

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 3 7 集

昭 和 5 5 年 1 0 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 3 7 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 37
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 37)

October 1980

昭和55年10月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 37集

〔第37回講演会：日時・昭和54年10月17日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

高分子固体の赤外発光	(1)
京大工学部 高分子化学教室	○藤 本 徳 治 西 島 安 則
スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の高温におけるレオロジー	(15)
京大工学部 高分子化学教室	○升 田 利史郎 来田村 実 信 小野木 重 治
希薄水溶液のゼラチンの表面張力とコンホメーション	(23)
京大工学部 高分子化学教室	○佐 藤 弘 子 中 島 章 夫 Fritz-Haber-Institut der MPG K. Ueberreiter
ウレタンフォームスクラップの簡易再生法	(35)
愛知工業大学	○岡 本 弘 稻 垣 慎 二 古 川 淳 二
スピラベル法による，部分架橋した長鎖アルキルポリエチレン イミンの水中での形態	(49)
京大工学部 高分子化学教室	○宍 戸 昌 彦 今 西 幸 男 ノースウエスタン大学 I. M. klotz
3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドを一成分とする 共重合体の合成と膜機能	(59)
京大工学部 石油化学教室	○清 水 剛 夫 福 井 謙 一
スチレンの放射線溶液重合	(69)
京大名誉教授	桜 田 一 郎
テレフタル酸系ポリエステル相構造と分子運動性	(85)
京大化学研究所	○北 丸 竜 三 堀 井 文 敬 平 井 諒 子 京大石油化学教室 鈴 木 俊 光
イオン性生体高分子希薄溶液における溶質分布の規則性	(91)
京大工学部 高分子化学教室	○伊 勢 典 夫 大久保 恒 夫
酸性触媒による不飽和炭化水素のオリゴメリゼーション	(101)
京大工学部 高分子化学教室	○東 村 敏 延 沢 本 光 男 長谷川 洋 日 座 操
研究報告抄録	(115)

高分子固体の赤外発光

藤本徳治，西島安則*
T. Fujimoto Y. Nishijima

1. 緒 論

高分子にかぎらず一般に分子は数多くの振動モードを有しており、通常それらのモードはある平衡分布関数に従って熱的に励起されている。この振動励起状態は物質の物理的性質、たとえば熱的性質を決定する重要な要素であるばかりでなく種々の化学反応における反応中間体としても重要な役割を演ずることはよく知られている。すなわち固体の比熱あるいは熱伝導は系に存在する振動励起状態の分布や振動の非調和項の大きさがそれらの物性を決定する上で重要な役割をはたしている。又、化学反応においては分子間衝突により生成する振動励起状態が反応種となる熱反応、特に熱分解反応は勿論のこと光化学反応においても光吸収に続く過程で生成する振動励起状態を経過する反応機構が存在することが知られている。さらに最近では強力な赤外線レーザーを励起光源とし、特定の振動モードを選択励起して化学反応を開始させる新しい光化学も盛んになって来た。

この様に物性、反応両面に於て見のがすことが出来ない重要な振動励起状態に関するこれまでの研究の多くはある限られた分野で行われて来た。たとえば気体力学の面から衝撃波管を使用した気体分子の衝突による振動エネルギー移動に関する研究や、気相反応において過剰エネルギーの生成分子の各運動の自由度への分配、具体的な振動モードを考慮に入れた単分子反応速度定数の理論式(RRK M理論)等を挙げることが出来る。最近では赤外線レーザーを利用して振動励起状態の緩和挙動を励起状態からの発光を観測することにより直接研究することも盛んになって来た。これらの研究は大部分希薄気相におけるもので、これは分子間の衝突を極力おさえ振動緩和機構を単純化するための方策である。

一方これらの研究とは全く別の角度から、黒体輻射に関する研究が古くより行われている。これは物質に存在する振動子と空間に存在する電磁波とが平衡状態にある時の発光スペクトルに関するものでPlanckにより導出された有名な理論式がある。それによればこの黒体輻射条件があてはまる場合は発光スペクトルは物質によらず一定で温度のみの関数となる。振動励起状態に関するこれら従来の研究でも発光測定を軸としたものが多いが、やはり振動励起状態に関するより直接的な知見を得ようとすれば励起状態が発する赤外領域に観測される発光を分光測定あるいは時間分割測定するのが最も適した方法であろう。

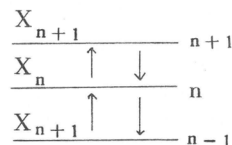
我々は高分子固体内部に生成する振動励起状態とその固体物性との間の相関に興味を持ち、高分子固体の放出する赤外発光を観測し系中の振動励起状態に関する知見を得るべく研究を行って来た。ここでは振動緩和の理論について述べた後、新たに試作した赤外発光分光光度計について述べ、続いてそれを使用して行った研究の二三の成果について述べる。¹⁾

* 京都大学工学部高分子化学教室

1・1 振動励起状態の緩和過程

n 個の原子から構成されている分子は一般に $3n-6$ 個 (直線分子の場合, $3n-5$ 個) の振動のモードを有する。それぞれの振動モードに関して分子が持ち得るエネルギーは量子化されており、エネルギー準位が定義されることは衆知のことである。これらのエネルギー準位間の遷移は系に作用する種々の摂動により引き起こされる。すなわち電磁波の存在や分子・原子等との衝突などである。ここでは分子の振動として調和振動子モデルを使用し分子間の衝突による相互作用及び電磁波の存在下での振動レベル間の遷移について簡単に考察を加えて見る。^{2, 3, 4)}

今、振動エネルギー準位 n を考え、その前後の準位を $n-1$, $n+1$ とする。又、それぞれの準位に存在する分子の分率を X_{n+1} , X_n , X_{n-1} と表わす (但し $\sum_n X_n = 1$)。最初に衝突のみによる遷移を考える。と X_n の時間変化は大過剰の熱浴分子の存在下で次式の様に表わせる。



$$\frac{dX_n(t)}{dt} = k_{10} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

ここで k_{10} は振動エネルギー準位 1 と 0 間の衝突による遷移確率, $\theta = h\nu/kT$ である。

次に分子間の衝突が無視出来て輻射による緩和のみを考慮して良い場合には次式が成立する。

$$\frac{dX_n(t)}{dt} = \frac{A_{10}}{\theta} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

但し A_{10} はアインシュタインの A 因子で振動準位 1 から基底状態への自然輻射過程の速度定数である。

衝突による緩和と輻射による緩和が共存している場合の緩和方程式は上述の 2 式の和として、次式の様に書ける。

$$\frac{dX_n(t)}{dt} \{ k_{10} + \frac{A_{10}}{\theta} \} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

この微分方程式を解いて X_n の時間変化を求めるわけであるが、このとき $X_n(t)$ を $U(y, t)$ という連続の分布関数に置き換える。即ち、

$$U(y, t) = X_n(t) \quad (\text{但し } n \text{ は } y \text{ の整数部とする})$$

Rubin と Shuler によると $U(y, t)$ は次の様に書くことが出来る。

$$U(y, t) = \theta e^{-\theta y} \sum_{r=0}^{\infty} a_r L_r(\theta y) e^{-r(k_{10}\theta + A_{10})t}$$

ここで $L_r(\theta y)$ は r 次の Laguerre の多項式である。又、 a_r は

$$a_r = \int_0^{\infty} f(y) L_r(\theta y) dy$$

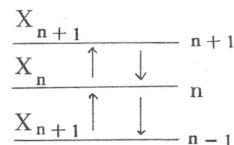
ここで $f(y) = U(y, 0)$, すなわち時刻零での初期分布を表わす。上で得られた $U(y, t)$ は $f(y)$ という初期分布から出発して時刻 t に於て y , $y+dy$ 間のエネルギー準位に存在する分子の分率を与えている。例えば初期分布を δ 関数とすると、その緩和の挙動は第 1 図の様になる。すなわち最初 $\theta y = 10$ なるエネルギー準位にあった分子は時間が経過するにつれて広い分布に移行して行き、最終的にはボルツマン分布になって行く様子がよくわかる。この際の緩和速度は $k_{10}\theta + A_{10}$ に比例することになる。

ここまでは非平衡状態の振動分布から平衡状態の分布への緩和現象について述べて来たが、次に定常

1・1 振動励起状態の緩和過程

n 個の原子から構成されている分子は一般に $3n-6$ 個 (直線分子の場合, $3n-5$ 個) の振動のモードを有する。それぞれの振動モードに関して分子が持ち得るエネルギーは量子化されており、エネルギー単位が定義されることは衆知のことである。これらのエネルギー単位間の遷移は系に作用する種々の摂動により引き起こされる。すなわち電磁波の存在や分子・原子等との衝突などである。ここでは分子の振動として調和振動子モデルを使用し分子間の衝突による相互作用及び電磁波の存在下での振動レベル間の遷移について簡単に考察を加えて見る。^{2, 3, 4)}

今, 振動エネルギー準位 n を考え, その前後の準位を $n-1, n+1$ とする。又, それぞれの準位に存在する分子の分率を X_{n+1}, X_n, X_{n-1} と表わす (但し $\sum X_n = 1$)。最初に衝突のみによる遷移を考える



$$\frac{dX_n(t)}{dt} = k_{10} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

ここで k_{10} は振動エネルギー準位 1 と 0 間の衝突による遷移確率, $\theta = h\nu/kT$ である。

次に分子間の衝突が無視出来て輻射による緩和のみを考慮して良い場合には次式が成立する。

$$\frac{dX_n(t)}{dt} = \frac{A_{10}}{\theta} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

但し A_{10} はアインシュタインの A 因子で振動準位 1 から基底状態への自然輻射過程の速度定数である。

衝突による緩和と輻射による緩和が共存している場合の緩和方程式は上述の 2 式の和として, 次式のように書ける。

$$\frac{dX_n(t)}{dt} \{ k_{10} + \frac{A_{10}}{\theta} \} \{ n e^{-\theta} X_{n-1} - [n + (n+1) e^{-\theta}] X_n + (n+1) X_{n+1} \}$$

この微分方程式を解いて X_n の時間変化を求めるわけであるが, このとき $X_n(t)$ を $U(y, t)$ という連続の分布関数に置き換える。即ち,

$$U(y, t) = X_n(t) \quad (\text{但し } n \text{ は } y \text{ の整数部とする})$$

Rubin と Shuler によると $U(y, t)$ は次のように書くことが出来る。

$$U(y, t) = \theta e^{-\theta y} \sum_{r=0}^{\infty} a_r L_r(\theta y) e^{-r(k_{10}\theta + A_{10})t}$$

ここで $L_r(\theta y)$ は r 次の Laguerre の多項式である。又, a_r は

$$a_r = \int_0^{\infty} f(y) L_r(\theta y) dy$$

ここで $f(y) = U(y, 0)$, すなわち時刻零での初期分布を表わす。上で得られた $U(y, t)$ は $f(y)$ という初期分布から出発して時刻 t に於て $y, y+dy$ 間のエネルギー準位に存在する分子の分率を与えている。例えば初期分布を δ 関数とすると, その緩和の挙動は第 1 図のようになる。すなわち最初 $\theta y = 10$ なるエネルギー準位にあった分子は時間が経過するにつれて広い分布に移行して行き, 最終的にはボルツマン分布になって行く様子がよくわかる。この際の緩和速度は $k_{10}\theta + A_{10}$ に比例することになる。

ここまでは非平衡状態の振動分布から平衡状態の分布への緩和現象について述べて来たが, 次に定常

状態での発光強度について考察を加えて見よう。今簡単のために0および1という2準位間の遷移について考えることにする。0は基底状態のエネルギー準位、1は励起状態のそれとする。 X_0, X_1 はエネルギー準位0,1に存在する分子数、 k_{01}, k_{10} はエネルギー準位0から1あるいは1から0へ衝突によって誘起される遷移の速度定数、但し両者間には次の関係が成立している。 $k_{01}=k_{10}\exp(-E/kT)$ (E はエネルギー準位0, 1間のエネルギー差)。 B_{01}, B_{10}

はそれぞれ電磁波の吸収過程及び電磁波による誘導放出過程の速度定数、 A_{10} はエネルギー準位1から0への自然遷移速度定数とする。

今、エネルギー準位0,1間に平衡が成立しているとすれば、次式が成立する。

$$(k_{01} [M] + B_{01} \rho) X_0 = (k_{10} [M] + B_{10} \rho + A_{10}) X_1$$

但しここで $[M]$ は熱浴分子の濃度、 ρ は電磁波の密度を表わす。 X_1 と X_0 の比率 X_1/X_0 は次式で表わせる。

$$\frac{X_1}{X_0} = \frac{k_{01} [M] + B_{01} \rho}{k_{10} [M] + B_{10} \rho + A_{10}} \approx \frac{k_{01} [M]}{k_{10} [M] + A_{10}} \exp(-E/kT) \quad \left(\begin{array}{l} \text{但し電磁波による励起} \\ \text{は無視出来るとした。} \end{array} \right)$$

一方発光強度 I_{em} は $A_{10} X_1$ に比例する故に、

$$I_{em} = A_{10} X_1 = \frac{A_{10} k_{01} X_0 [M]}{k_{10} [M] + A_{10}} \exp(-E/kT)$$

発光の効率 $\phi = \frac{I_{em}}{k_{01} X_0 [M]}$ を求めると、(生成した励起分子のうち発光する割合)

$$\phi = \frac{A_{10}}{k_{10} [M] + A_{10}} \exp(-E/kT)$$

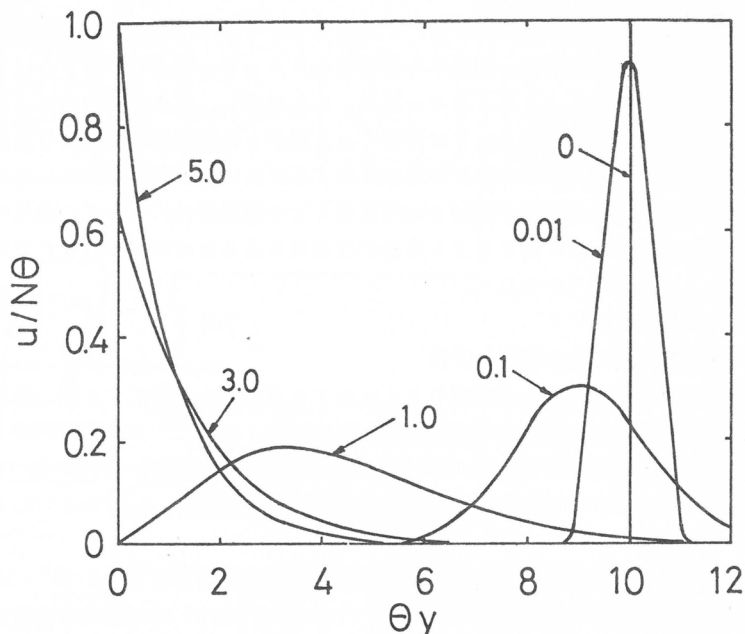


Fig 1 振動励起状態の緩和、 $\theta_y=10$ に δ 関数的に励起された調和振動子が最終ボルツマン分布に移行して行く時間変化を示している。図中の数字は $(k_{10}\theta + A_{10})t$ の値を示しており経過時間を $(k_{10}\theta + A_{10})$ の単位で計ったもの。縦軸は分布関数 U を θ , $N = \int_0^\infty f(y) dy$ で割った値。

となり、 A_{10} 、 k_{10} に温度依存性がないとすると $\log \phi$ は $1/T$ に比例の関係がありその勾配から求められる活性化エネルギーは、関係する準位間のエネルギー差 E に一致するはずである。ただここでは励起過程として衝突によるエネルギー移動のみを考慮し、電磁波の吸収による励起は無視出来るとした。又励起状態の緩和過程としては衝突による過程と自然輻射過程のみを考慮したが、現実の系では分子間、分子内に働く種々の相互作用が存在するが故に、緩和挙動はもっと複雑である。

以上簡単に振動励起状態の緩和と定常状態下での振動励起状態からの発光の動力学的取扱いについて述べ、振動励起状態に関するより直接的な知見を得るためには赤外発光の測定が有力な研究手法の一つであることを明らかにした。

1・2 赤外発光測定及び装置の試作

この章では分子の振動励起状態をよく反映する赤外発光を測定する際の問題点とそれらを考慮して新たに開発した赤外発光分光光度計について述べる。

定性的な理解を助けるために、赤外発光現象を電子励起状態からの発光、すなわち蛍光現象と簡単に比較して見よう。まず自然輻射過程の速度定数であるアインシュタインの A 因子について検討して見る。

吸収スペクトルの強度から推定した電子励起状態の A 因子は一般に $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ liter}$ である。一方振動励起状態のそれは $10^2 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ liter}$ 程度であり、赤外発光の速度定数は電子遷移のそれに比してはるかに小さいことになる。このことは振動励起状態の自然寿命は電子励起状態のそれに比してはるかに長いことを示唆している。この様に寿命の長い励起状態は容易に衝突などの相互作用をうけて失活しやすいと考えられる故、発光の強度も又それだけ弱いと考えることが出来る。この様な状況は振動励起状態を発光を通じて研究する際によく認識しておかなくてはならない。次に赤外発光測定上見のがしてはならない第2点として吸収スペクトルと発光スペクトルの重なりの問題がある。いわゆる蛍光発光の場合は一般に液相固相系では、内部転換過程が電子励起緩和に比して早いために吸収レベルと発光レベルではエネルギー値が異なり発光スペクトルは吸収スペクトルより低波数側にシフトして存在する 경우가多いが、赤外発光の場合は吸収発光両スペクトルは実際上一致している。これは振動励起レベルでの回転緩和が振動緩和とは $\sim$ 同程度の速度を有しているためである。そのために発光測定の際、試料による発光の再吸収を無視し得ず正しい発光スペクトルの測定は困難を伴うこととなる。それ故、試料は出来るかぎり薄いものを使用する必要がある、又、場合によっては試料厚さを変化させた実験から厚さ零に外挿して正しい発光強度なりスペクトルなりを推定する操作が必要となる。

以上の様な問題点を考慮に入れて我々は第2図に示した様な構成の赤外発光分光光度計を試作した。上述の発光の再吸収をさけるために、使用する試料の形状は出来るだけ薄い試料を使用することとし、高分子試料は $50 \mu\text{m}$ 以下のフィルムを試料とした。装置の測定感度および S/N 比はこれらの微弱な発光をも測定するに十分なレベルにある。

試料温度は室温から 150°C 近くまで調節可能である。測定波数域は $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ でこれは今回使用している赤外検知器が InSb 素子であることによる。検知器を例えば HgCdTe 素子のものに交換するだけで測定領域は 1000 cm^{-1} 以下にまで広げることが出来る。

試料（高分子の場合は上に述べた様なフィルム状、低分子固体試料は KBr ペレット、液体、気体試料はそれぞれに適した試料容器に入れて測定試料として供した）はアルミニウム製試料室に入れて加熱される。この試料室は $90 \times 60 \text{ mm}$ の KBr の窓を前後に有している。試料の温度を測定するために試料表面にごく細い熱電対をはりつけている。試料は比例制御方式により温度調節された熱風により加熱され、温度むらは $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内におさまっている。試料室の前面には水冷のスリットを置き分光器には試料からの発光のみが入射する様にした。水冷スリットを通過した光はアルミニウム製回転セクター

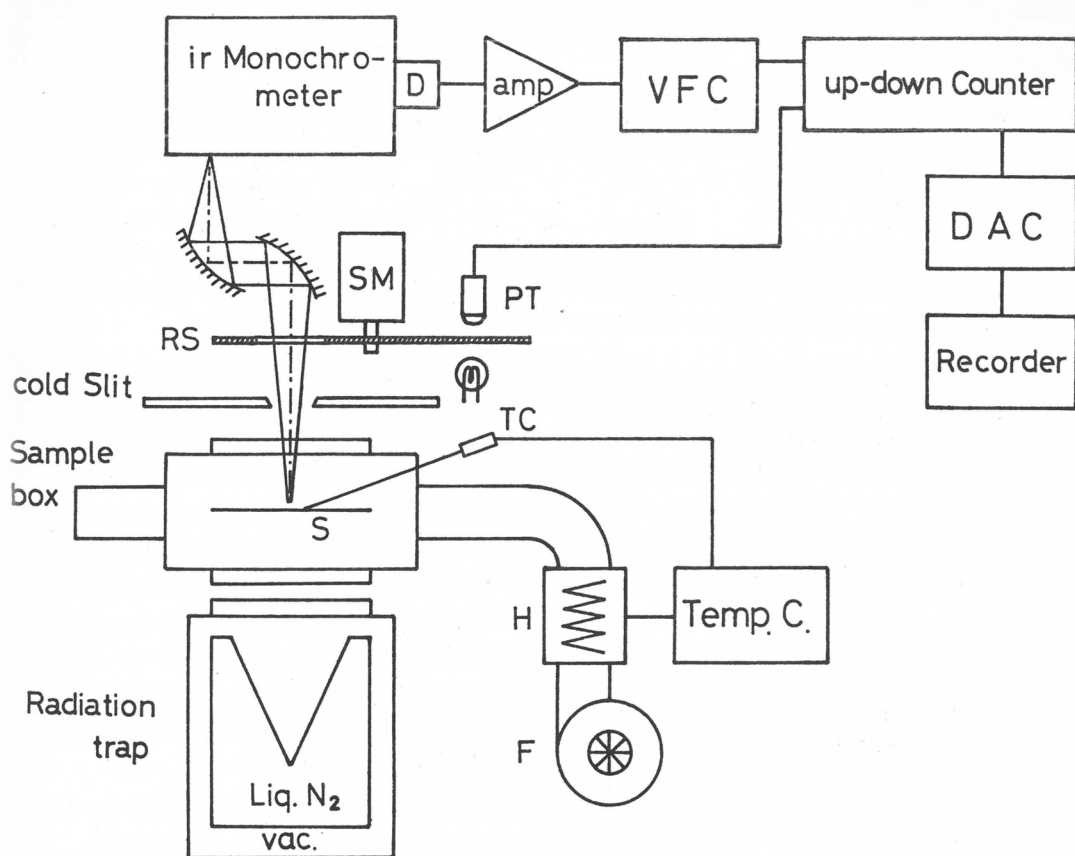


Fig 2 赤外発光分光光度計の概念図

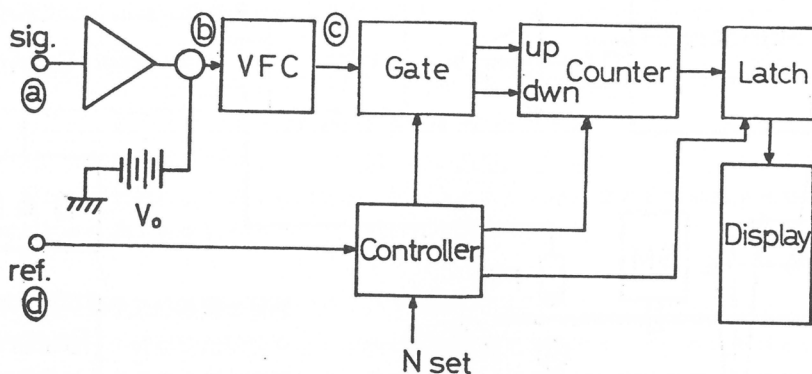
S : 試料, TC : 熱電対, H : ヒーター, F : ファン.

RS : 回転セクター, SM : シンクロモーター, D : 赤外検知器

VFC : 電圧周波数変換素子, DAC : デジタル-アナログ変換器

で変調され、平面鏡と凹面鏡によりダブルプリズム型の分光器の入射スリットに集光される。分光器を通過し分光された光は液体窒素で冷却された InSb 赤外検知器により電気信号に変換される。この出力信号は大量のノイズ成分を含んでいるために後で詳しく述べる様に回転セクターの変調周波数を基準として位相検波方式のシグナル処理を行い S/N 比を改善した後レコーダーに記録する。この装置は温度可変の黒体輻射光源を備えており装置の安定性の点検及び測定感度の波数依存性の測定等に使用する。赤外発光測定で困難な点の一つに赤外発光強度の零点を実際上どうして定めるかという問題がある。それは、如何なる物質も原理的には絶対零度以外では赤外領域には発光が存在するわけで赤外発光強度の絶対強度測定にはめんどうな問題となる。ここでは液体窒素温度に冷却可能な黒体炉を作り、その炉内部を近似的に発光強度零と見なして発光測定上の実際的な零点とした。この近似によって生ずる誤差は室温以上の温度における発光を研究する場合には実際上無視出来るものと考えられる。又、この 77 K 黒体炉は試料背後からの不必要な輻射をとりのぞくためにも有効で常に試料室背後に置いて測定を行った。この様にして測定される赤外発光は検知器により電気信号に変換された後デジタル方式の位相検波回路により信号処理を行いノイズに埋れた信号を検出する操作を行って

る。^{5, 6)} 我々の装置に採用したデジタル方式の位相検波回路について簡単に述べる。



BLOCK DIAGRAM

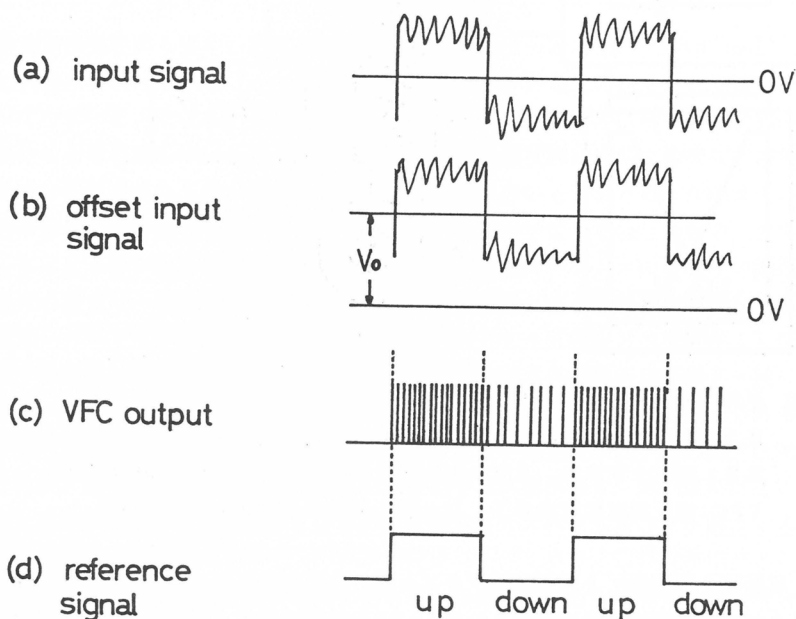


Fig 3 赤外発光分光光度計の信号処理方式

a, b, c, d は各点での信号波形を示している。

第3図のブロック図に示されている様に、InSb 検出器の出力はプリアンプにより約 60 db 増巾した後、電圧一周波数変換素子 (VFC) によりパルス列に変換される (図中 c 参照)。このパルス列は電圧に比例したくりかえし周期を有する。すなわちプリアンプの出力が大きいと密なパルス列となり電圧が低いと粗なパルス列となる。

このパルス列をアップダウンカウンタに入力し発光強度に比例したカウント数が適当な積算時間で得られる。すなわち回転セクターと同期して、セクターが開いた時は発光信号とノイズの和に比例したパルス数を加算しセクターが閉じている時はノイズのみに比例したパルス数を減算する。この操作を一定積算時間行くとカウンタには発光にのみ比例したカウント数が積算されることになる。もしノ

イズがランダム性のものであると原理的には信号の S/N 比は N 回の積算により $\sqrt{N}$ 倍だけ改善される。こうした処理された発光信号はD-A変換器によりアナログ信号に変換されレコーダーに記録される。

2 測定結果と考察

2・1 吸収スペクトルと発光スペクトル

前章ですでに述べたごとく振動励起状態に関係する吸収スペクトルと発光スペクトルは同一の波数領域に存在する。第4図に示した様にポリスチレンの赤外吸収スペクトルと発光スペクトルを比較すると、スペクトルの形は両者で大きく異っているがそれぞれの吸収・発光のピーク位置は一致していることが認められる。

吸収・発光両スペクトルの形が異っている原因は発光の強度を決定する因子として各振動モードの熱励起確率があるがこれが発光強度の決定に大きく関係してくるからである。ポリエチレンテレフタレートについても吸収・発光両スペクトルのピーク位置をより厳密に測定した。この測定に際しては同一の測定装置すなわち試作した赤外発光分光光度計を用いて吸収・発光両スペクトルを測定した。吸収スペクトル測定時には発光がおよぼす影響を無くする様に光源からの入射光を変調し変調透過光のみを検出して厳密な吸収スペクトル測定を行った。

測定は30℃ 附近から80℃ 近くまでの各温度で行われたが、いずれの温度に於ても吸収・発光スペクトル間のピークシフトは実験誤差内で測定されなかった。これらの実験より赤外吸収スペクトルと同発光スペクトルはピークのシフトは無く、光吸収により生成する励起状態と同様な励起状態が熱励起によっても生成し、それから何らの緩和過程も経ずに直接発光しているものと考えられる。

2・2 発光スペクトルと試料厚さ

第5図はポリエチレンテレフタレートフィルム of 厚さを变化させた6種の試料について発光スペクトルを測定し同一グラフ上に重ねて表示したものである。これからわかる様に厚い試料ほどピーク間の鞍部が埋められて行き、なだらかなスペクトルに近づいて行く様子が明瞭にわかる。これは吸収強度の強い振動モードは発光の再吸収が顕著になり見かけの発光は一定強度となるが一見吸収の存在しない様に見える波数域でも弱い倍音や結合音の吸収レベルが存在しそれらが発光して連続スペクトルになって行くものと考えられる。スペクトルの形から見ると1.8mmのポリエチレンテレフタレートフィルムの発光は黒体のそれに近くなっている。これは物質内で振動子と電磁波の平衡が成立し、黒体条件に近づくためと考えられる。逆に試料を薄くして行くと発光スペクトルは弱くなって行くが、それぞれのモードの発光スペクトルの形が独立して明瞭になって来る。薄い試料ほど発光の再吸収が少くなり本来の正しい発光スペクトルが測定出来る。

第6図にはポリスチレンのC-H振動の発光(2950 cm^{-1})とベンゼン環の発光につき、それらの発光強度を試料厚さでプロットしたものでいずれの発光強度も厚さがある程度以上では増大しない。

この関係を厚さを吸収率におきかえてプロットすると、いずれの発光強度も吸収率100% までは吸収率の増大につれて増大していることがわかる。(Fig 7.8)

厳密に見ると吸収率20% 附近で発光強度の吸収率依存性が変化していることがわかる。又C-H振動の発光とベンゼン環の発光とではカーブの形が異なりC-H振動の方は下に凸、ベンゼン環の方は上に凸になっているがこの原因については目下の所不明である。これとよく似た関係はポリエチレンテレフタレートについても得られた。

2・3 発光スペクトルの温度依存性

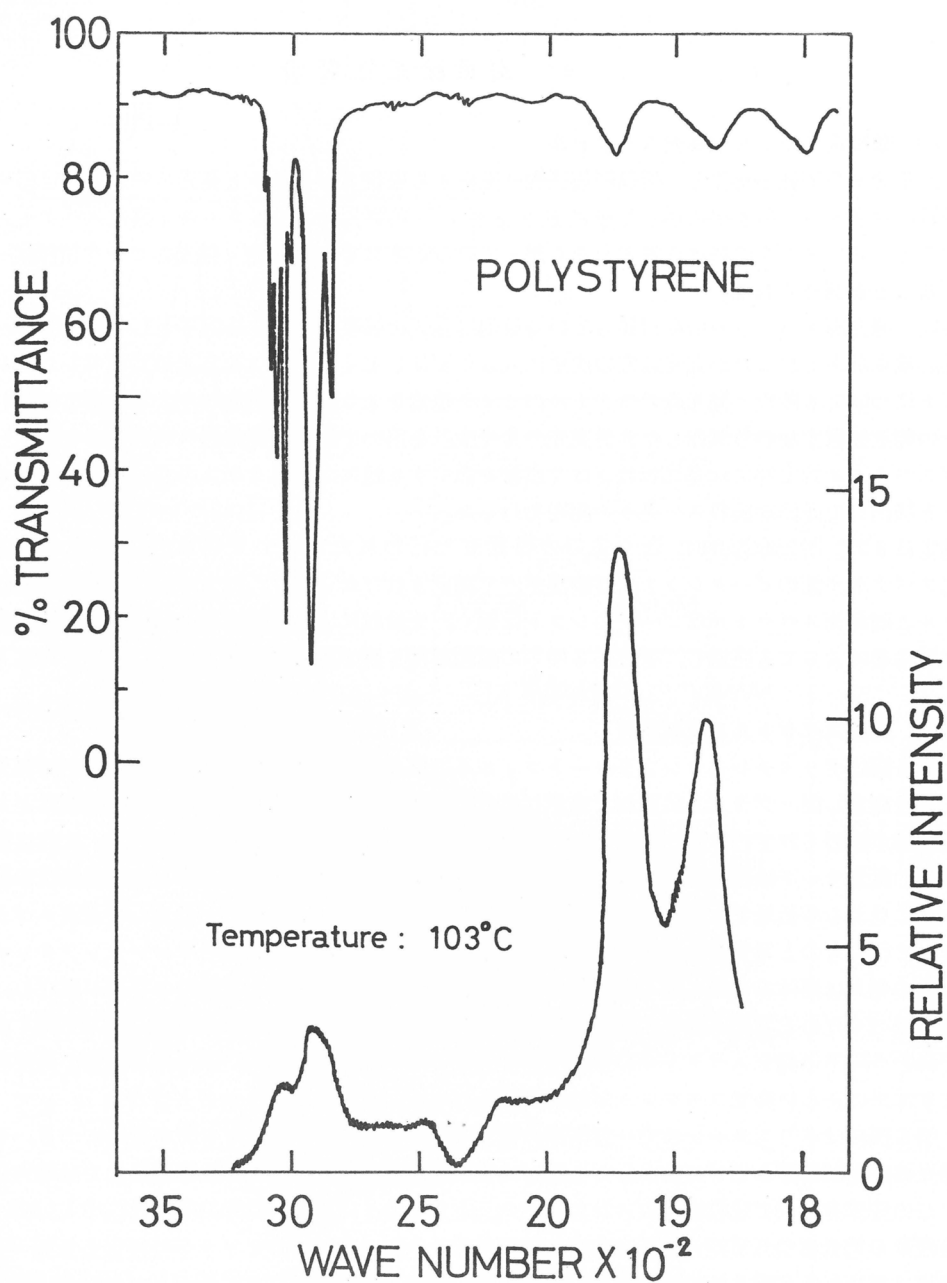


Fig 4 赤外吸収スペクトルと赤外発光スペクトル
試料ポリスチレン

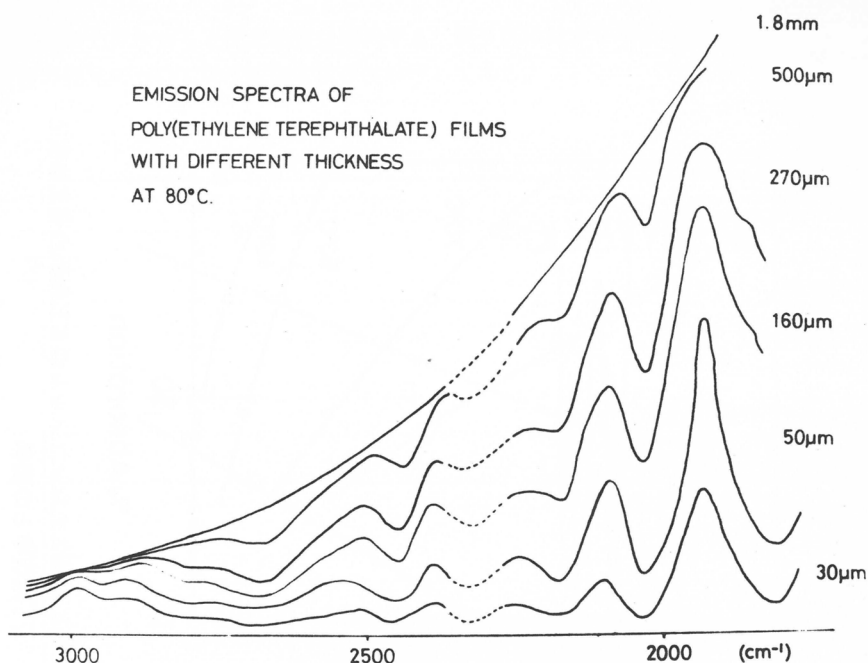


Fig 5 ポリエチレンテレフタレートフィルムの赤外発光スペクトル
図中の数字は試料厚を示している。測定温度 80°C

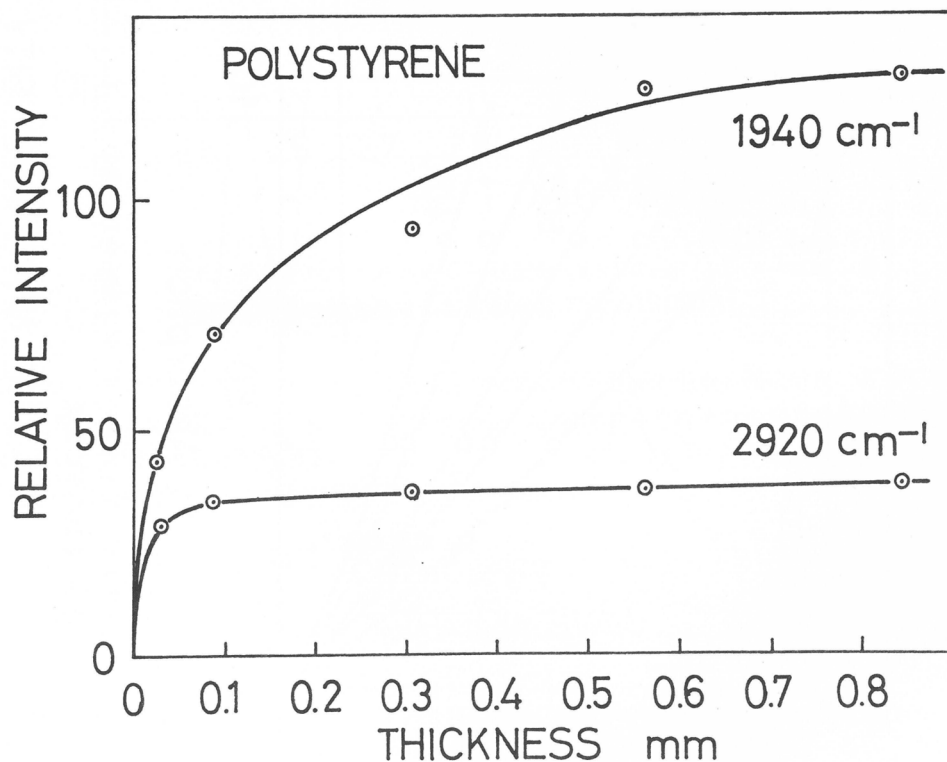


Fig 6 ポリスチレンフィルムのC-H 振動 (2920 cm⁻¹) とベンゼン環結合音振動 (1940 cm⁻¹) の発光強度の試料厚依存性

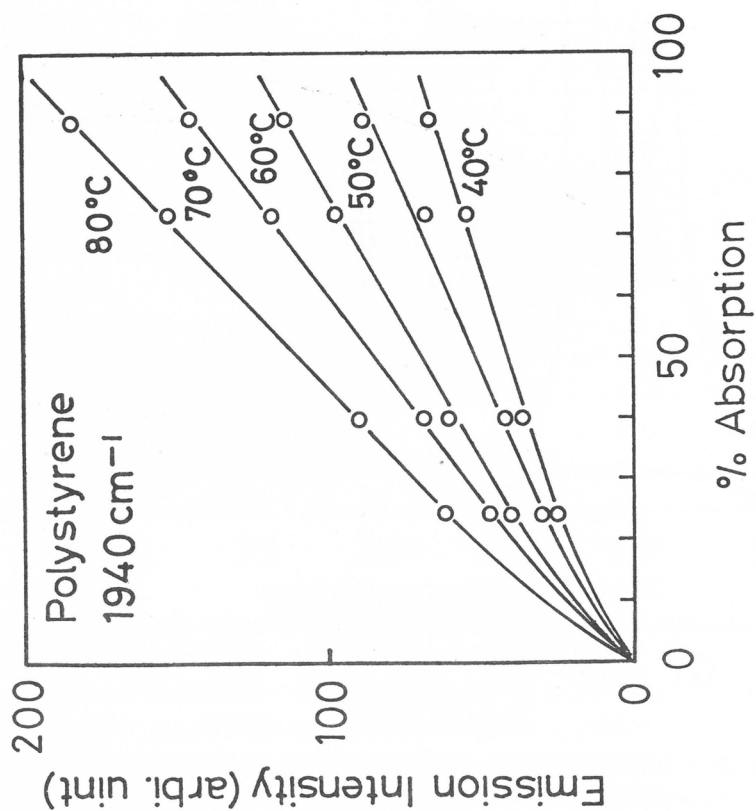


Fig 8 ポリスチレンフィルムのベンゼン環結合音振動の
発光強度と吸収率の関係

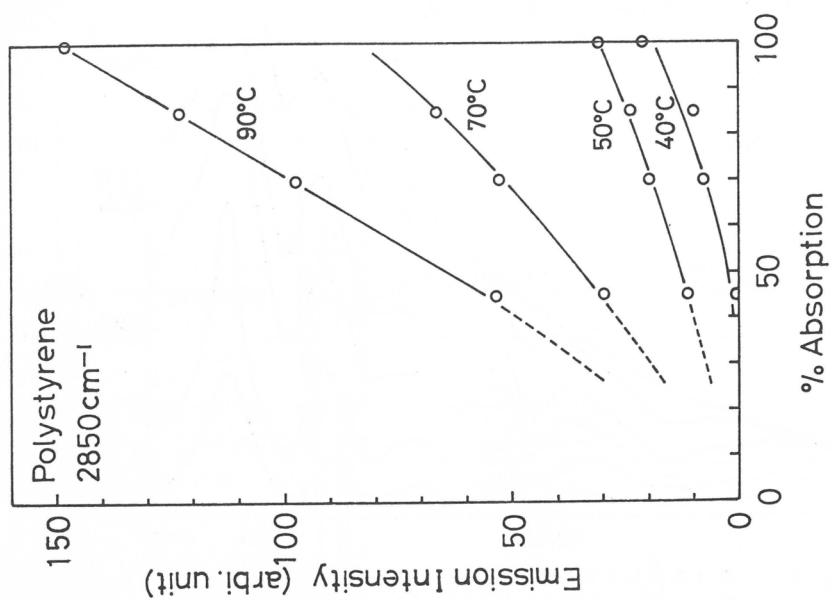


Fig 7 ポリスチレンフィルムのC-H振動の発光強度と
吸収率との関係

試料の温度を上昇させると発光強度は増大する。第9図にはポリスチレンのC-H振動とベンゼン環の結合音の発光について強度の温度依存性が示してある。

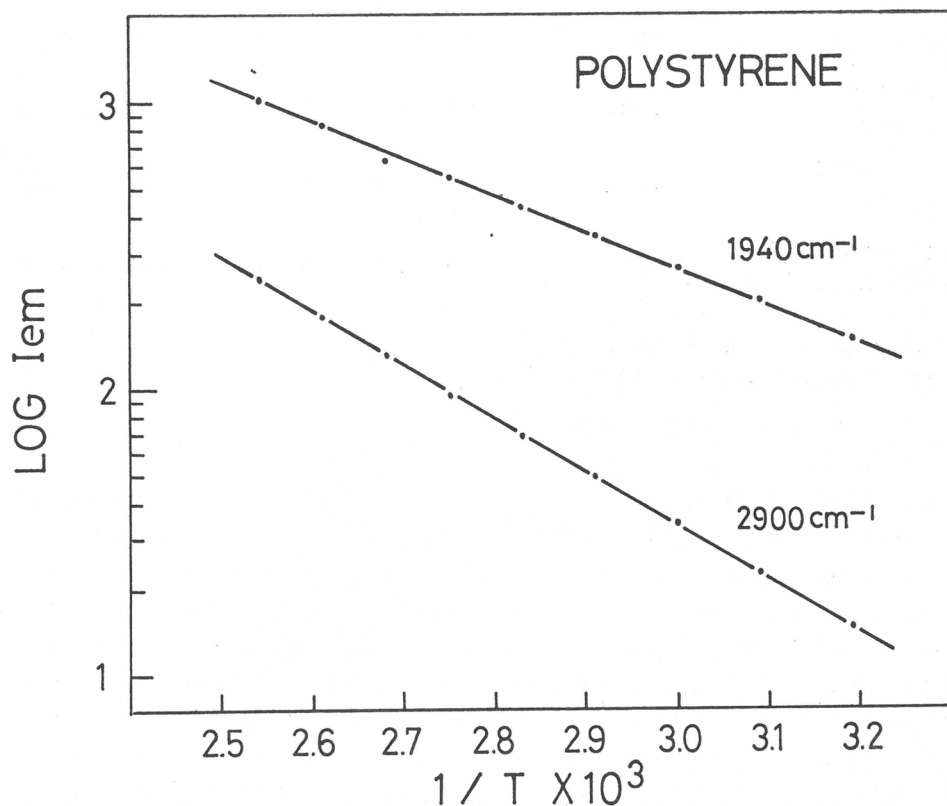


Fig 9 ポリスチレンフィルムのC-H振動 (2900 cm^{-1}) 及びベンゼン環結合音振動の発光強度の温度依存性

これによるといずれの振動モードでも発光強度の対数と試料温度の逆数の間には良い直線関係が存在し各発光モードは個有の勾配を示すことがわかる。この勾配からそれぞれの発光の見かけの活性化エネルギーを算出することが出来る。

黒体の場合は発光はプランクの式に従いその発光強度は

$$I_{\nu} = \frac{h\nu^3}{C^2} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

となり室温附近では発光強度は $\exp(-h\nu/kT)$ に比例することになる (但し ν は観測している発光の振動数, h はプランク定数)。又, 第9図の様に $\log I$ と $1/T$ が直線関係を保っていることから少くとも同一モード内の励起状態はボルツマン分布になっているものと考えられる。

さて $\log I$ vs. $1/T$ の直線関係から求められる発光の見かけの活性化エネルギーをいくつかの試料について測定しその結果を第1表にまとめた。表に記載されている観測波数と得られた活性化エネルギーは上で述べた黒体の場合とは異なり一致はしていないことがわかる。この差を表では ΔE として記

Table 1.

polymers	observation wave number	activation energy (Kcal/mol)	emission energy (Kcal/mol)	ΔE (Kcal/mol)
Poly(styrene)	1940 cm^{-1}	5.54 $\pm$ 0.18	5.55	-0.01 $\pm$ 0.18
Poly(ethylene terephthalate)	1960	5.42 $\pm$ 0.11	5.61	-0.19 $\pm$ 0.11
Poly(bisphenol A carbonate)	1895	5.43 $\pm$ 0.03	5.42	+0.01 $\pm$ 0.03
Diethylterephthalate in poly(vinylchloride)	1950	5.15 $\pm$ 0.23	5.57	-0.42 $\pm$ 0.23

thickness of specimen : 50 μm
temperature range : 30 $\sim$ 100 C

第1表 赤外発光の活性化エネルギー

載してある。 ΔE 値はいずれも絶対値で小さく又かなりばらついているが各試料について多数回の測定を行い ΔE 値の平均値と各測定値の平均値からの偏差を求めた。これを見ると明らかに発光波数と活性化エネルギーの間に有意の差が存在する場合があることがわかる。特にポリエチレンテレフタレートとポリ塩化ビニルに分散させたテレフタル酸ジエチルのベンゼン環の発光はかなり大きな負の ΔE を示している。これは熱平衡状態を系にあてはめる限り奇妙なことで観測者が発光として受け取るエネルギーより小さなエネルギーで発光が活性化されるとは何を意味しているのであろうか。この問題の解釈には別の考え方がある。それは勾配の不一致を系の温度分布の問題とする考え方で、活性化エネルギーは発光観測波数と一致させてこの振動モードが有している温度 T_v は実際に測定した系全体の温度 T とは異っているとする考え方である。いずれの考え方をとっても単に表現のちがいのみで本質的にはまわりの環境から今注目しているモードにエネルギーの流入が存在していることを示唆するものであろう。

次に活性化エネルギーと試料厚さの関係について述べる。ポリスチレンとポリエチレンテレフタレートのベンゼン環の 1950 cm^{-1} 附近の発光についてそれぞれのフィルムの厚さを変化させ発光の活性化エネルギーの試料厚依存性を求めた。第10図には横軸にフィルムの発光モードに相当する波数での%吸収率をとり縦軸には活性化エネルギー E_a をとった。

2 試料ともフィルムが厚い時はほぼ一定の E_a を示しているが、吸収率が30%より小さくなると E_a が小さくなって行く様子がはっきりわかる。これは試料厚が薄くなるにつれて発光の再吸収が少くなり発光の励起過程の真の E_a が表面に浮き出て来ることによるものと思われる。換言すれば試料が厚いほど黒体状態に近ずき個々の試料の個有の励起過程が現象の表面にあらわれなくなることを示しているものと思われる。ポリエチレンテレフタレートのベンゼン環の発光の真の活性化エネルギーはかなり小さく約 1400 cm^{-1} すなわち約 4Kcal/mol と求められる。

2・4 発光強度と環境

第11図にはポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート及びフタル酸ジオクチルのベンゼン環の発光を 60°C で試料厚さを変化させて測定したものである。横軸は単位面積当りのモル数で厚さを表現している。試料厚が非常に薄い場合は発光強度はモル数に比例しているが、試料が厚くなるにつれて

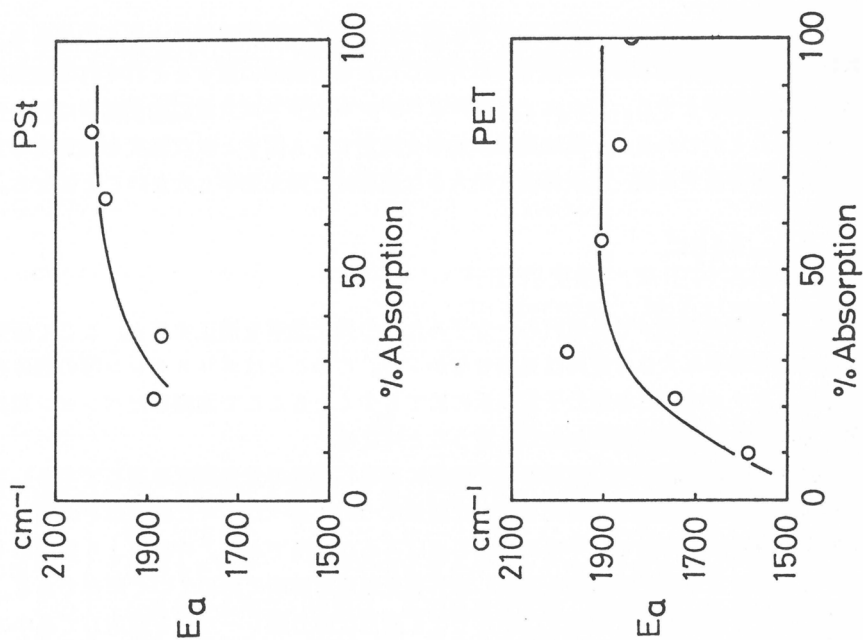


Fig 10 発光の活性化エネルギーと試料厚
観測モード：ベンゼン環結合音，
ポリスチレン：1940 cm^{-1} ，
ポリエチレンテフタレート：1960 cm^{-1}

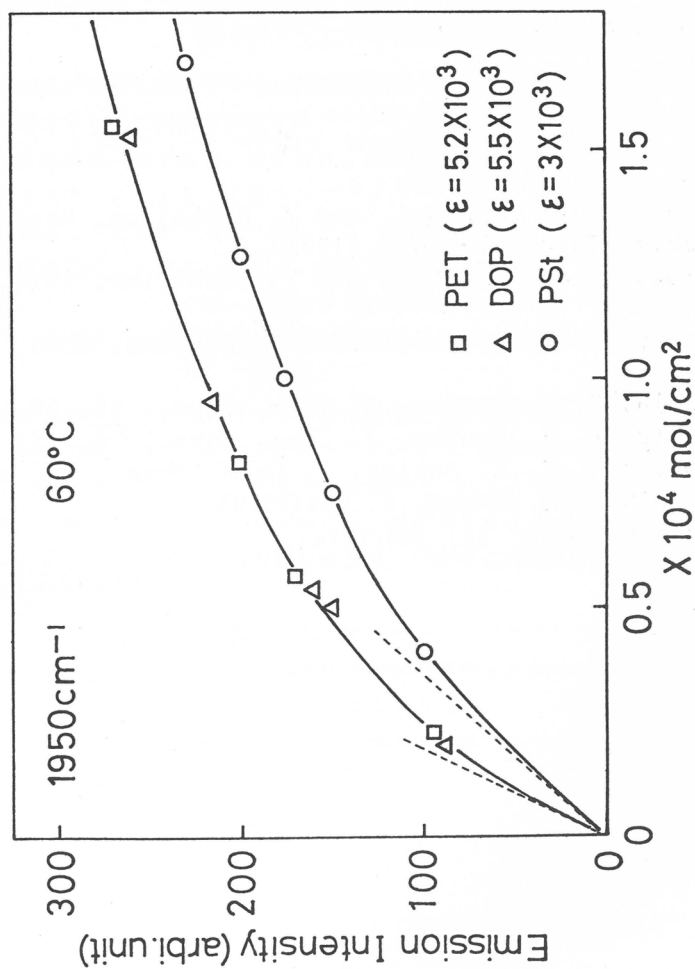


Fig 11 ベンゼン環発光の強度と試料フィルム単面積当り
分子数の関係

やがて強度はモル数に比例しなくなる。これはすでに述べたごとく再吸収効果によるものである。この効果をさけるために単位面積当りのモル数を零に外挿したときの接線の傾きをそれぞれの物質についての1分子当りの発光効率とする。これによるとポリスチレンのベンゼン環の発光効率は他の物質と比較してやや小さいことがわかる。一般に発光の効率を決定するA因子と吸収強度を決定するB因子との間には次の関係が存在する故、吸収係数 ϵ の大きな過程ほど発光効率も大きいことになる。

$$\frac{A_{21}}{B_{12}} = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3}$$

そこで図中に併記してある吸収係数 ϵ で各試料の1分子あたりの発光効率を補正すると、ここで研究した3種の試料間には発光効率に大きな差異は見出せなかった。このことはポリスチレン等の固体高分子系でもフタル酸ジオクチルのごとき低分子液体系に於ても少くともここで観測したベンゼン環発光の励起確率に関しては大きな差異は存在しないと言うことになる。

以上、振動励起状態の緩和過程の一つである発光現象に着目し発光の分光測定を通じて主として高分子固体の分子の振動励起状態に関する研究を行った結果について述べた。今だ研究がその緒にいたばかりで測定結果の解釈が断片的で統一性にかける点是否めない所である。今後はより多種のモードの発光を測定することにより多くの知識を蓄積し赤外発光現象の解明に努めていく所存である。さらには今回の研究のごとき熱励起による発光ばかりでなく適当な赤外線レーザーを使用して系中の特定振動モードにエネルギーを注入し、その非平衡状態の緩和過程を分子構造との関連で明らかにする研究もこの方面の研究にとっては今後の重要課題の一つであろう。

文 献

- 1) T. Fujimoto, Tran Cong Qui, and Y. Nishijima, Repts. Progr. Polym. Phys. Japan, 21, 409 (1978).
T. Fujimoto, Tran Cong Qui, and Y. Nishijima, *ibid*, 21, 413 (1978).
T. Fujimoto, T. Kobayashi, and Y. Nishijima, *ibid*, 22, 489 (1979).
- 2) R. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys., 25, 59, 68 (1956).
- 3) R. J. Rubin, K. E. Shuler, J. Chem. Phys., 26, 137 (1957).
- 4) E. W. Montroll, K. E. Shuler, J. Chem. Phys., 26, 454 (1957).
- 5) 照井義一, 生嶋明, 金井元, 固体物理, 8, 654 (1973).
- 6) 内田照雄, 南茂夫, 分光研究, 23, 196 (1974).

(1980年7月30日受理)

スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の 高温におけるレオロジー

升田利史郎*・来田村実信*・小野木重治*
T. Masuda M. Kitamura S. Onogi

1. 緒 言

高分子複合材料は、その材料を構成する個々の成分のもつ性質とは異なる望ましい特性をもっているために、広く一般に使用され、工業的にも重要な材料となっている。これらの高分子複合系は、いずれの場合にも多相構造を形成し、無定形単独重合体などの均質な系に比べて非常に異なる性質を示す。¹⁾ このような高分子多相系の性質は、各相自身の性質、相の形や大きさ、相間の相互作用など多くの因子によって決定される。したがって、高分子複合系のレオロジー的性質を系統的かつ正確に測定することは、複合材料の新しい性質の発現機構の解明のためのみならず、材料設計の立場からも極めて重要である。

二種の単独重合体の長い鎖から成るブロック共重合体は、各成分の溶解性パラメーターが似ている場合を除いて互に不溶であり、二相系を形成する。²⁻⁴⁾ このため、異種の高分子鎖から成るブロック共重合体も、高分子複合系の一つである。またブロック共重合体は非希釈状態のみならず、濃厚溶液においても多相構造を形成することもよく知られている。^{5,6)} さらにその構造は共重合体の分子量、組成、熱履歴、変形履歴などによって複雑に変化する。最近ABA型スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体非希釈物の流動領域におけるレオロジー的性質の測定において、150°C付近の狭い温度域で非ニュートン挙動からニュートン挙動への転移すなわち多相構造から単一相構造への転移が観測された。⁷⁻⁹⁾ このような高温におけるレオロジー的研究は、それらの材料の成形加工に関連して重要である。

無定形単独重合体であるポリスチレンのガラス転移温度以上での伸長及び破壊特性の研究¹⁰⁾によって、その伸長及び破壊特性は温度や試験速度に大きく依存し、破壊の様式が分子の運動モードとよく対応していることが明らかにされた。また伸長変形挙動は、粘弾性的性質と密接に関係し、その二つの挙動の間には多くの類似点があることが判明した。相構造を有するブロック共重合体についても、これら二つの挙動の関係を明らかにし、相構造が粘弾性及び伸長変形特性に及ぼす影響を明らかにすることは興味ある問題である。

本研究においては、分子量及び組成の異なるAB型スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体(SB)を合成し、高温における動的粘弾性、定常流粘度及び伸長変形挙動を測定した。その結果を用いて共重合体中に形成される相構造の破壊と回復過程、相構造の回復性に対する分子量及び組成の影響、相構造とレオロジー的性質との関係、粘弾性的性質と伸長変形挙動との類似などについて検討を行なう。

2. 実 験

2.1 試 料

* 京都大学工学部高分子化学教室

測定に用いた試料は段階的にアニオン重合することによって得られた10種のA B型のスチレンー
 ブタジエン・ブロック共重合体(SB系列)である。比較のために同じ方法で得たポリスチレン(PS)
 及びポリブタジエン(PB)の単独重合体をも用いた。これらの試料の重量平均分子量 M_w 、数平均
 分子量 M_n 、それらの比 M_w/M_n 及びポリスチレンブロック鎖の重量分率 W_{ps} で表わした組成を表
 1に示した。 M_n は浸透圧により、
 M_w/M_n はGPCにより求めた。

表1 スチレンーブタジエン・ブロック共重合体及び
 単独重合体試料の分子量・分子量分布及びスチ
 レンの重量分率

Polymer	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	W_{ps}
SB 1	20.6	16.2	1.27	0.92
SB 3	21.5	16.8	1.28	0.60
SB 4	27.5	21.0	1.31	0.54
SB 5	19.0	14.0	1.36	0.39
SB 6	21.3	16.5	1.29	0.28
SB 7	20.5	14.1	1.46	0.17
SB 9	35.7	28.6	1.25	0.48
SB10	73.4	56.5	1.30	0.56
SB11	10.6	8.5	1.24	0.53
SB13	4.6	3.8	1.23	0.44
L102	15.0	12.4	1.21	
B106	24.0	18.9	1.27	

M_w はこれらの値の積として計算し
 た。 W_{ps} はPB鎖のマイクロ構造と
 ともに赤外吸収スペクトル法¹¹⁾に
 よって求めた。PB鎖のマイクロ構造
 は、15%cis, 20%trans, 65
 %vinylである。L102及びB106
 はそれぞれPS及びPB試料である。
 図1は各試料の M_w と W_{ps} とを両軸
 にとってプロットしたものである。
 本研究で使用した共重合体試料(SB)
 は、 M_w が約 2×10^5 で一定で、
 W_{ps} の異なる一連の試料グループ
 (SB1, SB3, SB6, SB7)と
 W_{ps} が約0.5であり、 M_w の異なる
 試料グループ(SB10, SB9, SB4,
 SB3, SB11, SB13)とから成っ
 ている。

2.2 測定

レオロジー的性質の測定に用いた
 装置は、直読式動的粘弾性測定装置
 (レオバイブロンDDVⅢC型)、二
 重円筒形レオメーター(レオメー
 ターオールマイティ)、定速伸長試験
 機(テンシロンUTM-4L型)及び
 円錐-円板形レオメーター(ワイセ
 ンベルグレオゴニオメーターR18
 型)である。測定に供した試料は、
 ブロック共重合体をベンゼンから
 castしたものであり、中程度の W_{ps}
 をもつ試料では明らかな相構造を形
 成していることを電子顕微鏡観察に
 より確かめた。レオバイブロン及び
 定速伸長試験の測定にはas cast
 試料を用いた。二重円筒形レオメ
 ターによる動的粘弾性の測定に際し
 ては、160°C~180°Cで高いせん
 断速度の変形を試料に与えること
 によって相構造を一度破壊し、次い

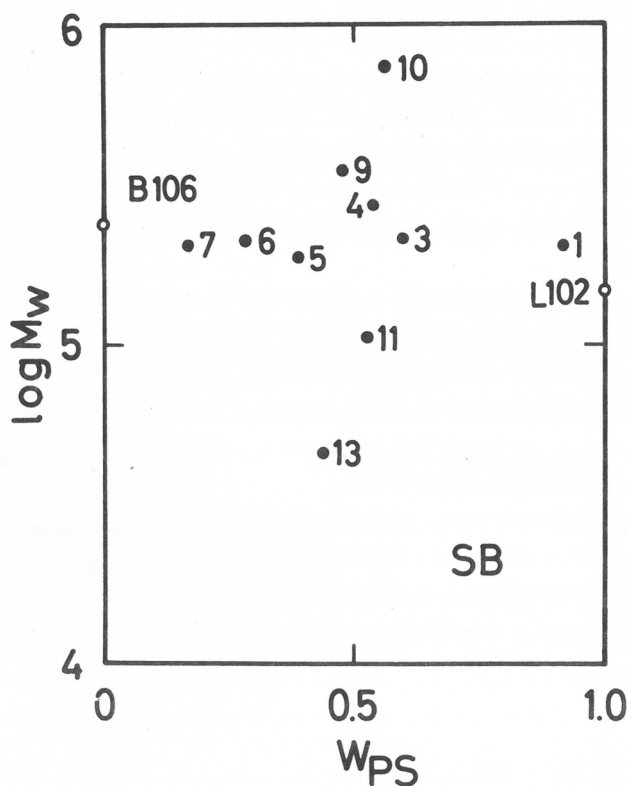


図1 試料の重量平均分子量とスチレンの重量分率との関係

で160°Cで1時間レオメーター中で静置したのち測定を開始した。この相構造のせん断による崩壊及び回復過程を定量的に見るためには、円錐-円板形レオメーターを使用した。あとで述べるように、分子量の高い試料では構造の回復性が悪く、分子量の低い試料ではほぼ完全に回復する。

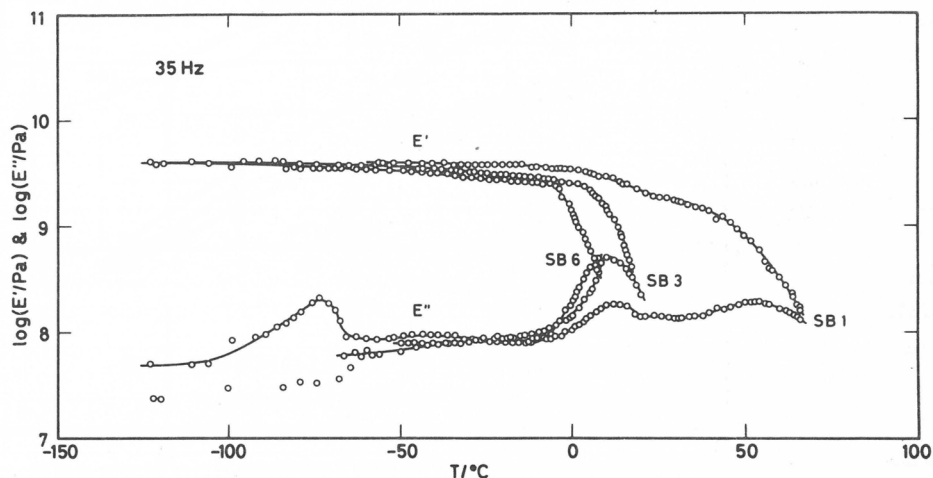


図2 S B 試料の35Hzにおける貯蔵及び損失弾性率の温度分散

3. 結果と考察

図2は分子量がほぼ同じでWpsの異なる試料(SB1, SB3, SB6)のレオバイブロンによる測定結果であり、貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' を温度 T に対して示してある。測定周波数は35Hzである。10°C付近の分散はPB鎖のマイクロ構造が65% vinylであることを考えれば、PB鎖の分散であることがわかる。この分散はWpsの増加とともにわずかに高温側に移動するが、Wps = 0.92である試料SB1の E' はこの温度付近で肩部を示す。さらに高温(52°C)でSB1は分散を示し、 E' は急激に減少する。この分散はポリスチレン鎖によるものと考え、その温度はポリスチレン単独重合体のガラス転移温度よりも約50°低い。¹²⁾あとに述べる動的粘弾性の周波数依存性やレオロジー関数の温度依存性の結果を総合してみれば、SB1は明瞭な相構造をもたず、短いPB鎖の大部分がPS鎖を可塑化した状態であると考えられる。

共重合体中に形成された構造は急激なせん断変形によって崩壊する。その過程を定常流動下でのせん断応力(せん断粘度)を測定することによってみたのが図3である。この図は分子量の最も低い試料SB13の127°Cにおける定常せん断粘度 η をせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対してプロットしたものである。図中の番号1(○印)はas cast試料に対する結果を示している。測定は $\dot{\gamma} = 6.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ から始め順次 $\dot{\gamma} = 1.69 \text{ s}^{-1}$ までのせん断流動を与えて行った。番号2~4の曲線は続いて上の操作をくり返して行った測定結果である。番号はくり返した回数を表わしている。この測定結果は、応力がせん断履歴によって低下し、構造が崩壊することを示している。図4はSB13の127°Cにおけるせん断履歴の種々の段階での貯蔵剛性率 $G'(\omega)$ の測定結果である。番号1(○印)はas cast試料、2(○印)は $\dot{\gamma} = 6.73 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のゆっくりしたせん断流動を与えたのちの試料に対する結果を示す。3(○印)より大きい番号のものは、 $\dot{\gamma} = 1.69 \text{ s}^{-1}$ のせん断流動をくり返し与えたのちの結果であり、構造の崩壊を明らかに示している。黒丸で示した値は、一度高いせん断変形を与え、相構造を破壊したのち、160°Cで1時間静置したのちに測定した $G'(\omega)$ の結果である。値

は各周波数において、番号1及び2の結果とよく一致し、相構造が完全に回復していることが分かる。ここには示していないが、同様の実験によってSB3などの中程度の分子量の試料では、上記の操作によって完全ではないが相構造の回復がみられ、SB9のようにさらに分子量の高いものではほとんど回復しないことが判明した。

分子量がほぼ一定 ($M_w \div 2 \times 10^5$) でWpsの異なる一連の試料について、図4の黒丸の値を得たのと同じ操作で測定した $G'(\omega)$ の100°Cにおける合成曲線を図5に示した。試料中に形成された相構造の相違を明らかに反映して、分子量が同じでもゴム状平坦領域及び流動領域に対するタイムスケールが各試料において大いに異なる。B106の曲線は通常の無定形高分子の挙動^{12, 13)}である。そのゴム状平坦領域の高さ G_{eN}^0 は 4.0×10^5 Paである。Wpsの低いSB7はB106とほぼ同じ挙動を示

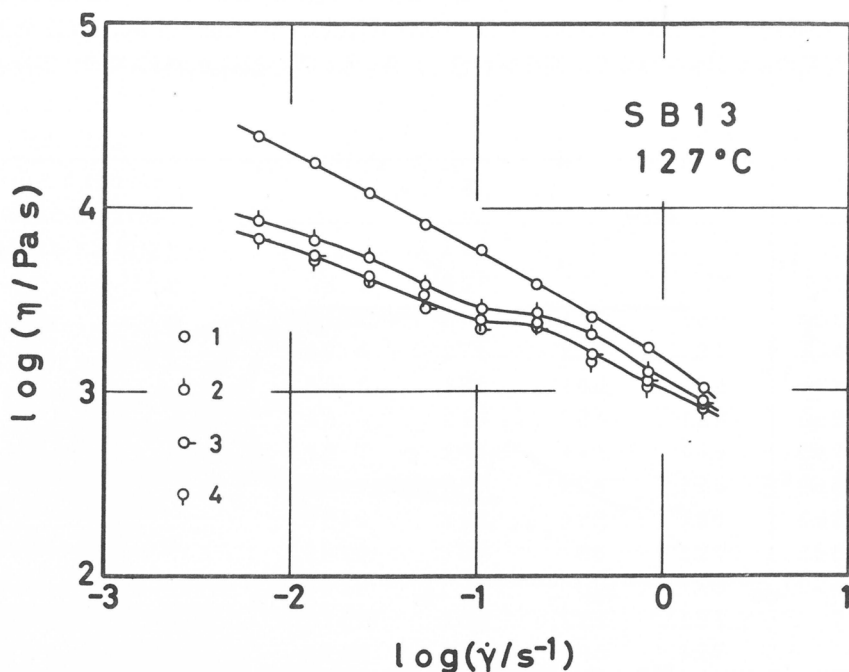


図3 SB13の127°Cにおける定常流粘度のせん断速度依存性
図中の数字は実験のくり返し回数

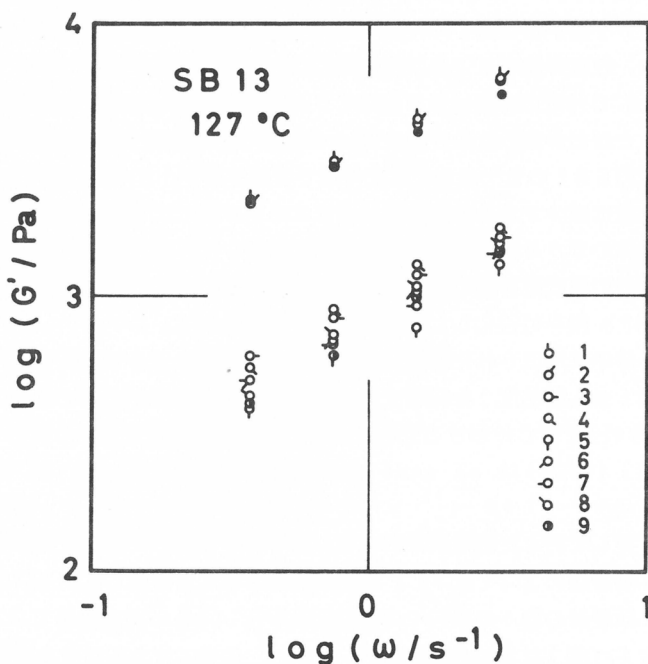


図4 SB13の127°Cにおける貯蔵剛性率の周波数依存性
図中の番号1は as cast 試料、黒丸は構造回復後の試料、他は経せん断試料の値を示す。

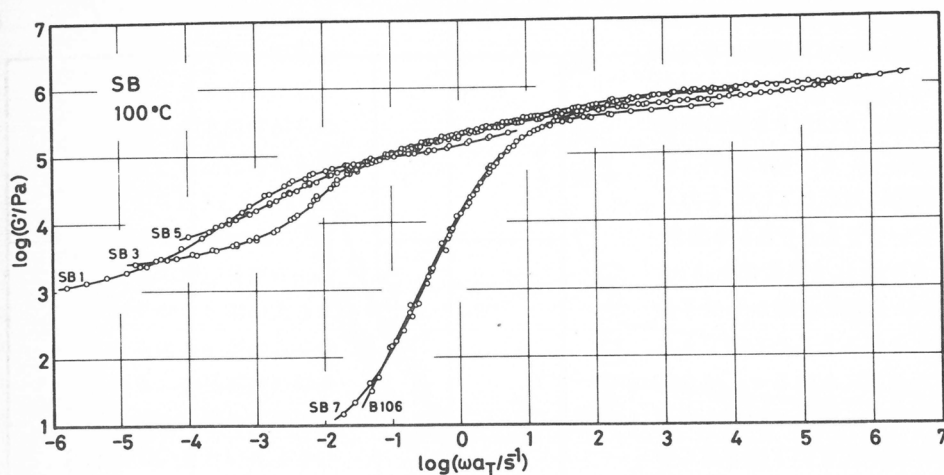


図5 SB試料の100°Cにおける貯蔵剛性率の合成曲線
B106はポリブタジェン試料

すが、低周波数領域で G' 曲線の傾きが減少し第二平坦領域を示している。また高周波数領域での G_{eN}^0 の値はやや高い。これらの事実は、PS鎖の集合から成る小さい粒子がPB鎖のからみ合い構造中に分散していることを示唆している。それに対して、 W_{ps} がそれぞれ0.6及び0.4であるSB5及びSB3においては、ゴム状平坦領域が二つ現われている。これらの試料ではある程度構造が回復し、PB鎖のからみ合いの緩和とPS鎖のからみ合いの緩和とが別々に観測されたものと考えられる。高周波数領域のゴム状平坦部はPB鎖の、低周波数領域のそれはPS鎖のからみ合いによるものである。このときPB鎖による平坦部が長時間側に伸びているのは、ブタジェン・ブロック鎖のからみ合いの緩和時間がポリスチレン鎖の混入によって長くなっていることを示している。 W_{ps} が0.92であるSB1も二段の平坦部を示しているが、この場合には $\log(\omega a_T / s^{-1}) \simeq -2 \sim 0$ の平坦部の高さは、PSの G_{eN}^0 の値に近くこれはポリスチレン鎖のからみ合い構造によるものと考えられる。低周波数領域の平坦部はいわゆる第二平坦部であり、不均質系に特有なものである。^{14, 15)} SB1のPSブロック鎖のからみ合いの緩和は $\log(\omega a_T / s^{-1}) \simeq -2$ で起っている。同じ分子量のポリスチレンでは、100°Cでは $\log(\omega a_T / s^{-1}) \simeq -7$ 付近でからみ合いの緩和が起ることが推定できる。¹⁸⁾ このことは、PBブロック鎖の混入によって緩和時間が約 10^{-5} 倍に(短かく)なることを意味している。この値は、PB鎖で可塑化されたPS鎖のガラス転移温度 T_g が約50°C低下するという図2からの結果とよく対応している。これらの結果から、 W_{ps} の小さい試料ではPB鎖のからみ合いが、 W_{ps} の大きい試料ではPS鎖のからみ合いが、また W_{ps} の中間のものではそれらの両方が、SBブロック共重合体の高温におけるレオロジー的性質を主として決定しているといえる。¹⁶⁻¹⁹⁾

図6には、SB試料の定速伸長試験によって得られた破損抱絡線を示す。ここで下付添字 f が意味する破損点は、伸長変形において非回復性ひずみが急激に増大しはじめる点である。すなわち、試料の変形が弾性的変形から流動的変形に移行する点であり、非架橋の高分子材料が事実上破壊したと考えられる点である。¹⁰⁾ SB3とSB10の比較及びSB3とSB6の比較より、一定の破損応力 σ_f における破損ひずみ γ_f は分子量の増大及び W_{ps} の減少とともに大きくなることが分かる。したがって破損点までの試料の伸長変形においてはPB鎖の伸長が支配的であり、PB相が大きいものほど破損するまでのひずみが大きい。種々の温度における破損応力 σ_f と破損点におけるひずみ速度 $\dot{\gamma}_f$ の関係には、時間-温度の重ね合わせの原理が適用でき合成曲線を得ることができる。図7は60°C

は各周波数において、番号1及び2の結果とよく一致し、相構造が完全に回復していることが分かる。ここには示していないが、同様の実験によってSB3などの中程度の分子量の試料では、上記の操作によって完全ではないが相構造の回復がみられ、SB9のようにさらに分子量の高いものではほとんど回復しないことが判明した。

分子量がほぼ一定 ($M_w \div 2 \times 10^5$) でWpsの異なる一連の試料について、図4の黒丸の値を得たのと同じ操作で測定した $G'(\omega)$ の100°Cにおける合成曲線を図5に示した。試料中に形成された相構造の相違を明らかに反映して、分子量が同じでもゴム状平坦領域及び流動領域に対するタイムスケールが各試料において大いに異なる。B106の曲線は通常の無定形高分子の挙動^{12, 13)}である。そのゴム状平坦領域の高さ G_{eN}^0 は 4.0×10^5 Paである。Wpsの低いSB7はB106とはほぼ同じ挙動を示

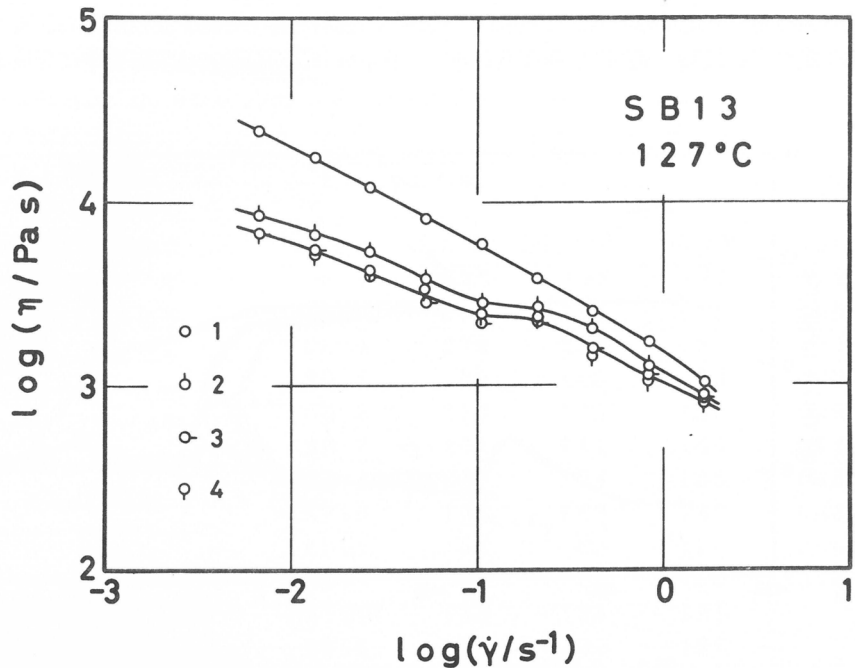


図3 SB13の127°Cにおける定常流粘度のせん断速度依存性
図中の数字は実験のくり返し回数

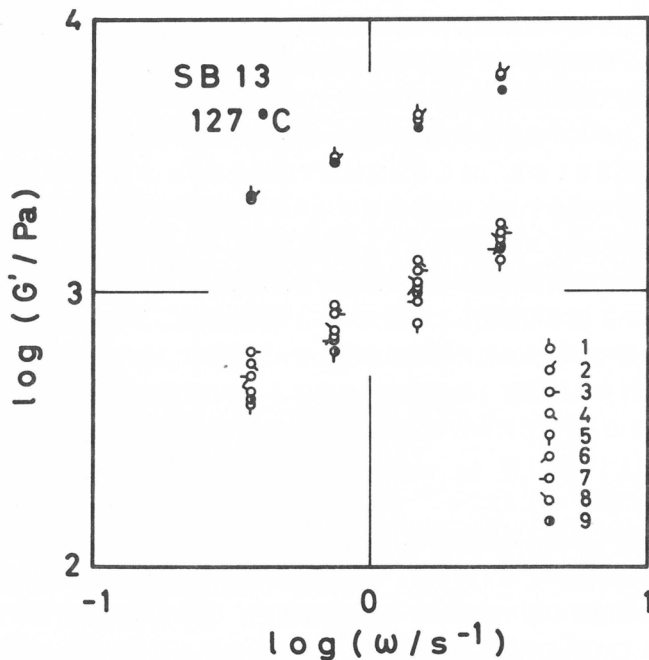


図4 SB13の127°Cにおける貯蔵剛性率の周波数依存性
図中の番号1は as cast 試料、黒丸は構造回復後の試料、他は経せん断試料の値を示す。

における σ_f と $\dot{\gamma}_f$ の関係の合成曲線である。前に述べた理由から、SB1試料における破損現象は短いPB鎖によって可塑化されたPS鎖の流動の開始に対応し、その他の試料ではPB鎖の流動に対応しているものと考えてよい。SB3とSB6の曲線の比較からWpsによる変化を、SB3とSB10の曲線の比較から分子量による変化を読みとることができる。一定ひずみ速度における σ_f は全体の分子量が高く、Wpsが大きい(ポリスチレン相が大きい)ほど高くなっている。このことは、スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体中のスチレン相が、試料中の非回復性ひずみの急激な増加をともなうポリブタジエン相の流動を阻害することを意味している。これは伸長初期における弾性率がポリブタジエン相の変形だけで決まるのと同対照的である。

図8は伸長速度10 cm/minの定速伸長試験における応力-ひずみ曲線の初期勾配から求めた初期弾性率 E_0 を4種のブロック共重合体について温度に対してプロットしたものである。SB3、SB6及びSB10の弾性率の温度依存性は小さい。それに対してSB1の E_0 は温度に大きく依存する。これは

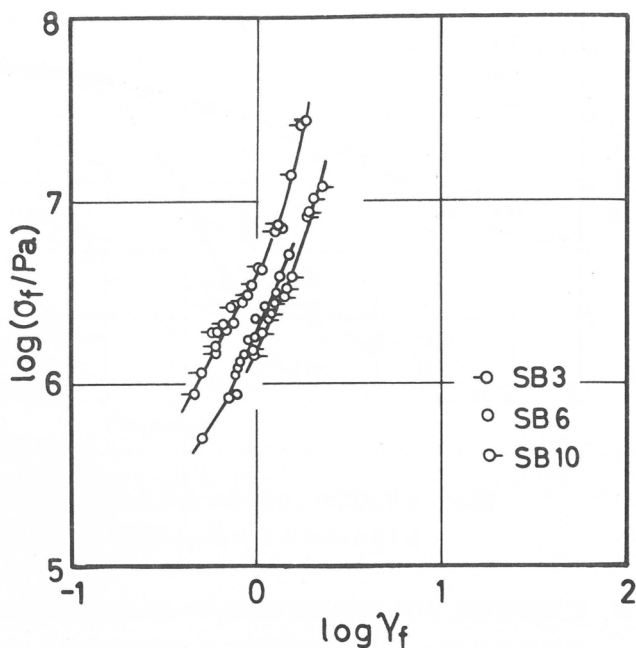


図6 SB試料の定速伸長試験によって得られた破損抱絡線

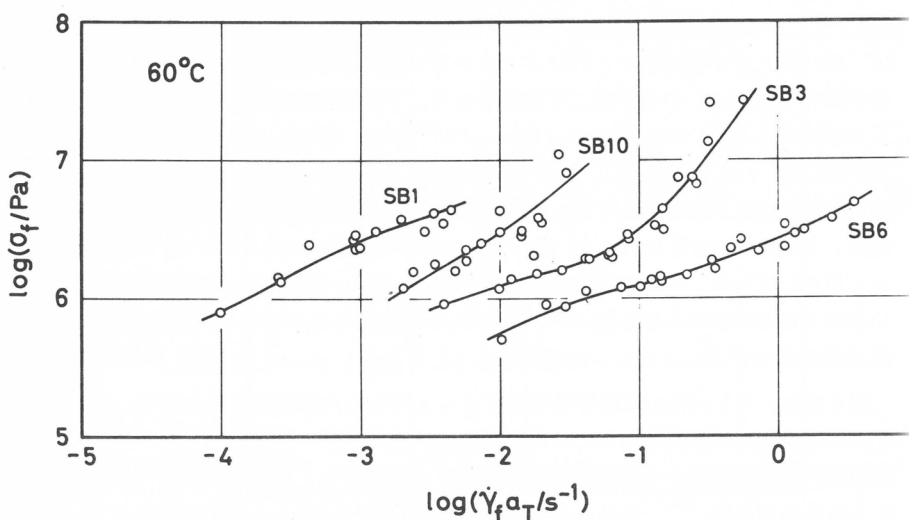


図7 60°Cにおける破損応力と破損点におけるひずみ速度の関係の合成曲線

P S 鎖が可塑化された状態にある SB 1 試料の変形が、伸長初期においても主として P S 相によるものであり、しかも測定温度がその T_g に近いためであると考えられる。同じ温度で SB 3 と SB 10 及び SB 3 と SB 6 を比較することによって、分子量の増加及び W_{ps} の減少（ポリブタジエン相の大きさの増大）とともに E_0 が小さくなることが分かる。伸長初期の弾性率はポリブタジエン相の変形によって決定されているといえよう。図 9 は図 7 の合成曲線を作るときに得られた移動係数 a_T の温度依存性を示している。図中の黒丸とそれを結ぶ実線は、動的粘弾性測定より得られたポリブタジエンの移動係数である。SB 3、SB 6 及び SB 10 の移動係数はこの実線と良い一致を示している。この結果もまた SB 3、SB 6 及び SB 10 の破損現象には P B 鎖の伸長にともなう流動が主として関与していることを示している。SB 1 試料の破損は、P S 鎖の流動によっているために、その移動係数も大きい絶対値を示している。

図 9. 定速伸長試験で得られた移動係数の温度依存性

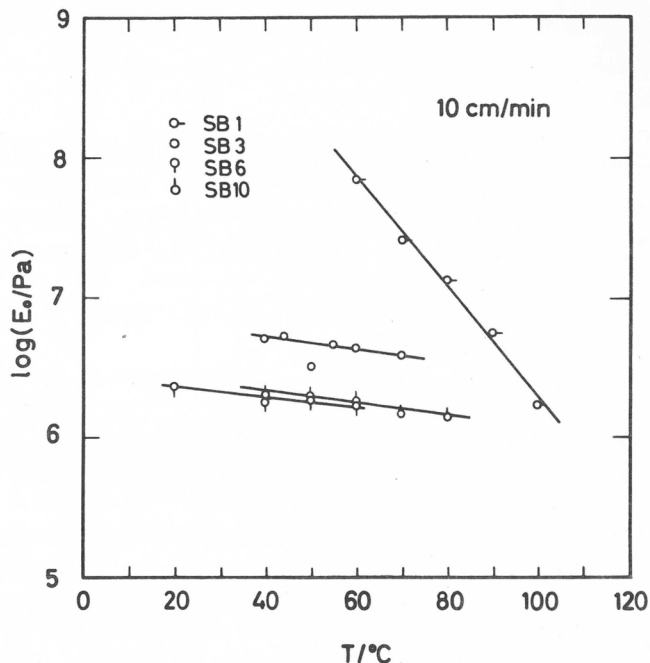
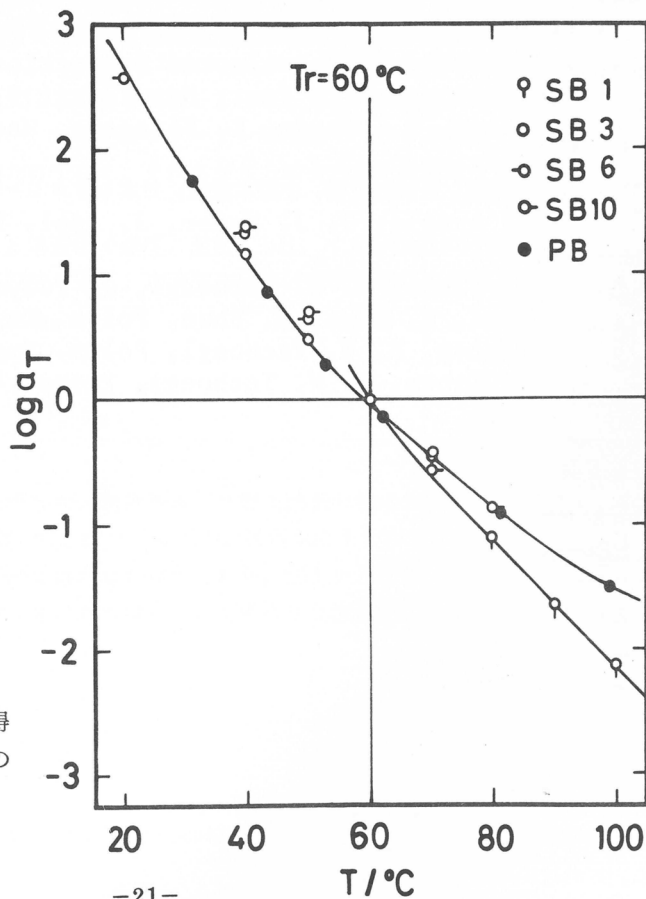


図 8. 伸長速度 10 cm/min における初期弾性率の温度依存性



参 考 文 献

- 1) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York (1975).; 小野木重治
“高分子と複合材料の力学的性質”, 化学同人, 京都 (1976).
- 2) G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, J. Polym. Sci., C26,
37 (1969).
- 3) M. Niinomi, G. Aikoali, M. Shen, J. Macromol. Sci.-Phys.,
B13, 133 (1977).
- 4) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, Macromolecules,
3, 87 (1970).
- 5) T. Kotaka, J. L. White, Trans. Soc. Rheol., 17, 587 (1973).
- 6) 升田利史郎, 松本幸男, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 5, 135
(1977).
- 7) C. I. Chung, J. C. Gale, J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.,
14, 1149 (1976).
- 8) E. V. Gouinlock, R. S. Porter, Polym. Eng. Sci., 17, 535
(1977).
- 9) C. I. Chung, M. I. Lin, J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.,
16, 545 (1978).
- 10) E. Kamei, S. Onogi, Appl. Polym. Symp., No. 27, 19 (1975).
- 11) 大塚斉之助, 田中康之, 吉本敏雄, 藤森惇, 高分子, 13, 252 (1964).
- 12) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers." 2nd ed.,
John Wiley & Sons Inc., New York (1970).
- 13) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109
(1970).
- 14) 升田利史郎, 来田村実信, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 8, 123 (1980).
- 15) K. R. Arnold, D. J. Meier, J. Appl. Polym. Sci., 14, 427
(1970).
- 16) D. G. Fesco, N. W. Tschoegl, J. Polym. Sci., C35, 51 (1971).
- 17) G. Choi, A. Kaya, M. Shen, Polym. Eng. Sci., 13, 231 (1973).
- 18) D. Kaplan, N. W. Tschoegl, Polym. Eng. Sci., 14, 43 (1974).
- 19) R. E. Cohen, N. W. Tschoegl, Trans. Soc. Rheol., 20, 153
(1976).

(1980年6月30日受理)

希薄水溶液系のゼラチンの表面張力 とコンホメーション

佐藤弘子*, 中島章夫**, Kurt Ueberreiter***
H. Sato A. Nakajima

1. 緒 言

無極性および有極性高分子溶液の動的表面張力の測定から,¹⁾ 著者らは高分子は溶液中よりも表面相の方が配列そして結晶化しやすいことを指摘した。一次構造が完全に解明されていないのにかゝらず, ゼラチンは表面だけでなく溶液中の物性や形態に関して古くから最も多くの報告が行なわれてきた天然高分子の一つである。表面張力に関しては比較的高濃度のゼラチン溶液の温度依存性,²⁾ および濃度依存性³⁾ が調べられているが, ゼラチン分子の動的表面張力の測定は行なわれていないし, 表面相のコンホメーションについても述べられていない。

ゼラチンは解離性基や親水性基を多く含む親水性セグメントとグリシン, プロリン, ハイドロキシプロリン, アラニン, バリン, ロイシンのような疎水性基を多く含む疎水性セグメントよりなる一種のブロック共重合体⁴⁻⁶⁾ としての性質をもち, 空気と接する表面では溶液中の挙動と違ってくるはずである。さらに, 1959年に von Hippel と Harrington⁷⁾ がゼラチン分子は比較的低温, 希薄水溶液中でコラーゲン状構造を形成することを報告して以来, ゼラチン分子が α 鎖, β 鎖も含めて極めて会合しやすいという知見は多い。たとえばコラーゲン状構造⁸⁾ や3本鎖撚りの構造,⁹⁾ 3重ヘリックス¹⁰⁾ というような3次構造だけでなく, それらがさらに会合し4次構造として繊維状の集合体¹¹⁾ を形成することが知られている。

ゼラチンは他のタンパク質と同様に水溶液中で濃度, 温度, pH, イオン強度の影響を敏感に受け, 従ってその表面相でもそれらの効果が期待できる。本研究の目的は動的表面張力の測定ならびに解析により, それらの効果を調べることにある。

2. 実 験

2.1 材 料

実験に用いたゼラチンはメルクの市販品で, 酸性基および塩基性基の量はそれぞれ 5.93×10^{-4} , 9.25×10^{-4} eq/g であった。図1に25°C, 純水中, 窒素気流下で得たゼラチンの滴定曲線を示す。このゼラチンの等電点の直接測定は行なわなかったが, 図1から等電点はpH 5.0から5.5の付近にある¹²⁾ と推定できる。実験に用いた水はイオン交換水を2度蒸留したものをを用いた。

* 京都大学医用高分子研究センター

** 京都大学工学部高分子化学教室

*** Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

希薄水溶液系のゼラチンの表面張力 とコンホメーション

佐藤弘子*, 中島章夫**, Kurt Ueberreiter***
H. Sato A. Nakajima

1. 緒 言

無極性および有極性高分子溶液の動的表面張力の測定から,¹⁾ 著者らは高分子は溶液中よりも表面相の方が配列そして結晶化しやすいことを指摘した。一次構造が完全に解明されていないのにかゝわらず、ゼラチンは表面だけでなく溶液中の物性や形態に関して古くから最も多くの報告が行なわれてきた天然高分子の一つである。表面張力に関しては比較的高濃度のゼラチン溶液の温度依存性,²⁾ および濃度依存性³⁾が調べられているが、ゼラチン分子の動的表面張力の測定は行なわれていないし、表面相のコンホメーションについても述べられていない。

ゼラチンは解離性基や親水性基を多く含む親水性セグメントとグリシン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アラニン、バリン、ロイシンのような疎水性基を多く含む疎水性セグメントよりなる一種のブロック共重合体⁴⁻⁶⁾としての性質をもち、空気と接する表面では溶液中の挙動と違ってくるはずである。さらに、1959年に von Hippel と Harrington⁷⁾がゼラチン分子は比較的低温、希薄水溶液中でコラーゲン状構造を形成することを報告して以来、ゼラチン分子が α 鎖、 β 鎖も含めて極めて会合しやすいという知見は多い。たとえばコラーゲン状構造⁸⁾や3本鎖撚りの構造、⁹⁾3重ヘリックス¹⁰⁾というような3次構造だけでなく、それらがさらに会合し4次構造として繊維状の集合体¹¹⁾を形成することが知られている。

ゼラチンは他のタンパク質と同様に水溶液中で濃度、温度、pH、イオン強度の影響を敏感に受け、従ってその表面相でもそれらの効果が期待できる。本研究の目的は動的表面張力の測定ならびに解析により、それらの効果を調べることにある。

2. 実 験

2.1 材 料

実験に用いたゼラチンはメルクの市販品で、酸性基および塩基性基の量はそれぞれ 5.93×10^{-4} , 9.25×10^{-4} eq/g であった。図1に25°C、純水中、窒素気流下で得たゼラチンの滴定曲線を示す。このゼラチンの等電点の直接測定は行なわなかったが、図1から等電点はpH 5.0から5.5の付近にある¹²⁾と推定できる。実験に用いた水はイオン交換水を2度蒸留したものをを用いた。

* 京都大学医用高分子研究センター

** 京都大学工学部高分子化学教室

*** Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

参 考 文 献

- 1) L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York (1975).; 小野木重治
“高分子と複合材料の力学的性質”, 化学同人, 京都 (1976).
- 2) G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, J. Polym. Sci., C26,
37 (1969).
- 3) M. Niinomi, G. Akovali, M. Shen, J. Macromol. Sci.-Phys.,
B13, 133 (1977).
- 4) T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, H. Kawai, Macromolecules,
3, 87 (1970).
- 5) T. Kotaka, J. L. White, Trans. Soc. Rheol., 17, 587 (1973).
- 6) 升田利史郎, 松本幸男, 松本孝芳, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 5, 135
(1977).
- 7) C. I. Chung, J. C. Gale, J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.,
14, 1149 (1976).
- 8) E. V. Gouinlock, R. S. Porter, Polym. Eng. Sci., 17, 535
(1977).
- 9) C. I. Chung, M. I. Lin, J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.,
16, 545 (1978).
- 10) E. Kamei, S. Onogi, Appl. Polym. Symp., No. 27, 19 (1975).
- 11) 大塚斉之助, 田中康之, 吉本敏雄, 藤森惇, 高分子, 13, 252 (1964).
- 12) J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers." 2nd ed.,
John Wiley & Sons Inc., New York (1970).
- 13) S. Onogi, T. Masuda, K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109
(1970).
- 14) 升田利史郎, 来田村実信, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 8, 123 (1980).
- 15) K. R. Arnold, D. J. Meier, J. Appl. Polym. Sci., 14, 427
(1970).
- 16) D. G. Fesco, N. W. Tschoegl, J. Polym. Sci., C35, 51 (1971).
- 17) G. Choi, A. Kaya, M. Shen, Polym. Eng. Sci., 13, 231 (1973).
- 18) D. Kaplan, N. W. Tschoegl, Polym. Eng. Sci., 14, 43 (1974).
- 19) R. E. Cohen, N. W. Tschoegl, Trans. Soc. Rheol., 20, 153
(1976).

(1980年6月30日受理)

2.2 装 置

溶液の表面張力の測定は図2に示すように、著者らの一連の報告と同様の輪環法で連続的に行なった。環およびそれを吊るす針金はプラチナ製で、測定セルの温度は恒温槽からの循環水で一定に保たれている。水の表面張力値は各温度で文献に挙げられている値¹³⁾を用い、それぞれの系で装置のセル定数を水に対して修正した。溶液のpHの測定にはKnick Precision pHメータ34型を用いた。

2.3 測 定

ゼラチン溶液をまず60°Cで25分間加熱し、その間に溶液のpH調節のために微量の塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を添加した。表面張力測定と同温度の恒温槽中で1分間攪拌し、次の1分間で測定セルに注入し、試料溶液注入の10分後に表面張力の測定を行った。プラチナ環は最大張力を示す位置で固定し、ゼラチンが生物分解を受けるので1日から2日間連続して表面張力の変化を記録した。ゼラチン水溶液の温度は溶液調製から表面張力測定が終了するまで一貫して測定温度以下にできなかった。

ある一定のpHで長時間表面張力の測定をするためには緩衝溶液を用いることが望まれた。しかし図3の約pH7の水溶液の表面張力の時間依存曲線が示すように、0.005M 磷酸緩衝液では純水よりも $0.5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ だけ表面張力は小さく、わずかに時間依存性が見られる。0.025M 磷酸緩衝液ではその溶質が表面活性で溶質の表面張力は速かに時間経過と共に減少するのが見られたので、

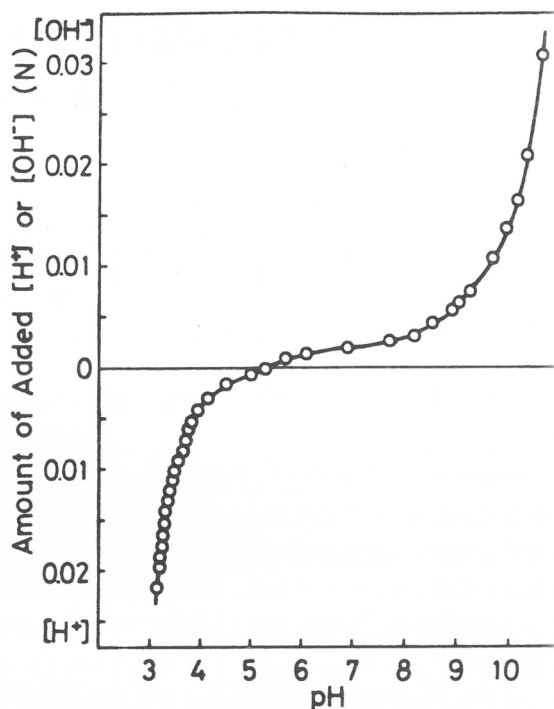


図1 ゼラチン水溶液の25°Cでの滴定曲線

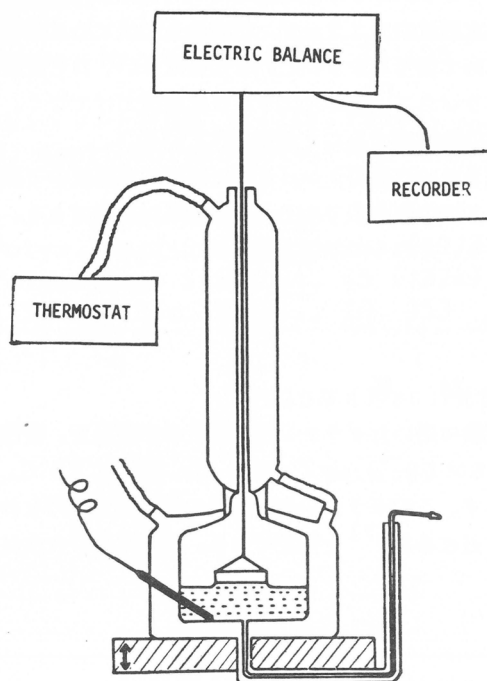


図2 表面張力測定装置の模式図

結局緩衝溶液の使用は避けた。

高および低 pH 領域においても表面張力の時間依存性が見られた(図 8) ので, pH 2.8 から pH 9.5 の範囲でゼラチン溶液の表面張力を測定した。またゼラチン水溶液の pH は測定の前後で特に中性 pH 付近では低 pH 側にずれた。その主な原因は空气中での測定によるものと考えられ

る。さらに等電点付近でも約 pH 0.3 から 0.8 だけ変化した。そのため測定セルに試料を注入してから 30 分後の pH 値を, そのゼラチン水溶液の pH 値として採用した。

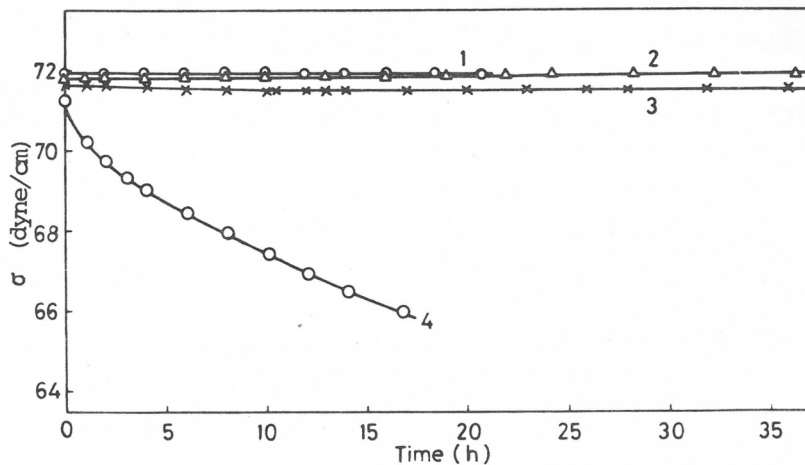


図 3 溶媒の 25°C での表面張力の時間依存性; 1, 純水; 2, 2.5×10^{-4} M Na_2HPO_4 , pH 7.34; 3, 0.05M 磷酸緩衝液, pH 6.88; 4, 0.025M 磷酸緩衝液, pH 6.96

3. 結果と考察

図 4 に 30°C での 0.5 mg/ml ゼラチン水溶液の表面張力の時間依存性を示す。表面張力はまず減少するが, これはゼラチンが表面活性であり, 時間の経過と共に表面に濃縮してゆくことによると考えられる。そして溶液の pH が 2.91 (曲線 1) あるいは 9.05 (曲線 4) あるいは 6.93 で表面張力値が最低になり, その後増大している。しかし pH 6.83 の溶液を 30°C で, 21 時間放置したゼラチン溶液 (曲線 5) ではこのような表面張力の動的挙動は観察されなかった。この現象はゼラチンの水素結合による会合と関係していると考えられ, 長時間放置後では溶液中で会合してしまい, 表

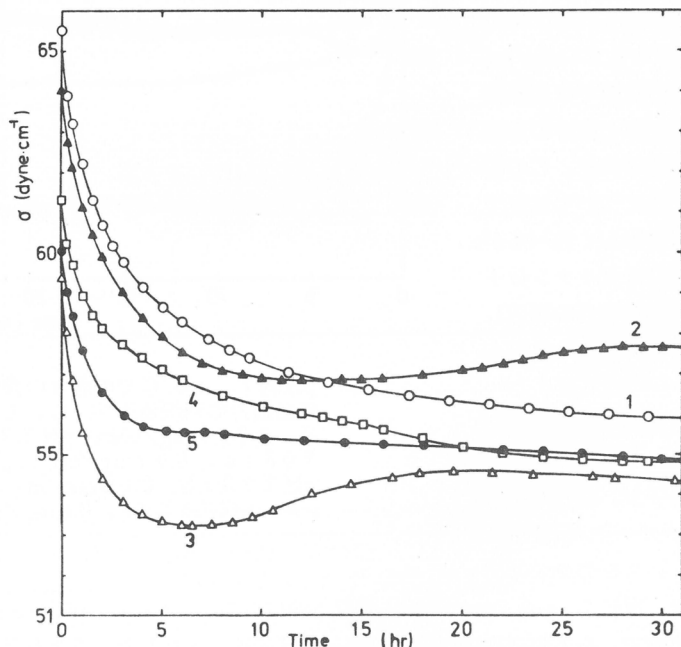


図 4 30°C, 0.5 mg/ml ゼラチン水溶液の表面張力の時間依存性; 1, pH 2.91; 2, pH 4.43; 3, pH 6.93; 4, pH 9.05; 5, pH 6.83 の溶液を 30°C, 21 時間放置後測定。

面相ではその現象が見られない。すなわち表面へのゼラチンの濃縮過程しか観察されないと言える。なぜならゼラチン分子の疎水性セグメントは特に会合しやすく、^{14, 15)} コラーゲン状の構造をとることにより、表面における水の占める分率が増大する。そのうえ、疎水性部分の会合により、より親水性となったゼラチン分子が表面から溶液中に溶解してゆくことも考えられ、結局ゼラチン水溶液の表面張力は増大すると考えられるからである。

われわれのゼラチンの融点は測定していないが、ゼラチンゲルの融点はプロリン残基の含量に依存し、従ってゼラチンの得られる原料に依る。¹⁶⁾ 水溶液中のゼラチンの水素結合形成によるゲル化は濃度、pH、塩濃度、尿素やトリクロル酢酸ソーダのような試薬の添加によっても影響を受ける。¹⁷⁾ Boedtker と Doty ¹⁸⁾ は比較的高分子量のOssein ゼラチンが40°C、0.15 M食塩水溶液中で分子分散するのを光散乱測定により観察している。したがって60°Cでゼラチン水溶液を加熱し、表面張力測定温度を40°Cにすると少なくとも測定開始時ではゼラチン分子は会合することなく単一分子の状態で存在し、水素結合による分子間ならびに分子内結合は行なわれていないと考えられる。

図5に40°C、pH 7

± 0.5の種々の濃度におけるゼラチン溶液の表面張力と時間曲線の代表例を図示した。この図に見られるように0.25 mg/ml以上の濃度では表面張力は単調に減少し、0.2 mg/ml以下の濃度では表面張力は減少後増大するのが見られる。特に0.07~0.14 mg/mlの濃度範囲では表面張力の上昇と減少の繰返しが見られた。この濃度範囲については後でさらに詳しく述べるが、表面相でゼラチン分子が吸着と会合の繰返しをしているように見える。

希薄水溶液中でランダムコイル状のゼラチン分子が、部分的にせよコラーゲン状3重ヘリックスを形成する過

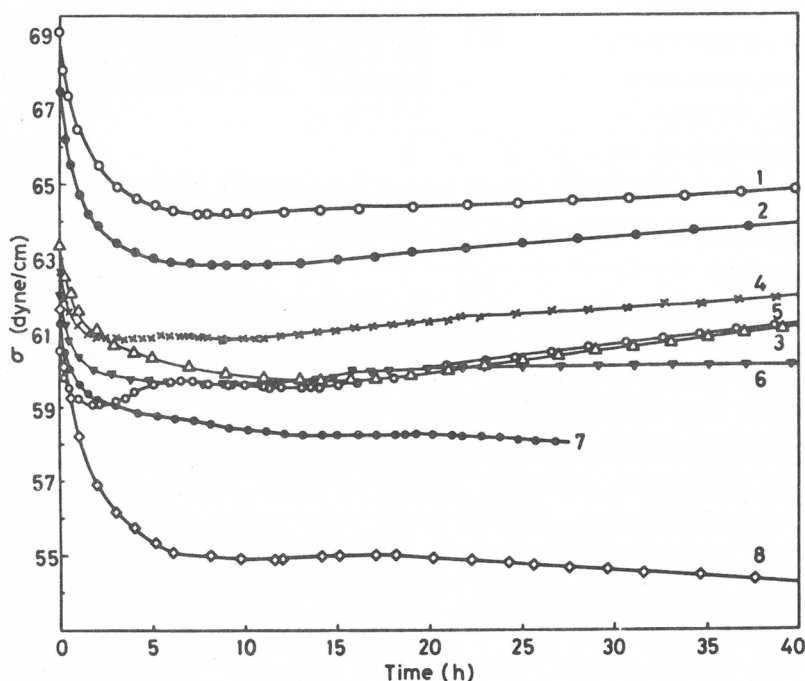


図5 pH約7、40°Cでの種々の濃度のゼラチン水溶液の表面張力の時間依存性；1, 0.004 mg/ml, pH 7.08；2, 0.007 mg/ml, pH 7.23；3, 0.05 mg/ml, pH 7.08；4, 0.07 mg/ml, pH 6.86；5, 0.01 mg/ml, pH 7.03；6, 0.16 mg/ml, pH 7.24；7, 0.25 mg/ml, pH 7.13；8, 0.5 mg/ml, pH 6.75。

程は、復元 (renaturation) 過程と呼ばれる。Flory と Weaver ¹⁹⁾ はラットの臍コラーゲンをを用いた実験で、ある中間体を想定し、核化結晶過程とみなした。旋光分散測定から Harrington と Karr ²⁰⁾ はエチレングリコールと水系で、還元カルボキシメチル化 *Ascaris* やラットの真皮のα鎖のゼラチンの核化、成長、アニーリングの速度を-20°Cから35°Cの温度で求め、ゼラチンからコラーゲンへの復元過程は従来の核化結晶の速度論に従うと結論づけた。図5のゼラチン水溶液の表面張

力の時間依存性の各曲線において、ゼラチン分子が表面相に吸着および濃縮し、かつ会合してゆく過程をそれぞれ結晶化過程と考え、核化の法則^{10,19-21)}を適用しAvramiの式を用いて解析することを試みた。表面相への吸着過程は式(1)のように表される。

$$(\sigma - \sigma_{\infty}^I) / (\sigma_0 - \sigma_{\infty}^I) = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

ここで σ ならびに σ_0 はそれぞれ、 t 時間後ならびに測定開始時のゼラチン水溶液の表面張力値、 σ_{∞}^I はコンピュータ計算で得られた無限時間でのゼラチン単一分子の吸着による表面張力値、 K および n は定数である。

表面相での会合の過程では表面張力と時間曲線の最小値 $\sigma_{\min}$ で単一ゼラチン分子が会合し始めると考えると、式(1)の σ_0 のかわりに $\sigma_{\min}$ を代入し、無限時間での表面相の会合の表面張力値を σ_{∞}^{Π} とすると、会合の過程は式(2)のように表される。

$$(\sigma - \sigma_{\infty}^{\Pi}) / (\sigma_{\min} - \sigma_{\infty}^{\Pi}) = \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

図6に式(1)を用いて計算して得られた σ_{∞}^I ならびに吸着過程の半減時間 τ^I をゼラチン溶液の濃度に対し図示した。また図7には式(2)から計算して得られる σ_{∞}^{Π} ならびに会合過程の半減時間 τ^{Π} と濃度の関係を示した。

図4の曲線3ならびに図5の曲線7および8に明らかなように、表面張力-時間曲線が会合過程で一定値に達した後ゆるやかに減少する例が時々見られた。この原因はゼラチン分子が生物分解を受けているためだけでなく、溶液中のゼラチン分子と平衡を保ちつつ表面相にゼラチン分子が吸着し濃縮することによっても考えられる。そのような減少過程に対して σ_{∞}^I と σ_{∞}^{Π} を修正し、それぞれ $\sigma_{\infty}^{\text{III}}$ と $(\sigma_{\infty}^{\Pi})'$ を得た。しかしながらそれらはともに0.07から、

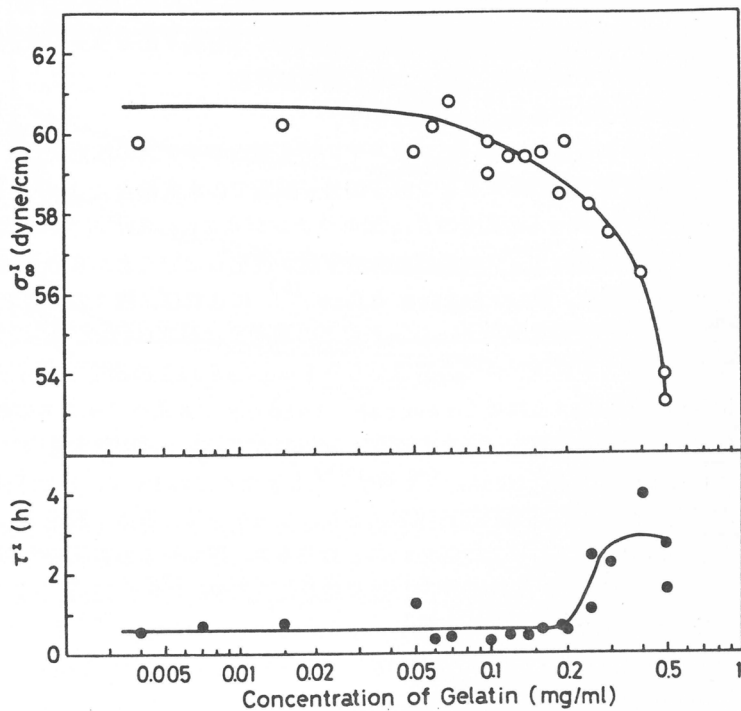


図6 40°C, pH約7のゼラチン水溶液の σ_{∞}^I と τ^I の濃度依存性

0.14 mg/ml の濃度範囲を除いて、それぞれともほぼ同一値になった。図7の0.07から0.14 mg/mlの濃度範囲においても σ_{∞}^{Π} と τ^{Π} はデータ点が少ないこともあり、ともにばらつきの多い領域である。0.25 mg/ml以上の濃度では σ_{∞}^{Π} は0となり、表面張力-時間曲線において表面張力の増大は見られず、言い換えれば表面相でゼラチン分子の会合現象は見られない。また τ^{Π} も0.25 mg/ml以上の濃度で急に増加し、 σ_{∞}^{Π} は減少している。一方0.2 mg/ml以下の濃度では σ_{∞}^{Π} ならびに τ^{Π} もほぼ一定値をとっているのは注目すべきことである。

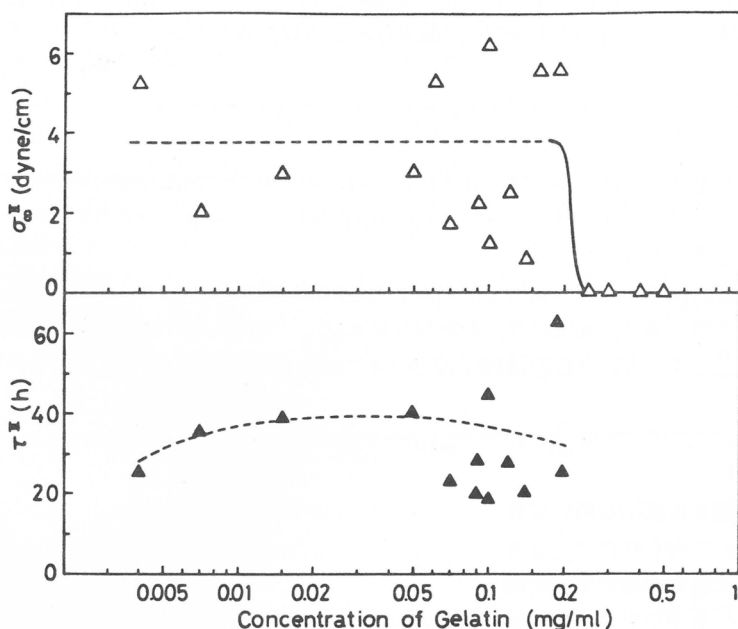


図7 40 °C, pH約7のゼラチン水溶液の σ_{∞}^{Π} と τ^{Π} の濃度依存性

ゼラチンによる復元においてコラーゲン状3重ヘリックスの核形成が1本のゼラチン分子の分子鎖内の水素結合によるのかゼラチン分子の分子鎖間での水素結合によるかが問題になる。Piez と Carrillo²²⁾はラットの真皮の β_{12} 鎖ゼラチンが0.2 mg/ml以下の濃度で表面張力の濃度依存性が観察されず、かつヘリックス形成時に分子量が変化しないことから分子内ヘリックス形成が行なわれていると報告した。Harrington と Rao¹⁰⁾によれば、種々のゼラチン源を用いた実験でいずれもヘリックス形成速度が0.1 mg/ml以下の濃度では濃度の1乗に、2 mg/ml以上の濃度では約3乗に比例することを見出し、この結果から0.1 mg/ml以下の濃度では分子内水素結合によってゼラチン鎖が逆に折りたたまれて(reverse folding)3重ヘリックスの核が形成され、一方2 mg/ml以上の濃度では3本の別々のゼラチン鎖のセグメント間の水素結合によって3重ヘリックスが形成されると結論した。DrakeとVeis²³⁾もまたbuffalo fishの浮袋のichthyocolが2mg/ml以上の濃度で分子鎖間相互作用によりコラーゲン状の構造を形成すると報告した。

上記の研究は全て溶液で行なわれたものであり、図6や7の表面張力測定の結果において分子内から分子間水素結合に移行する溶液の境界濃度は0.07から0.14 mg/ml付近にあると推定でき、表面でのゼラチン濃度を求める必要がある。すなわち、Defay²⁴⁾にしたがって、初期および平衡での表面張力値、 σ_0 および σ_{∞}^{Π} に関する理論式¹⁾(3)を用いて表面でのゼラチン濃度を計算した。

$$\sigma_{\infty}^{\Pi} = \sigma_G + \frac{RT}{\omega} \ln \left(\phi_G^C / \phi_G^{\ell} \right) + \frac{RT}{\omega} \cdot \frac{r-1}{r} \left(\phi_G^C - \phi_G^{\ell} \right) + \frac{\alpha \ell}{\omega} \left[\left(\phi_W^C \right)^2 - \left(\phi_G^{\ell} \right)^2 \right] - \frac{\alpha m}{\omega} \left(\phi_W^C \right)^2 \quad (3)$$

式(3)において次の関係式が成立する。

$$\sigma_0 = \sigma_W \cdot \phi_W^\ell + \sigma_G \cdot \phi_G^\ell - \frac{\alpha m}{\omega} \phi_W^\ell \cdot \phi_G^\ell \quad (4)$$

ここで体積分率 ϕ および σ の添字であるC, ℓ , G, Wはそれぞれ表面相, 溶液中, ゼラチン, 水を意味する。また α はゼラチン溶液のエンタルピーに関連し, ハギンス定数から計算できる。 ω は表面相でゼラチンセグメントにより占められる面積である。立体幾何学因子は $\ell = 1 - 2m$, $m = 2/5$ で表される。さらにゼラチンセグメント内のアミノ酸残基数⁵⁾, ゼラチンの表面張力,³⁾ ハギンス定数, およびゼラチンセグメントのアミノ酸残基の分子量はそれぞれ20, 30.0 dyn/cm, 0.4, 86と仮定して計算した。なお, ゼラチンのアミノ酸の $1/3$ はグリシンであり他のアミノ酸残基の平均分子量は100としてゼラチンのアミノ酸残基の分子量を得た。その結果, 溶液中で0.07および0.14 mg/mlの濃度は表面相ではそれぞれ1.004および2.01 mg/mlのゼラチン濃度に相当した。それは表面相では1.43倍に濃縮することになり, HarringtonとRao¹⁰⁾およびDrakeとVeis²³⁾がともに分子間相互作用によるゼラチン濃度の閾値として報告している値, 2 mg/mlと極めてよい一致を示している。

次に表面でのゼラチンの還元過程に及ぼすpHと温度の効果を調べる。分子内から分子間相互作用による境界濃度が0.07から0.14 mg/mlであるので, 実験は分子内水素結合濃度である0.05 mg/mlのゼラチン濃度

で行った。図8の曲線1から5には25°Cにおける種々のpH値での水の表面張力の変化を, 曲線6から11には30°Cでの代表的なpH値での表面張力-時間曲線を示した。ある量以上の酸や塩基の存在が表面張力の測定に影響を与えており, 酸性領域では初期の表面張力がHCl量増加と共に純水の表面張力よりも大きくなり, さらにHCl量が増加すると初期表面張力が減少している。同じようなHCl

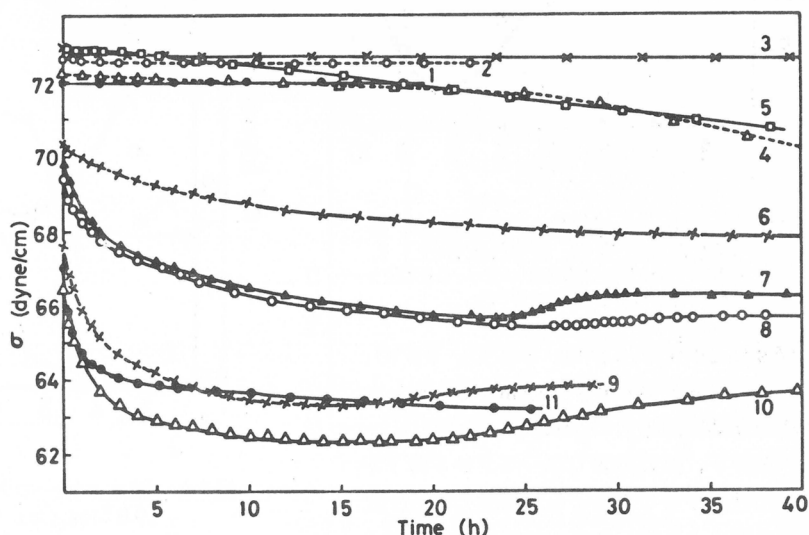


図8 25°C, 次の各pHでの水の表面張力の時間依存性(曲線1~4)と30°C, 各pHでの0.05 mg/mlゼラチン水溶液の表面張力の時間依存性(曲線6~11); 1, 5.54; 2, 3.23; 3, 2.78; 4, 2.32; 5, 1.10; 6, 3.21; 7, 3.60; 8, 4.43; 9, 6.54; 10, 8.09; 11, 9.32。

濃度依存性はLorenz²⁵⁾によっても観察されている。しかし最大表面張力を示す塩酸濃度はLorenzの結果では0.1 mol/kg水であり, これは我々の場合(約0.003 M)よりも極めて高濃度である。pH 2.78での水の表面張力は純水よりも0.5 dyne/cm高いが, は一定である。pH 1.10では表面張力の時間依存性が見られるが, pH 9.47では時間依存性が見られなかった(図は省略)のでpH 2.8からpH 9.5の範囲でゼラチン溶液の表面張力を測定した。

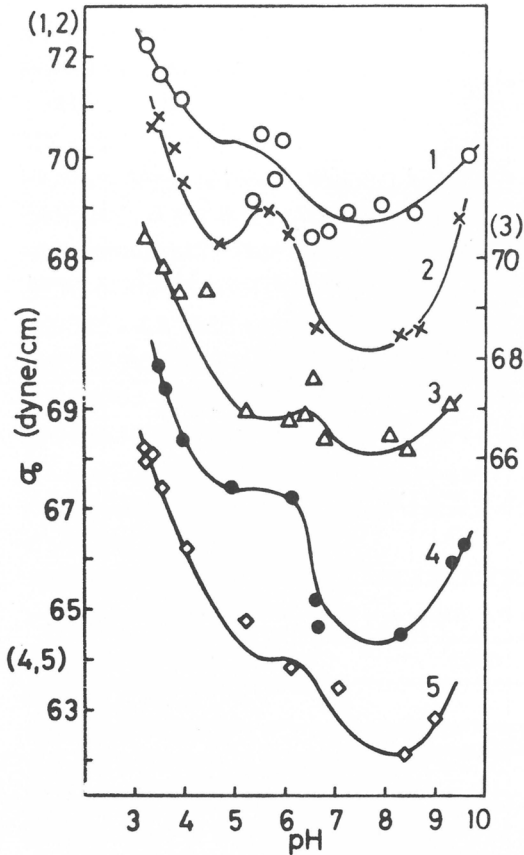


図9 0.05mg/mlゼラチン水溶液の、各温度における σ_0 のpH依存性；1, 20°C；2, 27°C；3, 30°C；4, 35°C；5, 40°C。

図9に20°C, 27°C, 30°C, 35°C, 40°C各温度での0.05 mg/mlゼラチン水溶液の初期表面張力のpH依存性を示した。

同一条件下、無限時間で単一ゼラチン分子が表面に吸着することによる表面張力のpH依存性を図10に示したが、各曲線の傾向はそれぞれ、図9の曲線の傾向と極めて類似して

いる。ゼラチンの等電点付近で曲線は極大値をもち、高あるいは低pH領域で σ_0 , σ_∞^I が両者ともに増大している。初期溶液中におけるゼラチンの挙動は初期表面相に反映し、かつ類似していると考えられる。図10の挙動は測定初期溶液および表面相、ならびに無限時間での吸着表面相においてゼラチンが単一分子として存在していることに依るためと考えられる。pH約4.5以下およびpH約8以上の領域は、ゼラチン中の正または負の解離性基密度が増加してゆく領域である。このような解離基密度の増加とともに表面張力が増大するのは、ポリメタアクリル酸水溶液でKatchalskyとMiller²⁶⁾によっても見出されている。

図11には図9と同一条件下での τ^I とpHの関係を、図12および13には式(2)から計算して得られる σ_∞^II と τ^II をそれぞれpH変化に対して示した。図8のように表面張力-時間曲線で $\sigma_{\max}$ と $\sigma_{\min}$ の差が小さい時には、コンピュータで計算されないで、その差の値を黒くぬりつぶした印

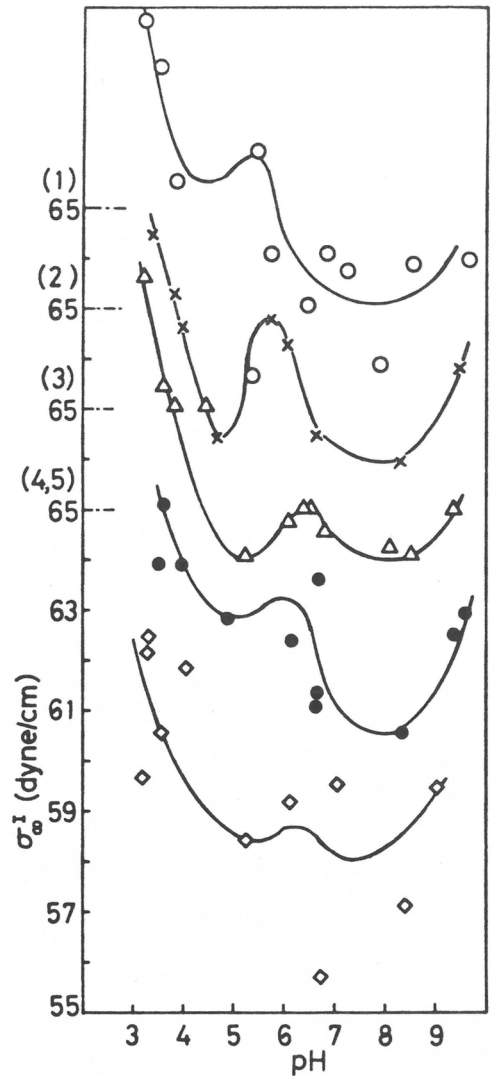


図10 図9と同一の各温度における0.05mg/mlゼラチン水溶液の σ_∞^I のpH依存性

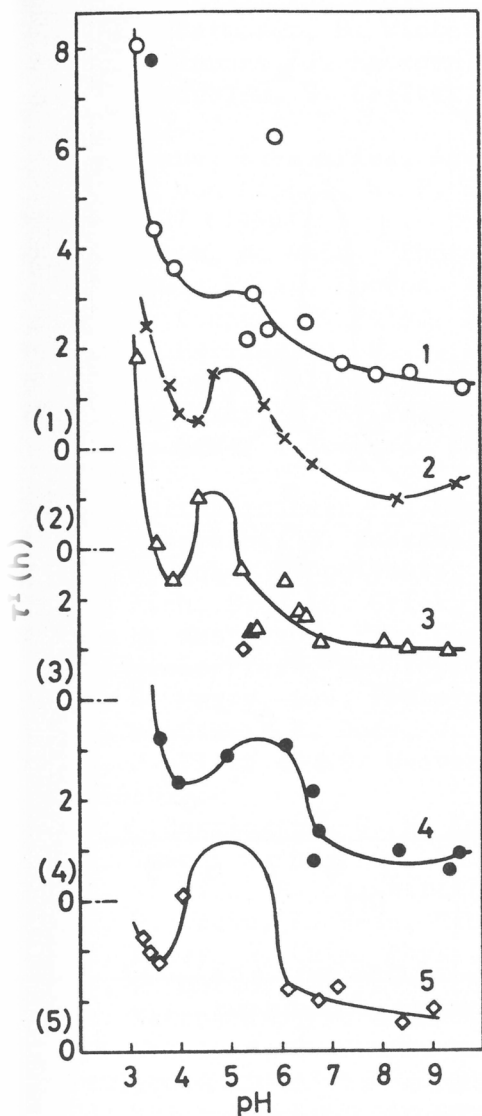


図11 図9と同一の各温度における
0.05mg/mlゼラチン水溶液
の τ^I のpH依存性

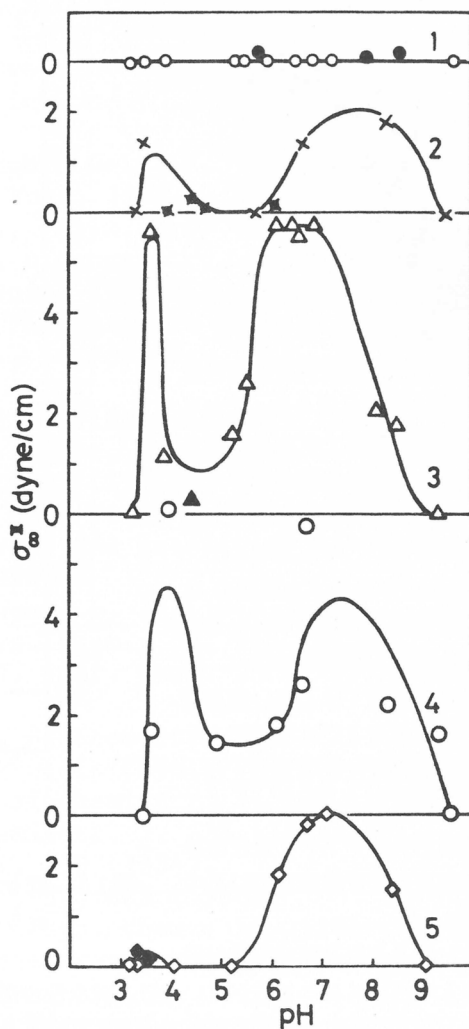


図12 図9と同一の各温度における
0.05mg/mlゼラチン水溶液
の σ_{∞}^I のpH依存性

で図13に図示した。図11の各曲線ではゼラチンの等電点付近に極大が見られ、表面にゼラチン分子が配列するのに、より時間がかかることを示している。また σ_{∞}^I に関しては図13に示しているように等電点付近で極小値が存在する。種々のpHでの緩衝溶液を用いたゼラチンの40℃での粘度測定では、等電点付近で比粘度は最小値をとり²⁷⁾ゼラチン分子のコンホメーションはそのpH近辺で最も密な構造をとっていると推察できる。すなわちpH 4.5から6の等電点付近では正負の解離性側鎖間の静電的相互作用が強く比較的密な構造をとっているため、表面相に吸着しそして配列するのに時間がかかり会合もしにくいのであろう。無塩系で0.6～0.7%ゼラチン溶液が、等電点では最低の融点を示す²⁸⁾ことを考えあわせると、低分子塩は正負両電荷間の引力を弱める作用を持っているので、

添加塩の効果は等電点付近で恐らく最も大きく現われる²⁹⁾であろう。同時にこのpH付近における表面張力-時間曲線の再現性の悪さも改良されられると思われる。

低分子塩の存在しない場合に、ゼラチンがコラーゲン状3重ヘリックス構造に復元するための最適条件は図12から、6.5から8のpHで、30°Cあるいは幾分高めの温度であると言える。BeierとEngel³⁰⁾によると子牛の真皮を変性して得た0.6 mg/mlゼラチンの0.25 M, pH 3.7のクエン酸緩衝溶液での最適復元温度は20°Cである。なおゼラチン水溶液の濃度とゲル化温度との関係については、濃度が低下するにつれゲル化温度も低下することが観察されている。¹⁷⁾したがって0.05 mg/mlゼラチン水溶液では最適復元温度は20°C以下になるはずである。結局、溶液中に比べ、表面相での結果は驚くほど高い最適復元温度が得られたといえる。図12の20°Cでの結果である直線1は、ゼラチンが溶液中で会合してしまい表面相では新たなゼラチン会合現象が見られないことを意味しているのであろう。

ゼラチンによる最適復元温度が溶液中よりも表面相における方が高いのは、疎水性の空気と接するゼラチン水溶液の表面が、ゼラチン会合に適した二次元の境界面を与えているからであろう。丁度石けん水溶液表面の石けん分子のように、ゼラチン分子中の疎水性セグメントは空気と接する面に配列し、一方親水性セグメントは水溶液中に垂れ下がり、その結果疎水性セグメント間の会合は溶液中よりも起こりやすいと考えられる。このような親水性と疎水性界面が接する二次元の特異的な場は、in vivoにおけるコラーゲン生成の場であるポリリボソーム中にも存在するのかもしれない。

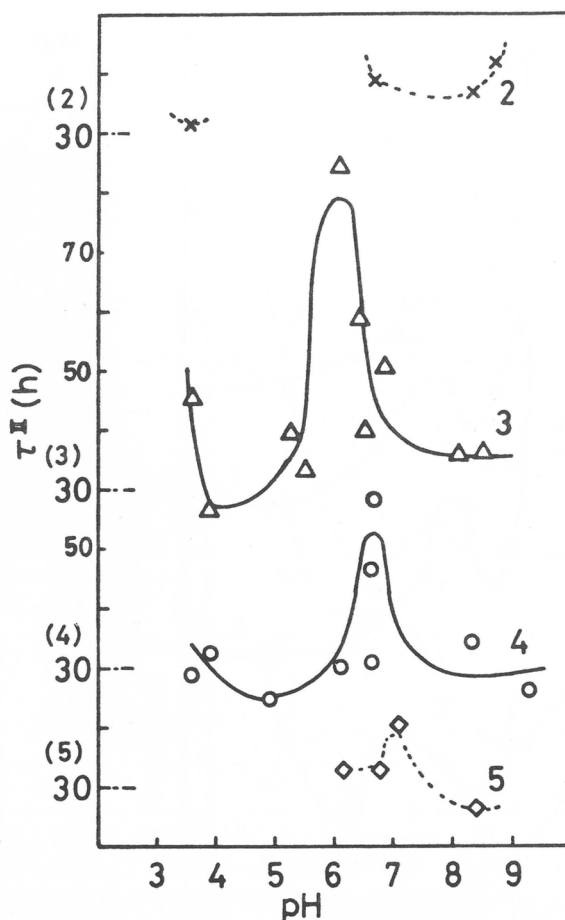


図13 図9と同一の各温度における0.05 mg/mlゼラチン水溶液の τ^{II} のpH依存性

文 献

1. K. Ueberreiter ら, Colloid & Polymer Sci., 252, 273 (1974); 253, 1009 (1975); 255, 1178 (1977); 256, 490 (1978); 256, 591 (1978); 256, 941 (1978).

2. International Critical Tables, Mc. Graw Hill, New York, London 1927, 2卷 226頁 .
3. A. Lottermoser, H. Winter, Kolloid-Z., 66, 276 (1934).
4. L. V. Yannas, J. Macromol. Chem., C7 (1), 49 (1972).
5. C. Franzblau, S. Seifter, P. M. Gallop, Biopolymers, 2, 185 (1964).
6. W. Traub, K. A. Piez, Adv. Protein Chem., 25, 266 (1971).
7. P. H. von Hippel, W. F. Harrington, Biochim. Biophys. Acta, 36, 427 (1959).
8. S. Ghosh, A. Veis, "Photographic Gelatin, " R. J. Cox 編 , Academic Press, London. New York, 1972, 3 頁 .
9. I. H. Coopes, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 55, 127 (1976).
10. W. F. Harrington, N. V. Rao, Biochemistry, 9, 3714 (1970).
11. J. Bohonek, Colloid Polym. Sci., 252, 333 (1974).
12. C. R. Maxey, M. R. Palmer, "Photographic Gelatin," 2 卷 , R. J. Cox 編 , Academic Press, London. New York, 1976, 27 頁 .
13. Landolt-Börnstein, 2, Part 3, Springer-Verlag (1956).
14. Y. Kobayashi, Y. Suezaki, K. Inoue, K. Tanaka, K. Kakiuchi, Y. Kyogoku, Biopolymers, 16, 247 (1977).
15. A. Rich, F. H. C. Crick, J. Mol. Biol. 3, 483 (1961).
16. K. H. Gustavson, "The Chemistry and Reactivity of Collagen," Academic Press, New York, 1956.
17. J. D. Ferry, Adv. Protein Chem., 4, 17 (1948).
18. H. Boedtker, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968 (1954).
19. P. J. Flory, E. S. Weaver, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4518 (1960).
20. W. F. Harrington, G. M. Karr, Biochemistry, 9, 3725 (1970).
21. W. Traub, K. A. Piez, Adv. Protein Chem., 25, 306 (1971).
22. K. A. Piez, A. L. Carrillo, Biochemistry, 3, 908 (1964).
23. M. P. Drake, A. Veis, Biochemistry, 3, 135 (1964).
24. R. Defay, J. Chim. Phys., 51, 299 (1954).
25. P. B. Lorenz, J. Phys. Chem., 54, 685 (1950).
26. A. Katchalsky, I. Miller, J. Phys. Chem., 55, 1182 (1951).
27. W. Scholtan, H. Lange, H. Rosenkranz, F. Moll, Colloid Polymer Sci., 252, 949 (1974).
28. J. Bello, H. R. Bello, J. R. Vinograd, Biochim. Biophys. Acta, 57, 214 (1962).
29. P. V. Hauschka, W. F. Harrington, Biochemistry, 9, 3734 (1970).
30. G. Beier, J. Engel, Biochemistry, 5, 2744 (1966).

(1980年5月20受理)

ウレタンフォームスクラップの簡易再生法

岡本 弘, 稲垣 慎二, 山田 英介, 古川 淳二*
H. Okamoto S. Inagaki E. Yamada J. Furukawa

1. は じ め に

ポリウレタン工業は、最近、RIM(Reaction Injection Molding)法の自動車産業への適用などと相まって、その生産量は急伸している。1978年の国内需要実績は、28万5千トン(対前年比16.3%増)で、主として軟質フォーム、硬質フォームをはじめ、人工皮革、エラストマー、塗料、接着剤および繊維など、その用途は多岐にわたっている。生産量の急伸に伴い、その廃棄物処理が大きくクローズアップされているが、特にポリウレタン発泡体は、その低密度なるが故の占有容積からくる廃棄物貯蔵や、搬送等の特異な問題をかかえている。また、焼却については、ポリウレタンの場合、有毒ガス発生の危険を伴うため、実施することは不可能である。表1にポリウレタンフォームの生産量とフォームスクラップの発生量の推移を示す。

フォームスクラップは、主として製造時の前後ロス、試作ロス、スラブの裁断くず、スキン、モールドフォームのバリ、現場施工時およびパネル発泡時の発生くず等である。ここではポリウレタン廃

表1 ポリウレタンフォームの生産量とフォームスクラップ発生量の推定
(単位: 1000 t/年)

品 名		年 次			
		昭和49年	50	51	52
硬 質 フォーム	生 産 量	35.5	32.8	41.4	46.7
	フォームスクラップ量	7.1	6.5	8.3	9.3
軟 質 フォーム	生 産 量	82.8	88.5	102.5	109.1
	フォームスクラップ量	9.8	10.1	12.3	13.1

棄物のうち、特に多量に出される軟質および硬質フォームスクラップを対象にして、その有効再利用法についての検討結果を述べる。

2. ポリウレタンフォームスクラップの有効利用

軟質ポリウレタンフォームの製造原理は、ワンショット法、プレポリマー法とも、ジイソシアナート、ポリオール、低分子架橋剤、水および触媒を用い、鎖延長反応、発泡反応および架橋反応を同一系内で行ない連続気泡状物を得るもので、生成ポリマー中には、ポリオールとして用いたエーテル、エステル結合のほか、ウレタン、ウレア、アロファネートおよびビュレット等、種々の結合が含まれる。

一方、硬質フォームは一般に断熱材などに使用される関係上、独立気泡を作るため、水の代りにフロン系の低沸点液体を使用する。網状化はイソシアナートの三量化反応によるものが多く、また、系中には難燃化のために各種のリンあるいはハロゲン化合物が添加される場合が多い。

* 愛知工業大学

この様に複雑な化学構造をもったフォームスクラップは、現在、

1.原形利用（切断して詰物にするなど）

2.分解再利用

のかたちで処理されている。

分解再利用の技術としては、これまでに多くの特許が出願されているが、そのうち主なものをまとめると表2のようになる。

表2 フォームスクラップの分解と再生に関する主な技術

	第一工業製菓	ブリジストンタイヤ	横浜ゴム	アップジョン	フォード
基本特許	特開昭51-33168	特公昭42-10634	昭公昭46-20069	特開昭48-28407	特開昭49-90377
関連特許	特開昭51-44179 特開昭51-74097 特開昭51-79198	特公昭43-14959 特公昭43-21079 特公昭48-5280		特開昭50-149606	特開昭49-89778 特開昭49-90375
溶解剤 (注)	OH当量30～ 1,000のポリオ ールのアルコラ ートまたは各種 アミン化合物の 併用	アミン類	炭素数2～6の グリコール	炭素数2～6の グリコール(90 ～100%)と炭 素数4～8のジ アルカノールア ミン(0～10%)	水蒸気
溶解剤 (制)	アルカリ金属の 水酸化物	アルカリ金属の 水酸化物または 酸化物	三級アミン	—	—
分解温度 (℃)	60～160	140～180	150～200	175～250	218～399
分解倍率 (倍)	30～50	0.8～3.3	0.3～1.0	0.3～1.0	
分解時間(hr)	1～5	2～4	4～8	3～15	
回収成分	ポリアミン ポリオール	ポリアミン ポリオール	ポリアミノ ポリオール	ポリオール	ポリアミン ポリオール
副生物	炭酸アルカリ	炭酸アルカリ	—	—	—
ポリアミンの回収 その他の処理	分離または不要 有機層と水層に 分離アルキレン オキサイド付加	蒸留および水洗 溶解剤およびア ミンの分離	蒸留および水洗 グリコール蒸留	分離不要 —	水蒸気と共に留出 —
発泡方法	単独発泡	市販品に混合発 泡	市販品に混合発 泡	市販品に20～ 40%混合発泡	単独発泡

3. 分解再利用法

現在のポリウレタンスクラップの分解方法を大別すると

①接触分解法（触媒の使用）

②加水分解法

③熱分解法（反応性，非反応性熱媒中での分解も含む）

④酵素分解法

⑤その他

のようになるが、ウレタン化合物の主たる結合であるウレタン結合の解離および交換反応を促進する触媒の探索およびこれを利用して分解反応を行なった例は少ない。本報では、ポリウレタン分解法の①および③の併用を行なってポリウレタンフォームスクラップの分解を検討した。すなわち、極性溶媒または低分子量ポリエーテルグリコールを熱媒兼反応試剤として用い、金属塩化物あるいはアミン化合物の単独または併用系、固体酸および固体塩基の単独または併用系を分解触媒として使用しポリウレタンフォームの分解を行ない、用いた化合物の触媒作用について検討した。

熱媒兼反応試剤としては、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) およびジエチレングリコール (DEG) を窒素気流下で減圧脱水したものをを用いた。アミン化合物としては、モノ、ジおよびトリエチルアミン、モノ、ジおよびトリエタノールアミンおよびモルホリンを所定の方法で精製して用いた。各種金属塩は、市販品を 150℃ で 3～4 時間乾燥して使用した。ただし、融点が 150℃ 以下の試薬については市販品をそのまま使用した。

分解率の測定方法としては、冷却器を備えた反応管中に、分解触媒および熱媒の所定量をはかり取り、一定温度に保った油浴中に浸漬し、細片または粉碎したフォームスクラップの一定量を投入し、所定時間ごとに取り出し未分解フォーム残量から分解率を計算した。

ポリウレタンフォーム処理の一つの方法として、N, N'-ジメチルホルムアミド (DMF) 中で加熱すると、容易にポリウレタンフォームが溶解することを認めている。この様にウレタンフォームの溶解を目的として処理するならば、十分に満足しうるものであるが、再利用の観点に立つと溶媒の留去、その他の問題が残る実用的ではない。

これらのことから、再利用を目的として、分解液をそのままウレタンフォーム原料として使用可能なグリコールの形として回収するために有効に働く分解触媒の探索を行なった。

まず初めに、各種金属塩化物を用いて、低分子量 PPG 中で軟質フォームの分解を行なった。低分子量 PPG を用いることは、フォーム分解試剤となると同時に分解後の再利用に都合がよい。これらの金属塩化物を用いた場合の分解速度を表 3 にまとめて示す。いずれの金属塩化物を用いても分解反応を促進することを認めた。特にスズ、亜鉛あるいはコバルトの塩化物の効果が大きいことがわかる。ここで用いた金属塩化物は、かなり強いルイス酸であり、酸性解媒としての作用および金属の接触作用によって反応を促進するものと考えられる。

次に、金属塩化物とアミン化合物の併用について検討した。アミン化合物は、

表 3

金属塩化物	分 解 速 度 Rd (%/min)	金属塩化物	分 解 速 度 Rd (%/min)
I a LiCl	0.38	I b CuCl ₂	0.35
KCl	0.14	AgCl	0.47
RbCl	0.43	II b ZnCl ₂	0.76
CsCl	0.49	CdCl ₂	0.40
II a MgCl ₂	0.27	HgCl ₂	0.32
CaCl ₂	0.35	VI b CrCl ₂	0.21
BaCl ₂	0.38	VII b MnCl ₂	0.67
III a AlCl ₃	0.35	VIII FeCl ₂	0.34
IV a SnCl ₂	1.18	CoCl ₂	0.72
PbCl ₂	0.15	NiCl ₂	0.37

熱 媒：PPG-400 5 g
 フォーム：軟質フォーム 0.25 g
 触媒濃度：0.032 mol/l
 分解温度：150℃

二級アミン化合物を用いた場合にその効果が認められるが、三級アミン化合物では金属塩化物の作用を相殺する方向に働く傾向がみられた。ジエタノールアミン (DELA) との併用で有効な組合せは、塩化亜鉛-DELA あるいは塩化ニッケル-DELA などがある。塩化亜鉛-DELA の併用系において、組合せのモル比によって分解速度が変化すること認め、分解速度とモル比の関係を検討した。結果を図1に示す。分解速度は、モル比が1の時に最大となり、どちら側にずれても分解速度は急激に減少する。塩化亜鉛と DELA は、両者をメチルアルコール中で混合すると発熱をともしない反応し針状結晶化合物を与える。この反応生成物の構造はまだ明らかではないが、塩化亜鉛と DELA の付加体であると考えられる。この化合物を用いて同様にウレタンフォームの分解を行なっても触媒活性は同程度であることを認めた。図2に、触媒濃度と分解速度の関係を示す。いずれの濃度においても原点を通る直線が得られ、この傾きから分解速度を求めた。図3に分解速度と触媒濃度の面対数プロット

を示す。図4にポリマー濃度と分解速度の面対数プロットを示す。これらの結果から ZnCl_2 -DELA を触媒に使用した場合の分解速度式は $R_d = R [\text{Cat}]^{1/2} [\text{Polymer}]^1$ が得られた。図5にアレニウスプロットを行ない、その傾きから分解の見掛けの活性化エネルギーは、 32.9 Kcal/mol が得られた。

同様にして、複素環状アミンであるモルホリンを用いて、金属塩化物との併用について検討した。塩化リチウム-モルホリンおよび塩化亜鉛-モルホリン系を触媒として使用した場合の分解速度と

表4 金属塩化物-アミン化合物併用系の触媒活性

触 媒	分解時間(分)
無添加	7 7 0
ジエチルアミン (DEA)	5 8 0
トリエチルアミン (TEA)	3 9 0
ジエタノールアミン (DELA)	6 0 0
トリエタノールアミン (TELA)	4 0 0
LiCl	6 8 0
LiCl/TEA	6 6 0
LiCl/DELA	6 0
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3 6 0
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{TEA}$	3 0 0
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{DELA}$	6 0
SnCl_2	2 4 0
SnCl_2/TEA	7 2 0
$\text{SnCl}_2/\text{DELA}$	3 0 0
ZnCl_2	3 2 0
ZnCl_2/TEA	3 6 0
$\text{ZnCl}_2/\text{DELA}$	2 0

熱 媒: PPG-400 5 g
 フォーム: 軟質フォーム 0.25 g
 触媒濃度: 0.5 wt% (フォームに対して)
 分解温度: 150°C

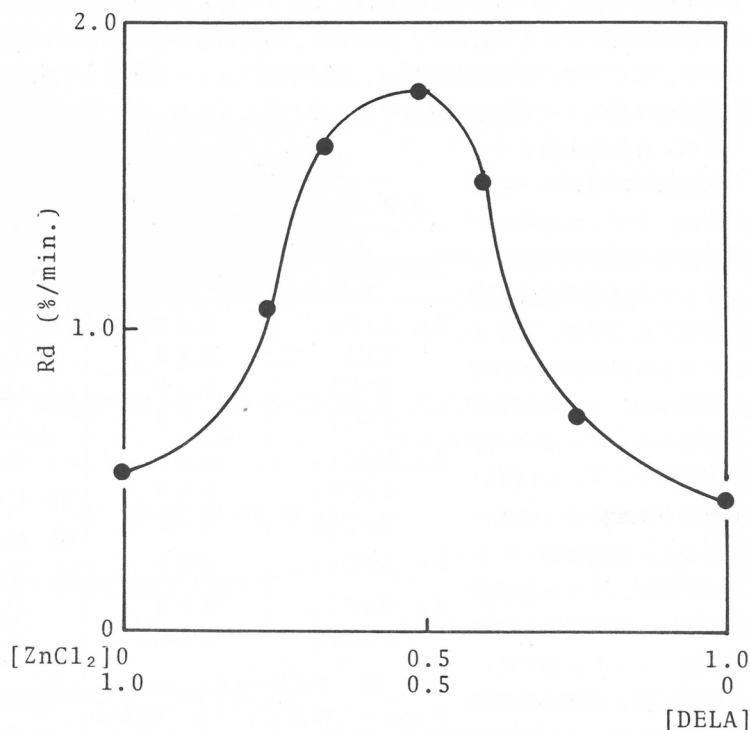


図1 モル比と分解速度の関係

触媒濃度およびポリマー濃度の関係を図6および図7に示す。これらの図から得られる分解速度式は次の様である。

$$\begin{aligned} &\text{LiCl-モルホリン} \\ &\text{Rd} = k [\text{cat}]^{1/2} [\text{Polymer}]^{1/2} \\ &\text{ZnCl}_2\text{-モルホリン} \\ &\text{Rd} = k [\text{cat}]^{1/2} [\text{Polymer}]^{9/10} \end{aligned}$$

図8にアレニウスプロットをそれぞれ行なった。傾きから得られる見掛けの活性化エネルギーは、14.7および17.1 Kcal/molである。

この様に、金属塩化物あるいはアミン化合物をそれぞれ単独に使用した場合に比べて、併用あるいは反応生成物を用いて分解した場合の方がはるかに分解速度が大きい事を認めた。

固体酸および固体塩基を触媒として用いた場合の検討。

これまでと同様に、各種金属塩を触媒に用いて、軟質フォームの分解を行なった。いずれの金属化合物も、効果の差はあるが活性を有しており、周期律に従って整理すると、特に触媒作用の大きな金属は、Ⅱb, Ⅲa およびⅣa に集中しており、周期では5および6に存在する金属が顕著である。陰イオン種としては、塩素、硝酸および酢酸の効果が大きい。

酸化物は、ほとんど活性を示さないが、特定の金属(鉛、タリウムあるいは水銀)

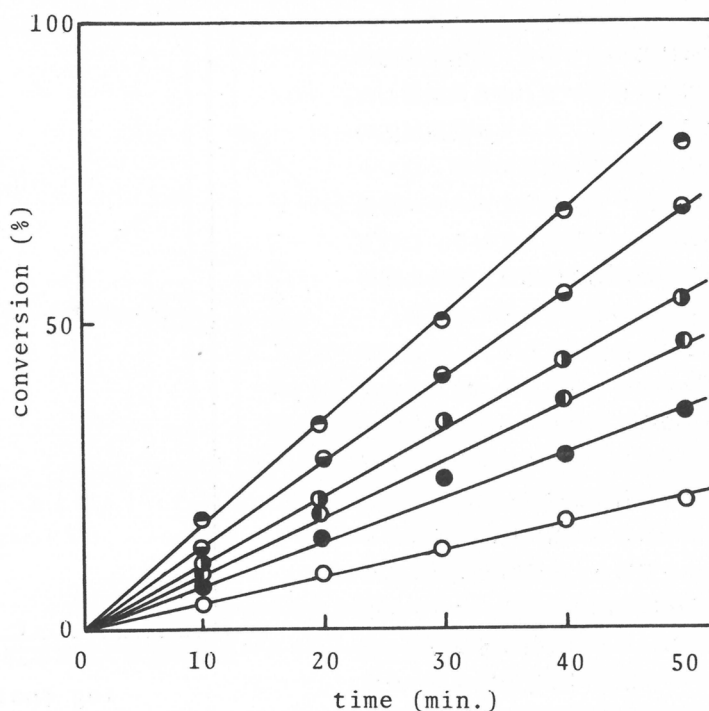


図2 触媒濃度と分解率の関係

○ : 0.0025 (mol/l) ● : 0.005 ◐ : 0.0075
◑ : 0.0085 ◒ : 0.0166 ◓ : 0.025

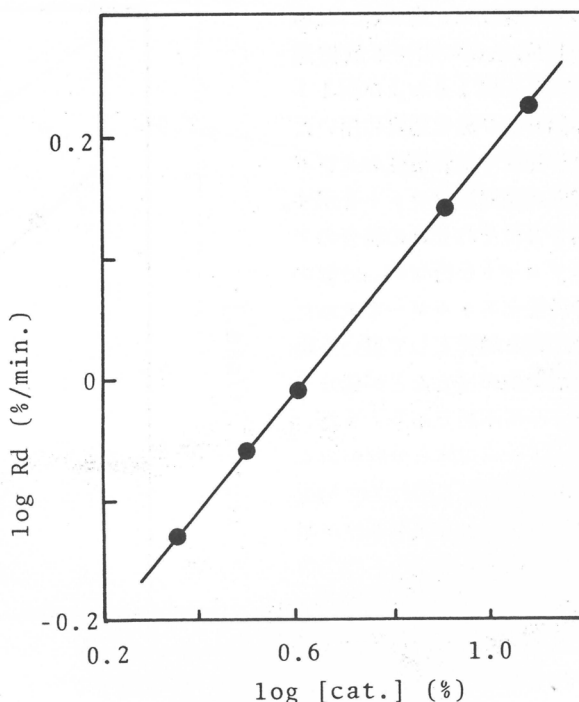


図3 触媒濃度と分解速度の関係

にだけ大きな触媒作用が認められた。

固体酸のうちから、酢酸金属塩の触媒活性について、さらに検討した。酢酸金属塩は、エステル交換反応の触媒として知られているが、ウレタン結合はアミド結合とエステル結合の組合さった形をしており、これらの化合物の触媒作用は、十分に期待出来るものと考えられる。

モデル化合物として、トリレンジイソシアナートとメチルアルコールから得られるウレタン化合物を用いて、エチレングリコール中で、酢酸金属塩の活性を検討した。

この系からの留出物はメチルアルコールであり、その留出量と反応時間の関係を図9に示す。ウレタン結合においても、酢酸金属塩によってエステル結合同様に加アルコール分解反応が促進される。酢酸金属塩のうちで、酢酸鉛はウレタン分解反応に対して非常に大きな活性を有しており、低分子量PPG中での軟質フォームの分解速度は、先に述べた塩化亜鉛-DELA系に比べて数倍速いものである。図10および図11に酢酸亜鉛および鉛を触媒に用いた場合の分解速度と触媒濃度およびポリマー濃度の両対数プロットを示す。また、図12にそれぞれの場合のアレニウスプロットを行ない、分解の見掛けの活性化エネルギーを求めた。

金属酸化物を触媒として用いる場合には、酸化物のほとんどが低分子量グリコールに不溶であり、また、ウレタンフォーム自体も分解が起こる前は不溶である。このために触媒とウレタンフォームの接触頻度が制約されるために不利である。金属酸化物は、現在、単独または併用系で多くの反応触媒として使用されているが、それらのほとんどがウレタンフォーム分解反応の触媒としては劣るものである。しかしながら、特定

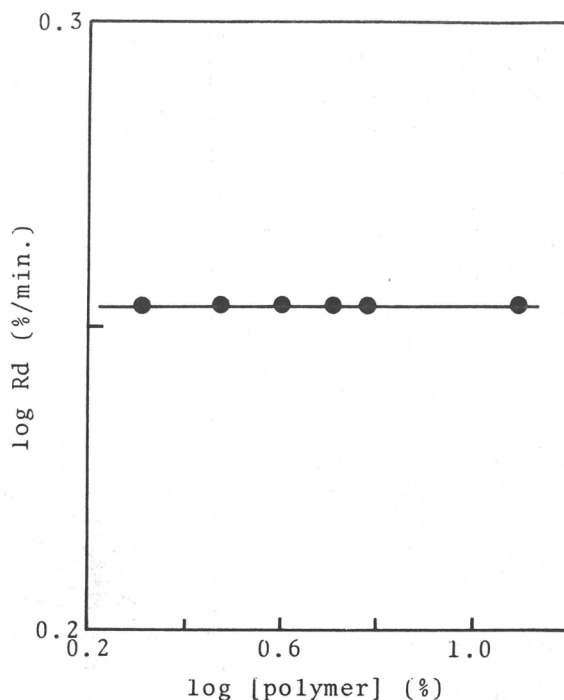


図4 ポリマー濃度と分解速度の関係

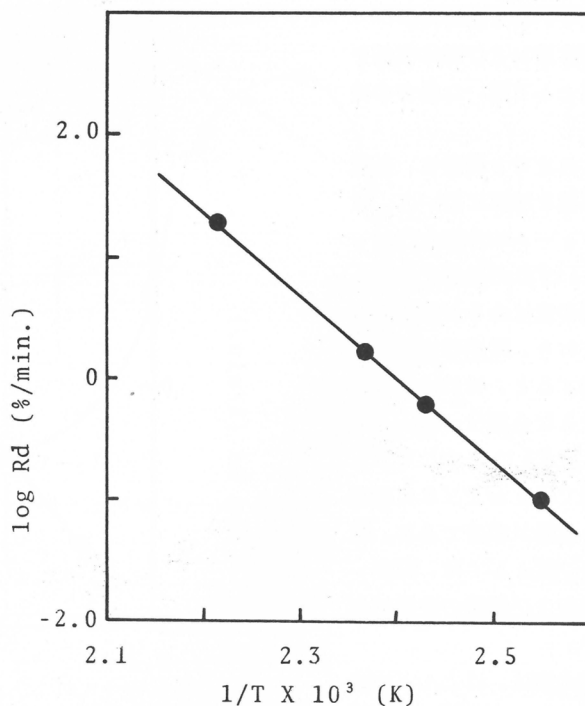
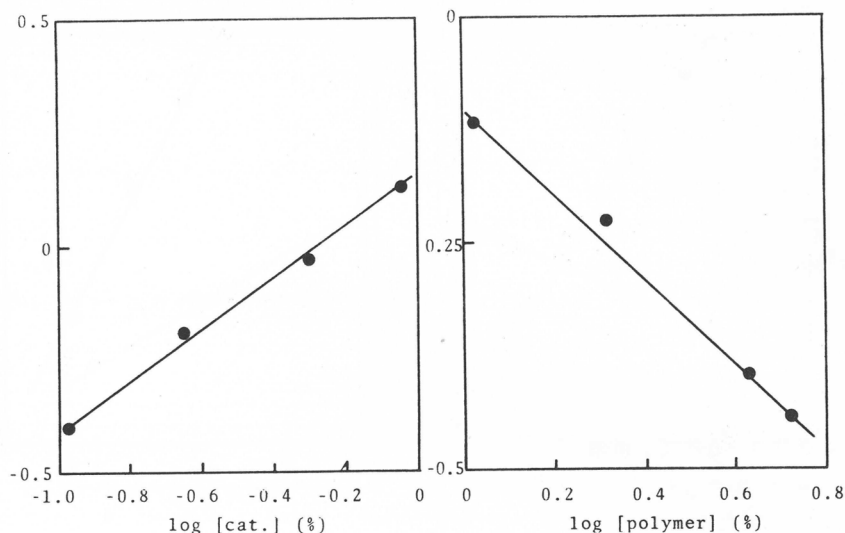
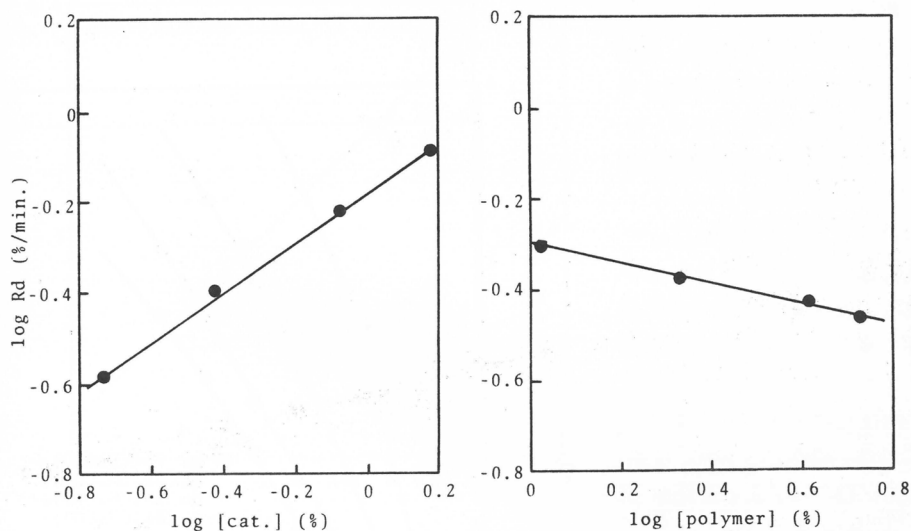


図5 分解温度と分解速度の関係



LiCl-モルホリン

図6 分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度の関係



ZnCl₂-モルホリン

図7 分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度の関係

の金属酸化物では、非常に大きな触媒作用を示した。特に酸化第二タリウムは、これまでに用いたいずれの化合物よりも優れたウレタン分解触媒であることを認めた。

酸化第二タリウムおよび一酸鉛を触媒として使用した場合の分解反応の動力学的取扱いを行なった。結果を図13～図15に示す。表5に分解速度式および活性化エネルギーをまとめて示す。

これらの触媒を用いた場合の分解反応機構は、まだ不明な点があるが、アルコール化合物中での分解では、ウレタン結合、アルコールおよび触媒の三者が関与しているものと考えられる。

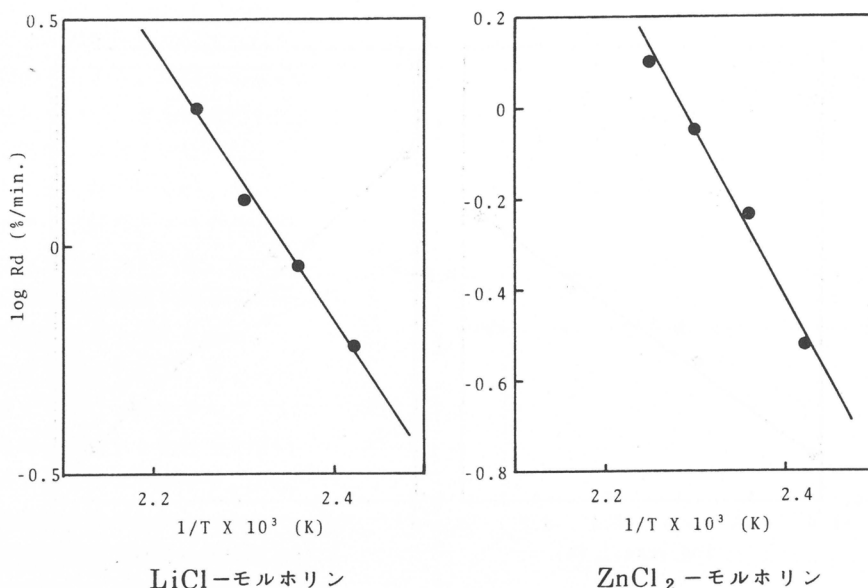


図8 分解温度と分解速度の関係

低分子量PPG中での分解反応スキームは次の様である。

(1)式の反応が主体であり、出発原料のPPGが回収出来、高温、長時間の分解では(2)~(4)の反応が起こるものと考えられる。

この様にして分解した分解物の再利用について検討した。

低分子量PPG中で、ZnCl₂-DELAを触媒にして軟質フォームの分解を行ない、熱媒であるPPG重量の2倍量までウレタンフォームを分解した。この分解液は、先に示したように、フォーム原料であるポリエーテルポリオール、低分子ウレタン化合物および若干のアミン化合物を含むPPGである。これをグリコール成分の一部として混合し再発泡したポリウレタンフォームの物性を測定し、再利用の可能性を検討した。

表6および表7に軟質および硬質フォームに混合した場合の混合量と物性の関係をそれぞれ示す。軟質フォームでは、20重量%までの混入は物性に变化がないが、それ以上の

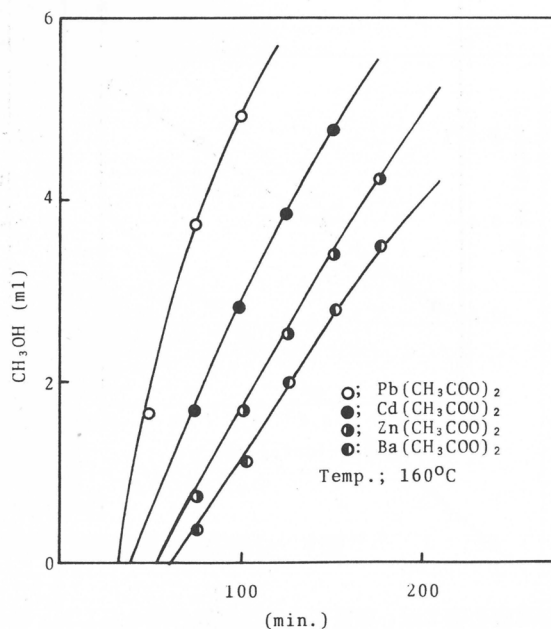


図9 各種酢酸金属塩を触媒として用いた場合のメタノールの留出量と時間の関係

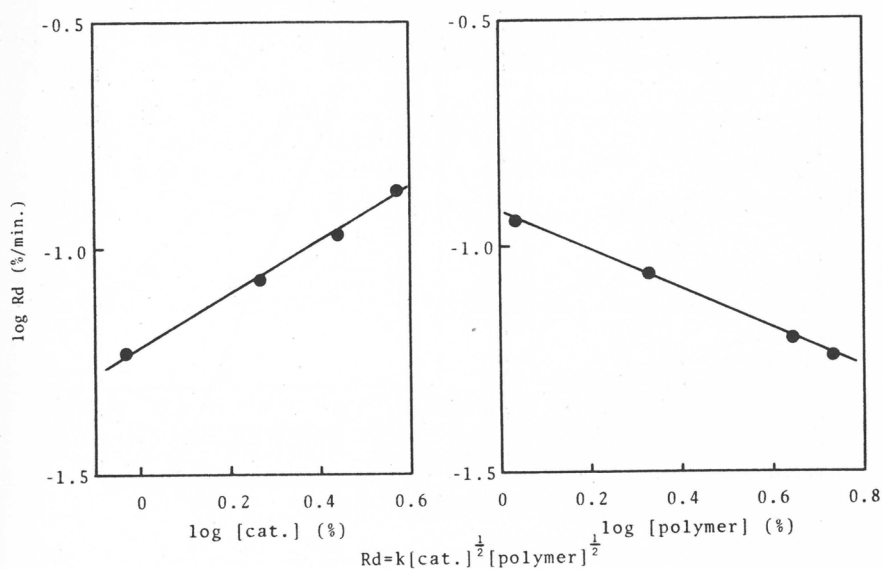


図 10 酢酸亜鉛を用いた場合の分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度との関係

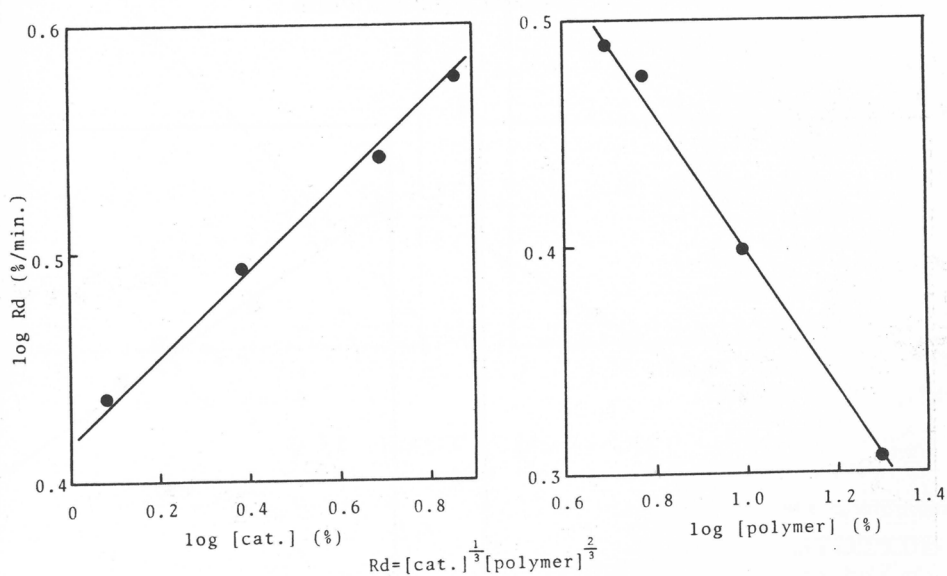
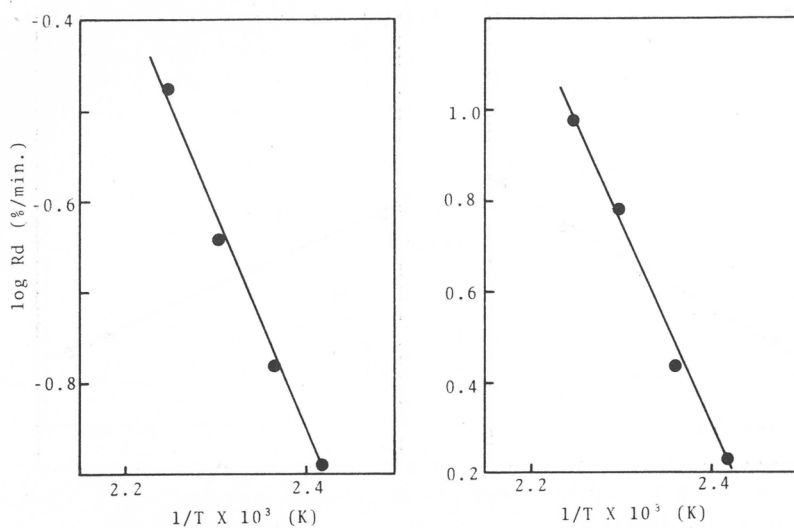


図 11 酢酸鉛を用いた場合の分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度の関係

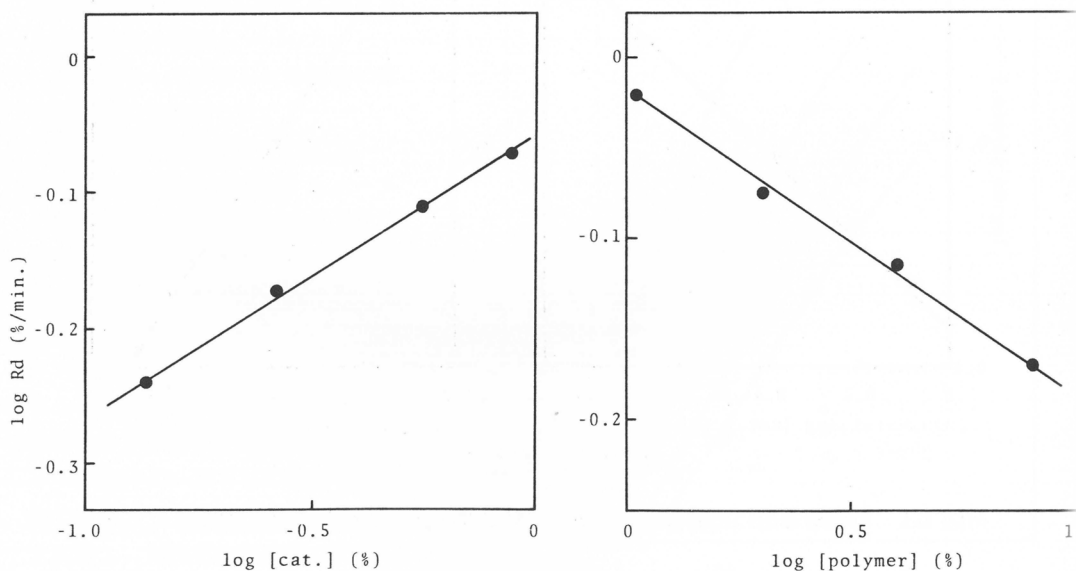
配合は分解液中のアミン化合物の影響からセルが大きくなる傾向がみられ、物性の変化が著しくなる。硬質フォームでは、軟質用ポリエーテルポリオールおよび低分子量PPGの混入による物性の変化が若干見られるが、40重量%以上の混合においても使用には差しつかえない。

次に、低分子ジオール（たとえば、エチレングリコールおよびジエチレングリコール等）中での軟質フォームの分解を行った。低分子ジオール中での分解は、一級アルコールを有しており、分子



酢酸亜鉛： $E_a = 33.7 \text{ Kcal/mol}$ 酢酸鉛： $E_a = 35.2 \text{ Kcal/mol}$

図 1 2 分解温度と分解速度の関係



一酸化鉛

図 1 3 分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度の関係

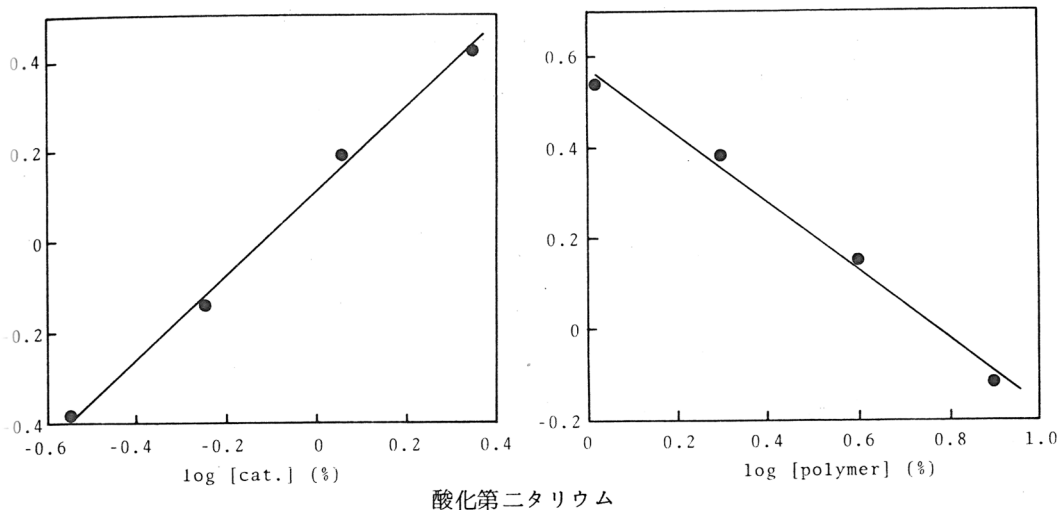


図14 分解速度と触媒濃度及びポリマー濃度の関係

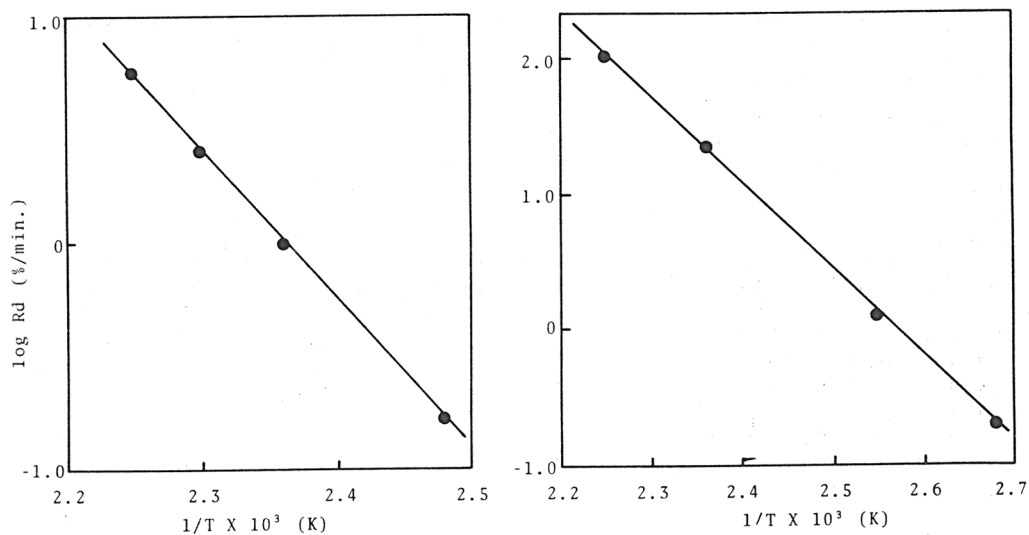


図15 分解温度と分解速度の関係

表5 分解速度式および活性化エネルギー

触 媒	分 解 速 度 式	活性化エネルギー(Kcal/mol)
PbO	$Rd = k [\text{cat.}]^{\frac{1}{5}} [\text{polymer}]^{\frac{5}{6}}$	31.4
Tl ₂ O ₃	$Rd = k [\text{cat.}]^{\frac{3}{4}} [\text{polymer}]^{\frac{1}{4}}$	35.2

熱 媒：PPG-400

フォーム：軟質フォーム

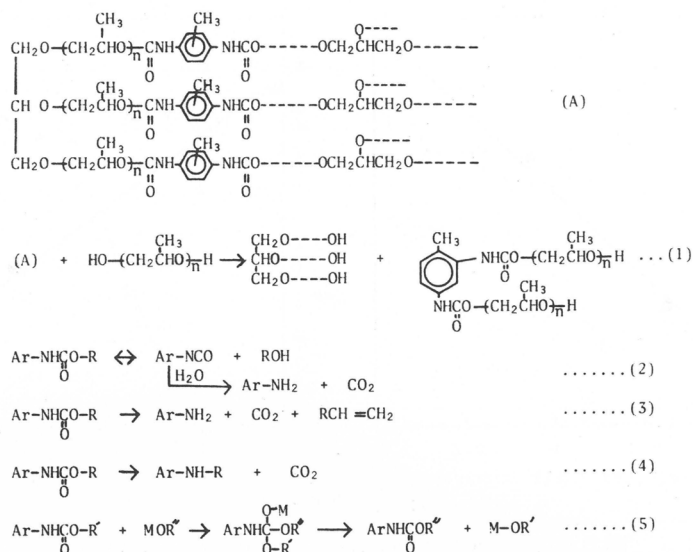


表6 再発泡軟質フォームの物性

Flexible Foam	No.1	No.2	No.3	No.4
new polyol (mw.3000,f=3)	100	80	70	60
degradation compound	0	20	30	40
amine catalyst	1	1	1	1
crosslinking agent	5	5	5	5
silicone	1	1	1	1
H ₂ O	2	2	2	2
isocyanate index	100	100	100	100
density (g/cm ³) (with skin)	0.0810	0.0825	0.0865	0.0873
(without skin)	0.0660	0.0654	0.0623	0.0659
25% hardness (Kgf/314cm ²)	19.9	19.9	19.5	18.0
compression set (%)	5.4	9.9	18.6	33.3
compression fatigue set (%)	2.3	3.1	4.0	5.6
bounce impact elasticity (%)	64.0	43.0	31.0	25.0
tensile strength (Kgf/cm ²) (with skin)	1.37	1.17	0.82	0.88
(without skin)	1.36	0.76	0.82	0.86
elongation (%) (with skin)	82.0	66.0	66.0	62.0
(without skin)	100.0	71.0	55.0	51.0
tear strength (Kgf/cm) (with skin)	0.68	0.80	0.85	0.61
(without skin)	0.55	0.43	-	-

表7 再発泡硬質フォームの物性

Rigid Foam	No.1	No.2	No.3
new polyol	100	80	70
degradation compound	0	20	30
amine catalyst	0.8	0.8	0.8
silicone	1.5	1.5	1.5
foaming agent(F-11)	45	45	45
isocyanate index	110	110	110
rise time (sec.)	113	118	124
density (g/cm ³)	0.0269	0.0261	0.0248
compression strength 10% (Kgf/cm ²)	1.27	1.34	1.14
	0.52	0.48	0.39
dimensional stability (120 C X 24hr)	-1.2	-0.3	-0.6
	0.0	+2.1	-1.4

量が小さく、触媒との相互作用がPPGに比べて起り易いなどの利点がある。さらに、一般に軟質フォーム用ポリエーテルポリオールとの相溶性が小さいために、分解液は、分解が完全に進行すると二層に分離する。この方法のフローシートを図16に示す。上層の赤外吸収スペクトルおよびシリル化物のガスクロマトグラフの結果から、上層回収物は、ポリウレタンフォーム製造時に使用された原料ポリエーテルポリオールであることを認めた。回収ポリエーテルポリオールの水酸基価は65であり、GCの結果からも若干の低分子ジオールを含んでいる。

この回収ポリエーテルポリオールを軟質フォームに混入し、再発泡フォームの物性を測定した。表8にホットキュアモールド法、表9にコールドキュアモールド法によって製造したポリウレタンフォームの物性を示す。いずれも30重量%の置換えが限度であるが、それまでの物性の変化

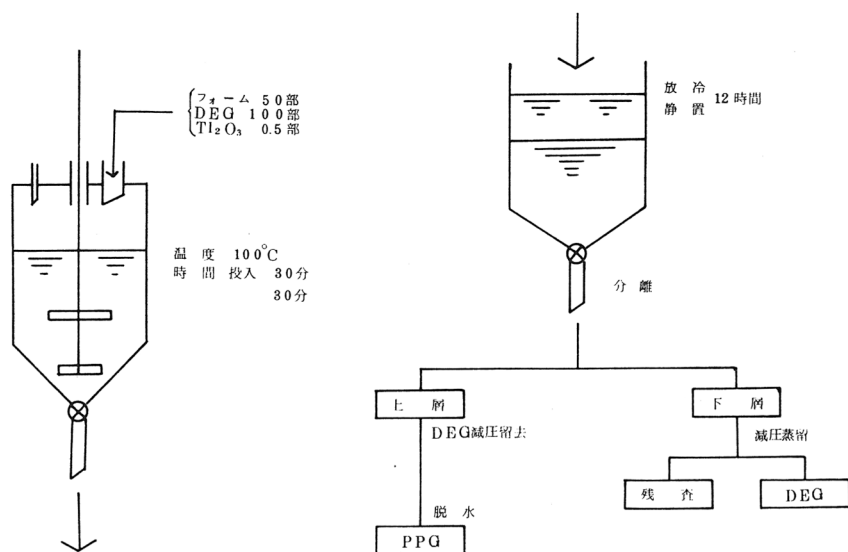


図16 分離のフローシート

表8 再発泡軟質フォームの物性

Hot Cure Mold	No.1	No.2
new polyol (mw.3000, f=3)	100	75
degradation compound	0	25
Sn-catalyst	0.1	0.5
foaming agent (F-11)	5	5
silicone	0.75	0.75
H ₂ O	4.5	4.5
isocyanate index	100	100
density (g/cm ³) (with skin)	0.035	0.035
(without skin)	0.0305	0.0314
25% hardness (Kgf/314cm ²)	16.4	14.5
bounce impact elasticity (%)	45	45
tensile strength (Kgf/cm ²) (with skin)	1.08	1.08
(without skin)	0.63	0.63
elongation (%) (with skin)	112.5	136.7
(without skin)	112.5	113.0
tear strength (Kgf/cm ²) (with skin)	0.51	0.57
(without skin)	0.35	0.34
compression set (%)	12.48	18.25
compression fatigue set (%)	3.89	4.22

表9 再発泡軟質フォームの物性

Cold Cure Mold	No.1	No.2	No.3
new polyol (mw.3000, f=3)	100	80	70
degradation compound	0	20	30
amine catalyst	1.5	1.5	1.5
crosslinking agent	12	12	12
silicone	0.5	0.5	0.5
H ₂ O	2.8	2.8	2.8
isocyanate index	100	100	100
density (g/cm ³) (with skin)	0.057	0.059	0.059
(without skin)	0.0491	0.0493	0.0552
25% hardness (Kgf/314cm ²)	20.4	18.7	10.2
bounce impact elasticity (%)	65	39	24
tear strength (Kgf/cm ²) (with skin)	0.41	0.35	0.20
(without skin)	0.27	0.18	0.15
tensile strength (Kgf/cm ²) (with skin)	1.01	0.77	0.45
(without skin)	0.76	0.51	0.28
elongation (%) (with skin)	86.7	71.7	65.8
(without skin)	89.5	69.5	58.0
compression set (%)	7.29	5.36	5.91
compression fatigue set (%)	1.81	0.90	1.14

は小さく、コールド法では残留歪が小さくなっており充分使用可能な状態にある。しかし回収ポリオール中には、若干の低分子ジオールが混在しており、これを取り除けばさらに高配合あるいは回収物だけで再発泡が可能になると考えられる。

4. お わ り に

ポリウレタンフォームスクラップの再利用を目的とした分解方法は、特許技術として報告はされているが、いずれも、分解条件が高温・長時間を要しほとんどが工業化されておらず、一部企業内で採用されているだけである。また、ウレタン結合の解離あるいは加アルコール分解反応の触媒探索研究もほとんどない。本報では、種々の固体酸および団体塩基の触媒活性を検討し、省エネルギー、資源循環の観点に立って、ウレタンフォームの分解をこれまでの方法に比べて、温和な条件で短時間に行ないうることを述べた。さらに分解液の再利用においても、ポリエーテルポリオールへの混入によって、充分に使用可能な再発泡フォームが出来ることを認めた。

文 献

- 1) 酒井, 藤田 プラスチック 28 45 (1977)

(1980年7月23日受理)

スピンラベル法による、部分架橋した長鎖アルキル ポリエチレンイミンの水中での形態

穴戸昌彦*, 今西幸男, I. M. Klotz*
M. Sisido Y. Imanishi

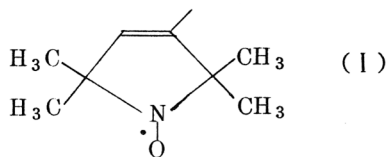
1. 序

側鎖にラウリル基（ドデシル基）のような長鎖アルキル基をもち、ほとんどすべての窒素原子をメチル置換で四級化したポリエチレンイミン（PEI）は、カチオン性の界面活性剤を高分子化したものと考えられることができ、実際水溶液中でいわゆる高分子ミセルとして振舞うことが知られている。¹⁾ 高分子ミセルが一般の低分子界面活性剤の形成するミセル（低分子ミセル）と異なる点は、(1)疎水基やイオン性基が高分子鎖で結ばれているため低分子ミセルに見られる臨界ミセル濃度に相当する濃度がなく、原理的にはいくらでも低い濃度のミセルを作りうる、(2)同じ理由で、疎水基やイオン性基の局所濃度を低分子ミセルのそれらより高めうる、(3)限外濾過などの手段によって水から回収できることなどが挙げられる。

高分子ミセルを形成するポリマーには、ポリビニルピリジン系などのカチオン性のもの、ポリスチレンスルホン酸系などのアニオン性のもの、さらにポリエチレングリコール系のノニオン性のものなどがある。²⁾ PEIをベースにした高分子ミセルが他のものと異なる点は、元のPEIが高度に分岐したポリマーであるため、溶液中ではかなりコンパクトな形態となり、そのため側鎖疎水基の局所密度、また窒素原子上の正電荷の密度が非常に高くなりうることである。事実、これらの性質を反映すると見られるエステル加水分解や脱炭酸反応¹⁾ また電荷移動錯体のイオン解離³⁾ やピレン誘導体の励起錯体形成⁴⁾ などの系で、PEIの高分子ミセルが低分子ミセルより顕著な“ミセル効果”を示すことが知られている。

このようにPEIの高分子ミセルは興味深い性質を示すが、その水中での形態に関する知見は今までほとんど発表されていない。^{5, 6)} 本報告ではスピンラベル法を用いてポリマーミセルの動的および静的な知見を得た。

四個のメチル基で置換されたニトロキシドラジカル（I）はその立体障害のため安定で、スピンプローブとして有用である。⁷⁾ このラジカルはESRスペクトルはNのスピンの（I=1）によって等価な三本線に分裂する。系の粘度が増加したり、低温になったりして回転ブラウン運動が遅くなると、磁場とスピンとの相互作用の異方性の影響が現われるため、三本線は等価でなくなり、特に最も高磁場側のピークの高さが小さくなる。この線型を解析することによってラジカルの回転運動の相関時間 τ_c を計算できる。⁸⁾ 上のラジカルをプローブとして高分子に結合させると、高分子の動き易さがESR線型から推定



*京都大学工学部高分子化学教室

*ノースウェスタン大学化学科

できる。

2. 実 験

P E I 誘導体にニトロキシドラジカルを導入する時に問題となる事は、このポリマーが高度に分岐したものであって、約25%の一級アミノ基、約50%の二級、および約25%の三級アミノ基を含んでいる点である。普通のいわゆるスピラベル試薬は一級と二級のアミノ基と反応しうるので、ラベルした位置によって異なる運動を示すと考えられる。この難点を避けるため、ここでは次の三種のポリマーを合成した。

1. $Lx A_5 Q^*$

このシリーズのポリマーの合成スキームを図1に示す。⁹⁾まずP E Iのモノマー単位当り5%のプロモチルフトルイミドを導入し、 $x\%$ のラウリル基を付けた後四級化する。ヒドラジン処理でフトルイミド基を除去すると一級アミノ基だけが残ったラウリル、四級化P E Iが得られ、これに少量のスピラベル試薬(Tempro. N-オキシコハク酸イミドエステル)を反応させて、約0.07%のニトロキシドラジカルを導入する。この方法で、一級アミノ基だけにラジカルをつけたP E I誘導体を得た。以下この試料を $Lx A_5 Q^*$ と表わし、 x はポリマー中のラウリル基含量である。

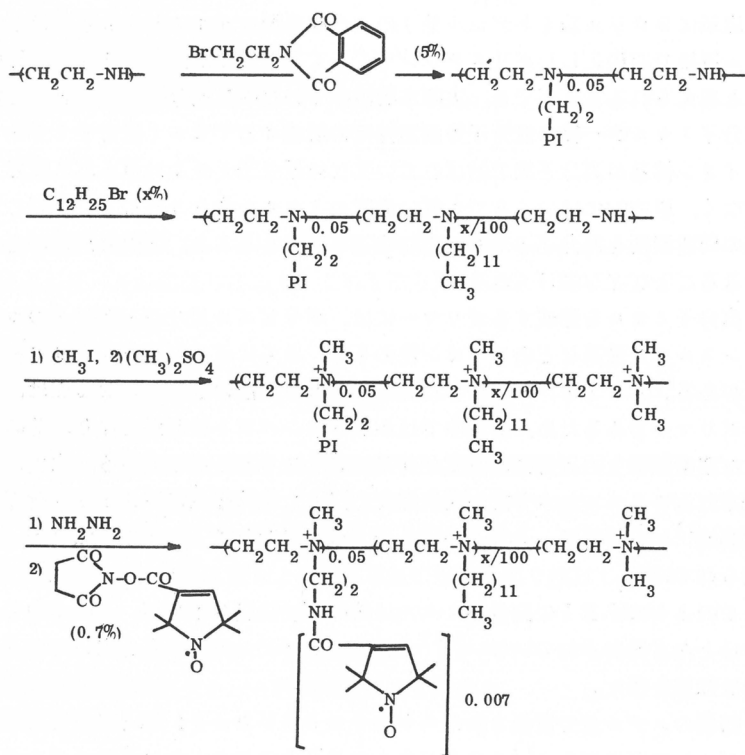


図1 一級アミノ基にスピラベルしたラウリル、四級化P E I ($Lx A_5 Q^*$)の合成スキーム

2. Lx^*

スピラベル試薬のマロン酸ジエステル誘

導体(Tempro. ME)を合成し、P E Iと反応させて部分架橋させた。この場合プローブは架橋点に存在している。その後ラウリル基を $x\%$ 導入してポリマー Lx^* を得た(図2)。

3. $Lx Q^*$

Lx^* を四級化して $Lx Q^*$ を合成した(図2)。

上のようにして合成した三種のスピラベル化P E I誘導体のラウリル基含量 x とメチル基含量を元素分析で調べ表Iに示した。ラウリル基含量は合成時の化学量論組成とはほぼ一致していたが、四級化に用いたメチル基の含量は100%の四級化から予想される値より小さかった。スピンプローブの量

は0.07%と低くした。これはスピン間相互作用によるESRスペクトルのブロードニングを防ぐためと、また L_x^* や L_xQ^* などの場合架橋による不溶化を防ぐためである。

ESR測定はラジカル濃度 $5 \times 10^{-5} M$ 、0.05Mトリス緩衝液pH7.4を溶媒して室温で行なった。分光計はバリエンE-4型を用い標準の水溶液用セルを用いた。ESRの線型から回転の相関時間 τ_c を求めるのは、Stoneら⁸⁾の報告している近似式を用いた。

3. 結果と考察

図3には低分子ラジカルTempo MEと高分子に結合したラジカル($L_0A_5Q^*$)のESRスペクトルを示す。後者のスペクトルでは一番高磁場側のピークが広がって、高さが小さくなっていることがわかる。これらのスペクトルから回転相関時間 τ_c を計算すると、低分子の場合 1×10^{-10} 秒で、低分子のプロープに典型的な値となるが⁷⁾、高分子の場合 3×10^{-10} 秒となり、回転運動が遅くなっていることが明らかである。

種々の系で求めた回転相関時間 τ_c を表IIに示す。低分子ラジカル τ_c は 1×10^{-10} 秒で、この値は25%のラウリル基を含む四級化PEI存在下でも変化しない。Tempo MEは水に

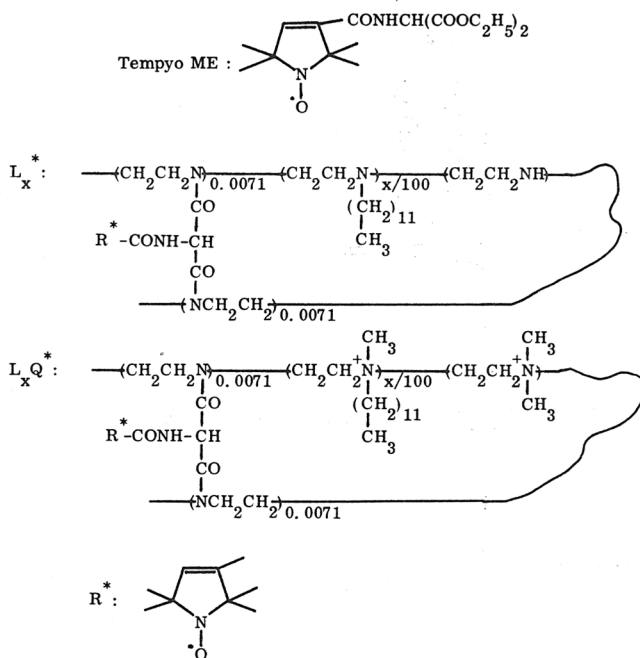


図2 低分子ニトロキシラジカル (Tempo ME) と架橋点にラベルした PEI 誘導体 (L_x^* , L_xQ^*)

Characterization of Polymer Samples

Polymer	Lauryl (%)	Methyl (%)
$L_0A_5Q^*$	0	192
$L_6A_5Q^*$	6	128
$L_{16}A_5Q^*$	16	100
$L_{22}A_5Q^*$	22	125
$L_{30}A_5Q^*$	30	123
$L_{35}A_5Q^*$	35	74
$L_{43}A_5Q^*$	43	115
L_0Q^*	0	183
L_5Q^*	5	147
$L_{11}Q^*$	11	147
$L_{20}Q^*$	20	152
$L_{29}Q^*$	29	169
$L_{38}Q^*$	38	145
$L_{48}Q^*$	48	104

表I 本研究に用いた高分子試料中のラウリル基含率およびメチル基含率

Rotational Correlation Times (τ_c 's) ($\times 10^{-10}$ sec)

Tempo ME (in 2% ethanol)	1.0
Tempo ME + Lauryl(25%) -quart. PEI (7×10^{-3} M) (in 2% ethanol)	0.99
$L_0 A_5 Q^*$	3.1
$L_6 A_5 Q^*$	3.6
$L_{16} A_5 Q^*$	4.6
L_0^*	3.5
L_5^*	6.7
L_{11}^*	6.8
$L_0 Q^*$	4.9
$L_5 Q^*$	6.6
$L_{11} Q^*$	7.9

表Ⅰ 種々の系での回転相関時期 τ_c

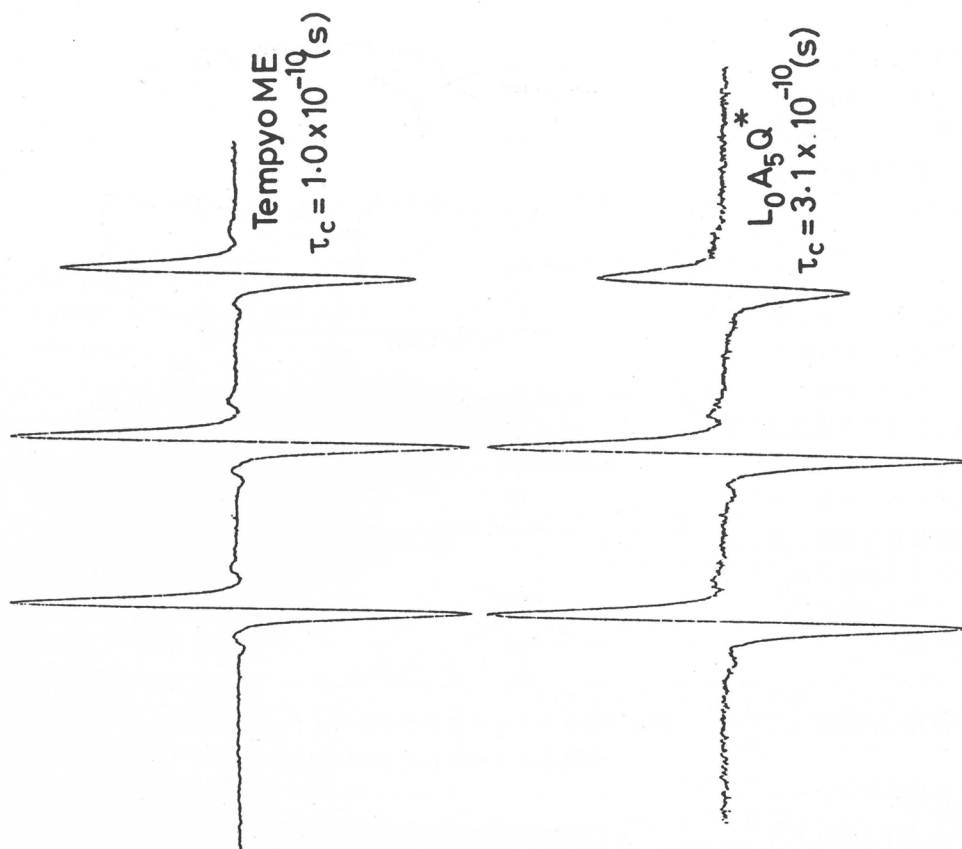


図3 低分子ラジカルと高分子ラジカル ($L_0 A_5 Q^*$) の ESR スペクトル

に不溶で、上の条件下ではほとんどすべてがPEIに吸着されていると考えられるが、その運動性は低下していないことがわかった。一般にミセル内部の構造はかなりルーズなものと言われているが¹⁰⁾、高分子ミセルの場合高分子鎖のコンホメーション的な制約のため、ラウリル基は規則的な配列はとり得ないと考えられる。低分子のラジカルが高分子ミセル中で自由に運動しているのは上のような事情を反映しているのであろう。

ポリマー中のラウリル基含率が多くなるにつれて、 τ_c の値は少しずつ大きくなった。この傾向は一級アミノ基だけにラベルした $Lx A_5 Q^*$ シリーズでも、架橋点にラベルした Lx^* 、 $Lx Q^*$ シリーズでも同様であった。

ラウリル基含率をさらに大きくした試料のスペクトルを図4、図5に示した。図4には $Lx A_5 Q^*$ の場合を示すが、 $x > 30$ でスペクトルが二成分に分かれ、一つは鋭いピークを示す速い運動をしている部分からの寄与、他は巾広いスペクトルを示す遅い運動をしている部分からの寄与である。架橋点にラベルした試料の場合を図5に示すが、この場合もラウリル基の含量とともに遅い運動をする部分が増加し、 $x=48$ の試料ではほとんどが遅い運動をする部分からなっている。種々の τ_c を仮定して計算された理論スペクトル¹¹⁾と比較することにより、遅い運動の τ_c は約 3×10^{-9} 秒、速い運動は $\tau_c \approx 8 \sim 6 \times 10^{-10}$ 秒であることがわかった。

これら二成分の定量的な分離は困難であるが、定性的には図6に示したように最も分離が明確な左端のピークについて鋭いピークと巾広いピークとを分け、鋭いピークの面積の三倍が全ピーク面積に占める割合を速い運動をする部分の分率とした。すなわち遅い運動をする部分の分率を f_s とすると、

$$f_s = 1 - \frac{3 \times (\text{図6の斜線部の面積})}{(\text{全面積})}$$

で大体の値を評価した。

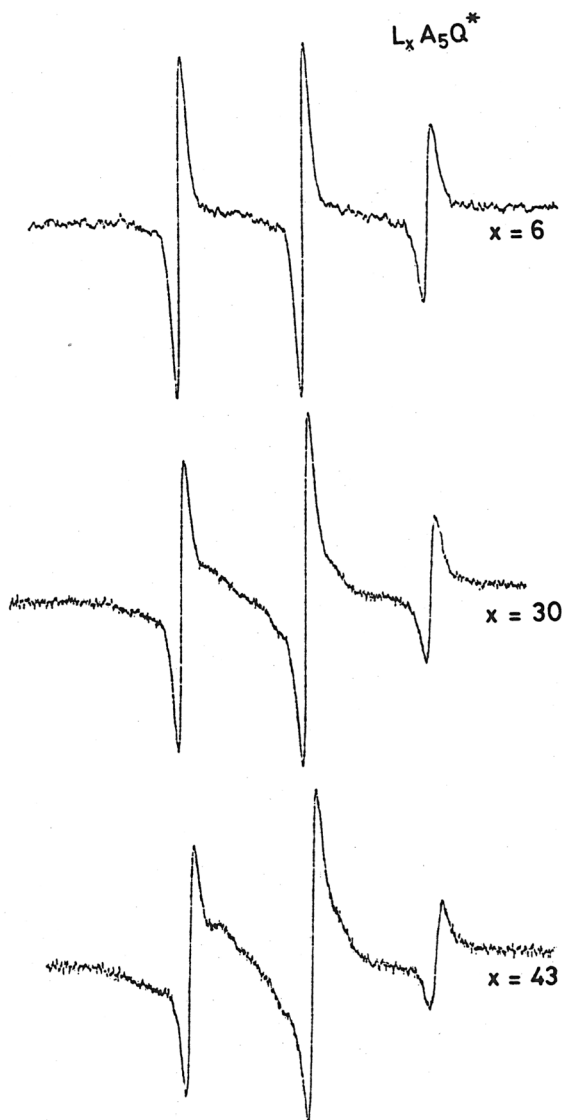


図4 種々のラウリル基含率 x の $Lx A_5 Q^*$ のE S Rスペクトル

遅い運動をする部分の分率をラウリル基含量に対してプロットし図7に示す。いずれのシリーズのポリマーについてもラウリル基含量とともに f_s が増加している。これは水中で疎水性のラウリル基が集まり、その領域では高分子鎖の運動がかなり抑えられていることを示しているであろう。同一ラウリル基含量で比較すると、架橋点にラベルした Lx^* や LxQ^* シリーズのポリマーの方が f_s が大きい。これは部分的な架橋によって高分子全体がよりコンパクトな構造をとるようになった事を示すものであろう。 Lx^* と LxQ^* との f_s にはほとんど差が認められなかった。 LxQ^* は四級化したポリマーであり、四級化による正電荷間の反発のためポリマーは拡がったコンホメーションをとるようになって、 f_s が小さくなると予想されたが、実験結果からはそのような効果は見られない。

遅い運動をする部分が疎水性のラウリル基の集まりである事を確かめるため、系にエタノールを加えた。多量のエタノール添加により疎水構造は破壊されると予想されるが、事実図8に示すように50%までエタノールを加えると f_s はかなり小さくなった。エタノールによる f_s の減少は LxQ^* シリーズの方が Lx^* シリーズより急激である。後者の場合、部分的な架橋によって、ポリマーの構造が安定化されたのであろう。

以上の結果を総合し、水溶液中のラウリル、四級化PEIの形態を推測すると図9のようになる。分子の内部は疎水性のラウリル基が密につまっており、この部分の回転相関時間は 3×10^{-9} 秒と比較的長い。一方分子の表面付近ではポリマー鎖は柔軟で、活発にブラウン運動している。またわずかに架橋することによって内部の疎水構造はかなり安定化されることがわかった。

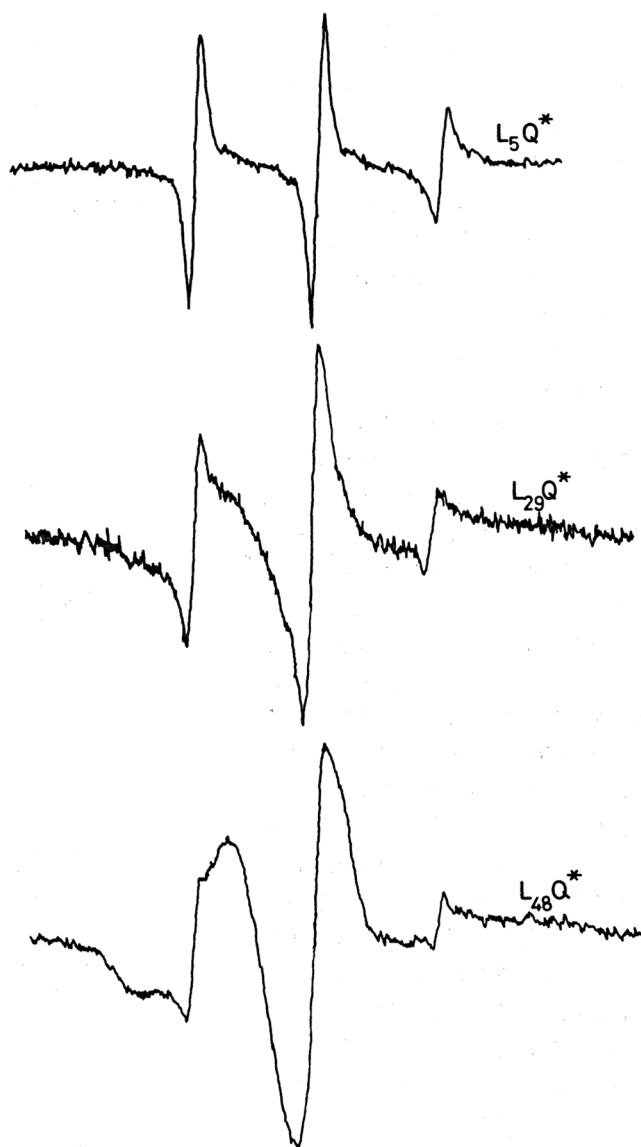


図5 種々のラウリル基率 x の LxQ^* のESRスペクトル

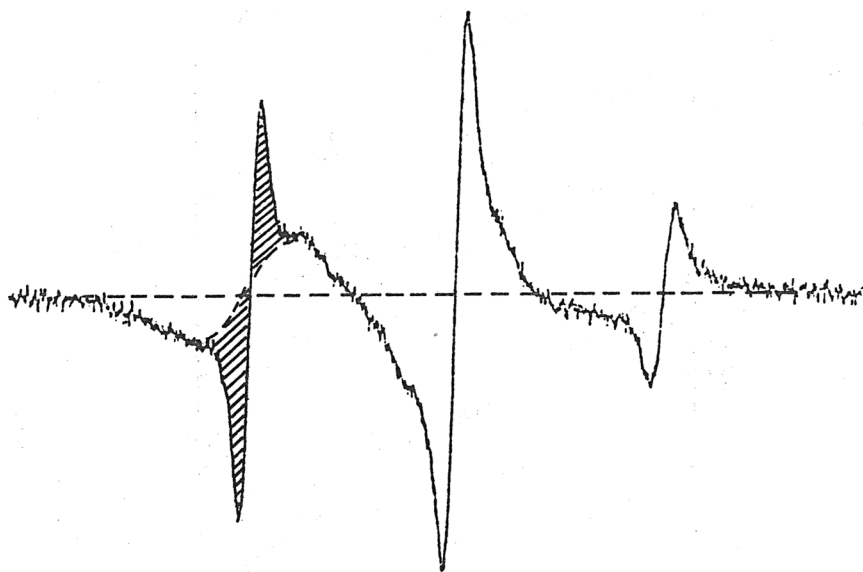


図6 遅い運動をする部分と速い運動をする部分との定性的な分離

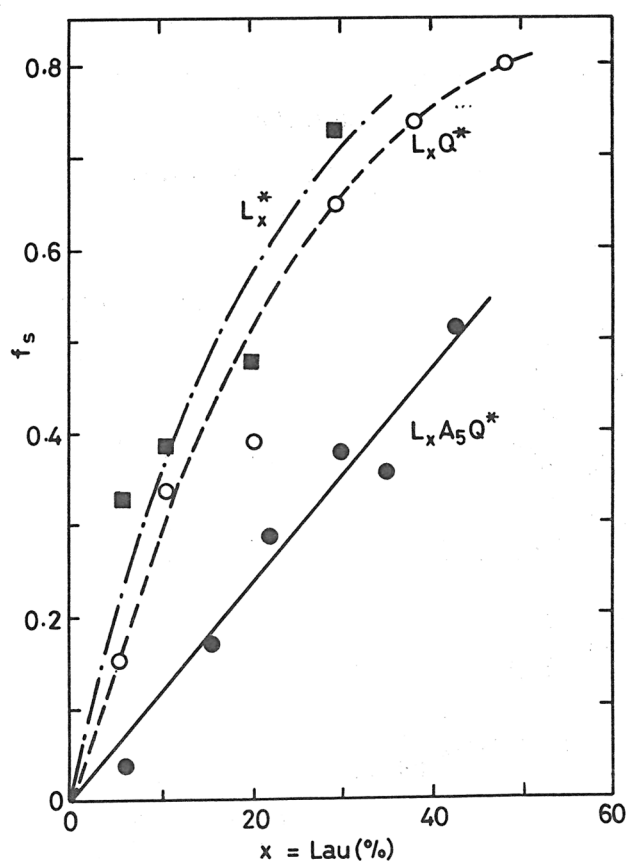


図7. 遅い運動をする部分の分率 f_s のラウリル基含率依存性

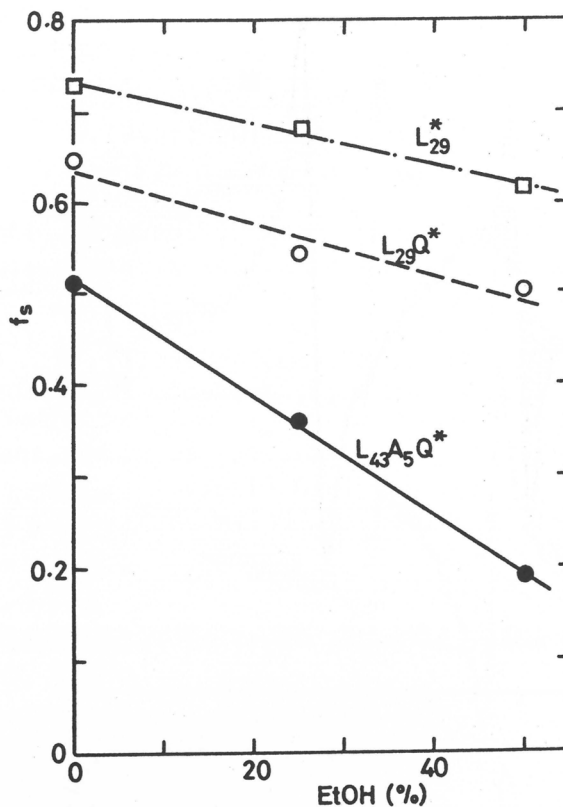


図8. 遅い運動をする部分の分率 f_s の溶媒依存性, 横軸はエタノール含率

Possible shape of Lauryl-quart. PEI in water

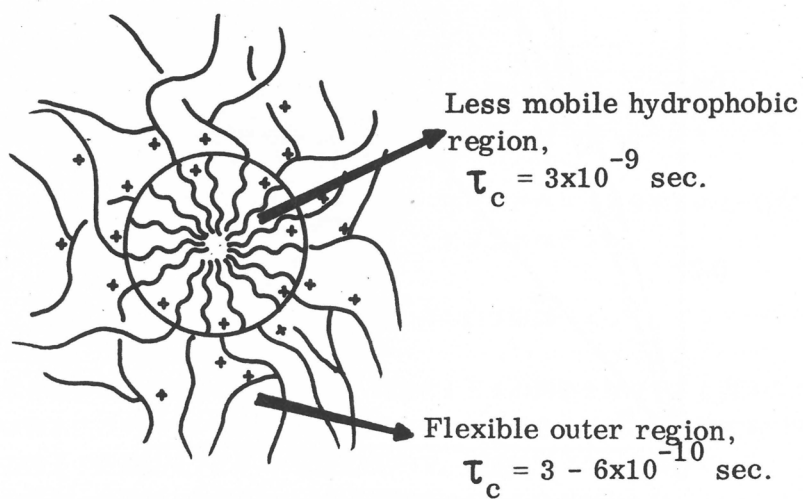


図9 ラウリル, 四級化PEIの水溶液中での推定構造

文 献

- 1) I. M. Klotz, Adv. Chem. Phys., 39, 109 (1976).
- 2) 竹本喜一, 国武豊喜, 今西幸男, 清水剛夫, 「高分子触媒」, 講談社サイエンティフィック (1976) 第一章.
- 3) M. Sisido, I. M. Klotz, Polym. Prepr., Jpn., 28, 1362 (1979).
- 4) K. Akiyama, M. Sisido, Y. Imanishi, Polym. Prepr., Jpn., 29, 232 (1980).
- 5) T. W. Johnson, I. M. Klotz, J. Phys. Chem., 75, 4061 (1971).
- 6) T. W. Johnson, I. M. Klotz, Macromolecules, 7, 618 (1974).
- 7) L. J. Berliner, "Spin Labelling", Academic Press, New York, N. Y., (1976).
- 8) T. J. Stone, T. Buckman, P. L. Nordis, H. M. McConnel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 54, 1010 (1965).
- 9) W. J. Spetnagel, I. M. Klotz, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 621 (1977).
- 10) C. Tanford, "The Hydrophobic Effect", Wiley-Interscience, New York, N. Y., (1973).
- 11) P. Coffey, B. H. Robinson, L. R. Dalton, Chem. Phys. Lett., 35, 360 (1975).

(1980年7月19日受理)

3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドを一成分 とする共重合体の合成と膜機能

清水剛夫, 福井謙一*
T. Shimidzu K. Fukui

1. 緒 言

生体膜機能のうち金属イオンの能動的輸送と選択的透過は、工学的見地から興味深い機能である。金属イオンの選択的透過を考える場合、金属イオンと選択的な相互作用をもつ輸送媒体(キャリアー)による液膜やブレンド膜が挙げられ、それらに関してはいくつかの試みがなされているが、いわゆるキャリアーを高分子に固定した固定膜に関してはそれほど多くない。^{1~6)}先にわれわれは、ラクTONの開閉反応を機能として利用する目的で、側鎖に、1,4-ブチロラクTONをもつ高分子、コポリ(3-ビニル-1,4-ブチロラクTON-アクリロニトリル)を合成し、⁷⁾その膜によるアルカリ金属イオンの能動輸送ならびに選択透過を行なった。^{2, 3)}金属イオンの透過の選択性は、ラクTONの開環によって生成したカルボキシラートと金属イオンの親和性ならびに膜の親水性(または疎水性)の両者によって決まり、膜中のラクTONの開環率が小さく疎水性が高い条件下では、 $K^+ > Na^+ > Li$ の順の透過を示した。

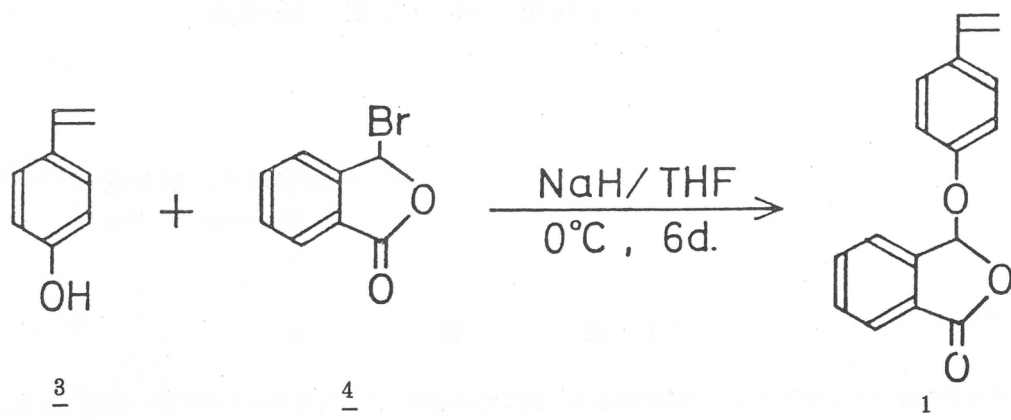
本報では、将来資源として要求度の高いリチウムの選り分けの目的に使用できる膜を得るために、ラクTON近傍の疎水性に着目し、2つのフェニル基をもつフェノキシフタリドを側鎖にもつコポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロニトリル)を新たに合成し、その重合機構とともに、それより作成した膜によるアルカリ金属イオンの透過選択性を検討し、リチウムの比較的高い選り分け能が見出されたので、それらの結果について述べる。

2. 実 験

2.1 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド

3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド, 1, は、スキームに従って合成した。4-アセトキシチレンを加水分解⁸⁾して得た4-ビニルフェノール, 2, (mp. 70~71°C)の24g(0.20mol)をTHF中で水素化ナトリウムと反応させてナトリウム塩とした後、フタリドに臭素を添加して得た3-ブロモフタリド, 4,⁹⁾(mp. 78~80°C)51g(0.24mol)のTHF溶液を0°Cで滴下後、氷浴で6日間反応させた。反応溶液を水で洗浄し, 1をベンゼン-四塩化炭素混合溶媒より白沈として得た。メタノールで再結晶し、白色針状結晶を得た。(mp 118~119°C)。収率65%(2を基準とした)。

* 京都大学工学部石油化学教室



スキーム

2.2 共重合

所定量の 3 - (4 - ビニルフェノキシ)フタリド, 1, とアクリロニトリル, 2, を DMF に溶かし, 全モノマー量に対して 0.5 mol% の AIBN を加え, 窒素置換後封管し, 45°C 振盪下に重合を行なった。所定時間後に開封し, メタノール中に投入して沈殿をろ別し, 共重合体を得た。

共重合体の化学組成は, 炭素と窒素の元素分析値より求めた。

共重合体の溶液粘度は, 40°C における DMF 溶液のものである。

2.3 スペクトル測定

^1H NMR スペクトルは, Varian HA-100 (100MHz) で得た。 ^{13}C NMR スペクトルは, JEOL FX100 (25.0 MHz) を用いて以下の条件で得た。Spectral width 5 kHz, acquisition time 0.8192 s, data points 8192, pulse width 7 μs (41.1°C), くり返し時間 2.0 s, 積算 100 回 (モノマー), 16000 回 (共重合体)。1 の NMR スペクトル測定は, 100 g $\cdot$ dm $^{-3}$ CDCl $_3$ 溶液を用い, TMS を内部標準として室温で行なった。5 の NMR スペクトル測定は, 100 g $\cdot$ dm $^{-3}$ DMSO- d_6 溶液を用い, HMDS を内部標準として 100°C で行なった。HMDS の化学シフトは 2.00 ppm (TMS より) とした。

IR スペクトルは, Hitachi EPI-G2 で得た。

2.4 電子状態の計算

すべての計算は, INDO MO 法で行なった。ラジカルに対するモノマーの反応性の尺度であるラジカル反応性指数 (RRI)¹⁰⁾ は次式に従って求めた。

$$\text{RRI} = \sum_i^{\text{occ}} \frac{(\text{Cr}^{(i)})^2}{\lambda - \epsilon_i} + \sum_j^{\text{unocc}} \frac{(\text{Cr}^{(j)})^2}{\epsilon_j - \lambda}$$

ここで $\text{Cr}^{(i)}$, $\text{Cr}^{(j)}$ はそれぞれ i 番目, j 番目の MO の r 番目の $2p\pi$ 原子軌道の係数であり, λ は攻撃ラジカルの半占軌道のエネルギーを示す。

また, フロンティア電子密度, $f_r^{(R)}$ は

$$f_r^{(R)} = (\text{Cr}^{(\text{HO})})^2 + (\text{Cr}^{(\text{LU})})^2$$

で表わされ、 $C_r^{(HO)}$, $C_r^{(LU)}$ はそれぞれ最高被占軌道, 最低空軌道の r 番目の $2p\pi$ 原子軌道の係数である。

2.5 膜の調製

コポリマー (1 の分率, 5.6 mol %) の DMF 溶液 ($120 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) をガラス板上, 40°C で乾燥して得た。膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。

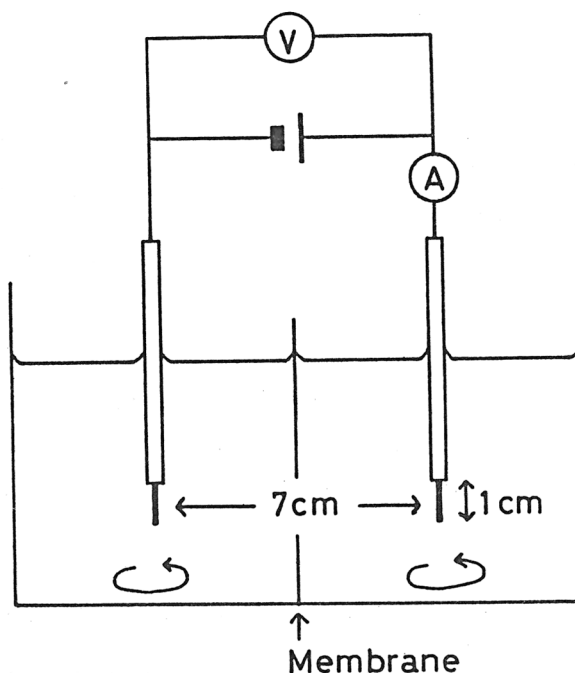
2.6 電気透析

金属イオンの膜透過実験は, 簡便法として電気透析法を用い, ⁵⁾ 膜の金属イオン選択透過性の評価を行なった。

実験装置としては, 図1に示すように, 中央部が膜で仕切られた PMMA 製セルを用いた。膜面積は 3.0 cm^2 であった。両電極には, 直径 1 mm , 長さ 10 mm の白金棒を用いた。仕込み液は, アルカリ金属イオン濃度が左右とも同じ $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の二成分混合溶液を用い, 膜中のラク톤の開環率を制御するために濃塩酸によって pH を変えた。両室とも攪拌し, 印加電圧を 7.0 V とした。全アルカリ金属イオンの 10% が透過したときの透過量を次の方法で求めた。

2.7 アルカリ金属イオンの定量分析

アルカリ金属イオンの定量分析は, 原子吸光分析装置 (Jarrel ash AA 780, AA8200) を用いて行なった。



Membrane (Lactone content :
5.6 mol % , Thickness : $20 \mu\text{m}$)

$(\text{K}^+)_0 = (\text{Na}^+)_0$, $(\text{K}^+)_0 = (\text{Li}^+)_0$

Potential difference : 7 V

Volume : 40 cm^3 Area : 3 cm^2

3. 結果と考察

図1 電気透析図

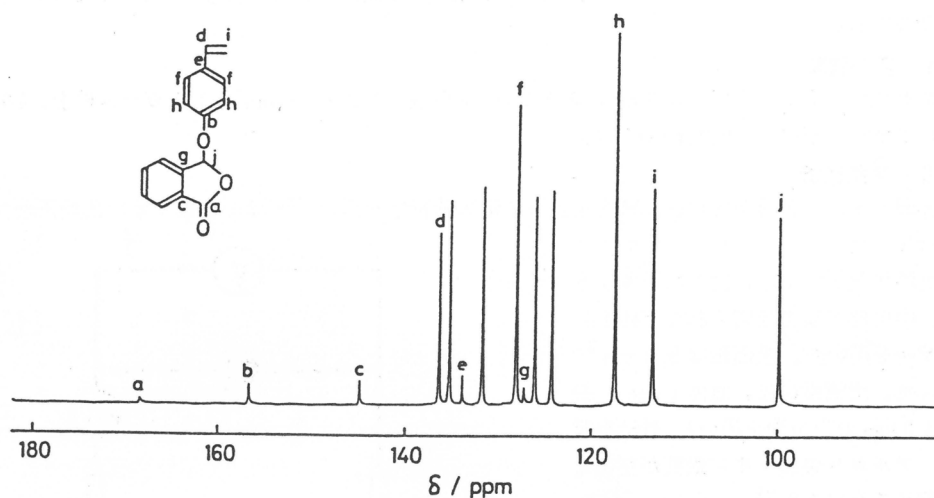
3.1 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドの構造決定

図2に ^{13}C NMR を示す。d ならびに i のビニル炭素のシグナルが見られた。 ^1H NMR では, $6.5 \sim 6.8 \text{ ppm}$ と $5.1 \sim 5.7 \text{ ppm}$ (TMS 基準) にそれぞれビニル基の α , β 水素のシグナルが観測された ($J_{\text{trans}} \simeq 18 \text{ Hz}$, $J_{\text{cis}} \simeq 11 \text{ Hz}$, $J_{\text{gem}} \simeq 1 \text{ Hz}$)。

また, IR スペクトルでは, 1780 cm^{-1} 付近にラク톤の特性吸収が認められた。

元素分析値 (Obs. C, 76.07, H, 4.85, N, 19.22. Calc. C, 76.17, H, 4.80, N, 19.03) は, 理論値とよい一致を示した。

以上から, 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドの構造を決定した。



25.0-MHz ^{13}C NMR spectrum of a CDCl_3 solution of **1** at ambient temperature.

図2 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドの ^{13}C NMR

3.2 コポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロニトリル)の構造決定

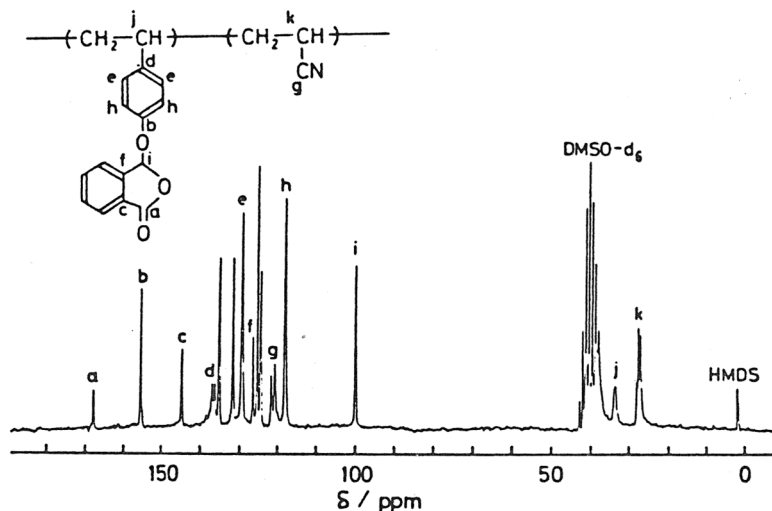
表1. 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド, **1**, とアクリロニトリル, **2**, の共重合反応

No.	Monomer 1 (g)	Monomer 2 (g)	DMF (cm^3)	Time (min)	Yield (mg)	Mol fraction of 1 in monomer	Mol fraction of 1 in polymer	η_{sp}/c ($\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
1	0.422	0.800	3.8	25	32.8	0.100	0.364	0.175
2	0.713	0.600	3.8	32	32.9	0.200	0.452	0.187
3	0.815	0.400	3.8	50	16.6	0.300	0.526	0.133
4	0.760	0.240	3.8	75	10.0	0.400	0.525	0.115
5	0.950	0.200	3.8	75	18.6	0.499	0.558	0.133
6	1.140	0.160	3.8	90	54.4	0.600	0.609	0.127
7	0.887	0.080	3.0	100	36.0	0.699	0.609	0.072
8	0.760	0.040	2.5	105	20.4	0.800	0.703	0.048
9	0.854	0.020	2.7	130	19.0	0.900	0.905	0.030
10	0.422	0.800	3.8	80	140	0.100	0.358	
11	0.950	0.200	3.7	260	140	0.499	0.560	
12	0.854	0.020	3.0	420	108	0.900	0.744	

表1に、共重合反応の結果を示す。この反応は、反応時間の延長とともに収率は100%近くなる。

図3に、共重合体の ^{13}C NMRスペクトルの一例を示す。高分子主鎖の構造に敏感なニトリルの炭素(g, 120 ppm 付近)と、ベンゼン環の C_1 炭素(d, 140 ppm 付近)のシグナルは、それぞれアクリ

ロニトリルと3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドを中心とする triad を反映して、5~6 ppm にわたって分裂していることが観察された。図4に、仕込み時の1と2の mol 比が、1:9, 1:1, 9:1 (それぞれ, Exp. No. 10, 11, 12) の各共重合体の ^{13}C NMR スペクトルの一部を示す。これらの3つのスペクトルから、分裂したそれぞれ3種類のピークを次のように帰属した。ニトリル炭素(g)については、高磁場側から低磁場側へ 222, 221, 122, 121 と、また、ベンゼン環の C_1 炭素については、高磁場側から低磁場側へ、212, 112, 211, 111 と決



25.0-MHz ^{13}C NMR spectrum of a $\text{DMSO}-d_6$ solution of 5 (containing 40.2 mol % 1) at 100°C .

図3 コポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロニトリル)の ^{13}C NMR スペクトル

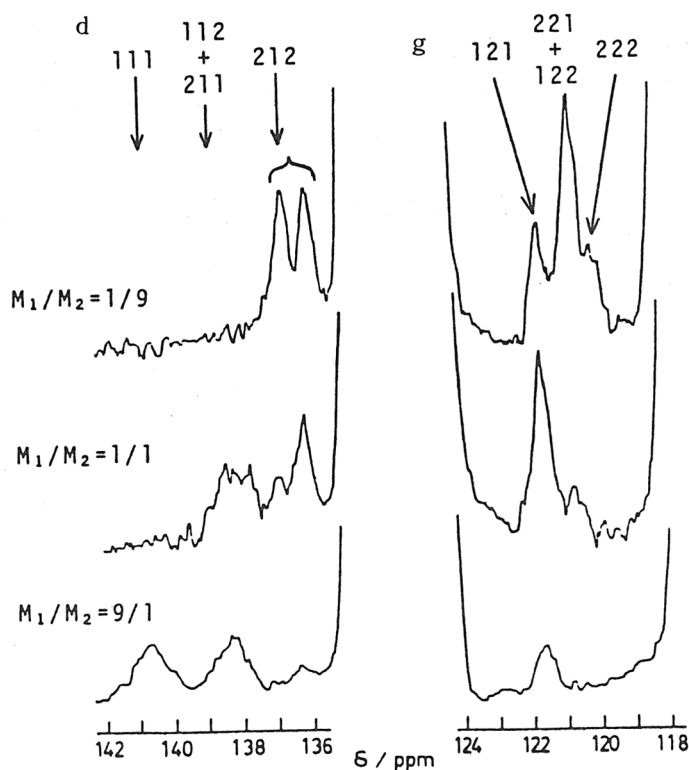


図4 共重合体の $\text{DMSO}-d_6$ 溶液の ^{13}C NMR スペクトル (25.0 MHz)

定した。ここに、ミクロな環境の違いによるそれぞれの炭素の緩和時間はほとんど変化しないと考えられるので、 ^{13}C NMR スペクトルにおける各 triad を表わすシグナルの面積比から、モノマー、1、2を中心とするそれぞれ3種類づつの triad 分率 (F) が決定された。これを表2に示す。

表2 実験的ならびに理論的に求めた triad 分率 (F)

Sample	M_1/M_2		F_{112}			F_{221}		
			F_{111}	$+ F_{211}$	F_{212}	F_{222}	$+ F_{122}$	F_{121}
10	1/9	Obs.	0.00	0.08	0.92	0.19	0.54	0.27
		Calc.*	0.00	0.08	0.92	0.19	0.54	0.27
11	1/1	Obs.	0.05	0.43	0.52	0.03	0.20	0.77
		Calc.*	0.05	0.43	0.52	0.01	0.18	0.81
12	9/1	Obs.	0.47	0.43	0.10	0.00	0.00	1.00
		Calc.*	0.48	0.46	0.06	0.00	0.02	0.98

* Calculated by penultimate model with $r_1=0.23$, $r_1'=0.41$, $r_2=0.08$, $r_2'=0.11$

一方、後述するが、共重合反応性比をみると、 r_1/r_1' が約 0.6 であることから、1 は非常にかき高いために生長過程における前末端のモノマー単位の影響がかなり大きいことが考えられる。したがって、本共重合過程は、penultimate モデルで示されることが予想できる。共重合体の組成 (表1) と上記の ^{13}C NMR スペクトルから得られた triad 分率 (表2) から、反応性比,¹¹⁾ $r_1=0.23$, $r_1'=0.41$, $r_2=0.08$, $r_2'=0.11$ が得られた。これらの反応性比を用いて求めた triad 分率は、表2に示すように実験値によく合致しており、また、図5に示すように共重合組成曲線を満足している。

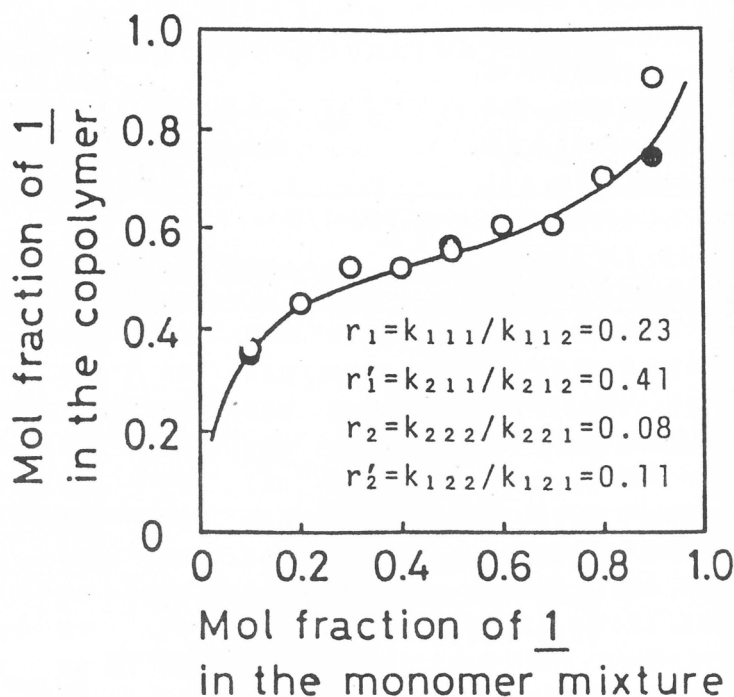


図5. 共重合組成曲線

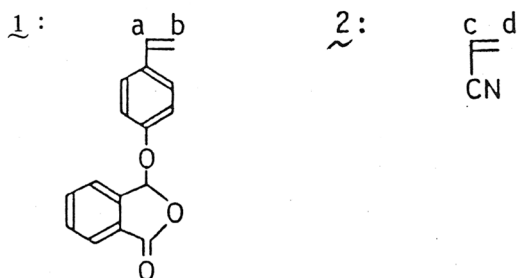
以上の結果から、本共重合反応(1と2の共重合)はpenultimateモデルで進行することが明らかになった。

次に、共重合体の結合様式を検討した。表3に、それぞれモノマーのラジカル反応性指数(RRI)とフロンティア電子密度($f_r^{(R)}$)を示す。ここで、モノマーを攻撃するラジカルの軌道エネルギー λ を -0.15 a. u. とおいたが、 λ を -0.05 から -0.25 a. u. と変化させても表3に示された傾向は変わらなかった。RRIも $f_r^{(R)}$ もともにビニル基の β 炭素、b. d. が攻撃されやすいことを示しており、このことから共重合体がhead-tail 結合構造をもつことが結論される。

表3 3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド, 1と
アクリロニトリル, 2, のラジカル反応性指数
(RRI)とフロンティア電子密度($f_r^{(R)}$)

Position	RRI*	$f_r^{(R)}$
a	2.51	0.154
b	2.91	0.356
c	2.50	0.527
d	2.81	0.791

* RRI was calculated, taking the value
 $\lambda = -0.15$ a. u.



3.3 コポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロニトリル)膜のアルカリ金属イオンの選択透過性

アルカリ金属イオンの透過膜に用いた共重合体は、3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドの分率5.6mol%のもので、そのtriad分布は、 $F_{222} = 0.76$, $F_{221} + F_{122} = 0.16$, $F_{121} = 0.08$, $F_{212} = 1.00$, $F_{211} + F_{112} = 0$, $F_{111} = 0$ である。すなわち、1ならびに2が連鎖中ではほぼ均一に分散したものである。

これで作製した膜による、 $K^+ - L_i^+$ 系の電気透析の結果を図6に示した。 $K^+ - L_i^+$ 系での透過選択性(K^+ (透過)/ L_i^+ (透過))は、ラクトン環開環率約0.5の膜で2に達した。一方、 $K^+ - Na^+$ 系では、開環率の変化によらず選択性はほとんど見られなかった(K^+ (透過)/ Na^+ (透過)) = 1.0~1.2)。

アルカリ金属イオンの全流束は、両系ともラクトンの開環率の上昇とともに増加し、特に $K^+ - L_i^+$ 系では、高い開環率のところで著しく増加した。一方、開環率の0の膜が、 $K^+ - L_i^+$, $K^+ - Na^+$ 両系とも対してほとんど選択性を示さず、それにもかかわらず比較的大きい流束をもっていた。これは、ラクトンの開環に関係なくアルカリ金属イオンを無選択に透過させる部分が存在していることを示すものである。したがって、この部分によるアルカリ金属イオンの透過を全透過量から差し引いた値が、開環したラクトンによるアルカリ金属イオンの透過(または輸送能)と考えることができる。すなわち、開環して生成したカルボキシラートが関与したアルカリ金属イオンの透過の評価が可能となる。このようにして求めた流束を用いて算出した選択性をcorrectedとして図6に併載した。この補正された透過選択性は、ラクトンの開環率の減少とともに急激に上昇する。この結果は、開環率の低い状態のこの膜が L_i^+ の選り分けに有効なものであることを示すものである。すなわち、疎水性

の大きい2つのベンゼン環に囲まれたキャリアであるカルボキシラートと、その近傍の疎水性の相乗的效果によって、 Li^+ に対する高い選択性が発現したものと考えられる。

4. 結 言

アルカリ金属イオンの選択的透過膜の新たな合成を行ない、アルカリ金属のうち、 Li^+ の選り分け能が比較的大きいことを明らかにした。この膜は、新規モノマーである3-(4-ビニルフェノキシ)フタリドを一成分とする共重合体からなるものである。また、このモノマーはかさ高いため、アクリロニトリルとの共重合は penultimate モデルで進行した。

現在までに合成された2つの含ラクトンポリマーと本報告の含ラクトンポリマーをあわせて、適当なブレンド膜を作製することによって、かなり広い範囲でアルカリ金属の選択透過を規制することができることも、最近、明らかになりつつある。含ラクトン膜は、アルカリ金属をはじめとする金属の選択的透過膜として、能動的輸送能とともに機能膜として期待できるものである。

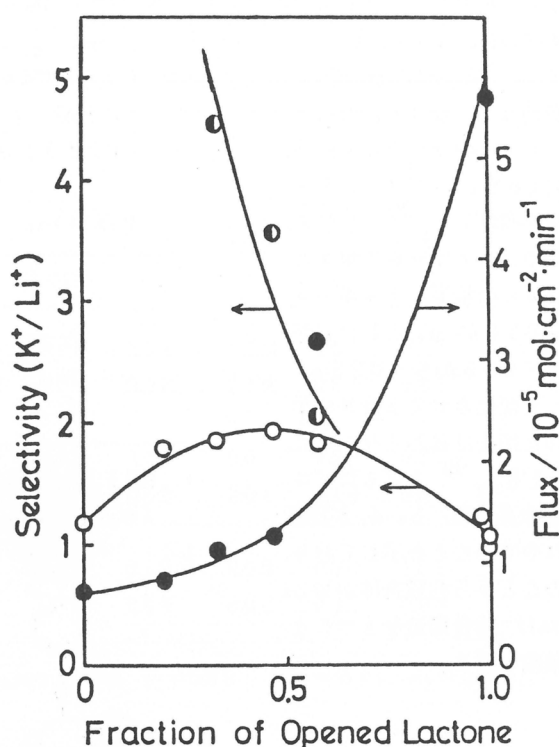


図6 コポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロニトリル)膜によるアルカリ金属イオンの電気透析

文 献

- 1) I. Satake, H. Nakajima, H. Noguchi, 膜, 2, 225 (1977).
- 2) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, IARC Reports, 3, 7 (1977).
- 3) 清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸, 千葉尚, 高分子論文集, 34, 735 (1977).
- 4) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, K. Kawakatsu, Polymer J., 12, 363 (1980).
- 5) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, Macromolecules, 印刷中.
- 6) 清水剛夫, 福井謙一, 日本化学繊維研究所講演集, 35, 11 (1978).
- 7) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, H. Chiba, Makromol. Chem., 178, 1923 (1977).

- 8) B. B. Corson, W. J. Heintzelman, L. H. Schwarzman, H. E. Tiefenthal, R. J. Lokken, J. E. Nickels, G. R. Atwood, F. J. Pavlik, J. Org. Chem., 23, 544 (1958).
- 9) Org. Synthess, coll. vol. 3, 737 (1955).
- 10) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, H. Fujimoto, Polymer J., 11, 607 (1979).
- 11) K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., A-3, 2165 (1976).

(1980年7月19日受理)

スチレンの放射線溶液重合

桜田 一郎*

1. 緒 言

スチレンのバルク重合については、3年前の本年報に、動力学的研究の概要を報告した。¹⁾この研究と従来の研究者達の研究との大きい相異は、これらの研究者の実験に採用した放射線の線量率は10 rad/sec以下であり、単位時間に生成するラジカル数は、放射線ではなく、開始剤を使用した場合のそれと大差がない。われわれは放射線源として高線量率の加速機を使用したから、線量率を 10^6 rad/secにまで高めることができた。このような領域の放射線化学は、従来研究されたラジカル重合にとっても興味があるばかりでなく、また高線量率下の重合反応においては、いわゆる極度に乾燥したスチレンを用いなくても、カチオン重合が活発に起こり、実験的にカチオン重合の動力学的研究を行ない、反応機構を具体的に検討することができる。

スチレンその他の連鎖重合性モノマーの放射線溶液重合については、放射線重合反応が多数の研究者の興味を呼んでいた1955年から65年頃までにいくつかの論文が発表されている。それらの研究については1962年のChapiroの著書²⁾に記載があり、またこの書物には放射線溶液重合に関する著者の詳細な動力学考察が述べられており、その考察に基いて他の研究者の結果も整理されている。

われわれは、³⁾スチレンの二塩化エチレン(EDC)および四塩化炭素(CTC)溶液を用いて、バルク重合の研究の場合と同じように、線量率を広範囲に変更して実験を行なった。多量の溶剤を含有する系においても、バルク重合の場合と同様に、ラジカル重合とイオン重合が同時に起こることが見出された。ラジカル重合の場合にも、溶剤分子とモノマー分子の、ラジカル生成の際におけるエネルギー移動の有無、生長反応の段階における溶剤分子への連鎖移動などはまだ十分に解明されていない。

放射線による溶液中のイオン重合の動力学的研究はほとんど行なわれておらず、応用放射線化学の見地からも興味がある。照射によってどの程度に重合開始イオンが溶剤分子から生成するかということは特に重要であると思われる。

2. 実 験 法

実験は、スチレン-EDCとスチレン-CTCの2成分系について行ない、スチレン含有率は100, 80, 60, 40, 20 vol%と変更した。主として高線量率の加速機によって電子線照射を行なったが比較のために低線量率の実験を実施し、それにはCo 60の線源を使用した。線量率の範囲は $2.5 \sim 6.0 \times 10^6$ rad/secである。

スチレン、EDC、CTはいずれも、塩化カルシウムでよく脱水したものを使用した。そのよう

* 京都大学名誉教授

なスチレンの水分含有率は、分析の結果によれば 2×10^{-2} mole/l 以下であり水飽和スチレンの 3.5×10^{-2} よりは幾分低い⁴⁾、前のバルク重合の実験⁵⁾に使用した 3.2×10^{-3} mole/l よりは6倍ほど高い。この程度の水分は、変化してもラジカル重合に対しては、ほとんど影響はないが、イオン重合の時には、溶媒の含有する微量の水分と共に実験結果に影響する。その点は後に実験結果の考察を行なう時に定量的に考慮することにした。

溶液重合において、特に溶剤としてハロゲン化アルキルなどを用いた場合には、モノマーと溶剤分子の質量の間に大きい差があり、それにとまって同一線量を照射しても、組成が変化すると吸収線量が変化する。したがって吸収線量を同一にして一連の実験を行なうことは困難である。そこで照射線量を一定にして実験した。線量率として示されているのは、純スチレンの場合の吸収線量の値である。この報告で、G-値などを計算する場合には、比重の差などを考慮にいれて、正しい数値に換算しなければならない。

重合物の分離定量はバルク重合の場合と同様の蒸発法によった⁵⁾。その結果から総合重合速度が求められる。

次には、分離された総合重合物をGPC(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー)にかけて分別する。スチレン-CTC系を比較的低い線量率で照射した場合について、GPC図の例を示すと図-1のごとくである。一番上の図は、スチレン100、すなわちバルク重合の例であるが、顕著なピークは一つであり、これはラジカル重合物に対応する。しかし点線で

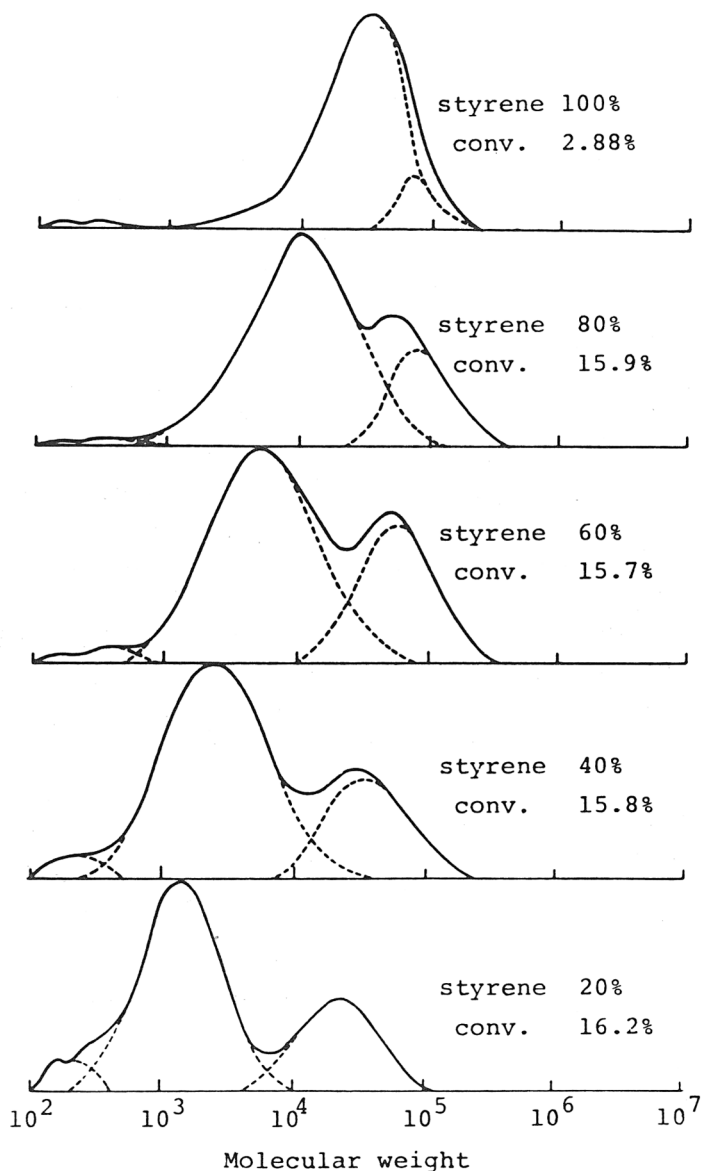


図1 スチレン-CTC(四塩化炭素)系の照射によって得られた重合物のGPCによる分子量分配曲線。
線量率 2.2×10^2 rad/sec。

示したような小さいピークもその中に含まれており、これはイオン重合物である。このフラクションの存在は、スチレンの濃度が低くなるにつれて、顕著になる。その最大の理由はラジカル重合物のピークが、より低分子側（左）へ移動したことに よるものである。

図-2はスチレン-CTCの系を高線量率、 $6.0 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ 照射した場合の生成物の GPC 曲線も示してある。スチレン100%の時には顕著な山が一つ中央に認められるがこれはカチオンポリマーである。左端の分子量 $10^2 \sim 10^3$ に存在する山はオリゴマーである。80%スチレンの場合には、カチオンが主成分ではなく、オリゴマーと、それより右に山のあるラジカルポリマーが可なり顕著になることがわかる。100%の時にあまり明瞭でなかったラジカルポリマーが顕著になるのは、後に詳細に説明するように CTC の添加により一定の照射線量で溶剤から生成するラ

ジカル数の増加が、カチオンの増加より遙かに大きいからである。またこの場合に、CTCの増加と共にオリゴマーの量が次第に増加するが、現在まだオリゴマーについてはほとんど検討を行なっておらず、それはオリゴマーなどの組成の化学分析の結果が出てから行ないたいと思っている。スチレン-EDCの系についても、CTCの系の場合と同様に実験は進められた。

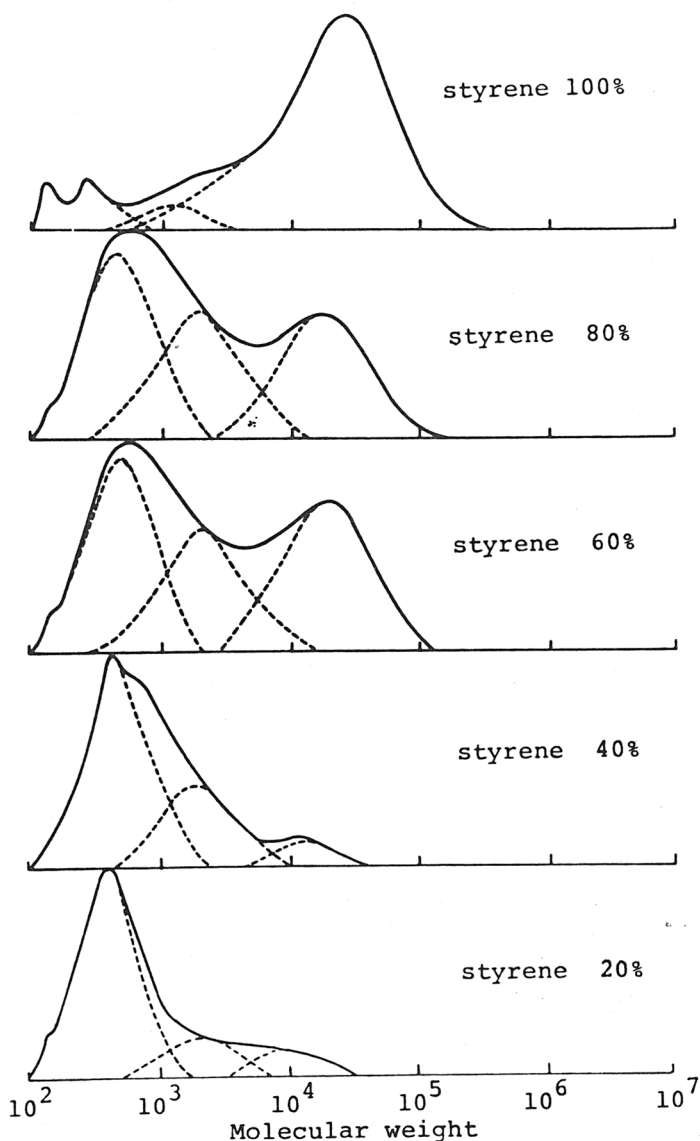


図2 スチレン-CTC系の照射によって得られた重合物のGPCによる分子量分配曲線。線量率 $6.0 \times 10^5 \text{ rad/sec}$ 。

3. 放射線による、溶液中のラジカル重合

既に述べたように、溶液中の放射線重合反応については、放射線高分子化学の初期（20年以上前）に可なりよく研究されているが、問題の一つの中心は、放射線によって生成するラジカルの量

のことであり、その二は、ラジカルの溶剤への連鎖移動である。

a 溶剤分子からの重合開始ラジカルの生成

開始剤を使用する普通の重合反応の場合には、動力学的考察において、最初の段階として必要なラジカルはモノマーMから生成するモノマーラジカルM $\cdot$ だけである。しかし放射線による溶液重合では、溶剤Sから生成するラジカルS $\cdot$ も、動力学的に最初の段階からM $\cdot$ と同じように重要である。

以下、動力学的取扱いを簡単に説明する。最初は開始反応であり、上に説明したことは次のように書ける。



ラジカルの生成速度式は次のように書ける

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = \Phi_m [M] I \quad (3)$$

$$\frac{d[S\cdot]}{dt} = \Phi_s [S] I \quad (4)$$

ただし Φ_m 、 Φ_s は単位線量の照射によるモノマーおよび溶剤からのラジカル生成の速度定数である。またIは線量率であり、単位はrad/secである。さらに、上式における分子やラジカルの濃度は総てmol/lである。

本報告の取り扱いにおいては簡単に、M $\cdot$ とS $\cdot$ との反応性に区別をつけず共通にRadと書くことにした。したがって

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} + \frac{d[S\cdot]}{dt} = \frac{d[Rad]}{dt} = (\Phi_m [M] + \Phi_s [S]) I \quad (5)$$

となる。

生長反応はRadへのモノマーの付加であり、生成したラジカルの末端はMである。



となる。また重合速度（モノマーの消費速度）は次のごとくになる。

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [Rad] [M] \quad (6)$$

スチレンの場合には停止反応は實際上2個のラジカルが反応して結合するカプリング反応だけであると考えられるから、次式が得られる。M $_m$ は安定化した高分子を意味する。



したがって停止速度（ラジカルの消失速度）は次式で与えられる。

$$-\frac{d[Rad]}{dt} = k_t (Rad)^2 \quad (8)$$

この場合にも、普通に行なわれているように、定常状態を考える。それはラジカル生成速度と消失速度の等しいことを意味するから(5)式と(8)式を等置すればよい。そのようにして重合速度Rに対して次の関係が得られる。

$$R = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \frac{I^{\frac{1}{2}}}{k_t^{\frac{1}{2}}} (\Phi_m [M] + \Phi_s [S])^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

線量率I、モノマー濃度[M]、溶剤濃度[S]は実験者によって設定される条件であり、また、本研究のように、初期反応を主として取扱う場合には実験中[M]および[S]は一定に保たれている。したがって(9)式は一定組成で、線量率を変更して実験すれば、重合速度は線量率の1/2乗に比例することを意味する。このような関係が実際の実験結果によく適合することは既に報告したと

ころ³⁾であるが、参考の為にスチレン含有率20および80 vol%のスチレン-EDC系ならびに、20および40 vol%のスチレン-CTC系の結果を示した。普通に行なわれている実験よりも 10^6 倍もラジカルの生成速度の高い系に至るまで、 $1/2$ 乗の法則が成立することは重要な事実であり、ラジカルが 10^6 倍速に生成しても、重合反応の過程には変化のないことを示すものである。

この(9)式はバルク重合にも適用される式であり、 $[S]=0$ 、 $[M]=[M]$ 。と置けばバルク重合の速度 R_0 は次式で与えられる。

$$R_0 = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M]_0^{3/2} \Phi^{1/2} I^{1/2} \quad (10)$$

(9)式を(10)式で割れば次の関係が得られる。

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right)^{3/2} \times \left(1 + \frac{\Phi_s [S]}{\Phi_m [M]} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Chapiro の書物では、(11)式と本質的に同一の式を使い Φ_s/Φ_m にいろいろの値をいれて R/R_0 を計算し重合液の組成 $[S]/[M]$ との関係式を図に書き、実験結果と比較して、 Φ_s/Φ_m の数値が推定されており、その結果は塩化エチルその他のハロゲン化アルキルについて示されている。

EDC について記載はないが、CTC については(11)式は適合せずエネルギー移動を考慮にいれてはじめて実験結果とのほぼ満足な一致が見られた。

われわれは直接に計算で Φ_s/Φ_m を求める目的で(11)式を次の形に変形した。

$$\left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right)^3 = 1 + \frac{\Phi_s [S]}{\Phi_m [M]} \quad (11')$$

この式で直接に Φ_s/Φ_m を計算することも可能であるが、溶剤の組成を異にする一連の実験があれば、(11')式の左辺と $[S]/[M]$ の曲線を置き、その傾から求めるのが便利である。

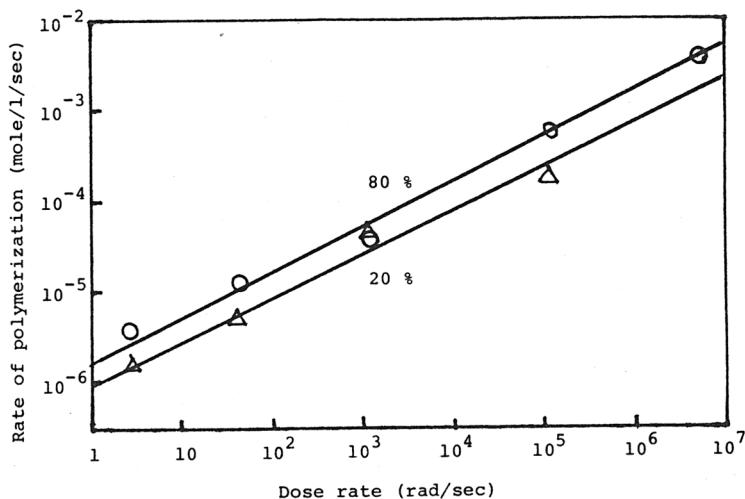


図3 スチレン-EDC (二塩化エチレン) 系のラジカル重合速度の線量率依存性。スチレン含有率80, 20 vol %

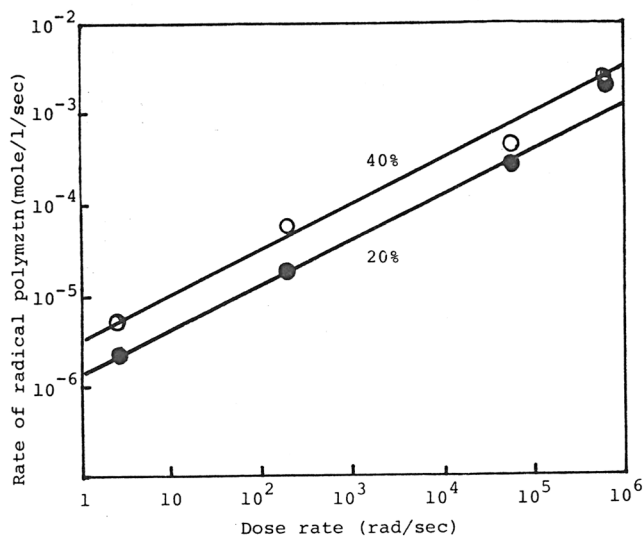


図4 スチレン-CTC系のラジカル重合速度の線量率依存性、スチレン含有率40, 20 vol %

スチレン-EDCおよびスチレン-CTCの系について、線量率の比較的低い実験について、組成による重合速度の変化を示すと表-1および表-2のごとくである。またこれらの数値をもとにして、 ϕ_s/ϕ_m の値を求める曲線を描いたのは、図-5および6である。EDCの場合にも、CTCの場合にも誤差は大きい、いずれも近似的に理論の要求する直線を与える。 ϕ_s/ϕ_m の数値としてEDCの時には10, CTCの時には43という値が得られる。これは同一の線量の照射でEDC分子はスチレン分子の10倍、CTCの時は約40倍のラジカルを発生することを意味する。スチレンにEDC, CTCなどを加えると、スチレン濃度は低下するのに、反応速度が増加するのは、より多くの重合開始ラジカルが溶剤から生成することによるものである(表1, 2参照)。

図-3, 4からわかるように、また式(11)や(11')が示すように、重合速度比と溶液組成の関係は、線量率に無関係な筈であり、実験結果もそうになっている。実験結果がかなり広く散乱していることが気になるが、それは精密な実験が行ないにくかったために、誤差が大きかったことが原因であると思われるが、そのうえに、実験値の2乗と3乗の積の値を縦軸に使わねばならなかったために、大きい誤差が拡大されたことによるものと考えられる。低線量率を中心に、より精密な実験を行なうことを計画中である。

スチレン-CTC系については、Chapiroの著書においても検討されているが、式(11)と本質的に同一の式で試算された結果によれば、 R/R_0 の値は、スチレン100%の時は1であるが、濃度が80%付近にまで低下する間に R/R_0 は3.5になり、それぞれ以後は徐徐に低下して

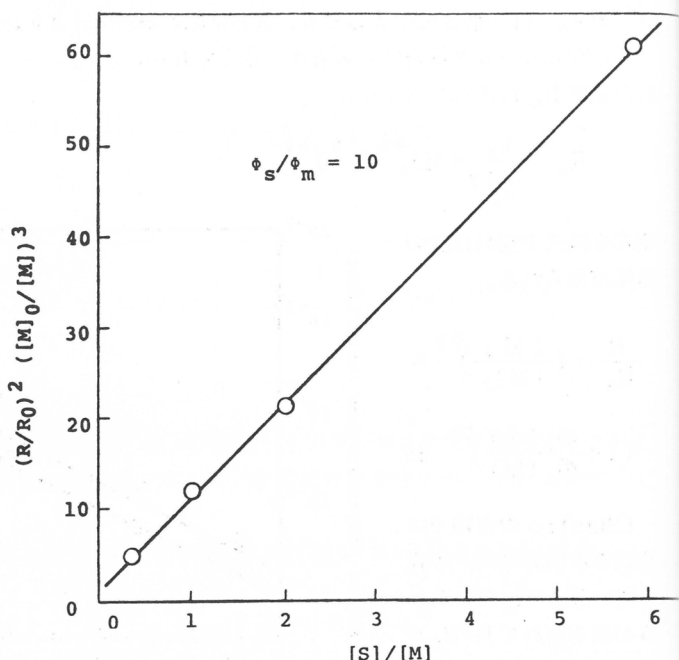


図5 スチレン-EDC系のラジカル重合における、 $(R/R_0)^2 \times ([M]_0/[M])^3$ の $[S]/[M]$ 依存性。線量率 2.5 rad/sec.

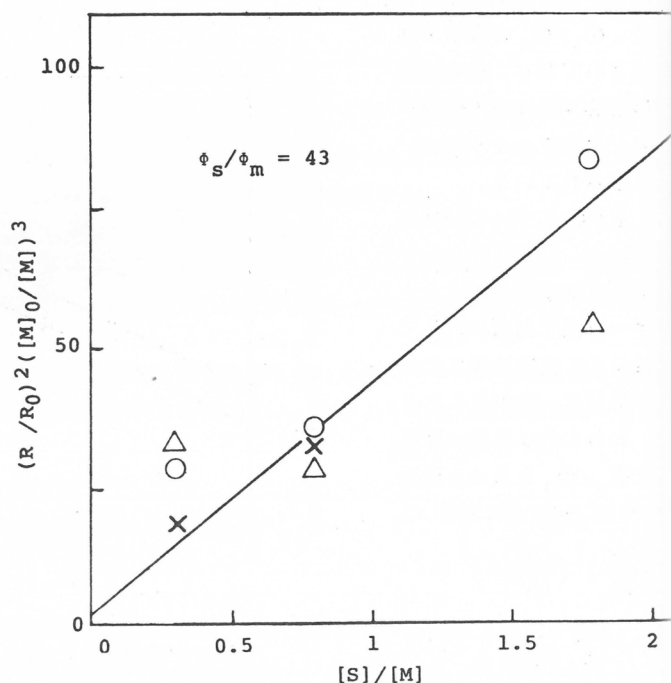


図6 スチレン-CTC系のラジカル重合における、 $(R/R_0)^2 \times ([M]_0/[M])^3$ の $[S]/[M]$ 依存性。線量率 (○) 2.5, (×) 2.2×10^2 , (△) 6.3×10^4 rad/sec.

表-1 スチレン-EDC (二塩化エチレン)系におけるラジカル重合速度

スチレン vol %		100	80	60	40	20
ラジカル重合速度 R mol/l/sec						
$I = 2.5^*$	$R \times 10^6$	2.50	3.67	3.36	2.92	1.45
$I = 4.3 \times 10$	$R \times 10^6$	10.1	14.2	11.3	7.74	6.78
$I = 1.1 \times 10^3$	$R \times 10^5$	3.78	5.31	5.92	2.77	—
重合速度比 R/R_0						
$I = 2.5$	R/R_0	1	1.47	1.35	1.17	0.58
$I = 4.3 \times 10$	R/R_0	1	1.40	1.25	0.77	0.45
$I = 1.1 \times 10^3$	R/R_0	1	1.41	1.56	0.73	—

*単位は rad/sec

表-2 スチレン-CTC (四塩化炭素)系におけるラジカル重合速度

スチレン vol %		100	80	60	40	20
ラジカル重合速度 R mol/l/sec						
$I = 2.5^*$	$R \times 10^6$	2.36	8.94	6.30	5.65	2.01
$I = 2.2 \times 10^2$	$R \times 10^5$	2.05	8.39	5.03	3.74	1.84
$I = 6.3 \times 10^4$	$R \times 10^4$	2.61	8.05	6.85	3.57	2.72
重合速度比 R/R_0						
$I = 2.5$	R/R_0	1	3.79	2.67	2.33	0.85
$I = 2.2 \times 10^2$	R/R_0	1	4.09	2.45	1.82	0.90
$I = 6.3 \times 10^4$	R/R_0	1	3.08	2.62	1.37	0.93
計算値 ($\Phi_s/\Phi_m = 40$ と置く)		1	2.57	2.65	2.14	1.23

*単位は rad/sec

スチレン 0% の時に 0 となる。Chapiro の著書には、このスチレン-CTC の結果は、どんな Φ_s/Φ_m を使っても満足に表わすことはできないが、エネルギー移動を考慮すると良い一致が見出せるとして計算結果が示されている。実験結果に、この書物に示されているような傾向の有ることは、われわれの実験結果からも認められることであるが、 $\Phi_s/\Phi_m = 40$ と置いて (II) 式で計算した結果を表-2 の最下段に付加したが、幾分大きい実験誤差を考慮にいと、80% 付近の数値が実験結果から背異することを唯一の理由として、エネルギー移動が起っているとすることは不適当であり、より精密な実験を行なうべきである。特にこの著書に引用された実験ではラジカル重合物が分離定量されたのではなく、オリゴマーも少量のカチオン重合物も存在したままラジカル重合物として定量されている可能性もあるという点も注意されなければならない。

b 溶剤への連鎖移動

開始剤を使用する溶液重合で問題になるのは、単なる稀釈効果だけでなく、生長ラジカルの溶剤への連鎖移動である。移動が起っても、ラジカル数に変化はないから、重合速度にも変化はない。この場合に変化するものは重合度であり、実験的に見出される。溶剤濃度による分子重合度の低下が連鎖移動の定量的評価に用いられる。本報告の研究に使用されている CTC は、連鎖移動を最も活発に行なう溶剤として著名である⁶⁾。

放射線による溶液重合の今までの取扱においては、連鎖移動反応は無視できるものと仮定されている。しかし、仮定するのではなく、事実であればそれを証明したいと思って考察を進めた。

溶剤への連鎖移動は次式で与えられる。



連鎖移動速度，すなわち連鎖移動によって安定な分子の生成する速度と，既に述べた停止反応によって安定な分子の生成する速度の和は，安定分子が生成する全速度を与える。すなわち

$$\frac{d[\text{M}_m]}{dt} = k_{tr} [\text{Rad}] [\text{S}] + k_t [\text{Rad}]^2 \quad (13)$$

である。ただし k_{tr} は連鎖移動定数を意味する。

重合速度は(6)式で示されているように，単位時間に消費されるモノマー数であるから，それを(13)式で示された単位時間に生成する安定高分子の数で割れば平均重合 P が得られる。便宜上その逆数を示すと

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} &= \frac{k_{tr} [\text{S}]}{k_p [\text{M}]} + \frac{k_t}{k_p} \frac{[\text{Rad}]}{[\text{M}]} \\ &= \frac{k_{tr} [\text{S}]}{k_p [\text{M}]} + \frac{k_t^{1/2}}{k_p} \frac{I^{1/2}}{[\text{M}]^{1/2}} \phi_m^{1/2} \left(1 + \frac{\phi_s [\text{S}]}{\phi_m [\text{M}]} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (14)$$

バルク重合の時の重合度 P_0 は上式から次のごとくに得られる。

$$\frac{1}{P_0} = \frac{k_t^{1/2}}{k_p} \frac{I^{1/2}}{[\text{M}]_0^{1/2}} \phi_m^{1/2} \quad (15)$$

さらに(14)式と(15)式から次の関係が誘導できる。

$$\frac{P_0}{P} = \frac{k_{tr}}{k_p} \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} \frac{P_0}{P} + \left(\frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\phi_s [\text{S}]}{\phi_m [\text{M}]} \right)^{1/2} \quad (16)$$

この式で右辺の第1項は，溶剤への連鎖移動で生成した分子数，第2項は停止反応によって生成した分子数に対応する。ここで知りたい事は，第一項が第二項に比べてどの程度の大きさを持っているかということである。そこで(16)式に(11)式を代入すると，次の関係が得られる。

$$\frac{P_0}{P} = \frac{k_{tr}}{k_p} \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} \frac{P_0}{P} + \frac{R}{R_0} \left(\frac{[\text{M}]_0}{[\text{M}]} \right)^2 \quad (17)$$

右辺の第2項は，実験的に知り得る数値であり， P_0/P も実験的に求められる。それらの数値をバルク重合の時の重合度 P_0 と共に示すと表-3および表-4のごとくになる。

P_0/P の値は，表より明かなように， $(R/R_0)([\text{M}]_0/[\text{M}])^2$ とほぼ同一である。これは，実際の見地からすれば，(16)式および(17)式の右辺の第1項は無視されてもよいほど小さいことを意味する。開始剤を使用した場合に，大きい役割を演じた溶剤への連鎖移動が無視されてもよいということは一見不合理である。しかし，それは，(16)式を見ればわかるように，EDCの時もCTCの時にも ϕ_s/ϕ_m はそれぞれ，8附近，あるいは40に近い値を持つために，それを含む第2項が大きくなり，その大きい値に対して第一項が無視されることを意味するものであり，別に不思議はない。

溶剤としてベンゼンを用いた，未発表の研究によると，ここに行なったと同じ計算で，溶剤への連鎖移動が起っていることがわかり，連鎖移動定数の値も求められた。

表-3 スチレン-EDC系におけるラジカル重合物の重合度比の実験値なら
びに $(R/R_0)([M]_0/[M])^2$ の計算値

スチレン vol %		100	80	60	40	20
$I = 2.5$	P_0/P	1	2.56	3.70	6.67	12.5
$(P_0 = 2000)$	$(R/R_0)([M]_0/[M])^2$	1	2.30	3.75	7.31	14.5
$I = 4.3 \times 10^2$	P_0/P	1	1.59	3.18	6.28	15.9
$(P_0 = 540)$	$(R/R_0)([M]_0/[M])^2$	1	2.18	3.11	4.81	11.3
$I = 1.1 \times 10^3$	P_0/P	1	1.62	3.09	6.5	10.0
$(P_0 = 130)$	$(R/R_0)([M]_0/[M])^2$	1	2.20	4.33	4.6	—

表-4 スチレン-CTC系におけるラジカル重合物の重合度比の実験値なら
びに $(R/R_0)([M]_0/[M])^2$ の計算値

スチレン vol %		100	80	60	40	20
$I = 2.5$	P_0/P	1	5.4	7.7	14.3	34.4
$(P_0 = 2000)$	$(R/R_0)([M]_0/[M])^2$	1	5.9	7.4	14.5	21.3
$I = 2.2 \times 10^2$	P_0/P	1	3.7	6.2	14.5	25
$(P_0 = 320)$	$(R/R_0)([M]_0/[M])^2$	1	6.3	6.8	11.4	22.5

このようにして、連鎖移動を無視してよいことがわかれば、(16)式から次の式が誘導され、実験値としては重合度の実測値から ϕ_s/ϕ_m が求められることになる。

$$\left(\frac{P_0}{P}\right)^2 \left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = 1 + \frac{\phi_s}{\phi_m} \frac{[S]}{[M]} \quad (18)$$

スチレン-EDC, スチレン-CTCの系について

$(P_0/P)^2 ([M]/[M]_0)$ を縦軸に、 $[S]/[M]$ を横軸にとって図を画き(図7, 8参照) ϕ_s/ϕ_m として、それぞれ8および4.7という数値を見出した。重合速度から求めた1.0および4.3とはほぼ満足一致を示しており、上に述べた動力学的考察の正しさを物語るものであるとすることができる。

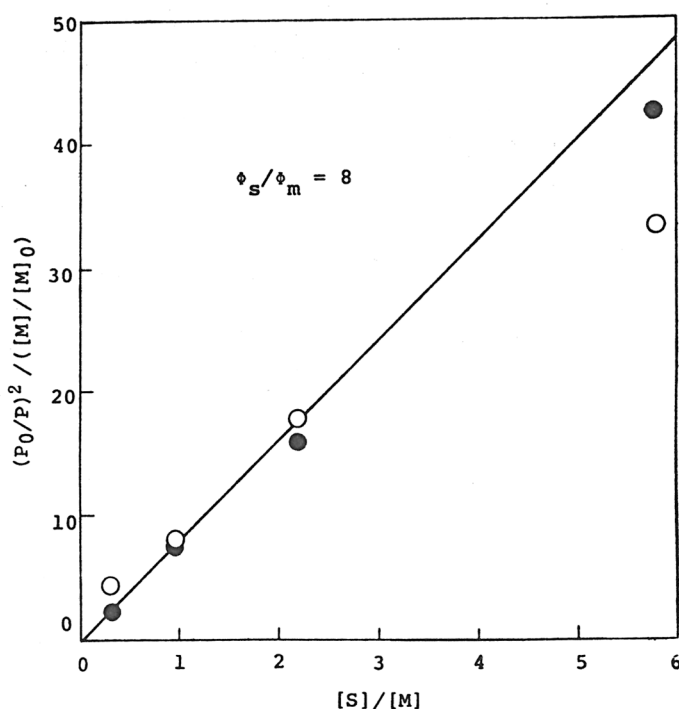


図7 スチレン-EDC系のラジカル重合における $(P_0/P)^2 ([M]/[M]_0)$ の $[S]/[M]$ 依存性。線量率(○)2.5, (●) 4.3×10^2 rad/sec。

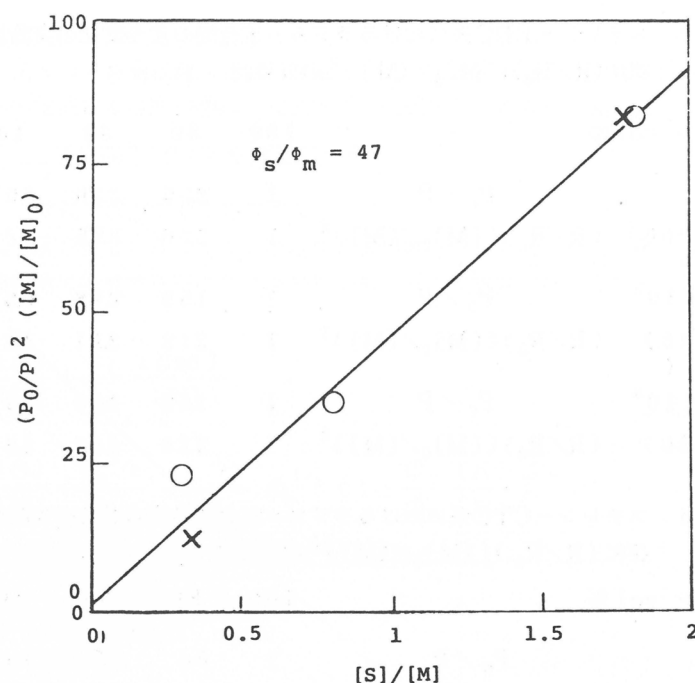


図8 スチレン-CTC系のラジカル重合における $(P_0/P)^2 \times ([M]/[M]_0)$ の $[S]/[M]$ 依存性, 線量率(O)2.5, (X) 2.2×10^2 rad/sec。

4. 放射線による, 溶液中のカチオン重合

a 溶液中の放射線カチオン重合の動力学

ハロゲン化アルキルなどを溶剤として使うスチレンなどの重合反応については, 1958年頃から, いくつかのグループによって研究が開始せられたが, 岡村らの研究が最初に発表せられたものであると思われる⁷⁾。しかし, これらの研究では, スチレンからのカチオンの生成を, より効率よくするために溶剤が使われたのであって, 使われた放射線の線量も低く, 3×10^2 rad/sec 以下であり, スチレンからのカチオンの生成には有利でなく, その上にスチレンの高度の乾燥は困難で, これらのグループは, その研究の本来の目的は達成したが, それ以上の発展は示さなかった。

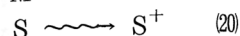
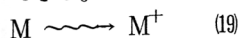
本研究においては, 10^6 rad/sec 台までの高線量率による放射線重合を行っており, スチレンのバルク重合においては, 水で飽和したものでも, 80%以上のカチオン重合物の得られることは既に報告したところである。

実験の部で述べたように, 重合物をGPCにかけるとラジカル重合物, カチオン重合物その他に区分して, 重合物の量が知り得るわけで, ラジカル重合物については既にその検討結果を述べたが, この章ではカチオン重合の動力学について検討しようとするものである。最も大きい問題は, 溶剤分子からも, 照射によって重合開始能のあるカチオンが生成するかどうか, ラジカルの場合のように, モノマー分子と比べて, 溶剤分子の方がカチオンを生成し易いかがまず問題になる。次の問題は溶剤分子がカチオン連鎖重合の停止, 移動などに関与するかどうかということである。

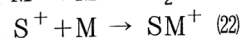
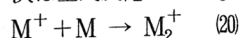
放射線溶液重合について考察を進める基礎として重要な実験事実とは, 一定組成の重合液に, 放射線を照射して重合を行なう場合に, 重合速度は, 図-9, 図-10に示すように, 線量率の一次に比例するというものであった。バルク重合の場合にも重合速度は一次に比例する。まずこの関係を

満足する速度式をみちびくことである。以下それについて述べる。反応式中の符号その他にラジカル重合の場合との類似性から意味の明らかなものが多いから、場合によってその説明を省略した。

開始イオンの生成が第一段の反応であるが、それは次のように書くことができる。

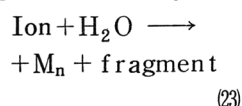


次は生長反応である。



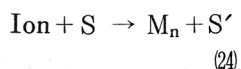
以下同様にMの付加反応は続く。

バルク重合の場合に明らかにしたように、停止反応は、圧倒的に、スチレンが不純物として含有する水とカチオンとの反応によって起こる。



S^+ と H_2O との反応によっても停止反応は起こると思われるが、それより前に(22)式の反応が起こり SM^+ となる。(23)で生成するのは安定高分子であるから M_n と書いた。

次はカチオンと溶剤との反応による停止である。これも一応考慮に置く必要がある。



バルク重合の時にはモノマーへの移動反応は重要であり、カチオン重合物の重合度は、このモノマーへの移動によって決定されると言っても過言ではない。

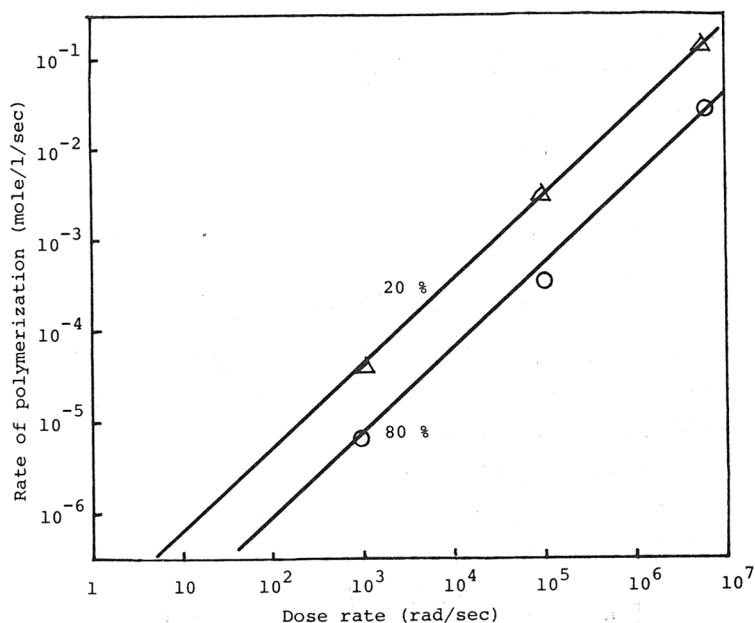
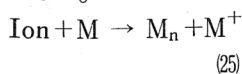


図9 スチレン-EDC系のイオン重合速度の線量率依存性，スチレン含有率80，20 vol %

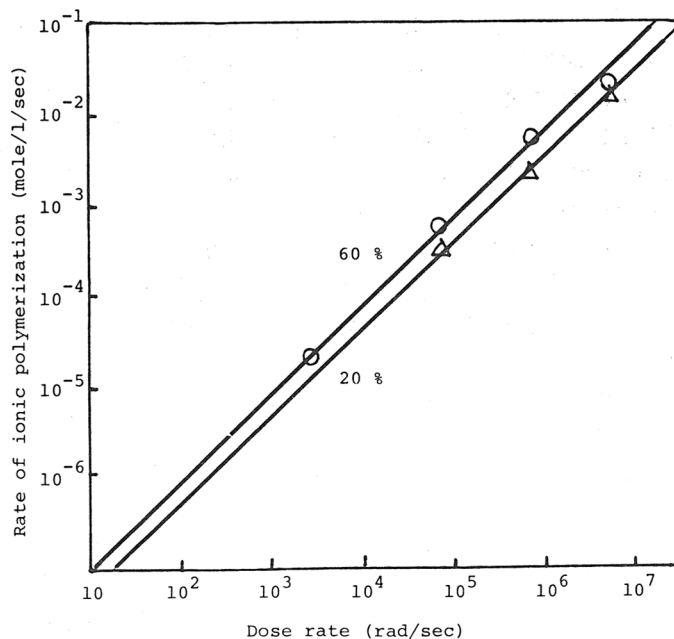


図10 スチレン-CTC系のイオン重合速度の線量率依存性，スチレン含有率60，20 vol %

溶剤分子への移動も起こるかも知れない。



一応上述の(19)式から(26)式の反応を考慮にいれて、動力学式を誘導する。

$$\frac{d[\text{Ion}]}{dt} = (\phi_m[\text{M}] + \phi_s[\text{S}]) \text{I} \quad (27)$$

生長（あるいは重合）速度は，モノマーの消失速度であるから，次式のごとくなる。

$$R = -\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_p [\text{Ion}][\text{M}] \quad (28)$$

停止速度はカチオンの消失速度であるから次式が成立する。

$$-\frac{d[\text{Ion}]}{dt} = k_{tx} [\text{Ion}][\text{H}_2\text{O}] + k_{ts} [\text{Ion}][\text{S}] \quad (29)$$

k_{tx} と k_{ts} は，それぞれ水および溶剤による停止速度の速度定数である。水はスチレンと，溶剤に不純物として含有される。スチレンと溶剤 1 モルが含有する水をそれぞれ w および u モルとすると，次式のように書くことができる。

$$[\text{H}_2\text{O}] = w[\text{M}] + u[\text{S}] \quad (30)$$

この場合にもイオン濃度に定常状態が成立すると考えると，(27)式と(29)式を等しいと置き，(30)式を利用すると次式が得られる。

$$[\text{Ion}] = \frac{\phi_m[\text{M}] + \phi_s[\text{S}]}{k_{tx}w[\text{M}] + (k_{tx}u + k_{ts})[\text{S}]} \text{I} \quad (31)$$

この関係を(28)式に代入して次式が得られる。

$$R = \frac{k_p(\phi_m[\text{M}] + \phi_s[\text{S}])}{k_{tx}w[\text{M}] + (k_{tx}u + k_{ts})[\text{S}]} \text{I}[\text{M}] \quad (32)$$

この式は溶液組成一定の場合の重合速度 R は，線量率の一乗に比例するとを意味し，図 9，10 で示した実験結果とよく一致する。

b. 重合度の考慮

重合速度を与える(32)式からは ϕ_s/ϕ_m の値を求めることはできない。そこで，実験値としての平均重合度を，計算にとり入れることにする。平均重合度は，重合速度を，安定高分子の生成速度で割れば求められる。

安定高分子の生成は(23)及び(24)式与えられる停止反応と，(25)式及び(26)式で与えられる連鎖移動反応によって起こる。停止反応の速度式は既に(29)式として示したから，移動反応のそれをここに示す。

$$\text{移動反応速度} = k_{tm}[\text{M}_n^+][\text{M}] + k_{trs}[\text{M}_n^+][\text{S}] \quad (33)$$

上式で k_{tm} はモノマーへの， k_{trs} は溶剤への移動定数を示す。安定高分子の生成速度は(29)式と(33)式の和で与えられる。便宜上安定高分子の生成速度を重合速度で割ると次式が得られる。

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{tm}}{k_p} + \frac{k_{tx}}{k_p} w + \frac{1}{k_p} (k_{tx}u + k_{ts} + k_{trs}) \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} \quad (34)$$

この式は $1/P - k_{tm}/k_p$ と $[\text{S}]/[\text{M}]$ の関係曲線を描けば，一直線を得ることを意味する。 k_{tm} はモノマーの停止反応の速度定数であり， k_{tm}/k_p はわれわれの以前のバルク重合の研究で 1.70×10^{-3} であることが知られている。したがって(34)式によって作図はできるわけであり，スチレン-EDC，およびスチレン-CTC の場合について，おのおの一例ずつを図-11および図-12として示した。いずれの場合にも，ほぼ期待した通りに直線を与え，その直線は 2×10^{-3} 付

近で縦軸を切る。これは $(k_{tx}/k_p)w$ の値であるが、 k_{tx}/k_p は、われわれの 以前の実験から 1.37 であることが判っている。したがって $w = 1.47 \times 10^{-3}$ これはこの実験に使用されたスチレンの含水率が 1 mol あたり 1.47×10^{-3} mol であることを意味する。換言すればこのスチレンの含水率は 1 l 当たり約 1.2×10^{-2} mol となり、普通に乾燥したスチレンとして妥当である。

③9式の第3項は、今まで知られていない2個の速度を含み、溶剤の水分含有率 u も測定されておらず、そのまま実験結果へ適用することは困難である。またスチレン-CTCの系では $k_{ts} + k_{trs}$ の値は $k_{tx}u$ に対し無視できないことは、試算の結果明らかである。しかし、それは必しも k_{ts} および k_{trs} の両方ともが同じ程度に役割を演じているとは考えられないので、 k_{trs} の方を無視して計算を進めることにした。そして③4式と、③2式から、比較的簡単な関係式が得られた。この式からは、未知の速度定数や、CTCの水分含有率は消去されている。

$$\frac{R}{I[M]} \left(\frac{1}{P} - \frac{k_{tm}}{k_p} \right) = \phi_m + \phi_s \frac{[S]}{[M]} \quad (35)$$

左辺は、実験的に知り得る数値であるから、それを縦軸にとり $[S]/[M]$ を横軸にとって図を画けば直線となり、 ϕ_s 、 ϕ_m が求められる。スチレン-CTCの系の一例を示すと図-13のごとく、期待通りの直線が得られる。

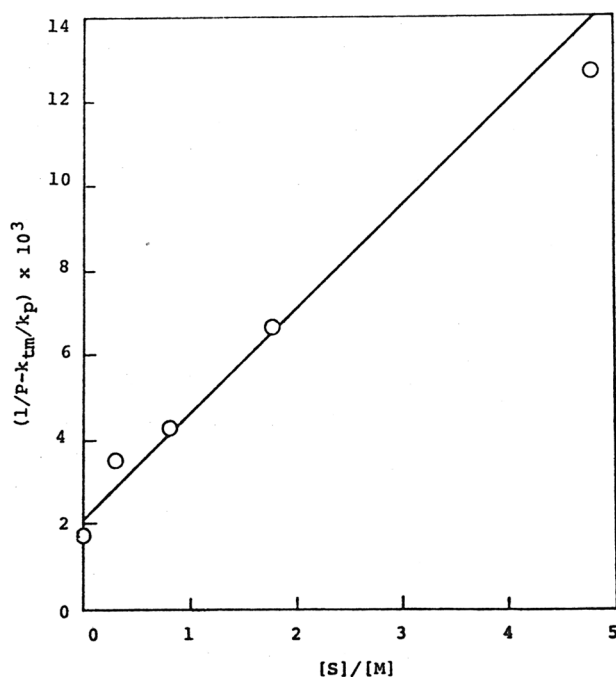


図 11 スチレン-EDC系のイオン重合における $(1/P - k_{tm}/k_p)$ の $[S]/[M]$ 依存性、線量率 6.0×10^6 rad/sec.

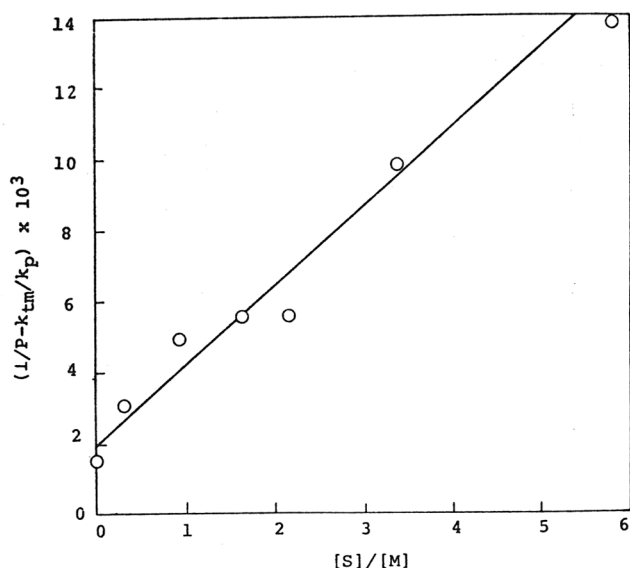


図 12 スチレン-CTC系のイオン重合における $(1/P - k_{tm}/k_p)$ の $[S]/[M]$ 依存性、線量率 6.0×10^5 rad/sec.

スチレン-EDC では、若干の試算によって、34式の第2式の k_{ts} および k_{trs} は k_{txu} に対して無視し得るであろうと明らかになった。それはEDCの水分含有率がCTCの場合より大きいことによると思われるが、 k_{ts} と k_{trs} を0とおいて、やはり35式によって、図を描き（図-14参照） ϕ_s/ϕ_m を求めた。結果は次のごとくである。
 ϕ_m (スチレン) $=2.5 \times 10^{-12}$,
 ϕ_s (EDC) $=7.7 \times 10^{-12}$,
 ϕ_s (CTC) $=4.5 \times 10^{-12}$,
 ϕ_s/ϕ_m (EDC) $=3.1$,
 ϕ_s/ϕ_m (CTC) $=1.8$ 。

ϕ_s/ϕ_m の値は特にCTCの場合に、ラジカルカル重合の時のそれと比べて小さい事に気がつくが、いずれの場合にも1より大きいということは大事なことであり、溶剤で希釈しても、イオン重合速度も増加し得ることを示している。

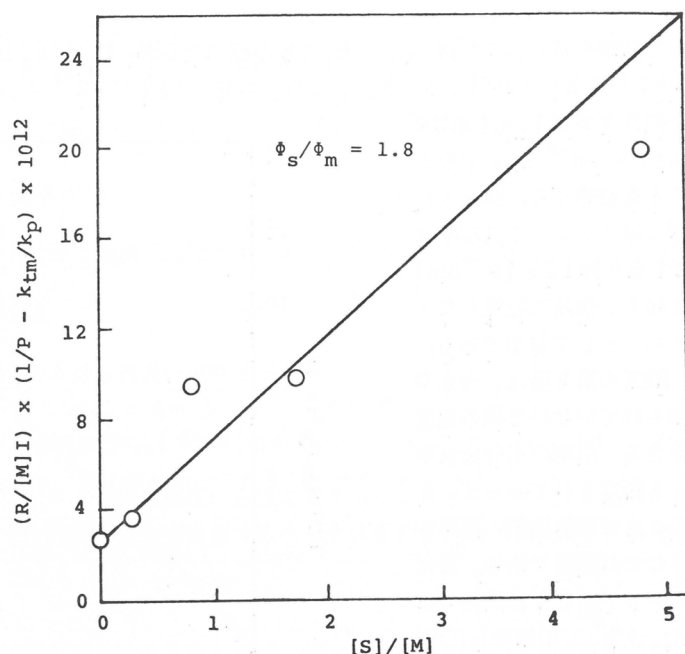


図13 スチレン-CTC系のイオン重合における $(R/[M]I)(1/P - k_{tm}/k_p)$ の $[S]/[M]$ 依存性、線量率 6.0×10^5 rad/sec.

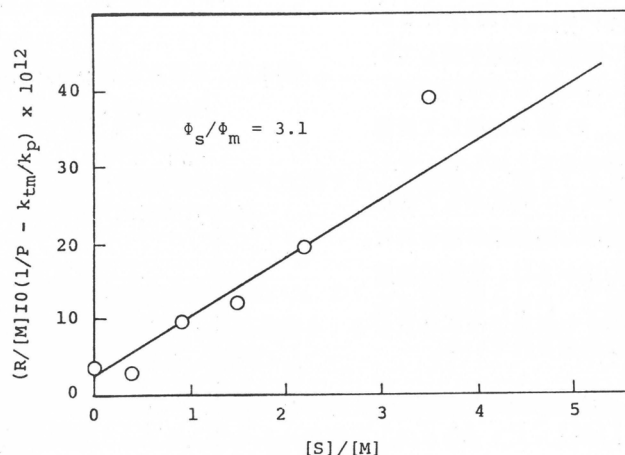


図14 スチレン-EDC系のイオン重合における $(R/[M]I)(1/P - k_{tm}/k_p)$ の $[S]/[M]$ 依存性、線量率 6.0×10^6 rad/sec.

5. 総 括

二塩化エチレン(EDC)と四塩化炭素(CTC)を溶剤としてスチレンの放射線重合を行なった。実験条件は、スチレン濃度100~20 vol%, 照射線量率 $1 \sim 10^6$ rad/sec, 照射温度 室温であった。反応は主として重合率10%程度までの初期重合にとどめた。重合物を分離し、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにかけ、オリゴマー、ラジカル重合物、イオン重合物、スーパーポリマーなどの区分を定量し、それぞれの区分の重合速度を求め、また平均重合度を計算した。

上述の実験条件の範囲内で、溶液組成が一定の場合には、ラジカル重合の速度は線量率の1/2乗に、イオン重合の速度は1乗に比例することを知り、この事実を基礎にし、以前のバルク重合の結果を参照して、動力学式を提出した。

モノマー溶液を放射線で照射すると、モノマーと同時に溶剤分子からも重合開始ラジカルだけでなく、重合開始カチオンも生成することが認められた。単位体積の溶剤およびモノマーに一定量の放射線が照射された時に生成するラジカルの数（またはイオンの数）をそれぞれ Φ_s および Φ_m とすると、両者の比 Φ_s/Φ_m に対し、本研究で誘導された動力学式を用いて、それぞれ次の値が得られた。

ラジカル重合 Φ_s/Φ_m (EDC) = 9, Φ_s/Φ_m (CTC) = 45

イオン重合 Φ_s/Φ_m (EDC) = 3.1, Φ_s/Φ_m (CTC) = 1.8

ラジカル重合の場合には Φ_s/Φ_m は大きい値をもっているから溶剤で希釈しても、純モノマーの場合より桁ちがいに多くのラジカルが生成するから、広範囲の組成において溶液重合の速度の方がバルクのそれよりも大きい。またラジカルの生成速度が高いから、ラジカル濃度も高くなり、停止反応速度は、ラジカル濃度の2乗に比例するから、普通の触媒重合の場合と比べて幾桁か大きくなるのが普通である。溶液重合として特徴的な生長ラジカルの溶剤への連鎖移動は当然起っているはずであるが、それはラジカル濃度の1乗にしか比例しない反応であり、その頻度は停止反応に比べて、幾桁か小さく実験的に見出しにくい。

イオン重合の場合にも Φ_s/Φ_m は、EDCやCTCでは1より大きいから、ラジカル重合の場合ほどではないが、溶剤からのイオンの生成はやはり大きい役割を演じる。また、スチレンモノマーの含有する微量の水分がバルク重合の停止反応を担当していたのと同じ意味で、溶剤中に不純物として含有され水分は大きくイオン重合反応に関与する。

溶液重合において、特にスチレン-CTC系では、高CTC含有率、高線量下ではオリゴマーが重量的に主生産物になる。実用的見地からも、この成分の研究は興味があると思われる。

ここに報告された研究結果は総て日本原子力研究所の大阪研究所において、竹崎 淳、岡田紀夫君らによって行なわれたものであり、幾分解説的に要点を報告することを了解された両君に感謝する。

文 献

- 1) 桜田, 日本化学繊維研究所講演集 34, 41 (1977).
- 2) A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New York, 1962, p 250-284.
- 3) JAERI-M 7949, 38, 52 (1978); JAERI-M 8569, 73, 84 (1979).
- 4) J. Takezaki, T. Okada and I. Sakurada, J. Appl. Polymer Sci., 22, 3311 (1978).
- 5) J. Takezaki, T. Okada and I. Sakurada, J. Appl. Polymer Sci., 21, 2683 (1977).
- 6) 大津 ラジカル重合(I) 化学同人, 1971, p128
- 7) S. Okamura, T. Higashimura, S. Futami, Isotope and Rad. 1, 216 (1958).

(1980年7月29日受理)

テレフタル酸系ポリエステル of 相構造と分子運動性

北丸 竜三*, 堀井 文敬*, 平井 諒子*, 鈴木 俊光**

R. Kitamaru F. Horii A. Hirai T. Suzuki

1. は じ め に

固体のNMRスペクトルは核間の磁気双極子-双極子相互作用のため極めて幅広くなる。この核間の磁気双極子相互作用を空間的に平均化させ、シャープなスペクトルを得るため、高分解能NMRでは普通には溶液試料について行なわれる。さらに特別な場合としてC、H以外にはスピンのをもつ原子核を含まない化合物、例えばポリオレフィン、ポリエステル類などに対しては、通常の ^1H ノイズデカップリングによりすべての ^1H 種からのカップリング効果を減殺してシャープな ^{13}C スペクトルが得られる。この手法は溶液試料だけでなく、ゴム状物質あるいは結晶性高分子に対しても、 T_g 以上であれば、適用できる。研究報告は多くはないが、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどに対するGrant¹⁾やSchaefer²⁾の、あるいはポリエチレンに対するMandelkernら^{3, 4)}の報告が見られ、これらポリマーの内包する分子運動性を明らかにする上で興味ぶかい。

われわれも同様な手法により、一連のテレフタル酸系ポリエステル中の個々の炭素がガラス-ゴム転移に際して如何なる寄与をするか、またゴム状態において如何なる運動性を示すかなどを明らかにすることを目的として ^{13}C 高分解能NMR研究を行なった。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

ポリエチレンテレフタレート(PET)は、*o*-クロロフェノール-メタノール系で再沈殿により精製した。試料を290°Cで15分間融解後、240°Cで4時間等温結晶化し、2時間で200°Cまで徐冷したのち室温まで放冷した。ポリブチレンテレフタレート(PBT)は、PETと同様に精製し、260°Cで15分間融解後200°Cで4時間等温結晶化し、氷水で急冷した。ポリヘキサメチレンテレフタレート(PHMT)はヘキサメチレングリコールとテレフタル酸クロリドから重合し、融体から142°Cで5時間等温結晶化後、氷水で急冷した。

2.2 NMRの測定

^{13}C -NMRスペクトルは日本電子・JNM-FX100NMR装置により、250.5MHzで通常の ^1H ノイズデカップリング下で測定した。通常のスペクトルはflip angle 45°に対応する8 μs のパルス幅で、スピナー格子緩和定数 T_1 は180°- τ -90°パルス系で測定した。内部あるいは外部ロック方式で2,000~20,000回積算した。

*京都大学化学研究所

**京都大学工学部石油化学教室

3. 実験結果及び考察

3・1 ポリエチレンテレフタレート

図1は100℃以上の温度領域におけるPETの ^{13}C -NMR スペクトルを示す。100℃ではブロードなシグナルしか認められないが、110℃付近から130と165 ppm 付近にブロードなシグナルの上にシャープなシグナルが現われる。これらのシグナルの化学シフトはo-クロロフェノール溶液での化学シフトと良く一致する。したがって各シグナルは図中に示した構造式の各々の炭素に帰属される。図1のシグナルの温度変化は広幅 ^1H -NMRスペクトルの狭幅成分の出現およびその強度増大によく一致し、 ^{13}C -NMRで観測されるゴム転移現象といえる。図1より、温度が上昇するとともに、まずテレフタル酸残基(C-3)が動き始め、次にエチレングリコール残基(C-4)が、約20℃高温になって動きはじめる。

しかし各炭素の運動が十分大きくなる147℃での T_1 値を求めると、カルボニル基の炭素(C-1)が488msec、ベンゼン環の炭素(C-3)が103msec、メチレン基の炭素(C-4)が84msecであった。

C-3とC-4とではC-H間距離も異なるし、Cに結合している ^1H 数も異なるのでその運動性は T_1 によってのみでは厳密には比較できない。磁気緩和がC-H間の双極子-双極子相互作用によってのみ起るとすると、 T_1 の値から分子運動の緩和時間 τ_c を次式により評価できる。

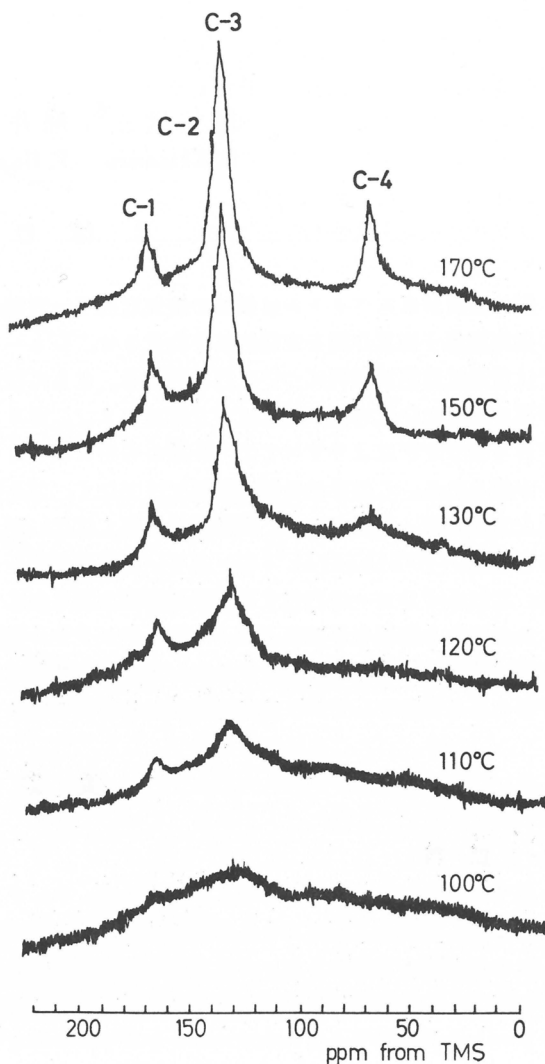
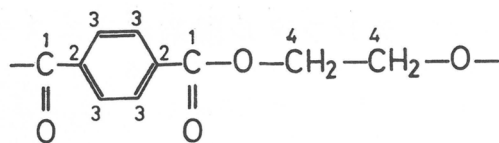
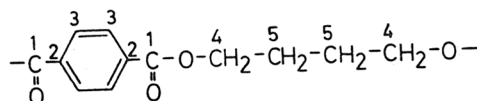


図1 等温結晶化PETの ^{13}C -NMRスペクトル

$$\frac{1}{T_1} = \frac{N r_C^2 r_H^2 h^2}{10 r^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau_c^2} + \frac{3 \tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{6 \tau_c}{1 + (\omega_C + \omega_H)^2 \tau_c^2} \right]$$

ここに r_C , r_H はそれぞれ ^{13}C および ^1H の磁気回転比、 ω_C および ω_H はそれぞれの共鳴周波数、 h はプランクの定数/ 2π , r はC-H間の距離、 N はCに結合している ^1H 数である。いまC-3に対しては $r=1.08\text{\AA}$, $N=2$; C-4に対しては $r=1.07\text{\AA}$, $N=1$ をいれ、それぞれの147℃での T_1 に対して計算すると、C-3およびC-4に対してそれぞれ $\tau_c=4.6 \times 10^{-10}$, $2.5 \times 10^{-10}\text{ sec}$ となる。したがってゴム化完了後はC-4の方がより動き易いと結論できる。ベンゼン環に属する炭素(C-3)はゴ

ム化に際して動き易くとも、完了後はやはりベンゼン環をとまなうので運動性には制限があると考えられよう。



3・2 ポリブチレンテレフタレート

図2はPBTの T_g 以上での ^{13}C -NMRスペクトルを示す。PBTの場合もテレフタル酸残基(C-3)のシグナルが広幅成分の出現する温度 80°C 付近⁶⁾から出現するが、同時にブチレングリコール残基の中央部分の炭素(C-5)もよりシャープなシグナルとして観測される。一方ブチレングリコール残基の両端の炭素のシグナル(C-4)はPETのエチレングリコール残基の炭素同様、より高い温度(約 90°C)で出現する。

さらに詳細に検討するために、 T_1 を測定温度の逆数に対してプロットしたものを図3に示す。C-5では T_1 の最小値は 105°C 以下で、 105°C より高温域でextremely narrowing conditionが成立している。C-3およびC-4では T_1 の最小値が認められる。したがってガラス状態から昇温に際して、まずC-5が動き始め、次にC-3が動き、最後にC-4が動くことがより明瞭にわかる。 155°C での T_1 からPETの場合と同様の方法で τ_c を計算すると、C-3は 2.4×10^{-10} sec、C-4は 2.0×10^{-10} sec、C-5は 1.2×10^{-10} secで、C-5が一番動きやすくC-3が一番動きにくいといえる。

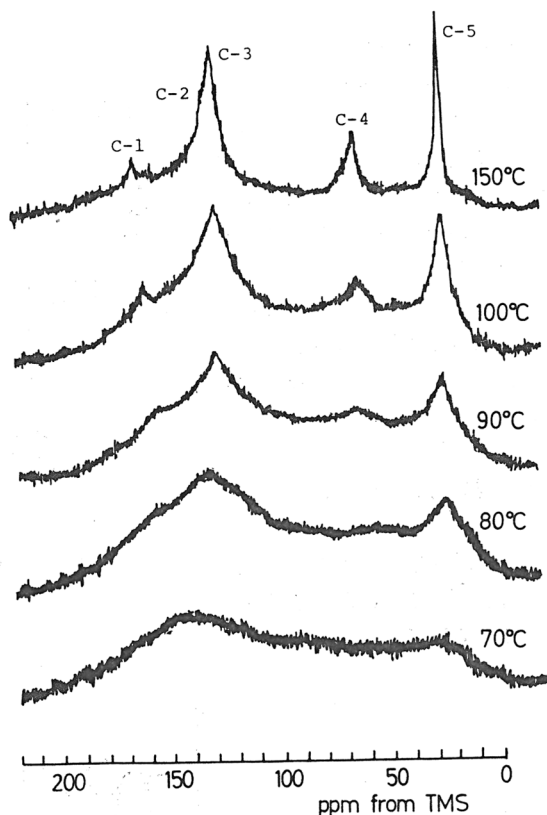


図2 等温結晶化PETの ^{13}C -NMRスペクトル

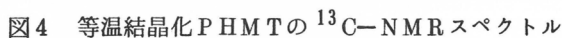
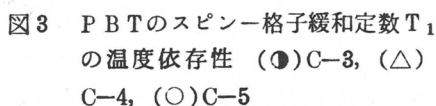
3・3 ポリヘキサメチレンテレフタレート

次にメチレン基の数が6コとなるPHMTの結果を示す。このポリマーの T_m 、 T_g はそれぞれ 150 、 40°C 付近であり、われわれの測定器機で結晶状態から融解状態まで測定でき、それぞれの状態に対する情報がすべて得られるから特に興味がある。

図4はPHMTの種々な状態でのスペクトルを示す。融解状態(170°C)はもとより、融点以下の温度(97 、 127°C)においても明瞭なスペクトルが見られ、運動性の大きい非晶成分が内包されていることがわかる。図5には、 T_1 を測定温度の逆数に対してプロットしてある。C-5およびC-6には測定温度域で最小値が認められないが、C-3およびC-4では最小値が認められる。したがってガラス状態から昇温に際して、まずC-6、C-5が動き始め、C-3およびC-4がこれに続くことがわかる。高温域における T_1 挙動を吟味すると、もっとも運動性の大きいのはC-6、C-5であり、結合 ^1H 数を考慮するとC-4がこれに続き、C-3が最小であることがわかる。例えば

ここで注目すべきは $T_1 - 1/T$ のプロットにおいて融解に際して変曲点が認められないことである。また Komo-roski⁷⁾ の報告にある溶液状態の各炭素に対する T_1 値の相対関係は表 1 に示すように、高温域の固体および融解状態におけるそれとよく一致する。これらのことより、このポリマーに内包される非晶成分の磁気環境は融解あるいは溶液状態におけるものと類似であると結論できる。

以上一連の結晶性ポリエステルに関する高分解能 ^{13}C -NMR 研究結果を紹介した。これら研究によって、通常の



プロトンノイズデカップリング
下における ^{13}C -NMR測定に
よりすくなくとも T_g 以上では、
それぞれの高分子の内包するゴ
ム成分に関するかなり具体的
な情報が得られた。試料の巨視
的な機械的性質を理解するた
めには、試料の内包する各相
の分子運動性を知ることが必
須であろう。ゴム成分に加
えて、ガラス成分、さらには
結晶成分の内包する dynamics
をさらになんらかの方法で
研究することが望まれる。

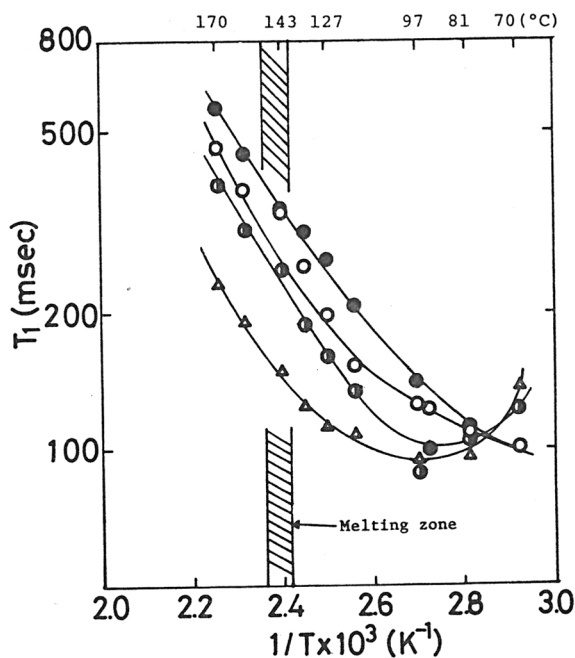


図5 PHMTの T_1 の温度依存性
(○)C-3, (△)C-4, (○)C-5,
(●)C-6

Table
 ^{13}C Spin Relaxation Time for Poly(hexamethylene terephthalic acid)

	Temp (°C)	T_1 (msec)					
		6 CH_2	5 CH_2	4 OCH_2	3 CH	2 C	1 C=O
Solid State	135	303	253	123	187	—	—
Molten State	170	560	470	230	380	4120	5300
20% Solution*	34	202	155	113	144	2700	3600
(Hexafluoro- isopropanol)	54	344	263	188	243	—	—

* R. A. Komoroski, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 45 (1979)

文 献

1. M. W. Duch, D. M. Grant, *Macromolecules*, 3, 165 (1970).
2. J. Schaefer, *Macromolecules*, 5, 427 (1972).
3. R. A. Komoroski, J. Maxfield, F. Sakaguchi, L. Mandelkern, *Macromolecules*, 10, 550 (1977).
4. J. J. Dechter, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 17, 317 (1979).
5. F. Horii, H. Yamagishi, R. Kitamaru, K. Konishi, *Polym. Prepr., Japan*, 27, No. 9, p 1646 (1978).
6. Unpublished work
7. R. A. Komoroski, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 45 (1979).

(1980年7月29日受理)

イオン性生体高分子希薄溶液における溶質分布の規則性

伊勢典夫, 大久保恒夫*

N. Ise T. Okubo

1. は し め に

食塩が固体状態では立方晶系の結晶であって Na^+ と Cl^- とが規則正しく配列していることはよく知られている¹⁾。さらに古く Bernal らはタバコモザイクウイルスなどのX線解析をゲル状態と濃厚な溶液状態で測定し、その粒子が規則正しく並んでいることを見い出している²⁾。ところがこれらの溶質を溶液状態にした場合、溶質は規則的配列を保持できるかといえたいの場合、規則分布は破壊されてしまうと考えられがちである。しかしながら、かなり濃厚な濃度領域では液晶で代表されるような規則的な溶質の分布構造が存在する。さらに希薄な濃度領域ではどうなのだろうという疑問が生じよう。ことに合成および生体高分子電解質溶液における溶質の規則性分布の存否は溶液物性や生体機能と深く関連しており重要な問題である。

筆者らは1965年高分子電解質溶液の平均活量係数(γ)の測定をはじめて試み、いわゆる三乗根則の成立を見出し、これより高分子イオンは希薄濃度領域においても規則的な溶質分布が程度の差こそあれ存在することを提唱した³⁾。低分子電解質溶液でも比較的濃厚な濃度領域ではイオン種がかなり規則正しく配列することが知られている^{4~9)}。高分子イオンの場合には上記の平均活量係数以外にも、光散乱や小角中性子散乱などによってかなり希薄な濃度領域で溶質が規則分布をすることが推定されつつある。

本報告では、最近筆者らにより系統的な研究が開始された小角X線散乱法による研究を中心にして、高分子イオンの分布の規則性について述べたい。

2. 合成および生体高分子イオンの規則的溶質分布

多くの高分子イオンの平均活量係数(γ)は(1)式で与えられる三乗根則にしたがう濃度依存性を示す。

$$\log \gamma = a + b m^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

ここで、 m は高分子電解質濃度であり、 a 、 b は定数である。図1には実験例をかかげた。この三乗根則の成立は高分子イオンが多かれ少なかれ規則的な格子状の分布をしていることを支持している。格子状に配列したイオンの静電的相互作用のエネルギーから算出される γ は三乗根則にしたがうはずである。この規則構造発生の理由として、我々は高分子イオンの間には逆イオンにより橋わたしされた静電的な親和力が発生するためであると以前から考えている。つまり図2に示すように、高分子イオンは高い電荷数をもっているため、非常に強く逆符号イオンを引きつけるが、1つの逆イオンは同

* * 京都大学工学部高分子化学教室

時に複数個の高分子イオンの引力を受けることが考えられる。その結果、高分子イオン間のみを考えれば斥力があるが、逆イオンが媒介すると高分子イオンは引き合うことになる。この高分子イオン間の“引力”は低分子イオンの場合に比較してかなり希薄な濃度領域に及んでいるために、高分子イオンの溶液では規則的分布が実現しやすいのであろう。

この規則構造をさらに直接的に支持しているのが最近の中性子小角散乱測定である。これまで、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリ- α -L-グルタミン酸塩などについて測定がなされてきた¹⁰⁾。多くの場合散乱強度-散乱ベクトル曲線においてははっきりとした散乱ピークが認められる。1例として種々の濃度のポリスチレンスルホン酸ナトリウム (Na PSS)

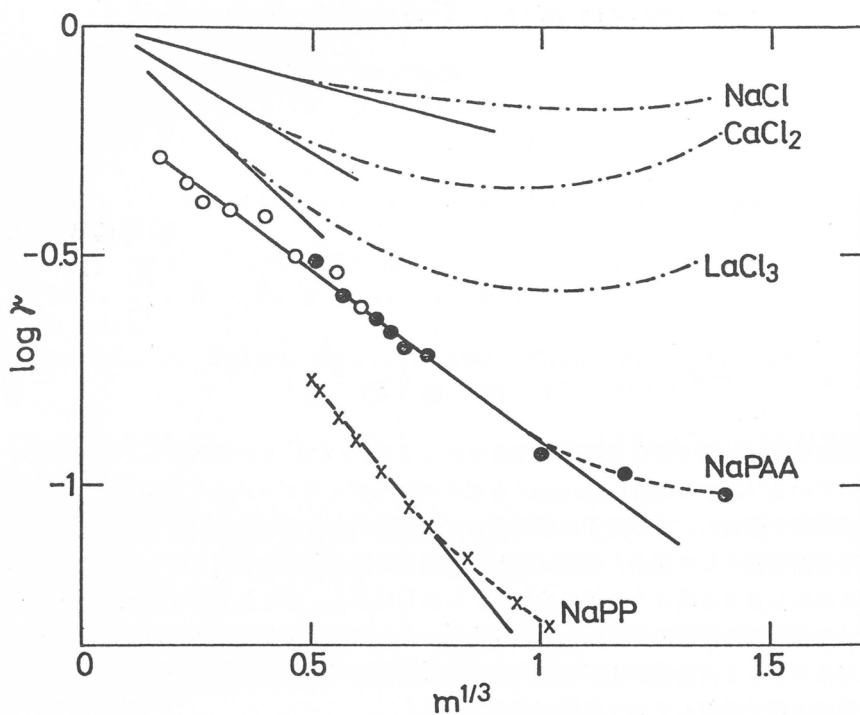


図 1.

Cube-root plots of the mean activity coefficients of sodium polyacrylate (NaPAA), sodium polyphosphate (NaPP), NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ in aqueous solution at 25°.

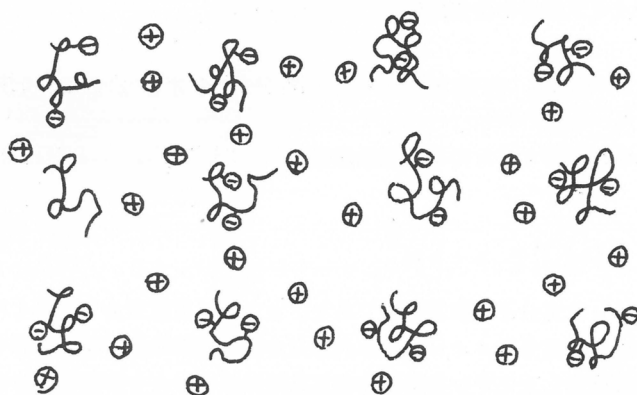


図 2.

"Ordered" distribution of macroions and their gegenions.

水溶液についての小角中性子散乱結果を図3に示した。¹¹⁾ 明らかな散乱ピークが認められ、規則的分布の存在を明確に示している。ピークの散乱ベクトル値, S , は高分子濃度とともに大きくなっている。また低分子塩を添加したときの S 値の変化や高分子イオンの電荷密度の影響なども調べられた。Nierlich らは、中性子散乱の結果がLifson-Katchalsky理論で扱う棒状配列モデルでもまたde Gennesの提唱する等方性モデルによっても説明できると考えている¹¹⁾。

我々は高分子イオンの規則性分布をX線小角回折法により検討した。分別したポリアクリル酸ナトリウムを対象に、イオン性不純物を充分に除去した水を用いて実験を行った^{12,13)}。図4はピークの散乱ベクトル, S , が重合度依存性を示す様子を与えている。Braggの式から求められるくりかえし単位の大きさ, $2D_{\text{exp}}$, はポリアクリル酸の重合度が760および5000のときそれぞれ94Åと126Åであり(濃度0.02 g/mL, 中和度0.5), 重合度が増加すると $2D_{\text{exp}}$ は増加している。さらに二つの試料を混合すると母

体高分子のピークは出現せずに、中間に単一の新しいピークが現われた。このことはピークが高分子イオン自身の内部ではなく高分子イオン間の規則性によることを強く支持している。また S 値は中性子散乱と同様に高分子濃度の増加にともない広角側に移動した(表1参照)。そしてさらに添加塩を加えると0.01MのNaClではピークがまだ出現するが、0.5Mでは消失してしまう。中和度(α)依存性をみると、 $\alpha=0$ ではピークが出現しないが、 $\alpha=0.1$ 以上で明瞭なピークが見い出された。さらに中和度を増加させたとき、 $2D_{\text{exp}}$ 値は順次減少した。これらの実験結果は、規則性の発生が最初に述べたようにクーロン力にもとづいていることを強く示唆している。

ポリ-L-リジンの臭素酸塩のX線小角散乱測定も行ったが、ポリアクリル酸塩の場合と共通した結果が得られた¹⁴⁾。結果の一部は表2に示されている。ここで重合度が極度に小さいポリ-L-リジン塩では散乱ピークが明瞭でなかったことを指摘する必要がある。これは典型的な高分子イオン(電荷数の大きいイオン)でこそ、かなり希薄な溶液で規則的な溶質分布をすることを示すものである。

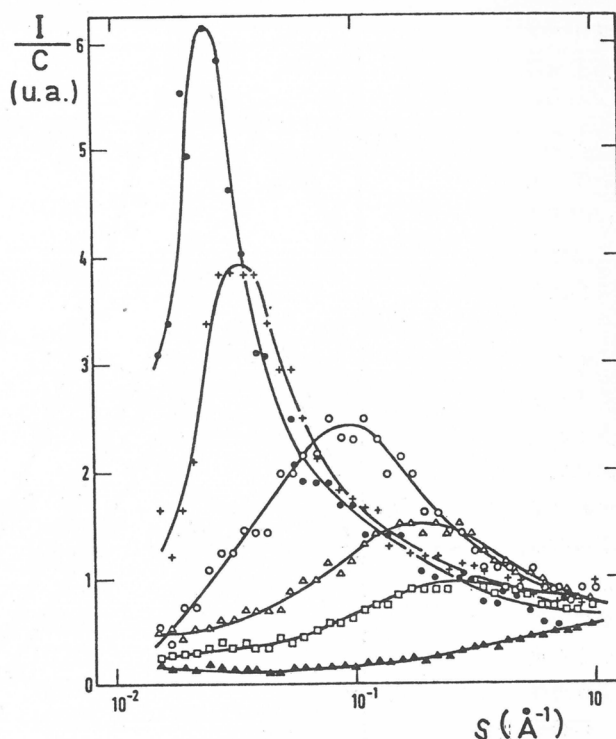


図 3.

Scattered intensity per monomer of a solution of NaPSS ($M_w=72000$) in H_2O versus polymer concentration.

● $c = 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$; + $1.96 \times 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$;
○ $4.76 \times 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$; △ $9.09 \times 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$;
□ $13.04 \times 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$; ▲ $23 \times 10^{-2} \text{ g/mL}^{-3}$.

ここで一つの興味ある考察を行なってみよう。高分子イオンが Simple cubic に一様に分布すると仮定して算出した高分子イオン間距離を $2D_0$ とすると、表1および2の結果から、つねに(2)式の不等関係が成立することがわかる。このことを理解しようとする、高分子イオンの

$$2D_{\text{exp}} < 2D_0 \quad (2)$$

規則性分布が出現するために均一に分布した状態よりも高分子イオンをたがいに近接させる力が働いていると考えなければならぬ。この近接力が先に述べた、逆イオンを媒

介とする“引力”に対応すると考えられる。また溶液内の一部にこのような密度の高い規則構造が発生するとすれば、溶液の他の領域には密度の低い状態の不規則構造が出来ている必要がある。つまり溶液は、two-state structure を保持していると考えられるのである。これを模式的に示し

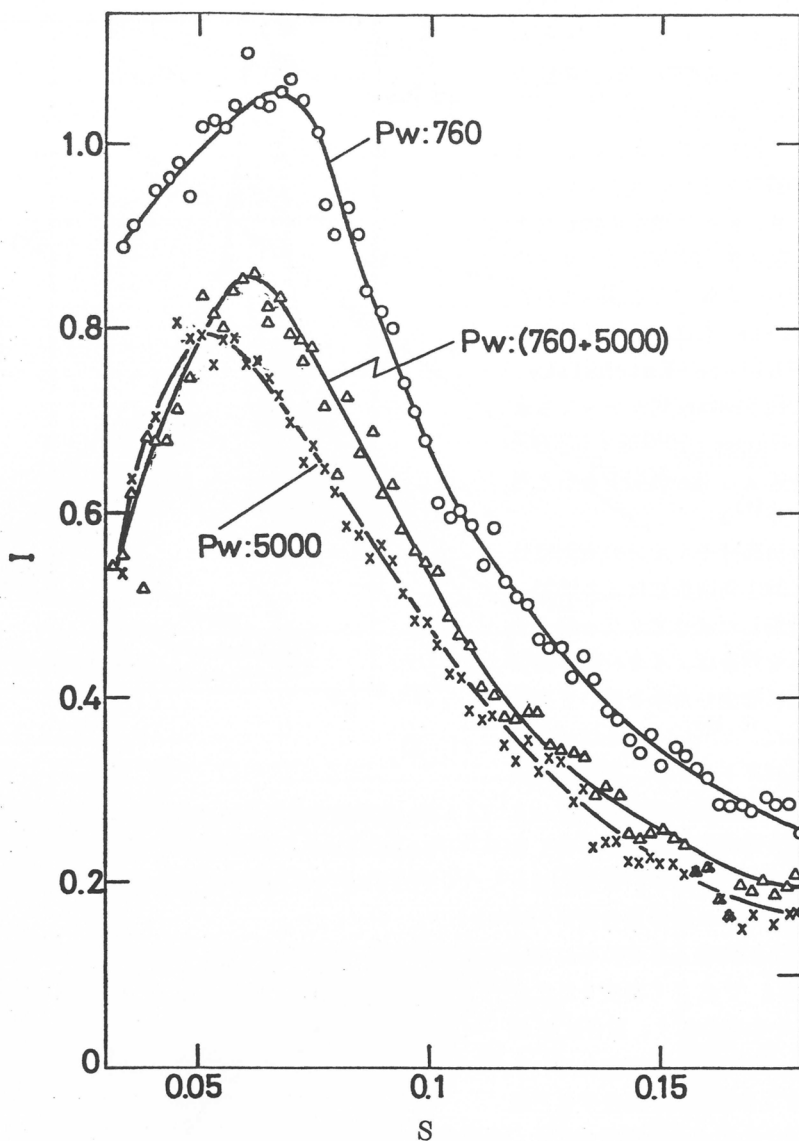


図 4.

Small-Angle X-ray scattering of sodium polyacrylate solution: Influence of degree of polymerization at 22°. $[\text{NaPAA}] = 0.02\text{g/mL}$, $\alpha = 0.5$

表1 SAXS Data of NaPAA in Dilute Solutions

Concentration (g/mL)	α	P_w	[NaCl] (M)	$2D_{exp}$ (Å)	$2D_o$ (Å)	$2D_{th}$ (Å)
0.02	0.8	1470	0	88	222	62
0.03	0.65	1020	0	71	169	49
0.02	0.65	1020	0	92	194	60
0.01	0.65	1020	0	126	244	85
0.0221	0.5	1020	0	88	184	56
0.02	0.5	1470	0.01	106	216	59
0.02	0.5	1470	0.1	(157)	216	59
0.02	0.5	1470	0.5	none	216	59
0.02	0.5	760	0	90	173	59
0.02	0.5	760+5000	0	98	-	59
0.02	0.5	5000	0	105	326	59
0.02	0.4	1020	0	93	190	58
0.02	0.3	1020	0	98	188	58
0.02	0.2	1020	0	111	186	57
0.02	0.1	1020	0	(129)	184	56
0.02	0	1470	0	none	-	-

a. The values in the parentheses were obtained from comparatively vague peak in the scattering curves.
 $2D_{th}$: intermacroion distance calculated by the Lifson-Katchalsky theory.

表2 SAXS Data of PLL·HBr in Dilute Solutions^a

Concentration (g/mL)	P_w	[NaBr] (M)	$2D_{exp}$ (Å)	$2D_o$ (Å)	$2D_{th}$ (Å)
0.06	406	0	58	133	78
0.05	406	0	65	141	64
0.04	406	0	77	152	55
0.03	406	0	83	167	49
0.02	406	0	100	192	45
0.04	406	0	74	152	55
0.04	406	0.01	75	152	55
0.04	406	0.03	83	152	55
0.04	406	0.1	140	152	55
0.04	406	0.3	none	152	55

a. Degree of neutralization = 1.0

たのが図5である。この事情は丁度水の構造に類似している。水は水分子間の水素結合形成のため氷状構造, "ice-berg" structure を有する規則的構造領域と, 自由水分子とからなっている¹⁵⁾。相互作用の種類はまったく相異なるが, 高分子イオン系と水系との間の two-state structure の存在という点での類似性は興味深い。

$2D_{exp}$ と $2D_0$ との不等関係 (本実験条件では $2D_{exp}$ は $2D_0$ の約 $\frac{1}{2}$ である) に関連して $2D_0$ の含む誤差を考えておく必要がある。この量は濃度, 重合度だけで決定される。濃度の誤差を1%とみつもると $2D_0$ はこの因子のみから $\frac{1}{3}\%$ の不確かさを含むことになる。また本実験で用いたポリアクリル酸は分別試料であって $M_w/M_N \sim 1.2$ 程度と推定されるがこの20%程度の不確かさは $2D_0$ の値ではほぼ6%の誤差となるはずである。このように濃度と重合度による不確かさは比較的小さく, $2D_{exp}$ と $2D_0$ の差は有意のものと主張できよう。

ウィルス粒子も解離基をもつ高分子である以上, 明らかに高分子イオンとみなされる。Bernalらによればタバコモザイクウイルスは20%程度の水溶液でも完全な結晶のごとき解折ピークを示すと報告している²⁾。また黄色カブラのモザイクウイルス水溶液では溶質濃度が5%以上になれば小角X線散乱曲線に高分子間干渉に由来するピークが出現することが報告されている¹⁶⁾。最近, 我々はリゾチーム酵素の水溶液について小角X線散乱測定を試み0.5重量%水溶液でも散乱ピークが出現することを認めたがさらに詳細に検討中である。

3. 高分子ラテックス粒子やイオン性ミセルの規則的分布

イオン性高分子ラテックスは形態が変化しない球状の高分子イオンであり, その規則構造発生に関する知見はきわめて興味深く, また生体高分子溶液の構造を考える上で大層参考になる。ラテックス粒子溶液が可視光に対して Bragg 干渉をおこし, いわゆる "iridescence" をおこすことは古くから知られている¹⁸⁾。多くの研究例から, 今では0.1容積%のラテックス濃度でも規則性構造が出現することが明らかになっている¹⁹⁾。蓮らは比較的希薄な濃度(1%程度)のラテックスで, 規則構造と無秩序構造とが共存し, two-state structure になっていることを直接, 顕微鏡下で確認している。そしてこの2つの領域は時間的にゆらいでおり, 大きいラテックス(半径 $4000\text{\AA}$) ではそ

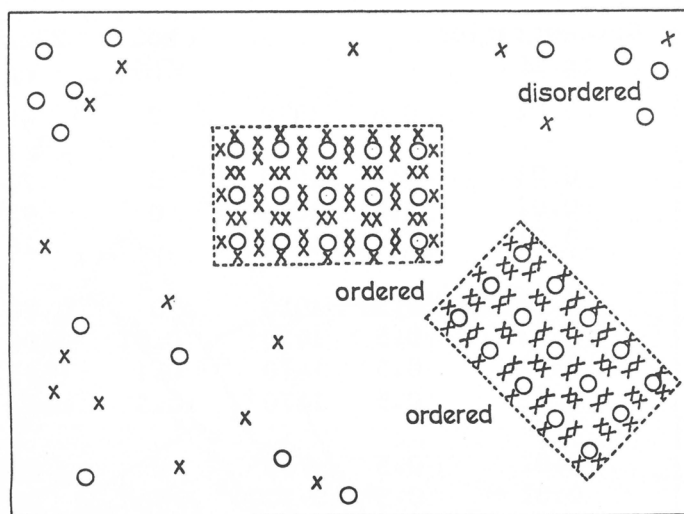


図 5.

Two-phase structure of dilute solutions of "spherical" macroions.

o : Macroion, x : Gegenion

の緩和時間が数秒である¹⁹⁾。また線状の高分子イオンと同様に、規則構造内での粒子間距離は濃度の上昇とともに減少している。

このラテックス系における two-state structure はラテックス粒子間に何らかの引力が発生していると考えなければ説明が出来ない。ラテックス系においても溶液中にはラテックスイオンの他に逆イオンも必ず存在しており、この逆イオンを介して二つのラテックス粒子間に引力が発生しているのであろう。従来、多くの研究者はラテックス粒子間の斥力のみを考え、この斥力によって構造が発生すると考えてきたがこれは誤りであろう。

ごく最近、蓮らは大きさの異なる2種のラテックス粒子の混合系での規則構造の発生を顕微鏡下に観察し、大きな粒子が単純立方格子に配列し、その格子内部に13個の小さい粒子が配列することを見出した(図6参照)²⁰⁾。

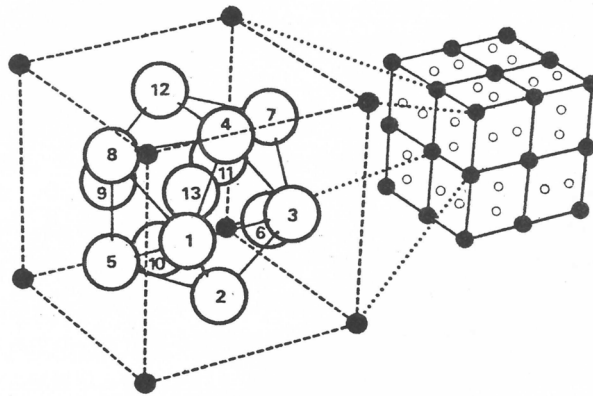


図 6

Superstructure of AB_{13} -type structure. Small solid circles indicate the position of the $5500\text{\AA}$ particles and open circles represent the $2700\text{\AA}$ particles forming a centered icosahedron. (Ref. 20)

Na Zn_{13} 型の金属結晶とまったく同じ規則構造を示す点できわめて興味深い。さらに2種のラテックスの混合比を変えると Ca Cu_5 結晶にみられる構造と同じ配列を示すことも認められた²⁰⁾。またこのような混合系でも時間とともに構造発生と消滅とをくりかえすことが観察された。将来さらに希薄な濃度領域での研究が期待されるし、粒子径がきわめて小さいラテックスや電荷数の異なるラテックス系などに関する系統的な研究も切望される。

イオン性界面活性剤が作るミセルも多くのイオンが集合している点で高分子イオンやラテックス粒子と類似している。ラウリン酸カリウムやミスチン酸カリウムなどの濃厚(10~30%)な溶液のX線回折を行った例がある^{21, 22)}。それによるとミセルイオンが三次元的に格子状に配列していることを支持するいわゆる I - band とよばれる散乱ピークが存在している。この I - band は界面活性剤濃度を増加させるとより小角側に移行している。また実験条件から前述の $2D_0$ 値を算出するとこの値は I - band から求められる Bragg 距離 ($2D_{\text{exp}}$ に対応する) と驚くほどよく一致する。このことは、ミセルが単純格子状に溶液全体にわたって分布していることを示している。高分子イオンやラテックスイオンの場合のような two - state structure が認められないわけであるが、これは調査されたミセル濃度がきわめて高いためと、1つのミセル上の電荷数が比較的すくないためである。さらに希薄な濃度領域での研究も興味深い。我々は現在ラウリン硫酸ナトリウムについて詳細なX線小角回折測定に着手している。

4. お わ り に

以上概説したように、解離基を有する粒子は低分子であれ高分子であれ、またイオン性ミセル、ビールス粒子、高分子ラテックスのいずれであっても多かれ少かれ規則的な分布構造を示すことが明白である。とくに高分子イオンの場合には1つの溶質に存在する解離基が圧倒的に多くその巨大な静電的相互作用のために、かなり希薄な濃度領域でも規則構造が発生するのである。

高分子イオン系で5図に示すような two - state structure が維持されていることは上述の通りである。このことは我々の実験データのみでなく、Nierlich らの中性子散乱¹¹⁾ Dušek らのX線散乱データ²³⁾からも結論できる。この構造を決定する因子は(1)濃度、(2)粒子上の電荷数、(3)温度、(4)溶媒(特に誘電率)と考えられ、濃度が高くなるにしたがって two - state から one - state への移行が起るものと期待され、また仮りに比較的濃度が低くとも電荷数が少ないときは one - state structure をとると考えられる。事実蓮らのラテックス系、Bernal らのビールス系の濃度はかなり高く、この結果 $2D_{\text{exp}} \approx 2D_0$ の状態になっている。またラテックスの電荷数は我々の高分子イオン系より小さいため、比較的低い濃度でも one - state 構造に近いのであろう。

また規則構造の緩和時間に関する研究も将来の重要な課題である。蓮らの研究はこの種の研究の先駆けとなるものできわめて興味深い。一般に小さなイオン性溶質ではこの緩和時間は短かく、大きな溶質では長くなることが予想されるが、実験、理論の両面でこの動的挙動が理解されねばならない。

さらに、高分子イオンをはじめとするイオン性溶質の規則構造と生体機能(酵素反応など)あるいは溶液物性との関連性についての調査が将来重要になるであろう。多くの生体反応は無秩序な溶質分布のもとで進行しているのではなく、固-液界面や一定の構造をもった環境の中で進行していることを考えるとき荷電粒子の溶液構造に関する研究の重要性はますます明白である。

引用文献

- (1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London A 89, 248 (1913).
- (2) J. D. Bernal and I. J. Fankuchen, J. Gen. Physiol., 25, 111 (1941).
- (3) N. Ise and T. Okubo, J. Phys. Chem., 69, 4102 (1965); N. Ise, Adv. Polymer Sci., 7, 536 (1971).
- (4) H. S. Frank and P. T. Thompson, J. Chem. Phys., 31, 1086 (1959).
- (5) J. N. Albright, J. Chem. Phys., 56, 3783 (1972).
- (6) L. W. Bahe and D. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 97, 5664 (1975).
- (7) R. A. Howe, W. S. Howells and J. E. Enderby, J. Phys. C7, L111 (1974).
- (8) G. W. Neilson, R. A. Howe and J. E. Enderby, Chem. Phys. Lett., 33, 284 (1975).
- (9) F. Vaslow, J. Phys. Chem., 73, 3745 (1969).
- (10) N. Ise and T. Okubo, Accounts Chem. Res., in press.
- (11) M. Nierlich, C. E. Williams, G. Bouë, J. P. Cotton, M. Daound, B. Farroux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinauds and P. G. de Gennes, J. Phys. (Paris), 40, 701 (1979).
- (12) N. Ise, T. Okubo, Y. Hiragi, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, A. Nakajima and H. Hayashi, J. Amer. Chem. Soc., 101, 5836 (1979).
- (13) N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, and Y. Hiragi, J. Amer. Chem. Soc., in press.
- (14) N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, and Y. Hiragi, 第29回高分子年次大会, 京都 (1980); to be submitted.
- (15) G. Némethy and H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 36, 3382 (1962).
- (16) P. Schmidt, P. Kaesberg and W. W. Beeman, Biochim. Biophys. Acta, 14, 1 (1954).
- (17) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura and Y. Hiragi, 発表準備中
- (18) たとえば J. Alfrey, Jr., E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, and G. Oster, J. Opt. Soc. Amer., 44, 603 (1954); P. A. Hiltner and I. M. Krieger, J. Phys. Chem., 73, 2386 (1969) などをみよ。
- (19) A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi and S. Hachisu, J. Colloid Interface Sci., 44, 330 (1973).
- (20) S. Hachisu and S. Yoshimura, Nature, 283, 188 (1980).
- (21) R. W. Mattoon, R. S. Stearns and W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 16, 644 (1948).
- (22) G. W. Brady, J. Chem. Phys., 19, 1547 (1951).
- (23) J. Pleštil, J. Mikeš and K. Dušek, Acta Polym., 30, 29 (1979).

(1980年7月19日受理)

酸性触媒による不飽和炭化水素のオリゴメリゼーション

東村敏延, 沢本光男, 長谷川 洋, 日座 操*

T. Higashimura

M. Sawamoto

H. Hasegawa

M. Hiza

1. 緒 言

ビニル化合物から付加重合でポリマーを生成する場合、一般に開始剤が炭素・炭素二重結合に付加して重合が開始される。この際、生長鎖が炭素カチオンであるとカチオン重合と呼ばれる。ラジカル重合と異なり、カチオン重合では開始剤から生成した対アニオンが生長末端に存在するので、対イオンにより生長反応や移動反応を規制することが可能となる。

数多くの不飽和化合物が酸により重合し、現在まで約 300 種類の不飽和炭化水素が重合することが報告されている¹⁾。しかし、炭素カチオンが不安定なため、室温以上の温度では高分子量のポリマーを得ることは困難である。従って、現在工業的にカチオン重合で生産されている高分子量のポリマーは、ポリイソブテン（ブチルゴム）のみであって、その他の生成物はすべて低分子量ポリマー、即ちオリゴマーである。石油樹脂、ポリブテンなどがその代表的な例である。

これらのオリゴマーは、一般には種々のモノマーの混合物を高温で重合することによって生産されている。炭素カチオンは上述のように不安定で、高温では転位などの副反応を起すため、一定の構造や分子量をもつオリゴマーを得ることは困難であった。例えば、スチレンのように比較的副反応を起しにくいモノマーでも、酸により高温で反応すると、鎖状およびインダン構造の末端をもつ二量体およびそれ以上のオリゴマーの混合物が得られる。まして、ブタジエンやイソプレンのような共役ジエンでは、枝分れや環化反応を伴ない、極めて複雑な構造のオリゴマーの混合物が得られることになる。

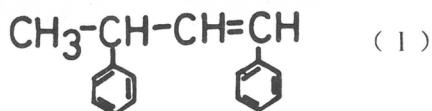
このように生成物が複雑な構造をもつため、これらオリゴマーの用途も限られたものであった。しかし、最初に述べたように、カチオン重合では開始剤の種類によって素反応を規制することができるので、適当な開始剤を選ぶことによって、オリゴマーの分子量や構造を規制できる可能性がある。本研究はこの点に着目して、これまでカチオン重合において挙動が著しく異なることが認められているハロゲン化金属 (MX_n) とオキソ酸²⁾を開始剤として、種々のオレフィンのオリゴメリゼーションを比較した。一般に低温での重合では、 MX_n は高収率で分子量の大きいポリマーを生成するのに対し、オキソ酸では低収率で反応が停止する場合が多い。換言すれば、前者は炭素カチオンとの相互作用が弱く、後者はそれが強いといえることができる。

2. スチレン類の二量化とオリゴメリゼーション

筆者らは既にオキソ酸を開始剤として適当な条件でスチレンを重合すると、極めて高収率で二量体 が得られることを報告した³⁾。即ち、無極性溶媒（例、ベンゼン）中で低モノマー濃度、高温で過塩素酸あるいは過塩素酸アセチル (AcClO_4) を開始剤としてスチレンを重合すると、鎖状不飽和二量

* 京都大学工学部高分子化学教室

体(I)が90%以上の収率で得られた。一方、MX_n (例, BF₃OEt₂)を開始剤として用いると、高温で重合しても溶媒の種類に無関係に二量体の収率は低かった。



この傾向が一般のスチレン誘導体でも認められるかどうかを検討するため、メチルおよびクロロスチレンのオリゴメリゼーションを行なった^{4,5)}。図1にp-メチルスチレン(pMS)を高温、低モノマー濃度で重合した場合の、生成物の分子量分布を示した。図中に示した数字は生成物の重合度である。pMSは電子供与性のメチル基を持つため、反応性が大きく高分子量のポリマーが生成しやすい傾向にある。

それにもかかわらず、AcClO₄を開始剤としてベンゼン中で重合すると、二量体が高収率(約85%)で生成した。AcClO₄でも極性溶媒中で重合したり、MX_nを開始剤とすると、二量体の収率が低下することがわかる。

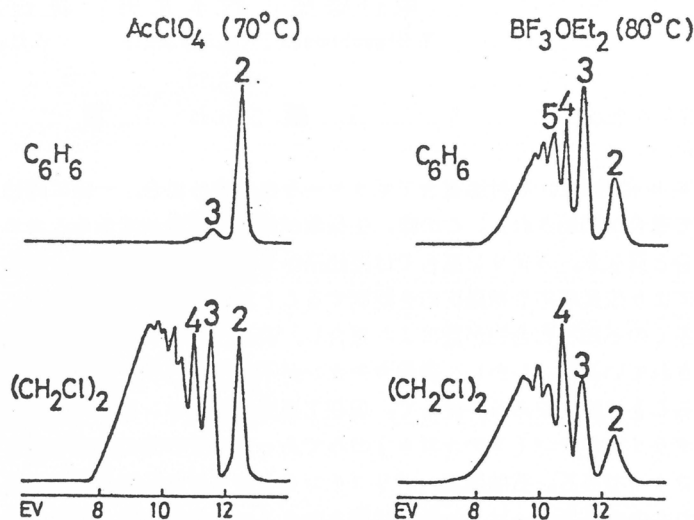


図1 pMSオリゴマーの分子量分布におよぼす開始剤および溶媒の影響 ($M_0=0.10 \text{ mol/l}$)。

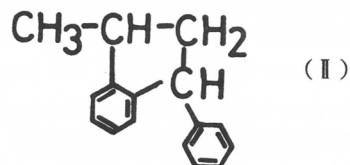
興味深いのはこれら二量体の構造である。二量体は生成物から分取液クロによって単離され、¹H-nmrによって構造の決定と定量が行なわれた。表1に見られるように、AcClO₄によりベンゼン中で得られた二量体は鎖状で不飽和の構造であった。これに対して、溶媒の極性が増加したり、開始剤としてMX_nを用いると、炭素カチオンが前末端基のベンゼン核を攻撃して生成する環状二量体(II)が生成した。このことは解離した状態の炭素イオン程、ベンゼン環を攻撃しやすいことを示している。

以上の傾向はpMSのみでなく、o-およびm-メチルスチレン⁴⁾、o-, m-およびp-クロロスチレン⁵⁾でも全く同様であった。

表1 スチレン、メチルおよびクロロスチレン二量体の構造、鎖状不飽和二量体の割合(%) (重合温度: 70~80°C)

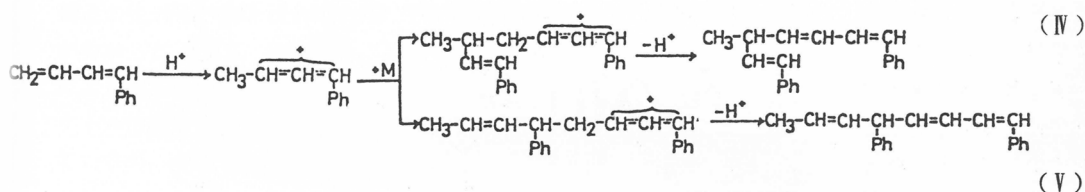
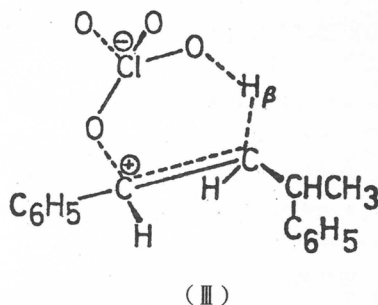
開始剤	置換基	ベンゼン溶媒			(CH ₂ Cl) ₂ 溶媒		
		o	m	p	o	m	p
AcClO ₄	CH ₃	100	100	100	71	74	82
	H		100			100	
	Cl	100	100	100	100	100	100
BF ₃ OEt ₂ *)	CH ₃	55	36	69	5	6	8
	H		95			—	
	Cl	—	85	100	77	42	100

*) 共触媒: H₂O



この結果は、オキソ酸から生じた対イオンは炭素カチオンとの相互作用が大きくモノマーの付加を抑制すると共に、(Ⅲ)に示すように β -Hとの相互作用も大きく、 β -Hの引抜きを促進するためと説明できる³⁾。これに対してMX_nを開始剤とすると、それから生じる対イオンに付加しやすく、分子量の大きいオリゴマーが生成するものと考えられる。

同じ考え方が1-フェニルブタジエンの反応にも適応できる⁶⁾。1-フェニルブタジエンはMX_nによる重合では、二重結合の消失した複雑な構造のオリゴマーを生成するのに対し、CF₃SO₃Hのようなオキソ酸によりベンゼン中で低モノマー濃度で反応すると、約80%の収率で鎖状二量体が生成した。その80%は3,4 付加(Ⅳ)、20%は1,4 付加(Ⅴ)による生成物であった。この結果もスチレンの場合と同様に、(Ⅵ)に示すようにオキソ酸から生じ



た対イオンの酸素により、アリル基に隣接する水素原子が引抜かれるためであるとして説明できる。

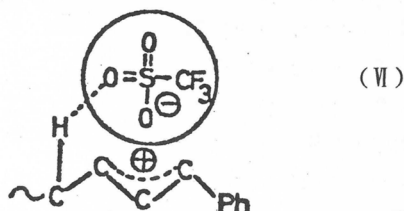
3. スチレンの三量体および四量体の生成の可能性

三量体あるいは四量体生成の一つの方法は、スチレンモノマーのオリゴメリゼーションである。この場合生成物は分子量分布をもつので、三量体あるいは四量体のみを高収率で得ることは困難である。無極性溶媒中で高温、低モノマー濃度でスチレンをMX_nにより重合すると、二量体より三量体あるいは四量体が多く生成する。例えば、BF₃OEt₂では三量体、AlEtCl₂では四量体を比較的多く含むオリゴマーが得られる。しかし、その割合は高々20~25%で高収率では得られない²⁾。

そこで前節で合成したスチレン二量体(I)を二量化し、四量体を生成することを試みた。スチレンの二量化と同様に、スチレン二量体(I)はオキソ酸により、不飽和四量体と種々の環状四量体が生成されることが期待される。生成した不飽和四量体は立体障害により、それ以上分子量は増加しないであろう。

期待に反して極めて奇妙な結果が得られた⁷⁾。即ち、オキソ酸を開始剤として高温でスチレン類の鎖状二量体を反応すると、二量体を反応したにもかかわらず、奇数個のモノマー単位を含む三量体や五量体を得られた。その例として、表2にpMSの二量体を重合した結果を要約した。この条件では触媒の種類には無関係に、約50%の四量体と約30%の三量体が生成し、その構造は主として環構造であった。

このように三量体や五量体が生成するのは、スキームIに示すように、ポリスチレンの生長炭素カチオンが解重合して、スチレンモノマーあるいはモノマーカチオンを生成したと考えなくてはならな



い。三量体の生成経路を $^1\text{H-NMR}$ で決定した三量体の構造から推定し、スキームⅠに要約した。三量体の生成量から考えて、生長炭素カチオンの解重合の程度はかなり著しいことが結論される。

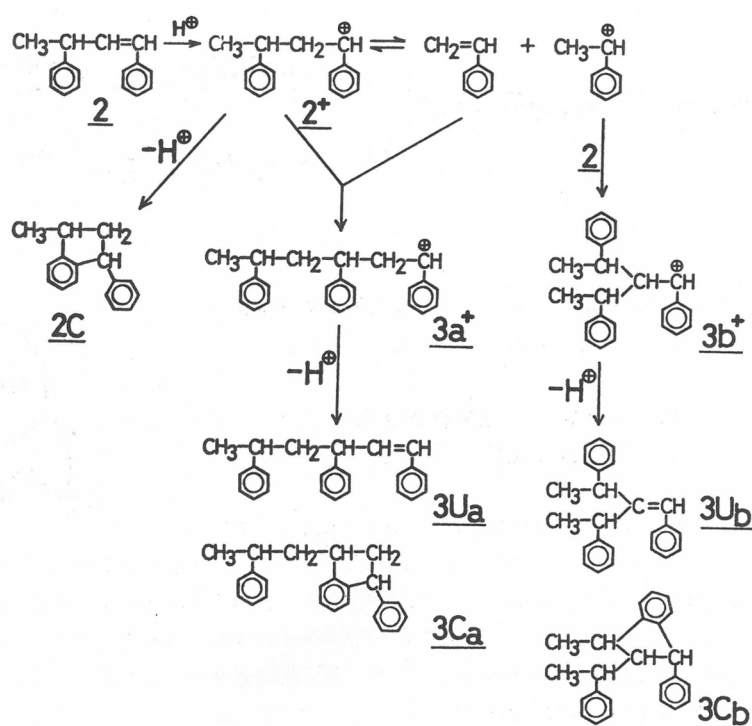
スチレン二量体を二量化することによりスチレン四量体を得ようとしたが、生長鎖の解重合のため四量体のみを得ることはできず、三量体との混合物が得られた。

表2 pMS 二量体のオリゴメリゼーション
(〔二量体〕 0.10mol/l , $[\text{C}]$; 1.0mmol/l , 50°C , 反応時間; 10分)

開始剤	溶媒	重合率 (%)	オリゴマー(重量%)			
			3	4	5	≥ 6
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	ベンゼン	79	27	50	14	10
	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	81	31	55	10	4
AcClO_4	ベンゼン	71	26	53	12	9
	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	84	29	52	12	7

4. モノマー異性化重合

スチレンの二量化反応で見られるように、オキソ酸による重合では生長末端から対イオンによりプロトンが容易に引き抜かれる。このことは重合開始剤としてのオキソ酸に、今一つの特異な挙動のあることを示唆している。即ち、重合に際して水素原子が移動したモノマーを生成し、その異性化モノマーが重合する可能性である。次に二、三の例を示す。



スキームⅠ スチレン二量体から三量体の生成経路

4.1 2-エチルブタジエン⁸⁾

2-エチルブタジエン(2EBD)をオキソ酸である AcClO_4 , MXn である BF_3OEt_2 を開始剤として、ベンゼン中 50°C で重合した。図2に時間-反応率曲線を示した。 AcClO_4 では2EBDは数分間で消費され、2EBDの二重結合が転位した3-メチルペンタジエン(3MPD)が生成し、3MPDは時間と共にゆっくりと減少した。これに対して BF_3OEt_2 では3MPDの生成は全く認められず、2EBDがゆっくり減少するのみであった。

これらの結果から、オキソ酸による2EBDの重合では、スキームⅡに示すように先づ2EBDの異性化が起り、次いで生成した3MPDが重合するものと推定した。一方、 MXn による重合では2EBDが異性

化することなしに重合すると考えられる。

この推定が正しいとすると、 AcClO_4 と BF_3OEt_2 で得られた 2EBD からの生成物の構造が異なるはずである。それ故、2EBD と 3MPD を同一条件でそれぞれ AcClO_4 と BF_3OEt_2 を開始剤として重合し、 $^1\text{H-NMR}$ によりそれらの構造を比較した。2EBD と 3MPD とから AcClO_4 により得られた生成物のスペクトルは一致し、両者から同じ構造の生成物が得られることがわかった。一方、 BF_3OEt_2 により得られた生成物のスペクトルは両モノマーで異なっているが、3MPD からの生成

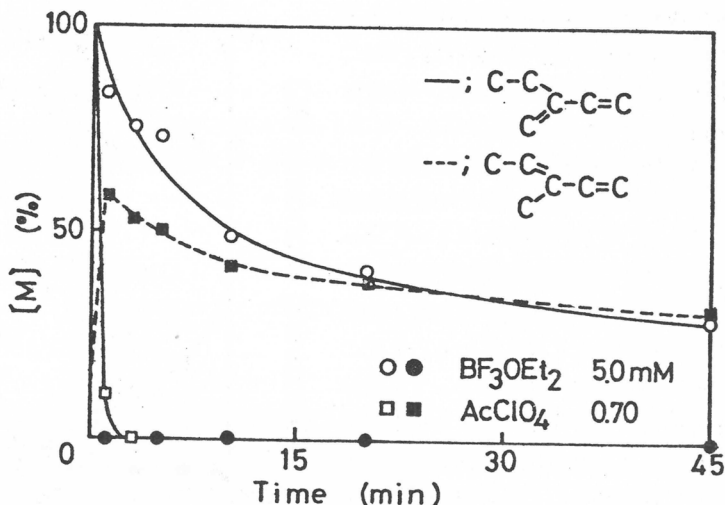
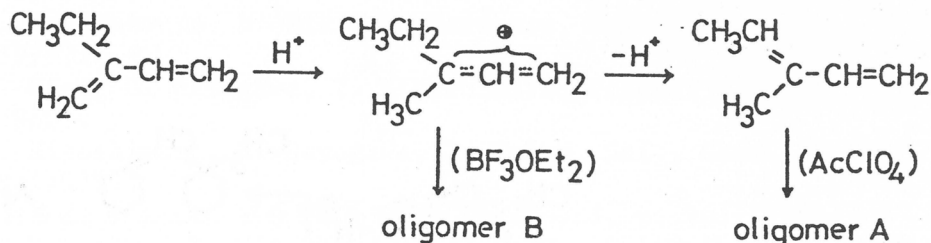


図2 AcClO_4 および BF_3OEt_2 による 2EBD のオリゴメリゼーション ($[\text{M}]_0$; 0.10 mol/l, ベンゼン, 50°C)



スキーム II 2EBD の異性化とオリゴメリゼーションの経路

物は AcClO_4 による生成物と構造が一致した。この結果は AcClO_4 による 2EBD の重合では、重合に先立ってモノマーが異性化するという推定 (スキーム II) が正しいことを示している。これは ClO_4^- を対イオンとする 2EBD の重合で、対イオンが生長末端のエチル基からプロトンを引き抜いて、より安定な 3MPD を生成することが原因である。

生成物の分子量についての詳細は省略するが、 AcClO_4 での生成物は主に三量体であり、 BF_3OEt_2 による生成物は少し分子量が大きく四量体～六量体であった。

4.2 メチレンシクロアルカン⁹⁾

2EBD と類似の挙動が、メチレンシクロペンテンおよびメチレンシクロヘキセン (MCH) でも認められる。ベンゼンを溶媒として MCH を $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ および BF_3OEt_2 により重合した。図 3 に示すように、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ では MCH は直ちに消失して 1-メチルシクロヘキセン (—) が定量的に生成し、それが時間と共に減少した。一方、 AlEtCl_2 では重合と同時に少量の— が生成するが、重合が進行してもその量は減少しない。従って AlEtCl_2 では MCH はそのままの構造で重合し、異性化したモノマーは重合しないものと推定される。

生成物は $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 開始剤では主として二量体であり、 AlEtCl_2 では二量体のほかにかなりの量の三～五量体が得られた。

MCHから得られる二量体の構造としては、スキームⅢに示した4種類が期待される。これはMCHからも—からもプロトンの付加によって同じ構造の炭素カチオンを生成するので、生成物の種類が少なくなっている。上記の生成物から分取液クロによって二量体を分取し、 ^1H -nmrにより構造を検討した。 AlEtCl_2 ではメチレン基を介して環が結合した A_2 が主生成物であり、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ での生成物には A_2 、 B_1 、 B_2 の3種の生成物が含まれており、その量は $\text{B}_1 > \text{B}_2 > \text{A}$ の順に減少した。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ による二量化では、大部分の生成物は異性化したモノマーがメチレン基を介さずに直接結合した構造であり、それに少量の異性化してい

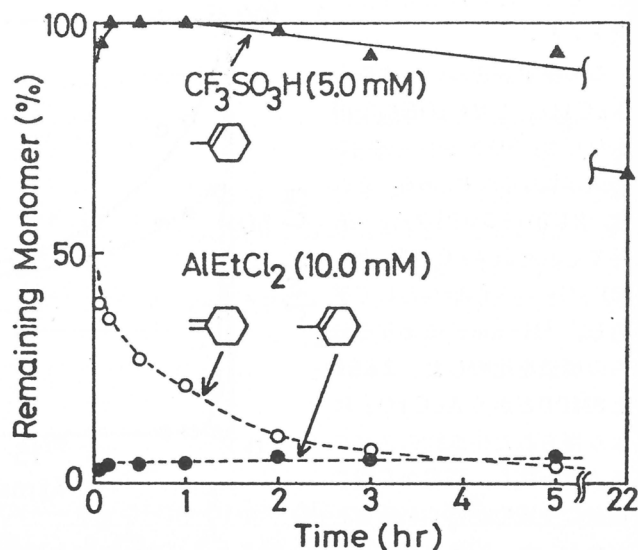
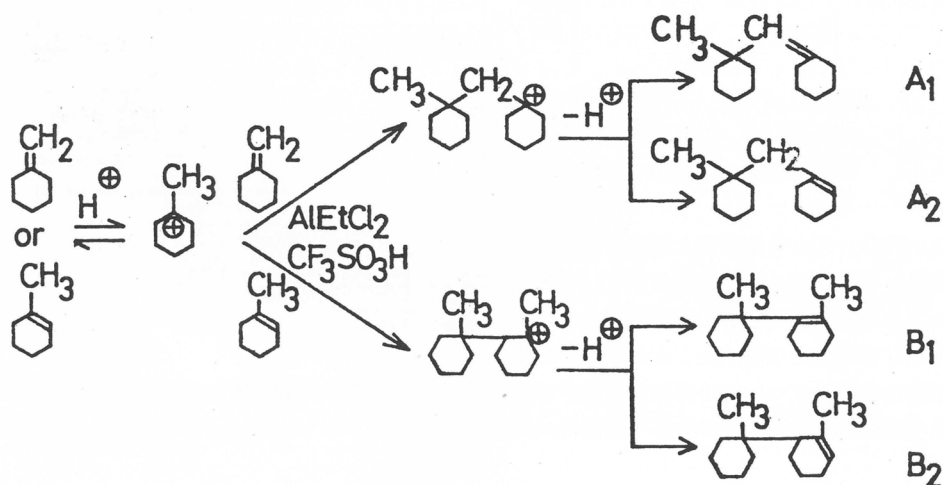


図3 MCHの $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ および BF_3OEt_2 によるオリゴメリゼーション ($[\text{M}]$ 0.50 mol/l, ベンゼン, 50°C)



スキームⅢ MCHからの二量体の生成経路

ないMCHが含まれていることになる。

以上の結果、モノマーの安定な構造への異性化が可能な場合、オキソ酸を開始剤とする重合の前にモノマーの異性化をひき起こすことが大きな特徴であることが明らかとなった。

6. 結

語

不飽和炭化水素の酸触媒によるオリゴメリゼーションでは、ハロゲン化金属とオキシ酸の挙動に著しい差があることが明らかになった。オキシ酸が生長末端からの β -水素の脱離を促進することの発見は、スチレン類の鎖状不飽和二量体の合成に新しい道を開いた。このことはまたモノマーの安定な構造への異性化を促進し、同じ構造のモノマーからハロゲン化金属とオキシ酸で異なる構造のオリゴマーを生成することを可能にした。

このように開始剤の性質を研究することによって、オリゴマーの分子量や構造を規制することが可能となり、これらオリゴマーの新しい用途が拓けるものと思われる。さらに、他の不飽和炭化水素のオリゴメリゼーションへの展開が期待される。

文 献

- 1) 概説として, J. P. Kennedy, "Cationic Polymerization of Olefins." John Wiley & Sons, New York, 1975.
- 2) T. Higashimura, M. Hiza, H. Hasegawa, *Macromolecules*, 12, 217 (1979).
- 3) T. Higashimura, H. Nishii, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 15, 329 (1977).
- 4) T. Higashimura, M. Hiza, H. Hasegawa, *Macromolecules*, 12, 1058 (1979).
- 5) M. Hiza, H. Hasegawa, T. Higashimura, *Polymer J.*, 12, 379 (1980).
- 6) T. Higashimura, H. Hasegawa, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 17, 59 (1979).
- 7) 東村敏延, 沢本光男, 高分子学会予稿集, 29, No. 1, p. 101 (1980).
- 8) H. Hasegawa, T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 17, 2439 (1979).
- 9) 相根敏裕, 長谷川 洋, 東村敏延, 高分子学会予稿集, 28, No. 5, 666 (1979).

(1980年7月18日受理)

研究報告抄録目次

1. 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 (115)
2. Conformational Analysis of Intramolecular Fluorescence Quenching
of α -(9-Carbazolyl)- ω -[p-(methoxycarbonyl) benzyloxy] alkanes
金谷利治, 波多野義比古, 山本雅英, 西島安則 (115)
3. Photoinduced Ionic Dimerization and Polymerization of Styrene
Derivatives
後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則 (115)
4. Configurational Requirements of Intramolecular Excimer Formation
in α, ω -Dinaphthylalkanes
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (115)
5. A Kinetic Study of Excimer Formation in Poly(2-vinylnaphthalene-
co-styrene) and its Trimer Model Compounds
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (116)
6. Environmental Effects on the Relaxation of Excited Electronic
Energy of the Fluorescence Probes: Diphenyl Polyenes
Qui Tran Cong, 西島安則 (116)
7. General Analysis of Fluorescence Polarization in the Anisotropic
System (I) Theoretical Treatment
西尾嘉之, 小野木禎彦, 西島安則 (116)
8. General Analysis of Fluorescence Polarization in the Anisotropic
System (II) Experimental Verification for the Case of Uniaxially
Oriented Polymer Films
西尾嘉之, 田中日出男, 小野木禎彦, 西島安則 (116)
9. Studies on Molecular Orientation Relaxation and Molecular Motion
in Polymer Solid System by the Fluorescence Polarization Method (I)
西尾嘉之, 田中日出男, 西島安則 (117)
10. Excimer Emission of Pyrene in Micellar Systems (IV) Studies on
the Location of Solubilizates
佐野裕章, 西島安則 (117)
11. Monte Carlo Study of Intramolecular End-to-End Excimer or
Exciplex Formation
金谷利治, 山本雅英, 西島安則 (117)
12. Rotational Brownian Motion of Perylene Derivatives in Solution
Studied by the Fluorescence Depolarization Method
鈴木靖朗, 松村保雄, 山本雅英, 西島安則 (117)
13. Infrared Emission from High Polymers (IV)
藤本徳治, 小林孝史, 西島安則 (118)
14. Embolization and Superselective Angiography by Means of Balloon
Catheters
滝 和郎, 半田 肇, 山形 専, 松田 功, 米川泰弘, 岩田博夫, 筏 義人 (118)
15. Experimental Nonsuture Microvascular Anastomosis using a Soluble
PVA Tube and Plastic Adhesive
山形 専, 半田 肇, 滝 和郎, 米川泰弘, 筏 義人, 岩田博夫 (118)
16. Grafting of Proteins onto Polymer Surfaces with the Use of
Oxidized Starch
筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄, 長岡 聡 (118)

17. Kinetic Study on the Inter-and Intramolecular Acetalization
Reactions of Polymeric Reactants 岩田博夫, 筏 義人(119)
18. Synthesis of Graft Copolymer by Coupling Condensation through
Acetalization 筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄(119)
19. Intermolecular Crosslinking in Gelation 岩田博夫, 筏 義人(119)
20. Synthesis and Structural Study of the A-B-A Type Block Copolymer
Consisting of Poly(γ -benzyl L-glutamate) as the A Component and
Polybutadiene as the B Component 中島章夫, 林 寿郎, 久後行平, 篠田勝郎(120)
21. Microheterophase Structure of the A-B-A Type Block Copolymer
Consisting of α -Helical Poly(γ -benzyl L-glutamate) as the
A Component and Polybutadiene as the B Component 中島章夫, 久後行平, 林 寿郎(120)
22. Mechanical Properties and Water Permeability of A-B-A Tri-Block
Copolymer Membranes Consisting of Poly(γ -benzyl L-glutamate)
as the A-Component and Polybutadiene as the B-Component 中島章夫, 久後行平, 林 寿郎(120)
23. 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ミクロ相構造と
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(120)
24. Conformational Lifetimes of the Helix-Coil Transition of
Polypeptides 石割和夫, 中島章夫(121)
25. On the UV Spectra of the Side Chain of Copolypeptide in
 α -Helical Conformation 木寺詔紀, 林 寿郎, 中島章夫(121)
26. Helix-Coil Transition of Poly(N^{ϵ} -carbobenzyloxy-L-lysine-co-L-
leucine) in *m*-Cresol 林 寿郎, 中西英二, 白井佳伸, 中島章夫(121)
27. Phase Relationship of Rodlike Polymer, Poly(*p*-phenyleneterephthal-
amide), in Sulfuric Acid-Water System 林 寿郎, 平井敏郎, 中島章夫(121)
28. Mechanochemistry and Permeability of Polyelectrolyte Complex
Membranes Composed of Poly(vinyl alcohol) Derivatives 佐藤弘子, 前田 真, 中島章夫(122)
29. Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution. I. Concentration
Dependence 佐藤弘子, Kurt Ueberreiter (Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)(122)
30. Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution. II. The Effects of
pH and Temperature 佐藤弘子, Kurt Ueberreiter (Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)(122)
31. Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution 佐藤弘子, Kurt Ueberreiter (Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)(122)
32. Small-Angle X-Ray Scattering from Solution of Rodlike Particles
with Length Distribution 石室良孝, 浜田文将, 中島章夫(122)
33. Small-Angle X-Ray Scattering from Heparin in Solution 山口三郎, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫(123)
34. Small-Angle X-Ray Scattering Study on Heparin Conformation in
Solution 山口三郎, 堀見友雄, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫(123)

35. Thermodynamic Study on Heat of Mixing of Polyisobutylene with Ethylbenzene
李 璋雨, 小野雅章, 浜田文将, 中章章夫(123)
36. A Survey of the Volume and Temperature Dependences of the Configurational Energy for the Liquid System 李 璋雨, 浜田文将, 中章章夫(123)
37. Solvation-Desolvation Effect in Polyelectrolyte Catalysis: Cyanoethylation of Amino Acid in Aqueous Me_2SO Mixtures
山下 敏, 北野博已, 伊勢典夫(123)
38. Conductance Stopped-Flow Study on the Micellar Equilibria of Ionic Surfactants
大久本恒夫, 北野博已, 石渡 勉, 伊勢典夫(124)
39. Kinetic and Thermodynamic Study of the Specificity in the Elementary Steps of α -Chymotrypsin-Catalyzed Hydrolysis Reaction
功刀 滋, 広原日出男, 伊勢典夫(124)
40. Ordered Structure in Dilute Solutions of Ionic Biopolymers. I. Preliminary Small-Angle-X-ray Scattering Study of Aqueous Solutions of Sodium Polyacrylate
伊勢典夫, 大久保恒夫, 柊 弓紘, 河合弘勉, 橋本竹治, 藤村峯夫, 中章章夫, 林 久夫(124)
41. 希薄溶液における溶質分布の規則性 —活量, 光散乱, 中性子・X線散乱測定— 伊勢典夫(124)
42. 酵素反応器に関する研究 北野博已, 吉嶋重已, 伊勢典夫(124)
43. セリウム(IV)イオンによるビニルモノマー/セルロースグラフト共重合:還元性末端基の重合開始能
多賀 透, 稲垣 博(125)
44. セリウム(IV)イオンによるビニルモノマー/セルロースグラフト共重合:重合開始点の詳細な検討
多賀 透, 大原 昇, 稲垣 博(125)
45. On the Meniscus Depletion Ultracentrifugation I. Pseudoideal Solutions
鈴木秀松(125)
46. Light Scattering Characterization of Polymers I. An Extension of the Zimm Plot
鈴木秀松(126)
47. Light Scattering Characterization of Polymers II. Analyses of High Molecular Weight Polystyrene
鈴木秀松(126)
48. 中性子小角散乱で見た分子鎖の形態 田中 猛(126)
49. Conformation of Block Copolymers in Dilute Solution 3.
田中 猛, 尾本 充, 稲垣 博(126)
50. Light Scattering from Polymer-Polymer-Solvent Ternary Systems. A Simple and Reliable Method for Estimating the Interactions Between Unlike Polymers.
田中 猛, 稲垣 博(126)
51. Recent development in alternating copolymerization
Junji Furukawa(127)
52. 配位重合 古川淳二(127)
53. 網目構造による新しいレオロジー理論1 古川淳二(127)
54. 加硫促進剤を用いた破砕タイヤスクラップのメカノケミカル再生
岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 古川淳二(127)

55. ゴム-充填剤系の強伸度曲線 古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二 (128)
56. 可塑剤及び反応性オリゴマー配合NBR加硫物の応力-ひずみ挙動 稲垣慎二, 尾之内千夫, 岡本 弘, 古川淳二 (128)
57. Stereoselective and Asymmetric-Selective Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride 今西幸男 (128)
58. Intramolecular Reactions on Polymer Chains 今西幸男 (128)
59. 生体高分子 - 分子機械としてのヒト 今西幸男 (129)
60. 親イオン性物質のしくみを生かしたモデル化合物の合成 今西幸男 (129)
61. ポリマーやオリゴマーが関与する反応における立体規制 今西幸男 (129)
62. Computer Simulation of the Intramolecular Electron Transfer in $\text{PI}(\text{CH}_2)_n\text{PI}^\bullet$ and $\text{PI}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PI}^\bullet$ 穴戸昌彦, 島田喜代男 (129)
63. Proximity and Orientation Effects on the Intramolecular Reaction between a Pair of Terminal Groups Connected by a Poly(methylene) Chain 穴戸昌彦, 島田喜代男 (130)
64. Static and Dynamic Studies on the End-to-End Intrachain Energy Transfer on a Polysarcosine Chain 穴戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延 (130)
65. Nature of the Chemical Reaction Path 福井謙一 (130)
66. Electronic Properties of Pure and Doped Polyacetylenes 山辺時雄, 田中一義, 寺前裕之, 福井謙一, 今村 詮, 白川英樹, 池田朔次 (130)
67. The Electronic Structures of Cis-Polyacetylene 山辺時雄, 田中一義, 寺前裕之, 福井謙一 (130)
68. Stability of Crown Ether Complexes; A MO Theoretical Study 山辺時雄, 堀 憲次, 赤木和夫, 福井謙一 (130)
69. Electronic Structures of S_8^{2+} and Se_8^{2+} 田中一義, 山辺時雄, 寺前裕之, 福井謙一 (131)
70. Template-directed Synthesis of Oligonucleotide. Part 3. Condensation of Nucleotides in the Presence of Nucleic Acid Base-binding Cross-linked Poly(4-vinylpyridine) 清水剛夫, 村上 章, 小西良幸 (131)
71. Synthesis of Poly(4-vinyl-1, 4-butyrolactone-co-cyanoethylene) 清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸, 藤本 博 (131)
72. Template-directed Synthesis of Oligonucleotides. Part 4. Condensation of Nucleotides in the Presence of Nucleic Acid Base-binding (4-Vinylpyridine-Styrene) Copolymer in Homogeneous Solution 清水剛夫, 村上 章, 小西良幸 (131)
73. Synthesis of cationic cyclo-oligo(ethyleneadenine) 清水剛夫, 加納武司, 村上 章, 山名一成 (132)
74. 高分子イオン場の特徴とその応用 清水剛夫, 福井謙一 (132)

75. The Ionic Field Effect of Polyelectrolytes on Apparent
Dissociation Constants of Nucleophiles and Electrophiles
清水剛夫, 南園純二, 赤井保夫, 千葉 尚 (132)
76. Syntheses of Cationic Mononucleotide Analogs and Their
Interaction with Polynucleotide and Polynucleotide Analogs
清水剛夫, 村上 章, 山名一成, 小西良幸 (132)
77. 非剛体粒子分散系のレオロジー的性質
松本孝芳, 福本重文, 小野木重治 (132)
78. 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 (133)
79. Studies on the Nature of Propagating Species in Cationic
Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Iodine
大島利行, 広川能嗣, 東村敏延 (133)
80. Synthesis of *p*-Methoxystyrene — Isobutyl Vinyl Ether Block
Copolymers by Living Cationic Polymerization with Iodine
東村敏延, 三橋正和, 沢本光男 (133)
81. Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene
Derivatives. 4. Polymerization of *p*-Methoxystyrene by
Superacid Initiators
沢本光男, 東村敏延 (133)
82. Catalytic Difference between Oxo Acids and Metal Halides in
the Cationic Oligomerization of Styrene
東村敏延, 日座 操, 長谷川洋 (134)
83. Cationic Oligomerization of Methylstyrenes: Effects of the
Methyl Group and Catalysts on Product Distributions
東村敏延, 日座 操, 長谷川洋 (134)
84. Linear Dimerization of 1-Phenylbutadiene by Acid Catalysts
東村敏延, 長谷川洋 (134)
85. Monomer-Isomerization Oligomerization of 2-Ethyl-1,3-Butadiene
by Acid Catalysts
東村敏延, 長谷川洋 (134)
86. Oligomerization of Styrene Catalyzed by Perfluorinated
Resinsulfonic Acid(Nafion-H)
長谷川洋, 東村敏延 (135)
87. Stereochemistry in Cationic Polymerization of Alkenyl Ethers.
II. Formation of Poly(β -Substituted Vinyl Ether)s with
Erythro-Meso Structures
広川能嗣, 東村敏延, 松崎 啓, 瓜生敏之 (135)
88. Stereochemistry in Cationic Polymerization of Alkenyl Ethers.
III. Effect of the Alkoxy Group on the Steric Structure of
Polymers
広川能嗣, 東村敏延, 松崎 啓, 川村時治, 瓜生敏之 (135)
89. The Effect of the Counter-anion on the Steric Structure of
Poly(alkenyl Ether)s in Cationic Polymerization
広川能嗣, 東村敏延, 松崎 啓, 川村時治, 瓜生敏之 (136)
90. Cationic Polymerization of Anethole and Its Model Reaction:
A Stereochemical Approach to the Propagation Mechanism
東村敏延, 広川能嗣, 松崎 啓, 川村時治, 瓜生敏之 (136)
91. Polymerization of Phenylacetylenes. 8. Simultaneous Coordination
and Cationic Polymerizations in the WCl_6 -Catalyzed Copolymerization
of Phenylacetylene with Styrene
増田俊夫, 東村敏延 (136)
92. Polymerization of Phenylacetylenes. IX. Polymerization of
 β -Naphthylacetylene by WCl_6 and $MoCl_5$
大島利行, 増田俊夫, 東村敏延 (136)

93. Polymerization of Phenylacetylenes. X. Polymerization of
Diphenylacetylene by WCl_6 - and $MoCl_5$ -Based Catalysts
増田俊夫, 河合宏政, 大島利行, 東村敏延(137)
94. Hydration of Poly(phenylacetylene)s via Hydroboration
増田俊夫, 大島利行, 東村敏延(137)
95. Structure and Properties of Lightly Crosslinked Crystalline
Polymers Crystallized or Processed under Molecular Orientation
北丸竜三, 玄 丞然(137)
96. 固体および複合組織体の高分解能NMR
北丸竜三, 堀井文敬(137)
97. The Mechanism of Dyeing and Phase Structure of Nylon 6 Fiber
by Broad-Line 1H NMR Spectroanalysis
北丸竜三, 堀井文敬, 小川和夫, 安田 武, 奥野温子(137)
98. 高分子単結晶の中性子非弾性散乱による格子振動の研究
北丸竜三, 梶 慶輔, 山岸英雄, 飯泉 仁(138)
99. 高分子の中性子散乱
北丸竜三, 梶 慶輔(138)
100. Structure and Properties of Lightly Crosslinked Polyvinylidene
Fluoride Crystallized from the Deformed Molten State
玄 丞然, 北丸竜三(138)
101. Electron Microscopical Investigation of Internal Structure of
Polyethylene Fibers
島村 薫(138)
102. Setting Angle of Molecular Chains in Polyethylene Crystals
河口昭義, 小原正義, 小林恵之助(138)
103. ポリエチレン球晶の変形機構
島村 薫, 村上昌三, 辻 正樹, 片山健一(139)
104. Observation of the Internal Lamellar Structure in Polyethylene
Films by Nitric Acid Treatment and SEM Technique
田川高司, 島村 薫(139)
105. Structural Changes of Polyethylene Single Crystal due to
Electron Irradiation
河口昭義(139)

研 究 報 告 抄 録

ミセル系における光化学反応(II) 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
日本化学繊維研究所講演集
36, 63~70(昭 54)

本報告では、非イオン性表面活性剤の水溶液ミセル系にピレン分子を可溶化した場合のエキサイマー発光特性の解析を行うことにより、光化学反応の場としてのミセル系の特異性について研究を行った。

まず発光スペクトルの静的測定及びナノ秒時間域における動的解析によりミセル系のエキサイマー発光特性を明確にした。そこで可溶化された分子のミセル間での分配について考察し、Maxwell-Boltzmann 統計と Bose-Einstein 統計があることを示した後、ミセル間でのピレンの分配を実験的に評価した。その結果、いくつかの系では Bose-Einstein 統計に従う系が見い出されたが、系の温度を上げたり、濃度を増加させると、Maxwell-Boltzmann 統計に従うことが分った。そしてこれらの分布を支配する因子として、可溶化された分子のミセル間での移動の難易が重要であることが指摘された。

Conformational Analysis of Intramolecular Fluorescence Quenching of α -(9-Carbazolyl)- ω -[*p*-(methoxycarbonyl) benzoyloxy] alkanes

金谷利治, 波田野義比古, 山本雅英, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn.
52, 2079~2083(昭 54)

剛体溶媒中における α -(9-carbazolyl)- ω -[*p*-(methoxycarbonyl) benzoyloxy] alkanes の分子内蛍光消光を説明するために、これら一連の化合物の基底状態におけるコンフォメーションの分布を計算した。この計算において、蛍光消光に対する作用半径を $8.8 - 9.0 \text{ \AA}$ とした時に、実験的に見積られた蛍光消光の鎖長依存性をもっともよく再現されることがわかった。また、分子内蛍光消光の作用半径と比較するために、溶液中での分子間蛍光消光の作用半径も議論した。

Photoinduced Ionic Dimerization and Polymerization of Styrene Derivatives

後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則
J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed.
17, 143~148(昭 54)

スチレンまたは α -メチルスチレンと電子受容体との基底状態錯体を選択的に光励起すると、ハロゲン溶媒中ではカチオンの二量化反応とカチオン重合が起こることが見い出された。電子受容体、モノマー濃度、溶媒、反応温度などの条件を変化させて反応機構が調べられた。

その結果、二量体カチオンラジカルが二量化反応及び重合反応の共通の中間体であること、すなわち、二量体カチオンラジカルのカチオン末端が他端の芳香環を分子内で親電子攻撃するとテトラリン型二量体が生成し、他方、スチレンモノマーを攻撃するとカチオン重合が開始されることが示された。

Configurational Requirements of Intramolecular Excimer Formation in α,ω -Dinaphthylalkanes

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 453~456(昭 54)

この報告では、メチレン鎖の両末端にナフタレン基をもつ化合物(メチレン数、 $n = 12$ まで)の分子内エキサイマー形成能について議論している。低温から室温までの広い温度範囲で蛍光スペクトルと励起寿命の測定を行なったが、 $n = 3$ を除くすべての試料でエキサイマー形成は認められなかった。このことは、ナフタレン基のエキサイマー形成には、ピレン基のそれと較べてかなり厳密な立体的制約があることを示しており、それは、より短い励起寿命と小さい安定化エネルギーによると考えられた。このような性質から、ナフタレンエキサイマーは分子の立体構造の変化を鋭敏に反映し得ると思われる。

A Kinetic Study of Excimer Formation in Poly(2-vinylnaphthalene-co-styrene) and its Trimer Model Compounds

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 457~460(昭 54)

ビニルナフタレン-スチレン共重合体における光物理過程を速度式を用いて定量的に解釈することを試みた。

その手法として、次のようなことが行なわれた。①共重合体中のクロモファーの局所的な配列に相当する3種類のモデル化合物を合成しその発光特性を調べる。②時間分割測定を行ない、モノマー状態、エキサイマー状態の過渡的発光挙動を観測する。③クロモファー間のエネルギー移動を考慮した速度式を立て観測結果を解析する。

ナフタレン含量の広い範囲内で、測定結果は速度式からの計算結果とよく一致し、エキサイマー形式とエネルギー移動に関するこのような速度論的取り扱いが可能であることを示した。

Environmental Effects on the Relaxation of Excited Electronic Energy of the Fluorescence Probes: Diphenyl Polyenes

Qui Tran Cong, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 461~464(昭 54)

液体および高分子固体中の分子運動を研究するのによく用いられる蛍光性プローブ diphenyl polyenes は分子内回転を示す。本報告では4種類の蛍光性分子, trans-stilbene, diphenyl butadiene (DPB), diphenyl hexatriene (DPH) および diphenyl octatetraene (DPO) の励起電子エネルギー緩和に対する溶媒効果, 即ち媒体の極性および粘性の効果について調べた。得られた知見は次のとおりである。

- 1) trans-stilbene, DPB, DPH の蛍光量子収率は溶媒の粘度に依存するが, DPO の場合はこの効果はわずかである。
- 2) trans-stilbene, DPB および DPH において, 溶媒の極性が増大するにしたがって項間交叉を経由する無輻射遷移がふえる。これに対して DPO の場合は媒体の極性には依存しない。
- 3) diphenyl polyenes において, π 電子系の共役が長くなると, 電子励起エネルギー緩和は媒体の粘度

や極性に鈍感になる。

General Analysis of Fluorescence Polarization in the Anisotropic System (I) Theoretical Treatment

西尾嘉之, 小野木禎彦, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 465~468(昭 54)

本論文では、光学異方性媒質に於ける蛍光偏光成分強度の一般的な理論解析の結果が報告された。

その解析に於ける特徴は、第一に蛍光プローブ固有の光物理学的異方性を、一般的な分布関数を用いた光吸収、発光の振動子モデルで表現した点である。このことによって、蛍光プローブの吸収、発光の遷移モーメントの方向が互いに異なる場合、また、複数個の遷移が重なっている場合にも適用できる。第二は、観測蛍光強度が媒体の光学異方性に大きく依存することを考慮し、複屈折媒体中にある蛍光分子の励起確率および蛍光の偏光強度を理論計算した点である。その結果、分子配向分布と蛍光の偏光成分強度との関係を、球面関数を用いて、より一般的に定式化することができた。

General Analysis of Fluorescence Polarization in the Anisotropic System (II) Experimental Verification for the Case of Uniaxially Oriented Polymer Films

西尾嘉之, 田中日出男, 小野木禎彦, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 469~472(昭 54)

前報(I)で導いた光学異方性の系に於ける蛍光偏光成分強度の理論式を、一軸配向高分子皮膜に適用し、その妥当性を実験的に確認した。配向試料として、スチルベン誘導体の蛍光プローブを分散させたポリビニルアルコールおよびポリ塩化ビニル皮膜を一軸延伸したものを用いた。実測された蛍光の偏光成分強度は、理論式を使って計算された強度とつじつまよく一致した。更に本論文では、分子配向形式についても検討が加えられ、また、蛍光の波長分布の効果についても考察がなされた。

Studies on Molecular Orientation Relaxation and Molecular Motion in Polymer Solid System by the Fluorescence Polarization Method (I)

西尾嘉之, 田中日出男, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 473~476(昭 54)

蛍光プローブは, その偏光特性のほかに, 蛍光寿命という時間尺度をもった情報伝達子である。それ故, 蛍光法では, T_g 以上の高温域にある高分子固体の分子配向と配向緩和現象を, 分子のミクロな動きと共に評価することが可能である。本論文では, 蛍光プローブの回転運動を表わす角度因子を導入して, 配向系に於ける蛍光偏光強度の式を一般的に導いた。その式によると, 実験的に得られる蛍光の偏光成分強度を解析することによって, 分子の配向と運動に関する情報を同時に得られることがわかる。簡単のため, 一軸配向系に適用するための測定装置についても報告した。

Excimer Emission of Pyrene in Micellar Systems (IV) Studies on the Location of Solubilizates

佐野裕章, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 477~480(昭 54)

カチオン性界面活性剤(CTAC)水溶液系で, ビレン及びビレン誘導体のミセル内エキサイマー形成の測定より, ミセルの微視的環境の知見を得た。用いたビレン誘導体は sodium 1-pyrenylmethylsulfonate (Py1S)と sodium 4-(1-pyrenyl)butylsulfate (Py4S)である。ここで, Py1Sのビレン基の方がPy4Sのそれに比べてミセル表面に近いと考えられる。種々の活性剤濃度における蛍光発光スペクトルから活性剤はCMC以下の濃度から小さな会合体が形成されており, CMC以上で形成される通常の球形ミセルより内部の極性が高いことが示された。次に, 時間分割測定によりミセル内エキサイマー形成速度定数を求めた。ビレン基のミセル内での運動性がこの定数と関係づけられ, Py1Sの速度定数がPy4Sのそれに対して大きく, 活性化エネルギーは逆に小さくなっていた。これらの結果から, ミセル表面に近い領域では水分子がかなり侵入している事が示唆された。

Monte Carlo Study of Intramolecular End-to-End Excimer or Exciplex Formation

金谷利治, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 481~484(昭 54)

分子内末端間拡散律速反応の計算機シミュレーションを排除体積を持たないVerdier-Stockmayerモデルを用い, モンテ・カルロ法により行なった。このシミュレーションでは, 時刻 $t=0$ において活性な末端を持つポリマーが時刻 $t=t$ において依然活性である確率 $\phi_a(t)$ を計算した。 $\phi_a(t)$ の減衰は $t > 10c$ (c は計算機内での時間単位)の時間領域では単純指数関数的であるが, $t < 10c$ ではそうはならない。これは, $t < 10c$ では $\phi_a(t)$ の減衰が分子鎖の最長緩和時間のみでなく, より速い緩和によっても支配されているためである。 $\phi_a(t)$ の減衰より, 擬一次の反応速度定数 k_1 を, 2つの時間領域, $t > 10c$ と $0 < t < 2c$ で見積った。 $t > 10c$ では, 反応の作用半径 R_0 を格子定数の2倍にとった時, 速度定数 k_1 は鎖長の二乗に比例し, R_0 の増加に伴いその鎖長依存性は強くなった。 $0 < t < 2c$ の時間領域では, 速度定数 k_1 の鎖長依存性は, $t > 10c$ の時間領域に比べ弱かった。これらの結果を分子内エキサイマー, エキサイプレックス系の実験結果と比較し, 議論を進めた。

Rotational Brownian Motion of Perylene Derivatives in Solution Studied by the Fluorescence Depolarization Method

鈴木靖朗, 松村保雄, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 485~488(昭 54)

高粘度溶媒, ポリ塩化ビフェニルおよびプロピレングリコール中で蛍光性プローブ, ペリレンと3-オクタデシルペリレンの回転ブラウン運動を -30°C から 60°C の温度範囲で時間分解蛍光偏光消光法により測定し, これらの分子の回転運動モードについて研究した。その結果, ナノ秒時間領域で直接観測される長時間の回転拡散過程に加えて0.1ナノ秒よりも短時間の速い回転緩和過程を考慮しなければならないことが分った。この速い回転緩和過程は自由体積内におけるlibrationと考えられた。長い回転緩和時間の解析からペリレン分子は面に垂直な軸のまわりの回転運動, 即ち面内回転運動が一番速いことが明らかになった。

Infrared Emission from High Polymers (IV)

藤本徳治, 小林孝史, 西島安則
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 489~492(昭54)

高分子薄膜の熱励起による赤外発光を室温から100℃をこえる温度にわたって測定した。

発光強度の温度依存性は、この研究のために特に設計したデジタルロックインアンプを備えた赤外発光分光光度計を使用して決定した。

測定された発光は、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、およびジエチルテレフタレート（ポリ塩化ビニルに分散させた）等のベンゼン環およびC-H振動の発光である。

これらの物質のベンゼン環の発光に関して得られた活性化エネルギーは、ポリスチレンについて 5.54 ± 0.18 kcal/mol、ポリエチレンテレフタレートについて 5.42 ± 0.11 kcal/mol、ジエチルテレフタレートについては 5.15 ± 0.23 kcal/mol であった。黒体輻射と異なり、今回の研究に採用した実験条件では、最も重要な励起過程は力学的な衝突過程であり、これが今回得られた様な活性化エネルギーの物質による差異を与える原因となっているものと考えられる。

Embolization and Superselective Angiography by Means of Balloon Catheters

滝 和郎, 半田 肇, 山形 専, 松田 功
米川泰弘, 岩田博夫, 筏 義人,
Surgical Neurology
12, 7~14(昭54)

頭蓋内血管の超選択的血管造影および閉塞治療のためにバルーンカテーテルを開発した。バルーンカテーテルとは細いカテーテルの先端にバルーンを装備したもので、それには離脱型と非離脱型とがある。非離脱型バルーンカテーテルは、一時的な血管閉塞、カテーテリゼーションおよび超選択的血管撮影に使用する。離脱型バルーンカテーテルは、脳動脈瘤、脳動脈奇形および脳動脈静脈瘤の閉塞治療に使用することができる。バルーンは天然ゴムラテックスから作成し、カテーテルにはポリエチレン製チューブを用いた。非離脱型の場合は、バルーンをカテーテル先端にシアノアクリル系接着剤により固定化した。離脱型の場合は、バルーンとカテーテルとの間にエチレンビニルアルコール共重合体の短いチューブを

挿入する。この共重合体は引張りにはかなりの強度をもっているが捩り強度は低い。従って所定の位置にバルーンを導入後、外部からカテーテルに捩りを与えることによって膨張バルーンをカテーテル先端から切り離した。

Experimental Nonsuture Microvascular Anastomosis using a Soluble PVA Tube and Plastic Adhesive

山形 専, 半田 肇, 滝 和郎
米川泰弘, 筏 義人, 岩田博夫
J. Microsurgery
1, 208~215(昭54)

微小血管同志の吻合を無縫合法で行う目的で、部分酢化PVAから血液には溶解するが数分間以上は湿度下においても硬度を保持するようなチューブを作成した。用いたPVAはケン化度88%, 重合度550のもの(PVA-I)とケン化度82%, 重合度120のもの(PVA-II)である。

これらのPVAから作製した水溶性チューブと α -シアノアクリル酸エステル系の接着剤を用いて外径1.0mmから1.3mmのラット総頸動脈の端一端吻合を行った。チューブの管壁はPVA-Iを外側、PVA-IIを内側にした二重構造とした。その結果、血流再開後の様子は、最初にチューブ内腔にわずかの血流がみられ、それが徐々に増加していくというものであった。吻合操作は容易であり、それに要する時間は約5分間であった。また一週間以後の再検による開存率は98%(39/40)であった。吻合部の顕微鏡写真は、吻合が予想通りに行われ、血管同志の癒合も満足に進行していることを示している。

Grafting of Proteins onto Polymer Surfaces with the Use of Oxidized Starch

筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄, 長岡 聡
J. Biomed. Mater. Res
13, 607~622(昭54)

架橋PVAハイドロゲル膜およびエチレンビニルアルコール共重合体(EVA)フィルムにまず分子中に多数個のアルデヒド基をもつ酸化デンプン(DAS)を反応させ、それらの表面にアルデヒド基を導入した。この反応は基質高分子のOH基とDASのアルデヒド基の間で起こる。次に、DAS化試料に種々のタンパクをグラフトした。このときのグラフトカップリング化はDAS化試料のアルデヒド基とタンパクのアミノ基との間で

Schiff 塩基が形成することによって進行する。EVA への DAS 化はフィルム表面のみに局限されていることが ATR-IR などから推定された。また、DAS 化 EVA に血清アルブミンとかフィブリノーゲンをグラフトしたときには、顕著な変性は起こらず、単分子層的にフィルム表面に結合していると考えられる結果が得られた。 α -アミラーゼを DAS 化 EVA にグラフトした試料は、アミロースとかデンプンを加水分解し、フィルムへの酵素固定化が確かに起こっていることを示した。ただし、その酵素活性は原 α -アミラーゼのそれに比較してかなり低かった。

Kinetic Study on the Inter-and Intramolecular Acetalization Reactions of Polymeric Reactants

岩田博夫, 筏 義人
Macromolecules

12, 287~292(昭 54)

高分子-高分子間反応の動力学を研究するために、片末端のみあるいは両末端にアルデヒド基をもつ PVA を合成し、そのアルデヒド基と PVA の OH 基との間の分子間および分子内アセタール化反応を追跡した。用いた溶媒は貧溶媒の水と良溶媒の DMSO であり、広い高分子濃度範囲において反応を進めた。分子間アセタール化反応の速度定数は、両溶媒中とも高分子濃度に無関係であり、モデル 低分子化合物であるアルドールと通常の PVA との間の反応速度定数とはほとんど異ならなかった。

これらの結果は、濃厚溶液中では DMSO のような良溶媒であっても高分子コイルは互に貫通することを強く示唆している。またこれらの実験結果は、このような反応条件下では高分子反応に及ぼす排除体積効果は検知されるほど大きくはないという理論的予想とも一致する。

さらに、分子内アセタール化反応に有効な OH 濃度は、高分子鎖の統計的取扱いから予想される濃度と満足すべき一致を示した。

Synthesis of Graft Copolymer by Coupling Condensation through Acetalization

筏 義人, 岩田博夫, 三田共栄
Macromolecules

12, 808~813(昭 54)

幹高分子が PVA で枝高分子がポリ酢酸ビニル(PVAc)であるグラフト共重合体を合成する目的で、片末端にア

ルデヒド基をもつ PVAc を PVA にアセタール化反応によってカップリングさせた。この末端にアルデヒド基をもつ PVAc は連鎖移動剤であるモノクロロアセトアルデヒドあるいはモノクロロアセトアルデヒドジエチルアセタールの存在下で VAc を重合することによって得た。

この PVAc のアルデヒド含率は、架橋 PVA ゲルにそれをカップリングしてから未反応 PVAc を分離することによって決定することができた。アルデヒド基をもつ PVAc の分率は 0.1 から 0.5 であった。PVAc の線状 PVA へのグラフトカップリング化は、両者の共通溶媒である DMSO 中で行なった。グラフト共重合体の生成量と未反応両出発重合体の回収量とからグラフト共重合体の分子構造を推定した。その結果、例えば、 $\bar{P}_n$ が 1340 の PVA に $\bar{P}_n$ が 58 の PVAc が 18 本グラフトしているグラフト共重合体が合成されたことがわかった。

Intermolecular Crosslinking in Gelation

岩田博夫, 筏 義人
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
57, 184~192(昭 54)

高分子の架橋反応および架橋高分子の物性に関する研究において常に問題になるのが分子内架橋の存在である。

本報においては、それに関する知見を得るために、分子のはとんどの両末端にアルデヒド基をもつ PVA のアセタール化反応を種々の濃度において行った。アセタール化が進行するにつれて均一なゾル状の水溶液はゲル化するが、このゾル-ゲル転移温度は、アセタール化と脱アセタール化とが平衡に達したところの温度に等しい。

従ってアセタール化の分子内、分子間反応速度定数および脱アセタール化の分子内、分子間反応速度定数が既知ならば(われわれはこれらをすでに別の実験から求めた)、ゾル-ゲル転移点、つまりゲル化点における反応度を計算することができる。この計算値と実測値との比較から、分子内架橋は無視するには大きすぎるほどの寄与をしていることがわかった。また、この分子内架橋には、小さなリングと大きなリングを作る二種類が存在すると結論した。

Synthesis and Structural Study of
the A-B-A Type Block Copolymer
Consisting of Poly(γ -benzyl L-
glutamate) as the A Component and
Polybutadiene as the B Component

中島章夫, 林 寿郎, 久後行平, 篠田勝郎
Macromolecules
12, 840~843(昭 54)

A成分を γ -ベンジル-L-グルタメート, B成分をブタジエンとするA-B-A型ブロックポリマーを合成した。その合成方法は, まず, 2官能性の重合によって得られたポリブタジエンの両末端にアミノ基を付与し, そこから γ -ベンジル-N-カルボキシー-L-グルタメート無水物を重合させる方法を用いた。固体膜のIRスペクトルと同様に, 二塩化エチレン溶液のCDスペクトルから, ブロックポリマー中のポリペプチド鎖は, ホモポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)と同様の α -ヘリックス構造をとっていることが確認された。広角X線回折と電子顕微鏡写真によって, ブロックポリペプチドの高次構造の溶媒による影響が明らかにされた。本実験では, ポリブタジエン鎖は, ランダムコイル状態をとり, α -ヘリックス構造であるポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)のマトリックス相中に分散したドメイン構造を形成する。

Microheterophase Structure of the
A-B-A Type Block Copolymer Consist-
ing of α -Helical Poly(γ -benzyl L-
glutamate) as the A Component and
Polybutadiene as the B Component

中島章夫, 久後行平, 林 寿郎
Macromolecules
12, 844~848(昭 54)

γ -ベンジル-L-グルタメート(A成分)とブタジエン(B成分)とから成る新しいA-B-A型ブロックポリマーのヘリックス溶媒中におけるミクロ相分離構造をコンフォメーションパラメーターを用いて検討し, 熱力学的に考察した。そこで, Aブロックは棒状分子鎖, Bブロックはガウス鎖を仮定した。ミクロ相構造は, 3つのよく知られたミセルモデル, すなわち球状, シリンダー状およびラメラ状に基づいて検討を行った。種々の液体の接触角より求めた各成分ポリマーの表面張力から, A/B界面の界面自由エネルギーを計算することによって, ミセルサイズを決定した。得られたミセルすなわち

ミクロドメインの形と大きさは, 電子顕微鏡写真の結果とよく対応した。

Mechanical Properties and Water
Permeability of A-B-A Tri-Block
Copolymer Membranes Consisting of
Poly(γ -benzyl L-glutamate) as the
A-Component and Polybutadiene as
the B-Component

中島章夫, 久後行平, 林 寿郎
Polymer J.
11, 995~1001(昭 54)

α -ヘリックス構造をとるポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)をA成分, ポリブタジエンをB成分とするA-B-A型ブロックポリマー膜の力学的性質および透水性について考察し, ポリ(γ -ベンジル-L-グルタメート)膜のそれらの値と比較検討を行った。高柳の力学モデルに基づく動的弾性率と損失弾性率の温度依存性から, 動的力学スペクトルが, 電子顕微鏡観察によるミクロ相構造をよく説明できることが明らかとなった。水のブロックポリマー膜に対する水力学的透過係数 K 値は, ホモポリペプチドのそれに較べて著しく大きく, AとBのドメインの界面領域に比例して増大する。このことは, A成分とB成分の界面領域にあるポリペプチド鎖の末端部とポリブタジエンのアミン末端部が, 水透過性に影響を及ぼすことを示している。この部分では, 分子内水素結合を形成しないフリーなNH基やCO基が存在している。

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ミクロ相
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
日本化学繊維研究所講演集
36, 125~138(昭 54)

ABA型ブロック共重合体を合成し, その微細構造, 膜の機能性, バイオマテリアルとしての性質を調べた。A成分としてポリ-L-グルタミン酸- γ -ベンジル, ポリ-L-グルタミン酸- γ -メチル, ポリ-N^ε-カルボベンゾキシー-L-リジンを用い, B成分には両端にアミノ基を付与したポリブタジエンを用いた。NCA法により合成したABA型ブロック共重合体について, 元素分析, IR, UV, CD測定の結果から, 共重合組成, 分子

形態および膜中での分子鎖の高次構造などの同定を行なった。ブロック共重合体膜中でのマイクロ相構造の形成について理論からのモデル計算と電顕による実測値とはよい一致が見られた。さらにこの膜の水透過性挙動および力学的性質はブロック膜に特異な性質が認められた。ブロック共重合体膜を用いた動物実験では、マイクロ相構造の差違により組織親和性が異なった。

Conformational Lifetimes of the Helix-Coil Transition of Polypeptides

石割和夫, 中島章夫
Polymer J.

11, 95~101(昭 54)

ヘリックス・コイル転移領域におけるポリペプチドの NMR スペクトルにおいて観測される分裂した α -CH ピークの帰属を明らかにするために、完全ランダムコイル形態と他のすべての形態を転移の両サイトと考え、それぞれの形態の平均寿命を一次元 Ising モデルを用いて計算することを試みた。その結果、分子鎖長が 10~85 のポリペプチドに対する完全ランダムコイル形態の平均寿命は 10^{-2} 秒以上のものは得られなかった。以上のことから、二重ピークのあらわれる原因が、両サイト間のゆっくりした転移に基くものではないと結論された。従って、NMR スペクトルの二重ピークは、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唆された。

On the UV Spectra of the Side Chain of Copolypeptide in α -Helical Conformation

木寺詔紀, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.

11, 167~169(昭 54)

ヘリックス溶剤中における、 α -ベンジル L-グルタメートを主成分とするランダムコポリペプチド中の側鎖ベンジル基の分子吸光係数 ϵ が、ポリマーの組成に依存することを示した。従って、紫外吸収によって決定されたランダムコポリペプチドの組成は、大きな誤差を含むこととなる。 ϵ の組成依存性の原因としては、組成による溶解性の変化が側鎖コンホメーションを変化させ、その結果淡色効果の程度に影響を及ぼしているものと考えられる。

Helix-Coil Transition of Poly(N^{ϵ} -carbobenzyloxy-L-lysine-co-L-leucine) in *m*-Cresol

林 寿郎, 中西英二, 白井佳伸, 中島章夫
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
22, 627~680(昭 54)

m-クレゾール中で鋭いヘリックス・コイル温度転移を示すポリ- ϵ -カルボベンゾキシ-L-リジン(CBL)をホストポリマーとし、*m*-クレゾールに対して単独では不溶性の L-ロイシンをゲストポリマーとしてランダム共重合させることにより、得られたランダム共重合体の *m*-クレゾール中での温度転移挙動を検討することから L-ロイシンのヘリックス安定性パラメーターの評価を行った。まずそれぞれの初期モノマー反応性比 r_1 (CBL) = 1.12, r_2 (L-Leu) = 0.79 の値より、比較的組成分布の小さなランダム共重合体であることを確認した。また、数%程度の L-ロイシン残基が含まれることにより、ヘリックス安定性の著しい増大が示された。他方 DSC 測定より、 ΔH_c の値はホモポリマーと本質的に大差がなく、共重合体の転移に及ぼす溶媒効果の特異性に着目しながら、L-ロイシン残基のヘリックス安定性パラメーターの理論的な評価を試みた。

Phase Relationship of Rodlike Polymer, Poly(*p*-phenyleneterephthalamide), in Sulfuric Acid-Water System

林 寿郎, 平井敏郎, 中島章夫
Polymer Preprints
20, 53~56(昭 54)

棒状高分子の相平衡についての実験的な考察を加える目的で、ポリ(P-フェニレンテレフタルアミド)(PPTA) - 硫酸-水の三成分系における相平衡実験を行ない、得られた実験結果について、Flory による棒状高分子の相平衡に対する理論的取扱いを三相系に拡張した場合の理論計算からその適応性を検討した。理論曲線と実験データとの間にはきわめて良好な一致が示された。

他方、等方相、異方相、および混合相について、それぞれの場合を偏光顕微鏡写真図から観察することにより、濁度法による相平衡図との対比を行なった。

Mechanochemistry and Permeability of Polyelectrolyte Complex Membranes Composed of Poly(vinyl alcohol) Derivatives

佐藤弘子, 前田 真, 中島幸夫
J. Appl. Polymer Sci.
23, 1759~1767(昭 54)

ポリビニルアルコールを部分エステル化して、弱および強ポリアニオンと弱および強ポリカチオンを合成した。それらの高分子電解質膜と中性の高分子電解質複合体膜を調製し、膜の性質を調べた。メカノケミカル反応、塩拒絶率および溶液透過性は膜の荷電状態に密接に関係した。中性高分子電解質複合体膜の塩拒絶率および水透過性は、相応するポリカチオンとポリアニオンの組合の酸性あるいは塩基性高分子電解質複合体膜の場合より低かった。

Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution. I. Concentration Dependence

佐藤弘子, Kurt Ueberreiter
(Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)
Makromol. Chemie
180, 829~835(昭 54)

約 pH7, 40℃で希薄なゼラチン水溶液の動的表面張力を測定した。表面相にゼラチン分子が吸着し、そして会合する過程をAvramiの式を用いて解析し、各過程での無限時間での表面張力値および半減時間を計算した。ゼラチン分子は0.14 mg/ml以下の溶液濃度で分子内水素結合形成により、コラーゲン状三本鎖ヘリックスを部分的に形成するが、0.25 mg/ml以上の溶液濃度ではゼラチン分子間相互作用のために会合現象は見られないと考えられる。

Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution. II. The Effects of pH and Temperature

佐藤弘子, Kurt Ueberreiter
(Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)
Makromol. Chemie
180, 1107~1112(昭 54)

先の報告の結果、0.05 mg/mlゼラチン水溶液の表面相ではゼラチン分子が分子内水素結合形成により、コラーゲン状三本鎖ヘリックスを形成していると考えられ、

この濃度で輪環法により連続的に測定し、温度とpHの影響を調べた。ゼラチンが会合するのに最適な温度は30℃あるいはそれ以上、最適pHは6.5から8であった。これは今迄報告されてきたゼラチン希薄溶液における結果に較べ、生理的条件下に極めて近い。それは表面がゼラチン分子の会合に都合のよい場、すなわち親水性と疎水性の二次限の界面を与えているためと考えられる。

Surface Tension of Aqueous Gelatin Solution

佐藤弘子, Kurt Ueberreiter
(Fritz-Haber-Inst. der M.P.G.)
Polymer Preprints
20, 907~908(昭 54)

0.05%のゼラチン水溶液の表面張力を輪環法により連続的に測定した。pH3~4.5およびpH6~9の範囲ではゼラチン溶液の表面張力は減少後、数時間から20時間後に増大するのが見られた。しかし30℃, pH6.88で21時間放置したゼラチン溶液ではこの現象は観察されず、表面張力の増大はゼラチン分子が表面相で会合しているためと考えられる。表面張力の時間依存性の曲線はゼラチン分子による表面相への濃縮、そして会合する過程と考え、Avramiの式を用いて解析した。実験に用いたゼラチンの等電点はpH4.5~6の範囲に存在し、このpH範囲ではゼラチン分子の会合現象は見られなかった。

Small-Angle X-Ray Scattering from Solution of Rodlike Particles with Length Distribution

石室良孝, 浜田文将, 中島章夫
J. Polymer Sci., Polym. Chem.
17, 1811~1819(昭 54)

合成ポリブチドの α -ヘリックス形態のモデルとして、一定の半径8 Åをもち、Schulz-Zimm型の長さ方向での分布をもつような棒状の散乱関数を計算により評価した。×線小角散乱の散乱強度に及ぼす長さおよび長さの分布の影響について明らかにした。長さの増大および長さの分布巾の増大に伴って、Zimmプロットから評価される分子量および慣性半径の値に対する精度の低下が認められた。他方、Guinierプロットから求められる単位長さ当りの量、 M_q 、や断面における慣性半径、 $\langle S q^2 \rangle^{1/2}$ 、に及ぼす長さの分布の影響は、長さの増大に伴って次第に小さくなり、600 Å以上の長さを持つ

つ棒に対しては、 Mq および $\langle Sq^2 \rangle^{1/2}$ の値は、かなり広い分布を持つような場合でも、かなり精度良く得られることが示された。とりわけ、 $\langle Sq^2 \rangle^{1/2}$ の値は、長さおよび長さの分布による影響はさきわめて僅かなものにすぎないことが指摘された。

Small-Angle X-Ray Scattering from Heparin in Solution

山口三郎, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Polymer Bull.
1, 641~646(昭 54)

溶液中におけるヘパリンのコンホメーションに関する研究はまだ不明な点が残されており、旋光分散の測定から、Stone らはポリペプチドの α -ヘリックスと同じような規則構造の存在を報告しており、他方、Stivala らは $\times$ 線小角散乱の測定結果より、ヘパリンはランダムコイルとなることを指摘した。そこで、我々は、ヘパリン溶液の $\times$ 線小角散乱を比較的大きな角度領域まで拡張して測定を行ない、種々の分子モデルに基いた理論計算との対比を試みた。その結果、 α -D-グルコサミンは 4C_1 一型コンホメーションをとり、 α -L-イゾロネート成分は 1C_4 一型コンホメーションをとるとしたモデル計算と実験データが最も良い一致を示した。さらに、溶液中では、部分的ではあるがヘリックスを形成し得ることが示唆された。この場合のヘリックスのピッチは、 $0.75 \sim 0.85$ nmであると推定された。

Small-Angle X-Ray Scattering Study on Heparin Conformation in Solution

山口三郎, 塩見友雄, 林 久夫
浜田文将, 中島章夫
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
22, 727~728(昭 54)

水溶液中のヘパリンの構造を解明するため、ヘパリンに対して種々のモデルを考え、それを使って散乱曲線を計算で求め、実験より求めた $\times$ 線小角散乱の中角部分の散乱曲線と比較し、モデルの検討を行った。その結果、 4C_1 コンホメーションの α -D-グルコサミンと 1C_4 コンホメーションの α -L-イゾロン酸とからなるモデルの散乱曲線が実験曲線とよく一致し、溶液中でもヘパリンは、らせん形態をとっていることを示した。ヘリックスピッチは $0.75 \sim 0.85$ nmであると推定される。

Thermodynamic Study on Heat of Mixing of Polyisobutylene with Ethylbenzene

季 璋雨, 小野雅章, 浜田文将, 中 章夫
Polymer Bull.
1, 763~770(昭 54)

ポリイソブチレンとエチルベンゼンの混合熱を Tian-Calvet型マイクロカロリーメーターを用いて、 18.2°C から 69.2°C の温度領域にわたって測定し、フローリー理論により exchange enthalpy パラメーター $\times_{12}$ の評価を行なった。さらに、得られた $\times_{12}$ について、Manzini モデルに基いて求められた結果との比較検討を試みた。次に、浸透圧の実験データと組み合わせることにより、エントロピー・パラメーター Q_{12} の温度依存性についての検討を加えた。

A Survey of the Volume and Temperature Dependences of the Configurational Energy for the Liquid System

季 璋雨, 浜田文将, 中島章夫
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
22, 249~252(昭 54)

Flory は分子間エネルギーとして $E_0 = -a/V^m$ (a は定数) を仮定し、簡単のために $m = 1$ とし、 m の値は温度に依存しないとした。本論文では、 n -アルカン、種々の溶媒、高分子について、3 種の方法で m を温度の関数として求め比較検討した。計算結果によると、3 種の方法で求めた m の値の不一致は大きく、また多くのものは温度に依存した。これら不一致の原因について種々の角度から議論した。

Solvation-Desolvation Effect in Polyelectrolyte Catalysis: Cyanoethylation of Amino Acid in Aqueous Me_2SO Mixtures

山下 勉, 北野博已, 伊勢典夫
Macromolecules,
12, 341 (昭 54)

L-フェニルアラニンのシアノエチル化反応を水中およびジメチルスルホキシド(DMSO)-水(50/50 vol %) 混合溶媒中で研究した。本反応は既報と同様DMSO 分率の増大とともに加速された。このDMSOにより加速

された本反応は、カチオン性高分子であるポリ-4-ビニル-N-ベンジルピリジニウムクロライド (BzPVP) の添加により減速された。この高分子の添加効果は純水中では認められなかった。この結果がBzPVPとDMSOとの間の選択的溶媒和にもとづく強い相互作用によるものと解釈される。アニオン性高分子であるポリスチレンスルホン酸はDMSOとは何ら相互作用しないために、速度にはまったく影響をもたなかった。

Conductance Stopped-Flow Study on the Micellar Equilibria of Ionic Surfactants

大久保恒夫, 北野博己, 石渡 勉, 伊勢典夫
Proc. Roy. Soc. London A
366, 81 (昭 54)

カチオン性およびアニオン性界面活性剤の高速平衡反応をコンダクタンス・ストップドフロー法を駆使して反応速度論的な解析を試みた。ミセル化—崩壊過程に帰属される比較的遅い緩和現象が広範な濃度領域において認められた。ドデシル硫酸ナトリウムの緩和時間(τ_2)は以前 Folger 等や Aniansson 等により温度ジャンプ法により求められた値と良く一致した。コンダクタンス・ストップドフロー法によると、イオン性界面活性剤の τ_2^{-1} 値は濃度とともに急激に減少し、温度とともに増加し、また添加塩濃度の増大とともに減少した。また長鎖の界面活性剤の τ_2^{-1} は小さくなった。コンダクタンス・ストップドフロー法はイオン性界面活性剤の速度論的研究にとってきわめて有用であることが判明した。

Kinetic and Thermodynamic Study of the Specificity in the Elementary Steps of α -Chymotrypsin-Catalyzed Hydrolysis Reaction

功刀滋, 広原日出男, 伊勢典夫
J. Amer. Chem. Soc.
101, 3640 (昭 54)

α キモトリプシンによる Tyr, Phe, Leu メチルエステル誘導体の加水分解触媒反応の前定常状態過程を温度を変えて測定した。pH に依存しないパラメーターとして K_s (基質・酵素複合体の解離定数) k_2 (アシル化の速度定数) k_3 (脱アシル化の速度定数) を評価し、それらの温度依存性より ΔH , ΔS , $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ を求めた。 k_3 の基質による違い (特異性の差) がすべて、 $\Delta S^\ddagger$ によっていること、 k_2 の $\Delta S^\ddagger$ は正か正に近い

値であること K_s の ΔH は非常に小さな値であることなどが明らかになった。

Ordered Structure in Dilute Solutions of Ionic Biopolymers. 1. Preliminary Small-Angle-X-ray Scattering Study of Aqueous Solutions of Sodium Polyacrylate

伊勢典夫, 大久保恒夫, 終弓絃, 河合弘迪
橋本竹治, 藤村峯夫, 中島章夫, 林 久夫
J. Amer. Chem. Soc.
101, 5836~5837 (昭 54)

部分中和ポリアクリル酸 ($\bar{P}_w = 1020$) の分別試料の小角X線散乱測定を行なった。X線散乱強度を散乱ベクトルに対してプロットすると明瞭なピークが認められた。ピークから求められた規則構造のくりかえし単位長はおおよそ $100 \text{ \AA}$ であった。棒状高分子に対して提案されている格子モデルから計算される高分子イオン間距離はおおよそ実験値と一致した。このピークの存在は高分子電解質水溶液における高分子イオンの何らかの規則性分布の存在を支持するものである。

希薄溶液における溶質分布の規則性

— 活量, 光散乱, 中性子, X線散乱測定 —

伊勢典夫
化 学

34, 838~841 (昭 54)

希薄濃度領域における低分子電解質や高分子電解質、イオン性ラテックス、さらにイオン性界面活性剤の規則的な分布構造に関する研究を最新の成果を中心に概説した。希薄水溶液においても高分子イオンが規則的分布を示すことは平均活量係数の濃度依存性や光散乱測定、動的光散乱測定、小角中性子散乱、小角X線散乱などの研究から明白になってきている。本報告ではこの規則構造発現の理由を種々議論し、種々の測定から得られる知見を統一的に解釈しようと試みている。

酵素反応器に関する研究

北野博己, 吉嶋重己, 伊勢典夫
日本化学繊維研究所講演集
36, 81~89 (昭 54)

平膜型や中空糸型透析器の一方の隔壁に酵素溶液を封入することにより酵素反応器を作り、その動力学を検討した。封入した酵素はウレアーゼ、ウリカーゼ、グルコ

ースオキシダーゼおよびクレアチンキナーゼである。ウレアーゼの見かけのミカエリス定数 $K_m(\text{app})$ は常に遊離酵素の値よりも大きく、膜中の基質の透過が反応の律速段階であることを示している。酵素濃度の増加や基質流速の減少により $K_m(\text{app})$ は増加した。グルコースオキシダーゼやクレアチンキナーゼは酵素や ATP のような透過し難い基質の透過によって反応速度は抑えられ、ブドウ糖やクレアチンの $K_m(\text{app})$ は遊離酵素の値よりも小さくなった。中空糸型酵素反応器に比べて平膜型反応器の方が効率がすぐれており、透析膜を支えるスパーサーの形状を基質溶液の流れを乱すようにデザインすることによって効率はさらに向上することが明らかになった。

セリウム(Ⅳ)イオンによるビニルモノマーノセルロース グラフト共重合：還元性末端基の重合開始能

多賀 透, 稲垣 博
繊維学会誌
35, 38~45 (昭 54)

鉍酸無添加での $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{NH}_4$ 水溶液を開始剤とするスチレンのセルロースへのグラフト共重合におけるセルロース鎖上の重合開始点を調べた。実験に先立ち、 Ce^{+4} によるセルロースの酸化過程を還元にもとづく Ce^{4+} の消費量決定により追跡し、セルロース中に存在する還元性末端基数と消費された Ce^{+4} のモル数との比が 1 : 2 であることを見出し、また、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ グリコール結合をオキシム化により予め封鎖したセルロース試料では Ce^{+4} の消費量が急激に減少することを認めた。これらの結果から、セルロースの初期酸化により、主として還元性末端基中の $\text{C}_1 - \text{C}_2$ グリコールが先ず攻撃されてラジカルを生成すると推定される。この推定と一致して、 $\text{C}_1 - \text{C}_2$ グリコールがいかなる化学修飾をうけていない場合にのみグラフト共重合の進行が認められ、これらの実験結果より、ゆるやかな酸化条件下では、グラフト共重合は殆んど還元性末端基中の $\text{C}_1 - \text{C}_2$ グリコールの開裂により生ずるフリーラジカルにより開始すると結論される。

セリウム(Ⅳ)イオンによるビニルモノマーノセルロース グラフト共重合：重合開始点の詳細な検討

多賀 透, 大原 昇, 稲垣 博
繊維学会誌
35, 46~50 (昭 54)

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{NH}_4$ 水溶液を開始剤として種々な方法、即ち、酸化、還元化及びオキシム化により化学修飾されたセルロースに対するスチレンのグラフト共重合を調べた。重合は鉍酸無添加で実施され、その結果、酸化及びオキシム化処理を施したセルロースに対するグラフト共重合は起らず、還元性末端基中の $\text{C}_1 - \text{C}_2$ グリコールが何らの変化を受けず存在しているときにのみ起こることが明らかとなり、このような $\text{C}_1 - \text{C}_2$ がグラフト開始点であると結論された。一方、真のグラフト化枝分子をグラフト反応生成物の加水分解残渣より薄層クロマトグラフィーにより単離し、得られた枝分子末端基の化学構造をペーパークロマトグラフィーを用いて調べ、それがアルデヒド残基を含むことを見出した。この結果はグラフト化反応がセルロース還元性末端基の C_1 位置に生じたことを示唆する。

On the Meniscus Depletion Ultracentrifugation I. Pseudoideal Solutions

鈴木秀松
Brit. Polym. J.
11, 91~96 (昭 54)

沈降平衡理論の最近の発展にかんがみ、メニスカス・ディプリション法の理論を再構成し、その潜在的有用性を明らかにする。セル底近傍で干渉じまが解析できなくなるような多分散な物質に対してもうまく処理できるように、与えられた位置における分子量を新しく定義し、それを用いる一つの補外法が提案されている。この方法の主たる目的は、試料の数平均分子量を決定するための方法を確立することである。重量平均分子量 2700 万をもつ線状ポリスチレンにこの方法を適用した結果がここに記述されている。本法の有用性と限界が詳しく論議されている。

Light Scattering Characterization of Polymers I. An Extension of the Zimm Plot

鈴木秀松

Brit. Polym. J.

11, 35~40 (昭 54)

光散乱データを散乱角度ゼロに補外するための新しい方法を提案する。本法は基本的には最小自乗法をサブルーチンとする反復補外法よりなり、したがって低濃度および低散乱角度で得られたデータならば一般的に適用できる。超高分子量糸状ポリスチレンのベンゼン溶液についての光散乱結果がこの方法によって成巧裡に解析された。他の方法と比して、本法の長所と欠点が論議されている。

Light Scattering Characterization of Polymers II. Analyses of High Molecular Weight Polystyrene

Brit. Polym. J.

11, 41~47 (昭 54)

溶液中で大きな拡がりを持つ極度に分子量の大きい高分子の光散乱解析のために、与えられた大きい高分子と低分子量の同族体との混合物を利用することが有利であることを述べる。そのような二山分布をもつ混合物を実験試料とすると、散乱光の角度分布を未知の形から期待される形にかえることができ、散乱角を θ とする時、 $\sin^2(\theta/2)$ に対する直線部分を拡張することができる。この考察に従って、糸状ポリスチレン試料が市販の装置 Fica 50 にて成巧裡に解析され、重量平均分子量 2700 万を持つことがわかった。

中性子小角散乱で見た分子鎖の形態

田中 猛

化学の領域

33, 48~52 (昭 55)

中性子小角散乱法は高分子集合体中の単一分子鎖の形態を“見る”という高分子科学者積年の夢を現実のものとした。そして、従来いわば巨視的な観測を抛り所に展開されてきた分子集合状態の解析を微視的立場から行うことを可能にした。本総説は中性子小角散乱の原理と技術について若干詳しく述べた後、最近に到るまでの高分子非晶、結晶、溶液その他に関する研究を概説する。

Conformation of Block Copolymers in Dilute Solution. 3.

田中 猛, 尾本 充, 稲垣 博

Macromolecules

12, 146~152 (昭 54)

A B 型ブロック共重合体の各部分鎖の広がり $\langle S^2 \rangle_A$, $\langle S^2 \rangle_B$ がこれらと等価なホモポリマーの広がりにはほぼ等しいという前報の結果に基づき、ポリスチレン-ポリメタクリル酸メチル型ブロック共重合体の両部分鎖の重心間二乗平均距離 $\langle G^2 \rangle$ を光散乱法で決定した。使用した溶媒メチルエチルケトンは両部分鎖に対し、比較的大きい屈折率増分を与える。両ブロックの“Segregation”の程度の目安となるパラメータ $\sigma = \langle G^2 \rangle / (2 \langle S^2 \rangle_A + 2 \langle S^2 \rangle_B)$ を試料の多分散性を考慮に入れて評価した。多分散性の影響は予想外に大きく、これを正當に評価しない限り、正しい結論が得られないことが判明した。実験結果は σ が 1.2 に近いことを示し、これからブロック共重合体のコンフォメーションはホモポリマーのそれと殆んど等しいと結論した。“Segregation モデル”や“Core-in-Shell モデル”は現実味を欠く。

Light Scattering from Polymer-Polymer-Solvent Ternary Systems. A Simple and Reliable Method for Estimating the Interactions Between Unlike Polymers.

田中 猛, 稲垣 博

Macromolecules

6, 1229~1230 (昭 55)

高分子 1-高分子 2-溶媒の 3 成分希薄溶媒の実験から異種高分子間の相互作用パラメータを求めるのは実験精度上大きな困難が伴う。本報では、高分子 1 に対し正の屈折率増分を与え、高分子 2 に対し負の増分を与えるような適当な溶媒を選定し、この溶媒中で光散乱測定を行うと、異種分子間の相互作用パラメータが精度良く求まることが示される。

Recent development in alternating copolymerization

Junji Furukawa
Vysokomol. Soed.

21, 2591~2605 (昭 54)

昭 53 年 10 月タシュケントで行われた IUPAC 高分子シンポジウムの総会招待講演である。英語で提出したものをソ連側でロシア語に翻訳した。共重合体の T_g は組成平均ではなくダイアド平均が成立し、これより等量共重合体の T_g は交互体の T_g と平均値との差と交互度との積に比例することを見出した。交互体の T_g が平均値より大きくなるか小さくなるかはユニットの分子間相互作用 ΔH と ΔS の大きさにより定まり、とくに ΔS はかき高いユニットの方が大きい。交互体は応力-歪曲線より見て高伸度で著しく配向する。交互ポリマーの応用として環状モノマーよりプラスチック、酸-アミノ基の組合せで高分子電解質、重金属キレートポリマーが得られる。ドナー基とアクセプター基をもつアセチレンの交互重合体で共役系主鎖をもポリマーが得られる。ブタジエンとオレフィンより交互共重合ゴムが得られる。重合時ジエン末端は π -アリアル構造をしており、ペンタジエン末端では 1.2 重合とトランス 1.4 重合が 1:1 の割合で起る。電荷移動モノマー錯体の重合もあり、この証明を述べた。

配 位 重 合

古川淳二

高 分 子

28, 885~889 (昭 54)

配位重合に関する総説で、とくに筆者の理論的研究を折り込んで最近の進歩を解説した。まず α オレフィンの立体規則性重合ではイソタクトは触媒の不斉活性点による対掌体触媒モデルが適合する。筆者の統計論ではヘテロトリアドがイソタクトトリアドの 2 倍になるからである。シンジオタクト重合はこれに反しポリマー末端の影響によるボベイ統計が適合する。

ジオレフィンのシス、トランス、1,2 重合は従来、ポリマー末端の π -アリアル構造によるとする Dolgoplosk の研究があるが、これは実験的に根拠がないことを指適した。代りにポリマー末端の第 2 ユニットが触媒に配位した Back-biting coordination が起りこのためにシス重合が起るという仮説を出した。このような配位は有機金属で多く見られる。このモデルではモノマー間の結合が立体規則的であるという重水素化ブタジエン重

合に関する Porri の実験結果とも合う。1, 2 重合は電子供与性配位子をもつ触媒で起り、このときポリマー末端は α 位で触媒サイトと結合している。交互共重合機構にも触れた。

網目構造による新しいレオロジー理論 1

古川淳二

表 面

17, 739~745 (昭 54)

ゴム、プラスチックなど無定形高分子固体の粘弾性、熔融粘度、ゴム状弾性、破壊強度などの実験的記述にはレオロジーがある。この理論としては満足なものではなく、最近熔融体の粘性に関する de Gennes らの理論など出て来た。しかし、以上の諸現象全体の統一的に説明するような理論ではない。筆者は分子間力による擬網目を考たモデルを以前提案したが、これをもとにして以上の諸現象を説明する。このシリーズはその総合的解説であって、その 1 は網目理論、メルト粘度、Eyring 粘度理論との比較を取扱っている。網目生成平衡より網目濃度が出せるが、統計的に網目がいくつか会合した大きな違った網目が出来、その解離速度が異なるとしてこれより緩和時間の分布を計算する式を呈案した。いわゆる模型スペクトルを与えて傾斜はほぼ $-1/2$ となる。ガラス化温度 T_g の式とそれを用いたスペクトルシフトに関する WLF 式も誘導できる。熔融粘度は分子コイルの重なりを計算して粘度が分子量の 3.5 乗に比例する式を誘導した。また濃厚溶液の粘度式も導いた。

加硫促進剤を用いた破砕タイヤスクラップのメカノケミカル再生

岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 古川淳二

日本ゴム協会誌

52, 774~777 (昭 54)

加硫ゴムの再生法として種々のペプタイザーを加えて行う方法がある。この場合普通のペタイザーのようにゴム分子を崩壊させるのではなく、硫黄架橋部分が選択的に切断されるようなペプタイザーがあれば非常によい。筆者らはこのような目的ではむしろゴムの加硫促進剤がよいことを知り、14 の促進剤を調べた。すなわち、ジスルフィド、ベンズチアゾール類、チアゾールアミン塩、チオカルバミン酸塩、イミダゾール類、チオ尿素類、 p -フェニレンジアミン、ニトロソアミン、ジニトロソベンゼン類である。その結果、2-メルカプトベンズチアゾール及びこれとシクロヘキシルアミン、N, N'-ジフ

エニル ρ -フェニレンジアミンとの組合せが非常に優れていることが判った。これらは切断点のラジカルと結合し安定化する。これらはまた環状イオウの開環反応を行うので、ゴムの架橋部分のポリサルファドを開裂する。

しかし、モノサルファイド架橋を開裂することはできないので、完全な可塑化をするためには主鎖の切断も必要である。このため再生物の性能が或程度低下するのは止むを得ない。

ゴム—充填剤系の強伸度曲線

古川淳二，岡本 弘，稲垣慎二
化繊講演集
36, 41~52 (昭 54)

筆者らは前に均一歪力仮定によるゴム状弾性式を提案し、これを実験と対比して網目 ν を求め、さらに理論式とずれより Mooney-Rivlin 式の C_2 項を求める。これを充填剤をふくむ系まで拡張した。充填剤は固体で変形しないのでその分だけゴムが大きく変形するのでこの補正をする。さらに高い弾性増加分は充填剤表面とゴム分子との間で可逆的な擬網目ができると考え、これを ν に加算する。この擬網目は引張ると一部流動してゆくが、これは充填剤をふくむ未加硫ゴムの強伸度曲線の形に著しい変化を与える。2つの極大を示し、第一の極大は網目の切断によるもので、第二の極大はその再生を考えた網目の流動によるものであることが理論的に求められる。

充填剤の活性はこの第二の極大の高さとその位置より評価できる。活性の高い充填剤では極大の高さは高く、位置は低伸張側にシフトする。このシフトより流動速度定数が求められ、その温度変化より流動活性化エネルギーも求められる。充填剤は表面のゴムを固定するが、ゴム分の流動は配向によりむしろ早くなる。

可塑剤及び反応性オリゴマー配合 NBR 加硫物の応力—ひずみ挙動

稲垣慎二，尾之内千夫，岡本 弘，古川淳二
ゴム協会誌
52, 778~783 (昭 54)

可塑剤としてジオクチルフタレート、ジトリデシルフタレートなど、反応性オリゴマーとしてステレン— CCl_4 オリゴマーを用い、NBR に配合しその軟化効果を配合物の応力—歪曲線から調べた。いずれの場合も筆者のゴム状弾性式に合致し、一次網目 ν と二次網目効果またはムーニー・リブリン C_2 項を求める。その結果可塑剤配合では ν への影響は小さく C_2 への効果が大きい。

すなわち、可塑剤量を多くすると C_2 はほとんどゼロに近ずき、二次網目がなくなる。すなわち可塑剤添加によりセグメントが薄すまるだけでなく可塑剤がセグメントに強く溶媒和して二次網目を著しく減少させる。一方、反応性オリゴマーでは ν が増加して一次網目をつくることが判った。また二次網目も増加するが、これは反応性オリゴマーがゴムに結合し、ゴムの極性を著しく高めるためと思われる。

Stereoselective and Asymmetric- Selective Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride

今西幸男
J. Macromol. Sci. -Chem.
A13, 673~693 (昭 54)

α -アミノ酸 N-カルボキシ無水物 (NCA) の生長反応における対掌体識別を適当なモデル反応を用いて研究した。従来考えられていたことに反して、掌性のアミンの NCA に対する求核的付加反応における対掌体識別は、アミン、NCA、そして溶媒の構造や性質に強く依存した。

活性化 NCA 型機構による重合においては、活性化 NCA の NCA への付加が対掌体選択的であることが初めて明かになった。さらに、掌性の前末端基が対掌体識別に関与することが明かになった。種々の型の対掌体識別へと導くような遷移状態の構造を提案した。

Intramolecular Reactions on Polymer Chains

今西幸男
Journal of Polymer Science:
Macromolecular Reviews
14, 1~205 (昭 54)

生体高分子の特徴を生かした機能性高分子の開発のためには、明確な性質を有するモデル化合物について、生体高分子の反応の特徴を定量的に研究する必要がある。

生体高分子の反応の特徴は、高分子鎖上での官能基の分子内協同作用であるとの観点から、多数の官能基を有するポリマーやオリゴマー、あるいは両末端に官能基を有するオリゴマーにおける分子内反応について多くの研究が行われるようになった。本論文は、これらの研究をレビューしたものである。

研究の内容は、主として高分子鎖上の分子内反応に対する重合度効果に関するものであり、鎖状および環状のポリマーやオリゴマーについて、重合度効果がポリマー鎖

のコンホメーション性質や反応の種類に応じてどのように変化するかが検討されている。また、いくつかのポリマー鎖について、反応の性質を考慮しながら、鎖の静的および動的な性質が計算によって予測され、これと実測の結果とが対比されている。こうして分子内反応の制御により、高分子の機能を制御することができた。

生体高分子 — 分子機械としてのヒト

今西幸男
講座・現代の医学
2, 71~89 (昭 54)

ヒトは生体高分子を最小の基本単位とする分子機械であり、生体高分子に植え込まれた指令に従って、生体高分子の相互作用に基づくエネルギーの取り込み、変換、およびその利用によって生命活動という一種の化学反応回路を実現する分子機械である、という考えをまず明かにした。そしてヒトを分子機械に見立てて、その最小部品である核酸と酵素について、そしてホルモンの例によって生体高分子の集合体としての機能や、機能に及ぼす生体膜環境のかかわりあいについて述べた。

親イオン性物質のしくみを生かしたモデル化化合物の合成

今西幸男
化学
34, 266~271 (昭 54)

分子設計の立場からする機能性高分子の開発について、(1)高分子化合物は能動的化学機能をもち得る素材であり、(2)高分子化合物は1個の分子中に多数の基本的情報を仕込むことができ、しかもそれらの分子内協同によって新規機能を生み出せるものであること、そして(3)分子内協同作用は高分子の一次構造や高次構造を規制することにより調節できる、という諸点を踏まえた上で、(4)生体高分子を手本としてその特徴を生かした合成高分子を作り上げる必要のあることを解説した。

このような立場からの生体モデル高分子の合成例として、選択的金属イオン錯化能力をもつ環状ヘキサペプチドの合成と、有機溶媒中で金属イオン錯化能力をもつキレート樹脂の合成について説明した。

ポリマーやオリゴマーが関与する反応における立体規制

今西幸男
化学と工業
32, 408~406 (昭 54)

特定の構造をもつ物質とだけ反応したり、特定の構造をもつ物質だけを作り出す「立体規制」反応が、なぜポリマーが関係するとうまく進むのかということについて、できるだけ多くの例をあげて説明した。また、ポリマーだけでなくオリゴマーや分子集合体による立体規制についても説明した。

解説された立体規制反応例は、(1)ポリ(α-アミノ酸)を触媒とする不斉合成、(2)コレステリック液晶の配向場における不斉クライゼン転位、(3)光学活性ポリマーに担持した金属触媒による不斉合成、(4)環状オリゴマー(環状ペプチド、クラウンエーテル、クリプタンド等)による不斉選択的包接作用、等である。

Computer Simulation of the Intramolecular Electron Transfer in $\text{PI}(\text{CH}_2)_n\text{PI}^\cdot$ and $\text{PI}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{PI}^\cdot$ Systems

穴戸昌彦, 島田喜代男
Macromolecules
12, 792~795 (昭 54)

$\text{PI}-(\text{CH}_2)_n-\text{PI}^\cdot$ と $\text{PI}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PI}^\cdot$ の二つの系での分子内電子移動速度を、動的モデルによってシミュレートした。この動的モデルでは分子内電子移動速度が、移動に適したコンホメーションとそれ以外のコンホメーションとの動的平衡によって決っているとし、移動に適した両端が接近したコンホメーションの平衡分率を計算することによって移動速度を推定した。

両端のPI基(PI=フタルイミド基)が7 Å以内に近づいた時電子移動が起ると仮定すると、 $n=7-14$,あるいは $m=2-4$ の範囲で実験値と良い一致が見られた。

Proximity and Orientation Effects on the Intramolecular Reaction between a Pair of Terminal Groups Connected by a Poly(methylene) Chain

穴戸昌彦, 島田喜代男
Macromolecules
12, 790~792 (昭 54)

ポリメチレン鎖で結ばれた二つの官能基間の距離と配向が反応におよぼす影響を、 $\alpha N-(CH_2)_n-\alpha N$ 系をモデルとして調べた($\alpha N=\alpha$ -ナフチル基)。n=8-16の分子のコンホメーションを回転異性体モデルで計算し、各コンホメーションにおける反応確率を計算した。反応確率としては(1)反応球モデル、(2)距離だけに依存するモデル、(3)距離と配向との両方に依存するモデルの三種を考え、結果を比較した。その結果配向効果はn=8の時は著しいが、それ以上の鎖長ではほとんど無視できるとわかり、普通は(1)の反応球モデルを用いて計算すれば十分であることがわかった。

Static and Dynamic Studies on the End-to-End Intrachain Energy Transfer on a Polysarcosine Chain

穴戸昌彦, 今西幸男, 東村敏延
Macromolecules
12, 975~980 (昭 54)

一端に β -ナフチルアミド基、他端にダンシル基をもつ種々の重合度のポリサルコシンが合成され、エタノール溶液中でナフチルからダンシルへの分子内エネルギー移動が調べられた。サルコシン単位の数nが7以下の短い鎖ではエネルギー移動効率は0.9以上になったが、鎖長が長くなるとともに効率は減少した。しかしn=60の長鎖ポリマーでもなお0.3の効率が見られた。これらの結果を説明するため、静的および動的エネルギー移動の二つの機構が提案された。静的機構による移動効率をコンホメーション計算によって推定し、動的移動効率をナフチル基の蛍光減衰速度から計算し、両者の和をとると実測の全移動効率と良い一致が見られた。

Nature of the Chemical Reaction Path

福井謙一
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas
98, 75~78 (昭 54)

実験化学における軌道概念の重要性を、それが化学反

応経路の本性の説明に役立つことをもって明らかにした。

特定の軌道の相互作用のもつ大きい役割は、多くの精密な理論計算においても実証されているところである。
"intrinsic reaction coordinate"の数学的記述は、反応経路の定量的且つ非経験的理解において極めて有効であり、化学反応のエルゴード図や絶対反応速度の計算への応用性を示唆した。

Electronic Properties of Pure and Doped Polyacetylenes

山辺時雄, 田中一義, 寺前裕之, 福井謙一
今村 詮, 白川英樹, 池田朔次
J. Phys. C. Solid State Phys.
12, L257~L262 (昭 54)

純ポリアセチレンの電子状態を一次元tight-binding LCAO-SCF-MO法で計算した。電子供与体または電子受容体によってドーブされたポリアセチレンの電導性の大きい変化は、本質的には、ポリアセチレンの最高被占軌道から最低空軌道への電子の移動によってもたらされることが明らかになった。

The Electronic Structures of Cis-Polyacetylene

山辺時雄, 田中一義, 寺前裕之, 福井謙一
Solid State Commun.
29, 329~333 (昭 54)

cis - ポリアセチレンの可能な2つの構造の電子状態を、CNDO/2法を用いてtight-binding LCAO/SCF/MO計算で明らかにした。単一格子当りの全エネルギー、 π 結合次数ならびに原子間相互作用エネルギーを両構造に対して算出した結果、cis-transoid型が安定であることが予想された。炭素-炭素原子間距離が均一であると考えた仮想的構造の場合にも、cis-transoid型が安定であることを示した。

Stability of Crown Ether Complexes; A MO Theoretical Study

山辺時雄, 堀 憲次, 赤木和夫, 福井謙一
Tetrahedron
35, 1065~1072 (昭 54)

CNDO/2法を用いた計算によって、クラウンエーテルならびにその金属錯体の態様をみた。18-クラウン-6ならびに12-クラウン-4について、計算結果

と光電子スペクトルは一致した。クラウンと金属イオンの軌道相互作用は、錯形成における電荷移動が重要な因子であることを示した。環収縮による不安定化エネルギー(〜0.5 eV)は、錯形成エネルギー(5〜8 eV)に比較して非常に小さかった。錯化合物の安定性は、金属イオンと錯化合物の水和状態を考察することによって説明され、金属イオンのクラウンエーテルに対する選択性における水和の効果が大きいことを示唆した。

Electronic Structures of S_8^{2+}

田中一義, 山辺時雄, 寺前裕之, 福井謙一
Nouveau J. Chim.
3, 379~384 (昭 54)

S_8^{2+} ならびに Se_8^{2+} の電子状を半経験的 ASMO-SCF 計算によって行った。両者とも transannular の p/σ 結合性が著しかった。また、 S_8 , Se_8 , S_4N_4 ならびに As_2S_4 について、平面構造からのずれの方向について詳細に検討した。

Template-directed Synthesis of Oligonucleotide. Part 3.

Condensation of Nucleotides in the Presence of Nucleic Acid Base-binding Cross-linked Poly(4-vinylpyridine)

清水剛夫, 村上 章, 小西良幸
J. Chem. Soc. Perkin I.
1979, 20~25 (昭 54)

架橋構造を有するコポリ(4-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン)と9-(2-ハロゲノエチル)アデニンの反応により、アデニンを側鎖に有するカチオン性ポリヌクレオチド類似化合物を合成した。この化合物はヌクレオチドと強い相互作用を示した。相互作用は、アデニンと相補的なウリジンヌクレオチドに対して高い選択性があった。水溶液ならびにピリジン溶液系で、このポリヌクレオチド類似化合物を用いてヌクレオチドのアフィニティクロマトグラムを行なった結果、ウリジル酸に対する大きい選択性を示した。純化学的に非酵素系で、このポリヌクレオチド類似化合物を鋳型に用いて、ヌクレオチドの縮合を行なった結果、水を溶媒とした系では26~40%の選択性でもって、ピリジンを溶媒とした系では33~44%の選択性でもって、鋳型分子の側鎖のアデニンに相補的なウリジル酸オリゴマーが得られた。

Synthesis of Poly(4-vinyl-1,4-butyrolactone-co-cyanoethylene)

清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸, 藤本 博
Polymer J.
11, 607~611 (昭 54)

4-ビニル-1,4-ブチロラクトンとシアノエチレンのラジカル共重合をAIBNを開始剤として行なった。50℃の塊状重合において、反応性比は、 $r(4\text{-ビニル-1,4-ブチロラクトン}) = 0.004$, $r(\text{シアノエチレン}) = 4.4$ であった。また、ラジカル反応性指数ならびにフロンティア電子密度を理論的に求め、この共重合体の微細構造を考察した。この共重合体から得られる膜の機能に関して予備的結果を得た。

Template-directed Synthesis of Oligonucleotides. Part 4.

Condensation of Nucleotides in the Presence of Nucleic Acid Base-binding (4-Vinylpyridine-Styrene) Copolymer in Homogeneous Solution

清水剛夫, 村上 章, 小西良幸
J. Chem. Res.
1979(S), 232~233 (昭 54)
1979(M), 2751~2766

核酸塩基を側鎖にもつ有機溶媒に可溶のカチオン性ポリヌクレオチド類似化合物を、コポリ(ビニルピリジン-スチレン)と、ω-ハロゲノアルキル核酸塩基誘導体の反応によって得た。これを鋳型分子に用いて、ピリジン溶液中でヌクレオチドの鋳型縮合を行ない、鋳型分子の核酸塩基に相補的な塩基成分をもつオリゴヌクレオチドの合成を試みた。鋳型分子として、アデニンをもつ側鎖長2のものを用いた場合、79%の選択率で、またウリジンをもつ側鎖長3のものを用いた場合、51%の選択率で、それぞれオリゴウリジル酸とオリゴアデニル酸が得られた。ヘテロな成分のオリゴマーは、いずれも5'-末端が鋳型分子の核酸塩基成分と相補的な塩基のものの方が多かった。

Synthesis of cationic cyclo-oligo (ethyleneadenine)

清水剛夫, 加納武司, 村上 章, 山名一成
Nucleic Acids Res.
S6, 57~60 (昭 54)

主鎖にアデニン環をもつカチオン性の環状化合物を、9-(2-ブロモエチル)アデニンの固相熱重合によって容易に得られることを明らかにした。連鎖成長は、アデニンの(N-9) → (N-1), ならびに (N-9) → (N-7) と進化した。微細構造については、nmr を用いて、新規に合成した数種のモデル化合物と対比して決定した。この主鎖にアデニン環をもつカチオン性の環状化合物は、ヌクレオチドやポリヌクレオチドと、きわめて強い相互作用をした。

高分子イオン場の特徴とその応用

清水剛夫, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
36, 101~114 (昭 54)

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場を与える。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、高分子光増感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。

The Ionic Field Effect of Polyelectrolytes on Apparent Dissociation Constants of Nucleophiles and Electrophiles

清水剛夫, 南蘭純二, 赤井保夫, 千葉 尚
J. Chem. Res.
1979(S) 348~349 (昭 54)
1979(M) 4019~4034

水溶液中の求核試薬ならびに求電子試薬の酸解離定数に与える高分子電解質の効果を、UV 滴定法, pH 滴定法, nmr 滴定法による測定によって明らかにした。アニオン性高分子電解質はそれらの pKa 値を増大させ、カチオン性高分子電解質はそれらの pKa 値を減少させた。詳細な検討の結果、アニオン性高分子電解質は、そ

れらの試薬に電子を流し込み、一方、カチオン性高分子電解質はそれらの試薬から電子を引き出していることが明らかになった。一般に、電子の流れ込みの結果として、求核試薬の求核性と求電子試薬の求電子性の変化がよく説明されることを明らかにした。

Syntheses of Cationic Mononucleotide Analogs and Their Interaction with Polynucleotide and Polynucleotide Analogs

清水剛夫, 村上 章, 山名一成, 小西良幸
Bull. Chem. Soc. Jpn
52, 3362~3365 (昭 54)

カチオン性モノヌクレオチド類似体が、核酸塩基ならびに 5'-ハロゲン-5'-デオキシヌクレオシドの四級化反応によって合成された。これらの化合物は、負電荷をもつポリヌクレオチドやポリヌクレオチド類似体と、核酸塩基間相互作用を示した。相補の塩基間の相互作用は他の塩基間相互作用より大であった。これらの結果は、ポリヌクレオチドやポリヌクレオチド類似化合物のもつアニオン性の環境が、核酸塩基間の相補的な相互作用に寄与していることを示唆するものである。

非剛体粒子分散系のレオロジー的性質

松本孝芳, 福本重文, 小野木重治
日本レオロジー学会誌
7, 183~186 (昭 54)

種々の程度に架橋されたスチレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子分散系の定常流特性、線形及び非線形動的粘弾性を、円錐-円板型ワイセンベルグレオゴニオメータを用いて測定した。分散系内で粒子は架橋度に応じて膨潤している。平衡膨潤状態に達していない粒子分散系のレオロジー的性質は、隣接粒子間の境界層の状態に強く依存し、粒子の架橋度が低い程、分散系の貯蔵 G' 及び損失剛性率 G'' は高くなる。これらの分散系の非線形動的粘弾性が剛体粒子分散系のそれと比較され、次の結果を得た。ひずみの増加につれて、剛体粒子分散系では G' , G'' ともに同じように低下するが、膨潤粒子分散系では、 G' は低下するが G'' は余り変化しない。

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
日本化学繊維研究所講演集
36, 71~79 (昭 54)

近年になって, 高分子液体の非線形粘弾性の研究は, 理論および実験の両面において著しい進歩を遂げた。非線形粘弾性を記述する構成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。本研究においては, 最近のレオロジー理論(構成方程式)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検討した。応力成長, 断続流動および定常流停止後の応力緩和について検討した結果, 次の結論が得られた。緩和時間と緩和強度がひずみ速度に依存する形の構成方程式(RRモデル)および緩和強度のみがひずみに依存するモデル(Sモデル)は, 実験結果の多くをかなり良く記述する。緩和時間と緩和強度が応力に依存するモデル(SiSiモデル)に対しては, 結論を出すまでまだ検討を要する。

Studies on the Nature of Propagating Species in Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether by Iodine

大島利行, 広川能嗣, 東村敏延
Polymer J.
11, 471~476 (昭 54)

ヨウ素によるイソブチルビニルエーテルの重合における分子量分布(MWD)および重合速度に及ぼす添加塩の効果, 共通塩として $(nBu)_4NI_3$ を用いて検討した。塩化メチレン中, $0^\circ C$ で生成したポリマーのMWDはブロードであった。それに対し塩の添加量の増大とともに生成ポリマーの高分子量部が減少し, MWDは四塩化炭素中で得られたポリマーのMWDと似たものとなった。

重合速度は塩の添加量とともに減少し一定値に近づいた。これらの結果より, 塩化メチレン中では迅速な相互変化を伴う解離状態の異なる二種の生長種の存在を結論した。

Synthesis of *p*-Methoxystyrene—Isobutyl Vinyl Ether Block Copolymers by Living Cationic Polymerization with Iodine

東村敏延, 三橋正和, 沢本光男
Macromolecules
12, 178~182 (昭 54)

p-メトキシスチレン(pMOS)のリビングカチオン重合の最適条件を確立し, 新規のブロックコポリマーの合成を行なった。ヨウ素を触媒として低温($-15^\circ C$)で, 無極性溶媒(CCl_4)中あるいは共通イオン塩($(n-C_4H_9)_4NI$)の存在下(生長末端のイオンの解離抑制)極性溶媒(CH_2Cl_2)中において長寿命の生長種が得られた。この条件下で完全に重合したpMOS溶液にイソブチルビニルエーテル(IBVE)を添加したところ, 新しいブロックコポリマー, ポリ(pMOS-*b*-IBVE)が生成した。生成ブロックコポリマーを解析したところ, 非解離状態のリビングポリ(pMOS)が有効なブロック共重合を行なうために必須であることが分かった。

Stopped-Flow Study of the Cationic Polymerization of Styrene Derivatives. 4. Polymerization of *p*-Methoxystyrene by Superacid Initiators

沢本光男, 東村敏延
Macromolecules
12, 581~585 (昭 54)

超強酸開始剤(CF_3SO_3H , CH_3COCIO_4)による*p*-メトキシスチレンのカチオン重合をストップドフロー/ラピッドスキャン分光法により調べたところ, $(CH_2Cl_2)_2$ 中, $30^\circ C$ において 380 nm に中心をもつ生長種による吸収が検出された。この吸収は急速に増大して $20-40$ ミリ秒後に極大に達したのち減少した。これと対応してモノマーもミリ秒のスケールで消費された。これらのデータより生長および開始速度定数(それぞれ k_p , k_i)を算出した。 k_p は $5.4 \times 10^4 - 1.3 \times 10^5\text{ M}^{-1}\text{ S}^{-1}$ であり, 他の触媒を用いた場合より大であった。 k_i および開始効率は k_p より開始剤依存性が大きく次の順序となった。 $CH_3COCIO_4 \gtrsim CF_3SO_3H \gg SnCl_4 \sim BF_3O(C_2H_5)_2 \gg CH_3SO_3H > I_2$ 。超強酸触媒の特徴として生長種を

迅速かつ効率良く生成することが結論される。

$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ / CCl_4 混合系あるいは $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ / 共通塩系での重合においては k_p の値が異常に大きく, “見えない生長種” が存在することを提唱した。

Catalytic Difference between Oxo Acids and Metal Halides in the Cationic Oligomerization of Styrene

東村敏延, 日座 操, 長谷川 洋
Macromolecules
12, 217~222 (昭 54)

スチレンのカチオンオリゴメリゼーションにおいて, 触媒の対イオンを選ぶことにより, 生成オリゴマーの分子量と構造を規制できる。オキソ酸 (例 AcClO_4) はベンゼン中 70°C でスチレンの不飽和二量体を主として生成するが, ハロゲン化金属触媒では三量体 (BF_3OEt_2 ベンゼン中) 及び四量体 (SnCl_4 または EtAlCl_2 , ベンゼン中) を主とするオリゴマーを生成した。生成物の分子量分布より移動定数比 (R_{tr}/R_p) が求められた。オキソ酸による R_{tr}/R_p はハロゲン化金属のそれよりも大きく, 鎖長に依存しないことが明らかとなった。ハロゲン化金属による R_{tr}/R_p は, 長い鎖長の R_{tr}/R_p と短い鎖長の R_{tr}/R_p では異なった。このような触媒作用の違いが, 生長カチオンと対イオンの相互作用の違いによって説明された。

Cationic Oligomerization of Methylstyrenes: Effects of the Methyl Group and Catalysts on Product Distributions

東村敏延, 日座 操, 長谷川 洋
Macromolecules
12, 1058~1061 (昭 54)

o-, m-, 及び p-メチルスチレンの酸触媒によるオリゴメリゼーションにおいて, 生成オリゴマーの分子量分布及び構造に及ぼす反応条件と核置換メチルの置換位置の影響が検討された。無極性溶媒中, オキソ酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ のように対アニオンに酸素を含むプロトン酸) による重合では二量体が主として得られ, 極性溶媒中では分子量の高いオリゴマーが得られた。一方, ハロゲン化金属触媒では, どちらの溶媒においても, 分子量の高いオリゴマーが生成した。無極性溶媒中, オキソ酸では鎖状不飽和二量体が生成するのに対して, オキソ酸でも極性溶媒による反応や, ハロゲン化金属による重合では,

鎖状二量体と環状二量体の混合物が得られた。一般にメチルスチレンは, スチレンにくらべ, 分子量の高いオリゴマーが生成することが明らかとなった。以上の結果を生長炭素カチオンと対アニオンの相互作用に基づいて考察した。

Linear Dimerization of 1-Phenylbutadiene by Acid Catalysts

J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
東村敏延, 長谷川 洋

超強酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 及びそれらの誘導体 (AcClO_4) 及びハロゲン化金属触媒である BF_3OEt_2 による 1-フェニルブタジエンの二量化反応を試みた。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を触媒として, 無極性溶媒中, 70°C , 低モノマー濃度で重合すると, 75~80% の収率で鎖状不飽和二量体が得られた。得られた二量体は, 1, 7-ジフェニル-5-メチル-1, 3, 6-ヘプタトリエン (主成分) と 1, 5-ジフェニル-1, 3, 6-オクタトリエンの混合物であった。一方, ハロゲン化金属触媒である BF_3OEt_2 では, 生成物は主鎖に環状構造を有するオリゴマーとなり, 鎖状二量体は得られなかった。このような, 1-フェニルブタジエンの二量化反応における超強鎖とハロゲン化金属の重合挙動の違いが, 両者から生じた対アニオンと生長カチオンの相互作用の違いに基づいて説明された。

Monomer-Isomerization Oligomerization of 2-Ethyl-1,3-Butadiene by Acid Catalysts

東村敏延, 長谷川 洋
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
17, 2439~2446 (昭 54)

2-エチル-1, 3-ブタジエン (2EBD) の超強酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) 及びその誘導体 (AcClO_4) によるオリゴメリゼーションで, 2EBD は重合に先立って, 3-メチル-1, 3-ペンタジエン (3MPD) に異性化し, その後, 3MPD オリゴマーを生成した。このような「モノマー異性化オリゴメリゼーション」は重合中生成してくる異性化モノマー 3MPD の検出及び生成オリゴマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルによる構造等より確認された。一方, ハロゲン化金属触媒である BF_3OEt_2 による重合では, 2EBD は異性化することなしに重合し, 2EBD オリゴマーが得られた。超強酸によるモノマー

異性化は無極性溶媒中、高い反応温度で促進され、極性溶媒中、低温では抑制された。

このような挙動より、2 EBD のモノマー異性化は、超強酸から生じた対アニオンが、2 EBD カチオンと相互作用の強いイオン対を形成し、モノマー付加を抑制するとともに、2 EBD カチオンの β -H を脱離させ、3 MPD を生成するという反応機構が提案された。

Oligomerization of Styrene Catalyzed by Perfluorinated Resinsulfonic Acid(Nafion-H)

長谷川 洋, 東村敏延
Polymer Journal
11, 737~743 (昭 54)

固体超強酸(Perfluorinated Resinsulfonic Acid : Nafion-H)及び対応する可溶性触媒($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)によるスチレンのカチオンオリゴメライゼーションにおいて、触媒の反応性及び生成オリゴマーの分子量分布が比較された。無極性溶媒中($50^\circ \sim 70^\circ\text{C}$)、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ による重合では二量体を主成分とするオリゴマーが生成するのに対して、Nafion-Hでは二量体から六量体までの分布を有するオリゴマーが得られた。

固体超強酸としてNafion-Hは以下の特徴を有している：(1)使用後の触媒は触媒活性の低下なしに再使用できる、(2)従来のイオン交換樹脂よりも大きな活性(10倍)を有している、(3)重合に際して溶媒の極性が重合速度や生成物の分布に影響を与えない、(4)芳香族溶媒と容易にフリーデル・クラフツ反応し、スチレンとの1対1付加物を生成しやすい。

Stereochemistry in Cationic Polymerization of Alkenyl Ethers. II. Formation of Poly(β -Substituted Vinyl Ether)s with Erythro-Meso Structures

広川能嗣, 東村敏延, 松崎啓, 瓜生敏之
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
17, 1473~1481 (昭 54)

$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるプロペニルエーテルの重合では得られていないエリスローメソ構造をもつポリマーを合成し、そのポリマー構造を ^{13}C NMR スペクトルにより検討した。トルエン中、 0°C で $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 錯体を触媒として得られたポリ(エチル-シス-プロペニルエーテル)がエリスローメソ構造からなり、

立体規則性が高いことを明らかにした。さらに同条件下でシス-2-クロロビニルエチルエーテル、シス-ブテン-2-メチルおよびエチルエーテルなどもエリスローメソ構造のポリマーを生成した。一方、これら4つのモノマーは -78°C で $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ を触媒に用いるとスレオメソ、ラセミ(そして稀にエリスローメソ)構造をもつ無定形ポリマーを生じた。それに対し、トランス異性体はいずれも -78°C で $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によりスレオメソ構造からなる(エリスローメソ構造を全く含まない)立体規則性ポリマーを生成した。

Stereochemistry in Cationic Polymerization of Alkenyl Ethers. III. Effect of the Alkoxy Group on the Steric Structure of Polymers

広川能嗣, 東村敏延, 松崎 啓
川村時治, 瓜生敏之
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
17, 3923~3931 (昭 54)

アルケニルエーテルのカチオン重合におけるポリマーの立体構造に及ぼすアルコキシ基の効果を検討した。トルエン中、 -78°C 、 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による重合で、比較的立体効果の小さなアルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ベンジロキシ)を有するトランスプロペニルエーテルはスレオメソ構造からなる立体規則性ポリマーを生成し、対応するシスモノマーはスレオメソとラセミ構造からなる非立体規則性ポリマーを生じた。これに対し、かさ高いアルコキシ基(イソプロポキシ、Sec-ブトキシ)を有するプロペニルエーテルの重合では、トランス異性体がスレオメソとラセミ構造からなる非立体規則性ポリマーを生じ、シス異性体はエリスローメソ構造からなる立体規則性ポリマーを与えた。これらの結果より、かさ高いアルコキシ基の場合生長末端とモノマーのアルコキシ基の立体反発がポリマーの立体構造の規制に対して重要であることが明らかである。ポリマーの立体構造に及ぼす溶媒の極性の効果についても調べた。

The Effect of the Counter-anion on the Steric Structure of Poly(alkenyl Ether)s in Cationic Polymerization

広川能嗣, 東村敏延, 松崎 啓
川村時治, 瓜生敏之

Polymer Bulletin
1, 365~369 (昭 54)

プロベニルおよびブテニルエチルエーテルの重合を、トルエン中、 -78°C で種々の触媒を用いて行ない、ポリマーの立体構造に及ぼす対アニオンの効果を検討した。

トランスモノマーはスレオ-メソ構造からなる立体規則性ポリマーを生成し、その構造は触媒の種類に依存しなかった。一方、シスモノマーの重合においてはポリ(プロベニルエーテル)のスレオ-メソおよびラセミ構造の含量は触媒の種類に依存し、かさ高い β -エチル基をもつポリ(ブテニルエーテル)は依存しなかった。このような対アニオン効果の差を、 β 置換基のかさ高さの違いに基いて考察した。

Cationic Polymerization of Anethole and Its Model Reaction: A Stereochemical Approach to the Propagation Mechanism

東村敏延, 広川能嗣, 松崎 啓
川村時治, 瓜生敏之

Polymer J.
11, 855~862 (昭 54)

β -置換スチレンであるアネトールのカチオン重合の立体化学を、生長機構を解明する目的で研究した。モデル反応としてアネトールへのアセトアルデヒドジメチルアセタールの付加についても調べた。 ^{13}C NMRスペクトルにより、トランスアネトールは立体規則性ポリマーを生成し、シス異性体は生成しないことが明らかとなった。このことは、ポリマーの立体構造が重合条件よりむしろモノマーの幾何構造によって規制されていることを示すものである。一方、アセタール付加の立体特異性はあまり高くなく、トランスアネトールの最高の場合でも76%程度であった。これらの結果より、攻撃カルボカチオンの構造が生成物の立体構造の制御に対して重要な役割を果たしていることが結論される。

Polymerization of Phenylacetylenes. 8. Simultaneous Coordination and Cationic Polymerizations in the WCl_6 -Catalyzed Copolymerization of Phenylacetylene with Styrene

増田俊夫, 東村敏延
Macromolecules
12, 9~12 (昭 54)

WCl_6 を触媒とするフェニルアセチレンとスチレンとの共重合を研究した。クロマトグラフィーおよび分光学的分析によれば、生成物はポリ(フェニルアセチレン)とスチレン-フェニルアセチレン共重合体との混合物であった。共重合に及ぼす溶媒、還元剤および触媒の効果を検討した。実験結果よりポリ(フェニルアセチレン)は配位重合により、スチレン-フェニルアセチレン共重合体はカチオン重合により、均一系で同時に生成すると結論した。反応条件を適当に選択することにより配位重合およびカチオン重合のどちらか一方だけを進行させることが可能であった。

Polymerization of Phenylacetylenes. IX. Polymerization of β -Naphthylacetylene by WCl_6 and MoCl_5

大鳥利行, 増田俊夫, 東村敏延
Polymer J.
11, 805~811 (昭 54)

WCl_6 および MoCl_5 に基づく触媒による β -ナフチルアセチレンの重合を研究した。 WCl_6 , MoCl_5 の両者とも触媒活性が大であった。 WCl_6 で得られたポリマー〔ポリ(βNA)-W〕は可溶であり、その分子量9200という値は今までに報告された分子量の中で最高である。 MoCl_5 で得られたポリマー〔ポリ(βNA)-Mo〕はほとんど溶解しなかった。IRスペクトルおよび示差熱分析によればポリ(βNA)-Wはトランス構造に富み、ポリ(βNA)-Moはシス構造に富んでいた。

X線回折によりポリ(βNA)-Wは無定形、ポリ(βNA)-Moは結晶性であることが分った。ポリ(βNA)-Moの熱処理によりシスからトランスへの異性化が進行し、ポリマーはより可溶性となった。ポリマーの導電性および常磁性を検討した。

Polymerization of Phenylacetylenes. X. Polymerization of Diphenyl- acetylene by WCl_6 - and $MoCl_5$ -Based Catalysts

増田俊夫, 河合宏政, 大鳥利行, 東村敏延

Polymer J.

11, 813~818 (昭 54)

ジフェニルアセチレンの重合が検討された。反応は $0 \sim 90^\circ C$, 芳香族あるいはハロゲン化炭化水素中で行なった。使用した触媒は WCl_6 とテトラフェニルシズとの混合物 (W触媒) および $MoCl_5$, エタノール, トリエチルアルミニウムの三者の混合物 (Mo触媒) である。

W触媒によりジフェニルアセチレンの重合が円滑に進行して, 黄色の不溶性ポリマーが高収率で得られた。一方, Mo触媒は暗赤色の不溶性ポリマーを生じた。IRスペクトル, 示差熱分析およびX線回折により, 前者のポリマーはトランス構造に富み無定形であるのに対して, 後者はシス構造に富み結晶性であることが明らかとなった。ポリマーの導電性および常磁性についても調べた。

Hydration of Poly(phenylacetylene)s via Hydroboration

増田俊夫, 大鳥利行, 東村敏延

Polymer J.

11, 849~853 (昭 54)

ポリ(フェニルアセチレン)〔ポリ(PA)〕の主鎖の二重結合のハイドロボレーションによる水和を研究した。出発ポリマーとしては WCl_6 および $MoCl_5$ を触媒として得られる可溶で高分子量のポリ(PA)を用いた。

ハイドロボレーションは通常テトラヒドロフラン中, $50^\circ C$ で行なった。水和の反応率は約 70% に達した。

ポリ(β -ナフチルアセチレン)も同様に反応したが, ポリ(1-フェニルプロピン)は立体障害のため反応しなかった。ポリ(PA)からの生成物は, ポリ(PA)の非溶媒である酢酸エチル, アセトン, フェニルエタノールなどに可溶な白色粉末であった。生成物の UV, IR, ^{13}C NMR スペクトル等を調べた。

Structure and Properties of Lightly Crosslinked Crystalline Polymers Crystallized or Processed under Molecular Orientation

(Ryozo Kitamaru and Suong-Hyu Hyon)

北丸竜三, 玄 丞休

J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews

14, 207~264 (1979)(昭 54)

結晶性ポリマーは分子配向下で結晶化させるとか, 延伸, ローリングなど分子配向をとまう諸操作を加えると特殊な結晶構造をもち, 特性的な巨視的性質を示す。

本総説はこの問題について分子配向を強調し, 制御するため直鎖状ポリエチレン, イソタクトポリプロピレン, ポリフッ化ビニリデンなどに主として放射線照射により軽度の分子間架橋を導入した試料を用いて行なった主として著者らの研究結果を紹介している。

固体および複合組織体の高分解能 NMR

北丸竜三, 堀井文敬

高分子加工

28, 277~285 (昭 54)

(総説) 固体のNMRスペクトルは核間の磁気双極子-双極子相互作用のため極めて幅広くなる。したがって電子雲と静磁場との相互作用によって生じる分子構造に特性的なケミカルシフトはすべて覆いかくされ, いわゆる高分解能NMRスペクトルは普通では得られない。しかし比較的最近, 固体でも核間の双極子-双極子相互作用をきって高分解能NMRが可能な二三の手法が開発された。本総説はこの固体に対する高分解能NMRを多数の実験例をあげ解説している。

The Mechanism of Dyeing and Phase Structure of Nylon 6 Fiber by Broad-Line 1H NMR Spectroanalysis

北丸竜三, 堀井文敬, 小川和夫

安田 武, 奥野温子

Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,

57, 318~328 (昭 54)

ナイロン6繊維の染色プロセスを広巾 1H -NMRスペクトル解析により研究した。それぞれ異なった程度に染色された試料のスペクトルは, 試料の多相構造と関連して線巾が異なる広巾, 中間巾および狭巾の3つの成分に分割解析された。この3成分解析に於て, 染色による影

響は構造中の非晶成分に相当する中間成分及び狭巾成分に認められた。染色は主として形態の自由度の大きい高温でミクロブラウンセグメント運動をおこし得る非晶領域中で起こる。非晶成分に及ぼす染色の影響は、用いた染料の種類に依存し、分子鎖運動を高める場合と、逆に抑制する場合とがある。

高分子単結晶の中性子非弾性散乱による格子振動の研究

北丸竜三, 梶 慶輔, 山岸英雄, 飯泉 仁
原研施設共同利用研究経過報告書
G-9, 290~292 (昭 54)

ポリエチレン単結晶では分子鎖に平行な逆並進振動モード (antiparallel translational vibration mode) が約 50 cm^{-1} 付近に存在することが理論的に予想されている。しかし、このモードは赤外吸収およびラマン散乱には不活性であるため検出できない。

中性子散乱ではこのような選択則が存在しないので測定可能である。

原研のタンツボーデン型 3 軸スペクトロメータを用いてこのモードを検出することに初めて成功し、理論の予想がほぼ正しいことを証明した。

高分子の中性子散乱

北丸竜三, 梶 慶輔
高エネルギー研中性子源 (KENS) の建設
とそれによる中性子散乱

3, 94~109 (昭 55)

現在、筑波の高エネルギー研究所に於いて中性子散乱装置が建設されているが、これらの装置を用いて高分子のどのような研究が可能であるかを述べた。

小角中性子散乱では非晶構造、濃厚溶液、結晶性高分子固体中の分子鎖の形態等の研究が可能であり、非弾性中性子散乱では、高分子の側鎖緩和、結晶分散曲線などの研究ができる。また、中性子弾性散乱では高分子の溶液あるいは融液中の鎖セグメントの拡散運動、さらには結晶の融解機構の研究が可能である。

以上のことをこれまでの研究例を挙げて総説的に説明した。

Structure and Properties of Lightly Crosslinked Polyvinylidene Fluoride Crystallized from the Deformed Molten State

玄 丞然, 北丸竜三
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.,
57, 193~205 (昭 54)

軽度架橋ポリフッ化ビニリデンの高次構造と熱的性質に及ぼす変形の影響を×線回折と熱測定法により研究された。延伸試料の分子鎖形態は延伸温度と延伸比に大きく依存し、また融解状態で一軸延伸した場合、小角×線散乱により得られた長周期と散乱強度が延伸比が大きくなるにつれて増大することが確認された。これに対して、融点以下の高温で一軸延伸された試料は、長周期と散乱強度が延伸比の増大とともに減少した。さらに、融解状態で一軸圧縮した場合、斜方晶形の結晶面の特殊な面配向が現われるが、 β -形の結晶は殆んど現われなかった。

このような方法で調製された試料は、(200)結晶面が試料のフィルム面に平行に優先配向する。しかし、部分結晶状態で一軸圧縮あるいは二軸延伸した場合、(200)面配向は出現せず(010)及び(110)のような他の結晶面配向が現われた。

Electron Microscopical Investigation of Internal Structure of Polyethylene Fibers

島村 薫
J. Macromol. Sci.-Phys.
B16, 213~223 (昭 54)

ポリエチレン繊維内部構造の電子顕微鏡を用いた研究に、金デコレーション法が応用された。規則的に並びそしてX線小角散乱の子午線反射の出現に寄与する種々の型の結晶の位置が、得られた電子顕微鏡写真の光学変換法により説明された。金粒子の分布の解釈から、ラメラ間領域の平均的厚さが $40 \text{ \AA}$ 以下であると見積られた。

Setting Angle of Molecular Chains in Polyethylene Crystals

河口昭義, 小原正義, 小林恵之助
J. Macromol. Sci.-Phys.
B16, 193~212 (昭 54)

溶液から析出したパラフィン結晶中での分子鎖の setting angle を、電子回折図の光学変換から測定

した。溶液析出及び融液から結晶化したPE結晶，更に延伸PEのsetting angleがX線回折法により決定された。又，これらの試料の格子定数，パラクリスタル乱れ，微結晶の厚さ及びサイズが測定された。以上から，setting angleを増加させる因子は次の4つである。(1)分子鎖の折りたたみ，(2)結晶格子の不整，(3)格子定数の増加，(4)微結晶の厚さ及びサイズが小さいこと。

更にsetting angleの温度依存性も議論している。高温になればなるほど，setting angleは大きくなる。又，低温でもsetting angleは大きくなるが，その値は格子エネルギー極小化の理論から予言された値と比較された。setting angleの温度依存性は，結晶芯内でのstem segmentの形態変化という見地から解釈される。

ポリエチレン球晶の変形機構

島村 薫，村上昌三，辻 正樹，片山健一
日本レオロジー学会誌
7巻1号42～46(昭54)

高密度ポリエチレン延伸物のネッキング部を破断し，内部構造を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果，球晶の変形に関して，つぎの知見を得た。

(1) 球晶の変形挙動は延伸温度に大きく依存し，初期変形球晶の外形およびリボン晶の配向に特に顕著な延伸温度の影響が見られる。

(2) 100℃で延伸した場合には，元の球晶内のリボン状晶のネジレの周期は変形後のマクロフィブリルの太さに大きな影響を与えている。

(3) 0℃延伸物のマクロフィブリル間には太さ1～2μの非常に乱れを含む領域が存在する。

Observation of the Internal Lamellar Structure in Polyethylene Films by Nitric Acid Treatment and SEM Technique

田川高司，島村 薫
J. Ele. Microsc.
28, 314～315 (昭54)

ポリエチレンのインフレーション・フィルムを95%の発煙硝酸で，80℃で8時間処理を行い，洗浄乾燥後，液体窒素中で破断し，破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。machine方向に平行な破断面には，sheet-like構造の積み重なりよりなる“Piled-lamellae”が並んでいるのが見られ，machine方向に垂直な破断

面には，これらのラメラの面内での切断面が見られる。

“piled lamellae”やラメラ間のtie chainやtie fibrilが硝酸により切断され，フィルム内部の構造が現われていると考えられる。

Structural Changes of Polyethylene Single Crystal due to Electron Irradiation

河口昭義
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
57, 206～219 (昭54)

電子線照射によりポリエチレン単結晶マットの巨視的な体積は，低照射量領域では減少し，高照射量領域では増加する。測定されたマットの平均密度は体積の変化と対応しているが，X線により知られる結晶部の密度は単調に減少する。広角X線回折像と長周期小角散乱像は，照射量と共に弱くなり広がっていく。

電子線照射を受けた単結晶マットを低温でアニールすると格子間隔 d_{200} と半値幅は増加するが，ある温度以上でのアニールによりこれらは減少する。

電子線照射と，それに続くアニールによる結晶状態の変化は，ラメラ内とラメラ間の架橋に起因する(1)ラメラ内の分子配向の変化や(2)ラメラ間距離の減少や(3)結晶部に欠陥が生じることで説明される。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 37

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 37, 1980)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第37回講演集

昭和55年10月5日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行人 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

TEL (075) 761-2890

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 37

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan: Vol. 37)

October 1980