

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 3 6 集

昭 和 5 4 年 1 0 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 3 6 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 36

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 36)

October 1979

昭和54年10月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 36 集

〔第 36 回講演会：日時・昭和 53 年 10 月 3 日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

羊毛ケラチンおよびその誘導体の機能性	(1)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	○宮 本 武 明 稲 垣 博
親水性高分子の表面特性	(17)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	○篠 義 人 松 永 忠 与
機能性交互共重合体	(27)
東京理科大学	○小 林 英 一 古 川 淳 二
ゴム充填剤系の強伸度曲線	(41)
愛知工業大学	○岡 本 弘 古 川 淳 二 稲 垣 慎 二
極低温におけるポリエチレンの結晶構造	(53)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	河 口 昭 義
ミセル系における光化学反応(Ⅰ)エキサイマー	(63)
発光特性解析による分子の分配と運動の研究	
京都大学工学部 高分子化学教室	○西 島 安 則 佐 野 裕 章
京都大学工学部 石油化学教室	西 本 清 一
最近のレオロジー理論とその高分子溶液への適用	(71)
京都大学工学部 高分子化学教室	○升 田 利史郎 高 橋 雅 興 小野木 重 治
酵素反応器に関する研究(Ⅰ)	(81)
京都大学工学部 高分子化学教室	○北 野 博 己 吉 嶋 重 己 伊 勢 典 夫
天然および再生セルロースの相構造	(91)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	○北 丸 竜 三 平 井 諒 子 堀 井 文 敬
高分子イオン場の特徴とその応用	(101)
京都大学工学部 石油化学教室	○清 水 剛 夫 福 井 謙 一
L-プロリンとサルコシから成る環状ヘキサペプチド	(115)
による金属イオンおよび α -アミノ酸塩の選択的錯化	
京都大学工学部 高分子化学教室	○今 西 幸 男 木 村 俊 作
ポリペプチド-ポリブタジエン-ポリペプチドA-B-A	
型ブロックポリマーのマイクロ相構造と水透過性	(125)
京都大学工学部 高分子化学教室	○中 島 章 夫 久 後 行 平 林 寿 郎
研究報告抄録	(143)

羊毛ケラチンおよびその誘導体の機能性

宮本武明，稲垣 博

T. Miyamoto H. Inagaki

1. は じ め に

羊毛繊維の主成分である羊毛ケラチンは約18種類のアミノ酸からなる構造タンパク質であり、イオン交換およびキレート形成能を有することは古くから知られていたが、その機能性に関する研究はこれまで羊毛繊維の改質、仕上加工あるいは化学構造分析を目的としたものであった。^{1,2)} 最近、環境問題が認識されるに及び、羊毛ケラチンを機能性素材、特に重金属吸着剤として用いる試みがFriedmanら³⁾、Hoskinsonら⁴⁾ および近土ら⁵⁾ によって行なわれてきた。しかしながら、これらの研究はいずれも繊維の形態を保った状態で行なわれているため、必ずしも合目的的とは言難く、かつ衣料用繊維としての優れた性質の故に、コスト的にみても実用性に乏しかった。

一方、羊毛工業より種々の廃羊毛が多量に副産されるのが、この廃羊毛の再生利用法を検討することは天然資源の有効利用という観点から重要である。羊毛ケラチンは天然の架橋構造（イオン、水素結合、疎水性相互作用およびシスチン架橋）を備えているため不溶性であるが、シスチン架橋を開裂することによって可溶化することができる。したがって、適当な調製条件を見出すことができれば、羊毛ケラチンを目的に応じて、ゲル、膜、チューブあるいは繊維状など種々の形状に再生することが可能となる。われわれは数年前より、廃羊毛の有効利用を目的として、羊毛から抽出されるケラチンおよびその誘導体の機能性と利用に関する研究を行なっているが、最近、廃羊毛から水銀吸着剤として優れた性能を有する架橋ケラテインゲルの調製に成功した。

本報告では、上記変性羊毛ケラテインゲルの調製方法と重金属イオン吸着能について述べる。また、羊毛ケラチン膜の調製とその溶質透過性および羊毛ケラチン-アクリロニトリルグラフト共重合体の合成とその複合体膜の構造について検討した予備的研究結果をもあわせて報告する。

2. 変性羊毛ケラテインゲルの調製とその重金属イオン吸着能⁶⁻⁸⁾

羊毛ケラチンを還元し、シスチン結合を開裂せしめるとチオール（SH）基をもつケラテインが得られ、可溶化することができる。そこで廃羊毛を原料とし、ケラテインを再架橋して粒状ゲル化することを試みた。この架橋ケラテインゲル（K-ゲル）の調製方法とその重金属イオン吸着能について述べる。^{6,7)} また、SH基の反応性を利用すれば種々の誘導体ゲル（CM-ゲル）を調製することができるが、これらのゲル粒子の重金属イオン吸着能についての結果をも報告する。⁸⁾

2.1 実験方法

吸着量の測定は、密栓付三角フラスコを用いバッチ方式により20℃で行なった。吸着量は原子吸光光度計（島津AA-610型）による母液濃度（残存濃度）の測定から求めた。

* 京都大学化学研究所

K-ゲル中のSH基の定量はFriedmanとNomaの2-ビニルピリジン-紫外吸収法⁹⁾を用いて行なった。

SH型のK-ゲルの化学修飾反応は、主としてMaclarenとSweetmanの方法¹⁰⁾に従って、50% n-プロパノール+50% 硼酸緩衝液 (pH=8) 中で行なった。また、ゲルの脱アミノ、アセチル化およびエステル化反応はLeederらの方法¹¹⁾に従った。

2.2 結果と考察

2.2.1 羊毛ケラチンの粒状化-K-ゲルの調製

羊毛ケラチン可溶化とその粒状化については既報の論文⁶⁾に詳述してあるので、ここでは代表的な調製過程をブロック図(図1)で示す。シスチン結合を還元開裂することによってケラチンを可溶化

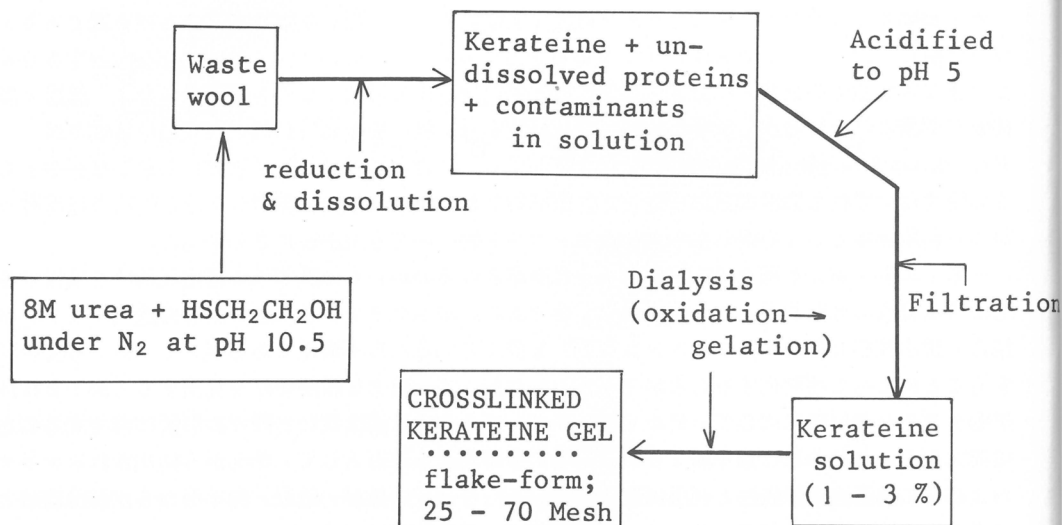


Fig. 1 Block diagram of the keratine-gel preparation

し、夾雑物と不溶部を分別した後、ケラチンの有する多量のSH基を一部再びS-S結合にもどす部分酸化法を用いてゲル化する。このような部分酸化はケラチン溶液を水に対して透析することによって達成されるが、その際、後述するごとくゲル粒子はできるだけ多量のSH基を含有するように調製することが重要である。

このようにして得られるゲルを“変性ケラチンゲル”と呼んでいるが、この調製方法はSH基の反応特性を利用した方法であり、ゲルはSH型キレート樹脂の範疇に属する。一般に、白色フレーク状のこのゲル粒子は微細多孔構造を有しており、粒度25~70メッシュ、みかけ比重0.5~0.7および含水率60~70%程度である。

2.2.2 K-ゲルの水銀イオン吸着能

期待されるごとく、K-ゲルは水銀イオンに対する高吸着性によって特徴づけられるが、酸性領域における Hg^{2+} 吸着量は、図2に示すごとく、ゲルのSH基含量に依存する。吸着量は初濃度200 ppm, pH=3.5の HgCl_2 水溶液25 ml中にゲル50 mgを加え、30分振とうした時、溶液の残存 Hg^{2+} 濃度から見出される値である。したがって、ゲルはできるだけ多量のSH基を含有するように調製することが望ましいが、可溶性ケラチン中のCys/2含有量は約700~750 $\mu\text{mol/g}$

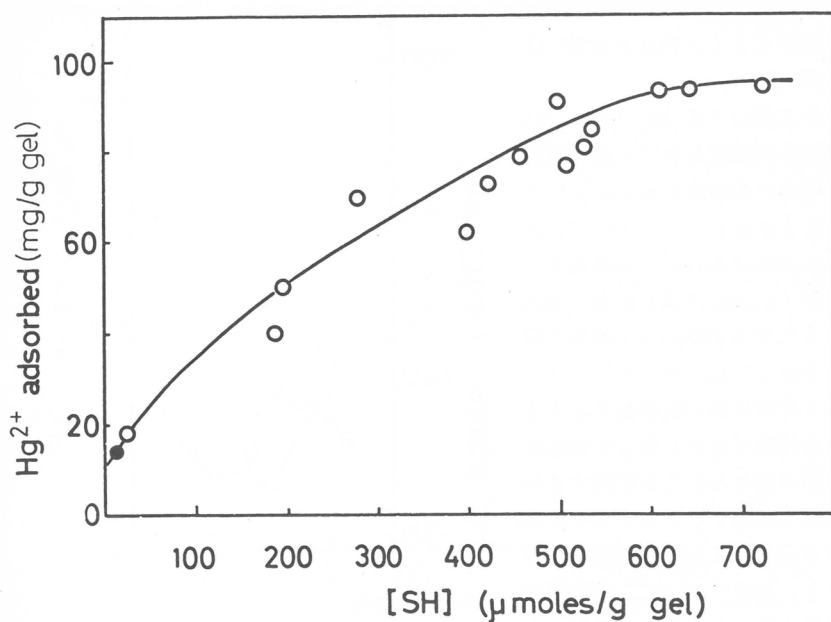


Fig. 2 Plot of between mercuric ion uptake and thiol content by different keratine-gels (O) and native wool (●).

であり、ゲルの架橋度を考慮すれば、 $300 \sim 500 \mu\text{mol/g}$ のSH基を含有するゲルが水銀吸着剤として適しているといえる。

重金属吸着剤としての吸着能力の評価には吸着容量（平衡吸着量）のみならず吸着速度が問題にな

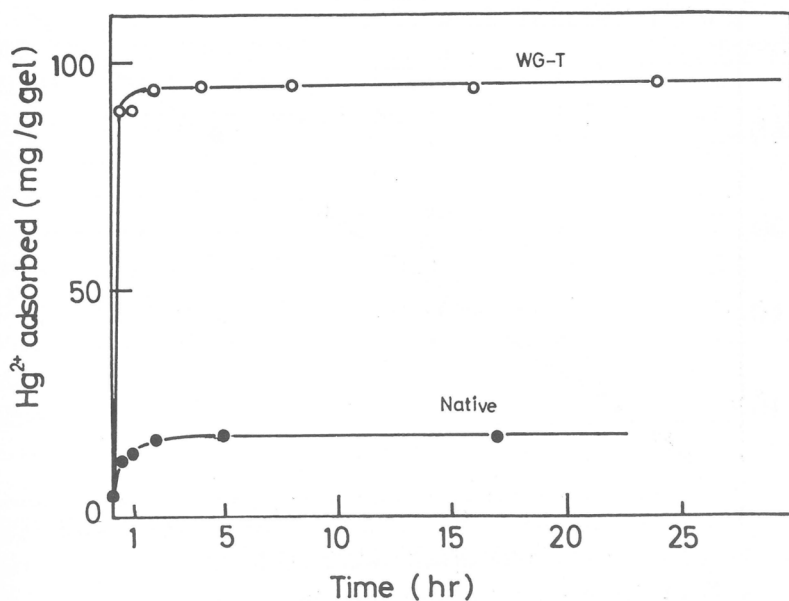


Fig. 3 Time dependences of mercuric ion uptakes by keratine-gel (O) and native wool (●).

るが、K-ゲルの Hg^{2+} 吸着速度は非常に速く、図3に示すごとく、約30分後にはほぼ平衡値に到達する。

一方、ゲルの主成分であるケラチンは $\text{pH}=4.5$ 附近に等電点を有する両性電解質であり、吸着量は処理液の pH に依存する。図4は $611\text{ }\mu\text{mol/g}$ のSH基含量を有するK-ゲルによる Hg^{2+} 吸着量の pH 依存性を示す。 $\text{pH}=2.5$ 附近で極大値をとり、さらにゲルの見かけの等電点附近⁷⁾で極小値を経て、 $\text{pH}=5$ からアルカリ領域において非常に高い吸着量を示すようになる。この結果はまた、各 pH 領域における吸着機構の異なることを示唆するが、事実、図5と図6に示すごとく、 $\text{pH}=2.5$ と9.0の異なる pH 値における吸着等温線は非常に異なり、前者では Hg^{2+} 平衡濃度の対数と吸着量の間により直線関係がみられるが、後者ではその関係は異なる。

表1にK-ゲルの Hg^{2+} 吸着能を市販吸着剤のそれと比較した結果を示す。測定 pH は各製造メーカーが指示している最適 pH

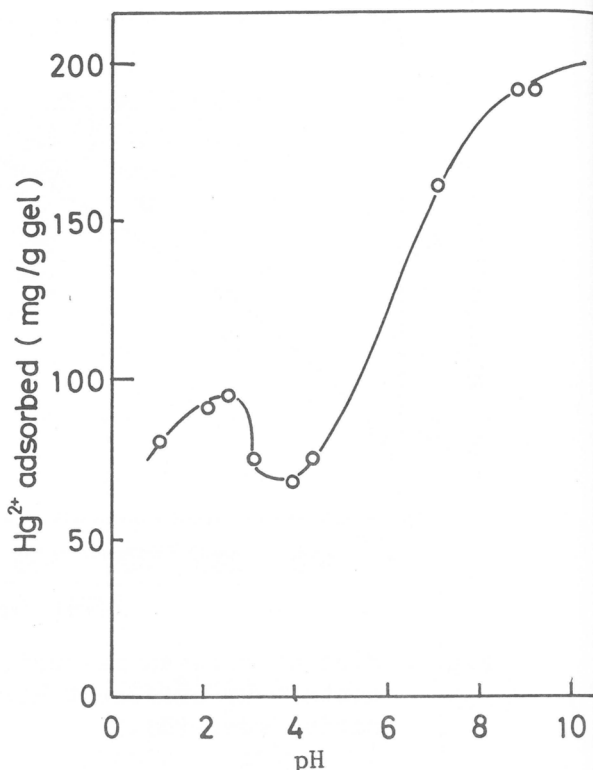


Fig. 4 pH dependence of mercuric ion uptake by keratine-gel.

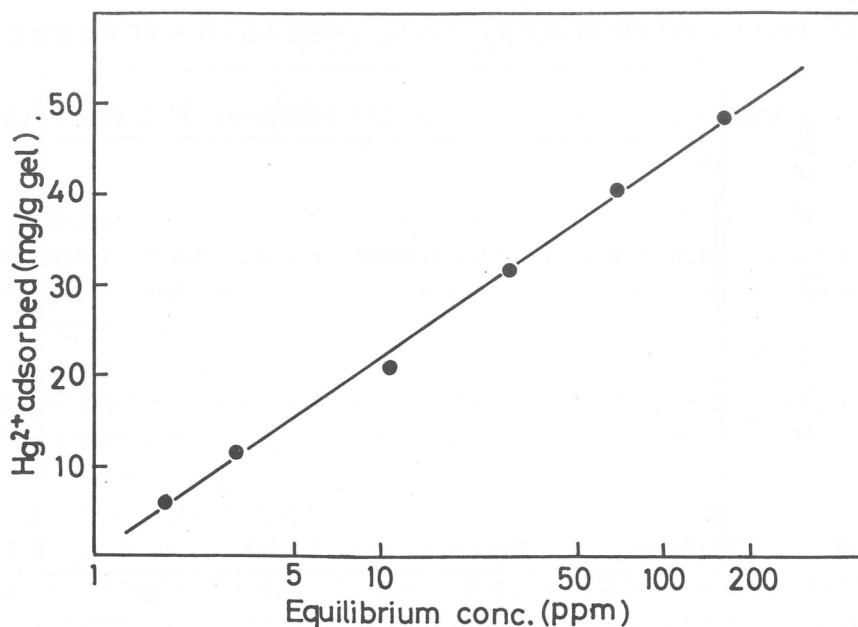


Fig. 5 Plot of mercuric ion uptake against equilibrium ion concentration observed at $\text{pH}=2.5$

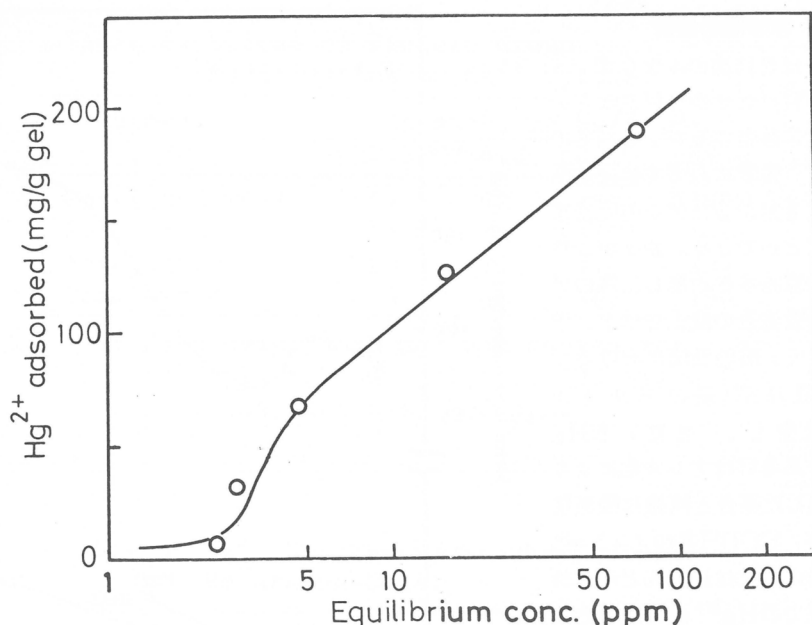


Fig. 6 The same plot as Fig. 5 but observed at pH=9.0

であり、吸着量は各吸着剤 20 mg を 100 ppm の HgCl_2 水溶液 10 ml で 30 分間振とうした時の値である。

水銀含有排水の処理剤には、ゲルの吸着能力が優れていること以外に、他の金属イオンに対する低吸着能、即ち、水銀に対する高い選択吸着性と除去到達下限濃度の低いことが要求される。図 7 は SH 基を $400 \mu\text{mol/g}$ 有する K-ゲルによる Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} および Hg^{2+} 吸着量を示すが、K-ゲルは水銀に対して優れた選択吸着性を有することが判る。一方、1 ppm の HgCl_2 水溶液 (pH=3.5) 25 ml を K-ゲル 50 mg で処理した場合、溶液の残存 Hg^{2+} 濃度は食品中に存在する水銀の自然界値に近い値、5 ppb 以下にまで低下することが可能であった。

一般に、SH 基は S-S 結合に再酸化され易い。しかしながら、K-ゲルの有する SH 基はその調製過程からも推察されるように、還元羊毛繊維の場合に較べてその安定性は高いと考えられる。表 2 に K-ゲルと還元羊毛繊維の 100 日経過後の吸着量の変化を示してあるが、事実、K-ゲル中の SH 基の安定性は比較的高いことが認められた。

Table 1. Comparison of Hg^{2+} Uptakes by Different Adsorbents.

Adsorbent code	Initial pH	Uptake ^a (mg Hg/g)	Remarks
No.1	3.5	41	Commercial
No.2	3.5	29	commercial
No.3	3.5	46	Commercial
No.4	7.0	44	Commercial
Native wool	3.5	12	
Reduced wool	3.5	60	
WG-T	2.5	67	This work
	3.5	48	
	7.0	72	

a) For the determination, see text.

2・2・3 水銀吸着機構^{7,8)}

ケラテインはSH基のみならず、COOH, NH₂ およびOH基などの官能基を多量に含有するが、これらの官能基のHg²⁺ 吸着に及ぼす協同効果は各々の残基を封鎖したゲルの吸着挙動から知ることができる。表3および4にこれらの官能基を封鎖した時のゲルのHg²⁺ の吸着量の変化を示す。予期されたごとく、酸性領域におけるHg²⁺ 吸着量はSH基のアルキル化により減少し、また、NH₂ 基の脱アミノあるいはアシル化によりSH基を封鎖した場合と同様に吸着量は減少するが、COOH基のエステル化による吸着量の変化はほとんどみられず、この領域でのHg²⁺ 吸着は主としてSH₂ 基とのキレートあるいは化学反応性の吸着機構によるものと考えられる。

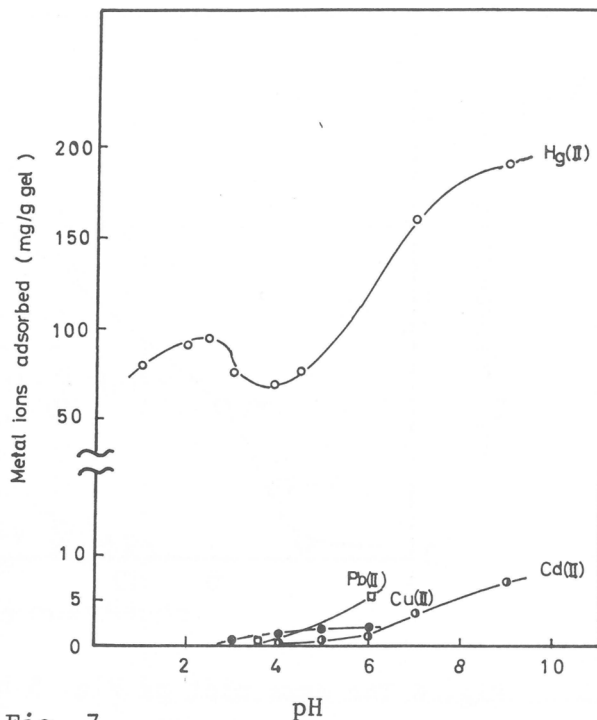


Fig. 7

一方、中性およびアルカリ領域では、Uptake selectivity of kerateine-gel for 封鎖処理による吸着量の変化はほとんど Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ion.

どみられず、いずれのゲルもほぼ類似の高い吸着量を示す。この結果は酸性アミノ酸のいわゆるイオン化効果のみでは説明できない。⁷⁾ これらの領域における吸着機構は主鎖のペプチド結合および電気陰性度の大きい、S, N, O原子を含むアミノ酸残基の協同効果によるものと考えられるが、それはまたケラチン分子の形態と水銀のイオン状態のpH 依存性にも関係し、非常に複雑であると思われる。

2・2・4 重金属イオン吸着能⁸⁾

表5に種々の吸着官能基を導入したCM-ゲルのpH = 3.0におけるHg²⁺ 吸着量をK-ゲル(WG-T)の値と比較して示す。このような吸着官能基の導入による吸着量の増加はみられず、むしろ減少するが、これらの特徴は(i)吸

Table 2. Decay of Uptake with Time.

Sample	SH-content (μmole/gr)	Hg ²⁺ uptakes (mg/g gel)		
		observed	after 50 days	after 100 days
Reduced wool	700	97	78	77 (21%) ^a
WG-T5	620	93.1	91	86 (8%) ^a

a) Decay in %.

Table 3. Hg²⁺ Uptakes by S-Methylated Kerateine-Gel

Sample code	Substituent	Uptakes, mg Hg/g ^a		
		pH 2.0	4.0	7.5
WG-T	-SH	90	70	195
CM-CH ₃	-S-CH ₃	34	5	140

a) Each sample(20 mg) was shaken for 1 hr in HgCl₂ aqueous solution(30 ml) with a concentration of 200 ppm.

Table 4. Effect of Protein Group Modification on Hg^{2+} Uptake.

Sample code	Uptakes, mg Hg/gr, ^a			
	pH2.2	pH4.0	pH7.0	pH9.0
Untreated WG-T	51	42	160	190
Esterified	43	33	(110)	—
Acetylated	20	19	110	182
Deaminated	5	31	167	190

a) Each sample (10 mg) was shaken for 1 hr in HgCl_2 aqueous solution (30 ml) with a concentration of 200 ppm.

Table 5. Hg^{2+} Uptakes by S-Substituted Keratine-Gels.

Sample code	Substituent	Uptake, ^a mg Hg/gr
WG-T	$-\text{CH}_2\text{SH}$	60
CM-I	$-\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$	25
CM-M	$-\text{CH}_2\text{S}-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$	25
CM-A	$-\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	40
CM-P	$-\text{CH}_2\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	45
CM-MI	$-\text{CH}_2\text{S}-\underset{\text{CH}_2-\text{CO}}{\text{CH}-\text{CO}} \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$	55

a) Each sample (50 mg) was shaken for 30 min. in HgCl_2 aqueous solution (25 ml) having pH=3 and 200 ppm of Hg^{2+} .

着量のpH依存性(図8)と(ii)脱着挙動にみられる。すなわち、吸着量のpH依存性を用いたpH調整法およびキレート試薬を用いた脱着実験から⁸⁾、CM-AやCM-PゲルなどはSH型に較べてその脱着量は向上し、ゲルの再生という観点からは有利であることが判った。

また、CM-ゲルの Cu^{2+} 、 Pb^{2+} および Cd^{2+} など他の重金属イオンに対する吸着能も導入する官能基によってある程度変えることが可能であった。しかしながら、いずれのCM-ゲルについてもその Hg^{2+} 吸着能は他の重金属イオンに較べて非常に高く、水銀に対する高い選択吸着性は羊毛ケラチンの特徴といえる。

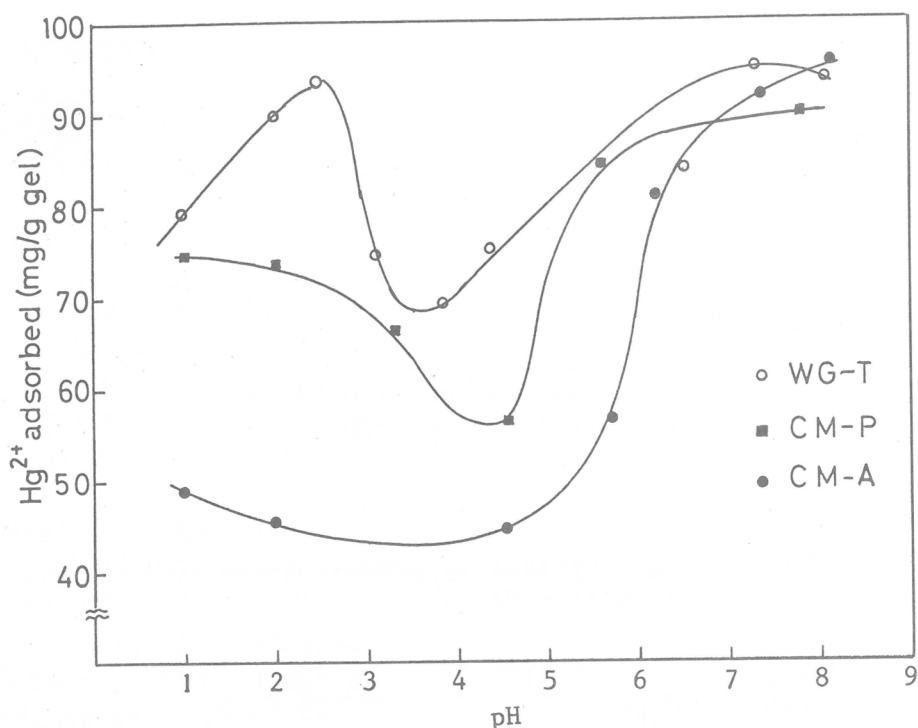


Fig. 8 pH dependences of Hg^{2+} uptakes observed for CM-P and CM-A gels in comparison with that of their original kerateine-gel of thiol-type.

3. 羊毛ケラチン誘導体膜の溶質透過性¹²⁾

羊毛ケラチンは表6にみられるように、酸性アミノ酸約30モル%，塩基性アミノ酸約10モル%，疎水性側鎖をもつアミノ酸約30モル%を有し、 $\text{pH} = 4.5$ 附近に等電点をもつ両性電解質であるが、¹³⁾その反応性を利用すれば、等電点のみならず、親水性／疎水性のバランスをある程度変えることができる。本研究はこのような羊毛ケラチン誘導体が膜としてどのような素材であるのか、その特性を明らかにすることを目的としているが、ここでは還元羊毛ケラチン、即ちケラチンのS-カルボキシメチル化誘導体（SCMK）膜の溶質透過性をキュプロファン膜のそれと比較検討した結果を報告する。

3.1 実験方法

3.1.1 SCMKの調製

SCMKの主成分である硫黄含量の低いLOW-S成分（SCMK A）は、メリノ羊毛を原料とし、O'DonnellとThompson¹⁴⁾の方法に従って、還元剤として2-メルカプトエタノールを用い、8M尿素水溶液（ $\text{pH} = 10.3$ ）中30℃で羊毛ケラチンを可溶化した後、ヨード酢酸を用いてS-カルボキシメチル化反応を行ない、さらに0.4M酢酸ソーダ緩衝液（ $\text{pH} = 4.4$ ）を用いて分離沈殿させることによって調製した。

3.1.2 製膜方法

キャスト溶液を脱泡した後、水銀面上のテフロン板上に流延、風乾することによってSCMK A均

一膜を調製し、4℃のエタノール水（1：1）混合溶液中に保存した。ギ酸溶液からの製膜はアルカリデシケーター中で行なった。膜の紫外線架橋は低圧水銀ランプを用い、窒素気流中、室温で行なった。膜の厚さは膜面積と膨潤重量から算出したが、乾燥時の膜厚が約20μのものを透過実験に供した。膜の含水率は膨潤膜全体に対する膜中の水の重量%として求めた。

3・1・3 透過実験

透過実験は図9に示すようなガラス製のセル（透過面積12.5 cm²）を用い、バッチ式25℃で行なった。用いた溶質はKCl, NaCl, 尿素, N-DNP-グリシンおよびジアグノグリーン（分子量924）であり、これらの溶質の濃度変化を所定時間ごとに測定して求めた。金属イオン濃度は原子吸光法、その他の溶質の透過性は紫外吸収法¹⁵⁾を用いて測定した。

Table 6. Amino Acid Composition of wool Fiber

Amino Acid	Moles/100 moles of amino acids
Asp, Glu, Tyr	18.1 - 22.9
Cys/2	10.4 - 13.0
Lys, Arg	8.2 - 9.5
Ser, Thr	14.5 - 16.7
Ala, Leu, Ileu, Val, Phe, Gly	28.8 - 34.9
Pro, His, Met, Try	6.7 - 9.8

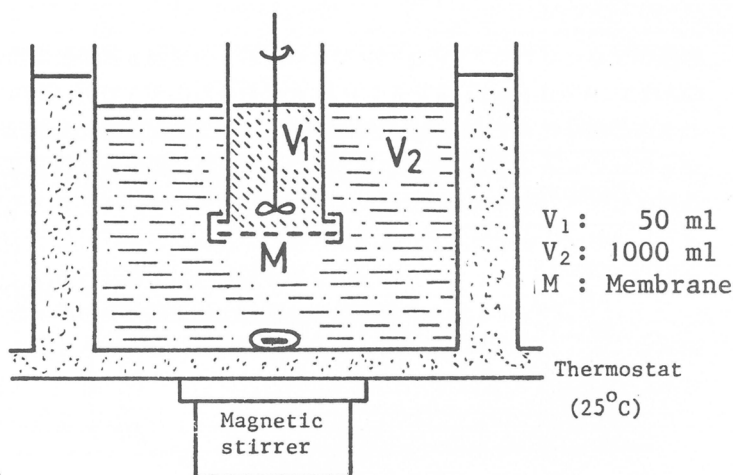


Fig. 9 Apparatus for measuring the solute permeability.

3・2 結果と考察

3・2・1 SCMKA膜

SCMKAの溶解度テストを行なった結果、ジメチルスルホキシド（DMSO）などの極性有機溶媒には膨潤する程度にとどまるが、表7に示すように、通常SCMKAの溶媒として用いられる尿素、硼酸などの水溶液以外に、ギ酸などの有機溶媒にもよく溶解することが判った。SCMKAは水溶液中（pH=7）では約50%のα-helix構造を、ギ酸液中では不規則構造をとっているが¹⁶⁾これらの溶液から調製した膜中では、いずれも50%程度α-helix構造をとることが知られている。¹⁷⁾しかしながら、ギ酸のような有機溶媒から調製した膜はいずれも純水あるいは透過測定水溶液に浸漬しても僅に膨潤するだけで、強度も大きく直接透過実験に供することができたが、水溶液から調製した膜は保存液エタノール水中では強度も高いが、水に浸漬すると膜の型がくずれてしまい、透過実験には架橋あるいは変性処理を施す必要があった。本実験では、紫外線照射法により架橋膜を調整した。表8に透過実験に用いた膜の調整条件と含水率を示す。

3・2・2 イオン透過性

表9に次式の溶解-拡散機構に基づき溶質透過式¹⁵⁾を用いて算出した溶質の膜透過係数、p、をまとめとめる。

Table 7. List of Solvents for SCMKA

Aqueous solution	Organic solvent	Cosolvent
* Water (>pH4.4)	* Protogenic (HCOOH, CF ₃ COOH)	* Alcohol- water
* conc. Salt (ZnCl ₂ , KSCN, LiBr, NaI)	Cl ₂ CHCOOH)	
* Denaturant (Urea, Gdn.HCl)	* CF ₃ CH(OH)CF ₃	* Strong acid- water
	* H ₂ NNH ₂	
* Metal-amine complex (Cadoxen, Zincoxen)	* Aprotic ^a	
* [(CH ₃) ₄ N]OH	(DMF, DMSO)	

a) Swelling

Table 8. Water Contents of SCMKA Membranes

Membrane	Water content, H	Dry thickness (μ)	Casting solvent	Crosslinking
A-20	0.21	33	HCOOH	None
AH-15	0.14	20	HCOOH/H ₂ O	None
AH-20	0.22	28		
HU-15	0.15	15	H ₂ O	Ultraviolet irradiation
HU-30	0.33	17		
HU-35	0.35	15		
HU-45	0.46	24		

Table 9. Permeabilities of Solutes for SCMKA and Keratine Membranes

Solute	MW	Permeability coefficient, cm ² /sec 10 ⁷				
		AH-15	HU-15	HU-33	Kerateine	Cuprophane
NaCl	58.4	0.90	0.95	4.00	0.60	3.34
KCl	74.6	1.00	1.05	3.82	0.70	3.65
Urea	60	2.70	---	4.83	1.28	3.97
DNP-G ^a	241	3.32	---	4.84	1.53	1.89
SB ^b	567	---	---	---	0	---
DG ^c	924	0	0	2.57		0

a) N-(2,4-Dinitrophenyl)glycine

b) Sulphan Blue

c) Diagnogreen

$$P = \frac{V_2}{(1 + V_2/V_1)} \cdot \frac{\Delta x}{A \cdot t} \cdot \ln \left\{ 1 - (V_2/V_1 + 1) \cdot \frac{C_t}{C_0} \right\} \quad (1)$$

ここで V_1 、 V_2 は両槽の容積、 A は有効膜面積、 Δx は膜厚、 C_0 はセル内 (V_1) の初濃度、 C_t は時間 t 経過後の外液 (V_2) の濃度である。

SCMKA は両性電解質であるが、それ自体 amphipatic な性質を有するために、得られる膜の含水率は比較的高い。したがって、このように含水率が高い場合、膜の含水率がイオンの透過性を支配し、膜電荷の影響はむしろ小さいと考えられる。事実、 K^+ 、 Na^+ などのイオン透過性は膜の含水率に依存し、含水率の高い膜ほど透過性は大きいことが判る。含水率の高い HU-33 膜ではキュプロファン膜より大きい透過性を示すようになる。しかしながら、両イオン間の選択透過性はほとんどみられない。これらの膜によるイオン透過の pH 依存性については、膜電荷の影響がより効果的に現われることが予想される含水率の低い膜で検討中である。

3.2.3 溶質透過性

表 9 の結果は、含水非電荷膜の溶質透過性と同様に、尿素および N-DNP-グリシンなどの透過性は膜の含水率に依存し、含水率の高い膜ほどその透過性は大きいことを示す。しかしながら、これらの溶質透過実験から得られる最も興味ある結果は、溶質間の相対的な透過性がキュプロファン膜のそれと比較して非常に異なり、SCMKA 膜に透過選択性がみられることである。即ち、キュプロファン膜の場合、溶質分子の大きさを反映して、N-DNP-グリシンの透過性は K^+ や Na^+ イオンの透過性より低下するが、SCMKA 膜では逆に前者の透過性は後者のそれより非常に大きい。また、キュプロファン膜の場合、本研究で用いた透過装置では分子量 924 のジアグノグリーンの透過は検出されないが、SCMKA 膜の場合、含水率の高い膜では比較的良好な透過性を示している。

このような選択的溶質透過性は溶質とケラチン分子間の相互作用の差によって生じる訳で、含水率の低い膜により顕著に現われるものと思われる。今後、誘導体の化学構造および膜構造との関連性をも検討し、羊毛ケラチン膜の選択的溶質透過性がより発現する条件を明らかにする予定である。

4. ケラチン-アクリロニトリルグラフト共重合体膜の調製¹⁸⁾

羊毛ケラチンへのグラフト共重合反応については、羊毛繊維の改質などを目的として、これまで数多くの研究がなされてきたが、羊毛ケラチンと合成高分子との可溶性グラフト生成物についての報告はなされていない。ここでは、濃厚 $ZnCl_2$ 水溶液を溶媒とする均一重合系における SCMKA へのアクリロニトリル (AN) のグラフト共重合およびグラフト生成物の製膜方法を検討し、さらに得られる膜中のケラチンドメインに選択的加水分解処理を施すことによって多孔膜の調製を試み、その結果について報告する。

4.1 実験方法

4.1.1 重合反応

本研究ではケラチン誘導体として前記の SCMKA を用いた。重合は山本ら¹⁹⁾ の大豆タンパク-A N グラフト共重合体の合成方法に従って、過硫酸アンモニウム (APS) - 亜硫酸ナトリウム (SS) 系レドックス触媒を用い、60% (w/w) $ZnCl_2$ 水溶液中、10℃で行なった。グラフト生成物は重合溶液に DMSO を加えて希釈した後、メタノールで沈殿することによって回収し、0.2% 酢酸水溶液中で十分洗浄後真空乾燥した。なお、グラフト生成物の分離と特性化に関する実験の詳細と結果については既報の論文に¹⁸⁾ に述べてあるので、ここでは省略する。

4・1・2 製膜およびケラチンドメインの選択加水分解

製膜は試料濃度 8～10% の ZnCl_2 水溶液をテフロン板上にドクターナイフで流延した後、冷水に浸漬して凝固する湿式キャスト法で行ない、乾燥時の膜厚が 2～4 μ になるように調製した。膜中のケラチンドメインの選択加水分解処理は、膜をテフロンリングで固定した後、6N-HCl 水溶液中 20℃ で 48 時間、さらに 50℃ で 1 時間行なった。また、選択加水分解処理試料のジニトロフェニル (DNP) 化反応は新井ら²⁰⁾の方法によった。DNP ポリマーの UV 測定にはヘキサフルオリスプロパノール (HFIP) 溶媒を用いた。

4・2 結果と考察

表 10 に重合結果をまとめてある。重合条件と AN の重合率および生成ポリアクリロニトリル (PAN) の分子量との関係は、山本ら¹⁹⁾の大豆タンパクを幹ポリマーとした時の結果と類似し、触媒分割添加法を用いると AN の重合率はほぼ 100% 近くにまで達することができた。これらのグラフト生成物 (グロスポリマー) からのホモ PAN とグラフト共重合体の分離および各区分の特性化を行なった結果^{18b)} (i) 仕込みケラチン含量が 80% 以下の系では、ケラチンのグラフト効率 (グラフトしたケラチン重量/仕込みケラチン重量 $\times 100$) はほぼ 100% に近い、(ii) AN のグラフト効率 (グラフトした PAN 重量/生成した PAN 重量 $\times 100$) は仕込みケラチン濃度とともに増大し、AN の重合率が高くなると低下する、(iii) ケラチン濃度が高くなると生成 PAN の分子量は低下するが、枝とホモ PAN の分子量の関係は不均一重合系と類似の結果を示し²¹⁾ 前者の分子量は後者のそれより若干低い。(iv) DNP 化処理を施した枝 PAN の UV 測定より、ケラチン分子当りの枝 PAN の数を評価することが可能であるが^{18, 20)} この重合系ではいずれも SCMKA 分子当り 1 本程度であることが判っ

Table 10. Preparative Conditions for SCMKA-Acrylonitrile Graft Copolymers.^a

Sample code	SCMKA in feed (%)	Total (APS) (mol/l)	Times of adding initiator ^d	Total conv. of AN to polymer (%)	Isolated PAN	
					$[\eta](\text{dl/g})^e$	$M_n \cdot 10^{-4}^f$
PAN-H	0	1.5	2	90	1.27	4.8
10N-1	10	1.5	2	90	4.00	22.1
10N-2 ^b	10	1.5	2	90	---	---
10-IR ^c	10	2.25	3	96	---	---
20N	20	1.5	2	85	1.40	5.5
30N	30	1.5	2	90	2.17	9.8
30-IR ^c	30	2.25	3	100	---	---
30H	30	0.38	1	50	1.55	6.3
30D	30	1.5	1	60	1.44	5.7
30D2 ^c	30	1.5	1	60	1.55	6.3

a) Reaction conditions: total weight of (SCMKA+AN)=5.7g/100 ml aq. ZnCl_2 ; reaction time= 1 hr; temperature=10 °C; mole ratio of APS/SS = 1/2.4.

b) Total weight of (SCMKA+AN)= 15 g/100 ml aq. ZnCl_2 .

c) Reaction time prolonged to 2 hr.

d) Added in equal portions at intervals of 30 min.

e) in DMF at 25 °C.

f) Calculated with viscosity equation $[\eta]=3.92 \times 10^{-4} M_n^{0.75}$: P.F. Onyon, J. Polym. Sci., 22, 13 (1956).

た。図10は試料30Nのジメチルホルムアミド不溶部(30N-I)から分離された枝PANのDNP化試料のHFIP溶液中のUVスペクトルを示す。(b)と(c)は比較のために(a)と同じ条件でDNP化処理を施したホモPAN(PAN-H)と未処理の30N-I試料の同一濃度(0.9%)でのスペクトルである。

一般に、SCMKAとPANの混合物から得られる膜は相分離を起し、透明な膜は得られないが、グラフト生成物から得られる膜はいずれも透明で、走査型電子顕微鏡(SEM)観察の結果は図11および12にみられるごとく、SCMKAがPANマトリックス中に均一に分散していることが判る。図11aおよび図12aはSCMKA含量が10および30%のグラフト生成物から調製した膜の表面のSEM写真である。いずれも100Å程度以上の孔はみられず表面は比較的平滑で、球形に近いSCMKAドメインがPANマトリックス

中に均一に分散していることを示す。これらの膜中のSCMKAドメインを選択加水分解することにより、新しいタイプの多孔膜の調製を試みた結果、図11bおよび12bにみられるような表面構造を有するPAN多孔膜を得た。膜の表面と裏面の構造に差異はほとんどみられなかった。10N-I膜では孔径200~500Å, 30N膜では500~1000Åの孔が均一に存在している。図13は未処理および選択加水分解処理後の10N-I膜の赤外スペクトルであるが、前述の加水分解条件では、PANのニトリル基は副反応を起すことなく、セラチン分子はほぼ完全に分解抽出されている。また、これらの孔はいわゆるneutral poreではなく、孔の周囲はアミノ酸残基で覆われた特殊

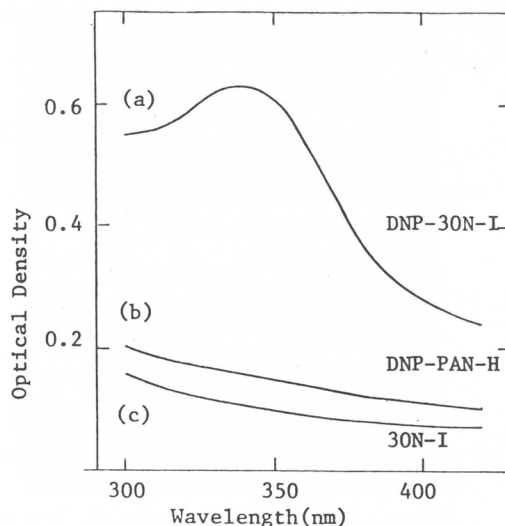


Fig. 10 Absorption spectra of isolated PAN in HFIP.

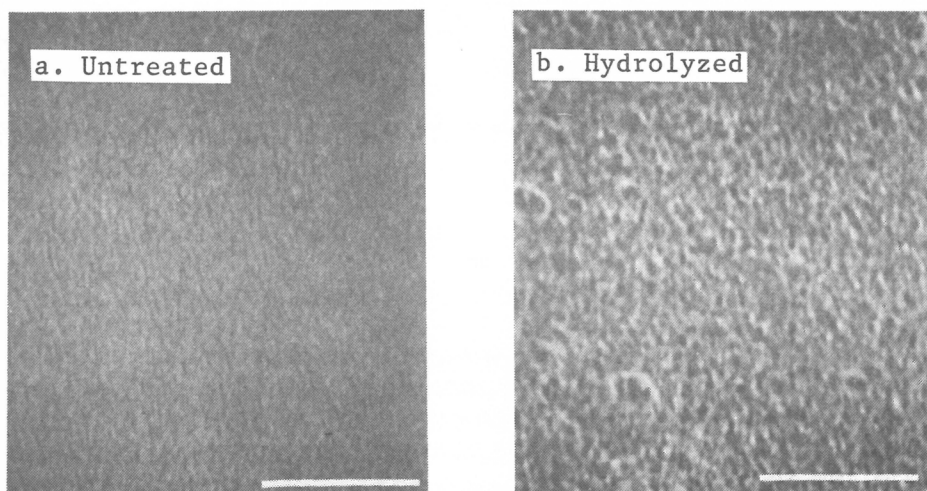


Fig. 11 SEM photographs of 10N-1 membranes obtained from the system ZnCl_2 aq. solution/water

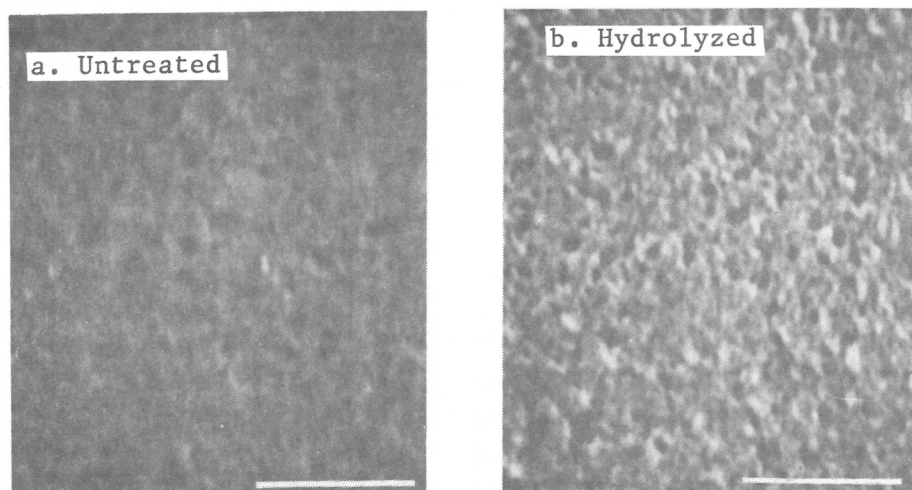


Fig. 12 SEM photographs of 30N membranes obtained from the system ZnCl_2 aq. solution/water.

な孔構造をとっているはずである。事実、前述したDNP化法を用いてPAN鎖中に存在するアミノ酸残基を定量した結果、いずれの加水分解処理膜もそのDNP化試料は図10 aと類似のUVスペクトルを示し、グラフトしたPANは分子当たり少くとも1個のアミノ酸残基を有していることが確認された。今後、これらの膜の溶質透過性について検討する予定である。

4. お わ り に

羊毛ケラチンおよびその誘導体の利用に関し、重金属吸着剤（ゲル粒子）と膜に関するこれまでの研究成果を中心に述べたが、その機能性の特徴をまだ十分理解するまでには至っていない。

羊毛ケラチンの機能性を利用するためには、この構造タンパク質の基礎的な性質をも知る必要がある。また、これらのケラチン誘導体は繊維状に再生することも可能であり、再生繊維に関する研究も興味ある今後の研究課題の一つと思われる。いずれにしても、可溶化された羊毛ケラチンはもはや native な繊維状タンパク質ではなく、羊毛繊維とは異なる素材として新しい期待がもてる。現在、医用高分子材料としての可能性を検討中である。

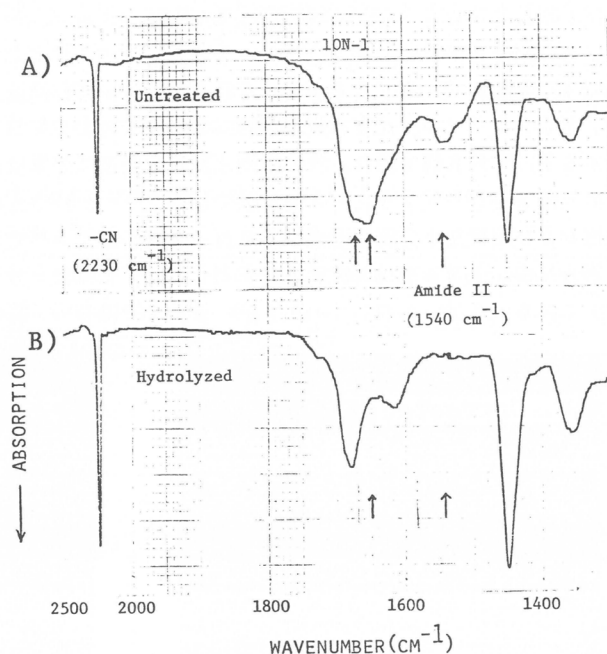


Fig. 13 Infrared spectra of untreated and hydrolyzed 10N-1 membranes.

最後に、走査型電子顕微鏡の観察に御協力を賜った 島村 薫 博士に深謝する。また、これらの研究は 伊藤啓君、杉谷雅夫君、および J. Schaller 君の協力によって行なわれたものである。

参 考 文 献

- 1) J.B. Speakman, C.E. Coke, Trans. Faraday Soc., 35, 246(1939).
- 2) E.H. Hinton Jr., Text. Res. J., 44, 233(1974).
- 3) (a) M. Friedman, A.C. Waiss Jr., Environ. Sci. Technol., 6, 236(1972); (b) M.S. Masri, M. Friedman, *ibid.*, 7, 951(1973); (c) M. Friedman, C.S. Harrison, W.H. Ward, H.P. Lundgen, J. Appl. Polymer Sci., 17, 377(1973); (d) M. Friedman, M.S. Masri, *ibid.*, 17, 2183(1973); (e) M.S. Masri, M. Friedman, *ibid.*, 18, 236(1974); (f) M.S. Masri, F.W. Reuter, M. Friedman, Text. Res. J., 44, 298(1974).
- 4) (a) P.R. Braday, G.N. Freeland, R.J. Hine, R.M. Hoskinson, Text. Res. J., 44, 733(1974); (b) C.N. Freeland, R.M. Hoskinson, R.J. Mayfield, Environ. Sci. Technol., 8, 973(1974).
- 5) T. Kondo, T. Taga, M. Nakamura, A. Nakamura, M. Ichiba, T. Haga, M. Takahashi, S. Ujime, Bull. Text. Inst., Yamagata Univ., 9, 7(1973).
- 6) T. Miyamoto, M. Sugitani, H. Ito, H. Inagaki, Sen-i Gakkaishi, 34, T-16 (1978).
- 7) T. Miyamoto, H. Ito, M. Sugitani, H. Inagaki, *ibid.*, 34, T-406 (1978).
- 8) T. Miyamoto, M. Sugitani, H. Ito, F. Taki, H. Inagaki, *ibid.*, 34, T-447 (1978).
- 9) M. Friedman, A.T. Noma, Text. Res. J., 40, 349(1970).
- 10) J.A. Maclaren, B.J. Sweetman, Aust. J. Chem., 19, 2355(1966).
- 11) (a) J.D. Leeder, I.C. Watt, J. Phys. Chem., 69, 3280(1965); (b) I.C. Watt, J.D. Leeder, Trans. Faraday Soc., 60, 1335(1964).
- 12) 宮本武明, 杉谷雅夫, 伊藤 啓, 稲垣 博, 第27回高分子年次大会要旨集, 27, 234(1978).
- 13) W.G. Crewther, R.D.B. Fraser, F.G. Lennox, H. Lindley, Advan. Protein Chem., 20, 191(1965).
- 14) I.J. O'Donnell, E.O.P. Thompson, Aust. J. Biol. Sci., 17, 973(1964).
- 15) H. Yasuda, C.E. Lamaze, L.D. Ikenberry, Makromol. Chem., 118, 19(1968); (b) H. Yasuda, L.D. Ikenberry, C.E. Lamaze, *ibid.*, 125, 108(1969).
- 16) B.S. Harrap, Aust. J. Biol. Sci., 16, 321(1963).
- 17) 網屋毅之, 伊藤啓, 宮本武明, 稲垣博, 昭和53年繊維学会年次大会講演要旨集(1979).
- 18) (a) J. Schaller, 島村薫, 宮本武明, 稲垣博, 第27回高分子年次大会要旨集, 27, 235(1978); (b) 宮本武明, J. Schaller, 稲垣博, 第27回高分子討論会要旨集, 27, 1072(1978); (c) T. Miyamoto, J. Schaller, H. Inagaki, IUPAC Int. Symp. Macromol., Mainz, 1979.

- 19) 山本晃, 浜田一人, 村上平一郎, 大原国男, 高分子論文集, 32, 295 (1975).
- 20) (a) K. Arai, S. Komine, M. Negishi, J. Polymer Sci., A-1, 8, 917(1970); (b) K. Arai, Polymer, 18, 211(1977).
- 21) T.-I. Min, H. Inagaki, Polymer, in press.

親水性高分子の表面特性

筏 義人*, 松永忠与*
Y. Ikada T. Matsunaga

1. は じ め に

高分子の表面特性の研究においては種々の物理的, 化学的方法が用いられているが, 表面化学において従来から広く利用されている接触角測定は, 他のいかなる測定よりも簡便である。この接触角には作業液体分子の選択的吸着などの問題点もあるが¹⁾, 特に高分子固体の表面自由エネルギーを知るときには欠かせない測定法である。実際に表面自由エネルギーの低い疎水性高分子材料においてはつねに接触角が測定されてきた。ところが親水性高分子の場合には, 一般に表面自由エネルギーが高いため, 通常の方法による接触角は測定しにくい。例えば用いることのできる作業液体の種類が限られており, 接触角法はほとんど活用されていない。

本報においては, 親水性および含水高分子の表面特性に関しても水に対する接触角測定によって定性的ながら重要な知見の得られることを示す。また, 代表的な親水性高分子であるセルロースおよびポリビニルアルコール (PVA) フィルムの表面OH基密度を表面反応と蛍光分析法とを組み合わせることによって実測し, その結果と接触角測定から得られた結果とを比較する。

2. 実 験 方 法

2・1 試 料

含水高分子ゲル膜は比較的濃度の高い高分子水溶液をスぺーサーを介して2枚のガラス板の中に流延し, そこへ電子線を照射することによって作製した²⁾。ゲル膜の含水率は照射線量を変えることによって調節した。

セルロースおよびPVAフィルムは市販品あるいは溶液からのキャストによって作製した。市販フィルムは, 蒸留水およびメタノールによる抽出によって精製した。表面OH基密度を測定する場合には, さらにセルロースに対してはジメチルスルホキシド (DMSO), PVAに対しては1N NaOHによる抽出を45℃にて長時間行ない, 十分水洗いしたのち, 70℃にて真空乾燥し, デシケータ中に保存した。

2・2 接触角測定

接触角は1液法のsessile drop法およびinverted bubble法によって測定したが, いずれの場合も約25℃にてエルマ製ゴニオメータ式接触角測定器G-1型を用いた。各試料について5点以上の測定を行ない, それらを平均した。測定誤差は数度以下であった。

* 京都大学化学研究所

2・3 表面OH基密度の測定

その詳細についてはすでに報告した³⁾。概略は次の通りである。フィルムをn-ブチル、フェニルあるいは α -ナフチルイソシアネートを含むトルエン中に浸漬し、45℃にてウレタン化を行なう。未反応イソシアネートをメタノールによるソックスレー抽出などによって完全に除去したのち、ウレタン化フィルムを1N NaOHに浸漬し、50℃にて加水分解する。アルカリをHClにて中和したのち、加水分解によって遊離したアミン類を蛍光分析によって定量する。ブチルアミンおよびアニリンは、0-フタルアルデヒドを加えてから蛍光分析を行なったが⁴⁾、ナフチルアミンの場合は、直接的に蛍光分析を行なった。

3. 実験結果

3・1 接触角からみた表面特性

接触角は一般に1液法あるいは2液法によって測定される。ここでは1液法による測定結果のみにについて述べる。1液法とは表面を空気と一種の液体のみに接触させて接触角を測定する方法である。この1液法には材料表面上に液滴を置いて接触角を測定する sessile drop 法と図1に示すように測定液体上に材料を置き、その両者の間に気泡を導入して測定する inverted bubble 法とがある。

3・1・1 sessile drop 法による測定

一般に、乾燥した親水性高分子材料に水滴を落とし、sessile drop 法で測定する場合、Ray さんも指摘しているように⁵⁾、水滴が時間とともに材料内部に浸入していくため、接触角は時間とともに減少し、一定の値を与えない。水滴が内部に浸入できない清浄ガラスの場合にも、通常の有機液体および水からの液滴は表面上を拡がってしまい接

触角は0°となってしまう。ところが、高分子材料をあらかじめ水に浸漬して平衡量にまで含水させておいてから接触角を測定すると、一定値を示す。図2は、種々の含水膜の sessile drop 法による静止接触角を示したものである。この図において興味あるのは、含水率が同一の場合でも含水膜の種類によって接触角の異なることである。すなわち、水には溶解しないポリメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (PHEMA) とか水以外の有機溶媒にも溶解するポリビニルピロリドン (PVP)、ポリエチレンオキッド (PEO) の接触角は高く、メタノールなどには膨潤もしないポリアクリルアミド (PA Am) とか PVA の接触角は低い。Holly さんも含水膜の接触角を測定し、前進接触角 θ_a と後退接触角 θ_r とがかなり異なる、すなわち接触角のヒステレシスの大きいことを報告している⁶⁾。

図2によると、同一試料の接触角は含水率に無関係に一定である。最も低い接触角を示す高分子は、高分子多糖類である。本実験に用いたキュプロファンはゲルセロファンと同じく、セルロースフィルムであり、人工血液透析に用いられている。このように、親水性高分子は接触角測定のみからでもい

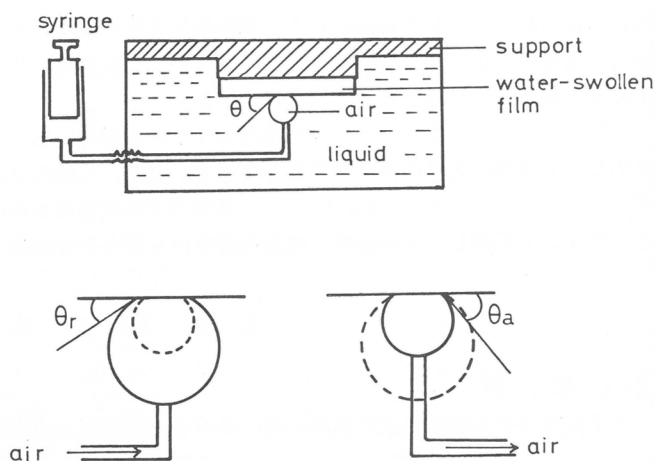


図1 Inverted bubble 法による接触角測定法
(θ_a 前進接触角； θ_r 後退接触角)

ろいろと興味ある表面特性を示す。

そこでわれわれは、さらに詳しくそれらの接触角特性を調べる目的で、親水性高分子の中からOH基をもつセルロースとPVAとを選び出し、このような親水性の高い高分子に対しては sessile drop 法よりも優れていると考えられる inverted bubble 法による接触角測定を行なった。

3.1.2. inverted

bubble 法による測定

種々のセルロースフィルムおよびPVAフィルムを精製してから水中に長時間保存後、bubble法により測定した接触角を表Iに示す。表中のセロファンは市販品であり、ViskingとはVisking社から

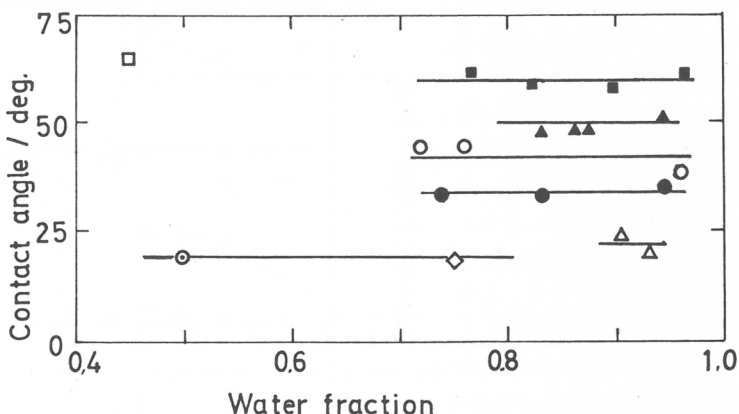


図2 種々の含水高分子ゲル膜の水に対する静止接触角 (sessile drop 法) ; (○) PVA ; (●) PAAm ; (■) PVP ; (▲) PEO ; (△) デキストラン ; (□) PHEMA ; (◇) ゲルセロファン ; (●) キュプロファン

表I 種々の含水セルロースおよびPVAフィルムの水に対する接触角

Film	Water fraction	Contact angle / deg.		
		advancing	receding	average
Cellulose	0.51	12.5		
Cuprophane	0.51	12.5	11.9	12.2
Visking	0.51	11.8	11.3	11.6
Cast	0.27	12.0	11.8	11.9
PVA				
Commercial	0.37	50.0	20.6	37.9
Cast	0.73	50.3	20.6	38.1

透析用に市販されているセルロース膜である。表にみられるように、この場合も明らかにセルロースフィルムの接触角はPVAの接触角より低く、またフィルムの平衡含水率が変化しても図2と同じく接触角はほとんど影響をうけていない。接触角の測定値がbubble法とsessile法とで異なっているが、その原因の一つは、sessile法の場合、測定中に膨潤フィルムが乾燥していくためであろう。

表Iにおいてさらに興味あることは、接触角のヒステレシスが、PVAの場合には大きい、セルロースの場合にはほとんど認められないことである。これらの点をより明確にするために、セルロースおよびPVAフィルムを水中あるいは空気中で加熱し、フィルムの平衡含水率を変化させて実験を行なった。図3および図4に、それぞれセルロースおよびPVAに対する結果を示す。セルロースの場合は、図3にみられるように、加熱処理してもほとんど加熱後の含水率は変化せず、接触角は一定である。また、 $(\theta_a - \theta_r)$ も表Iの場合と同じく、きわめて低い。一方、PVAの場合は、図4からわかるように、熱水処理あるいは乾熱処理によって大きくフィルムの平衡含水率を変えることができ

る。しかし、含水率が約 0.4 以上の場合には、 θ_a も θ_r も含水率に無関係に一定であり、図 2 と同一の傾向を示す。乾熱処理温度が 200 °C 程度にまで高くなると、熱処理フィルムの含水率は低下し、それと同時に θ_r が高くなり、 θ_a と θ_r との差が減少する。これは PVA の空气中熱処理によって表面が若干酸化を受けたためと考えられる。

一般に高分子フィルムには接触角のヒステレシスが認められるとともに、さらにフィルム作成時にフィルム面が接触していた担体の影響の現われることが知られている。われわれはこの影響を調べるために、PVA 水溶液をガラス板上にキャスト後、空气中乾燥フィルムの接触角をフィルム両面について測定した。得られた結果を図 5 に示す。図にみられるように、接触角測定開始初期においては明らかに θ_a 、 θ_r ともに空気接触面のほうがガラス接触面より高い測定値を示す。この結果は、一般に言われているように、高エネルギー担体面に接触していたフィルム面のほうが接触角が低くなるという傾向と一致する。しかし、この接触面による接触角の差異もフィルムが水と接触している時間が約 10 時間以上になると消失し、精製 PVA フィルムの接触角に一致する。これらの結果は、含水ゲル膜の接触角は、ゲル作成後充分長時間水中に保存しておけば、ゲルの表面特性はゲルの作成条件に無関係となることを示している。

セルロースの場合、DMSO 溶液からキャスト後絶乾したのちフィルムをガラス板よりはがそうと

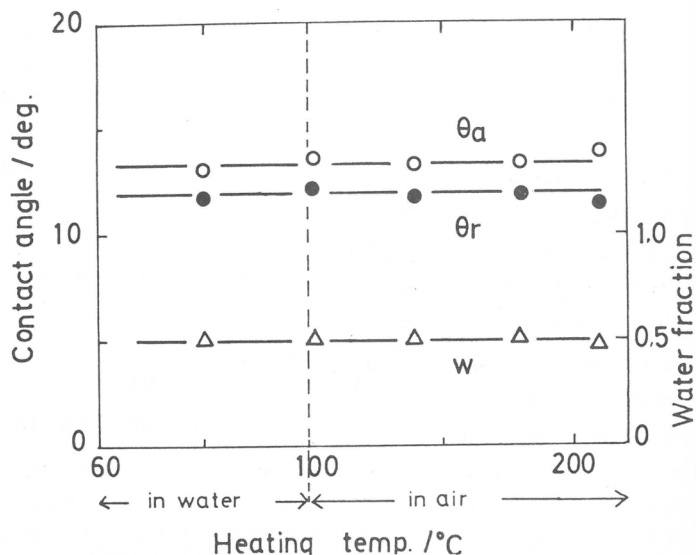


図 3 水中および空气中で加熱したセルロースフィルムの前進接触角 (θ_a)、後退接触角 (θ_r) および含水率 (w) ; (○) θ_a ; (●) θ_r ; (△) w

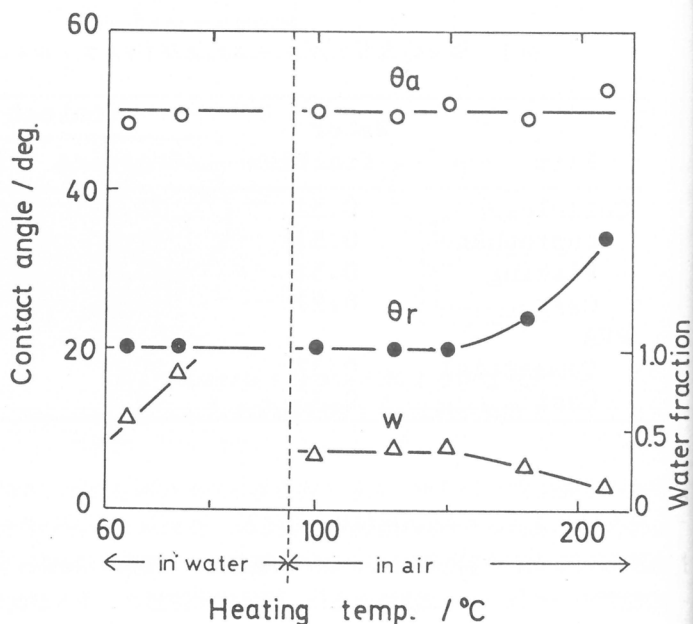


図 4 水中および空气中で加熱した PVA フィルムの前進接触角 (θ_a)、後退接触角 (θ_r) および含水率 (w) ; (○) θ_a ; (●) θ_r ; (△) w

したが、結局キャストされたガラス板を水に浸漬しなければ、セルロースフィルムを剥離することはできなかった。そのため、PVAフィルムの場合のように、フィルム作成時の接触面の影響を直接調べることはできなかった。図には、水にて1時間煮沸することによって剥離したセルロースフィルムに対する結果を参考のために示した。接触面の影響は認められないが、あらかじめ水にて煮沸してなくとも、もともとセルロースの接触角が低いために、その差は小さいと考えられる。ビスコース法セルロースフィルムの場合、四臭化エタンのような有機液体に対する接触角には、フィルム両面で差が認められるという報告がある⁷⁾。

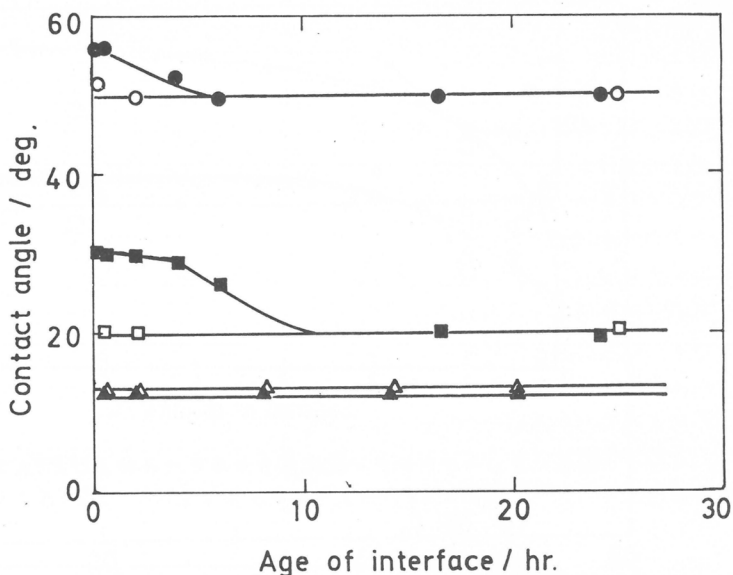


図5 空気面およびガラス面に接触して作製したセルロースおよびPVAフィルムの接触角；(○)ガラス面に接触したPVAフィルムの θ_a ；(●)空気面に接触したPVAフィルムの θ_a ；(□)ガラス面に接触したPVAフィルムの θ_r ；(■)空気面に接触したPVAフィルムの θ_r ；(△)ガラス面あるいは空気面に接触したセルロースフィルムの θ_a ；(▲)ガラス面あるいは空気面に接触したセルロースフィルムの θ_r

3・2 表面OH基密度

絶乾セルロースおよびPVAフィルムの表面に存在するOH基を定量する目的でトルエン中でウレタン化反応を行なった。反応媒体としてトルエンを用いたのは、ウレタン化反応がフィルム内部にまで進行するのを阻止するためである。イソシアネートとしては、n-ブチル、フェニルおよび α -ナフチルイソシアネートを用いた。

得られた結果の一例として、図6にフェニルウレタン化に伴う、水に対する接触角の変化を示す。PVAの場合にはウレタン化の初期において複雑な接触角変化を示すが、反応の後期においては、セルロースへのウレタン化と同じく、接触角は増大し、ある一定値に近づく。セルロースの場合、ウレタン化前にはほとんど接触角のヒステレシスは認められないが、ウレタン化が進行するにつれて顕著なヒステレシスが生じる。しかしこれらのヒステレシスも図7に示すようにウレタンを加水分解すると消滅し、接触角は未ウレタン化フィルムの値に近づいていく。図8は、加水分解によって遊離したアニリンをフィルムの単位面積あたりのモル数で示したものである。この平衡値はフェニルイソシアネートと反応したOH基、つまり表面OH基密度に等しいと思われる。この平衡値を他のイソシアネートによる値とともに示したのが表Ⅱである。表には、1コのOH基あたりの面積 A_s を表面密度 C_s から計算した値も示した。

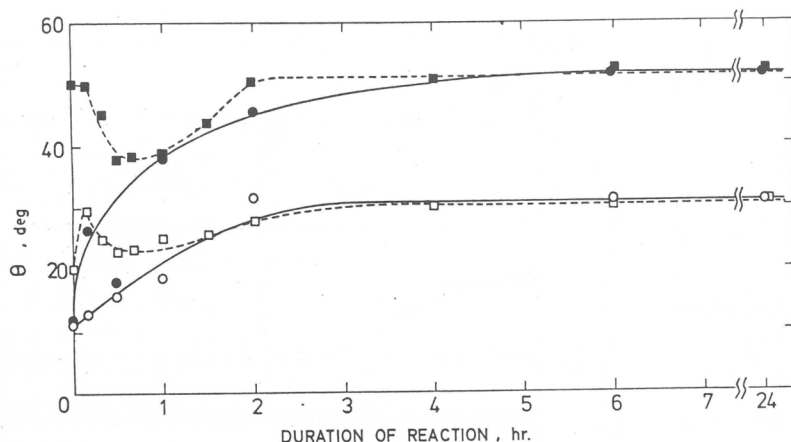


図6 フェニルウレタン化に伴うセルロースおよびPVAフィルムの接触角変化；(—) セルファン；(-----) PVA；(○, □) θ_r ；(●, ■) θ_a

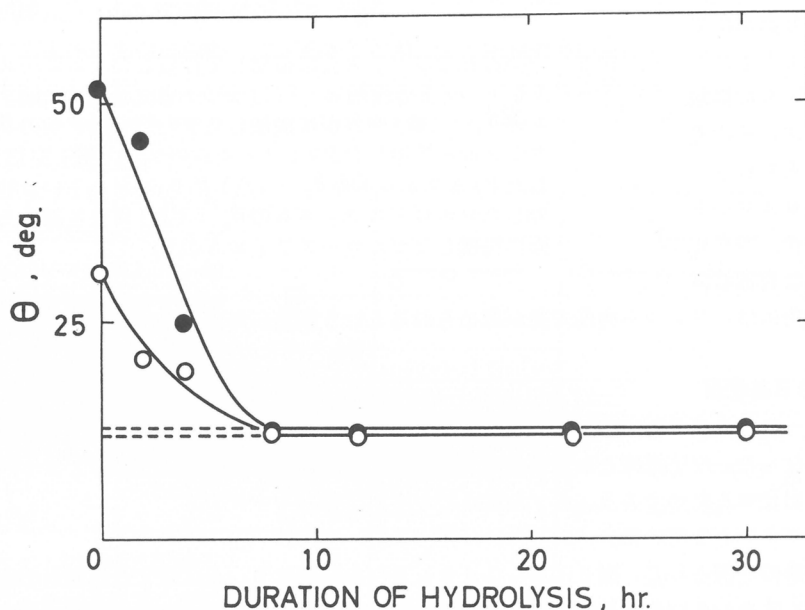


図7 加水分解に伴うフェニルウレタン化セルロースフィルム (Visking) の接触角変化；(○) θ_r ；(●) θ_a ；(-----) 未反応フィルム

4. 考 察

図3, 4, 5および表Iによると, PVAでは θ_a は θ_r よりはるかに大きく, セルロースの場合には θ_a と θ_r との差はきわめてわずかである。このPVAの結果は, 接触角のヒステレシスの大きく異なる好例である。PVAはビニル型高分子であり, 疎水性の主鎖骨格 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ に親水性の側鎖 $-\text{OH}$ が結合している。もしも水と接している界面におけるPVAセグメントの運動性が高ければ, 界面のエネルギー状態に応じて, 疎水基と親水基が特定の方向に配列することも可能であろう。もしも図9(左)に示したように, 空気/高分子界面においては疎水基が空気面に向き, 水/高分子界面に

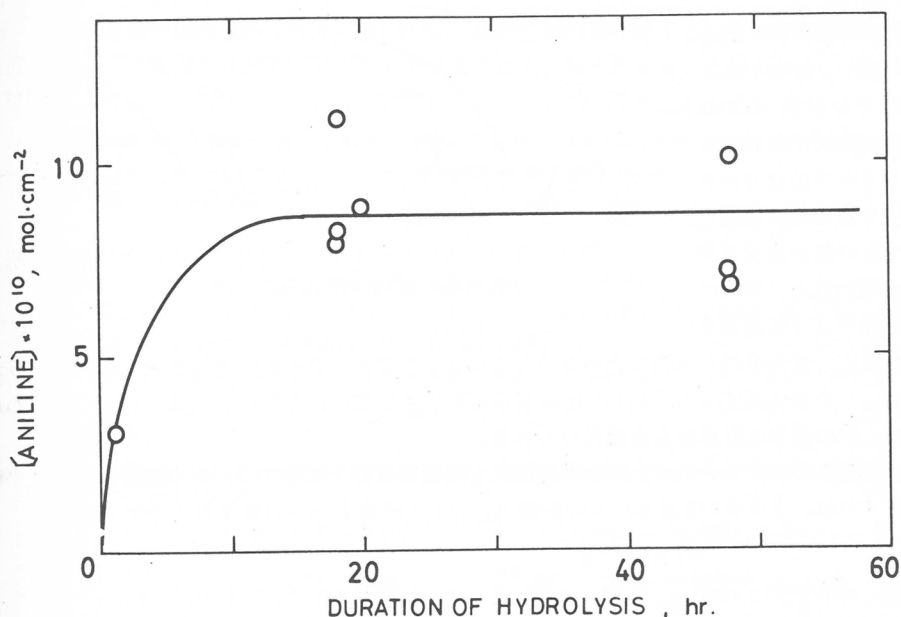


図8 フェニルウレタン化セルロースフィルム (Visking) の加水分解によって遊離したアニリン量

表Ⅱ ウレタン化されたセルロースおよびPVAフィルムの表面OH基の密度 (C_s) と表面OH基1コあたりの面積 (A_s)

	$C_s \times 10^{10}, \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$			$A_s, \text{\AA}^2$		
	Cellulose		PVA	Cellulose		PVA
	CELLOPHANE	VISKING		CELLOPHANE	VISKING	
n-BUTYLISOCYANATE	8.0	10.6	8.7	20	16	19
PHENYLISOCYANATE	8.2	10.3	4.6	21	16	37
α -NAPHTHYLISOCYANATE	2.1	2.1	1.3	80	80	129

においては親水基が水面にも向くとすれば⁶⁾, PVAの場合に θ_a が θ_r よりはるかに大きいという結果を説明することができる。すなわち前進の場合には親水面から疎水面に水が移動するため接触角は大きく、後進の場合はその逆であるため、接触角は小さくなる。図4にみられるように、もしもPVAの酸化が進めば、表面はより疎水性になるためにヒステレシスは減少するであろう。図2に見られるように、高分子の種類によって接触角が異なるという事実も、空気面上に疎水基が配列する程度が高分子の種類によって異なるということによって説明することができる。

一方、セルロースの場合は、図9(右)に示したように、その分子構造から考えて、たとえ側鎖あるいはヘキソース環の再配列が起こったとしても、疎水性と親水性との交換度はきわめて低いと思われる。すなわち、いかに分子鎖が配列していてもエネルギーの高い親水基が多少とも空気面に向いてしまう。従って、水に対する接触角は低く、 θ_a と θ_r の差も小さいと考えられる。しかし、セルロースの表面をウレタン化すると疎水基が導入される結果、図6に見られるように接触角のヒステレシスが顕著に現われるようになる。

セルロースがPVAよりも接触角が低い、すなわちより親水性であるというのは、図9に模式的に示したように、セルロースのほうがPVAよりも親水性の原因となるOH基の表面密度が高いためと思われる。実際にも表Ⅱが示すように表面ウ

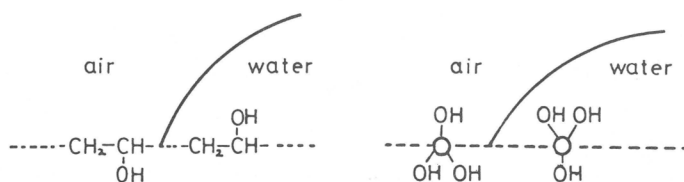


図9 空気／高分子および水／高分子界面における疎水基および親水基の配向の模式図の二例

レタン化反応と蛍光分析とを組み合わせることによって求めたOH基密度はセルロースのほうが明らかに高い。この表面反応から求めたOH基密度が真の表面密度に等しい、あるいはそれにきわめて近いことは、次の簡単な計算からも裏付けられる。

もしもOH基がセルロースフィルムの内部にも表面にも均一に分布し、かつ表面は完全に平滑であると仮定すれば、1コのOH基あたりの面積 $A_{s,calc}$ は次式から計算することができる。

$$A_{s,calc} = \left(\frac{d \cdot N_L}{M_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \cdot 10^{-16} \quad (\text{単位: } \text{\AA}^2) \quad (1)$$

ここで d はセルロースの比重 ($1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、 M_0 はOH基1コあたりのモル重量 ($52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 N_L はアボガドロ数である。セルロースのこれらの特性値を上式に入れると $A_{s,calc}$ は $15 \text{ \AA}^2$ と計算される。この計算値が近似値であることを考慮すると、表Ⅱに示した n -ブチルウレタン化およびフェニルウレタン化から求めた $16 \sim 21 \text{ \AA}^2$ という値と $A_{s,calc}$ との一致は満足すべきものである。 α -ナフチルウレタン化の場合の A_s が $80 \text{ \AA}^2$ と大きいのは、ナフチルイソシアネートの分子サイズが大きいという立体障害のために、フィルム表面上のすべてのOH基がウレタン化反応に関与できなかったためと思われる。いずれにしてもセルロースへのウレタン化は表面のみに限られていると結論することができる。一方、PVAの場合には三種類のイソシアネートにより A_s はそれぞれ異なっている。 α -ナフチルウレタン化ではセルロースの場合と同じ理由で A_s が大きくなったのであろう。逆に分子サイズの小さい n -ブチルイソシアネートの場合には、若干PVAフィルムの表面が柔らかく、その内部にまでウレタン化が進行したためと考えられる。式(1)にPVAの特性値を入れて $A_{s,calc}$ を求めるとセルロースの場合と同じく $15 \text{ \AA}^2$ となる。ここで用いたイソシアネートの中では最も正常な表面反応を与えると考えられるフェニルウレタン化の場合の A_s が $37 \text{ \AA}^2$ であるということは、表面OH基密度が、セルロースよりもPVAのほうが半分程度低いことを示している。この結果は、水に対する接触角はPVAのほうがセルロースよりも高いという結果とよく一致する。

5. ま と め

上述のことから親水性高分子の表面特性について次のようにまとめることができる。親水性の高い高分子材料を乾燥状態にて水に対する接触角を測定するのは困難であるが、あらかじめ吸水平衡に保っておいてから測定すると接触角は経時変化を示さず、一定値を与える。この接触角は、含水高分子と言えども高分子の種類によって異なる。これは、表面自由エネルギーを下げようとする熱力学的要請、すなわち親水基が内部に向き、疎水基が外部に向くという傾向が高分子の種類によって異なるためと思われる。セルロース系以外の親水性高分子の接触角のヒステレシスが高いという事実は、親水基と疎水基が表面においてかなり動きやすいことを示唆している。この側鎖の可動性の結果、PVAは多くのOH基を分子中にもつにもかかわらず、接触角は高くなると考えられる。それに反し、セル

ロースはその主鎖骨格構造から考えてもOH基が選択的に内部に向くというのは困難である。そのためにセルロースの接触角は低く、ヒステレシスも少なく、親水性は高いと思われる。トルエン中ではこの表面のOH基のみがウレタン化反応を受ける。この表面化学反応から求まるセルロースの表面OH基密度は $9 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、PVAフィルムはその約半分の $5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ である。

参 考 文 献

- 1) 筏義人, 松永忠与, 日本接着協会誌, 15, 18, 91 (1979) .
- 2) Y. Ikada, T. Mita, F. Horii, I. Sakurada, and M. Hatada, Radiat. Phys. Chem., 9, 633(1977).
- 3) T. Mstsunaga and Y. Ikada, ACS Symposium Series, in press.
- 4) S.S. Simons, Jr. and D.F. Johnson, Anal. Biochem., 82, 250 (1977).
- 5) B.R. Ray, J.R. Anderson and J.J. Schalz, J. Phys. Chem., 62, 1220(1958).
- 6) F.J. Holly and M.F. Refojo, J. Biomed. Mater. Res., 9, 315 (1975).
- 7) P. Luner and M. Sandell, J. Polym. Sci., Part c, No.28, 115 (1969).

機能性交互共重合体

小林 英一， 古川 淳二
E. Kobayashi, J. Furukawa

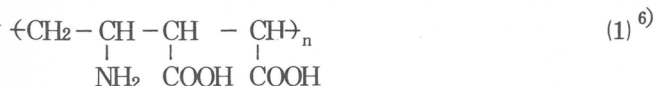
1. 緒 言

これまでに、種々の交互共重合体が合成され、それらの持つ新しい機能や性質が注目されている¹⁾。この報文では、交互共重合機構に関するその後の研究成果と、新しい機能を有する2.3のポリマーの合成とその機能について述べる。

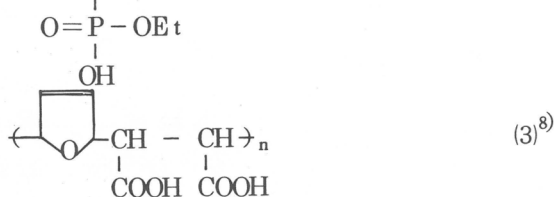
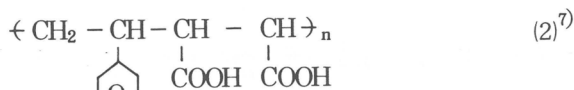
これまでの研究によると、ジオレフィンとアクリル系モノマーとの交互共重合は、ジオレフィンとアクリル系モノマー及び錯化剤として用いた EtAlCl_2 が1:1:1組成の三成分錯体を形成し、この錯体が重合するために可能となる。 VOCl_3 などを少量添加すると、 EtAlCl_2 はアクリル系モノマーの百分の一モル程度でよい。しかし、オレフィンとアクリル系モノマーとの交互共重合では、アクリル系モノマーとはほぼ等モルの錯化剤が必要となり、上述の例とは大きな差があることがわかる^{2,4)}。合成研究の立場からみると、何故両反応系でこのような大きな差があるのかは興味ある点である。両反応系では、かなり異なった反応機構を取っている可能性も考えられる。従って、これまでに交互共重合機構の研究があまり進んでいないオレフィンとアクリル系モノマーとの交互共重合機構を、二種の電子供与性モノマーと一種の電子受容性モノマーを用いる三成分交互共重合によって、三成分交互共重合体の組成から検討を試みた⁵⁾。ここで言う三成分交互共重合体とは、電子供与性モノマーと電子受容性モノマーが交互に配列した三成分共重合体を意味する。

ジオレフィンとアクリル系モノマーとの交互共重合体は耐油性ゴムとして、ジオレフィンと α -オレフィンとの交互共重合体は汎用ゴムとして優れた性質を有しているが¹⁾、オレフィン-アクリル系モノマーの交互共重合体は合成のために多量の触媒を使用する点からみて、工業化には問題がある。Du Pont社では、交互共重合体の T_g の研究から、 T_g が比較的低いエチレン-アクリル酸エステルランダム共重合体が合成ゴムとして有望であることを明らかにした。本報告では、新しいオレフィン-オレフィン系の交互共重合体を合成し、特徴ある機能を利用した新しい原材料の開発の試みを述べる。

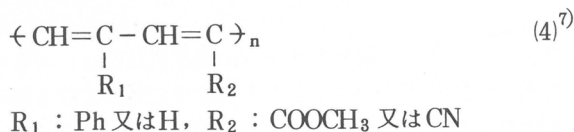
従来、水溶性ポリマーは土壌安定剤、フロクキュラント剤、乳化剤、合成糊や増粘剤などに利用されているが、本報告では水溶性キレート型交互共重合体と重金属イオンとの錯体形成態について述べる。水溶性交互共重合体としては、次のものが合成された。



* 東京理科大学理工学部工業化学教室，278 野田市山崎



他方、(1)の両性電解質ポリマーは合成膜として物質分離に対して特徴を有しているようである。また、(2)のリン酸ジエステル誘導体はキレート剤として興味ある化合物である。これらとは異なる(4)の交互共重合体の合成も試みたが、分子量の十分に大きいポリマーの合成には成功していないので、有機電導性ポリマーとしての機能を検討するまでには到っていない。



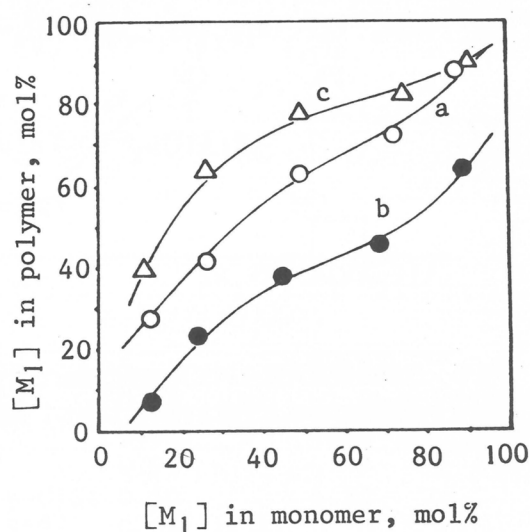
2. ルイス酸を錯化剤として用いたスチレン誘導体と アクリル系モノマーとの三成分交互共重合⁵⁾

アクリル系モノマーとしてはアクリロニトリル (AN) 又はメタクリル酸メチル (MMA) を、スチレン誘導体としてp-クロロスチレン (p-ClSt), スチレン (St), p-メチルスチレン (p-MeSt), p-メトオキシスチレン (p-MeOSSt) を用いた。錯化剤は EtAlCl_2 である。三成分交互共重合の結果の一部を Table. 1 に示す。三成分交互共重合体はほぼ 50 モル%の AN 単位を含んでおり、残りの 50 モル%はスチレン誘導体単位である。仕込み条件によって共重合体中のスチレン誘導体間の比率がどのように変化するかを検討するため、Fig. 1 のような整理を行なった。

Table 1. Terpolymerization of AN-St-p-ClSt

monomer			AN		EtAlCl ₂		polym, yield			monomer unit in		
mmol			mol%		mmol		%		polymer, mol%		polymer, mol%	
AN	ST	p-ClSt							AN	St	p-ClSt	
15.2	13.8	1.56	49.7	7.6	6.3	50.8	43.9	5.3				
15.2	7.8	4.2	55.9	7.6	5.7	52.4	36.2	11.4				
15.2	5.2	8.2 ₃	53.1	7.6	4.2	50.3	32.0	17.7				
15.2	2.6	12.6	50.0	7.6	4.5	50.9	22.2	26.9				
15.2	0.8 ₇	14.9	49.2	7.6	5.6	51.0	15.8	33.2				

toluene 15ml, polymerization temp. -30 °C



- (a) MMA-St(M_1)-p-ClSt(M_2)
(b) MMA-St(M_1)-p-MeSt(M_2)
(c) MMA-p-MeSt(M_1)-p-ClSt(M_2)

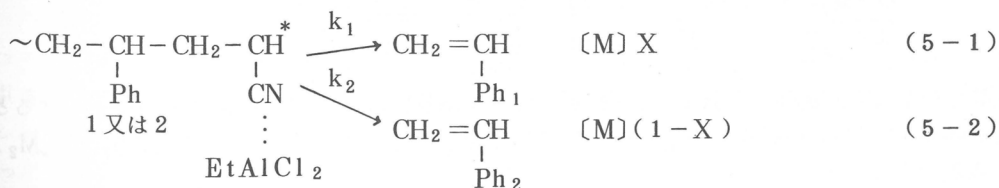
Fig. 1. Relation between M_1 in feed and M_1 content in terpolymer

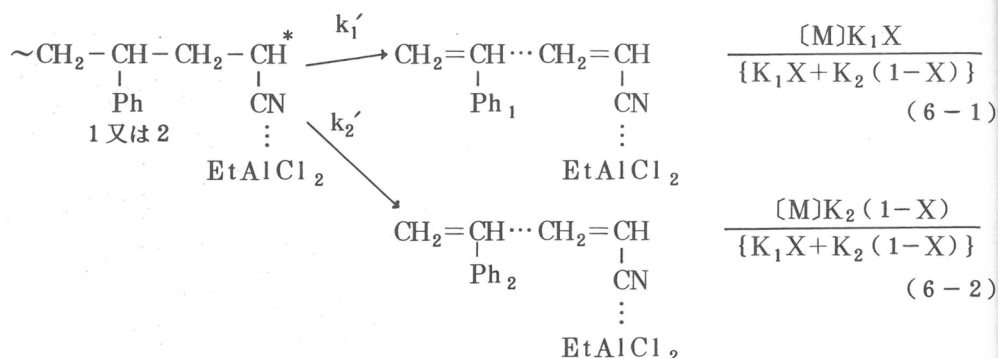
$$p\text{-MeOS}t > p\text{-Me}St > St > p\text{-Cl}St$$

この序列はスチレン誘導体のラジカル重合性の順序とは逆で、カチオン重合性の順序と一致する。このような交互共重合の活性種はラジカルと推定されており、また、副反応として併発するスチレン誘導体のカチオン重合体はシクロヘキサン又はアセトニトリルで除いてある。

今，反応機構として，(5-1)と(5-2)又は(6-1)と(6-2)の場合を考えてみる。

(5-1)と(5-2)はアクリロニトリル活性末端に、スチレン誘導体1と2が競争的に付加する場合で、スチレン誘導体の付加にひき続いてアクリロニトリルが反応して重合が進行する。(6-1)と(6-2)は活性末端と二種の三成分錯体の競争反応で、アクリル系モノマー単位を50モル%含む共重合体が得られることは容易に理解できる。





もし、三成分交互共重合が(5)又は(6)の機構で進むならば、 $\alpha[M_1]/\alpha[M_2] \sim [M_1]/[M_2]$ のプロットは直線になると予想される。しかし、実験データーのプロットはFig. 2に示すように曲線となった。

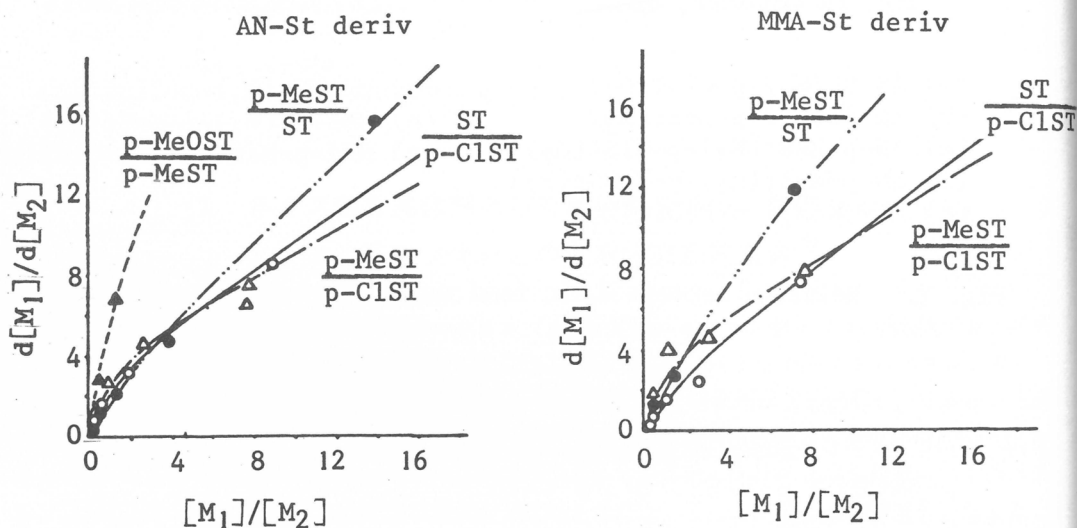


Fig. 2. Relation between $[M_1]/[M_2]$ in feed and $d[M_1]/d[M_2]$ in terpolymer

従って、この三成分交互共重合は単純な(5)又は(6)の機構ではないことが判明した。そこで、(5)と(6)が共に関与する機構を仮定すると、 $\alpha[M_1]/\alpha[M_2]$ は(7)で書き現わせる。

$$\frac{\alpha[M_1]}{\alpha[M_2]} = \left(\frac{X}{1-X} \right) \frac{k_1(K_1 - K_2)X + k_1K_2 + k'_1K_1}{k_2(K_1 - K_2)X + k_2K_2 + k'_2K_2} \quad (7)$$

(7)において、 $[M_1]/[M_2] \rightarrow$ 小と仮定すると(8)が得られ、 $[M_1]/[M_2] \rightarrow$ 大と仮定すると(9)が得られる。すなわち、Fig. 2の原点近くの接線の勾配から(8)の値が、 $[M_1]/[M_2]$ の大きな所の接線勾配から(9)の値が求まる。

$$\frac{\alpha[M_1]}{\alpha[M_2]} \bigg/ \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right) = \begin{cases} \frac{k_1 + k'_1 (K_1/K_2)}{k_2 + k'_2} & (X \rightarrow \text{小}) \\ k_1/k_2 & (X \rightarrow \text{大}) \end{cases} \quad (8)$$

Fig. 2 から求めたそれぞれの値をまとめてTable 2に示す。

Table 2.

	k_1/k_2	$\{k_1 + k'_1 (K_1/K_2)\} / (k_2 + k'_2)$
AN-St-p-ClSt, MMA-St-p-ClSt radical copolymn. St-p-ClSt ^a)	0.75	2.45
AN-St-p-MeSt, MMA-St-p-MeSt radical copolymn. p-MeSt-St ^a)	1.05	1.85
AN-p-MeSt-p-ClSt, MMA-p-MeSt-p-ClSt radical copolymn. p-MeSt-p-ClSt ^a)	0.60	4.30
	0.65	

a) The values for radical copolymerization were quoted from references

Table 2 には、文献より取ったラジカル重合における k_1/k_2 値を併記した。(8)は三成分錯体の重合の項を含んでおり、 $k'_1 K_1 > k'_2 K_2$ の関係が成立していることがわかるが、目下、 K_1 と K_2 の値を実測中なので、 K_1 が大なる場合には k'_1 も大となるかどうかは明確にできよう。また、(10)の関係から e_i^* の評価も可能であるが、 e_i と e_i^* は近似的に同じとみなしてよいかどうかは今後の検討課題である。

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{AN-st}_1}}{k_{\text{AN-st}_2}} &\doteq k_{ij} \\ &= P_i Q_j e^{-e_i e_j} \\ &= (Q_{\text{st}_1} / Q_{\text{st}_2}) - e_{\text{AN} \rightarrow \text{al}}^* (e_{\text{st}_1} - e_{\text{st}_2}) \end{aligned} \quad (10)$$

上述のように、アクリル系モノマーとスチレン誘導体との交互共重合では、三成分錯体の重合の他に錯体を形成していないモノマーも重合に参加することがわかった。同様なことは、アクリロニトリルと塩化ビニル³⁾ 又はベンゾフラン⁴⁾ の系でもみとめられている。このような系の三成分錯体の重合反応性は、アクリロニトリル-ブタジエン系の三成分錯体の重合反応性と比較し、かなり低いものと考えられる。

3. 両性電解質交互共重合体の合成とその機能⁶⁾

フラン又はチオフェンと無水マレイン酸にBPOなどのラジカル開始剤を加えて共重合すると、交互共重合体が得られる。交互共重合体の加水分解物は水溶性ポリマーで ((3)参照)、種々の重金属イオンと錯体を形成する。その安定度定数はエチレン-マレイン酸交互共重合のそれより 10^2 程度大となった⁸⁾。この成果をもとに2.3の水溶性キレートポリマーの合成を試みた。

N-ビニルサクシンイミドと無水マレイン酸を混合すると発熱して融解するが、この系の $^1\text{H-NMR}$

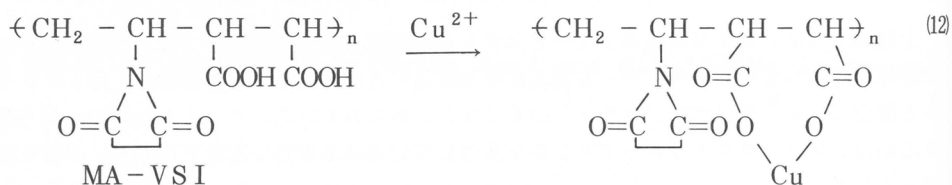
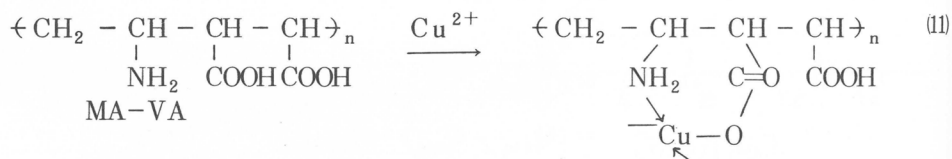
を測定してみると、両モノマー間に相互作用が働いていることがわかった。この系にBPOを加えて加熱すると1:1組成の共重合体を得られた。この共重合体を塩酸で加水分解すると、(1)の両性電解質ポリマーが得られた。このポリマーは水溶性で重金属イオンと錯体を形成する。K値は $10^3 \sim 10^6$ である (Table 3)。

Table 3. Equilibrium constant of metal ions with MA-VA and MA-VSI at 30 °C

M^{2+}	pH	Supporting electrolyte	equilibrium constant K	
			MA-VA ^a	MA-VSI
Cu^{2+}	5	None	2×10^5	4×10^2
		1M $NaNO_3$	3×10^4	4×10^2
	7.2	None	4×10^4	3×10^3
		1M $NaNO_3$	3×10^4	7×10^2
Hg^{2+}	5	None	2×10^4	3×10^2
		1M KCl	2×10^3	10^2
	9	None	3×10^6	4×10^4
		1M KCl	10^4	10^2

a A 95% hydrolysis product prepared by hydrolysis of MAn-VSI in 1N hydrochloric acid at 140 °C for 24 hr: C, 44.74; H, 5.62; N, 8.39; C/N, 6.2.

錯体は(11), (12)のようなものと推定できるが、K値は低分子 β -アミノ酸のそれとよい一致を示した。従って、水溶性高分子キレート剤のK値は高分子化することによって特に減少するとは考えなくともよさそうである。



従って、 α -アミノ酸型高分子キレート剤の方がより有望であろうと推定される。

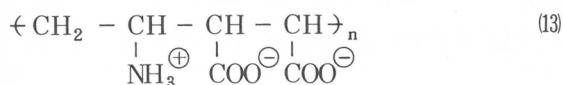
(1)の両性電解質ポリマーをDMSO- H_2O (70:30) 溶媒に溶解させ (6wt %), 水銀上に流して膜を作ると、透明度の良いフィルムが得られる。膜はアセトン-水混合溶媒につけて洗いDMSOを完全に除いた。含DMSO膜を直ちに水で洗うと、膜は失透する。水洗した膜の含水率は約15%である。この膜を200°Cで加熱すると、容易に脱水反応を起こし、五員環ラクタムを形成し、アミノ基は γ' 位のカルボキシル基と分子内水素結合を形成していることがわかった。

この両性電解質膜を用いて、2,3の低分子化合物の透析実験を行なった所、Table 4の結果が得られた⁹⁾。膜の厚さは0.095~0.051mmである。

Table 4. Diffusion constant of low molecular compounds at room temperature

	Mol. weight	D, cm ² /sec
NH ₄ Cl	53.5	1.2 x 10 ⁻⁸
urea	60.1	1.6 x 10 ⁻⁸
glycine	75.1	1.7 x 10 ⁻⁹
alanine	89.1	1.6 x 10 ⁻⁹

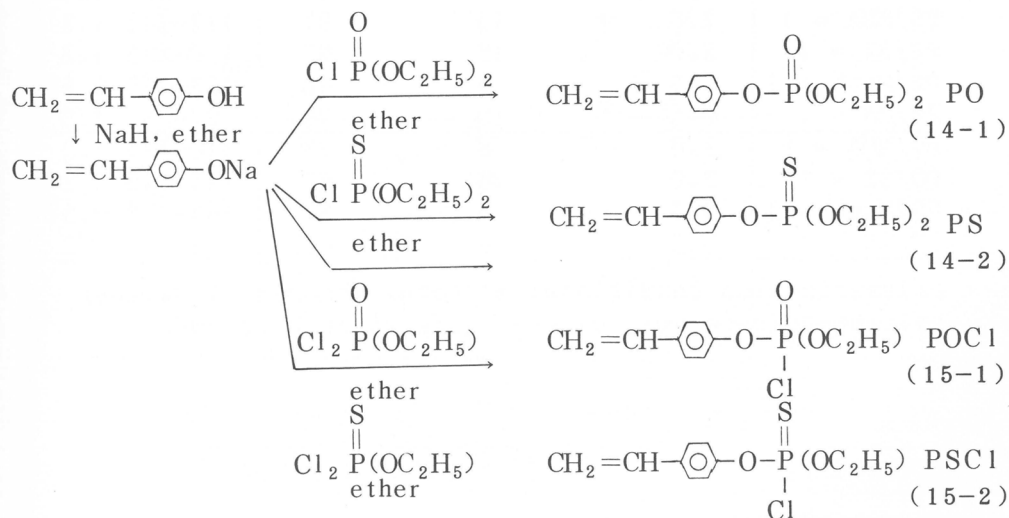
本実験のpH領域（5～7）では、膜は下記(13)の荷電状態を取るであろう。



従って、尿素のような中性分子は分子量の大小によって透過性が支配されるが、荷電分子の場合には分子量と荷電状態によって透過性が支配されよう。このように考えると、分子量にそれ程大きな差がない尿素とアミノ酸の拡散定数に one order の差が生じることが理解できる。

4. 含リン交互共重合体の合成とその性質^{7,10)}

ビニルフェノールの利用の一つとして、フェノール性OH基を他の置換基でおきかえ、新しいモノマーの合成とその交互共重合を試みた。モノマーの合成ルートを下に示す。



これらのモノマーの構造は元素分析，IR，¹H-NMR等で確認した。¹H-NMRの一例をFig.3に示す。 δ 1.36 (6H) にエステル基のメチルプロトン， δ 4.20 (4H) にメチレンプロトンの double quartet， δ 7.30 (4H) に芳香環プロトンの AB quartet， δ 5.20，5.63，6.6 にはビニルプロトン (3H) の double doublet がみとめられる。

PO, PS, POC l, PSC l は AIBN 等のラジカル開始剤や BF₃ · OEt₂ 等のカチオン触媒で

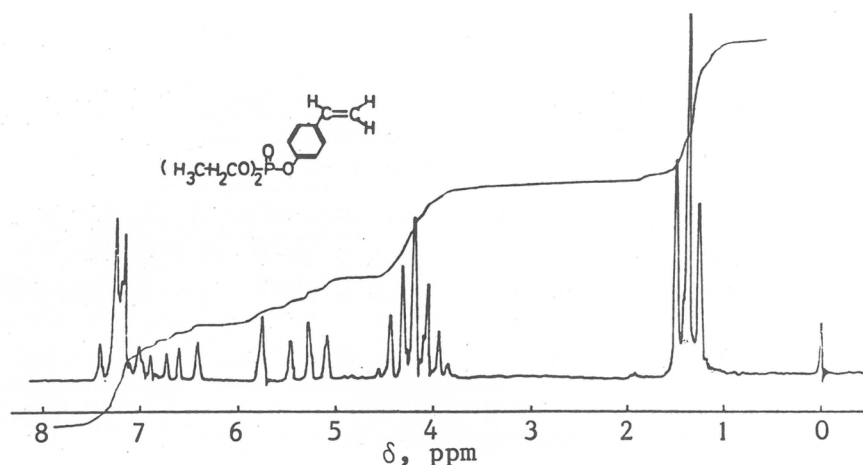


Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of PO monomer in CDCl_3 at 35°C

単独重合する。また、メタクリル酸メチル、スチレン、無水マレイン酸等と、ラジカル共重合もするが、それらの一例をTable 5に示す。モノマーのQ-e値を求めるとTable 6に示したようになり、PO、PSは電子供与性の大きいモノマーであることがわかる。

Table 5. Copolymerization of PS and PO with MMA, ST, Manh and MA at 60°C

Monomer ^{a)} molar ratio	AIBN % based on monomer	Polymn, time hr	Polymer yield %	Tm $^\circ\text{C}$	$\overline{M}_w$ $\times 10^{-3}$
PS/MMA = 1	2.0	15	97	112-115	1.2
PS/ST = 1	2.0	15	97	110-115	5.2
PS/Manh = 1	0.5	3	48	168-175	0.68 ^{b)}
PS/MA = 1	0.5	10	76	87-93	1.8
PO/MMA = 1	2.0	8	73	110-115	1.2
PO/ST = 1	2.0	8	62	115-118	3.2
PO/Manh = 1	0.5	3	57	163-172	0.52 ^{b)}
PO/MA = 1	0.5	10	42	96-110	2.2

Polymerization conditions: a) total monomer, 7~11 mmol solvent-toluene 4ml. b) $[\eta]$, dl/g at 30°C in DMF.

Table 6. Monomer reactivity ratios r_1, r_2 and Q-e values for PS and PO at 60°C by AIBN in toluene

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	e_1	Q_1
PS	MMA	0.25	0.25	0.063	-1.27	1.54
	ST	1.15	1.10	1.27	-1.29	2.15
PO	MMA	0.20	0.20	0.04	-1.39	1.78
	ST	1.05	1.25	1.31	-1.32	2.08

これらのモノマーはFig. 4からわかるように、無水マレイン酸と交互共重合し、交互共重合体の分子量は十分に大きいものとなった。POC1, PSC1も無水マレイン酸と交互共重合し、分子量の大きいポリマーが得られた。

PO, PSのホモポリマー及び共重合体の難燃性試験の結果をTable 7に示す。難燃性試験はJIS K6705-1972法を用いて行なった。ポリマー又はポリマーの混合物を溶融し、 1 cm^3 角に成型したものに径1.6mmの穴を開けて径1.4mmのニクロム線を通し、ニクロム線100mm長さあたり70Wになるように10分間通電した。

PO系とPS系を比較してみると、PO系の難燃性の方が勝れている。共重合体の難燃性はホモポリマーの混合物に比較してやや劣るようである。他方、ホモポリマーの混和にロール法を用いると、均一な混合物にすることはやや困難であるが、含リンモノマーの共重合体は他のポリマーとの混和性が良いのが特徴である。従って、これらの共重合体は高分子難燃剤としての用途が期待できる。

POC1, PSC1のホモポリマー及び共重合体は2%NaOH水溶液を用いて70℃で容易に加水分解され、水溶性ポリマーとなった。これらのポリマーと重金属イオンとの錯体形成能を平衡透析法を用いて評価した。結果をTable 8に示す。K値は低分子リン酸エステルのとほぼ同じ程度となり、高分子化にともなうK値の低下は無視してよいようである。金属イオンの溶媒抽出分析法にならない、混合金属イオン系を用いて分配係数から選択的錯体形成能を評価すると、Table 9に示すように、これらのポリマーは Hg^{2+} に対して大きな選択性を有することが明らかになった。これらの結果は水溶性キレートポリマーの有用性を示唆すると思われる。

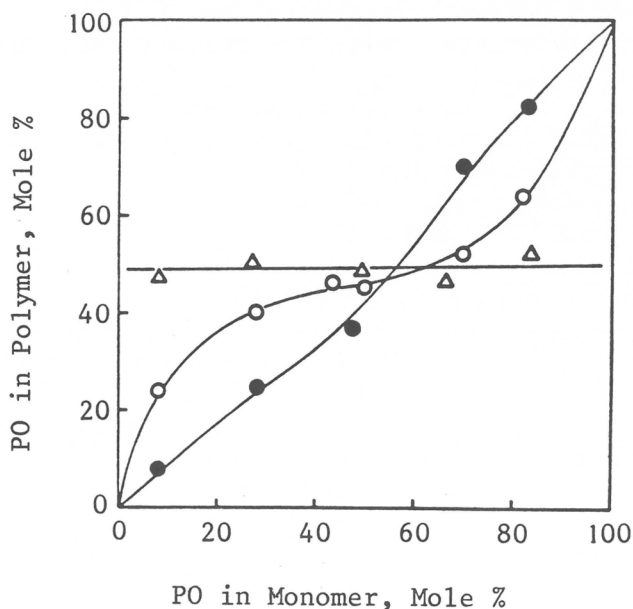


Fig. 4. Copolymer compositions of PO in relation to monomer composition

○PO-MMA, ●PO-ST, △PO-Manh

Total feed monomer; 10 mmol/10 ml in toluene

AIBN; 0.1 mol % with respect to feed monomers

Table 7. Flame resistance

sample ^{a)}	ignition delay ^{b)}		flame continuing ^{c)}		P wt %
	period	sec	period	sec	
Poly-MMA		20		120	0
Copoly-PS-MMA		50	soon extinguished		5
Copoly-PO-MMA	no ignition		chared		5
Poly-MA		17		120	0
Copoly-PS-MA		80	soon extinguished		4
Copoly-PO-MA	no ignition		chared		4
Poly-ST		48		120	0
Copoly-PS-ST		80	soon extinguished		4
Copoly-PO-ST	no ignition		chared		4
Poly-E		30		150	0
Poly-PS+Poly-E	no ignition		chared		1
Poly-PO+Poly-E	no ignition		chared		1
Poly-PS+Poly-MMA	no ignition		chared		1
Poly-PO+Poly-MMA	no ignition		chared		1

The flame resistance was evaluated by the modification of JIS K6705-1972.

a) Poly-MMA = Polymethylmethacrylate, Poly-MA = Polymethylacrylate, Poly-ST = Polystyrene, Poly-E = Polyethylene.

b) The time until the polymer was ignited.

c) The flame continuing time after stopping the current.

Table 8. Equilibrium constant of metal ion with diester of phosphoric acid polymer at 20 °C.

Metal ion	pH	Supporting electrolyte	Equilibrium constant K (mol/l) ⁻¹ a)					
			POH	PSH	POH-Manh	PSH-Manh	PSH-MMA	PSH-ST
Hg ²⁺	4	1 M KCl	5×10 ⁵	7×10 ⁶	4×10 ⁵	2×10 ⁶	1×10 ⁶	2×10 ⁷
	7		5×10 ⁵	2×10 ⁶	3×10 ⁵			
	9		6×10 ⁵	3×10 ⁶	4×10 ⁵			
UO ²⁺	3	1 M NaNO ₃	5×10 ⁷	2×10 ⁸	6×10 ⁶	3×10 ⁶	2×10 ⁶	7×10 ⁶
	5.5		8×10 ⁷	3×10 ⁸	7×10 ⁶			
Cu ²⁺	4	1 M KCl	7×10 ⁵	4×10 ⁴	5×10 ⁵	4×10 ⁵	1×10 ⁵	4×10 ⁵
Fe ³⁺	3	1 M KCl	8×10 ⁸	3×10 ⁸		2×10 ⁸		
Ca ²⁺	4	1 M KCl	2×10 ⁵	3×10 ⁴				
	9		1×10 ⁵	1×10 ⁴				

a) The equilibrium constants K were calculated as the number of monomeric units which can be complexed with one metal ion is approximately 2 for polymer.

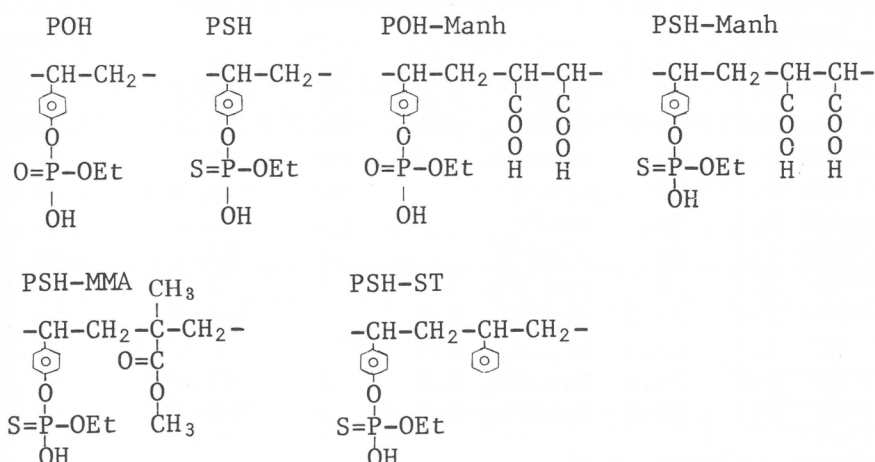


Table 9. Distribution ratios of metal ions between an aqueous solution and polymer

M ⁺	Distribution ratios of metal ions D					
	PSH-Manh			PSH		
	pH 3 a)	pH 5 a)	pH 3 b)	pH 3 a)	pH 5 a)	pH 3 b)
Ca ²⁺	1.1	0	0.8	0	5.0	5.8
Co ²⁺	0.9	0.3	0.5	0	5.2	4.3
Cu ²⁺	10.7	6.1	1.6	0	6.5	3.7
Fe ³⁺	0.3	0	2.9	4.0	—	3.5
UO ₂ ²⁺	6.0	2.0		3.4	2.0	
Hg ²⁺			33.0			22.0

Values were determined by dialysis method for 25 ml of 1M KCl solution containing about $1 - 5 \times 10^{-4}$ mol/l of total metals. Polymer concentration was 3×10^{-3} mol/l.

a) Equimolar mixture of Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and UO₂²⁺.

b) Equimolar mixture of Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Hg²⁺.

5. アセチレン系交互共重合体^{7, 11)}

ポリアセチレンは有機電導性材料として検討されているが、酸化されやすく、また有機溶媒に不溶である。従って、有機溶媒に可溶でかつ耐酸化性の高い有機電導性ポリマーを合成する目的で本研究を行なった。モノマーとしては電子供与性アセチレン誘導体と電子受容性アセチレン誘導体を用い、交互共重合体の合成を試みた。結果をTable 10に示す。EtAlCl₂存在下、仕込みモノマー比が50 : 50であると、1 : 1組成の共重合体が生成するが、分子量はかなり低い。ラジカル開始剤のみで共重合すると、重合収率も低く、電子受容体成分に富んだ共重合体が得られた。

Table 10. Copolymerization of PA and MP or DAD at 20 °C

PA	Acceptor (A)/PA monomer			Catalyst	Polymn. time		Yield	(A) in polymer 2
mmol	(A)	mmol	mol%	mmol	hr	%		mol%
9.1	MP	9.1	50	Et ₃ Al	6.8	20	trace	—
9.1	MP	9.1	50	EtAlCl ₂	6.8	20	59.3	53.6 ^{c)}
9.1	DAD	9.1	50	EtAlCl ₂	6.8	20	44.5	54.7
9.1	MP	9.1	50	BPO ^{a)}	55	7.0		69.3 ^{d)}
9.1	DAD	9.1	50	BPO ^{a)}	55	16.0		64.1
9.1	DAD	9.1	50	AIBN ^{a)}	57	22.6		68.1
9.1	MP	2.3	20.2	EtAlCl ₂	2.0	2	8.8 ^{b)}	32.5
9.1	MP	3.4	27.2	EtAlCl ₂	3.0	4	16.3 ^{b)}	38.6
6.4	MP	5.7	47.1	EtAlCl ₂	4.5	7	4.5 ^{b)}	48.3
2.7	MP	6.8	71.6	EtAlCl ₂	5.5	7	11.2 ^{b)}	55.6
1.8	MP	9.1	83.5	EtAlCl ₂	6.8	3	20.3 ^{b)}	51.4

solvent toluene, 5 ml.

a) polymn. temp., 70 °C. 2.0 wt% of BOP or AIBN was used.

b) calculated based on MP.

c) $\overline{M}_n$ = 750

d) $\overline{M}_n$ = 630

Table 11. Copolymerization of PA and acetylenic acceptor monomer by transition metal catalysts at 20 °C.

Acceptor Al-compd.		Transition metal compd. ^{a)}		Polymn. time	Polymer 2		
monomer					Yield (A)	in polymer	M _n
(A)		mmol		hr	%	mol%	
MP	Et ₃ Al	VO(acac) ₂	0.45	20	9.4	—	940
		Cr(acac) ₃	0.045	20	trace	—	—
		WCl ₆	0.045	20	6.8	—	—
	EtAlCl ₂	VO(acac) ₂	0.45	20	10.1	58.2	1350
		Cr(acac) ₃	0.045	20	26.1	55.0	1310
		Fe(acac) ₃	0.63	20	23.4	53.7	2110
		Co(dm _g) ₂	0.63	20	68.6	50.3	1550
		Mn(acac) ₃	0.063	20	58.0	—	1960
		WCl ₆	0.063	20	64.5	63.2	2160
					5.5 ^{b)}	36.8 ^{b)}	2600
		MoCl ₅	0.063	20	58.3	67.4	1420
				18.3 ^{b)}	5.8 ^{b)}	—	
CA	EtAlCl ₂	Co(dm _g) ₂	0.63	10	48.6	—	980
		Mn(acac) ₃	0.063	13	52.0	56.3	910
		WCl ₆	0.063	13	83.5	52.6	860
					trace ^{b)}	4.3 ^{b)}	—
DAD	EtAlCl ₂	WCl ₆	0.063	10	28.5	53.2	880
		MoCl ₅	0.063	10	18.6	55.1	1060

Polymerization conditions: PA 9.0 mmol, acceptor monomer 9.0 mmol, Al-comp. 6.8 mmol, toluene 10 ml.

a) (acac) acetylacetone, (dmgl) dimethylglyoxime.

b) methanol insoluble polymer 1.

EtAlCl₂に遷移金属化合物を添加すると、例えばWCl₆やMoCl₅の場合には、共重合体収率も高く、共重合体の分子量もやや大きいものが得られた (Table 11)。アセチレンとメチルプロピオレイトの組合せでも、1:1組成に近い共重合体が生成するが、その分子量は1000程度である。共重合体は黄橙色、或は褐色であり共役系はそれ程長くないことがわかった。ポリマーのCCl₄溶液にI₂を加えると、Fig. 5の結果となった。300と350nmに吸収を有するが、ポリアセチレン-I₂コンプレックスの場合には共役係が長いのではるかに長波長領域に吸収を示す。アセチレン-メチルプロピオレイト共重合体のIRより、ポリマーのミクロ構造がわかった。メタノール可溶のPolymer2はcis、メタノール不溶部のPolymer 1はtransである。これより、本触媒によるアセチレン誘導体の共重合では、複数種類の活性点が存在していることがわかった。今後の問題点は、分子量のさらに大きな交互共重合体を合成することと、共役系の長いポリマーをどのような方法で合成するかにある。これらについては目下検討中である。

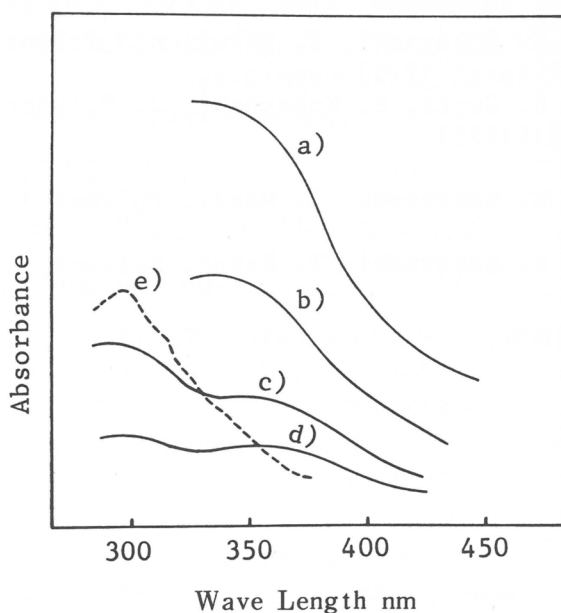


Fig. 5. Electronic spectra of the intermediate complex of PA-MP copolymer with iodine in CCl₄ at 25 °C

Polymer concentration: a) 2.58×10^{-3} mol/l
b) 1.29×10^{-3} mol/l
c) 7.74×10^{-4} mol/l
d) 2.58×10^{-4} mol/l

I₂ concentration: 2.85×10^{-4} mol/l

e) Styrene-I₂

付記 本報文は昭和53年10月3日に発表した内容に、その後の成果を加えてまとめたものである。

文 献

- 1) J. Furukawa, E. Kobayashi, Rubber Chem. Tech., 51, 600 (1978)
- 2) 小林英一, 触媒, 14, 121 (1972)
- 3) J. Furukawa, E. Kobayashi, J. Yamauchi, Polymer J., 2, 407 (1971)
- 4) J. Furukawa, E. Kobayashi, S. Nagata, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 16, 2945(1978)
- 5) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui, ACS Polymer Preprints, 20, No.1, 547(April 1979) Honolulu.
- 6) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Doi., J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 17, 255(1979)
- 7) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui, ACS Polymer Preprints, 20, No.1, 551(April 1979) Honolulu.
- 8) J. Furukawa, R. Gupta, E. Kobayashi, J. Polymer Sci. Polymer Lett., 13, 161(1975)
- 9) 未発表データ
- 10) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui, Polymer J., to be published.
- 11) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui, Polymer J., to be Published.

ゴム—充填剤系の強伸度曲線

古川淳二*, 岡本 弘**, 稲垣慎二**
J. Furukawa H. Okamoto S. Inagaki

1. 緒 言

加硫ゴムの一軸に関する応力—ひずみ曲線を説明するゴム弾性式として多くの理論式や経験式が提出されている。それらの中で網目鎖理論から導かれた, Flory, Kuhn¹⁾の式(1), 伸び切り効果を入れたランジュバン鎖理論から得られた, James-Guth²⁾の(2)式, 及び, ひずみエネルギー関数を基にして誘導されたMooney-Rivlin³⁾の(3)式が有名である。

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

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

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

(1)~(3)式中, f は応力, ν は網目鎖数, k はボルツマン定数, T は絶対温度, α は伸長比, α_m は最大伸長比, L^{-1} は逆ランジュバン関数, C_1 と C_2 は定数をそれぞれ示している。これらの式を加硫ゴムの応力—ひずみ曲線の解析に適用すると, (1)式は微小変形領域でしか合わず, (2)式は大変形領域での適合性は認められるものの, 小変形領域で問題を残している。又, (3)式は $\alpha < 3$ の変形領域でしか適合性を示さなくて, さらにパラメーター, C_2 項の分子論的意味ははっきりしていない。(1)式と(2)式は分子鎖の均一ひずみの仮定に基づいて誘導されているが, 加硫ゴムの網目分子鎖長には分布があり, 大変形下で比例定理を適用することは不合理であると考えられる。

著者らはこの点を考慮して, 網目鎖長に分布をもつ加硫ゴムの各鎖のエネルギー変化は試料と同じ伸び倍率を示す平均鎖のエネルギー変化になるとする, いわゆる均一張力原理に基づいて誘導した(4)式を先報⁴⁾で提案した。

$$f = \nu_1 k T A \left\{ \frac{\lambda_m}{2} \ln \frac{1 + \lambda/\lambda_m}{1 - \lambda/\lambda_m} - \frac{1}{\lambda^2} \right\} = \nu k T F(\lambda) \quad (4)$$

ここで, A は断面積, λ は分子鎖の伸長比, λ_m はその最大値を示す。(4)式の λ を試料の伸長比, α に等しいと仮定して, 各種の純ゴム加硫物の応力—ひずみ曲線の解析に用いたところ⁵⁾, 大変形領域で極めて良い適合性を示すことが認められたが, 微小変形領域では若干の問題を残している。すなわち, (4)式のプロットは原点を通らず, 実験で得られる張力は(4)式から計算される張力よりも少し大きい。これらはMooney-Rivlin式の C_2 項に関連していて, 加硫ゴム中の内部粘性抵抗, 及び生成と解離が可逆的に起こる擬似網目に基づくものと考えられた⁶⁾。

本報告では純ゴム加硫系よりもさらに複雑な相互作用を示す充填剤配合系をとり上げ, その応力—ひずみ曲線の(4)式による解析を実施した。又, それらの結果に基づいて, ゴム分子鎖間の相互作用,

* 京都大学名誉教授 ** 愛知工業大学応用化学教室

及びゴム-充填剤間の相互作用について分子論的考察を行なった。

2. 実 験

ゴム試料としてスチレン-ブタジエンゴム (SBR), アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR), 及びエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム (EPDM) を用いた。表 1 に示したこれらのゴム

表 1 基準配合と加硫条件

	SBR	NBR	EPDM
ゴ ム	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5
加硫促進剤 CBS ^{*1}	0.5	—	—
TMTM ^{*2}	—	0.4	—
TMTD ^{*3}	—	—	0.5
硫 黄	1	1.5	1
加 硫 条 件	160 °C/20 min.	170 °C/10 min.	160 °C/20 min.

*1 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

*2 テトラメチルチウラムモノスルフィド

*3 テトラメチルチウラムジスルフィド

の基準配合に充填剤を配合し、それぞれのゴムの加硫条件に従って加硫成形をし、加硫ゴム試料を作成した。本研究では補強性充填剤として、カーボンブラック (SRF と ISAF) と含水シリカ (ニピシル-VN3), 又、非補強性充填剤として軽質炭酸カルシウムと白艶華 CC を使用した。加硫ゴムの応力-ひずみ曲線は東洋ボールドウィン社製のテンツロン UTM-4-100 型引張試験機を用いて測定した。引張速度は 100 mm/min. で一定とし、測定温度は 30 °C から 90 °C まで変化させた。

3. 結 果 と 考 察

3.1 純ゴム配合加硫物

SBR と NBR 純ゴム配合加硫物について、ヒステリシス曲線を(4)式を用いて解析した結果を図 1 と図 2 にそれぞれ示した。いずれも応力 f とひずみ項 $F(\alpha)$ との間には直線関係が成立し、(4)式の適合性が認められる。しかし、微小変形領域では直線からはずれ、直線は原点を通らない。したがって、実験結果を説明するためにはゴム弾性以外の因子によってもたらされる要素で補正する必要があり、これを b 項として(4)式に導入した。

$$f = \nu k T F(\alpha) + b \quad (5)$$

これまでの検討で、 b 項は高温下で減少することや、膨潤状態下では消滅することが認められていて、加硫ゴム中の擬似網目鎖、及び流動に関係する定数であると考えられる。加硫ゴム中には化学結合による強い網目と、生成と解離が可逆的である弱い擬似網目が存在するものと考えられる。図 3 に擬似網目鎖モデルを示した。今、自然状態における擬似網目鎖数を ν_0 , 変形下における擬似網目鎖数を ν , 平衡擬似網目鎖数を ν_e , 全セグメント数を N とし、擬似網目の生成と解離の速度定数を k ,

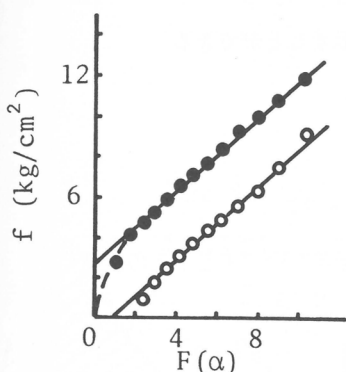


図1 SBR純ゴム加硫物の(4)式のプロット
●; 伸長過程, ○; 収縮過程
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

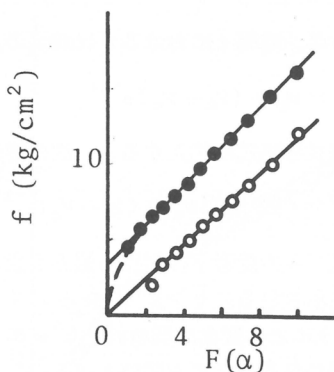


図2 NBR純ゴム加硫物の(4)式のプロット
●; 伸長過程, ○; 収縮過程
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

k' とすると伸長下における擬似網目の変化は次式のように表わされる。

$$\begin{aligned} d\nu/dt &= k(N-\nu)^2 - k'\nu \\ &= -\bar{k}(\nu - \nu_e) \end{aligned} \quad (6)$$

ただし, $\bar{k} = k' + 2Nk$

したがって, これから(7)式の関係が得られる。

$$\nu = \nu_0 e^{-k't} \quad (7)$$

ここで, 時間 t は試料の伸長比 α と変形速度 $\dot{\alpha}$ との比として次のように表わされる。

$$t = \alpha / \dot{\alpha} \quad (8)$$

$k' \gg \dot{\alpha}$ の時には(7)式は次のように示され, ν は Mooney-Rivlin 式の C_2 項に比例することになる。

$$\nu_0 e^{-k't} = \frac{\nu_0}{e k' \alpha / \dot{\alpha}} \approx \frac{\nu_0}{1 + (k' / \dot{\alpha}) \alpha} = \left(\frac{k'}{\dot{\alpha}} \right) \frac{\nu_0}{\alpha} \propto \frac{C_2}{\alpha} \quad (9)$$

擬似網目鎖モデルでもゴム弾性式が成立すると仮定し, 断面積 A に働く張力 f' を(10)式のように記述

$$f' = \nu k T A (\lambda - 1) \quad (10)$$

すると, 変形下では初期断面積 A_0 は流動によって(11)式のように減少する。

$$A = A_0 e^{-k''t} \quad (11)$$

ここで, k'' は流動の速度定数を示す。又, 分子鎖の伸長比 λ も伸長とともに流動によって次のように変化する。

$$\lambda = \alpha e^{-k''t} \quad (12)$$

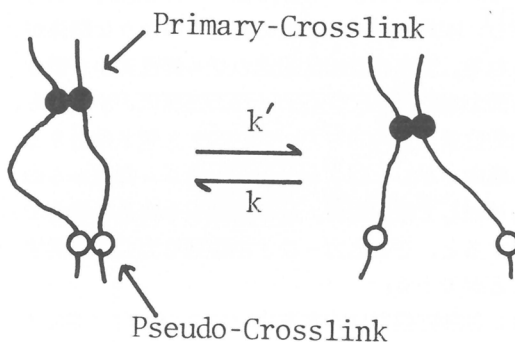


図3 擬似網目鎖モデル

(6)式の関係から、時間 t における ν は(13)式のように近似的に示することができる。

$$\nu = \nu_e + (\nu_0 - \nu_e)e^{-\bar{k}t} \quad (13)$$

(11), (12)及び(13)式を(10)式に代入すると、次の関係式が得られる。

$$f' = (kTA_0)\{\nu_e + (\nu_0 - \nu_e)e^{-\bar{k}t}\}e^{-k''t}(\alpha e^{-k''t} - 1) \quad (14)$$

式(14)は未加硫ゴムの変形下における張力を表わし、一定伸長下において f と t との関係はモデル的に図4のように示される。 $\bar{k} > k''$ であるので、最初 $\bar{k}t$ ($\doteq k't$) による変化が現われ、 $k''t$ による変化は最後に現われる。モデル図は $t = 1/k'$ と $t = 1/k''$ のところで二つのピークを示す。 $t = 1/k'$ までは伸長によって f' が増加し、 $t = 1/k'$ で最大となり、その後、擬似網目の解離によって f' が減少し、最後に $t = 1/k''$ から流動が起こることを示している。式(14)で示される張力はゴム弾性以外の張力を示し、(4)式に(14)式を加えると図5のような関係が得られる。図5の直線は(4)式のゴム弾性式から得られる張力を示し、斜線部分は(14)式の関係、すなわち、付加的要素、 b を示している。図1と図2は図5と同じ傾向を示し、純ゴム加硫系ではゴム弾性からの張力に対して擬似網目、及び流動から生じる張力で補正すると、その応力-ひずみ挙動を充分に説明することができる。

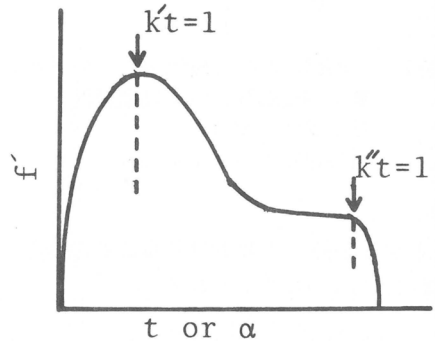


図4 (14)式のプロット

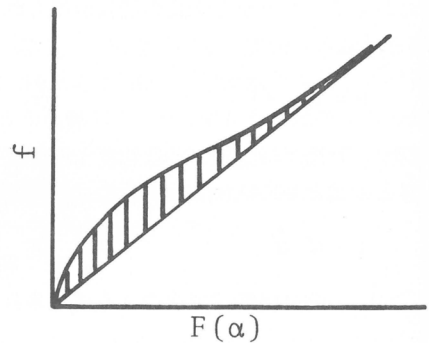


図5 純ゴム加硫物の(4)式のモデルプロット

又、付加的張力は(4)式を用いて $f/F(\alpha)$ と α のプロットから評価することができる。このプロットをモデル的に示すと図6のようになり、横軸との平行線は $\nu_1 kT$ を示し、斜線部分が付加的張力、すなわち $b/F(\alpha)$ を示している。

3.2 非補強性充填剤配合加硫ゴム

軽質炭酸カルシウム配合SBR加硫物の応力-ひずみ曲線を(4)式で解析した結果を図7に示した。又、白艶華CC配合EPDM加硫物に対する解析結果を図8に示した。ここで充填剤配合系の測定される α は試料の伸長比を示しているの、ゴム分の真の伸長比 α' は次式によって修正し、解析には修正値を用いた。

$$\alpha' = 1 + \frac{\alpha - 1}{V^{1/3}} \quad (15)$$

ここで V はゴムの容積分率を示す。付加的張力を検討するために、 $f/F(\alpha')$ と伸長比との関係を検討し、図9にはSBR-軽質炭酸カルシウム系の結果を、又、図10にはEPDM-白艶華CC系の結果を示した。これらのプロットでは、縦軸の $F(\alpha)$ の α は体積補正をした α' を用い、横軸の伸長比は時間 t を表わすので測定値をそのままとった。図7～図9は先の純ゴム加硫物の解析結果とほとんど同

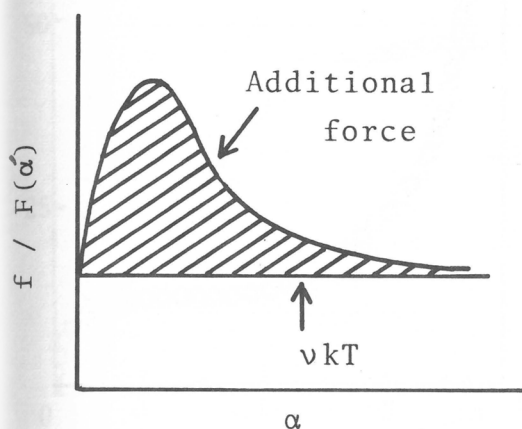


図6 純ゴム加硫物の $f/F(\alpha')$ - α モデルプロット

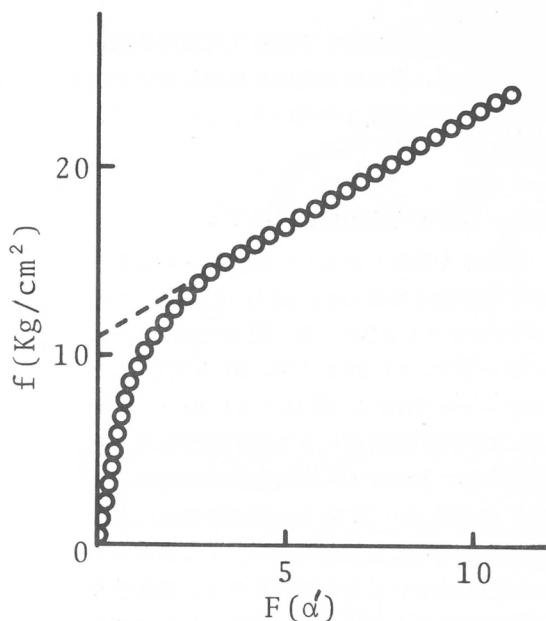


図7 白艶華CC配合EPDMの(4)式のプロット
配合量; 50 phr.
測定温度; 30 °C
引張速度; 100 mm/min.

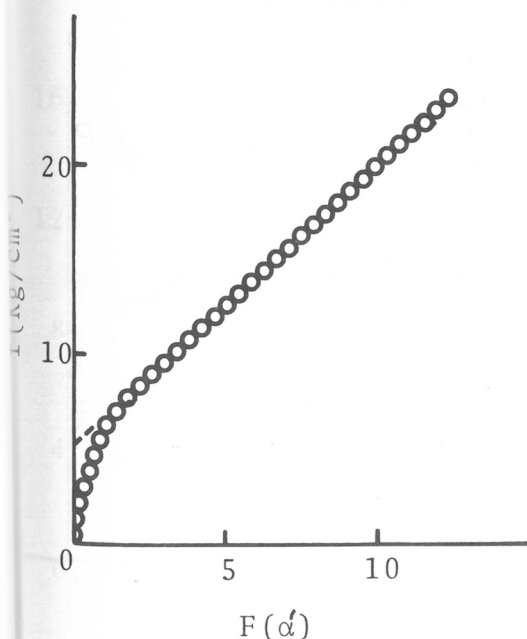


図8 軽質炭酸カルシウム配合SBRの(4)式のプロット
配合量; 50 phr.
測定温度; 30 °C
引張速度; 100 mm/min.

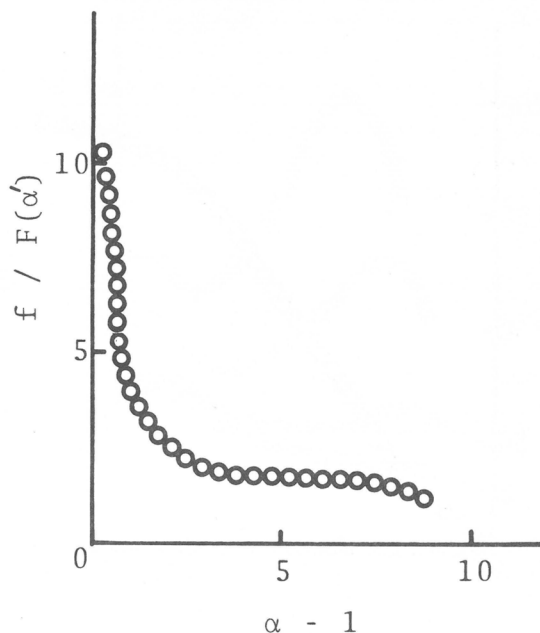


図9 軽質炭酸カルシウム配合SBR加硫物の $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量; 50 phr.
測定温度; 30 °C
引張速度; 100 mm/min.

じであり、非補強性（不活性）充填剤を配合した場合は、単に体積効果を見積るだけで純ゴム加硫系と同様な取扱いをすることができた。

3.3 補強性充填剤配合加硫ゴム

補強性充填剤を配合した加硫ゴムの応力-ひずみ挙動を検討した。図11にSBR-カーボンブラック（SRF）系、図12にNBR-カーボンブラック（SRF）系、図13にNBR-ニプシル-VN3系、図14にEPDM-ニプシル-VN3系の(4)式による解析結果を示した。純ゴム系、及びゴム-非補強性充填剤系と比較すると図10～図13では低変形領域におけるずれの他に大変形領域においても直線からのずれの大きいことが認められる。補強性充填剤の配合量を10 phr から50 phr まで変化した場合の $f/F(\alpha')$ と α のプロットを純ゴム系と比較して図15～図18に示した。純ゴム系では低変形領域で $f/F(\alpha')$ のピークがあり（ $t = 1/k'$ ）、その後、指数関数的に減

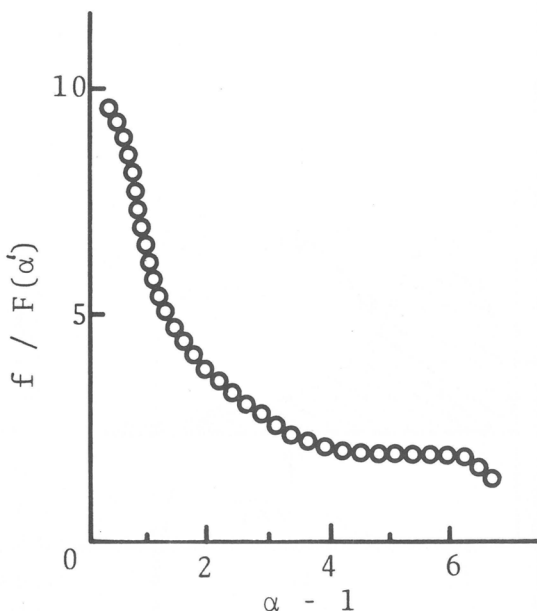


図10 白艶華CC配合EPDM加硫物の
 $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量；50 phr.
測定温度；30℃
引張速度；100 mm/min.

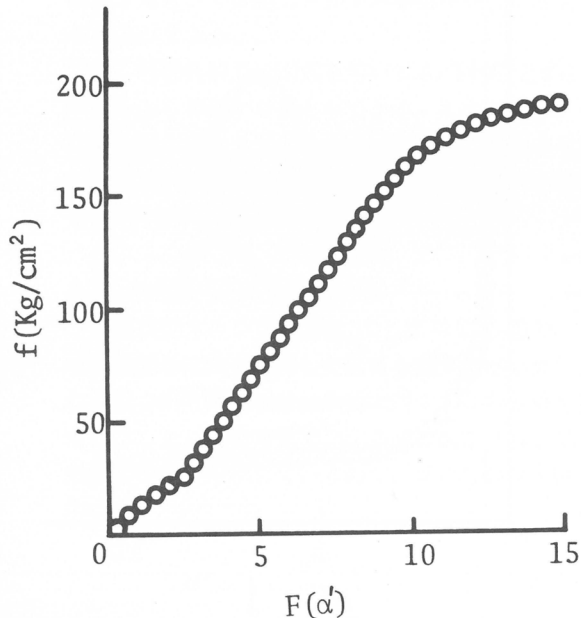


図11 カーボンブラック配合SBR 加硫物の(4)式のプロット
配合量；50 phr.
測定温度；30℃
引張速度；100 mm/min.

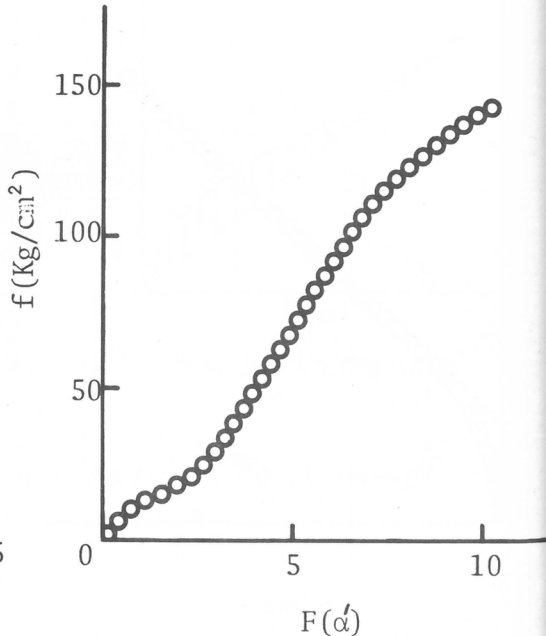


図12 カーボンブラック配合NBR 加硫物の(4)式のプロット
配合量；50 phr.
測定温度；30℃
引張速度；100 mm/min.

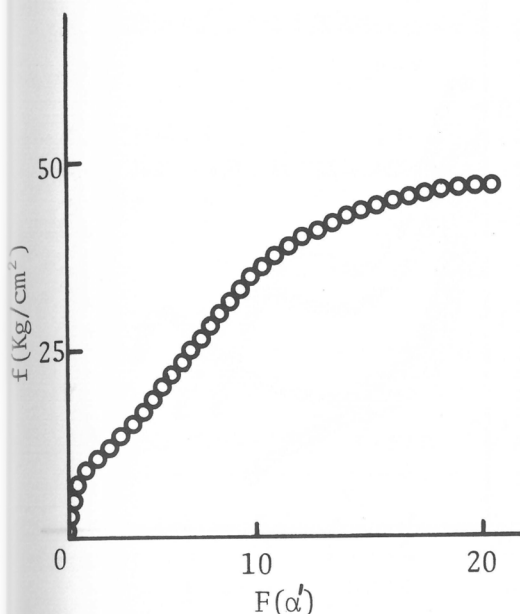


図 13 ニプシル-VN3 配合NBR加硫物の
(4)式のプロット
配合量; 50 phr.
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

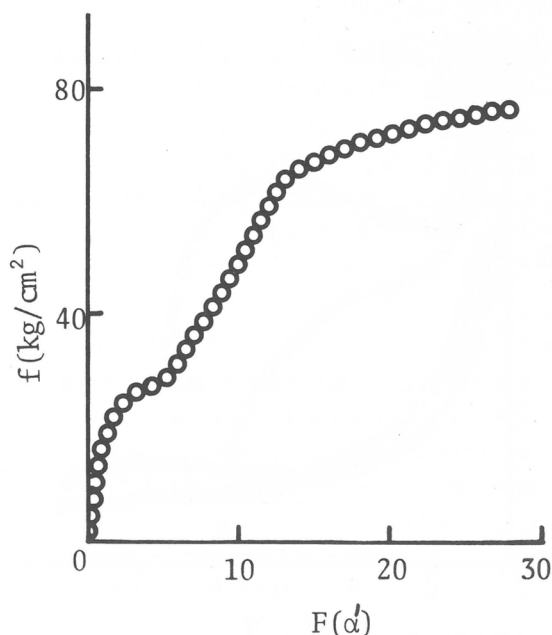


図 14 ニプシル-VN3 配合EPDM加硫物の(4)
式のプロット
配合量; 50 phr.
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

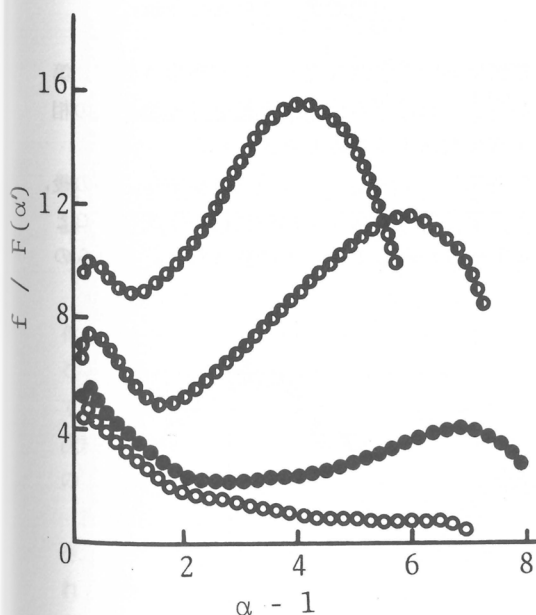


図 15 カーボンブラック配合SBR加硫物の
 $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量 ○; 0 phr, ●; 10 phr,
◐; 30 phr, ◑; 50 phr
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

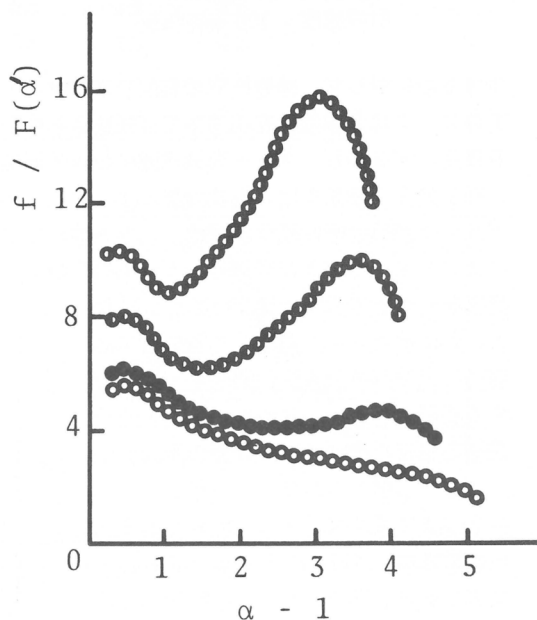


図 16 カーボンブラック配合NBR加硫物の
 $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量 ○; 0 phr, ●; 10 phr,
◐; 30 phr, ◑; 50 phr
測定温度; 30℃
引張速度; 100 mm/min.

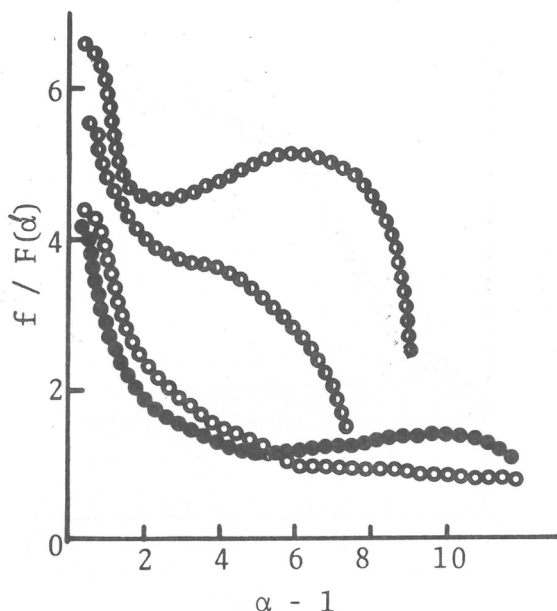


図 17 ニブシル-VN3 配合 NBR 加硫物の $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量 ○ ; 0 phr, ● ; 10 phr, ◐ ; 30 phr, ● ; 50 phr
測定温度 ; 30 °C
引張速度 ; 100 mm/min.

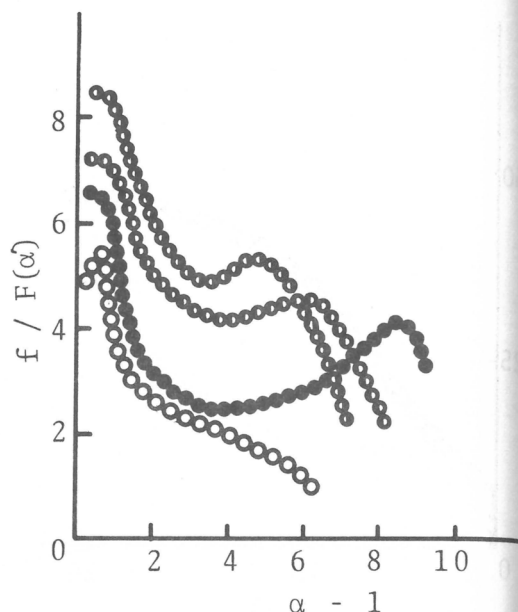


図 18 ニブシル-VN3 配合 EPDM 加硫物の $f/F(\alpha')$ - α プロット
配合量 ○ ; 0 phr, ● ; 10 phr, ◐ ; 30 phr, ● ; 50 phr
測定温度 ; 30 °C
引張速度 ; 100 mm/min.

少するのに対して、補強性充填剤配合系では、大変形領域において急激な立ち上がりが観察された。第 2 のピークは非補強性充填剤系では観察されないことから、これはゴム分子鎖と補強性充填剤との相互作用、すなわち、ゴム-充填剤間における擬網目の生成に起因するものと考えられる。

補強性充填剤系では、最初伸長によって $f/F(\alpha')$ が増加し、 $t = 1/k'$ で最大値を示し、その後、ゴム分子鎖間の擬網目が解離し、ある伸長比でゴムと充填剤の間で新しく擬網目が生成することによって $f/F(\alpha')$ が増加し、 $t = 1/k''$ のピーク以降で流動が起こるものと解釈される。これらの関係をモデルで示すと図 19 のようになり、先に純ゴム系で考察した擬網目は補強性充填剤系の大変形領域下では修正する必要がある。すなわち、ゴム-充填剤間の相互作用やゴム分子鎖の配向が生じるものと考えられる。したがって、これらによる擬網目を ν_f とすると全体の擬網目 ν' は次のように示され、 ν_f は充填剤の容積分率 V_f 、及び伸長比 α に比例すると考えられる。

$$\nu' = \nu_e + \nu_f = \nu_e + c\alpha V_f \quad (c ; \text{定数}) \quad (16)$$

この時、流動の速度定数 k'' は純ゴム系の

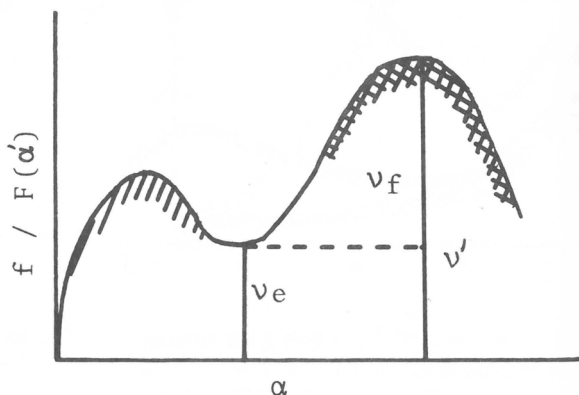


図 19 補強性充填剤配合ゴム加硫物の $f/F(\alpha')$ - α モデルプロット

速度定数を k_0'' とすると次式のように示すことができる。

$$k'' = k_0'' B^f = k_0'' e^{B\alpha_c V_f} \quad (17)$$

ここで B は定数、 f は張力、 α_c は定伸長比を示す。したがって、大変形下におけるピークの生じる時間と流動の速度定数の関係は(18)式のように表わされ、又、ピークを生じる伸長比 $\alpha_{\max}$ は(19)式のように表わされる。

$$k_0'' e^{B\alpha_c V_f} t = 1 \quad (18)$$

$$\alpha_{\max} \propto e^{-B\alpha_c V_f} \quad (19)$$

カーボンブラック (SRF) の配合量を変化させた場合、 $f/F(\alpha')$ と α のプロットから得られる ν' 、 ν_e 、 ν_f 、及び $\alpha_{\max}$ の値を表 2 に示した。カーボンブラックの配合量が増加すると ν_e 、 ν_f

表 2 $f/F(\alpha) - \alpha$ のプロットから得られるパラメーター

	V_f	ν'	ν_e	ν_f	$\alpha_{\max}$
SBR	0.197	4.0	2.3	1.7	8.5
	0.330	7.3	3.5	3.8	8.0
	0.425	11.6	4.3	7.3	7.0
	0.496	13.9	6.2	7.7	6.0
	0.552	15.7	9.0	6.7	5.5
NBR	0.197	4.0	3.8	0.2	5.1
	0.330	5.5	5.3	0.2	4.7
	0.425	9.6	6.1	3.5	4.5
	0.496	11.8	7.0	4.8	4.2
	0.552	15.4	9.5	5.9	3.9

及び ν' は増加することが認められる。逆に $\alpha_{\max}$ は減少し、流動の速度定数 k'' は大きくなることが認められる。 $\alpha_{\max}$ と V_f との関係を示す(19)式のプロットを図 20 に示したが、きれいな直線関係が得られた。

カーボンブラック (ISAF) を 20 phr 配合した SBR 加硫物について、測定温度を 30 ~ 90 °C に変化した場合の $f/F(\alpha')$ と α のプロットを図 21 に示した。測定温度の上昇とともに ν' が減少することが認められる。 ν' は ν_e と ν_f の和で示されるが、 ν_e は温度によってあまり変化しないのに対して、 ν_f は温度の上昇によって急激に減少した。これはゴムとカーボンブラックの間の結合は強い一次結合ではなくて、先に考察したように解離しやすい擬似結合であることを示唆している。又、温度の上昇とともに $\alpha_{\max}$ は低伸長側に移行し、 k'' が増加することが認められた。

図 22 にはカーボンブラック配合量異なる NBR と SBR 加硫物から得られた k'' と測定温度の関係を示した。図 21 の傾きから得られる流動のみかけの活性化エネルギーを表 3 にまとめて示した。これらの結果から、カーボンブラック配合量が多いほど流動の活性化エネルギーは小さくて、流動が起こりやすいことが認められた。これは高配合の場合には不安定な擬網目の生成量が多く、これが高温下で流動することに起因しているものと考えられる。

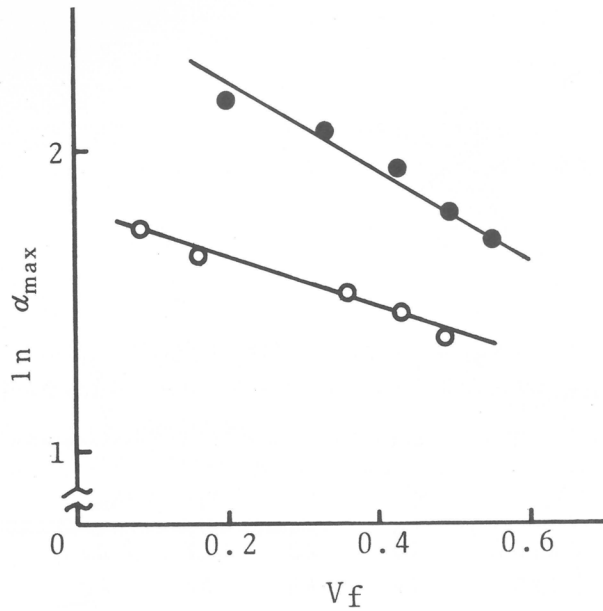


図 20 カーボンブラック容積分率 V_f と $\alpha_{\max}$ の関係
○ ; SBR ● ; NBR

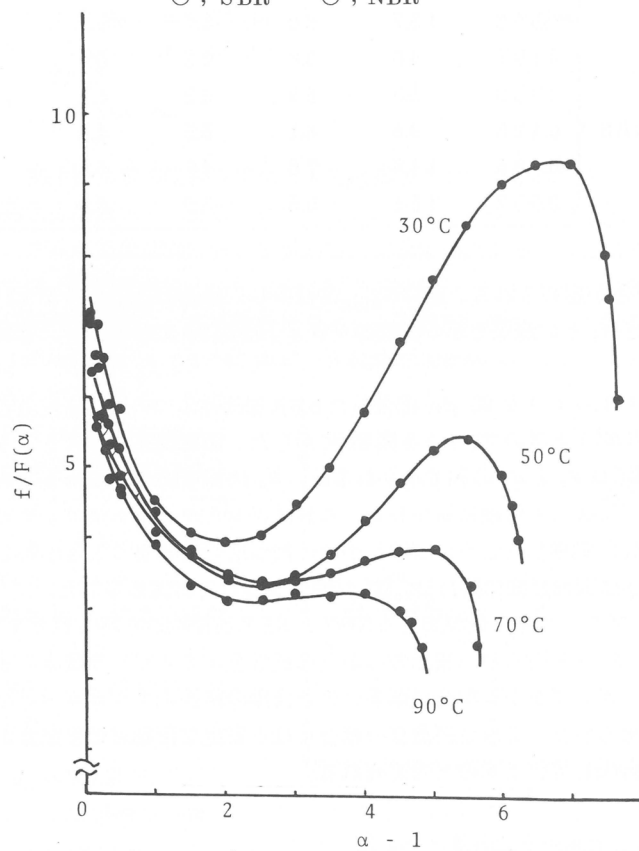


図 21 ISAF カーボンブラック配合 SBR 加硫物の $f/F(\alpha')$ - α プロット
カーボンブラック配合量 ; 20 phr
測定温度 ; 30 ~ 90 °C 引張速度 ; 100 mm/min.

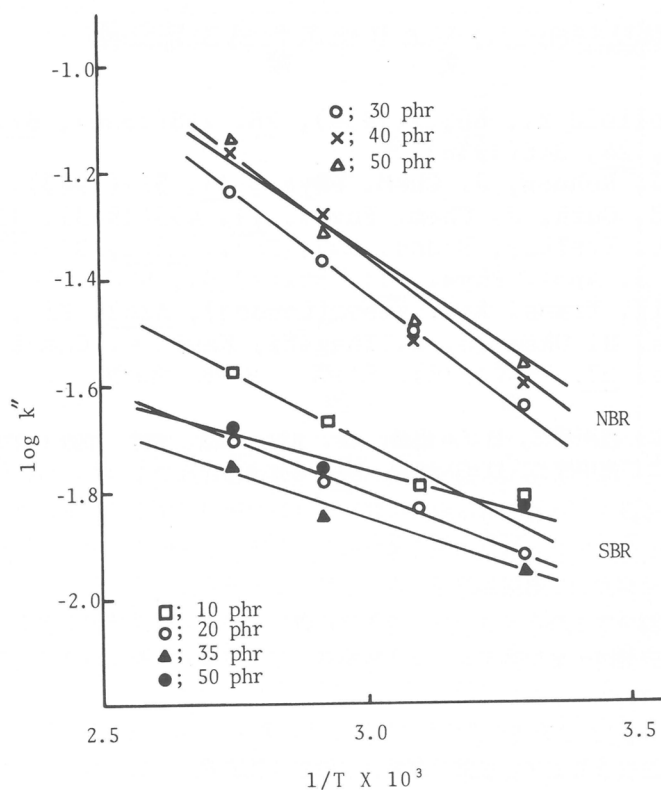


図 22 カーボンブラック配合SBR及びNBR加硫物の k'' と測定温度の関係

表 3. 流動の活性化エネルギー

カーボンブラック配合量 (phr)		活性化エネルギー (cal/mole)
SBR	10	2,472
	20	1,830
	35	1,327
	50	1,236
NBR	30	3,478
	40	2,654
	50	2,242

4. 結 論

充填剤を配合した加硫ゴムの応力-ひずみ挙動を純ゴム加硫物と比較して検討した。非補強性充填剤の場合にはゴムとゴムの相互作用と体積効果を考慮するだけで純ゴム系と同じ取り扱いをすることができた。補強性充填剤の場合には、上記の要素以外にゴムと充填剤の相互作用、及びゴム分子の配向効果があり、これらは擬網目鎖理論と分子鎖の流動現象によって評価することができた。

文 献

- 1) W. Kuhn, Kolloid Z., 68, 2(1934), 76, 258(1936), 87, 3(1939), Naturwiss., 24, 346(1936).
P. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521(1943).
- 2) H. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455(1943), 15, 669 (1947), R.L. Treloar, Trans. Roy. Soc., A241, 375(1948).
- 3) M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582(1940), R.S. Rivlin, A.G. Thomas, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A243, 251, 281(1951).
- 4) J. Furukawa, H. Okamoto, S. Inagaki, Kaut. u. Gummi Kunststoffe, 29, 744(1976). 古川淳二, 岡本弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌, 49, 596(1976).
- 5) 岡本弘, 稲垣慎二, 古川淳二, 日ゴム協誌, 49, 620, 628, 637, 699 (1976).
- 6) 岡本弘, 稲垣慎二, 古川淳二, 日ゴム協誌, 50, 336 (1977).

極低温におけるポリエチレンの結晶構造

河口昭義

A. Kawaguchi

1. 緒 言

近年、高分固体の極低温における物性・構造の研究が盛んになってきた。実用的な見地からすれば、宇宙開発との関連で、低温での使用に適した材質の開発が要求され、それが研究促進の原動力となっている¹⁾。従来、低温での研究といえば、その実験温度の限界は液体窒素の沸点であったが、最近では液体ヘリウムが容易に入手できるようになり、この極低温領域での実験が容易に行われるようになった。このことにも研究が盛んになった理由がある。しかし、これまでの研究報告を調べてみると、力学分散・誘電分散など緩和現象についての測定とか、比熱測定など物性面に関する研究がほとんどである。

ポリエチレンには 48°K に δ 、 20°K に ϵ と呼ばれる分散が存在する²⁾。これらの分散の機構についての理解を深めるためには、「熱運動の凍結した状態の構造」およびこの低温領域での温度変化による構造の変化を併せて知っておくことは重要なことである。固体内での原子・分子の配列を直接反映するX線回折などの回折法を用いての研究が、構造研究のうえで優れていることはいうまでもない。それにもかかわらず、これらの手段を用いてのこの極低温域での研究は極めて少ない。それはひとえに実験上の困難さに依っている。低温領域での構造に関する研究例として、Katayamaによる 77°K でのポリエチレンの格子歪みについての研究がまず第一に挙げられる³⁾。Kilian⁴⁾およびAokiら⁵⁾の格子乱れ、熱運動に関する研究、Ioharaら⁶⁾の構造解析がこれにつづいている。極低温の研究にいたっては、Shenら⁷⁾の 10°K での格子定数の測定、Hohneら⁸⁾の 15°K での格子歪みの測定そしてAvitabileら⁹⁾の 4°K での中性子回折を用いての構造解析が挙げられる。これらの研究例からだけでは、極低温での構造を理解し得たとはいえず、また、温度の変化に伴う構造の変化の解明に充分なデータが与えられているとは言えない。

最近のコンピューターの発達には目覚ましいものがあり、それにともない複雑な計算も容易に行えるようになった。コンピューターを用いて、非結合ポテンシャルエネルギーの和としての格子エネルギーを計算し、それを最小化することにより、理論的に結晶構造を求めようとする試みが多く行われてきた¹⁰⁻¹⁵⁾。このような研究のほとんどの場合、原子・分子の熱運動の効果は考慮されていず、予測された結晶構造は 0°K での構造に相当している。したがって、このようにして得た構造の当否は、 0°K 近傍での実測値との比較でなされるべきであるが、そのような極低温でのデータが欠けているために、これまでは液体窒素温度での実測値、あるいはその 0°K への外挿値との比較でおこなわれてきた。この意味においても、 0°K 近傍での結晶構造に関する実測データが必要である。本報告では、煩雑な理論上の取り扱いとか実験の詳細は省略し、低温でのポリエチレンの結晶構造についてのデータを提示し、それに若干の考察を加えるに止める。

* 京都大学化学研究所

2. 室温におけるポリエチレンの結晶構造

極低温での結晶構造の話に進む前に、室温での結晶構造について簡単に述べ、極低温での構造あるいは構造の温度変化の理解の助けとしたい。ポリエチレンの結晶構造は1939年にBunn¹⁶⁾によって最初に明らかにされて以来、現在までに多くの研究者¹⁷⁻¹⁹⁾によって解析されている。その構造は図1に示す。各研究者の与えたデータには、格子定数とか setting angle など格子パラメータに若干の相違がある。用いられた試料が延伸物であったり、融液結晶化物であったりで研究者間で異なっているので、上の構造上の差異は試料の作り方による高次組織の差を反映しているのではないかと思える。しかし、用いた高分子の種類・性質が同一ではなく、また解析の方法も異なっているので、結果の差異を同じ基盤で議論し、そこから何らかの結論を導き出すのは危険である。そこで、同じポリエチレン（未分別の Sholex 6050）を用いて、作り方・処理の仕方を変えて高次構造の異なった種々の試料を作り、同じ方法を使用して結晶構造を解析し、そして、試料の作り方とか結晶の物理状態が結晶構造に及ぼす影響を明らかにした。解析の方法・結果の詳細については既報の研究に譲る²⁰⁾。表1に結果をまとめた。表

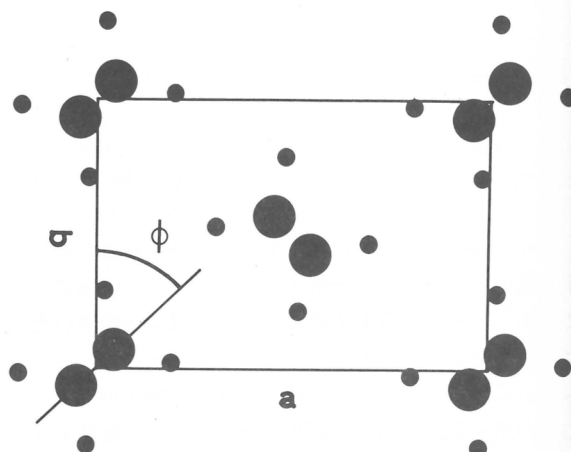


図1 ポリエチレン結晶の単位格子の分子鎖に垂直な面（a，b面）への投影図。大・小の黒円はそれぞれ炭素，水素原子を表している。角度 ϕ (setting angle) は、平面ジグザグの分子鎖を含む面とb軸の成す角度である。

表1 各種ポリエチレンと $C_{94}H_{190}$ の格子定数， g_{110} ， D_{110} ，と長周期

Preparation	a (Å)	b (Å)	c (Å)	setting angle (deg.)	g_{110} (%)	D_{110} (Å)	long period (Å)
A. Solution-grown crystal.							
As-grown at 80°C	7.42	4.92	2.54	48-50 (48)	2.4	125	110
Heat-treated at 120°C	7.41	4.92	2.54	46-48	2.1	136	270
B. Melt-crystallized crystal.							
Quenched in ice water	7.41	4.92	2.54	46-48	2.8	135	194
Crystallized at 120 °C	7.41	4.93	2.54	46-48	2.3	174	374
at 125 °C	7.40	4.93	2.54	44-46	2.1	404	388
at 130 °C	7.40	4.92	2.54	44-46	2.1	559	(868)
Crystallized at 220 °C under 5000 atm.	7.40	4.92	2.54	42-44	2.2	707	
C. Drawn and heat-treated.							
As drawn at 68 °C	7.44	4.93	2.54	40-42	3.5	219	167
Heat-treated at 112 °C	7.44	4.93	2.54	42-44	3.1	277	236
at 120 °C	7.41	4.92	2.54	44-46	3.0	342	258
at 125	7.41	4.92	2.54	44-46	3.1	372	286
$C_{94}H_{190}$	7.43	4.92		45			

1の各パラメーターは次のようである； a ， b ， c は格子定数， g_{110} ， D_{110} は結晶格子面（110）に垂直な方向のラクロスタル乱れ $\Delta d/d_{110}$ （ d_{110} は（110）面の面間隔）と結晶のサイズ，そして長周期（結晶厚）である。この表から，溶液および融液から結晶化した試料において，微結晶の結晶化温度，熱処理温度の変化による挙動は次のようにまとめられる。高温で結晶化あるいは熱処理した結晶ほど，(1)結晶の単位格子は小さく，(2)結晶サイズ・長周期ともに大きく，(3)格子歪みは小さくなっていて，そして，(4)setting angleは小さくなっている。これらのパラメーターは独立に振る舞うのではなく，お互いに相関がある。たとえば，setting angleをとってみると，結晶サイズが大きく，結晶が厚く，格子歪みの小さい安定な結晶ほど小さくなっているといえることができる。両結晶のこのような挙動の共通性は，いずれの結晶も折りたたまれた分子鎖から成る板状晶である点に基因している。表1に n -パラフィン $C_{94}H_{190}$ 結晶のデータを示した。このパラフィン結晶の厚さ，単位格子の大きさは，ポリエチレンを溶液から析出させた単結晶の値とほぼ等しいが，setting angleは 45° とポリエチレンの値 48° より約 3° 小さくなっている。両結晶の特徴的な構造上の差異は表面構造にある。すなわち，パラフィン結晶の表面が分子末端メチル基から成っているのに対し，ポリエチレン単結晶の表面は分子鎖のおりたたみ部分（fold）から成っている。この表面構造の差がsetting angleの大きさの差となっているものと推定される。すなわち，分子鎖が折りたたむことはsetting angleを拡大させる要因の一つである。

延伸ポリエチレンの場合には，熱処理によって格子定数は小さくなり，結晶サイズ・結晶厚ともに大きくなっているにもかかわらず，setting angleは大きくなっている。この挙動は上の二種の試料とは異なっていて，一見矛盾しているようにみえる。延伸ポリエチレンの場合にも熱処理によってラメラ構造が発現することが電子顕微鏡観察で明らかになっているし，また熱処理試料ではfoldの含率が増大することがTagawaら²¹⁾の赤外線吸収スペクトル測定の結果から明らかになっている。これらの観察結果は，延伸ポリエチレンの熱処理によって分子鎖は再び折りたたまれて（fold back），ラメラ構造を形成することを示している。延伸したままのポリエチレンでは，foldの含率は少なく，長周期も小さいので，その構造は分子鎖が結晶を貫通した総状ミセル様であると思われる。別の見方をすれば，結晶自体は薄く，伸びきった分子鎖から成っているのので，パラフィンの結晶と同等に考えられる。鎖長の短いパラフィン結晶のsetting angleは $42^\circ \sim 45^\circ$ と小さいので，延伸ポリエチレンのsetting angleの小さいのは，その構造がパラフィンのそれに類似しているためと思われる。分子鎖がfoldすることがsetting angleを大きくする要因であることを考えれば，熱処理によって延伸ポリエチレンのsetting angleが増大するのは，分子鎖のfold backが起っているためであることが判る。

3. $4.5^\circ K$ におけるポリエチレンの結晶構造

図2(a)に極低温X線回折用のクライオスタット（理学電機k.k.製）を示した。その構造は，図2(b)に示したように二重のデュア容器からなっている。内側のデュア容器に液体ヘリウムを入れたとき液体ヘリウム温度から液体窒素温度までの温度範囲で，また，液体窒素を入れたときその温度から室温までの温度範囲で任意の温度での測定が可能である。

融液および溶液から結晶化したポリエチレン試料を用いて， $4.5^\circ K$ で実測したX線回折データをもとにして，最小二乗法によって解析した結晶構造パラメーターを表2に示した²²⁾。この実測値と比較のために，これまで下記の方法で得たポリエチレン結晶の構造パラメーターを表3にまとめた；(1)低温での実測値（observed），(2)液体窒素温度以上での実測データを $0^\circ K$ に補外することによって得た外挿値（estimated），(3)格子エネルギーの計算から求めた理論値（predicted）。これらのうち，Avitabileらの結果は本研究の結果とよく一致しており，しかも両者は実測値である点，その意味するところは大きい。理論的に予測した構造はかなり異なっているが，その原因は計算

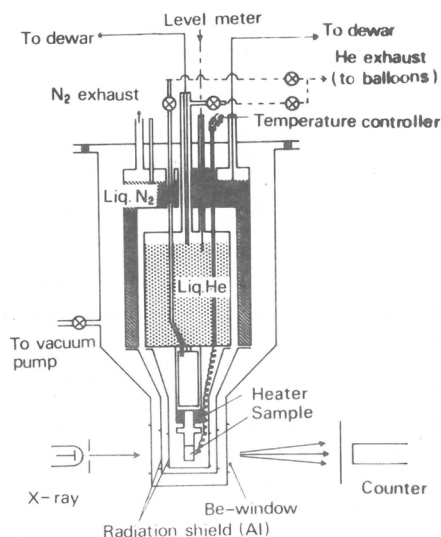
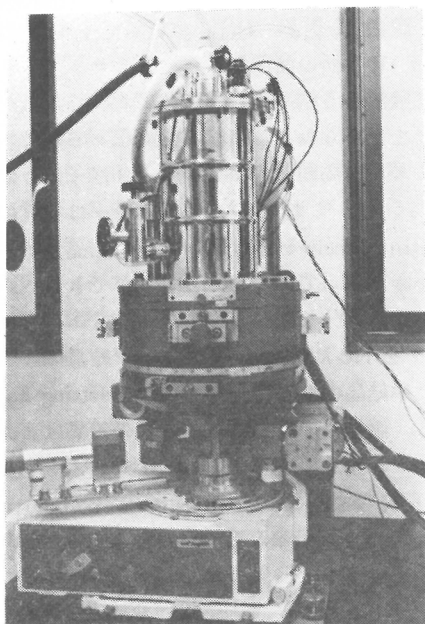


図2 (a)極低温X線回折装置, (b)内部構造の模式図

に用いられたポテンシャル関数の差異によることは明らかである。その中でWilliamsの値が実測値と最もよく合っている。

単結晶試料の単位格子の大きさは、融液からの結晶化試料の値よりa軸の方向で0.04 Å, b軸の方向で0.02₈ Åだけ大きくなっている。分子鎖のsetting angleについては、単結晶

表2 融液および溶液から結晶化させたポリエチレン結晶の4.5°Kにおける格子パラメーター

	melt-grown	solution-grown
unit cell dimension (Å)		
a	7.12 ₈	7.16 ₈
b	4.85 ₂	4.88
c	2.55 ₅	2.55 ₂
coordinates of carbon atom		
x	0.04 ₆	0.04 ₇
y	0.06 ₅	0.06 ₀
z	0.25	0.25
temperature factors		
B ₁₁	0.01 ₂	0.03 ₂
B ₂₂	0.02 ₅	0.04 ₇
B ₃₃	0.07 ₆	0.05 ₃
B ₁₂	-0.00 ₁	-0.00 ₅

の値が $49 \pm 2^\circ$ と融液結晶化試料の値 $45.5 \pm 3^\circ$ より約 3° 大きくなっている。4.5°Kにおいてもやはり単結晶試料の格子歪みは大きく、結晶サイズは小さく、結晶の物理的な状態に関する事情は、室温の場合と同じである。したがって、単結晶のsetting angleの大きいことは、前節で論じた理由により容易に解釈できる。c軸の値は2.55₅ Åと室温での値2.54 Åよりも0.01 Åだけ大きくなっている。既に、低温にポリエチレンを冷却することによってc軸が伸びることは、KobayashiとKeller²⁵⁾およびDavisら²³⁾によって指摘されている。ポリエチレンの分子鎖は高温では熱運動のためにC—C結合

の回りで左右に僅かに振動しており、そのために分子全体としては僅かに振れたヘリックス状の形態を採っているが、低温に冷却することにより熱運動を抑制したとき、その振れの度合が減少して平面ジグザグの形態に近づいて、結果としてc軸が伸びると考えられている。この前提に立って、4.5°Kでのc軸の値を基準にして、室温でのc

表3 いろいろの方法で得られた、極低温におけるポリエチレン結晶の格子パラメーター

a (Å)	b (Å)	c (Å)	Temp. (°K)	setting angle	ref.
(observed)					
7.16	4.86	2.538	10		(7)
7.121	4.852	2.548	4	49°	(9)
7.128	4.853	2.555	4.5	45.5±3°	
(estimated)					
7.14	4.87				(13)
7.103	4.853	2.553			(23)
(predicted)					
7.2	4.95			48°	(10)
7.118	4.855			46.9°	(11)
7.1	5.0			45°	(12)
7.156	4.894			46°19'	(13)
7.11	4.92			48°	(14)
7.15	4.84			47.5°	(15)

軸の大きさからC-C結合の回りの回転角を求めると4°~5°となる。

表4には、表2のデータをもとにして算出した4.5°Kにおけるポリエチレンの分子骨格のC-C結合距離、C-C-C結合角、さらには“温度因子”から求めた分子の重心の変位の二乗平均を示した。これまでに室温で実測されているポリエチレンやパラフィンのC-C結合距離、C-C-C結合角はそれぞれ1.54 Å, 111°~112°である。これに比して、低温での結合距離は約0.01 Å大きく、結合角は約2°小さくなっている。上述のように室温では、分子鎖は僅かに振れたヘリックス状の形態を採ってはいるが、時間平均としての形態はやはり平面ジグザグである。このように振れた分子鎖を分子鎖に垂直な平面(図1のa, b面)に投影したとき、炭素原子の平均の位置は完全平面ジグザグの場合よりも分子鎖軸(中心)の方向に移動するはずである。これらのことのために、結果として結合距離は小さく、結合角は大きくなったとして観測されるのであって、現実これらの値に変化があったのではない。熱運動による分子鎖の形態の変化によって生じたのである。

4. 低温における結晶格子の乱れ

結晶格子の乱れは二種類に分類される。その一つは、結晶全体をみれば平均として三次元の周期性をもつ規則格子を形成しているが、個々の原子・分子は格子点

表4 表2のデータを基にして計算した4.5°Kでの setting angle, 炭素原子の平均二乗変位, C-C結合距離およびC-C-C結合角。

	melt-grown	solution-grown
setting angle (deg.)	45.5 ± 3	49.0 ± 2
mean squared displacement (Å ²)		
<Δa ² >	0.032	0.081
<Δb ² >	0.030	0.056
<Δc ² >	0.025	0.017
C-C bond distance (Å)	1.56 ₈ ± 0.01	1.55 ₆ ± 0.01
C-C-C bond angle (deg.)	109 ± 1	110.2 ± 0.9

から変位しており，短距離秩序の乱れた格子乱れで，第一種の格子乱れと呼ばれる。他の一つは，小さな領域を観れば結晶状の三次元周期性を保っているが（短距離秩序はある），広い範囲をとると非晶様の構造となっている，すなわち長距離秩序の消えている種のもので，第2種の格子乱れと呼ばれる。前者には，原子・分子の熱運動による乱れやそれらの重心位置の格子点からの統計的変位が属し，構造解析の温度因子から，あるいは，回折強度の温度変化から求めることができる⁵⁾。後者には，パラクリスタル乱れとかmicrostrain（一つの結晶をとれば格子面間隔は均一の完全結晶であるが，他の結晶は異なった面間隔を持つように，異なった面間隔をもつ微結晶の集合体であるような場合）が在り，これらは回折プロファイルに大きな影響を及ぼし，その波形の解析から求めることができる。

図3(a), (b), 図4, 図5に，それぞれポリエチレン，直鎖パラフィン $C_{36}H_{74}$ ，そしてこれらとは構造的にも，物性的にも全く異なる銀粉末の代表的な結晶面からのX線反射の積分強度と積分巾（integral breadth）の温度変化を示した。積分強度の温度依存性はこれらの総ての物質で一致している。すなわち，強度は試料温度の低下につれて増大し，逆に昇温とともに減少し，しかもこの変化は可逆的に起っている。結晶化度 100

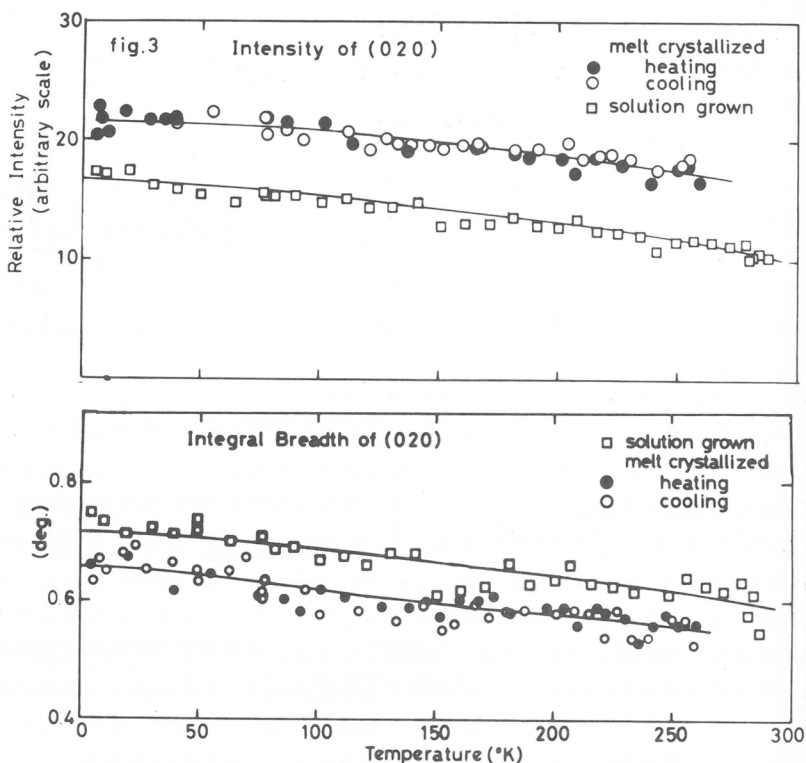


図3 ポリエチレン結晶の(020)反射の(a)積分強度と(b)積分巾の温度変化。

%でないポリエチレンの場合には，この強度の温度依存性は，残存非晶鎖の結晶化（降溫時），融解（昇溫時）によって説明できるかもしれない。しかし，そのような非晶鎖のないパラフィン結晶でも同様な変化は起っているし，また，強度変化の大きさを説明できるほど大きな結晶化度の変化が起っているとも考えられないので⁴⁾，上の考え方には無理がある。むしろ，反射強度の温度依存性は，結晶内における分子鎖の熱運動の変化に基づいているとした方が無理がなく，回折理論のうえからも容易に理解できる。

前節で明らかにした「ほとんど熱運動の凍結した状態」での反射強度を基準にとれば，反射強度の温度変化から直接に，熱運動のみに基づく第一種の格子乱れを求めることができる²⁶⁾。この点においても，極低温に試料を冷却することのもつ意味は大きい。解析の詳細は省略し，結果のみを図6に示した。a軸の方向での変位の二乗平均は，b軸方向での値の約2倍であることが判る。c軸の方向での変位はずっと小さくなっている。この方向は，強固な共有結合で結ばれた分子鎖の方向であること

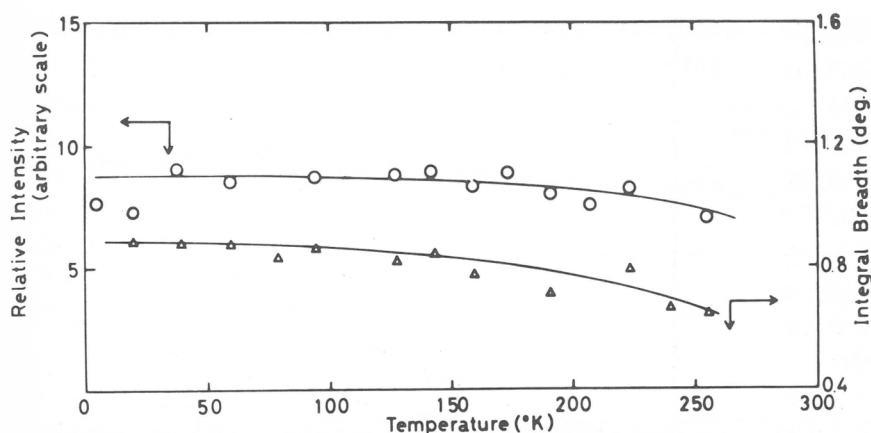


図4 直鎖パラフィン $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ 結晶の $(211)_s$ 反射の積分強度と積分巾の温度依存性。(sはパラフィン結晶の subcell を表す。)

を考えると、熱的に余り乱れないことは理解できる。表3に示した温度因子から求めた変位の二乗平均は、実測の温度 4.5°K では熱運動はほとんど停止している（ゼロ点振動はある）ので、ポリエチレン分子の重心位置の統計的変位による乱れとみてよい。したがって、

ポリエチレンが実際に有している第一種の乱れは、図6の熱的乱れに表3の値を加えたものである。

図3(b)、図4に示したポリエチレンおよびパラフィン $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ の積分巾は、試料の冷却により増大し、逆に昇温のとき減少して、しかもその変化は温度に対して可逆的に起こっている。銀粉末の場合には（図5）、積分巾は温度の変化に対して不変である。回折プロフィルの広がること、すなわち積分巾の増大は、前述したように、第二種の格子乱れによって引き起こされるが、その他に試料を構成している結晶のサイズが小さいことにも基因している。銀粉末の積分巾は温度に依存していないので、この場合には、温度変化によって格子乱れも結晶サイズも変化しなかったことになる。積分巾の温度依存性は、ポリエチレンやパラフィンなど長鎖分子の結晶に特有な現象ではないかと思える。低温での積分巾の増大が、結晶の細分化によってさらに小さくなったものか、あるいは格子乱れが増大したものか、積分巾の変化だけでは計り知ることはできない。何れの要因が支配的であるかを知るためには、同じ格子面からの反射で、次数の異なる二つ以上の反射の積分巾を用いて解析する必要がある（本研究では (200) と (400) 反射を用いた）。結果の検討に移る前に、回折プロフィルから結晶サイズと格子乱れ（歪み）を求めるいろいろの方法の特徴について簡単に述べる。本研究で用いた積分

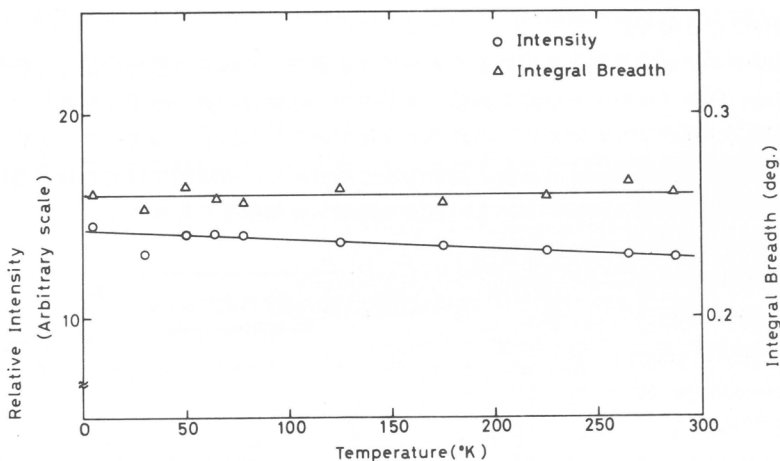


図5 銀粉末の (111) 反射の積分強度と積分巾の温度依存性。

巾法による結晶サイズと格子歪みの分離の際には、これらの性質とか分布などを予め仮定しなければならず、したがって、得られた結果は仮定の何如によって大きな影響を受ける。回折プロファイルそのものをフーリエ係数法²⁷⁾とか分散法²⁸⁾によって解析すれば、何ら仮定を設けることなく、

結晶サイズとか格子歪みを求めることができる点で、これらは積分巾法より優れている。これらの方法では、回折プロファイル全体を必要とするので、信頼度の高い結果を得るには、実験精度の高い滑らかな回折プロファイルを得ることが必須の条件である。しかし、現実には、そのような回折プロファイルを得ることは極めて困難である。積分巾法の場合には、実験的にはそれほど高い精度を必要としない利点があり、本研究において、この方法を使用した理由もここにある。

図7に、Hosemannのパラクリスタル理論²⁹⁾およびWilson-Storkesのmicrostrainの理論³⁰⁾を適用し、積分巾法によって求めた単結晶試料の結晶サイズ・格子歪みの温度依存性を示した。明らかに低温ほど格子歪みが増大している。結晶サイズは低温で減少の傾向を示してはいるが、ほとんど一定とみてよい。融液結晶化物にも同様の傾向

があるが、その変化は小さい。何故、低温で格子歪みが大きくなるか、まだ明らかになっていない。

これまで、分子鎖に直角な方向の結晶サイズ、格子歪みの温度依存性を論じてきたが、分子鎖に平行な方向の格子歪みとか結晶サイズはどうなっているのだろうか。90°Cで延伸したポリエチレン

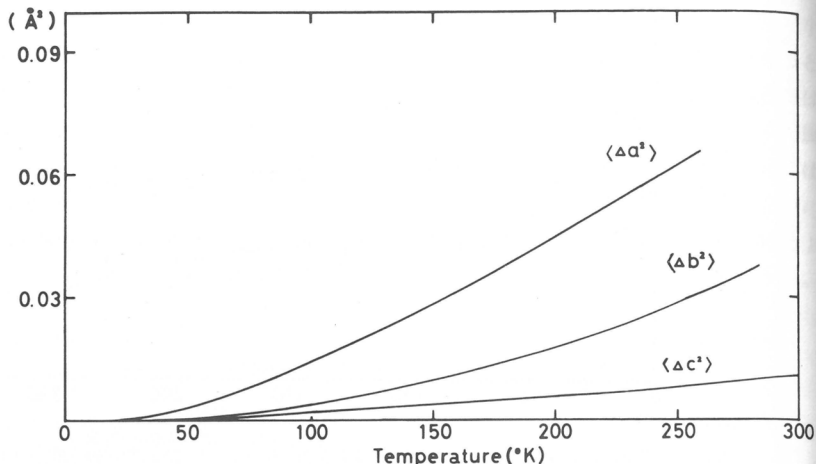


図6 ポリエチレン分子鎖の熱運動のみによる平均二乗変位の温度依存性。
 $\langle \Delta a^2 \rangle$, $\langle \Delta b^2 \rangle$, $\langle \Delta c^2 \rangle$ はそれぞれa, b, c軸方向の値を表す。

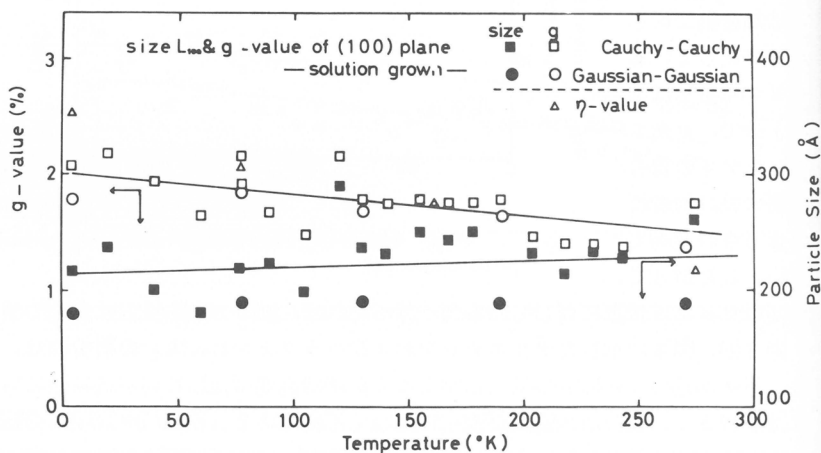


図7 ポリエチレン単結晶の結晶サイズと格子歪み(g, η値)の温度依存性。
g, ηはそれぞれパラクリスタル乱れ, microstrainを表す。Cauchy-Cauchy, Gaussian-Gaussianはそれぞれ、パラクリスタル理論によって解析し、近似をCauchy, Gaussianでしたことを表す。

の分子鎖に直交な格子面(002)反射の積分強度と積分巾の温度依存性を図8に示した。積分強度は図3(a)の(020)反射の場合と同様な温度依存性を示している。しかし、積分巾は全く対照的で、温度の変化によって変ることがなく、一定である。このことは、試料を冷却しても、分子鎖に平行な方向の結晶サイズ・格子歪みに変化がないことを示している。

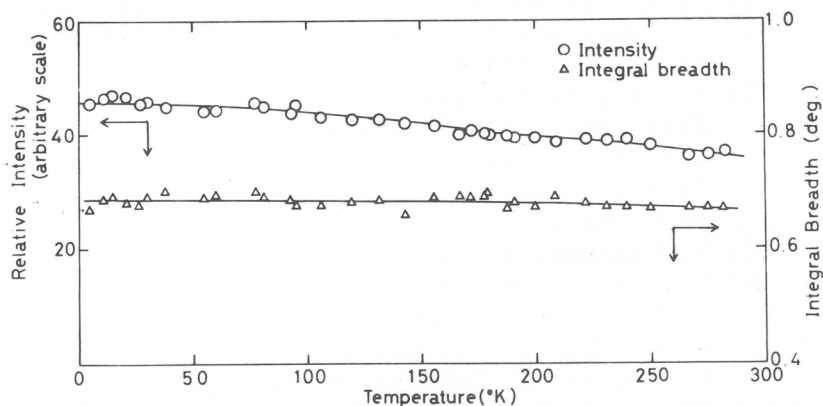


図8 ポリエチレン結晶の(002)反射の積分強度と積分巾の温度依存性。

る。分子鎖が強固な共有結合で結ばれていることを考えれば、この方向に容易に乱れる(歪む)ことがないことも理解できる。

本研究の遂行にあたり、京都大学名誉教授小林恵之助先生、京都大学教授片山健一先生に終始有益な御助言をいただいたこと、また旭化成株式会社松居りょう氏には多大なる御助力をいただいたことに深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) "Polymers in Space Research" ed. by C.L. Segel, M. Shen and F.N. Kelley, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
- 2) Y.S. Papir and E. Baer, J. Appl. Phys., 42, 4667(1971).
- 3) K. Katayama, J. Phys. Soc., Japan, 16, 462(1961).
- 4) H.G. Kilian, Kolloid Z.u.Z. Polymere, 185, 13(1962).
- 5) Y. Aoki, A. Chiba and M. Kaneko, J. Phys. Soc., Japan, 27, 1979(1979).
- 6) K. Iohara, K. Imada and M. Takayanagi, Polymer J., 3, 357 (1972).
- 7) M. Shen, W.N. Hansen and P.C. Romo, J. Chem. Phys., 51, 425 (1969).
- 8) G. Höhne and W. Wilke, Kolloid Z. u. Z. Polymere, 241, 994 (1970).
- 9) G. Avitabile, R. Napolitano, B. Pirrozi, K.E. Rouse, M.W. Thomas and B.T.M. Willis, J. Polymer Sci., Polymer Letter, 13, 351(1975).
- 10) A. Odajima and T. Maeda, J. Polymer Sci., Part C, 15, 55 (1968).
- 11) D.E. Williams, J. Chem. Phys., 47, 4680(1967).
- 12) R. Hayakawa and Y. Wada, Rep. Prog. Polym. Phys. Japan, 11, 312(1968).

- 13) G. Wobser and P.C. Hägele, Ber. Bunsen-Ger., 74, 896(1970).
- 14) T. Yemni and R.L. McCullough, J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 11, 1359(1973).
- 15) T. Tai, M. Kobayashi and H. Tadokoro, J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed., 14, 1783(1976).
- 16) C.W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482(1939).
- 17) N. Kasai and M. Kakudo, Rep. Progr. Polym. Phys. Japan, 11, 145(1968).
- 18) P. Zugenmaier, cf. Ref. 13.
- 19) S. Kavesh and J.M. Schultz, J. Polymer Sci., 8, 243(1972).
- 20) A. Kawaguchi, M. Ohara and K. Kobayashi, J. Macromol. Sci.-Phys., B16(2), 193(1979).
- 21) K. Tagawa, T. Tabuchi, M. Kashima and K. Kobayashi, J. Macromol. Sci.-Phys., B10, 331(1974).
- 22) A. Kawaguchi, R. Matsui and K. Kobayashi., Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 55, 217(1977).
- 23) G.T. Davis, R.K. Eby and J.P. Colson, J. Appl. Phys., 41, 43 (1970).
- 24) H. Hendus, cf. Ref. 13.
- 25) Y. Kobayashi and A. Keller, Polymer, 11, 114(1970).
- 26) R.E. Gilbert and K. Lonsdale, Acta Cryst., 9, 697(1956).
- 27) B.E. Warren and B.L. Averbach, J. Appl. Phys., 21, 595(1950).
- 28) A.J.C. Wilson, Nature, 193, 568(1962); Proc. Roy. Soc., 80, 286(1962).
- 29) R. Hosemann and S.W. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North-Holland, Amsterdam, 1962.
- 30) A.J.C. Wilson, "X-ray Optics", Methuen, London, 1949.

ミセル系における光化学反応 (I) エキサイマー発光特性解析による分子の分配 の研究

西島安則*, 西本清一**, 佐野裕章*
Y. Nishijima S. Nishimoto H. Sano

1. は じ め に

親水性 (hydrophilic) と疎水性 (hydrophobic) の両部分をもった両親媒性 (amphiphilic) の分子の会合によって形成されるミセル (micelle) のコロイド溶液としての諸特性が系統的に研究されるようになってからすでに 70 年の歴史がある¹⁾。近年, これらミセル系の反応の場としての特性が見直され, 特に酵素反応や, また, より複雑な生体組織内での諸反応のモデル系としても注目されて, 活発な研究が進められている²⁾。

ミセル系は, さらに, 光化学反応の場としても, 興味ある多くの重要な特性を具えており, 最近になって, ミセル系における電子励起エネルギーの緩和や移動についての基礎的な研究が著しく進展した。ここでは, 研究室でのミセル系における光化学反応に関する研究の一環として行なってきたエキサイマー発光特性解析について述べ, 光化学反応の場としてのミセル系の特異性について考察する³⁻⁷⁾。

ミセルを形成する典型的な表面活性剤 (surfactant) の例を表 1. に列記し, それぞれについて, 臨界ミセル濃度 (CMC) および会合数 (aggregation number, N) の文献値を目安として示した⁸⁾。ここに報告するのは, 主として, 非イオン性表面活性剤 Brij 35 [polyoxyethylene (23) dodecanol] および Brij 58 [polyoxyethylene (20 - 24) hexadecanol] の水溶液ミセル系にピレン (pyrene) 分子を可溶化した場合のエキサイマー発光特性の解析である。測定の方法は単一光子計数法 (single-photon counting method) で, この測定法については以前にこの講演会で詳しく述べた⁹⁾。また, エキサイマー発光の時間分解測定とその解析法についても, この講演会で発表した¹⁰⁾。

MICELLE FORMING SURFACTANTS

SURFACTANTS	CMC in H ₂ O (25°C) (M)	AGGREGATION NUMBER
<u>CATIONIC</u>		
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br CTAB	9.2 x 10 ⁻⁴	61
<u>ANIONIC</u>		
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na NaLS	8.1 x 10 ⁻³	62
<u>NON-IONIC</u>		
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) ₂₃ OH Brij 35	(6.9-9.1) x 10 ⁻⁵	40, 59

表 1.

2. ミセル系のエキサイマー発光特性

ピレンの水溶液 (ピレン濃度: $C_p = 1.2 \times 10^{-6}$ M) から発する蛍光は, 図 1. のスペクトル(1)に

* 高分子化学教室

** 石油化学教室

見られるように、典型的なピレン分子のモノマー蛍光を示す。しかし、この水溶液に表面活性剤の Brij 35 を 1.01×10^{-4} M 加えると、蛍光はスペクトル(2)のように顕著に変化し、モノマー蛍光が消光して新たに長波長側にピレンのエキサイマー発光が現れる³⁾。これは、水溶液中のピレン分子がミセル中に可溶化し、図 2 に示すように、複数のピレン分子を取り込んだミセル内で、励起されたピレン分子が他の基底状態のピレン分子との間でエキサイマーを形成するためである。さらに、表面活性剤の濃度を増加すると、このエキサイマー発光は低下して、再び、モノマー蛍光の強度が増すが、これは、系中のミセルの個数が増加するため、単一のピレン分子を可溶化したミセルの分率が増した結果として理解できる。したがって、定性的には、ミセル系から発するエキサイマー発光強度とモノマー蛍光強度の比は、系中の蛍光性分子の数とミセルの数との比に依存することが判る。この後者の比、すなわち、平均としてのミセル当りの蛍光性分子の数は次のように与えられる。

$$\langle n \rangle = \sigma \cdot N [C_p / (C_s - \text{CMC})] \quad (1)$$

ここで、 N はミセルを形成する表面活性剤分子の会合数であり、 C_s はその表面活性剤のモル濃度である。また、係数 σ は、蛍光性分子のモル濃度 C_p のうちでミセルに可溶化される分率である。

このような、ミセル系でのエキサイマー形成はミセルの可溶化作用による局所的濃度の増加を端的に示す現象として注目され、Förster はじめ最近まで多くの研究者によって調べられてきた。^{11)~16)} しかし、これまでの研究は主として、定常光励起によるモノマー蛍光とエキサイマー発光の光定常状態での強度比を測定した結果を解析したもので、可溶化された分子のミセル間での分配のあり方、また、ミセル内でのエキサイマー形成の動的解析については不十分な情報しか得られなかった。

そこで、ミセル系での蛍光発光特性のナノ秒域時間分解測定を行ない、モノマー蛍光とエキサイマー発光の減衰過程の解析によって、可溶化された分子の分配特性とミセル内エキサイマー形成の速度、さらに、ミセル内での励起エネルギー移動の効果について、より定量的な知見を得ることを試みた。

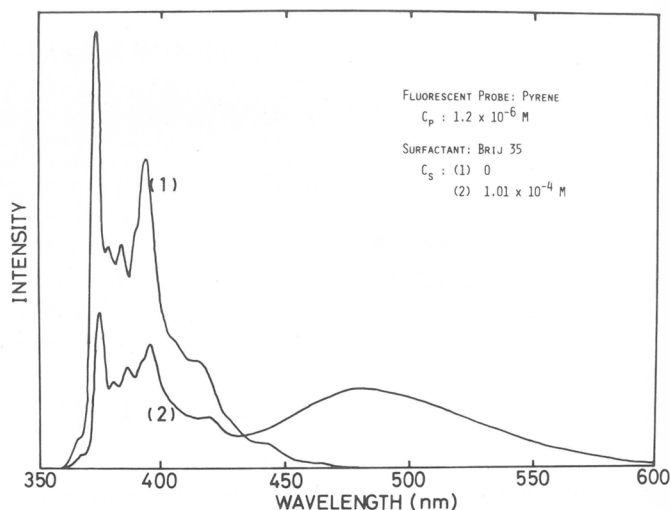


図 1.

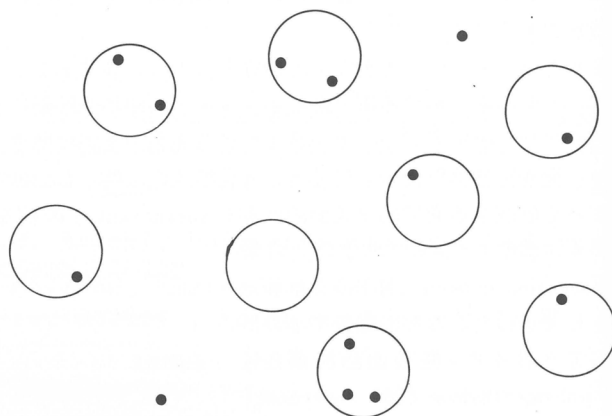


図 2.

ミセル系から発するピレンのモノマー蛍光の減衰特性 ($I_M(t)$)、および、エキサイマー発光の減衰特性 ($I_D(t)$) の測定結果の例をそれぞれ図. 3. および、図. 4. に示す。これらは共に、 $C_p =$

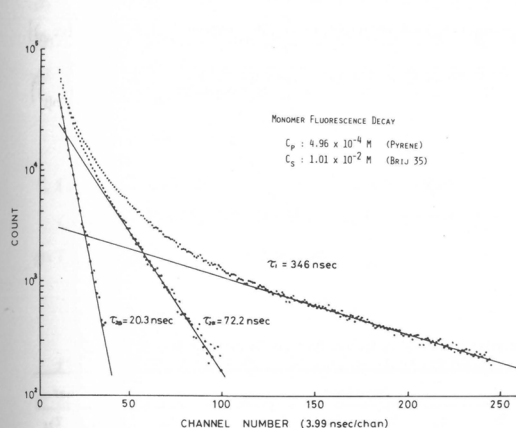


図. 3.

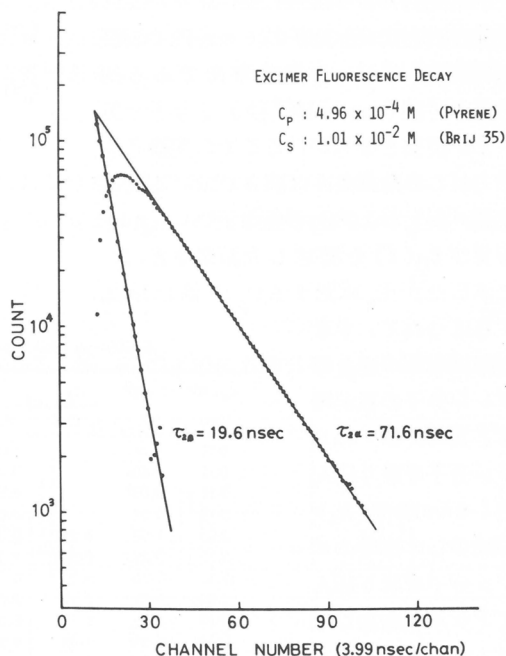


図. 4.

$4.96 \times 10^{-4} \text{ M}$ として、 $C_s = 1.01 \times 10^{-2} \text{ M}$ の条件で調製した溶液である。 $I_M(t)$ の減衰曲線はこの図. 3. の場合 3 つの指数関数的減衰の和として解析されている。また、 $I_D(t)$ の減衰曲線は図. 4. に示すように、2 つの指数関数的減衰の差となっている。

一般に、 $I_M(t)$ および $I_D(t)$ はそれぞれ次のように表現できる。

$$I_M(t) = A_0 \exp(-t/\tau_0) + A_1 \exp(-t/\tau_1) + \sum_{n=2} [A_{n\alpha} \exp(-t/\tau_{n\alpha}) + A_{n\beta} \exp(-t/\tau_{n\beta})] \quad (2)$$

$$I_D(t) = \sum_{n=2} B_n [\exp(-t/\tau_{n\alpha}) - \exp(-t/\tau_{n\beta})] \quad (3)$$

(2)式の $I_M(t)$ の減衰特性の第 1 項は水相に分散している蛍光性分子から発するモノマー蛍光の減衰曲線に対応し、その減衰時間は τ_0 で示されている。同式の第 2 項は、単一の蛍光性分子を取り込んだミセルからのモノマー蛍光の減衰曲線に対応し、第 1 項と同様に単純な指数関数的減衰で、その減衰時間は τ_1 で示されている。その次の $\sum$ でくくられている第 3 項は、複数個の蛍光性分子を取り込んだミセルからのモノマー蛍光の減衰曲線に当り、この場合には、図. 5. に示したように、ミセル内での励起分子 (M^*) と基底状態分子 (M) との衝突によるエキサイマー (D^*) の形成とその解離のために、モノマー蛍光の減衰は単純な指数関数的減衰とはならず、2 つの指数関数的減衰の和として表わされる。¹⁰⁾ 一方、(3)式で示される $I_D(t)$ の減衰特性には、水相での蛍光性分子の濃度が極めて低いために、水相に分散している蛍光性分子の寄与は現れない。また、単一の蛍光性分子を取り込んだミセル内では、エキサイマー形成はないので、この寄与も無く、単に複数個の蛍光性分子を取り込んだミセル内でのエキサイマー発光のみが現われ、この減衰特性は 2 つの指数関数的減衰の差

として表わされる。¹⁰⁾

$I_M(t)$ と $I_D(t)$ の減衰特性が上記のように解析できるためには、ミセル間に分配されたピレン分子のミセル内での滞留時間が、ピレンの励起寿命である約 400 ナノ秒 ($ns = 10^{-9}$ 秒) より十分長い事が前提となるが、ここでの実験条件下ではこの前提条件は満たされている。

種々の C_p および C_s の条件下で、 $I_M(t)$ および $I_D(t)$ を測定した結果を表 2. に示した。 C_s に対する C_p の値が増加するにつれて、すなわち、ミセル当りのピレン分子の数が増すと共に、単一のピレン分子を取り込んだミセルの分率 (A_1) が減少し、複数のピレン分子を取り込んだミセルが増加している事が判る。また、ミセル内でのエキサイマー形成の過渡過程の動力学的の結果として、 τ_α と τ_β が $I_M(t)$ と $I_D(t)$ からそれぞれ等しく求められるということ

も、この表のモノマー蛍光の $\tau_{2\alpha}$ と $\tau_{2\beta}$ をエキサイマー発光のそれぞれと比較すれば、実験誤差内よく成立っていることが判る。¹⁰⁾

このミセル系でのピレンの蛍光発光の減衰過程の時間分解測定とその解析が正しくなれば、以下の解析に十分な精度を有していると評価できる。

3. 可溶化された分子のミセル間での分配の考え方

ピレンの蛍光の解析結果から、ピレン分子がこの系でミセル間にどのように分配されているかを検討する前に、ここで、一般的なランダム分配の取扱いについて簡単に考察しよう。

系の中に m 個のミセルがあり、それに n 個の分子が可溶化されているとき、ミセル当りの可溶化された分子の数の分布を求めることは、丁度、全く区別のできない n 個のボールを、これも全く区別のできない m 個の箱にランダムに投入するとき、箱の中のボールの数の分布を求める統計学の問題と同じである。ただし、今検討の対象としている系の条件下では、一つの箱の中に入り得るボールの数に上限をつける必要はないであろう。

考え方に二通りある。すなわち、Maxwell-Boltzmann 統計と Bose-Einstein 統計の両方がある。

Fluorescence Decay Characteristics

$$I_M(t) = A_0 \exp(-t/\tau_0) + A_1 \exp(-t/\tau_1) + \sum_{n=2} [A_{n\alpha} \exp(-t/\tau_{n\alpha}) + A_{n\beta} \exp(-t/\tau_{n\beta})]$$

$$I_D(t) = 0 + 0 + \sum_{n=2} B_n [\exp(-t/\tau_{n\alpha}) - \exp(-t/\tau_{n\beta})]$$

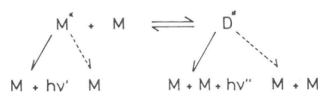


図 5.

FLUORESCENCE DECAY CHARACTERISTICS OF PYRENE IN AQUEOUS MICELLAR SOLUTION OF BRIJ 35

$C_p \times 10^5$ (M)	$C_s \times 10^2$ (M)	C_p C_s -CMC $\times 10^2$	Monomer								Excimer	
			A_0	τ_0	A_1	τ_1	$A_{2\alpha}$	$\tau_{2\alpha}$	$A_{2\beta}$	$\tau_{2\beta}$	$\tau_{2\alpha}$	$\tau_{2\beta}$
0.12	0.00		1.00	202	0.00	—	0.00	—	0.00	—	—	—
0.12	0.004		0.76	213	0.00	—	0.24	60.3	0.00	—	63.3	20.0
0.12	0.007		0.54	224	0.00	—	0.46	76.0	0.00	—	80.2	26.7
0.12	0.01		0.00	—	0.27	291	0.73	93.2	0.00	—	87.2	26.4
0.12	1.00	0.012	0.00	—	0.89	381	0.11	142	0.00	—	—	—
0.12	0.20	0.062	0.00	—	0.87	380	0.13	123	0.00	—	140	37.0
0.12	0.10	0.13	0.00	—	0.81	371	0.19	116	0.00	—	120	40.9
0.024	0.02	0.17	0.00	—	0.80	372	0.20	114	0.00	—	124	43.1
0.12	0.07	0.19	0.00	—	0.80	376	0.20	118	0.00	—	124	39.7
0.12	0.04	0.35	0.00	—	0.68	380	0.32	115	0.00	—	116	41.2
0.06	0.02	0.43	0.00	—	0.63	365	0.37	122	0.00	—	117	42.4
6.00	1.00	0.61	0.00	—	0.54	398	0.46	106	0.00	—	108	36.4
0.12	0.02	0.86	0.00	—	0.46	379	0.54	115	0.00	—	114	38.3
14.6	1.01	1.45	0.00	—	0.28	385	0.49	96.9	0.23	29.5	96.2	30.0
22.0	1.01	2.25	0.00	—	0.19	379	0.49	87.5	0.32	25.1	88.0	25.1
33.0	1.01	3.29	0.00	—	0.11	352	0.45	76.6	0.44	22.0	77.4	21.3
38.7	1.00	3.89	0.00	—	0.08	373	0.52	78.8	0.40	25.5	78.5	25.1
49.6	1.01	4.94	0.00	—	0.05	346	0.36	72.2	0.59	20.3	71.6	19.6
60.3	1.01	6.01	0.00	—	0.03	353	0.35	71.8	0.62	22.0	70.2	21.7

表 2.

まず、Maxwell-Boltzmann 統計の考え方では、 n 個のボールを m 個の箱に分配する方法は m^n 通りあって、それらは皆同じ確率で起り得るので、それぞれ m^{-n} の確率をもっている事になる。そこで、ある一つの箱の中に丁度 k 個のボールを見出す確率は、 n 個のボールから k 個のボールを選び出す方法が $\binom{n}{k}$ であり、また、残りの $(n-k)$ 個のボールを残りの $(m-1)$ 個の箱に分配する方法が $(m-1)^{n-k}$ であるので、次のように与えられる筈である。

$$p_k = \binom{n}{k} \cdot (m-1)^{n-k} / m^n \quad (4)$$

これは、二項分布 (Binominal distribution) と呼ばれる分布関数である。

ここで、 n と m の比、 $(n/m) = \lambda$ を一定に保って、 n と m がそれぞれ無限大になった極限を (4) 式から求めると次のようになる。

$$p_k \rightarrow e^{-\lambda} \cdot \lambda^k / k! \quad (5)$$

これは、ポアソン分布 (Poisson distribution) である。図. 6. の上段にこの分布 p_k が λ の値の増加に従ってどのように変化するかを示した。

次に、Bose-Einstein 統計の考え方、同じく n 個のボールを m 個の箱に分配するときの分布のあり方を求めて見よう。この場合は、区別し得る分配の仕方を考えればよいが、その仕方は $\binom{m+n-1}{n}$ となる。

このすべての分配の仕方は同じ確率で起るとするので、それぞれは $\binom{m+n-1}{n}^{-1}$

の確率をもっていることになる。そこで、一つの箱に丁度 k 個のボールを見出す確率は、残りの $(m-1)$ 個の箱に $(n-k)$ 個

のボールを分配するときに区別し得る分配の仕方が $\binom{m+n-k-2}{n-k}$ 通りあるので、次のように与えられる。

$$q_k = \binom{m+n-k-2}{n-k} / \binom{m+n-1}{n} \quad (6)$$

前と同様に $(n/m) = \lambda$ を一定に保って、 m と n がそれぞれ無限大になる極限を求めると次のようになる。

$$q_k \rightarrow \lambda^k / (1+\lambda)^{k+1} \quad (7)$$

これは、幾何分布 (Geometric distribution) である。図. 6. の下段にこの分布 q_k の λ の値の増加に伴う変化を示した。上段のポアソン分布に比べて顕著な相違を見せている。ポアソン分布では、 λ の増加と共に箱の中の最も確率の高いボールの数は増加して行くが、一方、幾何分布では、常にボールの数の少ない箱の確率の方がそれより多くのボールを見出す箱のそれより高く、 λ の増加に伴って、分布の形は平らになって、いわば、箱の中のボールの数の不均一性が強調されるようになる。

ミセルに可溶化される分子の数の分配が、先に述べた Maxwell-Boltzmann 統計に従うか、あるいは、後の Bose-Einstein 統計に従うかは興味のある問題である。

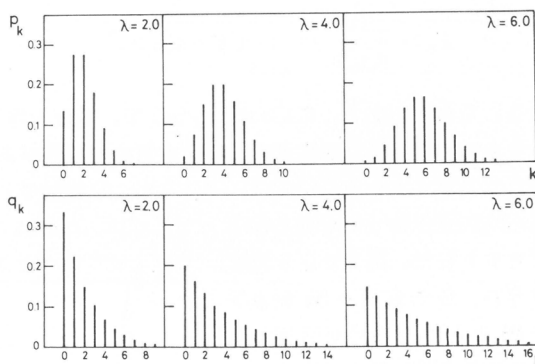


図 6.

4. 可溶化された分子のミセル間での分布の評価

ピレンを表面活性剤 Brij 35 のミセル溶液に分散させた場合の、蛍光減衰過程の時間分解測定の結果から得られる係数 A_1 は(2)式の説明で述べたように、単一のピレン分子を取り込んでいるミセルの分率に相当する。そこで、表・2. の A_1 の実測値の変化が、(5)式の p_k で示される分布に従うか、あるいは、(7)式の q_k の分布によって変化するかを調べてみよう。

単一のピレン分子を取り込んでいるミセルであるから、 $k = 1$ として、 p_1 あるいは q_1 と A_1 の関係を求めれば良いことになる。

ポアソン分布とすれば、(5)式より、

$$A_1 = \frac{p_1}{\langle n \rangle} = e^{-\langle n \rangle} \quad (8)$$

一方、幾何分布とすれば、(7)式より、

$$A_1 = \frac{q_1}{\langle n \rangle} = 1/(1 + \langle n \rangle)^2 \quad (9)$$

となる。これらの式で、 $\langle n \rangle = (n/m)$ で、ミセル当りの平均のピレン分子数を示す。

ミセルにおける表面活性剤分子の会合数に任意性があるので、 A_1 の実測値を $[C_p / (C_s - CMC)]$ に対してプロットした結果を図・7. に示す。この図で(○)のプロットは Brij 35 の場合であるが、Brij 58 の場合についても(●)

でプロットした。両プロット共に、それぞれ、会合数 $N = 59$ および $N = 84$ を入れた場合に(9)式から計算される曲線に極めて良く一致する。すなわち、少なくとも、これらの系については、可溶化されたピレン分子の分布は幾何分布で与えられ、従って、可溶化された分子のミセル間での分配は Bose-Einstein 統計によると言えそうである^{4,7)}

しかしながら、この結論は必ずしも一般的ではない。同じく、Brij 35 とピレンの系でも、表面活性剤の濃度をさらに増加したり、また、測定温度を上昇すると、 A_1 の変化は(8)式で与えられたような

ポアソン分布に対応するようになった。その一例を図・8. に示す。この図で $C_s = 2 \times 10^{-2} M$ で温度 $50^\circ C$ の場合(●)、および、 $C_s = 3 \times 10^{-2} M$ で温度 $25^\circ C$ の場合(×)は共に(8)式に従って A_1 が $\langle n \rangle$ と共に変化し、ポアソン分布をとっていることを示唆している⁵⁾

分布のあり方は表面活性剤の種類によっても、可溶化された分子のミセル間での分配のあり方が相違するという実験結果が得られている。ピレン分子を CTAB の表面活性剤のミセル系に分散した場合、 A_1 の変化はポアソン分布に従い、一方、ピレン分子を NaLS の表面活性剤のミセル系に分散させると

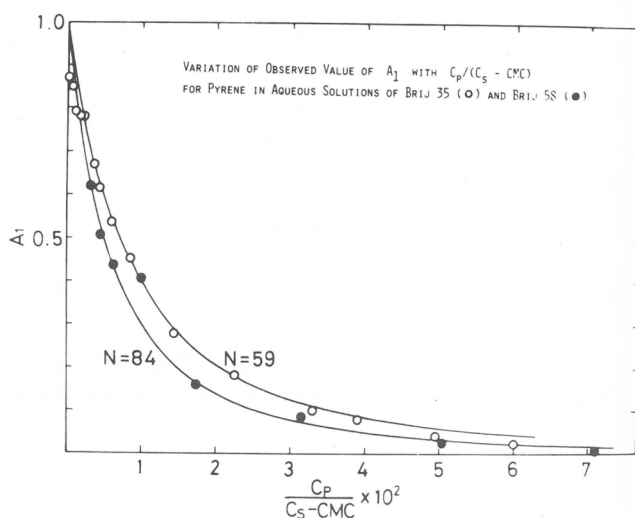


図 7.

A_1 の変化は幾何分布に従っている⁵⁾

5. お わ り に

ここでは、ミセル系に分散したピレン分子から発する蛍光の時間分解測定から、可溶化されたピレン分子のミセル間での分配についての知見を得ることについて述べた。この時間分解測定の解析結果のうち、エキサイマー形成が関与する項には、ミセル内での可溶化された分子の運動と、ミセル内でのエネルギー移動に関する情報が含まれている。これらについては次の機会に報告する。

ミセル間での可溶化された分子の分配がどの分布関数に従うか、あるいは、それらの分配のあり方が時間と共に変化するのかという問題については、より多くの実験結果の集積が必要である。可溶化された分子とミセルを形成している表面活性剤の組合せにも依存するし、また、ミセルの構造にも支配されると考えられるが、可溶化されている分子のミセル間の移動の難易を一つの重要な一般的因子として取り上げることができよう。

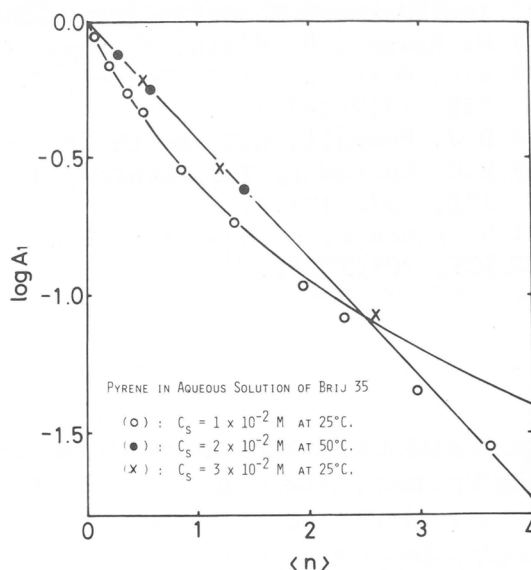


図 8.

文 献

- 1) 1940年代までの古典的研究については、例えば、H.R. Kruyt 編 "Colloid Science" I, II, Elsevier Publishing Co., New York, 1949 参照。
- 2) 例えば、J.H. Fendler, E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975 参照。
- 3) S. Nishimoto, H. Sano, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **20**, 469(1977)。
- 4) S. Nishimoto, H. Sano, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **20**, 473(1977)。
- 5) H. Sano, S. Nishimoto, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **21**, 401(1978)。
- 6) S. Nishimoto, Y. Nunomura, Y. Nishijima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **21**, 397(1978)。
- 7) S. Nishimoto, "Studies on the Relaxation Phenomena in Photophysicochemical Systems", Doctoral Dissertation, Kyoto University, 1977。
- 8) E.J. Fendler, J.H. Fendler, Advan. Phys. Org. Chem., **8**, 271 (1970)。
- 9) 西本清一, 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **32**, 41(1975)。
- 10) 西島安則, 山本雅英, 伊藤紳三郎, 日本化学繊維研究所講演集, **34**, 55(1977)。

- 11) Th. Förster, B. Selinger, Z. Naturforsch., A**19**, 38(1964).
- 12) M. Hauser, U. Klein, Z. Phys. Chem. N.F., **78**, 32(1972).
- 13) R.C. Dorrance, T.F. Hunter, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I**68**, 1312(1972).
- 14) H.J. Pownall, L.C. Smith, J. Am. Chem. Soc., **95**, 3136(1973).
- 15) R.C. Dorrance, T.F. Hunter, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I**70**, 1572(1974).
- 16) U. Khuanga, R. McDonald, B.K. Selinger, Z. Phys. Chem. N.F., **101**, 209(1976).

最近のレオロジー理論とその高分子溶液への適用

升田利史郎*, 高橋雅興*, 小野木重治*
T. Masuda M. Takahashi S. Onogi

1. は じ め に

近年になって、高分子液体の非線形粘弾性の研究は、その学術的並びに工業的重要性のために多くの研究者が興味をもち、理論および実験の両面において著しい進歩を遂げた。理論では非線形粘弾性を記述する構成方程式（レオロジー方程式）が次々と提案され、今ではその数は数十を数えるに至っている。一方で、高分子液体のレオロジー測定法が進歩し、非線形性に由来する諸種の現象が測定可能となった。個々の理論または構成方程式から導かれる予言は、実験結果と比較することによって高分子液体への適用性が論じられている。しかしながら、これまでに知られている数多くの構成方程式の中には、実験結果の全てを記述できるものはない。そればかりではなく、あまりにも多くの構成方程式があり、多くの実験結果が報告されているためにむしろ混乱が生じているといった状況がある。

この混乱の原因は、玉石混交の理論と実験結果から適当に構成方程式とデーターを選び出し、それらを相互に比較することによって、理論の適用性を判断していることにある。ある実験結果をよく説明する構成方程式が、他の実験結果には適用できないということがよくある。これらの混乱の責任は理論と実験の両者にあると考えられる。緩和関数の一部を少し変えることによって、無益ではあるが新しい構成方程式が容易に作れるし、実験においても適当な試料と装置があればデーターは得られるのである。特に正しく測定されていない実験結果は、それから間違った結論が帰納されるという意味において害するところが多い。例えば、法線応力差の過渡現象の測定には、市販の装置をそのまま使用することができない場合が多く、適当な装置の改良と注意深い測定が不可欠である。

これらの混乱の原因を取り除くためには、第一に既存の数多い構成方程式を整理し、いくつかのグループに分類し、そこから得られる一般的な結論を実験と比較できる形にまとめることが必要である。次に素姓の明らかな試料について、注意深い実験を行なうことが必須である。本研究においては、このような観点から、最近のレオロジー理論を整理・分類し、それから得られる理論的予言を正確な実験結果と比較し、どの形式の構成方程式が高分子液体の非線形粘弾性現象をよく記述するかを明らかにしようとする。本報では、多くの非線形粘弾性現象のうち、応力成長（stress overshoot）、断続流動および定常流停止後の応力緩和をとり上げ、最近のレオロジー理論の高分子溶液への適用性を検討する。

2. 構 成 方 程 式

現在最も多く研究され、その適用性が論じられているのは、一重積分形構成方程式と呼ばれるものであり、一般に次のような形式をもつものである^{1~7)}。

* 京都大学工学部高分子化学教室

$$(\text{応力})_{\text{テンソル}} = \int_{-\infty}^t (\text{記憶関数}) (\text{ひずみ})_{\text{テンソル}} dt' \quad (1)$$

すなわち、現在の時刻 t における応力テンソルが、過去の時刻 t' におけるひずみテンソルに重み（記憶関数という）をかけて積分したもので表わされている。ひずみテンソルとしては、時刻 t の状態を基準にとった Finger 又は Cauchy の相対ひずみテンソル又はそれらを線形結合したものが用いられる。粘弾性体は時間とともにその記憶を消失する性質をもっているため、遠い過去に与えられたひずみは現在の応力に及ぼす影響が小さく、記憶関数（ μ と表わす）は時間差（ $t - t'$ ）の減少関数となる。大多数の非線形粘弾性理論においては、ひずみやひずみ速度が大きくなるに従って、記憶関数 μ の値が減少し、非線形性が現われるものと考えられている。特に高分子溶融物や溶液のような場合には、変形にともなう μ の変化と、からみ合い網目構造の変化とが関連づけられて研究されている²⁾³⁾⁵⁻¹¹⁾。

記憶関数 μ の具体的な形を提案した研究は多数あるが、それらのほとんどが一般的に次の形で表現できる³⁾⁶⁻⁷⁾。

$$\mu(t, t') = \sum_i \frac{G_i^0 f_i(t')}{\tau_i^0} \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_i^0 g_i(t'')}\right) \quad (2)$$

記憶関数は緩和強度を表わす係数項と緩和時間を表わす指数関数項から成っている。 τ_i^0 および G_i^0 はそれぞれ線形の緩和時間と緩和強度であり、 f_i および g_i が系の非線形性の程度を表わす関数である。非線形を与える関数 f_i と g_i がどのような力学量に依存するかに従って構成方程式が分類される。 f_i と g_i がともにひずみ、ひずみ速度および応力テンソルの不変量に依存するとして、それらをそれぞれ、ひずみ依存形（SS）モデル、ひずみ速度依存形（RR）モデルおよび応力依存形（St.St）モデルと呼ぶことにする。 f_i と g_i が異なるテンソル不変量に依存するモデルも考えられるが、ここではとり上げない。 $g_i = 1$ で f_i だけによる非線形性を考える場合には、順に S, R, St モデルと呼ぶ。緩和時間と緩和強度はテンソル不変量の減少関数であると考えてよいので、以下の取り扱いでは g_i と $f_i g_i$ がテンソル不変量の減少関数とした。

3. 実 験

非線形粘弾性現象の測定に用いた試料は、アニオン重合で得られた単分散ポリスチレン（L48, $M_w = 1.02 \times 10^6$, $M_n = 9.65 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.06$ ）の 10 wt % 溶液である。溶媒は部分的に塩素化したジフェニル（KC4）である。使用した装置はサンガモコントロール社製ワイセンベルグ・レオゴニオメーター Model R18 である。この装置の応力検出部を強いバネでおき換え、最大応力時の変形を極めて小さくすることによって、法線応力差を正確に測定できるように改良した¹²⁾。さらに実験の精度についても詳細な検討を行なった。直径 2.5 cm, 間隙角 4° のコーンを用いて 30°C で測定した。30°C において得られた試料の零せん断粘度 η_0 , 定常状態コンプライアンス J_e^0 および緩和の時間定数 $\eta_0 J_e^0$ の値はそれぞれ、 3.02×10^4 poise, 1.03×10^{-4} cm³/dyne および 3.11 sec である。

4. 理論の高分子溶液への適用

4.1 応力成長（stress overshoot）

高分子溶液にせん断速度（ κ ）一定のせん断流動を与えると、 κ が大きいときには、図 1 に示すようにせん断応力（ σ ）および主法線応力差（ N_1 ）は一度極大を経たのち定常値に達する。この現象を stress overshoot と云う。図 2 には、 $\kappa = 5.37 \text{ sec}^{-1}$ において種々の応力測定系で得られた N_1 の応力成長曲線が示されている。C4, C3, C2 などは、法線応力測定に用いたバネを表わしており、

最も強いバネ C4 (バネ定数: $0.7 \text{ kg}/\mu$) で得られた曲線が真の応力の時間変化を表わしている¹²⁾。

図1で示したように、流動開始から応力が極大をとるまでの時間を、せん断応力および法線応力についてそれぞれ t_m^s および t_m^n とする。R および RR モデルでは、単一緩和近似(系の緩和時間に分布がなく、単一であるという近似)をするとき、 κ の値によらず、

$$t_m^n / t_m^s = 2 \quad (3)$$

が結論される。S モデルでは非線形関数 f_i がモード i によらないとき、 C_1 および C_2 を定数 ($C_1 < C_2$) として、次の式が得られる。

$$\begin{aligned} \kappa t_m^s &= C_1 \quad \text{および} \\ \kappa t_m^n &= C_2 \end{aligned} \quad (4)$$

すなわち、 κt_m^s と κt_m^n が流動開始から極大時まで与えた全ひずみであるから、S モデルではひずみ一定で stress overshoot が起ることになる。SS モデルでは、 κ の大きいところで κt_m^s および κt_m^n が κ の増加関数となる。

図3はこれらのことを確かめるために、種々の κ の値で得られた κt_m^s および κt_m^n の値を κ についてプロットしたものである。 κt_m^n の値は測定系によって異なり、バネ定数が大きいほど小さいことがわかる。この場合にも C4 のバネで得られた結果が真の値を示している¹²⁾。図3によれば、全測定範囲で(3)式がほぼ成立し、 $\kappa < 1$ の範囲で(4)式が成立していることがわかる。定数 C_1 は約 2.4 である。また、 $\kappa > 1$ では SS model の予言する様に、 κt_m^s および κt_m^n は κ とともに増加する。

Van Es と Christensen¹³⁾ によって、R モデルにおいて次式で定義される関数 $\tilde{\Theta}(t, \kappa)$ が κ によらない t の単調増加関数であることが示された。

$$\tilde{\Theta}(t, \kappa) = -t\tilde{\eta}(t, \kappa) + \int_0^t \tilde{\eta}(\lambda, \kappa) d\lambda + \tilde{\phi}_1(t, \kappa) \quad (5)$$

ただし、 $\tilde{\eta} = \sigma(t)/\kappa$ および $\tilde{\phi}_1 = N_1(t)/\kappa^2$ はそれぞれ、せん断応力と主法線応力差の成長関数を粘度と主法線応力差係数の形で表わしたものである。RR, S および SS の各モデルでは、 $\tilde{\Theta}(t, \kappa)$

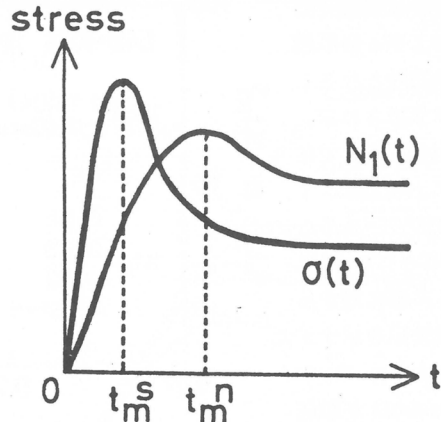


図1 応力成長曲線と t_m^s および t_m^n

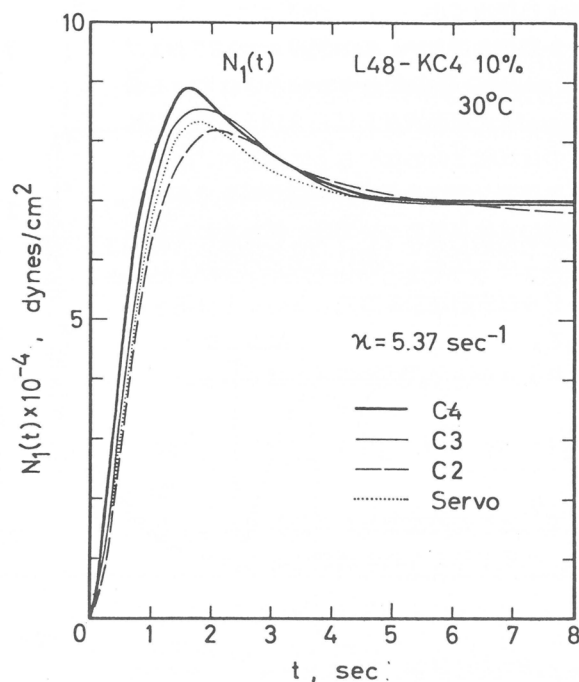


図2 種々の法線応力測定系で得られた単分散ポリスチレンの 10 wt % 溶液の主法線応力差成長曲線

は κ の単調減少関数および t の単調増加関数となることが予想される。StStモデルでは $\tilde{\Theta}$ がovershootする可能性があることが示されている⁷⁾。図4に $\tilde{\Theta}$ に対する実験結果を示すが、 κ が大きく $\tilde{\psi}_1$ のovershootが顕著なときでも(図2参照) $\tilde{\Theta}$ のovershootは極めて小

さいか観測されない。この図の $\kappa=5.37$ および 10.7 sec^{-1} の場合にわずかに示されている $\tilde{\Theta}$ のovershootが事実ならば、StStモデル以外のは実験と合わないことになるが、結論はさらに詳細な測定のものに延ばすべきであろう。一方 $\tilde{\Theta}$ の κ 依存性については、図からわかるようにあらゆる時刻 t で $\tilde{\Theta}$ は κ の減少関数となり、Rモデルが実験結果を説明しないことは明らかである。

Sモデルからは次の関係式が得られる。

$$\tilde{\psi}_1(t, \kappa) = \tilde{\Gamma}(t, \kappa) + \frac{1}{\kappa} \int_0^{\kappa} \tilde{\Gamma}(t, \xi) d\xi \quad (6)$$

ここで $\tilde{\Gamma}$ は $\tilde{\eta}$ の時間積分から計算することができて、次式で与えられる関数である。

$$\tilde{\Gamma}(t, \kappa) = t\tilde{\eta}(t, \kappa) - \int_0^t \tilde{\eta}(\lambda, \kappa) d\lambda \quad (7)$$

(6)および(7)式は最初、BKZモデル¹⁴⁾と呼ばれているSモデルと等価のモデルから Kearsley

と Zapas¹⁵⁾によって得られた式である。これらの式からわかるように、測定が困難な主法線応力差がせん断応力の測定のみから計算することができるために、その適用範囲が注目されている^{16) 17)}。この関係を実験で確かめたのが図5である。線形の場合(最も上の曲線と○印)を除いて、実験結果(実線)と(6)式から計算された値(○印)とは全く合わない。したがって、Kearsley-Zapasの式が成り立つのは、 κ の低い範囲すなわち非線形性があまり強くない範囲に限られると云える。

4・2 断続流動

この実験方法は、stress overshoot に対する変形履歴の影響を調べるものである。図6に示すように、時刻 $-t_1$ において定常せん断流動を停止し、時刻ゼロで再び同じせん断速度 κ の流動を開始

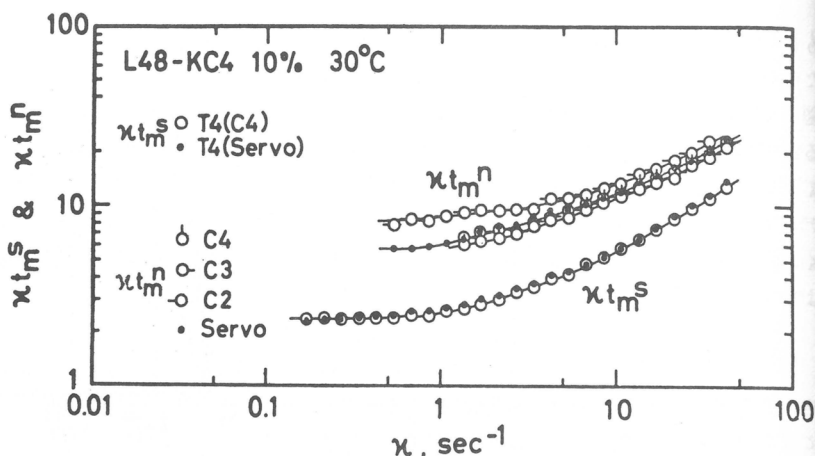


図3 応力極大時における全ひずみ κt_m^s と κt_m^n の κ 依存性曲線

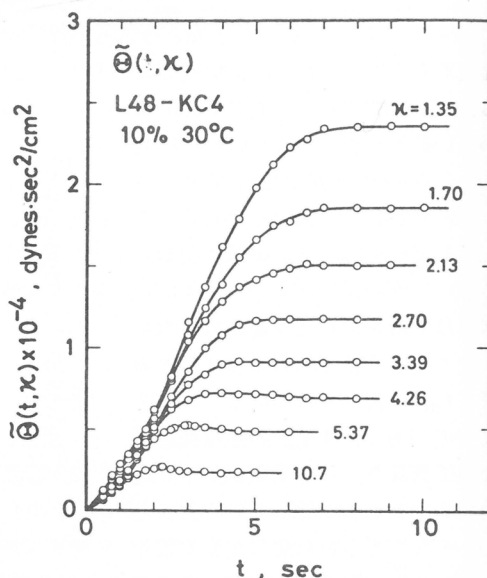


図4 種々のせん断速度における Van Es-Christensen 関数の時間依存性曲線

したのちの応力の成長を観測する。いずれのモデルにおいても, overshoot の大きさ (応力の極大値) は流動中断時間 t_1 を短くするに従って小さくなる。さらに, 単一緩和近似では RR および S モデルで

$$t_m^s(t_1) = t_m^s(\infty) \quad (8)$$

SS モデルで

$$t_m^s(t_1) > t_m^s(\infty) \quad (9)$$

が得られる。ここで $t_m^s(t_1)$ は中断時間 t_1 に対するせん断応力極大の時間であり, $t_m^s(\infty)$ は $t_1 \rightarrow \infty$ の場合, すなわち 4.1 で述べた通常の stress overshoot における t_m^s と同じである。主法線応力差に対して, それぞれ(8)および(9)式と同様の関係式が得られる。また, RR および S モデルで, 緩和時間に分布のある一般の場合に対して,

$$t_m^s(t_1) < t_m^s(\infty) \quad (10)$$

となる。図7および図8には, $\kappa = 5.37 \text{ sec}^{-1}$ における断続流動の実験結果を示す。 t_1 が短い場合には, 以前の定常流動による応力が十分に緩和せず, $t = 0$ で応力がゼロから出発しない。そのために曲線は, 定常値 $\sigma(\infty)$ および $N_1(\infty)$ で換算した形, $\sigma(t)/\sigma(\infty)$ および $N_1(t)/N_1(\infty)$ で示されている。 t_1

の値は図中に示したとおりである。これら二つの図から明らかなように, t_1 が短いほど overshoot は小さくなり, t_m^s および t_m^n は中断時間 t_1 にほとんど依存しない。この実験結果および $t_m^n/t_m^s \approx 2$ であるという結果は, 単分散試料に対して単一緩和近似が成り立つとすれば, RR モデルによってよく説明される。SS モデルでは, 単一緩和でも $t_m^s(t_1) > t_m^s(\infty)$ となり, 実験と合わない。

4.3 定常流動停止後の応力緩和

時刻ゼロにおいて, せん断速度 κ の定常せん断流動を停止し, その後の応力の緩和を観測する。その様子は図9に示されている。応力が定常値の $1/e$ にまで緩和する時間 (すなわち見掛けの緩和時間) を, σ および N_1 についてそれぞれ t_r^s および t_r^n とする。

RR および StSt モデルからは,

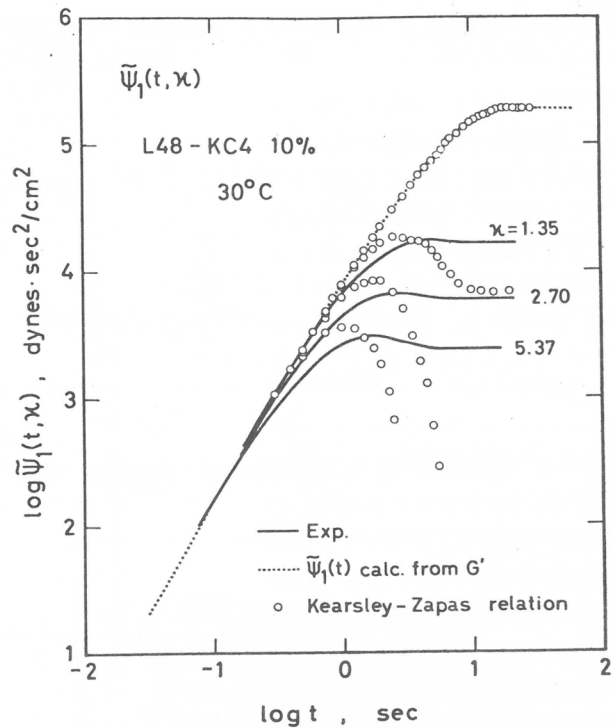


図5 主法線応力差係数 $\tilde{\Psi}_1(t, \kappa)$ の成長曲線に対する Kearsley-Zapas の関係式と実験結果との比較

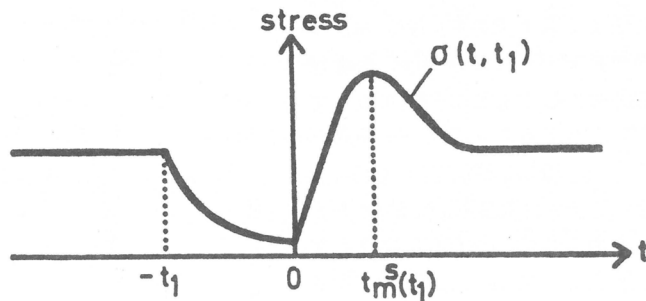


図6 断続流動と中断時間 t_1 と $t_m^s(t_1)$

$$t_r^n > t_r^s \quad (11)$$

が得られる。つまり、緩和の初期においては、法線応力差の緩和がせん断応力のそれよりも遅くなることが示される。それに対して、緩和曲線の終端領域から求まる最長緩和時間 τ_m は、 σ と N_1 の緩和に関して同じ値となる。さらに、R, S, St, RR および StSt モデルは τ_m が κ に依存しないことすなわち、

$$\tau_m(\kappa) = \tau_m^0 \quad (12)$$

を予言する。SS モデルのみが τ_m の κ 依存性を予測する。ここで τ_m^0 は線形の最長緩和時間である。図 10 および図 11 には、緩和関数 $\eta(t, \kappa) = \sigma(t)/\kappa$ および $\psi_1(t, \kappa) = N_1(t)/\kappa^2$ の実験結果が示されている。図中の○印は $t = \tau_m$ の位置を、●印は $t = t_r^s$ 又は $t = t_r^n$ に対応する位置を示している。最長緩和時間 τ_m は、緩和曲線の長時間端のデータに Procedure X¹⁸⁾ を適用することによって求められた。SS モデル以外のモデルにおいては、非線形応力緩和に対してもこの方法によって τ_m が求められることはすでに示されている⁷⁾。図 10 および図 11 から明らかなように、 t_r^s および t_r^n は共に κ の減少関数であるが、 τ_m は κ によらず常に τ_m^0 (図 10 における曲線 No. 1 の τ_m) に等しい。またこれら二つの図を比較することによって、同一の κ において 11 式 ($t_r^n > t_r^s$) が成立していることおよび $\eta(t, \kappa)$ と $\psi_1(t, \kappa)$ から求まる τ_m が等しいことがわかる。

主法線応力差の緩和曲線の傾き $-dN_1(t)/dt$ とせん断応力の緩和 $\sigma(t)$ の間に成立する関係式に対して次のような予言が得られる。S モデルでは、

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \kappa \frac{\partial}{\partial \kappa} (\kappa \sigma(t)) \quad (13)$$

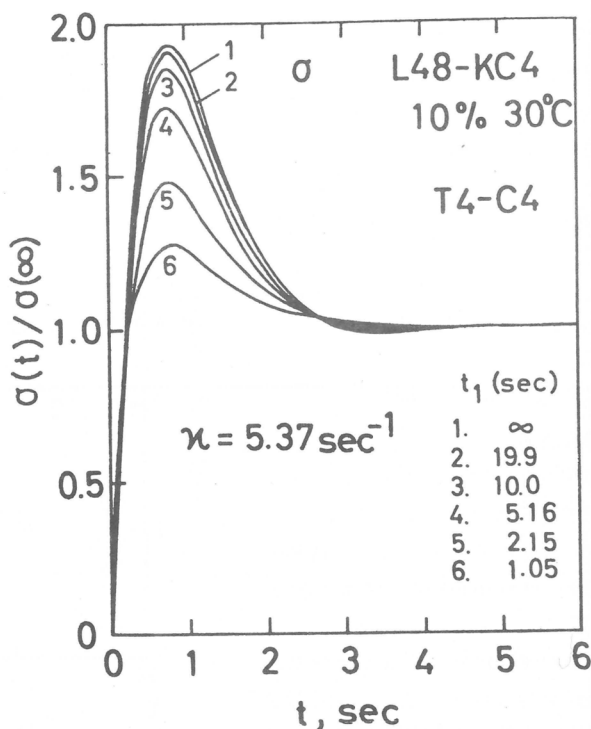


図7 せん断応力 $\sigma(t)$ の成長曲線に対する流動中断時間 t_1 の影響

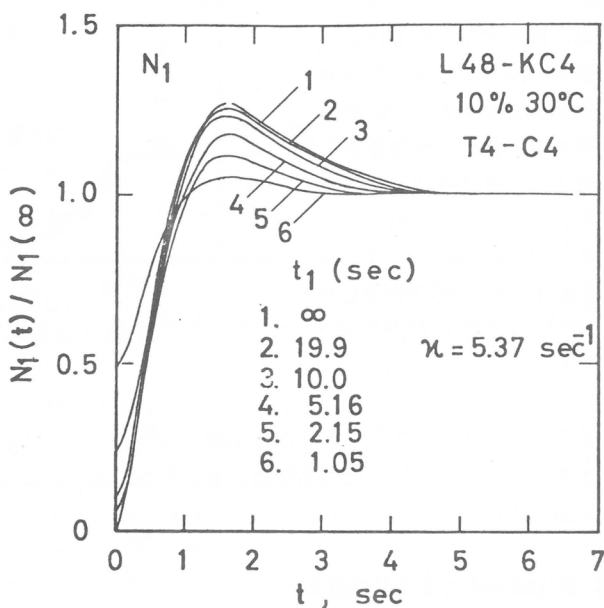


図8 主法線応力差 $N_1(t)$ の成長曲線に対する流動中断時間 t_1 の影響

が得られ、SSモデルでは左辺>右辺の関係が得られる。RRおよびStStモデルでは、

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} \leq 2\kappa\sigma(t) \quad (14)$$

となる。等号は $g_i = 1$ すなわちRおよびStモデルの場合に成り立つ。図12には(13)式および(14)式に対する実験結果が示されている。図からは(14)式の関係が常に満足され、(13)式がほぼ成り立っていることがわかる。この場合にもSSモデルは実験結果を説明しない。

5. おわりに

本報で取り上げた非線形粘弾性の実験方法以外でよく用いられるのは大変形応力緩和である。この測定方法は二三の研究グループによって高分子液体の非線形粘弾性の測定に応用されている。その結果は、逆向きに二段のひずみを与えたのちの応力緩和以外はSモデルがよく実験結果を説明することを示している¹⁹⁾。また、逆向き二段の応力緩和を含めてすべての大変形応力緩和の実験結果が、StStモデルにおいて、 $f_i = 1$ とし g_i に適当な形を仮定することによってよく説明されることが、著者らによって最近明らかにされた²⁰⁾。

これまでに提出された多数の一重積分形構成方程式を、その記憶関数の力学量依存性によって整理分類し、精度の良い実験結果と比較することによって得られた結論は次のとおりである。R, St, SSモデルは大部分の実験結果を説明することができない。特にSSモデルはその一般性に反して実験されたせん断速度範囲の事実をほとんど予言することができない。RRモデルは応力成長および定常流後の応力緩和の実験結果をかなり良く記述する。しかし大変形応力緩和に対してはあまり良くない。実験結果の多くを説明できるモデルはSおよびStStである。しかしながらSモデルは逆向き二段の応力緩和に対して欠点を示している。StStモデルはそれ自身が極めて複雑なモデルであり、応力成長や断続流動に対しては実験と比較できるような関係式が得られない欠点をもっている。しかしながら、予言が得られる測定法に対しては現在のところ欠陥を示していない様に思える。このために、

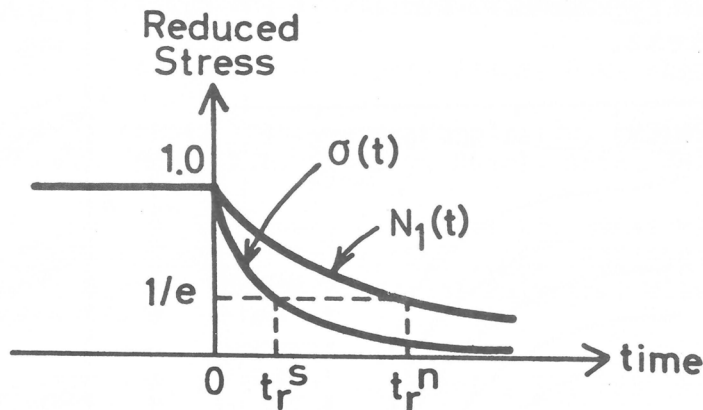


図9 定常流停止後の応力緩和と t_r^s および t_r^n

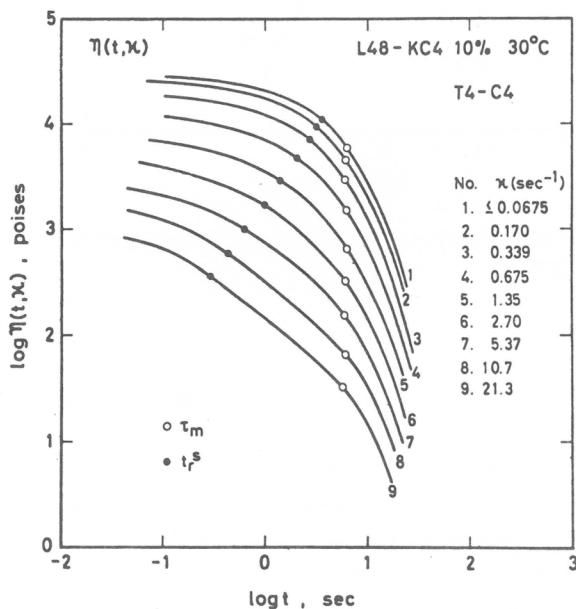


図10 定常流停止後のせん断応力 $\sigma(t)$ に対する緩和関数 $\eta(t, \kappa) = \sigma(t)/\kappa$

StSt モデルの理論的進歩が望まれる
ところである。

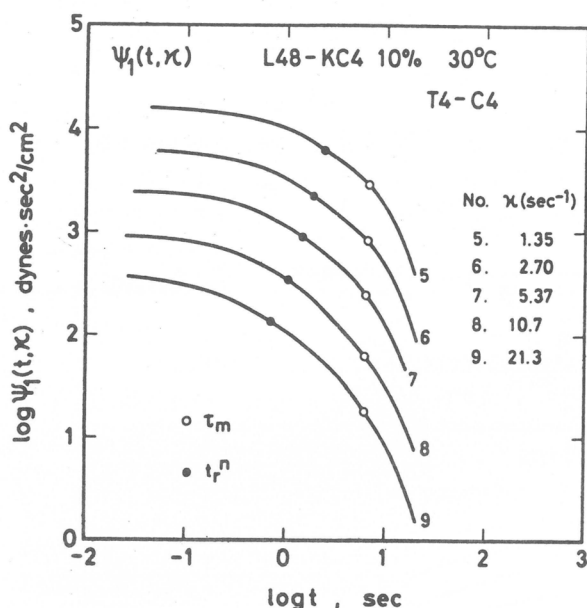


図 11 定常流停止後の主法線応力差 $N_1(t)$ に対する緩和関数 $\psi_1(t, \kappa) = N_1(t)/\kappa^2$

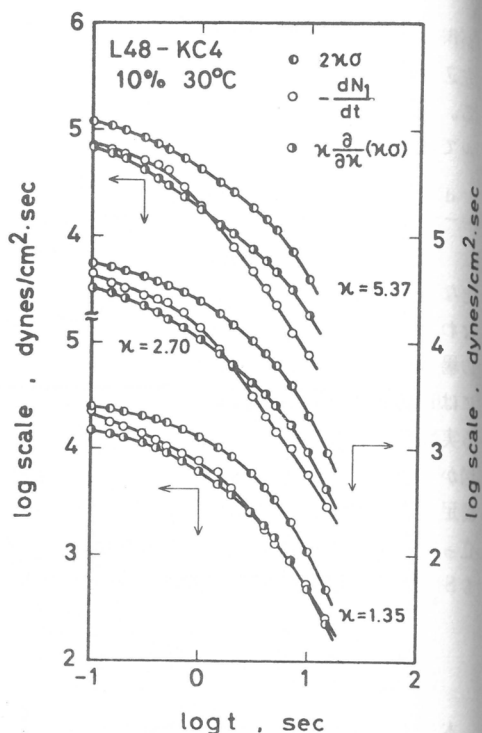


図 12 定常流停止後の主法線応力差の時間微分と理論の予言値との比較

参 考 文 献

- 1) 山本三三三, 物体の変形学, 誠文堂新光社, 1972.
- 2) A.S. Lodge, Body Tensor Fields in Continuum Mechanics, Academic Press, New York, 1974.
- 3) 高橋雅興, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 2, 95(1974); 3, 1(1975).
- 4) 富田幸雄, レオロジー, コロナ社, 1975.
- 5) M. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, 11, 413(1956); 12, 1148(1957); 13, 1200(1958).
- 6) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 1, 16(1973).
- 7) M. Takahashi, T. Masuda, S. Onogi, Trans. Soc. Rheol. 21, 337(1977).
- 8) A.S. Lodge, Rheol. Acta, 7, 379(1968).
- 9) D. Acierno, F.P. La Mantia, G. Marrucci, G. Titomanlio, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 1, 125, 147(1976); 2, 271(1977).
- 10) Nhan Phan Thien, R.I. Tanner, J. Non-Newtonian Fluid. Mech., 2, 353(1977); N. Phan-Thien, J. Rheology, 22, 259(1978).
- 11) S. Hayashi, Polym. J., 10, 59(1978).
- 12) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 5, 72(1977).

- log scale, dynes/cm², sec
- 13) H.E. Van Es, R.M. Christensen, Trans. Soc. Rheol., 17, 325 (1973).
 - 14) B. Bernstein, E.A. Kearsley, L.J. Zapas, Trans. Soc. Rheol., 7, 391(1963).
 - 15) E.A. Kearsley, L.J. Zapas, Trans. Soc. Rheol., 20, 623(1976).
 - 16) W.W. Graessley, W.S. Park, R.L. Crawley, Rheol. Acta, 16, 291(1977).
 - 17) Y. Isono, H. Kajiura, M. Nagasawa, J. Rheol. 23, 79(1979).
 - 18) A.V. Tobolsky, K. Murakami, J. Polym. Sci., 40, 443(1959);
A.V. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, Wiley, New York, 1960, p.188.
 - 19) 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, 5, 163(1977).
 - 20) M. Takahashi, T. Masuda, S. Onogi, J. Rheol., 22, 285(1978).

酵素反応器に関する研究

北野博巳, 吉嶋重巳, 伊勢典夫
H.Kitano S.Yoshijima N.Ise

1. 序

酵素を共有結合により不溶性担体に結合させたり,あるいはマイクロカプセル内に包括するなどの種々の方法により酵素の固定化が試みられて来た¹⁾。しかしこのような方法では化学結合時やマイクロカプセルの重合過程での酵素の失活や活性の低下が問題になる場合もある。これを解決する方法の一つとして今日広く使用されている透析器を用い,一方の隔室に酵素溶液を封入し他方に基質溶液を送り込むという様式が考えられる。この場合低分子基質のみが膜を透過し,酵素分子の作用で生成した生成物が再び膜を透過して基質溶液側に達する。この方法によれば基質溶液中に含まれるプロテアーゼなどによる酵素の分解や,物理吸着法で問題になる酵素分子の流出などを防止することができる。また酵素はまったく化学処理せず反応器内に封入でき,自由に酵素溶液の交換,循環が行なえるという利点もある。更に,膜の種類や後で述べるスペーサーの形状等透析器としての諸特性を容易に変化させられることから,広く用いられている高分子ゲル包括法のモデルとしてその機能解明にも役立つものと思われる。

2. 実 験

A. 透析器 透析器としては図1に示すような中空糸型のもの,図2に示すような平膜(Kiil)型の2種類を用いた。中空糸型及び平膜型透析器の種々の特性は表1及び表2に示した。平膜型の場合,ポリアクリル樹脂板間に種々のスペーサーを挟みその上に膜をはった。膜としては主に乾燥時厚さ11 μ のキュプロファンPM-150を用い,その他に帝人製の限外濾過膜KH-10²⁾も用いた。スペーサーは一枚の場合は液圧の低い隔室側にあり,その体積を保持すると共に液のかくはんを目的としている³⁾。基質溶液はペリスタポンプで反応器内に送り込まれる。反応器全体は恒温槽につけることにより恒温に保たれる。

B. 酵素 酵素としてはウレアーゼ(ナタ豆, PL社, 50 unit/mg), ウリカーゼ(ブタ肝臓, シグマ社, 12.4 unit/g), グルコースオキシダーゼ(黒カビ, シグマ社, 2790 unit/ml), クレアチンキナーゼ(兎筋肉, PL社, 35 unit/mg)を用いた。

C. 反応追跡 ウレアーゼの場合反応の進行は,反応器からの流出液中の生成物アンモニアによるpH上昇により追跡した。ウリカーゼの場合は,反応器からの流出液中の尿酸の量を290 nmでの吸収をUVモニターで求めることにより反応追跡を行なった。グルコースオキシダーゼの場合には,反応器からの流出液中の H_2O_2 をオージアニシジン法⁴⁾で,クレアチンキナーゼでは流出液中のクレアチンリン酸をモリブデン酸青法⁵⁾により測定した。

* 京都大学工学部高分子化学教室

D. 透過実験

酵素による反応以外に低分子物質の膜透過の測定を行なった。低分子物質としてはL-トリプトファン (L-Trp), アデノシン-5'-三リン酸 (ATP) 及びクレアチンを用い, 先に示した透析反応器の酵素側に流し, 基質側には水を逆方向に導き, 透過したL-Trp, ATPの量は流出水中の吸収から, またクレアチンの量はJaffe反応⁶⁾により求めた。

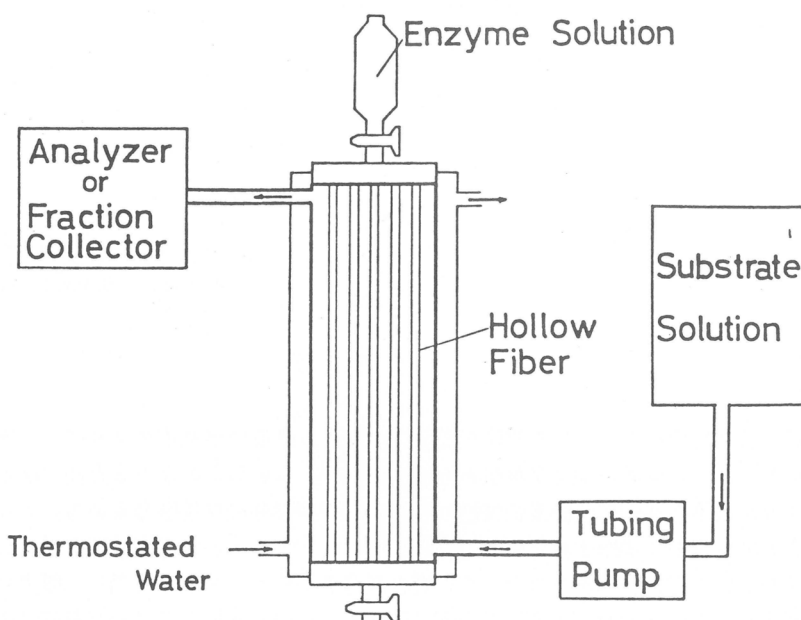


図1 中空糸型酵素反応器

3. 結果と考察

1. ウレアーゼ

A. $K_m(\text{app})$ と $V_{\text{max}}(\text{app})$

酵素溶液をポンプで隔室内に送り込み封入してから数分で流出液のpHは上昇し一定値に達した。この時のpH上昇から見かけの反応速度 v を算出し, 基質の初期濃度に対しプロットすると, ミカエリス型の曲線を示す。(1)式によるい

わゆる Lineweaver - Burk プロットから見かけのミカエリス定数 $K_m(\text{app})$ と見かけの最大反応速度

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m(\text{app})}{V_{\text{max}}(\text{app})} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\text{max}}(\text{app})} \quad (1)$$

$V_{\text{max}}(\text{app})$ を求めることができた。平膜型反応器を用い, 酵素濃度 $[E]$ や基質溶液の流速 F を変化させると, それぞれ図3, 図4のような結果が得られた。均一系でのミカエリス定数 K_m は 6 mM ⁷⁾ であり, 酵素反応器で得られた値は常にそれより大であった。これは膜透過の問題により隔室中酵素溶液内の基質濃度が, 反応器にはいつてくる基質の濃度より常に小さく見かけ上飽和しないためである。 $[E]$ を増加させると $K_m(\text{app})$ は増加する (図3)。これは隔室内での反応速度が増加し, 基質の膜透過律速の度合が大きくなるからである。また $[E]$ を0に外挿すると 6 mM で均一系の K_m 値

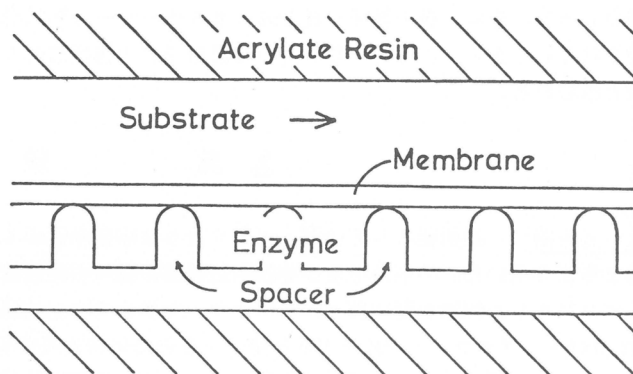


図2 平膜型酵素反応器

表1

Properties of Hollow Fiber Enzyme Reactors

Reactor	PVA-A	PVA-B	CDA
Dry Total Diameter (μ)	390	380	272
Membrane Thickness (μ)	50	45	36
Wet Total Diameter (μ)	680	460	317
Membrane Thickness (μ)	100	60	42
Number of Hollows Fibers	220	320	500
Length of Hollow Fiber (cm)	30	30	26.5
Dialysis Coefficient of NaCl(cm.sec ⁻¹)	8.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	

PVA: Polyvinyl alcohol

CDA: Cellulose diacetate

表2

Membrane Enzyme Reactors

Reactor	Spacer	Membrane area (cm ²)	Total volume of the reactor (cm ³)
I	mesh	127	7.6
II	groove(parallel) ^a	38	1.0
III	pin-point	162	4.8
IV	pin-point (both sides) ^b	158	7.3
V	groove (parallel+traverse) ^a	63	3.5
VI	groove(parallel) ^a	106	2.9

a with the flow direction of substrate solution

b in both the enzyme and substrate compartments

に等しい。これは[E]を減少させると膜透過よりはむしろ酵素による反応が律速になるからである。

$V_{\max}(\text{app})$ は[E]に比例しており、見かけの酵素の基質複合体の反応速度定数 $k_2(\text{app}) (=V_{\max}(\text{app})/[E])$ は一定である。このことは、隔室の酵素溶液内での拡散抵抗が反応器にとって無視できることを示している。基質溶液の流速Fを増加させると、 $K_m(\text{app})$ 、 $V_{\max}(\text{app})$ 値はともに減少するが特に $K_m(\text{app})$ の減少が著しい(図4)。流速増加の影響はキュプロファン膜の基質側の方が酵素側よりもはるかに大きいと考えられる。酵素反応は勿論酵素溶液内で進行しているのでFの増加による $K_m(\text{app})$ の減少は基質側での透過機構に何らかの変化があったものと考えられる。この場合流速の増加により膜とアクリル樹脂板間の基質の流れが乱れ膜外側での境膜の物質拡散抵抗が減少したと考えたと矛盾がない。つまり膜透過では膜内の透過よりもむしろ膜の境界層の拡散抵抗の影響の方

が大きい⁸⁾。図4中
には反応器Ⅱについ
て得られた結果をも
示した。単位体積当
りの膜面積がⅠより
大きいため $K_m(\text{app})$
は低くなっている。

Lineweaver-Burk
プロットが直線にな
ることを考慮に入れ
ると、酵素溶液内
の基質濃度 $[S]_i$ は
 $[S]_0 \times K_m / K_m(\text{app})$
に等しいと考えられ
る。したがってこの
反応器が酵素の活性
をどの程度反映して
いるかを示す効率 η ⁹⁾ は式(2)のように表わされる。

$$\eta = \frac{V_{\max}(\text{app}) \times [S]_0 / ([S]_0 + K_m(\text{app}))}{10^{-6} \times [E] \times V_i \times [S]_i / 120 ([S]_i + K_m)} = \frac{V_{\max}(\text{app}) \times 120}{10^{-6} \times [E] \times V_i} \quad (2)$$

ここで $[S]_0$ は反応器入口の基質濃度、 V_i は酵素隔室の容積、 $[E]$ はユニット/ml で表わした酵素溶
液濃度、 K_m は遊離酵素のミカエリス定数を表わす。1 ユニットは1 分間に $1 \mu \text{ mole}$ のアンモニアを
生成する能力を示す。この式を用いると反応器Ⅰで $[E] = 50 \text{ unit/ml}$ 、 $F = 1.06 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、
25°での反応器の効率 η は0.45 と算出された。

図5 には反応率を空間速度の逆数(滞留時間) に対しプロットした。 V は反応器の全容積である。
中空糸型反応器で得

られた結果もあわせ
て記載したが図から
明らかに平膜型の方
が5~6 倍優れてい
る。平膜型のⅠとⅡ
ではあまり大きな差
は認められなかった。
酵素濃度を変えて反
応率の変化を見たこ
ろⅠでは $[E]$ と共
に増加したが、中空
糸型のものでは $[E]$
を上げて反応率は
あまり増加しなかつ
た。この原因として
膜透過律速があげら

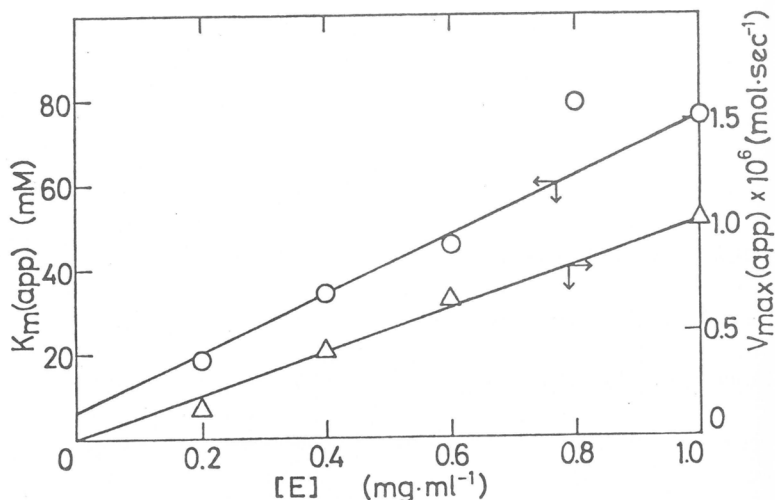


図3 $K_m(\text{app})$ と $V_{\max}(\text{app})$ のウレアーゼ濃度依存性
反応器Ⅰ $F = 2.5 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$

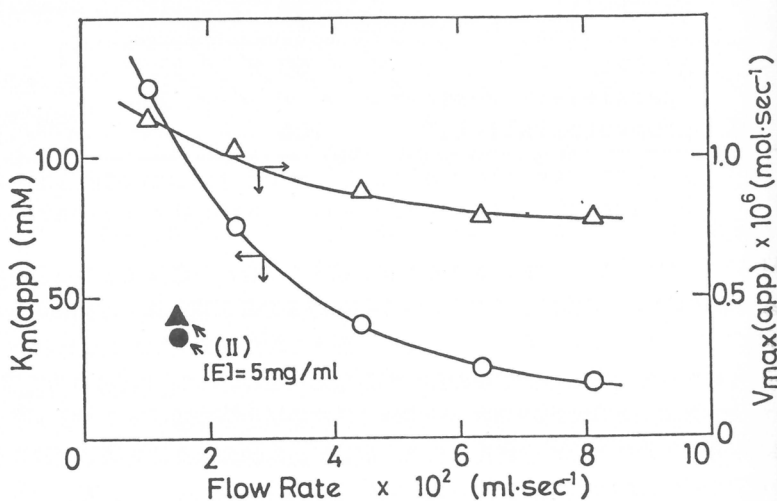


図4 $K_m(\text{app})$ と $V_{\max}(\text{app})$ への基質溶液流速の影響
反応器Ⅰ [ウレアーゼ] = $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

れる。平膜型の場合には中空糸型の場合よりも反応律速の度合いが大きい、換言すれば膜透過が容易だと考えられる。これは平膜型の方が1) 膜の厚さが薄い。2) 膜両側の体積比が1に近く基質が膜を透過し、生成物となって再び膜を透過してくるのが容易である。3) 導入したスペーサーにより基質溶液がかくはんされ、境膜抵抗が減少しているなどの理由によるものと考えられる。

B. 活性化エネルギー

Fを変化させ反応器外部の恒温水の温度を変えて活性化エネルギーを算出した(表3)。遊離ウレアーゼ系の E_a は $8.6 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、酵素反応器での E_a は何れも遊離系よりも小さい。Fを小さくすると E_a 値は減少し、 $F = 1.1 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$ では負の値をとる。L-Trpを用いた膜透過の活性化エネルギー E_p も E_a と同様にFの減少と共に減少している。 K_m (app)に明瞭に見られるように酵素反応器の律速段階は膜透過過程にあると考えられるので E_a に E_p が大きく影響しているわけである。

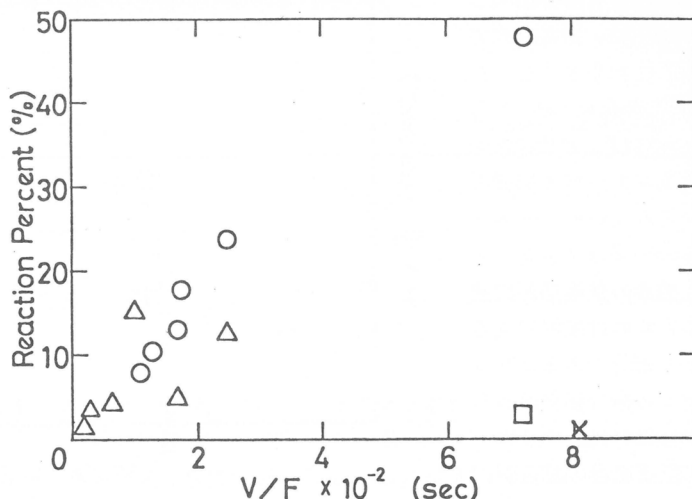
種々の反応器について、反応速度と膜面積でわった量に対しL-Trpの透過係数Pをプロットした(図6)。やはり膜透過が速いものほど反応器として有用であることがわかる。なかでもスペーサーが縦溝・横溝型(V型)で、酵素溶液を横溝側に封入したものが最も効率が高い。

II. ウリカーゼ

表4に示したようにウリカーゼについても K_m (app)は遊離の酵素より大きく、 E_a 値は著しく小さいなどウレアーゼと同様の傾向が見られた。

III. グルコースオキシダーゼ

グルコースオキシダーゼの反応では初期グルコース濃度に対する K_m (app)値は、基質溶液を空気



○: I, △: II, ×: CDA-HF, □: PVA-HF.
○, △: $[E] = 1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $[S] = 50 \text{ mM}$.
×, □: $[E] = 1.2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, $[S] = 100 \text{ mM}$.

表3

Activation Energy in the Urease Reactor

Flow rate ($10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$)	E ($\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
6.8	5.2^a
5.9	4.5^a
1.1	-3.8^a
6.8	5.8^b
4.4	4.0^b
2.5	1.0^b
1.7	0.0^b
0.84	0.0^b

a E_a , I, $[E] = 50 \text{ unit/ml}$, $[S] = 50 \text{ mM}$

b E_p , I, $[L\text{-Tryptophan}] = 1 \text{ mM}$

飽和した場合も酸素飽和した場合も共に、遊離酵素での K_m に比べ小さくなった。一方酸素濃度についての $K_m(\text{app})$ は K_m に比べ大きくなりウレアーゼと同様の傾向を示している(表5)。これらの結果はグルコースよりも酸素の膜透過が律速であるとすれば説明できる。同じ酸化酵素であるウリカーゼでこの様な現象が見られなかったのは、ウリカーゼでの基質尿酸の濃度が、グルコースオキシダーゼで

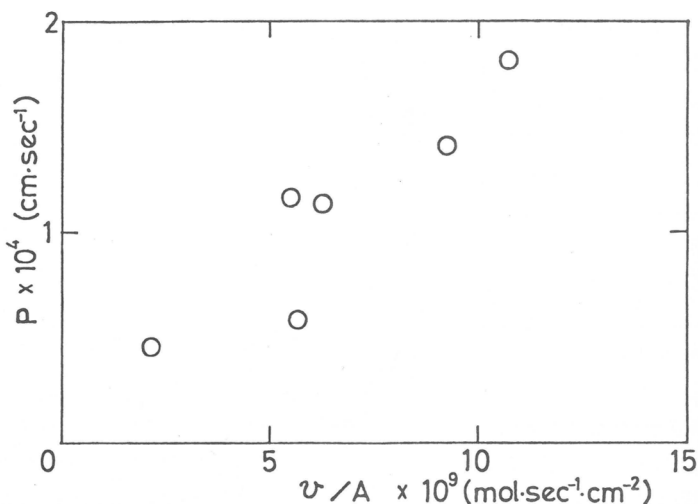


図6 透過係数の反応速度依存性 [ウレアーゼ] = $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$
[尿素] = 50 mM , $F = 8.9 \times 10^{-2} \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$.

表4

Km and Ea in the Uricase Reactor ^a			
Uricase	Km or Km(app)	Ea(Kcal·mol ⁻¹)	Condition
Free	15.3 ^b	11.2	[E] = $2.5 \text{ munit} \cdot \text{ml}^{-1}$
Entrapped in I	69 ^b	2.4	[E] = $124 \text{ munit} \cdot \text{ml}^{-1}$ F = $1.25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

a 25° pH 8.6 Borate buffer b μM

表5

Km(app) in the Glucose Oxidase Reactor 25° ^a				
	Entrapped ^b		Free	
	Air-sat	O ₂ -sat	Air-sat	O ₂ -sat
Km(app) for glucose	3.4	15	25	50
Km(app) for O ₂ ^c		0.29		0.10

a mM Reactor II. pH 5.0

b [E] = $1 \text{ unit} \cdot \text{ml}^{-1}$, F = $0.11 \text{ ml} \cdot \text{sec}^{-1}$

c [Glucose] = 100 mM

の基質ブドウ糖に比べ約1/1000と小さく必要酸素量が少ないためと考えられる。このようにキュプロファン膜では酸素の透過が遅いので¹⁰⁾、より酸素透過が速いと思われるセルロースアセテート限外濾過膜KH-10を用いてみた(表6)。その結果同条件下での反応率はキュプロファンを用いた時の約2.6倍に上昇し、ブドウ糖に対し得られた $K_m(\text{app})$ は、酸素飽和時に55 mMとなり、遊離酵素の値に近くなっている。比較のためにウレアーゼを封入したところ、反応率はキュプロファンでの反応

表6 平膜型酵素反応器の反応速度^a

膜	ウレアーゼ (50 unit·ml ⁻¹) [尿素] = 50 mM		グルコースオキシダーゼ (1 unit·ml ⁻¹) [グルコース] = 50 mM, 酸素飽和	
	$F \times 10^2 (\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}), v \times 10^7 (\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1})$		$F \times 10^2 (\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}), v \times 10^8 (\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1})$	
KH-10	8.1	3.2	8.5	3.4
キュプロファン	9.0	6.8	11.0	1.4

a. 反応器Ⅴ, 25℃

率の1/2となり、尿素の透過はキュプロファンに比べ劣っていることがわかった。

Ⅳ. クレアチンキナーゼ

クレアチンキナーゼでの反応では、クレアチン濃度に対する $K_m(\text{app})$ はATP濃度と共に0.98→0.5 mM (ATP 5 mM→1 mM)と変化したが無れも遊離酵素の値16~19 mM¹¹⁾に比べ小さくなっている(図7)。これは

はATPの透過が律速のためであって、このことはATPの透過係数 P がもう一つの基質クレアチンの1/3~1/4であり、その透過の活性化エネルギー E_p が反応器の活性化エネルギー E_a にはほぼ等しいことからわかる(表7)。 $K_m(\text{app})$ が遊離酵素の K_m よりも小さいという現象は、一般に高分子マトリックス中での透過速度の異なる2分子を基質とする反応に見られる。

つまり、グルコースオキシダーゼでは酸素の透過が、またクレアチ

ンキナーゼではATPの透過が、それぞれもう一つの基質であるグルコースやクレアチンに比べかなり遅いことから、酵素溶液中のグルコースやクレアチンがいつも酵素やATPに比べ過剰になり、低基質濃度で飽和現象が見られるわけである。表7の値を用いて、完全にATP透過が律速の場合の反応率を式(3)から算出した。

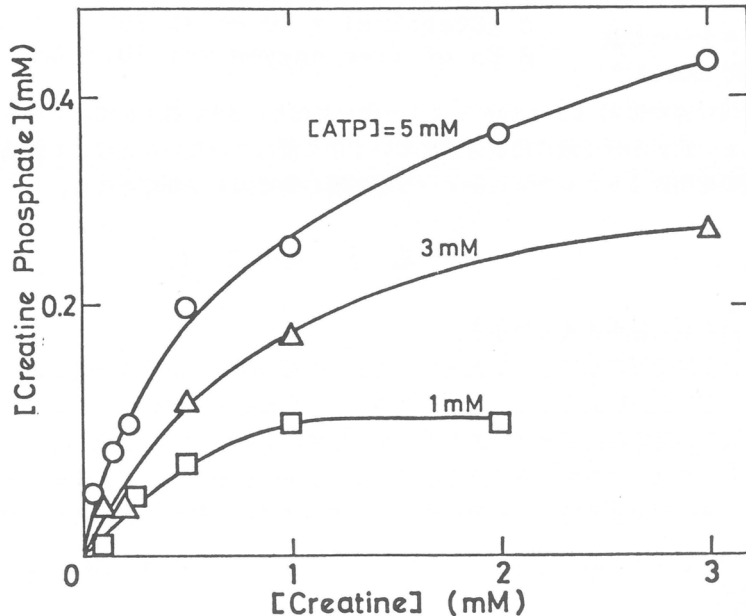


図7 種々のATP濃度での生成クレアチンリン酸量のクレアチン濃度依存性 反応器Ⅲ

$$F(c_i - c_0) = \frac{c_i - c_0}{\ln(c_i/c_0)} \cdot P \cdot A \quad (3)$$

ここで左辺は反応量を、右辺は酵素隔室内の基質濃度を0と仮定した時の基質の膜透過量を表わす。 c_i , c_o は反応器の入口と出口の基質濃度、 A は膜面積である。 $c_i = 1 \text{ mM}$, $A = 162 \text{ cm}^2$, $P = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, 20°C , $F = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ での反応率($100(c_i - c_o)/c_i$)の計算値は22.3%である。これは封入するクレアチンキナーゼの濃度を $140 \text{ unit} \cdot \text{ml}^{-1}$

表7

Permeation Coefficient and Activation Energy of the Creatine Kinase Reactor^a

Flow rate ($\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}$)	P_{ATP}^b ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	P_{Creatine}^c ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)
1.4×10^{-2}	3.0×10^{-5}	8.9×10^{-5}
3.7×10^{-2}	-	11.2×10^{-5}
6.1×10^{-2}	3.4×10^{-5}	-
8.6×10^{-2}	3.5×10^{-5}	-
Flow rate ($\text{ml} \cdot \text{sec}^{-1}$)	E_a^d ($\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$E_{\text{p(ATP)}}^d$ ($\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
1.7×10^{-2}	5.5	5.6

a Reactor III

b $[\text{ATP}] = 1 \text{ mM}$ pH 9.0 Glycine buffer at 25°

c $[\text{Creatine}] = 10 \text{ mM}$ at 25°

d E_a of free enzyme was $10.1 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

とした時の実測値21.4%と極めてよく一致しており、ATP透過が律速であることを裏付けた。キュプロファン膜が中分子量の溶質透過において余り優れていないことはよく指摘される所であり¹²⁾、優れた膜の使用によりクレアチンキナーゼ反応器の効率向上が期待される。

4. お わ り に

以上得られた結果をまとめると、

- (1) 透析型酵素反応器では、酵素反応よりも、基質の膜透過が律速段階である。
- (2) 透析型酵素反応器としては、中空糸型よりも平膜型の方が優れている。
- (3) 平膜型の反応器は膜を支えるスパーサーの形状を変えることによりかなりの効率の向上が見られる。
- (4) 膜としては、ウレアーゼではキュプロファンがよいがグルコースオキシダーゼではむしろ酢酸セルロース系の限外濾過膜の方が優れている。用いる酵素の種類により膜の選択が必要である。

試料の入手に際し便宜を図っていただいた㈱クラレの田中善喜氏と㈱帝人の尾田富一氏に感謝致します。

文 献

- 1) 千畑一郎編「固定化酵素」講談社(1975)
- 2) 長谷川僚三, 古賀政博, 高分子学会第28年次大会(東京)(1979)
- 3) 越川昭三, 秋沢忠男, 中村宣男, 「膜」3, 147 (1978)
- 4) "Worthington Enzyme Manual" L.A. Decker ed., Worthington Biochem. Corp. (1977) p37
- 5) L. Noda, S.A. Kuby and H.A. Lardy, J. Biol. Chem., 209, 203 (1954)
- 6) 齊藤正行, 丹羽正治編「臨床化学」講談社(1975) p. 98
- 7) F.J. Reithel in "The Enzymes" IV P.D. Boyer ed., Academic Press (1971) p1

- 8) A.L. Babb, R.P. Popovich, T.G. Christopher and B.H. Neribner, Trans. Amer. Soc. Artifi. Int. Org., 17, 81 (1971)
- 9) J.E. Bailey and D.F. Ollis in "Biochemical Engineering Fundamentals" McGraw-Hill (1977) p145
- 10) 村山直廣等著「膜の機能」共立出版(1977) p. 176
- 11) S.A. Kuby, L. Noda and H.A. Lardy, J. Biol. Chem., 210, 65 (1954)
- 12) 岡崎正之, 吉田文武, 高分子論文集, 34, 255 (1977)

天然および再生セルロースの相構造

北丸竜三*, 平井諒子*, 堀井文敬*
R. Kitamaru R. Hirai F. Horii

1. 緒 言

木綿などの天然セルロースとセルロース誘導体から溶解再生して得られるいわゆる再生セルロースとでは有機溶媒中の膨潤挙動, 吸湿性, 化学反応性, 染色性などの物理的, コロイド化学的性質が大きく異なることが一般に認められている。周知のように結晶形態は両者間で異なり, 天然セルロースではセルロースⅠであり, 再生セルロースはセルロースⅡである。しかし上にのべた大きな性質の差はこの結晶形態の差にのみに基づくものとは考えられない。なぜならば天然セルロースを繊維状で濃厚アルカリ水溶液に浸漬し, 水洗, 風乾すれば容易に結晶状態はセルロースⅡに移行し, やや再生セルロースの性質に近づくがなお本質的には天然セルロースとしての性質を保持する。一般に結晶性高分子は結晶成分に加えて, 非晶成分をも含有している。したがって上に述べたように天然および再生セルロース間の大きな相異点は結晶相だけに着目しては理解できず, 非晶相を含めて試料の多相構造, 特に非晶成分中の分子のコンホメーションや運動性などに着目して検討する必要がある。

結晶性高分子の非晶成分に関しては, 最近まで, 信頼しうる情報を得るための適確な手段がなかった。しかし広幅 ^1H -NMR スペクトルを結晶性高分子内に含有される分子運動性の異なる多様な成分に対比して解析することにより, その相構造の詳細が議論できることがわかった。すでに線状ポリエチレン^{1~4)}, ナイロン^{6⁵⁾}, およびポリエチレンテレフタレート⁶⁾などの結晶性高分子のスペクトルを試料の多相構造と関連させて線幅の異なる多成分に分割解析し, 従来不明であった非晶成分中の分子鎖形態に関して重要な知見を得ることができた。

本研究はポリエチレンに対して開発された方法^{1~4)}とほぼ同様な手法によりスペクトル解析を行ない, 天然および再生セルロース間の性質の相異の原因を明らかにしようとするものである。

セルロースは乾燥状態ではガラス転移温度が高く, NMR測定 of 可能な温度域では, 結晶成分と非晶成分の両者とも剛直である。したがってスペクトルを結晶成分と非晶成分の各々の寄与に分離することは困難である。しかし, もし試料を適当に膨潤させ非晶成分の分子運動性を高めることができれば, このような膨潤状態におけるスペクトルは他の結晶性ポリマーと類似の方法で解析することが可能となる。ここで ^1H -NMRを行なうのであるから, 膨潤剤としては, プロトンを含まないこと, 重水のようにセルロースの水酸基と交換反応が起らないことが必要である。本研究では, この条件に合致するものとして重水素化ジメチルスルフォキシド ($\text{DMSO}-d_6$) を用いた。

2. 実験方法

2.1 試料

*京都大学化学研究所

試料としてはエジプト綿および銅アンモニアレーヨン繊維を用いた。エジプト綿は、エタノール抽出、エーテル抽出を各6時間したのち、1% NaOH水溶液で10時間窒素雰囲気下で煮沸し、水洗、希酢酸中和、水洗、風乾した。その後さらに、DMSOに浸漬、メタノール洗浄、水洗後風乾し、供試した。銅アンモニアレーヨン繊維120(90)は旭化成より受取したものエタノール抽出およびエーテル抽出を各6時間行なった後、水洗、風乾して用いた。

2.2 膨潤度

乾秤量試料を30℃のDMSOに浸漬、膨潤させ、所定時間後、760 rpmで10分間、遠心分離し、秤量した。膨潤度は繊維の絶乾重量に対するDMSO吸収量で表示した。

2.3 結晶化度

細かく切断し、KBr錠剤成型器でペレット状にランダム化した試料を理学電機社製X線回折装置(RU-3L型)を用い、CuK α 線(40 kV, 30 mA)で $2\theta = 5 \sim 60^\circ$ の範囲で走査した。Hermansの方法に従い、結晶化度を求めた⁷⁾。但し、結晶および非晶干渉強度面積を求めて回帰曲線を作成した。

2.4 NMR測定

繊維試料約1 gを径18 mmのパイレックスガラス管にランダムにつめ、 10^{-5} mmHgで減圧乾燥した後、DMSO-d₆を5 cc添加し、窒素置換後、封管した。JNM-PW-60 NMR spectrometer (JEOL Ltd.)により高周波磁場60 MHz下で主磁場を振幅0.25~0.5 G、周波数35 Hzで変調させ掃引し、微分吸収波形を観測した。このスペクトルを、ポリエチレンに対して開発された方法^{1~4)}とはほぼ同様な方法を用いて、広幅、中間幅、狭幅、極狭幅の4者に分割解析した。ここで広幅成分はセルロース鎖の結晶成分を主体とする剛直な成分(後にも指摘するように凍結されたガラス成分に対応する非晶成分も含まれる)、中間成分は局所的な運動が許される非晶成分に基づくもの、また狭幅成分は液体的性格をもつ非晶成分に基づくものとした。これらセルロース分子鎖の3成分に加えて、極狭幅成分として、DMSO-d₆中に不純物として含まれる極微量のプロトンの寄与を考慮した。

微分スペクトルは理論上、線幅の明確に異なる4成分よりなると考え、変調幅 H_m の影響は線幅の小さい狭幅および極狭幅成分にのみあらわれ、広幅および中間幅成分には無視できるものとした。すると理論微分スペクトルは磁場 H および H_m の関数として

$$y_{cal}(H, H_m) = w_b y_b(H, \Delta H_b) + w_m y_m(H, \beta_{mg}, \beta_{ml}) + w_n y_n(H, \beta_n, H_m) + w_{en} y_{en}(H, \beta_{en}, H_m) \quad (1)$$

とあらわすことができる。ここに y_b , y_m , y_n および y_{en} はそれぞれ広幅、中間幅、狭幅および極狭幅成分に対する基準スペクトルである。 ΔH_b は y_b の、 β_{mg} および β_{ml} は y_m の、 β_n および β_{en} は y_n および y_{en} の線幅または形状を規定する因子である。 w_b , w_m , w_n , および w_{en} はそれぞれの成分の含有率で、

$$w_b + w_m + w_n + w_{en} = 1 \quad (2)$$

であり、また基準スペクトルはすべて規格化されている。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^H y_i dH = 2, \quad i = b, m, n, en \quad (3)$$

ただし y_n , y_{en} の場合には $H_m \rightarrow 0$ の値が規格化される。実測スペクトル y_{obs} の4成分分割は共鳴

のあらわれる全磁場領域で y_{cal} との差の2乗和,

$$\phi = \sum [A \cdot y_{obs}(H_j, H_m) - y_{cal}(H_j, H_m)]^2 \quad (4)$$

(A は測定時の増幅率に関するパラメーター)

を最小にするように A および式(1)中のパラメーター ΔH_b , β_{mg} , β_{ml} , β_n , β_{en} および w_b , w_m , w_n , w_{en} のうちの3者, 計8者を非線形関数の最適化に関する常法のアルゴリズムにより決定して行なった。ここで重要なのは各成分の基準スペクトルの選択である。広幅基準スペクトルとして, 木綿ではその -150°C における実測スペクトルを, 銅アンモニアレーヨンの場合は, 2.4 N-HCl で 100°C で15分間加水分解して得た高結晶性試料の -150°C における実測スペクトルを形状は変えず, 線幅 ΔH_b だけを変えて用いた。中間成分は積分形でガウスとローレンツ曲線の積であらわされる関数を使用した。狭幅および極狭幅成分はローレンツ曲線とした。この場合, H_m の影響は計算過程で自動的に補正される。

3. 実験結果および考察

3.1 DMSO中の膨潤度

図1に, 木綿および銅アンモニアレーヨン繊維の 30°C におけるDMSO中の膨潤度を示す。天然セ

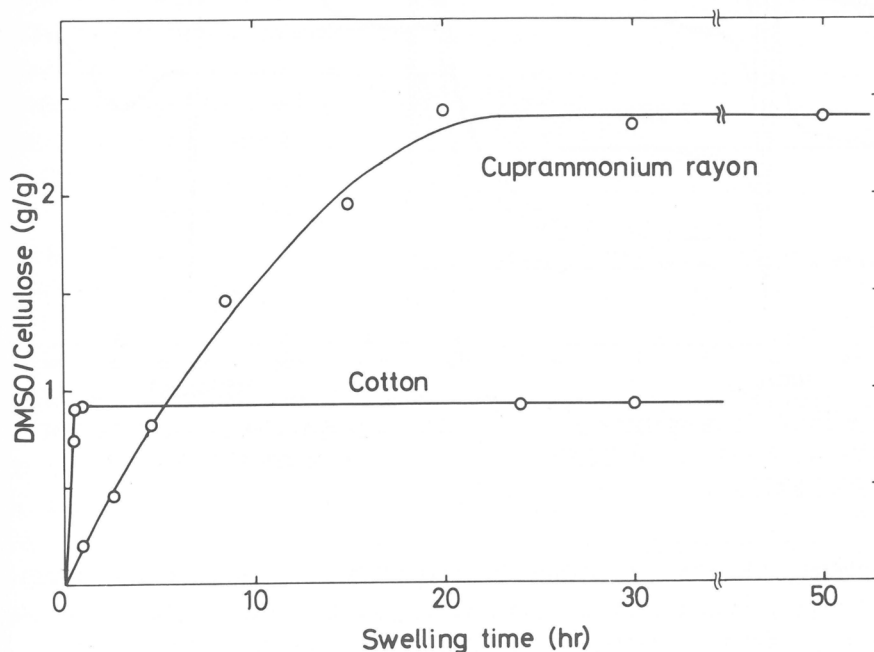


図1 木綿および銅アンモニアレーヨン繊維のDMSO中での膨潤度 (30°C)

ルロスである木綿の場合には膨潤度が浸漬時間とともに急激に増加するが, 約30分以内に比較的小さい膨潤平衡値約0.92に達することが示される。一方再生セルロースである銅アンモニアレーヨン繊維では, 膨潤度は浸漬時間とともに徐々に増加し, 平衡状態に達するのに24時間ほど必要であるが, 平衡膨潤度は高く約2.4であった。天然および再生セルロースのこのような膨潤挙動のちがいは, 試料の相構造の差を反映しているものと思われる。

3・2 NMRスペクトル

図2, 3に木綿および銅アンモニアレーヨン繊維をDMSO- d_6 中に浸漬した場合のNMR微分吸収

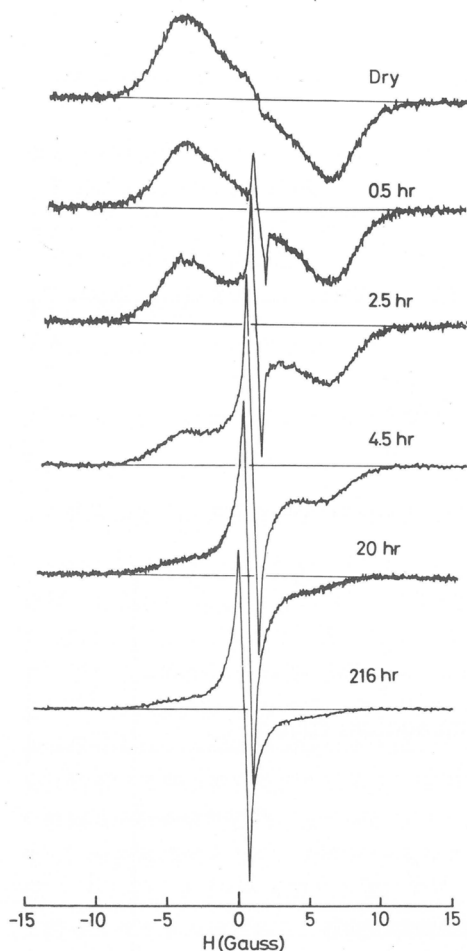


図2 銅アンモニアレーヨン繊維のDMSO- d_6 中でのNMRスペクトルの膨潤時間依存性 (30 °C)

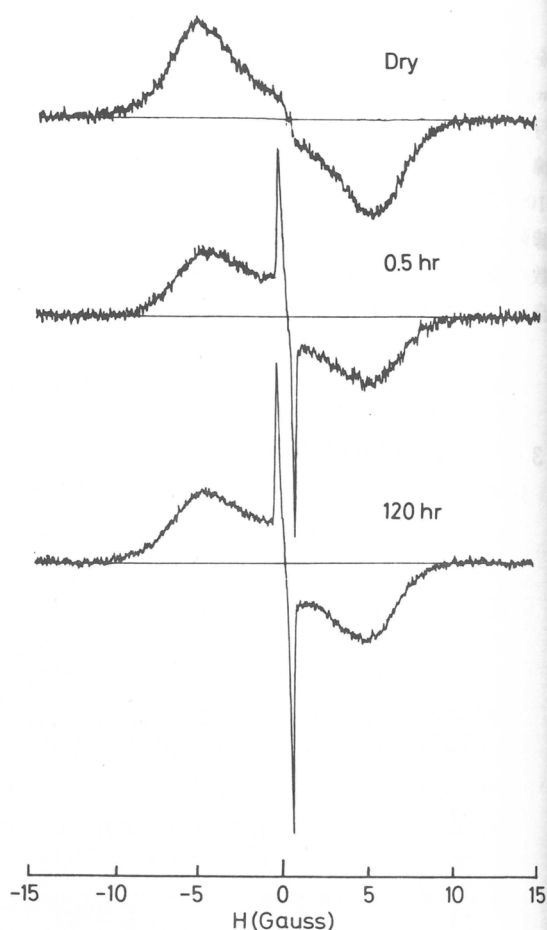


図3 木綿繊維のDMSO- d_6 中でのNMRスペクトルの膨潤時間依存性 (30 °C)

スペクトルの膨潤時間依存性を示す。各図の一番上は絶乾状態のスペクトルであるが、両試料ともスペクトルはブロードで互によく似ている。このように乾燥状態では結晶および非晶成分の分子鎖の運動性に差異がなく、スペクトルは区別ができず、結晶、非晶に分離解析することは困難である。しかしDMSO- d_6 膨潤状態では可動化された成分からの寄与が狭幅成分としてスペクトルに明瞭にあらわれる。ただしこの場合、両試料の膨潤度の時間変化によく対応して、膨潤による狭幅成分の出現とスペクトルの形状変化は木綿の場合は急激に、銅アンモニアレーヨンの場合には徐々に起り、前者では約30分以内、後者では24時間以上ではほぼ一定の形状のスペクトルが得られる。

以上のように両試料では膨潤平衡に達する時間は異なるが、平衡状態ではそれぞれ特有なスペクトルを示す。先にも指摘したように膨潤状態では各試料の含有する非晶成分の運動性とその分子鎖形態に応じて高められているから、ポリエチレンに対して行なったようなスペクトルの分割が可能となる。

以下ではスペクトルの形状を直接に検討せず、線幅の異なる4成分に分割解析して各試料の相構造の特徴を考察する。

3.3 相構造

図4、5はDMSO- d_6 で平衡膨潤状態に達した銅アンモニアレーヨン繊維および木綿のNMRスペクトルの4成分解析例を示す。太い実線は実測スペクトルを、太い点線は4成分よりの合成スペクトル(大部分実線と重なって識別不能)を表わしている。両図とも4成分分割が精度よく行なわれていることがわかる。スペクトルは微分形表示であるために共鳴中心に近い吸収は強調されて、かなりの量のように見えるが、木綿の場合、点線のシャープな極狭幅成分は実際の質量分率が約1%程度である。これは用いたDMSO- d_6 の純度(99.8%)および浸漬浴比より算出されるプロトン量とはほぼ一致し、その線幅もきわめて狭く、液状DMSO中のプロトンによく対応する。したがって極狭幅成分はDMSO- d_6 中の不純物としてのプロトンからの寄与と考えられる。したがって以下の議論ではこの成分を除いて考察する。

図6は銅アンモニアレーヨン繊維の各成分の質量分率を測定温度に対してプロットしたものである。但しDMSO- d_6 中の不純物のプロトンによる極狭幅成分の分率は差し引き、セルロース成分に対する分率に補正しなおしたものである。20℃以下ではDMSOが凝固するため、セルロース分子鎖の運動

性は非常に拘束されていることがわかる。しかし30～140℃の範囲では各成分の質量分率はほぼ一定である。広幅成分は約0.5、中間成分は約0.3、狭幅成分は約0.2である。各成分のセカンドモーメントも30℃以上ではほぼ一定であり、分子鎖の運動性も変化しない。各成分の質量分率およびそのセカンドモーメントに温度依存性が見られないのは予期せぬ結果であったが、これらはDMSOに対する膨潤挙動に関係しているものと思われる。Philipp⁸⁾はDMSO中のレーヨンステープルファイバーの膨潤度を20°、60°、80℃の場合につき調べた結果、平衡膨潤度はほぼ同じであったと報告している。この結果からも、セルロースとDMSOの間の相互作用が温度の上昇とともに増加しないものと思われる。

図7はDMSO- d_6 に浸漬した木綿の結果を示したものである。広幅成分の質量分率は0.87と非常

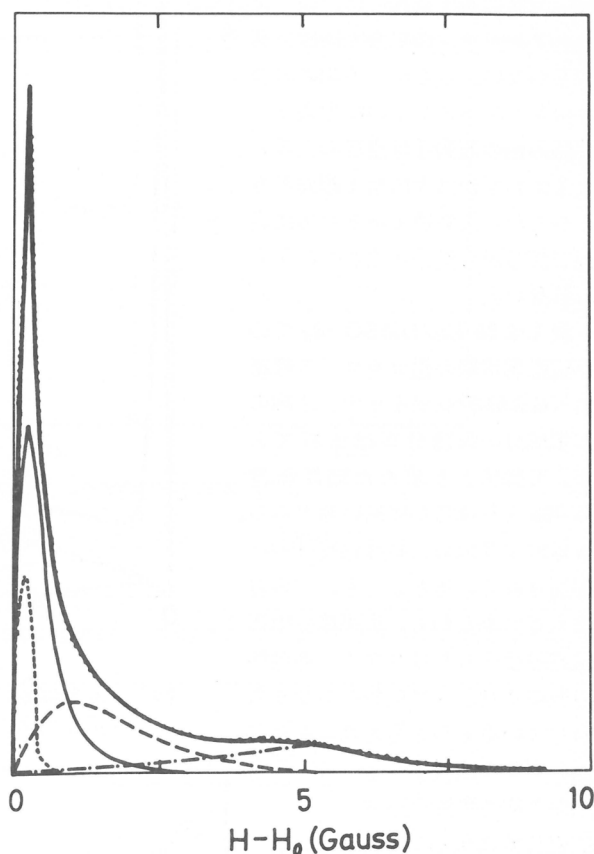


図4 銅アンモニアレーヨン繊維のNMRスペクトルの4成分分割(30℃)、但し太い実線は測定スペクトル、点線、実線、破線、一点鎖線はそれぞれ極狭幅、狭幅、中間幅、広幅成分スペクトル、また大部分実線に重なっている太い点線は4成分スペクトルよりの合成スペクトルを示す。

に多く、狭幅成分は0.01しかないのが特徴である。すなわち可動な分子鎖がほとんどないといえる。質量分率の温度依存性は、銅アンモニアレーヨンの場合と同様に認められない。さらに、木綿の場合、セカンドモーメントの測定より、非晶領域の運動性は温度の上昇とともにわずかに大になる傾向がみられたが、天然物であるために高温で何らかの変性が生じたのかもしれない。

表1は30℃のDMSO- d_6 での平衡膨潤状態の両セルロース繊維のNMR解析結果を示す。木綿の広幅成分の質量分率は0.87であり、X線法より求めた結晶化度0.485よりはるかに高い値である。X線法より求めた結晶化度は過小評価されているとしても、その差は大きすぎるから、広幅成分中には結晶相のみだけでなく、運動性の凍結された非晶成分をかなり含有しているものと考えざるをえない。ここで注目すべきは液体的運動性を示す狭幅成分は0.011しかないことである。木綿の非晶成分には可動な成分がほとんどなく、大部分結晶と運動性が区別できないような凍結ガラス成分と、セカンドモーメントが約6であるスペクトルの中間成分に対応する局所的な分子運動しかもない、非晶ガラス成分とからなることがわかる。一方DMSO- d_6 に膨潤した銅アンモニアレーヨン繊維の場合、広幅成分はその低い結

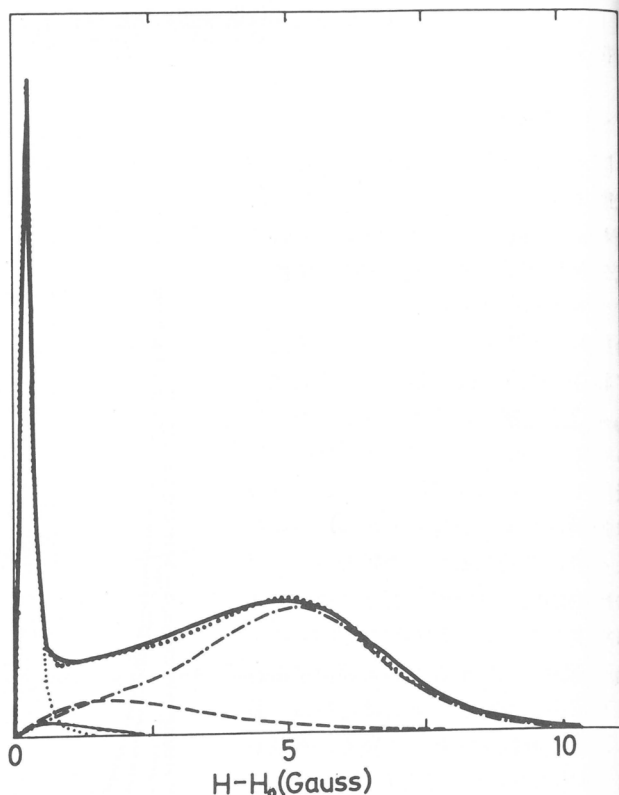


図5 木綿繊維のNMRスペクトルの4成分分割(30℃) 但し各スペクトルの区別は図4と同じ

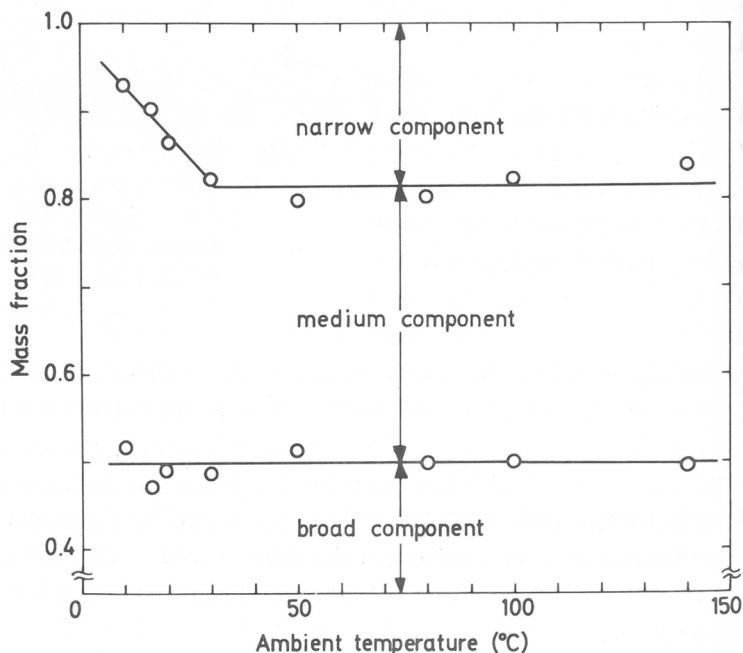


図6 銅アンモニアレーヨン繊維に対する3成分の含有率対測定温度

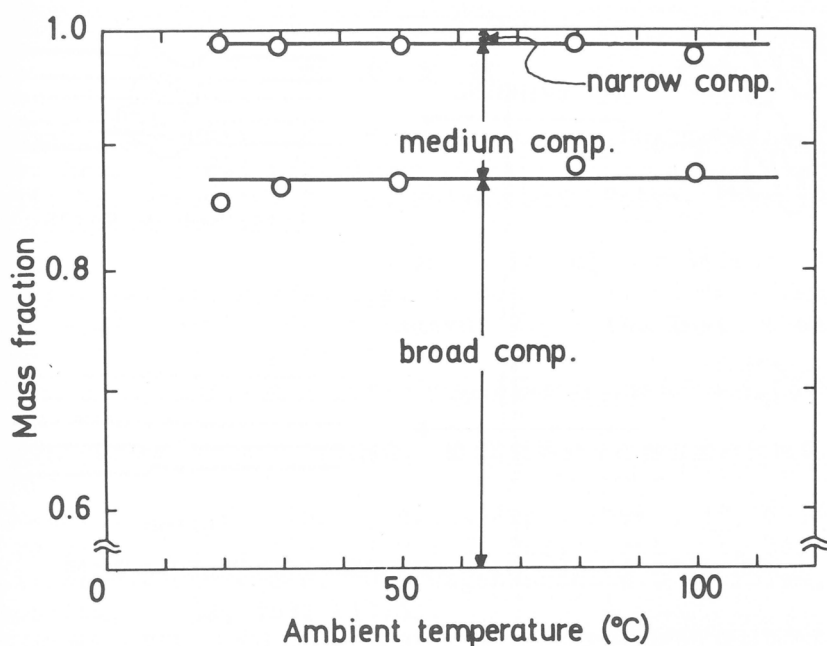


図7 木綿繊維に対する3成分の含有率対測定温度

Table 1 NMR Analysis for Cellulosic Fibers Swollen with DMSO-d₆ at 30 °C

Sample	Degree of Swelling ¹⁾	Degree of Crystallinity ²⁾	Mass Fraction ³⁾			Sec. Mom. or Line-Width in G ² or G		
			w _b	w _m	w _n	<ΔH ₂ ² > _b	<ΔH ₂ ² > _m	ΔH _n
Cotton	0.92	0.485	0.871	0.118	0.011	11.2	6.33	1.19
Rayon	2.39	0.312	0.487	0.336	0.177	9.8	3.14	0.48

1) DMSO/cellulose (g/g).

2) X-ray analysis, based on Hermans' method.

3) Since the extremely narrow component is originated by protons in DMSO-d₆ as impurity, w_b, w_m and w_n are recalculated so that w_b+w_m+w_n=1, subtracting this component from the spectrum.

晶化度に対応して、木綿に比べてかなり少なく (w_b = 0.487), 中間成分, 液体成分が多いことが特徴である。また狭幅成分は 0.177 もあり, セグメントのミクロブラウン運動が許されるような形態的自由度の大きい非晶成分の存在が明示される。中間成分も多量に存在し (w_m = 0.336), そのセカンドモーメントも小さく (<ΔH₂²> = 3), 木綿中の中間成分に比べてかなり可動であることがわかる。このように天然セルロースである木綿と再生セルロースである銅アンモニアレーヨンとは, その分子鎖形態に大きな差があるといえる。

図8は木綿および銅アンモニアレーヨン繊維の繊維形成過程の模式図である。銅アンモニアレーヨン繊維はリンターセルロースをいったん銅アンモニア溶液に溶解させ, 湿式紡糸して繊維形成される。溶解状態ではこのように, ランダムコイルモデルで表わされる分子鎖が互にかみあっていると思わ

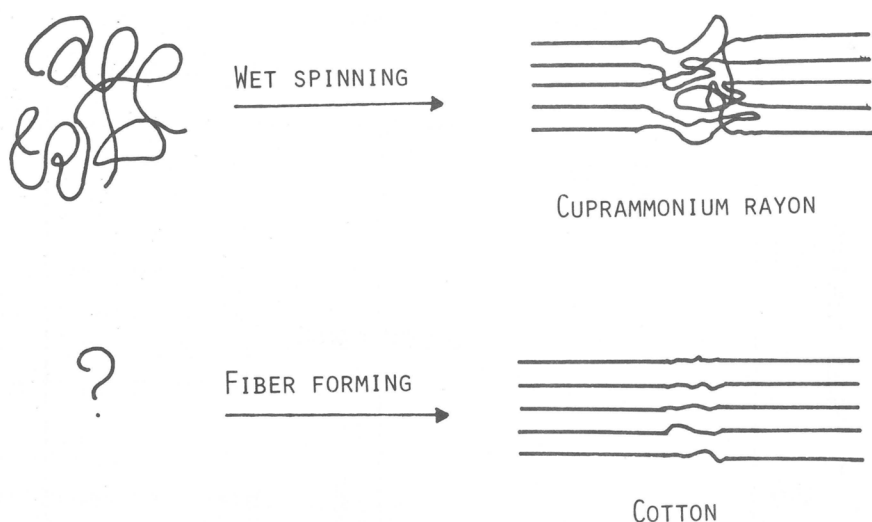


図8 銅アンモニアレーヨンおよび木綿繊維の繊維形成過程の模式図

れる。結晶化速度は分子鎖の拡散速度に比べて非常に速いので、紡糸し、出来た繊維の分子鎖は延伸されているが、一本の分子鎖が延びきる機会はなく、ある微結晶から出た分子鎖は、同一微結晶に再び入るものもあれば、他の微結晶をつなぐものもあり、いろいろな長さ、いろいろな形態をもつものと思われる。形態的自由度が高いために、膨潤剤の浸透により液体的成分が出現するようになり、このモデルはNMR解析結果とよく対応している。

一方天然セルロースである木綿は、その繊維形成過程は明らかではないが、膨潤剤に浸漬しても可動な成分がほとんど出現しないというNMR解析結果からして、その非晶成分の分子鎖の形態的自由度は非常に少ないと考えられる。図はたかだか数本の結晶および非晶の両領域に關与する分子鎖を示したものであるが、分子鎖はこのように比較的のびきっていると思われる。

このようにNMR解析結果からセルロースの非晶領域の分子鎖形態の大きな差異を明らかにすることができた。

参 考 文 献

- 1) Kitamaru, R., Horii, F., Hyon, S.-H., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 821 (1977).
- 2) Horii, F., Kitamaru, R., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 16, 265 (1978).
- 3) Kitamaru, R., Horii, F., Advances in Polymer Science Vol. 26, Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- 4) Hyon, S.-H., Horii, F., Kitamaru, R., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 55, 248 (1977).
- 5) 北丸竜三, 小西啓介, 堀井文敬, 玄 丞然, 安田武, 奥野温子, 日本化学纖維研究所講演集, 35, 51 (1978).
- 6) 堀井文敬, 山岸英雄, 北丸竜三, 小西啓介, 第 27 回高分子討論会要旨集 No.9, p 1644 (1978).
- 7) Hermans, P. H., Weidinger, A., J. Appl. Phys., 19, 491 (1948); J. Polym. Sci., 4, 135 (1949); J. Polym. Sci., 5, 565 (1950).
- 8) Phillip, B., Schleicher, H., Wagenknecht W., J. Polym. Sci., Symposium, No.42, 1531 (1973).



高分子イオン場の特徴とその応用

清水剛夫，福井謙一

T. Shimidzu K. Fukui

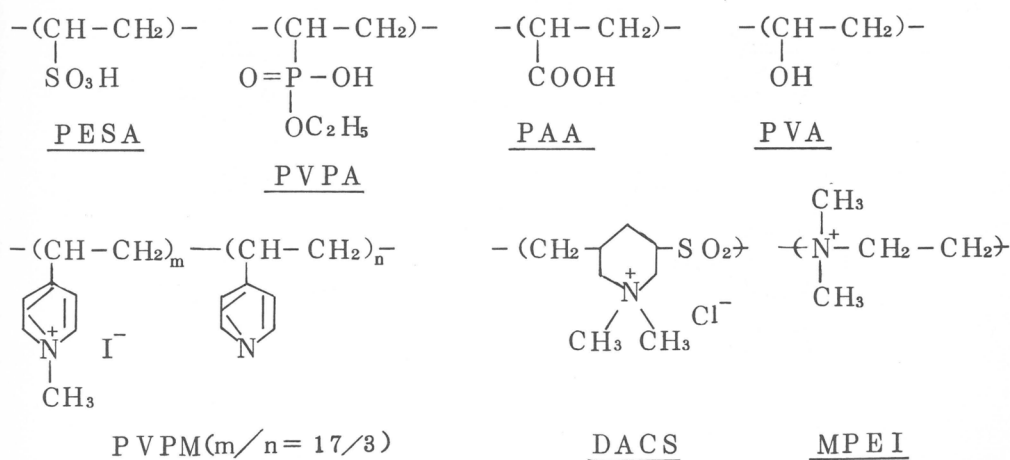
1. 緒 言

高分子は，均一溶液中においてもいわゆる高分子場という特定の間を与える。高分子場の効果の1つにイオン場としてのそれがあるが，イオン場は遠達力をもつためマクロな作用効果も包含している。本研究では，今まで行なってきた高分子イオン場の研究のうち，その有機求核試薬ならびに有機求電子試薬に及ぼす効果を明らかにし，その結果を，高分子光増減分解触媒ならびに高分子ウレアーゼ活性阻害剤に応用して，機能性の高い触媒ならびに阻害剤の合成を行なったものである。

2. 有機求核試薬ならびに求電子試薬の解離定数に及ぼす高分子電解質の影響¹⁾

pH 指示薬に対する解離基含量の高いタンパクの影響は，いわゆる protein effect²⁾ として古くから知られていた。最近，高分子電解質についてもその影響がしらべられ³⁾ さらに，カチオン型ミセルの効果も検討された⁴⁾。また，高分子触媒においてそれに含まれる求核基が特異な pK_a 値を示し，大きい触媒活性を示すことが示されている。^{5~9)} これらのことを明らかにするため，高分子電解質存在下における各種の求核試薬ならびに求電子試薬の酸解離定数の変化を pH 滴定法，UV 滴定法，nmr 滴定法を用いて測定した。

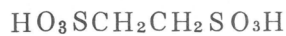
用いた高分子電解質および低分子電解質を次に示す。



* 京都大学工学部石油化学教室



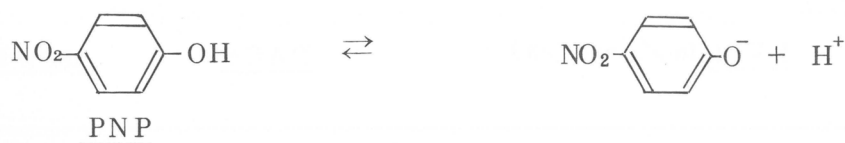
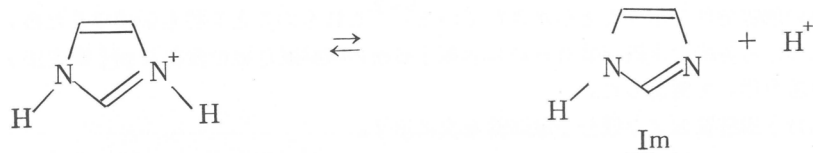
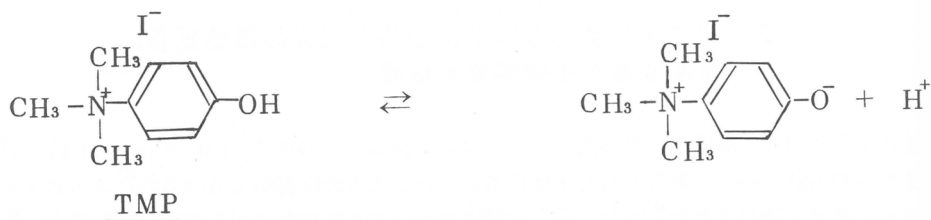
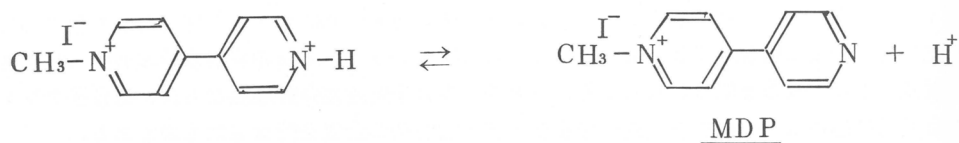
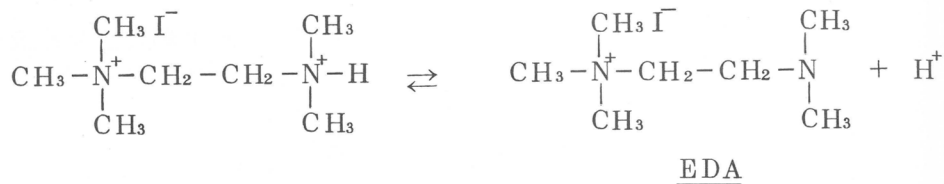
ES

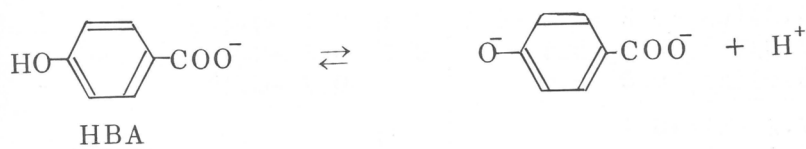
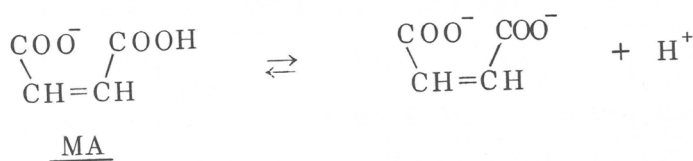
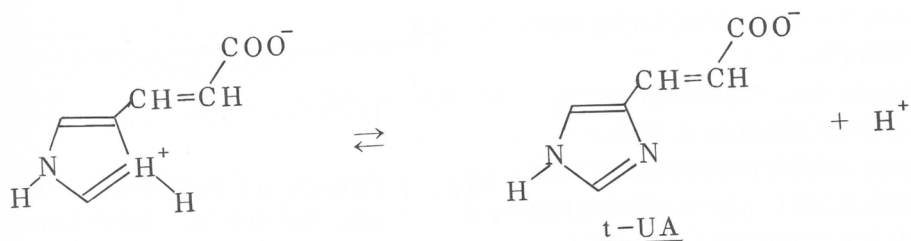
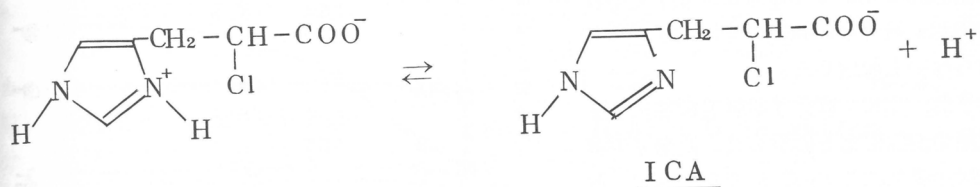
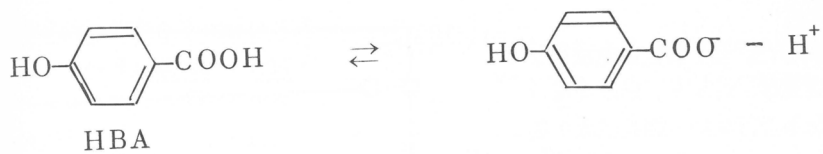


DES

これらのうち、PVPA、PVPM、MPEIは合成した。

求核試薬ならびに求電子試薬を、それらの解離反応とともに次に示す。





これらのうち、EDA, MBP, TMP, ICA, t-UAは合成した。

pK_aの測定は、Radiometer Copenhagen pH Meter, Hitachi EPS-3T SpectrophotometerならびにJEOL JNM-PMX60 NMR Spectrometerを用いて行ない、Henderson-Hasselbalch式

$$\text{pH} = \text{pK}_a - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (\alpha: \bar{A} \text{ 分率 } (\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-))$$

を用いて算出した。pH 滴定は常法によった。UV 滴定は、対イオン効果を避けるため非緩衝系で行ない、等吸収点の確認を前提とした。nmr 滴定はすべて重水素化物を用いて行なった。pH と pD の差は、高分子電解質の有無によって変わらないと仮定した。

Fig. 1. に、高分子電解質添加による試薬の pK_a 変化を例示した。高分子電解質添加量に応じて pK_a が変化するが、試薬に対して 10 倍量 (単位モル量) の添加で飽和する。

Table 1 に、その添加量における pK_a の変化量 (ΔpK_a) をまとめた。

アニオン性高分子電解質存在下では試薬の pK_a が上昇し、カチオン性高分子電解質存在下では試薬の pK_a が低下する一

般傾向がみられた。一方、ES や DES のような低分子電解質の影響は、それらに比較して小さかった。Table 2 に、nmr 滴定において観測された $\Delta \delta$ 値 (高分子電解質存在下における試薬の標的

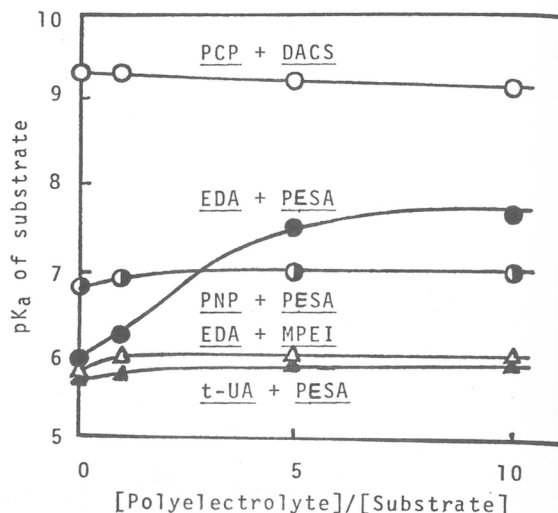


Fig. 1 Effects of Polyelectrolytes on pK_a Values of Substrates

Table 1 Effect of Polyelectrolyte on Apparent pK_a Values of Substrate (ΔpK_a)

Sub. (pK_a)	-			±	+			-	
	PESA	PVPA	PAA	PVA	PVPM	DACS	MPEI	ES	DES
EDA (5.9)(N)	+1.7	+0.3 ^a		+0.1	+0.1	-0.1	+0.3	+0.2	+0.3
+ MBP (3.8)(N)		-0.1 ^b				-0.3 ^b			
TMP (8.4)(E)	+0.4		+0.2	+0.1					
Im (6.7)(N)	+0.7 ^a	+0.6	+1.0 ^b	+0.1	+0.7	-0.1 ^a		+0.1	0.0
Py (5.4)(N)	+0.4				+0.1	-0.1			
± PCP (9.3)(E)	+0.2	+0.3	+0.1	-0.1	-0.1	-0.2			
PNP (7.0)(E)	+0.3	+0.4		+0.1	-0.1	-0.4		+0.1	
HBA (5.0)(E)	0.0	0.0			-0.7	-0.1 ^a	0.0		
ICA (7.2)(N)	+0.1			0.0		-0.1		+0.1	
t-UA (5.8)(N)	+0.3	+0.3			+0.1	+0.1	+0.1		
- NA (5.0)(N)	0.0	+0.1			-0.3	0.0	+0.3 ^d		
MA (6.1)(E)	-0.1	-0.2		0.0	-0.1	-0.3	-0.8	-0.1	
HBA (9.3)(E)	0.0	0.0			-0.3	-0.8 ^a	-0.7		

$[Polym]/[Sub] = 5 \sim 10 : [Sub]_{pH} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[Sub]_{NMR} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$: $[Sub]_{UV} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(N): Nucleophile, (E): Electrophile

a: NMR and pH, b: NMR, c: NMR, UV and pH, d: UV, The others: pH.

プロトンの δ 値と非存在下における δ 値の差)を、2~3の試薬について示した。アニオン性高分子電解質存在下においては $\Delta\delta > 0$ である。一般に、電子密度が高いほど高磁場側に共鳴吸収が移動し、結果として低い δ 値を与える¹⁰⁾したがって、Table 2に例示した結果は、アニオン性高分子電解質は試薬に電子を流し込み、カチオン性高分子電解質は試薬から電子を引き出す効果をもっていることを示唆している。このことは、Table 1にみられたアニオン性高分子電解質が試薬の

pK_a 値を上昇させ、一方、カチオン性高分子電解質が試薬の pK_a 値を低下させるという、一般的傾向を説明するものである。さらに、このことは、量子化学的計算によっても明らかにした^{11,12)} Fig. 2に、結果の一部を示す。図中、(1)はイミダゾリル基に固定されたカルボキシル基と対イオンの間隔を短くすることによるカルボキシラートアニオンの影響の減少をみたものであり、(2)は4-メチルイミダゾールと酢酸アニオンの間隔を短くすることによるカルボキシラートアニオンの影響の増大をみたものである。いずれも、アニオンの影響の増大によって、N(3)原子の求核性が大きくなることがうかがえる。

Table 1にみられるように、アニオン性高分子場はカチオン点を有する試薬により大きい影響を与えている。これは静電的相互作用による。また、求電子試薬より求核試薬の方が大きい影響を受けることは、アニオン場において、 $K_a = [N][H^+]/[N^+-H]$ で示されるプロトン化した N^+-H 基が安定化するためによると考えられる。一般に、 pK_a の低い試薬は小さいか負の ΔpK_a を示す。すなわち、プロトンを放出しやすい試薬は高分子電解質にプロトンを与える傾向が強いためである。これに対して、イミダゾールのようなプロトンを引きつけやすい試薬は、PAAのような弱い高分子電解質からプロトンを引き込み、比較的大きい ΔpK_a (+1.0)を示す。一方、プロトンを引き込む性質のないPCP

Table 2 Effect of Polymer Domain on δ Values of Substrates by NMR Titration ($\Delta\delta$ ppm)

Polym.		-	+
Sub.		PVPA	DACS
(N)	EDA	(N) EDA	-0.02
(N)	MBP	(N) MBP	-0.08
(E)	HBA	(E) HBA	+0.02

$$[Sub] = 0.05 \sim 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$[Polym]/[Sub] = 5 \sim 10$$

(N) : Nucleophile,

(E) : Electrophile

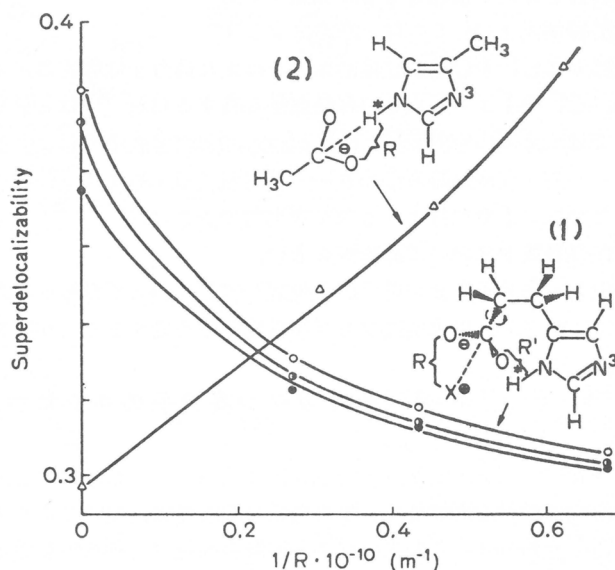


Fig. 2 Plots of Superdelocalizabilities of N(3)'s in β -(5-Imidazolyl)-propionic acid Affected by the Counter Ion and in 4-Methylimidazole Affected by the Acetate as the Function of the Distances. (CNDO/2)

- gauche ($R' = 1.828 \times 10^{-10} \text{ m}$);
- gauche ($R' = 2.622 \times 10^{-10} \text{ m}$);
- trans ($R' \gg 3 \times 10^{-10} \text{ m}$)

では、 ΔpK_a (+0.1) はそれ程大きくない。これに対して、カチオン性高分子場は、アニオン点を有する試薬に影響を与える。求核試薬よりも求電子試薬に対して大きい影響を示す。これは、カチオン場において求電子試薬の生成したカルボキシラートやフェノラートが安定化するためと考えられる。求核試薬の場合に正の ΔpK_a を示すことは、求核試薬の N^+ 基とカチオン性高分子電解質の対イオンとの相互作用による安定化のためであると考えられる。しかし、カチオン性高分子場の影響はアニオン性高分子場のそれに比較して複雑である。Fig. 3 にみられるように、カチオン性高分子電解質の中で、PVPMは低い pK_a をもった試薬に対して影響力が大きいのにに対して、MPEIは高い pK_a をもった試薬に対して影響が大きい。これは、滴定によって

置換した Cl^- や OH^- と立体的条件を具えた高分子電解質のイオン点との距離が異なるからと考えられる。 Cl^- や I^- よりも大きい有効直径を有する OH^- ¹³⁾は、PVPMよりも立体的妨害の大きいMPEIではイオン中心間距離が大きくなり、アルカリ溶液中ではより強いカチオン場を与えることが考えられる。一方、立体的妨害の小さいPVPMでは、対イオンの電子親和力も効果をもつことが考えられる。すなわち、 I^- や OH^- よりも電子親和力の大きい Cl^- ^{14, 15)}は、カチオン場の効果を大きくするので、酸性の溶液中において影響が大きい。

以上、高分子イオン場は試薬に対して少なからず影響を与え、その一つとして、有機求核試薬ならびに求電子試薬の求核性ならびに求電子性を変えることが明らかになった。

3. 含ピリジン高分子のルテニウム錯体への応用

一般に、高分子錯体は低分子錯体に比較して、錯形成の自由度が大きく不安定なものが多い。2.で得られた結果を利用して、水の増感分解触媒機能を有するルテニウムのピリジン錯体¹⁶⁾の安定な高分子化を試みた。この水の増感分解触媒機能は、疎水的な環境下や錯体と水との特異的な相互作用によって発現すると考えられており、また $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ の高分子電解質中やミセル中の挙動も検討されている。^{17, 18)}本研究は、高分子リガンドの求核性の向上による錯体の安定化と、求核性向上のための用いたアニオン性解離基であるカルボキシラートのイオン溶媒和の2つに焦点を合わせた。

高分子リガンドとしては、ポリ(4-ビニルピリジン)(VP)、コポリ(4-ビニルピリジン-アクリル酸)(VP-AA)を用いた。

高分子ルテニウム錯体ならびに比較のための低分子ルテニウム錯体の合成スキームをFig. 4に示した。これらのうち、 $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ 、 $[Ru(bipy)_2]Cl_2$ 、 $[Ru(bipy)_2(py)_2]Cl_2$ 、 $[Ru(bipy)_2Cl(py)]Cl$ は、文献に従って合成した。^{19~21)}

$[Ru(bipy)_2(VP)_2]Cl_2$ は、0.3 gの $[Ru(bipy)_2]Cl_2$ を10倍単位モル量のVPのメタノール溶液100 cm³に加え、攪拌下、50~60℃で72時間反応させた後、水を加え、メタノ

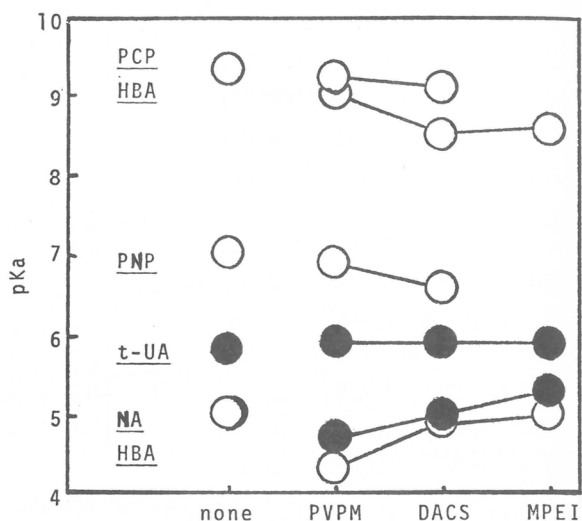


Fig. 3 pK_a Changes with Cationic Polyelectrolytes
● Nucleophile
○ Electrophile

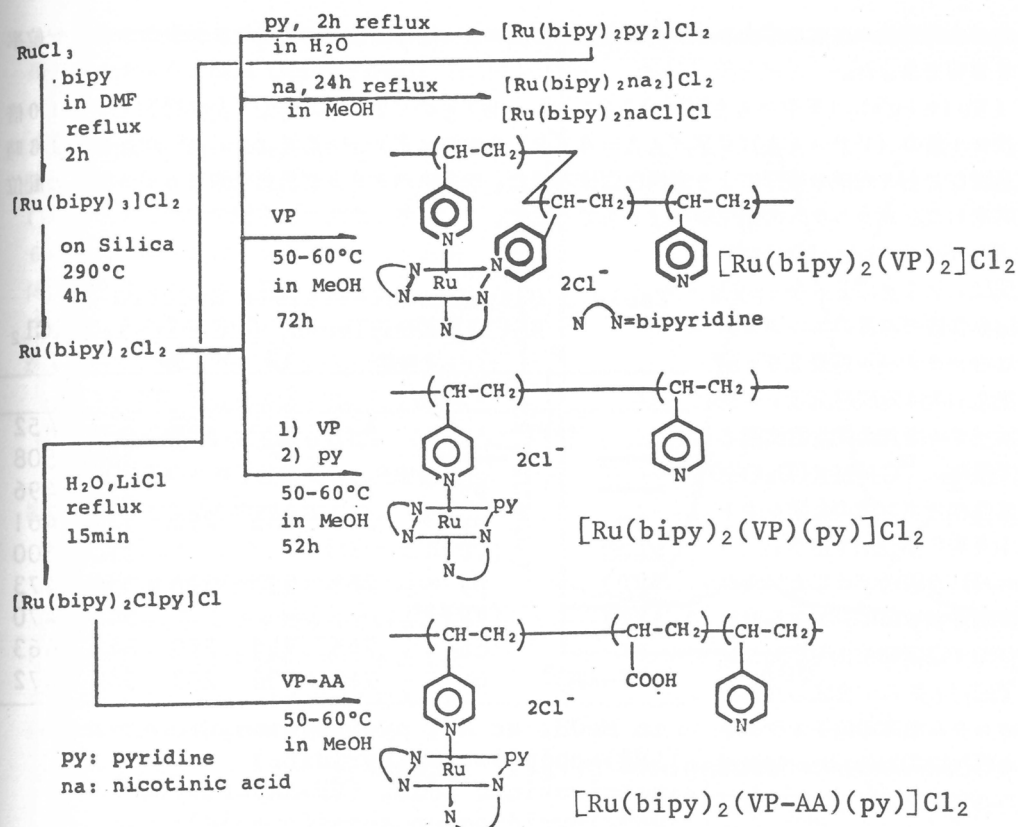


Fig. 4 Scheme of Synthetic Routes of Ru Complexes

ールを留去し、さらに水で充分透析し、再度メタノール溶液とし、エチルエーテルで再沈して、赤色固体として得た。吸収スペクトルの経時変化をFig. 5に示す。ピリジン基が逐次配位することによって、508 nmの吸収は、500 nm、さらに470 nmに移行し、一方、356 nmの吸収は吸光度が増大し短波長側に移行した。

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{PV})(\text{py})]\text{Cl}_2$ の合成は、上記の $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})_2]\text{Cl}_2$ の合成と同様に行ない、508 nmの吸収が減少し、500 nmの吸収が極大を示した時点でピリジン5 cm³を加え、472 nmの吸収変化が認められなくな

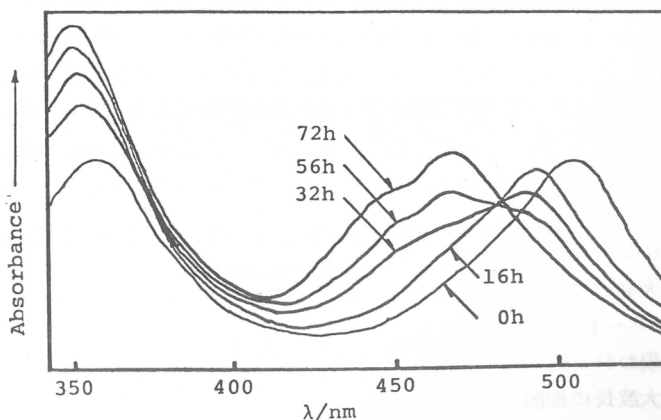


Fig. 5 Electronic Absorption Spectral Changes of $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ with Poly(4-vinylpyridine) in MeOH. (50-60 °C)

った36時間後に反応を停止させ、上と同様の方法によって赤紫色固体を得た。ルテニウムの配位率は10%であった。

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$ は、0.1 g の $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})\text{Cl}]\text{Cl}$ を10倍単位モル量の (VP-AA) (VP/AA=3/2) を含むメタノール溶液 20 cm³ に加え、96時間還流し、上と同様の操作により赤褐色固体を得た。電子スペクトル解析によりピリジル基への配位を決定した。ルテニウムの配位率は10%であった。

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{na})_2]\text{Cl}_2$ の

合成は、0.1 g の $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ を2倍モル量のニコチン酸を含むメタノール溶液 20 cm³ に加え、24時間還流後、エチルエーテルを加え赤紫色沈殿として得た。¹³CNMR(D₂O中)によるカルボン酸の化学シフトは168.0 ppm であり、NaOD を添加することにより、169.4 ppm にシフトしたことから、窒素配位を決定した。

Table 3 に、合成した各種

ルテニウム錯体の電子スペクトルの吸収波長を示した。紫外部にみられる配位子の吸収、可視部にみられる電荷移動に基づく吸収とともに、高分子ルテニウム錯体は低分子ルテニウム錯体に

比べて長波長側に移動している。これは高分子リガンドの配位が低分子リガンドのそれよりも不安定であることを示している。しかし、高分子錯体である $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$ と $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2$ を比較して、前者の最大吸収波長が短波長側にあるのは、高分子鎖のカルボン酸が作る高分子イオン場の影響によるピリジル基の窒素の電子供与性が増大した結果、ルテニウム錯体の安定性が増して最大吸収波長が短波長側に移動したものであるということができよう。

各種錯体の77 Kにおけるメタノール中の発光スペクトルをTable 4に示した。励起波長として最大吸収波長の近傍の波長を用いた。

最大発光波長は

580~590 nm

に現われ、吸収の

最大波長に相関し

ており、低分子錯

体に比較して高分

子錯体の方が約10

nm 長波長側に移

動していた。

次に、水溶液に

Table 3 Ultraviolet-Visible Spectra of Ru(II) Complexes, $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{XY}]\text{Cl}_2$

X	Y	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$					
		250	255	288	350	452	
	bipy				356	508	
	py	245			352	496	
py	py	245	255	290	338	461	
MeOH	(VP)				350	500	
(VP)	py *	251	257	295	350	473	
(VP)	(VP)				346	470	
na	na	246	255	290	345	463	
(VP-AA)	py	248	256	293	346	472	

in MeOH, at RT; py=pyridine,

(VP)=poly(4-vinylpyridine)

na=nicotinic acid, (VP-AA)=Poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid)

* Mixture of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})_2]\text{Cl}_2$

Table 4 Charge-Transfer Emission Spectra of Ru(II) Complexes

	Excitation/nm	Emission/nm
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]\text{Cl}_2$	460	580
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2^*$	470	591
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{na})_2]\text{Cl}_2$	460	580
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$	470	588

in MeOH, at 77 K ; py=pyridine, (VP)=poly(4-vinylpyridine), na=nicotinic acid, (VP-AA)=poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid)

* Mixture of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})_2]\text{Cl}_2$

よる室温での発光スペクトルをしらべた。

高分子ルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2$

$(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$ と低分子ルテニ

ウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{na})_2]\text{Cl}_2$ の

発光スペクトルを励起波長 470 nm で、

OD=0.7 の濃度で測定した結果、Fig.

6 を得た。明らかに、高分子ルテニウム錯

体は低分子ルテニウム錯体に比較して、量

子収率は大きく減少している。同様の結果

が、高分子錯体 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})$

$(\text{py})]\text{Cl}_2$ と低分子錯体 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2$

$(\text{py})_2]\text{Cl}_2$ においても得られた。

これらの内容を量子収率とりん光寿命を

測定することにより検討を加えた。 $[\text{Ru}$

$(\text{bipy})_3]\text{Cl}_3$ について、励起一重項から

励起三重項への系間交差は非常に速い

($< 10^{-10}$ sec) ことが知られている²²⁾。

これが上記の2つの錯体についてもあては

まるとすると、りん光の量子収率および寿

命について次の関係が成立する。

$$\Phi_p = k_p \tau_p \quad (1)$$

さらに、励起三重項状態からの過程が、り

ん光過程 (k_p)、無輻射遷移過程 (k'_n)、

溶媒へのエネルギー移動過程 (k_s)、その

他 (Σk) からなるとすると、

$$\tau_p = 1 / (k_p + k'_n + k_s + \Sigma k) \quad (2)$$

のように表現される。

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2$ を $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ 、 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]\text{Cl}_2$ を $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-3}$ の濃度で、それぞれ、量子収率 (Φ_{poly} , Φ_{mono})、寿命 (τ_{poly} , τ_{mono}) (single-photon-counting 法) を測定した結果、

$$\Phi_{\text{mono}} / \Phi_{\text{poly}} \approx 4$$

$$\tau_{\text{mono}} = (0.60 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ sec}$$

$$\tau_{\text{poly}} = (0.54 \pm 0.04) \times 10^{-6} \text{ sec}$$

が得られた。これを(1)に代入して

$$\{k_p\}_{\text{mono}} \approx 4 \{k_p\}_{\text{poly}}$$

さらに、これを(2)に代入して

$$\{k'_n + k_s + \Sigma k\}_{\text{poly}} \approx \{k'_n + k_s + \Sigma k\}_{\text{mono}}$$

が得られた。これから、高分子ルテニウム錯体が溶媒分子との間に大きいエネルギー移動を起こしていることの1つの現象面が考えられ、溶媒分子との相互作用が高分子錯体の場合には低分子錯体に

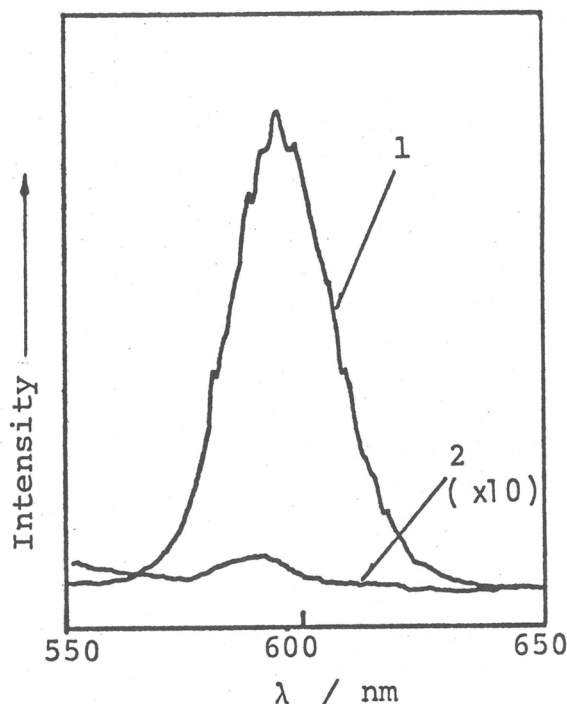


Fig. 6 Luminescence Spectra of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{na})_2]\text{Cl}_2$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$ in H_2O at r.t..
1 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{na})_2]\text{Cl}_2$
2 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP-AA})(\text{py})]\text{Cl}_2$

比較して顕著であることを示唆している。

さらに, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ による消光の Stern-Volmer plot²³⁾を得た (Fig. 7)。これより, K_{SV} を求め, 一方, 蛍光寿命 τ_0 の測定とから消光の速度定数 k_q を算出した。Table 5 に結果を示す。高分子ルテニウム錯体と低分子ルテニウム錯体では, 前者の k_q の方が大であった。これは, 高分子ルテニウム錯体の方が立体的に不利にもかかわらず, Cu^{2+} との電子移動を促進する因子のあることを示すものであり, 高分子リガンドの脱溶媒和性²⁴⁾もそれに関与していると考えられる。

Fig. 8 にサイクリックボルトメトリー結果を示した。 $\text{Ru}(\text{II}) \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{III})$ の半波電位は約 -1.3 V で, 高分子錯体の方がやや低くなっている。

以上のように, 高分子イオン場の効果を利用して, 含ピリジン高分子ルテニウム錯体を安定化させることができ, また, ピリジニル基の安定化

に寄与したカルボキシラート基そのものの溶媒和作用も同時に評価できた。こうしてコントロールされた高分子ルテニウム錯体は, 水の光増感分解触媒として機能を発揮することがが予期される。

まだ, 緒についたばかりであるが, 次の2つの実験結果を挙げておく。

Table 5 Quenching of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]^{2+}$ Phosphorescence by $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ at r.t..

	$K_{\text{SV}} / \text{M}^{-1}$	$\tau_0 / \mu\text{sec}^a)$	$k_q / \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$	11 ± 1	0.60 ± 0.02	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]^{2+}$	15 ± 1	0.54 ± 0.04	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{-7}$

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

$[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]^{2+} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

a) Lifetime was measured on a single-photon-counting apparatus. Excitation wavelength = $360 \sim 460 \text{ nm}$.

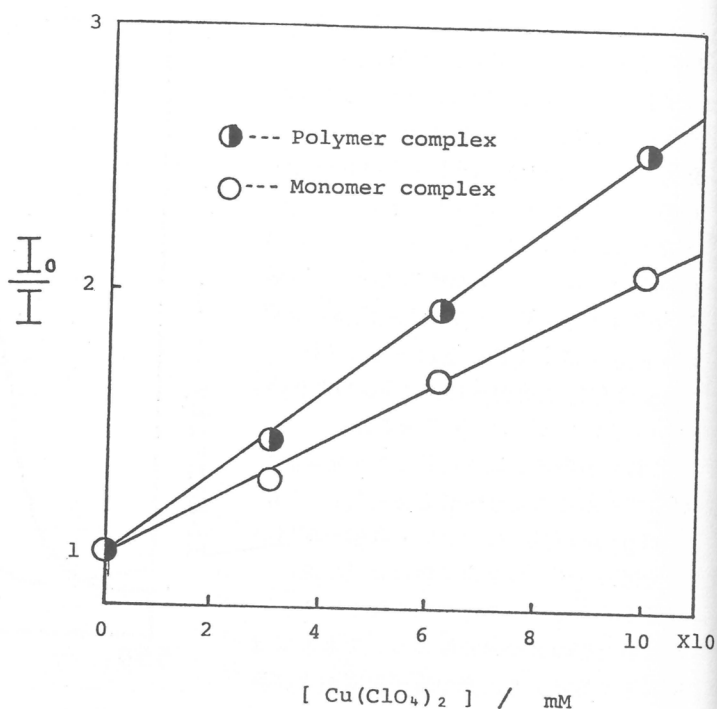


Fig. 7 Stern-Volmer Plots for the Quenching of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]^{2+}$ Phosphorescence by $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ at r.t.. Excitation wavelength = 460 nm , monitored at 590 nm . $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]^{2+} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]^{2+} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

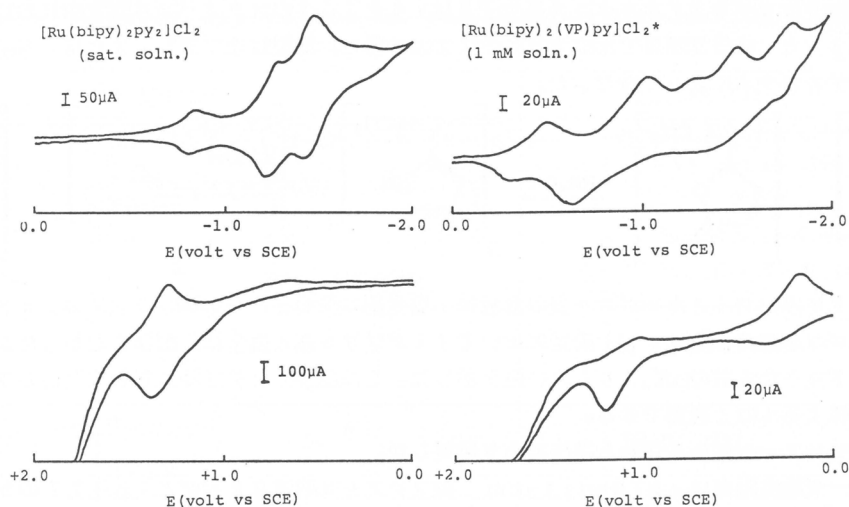


Fig. 8 Cyclic Voltammogram of
 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2^*$ and
 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})_2]\text{Cl}_2$ in DMF /
 0.1 mol dm^{-3} TBAP at a Pt
 electrode, scan rate = 200 mV/s .
 * Mixture of $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})(\text{py})]\text{Cl}_2$
 and $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{VP})_2]\text{Cl}_2$.

- (1) $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 4 cm^3 の水溶液に、10倍量のEDTAを加え、500WのXeランプを照射した結果、5日で約 0.5 cm^3 の水素の発生を認めた。
 - (2) $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, 30 cm^3 の塩酸酸性水溶液に、等量の塩化第一銅を加え、銅板極と白金線極を挿入し、500WのXeランプを照射した結果、 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が得られた。
- これらの詳細な検討は、目下続行中である。

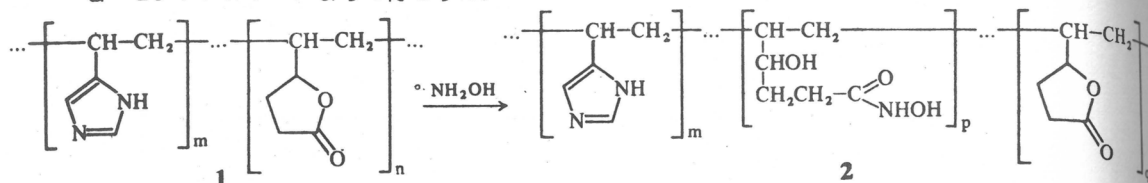
4. 含N-ヒドロキシアミノカルボニル高分子のウレアーゼ 活性阻害剤への応用

ウレアーゼは、尿素をアンモニアと二酸化炭素に分解する。生体内においてアンモニアの生成は極めて有害である。このウレアーゼを効率よく固定したり、その酵素活性を阻害する高分子を合成することは、その有用性に期待がもたれるところである。

N-ヒドロキシアミド基がウレアーゼの活性を阻害することについて、従来、薬理作用の観点から研究がなされてきた。^{26~29)} 阻害の大きさは、イオン解離したN-ヒドロキシアミド基の pK_a が小さく、置換基の疎水性が大きいほど大きいという一般的傾向にある。この点に着目して、高分子イオン場の効果を利用した含N-ヒドロキシアミノカルボニル高分子の合成を行なった。

N-ヒドロキシアミノカルボニル基の pK_a を下げ、また疎水性の付与、さらに、N-ヒドロキシアミノカルボニル基の生成の容易さを考慮して、出発原料として、コポリ(4(5)-ビニルイミダゾール—3-ビニル—1,4-ブチロラクトン)³⁰⁾ 1を用いた。

含N-ヒドロキシアミノカルボニル高分子 $\underline{2}$ は、 $\underline{1}$ を1:1のメタノール水溶液中においてヒドロキシルアミンと、2日間室温で反応することによって得た。精製は水で透析、または、Sephadex G-25 ゲルカラムによって行なった。



N-ヒドロキシアミノカルボニル基の含量は、塩化第二鉄およびジアゾ法で求めた。ヒドロキシアミノカルボニル基の pK_a は、pH 滴定においてイミダゾリル基と完全には分離はしなかったが、一般の低分子ヒドロキサム酸の pK_a よりも低い値を示した。これは、イミダゾリル基と未反応のラクトンによる効果によるものと説明できる。

一方、ウレアーゼはナタ豆から常法により調製した。

ウレアーゼ活性阻害は、 $570 \text{ unit} \cdot \text{cm}^{-3}$ のウレアーゼ溶液 0.2 cm^3 と、pH 7.7 の $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の EDTA を含む 0.1 mol dm^{-3} のりん酸緩衝液 (14.3 v/v % エタノール) に適量の $\underline{2}$ を溶解した溶液 0.3 cm^3 とを混合し、 37°C で30分間放置して後、尿素溶液を加え、その時発生してくるアンモニアを定量し、van Slyke と Arichibald の方法³¹⁾で、残存ウレアーゼ量を求め、それより $\underline{2}$ のウレアーゼ活性阻害能を、ウレアーゼ活性の50%を阻害するに要する $\underline{2}$ の量として図式的に求め、これを I_{50} とした。

Table 6 I_{50} Values of Copolymers 2 Containing Hydroxyaminocarbonyl Groups

Copolymer mp+q			Content of hydroxy- aminocarbonyl group in $\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1}$	pK_a	Fraction of ionized hydroxy- aminocar- bonyl groups	I_{50} $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$
2(a)	10	90	$1,10 \pm 0,12$	7,9	0,38	$0,45 \sim 0,75$
2(b)	16	84	1,67	8,2	0,24	1,20
2(c)	26	74	$0,70 \pm 0,10$	7,8	0,44	$0,15 \sim 0,34$

結果を Table 6 に示す。

ウレアーゼ活性阻害能が、2単位のウレアーゼを阻害するのに $1 \mu\text{g}$ のポリマーで充分であるほど大きいことは注目してよいであろう。この大きさは、別に本研究者らによって行なったアクリル酸から誘導した薬理効果の大きいといわれているN-ヒドロキシアミノベンゾイル基をもつ、比較的疎水性の高いポリマーのウレアーゼ活性阻害能よりも大きいものである。Table 7 に、従来、ウレアーゼ活性阻害能が比較的大きいといわれているものとともに一覧した。

ポリマー $\underline{2}$ とウレアーゼの結合は、酢酸で $\text{pH} = 4.6$ にすると解離しはじめ、30分後には40%に、4時間後に60%になる。したがって、この活性阻害は可逆である。また、ポリマー $\underline{2}$ と低分子N-ヒドロキシアミノカルボニル化合物とは拮抗した。

以上の結果は、このポリマーが、アフィニティクロマトグラフィや膜に対して利用の可能性のあることを示しているものである。

Table 7 I_{50} Values of Various Polymer Having Inhibitory Power on Urease Activity

Polymers	$I_{50}/\text{mg cm}^{-3}$
$\text{-(CH-CH}_2\text{)-}$ (with pyrrole ring) $\text{-(CH-CH}_2\text{)-}$ (with CHOH, CH ₂ , CH ₂ -CONHOH) $\text{-(CH-CH}_2\text{)-}$ (with 5-membered lactone ring)	0.15~1.20
$\text{-(CH-CH}_2\text{)-}$ (with CONH-C ₆ H ₄ -CONHOH)	3.1
$\text{-(CH-CH}_2\text{)-}$ (with CONHOH)	19 ~ 100
$\text{-(CH-CH-CH}_2\text{-C-)-}$ (with COOH, CH ₃ , CONHOH, CH ₃)	21
$\text{-(CH-CH-CH}_2\text{-C-)-}$ (with CONHOH, CH ₃ , COOH, CH ₃)	
(Cellulose)(6)-OCH ₂ CONHOH	0.7 ~ 18
(Arginic acid)-CONHOH	23
(Pectic acid)-CONHOH	3.8

5. 結 言

本研究で明らかにしてきた高分子イオン場の効果は、まだ定性的な記述でしかないが、一応、高分子の機能に対してその特徴を応用することができることを示した。しかし、ここに示された効果はいくつかある高分子イオン場の効果の1つに過ぎない。マクロイオンとしての性質については、本研究所の伊勢らによって詳しく研究されているところである。ここでは取上げなかったが、高分子イオン場が核酸塩基間の相互作用の選択性に強い影響を与えていることも明らかになりつつある。高分子イオン場の影響は、分子レベルの範囲からマクロな作用効果としての範囲までの広きにわたる。今後、さらに多くの実験事実の集積とそれらの解析が詳しくなされることによって、高分子イオン場の効果が高分子の分子設計に定量的に取込まれて、新規な機能をもつ高分子が合成されることを期待してやまない。

最後に、りん光寿命ならびにサイクリックボルタメトリーは、それぞれ西島研究室ならびに岡本研究室の御好意により測定させていただいた。ここに感謝する。

参 考 文 献

- 1) T. Shimidzu, J. Minamizono, Y. Akai and H. Chiba, J. Chem. Res., 4019 (1979)
- 2) S.P.S. Sørensen, Biochem. Z., 21, 131(1909).
- 3) E. Baumgartner, R. Fernández-Prini and D. Turyn, J. Chem. Soc., Faraday I, 70, 1518(1974).
- 4) U. Tonellato, J. Chem. Soc. Perkin II, 771(1976).
- 5) C.G. Overberger and H. Maki, Macromolecules, 3, 214(1970).
- 6) T. Shimidzu, A. Furuta and Y. Nakamoto, *ibid.*, 7, 160(1974).
- 7) Y.E. Kirsh, A.A. Rahnanskaya, G.M. Lukovkin and V.A. Kabanov, Eur. Polym. J., 10, 393(1974).
- 8) T. Kunitake and Y. Okahata, Adv. Polymer Sci., 20, 159(1976).
- 9) T. Shimidzu, *ibid.*, 23, 55(1977).
- 10) J.A. Pople, W.G. Schneider and H.J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw Hill, New York (1959), Chap. 7, p.165.
- 11) T. Shimidzu, H. Chiba, K. Yamazaki and T. Minato, Macromolecules, 9, 641(1976).
- 12) 清水剛夫, 福井謙一, 日本化学纖維研究所講演集, 32, 75 (1975).
- 13) J. Kielland, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1675(1937).
- 14) R.S. Berry and C.W. Reimann, J. Chem. Phys., 38, 1540(1963).
- 15) F.M. Page and T.M. Sugden, Trans. Faraday Soc., 53, 1092(1957).
- 16) G. Sprintschnic, H.W. Sprintschnic, P.P. Kirsch and D.G. Whitten, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2337(1976); 99, 4947(1977).
- 17) D. Miesel and M.S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 99, 6577 (1977).
- 18) D. Miesel, M.S. Matheson and J. Rabani, *ibid.*, 100, 117(1978).
- 19) T.J. Meyer, *ibid.*, 95, 3158(1973).
- 20) C.F. Liu, N.C. Liu and J.C. Bailar, Inorg. Chem., 3, 1197 (1964).
- 21) B. Bosnich and F.P. Dwyer, Aust. J. Chem., 19, 2229(1966).
- 22) F.E. Lytle and D.M. Hercules, J. Amer. Chem. Soc., 91, 253 (1969).
- 23) J.N. Demas and A.W. Adamson, *ibid.*, 95, 5159(1973).
- 24) N. Ise, M. Ishikawa, Y. Taniguchi and K. Suzuki, Polymer Lett., 14, 667(1976).
- 25) T. Shimidzu, K. Kobashi, K. Sakaguchi, Makromol. Chem., 179, 1365(1978).
- 26) K. Kobashi, J. Hase, K. Uehara, Biochim. Biophys. Acta, 65, 380(1962).
- 27) W.N. Fishbein, P.P. Carbone, J. Biol. Chem., 240, 2407(1965).
- 28) R.L. Blakely, J.A. Hinds, H.E. Kunze, C.E. Webb, B. Zerner, Biochemistry, 8, 1991(1969).
- 29) K. Kobashi, S. Takebe, N. Terashima, J. Hase, J. Biochem., 77, 837(1975).
- 30) T. Shimidzu, A. Furuta, T. Watanabe and S. Kato, Makromol. Chem., 175, 119(1974).
- 31) D.D. van Slyke and R.M. Arichibald, J. Biol. Chem., 154, 623(1944).

L-プロリンとサルコシンから成る環状ヘキサペプチド による金属イオンおよび α -アミノ酸塩の選択的錯化

今西幸男, 木村俊作
Y. Imanishi S. Kimura

1. 緒 言

生体高分子は高能率、高特異的に機能を発現している。その機能は、幾つかの素因子が高度に複合して協同作用する結果として現れる。これらの中でも、生体高分子が他の分子と特異的に相互作用することによって行なわれる“認識”は、あらゆる生命現象にかかわり合う重要な素因子である¹⁾。例えばこの認識に関して蛋白質だけを考慮した場合でも、酵素による選択的な基質の取り込み、酵素におけるアロステリックな制御、レセプターとホルモンの関係、イオノフォアによるイオンの特異的な結合と輸送等数多くの問題がある。

これらの相互作用の解析において、その現象を構造と明確に関連づけて調べるためには、高分子化合物自体よりもモデル化合物として環状オリゴマーを用いる事が有用である。環状化合物においては、鎖状の場合よりもコンホメーションの数が限られており、種々の分光法によりコンホメーションを解析しやすく、末端効果が無い等の特長を持つからである。さらに、天然には生理活性を有する環状オリゴマーが数多く存在する。例えば、イオノフォアには環状ペプチドや環状デプシペプチド等が数多く知られており、その機能が構造に関連づけて解析されている²⁾。その機構の1つとして、極性の高い官能基が内側を向いてイオンを捕捉し、非極性基が外側を覆う事により脂質二重膜を通してイオンを輸送する事が考えられている。従って、イオノフォアとしての機能の発現には、i) 親水性と疎水性の両種の官能基の共存、ii) 基質との立体化学的適合、iii) 協同作用のための構造の柔軟性、iv) 脂溶性が必要である。

環状オリゴマーの中で特に環状ペプチドは、i) 蛋白質にみられる二次構造のモデル化合物として解析できる、ii) ペプチド結合のカルボニル基の協同によりカチオンを捕捉し得る、iii) 不斉な環境を提供できる、iv) 官能基の導入等により機能性オリゴマーとして分子設計が可能である、等の特長を持つ^{3), 4)}。

我々の研究室では、N置換アミノ酸で構成される一連の環状ヘキサペプチドを合成し、溶液コンホメーションを解析してきた^{5), 6), 7)}。N置換アミノ酸のアミド結合は水素結合を形成しないので脂溶性が高く、これから成るペプチド結合はトランス、シス両型が可能であり、分子が柔軟である。表1は従来の研究結果をまとめたものである。N置換アミノ酸であるプロリンやサルコシン残基の数が増えるに従い、環状ヘキサペプチドのとり得るコンホメーションの数は増大した。と同時に、これら柔軟な環状ペプチドはアルカリ金属イオンと錯体を形成し得ることがわかった。これは、構造が柔軟であるため金属イオンを捕捉するのに都合良いコンホメーションに容易に収束できるためと考えられる。

そこで、N置換アミノ酸であるプロリンとサルコシンで構成される環状ヘキサペプチド cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ (c-(PSS)₂ と略記) は、構造が柔軟で金属イオンとの錯体形成能を有し、プロリンがペプチドの脂溶性を高めることから、イオノフォアのモデル化合物としても有用であると考えた。本稿では、c-(PSS)₂ の構造及び、種々の低分子物質との相互作用について得られた結果を

報告する。

表1 N置換アミノ酸を含む環状ヘキサペプチドの溶液
コンホメーションと金属イオン錯体の形成

2. c-(PSS)₂ の合成

合成スキームを図1
に示した。逐次合成法
によって得られた鎖状
トリペプチドの活性エ
ステル塩酸塩を、過剰
のピリジン中に滴下し
環化二量化反応により
目的物を得た。

c-(PSS)₂ の生成
は、元素分析、質量分
析、nmr, ir, 薄層
クロマトグラフィーにより同定した。

c-(PSS)₂ は、水、メタノール、エ
タノール、クロロホルム、ジオキサン等
の溶媒に可溶であり、有機溶媒への溶解
性が高かった。

3. c-(PSS)₂ の コンホメーション

3.1 nmr, cdによる c-(PSS)₂ の

コンホメーションの解析

図2に c-(PSS)₂ のクロロホルム中
(A) と水中(B) での 270 MHz nmr スペクトルを示した。～3 ppmの強度の強いピークはサルコシン
残基の N-CH₃ プロトンに帰属される。このシグナルは 10 本以上存在している。 c-(PSS)₂ が C₂
対称構造をとるならば、4 個のサルコシン残基の N-CH₃ プロトンについて 2 本、非対称構造をとる
ならば 4 本のシグナルが現れる。従って実際の c-(PSS)₂ は多種類のコンホメーション異性体の混
合物であることがわかる。この事実は、N置換されたペプチド結合のシス-トランス異性化のためであ
る。

図2において N-CH₃ プロトンのシグナルは大きく 2つのグループに分かれている。c-(PSS)₂
のクロロホルム溶液にベンゼンを添加すると、図3に示した様に低磁場側の一連のピークは高磁場側
のピークよりも大きく高磁場側へシフトした。既に明らかにされているベンゼン添加効果に関する知
見より^{8),9),10),11)} 低磁場側の一連のピークはトランス、高磁場側の一連のピークはシスペプチド結合
に隣接する N-CH₃ プロトンに帰属できる。

図4に重クロロホルムと重エタノールの体積分率を連続的に変化させた nmr スペクトルの N-CH₃
領域の拡大図を示した。図2と図3から、c-(PSS)₂ のコンホメーション分布は溶媒に大きく影響
され、各々のコンホメーションが平衡関係にあることがわかる。溶媒の極性が高い方が数多くの異性
体が出現している。図4で重クロロホルムに体積分率で 5% 重エタノールを添加したスペクトルの変

環状ヘキサペプチド	C ₂ 対 称 コ ン ホ メーションの数 ^{d)}	アルカリ金属イオン との錯体形成
cyclo-(Sar) ₆ ^{a)}	4-13	○
cyclo-(Sar-Sar-Gly) ₂ ^{a)}	5-6	○
cyclo-(Pro-Sar-Gly) ₂ ^{b)}	2	×
cyclo-(Sar-Gly-Gly) ₂ ^{a)}	1	×
cyclo-(Pro-Gly-Gly) ₂ ^{c)}	1	

a) Ref. 7.

b) Ref. 6.

c) L. G. Pease, C. M. Deber, and E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*,
95, 258(1973).

d) In Me₂SO.

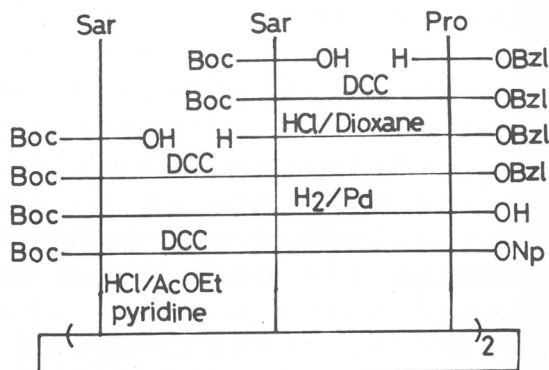


図1 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の合成ルート

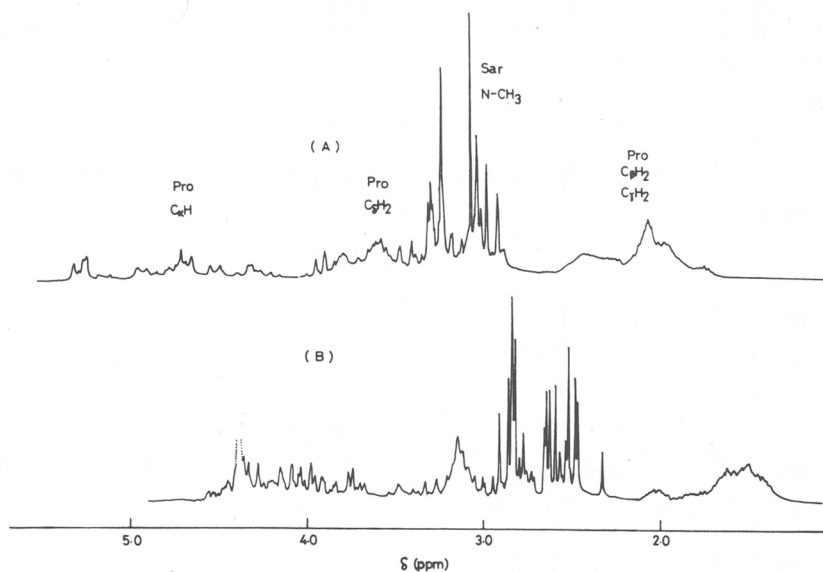


図2 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の 270 MHz nmr スペクトル
(A), CDCl₃ 中, 29.4 mM ;
(B), D₂O 中, 26.0 mM.

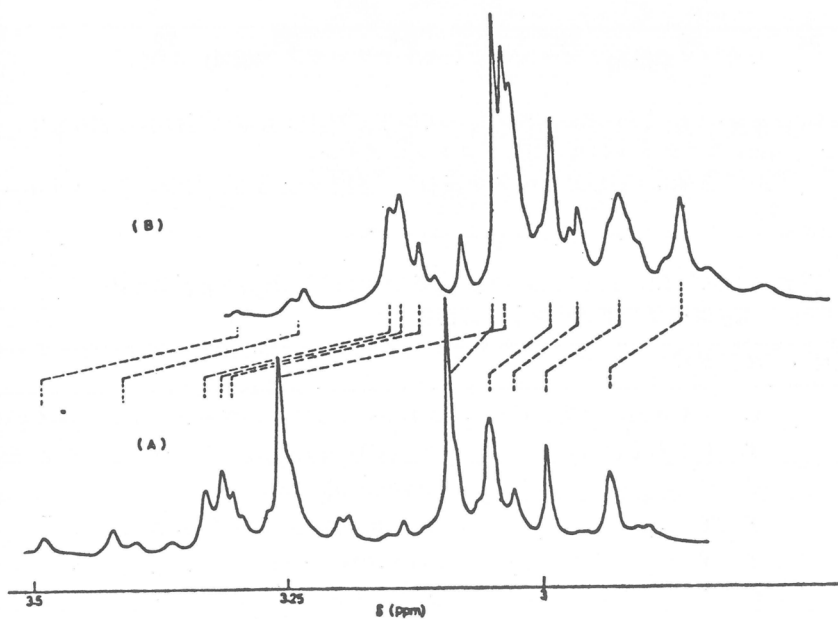


図3 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の 270 MHz nmr スペクトルの *N*-CH₃ 領域
(A), CDCl₃ 中; (B), CDCl₃-C₆D₆ (4:1) 中。

化は、他の場合の変化より大きい。これはエタノール分子の水素結合による特異的な溶媒和が原因と考えられる。

数多くの *N*-CH₃ プロトンのシグナルについて、強度が等しく、溶媒効果を同程度に受けている2個1組のシグナルを数えあげて、C₂ 対称コンホメーションの種類を調べた。その結果を表2に示した

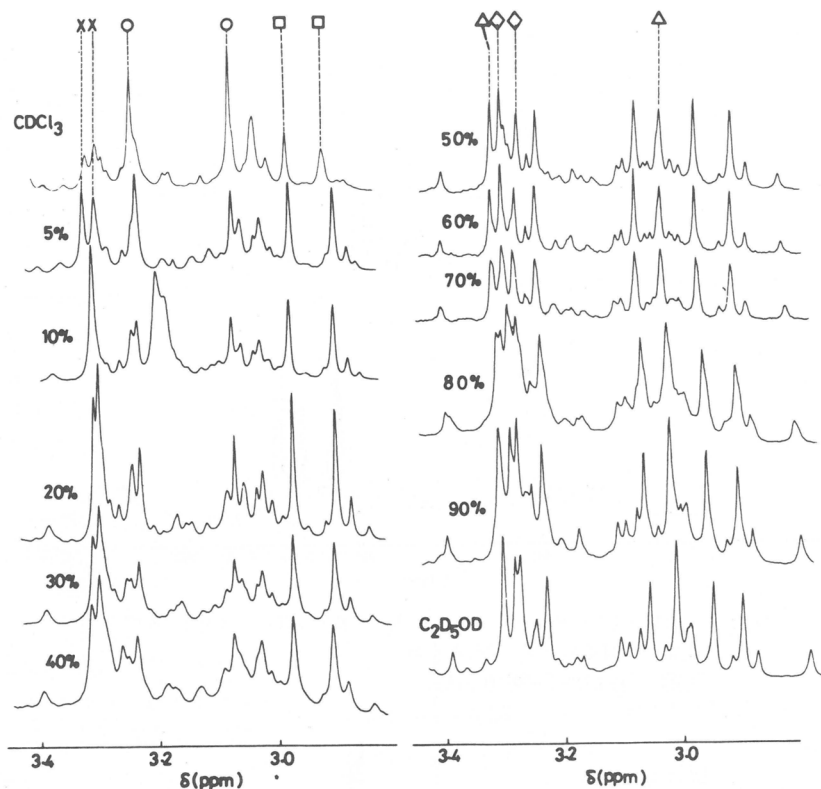


図4 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の CDCl₃/C₂D₅OD 混合溶媒中の 270 MHz nmr スペクトルの *N*-CH₃ プロトンシグナル。
図中の数値は C₂D₅OD vol % を表わし、図中の記号は一對のシグナルを示す。

表2 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の CDCl₃/C₂D₅OD 混合溶媒中の C₂ 対称コンホメーションの特徴

図4の記号	α , β^a)	
○	C, T (あるいは T, C)	CDCl ₃ 中の主コンホメーション (36%)
△	T, C (あるいは C, T)	C ₂ D ₅ OD 中の主コンホメーション (20%)
□	C, C	全溶媒組成で存在
×	T, T	5 ~ 40 vol % C ₂ D ₅ OD 中で存在
◇	T, T	30 ~ 100 vol % C ₂ D ₅ OD 中で存在
	C, T	副コンホメーション
	T, C	副コンホメーション

a)	$\begin{array}{ccccccc} \text{L-Pro-Sar-Sar-L-Pro-Sar-Sar} & & & & & & \\ \alpha & \beta & & & \alpha & \beta & \end{array}$	α および β アミド結合のシス (C) とトランス (T) を表わす。
----	--	---

が、7種類の C₂ 対称コンホメーションが明らかとなった。

cyclo-(Pro-Sar-Gly)₂ の場合、クロロホルム、メタノール、ジメチルスルホキシド中では2種

類の C_2 対称コンホメーションしか存在しなかった。この相違は、グリシン残基がトランスペプチド結合しかとり得ないのに対し、サルコシン残基はシス、トランス両者を取り得ると同時に、2個のグリシン残基の間に存在した分子内水素結合が2個のサルコシン残基間には存在し得ないためと考えられる。

この様にN置換アミノ酸だけで構成される $c-(PSS)_2$ は非常に柔軟である事がわかった。

3・2 剛体球モデルを用いた計算による $c-(PSS)_2$ のコンホメーション

$c-(PSS)_2$ について剛体球モデルを用いた計算を行なった¹²⁾。結合長、結合角を固定して図5に

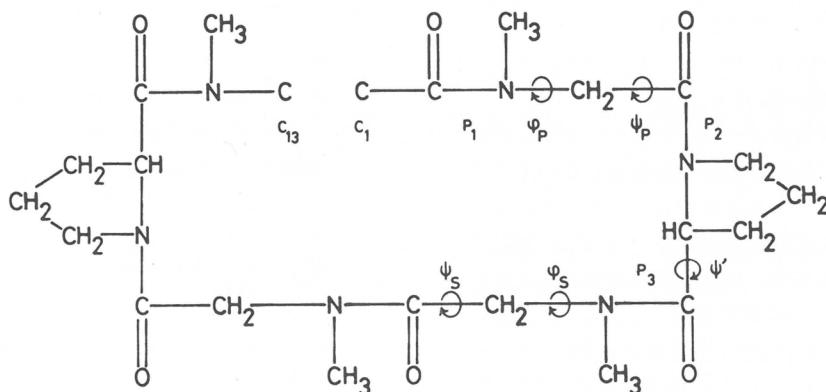


図5 線状ヘキサペプチドのコンホメーションパラメーター

示す線状6量体フラグメントを各2面体角に応じて計算機内で発生させ、その中で同一炭素である C_1 と C_{13} が2.5 Å以内に近づき、かつ各原子同志が重なり合わないコンホメーションを求めた。 C_2 対称コンホメーションだけを対象にしたので、独立変数はペプチド結合 P_1, P_2, P_3 と2面体角 $\phi_P, \phi_P, \phi_S, \phi_S, \phi_S'$ となる。 P_1, P_2, P_3 は 0° 又は 180° の値をとり、 $\phi_P, \phi_P, \phi_S, \phi_S$ は 10° 毎に $-180^\circ \sim 180^\circ$ まで値を変化させた。 ϕ_S' はアセチルプロリンジメチルアミドについて報告された値を用いた¹³⁾。

まず、 $\phi_S - \phi_S, \phi_P - \phi_P$ ジペプチドマップを求め、この許容範囲内の値を用いて線状6量体を計算した。その結果を表3に示した。この計算からはペプチド結合 P_1, P_2, P_3 についてTTT, TTC, CTT, CCTの4種類の C_2 対称コンホメーションが求まった。

nmrからは、 P_1, P_2, P_3 についてCTCもしくはCCCの C_2 対称コンホメーションが存在する事が示されたが、これらのいずれもが計算では許容コンホメーションではなかった。nmrでは環状ペプチドのペプチド結合が C_2 対称であれば、原子の位置が C_2 対称の位置になくても、nmrでの時間尺度に比べて単結合回りに素早く運動する事により平均化し、 C_2 対称のシグナルとなり得る。天然に存在する18員環の環状デブシペプチドであるエニアチンBでこの事が示されている¹⁴⁾。計算においては原子の位置まで正確に C_2 対称としたため、nmrとの結果に相違が出たと考えられる。

従ってN置換アミノ酸から成る $c-(PSS)_2$ は、環状分子である制限にもかかわらず、6個のペプチド結合のシス-トランス異性化、更に幾つかの単結合回りでの素早い回転という2つの面から、構造が柔軟であることが示された。

4. $c-(PSS)_2$ とカチオンの相互作用

4・1 アルカリ及びアルカリ土類金属イオンとの相互作用

c-(PSS)₂ のエタノール溶液に LiClO₄ を添加した場合の cd スペクトルの変化を図 6 に示した。塩添加に伴い 212 nm の正のコットン効果は減少し符号を変え錯体の形成が示された。この変化を nmr スペクトルで調べると、図 7 に示した様に Li⁺ イオンの添加に伴い N-CH₃ プロトンについて新しく 4 本のシグナルの強度が増大した。従って c-(PSS)₂ は非対称構造をとって Li⁺ イオンと錯体を作る事がわかった。又サルコシンの窒素を含むペプチド結合は、その N-CH₃ プロトンの化学シフトよりトランス、トランス、トランス、シス配置である。

この非対称コンホメーションは Li⁺ イオンが存在しない場合には極く僅かしか存在しない不安定コンホメーションであるが、Li⁺ イオンとの相互作用によって大変好都合であり、イオン-双極子相互作用のエネルギーにより安定化されると考えられる。

cd スペクトルの 212 nm のコットン効果の強度と [Li⁺]/[c-(PSS)₂] とのプロットは変曲点の無い曲線となり、1:1 錯体を仮定すると、212 nm の各楕円率から c-(PSS)₂ と Li⁺ イオンとの錯体生成平衡定数として $2.3 \times 10^2 M^{-1}$ の値が求まった。¹⁵⁾

KCl, Ba(ClO₄)₂ を添加した場合にも cd スペクトルにおいて 212 nm の正のコットン効果は減少し、c-(PSS)₂ は Li⁺ イオンの場合と同様のコンホメーションをとって錯体を形成すると考えられる。

Cu(ClO₄)₂ を添加した場合の cd スペクトルの変化を図 8 に示した。今までと異なり 212 nm の正のコットン効果の強度が増大した。従ってこのコンホメーションは Li⁺ イオン錯体の場合と異なる。212 nm の楕円率と [Cu²⁺]/[c-(PSS)₂] とのプロットは [Cu²⁺]/[c-(PSS)₂] ~ 0.5 に変曲点を有し、又 1:1 錯体を仮定しては一定の平衡定数が求まらないことから、1:2 及び 1:1 の 2 種類の錯体の生成が考えられる。Cu²⁺ の電荷移動遷移帯には誘起円偏光が観測された。

表 3 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の許容コンホメーションとアミド結合の性質

P ₁ , P ₂ , P ₃ ^{a)}	原子の重なりを排除した環状鎖の数 ^{b)}
T, T, T	30
T, T, C	11
T, C, T	0
T, C, C	0
C, T, T	8
C, T, C	0
C, C, T	4
C, C, C	0

a) 図 5 のアミド結合 P₁, P₂, P₃ に関するシス (C) あるいはトランス (T) を表わす。

b) 図 5 の C₁ と C₁₃ 炭素が 2.5 Å 以内に接近した状態。

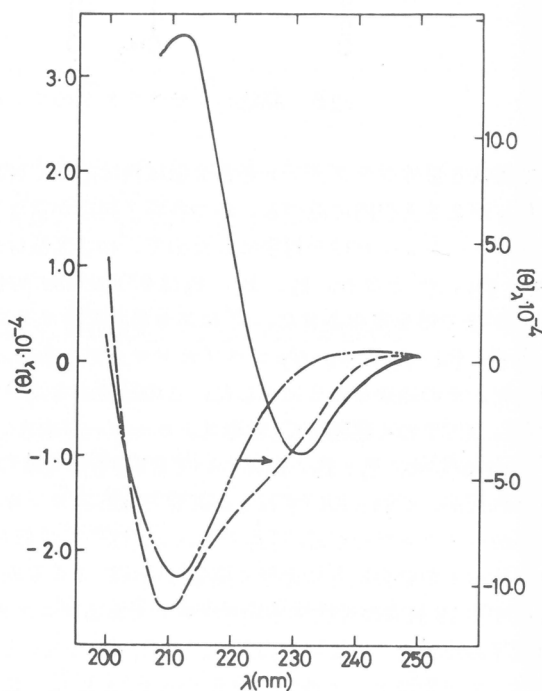


図 6 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ のエタノール溶液の cd スペクトルに対する LiClO₄ 添加効果。[c-(PSS)₂] = $9.5 \times 10^{-4} M$ 。[LiClO₄]/[c-(PSS)₂] = (—), 0; (---), 3; (-·-), 37。

c-(PSS)₂ の構造は柔軟であり、相手イオンに応じたコンホメーション変化により錯体を作ると考えられる。

4・2 c-(PSS)₂とアンモニウムイオンとの相互作用

ジオキサン/エタノール (4:5 v/v) 混合溶媒系において c-(PSS)₂ にラセミ体のアミノ酸エステル塩酸塩を添加したときの cd スペクトルの変化を図9に示した。DL-バリンエチルエステル塩酸塩 (DL-Val-OEt·HCl) を添加しても cd スペクトルは余り変化しないが、DL-フェニルアラニンエチルエステル塩酸塩 (DL-Phe-OEt·HCl) を添加した場合 210 nm の正のコットン効果は減少した。DL-*p*-メトキシフェニルアラニンエチルエステル塩酸塩 (DL-*p*-MeO-Phe-OEt·HCl) を添加した場合にもこの現象が観測された。この場合とベンズニトリルを添加した場合には誘起円偏光が観測され、芳香族-アミド相互作用の働くことが示された。これらのことからアンモニウム基とフェニル基とが協同して c-(PSS)₂ に相互作用するとき、そのコンホメーション分布が変化すると考えられる。

この芳香族-アミド相互作用は nmr でも観測された。c-(PSS)₂ の重クロロホルム溶液に DL-Phe-OEt·HCl を添加した場合の *N*-CH₃ 領域の拡大図を図10に示した。塩添加により新たに4本のシグナルが現れ、この中の1本は塩濃度の増大と共に高磁場へシフトした。これは、芳香族-アミド相互作用により芳香環が *N*-CH₃ プロトンに近づき、その磁気異方性効果により遮蔽されたためと考えら

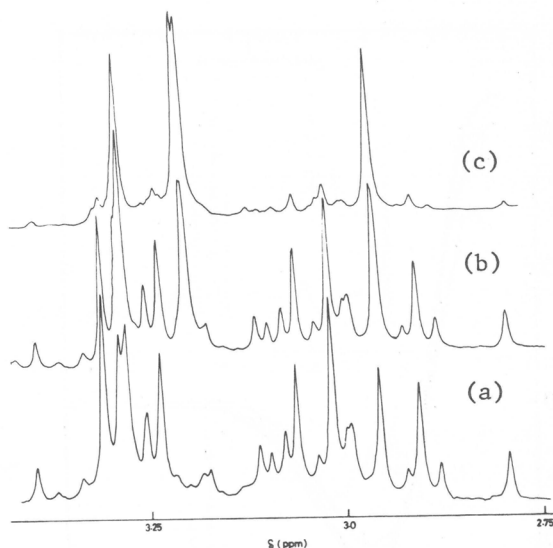


図7 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の C₂D₅OD 中の nmr スペクトル (*N*-CH₃ プロトンシグナル) に対する LiClO₄ の添加効果。LiClO₄/環状ヘキサペプチドのモル比=(a), 0; (b), 0.43; (c), 1.9。

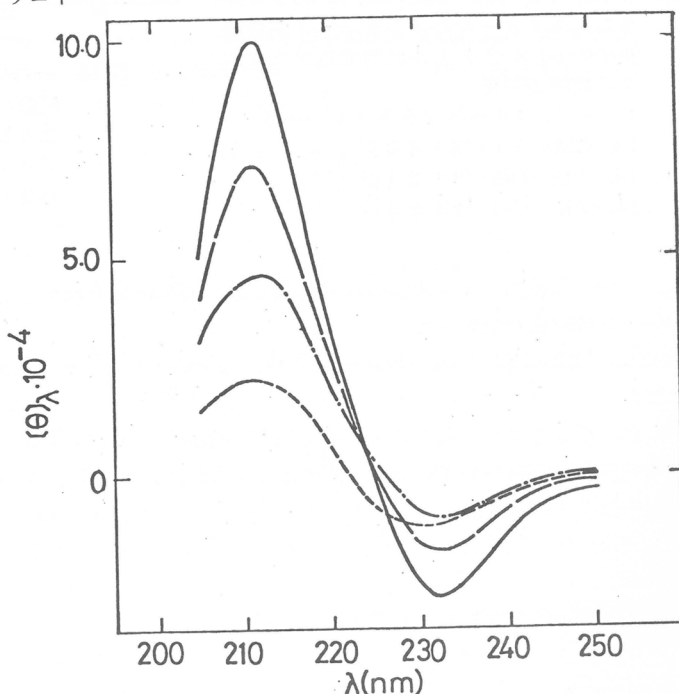


図8 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ のエタノール溶液の cd スペクトルに対する Cu(ClO₄)₂ · 3H₂O の添加効果。
[c-(PSS)₂] = 2.27 × 10⁻⁴ M。 [Cu(ClO₄)₂ · 3H₂O] / [c-(PSS)₂] = (---), 0; (- - -), 0.37; (— — —), 0.93; (—), 1.85。

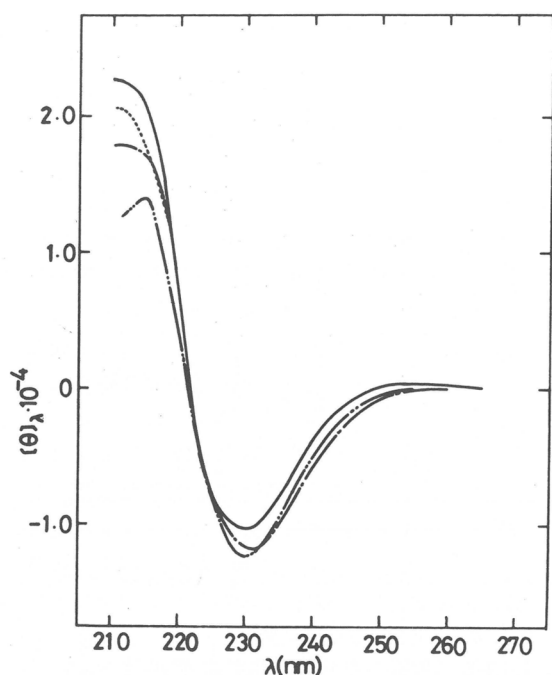


図9 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ のジオキサン/エタノール (4 : 5 v/v) 混合溶液中の cd スペクトルに対するアンモニウム塩添加効果。
(—), フリーペプチド; (.....), DL-Val-OEt·HCl 4.9 倍; (- · -), DL-Phe-OEt·HCl 3.4 倍; (- - -), DL-Phe-OEt·HCl 5.4 倍。

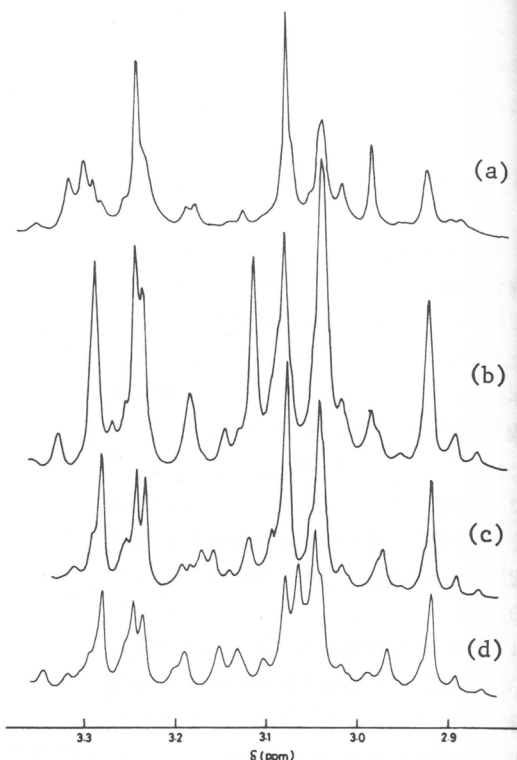


図10 cyclo-(L-Pro-Sar-Sar)₂ の CDCl₃ 溶液にアンモニウム塩を加えたときの 270 MHz nmr スペクトルの *N*-CH₃ プロトンシグナル。DL-Phe-OEt·HCl/c-(PSS)₂ のモル比=(a), 0; (b), 0.31; (c), 1.0; (d), 1.5。

れる。しかし、金属イオン添加の場合と異なり、過剰に塩を添加しても c-(PSS)₂ は 1 つのコンホメーションに収束しなかった。

L-Phe-OEt·HCl と DL-Phe-OEt·HCl とを添加した場合の nmr スペクトルを図 11 に示した。添加塩のメチルプロトンのトリプレットは、L 体の場合 c-(PSS)₂ と相互作用しその化学シフトを移動した。従ってフリーのアンモニウム塩と錯体を作っているアンモニウム塩とは、nmr の時間尺度に比べて速い交換をしていることがわかる。DL 体の場合、添加塩のメチルプロトンのシグナルについて 2 組の等しい強度のトリプレットが現れた。これには、i) D 体と L 体とでは c-(PSS)₂ との錯体生成平衡定数が異なる、ii) 2 種類のジアステレオマー錯体の構造が異なる、の 2 つの解釈ができる。¹⁶⁾

c-(PSS)₂ のクロロホルム溶液に DL-バリンベンジルエステル塩酸塩 (DL-Val-OBzl·HCl) を添加したときの nmr を図 12 に示した。添加塩の側鎖のメチル基について、2 組の強度の異なるダブレットが現れた。このことは、フェニルアラニンエステル塩酸塩の場合と異なり、フリーのアンモニウム塩と錯体を形成したアンモニウム塩との交換速度が nmr の時間尺度に比べて遅いことを示している。どちらの塩にもフェニル基とアンモニウム基とが共存しているが、両者の空間配置が異なるため、交換速度に差異があると考えられる。

アンモニウム基とフェニル基との空間配置は、環状ペプチドとの相互作用の仕方に大きな影響を与

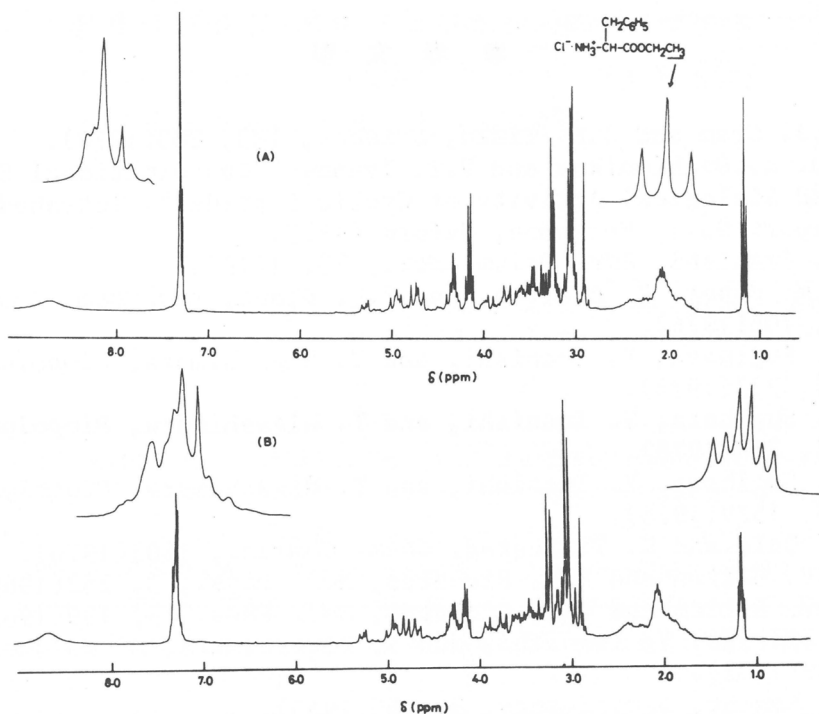


図 11 $\text{cyclo}-(\text{L-Pro-Sar-Sar})_2$ の CDCl_3 溶液の 270 MHz nmr スペクトルに対するアンモニウム塩の添加効果。(A), $\text{L-Phe-OEt} \cdot \text{HCl}$, 1.1 倍モル; (B), $\text{DL-Phe-OEt} \cdot \text{HCl}$, 等モル。

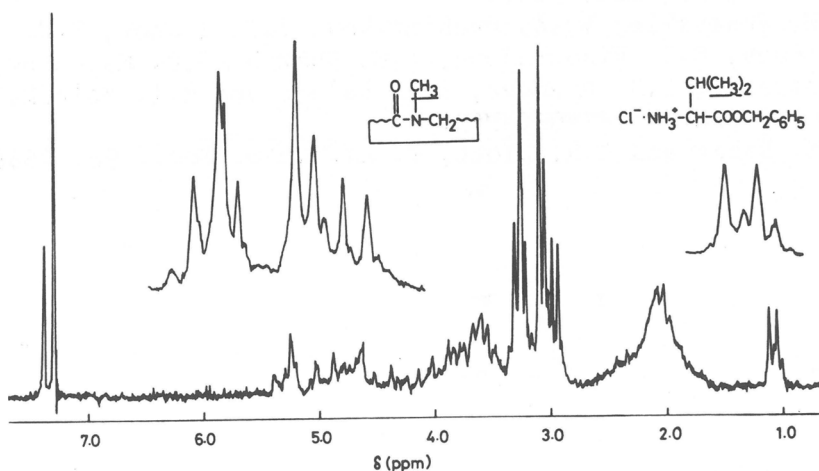


図 12 $\text{cyclo}-(\text{L-Pro-Sar-Sar})_2$ の CDCl_3 溶液の 100 MHz nmr スペクトルに対する $\text{DL-Val-OBzl} \cdot \text{HCl}$ の添加効果。 $[\text{DL-Val-OBzl} \cdot \text{HCl}] / [\text{c}-(\text{PSS})_2] = 0.32$ 。

え，環状ペプチドのコンホメーション分布だけでなく，アミノ酸塩の交換速度にも影響を与えることが示された。

参 考 文 献

- 1) D.J. Cram and J.M. Timko, *Science*, 183, 803(1974).
- 2) Yu. A. Ovchinnikov and V.T. Ivanov, "Conformational States and Biological Activity of Cyclic Peptides", Tetrahedron Report No.1, Pergamon, Oxford (1975).
- 3) Y. Imanishi, *Adv. Polym. Sci.*, 20, 1(1976).
- 4) C.M. Deber, V. Madison, and E.R. Blout, *Acc. Chem. Res.*, 9, 106(1976).
- 5) T. Sugihara, Y. Imanishi, and T. Higashimura, *Biopolymers*, 14, 723(1975).
- 6) T. Sugihara, Y. Imanishi, and T. Higashimura, *Biopolymers*, 14, 733(1975).
- 7) T. Sugihara, Y. Imanishi, and T. Higashimura, *Biopolymers*, 15, 1529(1976).
- 8) J. Dale and K. Titlestad, *Chem. Commun.*, 1403(1970).
- 9) J.V. Hatton and R.E. Richards, *Mol. Phys.*, 3, 253(1960).
- 10) J.V. Hatton and R.E. Richards, *Mol. Phys.*, 5, 139(1962).
- 11) M. Sisido, Y. Imanishi, and T. Higashimura, *Biopolymers*, 11, 399(1972).
- 12) G. Nemthy, *Biopolymers*, 3, 155(1965).
- 13) V. Madison and J. Schellman, *Biopolymers*, 9, 65(1970).
- 14) Yu.A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov, A.V. Evstratov, V.F. Bystrov, N.D. Abdullaev, E.M. Popov, G.M. Lipkind, S.F. Arkhipova, E.S. Efremov, and M.M. Shemyakin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 37, 668(1969).
- 15) M.M. Shemyakin, Yu.A. Ovchinnikov, V.T. Ivanov, V.K. Antonov, E.I. Vinogradova, A.M. Shkrob, G.G. Malenkov, A.V. Evstratov, I.D. Ryabova, I.A. Laine, and E.I. Melnik, *J. Membr. Biol.*, 1, 402(1969).
- 16) C.M. Deber and E.R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7566(1974).

ポリペプチド-ポリブタジエン-ポリペプチド A-B-A型ブロックポリマーのマイクロ相構造 とバイオマテリアルとしての性質

中島章夫*, 久後行平*, 林 寿郎*, 佐藤弘子*
A. Nakajima Y. Kyugo H. Hayashi H. Sato

1. 緒 言

ポリ- α -アミノ酸は透析膜, 人工皮膚をはじめとする各種の医用材料分野での応用をめざして最近研究が活発である。^{1~6)} 一方, すでに実用に供されている医用高分子材料の中には, BiomerやAvcothaneなどブロック共重合体が優れた抗血栓性を示すことが知られている。合成のブロック共重合体は溶液からの成膜の過程でマイクロ相分離の結果, ミクロ不均一相構造を発現するが,^{9~18)} このようなミクロ不均一相構造は親水性ならびに疎水性ドメインを含む生体膜においても観測されるところである。従来研究されてきた合成ブロック共重合体膜はブロック成分のいずれもが溶液中でランダムコイル形をとるようなA-B型ないしA-B-A型ブロック共重合体が主流であった。

よく知られているように, ポリ- α -アミノ酸は溶液中やバルク中で α -ヘリックス形をとることができ, ブロック成分の一つとしてポリ- α -アミノ酸を含むブロック共重合体は微細構造, 機能の観点から新しい型のバイオマテリアル^{19, 20)}として興味ある対象と考えられる。このような型のブロック共重合体については, Gallotら^{19, 20)}のA-B型に関する報告を除いてほとんど研究が行われていないのが現状である。

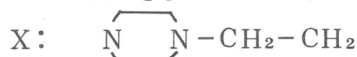
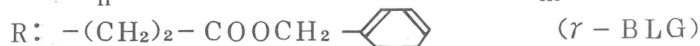
本研究の目的は, Aがポリ- α -アミノ酸でBがポリブタジエン(PB)であるようなA-B-A型3元ブロック共重合体についてミクロ不均一相の形成と構造について基礎的考察を行ない, かつこのような材料の機能を究明することにある。本研究では3系列のブロック共重合体がとりあげられた。すなわち, A成分として用いたポリマーは, ポリ-L-グルタミン酸- γ -ベンジル(PBLG), ポリ-L-グルタミン酸- γ -メチル(PMLG), ポリ-N ϵ -カルボベンゾキシ-L-リジン(PCBL)である。

2. 実 験

2.1 3元ブロック共重合体の合成と特性解析

数平均分子量が3,600のシクロアリファティック2級アミンを両鎖端にもつポリブタジエン²¹⁾が中央ブロックとして用いられたが, このものの分子量分布は極めて鋭い。A-B-A型ブロック共重合体は, この中央ブロックの両端に上記BLG, MLG, CBLのNCAを重合させることによって調製した。重合は室温でジオキサン-メチレンクロリド混合体中で行われた。重合終了後, 共重合体はメタノールに沈殿し真空中で乾燥した。得られた共重合体は次式で表示される。

*京都大学工学部高分子化学教室



共重合体中のポリペプチドの含率 (A-モル%) は日立分光光度計 ESP-3T を用いペプチド吸収の光学密度から決定した。この結果は元素分析の結果とよい一致を示した。B-ブロックの分子量と共重合体組成からポリペプチドブロック (A-ブロック) の重合度 P_A が求まる。

共重合体の A-ブロック鎖の溶液中でのコンホメーションは JASCO J-20 CD/ORD 分光光度計を用い, 222 nm における残基ダエン率からヘリックス含率 X_H が求められた。また溶液からキャストした共重合体膜中の A-ブロックの鎖のコンホメーションは島津 IR 分光光度計 Model-30A を用い $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の赤外スペクトルから評価した。

2.2 電子顕微鏡写真

共重合体を溶媒に溶解し, この溶液の一滴を電子顕微鏡のシートメッシュ上に落とし, 蒸発によって薄膜を形成させ, 次いでこの薄膜をオスミウム酸蒸気で処理し, ポリブタジエン部分を染色した。

2.3 力学的性質の測定

動的力学緩和は DDV-II Rheovibron を用い, $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度域で 110 Hz, 加熱速度 $0.3^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した。

2.4 透過性の測定

膜の加圧下における水の透過性はバイオエンジニアリング製の Model MC-II 低圧限外透過セルを用いて測定した。膜面積は 12.57 cm^2 , 測定は $25 \sim 60^\circ\text{C}$, $1 \sim 5$ 気圧で行った。

3. 結果と考察

3.1 ブロック共重合体の分子形態

表 1 に共重合体の組成 (A-mol%), A-ブロックの重合度 (P_A) およびヘリックス溶媒中でのヘリックス分率 (X_H) を示したが, A-mol% は $100X_H$ とよく一致している。この事実は A-ブロック鎖がこの溶液中で完全に α -ヘリックス形態をとっていることを意味する。一方, 赤外スペクトルからキャスト膜中においても同様に A-ブロック鎖が α -ヘリックス形態をとることが明らかにされた。

表 1. A-B-A ブロック共重合体, PBLG, PMLG, PCBL の分子のキャラクタリゼーション。A はポリペプチド, B は重合度 $P_B=64$ のポリブタジエン。

試料	A-Mol %	P_A	X_H
(1) PBLG-PB-PBLG			
GBG-1	67.5	53	0.681
GBG-2	71.6	78	0.719
GBG-4	81.3	188	0.812
GBG-6	89.5	275	0.900
PBLG	100	588	1

(2) PMLG-PB-PMLG			
MBM-1	84.4	176	0.851
MBM-2	89.2	266	0.891
MBM-3	91.5	346	0.915
PMLG	100	215	1
(3) PCBL-PB-PCBL			
LBL-1	47.7	28	
LBL-3	76.3	98	
LBL-4	83.8	158	
LBL-5	88.1	226	0.880
PCBL	100	227	1

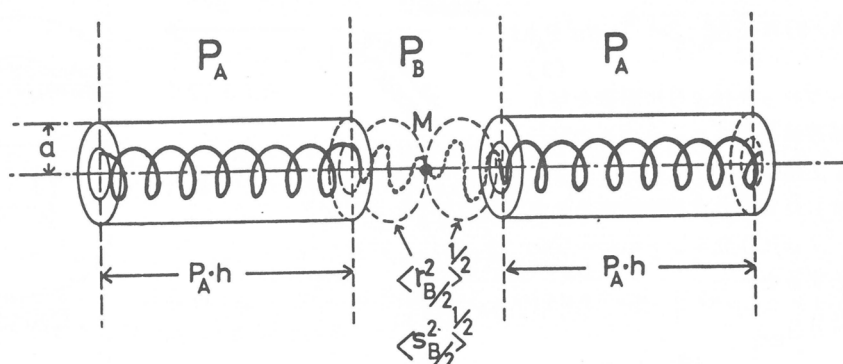


図1. ポリペプチドの α -ヘリックスをA成分，ポリブタジエンをB成分とするA-B-A 3元ブロック共重合体の分子形態

ポリブタジエンブロックはランダムコイル形態をとるからA-B-A 3元ブロック共重合体の分子形態は図1のように示される。 h は α -ヘリックスの残基あたりの距離， a は α -ヘリックスの断面の半径， M はBブロックの中心， $\langle r_{B/2}^2 \rangle$ および $\langle S_{B/2}^2 \rangle$ は鎖長が $P_B/2$ のB鎖の鎖端間距離の2乗平均および慣性半径の2乗平均。1本のA-B-A鎖は P_A の長さのAブロックと $P_{B/2}$ の長さのBブロックからなる2本のA-Bブロック共重合体がM点で連結されたものとして取扱えるわけである。

3.2 ミクロ不均一相構造の形成

ヘリックス溶媒中でこの種の共重合体は図2 (a) に示したように分散していると考えられるが，臨界ミセル濃度でA-およびB-ブロックはミクロ相分離し，図2 (b) に示したような球状，円柱状，あるいはラメラ状のミセルを形成する。いずれの形態が出現するかは共重合体組成，ブロックのジメンション，環境に依存する。

単位体積あたりのミセル形成の自由エネルギーを ΔG とすると次式が成り立つ。

$$\Delta G = \Gamma \Delta W - T \Delta S \quad (1)$$

ここで， Γ は単位体積のミセルあたりのA/B界面の面積， ΔW は単位面積のA/B界面あたりの界面自由エネルギー， ΔS はミセル形成に伴われるエントロピー変化である。ここでA-ブロックとB-ブロックの結合点はミセルの型に対応して球状，円柱状，平面状界面に位置し，またMは図2 (b)

に示したように位置すると仮定する。

溶液中に存在する共重合体についてB-ブロックで占められる体積分率を ϕ_B で与えると

$$\phi_B = \frac{(4/3) \pi \langle S_{B/2}^2 \rangle^{3/2}}{(4/3) \pi \langle S_{B/2}^2 \rangle^{3/2} + \pi a^2 P_A h} \quad (2)$$

球状、円柱状ミセルの場合A-ブロックの充填密度は界面で高く外周で低いわけであるがこのような密度勾配は単位体積のミセルあたりのA鎖とB鎖の結合点の数 N を用いることによって平均化された。

$$N = 1 / \left[(4/3) \pi \langle S_{B/2}^2 \rangle^{3/2} + \pi a^2 P_A h \right] \quad (3)$$

ここでA-ブロックは ΔS に影響を与えないとし、 ΔS はB-ブロックのみの寄与と仮定する。上述したようにB-ブロックは M 点で結合した2個のガウス鎖とみなされるから $B/2$ あたりのエントロピー変化を $\Delta S_{B/2}$ とすると

$$\begin{aligned} \Delta S &= N \Delta S_{B/2} \\ &= -\frac{3}{2} k N \left[\frac{R_{B/2}^2}{\langle r_{B/2}^2 \rangle} - 1 \right] \quad (4) \end{aligned}$$

k はボルツマン定数、 $R_{B/2}$ は $B/2$ 鎖のミセル中での鎖端間距離、 $r_{B/2}$ は臨界ミセル濃度でのそれである。 $R_{B/2}$ は図2

(b)のミセルジメンション D_S 、 D_C 、 L と次式で関係づけられる。

$$R_{B/2}^3 = \phi_B (D_S/2)^3 \quad (5)$$

$$R_{B/2}^2 = \phi_B (D_C/2)^2 \quad (6)$$

$$R_{B/2} = \phi_B (L/2) \quad (7)$$

したがって、式(5)~(7)からそれぞれのミセルの Γ が求まる。

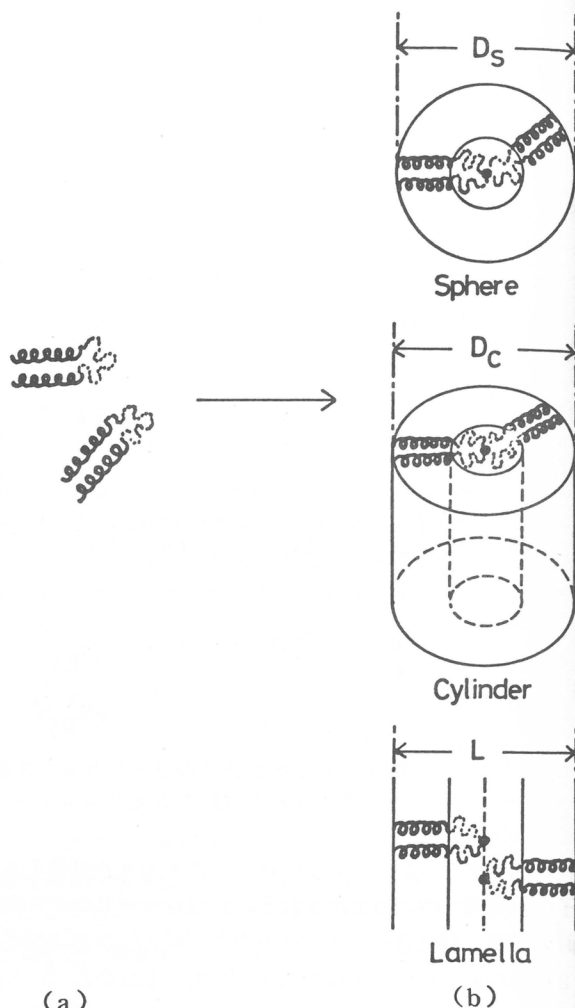
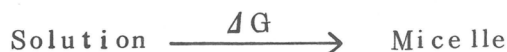
$$\Gamma_S = 6 \phi_B^{2/3} (1/D_S) \quad (8)$$

$$\Gamma_C = 4 \phi_B^{1/2} (1/D_C) \quad (9)$$

$$\Gamma_l = 2/L \quad (10)$$

式(4)~(10)を式(1)に代入して、各型ミセルに対して ΔG が求まる。

$$\Delta G_S = 6 \phi_B^{2/3} (1/D_S) \Delta W + \frac{3}{2} k T N \left[(D_S/2)^2 \frac{\phi_B^{2/3}}{\langle r_{B/2}^2 \rangle} - 1 \right] \quad (11)$$



(a) 図2. ヘリックス-コイル-ヘリックス型の3元ブロック共重合体の溶液からのミセル形成の模型

$$\Delta G_C = 4 \varphi_B^{1/2} (1/D_C) \Delta W + \frac{3}{2} kTN \left[(D_C/2)^2 \frac{\varphi_B}{\langle r_{B/2}^2 \rangle} - 1 \right] \quad (12)$$

$$\Delta G_\ell = (2/L) \Delta W + \frac{3}{2} kTN \left[(L/2)^2 \frac{\varphi_B^2}{\langle r_{B/2}^2 \rangle} - 1 \right] \quad (13)$$

式 (11), (12), (13) をそれぞれ D_S , D_C , L で微分して 0 とおくと平衡ミセル寸法 (添字 eq) が求まる。

$$D_{S,eq} = \left(\frac{8 \Delta W \langle r_{B/2}^2 \rangle}{kTN} \right)^{1/3} \quad (14)$$

$$D_{C,eq} = \left(\frac{16 \Delta W \langle r_{B/2}^2 \rangle}{3 \varphi_B^{1/2} kTN} \right)^{1/3} \quad (15)$$

$$L_{eq} = \left(\frac{8 \Delta W \langle r_{B/2}^2 \rangle}{3 \varphi_B^2 kTN} \right)^{1/3} \quad (16)$$

したがって, $\langle r_{B/2}^2 \rangle$, $\langle S_{B/2}^2 \rangle$, ΔW の数値が既知であれば式 (14) - (16) からミセル寸法が評価されることになる。用いた B-鎖は主に trans-1,4-ブタジエンから成り立っており, B-鎖をポリ(trans-1,4-ブタジエン) とすると既報のデータ^{22, 23)} より, B/2 鎖のクロロホルム中でのコンホメーションは, $\langle r_{B/2}^2 \rangle^{1/2} = 41.34 \text{ \AA}$, $\langle S_{B/2}^2 \rangle^{1/2} = 168.8 \text{ \AA}$ と見積られる。一方, 異面自由エネルギー $\Delta W (\text{erg/cm}^2)$ は界面張力 $\gamma_{AB} (\text{dyne/cm})$ に等しく, また γ_{AB} は A-, B-成分の表面張力と次式で関係づけられる^{24, 25)}

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &= \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^a \gamma_B^a} - 2\sqrt{\gamma_A^b \gamma_B^b} - 2\sqrt{\gamma_A^c \gamma_B^c} \\ &= (\sqrt{\gamma_A^a} - \sqrt{\gamma_B^a})^2 + (\sqrt{\gamma_A^b} - \sqrt{\gamma_B^b})^2 + (\sqrt{\gamma_A^c} - \sqrt{\gamma_B^c})^2 \end{aligned} \quad (17)$$

上式で γ は, 分散力の寄与 γ^a , 極性力の寄与 γ^b , 水素結合力の寄与 γ^c の和で与えられる。しかし, 本研究の試料に関しては式 (17) を直接利用できるデータがない。そこで $\gamma_P^a, \gamma_P^b, \gamma_P^c$ (P は A あるいは B) を求めるために, $\gamma_L, \gamma_L^a, \gamma_L^b, \gamma_L^c$ が既知の低分子液体 L の P 上での接触角 θ が求められた。P 上への L の接着の仕事 W_a は Dupré 式²⁶⁾

$$W_a = \gamma_L + \gamma_P - \gamma_{LP} = 2\sqrt{\gamma_L^a \gamma_P^a} + 2\sqrt{\gamma_L^b \gamma_P^b} + 2\sqrt{\gamma_L^c \gamma_P^c} \quad (18)$$

で与えられ, かつ θ と次の関係にある。

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (19)$$

すなわち, 式 (19) から W_a が求まり, さらに式 (18) を用いて $\gamma_P^a, \gamma_P^b, \gamma_P^c$ が評価される。表 2 に是一例として PBLG の $\gamma_A^a, \gamma_A^b, \gamma_A^c$ を求める過程を示した。

表2. PBLGに対する各種液体の θ と、これから求めた r_A^a, r_A^b, r_A^c (20℃)

液 体 L	文献値 ^{27, 28)} (dyne/cm)				(度)	計算値 (dyne/cm)			
	r_L	r_L^a	r_L^b	r_L^c	θ	W_a	r_A^a	r_A^b	r_A^c
ヘキサデカン	27.7	27.7	0	0	0	55.4	27.7	0	0
ヨウ化メチレン	50.8	46.8	4.0	0	38	90.8	27.7	22.1	0
水	72.8	29.1	1.3	42.4	71	96.5	27.7	22.1	7.0
グリセロール	63.4	37.4	0.2	25.8	63	92.2	27.7	22.1	6.4
ホルムアミド	58.2	35.1	1.6	21.5	63	84.6	27.7	22.1	3.1
チオジグリコール	54.0	39.2	1.4	13.4	44	92.8	27.7	22.1	8.5
エチレングリコール	47.7	30.1	0	17.6	44	82.0	27.7	22.1	8.4

av. 6.7

詳細は省略するが以上の方法で求められた ΔW は

$$\text{PBLG-PB} : 28.9 \times 10^{-16} \text{ (erg/\AA}^2\text{)}$$

$$\text{PMLG-PB} : 25.7 \times 10^{-16} \text{ (erg/\AA}^2\text{)}$$

$$\text{PCBL-PB} : 21.1 \times 10^{-16} \text{ (erg/\AA}^2\text{)}$$

である。これらの数値を用いて求めたミセル寸法は電子顕微鏡による観測値と次に比較される。

3.3 電子顕微鏡で観測されるミクロ不均一相構造

臨界濃度で形成されたミセル構造は溶媒の蒸発によって固体膜が形成されるまで保持されるとみなされる。PBLG-PB-PBLG (GBG-系) とPCBL-PB-PCBL (LML-系) はクロロホルムから、PMLG-PB-PMLG (MBM-系) はトリフルオロエタノール10%を含んだクロロホルムから成膜された。

図3(a)~(f)にはGBG, MBM, LBL薄膜の電顕写真を示した。暗い部分はポリブタジエンのドメインである。キャストに用いた溶媒はA-ブロック鎖に対してはヘリックス溶媒, B-ブロック鎖に対しては良溶媒であるからミセルの型は主としてブロック共重合体の組成に移存する。表3に示し

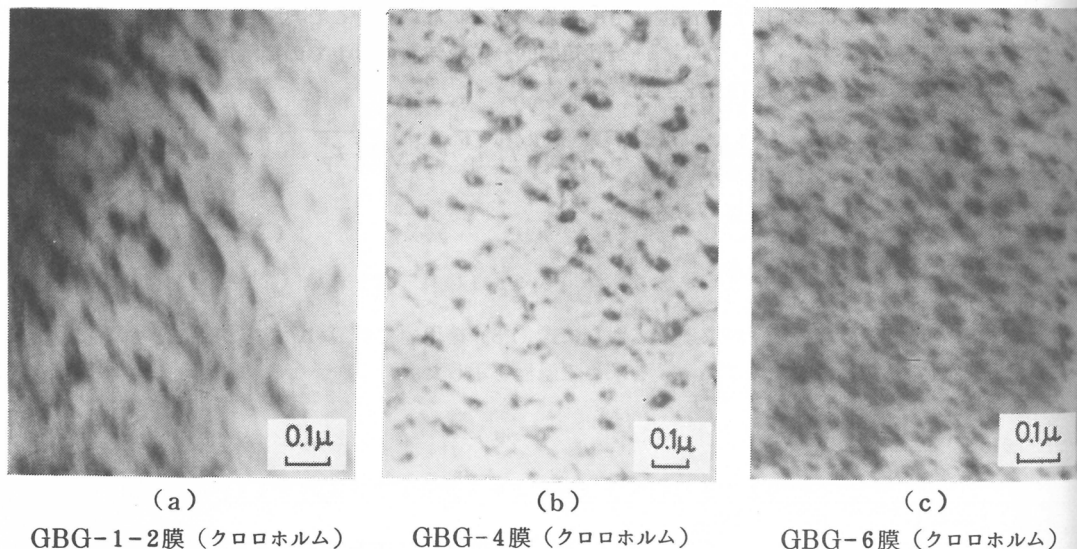
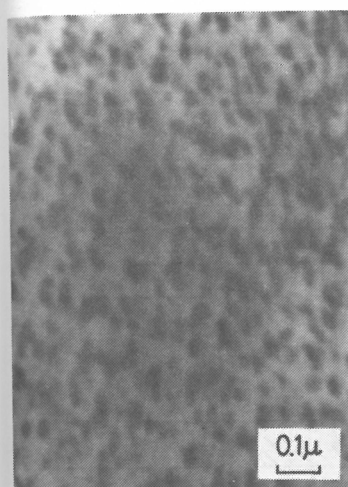


図3. 25℃の溶液からキャストした3元ブロック共重合体膜の電子顕微鏡写真



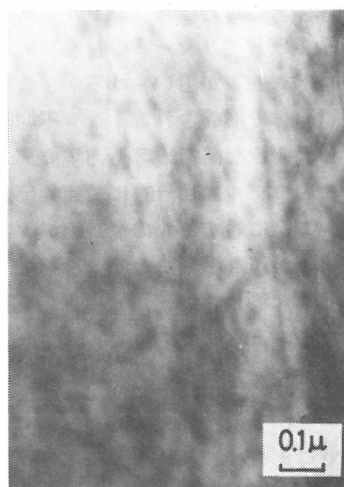
(d)

MBM-4-4膜 (クロロホルム-トリフルオロエタノール, 9:1)



(e)

LBL-1膜 (クロロホルム)



(f)

LBL-3膜 (クロロホルム)

たように ϕ_B は0.2~0.65の範囲にあり、熱力学的考察によると ϕ_B の小さい領域ではA-ブロック鎖がマトリックスを形成してB-ドメインを取囲み、 ϕ_B の高い領域ではラメラ状のミセルが形成される。電顕写真によるとラメラ状ミセルはGBG-1-2〔図3(a)〕, LBL-1〔図3(e)〕で、円柱状ミセルはGBG-4〔図3(b)〕, MBM-1-4〔図3(d)〕, LBL-3〔図3(f)〕で、球状ミセルはGBG-6〔図3(c)〕で観測される。このような結果は熱力学的予測とも一致している。ドメインの形が幾分明確でないのはブロック共重合体の分子量分布に基づくものと云える。

表3. ミセルの寸法

試料	ϕ_B	$D_{S,eq}(\text{\AA})$	$D_{C,eq}(\text{\AA})$	$L_{eq}(\text{\AA})$	$D_{EM}(\text{\AA})$
(1) PBLG-PB-PBLG ($\Delta W = 28.9 \times 10^{-16} \text{ erg/\AA}^2$, $a = 7.5 \text{ \AA}$)					
GBG-1-2	0.603			309	300 (lamella)
GBG-1-4	0.355		394		400 (cylinder)
GBG-4	0.288		437		450 (cylinder)
GBG-6	0.216	447			430 (sphere)
(2) PMLG-PB-PMLG ($\Delta W = 25.7 \times 10^{-16} \text{ erg/\AA}^2$, $a = 6.0 \text{ \AA}$)					
MBM-1-2	0.646			277	300 (lamella)
MBM-1-3	0.489		322		370 (cylinder)
MBM-1-4	0.280		426		450 (cylinder)
(3) PCBL-PB-PCBL ($\Delta W = 21.1 \times 10^{-16} \text{ erg/\AA}^2$, $a = 9.0 \text{ \AA}$)					
LBL-1	0.653			257	350 (lamella)
LBL-3	0.350		357		400 (cylinder)

表3に電顕写真から評価したミセル寸法 D_{EM} を式(14)~(16)から計算した $D_{S,eq}$, $D_{C,eq}$, L_{eq} と比較したが両者の一致はほぼ満足的である。

3.4 動的力学スペクトルとマイクロ相構造の相関

多成分ポリマー系の特性解析のために動的力学スペクトルが用いられるが、ここではブロック共重合体で形成されるマイクロ不均一相に、図4に示したような高柳の等価力学モデル²⁹⁾を適用する。このモデルは部分的に並列、部分的に直列のモデルで ψ に対する λ の相対値が両者の分率を示し、 $\psi\lambda$ が包含相（ここではB-ドメイン）の体積分率 ϕ_B に等しい。

このようなモデルで、動的ヤング率 E^* は

$$\frac{1}{E^*} = \frac{\psi}{\lambda E_B^* + (1-\lambda)E_A^*} + \frac{1-\psi}{E_A^*} \quad (20)$$

で与えられる。 E^* は実数と虚数部分に分けられ、動的弾性率 E' と損失率 E'' と関係づけられる。

$$E' = |E^*| \cos \delta \quad (21)$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta \quad (22)$$

図5と図6には上式から計算した E' 、 E'' の温度依存性をそれぞれGBG

—4, MBM—3の実測結果と比較した。図中の破線はPBLG, PMLG単独重合体に関する実験結果である。測定温度領域でのポリブタジエンの E' の値はKeskkulaらの報文³⁰⁾から引用し、 $E' = 3.45 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ とした。 ϕ_B を評価するため、ここではポリブタジエン鎖は非摂動状態にあると仮定した。したがって、GBG—4およびMBM—3膜に対する ϕ_B はそれぞれ $\phi_B = 0.19$ および $\phi_B = 0.166$ とした。 λ と ψ の値は試行錯誤法により求めた。図5および図6から明らかなように測定値と計算値の間はかなりよい一致が認められる。ここでもし包含相の形が球であるとする³¹⁾と λ と ψ は次式で与えられる。

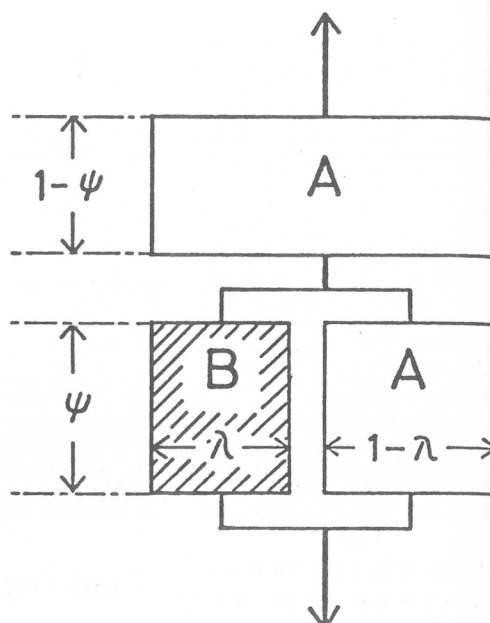


図4. A-B-A 3元ブロック共重合体膜に対する等価力学模型。 $\phi_B = \lambda\psi$

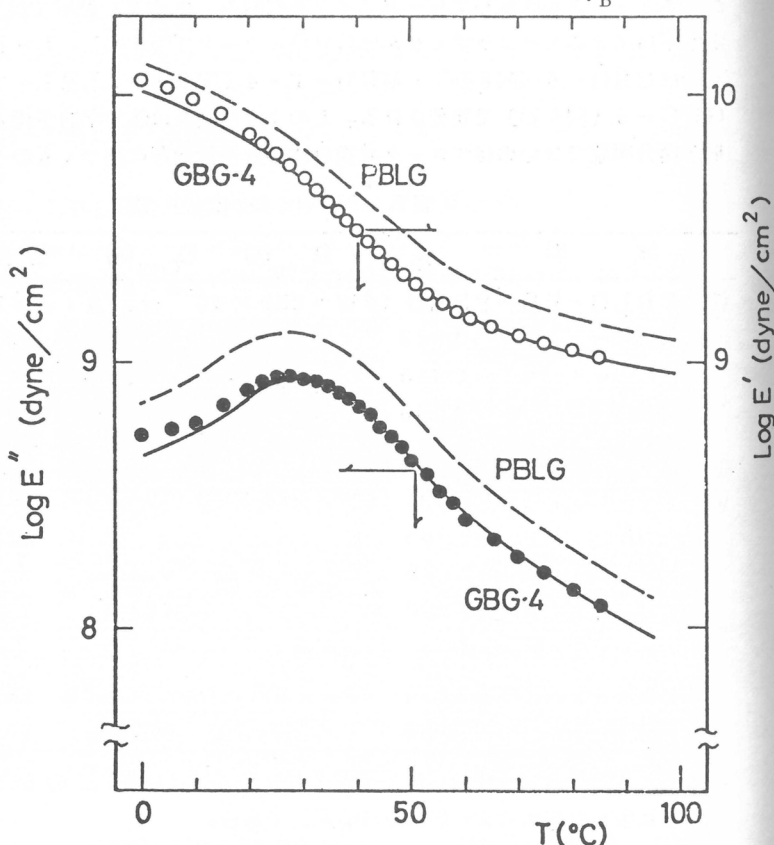


図5. GBG—4膜の動的弾性率 E' 、損失率 E'' の温度依存性。実線は $\phi_B = 0.19$, $\lambda = 0.56$, $\psi = 0.34$ の計算曲線、破線はPBLG単独重合体膜の曲線。

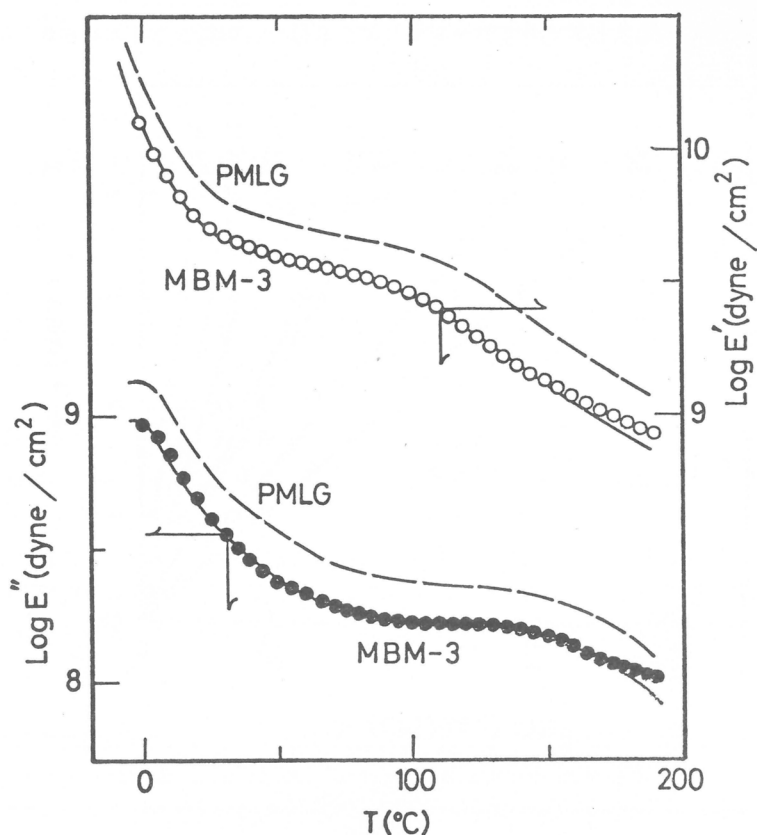


図6. MBM-3膜の動的弾性率 E' 、損失率 E'' の温度依存性。
点線は $\phi_B = 0.166$ ， $\lambda = 0.54$ ， $\psi = 0.31$ の計算曲線，破線は
PMLG単独重合体膜の曲線

$$\lambda = (2 + 3 \phi_B) / 5 \quad (23)$$

$$\psi = 5 \phi_B / (2 + 3 \phi_B) \quad (24)$$

$\phi_B = 0.19$ (GBG-4)， $\phi_B = 0.166$ (MBM-3) を式 (23) に代入するとそれぞれの試料に対して $\lambda = 0.51$ ， $\lambda = 0.50$ を得る。GBG-4 に対して実験的に得られた $\lambda = 0.56$ を $\lambda = 0.51$ と，MBM-3 に対する実験値 $\lambda = 0.54$ を $\lambda = 0.50$ と比較すると，いずれの場合も実験結果が大きい。この事実はGBG-4，MBG-3においてB-ドメインが球から偏倚していることを暗示するものと理解される。電顕，熱力学の結果によればGBG-4，MBG-3ともに円柱状のドメインが指摘されており，等価力学モデルによる結果は妥当なものと云えよう。

3.5 ブロック共重合体膜による水の透過

膜を通じての水の透過はバイオマテリアルを評価する一つの重要な因子である。膜の水透過性 K は次式で求められる。

$$J_f = K (\Delta P / \Delta X) \quad (25)$$

J_f は厚さ ΔX の膜に圧力差 ΔP を加えたときの単位膜面積あたりの水の流束である。

図7にはGBG-6膜 ($\Delta X = 31 \mu$) を例にとって J_f (cm/sec) と ΔP (atm) の関係を示した。この直線の傾斜から K が求まるわけである。図8にはクロ

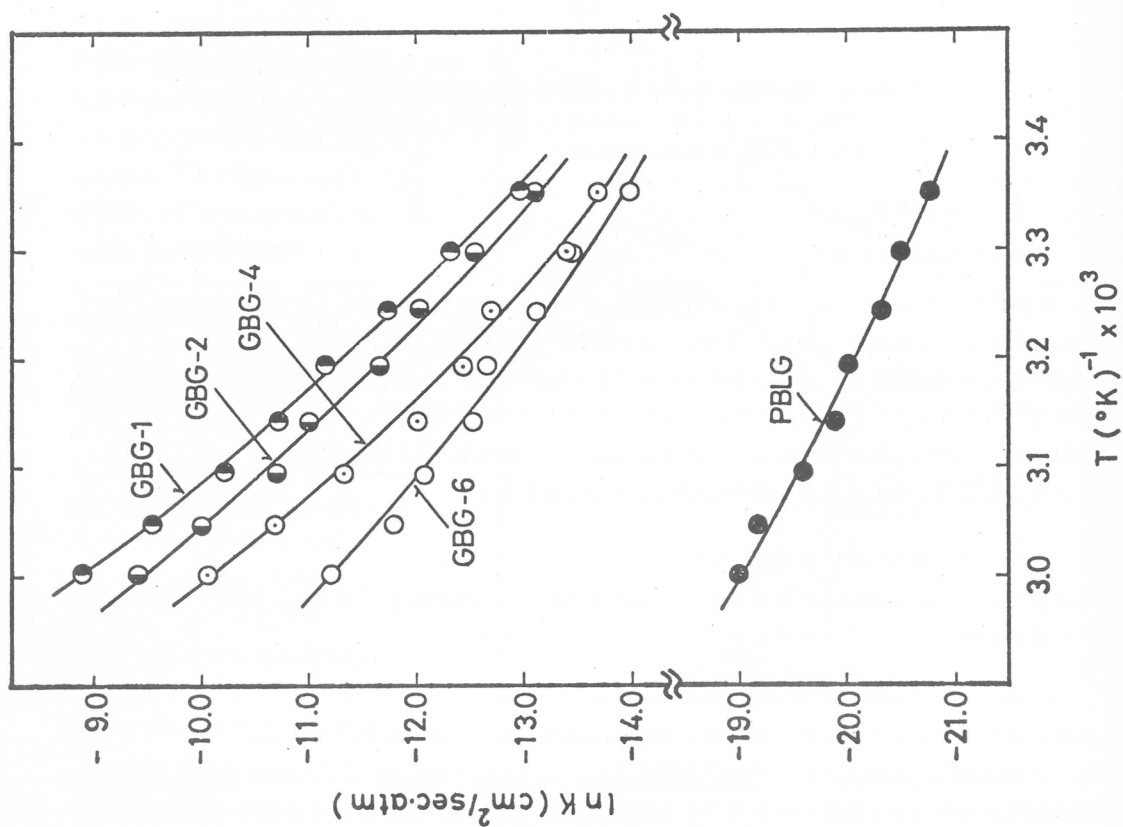


図8. GBG系ブロック共重合体膜, PBLG膜の水透過性Kの温度依存性

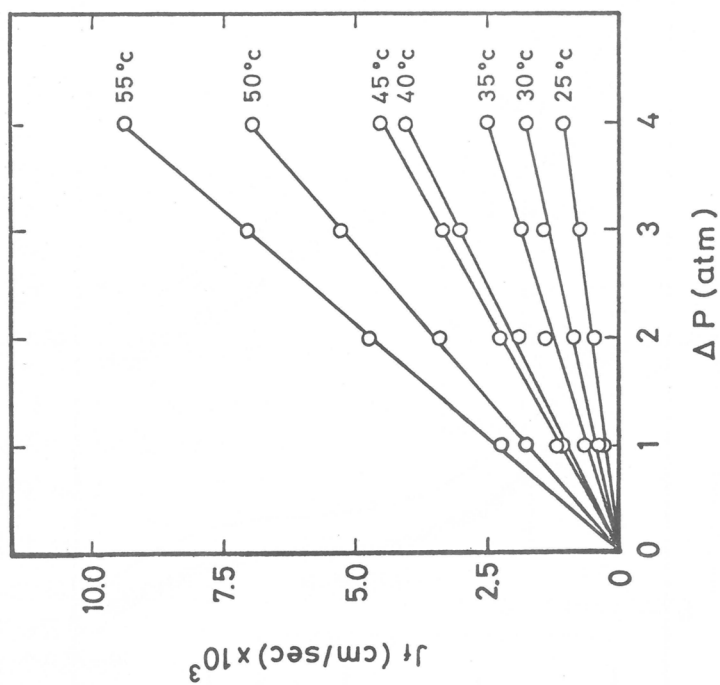


図7. クロロホルム溶液から成膜したGBG-6膜の水の
 流束 J_t と圧力差 ΔP の関係。 $\Delta X = 31 \mu$

ロホルム溶液からキャスト法で成膜したGBG系ブロック共重合体膜ならびにPBLG単独重合体のKの温度依存性を示した。 $\log K$ と T^{-1} の間には直線関係は成立しなかったが25°Cでの見掛けの活性化エネルギー E_a とK値を表4に示しておく。

表4. GBG, MBM, PBLGおよびPMLG膜のKと E_a (25°C)

膜 試 料	ブタジエン含率 (Mol %)	K ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{atm}$)	E_a (Kcal/mol)
PBLG	0	1.11×10^{-9}	9.7
GBG-6	10.5	8.65×10^{-7}	15.6
GBG-4	18.7	1.01×10^{-6}	18.1
GBG-2	28.4	2.03×10^{-6}	19.9
GBG-1	32.5	2.32×10^{-6}	22.5
PMLG	0	3.23×10^{-9}	9.8
MBM-3	8.5	3.21×10^{-7}	9.4

表に示した活性化エネルギーの値は水の粘性流に対する値³²⁾ $E_a = 4 \text{ Kcal/mol}$ よりかなり高い。膜を通じての水の流れは純粘性流と異なるわけで、ミクロ相構造の性質がこの種の膜の水透過性に重要な役割を果していると考えられる。ブロック共重合体膜の水透過性の顕著な特徴は疎水性のB-成分の含率が多くなるにつれてKが増加することであり、またK値を単独重合体膜のそれと比較するとブロック共重合体膜のKが極めて大きい。ブロック共重合体膜のこのような挙動はA-成分とB-成分の境界域の構造に起因するものと考えられる。

図9にはブロック共重合体膜中のミクロ不均一相の境界域での鎖の構造と、この部分における水の状態を模式的に示した。すでに述べたように境界域の鎖部分は、ポリペプチド鎖端に存在するコイル形態のペプチド残基と、ポリブタジエン鎖の端に存在する含アミノ残基からなっている。この領域にあるNH基、CO基はポリペプチドの α -ヘリックスに組込まれることはなく、これら水分子と水素結合を形成しうる。したがって、結合水の量は境界域の体積と関連する筈である。また、そ

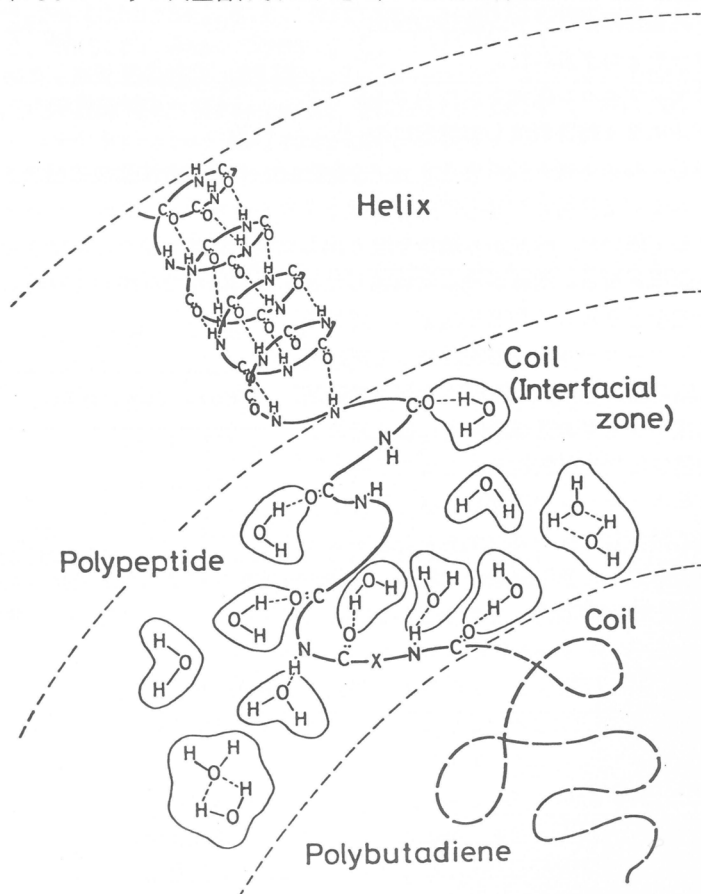


図9. 供試ブロック共重合体膜のミクロ不均一相構造における境界領域の部分鎖の構造と水の構造に関する模式図

のように水素結合した結合水は水のクラスターの大きさを小さくすることにも寄与すると考えられる。このような因子がブロック共重合体のKを大きくしていると云えよう。

図10にはそのような考えを確かめるためにKの値をミセルの単位体積あたりの界面の面積 Γ に対してプロットした。Kが Γ に比例して増加するという結果は上述のモデルを支持するものと考えられる。

3.6 ブロック共重合体の組織親和性に関する予備的テスト

ウサギの背部筋肉内植え込み実験によって、ブロック共重合体の組織親和性が調べられた³³⁾。この実験のため、共重合体がデクロン織物の表面にコーティングされた。

まず、デクロン織物をエチルアルコールに24時間浸漬して清浄にし乾燥し、しかる後、これを0.8 g/100 ml の共重合体溶液に浸漬する。GBGに対してはクロロホルムを、MBMとLMLに対してはクロロホルム・トリフルオロエタノール(9:1)混合物を溶媒として用いた。溶液から織物を取り出した後、溶媒を徐々に蒸発させ、織物繊維の表面に共重合体膜を形成させる。溶媒が完全に蒸発した後、試料は水で洗浄して風乾した。

上述のようにして作成したテスト試料を70%アルコールに1週間浸漬して滅菌し、植え込み前に取り出し生理的食塩水に浸漬した後、ウサギの背部筋肉内に植え込み、4週間後試料を周囲組織とともに切除し、10%ホルマリンで固定し、パラフィン包埋して薄切し、次いでヘマトキシン・エオシンで染色して光学顕微鏡で観測し、異物反応度を評価した。評価は次の規準による。

(-) : 細胞が異物として認識しない。

(±) : (-) と (+) の中間。

(+) : 細胞が異物として認識し、周囲に異物性巨細胞や類上皮細胞が集まっているが、異物を取り囲む細胞の層が10層以下程度で、異物反応度は軽度なもの。

(++) : (+) と (+++) の中間。

(+++): 著明な異物反応で細胞が幾重にも集り塊を形成する。

(####): (++) より強く、細胞毒として作用し、周囲の細胞が壊死に落ちいる。

表5にはテストの予備的結果を示した。GBG, MBM, LBL試料のブタジエン含率はほぼ同一であるが、異物反応度はMBM-1-2 < LBL-1-2 < GBG-1-1の順に僅かながら大きくなっている。上記の規準を参照すればMBM-1-2やLBL-1-2はかなり優れた組織親和性をもつことが

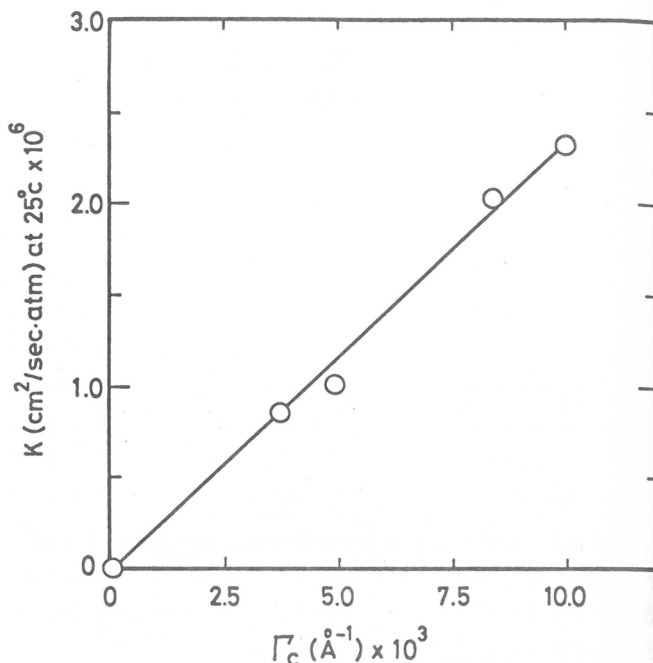


図10. GBG系ブロック共重合体膜の水透過性Kとミセルの単位体積あたりの界面面積 Γ の関係

表5. ウサギによる植え込みテスト

ブロック共重合体膜	ブタジエン含率 (Mol %)	異物反応度
GBG-1-1	50.8	(++)
MBM-1-2	43.3	(±)
LBL-1-2	42.3	(+)

解る。現在までのところ実験例も少なく、直ちに結論を出すことはできないが上記の結果は今後の研究に対して示唆的である。

謝 辞

試料の組織親和性に関して動物実験を実施していただいた岡山大学温泉研究所 野一色泰晴 博士に対し厚く御礼申し上げます。

文 献

1. E.C. Martin, P.D. May, W.A. McMahon, J. Biomed. Mater. Res., 5, 53(1971).
2. E. Klein, P.D. May, J.K. Smith, N. Leger, Biopolymers, 10, 647(1971).
3. J.M. Anderson, A. Hiltner, K. Schodt, R. Woods, J. Biomed. Mater. Res. Symp., 3, 25(1972).
4. C.H. Dohlman, D. Pavan-Langston, J. Rose, J. Am. Ophthalol., 4, 823(1972).
5. J.M. Anderson, D.F. Gibbons, R.L. Martin, A. Hiltner, R. Woods, J. Biomed. Mater. Res. Symp., 5, 197(1974).
6. W.L. Sederel, "The Potential of Copoly(α -amino acids) based on L-Aspartic acid and Its Esters as Biomaterials", Ph. D. Thesis, Case Western Reserve University, 1977.
7. E. Nyilas, J. Biomed. Mater. Res. Symp., 3, 97(1972).
8. D.J. Lyman et al., Trans. Amer. Soc. Artificial Intern. Organs, 21, 49(1975).
9. A. Skoulis, G. Finaz, J. Parrod, C.R. Acad. Sci. (Paris), 251, 739(1960).
10. C. Sadron, Pure and Appl. Chem., 4, 347(1962).
11. C. Sadron, Angew. Chem., 75, 472(1963).
12. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, J. Polym. Sci., A-2, 7, 1283(1969).
13. T. Uchida, T. Soen, T. Inoue, H. Kawai, J. Polym. Sci., A-2, 10, 101(1972).
14. D.J. Meier, J. Polym. Sci., C, 26, 81(1969).
15. S. Krause, J. Polym. Sci., A-2, 7, 249(1969).
16. S. Krause, Macromolecules, 3, 84(1970).
17. U. Bianchi, E. Pedemonte, A. Turturro, Polymer, 11, 268(1970).
18. A. Nakajima, T. Korenaga, Bull. Institute Chemical Research, Kyoto University, 52, 295(1974).
19. B. Perly, A. Douy, B. Gallot, Makromol. Chem., 177, 2569(1976).
20. A. Douy, B. Gallot, Polym. Eng. Sci., 17, 523(1977).
21. B.F. Goodrich Chem. Co. (Cleveland, Ohio) の K. Rieu, R. Drake 両博士の好意により提供されたもので、両博士に深謝する。
22. F.T. Wall, J. Chem. Phys., 11, 67(1943).
23. M. Kurata, Y. Uchiyama, T. Koyama, H. Fujita, Report, 12th Polymer Symp. Soc. Polym. Sci. Japan (Nov. 5, 1963).

24. Y. Kitazaki, T. Hata, J. Adhesion Soc. Japan, 8, 131(1972).
25. F.M. Fowkes, Ind. Eng. Chem., 56, 40(1964).
26. W.A. Zisman, F.M. Fowkes, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", ACS Advances in Chemistry Series No.43, 4, 60, 103(1964).
27. R.E. Baier, W.A. Zisman, Macromolecules, 3, 70(1970).
28. Lieng-Huang Lee, J. Polym. Sci., A-2, 5, 1103(1967).
29. M. Takayanagi, Mem. Fac. Engineering, Kyushu University, 23, 41(1963).
30. H. Keskkula, S.G. Turley, J. Polym. Sci., B, 7, 697(1969).
31. M. Takayanagi, S. Uemura, S. Minami, J. Polym. Sci., C, 5, 113(1965).
32. R.A. Horne, "Water and Aqueous Solutions", Wiley, 1972.
33. 岡山大学温泉研究所の野一色泰晴博士によって動物実験が行われた。

研究報告抄録目次

1. 高分子物質の高温における伸長・破壊特性(その分子構造との関係) 小野木重治, 亀井衛一………… 143
2. 液晶のレオロジーと流動光学 小野木重治, 浅田忠裕………… 143
3. PBLG濃厚溶液の流動光学的研究(I)(測定装置の試作および等方性溶液の挙動)
浅田忠裕, 丸橋吉次, 黒木由紀子, 小野木重治………… 143
4. PBLG濃厚溶液の流動光学的研究(II)(PBLG液晶相の流動と配向)
浅田忠裕, 村松弘望, 小野木重治………… 143
5. スチレン-メタクリル酸メチル・ブロック共重合体とその濃厚溶液の粘弾性的性質
来田村実信, 山本 聡, 升田利史郎, 小野木重治………… 144
6. ポリアクリルアミド溶液-チタネート繊維分散系のレオペキシー挙動
三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治………… 144
7. A Stress Dependent Constitutive Equation 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治………… 144
8. Draw Resonance Involving Rheological Transitions
松本孝芳, Donald C. Bogue (The University of Tennessee) …… 144
9. Alternating copolymerization J. Furukawa and E. Kobayashi …… 145
10. Random copolymerization of acetylenic monomers and 1,3-dienes
J. Furukawa, E. Kobayashi and T. Kawagoe …… 145
11. Alternating copolymerization of bezofuran and acrylic monomers
in the presence of organoaluminum compounds
J. Furukawa, E. Kobayashi and S. Nagata …… 145
12. Alternating copolymerization of benzofuran with crotononitrile
and α -chloroacrylonitrile
J. Furukawa, E. Kobayashi and S. Nagata …… 145
13. Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of
Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. IV.
Common-Ion Salt Effect on the Polymerization Rate and the Steric
Structure of the Polymer Obtained by Acetyl Perchlorate
Toshinobu Higashimura, Takashi Takeda, and Mitsuo Sawamoto,
Kei Matsuzaki* and Toshiyuki Uryu* (* University of Tokyo) …… 146
14. Cationic Polymerization of Styrene by Metal Halide and Nonmetal
Halide Initiators: Difference between the Propagating Species
Derived from the Two Categories of Initiators
Mitsuo Sawamoto, Toshio Masuda and Toshinobu Higashimura …… 146
15. Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene
Derivatives. 1. Direct Observation of the Propagating Species
in the Polymerization of p-Methoxystyrene in 1,2-Dichloroethane
Mitsuo Sawamoto and Toshinobu Higashimura …… 146
16. Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene
Derivatives. 2. Solvent Effect on the Polymerization of
p-Methoxystyrene. Evidence for the Multiplicity of the
Propagating Species
Mitsuo Sawamoto and Toshinobu Higashimura………… 147
17. Lifetime of the Propagating Species in the Cationic
Polymerization of p-Methoxystyrene
Toshinobu Higashimura and Mitsuo Sawamoto …… 147
18. Polymerization of Phenylacetylenes. VII. Effect of Oxygen-
Containing Compounds on the WCl_6 -Catalyzed Polymerization of
Phenylacetylene
Toshio Masuda, Kim-Quan Thieu, and Toshinobu Higashimura …… 147

19. Thermodynamic and Kinetic Properties of Polyelectrolyte Solutions. A Unitted Interpretation in Terms of Manning's Theory 伊勢典夫, 大久保恒夫...	148
20. New Facets of Polyelectrolyte "Catalysis" 伊勢典夫.....	148
21. The Volume of Activation of the Spontaneous Aqutation of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ Catalysed by Anionic Polyelectrolytes 伊勢典夫, 丸野 透, 大久保恒夫.....	148
22. Conductance Stopped-Flow Study of Polyelectrolyte Catalysis on the Ni^{2+} -Murexide Reaction 大久保恒夫, 伊勢典夫	148
23. コンダクタンス・ストップドフロー装置の試作とその応用. 第1報 大久保恒夫, 伊勢典夫.....	148
24. Presteady-State Kinetics of the Elementary Processes in the Chymotrypsin-Catalyzed Hydrolysis of Specific Ester Substrate 功力 滋, 広原日出男, 西村栄治, 伊勢典夫.....	149
25. Determination of Compositional Heterogeneities for Acrylonitrile-Styrene Copolymers by Thin-Layer Chromatography Jürg Wälchli, 宮本武明, 稲垣 博.....	149
26. The Determination of Molecular Weights of Streptomyces Subtilisin Inhibitor and the Complex of Streptomyces Subtilisin Inhibitor and Subtilisin BPN' by Sedimentation Equilibrium 井上口世, 外村辨一郎, 広海啓太郎, 小高忠男, 稲垣 博, 佐藤 裕, 村尾沢夫.....	149
27. Block Copolymer Micelles in Dilute Solution 小高忠男, 田中 猛, 服部光弘, 稲垣 博.....	149
28. A Small-Angle Neutron Scattering Study on Poly(ethelene Oxide) Crystals Geoffrey Allen, 田中 猛.....	150
29. A Generalization of Fujita's Equation for Sedimentation Equilibrium 鈴木秀松.....	150
30. HIGH-MOLECULAR-WEIGHT FRACTION OF LOW-SULFUR S-CARBOXYMETHYL KERATEINE 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博.....	150
31. INTERACTION OF WOOL KERATEINE AND ITS DERIVATIVES WITH HEAVY METAL IONS. I. PREPARATION AND PROPERTIES OF CROSSLINKED KERATEINE-GELS. 宮本武明, 杉谷雅夫, 伊藤 啓, 近土 隆, 稲垣 博.....	150
32. SORPTION BEHAVIOR OF HEAVY METAL IONS ON S-SUBSTITUTED KERATEINE GELS 宮本武明, 杉谷雅夫, 伊藤 啓, 滝 文夫, 稲垣 博.....	151
33. SORPTION MECHANISM OF MERCURIC IONS BY KERATEINE GELS OF THIOL-TYPE 宮本武明, 伊藤 啓, 杉谷雅夫, 稲垣 博.....	151
34. 高分子の表面エネルギー 筏 義人, 松永忠与.....	151
35. 脳外科への高分子の二, 三の応用 筏 義人, 岩田博夫.....	151
36. 高分子の医学への応用 筏 義人.....	152
37. PVA系フィルム表面へのグラフト反応 筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄, 長岡 聡.....	152
38. Characterization of Graft Copolymers. 筏 義人.....	152
39. Coupling Reactions Between Polystyrene Containing Acyl Chloride Endgroups and Poly(vinyl acetate) Containing Amino Groups at the chain End or Along the Chain 筏 義人, 前島一夫, 岩田博夫.....	152
40. 合成膜による促進輸送と能動輸送 清水剛夫.....	153
41. On the Interchain Interaction in the (SN) _x Polymer 田中一義, 山辺時雄, 福井謙一, 今村 詮, 加藤博史.....	153
42. Electronic Behavior of Amorphous Chalcogenide Models 立花明知, 山辺時雄, 三宅万理子, 田中一義, 加藤博史, 福井謙一.....	153

43. Template-Directed Synthesis of Oligonucleotide. II. Interactive Properties of Nucleic Acid Base-binding Poly(4-vinylpyridine) and Its related Compound with Nucleotides	清水剛夫, 村上 章, 小西良幸, 南学生	153
44. Preparation of Polymer Containing N-Hydroxyaminocarbonyl Groups and Its Inhibitory Power on Urease Activity	清水剛夫, 小橋恭一, 坂口一夫	154
45. 核酸と金属の相互作用	清水剛夫	154
46. Interactions of bases in polyelectrolytes and in template-directed chemical syntheses	清水剛夫, 村上 章, 山名一成	154
47. 含ラクトン合成膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送	清水剛夫, 福井謙一	154
48. The Intrachain Aminolysis of a Terminal <i>p</i> -Nitrophenyl Ester Group by a Terminal 4-Pyridyl Group Attached to Both Ends of a Poly(oxyethylene) Chain	穴戸昌彦, 吉川英一, 今西幸男, 東村敏延	154
49. A Monte Carlo Study of the Intrachain Reaction on a Poly(oxyethylene) Chain	穴戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延	155
50. Synthesis and Characterization of Poly(N-cyanoethylglycine)	今西幸男, 土田寿男, 東村敏延	155
51. Conformation and Interaction with Small Molecules of Cyclic Hexapeptides as Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Circular Dichroism	今西幸男, 木村俊作	155
52. X線小角散乱法によるポリペプチドの分子形態に関する研究	中島章夫, 浜田文将, 石室良孝	155
53. Conformation Study on Poly(N-carbobenzoxy-L-lysine) in Helicogenic Solvents by Small-Angle X-Ray Scattering	石室良孝, 浜田文将, 中島章夫	156
54. Kinetics of the Helix-Coil Transition of Polypeptides	石割和夫, 中島章夫	156
55. Theory of tagged polymer method in Small-angle X-ray scattering	林 久夫, 浜田文将, 中島章夫	156
56. Formation of Polyelectrolyte Complex of Heparin with Aminoacetalized Poly(vinyl alcohol)	原 正典, 中島章夫	156
57. Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization of γ -Benzyl-L-Glutamate and L-Valine N-Carboxyanhydrides	石割和夫, 林 寿郎, 中島章夫	156
58. Effect of Ethanol on Alkali and Acrylonitrile Treatments for Cotton	平井諒子, 中島章夫, 辻和一郎	157
59. Unperturbed Chain Dimensions of Copolymers. I. Application of the Rotational Isomeric Method to Copolymers	岡 勝仁, 中島章夫	157
60. Crystalline Structure of Polynosic and Cuprammonium Rayon Treated with Alkali and Acrylonitrile in the Presence of Ethanol	平井諒子, 中島章夫	157
61. Phase Relationship of Rodlike Polymer, Poly(<i>p</i> -phenyleneterephthalamide), in Sulfuric Acid - Water System	中島章夫, 平井敏郎, 林 寿郎	157
62. A Study of the Influence of the Equation of State on the Thermodynamics of <i>N</i> -Alkane Systems	李 璋雨, 藤沢幸一, 浜田文将, 中島章夫	157
63. Structure and Mechanical Properties of Poly(γ -methyl-D,L-glutamate) Films	林 寿郎, 久後行平, 中島章夫	158

64. The Role of the Configurational Energy - Volume Relationship in the Thermodynamics of n-Alkane Systems	李 璋雨, 浜田文将, 中島章夫	158
65. Intramolecular Exciplex Formation in Oriented Polymer Solid Matrix	西尾嘉之, 山本雅英, 西島安則	158
66. Excimer Emission of Poly(2-vinylnaphthalene) Dispersed in Polystyrene Matrix	伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則	159
67. Fluorescence Characteristics of 2-Anthrylamine in Reversed Micellar Systems	西本清一, 布村良夫, 西島安則	159
68. Excimer Emission of Pyrene in Micellar Systems (III) Further Studies on the Distribution of Pyrene Molecules	佐野裕章, 西本清一, 西島安則	159
69. Rotational Depolarization of Fluorescence of Perylene Derivatives in Solution	村瀬繁満, 鈴木靖朗, 山本雅英, 西島安則	159
70. Infrared Emission from High Polymers (II)	Tran Cong Qui, 西島安則	160
71. Infrared Emission from High Polymers (III)	藤本徳治, Tran Cong Qui, 西島安則	160
72. Intramolecular Fluorescence Quenching and Exciplex Formation in the (Carbazole)-(CH ₂) _n -(Terephthalic Acid Methyl Ester) System	波田野義比古, 山本雅英, 西島安則	160
73. Intramolecular Excimer of Di(1-pyrenylmethylenoxycarbonyl) Alkanes	山本雅英, 五色慶悟, 金谷利治, 西島安則	160
74. 光発光現象による分子内末端基間相互作用の研究	山本雅英, 西島安則	161
75. 蛍光と高分子	西島安則	161
76. 剪断(ずり)応力下の結晶化と結晶形態	片山健一	161
77. A Crystal-Structural Comparison of Polyethylene with n-Paraffins: I. Effects of the Crystal Surface on the Crystalline Core	河口昭義	161
78. Refined NMR Analysis of the Phase Structure of Solution- Crystallized Linear Polyethylene	堀井文敬, 北丸竜三	162
79. 高分子の相構造と広幅NMR	北丸竜三	162
80. NMR Approach to the Phase Structure of Linear Polyethylene	北丸竜三, 堀井文敬	162

研 究 報 告 抄 録

高分子物質の高温における伸長・破壊特性 (その分子構造との関係)

小野木重治, 亀井衛一
日本化学繊維研究所講演集
85, 95~111(昭 53)

高分子物質の破壊に関する研究は、今までにもずいぶん多く行なわれてきたが、実験の温度とタイムスケールの範囲が限られていたために、破壊の全貌を把握するには至っていない。また、対象となった破壊およびそこに至るまでの変形が、いわゆる脆性破壊およびガラス状態における変形あるいはそれに近いものであったために、分子構造的因子との関係が明らかでなかった。

このような点にかんがみ著者らは、橋かけのない無定形高分子で脆性破壊についてはよく知られているポリスチレンを試料として選び、その伸長・破壊特性を特にガラス温度以上の高温において、広い温度および伸長速度の範囲で研究した。使用した試料は、アニオン重合法で得られた単分散ポリスチレンとそれを基にしてつくられた星形ポリスチレンで、分子量、枝の数と長さの異なるものである。

液晶のレオロジーと流動光学

小野木重治, 浅田忠裕
表面
16, 436~448(昭 53)

液晶状態は、通常、様々な高次構造あるいは組織をとっている。分子オーダーの配列構造(すなわち、ネマチック液晶、コレステリック液晶、スメクチック液晶などの液晶構造が同じであっても、バルク状態の性質は高次組織によって大いに左右されるので、試料の調製法や履歴のいかんによって、レオロジー的性質が大きく異なることに注意しなければならない。液晶のレオロジー的性質の特徴は、顕著なチクソトロピーやレオペキシーといった挙動として観測される。これらの複雑なレオロジー的挙動と構造との関係は、流動光学的研究によって解明される。

PBLG濃厚溶液の流動光学的研究(Ⅰ) (測定装置の試作および等方性溶液の挙動)

浅田忠裕, 丸橋吉次, 黒木由紀子, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
6, 14~19(昭 53)

液体および液晶用の流動光学の性質を研究するための新しい測定装置が試作された。これは、従来のレオメーターを改造し、石英製の透明なコーンとプレートを備えたレオメーターとし、これに偏光光の透過光強度を測定する光学系を組み合わせたものである。この光学系により、せん断変形中の試料の直交偏光子系、平行偏光子系および消光位の直交偏光子系の透過光強度を測定できる。A-point以下の濃度のPBLGのm-クレゾール溶液の、種々のせん断速度のもとにおける定常流粘度と、上記光学量を測定した。この結果、この新しい測定装置により、分子配向に伴う溶液の複屈折の変化が測定できることが示された。非ニュートン流動が観測される高いせん断速度域では、分子配向がせん断速度とともに増大することが観測された。この装置の特長は、大きい複屈折変化でも正しく測定できること、分子旋光性などによる寄与を検討できるなどの利点があることである。

PBLG濃厚溶液の流動光学的研究(Ⅱ) (PBLG液晶相の流動と配向)

浅田忠裕, 村松弘望, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
6, 130~135(昭 53)

液晶状態をとる濃厚なPBLGのm-クレゾール溶液(10, 15, 30, 40wt%)のレオロジー的性質と構造との関係を解明するために流動光学的研究を行なった。測定装置は前報に記したものである。各試料の流動挙動と、直交偏光子系透過光強度(I_X)、平行偏光子系透過光強度($I_{||}$)および流動方向が消光位となる直交偏光子系透過強度(I_E)がせん断速度の関数として観測された。液晶系は、通常、ポリドメイン構造をとっているが、10(%)溶液のように比較的低濃度の場合、低いせん断速度によって、配向ネマチックに移行するが、40(%)の場合には、ドメイン構造が安定で、高いせん断速度でも、最初のコレステリック・ポリドメイン構造を保持したまま流動(ポリドメイン流動)していると考えられる。ポ

リドメイン構造をとっている液晶系におけるドメイン構造の変化および分子配向に関する情報を得るには、 I_E が最も有益な量であることが指摘される。

スチレン-メタクリル酸メチル・ブロック共重合体とその濃厚溶液の粘弾性的性質

来田村実信, 山本 聡, 升田利史郎, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
6, 20~23 (昭 53)

スチレン-メタクリル酸メチル・ブロック共重合体の非希釈および濃厚溶液試料の動的粘弾性を測定し、ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルのそれらと比較することによって次の事項が明らかとなった。(1)St-MMAブロック共重合体のゴム平坦領域の高さはPMMAのそれより低くPSのそれに近い。(2)ブロック共重合体の等自由体積状態における零せん断粘度は、同じ分子量をもつ成分高分子よりも低い。(3)St-MMAブロック共重合体の定常状態コンプライアンスは、からみ合い領域においてさえ分子量に依存する。これはPMMAの場合と類似し、高分子液体の弾性的性質が極性基をもつ部分鎖に大きく影響されることを示す。(4)定常状態コンプライアンス J_e^0 の濃度(C)依存性は、PS, PMMA, St-MMA についてはほぼ同じであり、濃度の高い領域で $J_e^0 \propto C^{-2}$ の関係を与える。

ポリアクリルアミド溶液-チタネート繊維分散系のレオペキシー挙動

三上陽一, 升田利史郎, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
6, 52~57 (昭 53)

ポリアクリルアミドの水/モルホリン混合溶媒溶液にチタネート繊維を分散させた懸濁液のレオペキシー挙動を測定した。この懸濁液の応力(σ)-せん断速度($\dot{\gamma}$)の関係には、三つの特徴的な領域が存在する。これらを $\dot{\gamma}$ の高い方から、領域Ⅰ、ⅡおよびⅢとし、各々に属する $\dot{\gamma}$ の値を $\dot{\gamma}_I$, $\dot{\gamma}_{II}$ および $\dot{\gamma}_{III}$ とする。せん断速度を、 $\dot{\gamma}_I \rightarrow \dot{\gamma}_{II}$ および $\dot{\gamma}_{II} \rightarrow \dot{\gamma}_{III}$ と変形させたときに観測される σ は時間とともに指数関数的に増加するのに対して、 $\dot{\gamma}_I \rightarrow \dot{\gamma}_{III}$ の変化では σ はS字状に増加する。これらの変化は、分散している個々の粒子から枝分れのない鎖状構造が形成され、次にそれが三次元的な網目構造または骨格へと発達する過程と対応している。これらの実験結果は、上記二段階の構造形成および構造破壊モデルを仮定することによって、動力学的に説明することができる。

A Stress Dependent Constitutive Equation

高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治
Journal of Rheology.
22, 285~291 (昭 53)

Lodge, 山本らの分子網目理論に基づいて、応力依存形の構成方程式を提出した。網目点間鎖の生成と消滅の速度が、その鎖のもつ弾性的な自由エネルギーに依存すると仮定した。網目理論においてこの仮定は、生成消滅の速度が網目鎖の平均の伸長に依存すると仮定することと等価になり、また鎖の伸長によって生じる局所応力に依存すると仮定することにも等価になる。新しく提出した応力依存形の構成方程式から、一段および二段応力緩和におけるせん断応力に対する解が得られた。尾崎らによって得られた応力緩和の実験結果と理論的な予言値とは非常に一致した。

Draw Resonance Involving Rheological Transitions

松本孝芳, Donald C. Bogue.
(The University of Tennessee)
Poly. Eng. Sci.
18, 564~571 (昭 53)

溶融紡糸において、ドローレゾナンスとして知られている糸条直径の周期的変化は、理論的にも実験的にも広汎に研究されている。理論はニュートン液体の等温紡糸についての解析から、臨界延伸比が20.21であることを示した。これと比較して、最近の理論はある制限内で弾性および冷却は安定化要因として作用し、非線形レオロジー応答は不安定化要因として作用することを示している。当研究では二種類の高分子、一つは無定形高分子のポリスチレン、他の一つは結晶性高分子のポリプロピレンに関する、種々の紡糸条件における系統的データを示す。既存理論では説明できない、いくつかの実験結果が得られた。すなわち、ポリスチレンの場合における冷却過程の不安定化要因としての作用、およびポリプロピレンの場合における短かいダイを用いた場合の不安定化現象(多分ダイスウェル効果であろう)である。糸条温度を T_g 以上に保持したとき、ある条件のもとで非常に高配向度のポリスチレンが得られた。

Alternating copolymerization

Rubber Chem. Tech.
51, 600~646 (昭 53)

交互共重合の総説で、6章から構成されている。1章では、交互共重合を反応機構別に分け、i)極性項、ii)立体障害、iii)触媒の配座規制、iv)モノマーの電荷移動錯体、v)モノマーの双生イオン、vi)開環重合、の立場から概説している。2章以下では、iii)、iv)、v)と交互共重合体の物性について詳細な紹介が行なわれている。

2章では、電子受容性モノマーとして、無水マレイン酸、SO₂、含フッ素モノマー等の交互共重合のについて述べ、次いで電荷移動錯体に関して述べられている。3章では、ルイス酸存在下でおきる交互共重合について記載しているが、錯体の構造、交互共重合反応の動力学的解析による三成分錯体の重合の確認、交互共重合体の立体化学、光学活性交互共重合体などが主たる点である。

4章では、Ziegler型触媒によるジオレフィンと α -オレフィンの交互共重合はモノマーの交互配位によることを詳細に述べている。5章では双生イオン中間体をへる交互共重合の実例を、6章では、交互共重合ゴムの機械強度やT_gにふれている。(引用文献201報)

Random copolymerization of acetylenic monomers and 1,3-dienes

J. Polymer Sci. Polymer Chem.
16, 1609~1625 (昭 53)

ジエチルアルミニウムクロリド-ナフテン酸ニッケル触媒を用い、従来は不可能と考えられていた1,3-ジエンとアセチレン系モノマーとの共重合に成功した。重合溶媒はトルエンを用い、30℃でアセチレンを吹き込んで共重合を行なった。共重合体の[η]は0.1dl/g程度で、合成乾性油としてすぐれた性質を有している。

1,3-ジオレフィンとしてはブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチルブタジエン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエンを検討したが、ジエンの共重合性はこの順で低下した。また、1又は4位置換ジエンはほとんど共重合性がなかった。アセチレンはよく共重合するが、メチルアセチレンの場合には環化ポリマーが出来やすく、またブロック性が大となった。フェニルアセチレンでは主としてポリフェニルアセチレンが生成した。

共重合体組成と連鎖分布は¹H-NMRによって解析でき、アセチレン-ジエン共重合体はランダム共重合体であることが確認された。モノマーが触媒に配位するしやすさが、共重合性を支配しているようである。

Alternating copolymerization of benzofuran and acrylic monomers in the presence of organoaluminum compounds

J. Polymer Sci. Polymer Chem.
16, 2945~2954 (昭 53)

ベンゾフランとアクリル系モノマーの交互共重合を、有機アルミニウムハライド錯化剤を用いて行なった。アクリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルを使用した。最も有効なアルミ化合物はエチルアルミニウムセスキクロリド(Et_{1.5}AlCl_{1.5})で、ルイス酸性度の弱いエトオキシアルミニウムクロリドを用いるとアクリル系モノマー単位に富んだ共重合が得られ、ルイス酸性度の強いエチルアルミニウムジクロリドではベンゾフランのカチオン重合が併発した。従って、エチルアルミニウムセスキクロリドをアクリル系モノマーとはほぼ当量使用して共重合を行なうと、交互共重合体が生成する。AIBNをこの系に添加すると重合活性が大となるが、BPOの添加はベンゾフランのカチオン重合を促進するので良くない。220MHz ¹H-NMRによると、1:1組成の共重合体は交互体であることが確認された。反応系にはアルミ成分-アクリル系モノマー-ベンゾフラン三成分錯体が存在し、これが重合するが、フリーのアクリル系モノマーも多少重合するようである。

Alternating copolymerization of benzofuran with crotononitrile and α -chloroacrylonitrile

J. Polymer Sci. Polymer Chem.
16, 2955~2964 (昭 53)

ベンゾフランと α,α -又は α,β -二置換アクリル系モノマーとの交互共重合を試みた。ベンゾフランに過剰のクロトンニトリルを加え、錯化剤としてエチルアルミニウムジクロリドを用い、AIBNを添加すると1:1組成の共重合体を得られた。¹³C-NMRによると錯化したクロトンニ

トリルの α, β 炭素は大きく分極しているが、交互共重合性は低い。交互共重合性は下記の順序で、クロトンニトリルはその β -メチル基の立体障害で反応性が低いと考えられた。

α -クロロアクリロニトリル > アクリロニトリル >

メタクリロニトリル > cis-クロトンニトリル > trans-

クロトンニトリル

trans と cis モノマーとの反応性の差は三成分錯体の性質によるもののようである。 α -クロロアクリロニトリルの場合にはエトオキシアルミニウム錯化剤を用いるとよい。モノマーの反応性の順は、交互共重合性がモノマーの e 値によって主として支配されていることを示唆し、二重結合の分極の程度とは直接関係していないことを示している。

Studies on Propagating Species in Cationic Polymerization of Styrene Derivatives by Acetyl Perchlorate or Iodine. IV. Common-Ion Salt Effect on the Polymerization Rate and the Steric Structure of the Polymer Obtained by Acetyl Perchlorate

東村敏延, 武田孝司, 沢本光男
松崎 啓, 瓜生敏之

J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.
16, 503~510 (昭 53)

過塩素酸アセチルによるスチレンおよび *p*-クロロスチレンのカチオン重合に対する共通イオン塩 ($n-Bu_4NClO_4$) の影響を種々の溶媒中、0℃で検討した。塩化メチレン中では生成ポリマーの分子量分布は二峰性となるが、共通塩を加えると高分子量部の生成が抑制され、これとは異なる立体構造をもつ低分子量部の割合が増加した。一方、高分子量部のみを与えるニトロベンゼン中の重合では、開始剤の50倍量の共通塩が存在してもポリマーの分子量分布はやはり単一ピークを示し、その立体構造も不変のまま分子量のみが塩濃度とともに減少した。以上の結果は塩化メチレンとニトロベンゼン中では共通塩の存在下で異なるイオン対生長種が存在し、ニトロベンゼン中でのイオン対は遊離イオンに近い性質をもつことを示している。他方、重合速度は両溶媒中で共通塩によって減少し、塩化メチレン中では塩濃度とともに一定値に近づいた。このような共通塩による重合速度の減少量から、解離生長種と非解離 (イオン対) 生長種の生長反応への寄与の割合をはじめて定量的に評価した。

Cationic Polymerization of Styrene by Metal Halide and Nonmetal Halide Initiators: Difference between the Propagating Species Derived from the Two Categories of Initiators

沢本光男, 増田俊夫, 東村敏延

J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.
16, 2675~2678 (昭 53)

ハロゲン化金属 ($BF_3O(C_2H_5)_2$) と非ハロゲン化金属開始剤 (CF_3SO_3H , CH_3SO_3H , CF_3CO_2H , $CH_3-COClO_4$) によるスチレンのカチオン重合を、0℃, CH_2Cl_2 中、および CH_2Cl_2/C_6H_6 混合溶媒中で比較した。非ハロゲン化金属による重合の速度は、溶媒の極性の増加または CH_2Cl_2 中でのモノマー初濃度の減少により著しく増大したのに対し、ハロゲン化金属による重合ではいずれの場合も重合速度はほとんど変化しなかった。また非ハロゲン化金属により適当な溶媒中で生成したポリスチレンは二峰性の分子量分布を示したが、ハロゲン化金属による生成ポリマーは常に単一ピークから成る分布をもち、これから、非ハロゲン化金属は2種の独立した生長種を与えるが、ハロゲン化金属はそのような生長種を生じないことが示された。以上のハロゲン化金属と非ハロゲン化金属との明確な差違を両者から生成した生長種の性質に注目して考察し、生長反応では生長炭素カチオンと対イオンの相互作用の強弱が重要であると結論した。

Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene Derivatives. 1. Direct Observation of the Propagating Species in the Polymerization of *p*-Methoxystyrene in 1,2-Dichloroethane

沢本光男, 東村敏延

Macromolecules
11, 328~332 (昭 53)

ストップフロー分光法を用いて *p*-メトキシスチレンのカチオン重合における生長種を1, 2-ジクロロエタン中、30℃で直接観測することに成功した。すなわち、4種の開始剤 (I_2 , CH_3SO_3H , $BF_3O(C_2H_5)_2$, $Sn-Cl_4$) による重合系で380nmに極大をもつ吸収を共通して検出し、これを生長炭素カチオンに帰属した。380nmの吸光度変化はモノマーの消費量 (295nmで追跡) と定量的に相関し、これに基づいて生長速度定数 (k_p) を決定した。 k_p 値は $4 \times 10^3 - 2 \times 10^4 M^{-1} s^{-1}$ の範囲

にあって4種の開始剤にほとんど依存せず、ここで観測した生長種の性質は対イオンの種類によりそれほど変化しないものと考えられる。一方、生長種の最大濃度 ($[P^*]_{\max}$) は開始剤によって大きく異なり、ハロゲン化金属を開始剤にした場合は $[P^*]_{\max}$ は開始剤初濃度 ($[C]_0$) の5-25%に達したのに対して、ヨウ素や CH_3SO_3H を用いると $[P^*]_{\max}$ は $[C]_0$ の約0.1%と著しく小さくなった。

Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene Derivatives. 2. Solvent Effect on the Polymerization of p-Methoxystyrene. Evidence for the Multiplicity of the Propagating Species

沢本光男, 東村敏延
Macromolecules
11, 501-504 (昭 53)

p-メトキシスチレンのカチオン重合に対する溶媒の影響をストップフロー分光法により検討し、生長種の多様性を明らかにした。種々の組成の1, 2-ジクロロエタン/四塩化炭素混合溶媒中、30°Cで、380nmの中間体の吸収に基づいて生長速度定数 (k_p) を決定すると、ハロゲン化金属開始剤 ($BF_3O(C_2H_5)_2$, $SnCl_4$) に対する k_p は溶媒によりほとんど変化しなかったが、ヨウ素や CH_3SO_3H に対する k_p は溶媒の極性が減少すると急激に増加した。後者の異常な挙動は、無極性溶媒中では紫外・可視領域に吸収を示さないで生長する「見えない」生長種が関与するため生じたとして説明した。一方、ハロゲン化金属に対する k_p に溶媒効果が見られないことは、これらの開始剤により生成した(380nmに吸収をもつ)生長種が溶媒の極性によらず同様な反応性をもつことを示している。「見えない」生長種の存在を支持する結果は、さらに高いモノマー濃度(0.10M)の重合でも得られた。たとえば CH_3SO_3H による重合で、380nmに全く吸収が見られない系でも高収率でポリマーが生成した。

Lifetime of the Propagating Species in the Cationic Polymerization of p-Methoxystyrene

東村敏延, 沢本光男
Polymer Bulletin
1, 11-15 (昭 53)

種々の開始剤 (I_2 , CH_3SO_3H , $BF_3O(C_2H_5)_2$, $SnCl_4$) によるp-メトキシスチレンのカチオン重合において、開始速度定数 (k_i) と生長種の寿命をストップフロー分光法を用いて決定した。生長種の寿命は1, 2-ジクロロエタン中、30°Cで比較の長くて0.2-数秒の範囲にあり、とくにヨウ素により生成した生長種は他のものより長寿命(2-6秒)であることが明らかになった。開始速度定数は開始剤によって $I_2 < CH_3SO_3H \ll BF_3O(C_2H_5)_2 \sim SnCl_4$ と変化し、この序列は開始剤の活性の定量的尺度であると考えられる。以上と同様の測定を $(CH_2Cl)_2/CCl_4$ 混合溶媒中の重合でも行い、 $BF_3O(C_2H_5)_2$ を開始剤とした場合、開始速度定数は溶媒の極性を減少させると明確に減少するのに対し、生長種の寿命は逆に無極性溶媒中でやや増大することを示した。

Polymerization of Phenylacetylenes. VII. Effect of Oxygen-Containing Compounds on the WCl_6 -Catalyzed Polymerization of Phenylacetylene

増田俊夫, チューキンクワン
東村敏延
Polymer Journal
10, 269-274 (昭 53)

WCl_6 触媒によるフェニルアセチレンの重合に対する含酸素化合物の効果が検討された。 WCl_6 、フェニルアセチレン(還元剤)、および1,4-ジオキサン(修飾剤)(モル比1:1:0.1)からなる触媒系が非常に活性であることが見出された。この三成分のうちの二成分からなる触媒系はそれ程活性ではなかった。1,4-ジオキサン量が多すぎると誘導期が見られた。エーテル(1,4-ジオキサン, テトラヒドロピラン, 1,2-ジメトキシエタン, ジブチルエーテル, アニソール, フェネトール), ケトン(アセトン, 2-ブタノン), エタノール, 水などが修飾剤として有効であった。タングステン(VI)はフェニルアセチレンの添加により還元されたが、1,4-ジオキサンによっては還元されなかった。修飾剤の作用が考察された。

Thermodynamic and Kinetic Properties
of Polyelectrolyte Solutions.
A Unified Interpretation in Terms of
Manning's Theory

伊勢典夫, 大久保恒夫
Macromolecules
11, 439~447 (昭 53)

高分子電解質の熱力学的性質および触媒作用に関する最新の研究を著者らの研究を中心に総説的に論じたものである。マニング理論は高分子電解質の重要な熱力学的諸性質を定量的に説明しうることを、平均および単独イオン活量係数、水に微量にのみとける高分子電解質の溶解度、部分モル容積、希釈熱、拡散定数、第2ビリアル係数などを例にして明らかにした。さらに高分子電解質は同符号イオン間反応を顕著に加速し、異符号イオン間反応を減速することを明確にした。そしてこれらの高分子電解質の触媒効果は、マニング理論とプレーンステッド・ベラムの理論とを組み合わせた理論により定量的に説明できることを明らかにした。ポリヌクレオチドのヘリックス形成の速度もイオン間反応と類似の手法でマニング理論によりよく記述できることを示した。

New Facets of Polyelectrolyte
"Catalysis"

伊勢典夫
J. Polymer Sci, Polymer Symp
62, 205~226 (昭 53)

化学反応に対する高分子電解質の効果を最新の成果を中心に議論した。同じ符号のイオン間の反応は反対符号の高分子イオンにより加速されること、異符号イオン間の反応は逆に減速されること、さらに平衡反応における正逆両反応は高分子イオンによりそれぞれ独立して影響をうけることなどを通常の分光法、ストップフロー法、温度ジャンプ法などの実験結果から明らかにした。さらに帯電したエマルジョンの触媒作用についても考察した。またこれらの触媒作用はマニング理論と活性錯合体系論とによりよく説明できることを示した。またイオン・分子間反応に対する高分子電解質の効果がインゴルド理論で説明できることを指摘した。また Zincke により見いだされた反応に対する高分子電解質の効果から、その反応機構についての知見が得られることがわかった。さらに高分子イオンによる反応基質や活性錯合体に対する脱溶媒和効果の重要性についても指摘した。

The Volume of Activation of the
Spontaneous Aquation of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$
Catalysed by Anionic Polyelectrolytes.

伊勢典夫, 丸野 透, 大久保恒夫
Polymer Bulletin
1, 17~22 (昭 53)

$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ 錯体の自然アコ化反応がアニオン性高分子電解質であるポリエチレンスルホン酸ナトリウムなどにより加速されることを見出した。さらに高圧力下 (1~3000 気圧) での実験から、反応の活性化体積は高分子イオンが入っていないときは負であるが、高分子イオンが添加されると正になることを明らかにした。この活性化体積の著しい変化から、高分子イオンは反応イオンよりも活性錯合体をより強く脱溶媒和するという作用のあることを明らかにした。

Conductance Stopped-Flow Study of
Polyelectrolyte Catalysis on the
 Ni^{2+} -Murexide Reaction

大久保恒夫, 伊勢典夫
Polymer Bulletin
1, 109~114 (昭 53)

高分子電解質で触媒された Ni^{2+} -ムレキシド間反応をコンダクタンス・ストップドフロー法で詳細に検討した。コンダクタンス・ストップドフロー法は通常の UV・ストップドフロー法から得られるデータと同様の精度のデータを与えきわめて信頼性が高いこと、さらに応用範囲が広いことを明らかにした。本反応に対する高分子イオンの減速効果がマニング理論により定量的に説明しうることを示した。

コンダクタンス・ストップドフロー装置の試
作とその応用. 第1報

大久保恒夫, 伊勢典夫
日本化学繊維研究所講演集
35, 21~33 (昭 53)

導電率を検出手段とするストップドフロー装置を試作した。セルは $200\mu\text{l}$ の容量で白金電極をもつ。50KHz の交流をウィーンブリッジに通し、直接メモリースコープで検出するか、整流した後デジタルメモリーにかけ、その後レコーダに記録する方式である。本装置の信頼性を調べる目的で、本装置を用いて、 Ni^{2+} とムレキシドとの錯形成反応、マラカイトグリーンと CN^- あるいは

OH^- との求核反応, 4-アセトキシ安息香酸のアルカリ加水分解反応などの解析を行った。イオン間反応の動力学的解析手段としてコンダクタンス・ストップドフロー装置が有効であることが判明した。さらに本装置を用いてイオン性界面活性剤のミセル平衡の動力学的調査を行なった。広範な濃度領域 (cmc以上) にわたってミセル・モノマー間の解離・会合過程に帰属される緩和時間が測定された。

Presteady-State Kinetics of the Elementary Processes in the Chymotrypsin-Catalyzed Hydrolysis of Specific Ester Substrate

功力 滋, 広原日出男, 西村栄治, 伊勢典夫
Arch. Biochem. Biophys.
189, 278~308 (昭 53)

α -キモトリプシンによる発色性の特異的エステル基質, N-(2-フリル) アクリロイル-L-トリプトファンメチルエステルの加水分解反応における前定常状態をストップドフロー法により測定した。酵素過剰条件と基質過剰条件の両方で測定を行ない pH を 5~9 まで変化させた。その結果は酵素-基質複合体 ($\text{E} \cdot \text{S}$) とアシル化酵素 (ES^1) とを含む三段階機構で説明することができ, それ以外の中間体は観測されなかった。アシル化の二次速度定数は最高 $4.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ であった。小さな解離定数が, 生成酸の阻害定数や対応するアミドのミカエリス定数に観測された。この理由として β -(2-フリル) アクリロイル基と酵素の二次的結合部位との相互作用にあると推定された。この相互作用の結果, k_{-1}/k_2 値は 1 より小さくなり, アシル化の律速過程は基質結合過程にあると判明した。

Determination of Compositional Heterogeneities for Acrylonitrile-Styrene Copolymers by Thin-Layer Chromatography

Jürg Wälchli, 宮本武明, 稲垣 博
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
56, 80~88 (昭 53)

スチレン-アクリロニトリル (AN) 共重合体 (SAN) の組成不均一性を調べるため, 薄層クロマトグラフィーの適用を試みた。試料の展開は四塩化エチレンを初期展開剤として, 展開の進行とともに酢酸エチルを添加する濃度勾配法により行い, 組成の差のみによる分離を達成

した。低重合率 (10wt% 以下) で合成した数種の SAN 試料を基準として, 共沸組成以下の AN-含有量をもち重合率を 70wt% まで上昇して得られた SAN 試料の組成分布を決定したところ, unimodal な分布をもつことが判明し, この実験結果は共重合反応の古典式よりの計算結果と良好な一致を示した。他方, 共沸組成より高い AN-含有量をもつ SAN 工業製品は bimodal な組成分布をもつことが明らかとなり, これら製品中には AN 含量の極めて高い成分の混在が示唆された。

The Determination of Molecular Weights of Streptomyces Subtilisin Inhibitor and the Complex of Streptomyces Subtilisin Inhibitor and Subtilisin BPN¹ by Sedimentation Equilibrium

井上口世, 外村弁一郎, 広海啓太郎, 小高忠男
稲垣 博, 佐藤 裕, 村尾沢夫
J. Biochem.
84, 843~853 (昭 53)

streptomyces subtilisin inhibitor (SSI) 及び SSI と subtilisin BPN¹ 酵素との錯体の分子量を 25mM 磷酸緩衝液中, pH 7.0, 食塩イオン強度 0.1M, 25°C で超遠心平衡法により決定した。得られた SSI の分子量は濃度範囲 0.01~10mg/ml においてはほぼ一定値を与え, 23,000 であった。この結果は, SSI のアミノ酸配列より推定されていた分子量, 11,500 の丁度 2 倍であることから, SSI が $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の濃度範囲で二量体として存在することを示唆した。他方, 結晶状態として採取した SSI と BPN¹ 酵素 (分子量 27,500) との錯体の分子量は濃度範囲 0.03~5.0mg/ml で 78,000 であることが認められた。本結果並びに現在までに得られた知見にもとづいて, SSI-酵素錯体は二量体化した SSI が 2 モルの酵素と結合し E_2I_2 型として安定化されているものと結論された。

Block Copolymer Micelles in Dilute Solution

小高忠男, 田中 猛, 服部光弘, 稲垣 博
Macromolecules
11, 138~145 (昭 53)

ポリスチレン (A)-ポリメタクリル酸メチル (B) 型および B A B 型ブロック共重合体のトルエン (TOL)/p-サイメン (pCY) 混合溶媒中でのミセル形成挙動を光散乱法により調べた。両溶媒は共に PMMA に対する等屈折率

溶媒であり、TOLは共通良溶媒、pCYはPSに対する良溶媒でPMMAに対する非溶媒である。pCYの分率を増加させるにつれ、(殆んど見えない)PMMAの逐次会合によりミセルが形成される。ミセルの形体は共重合体の構造や溶媒組成により異なる。A B型鎖では溶媒組成の中間領域で、PMMA鎖を核とし、PS鎖をふきとする球状ミセルが形成される。散乱曲線の解析により、PS鎖は対応するホモPS鎖よりずっと広がった形態をとっており、またかなり幅広いPS-PMMA混合相の存在が示唆された。pCY分率を更に増加させると、回転楕円体状、あるいは円筒状のミセルが形成されるようだ。一方、B A B型鎖では網目状、あるいは複雑に枝分かれた構造の存在を示唆する散乱曲線が観測された。

A Small-Angle Neutron Scattering Study on Poly(ethylene Oxide) Crystals

G. Allen, 田中 猛
Polymer
19, 271~276 (昭 53)

融体から結晶化させたポリエチレンオキシド(PEO)の構造を中性子小角散乱法で調べた。重水素化合物(DPEO)をマトリックスとする試料は明確なブラッグピークを与え、これよりラメラ面間隔を決定した。非重水素化合物をマトリックスとする試料は、それぞれ分子内および分子間干渉効果に由来すると考えられる二成分からなる異常な散乱曲線を与えた。曲線の定量的解析は以下の事実を示唆する。(1)溶質DPEO分子は数分子~数10分子からなる会合体を形成し、(2)マトリックスの結晶構造中に埋め込まれ、棒状の形態をとっている。(3)DPEO分子、あるいは会合体は空間的に非統計的な分布をなしており、平均約100分子からなる半径約250Åの“domain”の存在に相当する散乱挙動を示す。

A Generalization of Fujita's Equation for Sedimentation Equilibrium

鈴木秀松
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
56, 89~92 (昭 53)

多分散非理想系の沈降平衡に対して藤田は重量平均分子量を求める式を提出しているが、Z平均以上の高次の平均分子量をも求める式を導き、藤田式を一般化した。なお、数平均分子量の決定については別の報文で論じる。

HIGH-MOLECULAR-WEIGHT FRACTION OF LOW-SULFUR S-CARBOXYMETHYL KERATEINE

伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
繊維学会誌
34, 157~165 (昭 53)

羊毛ケラチンの主成分である硫黄含量の低いLow-S成分のS-カルボキシメチル化誘導体の8M尿素水溶液中でのゲルクロマトグラムには分子量10万以上の高分子量区分の存在することが知られているが、この区分はLow-S成分の主成分の一つであるComponent 7の会合体であると考えられていたに過ぎず、その詳細についてはほとんど知られていなかった。本報ではこの区分の分取を試み、ゲル滲透、ディスクおよびSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動法、アミノ酸およびランチオン分析などの分離分析手法を用いてこの区分の特性化を行なった。

高分子量区分はSephacroseCL-6Bゲルを用いることによって2区分に分離分取することに成功した。これらの区分のアミノ酸組成はいずれもComp. 7のそれとはほぼ一致し、分子量はそれぞれ12万および18万であった。しかしながら、種々の条件下でのゲル滲透および電気泳動実験からはComp. 7の会合体であるということを示唆する結果は得られず、むしろ分子間架橋による高分子量区分であることを示唆した。そこで、この高分子量区分にはシスチンまたはランチオン架橋が関与しているものと予想し、この可能性について種々の方法で検討した結果、ランチオニンの存在が認められ、Comp. 7の高分子量化に関与しているものと結論した。

INTERACTION OF WOOL KERATEINE AND ITS DERIVATIVES WITH HEAVY METAL IONS. I. PREPARATION AND PROPERTIES OF CROSSLINKED KERATEINE-GELS.

宮本武明, 杉谷雅夫, 伊藤 啓, 近土 隆, 稲垣 博
繊維学会誌
34, 16~23 (昭 53)

廃羊毛を原料とし、羊毛ケラチンを粒状ゲル化する化学的处理方法および得られるゲル粒子の重金属吸着剤としての性能を検討した。羊毛ケラチンのジスルフィド結合を還元開裂して得られるケラチンを一度分子状に溶解した後、これに部分酸化処理を施すことにより、チオール基含量の異なる種々の架橋ケラチンゲルの調製に成功した。このような部分酸化はケラチン溶液を水に対して透析することによって達成できた。

得られるケラテインゲルは Hg^{2+} に対する高い選択吸着能によって特徴づけられ、その Hg^{2+} 吸着量は市販の吸着剤および羊毛繊維のそれらと比較して非常に高いことが判った。酸性領域における Hg^{2+} 吸着量はゲルの有するチオール基含量に依存するが、処理液のpHにも強く依存した。すなわち、pH=2.5附近で極大値をとり、さらにpH=4.0附近で極小値を経て、pH=5.0附近からアルカリ領域において非常に高い吸着量を示すようになり、その吸着等温線は酸性とアルカリ領域で非常に異なることが判った。

SORPTION BEHAVIOR OF HEAVY METAL IONS ON S-SUBSTITUTED KERATEINE GELS

宮本武明, 杉谷雅夫, 伊藤 啓, 滝 文夫, 稲垣 博
繊維学会誌

34, 447~454 (昭 53)

S H型羊毛ケラテインゲルのS H型に種々の吸着官能基を導入した誘導体ゲル(CM-ゲル)の重金属イオン吸着挙動について詳細に検討した。CM-ゲルによる Hg^{2+} 吸着量はS H型ゲルの値と比較して、いずれもその吸着量に増加はみられなかったが、酸性領域における吸着挙動は導入した官能基によって非常に異なった。結果は導した吸着官能基の化学構造と関連して議論された。一方、中性およびアルカリ領域では、いずれのCM-ゲルもSH-ゲルと同様に高い吸着量を示し、その吸着等温線もSH-ゲルのそれと同一であった。これらのCM-ゲルの特徴はその Hg^{2+} 脱着挙動にもみられ、二三のCM-ゲルについてはゲルの再生という観点からはSH-ゲルに較べて有利であることが判った。また、CM-ゲルの Cu^{2+} , Pb^{2+} および Cd^{2+} などの重金属イオンに対する吸着能も導入する官能基によってある程度変えることが可能であった。しかしながら、いずれのCM-ゲルについてもその Hg^{2+} 吸着能は他の重金属イオンに較べて非常に高く、 Hg^{2+} に対する高い選択吸着性が羊毛ケラチンの特徴であることを明らかにした。

SORPTION MECHANISM OF MERCURIC IONS BY KERATEINE GELS OF THIOL-TYPE

宮本武明, 伊藤 啓, 杉谷雅夫, 稲垣 博
繊維学会誌

34, 405~411 (昭 53)

羊毛ケラチンから調製したSH型ケラテインゲルの Hg^{2+} 吸着挙動に及ぼす(i)ゲルの両性電解質特性、(ii)COOH, NH_2 などS H基以外の側鎖官能基の協同効果、および(iii)

熱変性処理効果について検討した。ゲルの Hg^{2+} 吸着量は処理液のpHに依存して変化するが、吸着量が極小値を示すpHはゲルのみかけの等電点に相当していることが判った。COOH, NH_2 などの官能基を封鎖したゲルの Hg^{2+} 吸着-脱着挙動から、酸性領域での Hg^{2+} 吸着は主としてS Hと NH_2 基とのキレート形成あるいは化学反応性の吸着機構によるものと結論した。一方、中性およびアルカリ領域では、封鎖処理による吸着量の変化はほとんどみられず、いずれのゲルもほぼ類似の高い吸着量を示した。この結果は酸性アミノ酸のイオン化効果のみでは説明できない。これらの領域における Hg^{2+} 吸着機構は主鎖のポリペプチド結合および電気陰性度の大きいO, N, S原子を含むアミノ酸残基の協同効果によるものと推論した。熱変性処理ゲルの膨潤度は熱処理温度の上昇と共に減少する。熱処理による平衡 Hg^{2+} 吸着量の変化はみられなかったが、その吸着速度は膨潤度の減少と共に低下し、 Hg^{2+} 吸着速度はゲルの膨潤度に支配されることが判った。

高分子の表面エネルギー

筏 義人, 松永忠与
日本接着協会誌

14, 427~434 (昭 53)

高分子材料の表面のより深い理解は、単に接着とか濡れなどだけではなく、最近の生体親和性高分子材料の開発のためにも必要である。高分子の表面特性を最も直接的に表示する物理量は、高分子の表面エネルギー、より正確には高分子の表面自由エネルギーである。本報においては、巨視的にも微視的にも完全に平滑かつ均一であるような単純な高分子固体表面の表面自由エネルギーおよびそれと密接に関係している接着エネルギーについて入門的に解説した。まず、最初に、分子間力の代表であるvan der Waals力について説明したのち、分子対の引裂きエネルギー、平滑表面への分子の吸着エネルギーなどの基礎について平易に解説した。次に水素結合力とか接着エネルギーについても述べた。最後に接着強度の理論計算を行ない、それが実測接着強度の約2桁も高いことを示し、実際の材料表面が理想的な平滑表面とは大きく異なることを指摘した。

脳外科への高分子の二、三の応用

筏 義人, 岩田博夫
高分子加工

27, 467~471 (昭 53)

高分子の医療への応用において、高分子の短期間の使

用とか異物反応にはば無関係な部位への使用のように、主に高分子化合物の特性を生かすだけで、ほぼ実用に供せるようになった、脳外科領域への高分子のわれわれの二、三の応用例について述べた。まず、その一つは、細いカテーテルの先端にバルーンを装着したバルーンカテーテルによる頭蓋内血管の超選択的撮影である。例えば、この選択的血管撮影によって脳動静脈奇形などの存在をより適確に診断できるようになった。さらに離脱型バルーンカテーテルを使用すると動脈瘤の閉塞なども行なえることを示した。同じく動静脈瘤の閉塞も可能である。次に、微小血管の無縫合物合用高分子支持補助材の有効性に関しても述べた。この血液に溶解はするが短時間は湿気にふれてもある程度の硬度を保持するPVA系支持管とシアノアクリレート系生体接着剤とを併用することにより、従来の手縫い法よりも簡便に微小血管の吻合が行なえることを明らかにした。

高分子の医学への応用

筏 義人
化学

38, 850~855(昭 53)

高分子はすでに種々の医療分野において広く用いられているが、本報においてはそれらの中から主として血管障害に関係している高分子の利用について概説した。すなわち、血管吻合における接着剤とか縫合糸について最近の研究を紹介するとともに、微小人工血管の用途と開発の困難さ、例えば抗血栓性とか力学的性質の重要性などについて述べた。また、動脈硬化が高分子量のポリアクリルアミドのごく少量を血液中に注入することによって防止できるという研究も紹介した。さらにがんなどの異常細胞ターゲットに特異的に働く結合基と薬効性の官能基とを水溶性高分子に同時に結合させた、いわゆる高分子医薬をカテーテルを利用して局所注入できる可能性などについても論じた。

PVA系フィルム表面へのグラフト反応

筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄, 長岡 聡
日本化学繊維研究所講演集
35, 1~10(昭 53)

架橋PVA膜および水不溶性のビニルアルコール-エチレン共重合体(EVAL)フィルム表面に片末端にアルデヒド基をもつポリ酢酸ビニル、および澱粉の過ヨウ素酸分解によって得られるいわゆるジアルデヒド澱粉(DAS)をアセタール化反応に

よりグラフトした。架橋PVA膜へのグラフト反応の場合には、明らかに重量増加が認められ、表面のみでなく、膜の内部にもグラフト反応が進行していることがわかった。ところが、EVALフィルムの場合には、検知しうる程度の重量増加は認められなかった。しかし、反応時間とともに水に対する接触角は低下していったため、表面にグラフト反応が起きていることは明らかである。このDAS分子中には多数個のアルデヒド基が側鎖として結合しているため、表面にグラフトしたDAS分子にはまだ未反応のアルデヒド基が残存している。実際に、このアルデヒド基を利用してEVALフィルム表面にタンパク質とかキトサンをグラフト反応することができた。

Characterization of Graft Copolymers.

筏 義人
Adv. Polym. Sci.
29, 47~84(昭 53)

一般に、A-重合体とB-重合体とからAB型のグラフト共重合体を合成するとき、その生成物には目的とするグラフト共重合体以外に未反応のA-重合体とB-重合体とを含む。特にグラフト重合反応によってグラフト共重合体を合成するとき、この傾向は強い。本論文は、このようなグラフト共重合体の単離精製および構造決定するときの問題点を述べたものである。すなわち、グラフト重合およびグラフト反応を統計的に解析したのち、グラフト共重合体の分離を選択沈殿および抽出法によって行なうときの利点について述べた。次に単離したグラフト共重合体の純度が薄層クロマトグラフィによって効率よく決定されることを示した。また、グラフト共重合体の分子構造決定を、レッドックスグラフト重合体、放射線グラフト共重合体およびカップリング法によるグラフト共重合体に分類して詳述した。最後に、表面グラフト共重合反応における問題点についても著者らの反応を例に挙げながら説明した。

Coupling Reactions Between Polystyrene Containing Acyl Chloride Endgroups and Poly(vinyl acetate) Containing Amino Groups at the chain End or Along the Chain

筏 義人, 前島一夫, 岩田博夫
Makromol. Chemie
179, 865~875(昭 53)

片末端に塩化アシル基をもつポリスチレン(PS)とポ

リ酢酸ビニル (PVAc) とを、連鎖移動剤として働く塩化トリクロロアセチルの存在下における放射線重合により合成した。PVAcの片末端塩化アシル基はさらに過剰のエチレンジアミンと反応させることによって、アミノ基に変換した。一方、ポリビニルアルコールをアミノアセトアルデヒドで部分アセタール化したのち、その高分子中のOH基をアセチル化することによって数多くのアミノ基が主鎖上に分布しているPVAcを合成した。これらの塩化アシル基とアミノ基とを常温のクロロホルム中で反応することによりPS-PVAcジブロック共重合体と多数本の枝PSをもつPVAc-PSグラフト共重合体を合成した。各共重合体の分離・精製は未反応ホモポリマーの抽出によって行ない、単離されたブロックおよびグラフト共重合体の化学組成と数平均分子量を実測することによってそれらの分子構造を決定した。

合成膜による促進輸送と能動輸送

清水剛夫
膜

8, 26~35 (昭 53)

合成膜の機能のうち、促進輸送能と能動輸送能をもつものに関して、固定された輸送媒体をもつ合成膜 (固定膜) と流動的な輸送媒体をもつ合成膜 (液膜) の2つに分けて、それらの輸送原理を考察した。固定膜として、イオン交換膜、錯形成リガンド固定膜、物理的相互作用をもつ輸送媒体固定膜、また筆者らによる化学反応を利用した輸送媒体固定膜を対象とした。一方、液膜は合成膜としては不安定要素が多いが、液相、気相の両者にわたって効率のよい独特の機能を発揮するものであり、それらの選択透過、促進輸送、能動輸送、立体選択輸送、電子透過などへの具体例をもって合成膜の可能性の範囲を考察した。

On the Interchain Interaction in the (SN)_x Polymer

田中一義, 山辺時雄, 福井謙一
今村 詮, 加藤博史

Chem. Phys. Lett.

53, 452~456 (昭 53)

(SN)_x ポリマーの鎖間相互作用を、2本の(SN)_x 鎖の一次元tight-binding SCF MO法によって考察した。(100)結晶面における分子鎖間相互作用は、MessmerとSalahubによってききに得られた結果と同様に、(102)結晶面における分子鎖間相互作用よりも

機能にとって重要性をもつことがわかった。さらに、定量的な解析から、この相互作用は両結晶面において最短の鎖間S-Sカップリングによって主として生ずることを結論した。

Electronic Behavior of Amorphous Chalcogenide Models

立花明知, 山辺時雄, 三宅万理子

田中一義, 加藤博史, 福井謙一

J. Phys. Chem.

82, 272~277 (昭 53)

As-S系非晶質半導性ガラスの局所構造モデルについて研究し、電子をトラップしうる局所構造単位をAs₄S₆と推定した。このモデルは、ESRによる実験結果をよく説明する。

Template-Directed Synthesis of Oligonucleotide. II. Interactive Properties of Nucleic Acid Base-binding Poly(4-vinylpyridine) and Its related Compound with Nucleotides

清水剛夫, 村上 章, 小西良幸, 南学生

Bull. Chem. Soc. Japn.

51, 821~825 (昭 53)

核酸塩基をポリ(4-ビニルピリジン)のN位に付加した正電荷をもつポリヌクレオチド類似化合物およびその誘導体と、ヌクレオチドとの相互作用を検討した。9-(ω -クロロアルキル)アデニンや1-(2-ブromoエチル)チミンでN-アルキル化したポリ(4-ビニルピリジン)は、静電的相互作用のため強くヌクレオチドと結合したが、その大きさは、プリン-プリン、プリン-ピリミジン、ピリミジン-ピリミジンの順で、塩基間のスタッキングを示唆した。この相互作用は、電解質の添加により減少した。これに対して、アデニンをもつ架橋型の正電荷をもつポリ(4-ビニルピリジン)誘導体は、ウリジン-5', りん酸とピリジン中ならびに水中で選択的な相互作用をした。この結果は、この誘導体がオリゴヌクレオチドの鋳型合成の鋳型として利用される可能性を示唆するものであった。

Preparation of Polymer Containing N-Hydroxyaminocarbonyl Groups and Its Inhibitory Power on Urease Activity

清水剛夫, 小橋恭一, 坂口一夫
Makromol. Chem.
179, 1365~1367 (昭 53)

側鎖に、N-ヒドロキシアミノカルボニル基、イミダゾリル基、1,4-ラクトン基を有するポリマーを、コポリ(4(5)-ビニルイミダゾール-4-ビニル-1,4-ブチロラクトン)とヒドロキシアミンとの反応によって合成した。このポリマーのN-ヒドロキシアミノカルボニル基の pK_a 値は、高分子イオン場の影響を受けて、7.8~8.2に低下し、ウレアーゼの活性を著しく阻害した。14.3vol%のエタノール溶液中、37℃において、1単位のウレアーゼの活性を阻害するのに0.5 μ gのポリマーで充分という結果を得た。この阻害能は、従来、公表されてきたこの種の合成ポリマーの阻害能の10倍以上の能力を有するものであった。

核酸と金属の相互作用

清水剛夫
化学増刊
77, 95~103 (昭 53)

核酸と金属イオンの相互作用について、核酸の機能発揮の観点から、核酸塩基と金属イオン、ヌクレオシドと金属イオン、ヌクレオチドと金属イオン、ポリヌクレオチドと金属イオンに分けて考察し、それらのうち、構造の明らかになっているものについて錯形成後の機能変化を論じた。また、核酸と金属イオンの相互作用の応用性について考察した。

Interactions of bases in polyelectrolytes and in template-directed chemical syntheses

清水剛夫, 村上 章, 山名一成
Nucleic Acids Res.
Sp. 5, 379~382 (昭 53)

核酸塩基の相互作用が、高分子イオン場の影響を強く受け、アニオン場では相補的塩基間の相互作用が強く、カチオン場では塩基間のスタッキングが強いことを、各種イオン性ポリヌクレオチド類似化合物ならびに各種高分子電解質を用いて明らかにした。この傾向は、これら各種イオン性ポリヌクレオチド類似化合物を鋳型分子と

したオリゴヌクレオチドの鋳型合成における選択性にもみられるものであった。一方、疎水的な場では、相補的な塩基間相互作用が強いことが、直接オリゴヌクレオチドの鋳型合成を疎水的性質の強いポリヌクレオチド類似化合物を鋳型分子に用いて行なった結果、明らかにした。核酸塩基の相互作用の高分子場による影響は、ポリヌクレオチド類似化合物を用いてはじめて明らかにしたものであり、生化学的にも興味ある知見を与えることを示唆した。

含ラクトン合成膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送

清水剛夫, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
35, 11~20 (昭 53)

前報(日本化学繊維研究所講演集, 34, 11(1977))につづいて、本報では、含ラクトン膜のうち、コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクトン-シアノエチレン)膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送と、さわめて低い金属イオン濃度においても機能するフェノールフタレイン類似基(3-(3'-(4'-ヒドロキシフェニル)-フタリジル))を有するポリ(シアノエチレン)膜の合成とその機能の一部について報告した。前者の膜によると、0.3 mol $\cdot$ dm $^{-3}$ のNa $^{+}$ 濃度において、Na $^{+}$ の64%を輸送し濃縮することができた。また、Na $^{+}$ とK $^{+}$ 、Li $^{+}$ とK $^{+}$ の輸送において、金属イオンの選り分けが、それぞれ0.3~2.0、4.0~1.0の選択比でもって行なわれることを明らかにした。後者の膜では、0.001 mol $\cdot$ dm $^{-3}$ の低濃度において、Na $^{+}$ を85%まで濃縮させることが明らかになった。

The Intrachain Aminolysis of a Terminal p-Nitrophenyl Ester Group by a Terminal 4-Pyridyl Group Attached to Both Ends of a Poly(oxyethylene) Chain

穴戸昌彦, 吉川英一, 今西幸男, 東村敏延
Bull. Chem. Soc. Jpn.
51, 1464~1468 (昭 53)

ポリ(オキシエチレン)鎖の末端についたp-ニトロフェニルエステル基の、他端の4-ピリジル基による分子内アミノリシスが研究された。分子内反応速度定数が、15, 25, 35℃で、重合度5~83の範囲で決定された。速度定数は重合度7で最大となり、それ以上の重合度では減少した。これらの結果をポリサルコシンの分子内反

応で得られた結果と比べると、後者の方がより容易に分子内反応することがわかった。ポリ(オキシエチレン)鎖の環化に関する熱力学的考察も加えられた。

A Monte Carlo Study of the Intrachain Reaction on a Poly(oxyethylene) Chain

穴戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延
Bull. Chem. Soc. Jpn.
51, 1469~1472(昭 53)

ポリ(オキシエチレン)の閉環確率を求めるためにモンテカルロ計算が行なわれた。計算には回転異性体モデルを用い、剛体球近似によって分子内の重なりを除いた種々の鎖長の鎖が発生された。このようにして閉環確率が鎖長の関数として計算され、前報で得られた分子内反応速度定数/分子間速度定数の比と比べられた。長鎖長部では計算と実測は良い一致を示したが、短い鎖については良い一致は見られなかった。環化に要する熱力学パラメーターが計算され、閉環確率の鎖長依存性は主としてコンホメーションエンタルピーの項によって決まっている事が明らかになった。

Synthesis and Characterization of Poly(N-cyanoethylglycine)

今西幸男, 土田寿男, 東村敏延
Polymer J.
10, 287~292(昭 53)

グリシンとアクリロニトリルからN-シアノエチルグリシンを合成し、ロイコ法でN-カルボキシ酸無水物(NCA)に変換した。DMF中アミンを開始剤としてそのNCAを重合し、無色粉末状の無定形ポリマー($\bar{P}_n = 15 \sim 16$)を初めて得た。重合速度はN-n-ブチルグリシンNCAに比べてはるかに遅く、それは生長末端のアミノ基の低い塩基性によるものとわかった。ポリ(N-シアノエチルグリシン)はDMF, DMSO, アセトンのような非プロトン性溶媒に可溶で、主鎖のアミド基はDMSO中で約70%がシス, 約30%がトランスであった。すなわちポリ(N-シアノエチルグリシン)は有機溶媒中で柔軟で密な形態をとっている。側鎖のシアノ基を水素化することにより、一部を3-アミノプロピル基に還元した。

Conformation and Interaction with Small Molecules of Cyclic Hexapeptides as Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Circular Dichroism

今西幸男, 木村俊作
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Molecular Biology
Ed. by B. Pullman
273~283(昭 53)

イミノ酸で構成され、種々の溶媒に可溶な環状ヘキサペプチドcyclo(Pro-Sar-Sar)₂を合成した。270 MHz NMR測定より、この環状ペプチドは溶液中で数多くのコンホメーションをとることがわかり、CDCl₃/C₂D₅OD系ではC₂対称コンホメーションだけでも7種類存在した。剛体球モデルを用いて環状C₂対称構造を計算した。NMRの結果との比較より、一部のコンホメーションはその単結合回りについて、NMRの時間尺度に比べて速い運動をしている事が示された。この様にcyclo(Pro-Sar-Sar)₂は柔軟な環状ペプチドである。このペプチドはLi⁺イオンと1:1錯体を形成する事が、CD, NMR測定よりわかった。またアミノ酸エステル塩酸塩との相互作用では、アンモニウム基とフェニル基が共存すると両者が協同してペプチドのコンホメーション分布を変化させることが判った。また溶液中の自由なアンモニウム塩と錯体との交換速度が、アミノ酸エステル塩の空間配置に依存する事も判った。

X線小角散乱法によるポリペプチドの分子形態に関する研究

中島章夫, 浜田文将, 石室良孝
京都大学日本化学繊維研究所講演集
35, 43~49(昭 53)

溶液中におけるポリペプチド鎖の主鎖の形態は種々の手段で測定されるが、側鎖の形態の測定手段はほとんどない。X線小角散乱は他の手段では測定し難いヘリカルポリペプチドの断面の大きさを正確かつ直接的に求めることができる。本報では、側鎖の長いポリペプチドであるポリ-ε-カルボベンゾキシ-L-リジンについて四種のヘリックス溶媒(ジメチル・ホルムアミド, m-クレゾール, ヘキサメチルホスホリクトリアミド)中で断面の慣性半径を求め、溶媒による側鎖の形態の変化を検討した。HMPA中では、側鎖は比較的広がっており、一方m-クレゾール中では、側鎖は比較的主鎖に接

近し, DMF, ピリジン中ではこれらの中間的な形態をとっていることがわかった。溶媒の種類による側鎖の形態の変化の原因は側鎖と溶媒との相互作用の相違にあると思われる。特に溶媒の双極子モーメントの相違が側鎖形態の変化に大きく関与していることは明らかである。

Conformation Study on Poly(*N*-carboxy-L-lysine) in Helicogenic Solvents by Small-Angle X-Ray Scattering

石室良孝, 浜田文将, 中島章夫

Macromolecules

11, 382~387 (昭 53)

ポリ(N^{ϵ} -カルボベンゾキシ-L-リジン)の溶液中における単位長当りの重量 M_q , 断面の回転半径 $\langle Sq^2 \rangle^{1/2}$ をX線小角散乱により求めた。溶媒としてジメチルホルムアミド, ピリジン, *m*-クレゾールおよびヘキサメチルホスホリック・トリアミドを使用した。 M_q の値から, この高分子は上記の溶媒中で α -ヘリックス形態を取っていることがわかった。 $\langle Sq^2 \rangle^{1/2}$ の値は*m*-クレゾール, ジメチルホルムアミド, ピリジン, ヘキサメチル・ホスホリック・トリアミドの順に増加した。 $\langle Sq^2 \rangle^{1/2}$ の理論計算より, ヘキサメチル・ホスホリック・トリアミド中では側鎖は中位に伸びていること, *m*-クレゾール中ではゆるく主鎖に接触していること, またジメチルホルムアミドとピリジン中では両者の中間のコンホメーションを取っていることがわかった。

Kinetics of the Helix-Coil Transition of Polypeptides

石割和夫, 中島章夫

Macromolecules

11, 785~792 (昭 53)

ポリペプチド分子鎖のヘリックス・コイル転移における平均緩和時間を一次元IsingモデルによるGlauber理論を展開させて評価した。転移の臨界低速化は全残基に対して, 転移中点近くで示され, 分子鎖内では中央部分の残基において最も著しいことが示された。従って, 平均緩和時間は分子鎖内の残基の位置によって異なってくる。残基の平均緩和時間の計算にはNMRスペクトル・データと計算曲線との重ねあわせによって検討された。その結果, NMRスペクトルにおいてあらわれる α -CHの二本のピークは, ポリペプチド試料の分子量分布によるものであることが示された。

Theory of tagged polymer method in small-angle X-ray scattering

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫

Colloid & Polym. Sci.

256, 651~658 (昭 53)

濃厚溶液および未希釈状態における高分子の1本の分子鎖のコンホメーションが, X線小角散乱における無秩序にラベルした高分子の使用によって求められることを示した。この無秩序にラベルした高分子というのは, 分子鎖に沿ってランダムな位置に重原子を置換したものである。X線の過剰散乱強度は, ラベルした高分子とラベルしない高分子の混合物の溶液(またはバルク)の散乱から等しい濃度のラベルしない高分子の溶液(またはバルク)の散乱を差し引いて求める。このようにして得た過剰散乱には散乱振巾の交叉項が含まれており解析の障害となる。これらの交叉項を実験的に評価する方法およびこれらが無視できる条件を提出する。

Formation of Polyelectrolyte Complex of Heparin with Aminoacetalized Poly(vinyl alcohol)

原 正典, 中島章夫

Polymer J.

10, (1)37~44 (昭 53)

水溶液中におけるヘパリン(Hep)とアミノアセタール化したポリビニルアルコール(PVAA)の高分子電解質複合体の生成を濁度, メタクロマジー, 誘起CDの測定によって追跡した。3つの結果が得られた(a)水溶液中でのHep-PVAA複合体は混合条件によって固一液平衡もしくは均一溶液の状態で存在する。(b)HepとPVAAの反応は完全に化学量論的であるとはいえない(c)Hepの規則構造は低いpH領域で, 一部が複合体生成によってこわれる。

Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization of γ -Benzyl-L-Glutamate and L-Valine *N*-Carboxyanhydrides

石割和夫, 林 寿郎, 中島章夫

Polymer J.

10, (1)87~91 (昭 53)

トリエチルアミンを開始触媒とする γ -ベンジル-L-グルタメートとL-バリンとから成る二次分系NCA

の共重合の初期モノマー反応性比を求めた。重合はジオキオン、塩化メチレン等量混合系、25℃で行なった。反応性比の算出には従来からの微分法のはかに、Skeist式の展開による収率-共重組成関係式と実験プロットとの重ねあわせによる評価を行なった。共重組成決定には、アミノ酸分析、元素分析とあわせて、紫外吸収および赤外吸収スペクトルによる解析を行ない、これら各方法で得られた結果は、いずれも良好な一致がみられた。最終的に、 r_1 (アーベンジール-L-グルタメート)=2.96および r_2 (L-バリン)=0.17が得られた。

Effect of Ethanol on Alkali and Acrylonitrile Treatments for Cotton

平井諒子, 中島章夫, 辻和一郎
Polymer J.
10, (3) 247~252 (昭 53)

木綿繊維を5.4*N*-カセイソーダのエタノール-水混合溶液(容積比30:70)で前処理し、アクリロニトリルでシアノエチル化し、その結晶構造をX線法により調べた。5.4*N*-カセイソーダ水溶液を使用してシアノエチル化した木綿繊維の結晶構造と比較した所、カセイソーダ水溶液にエタノールを添加した場合には、セルロースのアクセシビリティが増大し、X線プロファイルの顕著なブロードニングを示すことが明らかとなった。さらに、木綿布のアルカリ-アクリロニトリル処理の場合におけるエタノール添加効果についても同様の検討を加え、それらの物性挙動を考察した。

Unperturbed Chain Dimensions of Copolymers. I. Application of the Rotational Isomeric Method to Copolymers

岡 勝仁, 中島章夫
Polymer J.
10, (4) 465~472 (昭 53)

共重合体の非摂動二乗平均回転半径の計算式が、回転異性体モデルを用いて、以下に述べる2つの場合について得られた。1) 高分子鎖の構成単位的全質量が、各構成単位内の骨格原子上に集中している場合。2) 各構成単位の質量中心が、骨格原子上になく、質量が骨格原子のまわりに分布している場合。

Crystalline Structure of Polynosic and Cuprammonium Rayon Treated with Alkali and Acrylonitrile in the Presence of Ethanol

平井諒子, 中島章夫
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
56, (2) 49~55 (昭 53)

再生セルロースであるポリノジックおよび銅アンモニアレーヨン繊維を5.4*N*-カセイソーダのエタノール-水混合溶液(容積比30:70)で前処理後、シアノエチル化し、その結晶構造をX線法により調べた。セルロースの結晶構造に関する限り、シアノエチル基の効果は、再生セルロースと木綿の間には顕著な相異は認められなかった。

Phase Relationship of Rodlike Polymer, Poly(*p*-phenyleneterephthalamide), in Sulfuric Acid - Water System

中島章夫, 平井敏郎, 林 寿郎
Polymer Bulletin
1, 143~147 (昭 53)

典型的な棒状高分子モデルと考えられるポリ-*p*-フェニレンテレフタルアミド(PPTA)をとりあげ、棒状高分子の相平衡について検討した。溶媒系としては、硫酸-水系を用いて、高分子(1)-溶媒(2)-非溶媒(3)の三成分系相図を求めることにより、Floryの棒状分子に関する相平衡理論式の適用性について実験的に考察した。種々の異なる分子量の試料について比較検討し、Flory理論式のA-pointが実験値と良く合致し、Flory理論式の妥当性が半定量的に認められた。さらに、偏光顕微鏡観察により、等方性領域、異方性領域および共存領域のそれぞれについての状態が実験的に確かめられた。

A Study of the Influence of the Equation of State on the Thermodynamics of *n*-Alkane Systems

李 璋雨, 藤沢幸一, 浜田文将, 中島章夫
Rep. Prog. Polym. Phys. Japan
21, 217 (昭 53)

新しいFlory理論と実験の間にはまだ不一致が残っているため、我々はその誤差の原因を次の二つの方法で求めようとした。即ち一つは自由体積セル模型(free volume cell model)と違う別の剛体部(以

下では F. H. N 式と称する)の導入で、つぎは van der Waals 仮定と違う配位エネルギー-体積関係の研究である。したがって、式 $E_0 = 21V_m$ (ここで E_0 は配位エネルギー、 V は体積、 α は定数) においての m の値として 1.0 ~ 1.2 (これは n -alkane 系の測定値に近い) を用いて、F. H. N 式と Flory 式を利用して、 n -alkane 系の単体の特性体積 (V^*) と特性温度 (T^*) 及び二成分系である n -C₆+ n -C₁₆ の混合による過剰エンタルピー (ΔH_M)、過剰化学ポテンシャル ($\mu_1 - \mu_1^0$)^E と体積変化 (V^E) に対して、理論と実験を比較検討した。又 Flory 式の適用に必要な交換エンタルピー因子 (X_{12}) の評価に要求される Γ 値 (末端基効果の考慮の時) としては V^E の実験値に合わせられたのを使用した。この結果、 n -C₆+ n -C₁₆ 系の化学ポテンシャルに対して F. H. N 式と Flory 式の両方に対して同じく m と共に実験と理論のより良好な一致がみられた。

Structure and Mechanical Properties of Poly(γ -methyl-D,L-glutamate) Films

林 寿郎, 久後行平, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys., Japan
21, 581~584 (昭 53)

ポリ- γ -メチル-D, L-グルタマート (PMDLG) およびポリ- α -メチル-D-グルタマート (PMDG) 膜の高次構造、力学的性質に及ぼすキャスト条件の影響について検討した。溶媒系としては、クロロホルム-トリフルロエタノール系 (α -ヘリックス溶媒) およびギ酸-トリフルロ酢酸 (β -型溶媒) をとり上げて比較検討を行ない、後者の溶媒系からキャスト製膜すると、分子鎖が β -構造を一部形成することが明らかとなった。 β -構造の形成は、キャスト温度の低下、キャスト速度の低下により促進され、PMDLG の方が PMDG よりも β -形成が容易であることが示された。さらに膜の力学測定により、ヤング率 (E) は、 β -鎖膜の方が α -膜よりも増大し、その傾向は β -鎖含量の増大に伴って上昇した。さらに膜の透水性挙動から、 α -PMDLG 膜は α -PMDG 膜に比べて水透過性が著しく低下することが示され、膜における分子鎖との相互作用の効果について考察が加えられた。

The Role of the Configurational Energy - Volume Relationship in the Thermodynamics of n -Alkane Systems

李 璋雨, 浜田文将, 中島章夫
京阪論叢
3, 109~134 (昭 53)

Flory の状態方程式では、液体の配位エネルギー-体積関係式、 $E_0 = -\alpha/V_m$ (ただし、 E_0 は配位エネルギー、 V は体積、 α は定数)、において $m=1.0$ が採択されている。しかし、 n -alkane 系においては、 $m=1.1$ が報告されている。ここで、われわれは m が一般的な値を持つ時の Flory 式を導いて、 n -alkane 系に対して $m=1.0$ から $m=1.2$ までの値を使用して単体の特性体積 (V^*) と特性温度 (T^*)、又二成分系である n -C₆+ n -C₁₆ と n -C₇+ n -C₁₆ 系の混合による過剰エンタルピー (ΔH_M)、過剰化学ポテンシャル ($\mu_1 - \mu_1^0$)^E 及び体積変化 (V^E) に対して理論と実験を比較検討した。なお、末端基効果を考慮する Flory 式中の交換エンタルピー因子 (X_{12}) の評価に必要な Γ 値としては、 ΔH_M と V^E の実験値に合わせて得られた直、即ち $m=1.0, 1.1$ と 1.2 に対してそれぞれ $\Gamma=1.4, 1.5$ 及び 1.6 を利用した。この結果、 n -C₆+ n -C₁₆ と n -C₇+ n -C₁₆ 系の ($\mu_1 - \mu_1^0$)^E に対しては、 m が増加するとともに実験と理論の一致がかなり向上される事が明らかとなった。

Intramolecular Exciplex Formation in Oriented Polymer Solid Matrix

西尾嘉之, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 389~392 (昭 53)

カルバゾル環 (CZ) とテレフタル酸メチルエステル基 (TPM) とがメチレン鎖を介して結合された化合物、CZ-(CH₂)_n-TPM ($n=1\sim5$) の分子内エキシプレックス発光および CZ の蛍光消光を、ポリ塩化ビニル皮膜中で研究した。

未延伸皮膜中の各化合物の発光スペクトルは、分子内蛍光消光がメチレン鎖長 (n) に大きく依存することを示し、また皮膜を一軸延伸した時、 $n=4, 5$ については CZ のモノマー蛍光の割合が増加したが、鎖長の短い $n=2$ では顕著な効果がみられなかった。以上の事実は、蛍光消光の作用領域に対して、剛体球的なモデルを用いてよく説明される。

また、これらの現象は逆に、高分子皮膜の変形過程に

おける分子鎖内の距離の変化に関する情報を提供するプローブとして、応用可能なことを同時に示唆するものである。

Excimer Emission of Poly(2-vinyl-naphthalene) Dispersed in Polystyrene Matrix

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 393~396 (昭 53)

種々の分子量のポリ(2-ビニルナフタレン)及びビニルナフタレン-スチレン共重合体をポリスチレンフィルム中に分散させ、その発光特性を観測した。ゲスト分子の濃度を0.2~0.3%程度にし、フィルム中における分子内での励起エネルギー緩和過程、特にエキサイマー形成効率を見た。分子量の増加とともに著しいエキサイマー形成効率の増加が見られたが、同一条件下で二量体、三量体モデル化合物はエキサイマー発光を全く示さなかった。この現象は次の二つのエキサイマー形成過程を考えることにより解釈できる。①ポリマー鎖上の隣接するナフタレン基が一定確率でエキサイマー site を形成する。②励起エネルギーが分子鎖上を移動しエキサイマー site に達する。分子量によるエキサイマー形成効率の変化から、エキサイマー site 形成確率及びエネルギー移動速度を評価した。

Fluorescence Characteristics of 2-Anthrylamine in Reversed Micellar Systems

西本清一, 布村良夫, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 397~400 (昭 53)

2-アミノアントラセン(2-AA)をプローブとする蛍光法を応用することによって、逆ミセル内部の極性官能基がつくる静電場の作用を明らかにしようとした。純溶媒中における2-AAの蛍光スペクトルのストークスシフトは溶媒の極性ととも増大した。シクロヘキサンのような無極性溶媒に極性の高いエタノールを数容量%添加することによって、2-AAの蛍光スペクトルは著しくストークスシフトし、シフト量はエタノールの添加量とともに急激に増大した。この系では2-AAにエタノールが選択的に溶媒和したものと考えられる。2-

AAのシクロヘキサン溶液に逆ミセルを形成する界面活性剤のポリオキシエチレン(10)ノニルフェノールを添加した場合には、シクロヘキサン相からの蛍光以外に、ミセル相からと考えられる蛍光が長波長側に観測され、ミセル相内部が極性の高い雰囲気にあることが明らかとなった。また、界面活性剤の添加量とともに、シクロヘキサン相からの発光量が減少し、ミセル相からの発光量が増大した。このことから2-AAの両相への分配に関する知見が得られた。

Excimer Emission of Pyrene in Micellar Systems (III) Further Studies on the Distribution of Pyrene Molecules

佐野裕章, 西本清一, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 401~404 (昭 53)

ミセル水溶液中に可溶化されたピレンの発光は系の微視的環境に応じてモノマー蛍光、エキサイマー蛍光を示す。前報でモノマー蛍光の減衰曲線よりミセル相に1個存在する分率が求められる事、この分率はBose-Einstein統計より得られる分布関数によく対応する事を報告した。本報告では、ミセル濃度、系の温度を変化させると、この分率がMaxwell-Boltzmann統計より得られる分布関数でよく説明出来るような結果が得られる事が示された。この分配様式の変化はピレンがミセルから他のミセルへ移り変わる時間間隔に依存していると考えられる。

エキサイマー発光に関しては、モノマー発光より得られる分布関数を用い、ミセル相にピレンが2個及び3個可溶化した場合のモノマー蛍光、エキサイマー蛍光の量子収率比を求めた。この比はエキサイマー形成の動力学的より3個の系は2個の系の2倍の値を示すはずであるが、得た値は2~3倍であり、拡散律速で形成するより多くのエキサイマー形成がなされており、ミセル内でのエネルギー移動が存在する事が示唆された。

Rotational Depolarization of Fluorescence of Perylene Derivatives in Solution

村瀬繁満, 鈴木靖朗, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 405~408 (昭 53)

蛍光偏光解消法の高分子系への応用のための基礎的研究

究として、本報告では蛍光性プローブ、ペリレン、1-アルキルペリレン、3-アルキルペリレン(アルキル鎖長は $C_2 \sim C_{18}$)の希薄溶液中での分子運動を時間分割及び定常的蛍光偏光解消法で測定した。その結果、蛍光性プローブは一定の遷移モーメントをもつので試料分子へのプローブの結合位置(1置換か3置換)が重要であること、運動モードについてはペリレン、1-エチルペリレン、3-エチルペリレンは異方性を示すが、3-ブチル基よりも長鎖をもつペリレンでは等方性であること、分子運動の緩和時間については鎖長が長くなるに従って飽和する傾向を示すことが分った。

Infrared Emission from High Polymers (II)

藤本徳治, Tran Cong Qui, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 409~412(昭 53)

熱的に振動励起された分子はその緩和の一過程として発光過程を有する。ここでは高分子薄膜が放出する赤外発光を分光測定し、薄膜の有する物理化学的諸性質と赤外発光スペクトルとの関連を研究する目的で、微弱な赤外発光スペクトルを精度高く測定可能な装置の開発を試みた。KBrの窓を有する試料室に入れられた試料は熱風で加熱され、熱電対で温度測定される。試料からの発光は回転セクターで変調された後、分光され、InSb赤外検知器を用いて電気信号に変換される。電気信号は、回転セクターの変調周波数を参照信号として、ロックインアンプで増巾の後、レコーダーに記録される。一方、試料室の背後には、液体窒素で冷却された黒体を置き発光強度測定の原点とした。この装置を用いてポリスチレンフィルム(厚さ $30\mu m$)の発光スペクトルを、 $100^\circ C$ において波長分解能 $80cm^{-1}$ で測定することが出来た。

Infrared Emission from High Polymers (III)

藤本徳治, Tran Cong Qui, 西島安則
Repts. Progr. Polymer
Phys. Japan
21, 413~416(昭 53)

分子の振動励起状態はその励起エネルギー緩和機構の一つとして、赤外発光過程を有する。我々は先に述べた様に、高感度赤外発光分光光度計を完成させたので高分子の赤外発光に関する二三の予備的な測定を行った。

ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の二高分子の薄膜について、その赤外発光強度の温度依存性を室温 $\sim 100^\circ C$ の温度範囲で測定した。測定対象とした発光バンドは、 $3000cm^{-1}$ 附近のC-H伸縮バンド及び $1900cm^{-1}$ 附近に存在するベンゼン環の倍音に相当する発光について測定を行った。いずれの発光も発光強度の対数値は温度の逆数と良い直線関係を示し、各試料についてそれぞれの発光バンドに特有の活性化エネルギーが得られた。

Intramolecular Fluorescence Quenching and Exciplex Formation in the (Carbazole)-(CH₂)_n-(Terephthalic Acid Methyl Ester) System

波田野義比古, 山本雅英, 西島安則
J. Phys. Chem.
82, 367~370(昭 53)

稀薄溶液における(カルバゾール)-(CH₂)_n-(テレフタル酸メチルエステル)系($n=1\sim 10$)の分子内蛍光消光とエキサイプレックス発光を調べ、分子のコンホメーションと分子運動について研究した。

$n=1$ と2の試料ではメチレン鎖の熱運動に関係しない静的蛍光消光が起り、 $n=10$ では動的蛍光消光がみられた。 $n=3, 4, 5$ の試料では両機構による蛍光消光が起った。分子内エキサイプレックスは両消光機構を通じて形成されるが、特に $n=3$ では有利であり、強いエキサイプレックス発光がみられた。エキサイプレックス形成過程の活性化エネルギーは $n=1, 2$ では零であるが、それより長鎖の試料では鎖長が長くなるにしたがって大きくなり、 $n=10$ では $3.2kcal/mol$ (溶媒粘度のそれは $1.8kcal/mol$)であった。これらの現象はカルバゾリル基からアクセプター基への電子移動の作用半径が大きいためであるとして説明された。

Intramolecular Excimer of Di(1-pyrenylmethylenecarbonyl) Alkanes

山本雅英, 五色慶悟, 金谷利治, 西島安則
Chem. Phys. Lett.
56, 333~335(昭 53)

分子鎖運動を研究するために $PyCH_2OCO(CH_2)_nCOOCH_2Py$ ($n=0\sim 22$, Pyは1-ピレニル基)の稀薄溶液における分子内エキサイマー発光を定常光励起の下で研究した。

分子内エキサイマーは片末端基が励起され、その寿命

のうちに他末端基と衝突するときに形成され、エキサイマー発光を示す。鎖長が長くなるに従ってエキサイマー発光量子収率 (Φ_D) は減少し、モノマー発光量子収率 (Φ_M) は増大した。低温領域にあたる -20°C 以下で、両末端基の衝突頻度を示す Φ_D/Φ_M と鎖長の関係をみると、 Φ_D/Φ_M は鎖長とともに単調に減少した。 Φ_D/Φ_M の温度依存性から活性化エネルギー約 5 kcal/mol が得られた。低分子ピレンの分子間エキサイマー形成速度の活性化エネルギー 3.6 kcal/mol と比べて $1.4\sim 1.6\text{ kcal/mol}$ 大きい、これは分子内エキサイマーを形成するための鎖のコンホメーション変化のエネルギー障壁に帰せられた。

光発光現象による分子内末端基間相互作用の研究

山本雅英, 西島安則
日本化学繊維研究所講演集
85, 67~80 (昭 53)

分子鎖両末端に励起一重項状態で相互作用する基を導入し、その片末端基を光励起し、その基が示す光発光現象 (分子内蛍光消光, 分子内エキサイマー発光, 分子内エキサイプレックス発光) 挙動を観察することにより、分子鎖運動を研究する方法の原理と、それを適用した系 (分子内エキサイマー系: $\text{PyCH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_2\text{Py}$, $n=0\sim 22$, Py は 1-ピレンニル基; 分子内エキサイプレックス系: $\text{CZ}(\text{CH}_2)_n\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_3$, $n=1\sim 10$, CZ はカルバゾリル基) の特徴、及びこれらの系について得られた研究成果の概略について述べている。得られた主な知見は分子内両末端衝突速度と鎖長の関係及び衝突速度の温度依存性から求められた活性化エネルギーと鎖長の関係などである。両実験系では異なるプローブを用いているので、異なる時間尺度及び異なる相互作用半径で分子鎖運動を観察していることになることを指摘している。

蛍光と高分子

西島安則
光化学
2, 73~79 (昭 53)

蛍光の発光特性の解析から、高分子系における分子運動や分子配向挙動についての知見を得る研究方法としての蛍光法の展開について述べ、最近のナノ秒域あるいはサブ・ナノ秒域での時間分解測光の進歩による新しい発

展を論じた。具体的な研究課題として、蛍光の偏光解消過程の時間分解測定による分子回転緩和時間の解析の原理とそれを応用した高分子鎖ミクロブラウン運動の研究、蛍光の偏光特性の三次元的分布の解析による分子配向挙動の研究手法とそれによる高分子固体での分子配向や配向緩和と物性との関係についての研究、そして、蛍光の消光とエキサイマーやエキサイプレックスの発光解析による二分子過程による電子励起エネルギーの緩和過程の研究と分子鎖コンホメーションの緩和についての研究への応用について現状と将来への展望について述べた。さらに、電子励起エネルギーの緩和における高分子場の特性に関する今後の研究の展開について論じた。

剪断 (ずり) 応力下の結晶化と結晶形態

片山健一
繊維学会誌
84, 63~69 (昭 53)

配向結晶化は高分子の加工工程で重要な役割を果たす現象であるが、まだ十分には解明されていない。この論文は等温、等応力下でずり流動中の高分子系について、偏光光散乱、X線テレビシステム、偏光顕微鏡による結晶化過程の連続的観察について述べたものである。その結果、X線的に結晶化が認められる以前に、過渡的な中間状態が非晶相の中に流れ方向に細長い島状に現われることを見出し、これが構造形成上重要な意味をもつことを明らかにした。

A Crystal-Structural Comparison of Polyethylene with n-Paraffins: I. Effects of the Crystal Surface on the Crystalline Core

河口昭義
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
56, 68~79 (昭 53)

この研究はポリエチレンと化学的にも結晶学的にも同族である n-パラフィンの研究を通して、ポリエチレン結晶の構造を解明しようと企てたものである。n-C₃₆H₇₄ の (200)_g 面間隔は単斜晶系 (Mo11) から斜方晶系への相転移によっても、n-C₃₂H₆₆ とか n-C₃₅H₇₂ との混晶形成によっても増大する。この面間隔の増大は末端メチル基の結晶表面における充填様式の変化によって、もたらされたものである。未処理のポリエチレン結晶の面間隔は結晶が厚いほど小さい。しかし、溶液から作成したポリエチレン結晶の厚みを熱処理によって

増大させると、厚みが $180\text{\AA}$ から $220\text{\AA}$ の間では、面間隔は厚みの増大につれて増えることが分った。ポリエチレン結晶の面間隔は二つの効果によって影響され、一つはラメラ表面での分子鎖折りたたみ部のコンホメーションな歪であり、他の一つはかき高い折りたたみ部分の相互作用である。

Refined NMR Analysis of the Phase Structure of Solution-Crystallized Linear Polyethylene

堀井文敬, 北丸竜三
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.
16, 265~270 (昭 53)

溶液から結晶化させた直鎖ポリエチレンは分子量に無関係に特有な相構造をもつことがNMRスペクトル解析によりわかった。ラメラ状の微結晶は約85%の結晶性物質と約15%の非結晶性表面層より形成されている。この微結晶表面層を形成する非晶質の分子運動性は小さく、60℃のような高温になっても融体結晶化物の非晶成分に一般に認められるような液体的な分子運動は殆んど起り得ない。このような分子運動性の少ないことは、分子鎖の形態の自由度が極めて小さいことを示すものであり、その原因は希薄溶液からの特殊な結晶化様式を考察することによってよく理解できる。

高分子の相構造と広幅NMR

北丸竜三
化学の領域(南江堂)
32, 15~30 (昭 53)

高分子の結晶構造の特徴、多相構造を一般的に議論した。広幅NMRスペクトルはスピン間磁気双極子相互作用を通じて、この高分子の多相構造をよく反映する。この点に着目して最近、ポリエチレン、ナイロン6、ポリエチレンテレフタレート、セルロース繊維などに対して行なったスペクトル解析を簡単に紹介し、これら各種高分子材料の相構造の特徴をレビューした。

NMR Approach to the Phase Structure of Linear Polyethylene

北丸竜三, 堀井文敬
Advances in Polymer Science
(Springer-Verlag)
26, 137~178 (昭 53)

直鎖状ポリエチレンに対するプロトンNMRスペクトルを一般的に考察し、その融解状態および希薄溶液、融体より結晶化させた部分結晶化試料の多様な相構造に対する最近のわれわれの研究を紹介した。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 36

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 36, 1979)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第36回講演集

昭和54年10月10日 印刷

昭和54年10月15日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行日 岡 本 道 雄

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 36

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 36)

October 1979