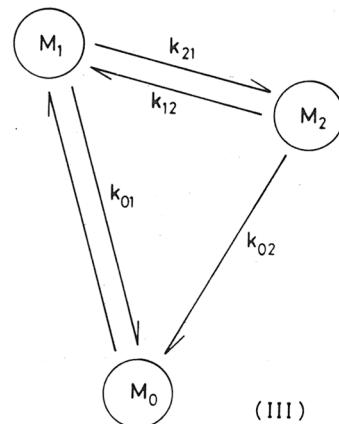


図 5

この(15)および(16)式を(12)および(13)式に代入すると次の関係が得られる。

$$-(\lambda' + k_1)A + k_{12}B = 0 \quad (17)$$

$$k_{21}A - (\lambda' + k_2)B = 0 \quad (18)$$

AおよびBが同時に0でないためには、 λ' に関して次の二次方程式が成立つ。

$$\psi(\lambda') = \lambda'^2 + (k_1 + k_2)\lambda' + (k_1 k_2 - k_{21} k_{12}) = 0 \quad (19)$$

この方程式の根は次のように与えられる。

$$\lambda'_{1,2} = \frac{1}{2} \left[- (k_1 + k_2) \pm \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + 4 k_{21} k_{12}} \right]^{1/2} \quad (20)$$

取り扱いの便利のため、 $\lambda = -\lambda'$ と書き換えると

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(k_1 + k_2) \mp \sqrt{(k_1 - k_2)^2 + 4 k_{21} k_{12}} \right]^{1/2} \quad (21)$$

二つの相異なる根 λ_1 および λ_2 が得られるとき、(15)および(16)式より、次の関係式が成立つ。

$$[M_1] = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (22)$$

$$[M_2] = B_1 e^{-\lambda_1 t} + B_2 e^{-\lambda_2 t} \quad (23)$$

そして、(17)および(18)式の関係から、係数 A_1 , A_2 , B_1 および B_2 の間に次の関係が成立つことになる。

$$B_1 = \frac{k_1 - \lambda_1}{k_{12}} A_1 = \frac{k_{21}}{k_2 - \lambda_1} A_1 \quad (24)$$

$$B_2 = \frac{k_1 - \lambda_2}{k_{12}} A_2 = \frac{k_{21}}{k_2 - \lambda_2} A_2 \quad (25)$$

(24)および(25)式で得られた関係を(22)および(23)式に代入して、前の系と同様に $t=0$ において、 $[M_1] = [M_1]_0$ および $[M_2] = 0$ の条件下で係数を決定すると、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰を表わす式がそれぞれ次のように求められる。

$$[M_1] = \frac{[M_1]_0}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \{ (k_2 - \lambda_1) e^{-\lambda_1 t} + (\lambda_2 - k_2) e^{-\lambda_2 t} \} \quad (26)$$

$$[M_2] = \frac{k_{21} [M_1]_0}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \{ e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \} \quad (27)$$

この一般的な〔Ⅲ〕の系においては、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰はそれぞれ二つの指數関数減衰の

和および差の形で与えられることが、(26)および(27)式によって示される。

減衰係数 λ を与える(21)式は、次の条件下では二項定理によって(28)式のように展開することができる。

$$4k_{21}k_{12}/(k_1 - k_2)^2 \leq 1 \text{ のとき}$$

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(k_1 + k_2) \mp (k_1 - k_2) \left\{ 1 + 2 \frac{k_{21}k_{12}}{(k_1 - k_2)^2} - 2 \frac{(k_{21}k_{12})^2}{(k_1 - k_2)^4} + \dots \right\} \right] \quad (28)$$

したがって、

$$4k_{21}k_{12}/(k_1 - k_2)^2 \ll 1 \text{ のとき}$$

λ_1 および λ_2 は近似的にそれぞれ次のようになる。

$$\lambda_1 \approx k_2 - \frac{k_{21}k_{12}}{k_1 - k_2} \quad (29)$$

$$\lambda_2 \approx k_1 + \frac{k_{21}k_{12}}{k_1 - k_2} \quad (30)$$

さらに、 M_2 より M_1 への戻りのない場合、すなわち $k_{12} = 0$ のときには、 λ_1 および λ_2 はそれぞれ次のようになり、

$$\lambda_1 = k_2 = k_{02} \quad (31)$$

$$\lambda_2 = k_1 = k_{21} + k_{01} \quad (32)$$

(26) および (27) 式は [II] の系に対する(10)および(11)式にそれぞれ還元されることはいうまでもない。

一例として、 $k_{01} = 1$, $k_{02} = 2$, $k_{21} = 5$, $k_{12} = 0$ の場合について、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰過程を(26)および(27)式によつてそれぞれ数値計算した結果を図6に示した。

$[M_1]$ は $k_1 (= k_{01} + k_{21})$ の減衰係数をもつ単純指数関数的な減衰を示すが、 $[M_2]$ は指数関数的減衰の差の形となり、時間の長い範囲では、この場合 $[M_2]$ の減衰は実質的に k_{02} によって決まる。

別の例として、 M_1 から M_2 への緩和と、その逆の M_2 から M_1 への戻りの速度定数(k_{21} および k_{12})が共に他の緩和速度に較べて比較的大きい場合、すなわち、 $k_{01} = 1$, $k_{02} = 2$, $k_{21} = 20$, $k_{12} = 10$ の場合について、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰を数値計算した結

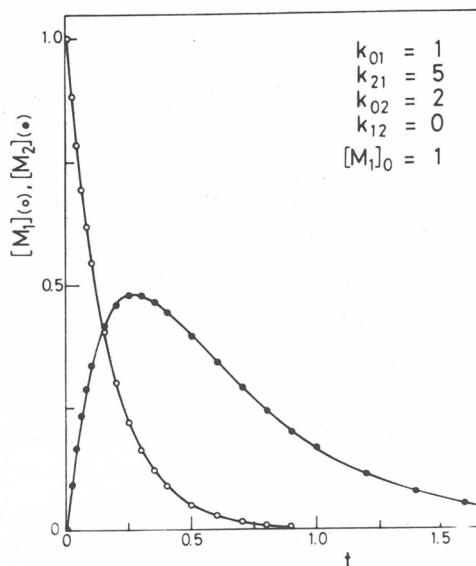


図 6

果を図7に示した。図6に示した減衰と比較して明らかのように、この場合、時間の長い範囲では、 $[M_1]$ と $[M_2]$ は共に同様の減衰係数をもつ単純指数関数的減衰をする特徴を見ることができる。励起状態 M_1 と M_2 の間の相互転換が、 M_1 や M_2 より基底状態 M_0 への緩和の速度に較べて、著しく早い場合、すなわち、 k_{21} , $k_{12} \gg k_{01}$, k_{02} と置くことができる場合には、(21)式は次のように近似できる。

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ (k_1 + k_2) \mp (k_{21} + k_{12}) \right\} \quad (33)$$

したがって、

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (k_{01} + k_{02}) \quad (34)$$

$$\lambda_2 = k_{21} + k_{12} \quad (35)$$

そこで、これらの関係を(26)および(27)

式に代入すれば、 $\lambda_2 \gg \lambda_1$ なので、励起後の短い時間範囲を除いて、 $[M_1]$ と $[M_2]$ の減衰は共に $\lambda_1 = (k_{01} + k_{02})/2$ を減衰係数とする単純指数関数的な減衰によって近似できることが判る。また、このような条件下では

$$([M_2]/[M_1]) = (k_{21}/k_{12}) \quad (36)$$

となり、励起状態 M_1 と M_2 の間で平衡定数(k_{21}/k_{12})で決まる動的な分配が成立していることとなる。それで、パルス励起後、短い時間のうちにこの平衡に達して、その後 $[M_1]$ と $[M_2]$ は次の近似式で与えられるような減衰をする。

$$[M_1] = \frac{[M_1]_0 - k_{12}}{k_{21} + k_{12}} e^{-(k_{01} + k_{02})t/2} \quad (37)$$

$$[M_2] = \frac{[M_2]_0 - k_{21}}{k_{21} + k_{12}} e^{-(k_{01} + k_{02})t/2} \quad (38)$$

今一つ特殊な場合として、(19)式に示した $\psi(\lambda') = 0$ が等根を持つ場合について述べておく。次のような関係が成立つき、

$$k_1 = k_2 = k, \quad k_{12} = 0, \quad k_{21} \neq 0$$

$\psi(\lambda') = 0$ は等根をもつが、(21)式よりその等根 λ_0 は次のようになる。

$$\lambda_0 = k \quad (39)$$

この場合、 $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰はそれぞれ次のように求めることができる。

$$[M_1] = [M_1]_0 e^{-kt} \quad (40)$$

$$[M_2] = [M_1]_0 k_{21} t \cdot e^{-kt} \quad (41)$$

これは、〔II〕の系において、 $k_{21} + k_{01} = k_{02} = k$ の条件が成立するときの解であり、また、〔I〕の系において、 $k_{21} = k_{02} = k$ の条件が成立する場合に当てはまるとはいうまでもない。図8に一例として、 $k_{01} = 1$ 、 $k_{02} = 3$ 、 $k_{21} = 2$ 、 $k_{12} = 0$ の場合の $[M_1]$ および $[M_2]$ の減衰について、(40)および(41)式を用いた数値計算の結果を示しておこう。

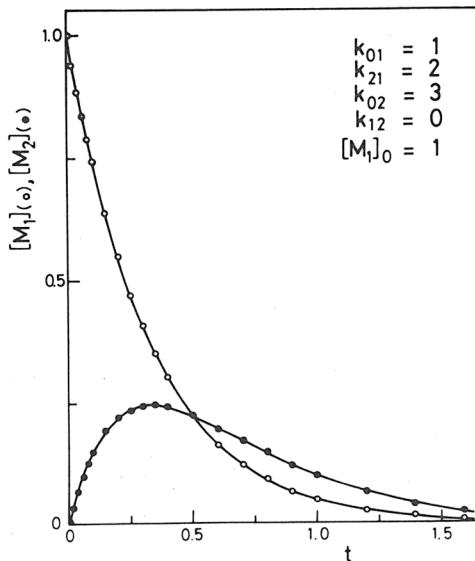


図 8

3. 分子内エキサイマー形成とその光発光特性解析

前節で述べたように、分子内の電子励起エネルギーの緩和機構を研究するに当っては、励起状態 M_1 および M_2 にある分子の濃度を、それらの緩和過程における時間の関数として測定することが、最も好ましい直接的方法である。基本的な測定方法としては、 M_1 および M_2 からそれぞれのより高い励起状態への遷移に相当する光吸収を測定することと、今一つは、 M_1 および M_2 のそれぞれから M_0 への遷移に際しての光発光を測定することとの両者がある。前者は閃光法(flash photolysis)による励起状態の吸収測定であり、後者はパルス励起による光発光減衰(photoluminescence decay)の測定である。これらの光物理学的過程の時間分解測定(time-resolving measurements)の時間分解能は近年著しく向上した。それ故、レーザー・フォトリシス(laser photolysis)および、単一光子計数法(single-photon counting method)の発達によって、励起一重項状態の関与する電子励起エネルギーの緩和過程の研究に必要なナノセカンド域での時間分解測定が可能となった。これらの方針による過渡過程(transient processes)の研究において、 M_1 や M_2 の励起状態の光吸収や光発光のスペクトルの同定が必要なことはいうまでもないが、さらに、それらの時間分解測定によって、 $[M_1]$ および $[M_2]$ を定量的に取り扱うためには、光吸収と濃度を結びつける分子吸光係数(molar extinction coefficient)、あるいは、光発光強度を濃度と結びつける発光の量子効率(quantum efficiency)が正しく評価される必要がある。

ここでは、分子内のエキサイマー形成を伴う電子励起エネルギーの緩和過程を光発光特性解析によって研究する場合の基礎的事項について述べる。取り扱いは、図5に示した $M_1 - M_2 - M_0$ の緩和系において、 M_1 を励起一重項状態(${}^1M^*$)、 M_2 をエキサイマー状態(${}^1D^*$)、そして、 M_0 を基底状態(1M)として、図9に示すような緩和系と見ればよい。

測定されるのは、 ${}^1M^*$ からの蛍光(monomer fluorescence)と ${}^1D^*$ からのエキサイマー

発光(excimer fluorescence)であるので、 ${}^1M^*$ より 1M への遷移速度定数 k_{01} 、および、 ${}^1D^*$ より 1M への遷移速度定数 k_{02} をそれぞれ次のように分ける。

$$k_{01} = k_{01}^f + k_{01}^n \quad (42)$$

$$k_{02} = k_{02}^f + k_{02}^n \quad (43)$$

ここで、 k^f と k^n はそれぞれ輻射遷移(radiative transition)および無輻射遷移(radiationless transition)の速度定数を示す。そこで、 ${}^1M^*$ および ${}^1D^*$ の発光量子効率をそれぞれ q_M および q_D とすれば、それらは次のように定義される。

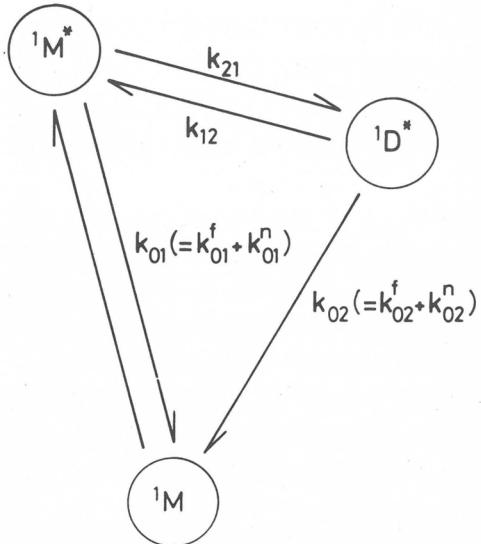


図 9

$$q_M = \frac{k_{01}^f}{k_{01}^f + k_{01}^n} = \frac{k_{01}^f}{k_{01}} \quad (44)$$

$$q_D = \frac{k_{02}^f}{k_{02}^f + k_{02}^n} = \frac{k_{02}^f}{k_{02}} \quad (45)$$

時刻 $t = 0$ において、系を時間幅の十分短い δ -関数励起と見なせるようなパルスで励起し、 ${}^1M^*$ の初期濃度が $[{}^1M^*]_0$ であるとすると、 ${}^1M^*$ および ${}^1D^*$ より発する光発光の応答関数(fluorescence response function) $i_M(t)$ および $i_D(t)$ は(44)および(45)式からそれぞれ次のように与えられる。

$$i_M(t) = q_M \cdot k_{01} \frac{[{}^1M^*]}{[{}^1M^*]_0} \quad (46)$$

$$i_D(t) = q_D \cdot k_{02} \frac{[{}^1D^*]}{[{}^1M^*]_0} \quad (47)$$

これら(46)および(47)式において、 $[{}^1M^*]$ に(26)式で求めた $[M_1]$ を、また、 $[{}^1D^*]$ に(27)式で求めた $[M_2]$ を代入すれば、 $[{}^1M^*]_0 = [M_1]_0$ であるので、これらの光発光応答関数はそれぞれ次のようになる。

$$i_M(t) = \frac{q_M \cdot k_{01}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left\{ (k_2 - \lambda_1) e^{-\lambda_1 t} + (\lambda_2 - k_2) e^{-\lambda_2 t} \right\} \quad (48)$$

$$i_D(t) = \frac{q_D \cdot k_{02} \cdot k_{21}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left\{ e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right\} \quad (49)$$

ここで、 λ_1 および λ_2 は(21)式で与えられる。そして、 k_{21} はエキサイマーの形成速度を、また、 k_{12} はエキサイマーの解離速度を示す。

系を光強度 I_0 [einstens $\text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$] の定常光で照射し、系中の [${}^1\text{M}^*$] および [${}^1\text{D}^*$] に定常状態の条件 (photostationary conditions) が成立つ場合には、

$$\frac{d[{}^1\text{M}^*]}{dt} = 0, \quad \frac{d[{}^1\text{D}^*]}{dt} = 0 \quad (50)$$

その場合に、系中の ${}^1\text{M}^*$ および ${}^1\text{D}^*$ より発する蛍光およびエキサイマー発光の量子収率 (quantum yield) をそれぞれ Φ_M および Φ_D とすると、それらは (48) および (49) 式に与えられた $i_M(t)$ および $i_D(t)$ をそれぞれ $t=0$ より $t=\infty$ まで積分した値として与えられる。

$$\Phi_M = \int_0^\infty i_M(t) dt = \frac{q_M \cdot k_{01} \cdot k_2}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \quad (51)$$

$$\Phi_D = \int_0^\infty i_D(t) dt = \frac{q_D \cdot k_{02} \cdot k_{21}}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \quad (52)$$

光発光特性の解析からこの緩和系での各速度定数を評価するには、系から発する $i_M(t)$ と $i_D(t)$ の時間分解測定結果を解析して、シミュレーション (simulation) によって、(48) および (49) 式に含まれている緩和速度係数 λ_1 と λ_2 を決定する。(21)式の関係から

$$\lambda_1 + \lambda_2 = k_1 + k_2 \quad (53)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 = k_1 \cdot k_2 - k_{21} \cdot k_{12} \quad (54)$$

一方、 $k_{21} = 0$ になるような条件下での $i_M^0(t)$ と Φ_M^0 の測定から直接 k_{01} および q_M が求められるので、これらの値を用いて、緩和系での Φ_M の測定値から (51) 式によって k_2 を決定する。 k_2 が決まれば、(53) 式の関係から k_1 が求められる。 k_{01} が実測されているので、(14) 式の関係から、 $k_{21} = k_1 - k_{01}$ として k_{21} が決まる。このようにして求められた k_1 、 k_2 、 k_{21} の値を (54) 式に示した $\lambda_1 \cdot \lambda_2$ に代入すれば、 k_{12} が決まる。また、(14) 式の関係から、 $k_{02} = k_2 - k_{12}$ として k_{02} も評価できる。最後に、(52) 式に示した Φ_D の測定値に、 k_{02} 、 k_{21} および $\lambda_1 \cdot \lambda_2$ の値を用いれば、 q_D を求めることができる。このような、緩和系での光発光特性の解析から各係数を評価していく過程を図 10 に示す。

測定精度上の問題は残るが、ここで述べたような分子内エキサイマー形成を伴う電子励起エ

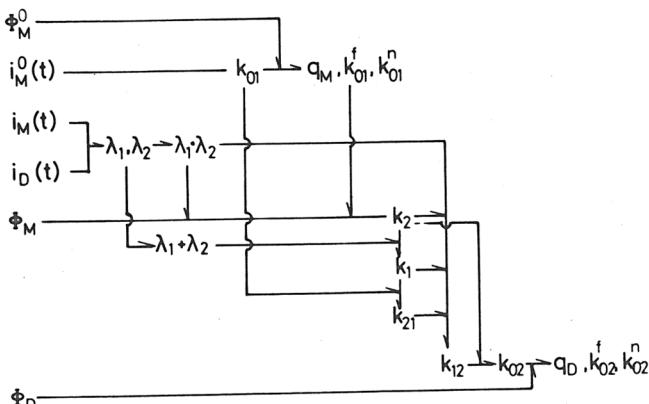


図 10

エネルギーの緩和系においては、 $^1M^*$ と $^1D^*$ よりの光発光特性解析より、系の全速度係数が評価され、緩和系の特性を明らかにすることが可能である。

4. ナフタレン側基を有する高分子での分子内エキサイマー形成を伴う電子励起エネルギー緩和過程

種々の芳香族側基をもつ高分子ならびにそれらの低分子モデル化合物のエキサイマー形成とその光発光特性については、我々の研究室では 1965 年頃より研究を進めてきた。^(6~17) そして、それらの結果は、蛍光法による高分子研究の一環として、分子構造ならびに分子鎖運動と関連づけて考察された。^(18~23) また、分子鎖末端間のエキサイプレックス形成と共に、閉環反応等の基礎過程として、分子鎖運動 (molecular chain dynamics) の観点からも論じてきた。^(24~33) ここでは、ナフタレン側基間の分子内エキサイマー形成を中心にして、分子内の電子励起エネルギーの緩和過程における高分子場の特性について考察する。⁽³⁴⁾

4.1 ナフタレン側基間の分子内エキサイマーの構造

ピレン分子の溶液中での分子間エキサイマー形成とその発光特性が観察されて以来、⁽³⁵⁾ 種々の芳香族化合物の溶液中でのエキサイマー形成が研究されてきた。⁽³⁶⁾ 複数個の芳香族基をもつ分子における分子内でのエキサイマー形成についても、種々の diphenyl- あるいは triphenyl-alkanes の研究から、1,3-diphenylpropane や 1,3,5-triphenylpentane が分子内エキサイマー発光を示すことが明らかとなり、いわゆる、C3 則が見出された。⁽³⁷⁾ 次いで、2,4-diphenylpentane によって、分子内エキサイマー形成のコンホメーションについての検討がなされた。⁽³⁸⁾ また、ナフタレン基の分子内エキサイマー形成については、1,3-dinaphthylpropane においては、分子内の二つのナフタレン基が共に 1-naphthyl あるいは 2-naphthyl である対称な分子では分子内でエキサイマーを形成するが、二つのナフタレン基がそれぞれ 1-naphthyl と 2-naphthyl である非対称の分子ではエキサイマーが形成されないことも明らかになった。⁽³⁹⁾ このような初期の基礎的な研究結果をもとに、芳香族基を有する高分子も含めて、種々の系についての分子内エキサイマー形成の研究が積み重ねられてきた。^(23, 40)

ここに報告する研究の主たる対象である poly(2-vinyl naphthalene) [PVN] の溶液中の発光スペクトルを、その分子鎖の二量体繰返し単位のモデル化合物である 1,3-di(2-naphthyl)propane [1,3-DNPr] より、单量体繰返し単位のモデル化合物である 2-ethyl naphthalene (MNET) のそれらと比較して、図 11 に示した。溶媒は tetrahydrofuran (THF)，温度は -30 °C で、吸光度 (OD) は 0.8 に調製されている。PVN と

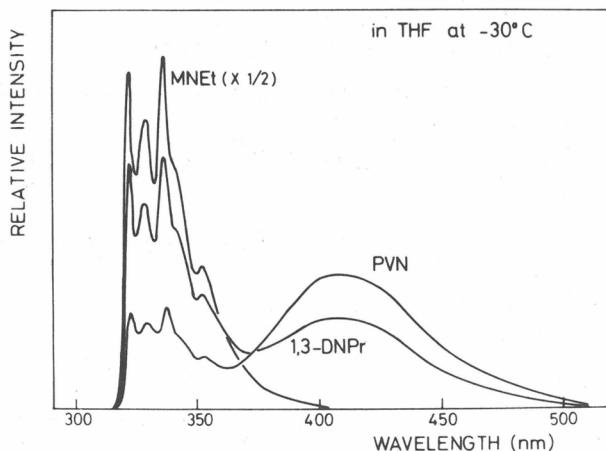


図 11

1,3-DNPrにおいては分子内でのナフタレン基間のエキサイマー形成のために、330 nm 近傍のナフタレン基のモノマー蛍光が消光され、410 nm 近傍にピークをもつ幅の広いエキサイマー発光が見られる。二つのナフタレン基が3個以上の炭素の分子鎖で隔てられているモデル化合物、1,5-di(2-naphthyl) pentane [1,5-DNPe]、1,7-di(2-naphthyl) heptane [1,7-DNHp]、さらに、1,12-di(2-naphthyl)dodecane [1,12-DNDd]などの発光スペクトルは、MNEt のそれと全く同じであり、分子内でのエキサイマー形成は観察されない。

ナフタレン側基間の分子内エキサイマーについては、C3則が成立し、その構造は、図12に示すように、二つのナフタレン基が平行に配位したコンホメーションであると考えられる。このような、分子内でのエキサイマー形成においては、芳香族基間のエキサイマー構造を許容するような分子鎖のコンホメーションの形成確率と、そのようなコンホメーションにおいて、エキサイマーが安定に存在しうるようなエキサイマー相互作用のエネルギーの二つの条件因子が考えられる。前者は分子鎖構造と芳香族基の励起寿命によって決まり、後者はその芳香族基の種類によって決まっているエキサイマー

結合エネルギーとエキサイマーコンホメーションにおける分子鎖の歪みのエネルギーとの相対的な関係によって支配されよう。ナフタレンの場合励起寿命は約50 ns であり、エキサイマー結合エネルギーは約0.25 eV である。一方、ピレンの場合には、励起寿命は400～500 ns でナフタレンの10倍近くあり、また、エキサイマーの結合エネルギーも0.4 eV と著しく高い。ナフタレン基間の分子内エキサイマー形成と異なり、ピレン基の場合には、分子鎖上で相当離れた位置にある側基間でもエキサイマーが形成されるのはこのような理由による。^(28, 32)

高分子場での電子励起エネルギーの緩和過程の研究において、分子鎖のミクロ構造とその運動挙動に対する感度、すなわち、構造解像力と時間分解能という点から見て、ナフタレン基の分子内エキサイマー形成は適当な系であるということができる。

4.2 ポリマー〔PVN〕とダイマー〔1,3-DNPr〕での分子内エキサイマー形成の比較

前項で述べたように、ナフタレン側基間の分子内エキサイマーが炭素3個の分子鎖を介して隣接する基の間で図12のような構造をとるものであれば、図11の発光スペクトルに見られるように、ポリマー〔PVN〕がダイマー〔1,3-DNPr〕に比して高いエキサイマー発光強度を示すのは何に起因するのであろうか。

エキサイマー発光の量子収率(Φ_D)とモノマー蛍光の量子収率(Φ_M)をPVNと1,3-DNPrのTHF溶液について、種々の温度で測定した結果を図13に示した。この図には比較のために、MNEt の蛍光量子収率の温度変化も示した。低温になるにつれて、分子内でのエキサイマー形成は抑制され、 Φ_D は低下し、 Φ_M はMNEt の蛍光量子収率に近づく。分子内でエキサイマーを形成しない、1,5-DNPe、1,7-DNHp、1,12-DNDdなどの系について蛍光量子収率の温度変化を測定した結果を図14に示したが、これらのモデル化合物の Φ_M はMNEt と同様の値を与え、

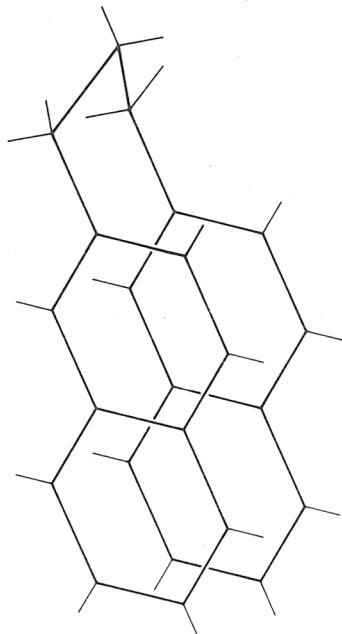


図 12

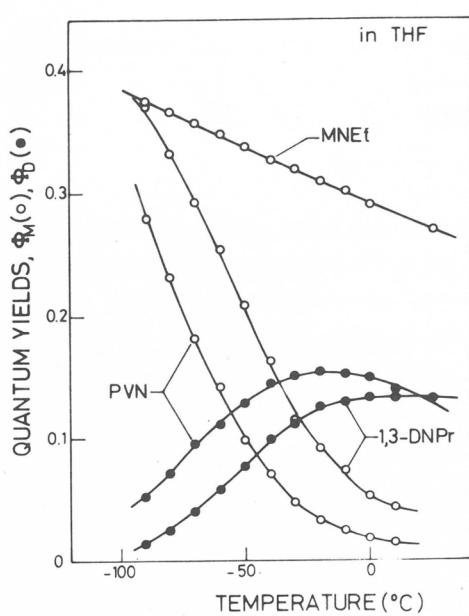


図 13

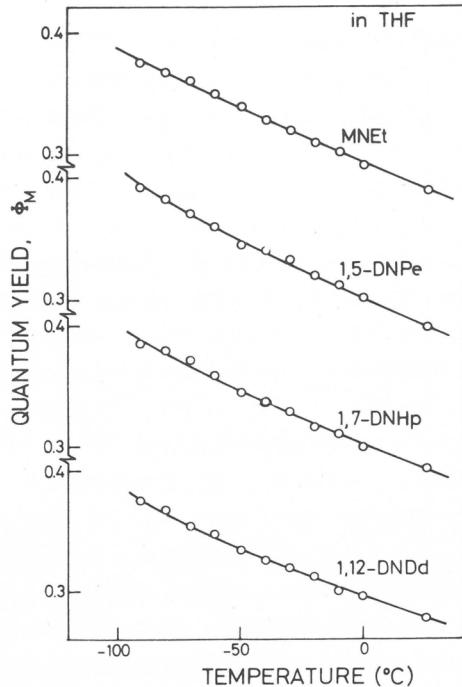


図 14

分子内の励起ナフタレン基と他のナフタレン基の間に相互作用のないことが判る。

このような発光量子収率の測定と、光発光減衰過程 ($i_D(t)$, $i_M(t)$) の測定の結果から、前章で述べた図 10 に示すようなプロセスによって、エキサイマー形成の速度定数 k_{21} とエキサイマー解離の速度定数 k_{12} を、ポリマーとダイマーのそれぞれについて評価した結果を表 1 に示す。

ポリマーとダイマーでの分子内エキサイマー形成における顕著な差異は、図 15 にもプロットして示したように、エキサイマーの形成の速度定数 k_{21} に見られる。エキサイマーの解離の速度定数 k_{12} は両者の間で余り差はない。さらに、この k_{21} をアレニウスの式 [$k = A \exp(-E_a/RT)$] によってプロットすると、図 16 に示したように、ほぼ平行な直線となり、この温度範囲では、見かけの活性化エネルギー E_a は約 5 k cal/mol となる。このことから、分子鎖上に図 12 で示したようなエキサイマー構造を形成するために越えねばならないポテンシャルエネルギーの障壁はポリマーでもダイマーでも大体同様であると考えられる。そこで、ポリマーとダイマーでの分子内エキサイマー形成における

Temp. (°C)	$k_{21} \times 10^{-7}$ (sec ⁻¹)		$k_{12} \times 10^{-7}$ (sec ⁻¹)	
	PVN	1,3-DNPr	PVN	1,3-DNPr
25	74	21	0.76	0.8
0	41	12	0.74	0.6
-20	18	4.8	0.35	0.3
-40	7.3	1.9	0.35	0.2
-60		0.7		0.3
E_a (Kcal·mol ⁻¹)	5.3	5.1		

Solvent : THF

表 1

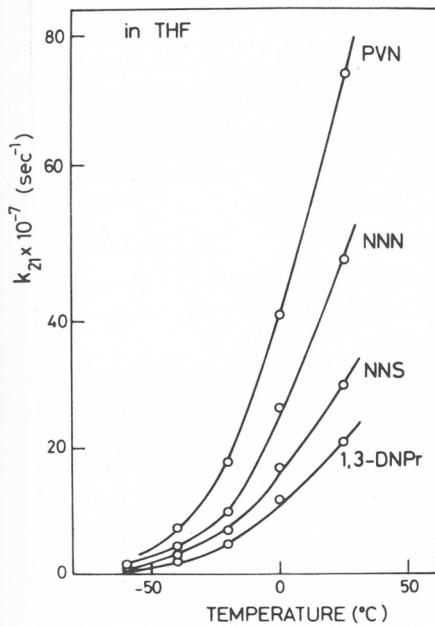


図 15

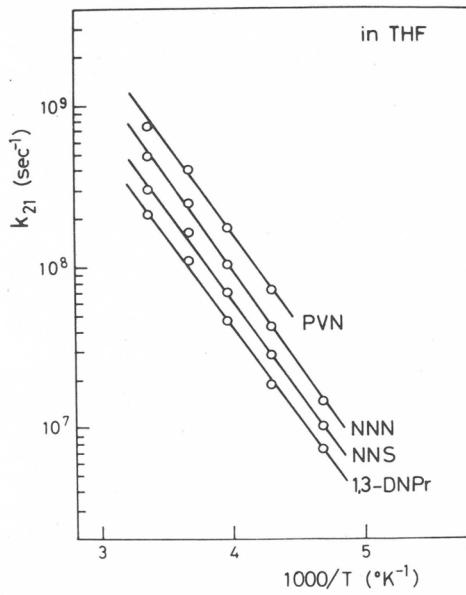


図 16

相違は、少くとも形式的には、アレニウスの式での頻度因子Aに帰せられることになる。ポリマーにおけるAの値がダイマーでのその4倍近い値であることを示すこの結果を、高分子場という観点から、今少し掘り下げて検討するために、次に、高分子鎖上のナフタレン側基の隣接連鎖の効果を示すと考えられる、共重合体について実験を進めた。

4.3 ビニルナフタレンースチレン共重合体 [P (VN-co-St)] とそのモデル化合物での分子内エキサイマー形成

ビニルナフタレン(2-vinyl naphthalene)とスチレン(styrene)を種々のモル比で共重合させて、高分子鎖中のビニルナフタレン単位(N)とスチレン単位(S)の配列のあり方が、ナフタレン側基間でのエキサイマー形成に及ぼす効果を検討した。このラジカル共重合反応でのモノマー反応性比は、 $r_N = 1.43$ 、 $r_S = 0.53$ であり、共重合体におけるNとSの組成比の異なる6種類の試料(C1～C6)について、分子鎖内のNとSの配列のtriad確率、 P_{NNN} 、 P_{SNN} および P_{SNS} を指標として、光発光特性を考察する。

これらの共重合体でのNとSの配列に対応する3種類のモデル化合物として、1,3,5-tri(2-naphthyl)pentane [1,3,5-TNPe (NNN)]、1,3-di(2-naphthyl)-5-phenylpentane [1,3-DN-5-PhPe (NNS)]および1,5-di(2-naphthyl)-3-phenylpentane [1,5-DN-3-PhPe (NSN)]を合成し、それらの光発光特性を解析した。これらのモデル化合物の Φ_D および Φ_M の温度変化を図17に示す。モデル化合物のうちNSNは分子内エキサイマーを全く形成せず、その Φ_M の温度変化は単量体モデル化合物MNEtとほぼ一致する。このことは、1,5-DNPeなどについての、前項で述べた実験結果とも合わせて、非隣接ナフタレン側基間のエキサイマー形成がないことを示すものである。他の二つのモデル化合物、NNNとNNSの Φ_D および Φ_M は、ポリマー(PVN)とダイマー(1,3-DNPr)のそれらの中間の値を示し、NNNはPVNにより近い光発光特性をもっていることが判る。NNNとNNSの両モデル

化合物について、分子内エキサイマーの形成ならびに解離の速度定数、 k_{21} および k_{12} を評価した結果を表2に示した。表1に示したPVNと1,3-DNP rの場合と同様に、両者の間の差違は k_{21} の差としてあらわれている。 k_{21} の温度変化の様子は、図15および図16に前二者の結果と共に示したが、矢張り、見掛けの活性化エネルギー E_a は 5 kcal/mol 程度で、 k_{21} の値の差は頻度因子 A の値の差に帰せられる。その比は、1,3-DNP r : NNS : NNN : PVN = 1.0 : 1.4 : 2.2 : 3.6 となる。

これらモデル化合物のうち、1,3-DNP r と NNS の間の k_{21} の相違は、主として、基底状態での分子鎖コンホメーションの差異に起因するものと考えられる。しかし、NNS と NNN の間に見られる相違は、分子鎖上に隣接してあるナフタレン側基の数の効果を示している。非常に単純化したモデルで考えると、NNN の分子の中央の Nのみがその両側に N をもっているので、励起されたときにエキサイマーを形成する確率は他の N の 2 倍となる。それで、もし、分子中の N が同一の確率で励起され、かつ、分子内で励起エネルギーの移動がないものとすると、NNS と NNN とでは、その k_{21} の比は NNS : NNN = 1 : 4/3 となる。一方、もし、分子内で N 間の励起エネルギーの移動が極端に高い効率で起こり、励起エネルギーは分子の励起直後に分子内を拡散移動して非局在化するとすれば、その比は、NNS : NNN = 1 : 2 となるであろう。測定値では、この比は NNS : NNN = 1 : 1.6 程度となっているので、これは分子内の励起エネルギー移動の効果を示しているということができよう。しかし、その効果は、非局在化した励起エネルギーが、連鎖内のエキサイマー構造をもつ部位へ直ちに流入するという機構に結びつくほど顕著なものではない。このエネルギー移動の効果は、当然、ナフタレン側基の隣接している連鎖が長くなるにつれて大きくなるが、その連鎖長がエネルギー移動の有効距離を越えると一定の飽和値に達するものと考えられる。このような効果は、PVN のオリゴマー領域でのエキサイマー発光の量子収率の分子量依存性として観察された。⁽¹⁶⁾

種々のモノマー組成比をもつビニルナフタレンとスチレンの共重合体 [P(VN-co-St)] の希薄溶液から発するナフタレン基のモノマー蛍光量子収率 (Φ_M) とエキサイマー発光量子収率 (Φ_D)

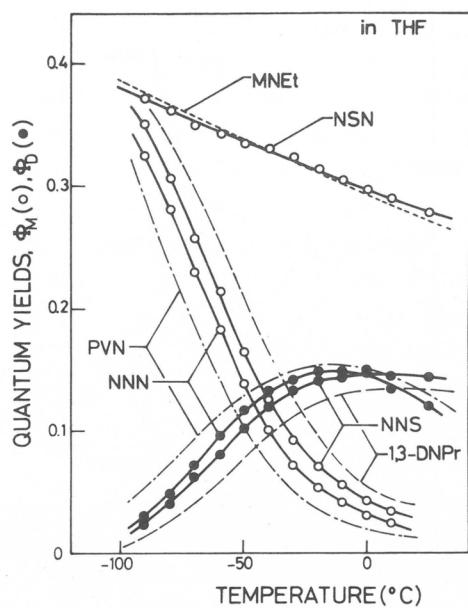


図 17

Temp. (°C)	$k_{21} \times 10^{-7}$ (sec ⁻¹)		$k_{12} \times 10^{-7}$ (sec ⁻¹)	
	NNN	NNS	NNN	NNS
25	49	30	1.9	1.2
0	26	17	1.0	0.8
-20	10	7.1	0.4	0.4
-40	4.4	2.9	0.3	0.2
-60	1.4	1.0	0.1	0.1
E_a (Kcal·mol ⁻¹)	5.4	5.3	Solvent : THF	

表 2

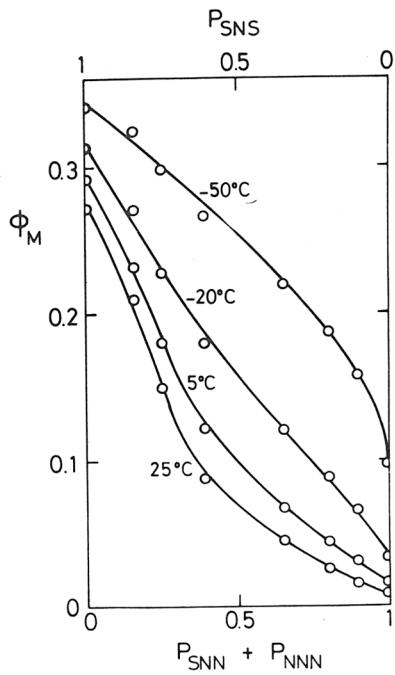


図 18

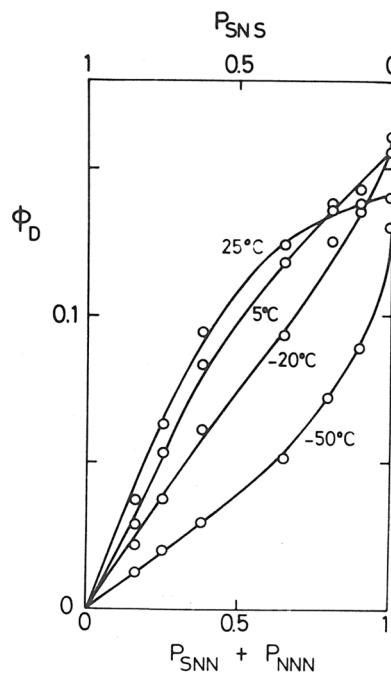


図 19

を、共重合体の $P_{SNN} + P_{NNN}$ ($= 1 - P_{SNS}$) に對してプロットしたものを、図 18 および図 19 にそれぞれ示した。この triad 確率の和 ($P_{SNN} + P_{NNN}$) は、分子鎖上の N が励起されたとき、それが隣接する N を持つ確率に當る。そして、それは、その励起された N が分子鎖上で両側を S ではさまれて孤立していない確率 ($1 - P_{SNS}$) に等しい。そこで、分子鎖上で孤立している N (isolated N) を N_i 、孤立していない N (non-isolated N) を N_{ni} とする。また、光を吸収して励起された N (excited N) を N^* で表わすと、それに隣接した N (adjacent N) を N_a 、そして、 N^* と隣接していない N (non-adjacent N) を N_{na} とする。

このような P(VN-co-St) 中の一つの N が光を吸収して N^* になってから、モノマー蛍光 (i_M) あるいはエキサイマー蛍光 (i_D) を発するに至るまでに起こりうる過程を表 3 に列挙した。

(1) N^* がたまたま N_i であって、 i_M を発し

1		isolated N excited → i_M
2		non-isolated N excited but no excimer formed → i_M'
3		non-isolated N excited and excimer formed → i_D
4		non-isolated N excited, energy transfer to adjacent N then excimer formed → i_D'
5		isolated N excited and excimer formed with non-adjacent N → i_D''
6		isolated N excited, energy transfer to non-adjacent N then excimer formed → i_D'''

表 3

て緩和する場合

- (2) N^* が N_{ni} であったが、その励起寿命中に N_a とエキサイマーを形成し得ずに、 i_M を発して緩和する場合
- (3) N^* が N_{ni} であって、その N_a とエキサイマー (NN) * を形成して i_D を発して緩和する場合
- (4) N^* が N_{ni} であって、その N_a にエネルギーを移動して緩和するが、エネルギーを受けた N_a がエキサイマーを形成して、 i_D を発して緩和する場合
- (5) N^* は N_i であるが、分子鎖上の N_{na} とエキサイマーを形成して、 i_D を発して緩和する場合
- (6) N^* は N_i であるが、分子鎖上の N_{na} にエネルギーを移動して緩和し、そのエネルギーを受けた N_{na} がエキサイマーを形成して、 i_D を発して緩和する場合

高分子場において、もし、上記のうち(1), (2)および(3)のみが起こるとすれば、図 20 A に模式図的に示したように、 ϕ_M および ϕ_D は、それぞれ、 P_{SNS} に対して、直線的に増加および減少する。ただし、 N^* が N_{ni} である場合の(2)と(3)の振り分けは、 N^* の励起寿命中のコンホメーションの変化に依存するので、温度が高い程 ($T_1 < T_2 < T_3$) (3)の寄与が大きくなる。このような ϕ_M と ϕ_D の変化は、図 18 および図 19 に示した測定結果の一般的傾向を示してはいるが、測定結果に見られる変化の曲線の特性を説明するには不十分である。

そこで、前述のモデル化合物NNS および NNN での実験結果をもとにして、分子鎖上の N_a の連鎖におけるエネルギー移動の効果を加えて考える。すなわち、(4)の場合が上記(1), (2), (3)と共に起こるとする。このエネルギー移動の効果は、分子鎖中の N の分率が高いほど、また、温度が低くて N^* がその N_a と容易にエキサイマーを形成し難いときほど顕著にあらわれる。それで、 ϕ_M と ϕ_D の変化は、図 20 B に示したようになる。このエネルギー移動の効果を加えることによって、 ϕ_M と ϕ_D の変化の様子はより測定結果に近くなつたが、まだ、中間の分率における、特に温度の高い場合の変化のあり方を説明し得ない。

低分子モデル化合物、NSN や、1,5-DNP e, 1,7-DNH p, あるいは、1,1'2-DNDd などの場合における測定結果が示すように、分子内でのナフタレン側基間でのエキサイマー形成は、常に N^* と N_a の間でのみ起つた。しかし、高分子の分子鎖上の N^* については、図 20 C

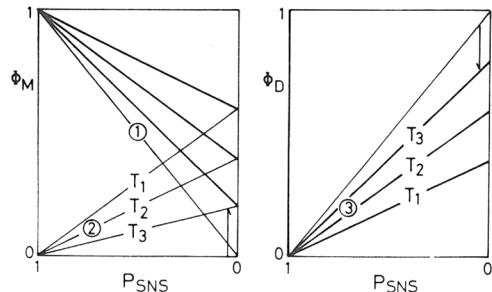
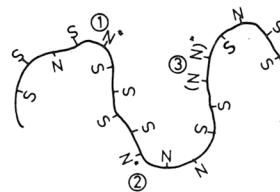


図 20 A

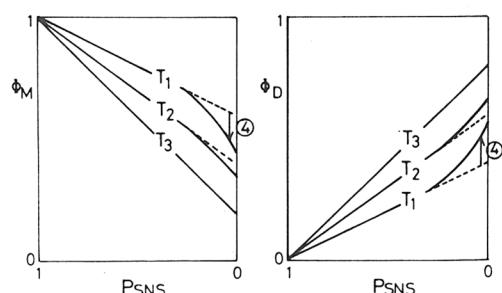
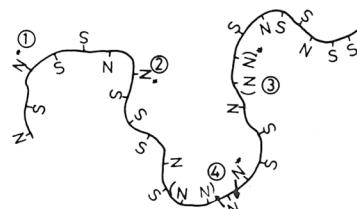


図 20 B

に模式図的に示したように、 N^* と N_{na} との間のエキサイマー形成や、 N^* より N_{na} へのエネルギー移動の可能性を除外することはできないであろう。すなわち、(5)および(6)の場合を加えて考察する必要がある。モデル化合物での測定結果からも、ナフタレン側基間のエキサイマー形成で、(5)の場合が起こる可能性は非常に小さいと考えられるが、(6)の場合については、長距離相互作用 (long-range interaction) による Förster 機構のエネルギー移動⁽⁴¹⁾が、高分子場内の N^* と N_{na} の間で起る確率は相当高いと考えねばならない。そして、この効果は特に高分子場内の N の濃度は比較的高いが、分子鎖上で N^* が N_a を持つ確率は比較的低い、中間領域の N 分率をもつ共重合体において顕著であろう。また、このエネルギー移動の効果が ϕ_M の低下と ϕ_D の増加につながるのは、分子鎖運動の活発な高温領域ほど顕著になる。したがって、 ϕ_M と ϕ_D の変化は図 20 C に示したようになり、定性的には、図 18 および図 19 に示した実験結果の特性をよく表現している。

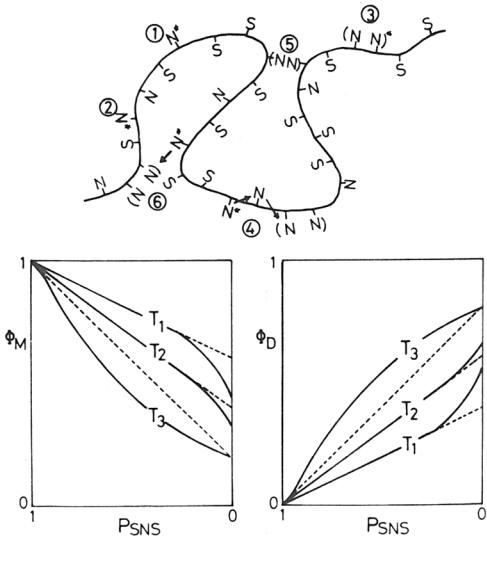


図 20 C

5. 結 論

以上、ポリビニルナフタレン、ビニルナフタレンースチレン共重合体、ならびに、これら高分子鎖のミクロ構造と関連した各種の低分子モデル化合物の溶液中での光発光特性を解析し、高分子場での電子励起エネルギーの緩和について考察を進めた。

溶液中の芳香族分子の分子間エキサイマー形成は、並進拡散で律速される二分子反応であるが、分子内での芳香族基間での分子内エキサイマー形成は、その分子のコンホメーションの変化によって支配される。ここで取り扱ったような、メチレン鎖に芳香族側基がついているような場合には、エキサイマー形成速度の温度変化は、メチレン鎖の分子内回転のポテンシャル・エネルギーの障壁と、分子内エキサイマー構造のもつポテンシャル・エネルギーならびに、芳香族基間のエキサイマー相互作用の結合エネルギーのあり方に依存すると考えられる。また、基底状態における分子鎖のミクロ構造のとるコンホメーションの分布状態と、基底状態のコンホメーションからエキサイマー・コンホメーションをとるに至る経路のあり方はエキサイマー形成速度の頻度因子を変化させる。

高分子場での励起エネルギー緩和において、今一つ重要な要素は、分子内でのエネルギー拡散移動の効果である。そして、このエネルギー移動には、分子鎖上に配列した芳香族基に沿って分子鎖上を移動する場合と、高分子場の拡がりの中で確率的経路で他の芳香族基へと移動する場合の両者が考えられる。芳香族基が高い密度で分子鎖上に連続した配置をとる PVN の分子のような場合には、圧倒的に前者が優先するが、P(VN-co-St) の共重合体のような場合には、後者の機構による高分子場の拡がりの中での励起エネルギーの拡散移動の寄与を考慮に入れねばならない。また、この後者によるエネルギー移動は、分子鎖の溶液中の拡がりと分子鎖のミクロブラウン運動にも依存して、その寄与の割り合いを変化するものである。

光発光特性のナノセカンド域での時間分解測定など研究方法の最近の進展によって、高分子場での電子励起エネルギーの緩和過程における光物理学的諸過程の定量的解析が可能となってきた。このような測定解析の結果から、エネルギー緩和における高分子場の特性が次第に明らかになってきたが、これらを、より定量的に高分子の分子特性と結びつけて理解するには、高分子鎖のミクロ構造と分子鎖運動に関する詳細な研究を進めねばならない。そして、このような観点からの高分子場の研究は、広い意味での高分子構造の研究の新しい分野の展開に寄与しうるものと期待している。

文 献

- 1) 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, 27, 1~8 (1970).
- 2) 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, 28, 13~25 (1971).
- 3) 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, 29, 77~93 (1972).
- 4) 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, 31, 13~32 (1974).
- 5) 西本清一, 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, 32, 41~54 (1975).
- 6) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Kumagawa, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 9, 469~472 (1966).
- 7) Y. Nishijima, M. Yamamoto, K. Mitani, S. Katayama, T. Tanibuchi, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 13, 417~420 (1970).
- 8) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama, M. Yamamoto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 13, 421~424 (1970).
- 9) Y. Nishijima, K. Mitani, S. Katayama, M. Yamamoto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 13, 425~428 (1970).
- 10) M. Yamamoto, K. Hirota, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 13, 429~432 (1970).
- 11) Y. Nishijima, M. Yamamoto, S. Katayama, K. Hirota, Y. Sasaki, M. Tsujisaki, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 15, 445~448 (1972).
- 12) Y. Nishijima, Y. Sasaki, K. Hirota, M. Yamamoto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 15, 449~452 (1972).
- 13) Y. Nishijima, Y. Sasaki, M. Tsujisaki, M. Yamamoto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 15, 453~456 (1972).
- 14) Y. Nishijima, Y. Sasaki, M. Yamamoto, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 16, 505~508 (1973).
- 15) K. Hirota, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 16, 509~512 (1973).
- 16) S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 19, 421~424 (1976).
- 17) S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 20, (1977).
- 18) Y. Nishijima, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74, 778~784 (1970).
- 19) Y. Nishijima, J. Polymer Sci., C-31, 353~373 (1970).
- 20) Y. Nishijima, J. Macromol. Sci. -Phys. B-8, 407~429 (1973).
- 21) Y. Nishijima, "Progress in Polymer Science, Japan", Vol. 6. (Eds. S. Onogi, K. Uno) Kodansha, Tokyo, John Wiley, New York, 1973, pp. 199~251.
- 22) 西島安則, "けい光現象", 共立出版, 1975, pp. 158~190.
- 23) 西島安則, 高分子, 25, 830~833 (1976).
- 24) M. Yamamoto, Y. Hatano, Y. Nishijima, Chemistry Letters, 351~354 (1976).
- 25) 波田野義比古, 山本雅英, 西島安則, 日本化学会第34春季年会, 3K05, 1976.
- 26) 五色慶悟, 山本雅英, 西島安則, 第25回高分子学会年次大会, 1H24, 1976.
- 27) 波田野義比古, 山本雅英, 西島安則, 第25回高分子学会年次大会, 1H25, 1976.
- 28) 山本雅英, 波田野義比古, 五色慶悟, 伊藤紳三郎, 西島安則, 第25回高分子討論会, G3F13, 1976.

- 29) 波田野義比古, 山本雅英, 西島安則, 光化学討論会, 2B04, 1976.
- 30) 金谷利治, 波田野義比古, 山本雅英, 西島安則, 日本化学会第36春季年会, 3N05, 1977.
- 31) 五色慶悟, 金谷利治, 山本雅英, 西島安則, 第26回高分子年次大会, 1D18, 1977.
- 32) 金谷利治, 五色慶悟, 山本雅英, 西島安則, 第26回高分子討論会, S2F08, 1977.
- 33) 山本雅英, 波田野義比古, 金谷利治, 西尾嘉之, 西島安則, 光化学討論会, 5B12, 1977.
- 34) 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則, 第26回高分子討論会, S2F09, 1977.
- 35) Th. Förster, K. Kasper, *Z. phys. Chem. N. F.*, 1, 275 (1954).
- 36) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules," Wiley-Interscience, London, 1970,
Chapt. 7.
- 37) F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, 42, 3163 (1965).
- 38) J. W. Longworth, F. A. Bovey, *Biopolymers*, 4, 1115 (1966).
- 39) E. A. Chandross, C. J. Dempster, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3586 (1970).
- 40) W. Klöpffer, "Organic Molecular Photophysics", (Ed. J. B. Birks), John Wiley, London, 1973,
Vol. 1. Chapt. 7.
- 41) Th. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen," Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen,
1951, Kapitel IV.

高分子溶融体および濃厚溶液の粘度の理論*

東京理科大学 古川淳二

1. 緒 言

無定形高分子の溶融物や濃厚溶液については未解決の問題が多く、物性論はまだ充分確立されたとはいひ難い。その状態についてもランダムコイルや節や曲りくねった固定構造が提案されている。しかし、稀薄溶液との根本的な差違はむしろ動的性質に表われている。粘度は分子量の3.5乗に、濃度の5.5乗に比例し、稀薄溶液の場合より変化が著しい。またシアーとともに著しく低下し、変形速度もビングハム型の非線形の挙動をする。高分子の粘弾性挙動についてはバネとダッシュポットの機械モデルを用いる方法で実験事実を或る程度記述されるが化学構造との結びつきが理論的には与えられない。分子論としてのRouseモデルは線状可撓性の分子モデルにしているので或る程度理解しやすいが高分子の化学組成など化学的性質が考慮されていない。(P. E. Rouse, J. Chem. Physics, 21, 1272 (53) Tobolsky, Eyring (J. Chem. Phys., 11, 125 ('43) いわゆるEyringの粘性論を組み入れて粘弾性を展開しているが、高分子の特長を考慮されていない憾みがある。古川は (J. Polymer Sci. 15, 193 ('55) セグメントの分子間力を擬網目で置きかえて粘弾性モデルを提案、同じ頃山本三三三らも更に立入った擬網目モデルを展開し (J. Phys. Soc. Japan 11, 413 ('56) かなりの進展を見た。このようにモデルの立て方で粘弾性の記述が大きく変化する。ここでは更に擬網目モデルを検討したい。まず粘性について取上げる。

2. 擬網目モデルによる粘度式

鎖状分子はランダムコイルを形成し、コイルは互に貫通し合って、流動は鎖状分子が引伸されるとする。コイルは物理的にからみ合うだけでなく、分子凝集力、水素結合など化学的作用で補強され擬網目をつくっている。流動は鎖分子の引き伸しにより生じるゴム状弾性により擬網目が解除され、ついで伸びた鎖分子がちぢむこと、さらに新しい網目が再生される3つの過程より成るが、律速段階は第一の解除の過程とする。

1 cm³の体積の中に直径 ℓ のセグメントがN箇つまっていて、その中 ν 箇が網目を形成していると網目間の鎖は $n = N/\nu$ 箇のセグメントより成る。網目間の自然状態の距離 L は $n^{1/2}\ell$ である。さてL

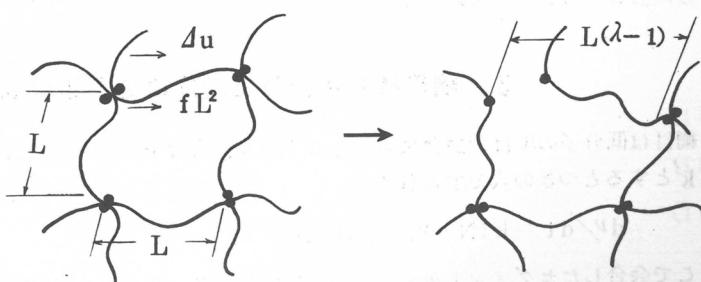


図1

* この報文は講演後加筆訂正したものである。

を一辺とする立方体を考え、これに単位断面積 (1 cm^2) 当り f なる力を加えると fL^2 の力が一つの網目にかかることになるのでシヤストスは fL^2/L^2 となる。網目がはずれ Δu (cm/sec) の速度でずりが起るとすると速度勾配は $\Delta u/L$ で粘度 η は

$$\frac{\Delta u}{L} = \frac{f L^2}{\eta L^2} = \frac{f}{\eta} \quad (1)$$

で定義される。ここで速度差 Δu は 1 sec 中の網目の切断回数を k' として、移動距離を L と鎖の伸び倍率 λ すると

$$\Delta u = k' L (\lambda) \quad (2)$$

で与えられる。また f はゴム弾性力より

$$f = \nu k T (\lambda - 1) \quad (3)$$

であるので結局、粘度 η 、弾性 E 、緩和時間 $\tau = \eta/E$ はつきの通りとなる。

$$\eta = \nu k T / k' \quad (4)$$

$$E = \nu k T \quad (5)$$

$$\tau = 1/k' \quad (6)$$

これらの式は高度に網目構造した粘弾性体の局部流動の場合に用いられる。高分子溶融体や濃厚溶液の場合は高分子コイル全体の流動が起っている。そこでコイルの直径も L_0 として、これに速度勾配 $\Delta u/L_0$ を考える。すり応力は $f L_0^2/L_0^2$ となる。 L_0 は高分子の末端間距離で重合度（セグメント数）を n_0 とすると $L_0 = n_0^{1/2} \ell$ である。また、 Δu は網目切断で移動する距離はコイル全体が 1 つの網目間距離を動くとするとこのときも $k' L (\lambda - 1)$ で与えられる。故に (4) 式に代りに

$$\eta = \frac{\nu k T}{k' (L/L_0)^{1/2}} = \frac{\nu^{3/2} (n_0/N)^{1/2} k T}{k'} \quad (7)$$

$$E = \nu k T \quad (8)$$

$$\tau = (\nu n_0/N)^{1/2} / k' \quad (9)$$

となり、 η 、 τ は高分子の重合度 n_0 に関係してくる。

更につぎに述べるように ν も n_0 に関係する。問題の網目数の計算について次に述べる。

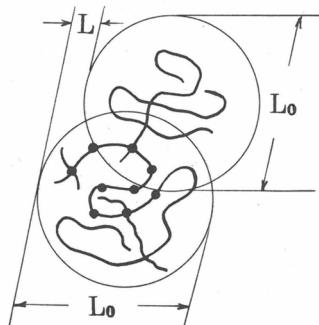


図 2

3. 網目数 ν の計算と粘度の分子量の 3.5 乗則

網目は低分子の場合の会合に当るものである。低分子の会合では会合と解離の速度定数を k および k' とするとつぎの式で示される。

$$d\nu/dt = k(N-\nu)^2 - 2k'(\nu/2) \quad (10)$$

ここで会合したセグメントを ν とすると会合数は $\nu/2$ で、これが解離して 2 ケの自由セグメント

を与える。会合の生成は非会合セグメント $N-\nu$ の二分子反応で生成する。平衡では

$$\nu = N^2 K / (1 + K) \quad (11)$$

$$\text{ただし } K = k/k'$$

K は会合平衡定数で会合熱を H (吸熱で $H < 0$) とする
と

$$K = e^{-H/RT} / N \quad (12)$$

このように低分子の会合では会合度はセグメント数 N の 2 乗に比例するが、高分子の場合には多少異なる。すべてのセグメントとが他のすべてのセグメントと衝突するのではなく、高分子鎖はコイルをつくり、コイル間で衝突がまず起る。コイルの数は N/n_0 であり、衝突数は $(N/n_0)^2$ である。コイルは互に重なり、その重なりを V とするとコイル半径 R 、重なり r とで表わされる。このようなコイルは球面 S の各格子点に存在するので可能な重なり中の格子点の数は $\Sigma V S$ となる。低分子では衝突し得る分子数は N があるので $\Sigma V S / N$ が衝突の効率となる。ところでこの重なりの中でコイル A の中の分子鎖の n_0 箇のセグメントと隣接のコイル B の中の分子鎖の n_0 箇のセグメントが衝突するわけで衝突数は n_0^2

である。しかしこイル A もコイル B もその体積が $n_0^{3/2}$ に比例し、分子の実容積 n_0 より大きいので A 分子鎖のセグメントが重なり V 中にある確率は $n_0 / n_0^{3/2}$ となり B 分子鎖についても同様であるので $(n_0 / n_0^{3/2})^2$ を掛ける必要がある。これらを全部掛け合せるとセグメントの総衝突数が得られ、低分子の場合の N^2 に代る値が得られる。正確には格子数単位で

$$V = (4/3) \pi (R/\ell)^2 (r/\ell), \quad S = 4\pi \{(R/\ell) - (r/\ell)\}^2$$

$$\sum_r V S = \int_0^R V S dr = 4.38 (R/\ell)^6 = 4.38 (n_0^{1/2}/2)^6 = 0.0685 n_0^3$$

故に (11) に代る式として次の (13) 式が得られる。

$$\nu = (N/n_0)^2 \{(\sum V S)/N\} n_0^2 (n_0/n_0^{3/2})^2 e^{-H/RT} = 0.0685 n_0^2 N e^{-H/RT} \quad (13)$$

即ち網目は N^2 に比例するのではなく n_0^2 に比例し、分子量の大きいほど網目数が大きい。(13) を用いて (7)(8)(9) を計算する。

$$\eta = 0.00245 n_0^{3.5} N^{0.5} kT K^{3/2} / k \quad (14)$$

$$E = 0.0685 n_0^2 N k T K \quad (15)$$

$$\tau = 0.0358 n_0^{1.5} N^{0.5} / k \quad (16)$$

となる。また、活性化エネルギー $E = -H$, $E' = 0$ と考えると

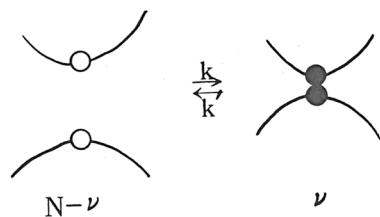


図 3

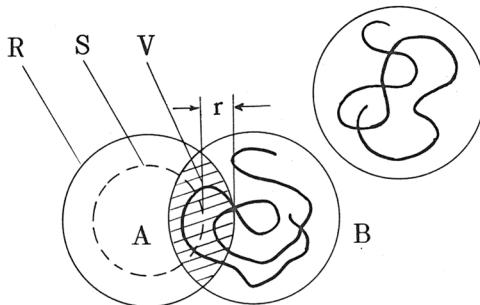


図 4

故に (11) に代る式として次の (13) 式が得られる。

$$\nu = (N/n_0)^2 \{(\sum V S)/N\} n_0^2 (n_0/n_0^{3/2})^2 e^{-H/RT} = 0.0685 n_0^2 N e^{-H/RT} \quad (13)$$

即ち網目は N^2 に比例するのではなく n_0^2 に比例し、分子量の大きいほど網目数が大きい。(13) を用いて (7)(8)(9) を計算する。

$$\eta = 0.00245 n_0^{3.5} N^{0.5} kT K^{3/2} / k \quad (14)$$

$$E = 0.0685 n_0^2 N k T K \quad (15)$$

$$\tau = 0.0358 n_0^{1.5} N^{0.5} / k \quad (16)$$

$$\eta \propto e^{-1.5 H/RT} \quad E \propto e^{-H/RT} \quad \tau \propto e^{-15 H/RT}$$

となり粘度の活性化エネルギーは分子凝集熱の2倍となる。このようにして分子量の3.5乗則が得られる。ただし、網目形成のためには各分子に平均2ヶ以上の網目が必要と考えると網目数 $\nu/2$ は分子数 N/n_0 の2倍以上必要である。限界として

$$2N/n_0 \leq (0.0685/2) n_0^2 e^{-H/RT}$$

$$n_0 \geq (5.8 N/e^{-H/RT})^{1/3} \quad (17)$$

$N = 6 \times 10^{23}/m_0 \approx 10^{21}$ (m_0 はセグメントの分子量で100とする), $-H = 2 \text{ kcal/mole}$ とすると n_0 は $10^{6 \sim 7}$ ぐらいとなる。これより以上では3.5乗則が成立する。

4. 粘度の濃度の5.5乗則

高分子溶液の場合はセグメント数 N の代りに有効セグメント数を濃度 C をかけて NC とする。また、(13)式において $\sum VS \propto R^6$ の代りに $(R^3 C)^2$ を用いる $(\sum VS)/N$ は格子数であるので関係はない。また、 $n_0/n_0^{3/2}$ のコイル中のセグメントの濃度は変りはない。何故なら $n_0^{3/2}$ のコイルの体積中に一本の鎖のセグメント n_0 が存在し、溶剤を加えても変りなく、A, B両コイルの高分子以外のコイルに属するセグメントと溶剤とが競合して重なり部分にはいることになるからである。結局(13)の代りに

$$\nu = 0.0685 n_0^2 C^4 N e^{-H/RT} \quad (18)$$

が得られる(18)を(14)に入れ、且(14)式の N の代りに NC とおくと ν は $C^{5.5}$ に比例することになる

$$\eta = 0.00245 n_0^{35} C^{5.5} N^{0.5} kT e^{-2.5 H/RT} \quad (19)$$

この場合も濃度の限界が存在する。(17)の代りに(20)が得られる。

$$n_0 C \geq (5.8 N/e^{-H/RT})^{1/3} \quad (20)$$

5. セン断力の粘度へ及ぼす影響

液体の粘度がセン断力の増加とともに低下することはEyringの粘度理論によつても説明されている。しかし、高分子の場合はその低下が液体の場合よりも著しいことが特長である。これはつきのように擬網目理論では説明することができるであろう。即ち網目切断に必要な粘性化エネルギー E は張力により予め網目間隔が δl だけゆるんでいると仕事 W だけ小さくなることが考えられる。網目間鎖の距離を δl とすると $f L^2 \delta l$ が W となる。

$$W = f L^2 \delta l \quad (21)$$

ここで δl は液体と固体の密度比がほぼ0.9であることより

$$\frac{(\delta l)^3}{l^3} \approx 0.1 \quad \delta = 0.1^{1/3} \approx 0.5$$

とする。 $L = n^{1/2} l$ であるので

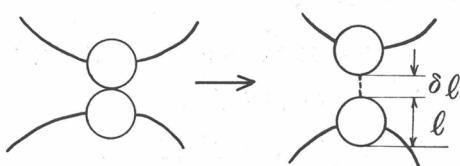


図5

$$W = 0.5 f n \ell^3 \quad (22)$$

となる。低分子液体を取扱った Eyring の粘度式では $W = 0.5 f \ell^3$ であるので n 倍大きい。これは 1 つの分子鎖に n ケのセグメントがありその熱運動が 1 つの網目に集中するので W は低分子の場合 n 倍となると解釈することもできる。 n は 100 ~ 1000 位である。 f に (3) 式を用いると

$$W = kT(\lambda - 1)/2 \quad (23)$$

ともなる。結局粘度は f とともに低下し

$$\eta \sim e^{(E-W)/RT} e^{-f/2\nu kT} \sim e^{-(\lambda-1)/2} \quad (24)$$

が得られる。粘度は、セン断力とともに低下する。また流度速度 $d\alpha/dt$ (α は試料の伸び倍率) は

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{f}{\eta} = \frac{f}{\eta_0 e^{-f/\nu kT}} = \frac{f^n}{\eta^*} \quad (25) \quad n > 1$$

のような Bingham 型の粘度式が得られる。

6. 擬網目モデルの基礎式

試料の伸び倍率を α としたとき、 α は分子論的につきの 3 つの変形倍率の積で表わされる。

- a) まず試料を構成する網状構造の分子鎖がゴム状変形をし、その倍率を λ とする。
 - b) 次いで擬網目がはずれてゆき
 - c) 最後に新しい網目が別の場所で生成し、この間分子鎖の流動が起る。
- a) はゴム状弾性の場合と同じく λ の倍率で分子鎖が伸びた場合応力 f は

$$f = \nu k T A_0 (\lambda - 1) \quad (26)$$

で表わされる。 ν は 1 cc 中の擬網目数、 A_0 は試料の初断面積である。b) では網目 ν の減少が起りその変化はつきの式で表わされる。

$$d\nu/dt = k_f (N - \nu)^2 - k'_f \nu \quad (27)$$

ここで k_f , k'_f は張力下での網目の生成と切断の速度定数である。この網目の切断により試料が幾分か伸びることが計算される。即ち変形前の試料の長さは分子鎖の網目間距離 $(N/\nu_0)^{1/2} \ell$ と引張り方向の鎖の数 $\nu_0^{1/3}$ の積になっている（ここで N , ℓ , ν_0 は前講演と同じく 1 cm³ 中のセグメント数、セグメントの直径、1 cm³ 中の網目セグメントの初期の数である）。変形中網目セグメント数が ν_0 から ν に減少すると試料の長さはつきの倍率で増大する。

$$\left(\frac{N/\nu}{N/\nu_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{1/6} \quad (28)$$

c) の流動では網目の再生が別の場所で起るため鎖が流動したことになる。その結果初断面積が A_0 より A に減少し、その分だけ長さの方の鎖数が増え初長が同じ倍率で増える。結局、 α は次の積となる。

$$\alpha = \lambda \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{1/6} \left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (29)$$

(26) と (28) より α と f との関係に直すと

$$f = \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{1/6} \left(\frac{A_0}{A}\right)^2 \quad (30)$$

$$W = 0.5 f n \ell^3 \quad (22)$$

となる。低分子液体を取扱った Eyring の粘度式では $W = 0.5 f \ell^3$ であるので n 倍大きい。これは 1 つの分子鎖に n ケのセグメントがありその熱運動が 1 つの網目に集中するので W は低分子の場合の n 倍となると解釈することもできる。 n は 100 ~ 1000 位である。 f に (3) 式を用いると

$$W = kT(\lambda - 1)/2 \quad (23)$$

ともなる。結局粘度は f とともに低下し

$$\eta \propto e^{(E-W)/RT} = e^{-f/2\nu kT} \propto e^{-(\lambda-1)/2} \quad (24)$$

が得られる。粘度は、せん断力とともに低下する。また流度速度 $d\alpha/dt$ (α は試料の伸び倍率) は

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{f}{\eta} = \frac{f}{\eta_0 e^{-f/\nu kT}} = \frac{f^n}{\eta^*} \quad (25) \quad n > 1$$

のような Bingham 型の粘度式が得られる。

6. 擬網目モデルの基礎式

試料の伸び倍率を α としたとき、 α は分子論的につきの 3 つの変形倍率の積で表わされる。

- a) まず試料を構成する網状構造の分子鎖がゴム状変形をし、その倍率を λ とする。
 - b) 次いで擬網目がはぎれてゆき
 - c) 最後に新しい網目が別の場所で生成し、この間分子鎖の流動が起る。
- a) はゴム状弾性の場合と同じく λ の倍率で分子鎖が伸びた場合応力 f は

$$f = \nu k T A_0 (\lambda - 1) \quad (26)$$

で表わされる。 ν は 1 cc 中の擬網目数、 A_0 は試料の初断面積である。b) では網目 ν の減少が起りその変化はつきの式で表わされる。

$$d\nu/dt = k_f(N - \nu)^2 - k'_f \nu \quad (27)$$

ここで k_f , k'_f は張力下での網目の生成と切断の速度定数である。この網目の切断により試料が幾分か伸びることが計算される。即ち変形前の試料の長さは分子鎖の網目間距離 $(N/\nu_0)^{1/2} \ell$ と引張り方向の鎖の数 $\nu_0^{1/3}$ の積になっている (ここで N , ℓ , ν_0 は前講演と同じく 1 cm³ 中のセグメント数、セグメントの直径、1 cm³ 中の網目セグメントの初期の数である)。変形中網目セグメント数が ν_0 から ν に減少すると試料の長さはつきの倍率で増大する。

$$\left(\frac{N/\nu}{N/\nu_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{1/6} \quad (28)$$

c) の流動では網目の再生が別の場所で起るため鎖が流動したことになる。その結果初断面積が A_0 より A に減少し、その分だけ長さの方の鎖数が増え初長が同じ倍率で増える。結局、 α は次の積となる。

$$\alpha = \lambda \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{1/6} \left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (29)$$

(26) と (28) より α と f との関係に直すと

$$\alpha = \left(\frac{f}{\nu_0 k T A_0}\right) \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^{7/6} \left(\frac{A_0}{A}\right)^2 \quad (30)$$

が得られる。このように変形 α は応力 f , 網目 ν , 断面 A の変化の倍率の積として与えられる。今までの機械モデルと同様に和の形にするのには対数の和として表現されるのが特長である。

つぎに網目の変化と初断面の変化を検討してみる。網目の変化は(2)を簡単にして

$$\frac{d\nu}{dt} \approx k_f N(N-2\nu) - k'_f \nu = -\bar{k}(\nu - \nu_e) \quad (31)$$

ただし $\bar{k} = 2k_f N + k'_f$ (7), $\nu_e = 2k_f N / (k'_f + 2k_f N)$ (32) とする。或は

$$\nu = \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-\bar{k}t} \quad (33)$$

ν_0 は時間ゼロ、即ち無荷重時の平衡網目、 ν_e は時間無限大の荷重時の平衡網目数である。また、断面の変化は網目の切断数と再生数が等しい場合であるがその場所が異っているため (31) 式ではなく

$$\frac{dA}{Adt} = \left(\frac{d\nu}{\nu dt} \right)^{2/3} = -\frac{2}{3} k'_f \quad (34)$$

或は $A/A_0 = e^{-2/3 k_f t}$ (35)

(33), (35) を (30) に代入すると

$$\alpha = \left(\frac{f}{\nu_0 k T A_0} \right) e^{4/3 k'_f t} / \left\{ \frac{\nu_e}{\nu_0} + \left(1 - \frac{\nu_e}{\nu_0} \right) e^{-\bar{k}t} \right\}^{7/6} \quad (36)$$

となる。(36)により α 一定時の f の緩和、 f 一定時の変形遅延を示す。その変化は時間の指數関数となるがいずれも飽和値を示し、さらに2~3段の変化を示す。(36)で $\bar{k} = 2k_f N + k'_f > k'_f$ であるからまず \bar{k} をふくむ変化が起り一旦飽和値に達し、最後に k'_f に基く流動が表われる。(図6で α 一定、図7で f 一定)

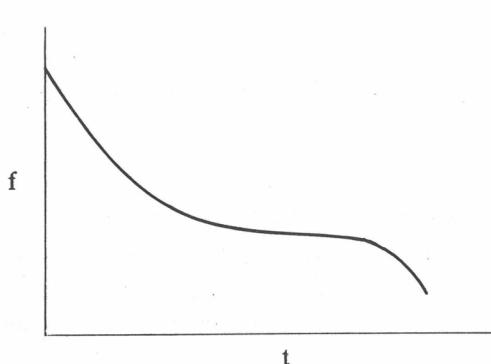


図6

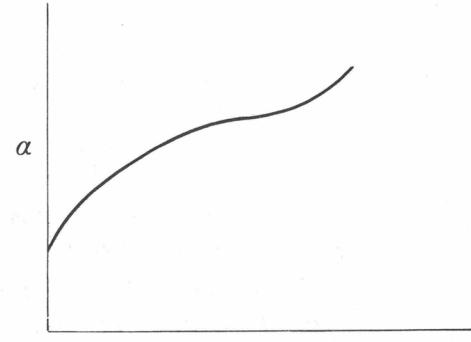


図7

つぎに変形速度 $d\alpha/dt = \dot{\alpha}$ 一定の場合応力 f の変化を見ると図の如く応力の極大が表われる。なぜなら (36) より

$$\frac{\dot{\alpha}}{\alpha} = \frac{1}{t} = \frac{1}{f} \frac{df}{dt} + \langle k \rangle \quad (37)$$

ただし $\langle k \rangle = \frac{4}{3} k'_f + \frac{7}{6} \bar{k}$

$$\therefore \ell n f = \ell n t - \langle k \rangle t \quad (38)$$

$t = 1/\langle k \rangle$ で極大が表われる。実際はこの極大が $\dot{\alpha}$ が大きいと t の小さい方へシフトする、即ち分子鎖が伸びながら互にスリップしているので、

$$\eta (\dot{\alpha} - \lambda) = \nu k T (\lambda - 1) \quad (39)$$

が成立し、 $\dot{\alpha} \ll \dot{\alpha}$ ではつきの通りとなる。

$k'_f = k' \times e^{\lambda-1/2}$ とする（前講演参照）

$$\dot{\alpha}/k' = (\lambda - 1) e^{(\lambda-1)/2} \cong (\lambda - 1)^{24}$$

$$\text{或は } (\lambda - 1) = (\dot{\alpha}/k')^{0.4} \quad (40)$$

$$\therefore 1/t_{\max} = \langle k \rangle \dot{\alpha}^{0.4} \quad (41)$$

を得る。 $\dot{\alpha}$ とともに t_{\max} は小さくなる。 (40) は次の緩和スペクトルに表われる。また、 (37) 式の代りに (36) を用いて $\bar{k} \gg k'_f$ のときは極大の他に極小点も表われる。

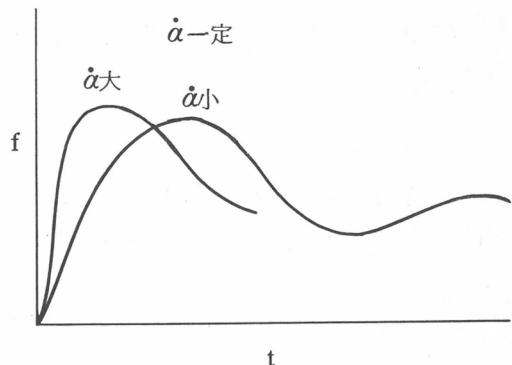


図 8

7. 緩和スペクトル

(40) を用いると (37) はつきの通りとなる。即ち $\langle k \rangle$ の代りに $\langle k \rangle e^{(\lambda-1)/2}$ として

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{f} \frac{df}{dt} + \langle k \rangle \left(\frac{\dot{\alpha}}{k_f} \right)^{0.56} \quad (42)$$

(42) を Maxwell 式 (42) と比較すると (E' , η' はそれぞれ動的弾性、動的粘性とす)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{E'} \frac{df}{dt} + \frac{f}{\eta'} \quad (43)$$

その結果

$$E' = f/\alpha = (\nu k T / \alpha) (\lambda - 1) = (\nu k T / \alpha) (\dot{\alpha} / k')^{0.4} \quad (44)$$

$$\tau' = (1/\langle k \rangle) (k_f / \dot{\alpha}) \quad (45)$$

$$\eta' = E' \tau' = (\nu k T / \alpha \langle k \rangle) (\dot{\alpha} / k')^{-0.16} \quad (46)$$

$(44) \sim (46)$ では α を一定として $(\lambda - 1)$ および $\langle k \rangle$ の $\dot{\alpha}$ に対する依存性を考えたもので、 ν_A の変化も考えると更に複雑になるだろう。これらの式より

$$d \log E' / d \log \dot{\alpha} = 0.4$$

$$d \log \eta' / d \log \dot{\alpha} = -0.16$$

$$d \log \tau' / d \log \dot{\alpha} = -0.56$$

が得られる。 E' には上限として極めて速い振動では $\lambda \cong \alpha$ とすると $E' = \nu_0 k T = 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ぐらいうの値となる。 $\dot{\alpha}$ が小さくなると $(\lambda - 1) / \alpha$ が流動のため小さくなる。 $\dot{\alpha}^{0.4}$ に比例して小さく

なるが下限が存在する。緩和時間 τ' は(45)で与えられるがこれは一つの網目がはずれるに必要な時間であり、

$$\tau' = \frac{1}{k'} = \left(\frac{h}{kT} \right) e^{E/RT} \quad (47)$$

より τ' の極限は $(h/kT) = 10^{-13}$ secとなる。 $-\ln(h/kT)$ が E/RT に等しくなると事実上緩和は起らないのでこれが上限となる。 τ の上限と下限は 10^{13} secの開きがある。

8. ガラス転移と温度－速度換算則

$k't \geq 1$ で流動が起るので(24)が限界を示す。

$$\ln\left(\frac{kT}{h}\right) - \frac{E}{RT} + \ln t \geq 0 \quad (48)$$

低温では

$$\frac{E}{RT} = \ln\left(\frac{kT}{h}\right) = 2.3 \times 13 = 30 \quad (49)$$

で凍結が起ることになる。しかし、実際のガラス化温度はもっと高いところに来る。これは低温になると活性化エネルギーが非常に大きくなるためである。活性化エネルギーが低温で大きくなるのは網目が塊った Aggregate になるためと解釈される。塊りを平均 \bar{p} とするとき \bar{p} は統計的に計算できる。即ち塊り p になるためには網目形成の確率が $(p-1)$ 回繰り返し、これに網目が終る確率をかけて計算できる。

前者は網目の生成割合 ν/N に等しく、後者は $1-\nu/N$ に等しい。故に

$$\bar{p} = \sum_{p=1}^{\infty} p \left(\frac{\nu}{N} \right)^{p-1} \cdot \left(1 - \frac{\nu}{N} \right) / \sum_{p=1}^{\infty} \left(\frac{\nu}{N} \right)^{p-1} \left(1 - \frac{\nu}{N} \right) = 1 / \left(1 - \frac{\nu}{N} \right) \quad (50)$$

故に網目切断の活性化エネルギーは

$$\bar{E}/RT = \bar{p} E/RT = E/RT \left(1 - \frac{\nu}{N} \right) \quad (51)$$

となる。 E は単一網目の切断エネルギーで網目の生成熱 $-H$ に等しい。また、

$$1 - \nu/N = 1 - e^{-H/RT} / (1 + e^{-H/RT}) = e^{H/RT}$$

$$\therefore \bar{E}/RT = (-H/RT) / e^{-H/RT} \cong (-H/RT)^{2.7} \quad (52)$$

故にガラス化温度 T_g は(49)でなくつぎの(53)で与えられる。

$$\frac{-H}{RT_g} = \left(\ln \frac{kT}{h} \cdot t \right)^{1/2.7} = 3.5 \sim 8 \quad (t=1 \sim t=10^{-5}) \quad (53)$$

となる。Tgは網目生成熱または凝集熱（セグメント当たり）に比例することになる。

次に換算則について述べる。緩和スペクトルは(43)で $\lambda - 1$ の時間速度の影響として表われる。 $\lambda - 1$ は(40)で $\dot{\alpha}/k'$ の変化として規定される。 k' は温度が上ると大きくなり同じ λ に対しても $\dot{\alpha}$ の大きい場合に当る。 $\dot{\alpha}/k' = (\lambda - 1)^{2.4}$ 一定のところを考えると

$$\ln \dot{\alpha} - \ln k' = \text{const}$$

$$\log \dot{\alpha} + \frac{E}{RT(1-\nu/N)} = \text{const} \quad (54)$$

ところが

$$\frac{E}{RT(1-\nu/N)} = \frac{E}{RT e^{H/RT}} = \frac{E}{RTg(E/RT) \{ 1 + e^{-H/R(1/Tg - 1/T)} \}}$$

$E/RTg = C = 3.5$ とする

$$\frac{E}{RT(1-\nu/N)} = \frac{1}{(Tg/T) \{ 1 + (C/T)(T-Tg) \}} \quad (55)$$

となり Doolittle の粘度式と比較すると

$$\eta = A e^{B/f} \quad (56)$$

$$\eta = \left(\frac{\nu k T}{k T / h} \right) e^{(E/RT)/(1-\nu/N)} \quad (57)$$

(57) の $1-\nu/N$ は非網目部分であるの自由体積に比例する。Doolittle の自由体積率 f に対応する (55) より

$$\begin{aligned} \log(\eta/\eta_g) &= \frac{2.303}{(Tg/T) \{ 1 + (C/T)(T-Tg) \}} - 2.303 \\ &= \frac{2.303 \{ (1-Tg/T)(T/C) - (T-Tg) \}}{(Tg/T) \{ (T/C) + (T-Tg) \}} \end{aligned} \quad (58)$$

ここで C/T は Doolittle 式の自由体積の膨脹率に当るものである。ここでは $T = 300 K$ 付近では $C/T = 1/90$ ぐらいとなる。(58) は WLF 式 (59) と似ている。

$$\log(\eta/\eta_g) = \frac{-17.4(T-Tg)}{51.6+T-Tg} \quad (59)$$

-H	Tg
1	-143 °C
2	-13 °C
4	+240 °C

研究報告抄録目次

1. Theoretical Studies of Polyelectrolyte "Catalysis" of Ionic Reactions, Part II. Interionic Reactions between Similarly Charged Species
三田和英, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (91)
2. A Study on the Mechanism of the Reaction of N-(2,4-Dinitrophenyl)-3-carbamoylpyridinium Chloride with Amines and Amino Acids with Reference to Effect of Polyelectrolyte Addition
功刀 滋, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (91)
3. Polyelectrolyte Acceleration on Aquation of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ with Various Metal Ions
伊勢典夫, 石川正明, 谷口吉弘, 鈴木啓三 (91)
4. 'Catalysis' by anionic and cationic polyelectrolytes on reactions between cationic species: outer and inner sphere electron transfer reactions of Co complexes
四方正美, 金 重和, 三田和英, 伊勢典夫, 功刀 滋 (91)
5. 水溶液中における高分子触媒
伊勢典夫 (92)
6. 高分子の触媒作用について
伊勢典夫 (92)
7. 機能性高分子
伊勢典夫, 清水剛夫, 大久保恒夫 (92)
8. 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 (92)
9. Polyelectrolyte Catalysis of the Alkaline Hydrolysis of Neutral and Anionic Esters
北野博己, 田中政宏, 大久保恒夫 (93)
10. Heat of Dilution of Aqueous Solutions of Sodium Salts of Partially Sulphonated Polystyrenes
三田和英, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (93)
11. Gegenion Binding in Aqueous Solutions of Tetra-alkylammonium Polyacrylates and Poly(styrene-sulphonate)s
三田和英, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (93)
12. Conductometric Studies on Association of Cyclodextrin with Colloidal Electrolytes
大久保恒夫, 北野博己, 伊勢典夫 (93)
13. Affinity chromatography by cation resins containing nucleic acid bases
辻 輝次, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (94)
14. Reaction of Poly(vinyl Alcohol) with Pentavalent Vanadium Ion
筏 義人, 西崎靖子, 宇山良公, 河原共榮, 桜田一郎 (94)
15. 連鎖移動ラジカル重合体の末端基定量
岩田博夫, 長岡 聰, 筏 義人 (94)
16. Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. I. Bimodal Molecular Weight Distribution of Polymers Produced by Acetyl Perchlorate or Iodine
東村敏延, 木代 修, 武田孝司 (94)
17. Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. II. Salt Effect on the Relative Reactivity in the Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives with 2-Chloroethyl Vinyl Ether Initiated by Iodine
山本健治, 東村敏延 (95)

18. Salt effect on cationic copolymerization between *cis*- and *trans*ethyl propenyl ethers
山本健治, 東村敏延 (95)
19. Cationic Polymerization of Styrenes by Protomic Acids and Their Derivatives. I. Rates and
Molecular Weight Distribution of Polystyrenes Formed by Some Sulfonic Superacids
増田俊夫, 沢本光男, 東村敏延 (95)
20. Cationic Polymerization of Styrenes by Protomic Acids and Their Derivatives. 2. Two Propagating
Species in the Polymerization by $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
沢本光男, 増田俊夫, 東村敏延 (96)
21. Structure and Reactivity in Cationic Polymerization of Butadiene Derivatives. IV. 1-Alkoxy-
butadienes
大槻道久, 増田俊夫, 東村敏延 (96)
22. Cationic Polymerization of (S)-2-Methylbutyl Propenyl Ether and Optical Rotatory Properties of
Its Polymer in Solution
広川能嗣, 東村敏延 (96)
23. Polymerization of Phenylacetylenes. 4. Effects of Tetraphenylltin and Initiation Mechanism in the
 WCl_6 -Catalyzed Polymerization
増田俊夫, チュウキムクワン, 佐々木憲昭, 東村敏延 (96)
24. Polymerization of Phenylacetylenes. 5. Polymerization of Phenylpropane Catalyzed by Tungsten
Hexachloride-Tetraphenylltin
佐々木憲昭, 増田俊夫, 東村敏延 (97)
25. Studies on Cyclic Peptides. IV. Conformation of *cyclo*(Sar-Sar-Gly)₂, *cyclo*(Sar)₆, and *cyclo*
(Sar-Gly-Gly)₂ and Their Conformational Change Induced by Alkali Thiocyanates
杉原利治, 今西幸男, 東村敏延 (97)
26. Studies on Cyclic Peptides. 5. Conformation and Interaction with Small Molecules of Cyclic Hexa-
peptides Containing Glutamic Acid or Aspartic Acid Residue
杉原利治, 今西幸男, 東村敏延, 下西康嗣 (97)
27. Hydrolysis of Carboxylic Acid p-Nitrophenyl Esters by Cooperative Imidazole Functions Flanked
by Hydrophobic Groups in a Polymer
今西幸男, 網本吉雄, 杉原利治, 東村敏延 (98)
28. Polymerization of Ring-Substituted Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly(2-vinylpyridine)
今西幸男, 網本吉雄, 橋本 豊, 東村敏延 (98)
29. Polymerization of Optical Isomers of Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Various Secondary
Amines
橋本 豊, 青山明正, 今西幸男, 東村敏延 (98)
30. test-Butyloxycarbonylsarcosylglycine Benzyl Ester
伊藤弘己, 山根 隆, 芦田玉一, 杉原利治, 今西幸男, 東村敏延 (99)
31. Syntheses, Conformation, and Reactions of Cyclic Peptides
今西幸男 (99)
32. Intrachain Reaction of a Pair of Reactive Groups Attached to Polymer Ends. I. Intramolecularly
Catalyzed Hydrolysis of a Terminal p-Nitrophenyl Ester Group by a Terminal Pyridyl Group on
Polysarcosine Chain
宍戸昌彦, 三田村孝, 今西幸男, 東村敏延 (99)
33. Intrachain Reaction of a Pair of Reactive Groups Attached to Polymer Ends. II. Monte Carlo
Study on trans/cis-Polysarcosine Chain
宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延 (99)
34. Monte Carlo Calculation of trans/cis-Polysarcosine
宍戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延 (100)
35. 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 (100)
36. 流動光学的方法による液晶のレオロジー的性質に関する研究
浅田忠裕 (100)
37. ポリスチレン溶液 - チタネート繊維分散系のレオロジー的性質
三上陽一, 松本孝芳, 小野木重治 (100)
38. ポリスチレン混合物溶液の応力成長
木内政行, 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治 (101)

39. Extensional and Fractural Properties of Monodisperse Polystyrenes at Elevated Temperatures
亀井衛一, 小野木重治 (101)
40. Extensional and Fractural Properties of Concentrated Solutions of Monodisperse Polystyrene at
Elevated Temperatures
亀井衛一, 小野木重治 (101)
41. Diffusion in the Nylon 12 and Water System
浅田忠裕, 井上和夫, 小野木重治 (101)
42. Rheological Properties of Linear and Branched Polyisoprene
W. W. Graessley, 升田利史郎, J. E. L. Roovers, N. Hadjichristidis (102)
43. Polymerization of Acrylonitrile-Metal Halides Complexes in the Frozen State. I. Radiation-Induced
Polymerization of Acrylonitrile-Zinc Chloride Complex in the Frozen State
前川輝彦, 岡村誠三 (102)
44. Photocrosslinking of Poly(2-phenylbutadiene) through Charge-Transfer Interaction
加藤和男, 岡村誠三, 山岡仁史 (102)
45. Gel Permeation Chromatography: Calibration of Columns for Imperfect Resolution
小高忠男 (102)
46. The Graph-Like State of Matter. VI. Combinatorial Approach to the Excluded-Volume Perturbation
M. Gordon, S. B. Ross-Murphy, 鈴木秀松 (103)
47. Gel Permeation Chromatography: Band-Broadening and Skewing in High Speed Gel Permeation
Chromatography
小高忠男, 鈴木秀松, 稲垣 博 (103)
48. Separation and Characterization of Block and Graft Copolymers by Thin-Layer Chromatography
稻垣 博, 小高忠男, 関 泰益 (103)
49. A "Segregated" Conformation Model of AB-Diblock Copolymers
田中 猛, 小高忠男, 稲垣 博 (103)
50. Conformation of Block Copolymers in Dilute Solution. Monte Carlo Calculations and Light-Scattering
Studies on Diblock Copolymer Systems
田中 猛, 小高忠男, 稲垣 博 (104)
51. Template-Directed Synthesis of Oligonucleotide. Condensation of Nucleotide in the Presence of
Polystyrene-Supported Neutral Oligonucleotide Derivative
清水剛夫, 今井昭夫 (104)
52. Catalytic Properties of Poly(4(5)-vinylimidazole -co- acrylic acid) and Its Low Molecular Weight
Analogues in the Hydrolyses of Various Substituted Phenyl Acetates
清水剛夫, 千葉 尚, 山崎弘一, 湊 敏 (104)
53. Influence of polymer environment on the base-base interaction
清水剛夫, 小西良幸, 村上 章 (104)
54. Charge Transfer Interaction between Thioacetic Acid or Its Ethyl Ester and Triethylamine
山辺時雄, 赤木和夫, 永田進一, 加藤博史, 福井謙一 (105)
55. Orbital Mixing Rule
稻垣都士, 藤本 博, 福井謙一 (105)
56. Orbital Interaction in Three Systems
稻垣都士, 藤本 博, 福井謙一 (105)
57. Effect of the Configuration of Poly(methacrylic acid) on the Complex Formation with Poly-L-lysine
篠田勝郎, 阪井和彦, 林 寿郎, 中島章夫 (105)
58. Complex Formation of Poly-L-lysine with Poly(acrylic acid)
篠田勝郎, 林 寿郎, 吉田 透, 阪井和彦, 中島章夫 (106)

59. Complex Formation of Poly-L-lysine with Sodium Cellulose Sulfate
篠田勝郎, 林 寿郎, 中島章夫 (106)
60. Debenzylation Reaction of Poly(γ -benzyl-L-glutamate) in Helicogenic Solvent
中島章夫, 安田敏夫 (106)
61. The Effect of Polyelectrolyte Complex Formation on pH-Induced Conformational Changes of Poly-peptides for Systems of Poly(L-glutamic acid)-Poly(ethylenimine) and Poly(L-lysine)-Carboxy-methyl Cellulose
佐藤弘子, 林 寿郎, 中島章夫 (107)
62. Conformational Studies on Copolypeptides Composed of γ -Benzyl-L-glutamate and γ -Methyl-L-glutamate
石割和夫, 中島章夫 (107)
63. Chain Conformation in Concentrated Polymer Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering
林 久夫, 浜田文将, 中島章夫 (107)
64. Small-Angle X-Ray Scattering Study on Conformation of Amorphous Polymer Chain in the Bulk
林 久夫, 浜田文将, 中島章夫 (108)
65. The Effect of Solvent, Molecular Weight, and Conformation on the Fold Length of Solution-Grown Polymer Single Crystals
浜田文将, 伊永 孝, 中島章夫 (108)
66. Studies on Polymer Chain Dimensions in Solutions and in the Bulk by Small Angle X-ray Scattering
中島章夫, 林 久夫, 浜田文将 (108)
67. Thermodynamic Properties of Poly(dimethylsiloxane) Solution in Methyl Ethyl Ketone and Ethyl n-Butyl Ketone
塩見友雄, 浜田文将, 中島章夫 (108)
68. Determination of Thermal Pressure Coefficient of Poly(dimethyl siloxane)-Benzene System
藤沢幸一, 浜田文将, 中島章夫 (109)
69. X線小角散乱による高分子濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖の形態
中島章夫, 林 久夫, 浜田文将 (109)
70. Conformational Properties of Poly(γ -methyl-L-glutamate) in Dilute Solution
田中清治, 中島章夫 (109)
71. Complex Coacervation and Chain Conformations in the System of Partially Sulfated Polyvinyl Alcohol and Partially Aminoacetylated Polyvinyl Alcohol
沖花裕行, 中島章夫 (109)
72. Intramolecular Exciplex Formation in CZ-(CH₂)_n-OC--COCH₃
山本雅英, 波田野義比古, 西島安則 (110)
73. 溶液中の速い分子運動－溶液中の高分子のエキサイマー発光
西島安則 (110)
74. 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 (110)
75. Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence Method [I] Theoretical
小野木禎彦, 西島安則 (110)
76. Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence Method [II] PVA-Stilbene Derivative (RP)
小野木禎彦, 西島安則 (111)
77. Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence Method [III] PVC-Stilbene Derivative (SW)
小野木禎彦, 西島安則 (111)
78. Excimer Emission of High Polymers in Solution [V] Intramolecular Excimer Formation of Poly(2-vinylnaphthalene) and its Dimeric Model Compound
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (111)
79. INFRARED EMISSIONS FROM HIGH POLYMER
藤本徳治, Tran Cong Qui, 西島安則 (111)

研究報告抄録

Theoretical Studies of Polyelectrolyte 'Catalysis' of Ionic Reactions, Part II. Interionic Reactions between Similarly Charged Species

三田和英，大久保恒夫，伊勢典夫
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I
72, 1033~1042 (昭 51)

同符号イオン間反応に対する高分子電解質の加速効果をブレーステッドとペラムにより提出された活性錯合体理論、それとマニングにより提出された高分子電解質理論との両者を用いて考察した。 Fe^{2+} とCo-コンプレックスの間の電子移動反応や、酢酸プロムイオンとチオ硫酸イオンとの間の反応などがこれらの理論によりうまく説明できた。さらにカチオン間(アニオン間)の反応に対するカチオン性(アニオン性)高分子電解質の添加効果も実験結果と理論とは良い一致を示した。これらの事実から同符号イオン間反応全般に対する高分子電解質の加速効果は、「第一種塩類効果」により説明することができ、この事情は異符号イオン間反応に対する高分子電解質の減速効果と同じであることが判明した。

A Study on the Mechanism of the Reaction of N-(2, 4-Dinitrophenyl)- 3-carbamoylpyridinium Chloride with Amines and Amino Acids with Reference to Effect of Polyelectrolyte Addition

功刀 滋，大久保恒夫，伊勢典夫
J. Amer. Chem. Soc.
98, 2282~2287 (昭 51)

N-(2,4-ジニトロフェニル)-3-カルバモイルピリジウムクロライドとアミン類や水酸イオンとの反応をラピッドスキャン・ストップドフロー法を用いて詳細に検討した。中間体の吸収は460 nmと380 nmとに観察された。460 nmにおける中間体の吸収の出現速度は OH^- 濃度に対して1次関数となり、アミン類の種類や濃度にかかわらない。そして2次の出現速度

は $6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ と求められた。他方、370 nmの中間体吸収はアミンにより異なり、時間とともに一度増加し、極大値を経て減少する。この間350 nmの2,4-ジニトロアニリンの吸収はほとんど変化せず、後になって増加し始める。

460 nmの中間体の出現速度は高分子電解質、界面活性剤、低分子電解質の添加により減少した。このことは、460 nmの中間体の生成は異符号イオン間の反応に由来することを示す。また370 nmの中間体の消失速度は疎水性のアニオン性高分子電解質の添加により促進された。これらの実験結果からより確実な反応機構を提出した。

Polyelectrolyte Acceleration on Aquation of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ with Various Metal Ions

伊勢典夫，石川正明，谷口吉弘，鈴木啓三
J. Polymer Sci., Polymer Letter Ed.
14, 667 (昭 51)

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ のアコ化反応は高分子電解質を共存させると、種々の金属イオンにより誘起されることがわかった。この高分子電解質+金属イオン系により誘起されるアコ化反応は高圧下では妨害された。これらの事実は、金属イオンの脱水和が高分子電解質により促進されることを示していることが判明した。

'Catalysis' by anionic and cationic polyelectrolytes on reactions between cationic species: outer and inner sphere electron transfer reactions of Co complexes

四方正美，金 重和，三田和英，伊勢典夫，功刀 滋
Proc. R. Soc. Lond. A.
351, 233~243 (昭 51)

Co-錯体と Fe^{2+} あるいは V^{2+} との内環型および外環

型電子移動反応を高分子電解質の存在下で調査した。アニオニン性の高分子電解質は反応を顕著に加速した。次の重要な2つの事実が認められた。(1) Fe^{2+} の反応の方が V^{2+} の反応よりも大きく加速された。(2) $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{+}$ と Fe^{2+} 間の反応がカチオニン性の高分子電解質の添加により若干加速された。後者の実験事実は定性的にはブレーステッド-ペラムーマニング理論により説明された。

温度依存性を調べた結果、 Fe^{2+} の反応の加速効果は活性化エントロピーの増加に由来しているのに対し、 V^{2+} の反応の加速効果は活性化エンタルピーの減少に由来していることが判明した。

水溶液中における高分子触媒

伊勢典夫
蛋白質・核酸・酵素
21, 583~590 (昭 51)

単純なイオン間反応やイオン—分子間反応に対して、種々の合成高分子化合物は加速あるいは減速作用を示す。他方、カチオニン—アニオニン間の反応は高分子イオンにより減速される。

二、三の平衡反応の検討から、高分子イオンは正および逆反応過程に対して独立の影響を与えることがわかる。つまり、高分子は化学平衡を移動される。以上の高分子添加効果は反応種イオンと高分子イオンとの間の直接的な静電的相互作用により解釈されるが、この因子の他に高分子イオンによる反応種イオンの脱水和の可能性が指摘される。この可能性は高分子の加速効果が圧力印加に伴って減少するという実験効果により裏づけられる。また荷電したエマルジョン粒子も高分子イオンと同様に加速効果を示す。さらに疎水性相互作用の役割についても考察を加えた。

高分子の触媒作用について

伊勢典夫
膜
1, 111~124 (昭 51)

加水分解をはじめとする種々の反応に対して高分子は触媒作用を示すが、この触媒作用の原因は熱力学的には基質活量の変動にあること、そして高分子が低分子に比

較して触媒作用が大きいことの理由として高分子性があげられること、などを解説した。さらに、イオン間反応に例をとり、同符号イオン間反応が高分子イオンにより静電的相互作用により数千倍も加速されること、異符号イオン間反応が減速されることを解説した。また高分子の触媒作用は反応基質の活量の変動の他に、脱水和の効果にも由来していることを、ポリエチレンスルホン酸塩の存在下で $\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Br}^{2+}$ の Pb^{2+} によるアコ化反応が進行し、かつ負の圧力効果の観察されることなどを引用して詳細に検討した。

機能性高分子

伊勢典夫、清水剛夫、大久保恒夫
化学の領域増刊 110 号
43~55 (昭 51)

高分子のもつ機能性について近年多大の関心が払われている。本報告では、高分子のもつ機能のうち、触媒機能を中心として概説した。おもな議論は、(1)有機求核性基をもつ高分子モデル触媒、(2)高分子反応による酵素類似機能をもつ高分子の合成とその性質、(3)マトリックス重合、(4)固定化酵素に対してなされた。

触媒機能における求核性基の役割、静電的相互作用の寄与、さらに基質配列の効果などについて詳細な考察がなされている。

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
日本化学繊維研究所講演集
33, 49~56 (昭 51)

ポリビニルピリジンはハロゲン化物で容易に部分四級化される。この四級化されたポリ-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当然であるが、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す。本報告では、ポリ-4-ビニルピリジニウム塩の示す機能として、(1)種々のイオン間反応および酵素反応に対する触媒作用、(2)加水分解酵素モデルとしての機能、(3)核酸モデルとしての機能について詳細に検討する。

Polyelectrolyte Catalysis of the
Alkaline Hydrolysis of Neutral
and Anionic Esters

北野博巳，田中政宏，大久保恒夫
J. Chem. Soc. Perkin II
1074~1077(昭 51)

パラニトロフェニルアセテート，4-アセトキシ-3-ニトロ安息香酸，4-アセトキシ-3-ニトロベンゼンアルゴニック酸のアルカリ加水分解反応を，種々の疎水性を有するカチオン性高分子電解質や界面活性剤の存在下で行った。これらの反応はカチオン性高分子電解質やカチオン性界面活性剤により大きく加速された。そして加速の程度は基質や高分子電解質の疎水性が高ければ高いほど大きいことが判明した。この高分子電解質の触媒作用はミカエリスメンテン型の飽和の動力学にしたがって解析され，会合定数や会合体の反応速度などの定数値が決定された。

Heat of Dilution of Aqueous
Solutions of Sodium Salts of
Partially Sulphonated Polystyrenes

三田和英，大久保恒夫，伊勢典夫
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I
72, 504~508(昭 51)

ポリスチレンをエチレンクロリド中でクロルスルホン酸により部分スルホン化し，スルホン化度(α)が0.62と0.78の部分スルホン化ポリスチレンのナトリウム塩を合成した。この試料の希釈熱を水溶液中で測定した。希釈熱は α の減少とともにわずかながら減少し，この傾向はマニング理論と一致しなかった。部分スルホン化ポリスチレンナトリウム塩の逆イオンの解離度を輸率実験により求めたら，解離度は α を変化させても変わらなかった。これらの事実から，部分スルホン化ポリスチレンイオンの水媒体中の有効な電荷密度は α を増加させても増加しないこと，したがって α を増加させてもイオンは全体として広がらないことが結論された。

Gegenion Binding in Aqueous
Solutions of Tetra-alkylammonium
Polyacrylates and Poly(styrene-
sulphonate)s

三田和英，大久保恒夫，伊勢典夫
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I
72, 1627~1632(昭 51)

ポリアクリル酸およびポリスチレンスルホン酸のテトラアルキルアンモニウム塩の輸率実験を行ない，自由な逆イオン分率(f)を決定した。その結果，ポリアクリル酸の塩の場合には，f値は0.4から1の間で，逆イオンの大きさが大きくなるにつれて増加した。またf値の濃度依存性は大きな逆イオンの場合ほど大きくなつた。さらにテトラブロピルアンモニウム塩，テトラブチルアンモニウム塩の場合には，f値は濃度とともに増加し，極大値を経て，減少するに至ることが判明した。またポリスチレンスルホン酸塩の場合には，f値は逆イオンが小さいほど大きく，ポリアクリル酸塩とは逆の結果となつた。ポリスチレンスルホン酸塩の場合には逆イオンと高分子イオンとの間の非静電的な相互作用が非常に強くなり，そのためにf値が減少していることが結論された。

Conductometric Studies on
Association of Cyclodextrin with
Colloidal Electrolytes

大久保恒夫，北野博巳，伊勢典夫
J. Phys. Chem.
80, 2661~2664(昭 51)

$H_2O +$ イオン性界面活性剤+シクロデキストリン系の電気伝導度と表面張力の測定を行つた。用いた界面活性剤はラウリル硫酸ナトリウム(NaLS)およびセチルトリメチルアンモニウムプロミド(CTABr)である。NaLSおよびCTABrのみかけのミセル臨界濃度(cmc)は α -および β -シクロデキストリン(α CDおよび β CD)の添加により増加することが観察された。このことはシクロデキストリンはこれらの界面活性剤と1対1の錯体を作ることを示している。会合定数はNaLS- α CD<NaLS- β CD<CTABr- α CD<CTABr- β CDの順位で増加した。錯形成の熱力学的定数や錯体の当量電気伝導度の値が決定された。またエタノールやN-メチルアセトアミドの錯形成におよぼす効果が検討

された。さらに、NaLSあるいはCTABrの表面張力値はCDの添加により増加し、この増加の程度からも錯形成が確かめられた。

Affinity chromatography by cation resins containing nucleic acid bases

辻 輝夫, 大久保恒夫, 伊勢典夫
Nucleic Acids Research
Sp. 2, 107~110(昭 51)

樹脂状のカチオン性の核酸モデル化合物の合成が、4-ビニルピリジンとジビニルベンゼンとの共重合体やジエチルアミノエチル化セルローズをクロルエチル化核酸塩基で四級化反応させることによりなされた。こうして得られたアデニンを含むモデル化合物の核酸関連化合物との親和性をアフィニティクロマトグラフィーで調べた結果、共重合体の四級化物では Cytosine < Uracil < Adenine であり、セルロースでは Cytosine < Adenine < Uracil であった。これらのことから、樹脂状のモデル化合物は相補的な水素結合能力をもっているが、疎水結合にもとづくスタッキング能も無視できないことが判明した。ここで得られた不均一系での結果をこれまでの均一系での結果と比較すると、不均一系の方が水素結合性が強く出ることが判明した。

Reaction of Poly(vinyl Alcohol) with Pentavalent Vanadium Ion

筏 義人, 西崎靖子, 宇山良公, 河原共栄, 桜田一郎
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.
14, 2251~2261(昭 51)

PVAとバナジウムイオン, V(V),との反応を硫酸水溶液中で行なった。反応液の粘度は、時間とともにきわめて複雑に変化した。これは、PVAとV(V)との間に不安定なコンプレックスがまず生成し、それが分解していくためと考えた。ところが、反応液に硫酸を中和するに足るカセイソーダを加えると、複雑な粘度変化は認められなかった。適当な反応条件下では、コンプレックス生成の結果、反応液はゲル化した。コンプレックスはまずPVA中の1,2-エグリコール結合とV(V)との間に生成し、ついで1,2-エグリコールの酸化の結果生じた1,

2-ケトアルコールとの間に生成すると考えられる。酸化速度は硫酸濃度が高くなるほど増大した。

連鎖移動ラジカル重合体の末端基定量

岩田博夫, 長岡 聰, 筏 義人
京都大学日本化学繊維研究所講演集
33, 29~41(昭 51)

塩化トリクロロアセチル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の存在下におけるメタクリル酸メチルのラジカル重合を行なった。これらはいずれも強力な連鎖移動剤である。連鎖移動反応の結果生成したポリスチレン末端の塩化アシル基およびポリメタクリル酸メチル末端のアミノ基の含量を薄層クロマトグラフィーにより定量し、ラジカル重合の動力学から予想される末端基含量と比較した。両者の間には満足すべき一致がみられた。

Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. I. Bimodal Molecular Weight Distribution of Polymers Produced by Acetyl Perchlorate or Iodine

東村敏延, 木代 修, 武田孝司
J. Polym. Sci. Chem. Ed.
14, 1089~1095(昭 51)

カチオン重合における生長鎖の性質を検討するために、種々のp-置換スチレンの過塩素酸アセチルまたはヨウ素によるカチオン重合を0°Cで種々の溶媒中で行ない、生成ポリマーの分子量分布をゲルパーセーションクロマトグラフー(GPC)で測定した。 ClO_4^- を対イオンとすると、p-クロロスチレンとスチレンは二峰性の分子量分布をもつポリマーを生成するが、p-メチルスチレン(MS)とp-メトキシスチレン(MOS)は溶媒の極性に無関係に正常な分子量分布をもつポリマーを生成した。しかし、 ClO_4^- よりも求核性の大きいヨウ素対イオン(I^- または I_3^-)を用いると、MSおよびMOSからも二峰性の分子量分布をもつポリマーが生成された。これらの重合系には解離種と非解離種の2種の生長鎖が存在し、ポリマーの分子量分布の形は生長炭素カチオン

の安定性と対イオンの求核性に強く依存することが明らかとなった。

Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. II. Salt Effect on the Relative Reactivity in the Cationic Copolymerization of Styrene Derivatives with 2-Chlorochethyl Vinyl Ether Initiated by Iodine

山本健治, 東村敏延
J. Polym. Sci. Chem. Ed.
14, 2621~2629(昭 51)

モノマーの相対反応性におよぼす生長鎖の解離の影響を検討するため、ヨウ素を開始剤として0°Cで種々の溶媒中で2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)とp-メトキシスチレンまたはp-メチルスチレンとの共重合を行なった。極性溶媒中での共重合において対イオンとの共通イオン塩($nBu_4 NI$ または $nBu_4 NI_3$)を添加して生長鎖の解離を抑制すると、共重合体中のCEVEの割合が増加した。この結果は溶媒の極性を低下して生長鎖の解離を抑制すると、共重合体中のCEVEの割合が増加するという結果と一致する。従って、これまで選択的溶媒和によって解釈されて来た溶媒の極性によるモノマーの相対反応性の変化は、生長鎖の解離の変化に基づいて説明されねばならないことを明らかにした。

Salt Effect on Cationic Copolymerization between cis-and trans-Ethyl Propenyl Ethers

山本健治, 東村敏延
Polymer
17, 828~830(昭 51)

カチオン共重合におけるモノマー反応性比におよぼす共通イオン塩の影響を検討するために、シスおよびトランスクロロエチルプロペニルエーテルのヨウ素または過塩素酸アセチルによる共重合が0°Cで行なわれた。無極性溶媒であるトルエン中の共重合ではシス体の方がトランスクロロエチルプロペニルエーテルのヨウ素による共重合が大きく、極性の大きいニトロエタン中では両者は殆んど等しい反応性を示した。中間の極

性である塩化エチレン中の重合では、モノマーの相対反応性は両者の中間であるが、この系に開始剤との共通塩、 $nBu_4 NI$ (または I_3)や $nBu_4 ClO_4$, を加えると、モノマーの相対反応性はトルエン中での共重合の値に近づいた。この生長鎖の解離による相対反応性の変化は、かさ高いモノマーと生長鎖の置換基間の立体障害によって説明された。

Cationic Polymerization of Styrenes by Protic Acids and Their Derivatives. I. Rates and Molecular Weight Distribution of Polystyrenes Formed by Some Sulfonic Superacids

増田俊夫, 沢本光男, 東村敏延
Makromol. Chem.
177, 2981~2993(昭 51)

スルホン酸系超強酸($CF_3 SO_3 H$, $FSO_3 H$, $ClSO_3 H$ およびメタノンスルホン酸($CH_3 SO_3 H$)によるスチレンのカチオン重合を, 0°Cで重合速度と生成ポリマーの分子量分布(MWD)の面から研究した。超強酸はいずれも低濃度で重合を開始し, とくに $CF_3 SO_3 H$ はこれまでに知られているプロトン酸中で最も高活性であった。塩化メチレン中で生成したポリスチレンは, 開始剤の種類によらず常に明瞭な2つのピークからなるMWDを示し, ベンゼン中ではその低分子量部, ニトロベンゼン中ではその高分子量部にそれぞれ対応するポリマーのみが得られた。この結果は塩化メチレン中で上記の開始剤すべてから, 同時にしかも独立に生長する2種の生長種が生じることを示している。一方重合の時間経過は開始剤によって異なり, $CF_3 SO_3 H$ による重合は最後まで定常状態で進行するのに対し, $FSO_3 H$ および $ClSO_3 H$ を用いた場合はある重合率で反応が停止した。この停止反応の機構についても考察を加えた。

Cationic Polymerization of Styrenes
by Protonic Acids and Their
Derivatives. 2. Two Propagating
Species in the Polymerization by
 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

沢本光男，増田俊夫，東村敏延
Makromol. Chem.
177, 2995~8007(昭 51)

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ によるスチレンのカチオン重合における生成ポリマーの二峰性分子量分布を重合速度とともに種々の条件下で検討した。重合系の誘電率の減少，あるいは共通イオン塩 ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{SO}_3\text{CH}_3^-$) の添加によって，重合速度およびポリマーの高分子量部の生成量が減少した。したがって2種の生長種のうち高分子量部のポリマーを生じるものはよりイオン解離しており，生長反応においてより活性であると考えられる。また塩効果の検討から，ニトロベンゼン中の生長種は溶媒分離イオンあるいはフリーイオン（またはその両方）であると推定した。一方モノマー濃度に対する二峰性分子量分布の変化から，2種の生長種は異なる連鎖移動反応を起こすことが明らかとなった。生長種とモノマーの錯体形成の可能性についても考察した。

Structure and Reactivity in
Cationic Polymerization of
Butadiene Derivatives. IV.
I-Alkoxybutadienens

大槻道久，増田俊夫，東村敏延
J. Polym. Sci. Chem. Ed.,
14, 1157~1166(昭 51)

カチオン単独ならびに共重合におけるトランヌーーアルコキシブタジエンの反応性および生成ポリマーの構造について研究された。1-エトキシブタジエンは種々の酸触媒により-78°Cで容易に重合し，その反応性はエチルビニルエーテルのそれに近いことが分った。生成ポリマーは分子量数千で，70-95%が1.4構造，5-80%が8.4構造であった。-78°C，トルエン中，三フッ化ホウ素エーテル錯体によるエチルビニルエーテル(M_1)と1-エトキシブタジエンの共重合では $r_1 = 1.15$, $r_2 = 2.62$ であった。アルコキシブタジエン（アルコキシル基 メトキシ，エトキシ，イソプロポキ

シ）の相対反応性のハメットプロットより，反応定数 ρ^* は-2.9と求められた。本研究の結果が種々のブタジエン誘導体についての結果と比較された。

Cationic Polymerization of
(S)-2-Methylbutyl Propenyl Ether
and Optical Rotatory Properties
of its Polymer in Solution

広川能嗣，東村敏延
Polymer Journal
8, 525~530(昭 51)

二重結合のβ-位にメチル基を持つ光学活性な(S)-2-メチルブチルプロペニルエーテルを BF_3OEt_2 を触媒として，種々の条件でカチオン重合し，立体規則性の異なるポリマーを合成した。得られたポリマーの施光度と立体規則性の関係について種々の溶媒中で測定し，シクロヘキサン中では，ポリマーの立体規則性の増加とともに施光度が増大することを見出した。一方，二重結合のβ-位にメチル基のない(S)-2-メチルブチルビニルエーテルのポリマーでは，施光度はポリマーの立体規則性に無関係であった。ポリ(プロペニルエーテル)とポリ(ビニルエーテル)のこの違いは，前者では主鎖上に存在するβ-メチル基がポリマー鎖を剛直にするためと考えられる。従ってプロペニルエーテルのポリマーでは，溶液中で特定のコンホメーションをとっているものと推定した。

Polymerization of Phenylacetylenes.
4. Effects of Tetraphenyltin and
Initiation Mechanism in the
 WCl_6 -Catalyzed Polymerization

増田俊夫，チューキムクワン，佐々木憲昭，東村敏延
Macromolecules
9, 661~664(昭 51)

窒素下，30°C，ベンゼン中， WCl_6 によるフェニルアセチレンの重合において少量のテトラフェニルスズ (Ph_4Sn) の存在が反応を著しく加速することが見出された。生成ポリマーの分子量は一万以上であった。この触媒系は非常に活性なため0°Cでも重合は迅速であり

高い収率に達した。反応の加速現象がおこるためには、 WCl_6 と Ph_4Sn の混合溶液を、モノマー溶液に加える前に所定時間熟成する必要があった。酸素の存在あるいは極性溶媒の使用により重合速度は低下した。 Ph_4Sn の添加によりタングステンの酸化状態は4価に還元されることが分った。モノマーのフェニルアセチレンを加えてもタングステンは還元されることが分った。これらの結果より活性種のタングステンの酸化状態は4価で、本重合系が配位機構で進行することが裏付けられた。

Polymerization of Phenylacetylenes.
5. Polymerization of Phenyl - propyne Catalyzed by Tungsten Hexachloride - Tetraphenyltin

佐々木憲昭, 増田俊夫, 東村敏延
Macromolecules
9, 664~667(昭 51)

内部アセチレンであるフェニルプロピンが WCl_6 とトラフェニルスズの等量混合物からなる触媒系により容易に重合することが明らかにされた。炭化水素およびハロゲン化炭化水素溶媒が有効であり、生成ポリマーの分子量は3,000~6,000であった。60°C以上では重合は大きい初速度で進行したが、全てのモノマーが消費される前に停止した。一方、0~30°Cでは飽和現象は見られなかった。生成したポリ(フェニルプロピン)は白色の粉末で芳香族およびハロゲン化炭化水素に可溶であった。軟化点は230~240°Cであった。ir, 1H nmr, ^{13}C nmr, uvスペクトルなどにより生成ポリマーはフェニル基とメチル基を側鎖にもつ共役ポリエン構造を有することが明らかとなった。ポリ(フェニルアセチレン)とは異なり、ポリエン構造を有するにもかかわらずポリ(フェニルプロピン)が白色であるのは、2つの側鎖の立体障害によりポリエンが平面構造をとれないと考えることにより説明された。

Studies on Cyclic Peptides. IV.
Conformation of cyclo(Sar-Sar-Gly)₂, cyclo(Sar)₆ and cyclo(Sar-Gly-Gly)₂ and Their Conformational Change Induced by Alkali Thiocyanates

杉原利治, 今西幸男, 東村敏延
Biopolymers
15, 1529~1542(昭 51)

サルコシンを含む環状ヘキサペプチドのいくつかを合成し、そのコンホーメーションをNMRによって研究した。cyclo(Sar-Sar-Gly)₂とcyclo(Sar)₆はジメチルスルホキシド中で主鎖のペプチド結合がcisおよびtrans配置をとり、そのため対称および非対称なコンホーマーが何種類も存在し、非常に複雑なNMRスペクトルを与えた。しかしアルカリ金属チオソシアートを添加すると、NMRスペクトルは非常に単純なものに変化した。これは環状ヘキサペプチドがアルカリ金属イオンと錯体を形成し、金属塩が存在しないときの多くのコンホーマーの混合体から、金属イオンとの錯体形成に好都合な、唯一種類のコンホーマーに収斂することを示すものである。cyclo(Sar-Sar-Gly)₂もcyclo(Sar)₆も、アルカリ金属イオン中とくにカリウムイオンと錯体を形成しやすいことがわかった。一方、cyclo(Pro-Sar-Gly)₂やcyclo(Sar-Gly-Gly)₂は金属イオンと錯体を形成しないことがわかった。一般に環状ヘキサペプチドのサルコシン含有率が高いほど分子コンホーメーションは多様であり、金属イオンと錯体を作りやすいことが明らかになった。

Studies on Cyclic Peptides. 5.
Conformation and Interaction with Small Molecules of Cyclic Hexapeptides Containing Glutamic Acid or Aspartic Acid Residue

杉原利治, 今西幸男, 東村敏延, 下西康嗣
J. Org. Chem.
41, 2584~2590(昭 51)

環状ヘキサペプチドcyclo(Gly-X-Gly)₂〔ここでX残基はグルタミン酸やアスパラギン酸あるいはそれらのエステルを表わす〕を合成し、コンホーメーションをNMRによって研究した。水およびジメチルスルホキ

シド溶液中で、すべての cyclo(Gly-X-Gly)₂ において X 残基に先行する Gly 残基間に分子内水素結合が形成された O₂ 対称構造が観測されること、X 残基の側鎖をエスチル化しても主鎖構造に変化のこと、X = Glu(OBz1), Asp(OBz1) の場合にも側鎖の芳香族環は主鎖のペプチド結合と相互作用しないこと、が明らかにされた。

ジメチルスルホキシド溶液中でグアニジン塩酸塩や臭化リチウムを加えると、cyclo(Gly-X-Gly)₂ の主鎖のコンホーメーションが変化し、分子内水素結合していた Gly 残基のペプチド NH が溶媒の極性効果を受けるとともに、添加塩のアニオンと強く相互作用するため、その NMR シグナルが大きく低磁場シフトした。一方水溶液中で同じ添加物を加えると、NH は塩による脱水和を受けて高磁場シフトすることが明らかになった。

Hydrolysis of Carboxylic Acid p-Nitrophenyl Esters by Cooperative Imidazole Functions Flanked by Hydrophobic Groups in a Polymer

今西幸男、網本吉雄、杉原利治、東村敏延
Makromol. Chem.
177, 1401~1412(昭 51)

N^α-アクリロイル-L-ヒスチジンを合成し、N-ビニルピロリドンとラジカル共重合して種々の組成をもつコポリマーを合成した。このコポリマーを触媒に用いてカルボン酸 p-ニトロフェニルエステルの加水分解を 20% ジオキサン～水混合溶媒系で行い、2 次速度定数を決定した。これらコポリマー触媒は疎水性であり、長いアシル鎖をもつラウリン酸 p-ニトロフェニルの加水分解においては、触媒と基質の疎水性相互作用が起こるため、pH 7.9 におけるコポリマー触媒の反応性は N^α-アクリロイル-L-ヒスチジンの約 5 倍であった。pH 1.0 においては、コポリマー触媒における中性イミダゾール基の間の協同作用が増大するため、コポリマー触媒の相対反応性は約 1.5 倍となった。しかしながらこれらの柔軟なコポリマー触媒を使用した場合の反応の加速は、酵素反応におけるものよりはるかに小さい。したがって酵素の高い能率性には、反応に関与する官能基が特定の配置に固定されていることが重要な寄与をもっているということが、あらためて浮彫りにされた。

Polymerization of Ring-Substituted Phenylalanine N-Carboxyanhydride by Poly(2-vinylpyridine)

今西幸男、網本吉雄、橋本 豊、東村敏延
Polymer J.
8, 585~592(昭 51)

核置換基 (p-CH₃O, p-H, p-NO₂) を有するフェニルアラニン NCA の重合を、ポリ(2-ビニルピリジン) を開始剤に用いて、種々の溶媒中で行った。そして重合速度を α-ピコリンによる重合速度と比較した。安息香酸メチルを溶媒とする重合においては、ポリ(2-ビニルピリジン) は電子吸引性の核置換基をもつフェニルアラニン NCA の重合に対して大変高い活性を示した。これは、ポリマー開始剤と NCA とが水素結合だけでなく、電荷移動相互作用によっても相互作用するからである。ニトロベンゼンを溶媒とする重合においては、ポリマー開始剤と NCA の間には水素結合だけが作用し、ポリマー開始剤による加速は中程度になる。一方、ジメチルホルムアミドを溶媒とする重合においては、ポリマー開始剤と NCA の間に特別な相互作用が働くないため、ポリマー開始剤による重合は α-ピコリンによる重合よりも遅い。これは α-ピコリンの方が強塩基だからである。これらの知見に基づけば、ポリマー開始剤を用い、溶媒を適当に選択すれば、基質選択性の重合を実現できると思われる。

Polymerization of Optical Isomers of Phenylalanine N-Carboxy-anhydride by Various Secondary Amines

橋本 豊、青山明正、今西幸男、東村敏延
Biopolymers
15, 2407~2420(昭 51)

いくつかの第二アミンを開始剤とするフェニルアラニン NCA の重合において、フェニルアラニン NCA の 2 個の対掌体 (R 体と S 体) は同じ速度で重合するが、ラセミ混合物の重合速度はその $\frac{1}{2}$ でしかない。この種の立体選択性は開始剤アミンが立体的に混雑しており、NCA に対して求核的付加反応を起こしにくいときに観測された。さらに、立体選択性の重合で生成したポリフェニルアラニンは非立体選択性の重合で生成したポリマーよりも高

い分子量を有していた。これらの実験事実は、重合における立体選択性が活性化モノマー機構によって生長反応が起こる場合にのみ観測され、生長鎖の末端アミンが関与する生長反応においては観測されないことを示すものである。この観点から立体選択性重合の機構が提案された。その機構においては、掌性で双極性の環状アニオン（活性化NCA）が掌性で双極性の環状カルボニル化合物（非活性化NCA）に求核的に付加する段階が高度に立体選択性的であることが仮定されている。この機構の妥当性が実験事実に照らして検討された。

tert-Butyloxycarbonylsarcosylglycine Benzyl Ester

伊藤弘己，山根 隆，芦田玉一
杉原利治，今西幸男，東村敏延

Acta Cryst.
B32, 3355~3357(昭 51)

t-ブチロキシカルボニルサルコシンベンジルエスセル $C_{17}H_{24}N_2O_5$ は单斜晶系， $P\bar{2}_1/c$ である。 $a = 1.2503(2)$, $b = 6.312(2)$, $c = 24.3805(\AA)$ であって， $\beta = 102.55(2)^\circ$ である。 $M = 336.38$, $Z = 4$, $D_m = 1.19$, $D_x = 1.190 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 6.88 \text{ cm}^{-1}$, 2691 屈折に対する $R = 0.050$ である。*t*-ブチロキシカルボニル基とサルコシン残基の間の結合は *cis* 型である。サルコシン残基の(φ , ψ)角は $(7.3.2^\circ, -15.3.7^\circ)$ であって，環状ペプチドに見出される *cis*-サルコシン残基の値とはほとんど同じであった。

Syntheses, Conformation, and Reactions of Cyclic Peptides

今 西 幸 男
Adv. Polymer Sci.
20, 1~77(昭 51)

生理作用を有する環状ペプチドの合成，末端基をもたないポリペプチドの高次構造モデルとしての環状ペプチドのコンホーメーション，およびイオン運搬剤，化学反応の触媒としての環状ペプチドの性質について，著者の研究を中心にして従来の研究報告をレビューしたものである。その内容は，1.緒言，2.環状ペプチドの合成，3.環状ペプチドのコンホーメーションと双極子～双極子相互作用，

4.環状ペプチドのイオン～双極子相互作用，5.触媒としての環状ペプチド，6.結言，7.文献，の各章から成っている。

Intrachain Reaction of a Pair of Reactive Groups Attached to Polymer Ends. I. Intramolecularly Catalyzed Hydrolysis of a Terminal *p*-Nitrophenyl Ester Group by a Pyridyl Group on Polysarcosine Chain

宍戸昌彦，三田村孝，今西幸男，東村敏延
Macromolecules
9, 316~319(昭 51)

ポリサルコシンの一端についた *p*-ニトロフェニルエステルの加水分解に対する，他端のピリジル基の分子内触媒作用について研究した。分子内反応速度を，重合度 ($n = 5 \sim 35$) および温度 ($15^\circ \sim 35^\circ\text{C}$) の関数として求めた。反応速度定数は，鎖長が短い程，また温度が高い程大きくなることがわかった。分子内反応に伴なう環化のためのコンホーメーション変化を要する活性化パラメーター (ΔH_c^\ddagger , ΔS_c^\ddagger) を求めた。 ΔH_c^\ddagger , ΔS_c^\ddagger はともに鎖長とともに増加し，それらは比例関係にあることがわかった。比例定数，すなわち等反応速度温度は， 9.3°C となった。これらの結果は温度を変化させることによって，分子内反応の鎖長依存性を変化させることができることを示している。

Intrachain Reaction of a Pair of Reactive Groups Attached to Polymer Ends. II. Monte Carlo Study on *trans*/*cis*-Polysarcosine Chain

宍戸昌彦，今西幸男，東村敏延
Macromolecules
9, 820~824(昭 51)

ポリサルコシン鎖を剛体球モデルで取扱い，モンテカルロ計算によって閉環確率を評価した。計算は非摂動トランストラス，分子内重なりを除いた摂動トランストラス，および摂動トランストラス／シス鎖について行った。トランストラス／シス鎖では，主鎖のアミド結合はトランスとシスの二種のコン

ホメーションを等確率でとると考えた。計算から得られた閉環確率から環化定数、すなわち両端間分子内反応の速度定数と対応する分子間反応との比、を求めた。結果を前報で求めた実験値と比較したところ、長鎖長部では大体良い一致が見られた。

流動光学的方法による液晶のレオロジー的性質に関する研究

浅田忠裕

日本レオロジー学会誌

4, 102~110(昭 51)

Monte Carlo Calculation of trans / cis - Polysarcosine

宍戸昌彦、今西幸男、東村敏延

Macromolecules

9, 389~395(昭 51)

非摂動トランス、分子内重なりを除いた摂動トランス、および摂動トランス／シス-ポリサルコシン鎖についてモンテカルロ計算を行なった。最後の場合、ポリサルコシン主鎖のアミド結合はトランス位とシス位を等確率でとるものとした。四種のトランス／シス-ダイアドシーケンスに対するジペチドのエネルギー地図を計算したが、得られた結果はサルコシンの環状五量体および環状八量体について実測されている値とよく一致した。ポリサルコシン鎖中のアミド基のシス分率、トランス／シス-ダイアドシーケンス分率を計算し、nmrスペクトルからの実測値と比較した。計算値と実測値とは長鎖長部において定性的に一致することがわかった。

液晶状態を規定する二大特性の一つである力学的性質は、単に、液晶の物理的性質を特徴づけるだけではなく、表示装置の製造、液晶紡糸など応用面とも密接に関係している。しかるに、これまで液晶のレオロジーに関する系統的研究は少ない。液晶の構造はせん断を加えることにより、またせん断速度の大小によっても変化し、それに伴ってレオロジー的性質も変化するから、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も少なくない。流動光学的方法は上述のような液晶系の構造とレオロジー的性質との関係を解明する有効な方法となりつつある。液晶系に対して応用されている流動光学的方法は、せん断変形中あるいは応力緩和中の試料の透過光のスペクトラルを測定する方法(1)と、偏光透過光強度を測定する方法(2)がある。これらの方法により、液晶の流動はポリドメインのままの流動と、分子配向を伴う流動とがあることが明らかにされた。

ポリスチレン溶液-チタネット繊維分散系のレオロジー的性質

三上陽一、松本孝芳、小野木重治

日本レオロジー学会誌

4, 86~89(昭 51)

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

日本化学繊維研究所講演集

33, 9~17(昭 51)

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おいても異常な挙動が観測された。枝の長さが長くなることによって、線状高分子にはみられない複雑な絡み合い構造が形成されることを示唆する結果を得た。これらの異常な挙動は、特に線状高分子の絡み合いの臨界分子量が低い高分子物質において顕著である。

ポリスチレン溶液にチタネット繊維を分散させた分散系の動的粘弹性および定常流動をワイゼンベルグレオゴニオメーターを用いて測定した。

系は高いせん断速度から低いせん断速度への急激な変化に対して顕著なレオペキシーを示した。これはせん断変形を与えることにより分散しているチタネット繊維が三次元的な網目構造ないしは骨格構造を形成するためであると考えられる。これらの構造の形成過程において、貯蔵剛性率 G' および損失剛性率 G'' を測定した。 G' はピークを示したのち平衡値に近づくのに対し、 G'' はせん断応力に類似した時間的変化を示した。

以上の実験結果を一般化 Maxwell 模型の諸要素に適当な弾性率と緩和時間を与えて計算した G' および G'' の計算結果と比較し、構造形成過程について考察した。

ポリスチレン混合物溶液の応力成長

木内政行，高橋雅興，升田利史郎，小野木重治
日本レオロジー学会誌
4, 25~28(昭 51)

単分散ポリスチレンとその混合物について、定常流動開始後の応力成長を測定した。混合物とその成分の測定結果から、過渡的現象に及ぼす分子量分布の影響を検討した。応力が極大となる時間を t_m^S とし、そのときの全ひずみ κt_m^S について検討した。種々の温度で測定した κt_m^S のせん断速度依存性は、一本のマスターカーブを与える。移動係数は線形粘弾性測定で得られたものと一致する。単分散ポリスチレン溶液の κt_m^S はせん断速度 κ の低い範囲で一定値 2.4 をとり、 κ が増すにつれて増大する。一方混合物溶液の場合には低い κ の領域で一定値 3.8 であり、 κ の増加とともに、成分高分子に対応して二段階に増加する。ある特定の範囲のせん断速度における混合物溶液の応力成長曲線は二つのオーバーシュートピークを示した。

Extensional and Fractural Properties of Monodisperse Polystyrenes at Elevated Temperatures.

亀井衛一，小野木重治
Appl. Polym. Symp.
27, 19~46(昭 50)

狭い分子量分布をもつポリスチレン試料 6 種、広い分子量分布をもつポリスチレン試料一種についての伸長および破壊挙動 11.1.6°C ~ 16.7.8°C の高温域で調べられた。伸長速度は 0.5 ~ 100 cm/min で行なわれた。多くの場合、試料が均一には伸長されなくなる点、“降伏点”と完全に試料が破壊する点、“破壊点”の両方が出現した。この結果は加硫ゴムの結果と本質的に異なる。弾性率の時間依存性曲線は分子量によって異なるが、いずれの場合もいわゆるゴム状平坦部に相当すると考えられるタイムスケールにおいてさえ平坦部を示さない。これが、伸長挙動と線形粘弾性挙動との間の大きな相異点である。

また、非回復性ひずみ、降伏のエンベロップ、降伏点の現われ始めるひずみ速度、時間-温度の重ね合わせに必要な水平および垂直移動係数のそれについての分子量依存性も議論されている。

Extensional and Fractural Properties of Concentrated Solutions of Monodisperse Polystyrene at Elevated Temperatures.

亀井衛一，小野木重治
Polymer J.
8, 347~362(昭 51)

ポリスチレン濃厚溶液の伸長破壊挙動について伸長速度および温度の広い範囲にわたって検討した。応力-ひずみ曲線より決定される種々のパラメーター、降伏応力、 σ_f 降伏ひずみ、 γ_f 破壊応力、 σ_b 破壊ひずみ、 γ_b 時間依存性のある最大伸長比、 $n(t)^{1/2}$ および伸長弾性率、 $E(t)$ に対する濃度依存性が議論されている。 $n(t)^{1/2}$ の合成曲線は平坦部で濃度依存性を示し、破壊点における伸長比、 λ_b が極大を示す点よりも短いタイムスケールでは λ_b の合成曲線と類似した形を示す。合成曲線は破壊機構が貯蔵エネルギー一定という破壊条件に従うことを示唆している。 γ_b の時間依存性曲線は高分子濃度によって異なるが、いずれの場合もバルクポリスチレンにみられる極大のピークよりも鋭敏なピークを与える。これは溶液に特徴のことである。

Diffusion in the Nylon 12 and Water System.

浅田忠裕，井上和夫，小野木重治
Polymer J.
8, 21~29(昭 51)

ナイロン 12 + 水系の拡散現象を収脱着法および定常法であるカップ法によって研究した。測定濃度は 0.2 ~ 2 (wt%)、測定温度は 20 ~ 70°C である。換算収脱着曲線の初期勾配から平均の拡散係数を算出した。検討の結果、急冷試料の系については平均の拡散係数 \bar{D}_{av} が求まっているが、徐冷試料の系についてはみかけの値しか求まっていないことになるので、みかけの平均拡散係数 \bar{D}_{av}^* とする。両試料の系について、定常法により、積分拡散係数 \bar{D}_s を濃度の関数として求め、 \bar{D}_{av} や \bar{D}_{av}^* と比較した。急冷試料の系について得られた \bar{D}_{av} と徐冷試料の系について得られた \bar{D}_{av}^* は必ずしも一致しない。しかし、急冷試料の系について得られた \bar{D}_s と徐冷試料について得られたその濃度依存性は、水の濃度を高分子の無定形部分に対して表わすかぎり、全く一致する。ナイ

ロン+水系の溶解度係数Sと透過係数Pは無定形相の体積分率 X_a に比例することがわかつた。

および重合度の低下をきたす。

走査電子顕微鏡でのポリマー形態の観察によると、ポリマーは層状構造をもつ。このことから錯体は氷結晶の間に層状に形成されると考えられる。

Rheological Properties of Linear and Branched Polyisoprene.

W.W. Graessley, 升田利史郎, J.E.L. Roovers,
N.Hadjichristidis
Macromolecules
9, 127~141(昭 51)

線状および星形ポリイソプレンの濃厚溶液の粘度と法線応力をせん断速度の関数として測定した。零せん断粘度、定常状態コンプライアンス、特性せん断速度等に及ぼす枝分れの影響を調べた。通常は枝分れ高分子の粘度および定常状態コンプライアンスは線状高分子のそれよりも低いが、高い分子量および濃度領域では逆に高くなる。この増大効果を定量的に求め、Kraus-Gruber のポリブタジエンの結果と比較するとともに、分子論的解釈を試みた。

Photocrosslinking of Poly(2-phenylbutadiene) through Charge-Transfer Interaction

加藤和男, 岡村誠三, 山岡仁史
J. Polymer Sci., Polymer Lett.
Ed., 14, 211~214(昭 51)

フェニル基と共に二重結合を主鎖に有するポリ-2-フェニルブタジエン(PPBD)を電子供与体とし、テトラシアノベンゼン(TCNB)を電子受容体として、電荷移動(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いてPPBDとTCNBを混合すると、410 nm付近に巾の広いCT吸収帯が観測され、真空中でこの系に400 nm以上の光を照射すると、TCNB濃度および照射時間の増加とともに系の粘度が増大し架橋反応が進行することが見出された。また、反応機構を検討するために行なった水あるいはトリエチルアミンの添加効果、ESR測定およびレーザー光分解測定の結果から、PPBD-TCNB系においては基底状態のCT錯体が光により励起され、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附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た。

Polymerization of Acrylonitrile-Metal Halides Complexes in the Frozen State. I. Radiation-Induced Polymerization of Acrylonitrile-Zinc Chloride Complex in the Frozen State

前川輝彦, 岡村誠三
J. Macromol. Sci.-Chem.,
A10, 1565~1583(昭 51)

低温で凍結した塩化亜鉛水溶液中でのアクリロニトリル(AN)の放射線重合を検討した。ZnCl₂の存在は重合に不可欠である。重合速度と重合度は-62°C以下で著しく大きくなる。また、ZnCl₂/ANモル比が1以上で速度、重合度ともに大きくなる。これらの結果は、この凍結媒体中で水和したZnCl₂-AN錯体の形成とその固化が重要なことを示している。重合速度Rは次式で表わされる $R \propto [M - ZnCl_2]^{1.97} t^{0.97}$ ここでIは線量率、[M-ZnCl₂]はANと等モルに仕込まれたZnCl₂の濃度である。この系でZnCl₂はモノマー反応性の増加をもたらす錯体形成剤として、および照射による開始種生成源としての二重の役割を担っている。プロピオニトリルのような飽和ニトリルの添加は速度

Gel Permeation Chromatography: Calibration of Columns for Imperfect Resolution

小高忠男
Angew. Makromol. Chem.
56, 77~87(昭 51)

GPCカラムの分散効果を取扱ったTungの現象論にもとづいて、GPCによる分子量分別のシミュレーションを行った。とくに、そのGPCが溶出限界をひずんだ分子量較正曲線をもっている場合の分散効果の問題について討論し、実際のGPCの挙動との比較を行った。そ

の結果に基づいて、一連の分子量分布のせまい標準試料を用いて、その見かけのMw/Mn値と真の値とを比較することによってカラムの分解能を較正する簡便法を提案した。

The Graph-Like State of Matter. IV. Combinatorial Approach to the Excluded-Volume Perturbation

M. Gordon, S. B. Ross-Murphy, 鈴木秀松
Europ. Polymer J.
12, 733~740(昭 51)

組合せ理論により鎖状高分子の排除体積効果を考察していくつかの知見を得た。無限に長い高分子に対する Fixman の分配関数は摂動展開すると発散するばかりでなく、漸近もしないことが明らかとなった。Fixman のように拡がり因子 α の自乗を排除体積変数 Z で展開すると、その係数は振動して急速に増加するようであり、その第4係数は約 -25 と評価された。

Gel Permeation Chromatography: Band-Broadening and Skewing in High Speed Gel Permeation Chromatography

小高忠男, 鈴木秀松, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
54, 100~111(昭 51)

高速 GPC にて得られるクロマトグラムは、拡がるばかりでなくひずむことはしばしば経験するところである。これら 2 つの効果を電算機シミュレーションと分布のせまいポリスチレンを試料とした実際の GPC 実験結果より、GPC 装置を較正する現象論的方法を案出し、装置の運転条件について討論する。

Separation and Characterization of Block and Graft Copolymers by Thin-Layer Chromatography

稻垣 博, 小高忠男, 関 泰益
Pure & Appl. Chem.
46, 61~70(昭 51)

薄層クロマトグラフィー(TLC)がブロックならびにグラフト共重合体の特性解析に如何に適用できるのかという問題が種々の実験例を挙げて議論されている。最も簡単な適用例は、これら共重合体が不可避的に含むホモ高分子成分の分離と定量である。ブロック共重合体については組成分布が TLC により分子量分布と無関係に決定しうること及び、その構成ブロック鎖の数の差が識別しうることである。他方、セルロース・スチレン・グラフト化物を加水分解することにより得られるポリスチレン(PS)は TLC により真の枝 PS とホモ PS に分離し定量しうること及び、これらグラフト化物の三酢化物から真のグラフト共重合体成分を単離し定量しうることなどが示されている。

A "Segregated" Conformation Model of AB-Diblock Copolymers

田中 猛, 小高忠男, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
54, 91~99(昭 51)

溶液中に孤立した一本の AB 型 ブロック共重合体の形態を表わす仮想的なモデルが提案される。このモデルでは二つのブロックが A-B 結合点をはさむ二つの平行平面によって空間的に分離され、純 A 相、A-B 混合相、純 B 相の三相を形成していると仮定される。駒歩統計に基づき、モデルの形態学的パラメータが計算された結果、このモデルの挙動が以前に提案された格子モデルのそれと定性的に、ある場合には定量的に一致することが見出された。

Conformation of Block Copolymers
in Dilute Solution. Monte Carlo
Calculations and Light-Scattering
Studies on Diblock Copolymer
Systems

田中 猛, 小高忠男, 稲垣 博
Macromolecules
9, 561~568 (昭 51)

稀薄溶液中のAB型ブロック共重合体の形態が二つの方法で調べられた。一つは一方のブロック、例えばBが“見えない”溶媒を用いて行われる光散乱測定、もう一つは格子模型を用いた計算機シミュレーションである。二つの方法が共通に指向する結論は、個々のブロックの広がり（慣性半径）は対応するホモ高分子の広がりと殆んど等しいということである。一方、計算機シミュレーションは、A-B間の反撓的相互作用の増加に伴って、A, B両ブロックの重心間距離が顕著に増大し、鎖全体および各ブロックの形態は非対称的になることを示す。この重心間距離が変化しうる値の範囲も示された。

Template-Directed Synthesis of
Oligonucleotide. Condensation of
Nucleotide in the Presence of
Polystyrene-Supported Neutral
Oligonucleotide Derivative.

清水剛夫, 今井昭夫
Bull. Chem. Soc. Jpn.
49, 349~350 (昭 51)

新規な構造をもつ中性の定序性のあるオリゴヌクレオチド数種を合成し、さらに、これらを鉄型分子として、デオキシリボヌクレオチドの化学的鉄型縮合を行なった。鉄型分子は、りん酸トリエステル型の定序性オリゴマーで、チミジンならびにシチジンからなり、最大4量体までのもので架橋ポリスチレンに結合させて用いた。縮合反応はピリジン中、ジシクロヘキシルカルボジイミドを縮合剤に用いて行なった。鉄型合成は、鉄型分子が8量体までは鉄型分子に相補的な定序性のあるオリゴマーは得られなかつたが、鉄型分子が4量体になると鉄型分子に相補的な定序性のある8量体のオリゴマーが得られた。その収率は約9%であり、ポリスチレンに結合しているヌクレオチド側からの相補性をもつものが、その反対側

からの相補性をもつものに比較して、約2.5倍の収率を示した。これは、ポリマーによるマトリックスの寄与と考えられる。鉄型反応によって定序的オリゴヌクレオチドが純化学的に合成されたのは、これが初めてであるといえる。

Catalytic Properties of Poly(4(5)-vinylimidazole-co-acrylic acid) and Its Low Molecular Weight Analogues in the Hydrolyses of Various Substituted Phenyl Acetates

清水剛夫, 千葉 尚, 山崎弘一, 渡 錠
Macromolecules
9, 641~645 (昭 51)

イオン性高分子触媒として、また、もっとも一般的な酵素である α -キモトリプシンのモデル化合物として、コポリ(4(5)-ビニルイミダゾール—アクリル酸)の研究がなされてきているが、本報では、このコポリマーの高い触媒活性について、その低分子モデル化合物を合成し、触媒活性、反応機構、触媒活性点の物理化学的性質などを詳細に検討した。その結果、このコポリマーの高い触媒活性が、それに含まれるカルボキシレートアニオンによって大きい影響を受けていることが明らかになった。このコポリマーのエステル加水分解触媒としての作用は反応の律速過程の如何によらずカルボキシレートアニオンによって形成されるイオン場によって高められ、一方、カルボキシレートアニオンは求核基であるイミダゾールの求核性を大きく高めて、その結果、異常な触媒活性を示すことを明らかにした。また、このカルボキシレートアニオンによるイミダゾールの求核性の増大は、実験的にはNMRで、また理論的には量子化学計算でもって明らかにした。

Influence of polymer environment
on the base-base interaction

清水剛夫, 小西良幸, 村上 章
Nucleic Acids Res.
Sp. 2, 35~38 (昭 51)

各種のポリヌクレオチドおよびそのモデル化合物ならびに各種のモノヌクレオチドモデル化合物を合成し、こ

これら化合物間の相互作用およびこれら化合物の高分子電解質存在下の相互作用について検討した。ポリヌクレオチドを含むアニオン性ポリヌクレオチドモデル化合物（2種類）はカチオン性モノヌクレオチドモデル化合物（2種類）と相補的な塩基間相互作用がみられるのにに対し、カチオン性ポリヌクレオチドモデル化合物（3種類）とモノヌクレオチドは、スタッキングによると考えられる相互作用を示した。また、カチオン性モノヌクレオチドモデル化合物間の相互作用は、アニオン性高分子電解質（2種類）存在下でみられ、相補的塩基間で特に大きい相互作用を示した。一方、モノヌクレオチド間の相互作用はカチオン性高分子電解質（3種類）の存在下でみられ、スタッキングにもとづくと考えられる相互作用のみであった。これらの結果は、核酸塩基間の相補的相互作用に高分子アニオンが大きく寄与していることを示唆するものである。

Charge Transfer Interaction between Thioacetic Acid or Its Ethyl Ester and Triethylamine

山辺時雄、赤木和夫、永田進一、加藤博史、福井謙一
Journal of Physical Chemistry
80, 611~617 (昭 51)

チオ酢酸ならびにそのエチルエステルとトリエチルアミンとの間の電荷移動型相互作用をUV, IR, NMRの方法を用いて CCl_4 , CH_2Cl_2 , エタノール等の溶媒中で測定し、電荷移動型相互作用によると考えられる二つの新しい吸収を見い出した。この吸収をさらに確かめるために分子軌道法による計算を行い、短い波長のものは $\sigma_{\text{S}-\text{H}-\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S}-\text{H}}$ によるものであり、長い波長のものは $\pi_{\text{S}} \rightarrow \sigma^*_{\text{S}-\text{H}}$ による吸収であると帰属された。

Orbital Mixing Rule

稻垣都士、藤本 博、福井謙一
Journal of the American Chemical Society
98, 4054~4061 (昭 51)

化学反応の機構を考察する上で、軌道相互作用の概念はきわめて有用である。さて、一つの分子Aが他の分子Bとの相互作用に入ると、本来、たがいに直交していた二つの軌道 ψ_A と $\psi_{A'}$ は一定の符号のもとに、相互に混

合する。この軌道混合は必然的に相互作用系の電子分布に変化をもたらし、化学反応の容易さ、選択性に対してきわめて重大な効果をもつ。本研究では、この軌道混合に対する一般原理を理論的に導き、種々の化学反応の選択性、特異性を説明した。ノルボルネンに対する求電子付加のエキソ選択性、置換シクロペンタジエンのディールス・アルダー反応におけるシーアンチ選択性、トランスクニッケルの結合生成、チオカルボニルおよびエチレン、アセチレンのチオアルコキシ誘導体への求核付加における硫黄d軌道の関与等がその例である。

Orbital Interaction in Three System

稻垣都士、藤本 博、福井謙一
Journal of the American Chemical Society
98, 4698~4701 (昭 51)

軌道相互作用概念による化学反応の理論的取扱いは、従来、二分子間相互作用を中心として発展してきた。しかししながら、触媒反応等の場合には、同時に三個の分子系が相互作用する系をとりあつかう必要がある。さらに、単分子反応、二分子反応の場合でも、分子を三個の部分に分割して、三分子相互作用として考えた方が便利な場合も少なくない。本研究では、三分子相互作用についての軌道相互作用理論を発展させ、一般原理を導くとともに、これにもとづき種々の反応を考察した。ホモディールス・アルダー反応、コープ転移、分子内求核置換反応、金属一炭素結合への二酸化硫黄の挿入反応等がその例である。

Effect of the Configuration of Poly(methacrylic acid) on the Complex Formation with Poly-L-lysine

篠田勝郎、阪井和彦、林 寿郎、中島章夫
Polymer J.
8, 208~215 (昭 51)

ポリ-L-リジン (PLL) とポリメタクリル酸 (PMA) との水溶液中における高分子-高分子相互作用が、PLLの分子形態に及ぼす影響を検討するため、各々のpH領域における円偏光二色性 (CD) を測定した。こゝでは、アイソタクチック (iso.)、シンジオタクチック (synd.)、

アタクチック(at.)および混合型(conventional)の4種の異なるコンフィギュレーションのPMAについて比較検討を行なった。その結果, iso.-PMAのみがPLLの α -ヘリックス形態の安定性を増大させ, 他のものは効果が認められなかった。他方, PMAのモル組成比を増大させるとPLLの α -ヘリックス形成が抑制されるようになり, その効果は iso. < synd. < cow. < at. の順となった。アクリジン・オレンジを用いた誘起CDの測定とあわせて, 二つの型の複合体構造の混在が考えられた。一つは, PLLの右まき α -ヘリックスのまわりにPMAが鞘状に巻きついた構造であり, 他方は両成分がランダムに会合した構造で, 両者の混合比は系のpH, PMAのコンフィギュレーションおよびモル組成比によって変化することが示された。

Complex Formation of Poly-L-lysine with Poly(acrylic acid)

篠田勝郎, 林 寿郎, 吉田 透, 阪井和彦, 中島章夫
Polymer J.
8, 202~207(昭 51)

種々の異なるpHにおける水溶液中において, ポリ-L-リジン(PLL)の分子形態が, ポリアクリル酸(PAA)との高分子-高分子相互作用によってどのような影響を受けるかを主として, 円偏光二色性(CD)の測定より検討した。その結果, PAAはその分子量に関係なく, PLLと化学量論的に相互作用を示し, PLLの水溶液中での α -ヘリックス形態の安定性を増大させる働きを示すことが明らかにされた。さらに, これらの高分子複合体の誘起CDスペクトルが, アクリジン・オレンジを用いて測定された。以上の結果から, PAAはPLLの右まき α -ヘリックスの外側にゆるやかな左まきをとつて鞘状に巻きついたスーパー・ヘリックス様の構造をとっていることが推定された。

Complex Formation of Poly-L-lysine with Sodium Cellulose Sulfate

篠田勝郎, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.
8, 216~220(昭 51)

水溶液中において, ポリ-L-リジン(PLL)と硫酸化セルロース(SCS)との高分子-高分子相互作用が, 系のpHや両成分の組成比によってどのような影響を受けるかを, 主として円偏光二色性(CD)を測定することにより検討を加えた。SCSは広範囲のpH領域にわたってPLLと強い相互作用を示し, PLLの α -ヘリックス形態の安定性を増大させ, 高分子複合体中におけるSCSのモル組成とPLLの α -ヘリックス含率との間には一次の関係が見出された。このような傾向は, 例えばGelmanらによって報告されている, ムコ多糖類とPLLとの組合せの系とは全く異なるものであり, SCS骨格鎖の分子形態と分子鎖中における硫酸基の配列の特異性によるものであると推定される。

Debenzylation Reaction of Poly(γ -benzyl-L-glutamate) in Helicogenic Solvent

中島章夫, 安田敏夫
Polymer J.
8, 541~548(昭 51)

ヘリックス溶媒中におけるポリペプチドの側鎖の反応性を検討するために, ベンゼン中におけるポリ-アーベンジル-L-グルタメート(PBLG)の無水臭化水素による側鎖脱ベンジル化反応を速度論的に考察し, モデル低分子化合物であるベンジル- γ -ブチレートの脱ベンジル化反応の場合と比較検討した。低分子モデルの場合は二次反応で進むことが確認された。PBLGの脱ベンジル化反応速度定数は, 二次反応を仮定することにより, 反応度の関数として求められ, 外挿により初期反応速度が推定された。PBLGの初期反応速度定数はモデル低分子の場合よりはるかに小さく, 反対に活性化エントロピーははるかに大きかった。また, PBLGの脱ベンジル化反応速度は, 反応の進行に伴つて次第に増大していく傾向を示した。これはPBLGが α -ヘリックス形態をとることにより分子鎖の表面に分布する側鎖間の最近

接相互作用による特異な立体効果の結果であることが推定された。

The Effect of Polyelectrolyte Complex Formation on pH-Induced Conformational Changes of Polypeptides for Systems of Poly(L-glutamic acid)-Poly(ethylenimine) and Poly(L-lysine)-Carboxymethyl Cellulose

佐藤弘子, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.
8, 517~528(昭 51)

高分子電解質複合体の生成に伴なうポリペプチドの形態変化を, ポリ-L-グルタミン酸(PLGA)とポリエチレンイミン(PEI)の系およびポリ-L-リジン(PLL)とカルボキシメチルセルロース(CMC)の系で, 施光分散, 円偏光二色性, 電位差滴定, 濃度測定により, pHを変化させて調べた。PLGAとPEI系ではポリペプチドのpHにより誘起された α -ヘリックス形成が, PEIの存在により促進された。一方PLLとCMC系では, pH誘起のコイルからヘリックスへの形態変化はCMCの存在により殆んど影響されなかった。これらの結果はポリペプチドの相手ポリマーの骨核鎖の可撓性に関連していると推察した。

Conformational Studies on Copolypeptides Composed of γ -Benzyl-L-glutamate and γ -Methyl-L-glutamate

石割和夫, 中島章夫
Bull Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
54, 72~81(昭 51)

アーベンジル-L-グルタメートとアーメチル-L-グルタメートからなるランダムコポリペプチドのキャラクタリゼーションと, ヘリックスコイル転移について, 粘度測定, 浸透圧測定, 施光分散測定より研究した。

共成分を等モル含むコポリマーのランダムコイル状態での特性比, 7 ± 0.7 を得た。この値は α -L-ポリペプチドのランダムコイルコンホメーションに関する理論的取り扱いが妥当である事を示した。等モルのコポリマ

ーのヘリックス含率はホモポリペプチドの理論による値とよく一致した。更にそれぞれのホモポリマーに対するヘリックスコイル転移のパラメーターと, コポリマーのパラメーターについて, 若干比較検討した。種々の組成をもつコポリマーのヘリックスコイル転移の挙動を, それぞれのホモポリマーのパラメーターを用いて, コポリペプチドに対する理論を用いて計算した挙動と比較した。特にアーメチル-L-グルタメート成分を多く含むコポリマーで一致しなかった。この事は側鎖と溶媒の相互作用のちがいを考慮する必要を示す。

Chain Conformation in Concentrated Polymer Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 81~84(昭 51)

種々の濃度の溶液中における高分子鎖の形態を良溶媒および Θ 溶媒系について直接測定した。溶液中の高分子の一部にヨード原子をランダムに置換し(*randomly tagged polymer*), それによるX線小角散乱の過剰散乱強度を求める。この過剰散乱強度の一 $1/2$ 乗を散乱角の2乗に対してプロットし, 初期勾配からその濃度における高分子鎖の回転半径を求める。高分子は単分散ポリスチレン(分子量11万), 良溶媒としてトルエン(25°C), Θ 溶媒としてt-デカリン(21.2°C)を使用した。鎖の膨張係数 α は, 良溶媒中では, 濃度の増加とともに最初急激に減少し, その後しだいにゆるやかに減少した。そして濃度100%の純体高分子中では α はほぼ1になった。また Θ 溶媒中では, α は濃度に無関係にはほぼ1であることがわかった。良溶媒についての結果と理論計算による予言とを比較するとほぼ一致し, 濃厚溶液中における高分子鎖の形態がランダム・コイルであることが結論された。 Θ 溶媒中についての理論計算はまだ行なわれていないので, 今後の発展が期待される。

Small - Angle X-Ray Scattering
Study on Conformation of
Amorphous Polymer Chain in the
Bulk

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫

Macromolecules

9, 548~547 (昭 51)

非晶性高分子ポリスチレン(分子量11万, $M_w/M_n < 1.06$)の純体固体中における分子鎖の形態、広がり、および分子鎖の相互侵入の度合をX線小角散乱法を用いて測定した。X線散乱法で1本の分子鎖を回りの他の分子鎖から識別するために、ヨード原子をランダムに置換したポリスチレン(randomly tagged polymer)をポリスチレン・マトリックス中に分散させ、そこからのX線過剰散乱強度を測定する。この過剰散乱強度の解析により、純体高分子中の1本の分子鎖の広がりや形態が求まる。置換したヨード原子の影響およびtagged polymerが有限濃度で測定されるための影響をそれぞれヨード含率およびtagged polymerを0に外挿して除去する。このようにして得られた分子鎖の回転半径は $91 \pm 5 \text{ \AA}$ であり、 θ 溶媒中での計算値 91.4 \AA と非常によく一致した。また、散乱曲線の形はガウス鎖からの散乱曲線とよく一致した。以上の結果から、純体固体中での分子鎖の広がりは非摂動鎖の広がりと一致し、形態はガウス鎖であり、分子鎖の相互侵入はほぼ自由に起こっていることが結論された。

The Effect of Solvent, Molecular Weight, and Conformation on the Fold Length of Solution-Grown Polymer Single Crystals

浜田文将, 伊永 孝, 中島章夫

Polymer J.

8, 341~346 (昭 51)

溶液から結晶化させた高分子単結晶の層厚に及ぼす溶媒の種類、溶質の高分子の分子量およびその濃度の影響が研究された。層厚は溶媒の種類に無関係に過冷却度の逆数に比例する。分子量が減少すると層厚は僅かに増加する。層厚に及ぼす溶液濃度の影響はほとんどないが、高分子の分子量が小さいと濃度の減少とともに僅かに層厚は増加する。以上の結果は、単結晶生成の機構として

速度論を強く支持し、平衡論では説明し難い。

Studies on Polymer Chain Dimensions in Solutions and in the Bulk by Small Angle X-ray Scattering

中島章夫, 林 久夫, 浜田文将

2nd Japan-USSR Polymer Symposium

2, 11~20 (昭 51)

X線小角散乱による濃厚溶液およびバルク高分子中の高分子鎖の広がりの直接測定に関する当研究室の研究結果が総合的にまとめられている。方法は高分子固体あるいは溶液中に高分子の一部をヨードでランダムに置換したものを少量加え、それによるX線小角散乱の過剰散乱強度を求め、square-root プロットにより固体または溶液中の高分子鎖の回転半径を求める。単分散ポリスチレン($M = 110,000$)が用いられ、固体中のポリスチレンの回転半径は $91 \pm 5 \text{ \AA}$ と求められた。この値は非摂動鎖の広がりと実験誤差範囲内でよく一致した。溶液中の高分子鎖の膨張係数は濃度とともに初めは急速に減少し、次いでゆるやかに減少し、次第に1に近づく。以上の結果から、高分子鎖は固体または濃厚溶液中では互に自由に侵入し合ったランダムコイルの形態で存在することがわかった。

Thermodynamic Properties of Poly(dimethylsiloxane) Solution in Methyl Ethyl Ketone and Ethyl n-Butyl Ketone

塩見友雄, 浜田文将, 中島章夫

Repts. Progr. Polymer Phys. Japan

19, 77~80 (昭 51)

Floryによって提出された状態方程式を用いる溶液論を検討するため、理論的に計算された熱力学パラメータをその実験値と比較した。ポリジメチルシロキサンのメチルエチルケトンおよびエチル-n-ブチルケトン溶液の浸透圧を $20 \sim 50^\circ\text{C}$ で濃度 $1.0 \sim 3.0\%$ で測定した。この浸透圧測定の結果から実験的に得られた χ はFloryの理論から計算によって求められた χ と大きく相違した。これを一致させるために、Floryらは交換エ

ントロピーパラメーター Q_{12} を用いているが、最近 Praunitz によって提案された bulkiness を考慮に入れた配位エントロピーの理論を使って γ の実験値を求めてみると、理論値とほぼ一致し、 Q_{12} 項は必要としない。交換エンタルピーパラメータ $-X_{12}$ は無限希釈熱測定から求められた。

Determination of Thermal Pressure Coefficient of Poly(dimethylsiloxane)-Benzene System

藤沢幸一、浜田文将、中島章夫

Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 73~76(昭 51)

ポリジメチルシロキサンベンゼン溶液の熱圧力係数 γ が $10\sim60^\circ\text{C}$ の間で測定された。この溶液の γ の実測値から、 $\gamma E = \gamma - (X_1 \gamma_1 + X_2 \gamma_2)$ より γE_{EXP} が求められた。また $p^* = \varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12}$ より得られた p^* から求められた γ の計算値から γE_{calc} が求められた。 γE_{calc} の計算に必要な交換エンタルピーパラメーター X_{12} は (A) 過剰エンタルピー (B) 過剰体積から得られるが、(A) から求めた X_{12} を使って計算で求めた γE_{calc} は γE_{EXP} に近い値であるが、 X_{12} は負の値となり不合理である。(B) から求めた X_{12} を使って計算で求めた γE_{calc} は γE_{EXP} と符号が逆である。この背違の原因は状態方程式または結合法則の不正確さにあると思われる。

X線小角散乱による高分子濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖の形態

中島章夫、林 久夫、浜田文将
日本化学会誌研究会講演集
33, 1~7(昭 51)

X線小角散乱による高分子濃厚溶液および非晶固体中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ている。まず初めに、濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖のモデルについて述べ、次に高分子鎖の形態を測定するため著者らにより新しく開発された tagged polymer (重原子置換高分子) 法について説明した。この研究により次のことがわかった。まず非晶固体中の高分子鎖は相互に自由に侵入し合ったランダムコイル

からなり、その広がりは非摂動鎖の広がりに一致する。良溶媒中では、高分子鎖の広がりは濃度の増加とともに最初は急激に減少し、次いでゆるやかに減少し、次第に非摂動鎖の大きさに近づいてゆく。 θ 溶媒中では高分子鎖の大きさは非摂動鎖の大きさで、濃度とともに変化しない。結論として濃厚溶液および非晶固体中の高分子鎖のモデルとしてランダムコイルモデルが支持されたわけであるが、他のモデルの可能性も議論されている。

Conformational Properties of Poly(γ -methyl-L-glutamate) in Dilute Solution

田中清治、中島章夫

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
54, 229~233(昭 51)

粘度測定および浸透圧測定から、ポリ- γ -メチル-L-グルタメートのランダム・コイル形態の特性比 R_g^2 / nl^2 を推定した。そのようにして得た数値は以前に報告された理論値の妥当性を支持した。

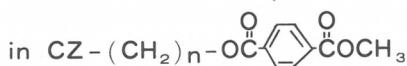
Complex Coacervation and Chain Conformations in the System of Partially Sulfated Polyvinyl Alcohol and Partially Aminoacetylated Polyvinyl Alcohol

沖花裕行、中島章夫

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
54, 63~71(昭 51)

部分硫酸化ポリビニルアルコール (PVA-S) と部分アミノアセタール化ポリビニルアルコール (PVA-AA) 系のコンプレックス。コアセルベーションを低電解質水溶液で研究した。濁度、電導度、pH の測定から両ポリマーの種々の混合比において 1 : 1 の複合体が形成するのが見い出された。0.1M 塩溶液中で複合体の極限粘度は PVA-S あるいは PVA-AA いずれかの単一電解質のそれよりも小さかった。1 : 1 複合体のコアセルベーションは低電解質の添加によって抑制された。

Intramolecular Exciplex Formation



山本雅英, 波田野義比古, 西島安則
Chemistry Letters
851~854 (昭 51)

カルバゾール基(CZ)とテレフタル酸メチル基(TPM)をメチレン鎖で結合した標題の化合物($n = 1, 2, 3, 4, 5$ に対応して試料をI~Vとする)を合成し、それらの稀薄溶液における分子内蛍光消光、分子内エキサイプレックス発光挙動を検討した。

吸収スペクトルはIを除いて、CZとTPMの吸収スペクトルの和であり、基底状態で特別な相互作用は認められなかった。発光スペクトルについては通常蛍光が強く消光されるとともに、長波長側に分子内エキサイプレックス発光がみられた。これらに対する溶媒効果は著しいが、いま2-Me THF溶媒中で、I~Vについてエキサイプレックス発光最大の波長、CZ蛍光及びエキサイプレックス発光の量子収率、エキサイプレックス発光の励起寿命などを測定した。これらの値はいずれもメチレン鎖長によって強く影響され、分子構造と分子運動を反映していることが分った。例えば分子内通常蛍光の消光はメチレン鎖が長くなるとともに小さくなる。また $n = 3$ で著しくエキサイプレックスの安定化が認められた。

溶液中の速い分子運動—溶液中の高分子のエキサイマー発光

西島安則
高分子
25, 830~834 (昭 51)

溶液中の高分子の分子鎖運動と、その分子から発するエキサイマー蛍光との関係についての最近の研究成果をまとめて、高分子のエキサイマー発光の解析が、分子鎖のミクロ構造と、ナノセカンド域での分子鎖の運動の新しい研究方法として活用できることを論じている。特に、光発光現象のナノセカンド域での時間分解測定が最近実験的に可能になり、高分子の分子内または分子間でのエキサイマー形成やその解離の速度定数が実測されるようになった。このことは、高分子系での分子鎖運動の緩和時間と実時間で測定しうることを意味している。

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

小野木禎彦、西島安則
日本化学繊維研究所講演集
33, 19~27 (昭 51)

蛍光の偏光特性が系中の蛍光性分子の分子軸の配向分布関数の二次および四次のモーメントによって決ることに着目して、高分子固体での分子鎖配向挙動の新しい研究方法として蛍光法が本研究室で開発された。この方法について、理論的・実験的研究が積み重ねられてきた。本報告は、この方法による分子配向の測定をより定量的なものとして確立すると共に、さらに、本研究方法を配向系における配向緩和の測定法として展開するために、蛍光性分子の光物理学的異方性の評価と、それによる配向分布の定量的解析について詳細に述べたものである。二・三の蛍光性分子の配向系についての実験結果から、それらの分子の光物理学的異方性の三次元的評価がなされた。

Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence

Method [I]
Theoretical

小野木禎彦、西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 411~414 (昭 51)

蛍光性分子が光を吸収して、電子励起状態となり、その励起分子が蛍光を発して、基底状態へもどる光物理学的遷移において、その分子の示す光学的異方性の取り扱いを理論的に検討した。この取り扱いでは、蛍光性分子の光吸収ならびに光発光の遷移モーメントを線振動子と仮定するのではなく、それを回転楕円体的異方性をもつ遷移確率で置き換えるものとしている。このような異方法をもつ分子の一軸配向系における蛍光の偏光特性を解析して、四種類の蛍光偏光成分強度の測定から、蛍光性分子の異方性を評価する新しい方法を提出した。

Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence Method [II] PVA-Stilbene Derivative (RP)

小野木禎彦，西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 415~418(昭 51)

前報の理論的取り扱いを基にして、スチルベン誘導体(RP)をポリビニルアルコール皮膜中に分散させた系について、実測される蛍光偏光特性を解析して、この蛍光性分子の光物理学的異方性を評価した。さらに、その異方性の評価結果を用いて、ポリビニルアルコール皮膜における分子の配向挙動を定量的に解析して、この理論的取り扱いの有用性を確かめた。

Effects of Absorption and Emission Anisotropies on the Orientation Measurement by the Fluorescence Method [III] PVC-Stilbene Derivative (SW)

小野木禎彦・西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 419~420(昭 51)

蛍光性分子の光物理学的異方性の評価と、それによる分子配向挙動の定量的解析についての一連の研究として、この報告では、スチルベン誘導体(SW)をポリ塩化ビニル皮膜に分散した系についての実験結果を述べている。

Excimer Emission of High Polymers in Solution [V] Intramolecular Excimer Formation of Poly(2-vinylnaphthalene) and its Dimeric Model Compound

伊藤紳三郎，山本雅英，西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 421~424(昭 51)

ポリ(2-ビニルナフタレン)(P2VN)とその二

量体モデル化合物である1,3-ビスナフチルプロパン(BNP)及び2-エチルナフタレン(EN)を用いて溶液中におけるエキサイマー形成速度を定量的に比較検討した。

BNPとENの測定結果は分子内エキサイマー形成、解離の速度がメチレン鎖の束縛により $1/10 \sim 1/100$ に抑えられていることを示した。また高分子においては、エキサイマーが効率よく形成されることが知られていたが、P2VNとBNPの測定では、エキサイマー形成速度に大きな差が見られ、活性化エネルギーは同じ5.4 kcal/molを与えるが、頻度因子においてP2VNの方が約4倍大きいことがわかった。

これらの結果はエキサイマー形成過程が分子の運動によって支配されることに加えて、高分子ではさらに別の形成要因を考える必要があることを示している。

INFRARED EMISSIONS FROM HIGH POLYMERS

藤本徳治, Tran Cong Qui, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
19, 425~426(昭 51)

高分子はその特長として広い時間域にわたる種々の振動・回転モードを有しており、これらのモードは物質の熱的性質を決定する上に重要な役割をはたしている。又これらのモードは熱励起をうけ、遷移モーメントを有するモードの励起状態は発光を伴って基底状態にもどる。本報告ではこの発光を分光測定することにより、振動・回転モードの熱的励起状態に関する知見を得ると同時に物質のマクロな熱的性質との関連についても実験的な検討を加えた。

測定には検出器としてInSb半導体を77Kで使用し、ロックインアンプで増幅の後レコーダーに記録した。検出器の波長感度の関係からC-H及びフェニル環の発光をポリスチレン及びステレン-ブタジエンゴムのフィルムについて測定した。C-H伸縮振動の発光は $3,000\text{ cm}^{-1}$ 附近及び $2,920\text{ cm}^{-1}$ 、フェニル環の発光は $1,940\text{ cm}^{-1}$ に二試料とも明瞭に観察された。これらの発光ピークの温度変化を測定してみるとポリスチレンでは 100°C 附近で異常が見られたが、ステレン-ブタジエンゴムでは単調に増大することが見出された。

登録・特許・その他

A. 登録特許

特許番号	出願年月日	公告年月日	登録年月日	発明の名称	発明者	特許請求の範囲
409,556	S 36. 3.20	S 38. 3.29	S 38. 8.20	アルキレンオキシド重合体の製造方法	古川淳二他	アルミニウムアルコキシドと水とを反応させて得られるアルミニウムアルコキシドの部分加水分解物を触媒としてアルキレンオキシドを重合させる事を特徴とするアルキレンオキシド重合体の製造方法。
424,543	36. 8.18	38.10.29	39. 4.30	オレフィンヌはその誘導体、二酸化イオウおよびアリル化合物よりなる三元共重合体の製造法	//	オレフィン又はその誘導体、二酸化イオウおよびアリル化合物の三者の混合物を共重合せしめることを特徴とする三元系共重合体を製造する方法。
429,225	36. 3.15	39. 4.28	39. 9.16	アルミニウム、アルコラートの部分加水分解物によるアセトアルデヒドの重合法	//	一般式 $A^1(OR)_3$ (Rは脂肪族または芳香族炭化水素残基またはそれから誘導される有機残基) で示されるアルミニウムアルコラートに水を加えて部分的に加水分解せしめたものを触媒として用いることを特徴とするアセトアルデヒドの新重合法。
437,525	36.11.30	39. 7.27	40. 11.6	アクリロニトリルと β -プロピオラクトンの共重合方法	//	アクリロニトリルと β -プロピオラクトンを含む共重合体を製造するに際し、周期律表1,2または3族元素よりなる有機金属化合物の一つまたはそれ以上よりなる系を触媒として用いる事を特徴とするアクリロニトリルと β -プロピオラクトンの共重合法。
478,584	37. 7. 5	41. 3.18	41. 7.30	p-オキシ安息香酸の製造法	堀尾正雄他	p-トルエンスルホン酸又はそのアルカリ塩を苛性アルカリと共に溶融して 300 ~ 330°C 附近の温度に数十分乃至数時間保つた後、温度を中間に低下させて PbO ₂ , MnO ₂ , 過マンガン酸塩, 重クローム酸塩, Fe ₂ O ₃ および CuO から選ばれた触媒を添加し、次に温度を 200 ~ 220°C 附近に上昇してその温度に数十分乃至数時間保つことを特徴とする p-オキシ安息香酸の製造法。
482,158	37. 6. 5	41. 5.11	41. 9.29	高度結晶性ポリアセトアルデヒド類の製造方法	古川淳二他	周期律表の第 I ~ IV 族の金属を含む有機金属化合物と第 I ~ IV 族及び第 VII 族の金属を含む無機又は有機の金属塩との複合物又は反応生成物を触媒とし、溶媒の存在なしか、又は無極性又は有極性溶媒の存在下でアセトアルデヒド類を重合し、高度結晶性ポリアセトアルデヒド類を製造する方法。
501,216	37. 3.31	42. 3.16	42. 9.22	3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタンとアルキレンオキシドとの共重合体の製造方法	//	有機アルミニウム化合物とその 2 モル当量以下の水との反応混合物を触媒として 1種又は 2種以上のアルキレンオキシドと 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタンとを共重合させて共重合体を製造する方法。

特許番号	出願年月日	公告年月日	登録年月日	発明の名称	発名者	特許請求の範囲
510,160	S 37. 2.17	S 42. 8.14	S 43. 1.31	オキセタンまたはその誘導体に対する新重合触媒による重合方法	古川淳二他	オキセタン(トリメチレンオキシド)またはその誘導体を重合させるに際し、触媒としてルイス酸にアルキレンオキシドまたはジケテンを添加したものを使用することを特徴とする重合方法。
523,295	39. 6.27	43. 2.15	43. 7.11	p-(β -オキシエトキシ)安息香酸の製造法	堀尾正雄他	P-クレゾールを原料とし、エチレンクロルヒドリンを用いオキシエチル化を行って β -オキシ-P-トリルエーテルを合成し、次いでこの物質の水酸基を硫酸を触媒として酢酸により、あるいは無水酢酸を用いてエステル化することにより保護した後、側鎖メチル基を空気または酸素で酸化することを特徴とする β -オキシエトキシ-安息香酸の製造法。
556,556	41. 3.10	44. 4.11	44.10.15	フリーセット弾性系の製造法	"	1,2-ビス-(4,4'-ジカルボキシメチル・フェノキシ)エタンおよびその類縁化合物〔I〕とグリコール〔II〕とより得られるポリエステル〔III〕と、分子量1000~13000の脂肪族ポリエーテル〔IV〕とを5:5乃至2:8重量比、好ましくは4:6乃至3:7重量比で混合し、窒素気流下で触媒を用い加熱して数時間のエステル交換反応に付し、コ・ポリ(エーテル)エステル〔V〕を得るか、または上記〔I〕〔II〕と〔IV〕とを上記と同様の重量比で混合し、同時に窒素気流下で触媒を用い加熱して数時間共縮合し、コ・ポリ(エーテル)エステル〔VI〕を得、得られた上記〔V〕〔VI〕を溶融紡糸した事を特徴とするフリー・セット弾性系の製造法。
565,718	39. 5.11	44. 9. 3	45. 2.18	弾性繊維乃至弾性及膜の製造法	"	ジ(4-カルボキシフェノキシ)エタン又はその低級脂肪酸エステルとエチレングリコールとを縮合させることによって得られる重合体と、ポリエチレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールとを混合して加熱溶解し、エステル交換触媒存在下にエステル交換反応を行なって、 $\text{--OC} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right) \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right) \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O--}_m$ および $\text{--OR}'_n$ (ただしR': $-(\text{CH}_2)_2$ または $-(\text{CH}_2)_4$)を成20して紡糸乃至製膜することを特徴とする弾性繊維分とするブロック共重合体を造り、これを原料と乃至弾性皮膜の製造法。

特許番号	出願年月日	公告年月日	登録年月日	発明の名称	発明者	特許請求の範囲
565,719	S 39. 5.11	S 44. 9. 3	S 45. 2.13	弹性繊維乃至弹性及膜の製造法	堀尾正雄他	ジ(4-カルボキシフェノキシ)エタン又はその低級脂肪酸エステルと、エチレングリコールと、更にポリエチレングリコールまたはポリテトラメチレンジコールを共存させて縮合させ、斯くして得られたブロック共重合体を原料として紡糸乃至製膜することを特徴とする弹性繊維乃至弹性皮膜の製造法。
608,690	42.10. 3	45.10.24	46. 6.10	電解反応を利用するブロック共重合体の合成法	桜田一郎他	分子末端にカルボキシル基を有するポリビニルアルコール、ポリスチレン等の高分子物質の、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド等のごとき電離性液体を溶媒とする溶液をメチルメタクリレート、ステレン等のラジカル重合性单量体の共存下において電気分解せしめることにより、ブロック重合体を得ることを特徴とする共重合体の合成法。
717,012	45. 4.27	48. 5.30	49. 2. 5	木綿繊維の化学的改質法	辻和一郎他	本文に詳記せる如く、木綿繊維をモノクロル酢酸ソーダの20乃至55%水溶液に室温乃至約60℃までの温度で浸漬し、次に濃度15%以上の苛性ソーダ水溶液に室温乃至70℃において5乃至120分浸漬、水洗後希塩酸で中和した上水洗するか、あるいはモノクロル酢酸ソーダあるいはモノクロル酢酸10%以上と苛性ソーダ15%以上を含有する混合水溶液中に木綿を20℃以下の温度において5~30分浸漬した後、液温を室温乃至100℃として5分以上加熱した上、水洗し、希塩酸で中和後水洗しエーテル化度1乃至3モル%程度にカーボキシメチル化することを特徴とする木綿繊維の化学的改質法。
745,443	45. 2.24	49. 1. 8	49. 1. 8	マトリックス重合によるポリエステル繊維の改質法	桜田一郎他	ポリエステル繊維にメタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリルアミドなどをマトリックス重合させ、ポリエステル繊維を改質するにあたり、あらかじめポリエステル繊維に四塩化炭素、四シウ化炭素あるいはヘキサクロロエタンのような完全ハロゲン化炭素を含浸させ、かかる後これをイミダゾール類を含んだ上記モノマーの水溶液あるいは水を媒体とするエマルジョンと接触させ、室温以上に加熱することを特徴とするポリエステル繊維に対するマトリックス重合によるポリエステル繊維の改質法
750,747	45. 2.25	49. 2.12	49.11.28	ナイロン糸に対するアクリル酸またはメタクリル酸のマトリックス重合法	〃	風乾ナイロン糸あるいは四塩化炭素、ベンゼン、ジメチルホルムアミドのような膨潤剤で前処理、膨潤したナイロン糸を原料に用い、これをアクリル酸またはメタクリル酸の水溶液もしくはこれらの酸に他のビニルモノマーを加えた水溶液(または水性エマルジョン)と接触させ、加熱して、開始剤なしに繊維内

特許番号	出願年月日	公告年月日	登録年月日	発明の名称	発明者	特許請求の範囲
						においてマトリックス重合をおこさせるにあたり、反応系に水溶性の鉄塩または銅塩による金属塩重合禁止剤の少量を添加することを特徴とするナイロン系に対するアクリル酸またはメタクリル酸のマトリックス重合法。
793,872	43.12.20	50. 3.14	50.1.0.30	高分子電解質を用いることにより水に難溶性の脂肪族、芳香族炭化水素およびこれらのハロゲン化誘導体の溶解性を増大せしむる方法	伊勢典夫他	水に難溶性の脂肪族または芳香族の炭化水素あるいはそれらのハロゲン化物にポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンイミンで示される高分子電解質もしくはポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリリン酸などのテトラアルキルアンモニウム塩の一種または二種以上を添加することにより前記炭化水素あるいはそれらのハロゲン化物の水に対する溶解性を増加せしむる方法。
794,796	46. 5.17	50. 8.20	50.11. 8	第一級もしくは第二級アミンを主鎖もしくは側鎖に有する単独重合体もしくは共重合体とシアン酸イオンとの反応により新規にカルバモイル基を有する重合体を製造する方法。	"	第一級もしくは第二級アミンを主鎖もしくは側鎖に有する単独重合体もしくは共重合体とシアン酸イオンとを反応させることを特徴とするカルバモイル基を有する新規な重合体の製造方法。

特許番号	特許年月日	存続期間	満了日	発明の名称	発明者
カナダ国 634,440	1962. 1. 9	17 年間	1979. 1. 9	Method of preparing acetaldehyde polymers.	古川淳二他
アメリカ国 3,094,509	1963. 6.18	17 "	1980. 6. 8	Method of preparing acetaldehyde polymers.	"
ベルギー国 625,566	1962.11.30	20 "	1982.11.30	A method of polymerization of oxacyclobutane and substituted derivatives thereof.	"
カナダ国 704,260	1965. 2.23	17 "	1982. 2.23	Polymerization of aldehyde by metal alkoxide.	"
アメリカ国 3,183,210	1965. 5.11	17 "	1982. 5.11	Polymerization of aldehyde by organometallic compounds.	"
カナダ国 714,631	1965. 7.27	17 "	1982. 7.27	Method of the preparation of stable aldehyde polymers.	"
カナダ国 790,674	1968. 7.23	17 "	1985. 7.23	Method of polymerization of oxacyclobutane and substituted derivatives thereof.	"

特許番号	特許年月日	存続期間	満了日	発明の名称	発明者
カナダ国 764,565	1967. 8. 1	17 年間	1984. 8. 1	Method of polymerization of oxetane and derivatives thereof.	古川淳二他
カナダ国 764,566	1967. 8. 1	17 "	1984. 8. 1	Polymerization of tetrahydrofuren.	"
イギリス国 1,024,815	1962.11.29	16 "	1978.11.29	A method of polymerization of oxacyclobutane and substituted derivatives thereof	"
アメリカ国 3,284,412	1966.11. 8	17 "	1988.11. 8	Method of the preparation of stable aldehyde polymers.	"
アメリカ国 3,814,898	1967. 4.18	17 "	1984. 4.18	Polymerization of tetrahydrofuron.	"
カナダ国 844,707	1970. 6.16	17 "	1987. 6.16	Polymerization of aldehyde by organometallic compound.	"

B. 特許公告になったもの

公告番号	出願年月日	公告年月日	発明の名称	発明者	特許請求の範囲
昭 52-6314	S 46.11. 1	S 52. 2.21	高融点且つ高強度なる 高結晶性樹脂透明成形 物の製造方法	辻和一郎他	高エネルギー電離性放射線照射によりまたは化学架橋 剤によりゲル分率(不溶解物の含有率)が40~95% になるように架橋された高結晶ポリエチレン、高結晶ポ リプロピレンおよび高結晶ポリアミドの1種又は2種以 上をその架橋された結晶性ポリマーの融点よりも高い温 度で二次元方向に圧延し、そのまま冷却固化させること を特徴とする高融点且つ高強度なる高結晶性樹脂透明成 形物の製造方法。

C. 出願中のもの

出願番号	出願年月日	発明の名称	発明者
昭42 033299	S 42年 5月 24日	電場存在下におけるビニル系化合物の重合体を製造する方法	伊勢 典夫他
昭50 128862	S 50年 10月 28日	変性ケラチン物質の製造方法	稻垣 博他
昭51 64597	S 51年 6月 4日	"	"
昭51 64598	S 51年 6月 4日	"	"
昭51 90171	S 51年 7月 30日	"	"
	S 52年 6月 8日	ジアルデヒド殿粉によるポリビニルアルコール系材料の表面改質法	筏 義人

財團法人日本化学纖維研究所寄附行為

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 则

第1条 この法人は、財團法人日本化学纖維研究所と称する。

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、化学纖維工業に関し、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. 化学纖維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
2. 化学纖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. 化学纖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ヵ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。

この法人の決算に剩余金があるときは、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 11名以上17名以内（内理事長1名
常務理事3名）
- 監事 3名以上5名以内
- 第15条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。
- 第16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3名を置く。
- 理事長には、京都大学学長の職にある者を充てる。
- 常務理事は、理事の互選で定める。
- 理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。
- 理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。
- 常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基づき日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。
- 第17条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。
- 第18条 監事は、民法第59条の職務を行う。
- 第19条 この法人の役員の任期は3年とする。
ただし、再任を妨げない。
- 補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。
- 役員は、その任期満了後でも後任者が就任するまでは、なお、その職務を行う。
- 第20条 役員は、有給とすることができます。
- 第21条 この法人の事務を処理するため、書記
その他の職員を置く。
- 職員は理事長が任免する。
- 職員は有給とする。
- 第22条 この法人には、評議員若干名を置く。
- 評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。
- 評議員には、第19条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」と読み替えるものとする。
- 第23条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第5章 会議

- 第24条 理事会は、毎年2回理事長が招集する。
ただし、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の3分の1以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。
- 会議の議長は、理事長とする。
- 第25条 理事会は、理事現在数の3分の2以上出席しなければ開くことができない。ただし、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。
- 会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。
- 第26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。
1. 予算及び決算についての事項
 2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
 3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項
- 評議員会には、第24条及び前条を準用する。この場合において、第24条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるのは、「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。ただし、会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。
- 第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛助会員

- 第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。
- 賛助会員を分けて次の2種とする。
1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者
 2. 維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者
- 維持会員は、毎年度維持会費を納めるものと

する。

第7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は，理事現在数及び評議員現在数の，おののの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，おののの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
常務理事	桜 田 一 郎	京都大学名誉教授
"	堀 尾 正 雄	京都大学名誉教授
理事	篠 澤 公 平	京都大学事務局長
"	岡 村 誠 三	京都大学名誉教授
"	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 管理人代理
"	佐 藤 渉	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 中央研究所長
"	吉 川 元 之 助	東洋紡績株式会社 総合研究所長
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. 34

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 34, 1977)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学繊維研究所 第34回講演集

昭和52年10月10日 印刷

昭和52年10月25日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 岡本道雄

発行所 財団法人 日本化学繊維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 34

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 34)

October 1977