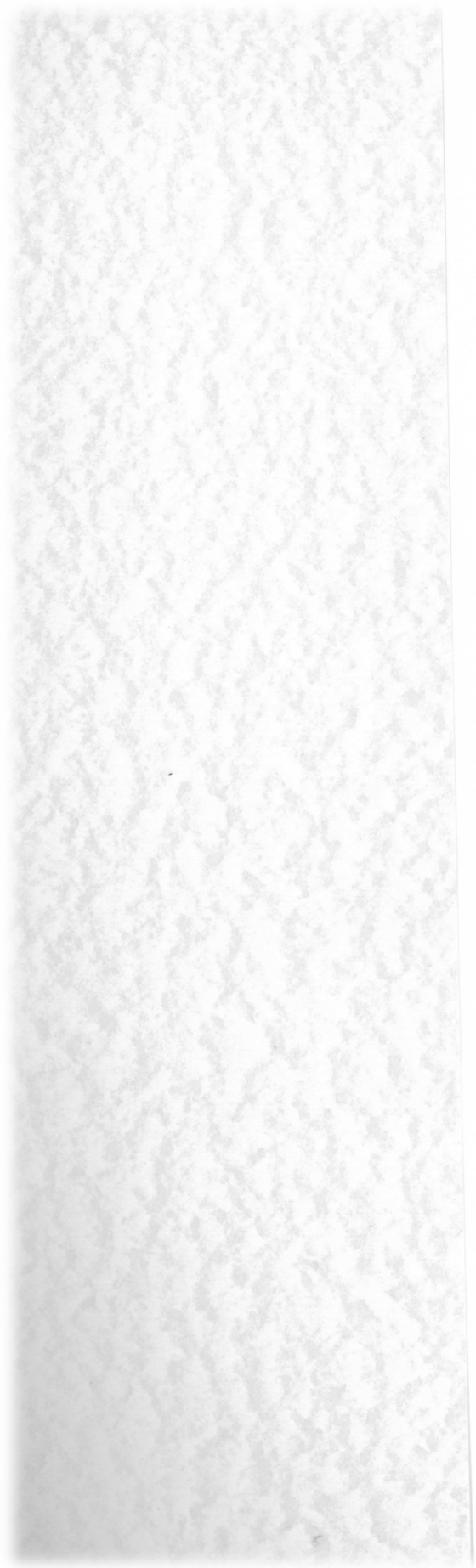


京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 3 9 集

昭 和 5 7 年 1 0 月



京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 3 9 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 39
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 39)

October 1982

昭 和 5 7 年 1 0 月

〔第39回講演会：日時・昭和56年10月20日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

ポリスチレンとポリブタジエン粒子から成るポリブレンドのレオロジー	(1)
京都大学工学部 高分子化学教室 京都大学環境保 全センター	○升 田 利史郎 小野木 重 治 来田村 実 信
異種高分子からなる三成分系溶液よりの光散乱	(13)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	○福 田 猛 稲 垣 博
高分子濃厚溶液の熱力学	(21)
京都大学工学部 高分子化学教室	○浜 田 文 将 中 島 章 夫
電荷移動錯体の関与する光重合(Ⅲ) — モノマーカチオンラジカルの反応性	(31)
京都大学工学部 高分子化学教室	○山 本 雅 英 後 藤 哲 哉 西 島 安 則
中性子散乱による高分子固体の低振動数領域の分子運動	(45)
京 都 大 学 化 学 研 究 所	○北 丸 竜 二 梶 慶 輔 浦 川 宏
京都大学原子炉	山 岡 仁 史 秋 吉 恒 和 小 野 正 義 松 山 奉 史 吉 田 不 空 雄
高分子固体，溶液の緩和スペクトル全域の擬網目論による解釈	(51)
東京理科大学 理 工 学 部	○古 川 淳 二
表面改質のための放射線グラフト重合	(59)
京都大学医用高 分子研究センター	○筏 義 人 鈴 木 昌 和
ホスフィン誘導体によるオリゴリボヌクレオチドの迅速合成	(71)
京都大学工学部 石油化学教室	○清 水 剛 夫 山 名 一 成 村 上 章
合成環状ペプチドをキャリアとする金属イオンの液膜輸送	(79)
京都大学工学部 高分子化学教室	○今 西 幸 男 木 村 俊 作
Mo およびW系触媒による置換アセチレンの高重合	(87)
京都大学工学部 高分子化学教室	○東 村 敏 延 増 田 俊 夫
高分子ラテックスの触媒作用について	(95)
京都大学工学部 高分子化学教室	○伊 勢 典 夫 大久保 恒 夫 石 渡 勉 丸 野 透 杉 村 睦 之
研究報告抄録	(115)

ポリスチレンとポリブタジエン粒子から成る ポリブレンドのレオロジー

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

1. 緒 言

一般に分散系とか複合系とか呼ばれている二つ, またはそれ以上の相から成る系のレオロジー的性質は, 単一相から成るものに比べて複雑である。そのような系のレオロジー的性質は, 各相自身の性質によっていることはもちろんであるが, 構成成分の組成, 相の形状, 分散の程度, 相間の相互作用などによって大きく影響される。粒子が高次構造を形成すると考えられる分散系や, ミクロ相分離を生じるようなブロック共重合体などのように, 測定の際外部から与える変形の程度によって, 内部構造が崩壊したり回復したりする系のレオロジー的性質はとくに複雑となる¹⁻⁴⁾。これらの系のレオロジー挙動には, 塑性流動, チキソトロピー, レオペクシー, 降伏値の出現, 非線形粘弾性などの複雑な現象をとまう。最近では, 素性のよく知れた粒子を用いたり, 内部構造の解析を十分行ったり, レオロジー測定上で種々の工夫をしたりして, これらの複雑な現象も徐々に明らかにされつつある^{5,6)}。一方では, 粒子の相互作用からの要因をできるだけ避けることのできる複合系を用い, 系が単に二相を形成するために生じるレオロジー的性質の変化だけを観測しようとする研究も重要である。我々は, この目的のために, ポリスチレン中に架橋したポリブタジエン粒子が分散した系についてのレオロジー的研究を行ってきた⁷⁻¹⁰⁾。この試料の特徴は, 球形粒子が個々に媒体中に分散し, 内部に粒子による高次構造をもたず, しかも外部から与える変形または流動によって相構造の崩壊も起らない極めて単純な分散系であるといえる。この種の系について我々が最近行った一連のレオロジー的研究の結果は, 球形高分子粒子が他の高分子液体中に分散し, 安定な二相系を形成したために生じるレオロジー的性質の変化をある程度普遍的に示していると考えられるので, その結果について要点をまとめて述べる。

2. 試料と測定

本研究で用いたポリブレンド試料は, ポリスチレンまたはポリスチレン溶液にポリブタジエン粒子を混合分散させたものである。ポリスチレン(P S)は, アニオン重合法で得られた分子量分布の狭い数種のものである。P Sの重量平均分子量 M_w , 数平均分子量 M_n 及びそれらの比 M_w/M_n を表1に示した。ポリスチレン溶液の調製に

表1 ポリスチレンの重量平均分子量 M_w , 数平均分子量 M_n 及び分子量分布 M_w/M_n

	M_w	M_n	M_w/M_n
3 L	5 6 6,0 0 0	4 7 1,0 0 0	1.2 0
2 L	1 4 7,0 0 0	1 2 1,0 0 0	1.2 1
6 L	5 5,4 0 0	4 5,2 0 0	1.2 3
L 8 3	4 0 1,0 0 0	3 0 3,0 0 0	1.3 3
L 8 4	1 7 0,0 0 0	1 3 3,0 0 0	1.2 8
L 6 2	6 7,0 0 0	5 5,0 0 0	1.2 2
L 5 9	2 5 1,0 0 0	1 8 6,0 0 0	1.3 5

* 京都大学工学部高分子化学教室

** 京都大学環境保全センター

用いた溶媒は、部分的に塩素化したジフェニル (KC5) である。ポリブタジエン (PB) 粒子は、その内部で架橋されており、表面に M_w 及び M_n がそれぞれ約 1.5×10^5 及び 6×10^4 の PS がグラフトされている。PB 粒子の電子顕微鏡写真を図 1 に示した。粒子の直径は平均約 250 nm であり、粒子の分布はほぼ均一であることがわかる。粒子の架橋密度は明らかではないが、塩化メチレン中で 1.16 倍 (長さ) に膨潤する。グラフトにした PS の粒子全体に対する重量分率 W_{ps} は約 0.3 である。この粒子と表 1 に示した PS あるいはその溶液とをブラベンダーミキサーあるいはホモジナイザーを用いて混合し、粒子含有率及び溶液濃度の異なる 19 種類の試料を調製した。これらの試料の組成は、図 2 に示した三次元図表で見ることができる。この図表には、本研究に用いた非希釈ポリスチレン及びポリスチレン溶液のものもプロットしてある (三次元図表の底辺部)。

動的粘弾性の測定には、二重円筒形レオメーターを用いた。測定温度範囲は 20 ~ 240 °C、周波数範囲は $1/2 \sim 1/1024$ Hz である。種々の温度で測定された貯蔵剛性率 $G'(\omega)$ 及び損失剛性率 $G''(\omega)$ の周波数依存性曲線は、時間-温度の重ね合せの原理に従って合成曲線とした。合成曲線の基準温度は、試料系列によって異なり、L 59 系では自由体積分率 $f = 0.0608$, L 83 系では $f = 0.0582$ となる温度、その他の系では 160 °C などである。

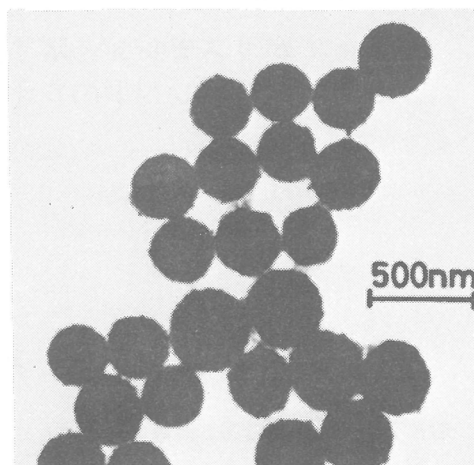


図 1 架橋ポリブタジエン粒子の電子顕微鏡写真

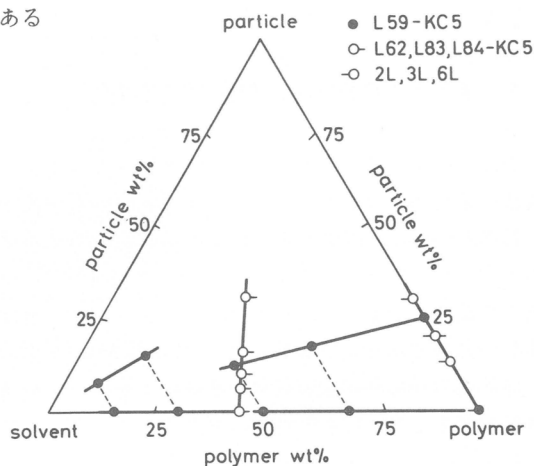


図 2 試料の組成に対する三次元図表

3. 結果と考察

3. 1 ポリブタジエン粒子の剛性率 G_p

図 3 には、レオバイブロンを用いて測定した粒子の成形フィルムの貯蔵剛性率 G' 及び損失剛性率 G'' が温度 T に対してプロットしてある。低温領域における黒丸で示した結果は、伸長変形によって求められた伸長複素弾性率 E^* から $G^* = E^*/3$ を用いて計算した G' 及び G'' の値である。伸長変形とせん断変形から求めた値は、転移領域でなめらかにつながる。115 °C 付近に PB 粒子にグラフトした PS のガラス転移による分散が観察される。この温度以上では、試料は流動を起こしフィルムの形態を保ち得なくなり、伸長変形による測定が不可能になる。低温側 (40 °C 以下) 及び高温側 (160 °C 以上) で、粒子の G' はそれぞれ 8×10^7 Pa 及び 4.3×10^5 Pa の値を示している。この転移温度

より低温側においては、ガラス状態にある PS の剛性率 (約 10^9 Pa) が粒子全体の剛性率に大きく寄与し、粒子は核を形成する架橋ポリブタジエンのそれよりも著しく高い剛性率を示す。一方、高温領域においては、粒子の剛性率は、核を形成する架橋ポリブタジエンの剛性率とそれにグラフトしている PS のそのの両者によって決定されると考えられる。また、図 3 の実験条件 (190 °C 以下, 35 Hz) で、粒子表面にグラフトした PS (分子量約 1.5×10^5) はゴム状態にあり、そのときの G' はからみ合いによる剛性率であり、約 2.1×10^5 Pa であると考えられる^{7,11)}。したがって、図 3 の 160~190 °C で粒子が示す G' の値 4.3×10^5 Pa は、架橋ポリブタジエンの G' よりも低いであろう。しかしながら、これら二つの剛性率の間には大きな差はなく、この粒子の W_{ps} が 0.3 程度であることから、核を形成する架橋ポリブタジエンの G' は高温側の粒子全体のそれに近いと考えられる。したがって、非希釈ポリスチレンに粒子を混合した系では、 4.3×10^5 Pa を架橋ポリブタジエン粒子の剛性率 G_p とし、ポリスチレン溶液に粒子を混合した系では、この粒子が溶媒中で 1.16 倍膨潤することを考慮して、 3.2×10^5 Pa を G_p とする。

3.2 温度依存性

図 4 には、L83 系の粘弾性関数の合成曲線を得るための移動係数 a_T の対数を測定温度と基準温度の差 $T-T_s$ に対してプロットしてある。図中の数字は各試料における粒子の vol % であり、実線は WLF 式¹²⁾

$$\log a_T = -8.86 (T - T_s) / (101.6 + T - T_s) \quad (1)$$

を表している。この図は、粒子含有率によって適当な基準温度 T_s を選ぶことによって粒子含有率の異なる系の移動係数が一本の曲線で表されることを示している。図には示さないが、L59 系及びマトリックス相が非希釈ポリスチレンである系 (2L, 3L, 6L 系) でも同様のことがいえる。このことは、自由体積分率の温度係数 α_f が粒子含有率によらないことを示し、その値は、 $4.82 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$ である。基準温度 T_s と Vogel 温度¹³⁾

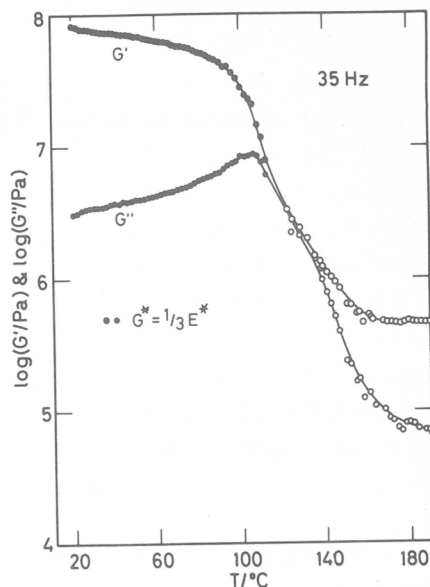


図 3 ポリブタジエン粒子の 35 Hz における貯蔵及び損失剛性率の温度分散

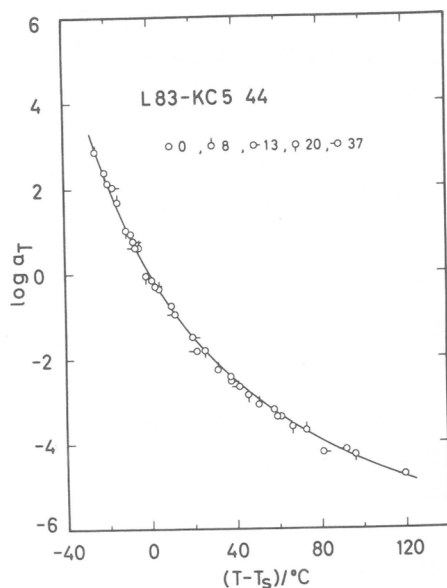


図 4 移動係数 a_T の温度依存性

T_0 (自由体積が見掛け上消失する温度) は、マトリックス相が非希釈ポリスチレンである場合を除いて、粒子含有率とともに大きくなる。

図5は、 T_0 をマトリックス中の高分子濃度 (wt %) W_2 に対してプロットしたものである。図中の数字は、分散粒子の vol % である。高分子濃度が低い領域では、粒子含有率とともに T_0 は高くなり、同じ温度では自由体積が減少する。一方、高分子濃度が高い領域では、 T_0 は粒子含有率に依存しなくなり、 $W_2 = 100$ (非希釈) で、温度が同じであれば、自由体積は粒子含有率にかかわらず一定である。

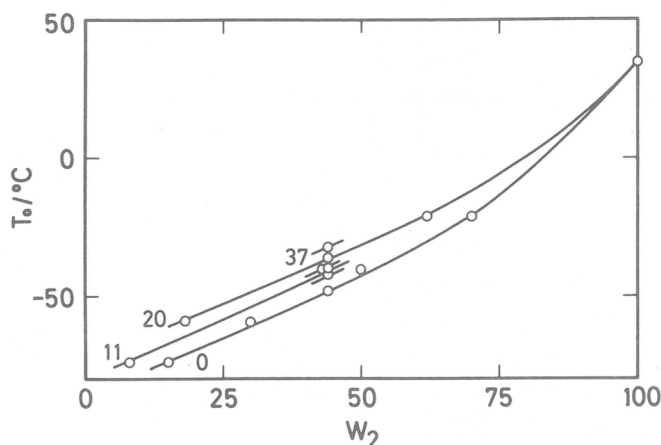


図5 Vogel 温度と高分子濃度の関係

3. 3 粘弾性関数 $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ の周波数依存性

図6には、L83の44.4 wt %塩素化ジフェニル (KC5) 溶液にPB粒子を種々の含有率で混合した系の貯蔵剛性率 G' の合成曲線を、

図7には、同じ系の損失剛性率 G'' の合成曲線を示す。図中の数字は混合した粒子の含有率を vol % で表したものである。前述のように、粒子含有率が異なる場合には、同じ温度では自由体積が異なるため、これらの図では等自由体積状態で比較してある。 G' の周波数依存性曲線は平坦なゴム状領域を示し、その高さは粒子含有率とともに高くなる。低周波数領域においては、粒子含有率の増加とともに第二平坦部を示すようになり、その高さは粒子含有率とともに増大し、より明瞭となる。 G'' 曲線は極大を示し、その位値は粒子含有率とともに低周波数側に移動する。粒子含有率の高い試料では、 G' 曲線の第二平坦部に対応して、 G'' 曲線の低周波数領域における傾きがゆるやかになっている。L59系及びマトリックス相が非希釈ポリスチレンである系の G' 及び G'' 曲線は、非希釈ポリスチレン系の

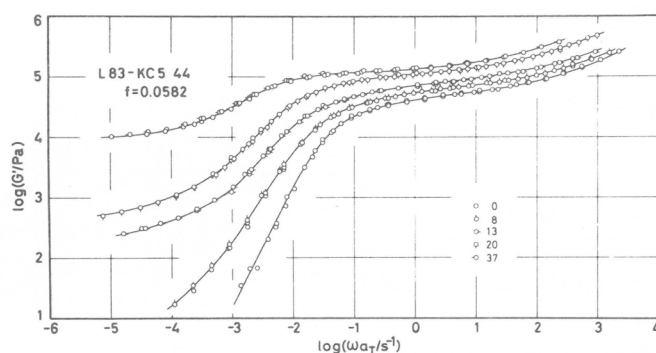


図6 L83系の等自由体積状態 ($f = 0.0582$) における貯蔵剛性率の合成曲線

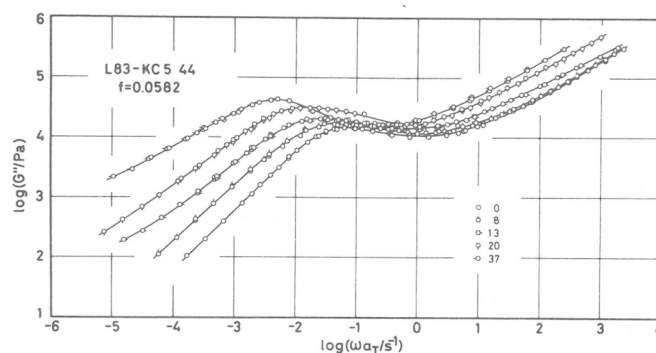


図7 L83系の等自由体積状態 ($f = 0.0582$) における損失剛性率の合成曲線

ゴム状平坦領域の高さが粒子含有率に依存しないという点を除いて、L83系と同様の特徴を示した。

ここで用いた分散粒子は、表面がグラフトされたPS鎖で覆われていること及びマトリックスが非希釈ポリスチレンまたはその溶液であることから、粒子間の凝集力は弱く、粒子の分散状態は良好であると考えてよい。このことは、非希釈ポリスチレン系の測定前後における電子顕微鏡観察から粒子の分散状態に変化がないこと、及び後述するように G' 及び G'' 曲線から独立に求めた緩和スペクトルが互いによく一致することからも支持される。

3. 4 ゴム状平坦領域の剛性率 G_e

マトリックス相中の高分子濃度が44.4 wt % (・印) 及び100 wt % (○印) である系の G' 対 ω (周波数) 曲線を下の式 (2) に従って積分することによって得られた¹⁴⁾ ゴム状平坦領域の高さ $G_e(\phi)$ (擬平衡剛性率) を、マトリックスの $G_e(0) = G_{eN}^0$ の値で規格化した値 $G_R (= G_e(\phi)/G_e(0))$ の対数を、粒子の体積分率 ϕ に対してプロットしたのが図8である。

$$G_e = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^a G''(\omega) d \ln \omega \quad (2)$$

ただし、 a は G'' が極大を示す周波数である。図中の曲線 (1) は、剛体球の懸濁液に対する Guth-Gold の式¹⁵⁾、曲線 (2), (3) 及び (4) は Okano の式¹⁶⁾ から計算したものである。曲線 (2) 及び (3) では、それぞれ前述の粒子の剛性率 $G_p = 4.3 \times 10^5$ Pa 及び 3.2×10^5 Pa を用いた。また、曲線 (2) では $G_e(0)$ として PS の値 2.0×10^5 Pa を、曲線 (3) では溶液の値 3.54×10^4 Pa を用いた。曲線 (4) は、粒子が剛体球 ($G_p = \infty$) であるとしたときのものである。曲線 (5), (6) 及び (7) は、それぞれ剛体球に対する Kerner¹⁷⁾、Mooney¹⁸⁾ 及び Einstein の式¹⁹⁾ から計算したものであり、以上の式は図中に示してある。

マトリックス非希釈ポリスチレンの場合には、粒子のマトリックスに対する相対的な硬さ (G_p/G_e) は2.2であり、実験値はPSの分子量によらずOkanoの式から得られた曲線(2)によく一致する。このOkanoの式は、マトリックスと分散相の弾性率が比較的近い油相へ水を分散させた系の動的粘弾性の解析にも使用されている²⁰⁾。しかし、マトリックスが溶液となり、粒子が相対的に硬くなる ($G_p/G_e = 9.0$ (ここでは $G_p = 3.2 \times 10^5$ Pa を用いた)) と、実験値は Okano の式よりはむしろ曲線 (1) とよく一致するようになることがわかる。曲線 (6) は、 ϕ が低い領域では実験値とよく一致するが、 ϕ が大きくなると実験値からのずれが大きくなる。曲線 (1) で示される Guth-Gold の式は、ブロック共重合体のゴム状平坦領域の高さの解析にも使用されている。

図9は、ゴム状平坦領域の高さ G_e をマトリックス相中のPSの濃度 ϕ (体積分率) に対してプロットしたものである。白丸は非希釈ポリスチレンL59及びその溶液の測定値であり、黒丸はそれらに粒子を分散させた系 (・印はマトリックス相中の高分子濃度44.4 wt %の系、†印は粒子の高分子に対する wt % が25、‡印は50である系) の測定値である。粒子がマトリックスに比べて相対的に硬くなると、ゴム状平坦領域の高さは前述のように Guth-Gold の式でよく表されたので、これらの

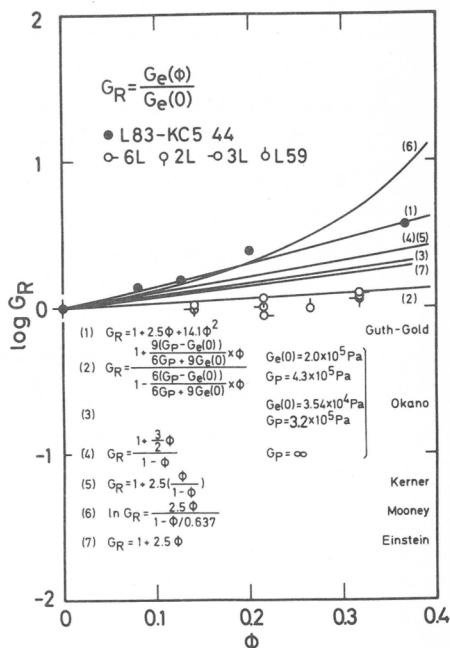


図8 換算剛性率 G_R と粒子の体積分率 ϕ との関係

系にもこの式を適用しようとして計算した値が図中の2本の破線であり、それぞれの黒丸の測定値に対応している。ここでは、マトリックス相中の高分子濃度 ϕ が変化するため、Kraus らが用いた式²¹⁾、

$$G_e(\phi, \phi) = \phi^2 (\rho / M_e) RT (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (3)$$

を使用した。 ρ 及び M_e は、マトリックス相中のPSの密度及びからみ合い点間分子量である。 ϕ が0.48よりも大きくなると、粒子混合系の G_e の実験値はGuth-Goldの式から計算した値よりも小さくなり、破線からのずれが生じる。 ϕ が0.71以上になると、 G_e の実験値はポリスチレン溶液のそれとほぼ同じ値をもつ。 $\phi = 0.48$ 及び0.71における粒子のマトリックスに対する相対的な硬さ(G_p/G_e)は、それぞれ6.6及び3.1である。このことから、粒子のマトリックスに対する相対的な硬さ(G_p/G_e)が6.6以上(図中の・印の系では9.0)で粒子は剛体球としての充填効果を示し、ゴム状平坦領域の高さは、Guth-Goldの式とよく一致するが、 G_p/G_e が3.1以下ではこの粒子にはゴム状剛性率 G_e を増加させる効果は期待できないといえる。このことは図8の結果とも一致する。

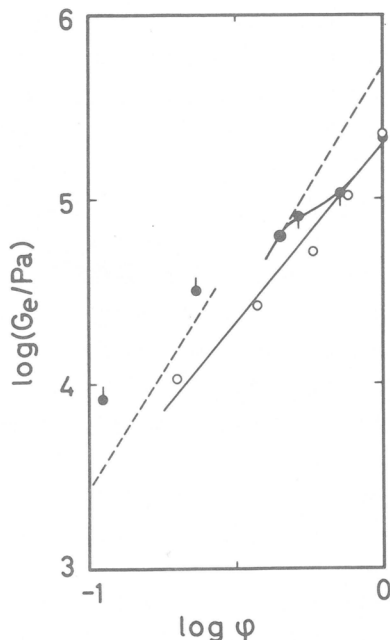


図9 擬平衡剛性率 G_e の濃度(ϕ)依存性

3.5 緩和スペクトル $H(\tau)$ と特性緩和時間 τ_p

図10には、図6及び図7の粘弾性関数 $G'(\omega)$ 及び $G''(\omega)$ の周波数依存性曲線からTschoeglの式²²⁾を用いて計算した緩和スペクトル $H(\tau)$ を示す。図中の数字は、混入した粒子の含有率をvol%($\phi \times 100$)で表したものである。 G' 及び G'' 曲線から独立に求めた $H(\tau)$ は、互によく一致した。 $\phi = 0$ の試料(ポリスチレン溶液)の $H(\tau)$ が長時間領域($\log \tau \approx 1$)において極大をとり、緩和時間 τ の増大とともに急激に減少するのに対して、粒子を混入した系では極大をとったの

ちさらに長い緩和時間の領域で緩和時間の分布を示している。これは、この系がマトリックスのポリスチレン溶液に対する緩和時間の分布と粒子の存在に関係する緩和機構に対応する緩和時間の分布をもつことを示している。長期間領域の分散粒子に関係する緩和のスペクトルの高さは粒子含有率とともに増加し、より平坦となる。緩和スペクトルが極大をとる緩和時間 τ_p は、粒子含有率とともに長時間側へ移動する。L59及びマトリックス相が非希釈ポリスチレンであ

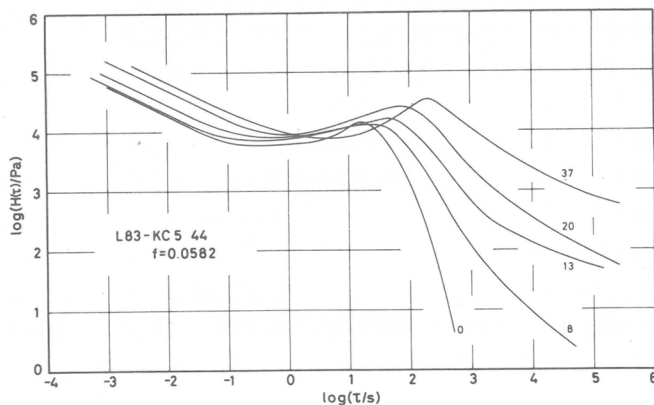


図10 L83系の等自由体積状態($f = 0.0582$)における緩和スペクトル $H(\tau)$

る系の $H(\tau)$ も同様の特徴を示した。

非希釈ポリスチレン系の $H(\tau)$ の極大に対する緩和時間 τ_p を 160°C において、マトリックスであるPSの分子量 M_w に対してプロットしたのが図11である。図中の数字は粒子のwt%を示す。また、同じ図に非希釈ポリスチレンの定常状態コンプライアンスと零せん断粘度の積 $J_e^0\eta_0$ ($\bullet$ 印)も M_w に対してプロットしてある。非希釈ポリスチレンの τ_p ($\circ$ 印)と $J_e^0\eta_0$ ($\bullet$ 印)の値は、ともに分子量に対して傾き3.5の直線で示される。この分子量依存性と τ_p と $J_e^0\eta_0$ の平行性はからみ合いをもつ高分子液体に関する多くの研究によって確かめられている²³⁾。粒子混合系においても τ_p の分子量依存性は、非希釈ポリスチレンのそれと同じで、勾配3.5の直線で示される。マトリックス高分子のからみ合いによる緩和時間がその分子量の増加とともに増加する割合は、粒子含有率に依存せず、 $\tau_p = K_1 M_w^{3.5}$ で表される。 K_1 は粒子の含有率の関数である。この緩和時間 τ_p の対数を 160°C において、粒子の体積分率 ϕ に対してプロットしたのが図12である。実験値は、測定範囲内でPSの分子量にかかわらず一定の勾配0.81の直線で表される。したがって、分散粒子を混入することによるPSの緩和時間の増加率を表す K_1 は、マトリックス相を形成するPSの分子量に依存せず、 $K_1 = \text{const.} \exp(1.87\phi)$ となり、結局 τ_p は 160°C において

$$\tau_p = 7.91 \times 10^{-19} M_w^{3.5} \exp(1.87\phi) \quad (4)$$

で表される。マトリックス相を形成するPSの緩和時間の粒子含有率依存性は小さく、比較的柔らかい分散粒子はマトリックス高分子鎖全体の運動をあまり阻害していない。

等自由体積状態($f=0.0582$)において、L83系の τ_p の対数を粒子の体積分率 ϕ に対してプロットしたのが図13である。実験値は測定範囲内で一本の直線で表すことができる。この直線の勾配は3.0であることから、 τ_p が $\exp(6.9\phi)$ に比例することがわかる。これは、マトリックス相を形成するポリスチレン溶液の緩和時間が粒子含有率に依存し、粒子含有率とともに指数関数的に急激に長くなることを示している。このことは、非希釈ポリスチレン系の τ_p が粒子含有率にあまり依存しないという結果と対照的である。この系では、PB粒子は相対的に硬い球形粒子としてポリスチレン分子の運動をかなり阻害していると考えられる。分子量の異なるPS

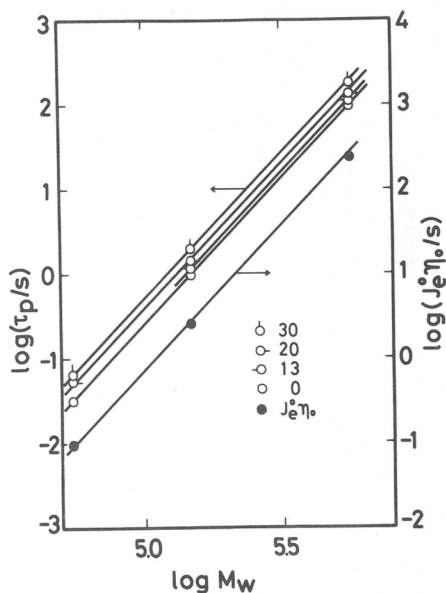


図11 非希釈ポリスチレン系の特性緩和時間 τ_p と $J_e^0\eta_0$ の分子量依存性

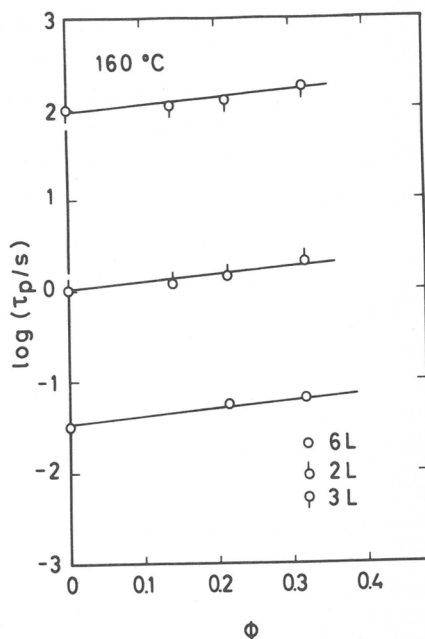


図12 非希釈ポリスチレン系の特性緩和時間 τ_p の粒子含有率依存性

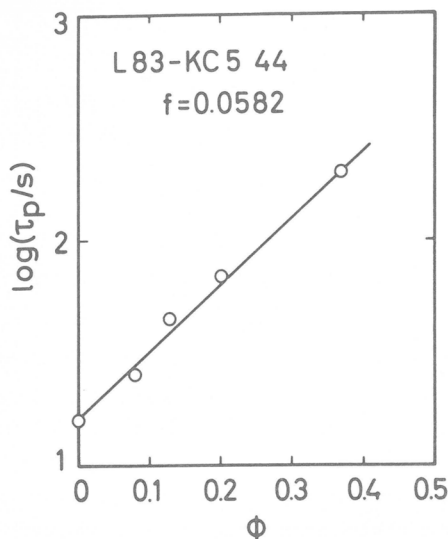


図13 L83系の特性緩和時間の τ_p の粒子含有率依存性

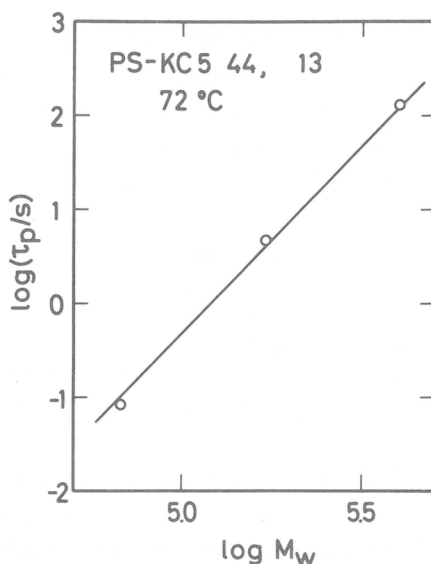


図14 44.4%溶液系の特性緩和時間 τ_p の分子量依存性

(L83, L84及びL64)の44.4 wt%塩素化ジフェニル溶液にPB粒子を13 vol%混入した系の τ_p をマトリックス中のPSの分子量 M_w に対してプロットしたのが図14である。図中の実線は勾配3.8の直線であり、 τ_p は $M_w^{3.8}$ に比例することがわかる。この分子量依存性は、単分散ポリスチレンのからみ合いに関係した緩和時間の分子量依存性と同じである。したがって、ポリスチレン溶液の粒子混合によるからみ合い緩和時間の増加率は、その溶液の濃度と粒子含有率が一定であれば、マトリックス中のポリスチレンの分子量によらない。すなわち、マトリックスを形成するポリスチレン溶液の濃度が一定であれば、ポリスチレン溶液のからみ合いの特性緩和時間 τ_p に対して、マトリックス中の高分子の分子量と粒子含有率とは独立に影響を及ぼす。この関係は等自由体積状態 ($f=0.0582$) において、

$$\tau_p = 4.3 \times 10^{-21} M_w^{3.8} \exp(6.9 \phi) \quad (5)$$

と書ける。

図15には、ポリスチレン溶液の定常状態コンプライアンスと零せん断粘度の積 $J_e^0 \eta_0$ (○印)とその特性緩和時間 τ_p (◇印)及び粒子混合系特性緩和時間 τ_p (△印)を、等自由体積状態 ($f=0.0608$)において、連続相のポリスチレン溶液の濃度 c に対して両対数プロットしてある。ポリスチレン溶液の τ_p と $J_e^0 \eta_0$ の実験値は、ともに直線で近似され、互いに平行である。このことは、 $J_e^0 \eta_0$ が高分子鎖のからみ合いに関係した緩和時間に直接比例した量であることより、 τ_p もまたそれに比例した緩和時間であることを示している。粒子混合系の τ_p は、溶液

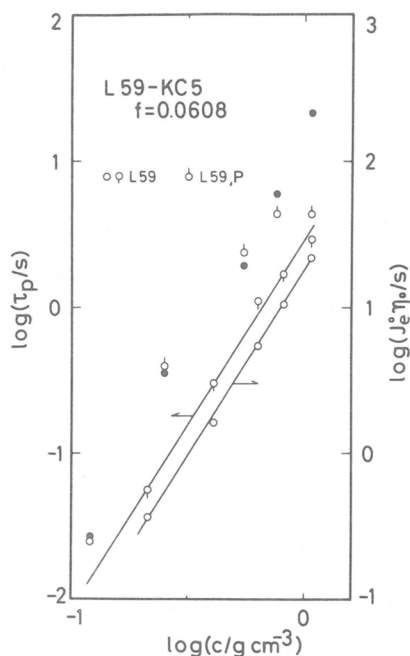


図15 L59系の特性緩和時間 τ_p 及び $J_e^0 \eta_0$ の濃度 (c) 依存性

のそれよりも大きい。このことは、同じ溶液濃度 c で比較すれば、粒子を混合することによって、緩和スペクトル $H(\tau)$ の極大の位置 τ_p が長時間側にずれることを示している。このずれは c の大きい領域で小さい。 $f = 0.0608$ の等自由体積状態においても、式(5)に対応して、 τ_p が、

$$\tau_p = KM_w^{3.8} \exp(6.9\phi) \quad (6)$$

で表されると考えると、溶液 ($\phi = 0$) の τ_p がわかれば、これらの粒子混合系に対する τ_p は、溶液のそれに $\exp(6.9\phi)$ を乗じたものとして計算できる。ただし、式(6)の K は、自由体積分率 f 及び連続相の高分子濃度 c の関数である。図中の・印は、このようにして求めた計算値である。連続相の高分子濃度の低い領域では、実験値 (○印) と計算値 (・印) はよく一致する。したがって、この領域では、連続相の高分子濃度、高分子の分子量及び粒子含有率は、 τ_p に対して、それぞれ独立に影響を及ぼすといえる。連続相の高分子濃度が高くなるにつれて、実験値は計算値と一致しなくなる。このずれが生じ始める濃度は、ゴム状平坦領域の高さ G_e に粒子の充填効果が現れ始める濃度 ($\phi = 0.71$) とほぼ一致する。

3. 6 第二平坦部の高さ G_{pa}

マトリックスが非希釈ポリスチレンである系について、分散粒子の存在によって生じる第二平坦部の高さ G_{pa} を、PS の分子量 M_w に対してプロットしたのが図16である。図中の数字は粒子の wt % を示している。 G_{pa} はマトリックスである PS の分子量及び粒子含有率とともに増加する。分子量が高い領域で G_{pa} の増加率は小さくなる。また、 G_{pa} は粒子自身の剛性率 $4.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上にはなり得ないと考えられるから、さらに分子量が高いところで一定値に近づくであろう。図からもわかるように、 G_{pa} に対する粒子含有率の影響は顕著である。図17には、 G_{pa} を粒子含有率に対してプロットする代りに粒子の平均表面間距離 r_s に対してプロットした。この図から、 G_{pa} は r_s の減少及びマトリックス高分子の分子量の増加とともに増加することがわかる。 G_{pa} の r_s 依存性は、 r_s の大きい領域において大きく、勾配 -7.7 の直線で示される。これら4種の系 (3L, 2L, 6L 及び L62) に対する4本

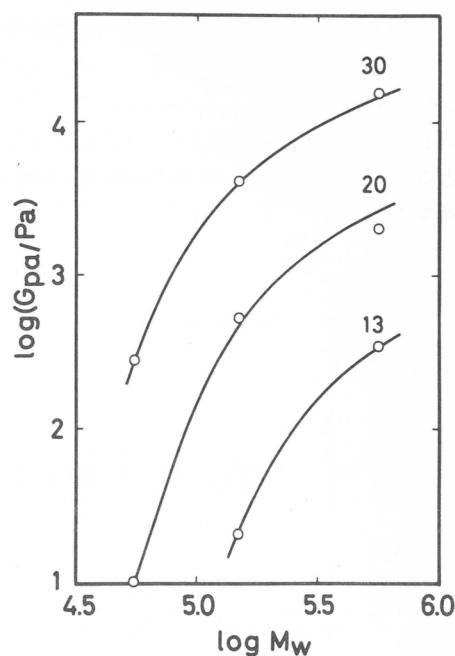


図16 第二平坦部の高さ G_{pa} の分子量依存性

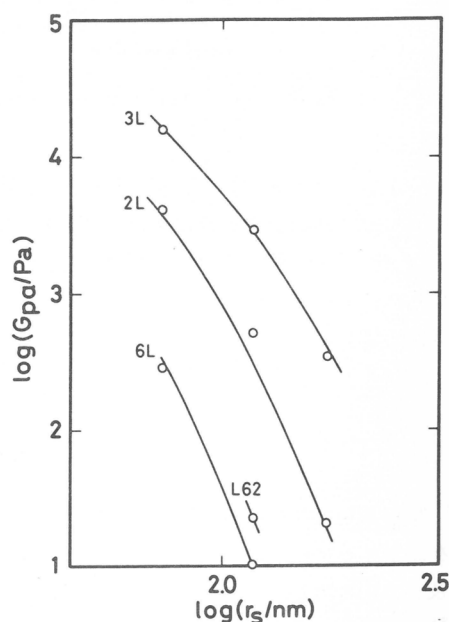


図17 第二平坦部の高さ G_{pa} の平均粒子表面間距離 (r_s) 依存性

の曲線を r_s 軸方向に水平移動することによって得られた G_{pa} の合成曲線を図18に示す。基準として用いた系は6L系である。図19は、PSの換算分子量 M/M_0 (M_0 は基準系として用いたPS(6L)の重量平均分子量で、 5.54×10^4 である)を、この合成曲線を得るときに用いた水平移動量 a に対してプロットしたものである。実験値は勾配-2.5の直線で示されることから、 $a(M/M_0)^{2.5} = 1$ となる。このことは、図17において一定の G_{pa} で比較すると、水平移動量は $a = r_{s0}/r_s$ (r_{s0} は基準として用いた6L系の r_s である)で示されるので、 $M^{2.5}/r_s = \text{const}$ となる。

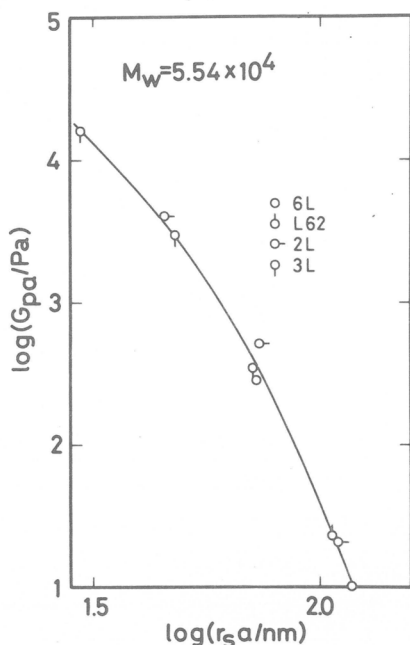


図18 G_{pa} の r_s 依存性の合成曲線
基礎系は6L系

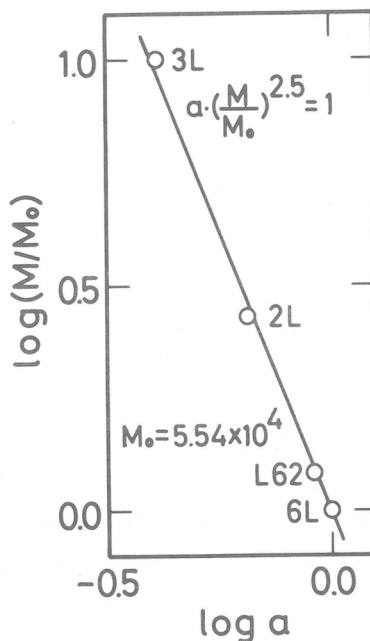


図19 換算分子量 M/M_0 と水平移動量 a との関係

したがって、マトリックスを形成するPSの分子量を高くすることと、 r_s を小さくすることは、 G_{pa} に対して同様の影響を及ぼすが、上式から明らかなように G_{pa} を大きくするためには分子量を高くすることがより効果的であることがわかる。最近、マトリックス高分子の分子量が一定で粒子径の異なるABS樹脂が示す非常に長い時間領域での緩和スペクトルの強度が、 r_s のみで決定されるという結果も報告されている²⁴⁾。

4. 結 論

架橋したポリブタジエン粒子を非希釈ポリスチレンあるいはその溶液に混入した系の粘弾性的性質を測定することにより、ポリブタジエン粒子含有率、マトリックス相を形成するポリスチレンの分子量及びその濃度が、このポリブレンドの粘弾性的性質にどのように影響を及ぼしているかが明らかとなった。粘弾性関数の合成曲線を得るための移動係数 a_T は、適当な基準温度 T_s を選ぶことにより、マトリックス相のポリスチレン溶液濃度及び粒子含有率によらず、その温度依存性はWLF式〔式(1)〕で表される。粒子混合系のゴム状平坦領域の高さは、粒子の連続相に対する剛性率の比が3.1以下のとき、連続相のポリスチレン溶液と同じ濃度をもつ溶液のものとほぼ同じ値であり、連続相が非希釈ポリ

スチレンのとき、Okano の式〔図 8 中の式 (2)〕から得られる値によく一致する。一方、剛性率の比が 3.1 以上のとき、粒子による充填効果があらわれ、粒子混合系のゴム状平坦領域の高さは、溶液のものより高くなり、剛性率の比が 6.6 以上で Guth-Gold の式〔図 8 中の式 (1)〕にしたがう。ポリスチレン鎖のからみ合いに関係した特性緩和時間 τ_p もその剛性率の比に関係している。剛性率の比が 3.1 以上のとき、 τ_p は溶液のものと比較すると、剛性率の比が 3.1 以下のときに比べて、長時間側へより大きく移動する。連続相中の高分子濃度、分子量及び粒子含有率は、 τ_p に対してそれぞれ独立に影響を及ぼす。第二平坦部の高さは、連続相中のポリスチレンの分子量の増加及び粒子の平均表面間距離 r_s の減少とともに増加するが、分子量による影響をより強く受ける。

文 献

- 1) 大坪泰文, 堀米 操, 梅屋 薫, 日本レオロジー学会誌, 8, 33 (1980).
- 2) 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).
- 3) 来田村実信, 石田 守, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 9, 70 (1981).
- 4) 小高忠男, 渡辺 宏, 日本レオロジー学会誌, 10, 24 (1982).
- 5) G. Kraus, Angew. Makromol. Chem., 60/61, 215 (1977).
- 6) A.I. Medalia, Rubber Chem. Tech., 51, 437 (1978).
- 7) 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).
- 8) 来田村実信, 升田利史郎, 小野木重治, 日本レオロジー学会誌, 8, 147 (1980).
- 9) 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, 9, 31 (1981).
- 10) T. Masuda, M. Kitamura, and S. Onogi, J. Rheology, 25, 453 (1981).
- 11) S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa, Macromolecules, 3, 109 (1970).
- 12) J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd ed., (1980), John Wiley & Sons Inc., New York.
- 13) G.C. Berry and T.G. Fox, Adv. Polym. Sci., 5, 261 (1968).
- 14) J.F. Sanders, J.D. Ferry, and R.H. Valentine, J. Polym. Sci., Part A-2, 6, 967 (1968).
- 15) E. Guth and O. Gold, Phys. Rev., 53, 322 (1938).
- 16) K. Okano, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 5, 79 (1962).

- 17) E.H. Kerner, Proc. Phys. Soc., B69, 808(1956).
- 18) M. Mooney, J. Colloid Sci., 6, 162(1951).
- 19) A. Einstein, Ann. d. Phys., 19, 289(1906); 34, 591(1911).
- 20) H. Komatsu, M. Takahashi, and S. Fukushima, Trans. Soc. Rheol., 21, 219(1977).
- 21) G. Kraus and K.W. Rollmann, J. Appl. Polym. Sci., 21, 3311 (1977).
- 22) N.W. Tschoegl, Rheol. Acta, 10, 582(1971).
- 23) W.W. Graessley, Adv. Polym. Sci., 16, 1(1974).
- 24) 青木雄二, 中山健二郎, 第27回レオロジー討論会講演要旨集, p. 47(1979).

(1982年7月27日受理)

異種高分子からなる三成分 溶液よりの光散乱

福田 猛, 稲垣 博
T. Fukuda H. Inagaki

1. 緒 言

高分子1—高分子2—溶媒(成分0)三成分系における異種高分子間相互作用の研究は, 主に相平衡実験とFlory-Huggins理論¹⁾との対照により, 相互作用パラメータ χ_{12} を評価する方向からなされてきた²⁻⁴⁾。このアプローチは多大の労力を要するにも拘らず, 必ずしも正確な結果を与えない⁴⁾。また, 原理上, 相平衡法は与えられた温度と高分子混合物に対し, いわば“点”的な情報を与えるに過ぎない。高分子—溶媒相互作用パラメータ χ_{01} は分子量と濃度に依存することは良く知られている⁵⁾。三成分溶液に関する実験結果は, χ_{12} もまた分子量と濃度の関数であることを示唆する^{3,4)}。従って, 三成分溶液の挙動を包括的に記述し, 異種高分子間相互作用の本質を明らかにするためには, 与えられた高分子対の χ_{12} を希薄領域から相分離領域に至るまで連続的に評価することが望まれる。

光散乱法は原理的にこの要請を満たす。従来より, 三成分溶液の光散乱研究は, 両高分子の屈折率濃度増分 ν_1, ν_2 が互いに同符号であるか^{6,7)}, ν_1, ν_2 のいずれかがゼロである溶媒^{4,8-10)}を用いて行われてきた。しかし, このような溶媒を用いた実験で χ_{12} を精度良く決定することは, spinodal近傍⁴⁾を除いて, 極めて困難である。

本研究は, ν_1 と ν_2 が異符号となる適当な条件下では散乱光成分の相殺効果のため高い精度で χ_{12} を決定しようという我々の予測¹¹⁾に基き, この方法をポリスチレン(PS)—ポリメタクリル酸メチル(PMMA)—ブロムベンゼン三成分系に適用し, 上の予測を検証するとともに, この系の χ_{12} の濃度および分子量依存性に検討を加えたものである。

2. 理論的背景

二種の高分子と溶媒の混合のGibbs自由エネルギー ΔG を次のFlory-Huggins式¹⁾で与える。

$$\Delta G = (RTV/V_0) \left[\phi_0 \ln \phi_0 + (\phi_1/m_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/m_2) \ln \phi_2 + \chi_{01} \phi_0 \phi_1 + \chi_{02} \phi_0 \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに, V は体積, V_0 は溶媒のモル体積, m_i は高分子の重合度(溶媒に対する高分子のモル体積比), ϕ_i は

$$\phi_i = w_i v_i / \sum_i w_i v_i \quad (i = 0, 1, 2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

* 京都大学化学研究所

で与えられる成分 i の体積分率である。ここに、 w_i は重量分率、 v_i は純成分 i の比容である。式 1 を多成分系の光散乱理論式¹²⁻¹⁴⁾に用いると、次の関係が得られる。

$$R_0 = K^* \frac{\psi_1^2 g_{22} - 2\psi_1 \psi_2 g_{12} + \psi_2^2 g_{11}}{g_{11} g_{22} - g_{12}^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$K^* = (4\pi^2 n^2 v_0) / (N_A \lambda_0^4) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 R_0 は前方散乱光強度、 n は溶液の屈折率、 ψ_i は屈折率増分 $\partial n / \partial \phi_i$ 、 N_A は Avogadro 数、 λ_0 は真空中の波長であり、 g_{ij} は次式で与えられる。

$$g_{ii} = \phi_0^{-1} + (m_i \phi_i)^{-1} + 2\chi_{0i} \quad (i=1, 2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$g_{12} = \phi_0^{-1} + \chi_{12} - \chi_{01} - \chi_{02} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式(3)–(6)の誘導に際し、 χ_{ij} ($i, j = 0, 1, 2$) は濃度に依らないと仮定した。この点は後に議論する。また、多分散性高分子では式(5)の m_i は重量平均の重合度とみなすことができる¹⁵⁾。

高分子濃度が希薄なとき、式(3)は次のように展開される。

$$R_0 / K^* \phi = \psi_1^2 m_1 x_1 + \psi_2^2 m_2 x_2 + B\phi + O(\phi^2) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$B = -(\psi_1 m_1 x_1 + \psi_2 m_2 x_2) [\psi_1 m_1 x_2 (1 - 2\chi_{01}) + \psi_2 m_2 x_2 (1 - 2\chi_{02})] \\ - 2\psi_1 \psi_2 m_1 m_2 x_1 x_2 \chi_{12}$$

ここに、 $\phi = \phi_1 + \phi_2$ 、 $x_i = \phi_i / \phi$ である。

式(7)によれば、 χ_{0i} が既知であれば、三成分溶液の R_0 を測定することにより χ_{12} を決定しうる。しかし、 χ_{12} は一般に $1 - 2\chi_{0i}$ に比べて小さいため、通常の条件下でこれを精度良く決定することは極めて困難である。この困難に対処するため、我々は式(8)の関係を満たす条件下で実験することを提案した¹¹⁾。

$$\psi_1 m_1 x_1 + \psi_2 m_2 x_2 = 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

このとき、式(7)は次のようになる。

$$K^* \phi / R_0 = \frac{1}{\psi_1^2 m_1 x_1 + \psi_2^2 m_2 x_2} + \frac{2\psi_1 \psi_2 m_1 m_2 x_1 x_2 \chi_{12} \phi}{(\psi_1^2 m_1 x_1 + \psi_2^2 m_2 x_2)^2} + O(\phi^2) \quad \dots\dots\dots (9)$$

つまり、 $K^*\phi/R_0$ 対 ϕ 曲線の初期勾配は χ_{0i} を含まず、直接 χ_{12} に比例する。このため、実験が簡単化されるのみならず、精度の向上が期待される。なお、対称系、すなわち $\psi_1 = -\psi_2$, $\chi_{01} = \chi_{02}$, $m_1 = m_2$, かつ $x_1 = x_2$ の時には、式(3)–(5)より明らかなように、式(9)の ϕ^2 以下の項はすべて消える。対称条件を厳密に実現することは困難であるが、我々の系は近似的にこの条件を満たす(下記参照)。このことは高濃度域まで $K^*\phi/R_0$ 対 ϕ プロットの直線関係が成立することを示唆し、この点からも(希薄領域における)実験精度の向上が期待される。

3. 実 験

実験に使用した高分子試料 PS, PMMA の分子特性を表1に示す。PC200 は Pressure Chemical 社の、F80 は東洋ソーダ社の標準試料で、その他は当研究室でアニオン重合法で合成した比較的狭い分子量分布をもつ試料である。

表1 ホモポリマー試料の分子特性^{a)}

Sample	$10^{-5}M_w$	M_w/M_n ^{b)}	$10^4 A_2$	χ_{0i}	$\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ (Å)	α_w^2
PS PC200	24.2	1.30	2.05	0.4743	770	2.37
F80	7.75	1.01	2.71	0.4661	370	2.09
49H	2.83	1.10	(3.61)	(0.4548)	(212)	(1.75)
57H	3.24	1.02	3.45	0.4568	218	1.71
PM 75M	21.9	1.35	1.57	0.4752	660	2.53
78M	6.27	1.45	2.33	0.4633	334	2.20
31M	2.11	1.27	2.89	0.4544	(170)	(1.83)

^{a)} Determined by light scattering in bromobenzene at 30°C; Values in parentheses, inter- or extrapolated values.

^{b)} GPC values.

光散乱実験は、Fica 50 光散乱光度計により、30.0°C において波長 436 nm の垂直偏光を用いて行った。測定は個々のホモポリマーおよび PS と PMMA の分子量がほぼ等しい三種の混合物について、式(9)の関係を満たす混合比で行った。なお、溶媒ブロムベンゼン中で $\psi_{PS} = 0.0525$, $\psi_{PMMA} = -0.0605$ とし、¹⁶⁾ $v_{PS} = 0.931$, $v_{PMMA} = 0.880$ とした¹⁷⁾。高濃度溶液の光学精製は一般に困難であるが、ここでは比較的低い濃度で、漏過法により精製した溶液を光散乱セル中で濃縮する方法をとった。

4. 結果と考察

表1 はホモポリマーの測定結果を示す。第二ビリアル係数 A_2 , これから計算される希薄極限における χ_{0i} , および Z-平均慣性半径 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ の値が示すように、ブロムベンゼンは両高分子に対しほぼ等しい溶解力をもつ良溶媒である。重量平均膨張係数 α_w^2 は PS と PMMA の非摂動慣性半径をそれぞれ、 $\langle S^2 \rangle_{w,0}^{1/2} = 0.294 M_w^{1/2}$ (Å) および $0.253 M_w^{1/2}$ (Å) とし、実測 $\langle S^2 \rangle_z$ に分布の補正を施して計算した。

図1にPSとPMMAの低濃度混合物に対するZimmプロットの一例を示す。比較のため、対応するホモポリマーのZimmプロットも掲げた。図の濃度は慣用単位 c (g/cm^3)にとった。図1cから求められる混合物の見かけ分子量と慣性半径は計算値と誤差内で一致する(この点は他の混合物についても同様である)。前述のように、各ホモポリマーに対する濃度曲線(角度 $\theta = 0$ への外挿曲線)の勾配はかなり大きな正の値を示すが(図1a, b), 混合物のそれは僅かに負の勾配を示しており(図1c), このことから直ちに、この系の χ_{12} が小さな正の値をもつことが分かる(式(9)参照)。

図2に同じ系の濃度曲線を高濃度域まで示した。予測通り、高濃度まで直線関係が成立している。図には示されていないが、各濃度における角度分布曲線は $R_0 = \infty$, つまりspinodal近傍に至る濃度まで図1cの角度曲線と殆んど平行であった(他の混合物でも同様)。表2に三種の混合物について求めた、希薄極限での χ_{12} (χ_{12}^{dil}), spinodal濃度(ϕ_{sp})および表1の χ_{0i} を用いて式(3)より計算したspinodal濃度での χ_{12} (χ_{12}^{sp})の値を示す。 χ_{12}^{dil} は分子量に依存している。分子量が大きい程 χ_{12}^{dil} は小さい。これは A_2 の分子量依存性と符合しており、分子の相互侵入度の変化を反映したものと考えられる。侵入関数を $\Psi(\bar{Z})$ ($\bar{Z} = Z/\alpha^3$, Z は排除体積パラメータ)とすると、対称系では見かけの(実測される) χ_{12} は

$$\chi_{12} = \chi_{12}^0 (\partial \Psi / \partial \bar{Z}) \dots (10)$$

で与えられる。ここに、 χ_{12}^0 は分子が自由に相互侵入する時の χ_{12} の値である。我々の系は近似的に対称条件を満たすので、式(10)の $\bar{Z}$ を幾何平均値 $(\bar{Z}_1 \bar{Z}_2)^{1/2}$ で置きかえた関係が成立すると仮定

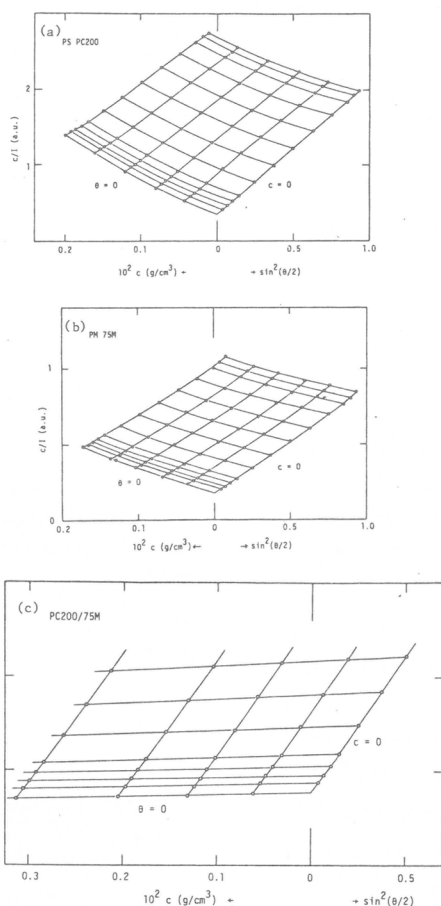


図1 (a)PS, (b)PMMA, (c)PS-PMMA混合物に対するZimmプロット。Iは散乱光強度(任意単位)を表す。

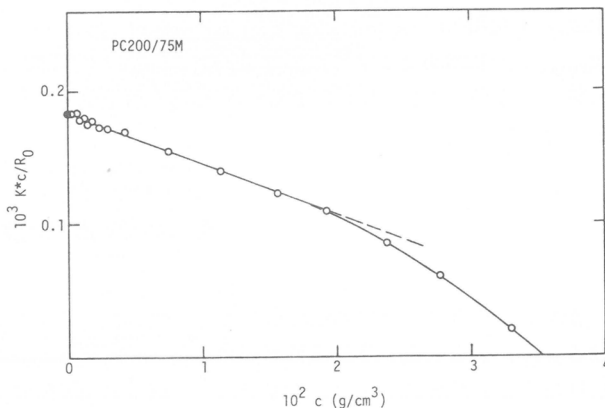


図2 PS-PMMA混合物の前方散乱光強度 R_0 と濃度 c の関係

表2 希薄極限および spinodal 点での χ_{12}^a

Polym.-1	Polym.-2	ϕ_1/ϕ	χ_{12}^{dil}	$10^2\phi_{sp}$	χ_{12}^{sp}	χ_{12}^{corr}	
						KY-YT	F,m-FKO,m
PS PC200	PM 75M	0.486	0.0025	3.06	0.0035	0.023	0.019
F80	78M	0.455	0.0029	6.66	0.0053	0.022	0.018
49H	31M	0.435	0.0041	12.15	0.0083	0.022	0.019

^a Bromobenzene, 30°C.

する。表1に示した α_w の値に基き、Yamakawa-Tanaka の α に関する理論と Kurata-Yamakawa の Ψ に関する理論の組み合わせ (KY-YT 理論¹⁸⁾) により評価した χ_{12}^0 の値を表2に示す。同様な評価は Flory の修正理論と Flory-Krigbaum-Orofino の修正理論 (FKO, m-F, m)¹⁸⁾ についても行い、同じ表に示した。用いた理論式により結果は若干異なるが、いずれの場合にもこの種の“補正”により χ_{12} の分子量依存性が消えることは、観測された χ_{12} の分子量依存性が真の現象であることを意味する。

一方、 χ_{12}^{sp} も分子量により異なる。Esker と Frij⁴⁾ も同様な結果を報告している。しかし、spinodal 濃度も試料により異なるため、この現象が分子量と濃度のいずれの依存性を反映したものをこのデータのみにから判断することはできない。

図3に F80 と 78 M の混合物の比較的高い濃度域のデータを式(3)―(6)に従い解析した結果を示す。 χ_{12} を算出する際に、希薄極限での χ_{oi} 値を用いた。図が示すように、 χ_{12} は低濃度域ではほぼ一定であるが、濃度 ϕ^* 付近から急激に増大する。この例では、 $\phi^* = 0.048$ である。図4に濃度 ϕ^* と孤立鎖分子内の平均セグメント濃度 ϕ_{cal}^* を比較した。

$$\phi_{cal}^* = \frac{\langle V \rangle_w}{\langle S^2 \rangle_w^{3/2}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

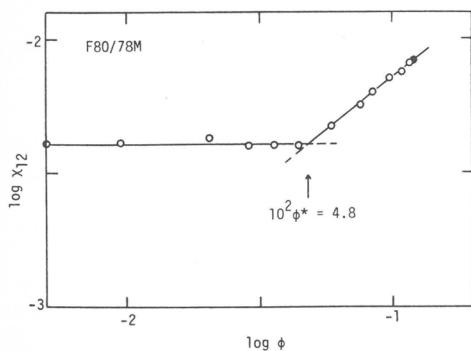


図3 χ_{12} 対 ϕ の両対数プロット

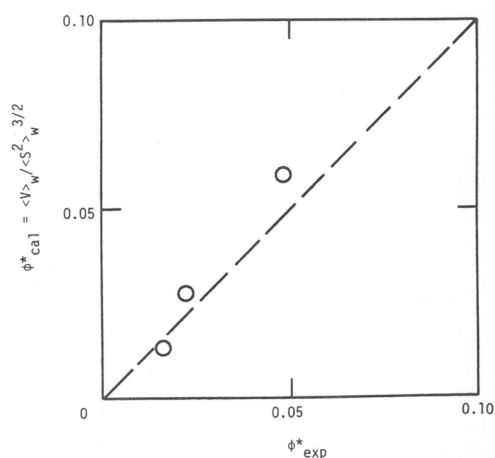


図4 ϕ_{cal}^* と ϕ_{exp}^* の比較

ここに、 $\langle V \rangle_w$ は高分子の重量平均分子体積である。図が示すように、 ϕ^* と ϕ^*_{cal} は半定量的に一致する。このことから、 χ_{12} の急激な変化は、いわゆる希薄領域から準濃厚領域への cross-over¹⁹⁾ に対応すると考えられる。

図5に、それぞれの混合物の ϕ^* 以上の濃度域のデータを集めて ϕ に対しプロットした。データ点は一本の曲線にのるようである。この事実は、準濃厚領域で χ_{12} は分子量に依らず、濃度のみの関数であるとする de Gennes の予測²⁰⁾ を裏づける。ただし、de Gennes は対称系において χ_{12} が $\phi^{1/4}$ に比例すると予測しているが、我々のデータを図中破線で示した直線で近似すれば、その勾配は約 0.5 となり、この予測よりはるかに大きい。この定量面での差異は、以下に述べるデータ解析上の不備を考慮しても埋め切れないものと思われる。

本研究では、有限濃度域のデータ解析に際し、 χ_{0i} および ψ_i が濃度に依らないとし、また混合の体積変化を無視した。 χ_{0i} に関する仮定は、有限濃度でも $\chi_{01} \simeq \chi_{02}$ の関係が保持される限り、 χ_{12} 値は χ_{0i} の絶対値に殆んど依存しないので、第一近似として妥当である。他の近似も特に大きな誤差の原因となり得ないように思われるが、より定量的な議論を行うためにはこれらの諸点を厳密に押さえる必要があり、その為の実験を現在進めている¹⁷⁾。この意味で、ここに示した有限濃度域のデータは半定量的、予備的なものである。

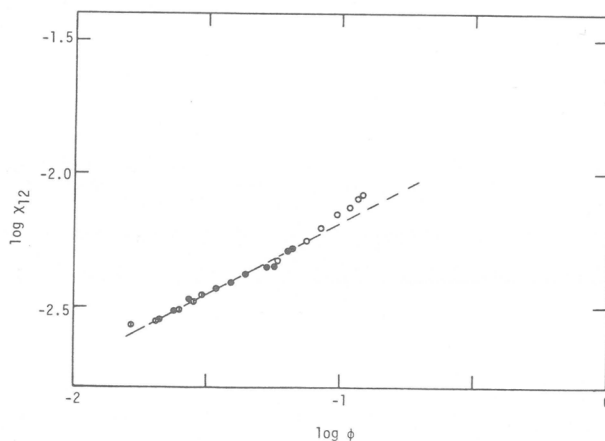


図5 $\phi > \phi^*$ での χ_{12} 対 ϕ の両対数プロット

5. 結 論

散乱光成分の相殺効果を利用する光散乱法により、希薄溶液においても高い精度で χ_{12} を決定することができる。

PS-PMMA-bromobenzene 系の χ_{12}^{dil} は分子量に依存し、その依存性は希薄溶液理論によりほぼ定量的に説明される。

与えられた PS-PMMA 試料に関し、それらの分子量に依存する濃度 ϕ^* が存在し、 $\phi < \phi^*$ で $\chi_{12} \simeq \chi_{12}^{dil}$ (一定) であり、この領域では高分子の相互侵入度は近似的に希薄溶液理論に従う。一方、 $\phi > \phi^*$ で χ_{12} は ϕ とともに増大し、高分子の相互侵入度が ϕ^* を境に大きく変化することが示唆される。領域 $\phi > \phi^*$ で χ_{12} は分子量に依らず濃度のみの関数である。

PS-PMMA 系はかなり小さい正の χ_{12} をもつため、spinodal 濃度はいずれの混合物においても $\phi_{sp} > \phi^*$ であった。本系よりもう少し大きい χ_{12} を持つ系では $\phi_{sp} < \phi^*$ となるはずである。de Gennes²⁰⁾ は χ_{12} の大きい (対称的な) 良溶媒系で $\phi_{sp} \simeq \phi^*$ であり、 $\phi_{sp} \propto \chi_{12}^{-1}$ であると予測する Flory-Huggins 理論が誤まりだとしているが、このような系に関しては Flory-Huggins 理論が正しいと考えられる。

引用文献

1. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, 1953.
2. G. Allen, G. Gee, J.P. Nicholson, Polymer, 1, 56(1960).
3. D. Berek, D. Lath, V. Durdovic, J. Polym. Sci., Part C (16), 659(1967).
4. M.W.J. van den Esker, A. Vrij, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 14, 1943(1976).
5. Th.G. Scholte, Eur. Polym. J., 6, 1063(1970).
6. W.H. Stockmayer, H.E. Stanley, J. Chem. Phys., 18, 153(1950).
7. P. Kratochvil, D. Strakova, Z. Tuzar, Br. Polym. J., 9, 217 (1977).
8. A.J. Hyde, A.G. Tanner, J. Colloid Interface Sci., 28, 179 (1968).
9. R. Kuhn, H.-J. Cantow, W. Burchard, Angew. Makromol. Chem., 2, 146, 157(1968).
10. R. Kuhn, H.-J. Cantow, Makromol. Chem., 122, 65(1969).
11. T. Tanaka-Fukuda, H. Inagaki, Macromolecules, 12, 1229(1979).
12. F. Zernike, Thesis, Amsterdam, 1915; Arch. Neerland, 3A, 4, 74(1917).
13. J.G. Kirkwood, R.J. Goldberg, J. Chem. Phys., 18, 54(1950).
14. W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 58(1950).
15. R. Koningsveld, H.A.G. Chermin, Trans. Roy. Soc. Lond., A319, 331(1970).
16. T. Tanaka-Fukuda, M. Omoto, H. Inagaki, Makromol. Chem., 182, 2889(1981).
17. M. Nagata, T. Tanaka-Fukuda, H. Inagaki, to be published.
18. H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions", Harper & Row, 1971.
19. M. Daoud, G. Jannink, J. Phys. (Paris), 37, 973(1976).
20. P.G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University, 1979.

(1982年7月27日受理)

高分子濃厚溶液の熱力学

浜田文将*, 中島章夫*
F. Hamada A. Nakajima

1. は じ め に

高分子溶液に特有の理想溶液からの大きなずれが格子模型による Flory¹⁾ の溶液論により初めて説明されてから、すでに40年経過したが、その間に希薄溶液での高分子溶液の熱力学については、多くの研究者により研究が行われ、重要な成果が得られている²⁾が、Flory の格子模型による理論が成り立つ濃厚溶液での理論は、あまりかえりみられなかった。

Flory の格子模型による溶液論では、混合の際の熱変化はないとして、無秩序混合による配位エントロピーを計算した。

$$\Delta S_{\text{comb}} = -R (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2)$$

n_1 , n_2 は溶媒および溶質のモル数, v_1 , v_2 はそれぞれの体積分率である。

これに Van Laar 型のエンタルピー, すなわち混合により生成した高分子セグメント-溶媒の接触の数に比例する混合エンタルピー

$$\Delta H_M = RT \chi n_1 v_2 \quad \chi = z \Delta w_{12} / RT \quad \dots\dots\dots (2)$$

を加えて、次の混合による自由エネルギー変化を得る。

$$\begin{aligned} \Delta F_M &= \Delta H_M - T \Delta S_{\text{comb}} \\ &= RT (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2) \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで χ は相互作用パラメーター, Δw_{12} は交換エネルギー $[\Delta w_{12} = \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) - \epsilon_{12}]$ で ϵ_{ij} は ij 結合を破るのに必要なエネルギーである。 χ は初めはエンタルピーと考えられたが、その後自由エネルギーと考えられ、次の二つの部分からなる。

$$\chi = \chi_s + \chi_h \quad \dots\dots\dots (4)$$

また χ は濃度に依存する。

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots \quad \dots\dots\dots (5)$$

* 京都大学工学部高分子化学教室

式(3)より溶媒の化学ポテンシャルは、高分子のセグメント数を r とすると、

$$(\mu_1 - \mu_1^0) / RT = \ln(1 - v_2) + (1 - 1/r) v_2 + \chi v_2^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

1960年 Rowlinson³⁾らは、ある種の非極性高分子と非極性溶媒との混合系では、温度を上昇すると、ある温度〔Lower Critical Solution Temperature (LCST) : 下の臨界共溶温度〕で相分離が起き(図1参照)、希釈熱は負(発熱)であることを見出した。この現象は上述の Floryの理論では、説明することは不可能で、新しい理論の必要が期待されたわけである。

Prigogine^{4~5)}はそれより少し前に cell model (細胞模型) を使って非極性分子の溶液の統計熱力学を考えこれをさらに非極性高分子およびその溶液に応用した。これは相状態の原理を仮定して状態方程式を導き、これから熱力学量を計算するもので、cell model は格子模型の一種であるが、この model では分子の自由体積を考慮しており、分子が膨張すれば cell の大きさも大きくなるわけで、また混合した場合の体積変化が取り扱えるが、Flory の格子模型では、格子の大きさは一定で、混合に際し体積変化はないと仮定している。それに Flory の取り扱いでは、エントロピーの計算でエネルギー差を無視して、無秩序に混合できると仮定しているが Prigogine の取り扱いでは、初めに格子エネルギーを考え、分配関数を作ってこれから熱力学量や状態方程式を導く。Prigogine によると、配位分配関数は

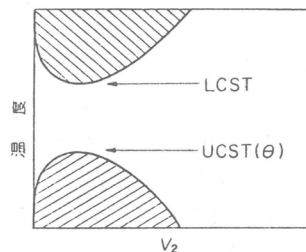


図1 高分子溶液の相平衡図

それに Flory の取り扱いでは、エントロピーの計算でエネルギー差を無視して、無秩序に混合できると仮定しているが Prigogine の取り扱いでは、初めに格子エネルギーを考え、分配関数を作ってこれから熱力学量や状態方程式を導く。Prigogine によると、配位分配関数は

$$Z_{\text{config}} = \phi^{3cN} \exp(-E_0 / RT) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで N は分子の数、 ϕ は細胞分配関数といわれるもので、自由体積に相当し、 $3c$ は外部自由度で、分子の屈曲性と関係する。平均分子間エネルギー E_0 は、分子が格子にとまっているときのエネルギーである。Flory の理論⁷⁾は式(7)から出発するが、分子間エネルギー E_0 として

$$E_0 = \text{const} / V^m = -Nrs\eta / 2v^m \quad \dots\dots\dots (8)$$

を採用し、 $m = 1$ とする。ここで N は高分子の数、 r は高分子1分子当りのセグメントの数、 s はセグメント当りの分子間接触点の数である。細胞分配関数は Tonks の剛体球液体模型を使って $\phi = g(v^{1/3} - v^{*1/3})$ とする。ここで g は形状因子である。式(7)から還元化された分配関数は、

$$Z = Z_{\text{comb}} q_{\text{int}}(T)^{Nr} \left[(2\pi m k T / h^2)^{1/2} (g v^*)^{1/3} \right]^{3Nrc} (v^{1/3} - 1)^{3Nrc} \times \exp(Nrc / \tilde{v} \tilde{T}) \quad (9)$$

ここで $q_{\text{int}}(T)$ は温度のみに依存し、外部自由度に依存しない項、 m はセグメントの質量、 k はボルツマン定数、 h はプランクの定数である。

還元状態方程式は

$$\tilde{p} \tilde{v} / \tilde{T} = \tilde{v}^{1/3} / (v^{1/3} - 1) - 1 / \tilde{v} \tilde{T} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで $\widetilde{p}$, $\widetilde{v}$, $\widetilde{T}$ は還元定数であり, 次の式で表せる。

$$\widetilde{p} = p/p^* = 2pv^{*2}/s\eta \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\widetilde{v} = v/v^* \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$\widetilde{T} = T/T^* = 2v^*cRT/s\eta \quad \dots\dots\dots (13)$$

で, P^* , v^* , T^* は P , v , T の特性定数である。 P^* , v^* , T^* は熱膨張係数 α , 熱圧力係数 γ の実験値から次式で求まる。

$$\widetilde{v}^{1/3} - 1 = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\widetilde{T} = (\widetilde{v}^{1/3} - 1)/\widetilde{v}^{4/3} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$P^* = \gamma T \widetilde{v}^2 \quad \dots\dots\dots (16)$$

溶液の場合でも同じような状態方程式が成り立つと考える。このために次のような結合則を用いる。

- (1) 混合系は random mixing であるとする。
- (2) それぞれのセグメントの特性体積 v^* は互いに等しい。すなわち

$$v_1^* = v_2^* = v^*$$

また

$$v^* = \varphi_1 v_1^* + \varphi_2 v_2^*$$

- (3) 溶液の外部自由度は純体の外部自由度の加成性によって与えられる。すなわち

$$c = \varphi_1 c_1 + \varphi_2 c_2$$

高分子と溶媒とを結びつけるために次のパラメーター X_{12} を考える。

$$\begin{aligned} X_{12} &= s_1 \Delta\eta / 2v^{*2} \\ \Delta\eta &= \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (17)$$

これは交換相互作用パラメーターである。

今組合せのみによる自由エネルギー変化を ΔG_{comb} とすると, 剰余自由エネルギー変化 $G^R = \Delta G_M - \Delta G_{\text{comb}}$ となる。溶液中の溶媒の剰余化学ポテンシャルは,

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R &= p_1^* V_1^* \{ 3\widetilde{T}_1 \ln [(\widetilde{v}_1^{1/3} - 1)/(v^{1/3} - 1)] + \\ &\quad (\widetilde{v}_1^{-1} - \widetilde{v}^{-1}) \} + (V_1^* X_{12}/\widetilde{v}) \theta_2^2 \quad \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$(\mu_1 - \mu_1^0)^R / RT\varphi_2^2$ は $\chi = \chi_1 + \chi_2 \varphi_2 + \chi_3 \varphi_2^2 + \dots\dots\dots$ を表す。希釈エンタルピーは

$$\bar{H}_1^R = \bar{H}_1 - H^0 = p_1^* V_1^* [(\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + (\alpha T / \tilde{v})(\tilde{T}_1 - \tilde{T}) / \tilde{T}] + (V_1^* X_{12} / \tilde{v})(1 + \alpha T) \theta_2^2 \quad \dots\dots (19)$$

ここで φ_2 , θ_2 はそれぞれ高分子セグメントのセグメント分率および席数分率であり、次の式で表せる。

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1 = W_2 v_{sp,2}^* / (W_1 v_{sp,1}^* + W_2 v_{sp,2}^*) \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \varphi_2 s_2 / (\varphi_1 s_1 + \varphi_2 s_2) \quad \dots\dots\dots (21)$$

上の式で T^* を必要とするが T^* は次の式で表せる。

$$1/T^* = (\varphi_1 p_1^* / T_1^* + \varphi_2 p_2^* / T_2^*) (\varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12})^{-1} \dots\dots (22)$$

また過剰体積は次の式で表せる。

$$\tilde{v} = V / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*)$$

$$\tilde{v} - \tilde{v}^0 = \tilde{v}^E = V^E / (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*)$$

$$\text{ここで, } \tilde{v}^0 = \varphi_1 \tilde{v}_1 + \varphi_2 \tilde{v}_2 \quad \dots\dots\dots (23)$$

以上の式を使って Flory は Polyethylene (PE) - n - アルカン, Poly - isobutylene (PIB) - Solvent, Polystyrene (PS) - Solvent, Polydimethylsiloxane (PDMS) - solvent 系で多くの実験を行い、種々の熱力学パラメーターの実験値と計算値との比較を行ったが、PE系⁸⁾, PIB系⁹⁻¹⁰⁾, PS系¹²⁾では理論値と実験値との一致はかなり良く、また LCST の理論値と実験値ともよく一致した¹²⁾が、PDMS系¹³⁾では理論値と実験値との一致は極めて悪かった。

2. Flory 理論の改良

われわれは、この不一致の原因を調べるために多くの理論的考察を行った。まず初めに状態方程式の検討を行ったが、Flory の状態方程式はかなり良いことがわかった^{14, 15)}。また式(8)の m の大きさの検討も行ったが、ほとんど影響しなかった^{16, 17)}。次に Prausnitz ら^{18, 19)}の提案により配位エントロピーの改良によって補正項により説明しようとしたが、必ずしもすべての系において成功しなかった^{20, 21)}。以上の研究結果および PDMS - ベンゼン溶液の熱圧力係数の測定から得られた過剰熱圧力係数に関する議論²²⁾から、PDMS - 溶媒系での熱力学的パラメーターの計算値と実験値との不一致の原因は、各成分と溶液との間に仮定された結合則にあると結論した。前に述べた 3 つの仮定のうち、仮定(1)は、ほとんど影響しないので仮定(2)および仮定(3)を否定し、新しい理論式を導き、PDMS - 溶媒系に適用して検討した^{23, 24)}。

まず分配関数であるが式(9)から出発する。今セグメントの特性体積(v^*)が、溶媒、溶質、溶液で異なるとし($v_1^* \neq v_2^* \neq v^*$)、溶液の特性体積を次式で与える。

$$v^* = \sigma_1^2 v_1^* + 2 \sigma_1 \sigma_2 v_{12}^* + \sigma_2^2 v_2^* \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$v_{12}^* = \left[(v_1^{*1/3} + v_2^{*1/3}) / 2 \right]^3 \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\text{ここで } \sigma_i = r_i N_i / (r_i N_i + r_2 N_2) = r_i N_i / \bar{r} N \quad \dots\dots\dots (26)$$

さらに異種セグメント間の相互作用エネルギーを表す特性圧力を

$$p_{12}^* = s_1 \eta_{12} / 2 v_{12}^{*2} \quad \dots\dots\dots (27)$$

によって定義する。

$$-E_0 / (r_1 N_1 + r_2 N_2) = p^* v^* / \bar{v} = c k T^* / \bar{v} \quad \dots\dots\dots (28)$$

を考慮すると特性圧力 p^* は次式によって与えられる。

$$p^* = \sigma_1 \theta_1 p_1^* (v_1^* / v^*)^2 + \sigma_2 \theta_2 p_2^* (v_2^* / v^*)^2 + 2 \sigma_1 \theta_2 p_{12}^* (v_{12}^* / v^*)^2 \dots (29)$$

次に溶液の外部自由度 c は加成性がないとして、加成性からのずれを表すパラメーター c_{12} を導入することにより

$$c = \sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2 - \sigma_1 \theta_2 c_{12} \quad \dots\dots\dots (30)$$

であらわすと式 (28) より

$$1/T^* = \left[\sigma_1 p_1^* (v_1^* / v^*) T_1^* + \sigma_2 p_2^* (v_2^* / v^*) T_2^* - \sigma_1 \theta_2 k C_{12} / v^* \right] / p^* \dots (31)$$

が得られる。

溶液中の溶媒の剰余化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R = & 3 p_1^* V_1^* \bar{T}_1 \left[\frac{1}{2} \ln (m_1 / m) + \frac{1}{3} \ln (v_1^* / v^*) \right] - \\ & \frac{3}{2} \sigma_2 p^* V^* \bar{T} (m_1 - m_2) / m + 3 r_1 c_{12} R T \theta_2^2 \ln K + \\ & 3 p_1^* V_1^* \bar{T}_1 \ln \left[(\bar{v}_1^{1/3} - 1) / (\bar{v}^{1/3} - 1) \right] + \\ & 3 r_1 c_{12} R T \theta_2^2 \ln (\bar{v}^{1/3} - 1) + \\ & p_1^* V_1^* \left[1 / \bar{v}_1 - (\bar{T}_1 / \bar{T}) / \bar{v} \right] + \\ & (V^* / \bar{v}) \{ p_2^* (v_2^* / v^*) (\sigma_2 / \sigma_1) [2 (v_2^* / v^*) \theta_2 - \bar{T}_2 / \bar{T}] + \\ & 2 p_{12}^* (v_{12}^* / v^*)^2 \theta_2 - p^* (\theta_2 / \sigma_1) \} + \\ & 2 \sigma_2 p^* V^* (1 / \bar{v} - \bar{T}) \times \\ & \left[\sigma_1 v_1^* - (\sigma_1 - \sigma_2) v_{12}^* - \sigma_2 v_2^* \right] / v^* + \\ & \theta_2 r_1 c_{12} R T / (\bar{v} \bar{T}) \quad \dots\dots\dots (32) \end{aligned}$$

ここで

$$K = (2\pi mk/h^2)^{1/2} (gv^*)^{1/3} T^{1/2} \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$m = \sigma_1 m_1 + \sigma_2 m_2 \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$V_1^* = r_1 v_1^* \quad V^* = r_1 v^* \quad \dots\dots\dots (35)$$

χ は core volume fraction φ_i

$$\varphi_i = r_i N_i v_i^* / (r_1 N_1 v_1^* + r_2 N_2 v_2^*) \quad \dots\dots\dots (36)$$

を使って、次のごとく定義される。

$$\begin{aligned} \chi = (\mu_1 - \mu_1^0)^R / (RT\varphi_2^2) &= (\mu_1 - \mu_1^0) / (RT\varphi_2^2) - \\ &[\ln(1 - \varphi_2) + (1 - r_1 v_1^* / r_2 v_2^*) \varphi_2] / \varphi_2^2 \quad \dots\dots (37) \end{aligned}$$

無限希釈熱は

$$\begin{aligned} \Delta H^M(\infty) &= (p_1^* v_{sp,2}^* / \tilde{v}_1) (v_1^* / v_2^*) (1 + \alpha_1 T) \times \\ &[(s_2 / s_1) + 2(v_{12}^* / v_1^*) - 2] + \\ &p_2^* v_{sp,2}^* [\alpha_1 T (T_1^* / T_2^*) / \tilde{v}_1 + 1 / \tilde{v}_2] - \\ &2(p_{12}^* v_{sp,2}^* / \tilde{v}_1) (v_1^* / v_2^*) (v_{12}^* / v_1^*)^2 (s_2 / s_1) (1 + \alpha T) - \\ &(c_{12} RT v_{sp,2}^* / v_2^*) (s_2 / s_1) [3/2 + \alpha_1 T / (\tilde{v}_1 \tilde{T}_1)] \quad \dots\dots (38) \end{aligned}$$

また

$$V^E / V^0 = v^* \tilde{v} / (\sigma_1 v_1^* \tilde{v}_1 + \sigma_2 v_2^* \tilde{v}_2) - 1 \quad \dots\dots\dots (39)$$

3. 結果と考察

上式で求めた式によって、熱力学パラメーターの理論値を求めるためには、Flory の理論で用いられる状態方程式パラメーター以外にセグメントの特性体積 v^* を求めなければならない。そのためには、分子中のセグメントの数 r および外部自由度 $3c$ を求めなければならない。Prigogine によると、屈曲性高分子では、分子の自由度 $3r$ のうち $r-1$ 個の伸縮振動が内部自由度に属するので、1 分子あたりの外部自由度は

$$3cr = 2r + 1 \quad \dots\dots\dots (40)$$

また $p^* r v^* = crRT^*$ (41)

この2式から、 r 、 c 、 v^* が求まる。

表1に、この方法で求めた v^* , r , および c を他の状態方程式パラメーターとともに示す。表より明

表1 純液体の状態方程式パラメーター

liquid	temp, °C	$v^{\text{sp},*}$, cm ³ g ⁻¹	T^* , K	p^* , J cm ⁻³	v^* , cm ³ mol ⁻¹	r	c	
n - C ₅ H ₁₂	25	1.3607	1.1828	4158	406	85.11	1.003	0.999
n - C ₆ H ₁₄	20	1.3142	1.1540	4425	426	80.97	1.228	0.938
n - C ₇ H ₁₆	25	1.2973	1.1347	4652	428	81.89	1.388	0.907
n - C ₈ H ₁₈	20	1.2731	1.1183	4826	434	81.12	1.575	0.878
	25	1.2794	1.1193	4838	433	81.84	1.562	0.880
n - C ₉ H ₂₀	20	1.2612	1.1047	4966	443	79.58	1.780	0.854
MEK	35	1.3216	0.9586	4588	577	64.71	1.068	0.979
MIBK	35	1.2838	0.9896	4951	470	82.77	1.198	0.945
EBK	35	1.2686	0.9798	5127	519	72.50	1.543	0.883
DIBK	35	1.2581	1.0007	5261	445	85.22	1.670	0.866
c - C ₆ H ₁₂	25	1.2906	1.0012	4721	530	69.84	1.207	0.943
C ₆ H ₆	25	1.2917	0.8860	4709	628	59.41	1.165	0.953
PDMS	20	1.2248	0.8381	5494	343	88.83	∞	0.667
	35	1.2354	0.8423	5596	337	92.09	∞	0.667
PIB	20	1.1463	0.9488	7552	447	93.65	∞	0.667
	25	1.1488	0.9493	7580	447	94.04	∞	0.667

らかなごとく、n-ペンタンがほぼセグメント1個に相当し、Sanchezらにより得られた値と比較すると、著者らの r の値は妥当な値と思われる。

上記の新しい理論を用いて、PDMS-溶媒系に適用したところ、 χ や V^E の濃度依存性の理論値は、実験値とよく一致した。その1例を図2^{25,26)}に示す。PDMS-溶媒系においては、正の c_{12} が得られ、混合によって高分子

の屈曲性が減少することが示される。さらに、著者らの理論式が一般性をもっていることを確かめるため、PIB-溶媒系に適用したところ、この場合にも理論値と実験値はよく一致したが、この系では、PDMS-溶媒系に比べて、 c_{12} の値は小さく、(混合に際して屈曲性の減少が小さいことを示す)、また v^* に関しては加成性が成立つことがわかった。これらの事実は荻野らにより、模型を仮定せず相応状態のみを仮定することにより得られた最近の報告²⁷⁻²⁹⁾と見事に一致する。加成性からの

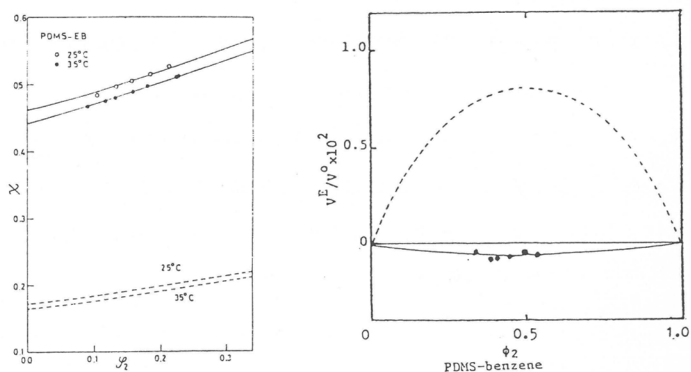


図2 理論と実験の比較、実線は新理論による曲線、破線は Flory 理論による曲線

せず相応状態のみを仮定することにより得られた最近の報告²⁷⁻²⁹⁾と見事に一致する。加成性からの

ずれの項 c_{12} は、物理的意義が明確で、しかもたとえば荻野らの方法により、その値を独立に求めることができる。また c_{12} の値は溶媒の種類にはほとんど依存せず、高分子に固有の値と考えられる。最近ポリマーブレンドにおいても、その重要性が指摘された⁸⁰⁾。

参 考 文 献

- 1) P.J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51(1942); P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry," Cornell University Press, New York (1953).
- 2) H. Yamakawa, "Modern Theory of Polymer Solutions," Harper & Row, Pub., New York (1971).
- 3) P.I. Freeman, J.S. Rowlinson, Polymer, 1, 20 (1960).
- 4) I. Prigogine, N. Trapperrriers, V. Mathot, Disc, Faraday Soc., 15, 93 (1953).
- 5) A. Bellemans, C. Colin-Naar, J. Polymer Sci., 15, 121 (1955).
- 6) I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions," North-Holland, Amsterdam (1957).
- 7) P.J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 87, 1833 (1965).
- 8) R.A. Orwoll., P.J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6814 (1967).
- 9) P.J. Flory et al, Macromolecules, 1, 279 (1968).
- 10) B.E. Eichinger, P.J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035 (1968)).
- 11) P.J. Flory, H. Höcker, Trans. Faraday Soc., 67, 2258 (1971).
- 12) F. Hamada, K. Fujisawa, A. Nakajima, Polymer J., 4, 316 (1973).
- 13) P.J. Flory, H. Shih, Macromolecules, 5, 761 (1972).
- 14) 浜田文将, 藤沢幸一, 中島章夫, 化繊講演集, 34, 31 (1971).
- 15) K. Fujisawa, T. Shiomi, F. Hamada, A. Nakajima, Polymer J., 13, 993 (1981).
- 16) Jang-oo-Lee, F. Hamada, A. Nakajima, KEIHAN RONSO, 3, 109 (1978).
- 17) Jang-OO-Lee, F. Hamada, A. Nakajima, Rep. Progr. Polymer Phys., Japan, 22, 249 (1979).

- 18) J.A.R. Renuncio, J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, 9, 898 (1976).
- 19) R.N. Lichtenthaler, D.D. Liu, J.M. Prausnitz, *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, 78, 470 (1974).
- 20) T. Shiomi, Z. Izumi, F. Hamada, A. Nakajima, *Makromolecules*, 13, 1149 (1980).
- 21) T. Shiomi, Y. Kohra, F. Hamada, A. Nakajima, *Macromolecules*, 13, 1154 (1980).
- 22) K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 19, 73 (1976).
- 23) K. Fujisawa, T. Shiomi, F. Hamada, A. Nakajima, *Polymer Bulletin*, 3, 261 (1980).
- 24) T. Shiomi, K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 76, 895 (1980).
- 25) F. Hamada, T. Shiomi, K. Fujisawa, A. Nakajima, *Macromolecules*, 13, 729 (1980).
- 26) T. Kohra, T. Shiomi, F. Hamada, A. Nakajima, *Polymer Preprints, Japan*, 27, 1532 (1970); submitted to *Makromol. Chem.*
- 27) K. Kubota, Y.B. Kim, K. Kubo, K. Ogino, *Rep. Progr. Polymer Phys. Japan*, 20, 43 (1977).
- 28) K. Kubota, Doctoral Thesis. Tokyo University, Tokyo, 1979.
- 29) K. Kubota, K. Ogino, *Polymer J.*, 13, 853 (1981).
- 30) G. Brinke, A. Eshuis, E. Roerdink, G. Challa, *Macromolecules*, 14, 867 (1981).

電荷移動錯体の関与する光重合(Ⅲ) — モノマー カチオンラジカルの反応性

山本雅英, 後藤哲哉, 西島安則
M. Yamamoto T. Gotoh Y. Nishijima

1. 緒 言

1953年 Mulliken により電荷移動錯体 (Charge Transfer Complex) の量子化学的概念が提出されたが¹⁾, その考え方は有機化学, 物理化学の分野にも深く浸透し, その後の各分野の研究に大きな影響を及ぼした。光化学の分野でも, この電荷移動錯体の光励起に伴う光反応が数多く研究されるときともに, 1963年には Leonhardt と Weller²⁾ によりヘテロエキシマーが見出され, 有機分子が極性溶媒中では容易に光イオン化することが報告された。それ以来, 有機分子の基底状態で生成する電荷移動錯体およびヘテロエキシマー系の発光挙動と光イオン化過程についての詳しい研究が精力的に進められており, 最近ではその成果は二, 三の成書³⁻⁵⁾ にまとめられている。

我々は1969年, N-ビニルカルバゾール (電子供与体) をテレフタル酸ジメチル (電子受容体) の存在下で光励起すると, 極性溶媒中ではビニルカルバゾールの光イオン化が起り, 光重合が開始することを見出した⁶⁾。それ以降このビニルカルバゾールについて光イオン化過程および光二量体と光重合について研究を進め, その成果をこの講演集においても報告^{7,8)}した。ビニルカルバゾールモノマーは, その中間体であるカチオンラジカルの分光学的性質が明確で, レーザーホトリシスなどの物理化学的方法による速い反応過程の研究には便利であるが, ビニルカルバゾールカチオンラジカルの反応性については他のビニルモノマーと比較して特異的反応性を示し, 未だ十分理解しえない部分がある。ビニルカルバゾールカチオンラジカルはカチオン重合, ラジカル重合を開始するが, 主な反応生成物は *trans*-1,2-bis(carbazolyl)cyclobutane である。このシクロダイマーはカチオンの連鎖反応で生成すること, しかしメタノリシス生成物が得られないこと, また現在までシス-シクロブタンダイマーが得られていないことなどの点に他のビニルモノマーと違った性質がみられる。一方, 1975年我々はスチレンおよびその誘導体のカチオンラジカルからテトラリンとシクロブタンなどの二量体が効率良く生成することを見出した⁹⁻¹¹⁾。それ以来, これらのモノマーも含めたモノマーカチオンラジカルの反応性について研究を進めている。スチレンおよびその誘導体では, 構造の明確ないくつかの二量体を与え反応機構についてより詳細な知見が得られること, それらのカチオン重合, ラジカル重合について詳しく研究されていること, 更に様々な誘導体モノマーについて研究できること, などに研究の有利な点がある。

本報告では芳香族ビニルモノマーの中で, 特にスチレンおよびその誘導体モノマーについて, 光イオン化により生成するそれらカチオンラジカルの反応性を, 二量体と重合反応の面から研究した成果を述べる。

2. スチレンの二量化反応とカチオン重合

モノマーカチオンラジカルは次のような光化学的方法により生成することができる。(a)極性溶媒中で、弱い電子受容体(非極性溶媒中ではヘテロエキシマーを形成するようなアクセプターで、テレフタル酸ジメチル(DMTP), p-ジシアノベンゼン(p-DCNB), m-ジシアノベンゼン(m-DCNB)など)の存在下に、モノマーを光励起するか、あるいは電子受容体を光励起する、(b)極性溶媒中でモノマーを電子供与体とした基底状態の電荷移動錯体〔アクセプターとして1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB), 無水ピロメリット酸(PMDA)など〕を光励起する、(c)他のヘテロエキシマー系で生成するカチオンラジカルをモノマーにカチオンラジカル移動する^{12,13)}、ことによりモノマーカチオンラジカルを生成することができる。以下ではこれらの方法を適宜使うことによりモノマーカチオンラジカルを生成した。

いま α -メチルスチレンを例にとり説明する¹⁴⁾。焼成酸化バリウムで十分乾燥した塩化メチレン溶媒中、 α -メチルスチレン(1.9M)にPMDA(5×10^{-4} M)を添加し、 -78°C で6時間光照射した生成物のGPC(Waters社, モデル200)チャートを図1に示す。光照射は1 kW高圧水銀灯(ウシオUSH1000D)からの光をカットオフフィルター(東芝UV-35, $>320\text{nm}$)を通して基底状態CT錯体を光励起することにより行った。試料の調製はブレイカブルシールを用いて減圧下($< 2 \times 10^{-6}$ Torr)で行った。図1は生成物がポリマー区分と低分子区分からなることを示している。この低分子区分を更にGLPC(島津GC-3BF)により分析した結果を図2に示す。主ピークはテトラリン型二量体(1,4-dimethyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)であり、その外にトランス-シクロブタン(trans-1,2-dimethyl-1,2-diphenylcyclobutane)が同定された。U-1, U-2, U-3は未同定の生成物である。そこで次にこれら光生成物の収率の温度依存性を調べた。図3にはスチレン-TCNB系, α -メチルスチレン-TCNB系についての結

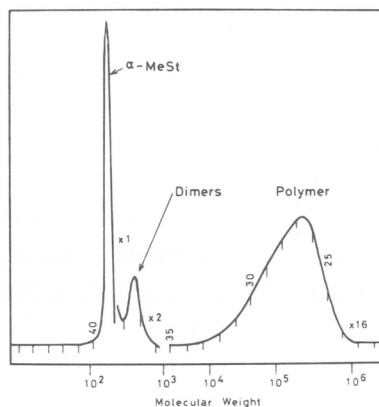


図1 α -メチルスチレン-PMDA系のGPCチャート

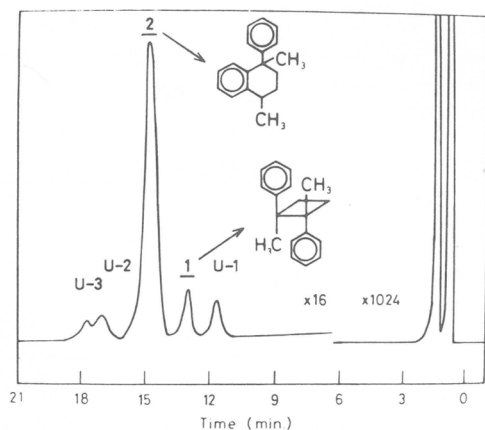


図2 α -メチルスチレン-PMDA系における低分子区分のGLCチャート

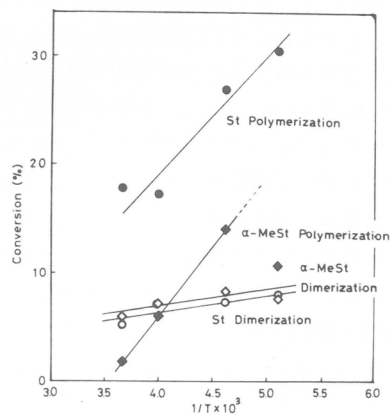


図3 α -メチルスチレン-PMDA系およびスチレン-PMDA系における光生成物収率の温度依存性

果を示す。両系ともポリマーおよび全二量体の収率は温度の低下とともに増加しているが、その傾向は重合収率の方が全二量体収率（活性化エネルギーは0～-0.5 kcal/mol）に比べて大きい。また図4にはこれら両者の系において得られたポリマーの数平均分子量と重合温度との関係を示した。低温ほど数平均分子量が増大する（スチレンについての活性化エネルギーは-1.5 kcal/mol， α -メチルスチレンのそれは-3.2 kcal/mol）ことを示している。図3と図4の結果はこの二量化反応と重合がカチオンのことを示している。

以上の結果よりスチレン-TCNB系， α -メチルスチレン-TCNB系においてカチオン重合とカチオンの二量化反応が起っていることがわかったが、その量的関係はどうなっているであろうか。これらの系の光二量化反応速度と光重合速度を測定するとともに、得られたポリマーの数平均分子量を測定することにより、二量体生成の開始種濃度 $[D^*]$ に対するポリマー生成の開始種濃度 $[P^*]$ の比が求められる。ただし重合における連鎖移動反応は無視できるものとする。このようにして求めた $[P^*]/[D^*]$ を表1に示す。二量体生成の開始種濃度 $[D^*]$ に比べてポリマー生成の開始種濃度 $[P^*]$ は約1/100である。

以上の結果に基づいてその反応機構を図5に示す。スチレンカチオンラジカルの β 位がスチレンの β 位に付加することによってスチレンダイマーカチオンラジカルが生成する。このときカチオンラジカルはカチオン部位とラジカル部位に分離する。カチオン部位がフェニル基のオルソ位を求電子的に攻撃するとテトラリン型二量体を与え、1,4部位で閉環するとシクロブタン型二量体を与える。またカチオン部位にモノマーが付加するとトリメリゼーションが起り、カチオン重合が開始する。このトリメリゼーションの速度は分子内閉環速度の約1/100である。

すなわち二量化反応はカチオン重合に比べて優先的に起る。しかも二量体については、テトラリン型二量体がシクロブタン型二量体に比べて圧倒的に多い。

次にスチレンカチオンラジカル、スチレンダイマーカチオンラジカルの電子状態をみるためにMO法（非制限SCF INDO法¹⁵⁾）により計算した結果を図6と図7に示す。図6にはスチレンカチオンラジカルの形式電荷とスピン密度を示す。カチオン性もラジカル性も β 位が大きい。図7にはスチレンカチオンラジカルにスチレンが付加した線状ダイマーカ

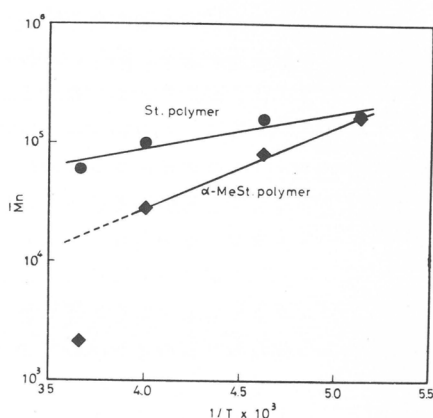


図4 ポリスチレンおよびポリ- α -メチルスチレンの M_n の温度依存性

表1

Polymerization	Cationic	
	St ¹⁾	α -Me St ¹⁾
Acceptor	TCNB	TCNB
Temp (°C)	0	-23
R_p (M·h ⁻¹) × 10 ⁻²	5.6	1.9
R_d (M·h ⁻¹) × 10 ⁻²	1.7	2.3
M_n × 10 ⁻⁴	6.0	2.8
$[P^*]/[D^*]$	0.012	0.007
Fraction of Dimers (%)		
Trans-cyclobutane	12	6
Tetralin	88	87

¹⁾ Monomer (1.9 M), TCNB (5 × 10⁻⁴ M) in dry CH₂Cl₂. Irradiated for 6h with 1kW Hg lamp through UV-35 cut off filter (CT band excitation).

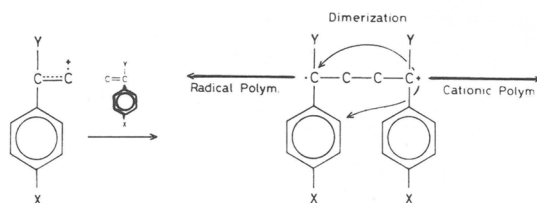


図5 反応機構

チオンラジカルの HOMO の状態, 形式電荷, スピン密度を示す。ダイマーカチオンラジカルのコンホメーションはテトラリンを生成する直前のものである (C7-C12 の距離は 2.3 Å)。図 7 からわかることはダイマーカチオンラジカルでは C7 にカチオン性が, C10 にラジカル性が高く, モノマーカチオンラジカルのカチオンとラジカルが分離していることを示している。また, HOMO についてみると, C7 と C12 の AO の係数は, このようなコンホメーションでその符号が合うことより結合しうることを示している。

3. スチレン誘導体の光二量化反応

2. ではスチレン, α -メチルスチレンをとりあげ, そのカチオンラジカルから起るカチオン重合とカチオンの二量化反応の関係について考察した。他のスチレン誘導体の二量化反応はどのようになっているのであろうか。スチレン, α -メチルスチレンも含めて, m-メトキシスチレン¹⁶⁾, p-メトキシスチレン^{9,19)}, N, N-ジメチルアミノスチレン^{10,17)}, について MeCN 溶媒中でアクセプター存在下 (ジメチルアミノスチレンを除く), 光励起した時に生成する二量体を調べてみた。その結果を表 2 に示す。表 2 において光照射の条件は各系で同じではない。しかしいずれの系でも生成物はモノマーカチオンラジカルを経由する二量化反応の生成物である。ジメチルアミノスチレンではアクセプターが存在しなくても光イオン化してモノマーカチオンラジカルを生成する¹⁷⁾。スチレン, α -メチルスチレン, m-メトキシスチレンではテトラリン型二量体が主生成物である。m-メトキシスチレンで

Formal Charge

Spin Density

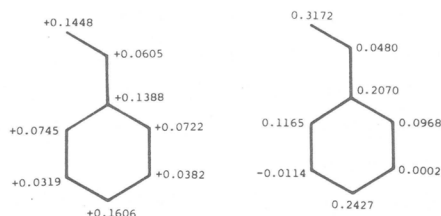


図 6 スチレンカチオンラジカルの形式電荷とスピン密度

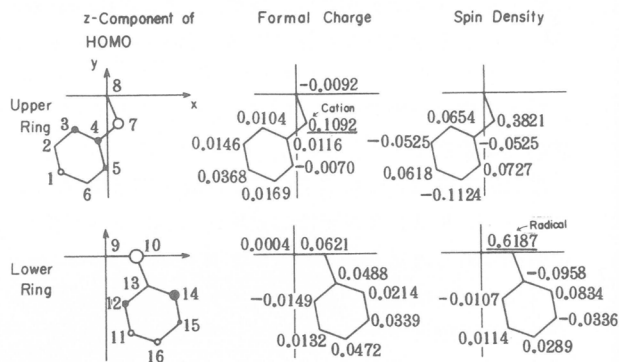


図 7 線状スチレンダイマーカチオンラジカルの HOMO, 形式電荷とスピン密度
 $\angle C12-C13-C10=110^\circ$, $\angle C14-C13-C10=130^\circ$, $\angle C13-C10-C9=110^\circ$,
 $\angle C10-C9-C8=90^\circ$, $\angle C9-C8-C7=100^\circ$, C7 と C10 は sp^2

表 2

Photodimerization in MeCN [*]							
Monomer (M)	Acceptor (M)	Photoirradiation	Dimer yield (%)	Fraction (%)			
				Cis	Trans	Tetralin	
Styrene 0.096	TCNB 0.01	10h, UV-35	1.6	2	14	84	
α -Me-styrene 0.51	TCNB 0.023	6h, UV-35**	58.1	0	8	92	
m-MeOstyrene 0.075	m-DCNB 0.022	20h, Pyrex	21.4			100***	
p-MeOstyrene 0.075	o-DCNB 0.018	10h, Pyrex	13.7	13	80	7	
p-(N,N-Dimethylamino)styrene 0.72	—	20h, Pyrex	16.2 (Polymer 6.9)		100		

* 300 W Hg lamp

** 1 KW Hg lamp

*** Two isomers were obtained.

はテトラリン型ダイマーに二種類 (8-methoxy-1-(3-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, 6-methoxy-1-(3-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) があるが、前者が主生成物である。p-メトキシスチレンではトランス-シクロブタンが主生成物であるが、このものを更にアクセプターの存在下に光励起を続けるとテトラリン型ダイマーに光異性化する。ジメチルアミノスチレンでもやはりトランス-シクロブタン二量体が主生成物であり、この場合はテトラリン型二量体への光異性化は見出されていない。なおいずれの系においても非極性溶媒中の直接光二量化反応ではシス-シクロブタンを主生成物として与える。図8は、表2の結果を反応式で示したものである。

これらのモノマーカチオンラジカルからの二量化反応とその生成物との関係はどのように理解できるか。Woodward-Hoffmann-Fukui 則によると、エチレンの $[2s+2s]$ の二量化反応は基底状態では禁制であるが、励起状態と基底状態のエチレンでは許容であり、スチレン誘導体の直接光励起によりシクロブタンが生成することが理解できる。山口ら¹⁸⁾の理論的研究によると、エチレンカチオンラジカルとエチレンからシクロブタンを生成する $[2s+2s]$ 二量化反応は軌道およびスピン対称禁制であること、したがってカチオンラジカルからの二量化反応は図5に示したような線状ダイマーカチオンラジカルを経由するであろうということ、更にこの反応の軌道およびスピン対称禁制は対イオンの振動や溶媒の極性の振動により禁制が緩められるであろうということ、この具体例としてビニルカルバゾールカチオンラジカルからトランス-シクロブタンを生成する反応例が考えられている。我々の得ている表2、図8の結果は単純な系のビニルモノマーカチオンラジカルの反応性についての理論的予見の適用範囲と有効性について考えるべきデータを与えている。各種ビニルモノマーカチオンラジカルの反応性を知る上で、置換基効果、反応条件の影響など今後実験的にも理論的にも明確にすべき点は多い。

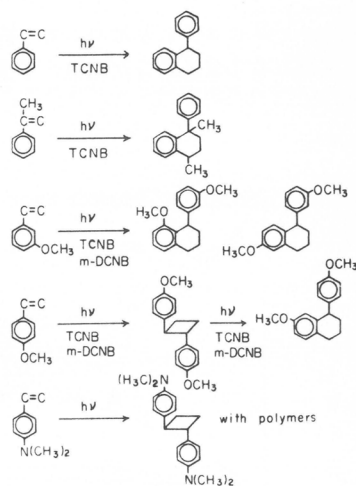


図8 MeCN溶媒中におけるスチレンおよびその誘導体のカチオンラジカルを経由する光二量化反応

4. スチレンおよびその誘導体カチオンラジカルのメタノリシス

2.では、スチレンおよびその誘導体は、モノマーカチオンラジカル、ダイマーカチオンラジカルを経由してカチオンの二量化あるいは重合することを示した。それではこのようなカチオンの活性種を化学的に捕捉することができるであろうか。この点を明確にするために2.に述べた二量体が得られる条件下でメタノリシスを行い、生成物の中にメトキシ付加物が得られるかどうかを調べた¹⁹⁾。

図9(a)は、MeCN溶媒中でナフタレン-m-DCNBヘテロエキシマー系で生成したナフタレンカチオンラジカルをスチレンにカチオンラジカル移動させたときに生成するスチレンの二量体生成と光照射時間との関係である。テトラリンが主生成物であり、トランス-シクロブタンがわずかに生成している。図9(b)は、溶媒がMeCN-MeOH(1:1)の場合の二重体生成収率と照射時間との関係である。テトラリンとトランス-シクロブタンの生成が抑制されて、それに代ってメトキシ基の付加したモノマ

ーおよび線状ダイマーが得られた。更にこのような条件下でスチレン濃度を变化させたときの生成物の割合の変化を図10に示す。スチレン濃度が増加するとメトキシ基の付加したモノマー生成量が減少し、メトキシ基が付加した線状ダイマーの生成量が増加する。図9、図10の結果は明らかに活性カチオン部位にメトキシ基付加が起りカチオン活性種を捕捉できたことを示している。また、 α -メチルスチレン、*m*-メトキシスチレンについても同様なメタノリシスを行った結果、予想通り図11に示すモノマーのメトキシ基

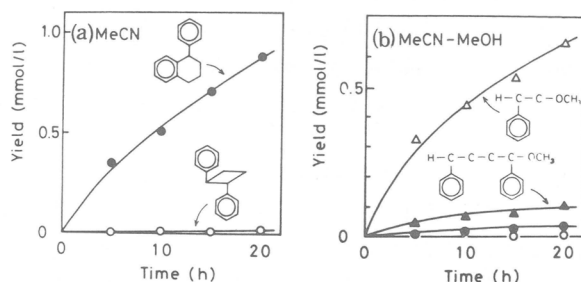


図9 スチレンからの二量体およびメトキシ基付加物の生成収率と照射時間との関係、(a) MeCN 溶媒、(b) MeCN-MeOH (1:1) 溶媒
スチレン ($2 \times 10^{-2} M$)、ナフタレン ($2 \times 10^{-2} M$)、*m*-DCNB ($2 \times 10^{-2} M$)
室温で光照射

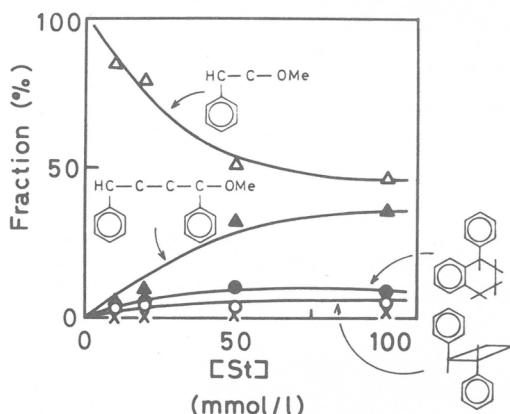


図10 スチレンからの生成物の分率とスチレン濃度との関係、
フェナントレン ($2 \times 10^{-2} M$)
m-DCNB ($2 \times 10^{-2} M$)、
溶媒 (MeCN : MeOH = 1:1)
室温で光照射

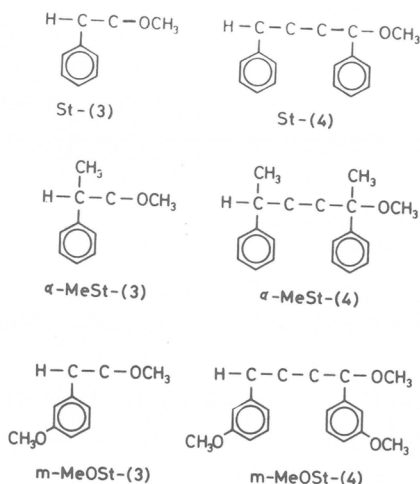


図11 スチレンおよびその誘導体のメタノリシス生成物

付加物、線状ダイマーのメトキシ基付加物を得ることができた。これらの結果は、モノマーカチオンラジカルについてはカチオン部位は β 位にあること(図6におけるカチオン部位と一致)、図5に示した線状ダイマーカチオンラジカルが存在することを実証している。

いま、このようなメタノリシスの起る反応機構を図12のように考える。モノマーカチオンラジカル ($M^{\cdot+}$) にメトキシ基が付加して(3)を与える付加反応は、($M^{\cdot+}$) にモノマーを付加してダイマーカチオンラジカル ($D^{\cdot+}$) を与え

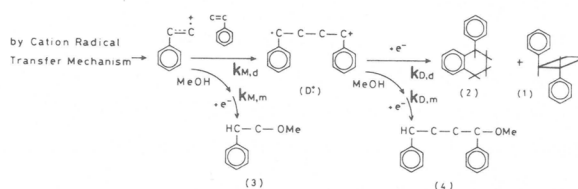


図12 スチレンにおけるメタノリシスの反応機構

る過程と競争関係にある。同様に、 $(D^{\cdot+})$ にメトキシ基を付加して(4)を与える付加反応は、分子内閉環のテトラリン(2)およびシクロブタン(1)の生成過程と競争関係にある。このときモノマーカチオンラジカルがモノマーを付加する速度定数 $k_{M,d}$ とメトキシ基を付加する速度定数 $k_{M,m}$ との比は(1)式により求められる。

$$\frac{k_{M,d}}{k_{M,m}} = \frac{[1] + [2] + [4]}{[3]} \frac{[MeOH]}{[M]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

同様に、 $(D^{\cdot+})$ の分子内閉環速度定数 $k_{D,d}$ と $(D^{\cdot+})$ のメトキシ基付加反応の速度定数 $k_{D,m}$ との比は(2)式により求められる。

$$\frac{k_{D,d}}{k_{D,m}} = \frac{[1] + [2]}{[4]} [MeOH] \quad \dots\dots\dots (2)$$

なお、p-メトキシスチレンについては3.に述べたようにモノマーカチオンラジカルからはトランス-シクロブタンが生成し(協奏的)、それを更にアクセプター存在下に光励起するとダイマーカチオンラジカルを経由してテトラリン型ダイマーに異性化する。このことはスチレンの段階的二量化反応と著しく異なる点である。したがってp-メトキシスチレンのメタノリシスの反応機構は図13に示すようになる。モノマーカチオンラジカルの場合、(3)式から $k_{M,d}/k_{M,m}$ を求め、ダイマーカチオンラジカルの場合、(4)式から $k_{D,d}/k_{D,m}$ をそれぞれ求めた。

$$\frac{k_{M,d}}{k_{M,m}} = \frac{[1]}{[3]} \frac{[MeOH]}{[M]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{k_{D,d}}{k_{D,m}} = \frac{[2]}{[4]} [MeOH] \quad \dots\dots\dots (4)$$

以上のようにして各種モノマーについて測定した $k_{M,d}/k_{M,m}$ 、 $k_{D,d}/k_{D,m}$ の値を表3に示す。各々のモノマーとも、モノマーカチオンラジカルにメトキシ付加の速度定数よりもモノマー付加の速度定数の方が約 $10^2 \sim 10^3$ 倍大きい値である。スチレンの触媒カチオン重合系において $k_p/k_t, MeOH \sim 1$ の値が東村らにより報告²⁰⁾されているが、それに比べるとモノマーカチオンラジカルにメトキシ付加の速度定数は小さい。また、 $k_{D,d}/k_{D,m} > 1$ という値は、カチオン末端が、モノマーのβ炭素とほぼ同じ反応性をもつ $MeOH$ ($k_{D,m} \approx k_p$) よりも、o-あるいはα-炭素を攻撃し易いことを示している。これはダイマーカチオンラジカルにメトキシ付加の速度定数が、カチオン部位とo-あるいはα-炭素との分子内衝突に有利な配座になっているためと考えられる。すなわち、ダイマーカ

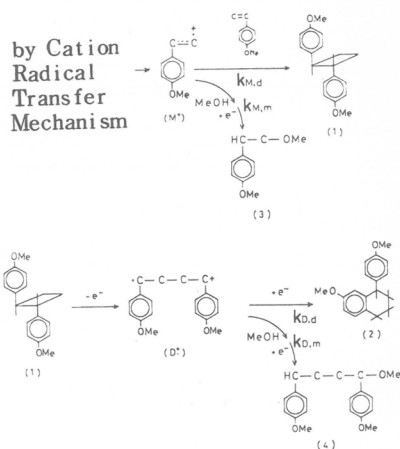


図13 p-メトキシスチレンにおけるメタノリシスの反応機構

表3 $k_{M,d}/k_{M,m}$ と $k_{D,d}/k_{D,m}$ の値

Monomer	$k_{M,d}/k_{M,m}$ (-)	$k_{D,d}/k_{D,m}$ (mol/l)
St	2.0×10^2	10
α-MeSt	3.3×10^2	2
m-MeOSt	2.5×10^2	160
p-MeOSt	3.2×10^3	6 ^a

^a For dimer cation radical produced by ring-opening of trans-1,2-bis(4'-methoxyphenyl)cyclobutane.

チオンラジカルのトリメリゼーション（カチオン重合の開始）よりも、閉環二量化反応が起り易いとを示している。

以上、モノマーカチオンラジカル、ダイマーカチオンラジカルの反応性として、カチオンの二量化反応およびカチオン重合を見出し、特にメタノリシスを通してカチオン活性種の構造とカチオン反応性をみることができた。しかしモノマーカチオンラジカル、ダイマーカチオンラジカルのラジカル反応性についてはどんな挙動がみられるか。次にこの問題について考察する。

5. 共二量化反応とラジカル重合

モノマーカチオンラジカルはモノマー分子の閉殻電子配置から1個電子を取った開殻系であり、いわゆる α -炭素のカチオンでもラジカルでもない。2-4で述べたようにスチレンおよびその誘導体のカチオンラジカルはカチオン反応性を示し、ラジカル反応性はみられなかった。

いま、カチオンラジカルのラジカル反応性を顕にするため、p-メトキシスチレン-スチレン系について次のような反応条件を設定することにより、この系でラジカル重合が起ることを見出した²¹⁾。MeCN溶媒中で多量のスチレン(1.0M)にp-メトキシスチレン(38mM)とm-DCNB(22.4mM)を加え、p-メトキシスチレンを選択的に光励起する。このときp-メトキシスチレン-m-DCNBヘテロエキシマー系を経由してp-メトキシスチレンカチオンラジカルが生成する。これはスチレンを付加して反応が進行する。いま、光照射後、反応生成物をGPCで分析したところ図14に示す結果が得られた。ポリマーと低分子化合物が生成している。得られたポリマーについて重合速度および数平均分子量の温度依存性を調べた結果が図15である。重合速度および数平均分子量の活性化エネルギー

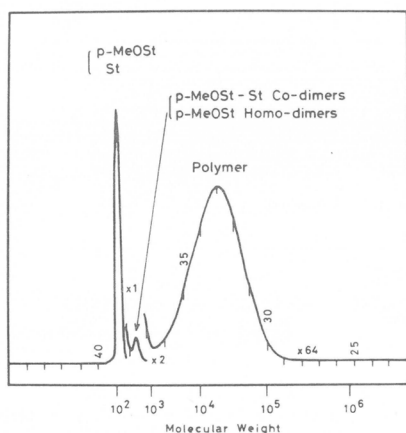


図14 p-メトキシスチレン-スチレン-m-DCNB系の光生成物のGPCチャート、p-メトキシスチレン(38mM)、スチレン(1M)、m-DCNB(22.4mM)、MeCN溶媒、50°Cで3時間照射

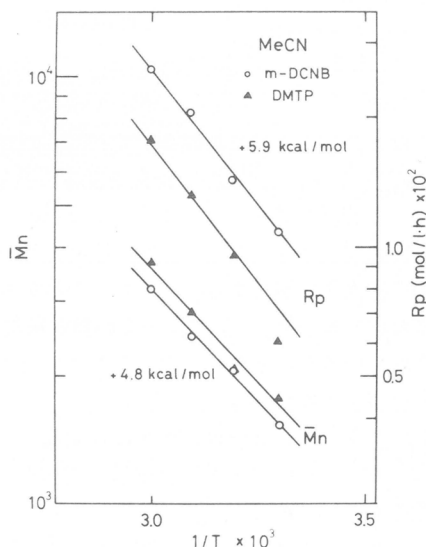


図15 $\bar{M}_n$ と R_p の温度依存性
p-メトキシスチレン(38mM)、スチレン(1M)、MeCN溶媒中、
○:m-DCNB(22.4mM)、
▲:DMTP(22.4mM)

ギーはいずれも正であること、また溶媒MeCNが塩基性であることからこの重合はラジカル重合と考えられる。

次にポリマーとともに生成する低分子化合物についてはGPCで分取した後、GLPCで分離、同定を行うことにより生成物の構造を同定することができた。p-メトキシスチレン二量体（この場合、7-methoxy-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene）と図16に示す二種類のp-メトキシスチレン-スチレン共二量体、〔trans-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylcyclobutane, 1-(4-methoxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene〕であった。テトラリン型共二量体の構造はカチオン部位がp-メトキシスチレン単位のα位（図18, III）にあることを示している。

更にこのホモおよび共二量化反応を速度論的に取り扱うことにより、これらの二量化反応がカチオンの進行することを明らかにした。次にその詳細を述べよう。この反応はp-メトキシスチレンカチオンラジカルにp-メトキシスチレン(M_1)が付加するか、スチレン(M_2)が付加することによって起る競争反応である。

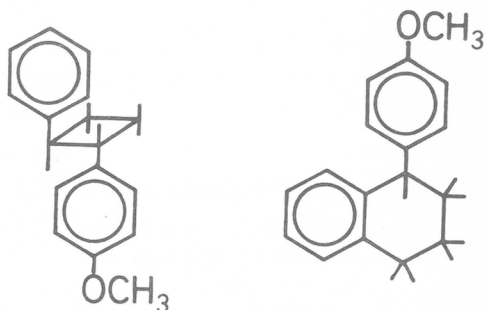
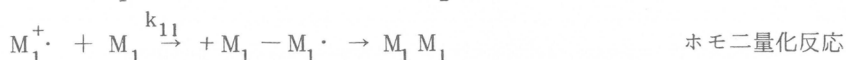


図16 p-メトキシスチレン-スチレン系の共二量体



$M_1 M_1$ の生成する割合Pは次式で与えられる。

$$P = \frac{[M_1 M_1]}{[M_1 M_1] + [M_1 M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^+ \cdot] [M_1]}{k_{11} [M_1^+ \cdot] [M_1] + k_{12} [M_1^+ \cdot] [M_2]}$$

$r_1 = k_{11}/k_{12}$ とおくとPは次式のように書ける。

$$P = \frac{r_1 [M_1]}{r_1 [M_1] + [M_2]}$$

p-メトキシスチレン(M_1)-スチレン(M_2)共重合において、カチオン共重合では $r_1 = 100^{22}$ 、ラジカル共重合では $r_1 = 0.82^{23}$ が求められている。これらの値を用いてPをプロットすると図17に示す結果が得られた。図17にはカチオンのおよびラジカルの共二量化反応の計算曲線を実線で示し、実験値を丸印で示した。実験結果は明らかにこの付加反応がカチオンのであることを示している。データは省略するがこの二量化反応速度の活性化エネルギーはほぼ零であり、このこともこの二量化反応がカチオンのであることを示している。

それではこのカチオンの二量化反応とラジカル重合の量的関係はどうなっているであろうか。二量化反応の速度および重合速度と、得られたポリマーの数平均分子量を測定することにより、ラジカル重合の開始種濃度(P^*)と二量体生成の開始種濃度(D^*)との比を求めた(表4)。表4は(P^*)と

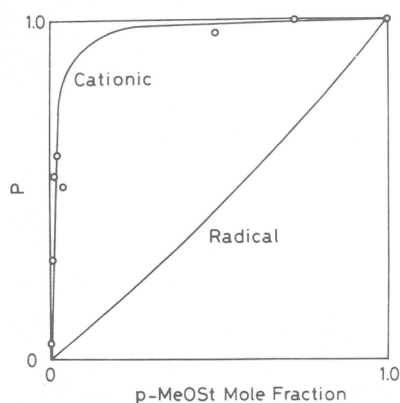


図 17 p-メトキシスチレン-スチレン系の共二量化曲線
実験値(O)はp-メトキシスチレン(38mM)を一定にし、40°Cで8時間照射

表 4

Polymerization	Radical
p-MeO-St(38mM) - St(2M) ¹⁾	
Acceptor	m-DCNB(22.4mM)
Temp(°C)	40
$R_p (M \cdot h^{-1}) \times 10^{-2}$	2.3 ²⁾
$R_d (M \cdot h^{-1}) \times 10^{-2}$	0.039 ³⁾
$M_n \times 10^{-4}$	0.62
$[P^*] / [D^*]$	2.0
Fraction of Co-dimers (%)	
Trans-cyclobutane	52
Tetralin	48

¹⁾ Solvent: MeCN. Irradiated for 3h with 300 W Hg lamp through Pyrex glass.

²⁾ Based on St. ³⁾ Based on p-MeOSt.

$[D^*]$ がほぼコンパラブルであることを示している。2.に述べたカチオンのホモ二量化反応とカチオン重合の場合には、二量化反応がカチオン重合の開始に比べて約100倍速かったが、上述の共二量化反応の場合にはほぼ等しい。

以上の共二量化反応とラジカル重合の反応スキームを図18に示す。ホモダイマーカチオンラジカル(II)からはカチオンの二量化が起り、共ダイマーカチオンラジカル(III)からはカチオンの二量化とラジカル重合が進行する。(II)と(III)の振り分けについては、(I)から(II)への速度定数は(I)から(III)への速度定数より大きい、スチレン濃度が高いために(III)が生成する。(II)からはカチオンの分子内環化反応が優先するためカチオン重合がみられない。カチオン部位は溶媒和により安定化されるが、攻撃を受ける α -炭素はp-メトキシスチレンの電子供与性のために分子内環化反応が容易になるためである。(III)からのカチオン反応性については、p-メトキシ基の電子供与性と溶媒和のためにカチオン部位が不活性化されカチオン重合が起らないし、更に攻撃を受けるフェニル基のオルソ位の電子密度が高くないためにカチオンの分子内環化反応も抑制される。そのためカチオン反応性とラジカル反応性がほぼ同じになり、ラジカル重合が顕になるものと考えられる。

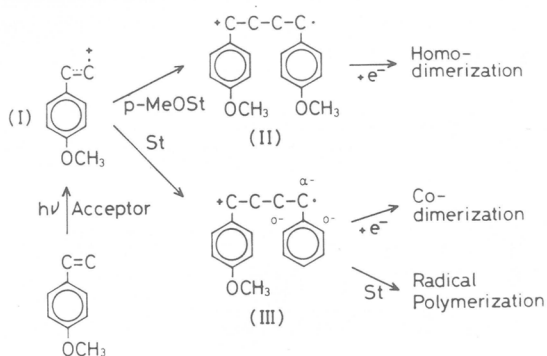


図 18 共二量化反応とラジカル重合の反応機構

6. 結 言

以上、2-5.においてスチレンを中心にカチオンラジカルを反応中間体とした二量化反応と重合について述べた。そしてモノマーカチオンラジカル、ダイマーカチオンラジカルの反応性とそれらが反応機構の中で果たす役割について明らかにした。これらのモノマーではカチオンラジカルにおけるカチオンの反応性としてカチオンの二量化反応とカチオン重合が競争的に起る。カチオン反応性を抑制した条件下ではラジカル反応性が顕になりラジカル重合がみられる。カチオンの二量化反応の主生成物はテトラリン型二量体であり、シクロブタン型二量体も一部生成する。スチレンの外に α -メチルスチレン、*m*-メトキシスチレン¹⁶⁾などが類似の反応性を示す。p-メトキシスチレン¹⁹⁾、N,N-ジメチルアミノスチレン¹⁷⁾、N-ビニルカルバゾール²⁴⁾、N-ビニルインドール²⁵⁾などについては個々に研究を進めているが、スチレンについての上述の反応性とは異なる面も見出されており、その総括的報告は次の機会にしたい。またここで述べたスチレンおよびその誘導体についてレーザーホトリシスやレーザーパルス光電流の測定などの詳細な速度論的解析については今後の研究に待たねばならない。

本報告では光化学的に生成したビニルモノマーのカチオンラジカルの反応性について述べたが、カチオンラジカルの生成方法には外にも放射線化学的^{26,27)}、電気化学的²⁸⁾、触媒化学的方法²⁹⁾がある。これらの分野でもカチオンラジカルは重要な反応中間体であり、その反応性についての知見は反応を理解する上で不可欠である。統一的なビニルモノマーのカチオンラジカルの反応性を明らかにするには、各分野の反応条件の相違点、例えば放射線重合で問題となるのは主にフリーカチオンラジカルであること、電気化学的酸化では支持電解質が用いられること、触媒化学的方法では安定な対イオンをもつこと、などに注意を払いながら、様々な角度から研究を進めて行く必要がある。

また、光電子移動反応の面からみると、電子開殻系としてはカチオンラジカルの外にアニオンラジカルがあり、光化学的方法でも容易に生成できる。ビニルモノマーアニオンラジカルの反応性についてはリビング重合の開始反応としてよく研究されているが、光化学的方法で生成したアニオンラジカルの反応性についての研究はいま途についたばかりであり³⁰⁾、今後の興味ある研究分野であろう。

参 考 文 献

- 1) R.S. Mulliken and W.B. Person, "Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume", Wiley-Interscience, New York (1969).
- 2) H. Leonhardt and A. Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **67**, 791 (1963).
- 3) M. Gordon and W.R. Ware Eds., "Exciplex", Academic Press, New York (1975).
- 4) 化学総説, №33, "有機光化学の新展開——電子移動反応", 日本化学会編, 学会出版センター (1982).

- 5) 又賀 昇, 岡田 正, 増原 宏, “光電荷移動とイオン解離現象”, 化学総説, №24, “ナノ秒・ピコ秒の化学”, 日本化学会編, 学会出版センター (1979).
- 6) M. Yamamoto, T. Ohmichi, M. Ohoka, K. Tanaka, and Y. Nishijima, Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., 12, 457 (1969).
- 7) 山本雅英, 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, 29, 13 (1972).
- 8) 山本雅英, 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, 30, 17 (1973).
- 9) M. Yamamoto, T. Asanuma, and Y. Nishijima, J.C.S., Chem. Commun., 1975, 53
- 10) T. Asanuma, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Chem. Commun., 1975, 56.
- 11) T. Asanuma, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Chem. Commun., 1975, 608.
- 12) T. Asanuma, T. Gotoh, A. Tsuchida, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Chem. Commun., 1977, 485.
- 13) T. Gotoh, M. Kato, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Chem. Commun., 1981, 90
- 14) T. Gotoh, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 17, 143 (1979).
- 15) J.A. Pople, D.L. Beveridge, and P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967).
- 16) M. Yamamoto, H. Yoshikawa, T. Gotoh, and Y. Nishijima, Bull. Chem. Soc. Jpn. 投稿中.
- 17) A. Tsuchida, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, Polymer Preprints, Japan, 28(6), 1038 (1979); *ibid.*, 29(5), 783 (1980).
- 18) K. Yamaguchi, Chem. Phys., 25, 215 (1977); K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett., 34, 434 (1975); K. Yamaguchi and T. Fueno, Chem. Phys. Lett., 38, 52 (1976).
- 19) T. Gotoh, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Perkin II, 投稿予定, T. Gotoh, Doctoral Dissertation, Kyoto University, 1981.
- 20) 東村敏延, 岡村誠三, 高分子化学, 17, 57 (1960).
- 21) T. Gotoh, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, Polymer Bulletin, 2, 357 (1980).

- 22) C.G. Overberger, L.H. Arond, D. Tanner, J.J. Taylor, and T. Alfrey, Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 4848 (1952).
- 23) C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, and F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1537 (1948).
- 24) M. Ohoka, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, Polymer Preprints, Japan, 31(2), 188 (1982).
- 25) M. Kato, T. Gotoh, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, J.C.S., Perkin II, 投稿予定.
- 26) K. Ueno, K. Hayashi, and S. Okamura, Polymer, 7, 431 (1966).
- 27) S. Egusa, Y. Tabata, S. Arai, A. Kira, and M. Imamura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 729 (1978).
- 28) H. Shine in "Organic Free Radicals", ed by W.A. Pryor, ACS Symposium Series 69, Am. Chem. Soc. (1978), p. 359.
- 29) A. Ledwith, Acc. Chem. Res., 5, 133 (1972).
- 30) S.L. Mattes and S. Farid, Acc. Chem. Res., 15, 80 (1982).

(1982年8月12日受理)

中性子散乱による高分子固体の低振動数領域の分子運動

北丸 竜三*, 梶 慶輔*, 浦川 宏*
R. Kitamaru K. Kaji H. Urakawa
山岡 仁史**, 秋吉 恒和**, 小野 正義**
H. Yamaoka T. Akiyoshi M. Ono
松山 奉史**, 吉田 不空雄**
T. Matsuyama F. Yoshida

1. 緒 言

繊維や木材などの多くの固体状有機化合物が極めて巨大な分子からなる高分子であることが1930年代にStaudingerらの研究によって明らかにされて以来、この分野の研究は輝かしい発展を遂げた。すなわち、多くの新しい高分子材料が合成または単離確認され、その生成（重合）の機構が解明され、また高分子の多くの性質がFloryらの努力によって熱力学的にはほぼ記述できるようになった。しかし、これら高分子の特性を分子論的に解釈しようとする試みはまだ成功していない。例えば高分子固体の動力学的性質をその構成分子の鎖形態、運動様式などと関連させることはできず多くの未解決の問題が残されたままになっている。比較的最近になって新しい研究手段として中性子散乱、動的光散乱、核磁気共鳴法などが登場し、測定器機の改良、測定理論の展開と相まって高分子の特性を分子論的に攻究することが可能になった。これらの新しい測定手段のうちで特に重要と思われるのは中性子散乱であり、その研究手段としての潜在能力は絶大なものがある。最近、ラウエ・ランジュバン研究所に、高分子の研究用のスペクトロメータとしてスピン・エコスペクトロメータが設置され貴重なデータを与えつつあるが¹⁾、このことは中性子散乱が高分子の研究に果しうる役割の大きさを物語っている。

われわれは、以上のような背景を考慮して、高分子の中性子散乱を数年前から開始しているが、現在在我国では十分強い中性子源がないことや確立された装置がないため、測定上大きな制限を受けている。したがって、当面の目的としては、検出が比較的容易な高分子の基準振動数分布の測定法を確立することを旨としている。本報告では、主として京都大学原子炉実験所において行っている高分子の側鎖メチル基の振動の検出についてのこれまでの成果を述べるが、日本原子力研究所東海研で行ったポリエチレンのアコーデオン振動の測定結果についても触れる。

2. 高分子の側鎖メチル基の振動

非干渉性非弾性中性子散乱を用いると低振動数領域の振動モードを検出できるが、メチル基の振動が特に検出しやすい。測定方法については、既に報告した²⁾が、京大原子炉KUR-1号炉（出力5MW）のE-3孔から中性子導管によって導かれたビームを用い、飛行時間（TOF）法によって行った。本実験の測定配置を図1に示す。試料一検

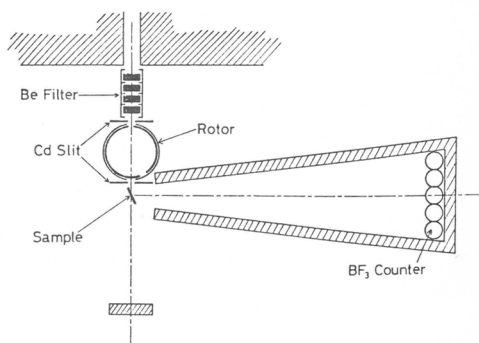


図1 京大原子炉（KUR-1）E-3孔における中性子飛行時間測定の実験配置図

* 京都大学化学研究所

** 京都大学原子炉実験所

出器間の距離は1 m, ロータの回転数60 rps, BF_3 カウンターは鉛直に立て水平方向に5本並べた。散乱角は 90° とした。単色化はBe フィルターを用いて行った。フィルターの全体の厚さは120 mmであり, 室温では $4 \text{ \AA}$ 以下の波長の中性子は0.1%程度に落ちる。ロータは単色化には関係しないようにセットし, ビームをパルス化するためにのみ用いた。

図2は, Be フィルターを通した中性子線を用いて測定したバナジウムの飛行時間 (TOF) スペクトルである。TOF の短い側にみられる小さなピークはバナジウムの非弾性スペクトルであり, これを除いたものが弾性散乱のスペクトルである。試料はポリイソブチレンオキシド (PIBO) $[-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$ 繊維を散乱ベクトル $\underline{Q}$ が繊維軸に垂直になるように取付けた。なお, 比較のためにメチル基のないポリエチレンオキシド (PEO) $[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ 繊維も用いた。

図3は, PIBOのTOF スペクトルであり, 実線は弾性ピークのプロフィールを示す。弾性ピークを差し引いたものが図4であり, 左側のピークが非弾性散乱によるもので, 右側のピークは結晶部分による Bragg 反射である²⁾。振動に関する情報は Bragg 反射を除いた非弾性スペクトル中にすべて含まれているので, これをスペクトル密度に変換すればよい。

図5, 6は比較のために用いたPEOのTOF スペクトルであり, PIBOの図3, 4に対応する。これらのスペクトルをスペクトル密度に変換するために以下のような計算を行った。すなわち, スペクトル密度 $Z(\omega)$ は,

$$Z(\omega) = \frac{4M\omega}{\hbar} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \frac{S_S(\underline{Q}, \omega)}{Q^2} \quad (1)$$

で表される³⁾。ここで, $S_S(\underline{Q}, \omega)$ は自己相関関数を空間と時間についてフーリエ変換したもので, 微分散乱断面積 $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ と次式で関係づけられる。

$$S_S(\underline{Q}, \omega) = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \frac{k_o}{k} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) \quad (2)$$

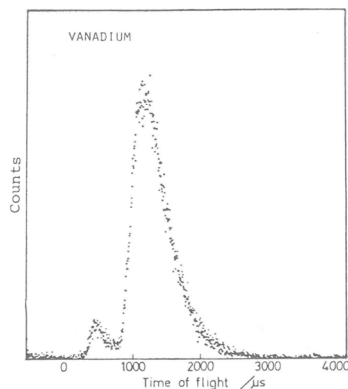


図2 バナジウムの飛行時間 (TOF) スペクトル

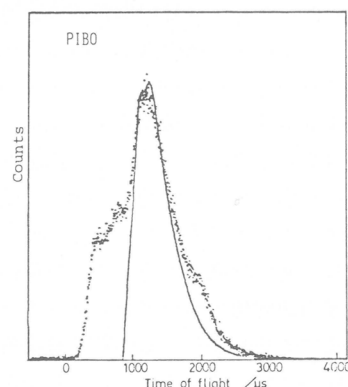


図3 ポリイソブチレンオキシド (PIBO) 繊維の TOF スペクトル。実線は弾性散乱スペクトル。 $\underline{Q} \perp$ 分子鎖軸。

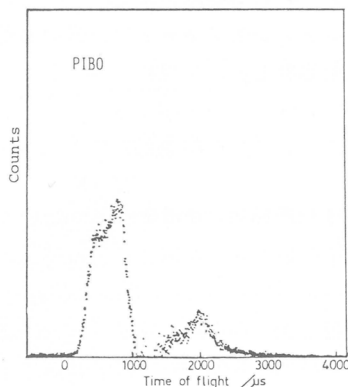


図4 PIBO 繊維の TOF スペクトルから弾性散乱を差し引いたもの。右側の弱い散乱は結晶によるブラッグ反射。

ただし, $\hbar = h/2\pi$ (h :プランク定数), k_B はボルツマン定数, T は絶対温度, M は振動原子の質量, b はプロトンの散乱長, k_0, k は入射ビームおよび散乱ビームの波動ベクトルである。また,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\tau^3}{m_n} \frac{d^2\sigma}{d\Omega |d\tau|} \quad (3)$$

τ は散乱中性子の単位距離当りの飛行時間 (TOF), m_n は中性子の質量である。図 4, 6 に示した時間微分散断面積 $d^2\sigma/d\Omega |d\tau|$ から (1), (2), (3) 式を用いて $Z(\omega)$ が計算できる。

図 7 は, このようにして求めた配向 PIBO および PEO に対するスペクトル密度である。このスペクトル密度はいずれも鎖軸に対して直角方向の振動に対応している。PIBO の場合, 強いピークがいくつか見られるが, PEO では小さな 1 個のピークしか見られない。この違いはメチル基の有無によると思われる。PEO 結晶の振動数分布曲線は理論計算されており⁴⁾, そのうちで $200 \sim 380 \text{ cm}^{-1}$ の分布が実測ピーク ($200 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$) に対応すると思われるが, ピークの詳細については測定誤差の範囲にあるためよくわからない。すなわち, 本実験で用いた装置では結晶分散の詳細を調べるだけの分解能はないことを示している。PIBO のスペクトルには, 約 $50, 160, 250, 380 \text{ cm}^{-1}$ のところに強いピークが見られる。低振動数領域の側鎖の運動に対しては, Kim ら⁵⁾ によってモデルが提出されている。

すなわち, 側鎖は主鎖のフォノンとは無関係に全体として振動しており, したがって, 1 個の側鎖では stretching, wagging, rocking の 3 つの基準モードを有する。

PIBO の場合, 側鎖を 2 個有するので, symmetrical および asymmetrical stretching, scissoring, rocking, twisting, wagging の 6 個の基準振動モードが存在する。このうち,

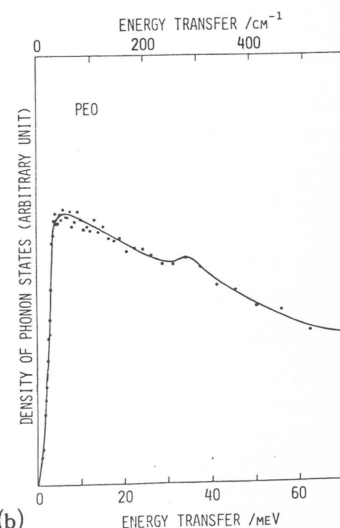
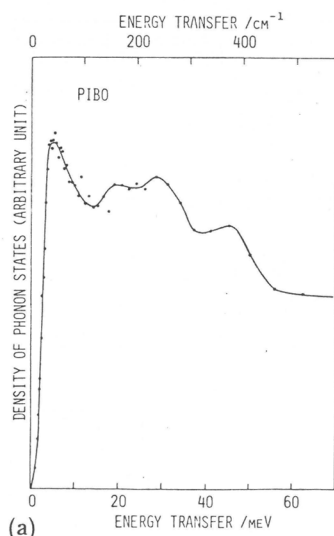


図 7 PIBO および PEO のスペクトル密度。Q ⊥ 分子鎖軸。

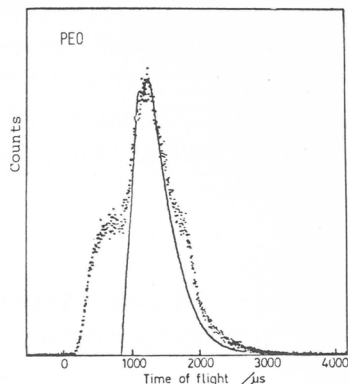


図 5 PEO 繊維の TOF スペクトル。実線は弾性散乱スペクトル。Q ⊥ 分子鎖軸。

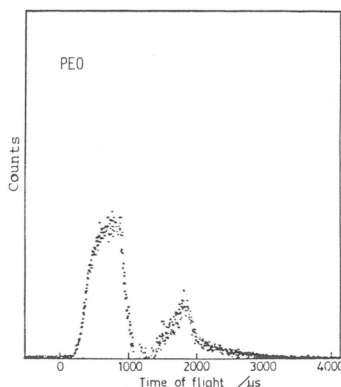


図 6 PEO 繊維の TOF スペクトルから弾性散乱を差引いたもの。右側の散乱は結晶によるブラッグ反射。

50 cm^{-1} はそのエネルギーの大きさから考えて rocking に帰属される。また、確定的なものではないが、 160 cm^{-1} は twisting, 380 cm^{-1} は scissoring によるものではないかと考えられる。一方、メチル基の torsion は 230 cm^{-1} 前後に現れることが Allen ら⁶⁾によって確認されており、 250 cm^{-1} は torsion に関係すると思われる。以上のように、側鎖メチル基の関与する振動モードは中性子散乱により明瞭に検出できるようになった。

3. ポリエチレンのアコーディオン振動⁷⁾

ポリエチレン (PE) のような鎖状分子は C—C—C の結合角が同時に開閉するような、いわゆるアコーディオン振動を行う。この振動は結晶内では隣接鎖と同位相で起るものと逆位相で起るものが考えられるが、後者の逆並進振動モードは分子鎖間力の影響を直接受けるため理論計算された分散曲線のチェックに使えるが、赤外吸収やラマン散乱には不活性であるため、選択則のない中性子散乱でしか検出できない。理論計算は Tasumi, Krimm (T-K)⁸⁾ および Kitagawa, Miyagawa (K-M)⁹⁾ によって行われたが、それによると約 50 cm^{-1} 付近に現れるはずである。n-パラフィン結晶に対する逆並進モードはすでに中性子散乱によって確認された¹⁰⁾が、PE についてはまだ検出されていない。ここでは PE の単結晶を用いてその検出を試みた。

試料は分子量分別した H 型ポリエチレン (分子量 $\bar{M}_v = 9.2 \times 10^4$) をキシレンに溶かし、 92°C で等温結晶化した結晶マットを用いた。この単結晶マットを圧縮することによって分子鎖はマット面に垂直にかなりよい配向を示した。また、この単結晶ラメラは 3 次の X 線小角散乱を与え、それから求めたラメラの厚さは、 $175 \pm 5\text{ \AA}$ であった。試料マットの大きさは $3 \times 5\text{ cm}^2$ であった。これを純アルミニウム製の試料枠に固定した。

中性子非弾性散乱の測定は JRR-2 の出力 10 MW 反応炉に設置されたタンツボーデン式 3 軸スペクトロメータを用いて行い、試料の非干渉性散乱断面積を室温 (18°C) で計測した。入射ビームはグラファイト単結晶によって単色化された波長 $2,351\text{ \AA}$, エネルギー 14.8 meV の単色光であり、constant Q 法 ($Q = 3.65\text{ \AA}^{-1}$) を用いてステップ走査した。試料は分子鎖軸が Q に平行あるいは垂直になるようにセットし、これら 2 つの場合について測定を行った。測定範囲はエネルギー変化が -5 meV から $+10\text{ meV}$ で、 0.2 meV 間隔で、1 点につき 15 min 間積分した。また、試料セルから試料のみを去除したバックグラウンド測定を行い実測値から差し引いた。しかし、このバックグラウンドの補正は無視し得る位小さかった。

図 8, 9 は、ポリエチレン単結晶マットの三軸スペクトロメータによって測定された中性子非弾性散乱の結果であり、 Q ベクトルは鎖軸に対して平行な場合および垂直な場合のスペクトルである。弾性ピークの半値幅は約 1.0 meV であるから図 8 に見られる energy gain 側のピークは明らかに有意なものである。また、図 9 でこのピークが消失していることからこれは分子鎖軸方向の振動モードであると考えられる。このピーク位置は $4.0 \pm 0.5\text{ meV}$ ($32 \pm 4\text{ cm}^{-1}$) であった。

さて、ポリエチレン単結晶の厚さから予想される音響分枝に対するプログレーション・バンドの間隔

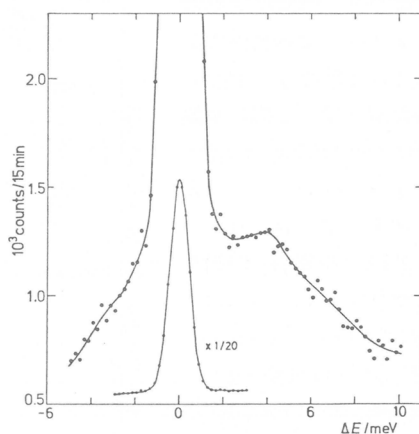


図 8 ポリエチレン (PE) 単結晶マットの中性子非弾性散乱スペクトル。三軸スペクトロメータを用いて Q 一定法で室温 (290 K) 測定。 Q // 分子鎖軸。

は約 2 meV であり, 本測定 of 分解能とはほぼ同程度なので, これらの一連のバンドは互いに重なってしまいピークを生じないと思われる。したがって, 図 8 のピークは antiparallel translational vibration branch の位相差 $J_C = 0$ における cut-off すなわち, 逆平行並進振動に帰属される。このモードに対する T-K の計算結果は, 100 K で 57.5 cm^{-1} , 300 K で 50.7 cm^{-1} であり, K-M の結果は 100 K で 50 cm^{-1} である。本実験の測定は 300 K であるから, T-K の値は大きく見積り過ぎていると結論される。K-M の計算は 100 K に対してしか行われておらず, 実測値と直接比較することができないが, 仮りに彼らの計算結果が正しいと仮定すると (この仮定は, n-パラフィンに対する結果¹⁰⁾ から判断すると成り立つようである), 100 K から 300 K に温度が上昇することによって振動数は 18 cm^{-1} 低下したことになる。T-K の計算結果 7 cm^{-1} とはかなり異なっている。しかし, 理論値との直接の比較を行うためには 100 K における実測を行う必要がある。

最後に, ポリエチレンのアコーデオン振動の測定をして頂いた日本原子力研究所東海研究所の飯泉仁室長に感謝する。

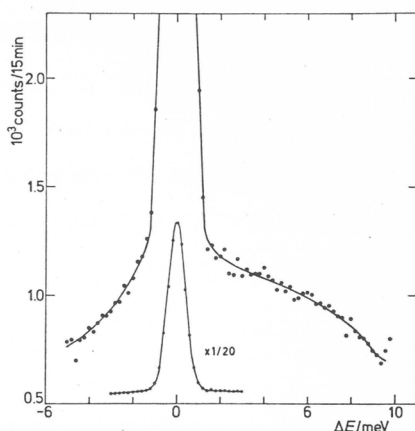


図 9 PE 単結晶マットの中性子散乱 スペクトル。Q ⊥ 分子鎖軸。その他の条件は図 8 に同じ。

文 献

- 1) F. Mezei (ed.), "Neutron Spin Echo", Springer, Berlin, 1980.
- 2) R. Kitamaru, K. Kaji, H. Urakawa, T. Akiyoshi, M. Ono, F. Yoshida, S. Yamada, H. Yamaoka, T. Matsuyama, S. Okamoto, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 60, 28 (1982).
- 3) C.G. Windsor, "Basic Theory of Thermal Neutron Scattering by Condensed Matter" in "Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering" ed. by B.T.M. Willis, Oxford Univ. Press, London, 1973, p. 1.
- 4) H. Matsuura, T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 50, 915 (1969).
- 5) J.J. Kim, J. McLeish, A.J. Hyde, R.T. Bailey, Chem. Phys. Lett., 22, 503 (1973).
- 6) G. Allen, P.N. Brier, J.S. Higgins, Polymer, 15, 319 (1974).

- 7) 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, 東京大学原子力研究総合センター編, 昭和54年度, p. 290.
- 8) M. Tasumi, S. Krimm, J. Chem. Phys., 46, 755 (1967).
- 9) T. Kitagawa, T. Miyazawa, Adv. Polym. Sci., 9, 335 (1972).
- 10) K. Kaji, A. Kollmar, B. Ewen, R. Stockmeyer, E.W. Fischer, J. Appl. Phys., 52, 6137 (1981).

(1982年7月30日受理)

高分子固体，溶液の緩和スペクトル全域の 網目理論による解釈

古川 淳二
J. Furukawa

1. 高分子性について

高分子の設計という言葉が流行している。とくに機能性高分子の研究で重要であるが，この場合低分子グループの機能を単にポリマーに導入した場合が多く，その意味からすると低分子の設計ではあっても高分子の設計ではない。高分子の設計とは高分子としてもつ機能を与えることが重要である。それでは高分子のもつ機能とは何かということが問題となる。高分子効果という言葉も時々使われるが，このときも高分子中の官能基と混同されている場合が多い。カルボキシルやアミンを導入した高分子でいわゆる高分子効果といわれるものでも単に隣接基によるキレート効果や近傍効果 (Aproximity Effect) に過ぎない場合が多い。これらの効果は重合度10以上では飽和してしまい，高重合度の影響はほとんどない。

一方，物性の方を見ると高分子の特性は随所に見られる。一般に弾性，強度など機械的性質は分子量に関係し M が 5,000 以下では極めて小さくなる。この領域 M で溶融粘性が $M^{3.5}$ に比例する。濃厚溶液の粘度も $M^{3.5}$ に比例し，また濃度 c の 2 乗以上となる。これは分子のからみ合いの影響とされている。この状態では分子は糸まり状のコイルをつくっており，コイルの直径は分子の長さの $\frac{1}{2}$ 乗に等しいので $M = 5,000$ で長さ 10,000 Å とするとコイルの直径は 100 Å となる。de Gennes の蛇モデルではこれが Blob 小球ということになる¹⁾。これは分子コイルにも直径 100 Å ぐらいの単位があって，これ以上のコイルは 100 Å のコイルが集まって挙動することになる。高分子のブレンドや接着界面でもこのコイルが重要な役割をしていると筆者は考えている。たとえば，抗血栓性材料ではハードとソフトのセグメントブロックのポリマーが良いが，これらは固体になったときドメインを形成しており，このドメインの巾が丁度 100 Å ぐらいのところが良いとされている²⁾。親水性ドメインは血液球の 100 Å ぐらいのコイルとからみ合うが隣りが疎水性ドメインだとからみあわないので血球の変形変質が起らないためであろう。結晶性ポリマーは折りたたみ構造をとるがこれも 100 Å 位の周期で折りたたまれている。溶融状のポリマーのコイルが 100 Å の単位となっておりこれより結晶ができるとき丁度 100 Å の巾で折りかえしてゆくと考えるのは無理ではない (図 1)。

それではコイルの単位が何故 100 Å

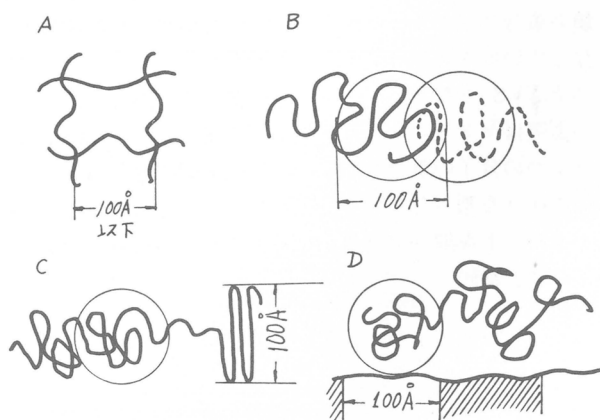


図 1 単位コイルの存在

A: 加硫ゴム加橋間距離, B: ブレンド分子鎖のからみ合い, C: 結晶ラメラの巾, D: 抗血栓材料の親水性, 疎水性の各ドメインの巾

ぐらいになるのであろうか。de Gennes の蛇モデル¹⁾や Doi — Edwards の土管モデル²⁾では単位
の土管の直径や長さが 100 Å になることになるが、その理論は明らかではない。筆者はセグメントの
分子間力による網目を考えているが、このとき網目のサイズが統計的に分布し、従って網目間の鎖の
長さも統計的に分布すると考えた。このとき最大の鎖の長さが 10^4 Å ぐらいになることを理論的に導
いた。また、応力緩和のスペクトルや、クリープなどの静的変化を理論的に導くことができたので次
に紹介する。

2. 分子のからみあい——擬網目

この詳細は溶融粘性のところで既に報告した⁸⁾。即ち低分子の会合ではつぎの通りとなる。 1 cm^3
中の分子数を N としてこの中 ν が会合して $\nu/2$ の会合体をつくるとするとその変化は

$$\frac{d\nu}{dt} = k(N - \nu)^2 - 2k'(\nu/2) \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる。 k , k' は結合および解離の速度定数である。第 1 項は 2 分子反応, 第 2 項は 1 分子反応で
ある。第 2 項の係数 2 は解離により 2 つの分子が自由になるためである。 $\nu \ll N$ では平衡値は

$$\frac{\nu}{N} = Nk/k' = K \quad \dots\dots\dots (2)$$

となり平衡値を K を与え、これは結合熱 ΔH , 結合により失われるエントロピー ΔS で表され

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ΔH は発熱で負, ΔS も負の値である。

ポリマーの場合は会合に相当するのがセグメント間の網目であるが、各セグメントは鎖を形成して
おり、網目数は(2)とは異なる。即ち(2)では分子の衝突数は N^2 に比例するが、網目形成では鎖がコ
イルをつくっているためセグメント間の衝突はコイルの重なり部分 V で起る(図 2)。コイルの数は
鎖の重合度 n とすると N/n であり、このコイルに多数のコイルが重
なっていてその数は V の中心が球面 S 上にあるすべてのコイルをと
ると $\sum_i VS$ となる。 r はコイルの重なりである。 V 中のセグメント
の衝突はセグメントのコイル中の濃度の 2 乗に比例するがその濃度
は 1 つの分子の重合度 n_0 をコイルの体積 $n_0^{3/2}l$ (l はセグメント
の直径) を割ったもので与えられる。さらに 1 つの分子の何番目の
セグメントを取り上げるかを考えて n_0^2 の組み合わせがありこれら
をかける。結局

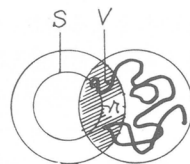


図 2 高分子のからみ合い
と粘度

$$\nu = \left(\frac{N}{n_0}\right) \left(\frac{\sum VS}{N}\right) \left(\frac{n_0}{n_0^{1.5}l^3}\right)^2 n_0^2 \frac{k}{k'} = n_0^3 \frac{N^2 k}{k'} = n_0^3 NK \quad \dots\dots\dots (4)$$

が得られる。(4)は(2)より n_0^3 倍だけ大きい、これはコイルの重なり計算で同一セグメントが重
複して計算にはいっているため、分子の形態数 n_0^2 のファクターはもしこの形態変化が瞬間的に起
るときはファクター $\epsilon = 1/n_0^3$ をかけて(4)は(2)に等しくなる。しかし、形態変化は緩和現象で遅く

ϵ は 1 と $1/n_0^3$ の間にある。いま、 n_B の大きさの分子までが瞬間的に形態変化をすると考えると $\epsilon = 1/n_B^3$ となり (4) は

$$\frac{V}{N} = \left(\frac{n_0}{n_B}\right)^3 K \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。(5)を用いて粘度 η を求めると

$$\eta = \frac{\nu_B}{k'} \frac{kT}{(n_B/n_0)^{3.5}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

が得られ 3.5 乗則が導かれた。(5)式の意味は n_B がコイルの単位を示し、 $(n_0/n_B)^{3.5}$ が単位コイルがこれだけ倍だけ変化に寄与することを示している。 $n_B^{1/2}$ がコイルの直径で土管モデルでは土管の直径および長さに相当する。この大きさが 10,000 Å になることはつぎに説明される。

3. 温度スペクトル

(3)式で ΔH が $T\Delta S$ に等しくなる温度は一つの転移点を与えるのでこれを T_A とする。ここで ΔH は網目形成熱で結晶化の場合の結晶熱 ΔH_m に相当する。しかし網目の場合は 1 つの結合で 2 つのセグメントが固化するのでそのエントロピー消失は $2R$ となるので、セグメント 1 コ当りのエントロピー消失は R 、結合熱は $\Delta H_m/2$ となる。結晶化では結合する 2 つのセグメントの中 1 コは既に結晶表面で固化している。このことより

$$T_A = \frac{\Delta H_m}{2R} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{R} = 2T_A \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。低温になると多くのセグメントが結合した多重網目 multiple pseudo cross-link を生じる (図 3)。そのはじめは 2 重網目であるが、このときは 2 つの結合で 3 つのセグメントが固化しているのでセグメント当り結合熱は $(2/3)\Delta H_m$ となる。この状態がガラス状態の始まり即ちガラス化点 T_g とすると

$$T_g = \frac{2}{3} \frac{\Delta H_m}{R} = \frac{2}{3} T_m = \frac{4}{3} T_A \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。 T_g が T_m の $2/3$ になることはよく知られた経験則である。 T_g は T_A の 1.33 位となる。

以上は分子軸に直角の方向に生じる多重網目であるが、ポリマーでは分子軸に沿った多重網目もあり、実はこの方が起り易い。セグメントが連結されているため、このような縦方向の多重網目 longitudinal multiple link は横方向の多重網目 lateral multiple link よりも高い温度で発生する。いま多重度 b の網目のできる確率は分率 ν_b/N に等しく、これはユニットの網目のできる確率 ν/N の b 乗となる。正確には $(\nu/N)^b$ と網目が b で終る確率 $(1 - \nu/N)$ をかけたものであるが $\nu \ll N$ の範囲では後者は無視される。

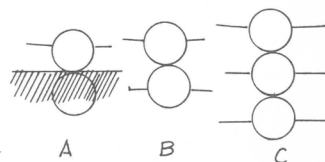


図 3 ラテラル多重網目
A : 結晶, B : 網目,
C : 二重網目 (ガラス化)

$$\frac{\nu_b}{N} = \left(\frac{\nu}{N}\right)^b \left(1 - \frac{\nu}{N}\right) \cong \left(\frac{\nu}{N}\right)^b \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10) より

$$\frac{\nu_b}{N} = \exp \left\{ -\frac{b \Delta H}{RT} + \frac{b \Delta S}{R} \right\} \quad \dots\dots\dots (11)$$

が与えられるが、(11)はb一網目では ΔH も ΔS もサイズb倍となるスペクトルはbの統計的分布を示しているが、弾性率が ν に比例することより弾性率Eと温度の関係を求めることができる。

即ち楔型領域ではb一網目のはずれる速度の逆数として緩和時間 τ_1 が与えられ、

$$\tau_1 = \frac{1}{(hT/h) \exp(-bE_0/RT)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

E_0^* は単位セグメントのはずれるのに必要な活性化エネルギーでこれは結合熱 $-\Delta H_0$ に等しい。網目がはずれるとそれに結合した鎖が収縮する。鎖の重合度をnとすると $R \ln n$ のエントロピーが失われるが一つのセグメントの移動の活性化エネルギーは E_0^* である。nコのセグメントが動く時間 τ_2 は

$$\tau_2 = \frac{n}{(kT/h) \exp(-E_0^*/RT) \exp(\ln n)} = \frac{n^2}{(kT/h) \exp(-E_0^*/RT)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

ある温度で $\tau_1 = \tau_2$ とするとこのときb一網目は緩和する。

$$\therefore (b-1) E_0^*/RT = 2 \ln n = 2 \ln(N/\nu_b) \quad \dots\dots\dots (14)$$

(7), (11)を代入してサイズbとTとの関係が得られる。

$$b = \frac{1}{3 - 2T/T_A} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\frac{\nu_b}{N} = \exp \left\{ \frac{1 - T_A/T}{3 - 2T/T_A} \right\} \quad \dots\dots\dots (16)$$

(16)が弾性率Eと温度Tとの関係を与える。

$$T \leq \frac{3}{2} T_A \quad \dots\dots\dots (17)$$

で用いられるが、 $T = \frac{3}{2} T_A = T_B$ にてbは無限大となり、あらゆる網目が流動し、この温度が流動開始温度となる。 $T > T_B$ では流動域であるが、このときの弾性率Eまたは網目(これをB一網目とする)の数は無限大のサイズではなく次の如くなる。

ポリマーにおける網目は(4)または

$$\frac{\nu}{N} = n^3 K \epsilon \quad (16)$$

で与えられ、充分長い時間では $\epsilon = 1/n^3$ となるが、瞬間的には $\epsilon = 1$ となり、このときは $n = N/\nu$ より

$$\frac{\nu}{N} = K^{\frac{1}{4}} = \exp \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (17)$$

となる。(17)は瞬間的にサイズが $1/4$ の網目を生じることを示す。 $K < 1$ であるのでその数は大きい。つまり、 $1/4$ のサイズの網目が多数生じ、それが時間の経過とともに消えてゆき大きいサイズの網目が残ることを示している。このことはサイズの異なる網目が一時的に共存していることになる。この $1/4$ のサイズの網目はまたその $1/4$ のサイズ即ち $1/16$ のサイズの網目と共存する。最小単位をセグメントとする。セグメントとして CH_2 単位をとるとこの凝集エネルギーは融解熱の $1/2$ として 400 cal となるが、これは常温では運動のエネルギー $RT = 600 \text{ cal}$ より小さく実存しない。結局 $(\text{CH}_2)_4$ を単位にとると 1.6 kcal となる。この上は大きいサイズの網目が存在するが $(\text{CH}_2)_{16}$ 以上はまた実在しない。なぜなら $(\text{CH}_2)_{16}$ 以上の網目は $(\text{CH}_2)_{64}$ のサイズの網目と共存する。 $(\text{CH}_2)_{64}$ のサイズの網目の締めつけ効果によって $(\text{CH}_2)_{16}$ 以上の網目が共存するのである。 $(\text{CH}_2)_{64}$ の網目は著しく数が小さいがこれは存在しない。なぜならこの網目間の鎖長が著しく長く実現のポリマーには存在しないからである。鎖長 n は $T = 1.5 T_A$ にて

$$n = N/\nu = \exp \left\{ b \left(\frac{-\Delta S_0}{R} \right) \left(1 - \frac{T_A}{T} \right) \right\} = \exp \{ 0.33b \} \quad \dots\dots\dots (18)$$

で与えられ、次の如くなる。

	CH_2	$(\text{CH}_2)_4$	$(\text{CH}_2)_{16}$	$(\text{CH}_2)_{64}$
ν/N	$10^{-0.11}$	$10^{-0.51}$	$10^{-2.3}$	$10^{-9.1}$
n	1.1	3.2	200	10^9

$(\text{CH}_2)_{16}$ では $n = 200$, 分子量 $M = 2800$ となる。もしセグメント単位を $(\text{CH}_2)_{2-3}$ とすると $n = 200$ で $M = 5600 \sim 8400$ となる。これがコイルの流動単位 n_B となる。

T_B 以上では流動領域にはいり、網目は ν_B で一定に保たれ

$$E = \nu_B kT \quad \dots\dots\dots (19)$$

$$\eta = \frac{\nu_B kT}{k' (n_B/n)^{3.5}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\tau = \eta/E = \frac{1}{k'} \left(\frac{n}{n_B} \right)^{3.5} \quad \dots\dots\dots (21)$$

となる。 n は n_B からポリマーの重合度 n_0 までの間で箱型のスペクトルとなる。温度変化は $\exp(16 E_0^*/RT) = \exp(6400/RT)$ で変化してゆく。これらを総合すると温度についても楔型と箱型のスペクトルの組合せとなり図4の如くなる。 $T_A \sim T_g$ の間ではラテラルな多重網目が存在し、このときは鎖数は温度とともに減少しないので点線のようになるであろう。

4. 応力緩和スペクトル

b 網目の緩和時間 τ_b は

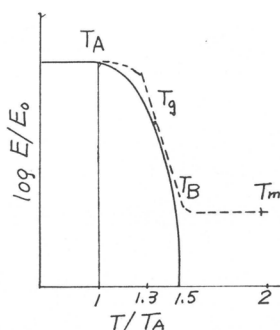


図4 弾性率の温度スペクトル
 T_A : 転移点, T_B : 流動開始点
 T_g : ガラス化点, T_m : 融点

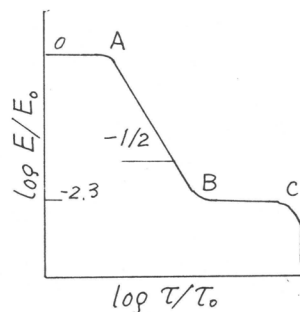


図5 弾性率の緩和時間スペクトル

$$\tau_b = \left(\frac{h}{kT} \right) \exp \left(bE_0^* / RT \right) \quad \dots\dots\dots (22)$$

で与えられ、これと(11)とより b を消去すると

$$\log \left(\frac{E}{E_0} \right) = \log \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right) = \left(1 - \frac{T}{T_A} \right) \log \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad \dots\dots\dots (23)$$

となる。 E_0 , τ_0 は T_A における弾性率、緩和時間である。 E と τ の対数プロットは直線となりその勾配は $1 - T/T_A$ で与えられるが $T = T_B = 1.5 T_A$ では $-1/2$ となる。 $T = T_g = 1.33 T_A$ では $-1/3$ となるがラテラルの多重網目を考えると $-1/3$ より $-1/2$ に近づくであろう (図5)。

(23) が T_g でも成立するとすると

$$\log \frac{E}{E_0} = \left(1 - \frac{T_g}{T_A} \right) \log \frac{\tau}{\tau_0} \quad \dots\dots\dots (24)$$

T と T_g とで同じ弾性率を示す点をとると E は一定でつぎの関係が得られる。

$$\begin{aligned} \log \frac{\tau}{\tau_g} &= \log \frac{E}{E_0} \left(\frac{1}{1 - T/T_A} - \frac{1}{1 - T_g/T_A} \right) \\ &= \frac{-(T - T_g)}{(T_g - T_A) + (T - T_g)} \cdot \frac{\log (E/E_0)}{1 - T_g/T_A} \quad \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

$$T_g/T_A = 1.33, \quad \log E/E_0 = -2.3 \quad T_A = 200^\circ \text{K}$$

$$\log \frac{\tau}{\tau_g} = \frac{-7.6(T - T_g)}{66 + (T - T_g)} \quad \dots\dots\dots (26)$$

となり Williams - Landel - Ferry⁴⁾ の温度—速度換算式には近い。温度が変わってもこれだけ緩和時間をシフトすれば同形のスペクトルを示すことになる。

5. 静力学関係

一定変形下の応力緩和や一定荷重下のクリープなども網目の変化とし表すことができる。簡単には(1)式を用いて k , k' を荷重下の値をとって積分すると

$$\nu = \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-k't} \quad \dots\dots\dots (27)$$

となる。 ν_0 は無荷重下の平衡値, ν_e は荷重下の平衡値である。応力 f にゴム弾性式をとると

$$f = \{ \nu_e + (\nu_0 - \nu_e) e^{-k't} \} A (\alpha - 1/\alpha^2) \quad \dots\dots\dots (28)$$

となる。 A は試料の断面積であり, α は試料の変形倍率である。さらに厳密に表すには k' の鎖長による変化を考えるとよい。(13) に示すように k' は鎖長 n の 2 乗に逆比例する。これを入れると(1)は

$$\frac{d\nu}{dt} = -k' \left(\frac{1}{n^2} \right) \nu = -k' \left(\frac{\nu}{N} \right)^2 \nu \quad \dots\dots\dots (29)$$

となり

$$\frac{\nu}{N_0} = \left(\frac{1}{2k't} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

が得られる。網目または弾性率 E は $t^{1/2}$ に逆比例して減少する。

クリープでは変形 α が変化するので k' の α による変化を考慮に入れる。活性化エネルギー E_0^* は応力 f により網目がゆるんだ仕事 W だけ低下する。 W はコイルの断面積 $(n^{1/2} l)^2$ に $f (n^{1/2} l)^2$ の力が働き δl だけ網目がゆるむとして

$$W = f (n^{1/2} l)^2 \delta l = N_0 \quad \dots\dots\dots (31)$$

$n = N/\nu$, $l^3 = 1/N$, $f = \nu kT (\alpha - 1/\alpha^2)$ である。また固体と液体の密度差を 10% として $0.1^{1/3} l$ が δl に等しいとすると $\delta = 0.47$ となる。 N_0 はアボガドロ数である。

$$\begin{aligned} k' &= \frac{kT}{h} e^{-E_0^*/RT} (e^{\delta(\alpha - 1/\alpha^2)} - e^{-\delta(\alpha - 1/\alpha^2)}) \\ &= 2k_0' \delta (\alpha - 1/\alpha^2) \quad \dots\dots\dots (32) \end{aligned}$$

が得られる。網目の解離では $\exp(\delta(\alpha - 1/\alpha^2))$ だけ速く, 生成はそれだけ遅くなるとしてその差を速度として求めた。(32)を用いると

$$\frac{d\nu}{dt} = -k_0' (\alpha - 1/\alpha^2) \left(\frac{\nu}{N} \right)^2 \nu \quad \dots\dots\dots (34)$$

となり α 一定の場合は(30)と同じになる。クリープの場合は α が変化するのでこれを(29)に入れて

$$(1 + 2/\alpha^3) \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{f}{kT\nu_0} \right)^2 k_0 \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$\alpha - 1/\alpha^2 = (f/kT\nu_0)^2 k_0 t \quad \dots\dots\dots (36)$$

が得られる。 α と t の関係は図6の如くなり初期にショルダー部分ができ、 ν が ν_e になったあとは流動部分となり直線的に変化する。

定速変形の応力-歪関係も同様に求められる。(34)にて

$$\alpha - 1/\alpha^2 \cong \alpha - 1 = \alpha t \quad \dots\dots\dots (37)$$

として

$$\frac{d\nu}{dt} = -k'_0 \alpha t \nu \left(\frac{\nu}{N}\right)^2 \quad \dots\dots\dots (38)$$

より

$$\frac{\nu}{\nu_0} = 1 / \left(k'_0 \alpha \right)^{\frac{1}{2}} t \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$\frac{f}{f_0} = \left(\frac{\alpha}{k'_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\alpha} \quad \dots\dots\dots (40)$$

が得られる。

以上で ν_0 は $t=0$ の値であり、また k'_0 はセグメント当り応力ゼロの値である。 ν_0 は網目サイズに変わるがサイズ b は(15)で与えられる。尚(40)は加硫ゴムでは化学網目 ν_1 が加わり

$$f = \left\{ \nu_1 + \frac{\nu_0}{\alpha} \left(\frac{\alpha}{k'_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad \dots\dots\dots (41)$$

となり、いわゆるムーニイ・リブリン式と同じ形になるが、加硫ゴムの応力-歪曲線については次回に述べる。

参 考 文 献

- 1) P.G. de Gennes, *Macromolecules*, 13 1069 (1980); *J. Chem. Phys.*, 55, 572 (1971).
- 2) M. Doi, S.F. Edwards, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, 74, 1789 (1978)
- 3) 古川, 化学研究報告, 54, 272 (1976), *Polymer Bull.*, 7, 23 (1982).
- 4) M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3701 (1955)

(1982年7月30日受理)

表面改質のための放射線グラフト重合

筏 義人, 鈴木昌和
Y. Ikada M. Suzuki

1. 緒 言

放射線グラフト重合は、高分子改質のための一つの手段として、これまでに多くの基礎的および応用的研究が集積されてきた。しかし、それらの圧倒的多数は、高分子材料のバルクの性質の改良に関するものであり、材料表面のみの改質を意図した研究は、最近の医用材料に関する研究¹⁾を除けば、ほとんど見当たらない。

医用高分子材料の開発のためにしばしば放射線グラフト重合が利用されるようになった大きな理由は、このグラフト重合が、化学的に比較的安定な高分子材料に対しても適用可能なためと考えられる。すなわち、医用材料用素材としては、主鎖あるいは側鎖の切断によって低分子物質を生成するような高分子化合物は避けなければならない。そうなるとシリコン、フッ素系高分子、ポリエチレンなどのような、化学安定性の比較的優れた高分子が素材として用いられることになる。ところが、これら高分子の成型品を、そのまま、血液に接触するところとか体内に埋入して長期間留置しておく、しばしば憂慮すべき問題が生ずる。それは、これらの材料が生体親和性に欠けるためである。

この生体親和性は、必ずしも生体異物性の反意語ではない。少し極端に言えば、体内に埋入した高分子材料が、その内部から周囲の生体環境内に溶出していくような低分子物質を全く含有していなければ、生体はその人工材料に対して“異物反応”を示さないのである。つまりここでいう生体親和性とは受動的ではなくもっと能動的に生体となじむという意味である。生体親和性は数種に分類できるが²⁾、いずれも材料の表面特性と密接に関係している。

化学反応を受けにくい高分子材料の表面改質に放電、光、放射線のような物理手段を用いる方法が有効なことは、容易に推測できる。このうち、放電、特にコロナ放電および低温プラズマ放電を利用した高分子の表面改質はよく知られている³⁾。なかでも酸化による表面親水化は工業的にも利用されている。

放電の場合と異なり、高エネルギー放射線を通常の線量だけ照射したのでは、ほとんど高分子材料表面を親水化することはできない。しかし、水溶性モノマーの表面グラフト重合によっては親水化が可能となる。本報においては、最も一般的な例としてポリエチレン(PE)を基質材料に、アクリルアミド(AAm)をモノマーに選んで放射線グラフト重合したときの結果を報告する。グラフト重合溶媒には、モノマーの材料内部への浸透をできるだけ抑えるために水を用いた。また、当然のことながら、モノマー液には重合禁止剤は加えていない。

2. 実 験

2.1 試料フィルム

用いたPE試料はフィルム状あるいはチューブ状であるが、特に断わらない限り、フィルム状である。低密度ポリエチレン(LDPE)は厚さが $35\mu\text{m}$ の市販品であり、高密度ポリエチレン(HDPE)はSholex S5008で、厚さは $70\mu\text{m}$ である。これらの精製は、まずメタノールにて約24時間ソックスレー抽出したのち、メタノールおよび蒸留水中にて超音波洗浄することによって行った。

2.2 グラフト重合

線源には ^{60}Co あるいは、電子線加速器を用いたが、特に断わらない限り、 ^{60}Co である。その γ 線の線量率は $1.9 \times 10^4 \text{ rad/hr}$ である。真空中前照射にはブレイカブルシールを用い、空气中前照射は乾燥空气中で行い、いずれも乾燥PE試料に室温下にて照射した。照射試料を所定濃度のAAM水溶液(濃度変化を調べる場合を除いてモノマー濃度は25 wt%)に浸漬し、脱気下にて50, 30,あるいは 15°C にてグラフト重合を進めた。重合温度が30および 15°C の場合には、あらかじめモノマー水溶液に FeSO_4 を添加した。ホモ重合体はグラフト物を純水中に浸漬し、それに超音波をかけることによって除去した。用いた超音波洗浄器は海上電気(株)製の出力200W、周波数28kHzの機種である。

2.3 表面分析

接触角は水を作業液体に用い、液滴法あるいは気泡法により室温下で測定した。多重反射型赤外吸収(ATR IR)はKRS-5をプリズムに用い、入射角 45° にて測定した。X線光電子スペクトル(ESCA)は島津-Du Pont X線光電子分析装置ESCA 650により、Mgの $K\alpha$ 線を用い、 $2 \times 10^{-7} \text{ torr}$ にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 真空中前照射法⁴⁾

図1に、真空中前照射法グラフト重合の結果を示す。前照射線量は、 2.2 Mrad であり、重合温度は 50°C である。図にみられるように、LDPEのグラフト率はゼロであるが、HDPEは顕著な重量増加と面積増大を伴う。これは明らかにグラフト重合がフィルム内部にまで進んだことを示しており、フィルム表面を改質したいという所期の目的には合致しない。

3.2 空气中前照射法

一般に空气中前照射では高分子ペ

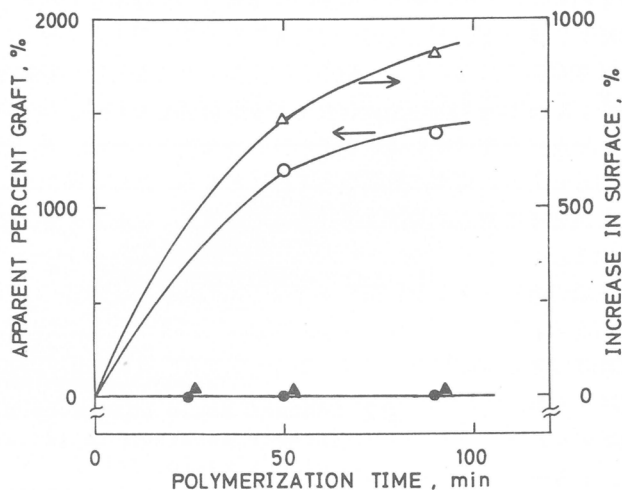


図1 Apparent percent graft and surface area change (pre-irradiation in vacuo with $2.2 \times 10^6 \text{ rads}$, polymerization at 50°C and 25wt% of AAM in the absence of Fe^{2+}).
○, △ HDPE; ●, ▲ LDPE

ルオキシドが生成し、その熱分解あるいは還元剤によるレドックス分解によって重合開始のラジカルが生成する。

a. 加熱によるペルオキシドの分解^{4, 5)}

空气中前照射したフィルムをAAm水溶液に浸漬し、脱気後、50℃にてグラフト重合したときのフィルムの重量変化と、水に対する接触角変化を表1に示す。表にみられるように、HDPEの場合も重量変化は実験誤差範囲内で認められない。ところが、接触角はグラフト重合によって著しく減少している。これらの事実は、明らかに表面が親水化されていることを示している。

グラフト重合の大きな問題点の一つはホモ重合体の除去である。特にAAmは熱重合しやすいためにかなりのホモ重合体が生成し、それが材料表面に付着しているはずである。われわれは、表面近傍に吸着内蔵されているホモ重合体が熱水によって脱離するかどうかを調べるために、未照射フィルムをAAm水溶液に浸漬し、照射フィルムの場合と同じように“重合”し、その接触角を測定した。今後この試料を比較フィルムと呼ぶが、興味あることに、約80℃の熱水中に約2時間浸漬したあともこの比較フィルムは水に対してかなりよく濡れた。この場合には真のグラフト重合は起こっていないはずであるから、単なる熱水処理ではホモ重合体は除去できないという結論になる。

そこで次に、超音波洗浄によってホモ重合体を除去することを試みた。その結果を図2に示す。そ

こには比較フィルムとともに照射フィルムに対する結果も示したが明らかに比較フィルムの場合には、超音波をかけることによって接触角は原フィルムの値にまで復帰するが、照射フィルムでは、ある一定の低い接触

角に収斂する傾向がみられる。これは、グラフト重合が確かに起こっている一つの証拠と考えられる。

グラフト試料の接触角に及ぼす重合時間、モノマー濃度および前照射線量の影響を示したのが、それぞれ図3、図4、図5である。図3には参考のために比較フィルムの結果も示した。これらの中で興味あるのは、HDPEのほうがLDPEよりもAAmのグラフト重合によってより効率よく水に濡れやすくなることである。これは図1に示した真空中前照射法グラフト重合の場合と同じ傾向である。

表1

Weight and Contact Angle Change of Polyethylene Tubes (pre-irradiation in air with 2.4×10^5 rads, polymerization for 1.5 hrs at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).

		PE	
		LD	HD
Weight (mg)	before graft copolym.	10.217	1.582
	after graft copolym.	10.220	1.570
Contact angle (deg.)	before pre-irradiation	90	90
	after pre-irrad. but before graft copolym.	84	80
	after graft copolym.	17	0

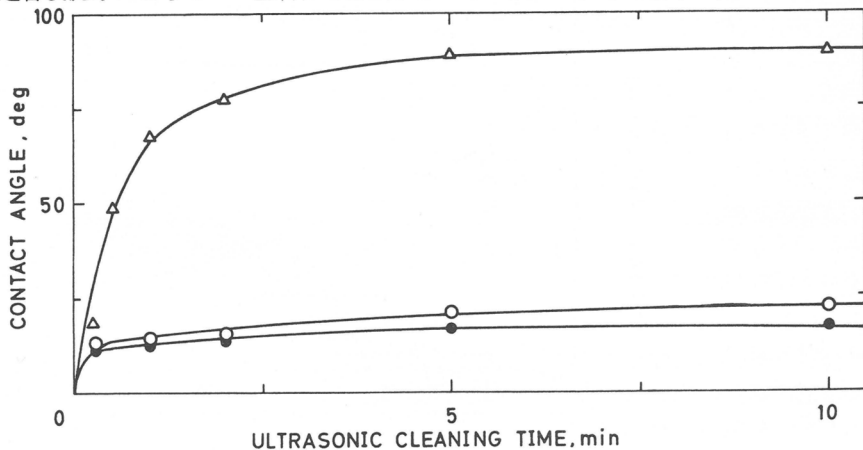


図2 Contact angle change by ultrasonication (pre-irradiation in air with 7.0×10^5 rads, polymerization for 1.5hr at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).
○ LDPE, ● HDPE, △ reference PE (non-irradiated).

HDPEのほうがグラフトしやすい理由は必ずしも明らかではないが、例えば、生成したラジカルの再結合による消滅がLDPEよりもHDPEのほうがより起こりにくいことも理由の一つかもしれない。

空气中前照射グラフトPEは、われわれの行った実験条件下では、検知しうるほどの重量増加はつねに認められなかった。すなわち、グラフト率はほぼゼロであった。しかし、このことはグラフト重合の進行場所がPE表面のみに局限されていることを意味するのではない。われわれの天秤による秤量では重量変化を検知できなかったというだけである。そこでグラフト層の分布状態をより詳しく調べるために、まずATR IR スペクトルを測定した。結果を図6に示す。

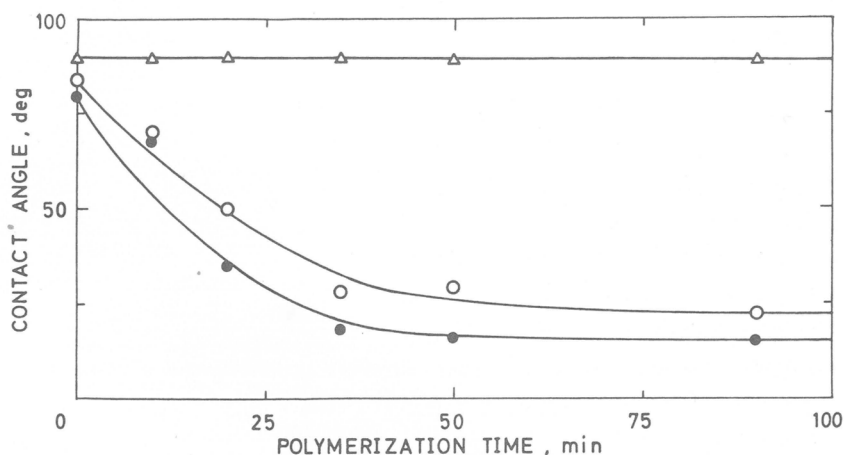


図3 Dependence of contact angle on the polymerization time (pre-irradiation in air with 9.0×10^5 rads, polymerization at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).
○ LDPE, ● HDPE, △ reference PE (non-irradiated).

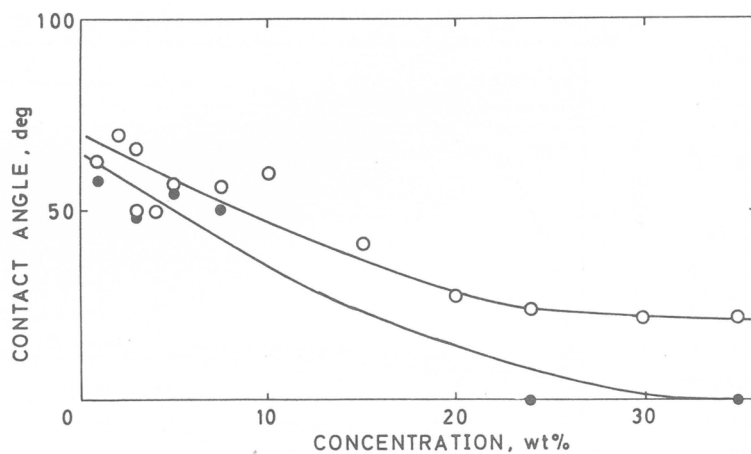


図4 Dependence of contact angle on the monomer concentration (pre-irradiation to tubes in air with 8.5×10^6 rads, polymerization for 1 hr at 50°C in the absence of Fe^{2+}).
○ LDPE, ● HDPE.

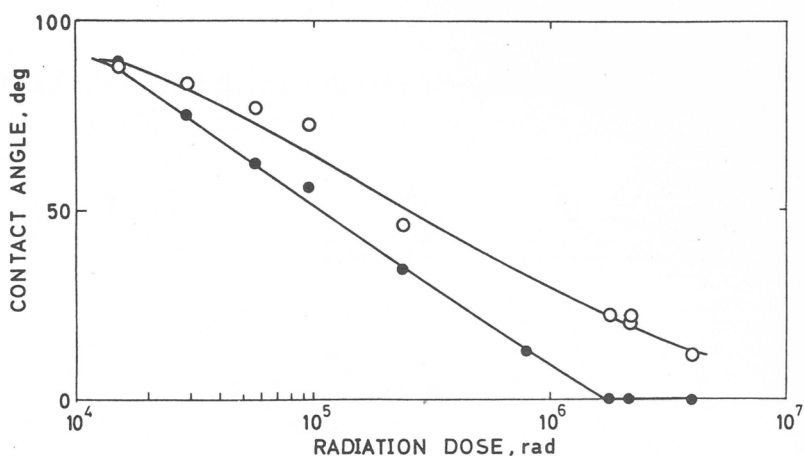


図5 Dependence of contact angle on the radiation dose (pre-irradiation to tubes in air, polymerization for 1 hr at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).
○ LDPE, ● HDPE.

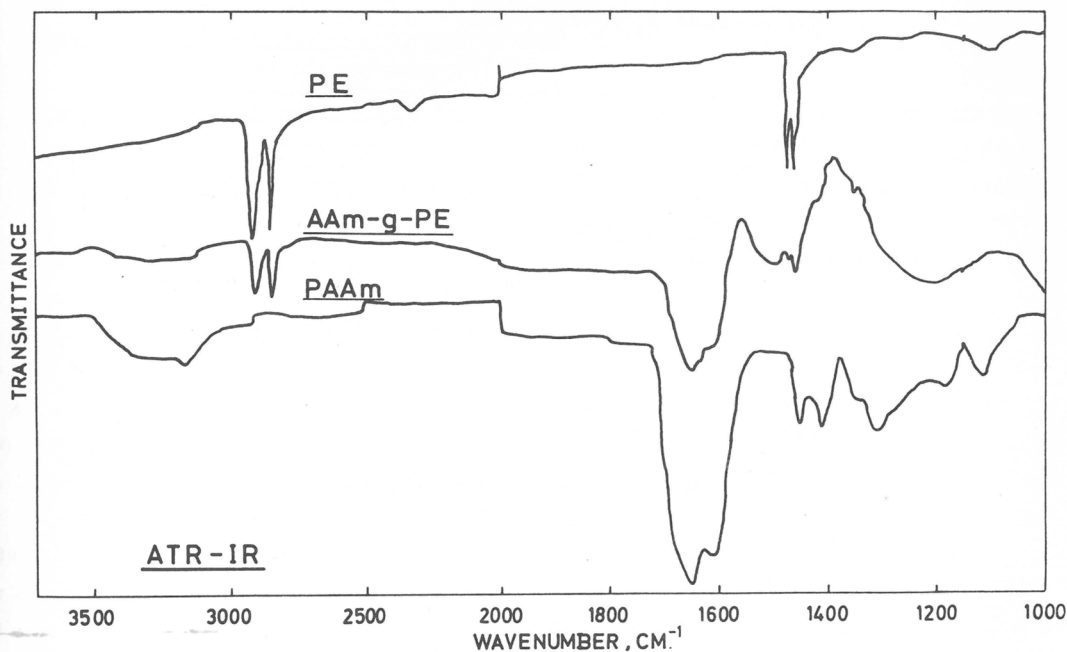


図6 ATR IR spectra for polyethylene (original HDPE), polyacrylamide (AAM homo polymer), and AAm-grafted HDPE (pre-irradiation in air with 0.8×10^6 rads, polymerization for 1.3 hr at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).

$1,650 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる吸収はAAM基に帰属されるが、それがグラフトフィルムにも認められるという事実は、グラフト重合が決して数 $10 \text{ \AA}$ 程度の表面近傍のみに局限されているのではないことを示している。もしも表面にしかグラフト重合が起こっていないのならば、このATR IRではそのような微量のPAAmを検出することは精度的に不可能なはずである。

そこで次にESCAによる表面分析を試みた。図7に空气中前照射法によってLDPEにグラフト重合

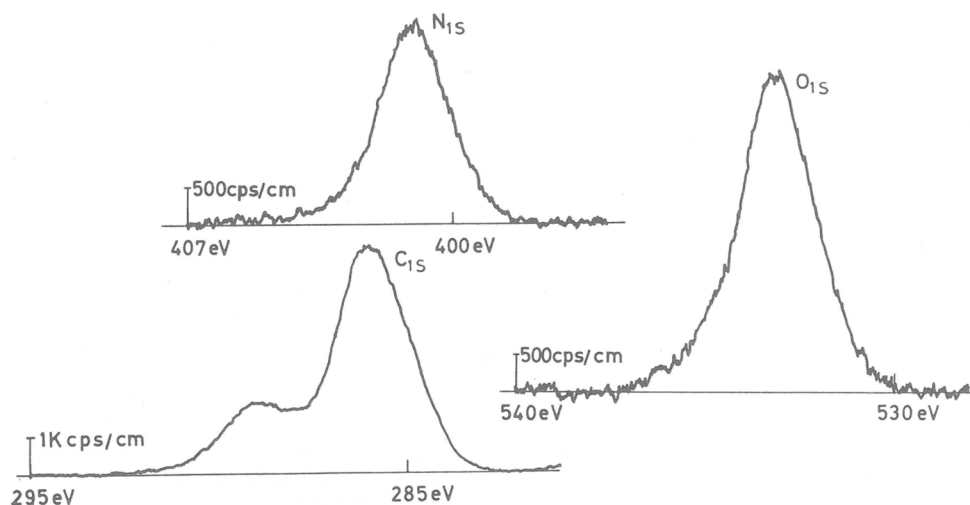


图7 Examples of ESCA spectra for AAm-grafted LDPE (pre-irradiation in air with 2.1×10^6 rads, polymerization for 1 hr at 50°C and 25wt% of AAm in the absence of Fe^{2+}).

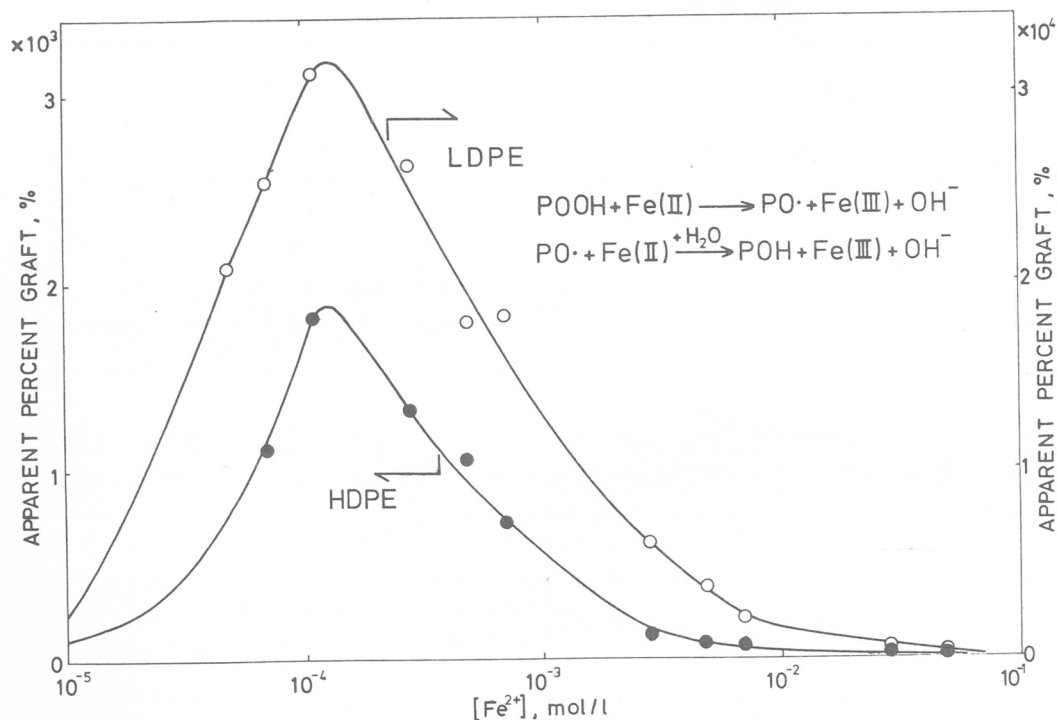


图8 Dependence of apparent percent graft on the ferrous ion concentration (pre-irradiation in air with 4.5×10^6 rads, polymerization for 15 hrs at 30°C and 25wt% of AAm).
○ LDPE, ● HDPE.

した試料のESCAスペクトルを示す。これらのスペクトルの面積から算出した元素比結果をまとめたのが表2である。表には原PEおよびPAAmフィルムに対する結果も示した。それらとグラフトフィルムとの比較からわかるように、空气中前照射グラフト重合によって得られたフィルムの元素比も純PAAmの元素比にはほぼ等しい。このことは、ESCAの分析深度である最外表面から約30Å⁶⁾までの領域には、PEよりもPAAm成分が圧倒的に多く存在していることを示している。

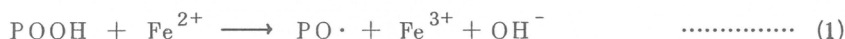
表2 Comparison of ESCA Elemental Ratios for PE, PAAm, and AAm-grafted PE

	Wt. increase (%)	Elemental ratio		
		O/C	N/C	N/O
HDPE	—	0.02	0	0
LDPE	—	0.01	0	0
AAm-g-HDPE ^{a)}	0	0.23	0.21	0.91
AAm-g-LDPE ^{b)}	0	0.26	0.22	0.85
AAm-g-HDPE ^{c)}	1400	0.26	0.24	0.92
PAAm	—	0.24	0.24	1

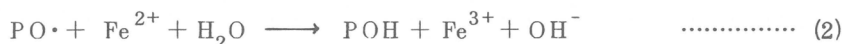
a) pre-irradiation in air with 2.1×10^6 rads, polymerization at 50°C and 25wt% of AAm
b) pre-irradiation in air with 2.1×10^6 rads, polymerization at 50°C and 25wt% of AAm
c) pre-irradiation in vacuo with 1.3×10^6 rads, polymerization at 50°C and 25wt% of AAm

b. 還元剤によるペルオキシドの分解⁵⁾

ペルオキシドは還元剤によって還元され、ラジカルが生成する。還元剤として Fe^{2+} を用いたときの反応式を下に示す。



ただし、 Fe^{2+} が多量に存在すると、次の反応も起こる。



このレドックス反応の活性化エネルギーは、ゼロに近いためにグラフト重合を低温下で進めることができる。なお低温重合ならば、AAmの熱ホモ重合も起こり難いはずである。

本実験で用いた還元剤は硫酸第一鉄であり、照射はつねに空气中で行った。まず、温度を50°Cから30°Cに下げて重合を進めたときの結果を図8に示す。図の縦軸は、図3～5と異なり、グラフト率である。 Fe^{2+} を加えない空气中前照射法グラフト重合の場合、つねにグラフト率がゼロであったことを考えると、 Fe^{2+} を加えることによってグラフト重合がきわめて促進されていることがわかる。 Fe^{2+} 濃度がある値以上になると、グラフト率が低下しているのは、よく知られているように、 Fe^{2+} が重合を禁止したためであろう。すなわち Fe^{2+} が式(2)に示したようにラジカルを還元したためと考えられる。このことは、逆に、グラフト重合の開始がペルオキシドに基づき、そしてそれは予想通り、空气中前照射によって生成したことを裏付けている。このように Fe^{2+} 濃度にグラフト率を高める最適値の存在することは、Postnikovらも報告している⁷⁾。

しかし、この重合条件下では、適当な Fe^{2+} 濃度を選ばない限り、フィルムの面積も増加してしまい、フィルム表面のみを改質するという所期の目的に反する。そこでこのグラフト率の異常な高まりが30°Cにて重合を行ったためではないかと考え、次に温度を15°Cに下げて重合を進めた。その結果、フィルムサイズも重量も変化しないが、フィルムの水に対する濡れは図9に示すように、ある Fe^{2+} 濃度のところで大きく向上することが見出された。この極小の接触角を与える Fe^{2+} 濃度はほぼ $4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、図8の極大のグラフト率を与える Fe^{2+} 濃度にはほぼ一致する。ただし、奇妙なことに30°Cのレドックスグラフト重合の場合のみ、LDPEのほうがHDPEよりもグラフト率は

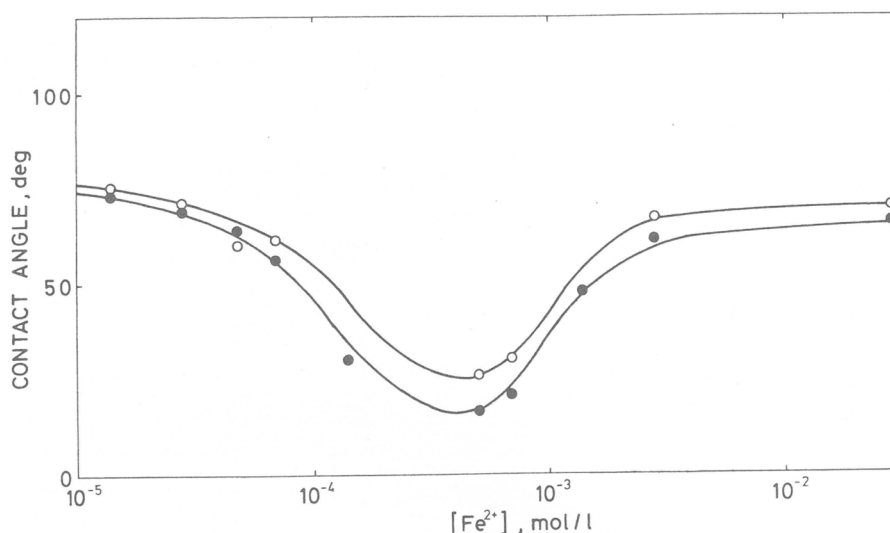


図9 Dependence of contact angle on the ferrous ion concentration (pre-irradiation in air with 1.0×10^6 rads, polymerization for 57 hrs at 15°C and 25wt% of AAm). ○ LDPE, ● HDPE.

高くなった。

図10, 11は, Fe^{2+} 濃度を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ と一定に保ち, それぞれ重合時間および前照射線量を変えてグラフト重合したときの結果を示したものである。HDPEとLDPEとで接触角に差

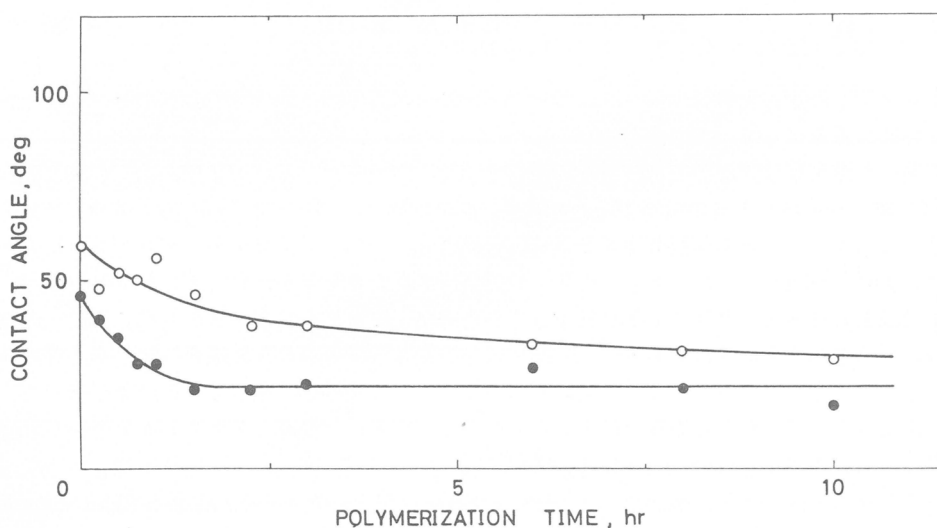


図10 Dependence of contact angle on the polymerization time (pre-irradiation in air with 1.0×10^6 rads, polymerization at 15°C and 25wt% of AAm in the presence of Fe^{2+} of $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$). ○ LDPE, ● HDPE.

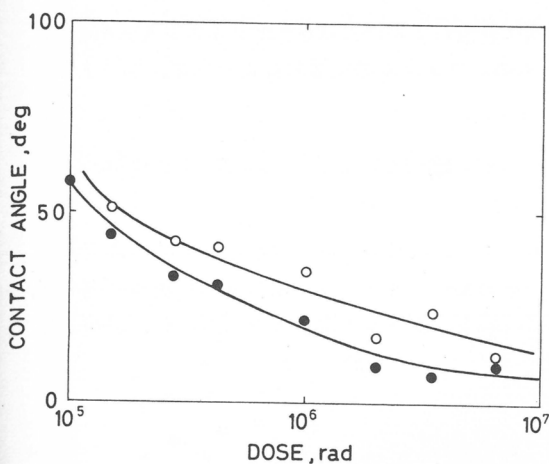


図 11 Dependence of contact angle on the radiation dose (pre-irradiation in air, polymerization for 4 hrs at 15°C and 25wt% in the presence of Fe^{2+} of $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$).
○LDPE, ●HDPE.

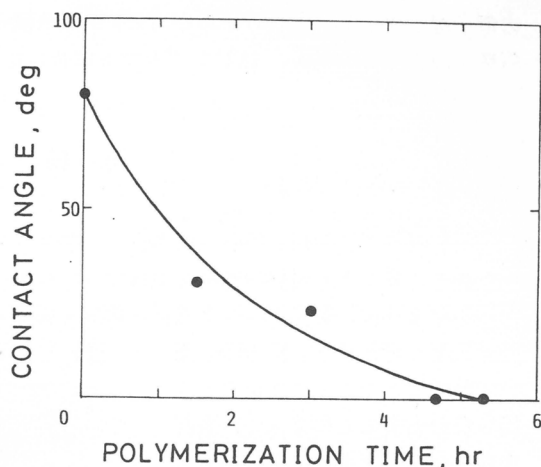


図 12 Dependence of contact angle on the polymerization time for HDPE pre-irradiated in air with electron beams to 10 Mrad (polymerization at 15°C and 25wt% of AAm in the presence of Fe^{2+} of $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

があるが照射時間と重合時間とを十分に長くすれば、両者の差は消滅すると思われる。

以上に述べた放射線グラフト重合はすべて γ 線照射によるが、電子線照射でも同一の結果が得られる。図12、図13に、10Mrad

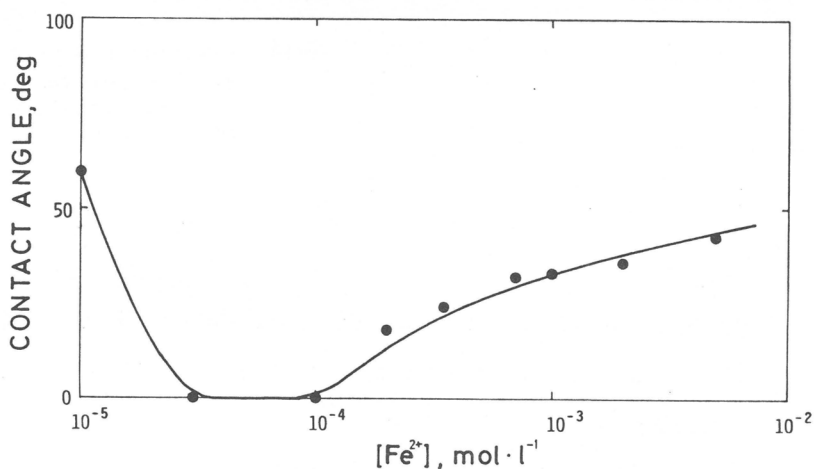


図 13 Dependence of contact angle on the ferrous ion concentration for HDPE pre-irradiated in air with electron beams to 10 Mrad (Polymerization at 15°C 25wt% of AAm for 20 hr).

の電子線を空气中で照射してから約1ヶ月間冷蔵庫内に放置しておいたHDPEフィルムをAAm水溶液に浸漬し、脱気後、15℃でグラフト重合したときの、フィルムの接触角変化を示す。

4. 結 語

高分子材料に放射線を照射した場合、一般にラジカルあるいはペルオキシドが材料の最外面層のみでなく、多少とも材料内部にも生成する。しかし、その場合でもグラフト重合条件を適当に選べば、上述したように、表面グラフト重合は可能である。すなわち、グラフト率はゼロに近いが、表面の特性は大きく変化する。図14は、空气中前照射とレドックス重合とを組み合わせることによって、表面を親水化するときの反応のあらましを模式的にまとめたものである。

なお、この表面グラフト重合においては、単に表面に極性基が導入されるというだけではなく、図14からもわかるように、高分子鎖のひげが表面に生えているという特異な表面構造が作り出されているはずである。

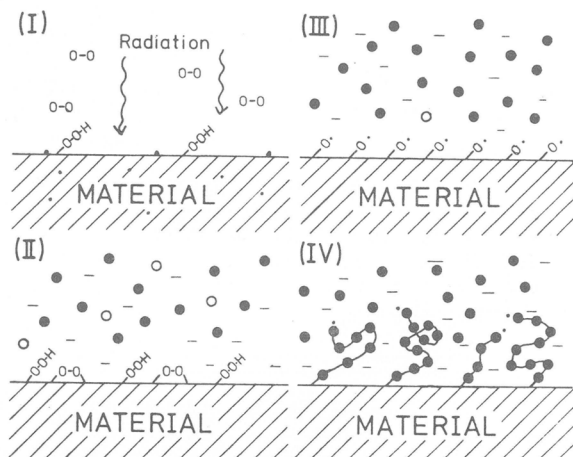


図14 Reaction scheme for redox graft copolymerization onto polymer surface pre-irradiated in air.

文 献

- 1) 例えば B.D. Ratner, J. Biomed. Mater. Res., 14, 665(1980).
- 2) 筏 義人, 第3回日本バイオマテリアル学会大会論文集 P. 29 (1981年11月 28, 29日, 京都)
- 3) 筏 義人, 洗浄設計, No.14, 18 (1982)
- 4) Y. Ikada, M. Suzuki, M. Taniguchi, H. Iwata, W. Taki, H. Miyake, Y. Yonekawa, H. Handa, Radiat. Phys. Chem., 18, 1207 (1981).
- 5) M. Suzuki, Y. Tamada, H. Iwata, Y. Ikada, "Physicochemical Aspects of Polymer Surface", K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, 1982 in press.

- 6) S.W. Grahm and D.M. Hercules, J. Biomed. Mater. Res., 15, 349 (1981).
- 7) V.A. Postnikov, N. Ju. Lukim, B.V. Maslov, N.A. Platé, Polymer Bull., 3, 75(1980).

(1982年7月23日受理)

ホスフィン誘導体による オリゴリボヌクレオチドの迅速合成

清水剛夫, 山名一成, 村上 章, 福井謙一

T. Shimidzu K. Yamana A. Murakami K. Fukui

1. 緒 言

核酸の化学合成は、今日の生化学的合成の進歩にもかかわらず、シーケンス付与の任意性と類似化合物合成によって、遺伝情報の機能を解明するために大きい寄与をするものであり、また、遺伝子工学と称せられている工学的分野においても、その合成法の開発は重要な課題である。従来の核酸の化学合成は、核酸がその構成物であるヌクレオチドの重合体であるため、ヌクレオチドの化学的重合^{1~8}やヌクレオチドの逐次縮合法^{9~11}によって行われている。しかしながらこれらの方法は、いずれもヌクレオチドが多官能であるため官能基の適当な保護を必要とし、また、脱水縮合剤を用いるものである。そのため、合成経路は複雑で非常な労力と時間を要するものであった。これに対し、最近、われわれは核酸の化学的鋳型合成を行ってきた^{12~15}。また、オリゴリボヌクレオチドの合成は、糖部分の2'-位水酸基の存在によりオリゴデオキシヌクレオチドの合成より困難であるとされている。

われわれは、オリゴリボヌクレオチドの合成を糖部分ならびに塩基部分を何ら保護していないリボヌクレオシドと各種のホスフィン誘導体との重縮合反応により、容易かつ迅速に行いうることを見出した^{16~19}。本方法によると、オリゴリボヌクレオチドのリン酸ジエステル結合が3'-5'結合（一般に天然に存在する結合様式）と2'-5'結合の両者が得られ、この2つの結合様式はコントロールできることを明らかにした²⁰。

2. 実 験

2.1 トリアゾリルホスフィンの合成

リン酸化剤であるトリアゾリルホスフィン²¹は、次のものを新たに合成した。トリイミダゾリルホスフィン²²は、3 塩化リン（200 μ l, 2.3 mmol）とイミダゾール（940 mg, 13.8 mmol）を無水THF中（16 ml）0℃、20分間窒素下で反応して得た。イミダゾールの塩酸塩を窒素下でろ別し、ろ液をリン酸化剤として用いた。他のトリアゾリルホスフィンは、3 塩化リン（200 μ l, 2.3 mmol）と3当量のアゾール²³を無水THF中（16 ml）3当量のトリエチルアミン存在下、0℃20分間窒素下で反応して得た。トリエチルアミンの塩酸塩を窒素下でろ別し、ろ液をリン酸化剤として用いた。

2.2 オリゴリボヌクレオチドの合成

所定量のヌクレオシドを、ピリジン-THF（5:3, v/v）あるいは、DMF-THF（5:3, v/v）に溶解し、通常は-78℃において、所定量の上記リン酸化剤と1~2時間反応した。ヨウ素

(用いたホスフィンと当量)と水による酸化反応は、 0°C で10～60分間行った。用いたりボヌクレオシドは、ウリジン、N-ベンゾイルアデノシン、アデノシン、シチジン、5-ブロモウリジンである。このうち、ウリジン、N-ベンゾイルアデノシン、5-ブロモウリジンは、ピリジン-THFを、アデノシン、シチジンは、DMF-THFを溶媒に用いて行った。

2.3 ^{31}P NMRスペクトルの測定

^{31}P NMRスペクトルは、JEOL FX-200を用いて室温(23°C)で測定を行った。リン酸化剤は、THFを、ヌクレオシドとリン酸化剤の反応混合物は、ピリジンを、ヨウ素と水により酸化して得られるオリゴリボヌクレオチドの全生成物は、 D_2O を測定溶媒に用いた。ケミカルシフトは、85%リン酸を外部基準に測定した。

2.4 オリゴリボヌクレオチドの分離・分析・定量

得られるオリゴリボヌクレオチドの分離は、以下の方法で行った。高速液体クロマトグラフィーは、島津-Dupont LC 830を用い、Partisil 10SAX (ion exchange column), $0.001\text{ M KH}_2\text{PO}_4 - 0.3\text{ M KH}_2\text{PO}_4$ (10% EtOH)の直線勾配溶出法、あるいは、島津LC 3Aを用い、Nucleosil 7C₁₈ (reversed phase column), 2-8.5% CH_3CN in $0.1\text{ M NH}_4\text{OAc}$ (pH 6.0)の条件で行った。ペーパークロマトグラフィーは、Whatmann 3MMろ紙で下降法により、solvent A (i-PrOH - conc. $\text{NH}_4 - \text{H}_2\text{O} = 7 : 1 : 2$), Solvent B (n-PrOH : conc. $\text{NH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 55 : 10 : 35$)で行った。DEAE-celluloseあるいは、DEAE-Sephadex A-25によるカラムクロマトグラフィーは、 $0.001\text{ M} - 0.5\text{ M Et}_3\text{NH}_2\text{CO}_3$ を直線勾配で溶出させて行った。

オリゴリボヌクレオチドの重合度ならびにリン酸ジエステルの結合様式は、基準物質との各種クロマトグラムの比較あるいは、酵素加水分解およびアルカリ加水分解によって決定した²⁰。

分離したオリゴリボヌクレオチドの定量、酵素ならびにアルカリ加水分解物の定量は、260 nmあるいは、254 nmの吸光度によって行った。

3. 結果と考察

3.1 種々のホスフィン誘導体を用いたオリゴウリジルの合成

表1に、種々のホスフィン誘導体とウリジンの反応によるオリゴウリジルの合成結果を示した。イミダゾールならびにイミダゾールの誘導体をアゾールに用いたトリアゾリルホスフィンがリン酸化剤として効率がよく重合度の大きいオリゴウリジル酸を与えた。生成するオリゴウリジルのリン酸ジエステル結合は、2'-5'結合と3'-5'結合の両者が存在した。いずれのリン酸化剤を用いても、両者の比はほぼ等しかった。図1に、トリイミダゾリルホスフィンをリン酸化剤に用いて合成したオリゴウリジルのDEAE-celluloseカラムクロマトグラフィーによる溶出結果を示した。表2に、各ピークの収率ならびに同定結果を示した。生成物の詳細な検討から、次のことが明らかとなった。i) 直鎖状のオリゴウリジルのみが生成する。ii) 5'-末端のリン酸化されたオリゴウリジル酸は得られない。iii) 生成物のリン酸ジエステル結合は、2'-5'結合と3'-5'結合のみで他の結合様式は存在しない。

3.2 トリイミダゾリルホスフィンを用いたオリゴリボヌクレオチドの生成機構

前項で明らかになった結果から、ウリジンとトリイミダゾリルホスフィンの反応は、まず、ウリジンの2', 3'-水酸基にリン酸化がおこり、ウリジン2', 3'-環状ホスホロイミダゾールを与える。こ

表1 各種ホスフィン誘導体によるオリゴウリジルの合成

Phosphorylating reagent*	Yield of		Oligo(U)/%		Linkage/%	
	U	UpU	(Up) ₂ U	(Up) ₃ U (Up) ₂	(Up) ₄ U (Up) ₃	3'-5' 2'-5'
IM ₃ P	16.0	21.3	36.7	23.4	2.4	46 54
2-MEIM ₃ P	18.9	25.1	31.3	18.5	5.9	44 56
2-ET ₄ MEIM ₃ P	29.8	22.9	25.8	16.8	4.7	39 61
TRIAZ ₃ P	54.9	5.6	21.2	13.0	4.6	45 55
PYRAZ ₃ P	78.0	10.0	8.6	2.4	1.0	
TETRAZ ₃ P	78.4	8.7	9.3	3.8	1.1	
BZIM ₃ P	78.9	3.4	9.5	4.2	3.0	
BZTRIAZ ₃ P	69.9	2.6	12.9	8.7	4.2	

Reaction of uridine with phosphorus tris-azole was carried out in pyridine-THF at -78 C for 60 min. Iodine oxidation was done at 0 °C for 30 min.

の中間体は、ただちに分子間縮合を繰り返し、環状ホスファイトトリエステル結合を介したオリゴマーとなる。ヨウ素と水により環状構造の開環とリン原子の酸化がおこりオリゴウリジル酸が生成する。これをさらに明確にするため、³¹P NMRを用いて反応の追跡を行った。図2に、結果を示した。上から、トリイミダゾリルホスフィン、ウリジンとトリイミダゾリルホスフィンの反応を-78°C、1時間行ったのちの生成物、ならびに、その2量体モデル化合物

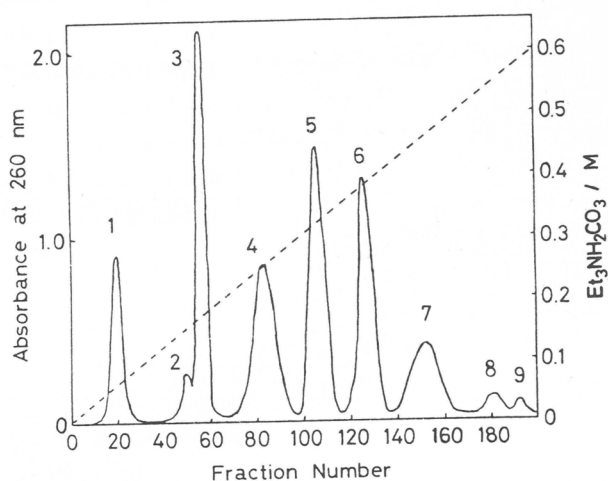


図1 ウリジンとトリイミダゾリルホスフィンの反応による生成物のDEAE-celluloseカラムクロマトグラフィー

表2 図1における各ピークの収率と同定結果

Peak	Fractions pooled	% of total nucleotide material	Composition of peak
1	17- 27	11.3	uridine
2	47- 54	3.2	unidentified
3	55- 58	16.1	UpU
4	74- 93	20.0	(Up) ₂ U
5	100-114	22.8	(Up) ₃ U [9.2 %], (Up) ₂ [13.6 %]
6	119-136	16.1	(Up) ₄ U [7.6 %], (Up) ₃ [8.5 %]
7	137-156	8.2	(Up) ₅ U [5.5 %], (Up) ₄ [2.7 %]
8	173-180	1.5	(Up) ₅
9	185-193	0.8	(Up) ₆

の ^{31}P NMR スペクトルである。トリイミダゾリルホスフィン、64.7 ppm にシグナルを示した。ウリジンと 1 時間反応後のスペクトルには、さきほどのリン酸化剤のシグナルは完全に消失し、新たに、156.7 ppm, 146.7 ppm, 143.7 ppm, 136.7 ppm, 126.9 ppm のシグナルが認められた。このうち、156.7 ppm と 143.7 ppm のシグナルは、2 量体モデル化合物のスペクトルとの比較から、それぞれ、環状ホスファイトリエステル、環状ホスホロイミダゾールに由来するシグナルと同定できた。146.7 ppm, 136.7 ppm, 126.9 ppm のシグナルは、ほぼ等間隔に出現しており、リン酸化剤であるトリイミダゾリルホスフィンのイミダゾリル基がヌクレオシドの水酸基とそれぞれ 3 置換, 2 置換, 1 置換した非環状の 3 価リン化合物のシグナルと考えられる。したがって、ウリジンとトリイミダゾリルホスフィンの重合反応は、主として (約 80%) 環状ホスファイト結合を介したオリゴマーを経由して進行すると結論できる。

次に、ヨウ素と水による酸化過程も同様の方法で検討を行った。ウリジンの場合、酸化反応は 0°C , 10 分間で完結した。しかしながら、アデノシンの場合、酸化反応は、次に示すようにウリジンの場合よりも長時間を要した。図 3 に、アデノシンを用いたオリゴアデニル酸の合成において、ヨウ素と水による酸化反応を 0°C , 10 分間行ったのちの ^{31}P NMR スペクトル、および、さらに 60 分間酸化反応を行ったのちの全生成物の ^{31}P NMR スペクトルを示した。酸化 10 分後の ^{31}P NMR スペクトルは、4.9 ppm と 0 ppm 付近にシグナルを示した。これらは、それぞれ、亜リン酸ジエステルおよび末端亜リン酸であると同定できる。これをさらにヨウ素と水で 0°C , 60 分間処理したとき、さきほどのシグナルは消失し、新たに、2.7 ppm および 1.0 ~ 0.0 ppm 付近にシグナルが観測された。これらは、3 価のリンから 5 価のリンへ酸化が進行したことを示し、それぞれリン酸ジエステルおよび末端のモノエステルに由来するシグナルと同定できる。したがって、この結果より、ヨウ素と水による酸化過程では、まず、環状ホスファイトリエステルの加水開環がおこり、ひきついでリン原子の酸化がおこることが明らかとなった。以上の結果から、オリゴボヌクレオチドの生成機構をスキームに示した。

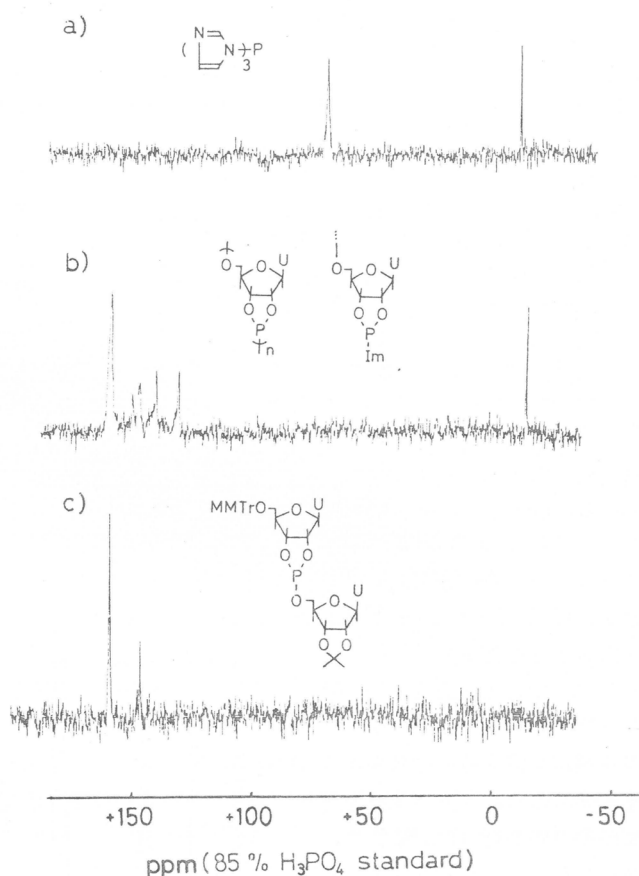


図 2 ^{31}P NMR スペクトル a) トリイミダゾリルホスフィン
b) ウリジンとトリイミダゾリルホスフィンの反応 1 時間後の生成物
c) 2 量体モデル化合物

3.3 トリイミダゾリルホスフィンを用いたオリゴアデニル酸の合成

図4に、トリイミダゾリルホスフィンをリン酸化剤に、出発物としてN-ベンゾイルアデノシンを用いて合成したオリゴアデニル酸のDEAE-Sephadex A-25カラムクロマトグラフィーによる溶出結果を示した。表3に、各ピークの収率ならびに同定結果を示した。この場合も、オリゴウリジル酸の合成と同様、直鎖状のオリゴマーのみ生成し、5'-水酸基がリン酸化された生成物は認められなかった。また、生成物中にアデノシン2',3'-環状リン酸が存在した。これは、反応中間体であるアデノシン2',3'-環状ホスホロイミダゾールのヨウ素と水による酸化生成物である。このものが最終生成物に見出されたことは、さきに示したスキームの反応中間体の存在を示唆するものである。

次に、異なるリン酸ジエステル結合をもつオリゴアデニル酸を、逆相分配高速液体クロマトグラフィーにより、分離・定量した結果を表4に示した。出発物としては、N-ベンゾイルアデノシンとともにアデノシンも用いた。いずれの出発物を用いても、リン酸化剤をヌクレオシドに対して当量より少なめに用いた方が、目的とするオリゴアデニル酸の単離収率が向上した。また、アデノシンを出発物に用いた方が、2'-5'結合をもつオリゴアデニル酸の収率が3'-5'結合のものより多かった。この2'-5'結合のオリゴアデニル酸は、インターフェロンの作用機構と関連して、ウイルス由来のタンパク合成の阻害分子として注目をあびている^{21~23}。したがって、本研究で示したこの2'-5'結合のオリゴアデニル酸の合成法は、興味深い方法といえよう。

3.4 他の核酸塩基をもつオリゴリボヌクレオチドの合成

トリイミダゾリルホスフィンを用いた同様の反応をシチジンならびに5-ブロモウリジンに適用し、オリゴリボヌクレオチドを高収率で得た。この反応で生成するオリゴシチジル酸のリン酸ジエステル結合は、75%が2'-5'結合のものであった。オリゴ5-ブロモウリジルの場合は、81%が2'-5'結合であった。

4. 結 言

非保護ヌクレオシドとトリアゾリルホスフィンから重縮合法により迅速にまた簡単にオリゴリボヌクレオチドが得られることは興味ある結果である。今後、新しいリン酸化剤としてのホスフィン誘導体の化学、また、この方法によるシーケンスのあるオリゴリボヌクレオチドの合成への展開が期待されるものである。

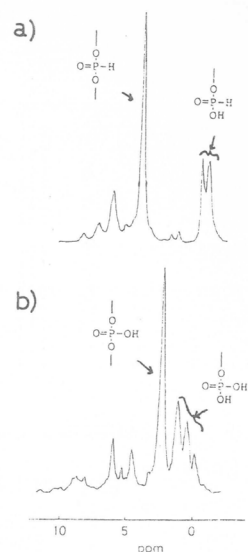
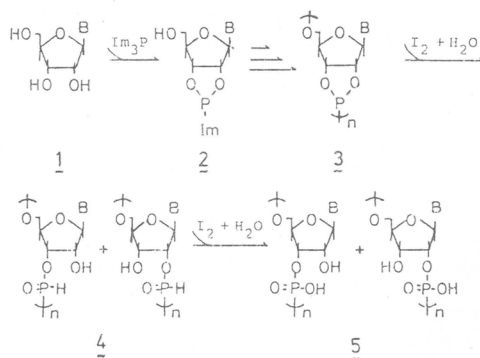


図3 ³¹P NMR スペクトル a) ヨウ素と水の酸化: 0°C, 10分後 b) ヨウ素と水の酸化: 0°C, 60分後
ここでは、リボヌクレオシドとしてアデノシンを用いた系である。



Im₃P: tri-(imidazol-1-yl)phosphine
B: Ura, N-BzAde, Ade, Cyt, 5-BrUra

スキーム

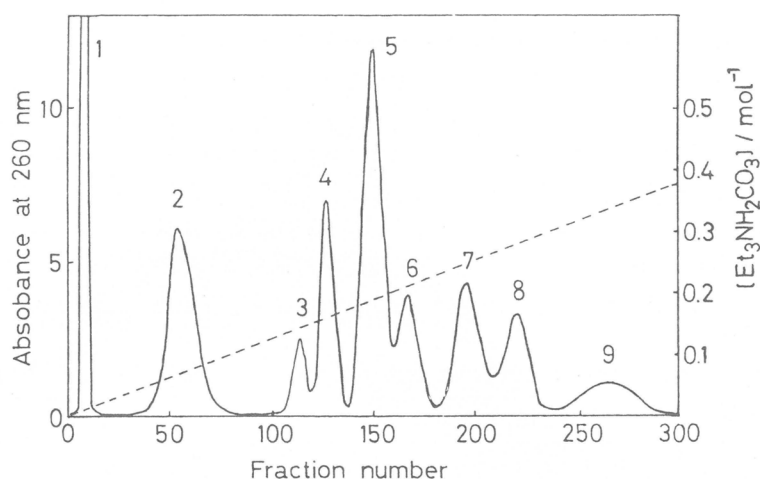


図4 N-ベンゾイルアデノシンとトリイミダゾリルホスフィンの反応による生成物のDEAE-Sephadex A-25カラムクロマトグラフィー

表3 図4における各ピークの収率と同定結果

Peak	Fractions pooled	O.D. units at 260 nm	%	Composition of peak
1	7- 10	251.0	19.5	A
2	45- 78	281.6	21.9	Ap!, ApA
3	110-120			non-nucleotidic
4	121-136	160.9	12.5	ApAp!
5	140-158	262.9	20.4	ApApA
6	159-173	69.2	5.4	ApApA
7	184-210	119.6	9.3	ApApAp!
8	211-231	96.6	7.5	ApApApA
9	242-281	45.3	3.5	ApApApApA

表4 異なるリン酸ジエステル結合をもつオリゴアデニル酸の単離収率(%)

Im ₃ P/Nucleoside	0.6	0.7		1.0		2.0	
Starting nucleoside	N-Bzado	N-Bzado	Ado	N-Bzado	Ado	N-Bzado	Ado
Ap!	4.3	4.0	5.0	3.0	3.0	2.7	3.6
A2'p5'A	4.1	3.8	2.4	2.6	2.0	1.3	2.6
A3'p5'A	4.2	3.9	trace	0.4	trace	0.5	trace
ApAp!	3.8	5.8	1.9	1.9	1.6	2.3	1.1
A2'p5'A2'p5'A	3.3	5.0	1.4	1.8	0.8	1.4	0.6
A2'p5'A3'p5'A	2.9	4.4	0.6	0.4	0.2	1.3	0.3
A3'p5'A2'p5'A	2.4	3.6		1.3			
A3'p5'A3'p5'A	0.9	1.4	0.3	0.3	0.1	0.5	trace

H.p.l.c. purification was carried out on Nucleosil 7C₁₈(reversed phase) column using 8.5 % CH₃CN in 0.1 M NH₄OAc (pH 6.0).

参 考 文 献

1. Y. Lapidot and H.G. Khorana, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3857 (1963).
2. C. Coutsogeorgopoulos and H.G. Khorana, *ibid.*, 86, 2926 (1964).
3. E. Ohtsuka, M. Ubasawa, S. Morioka, and M. Ikehara, *ibid.*, 95, 4725 (1973).
4. O.B. Straus and J.R. Fresco, *ibid.*, 95, 5025 (1973).
5. M. Ikehara, K. Ohsie, and E. Ohtsuka, Tetrahedron Lett., 3677 (1979).
6. M. Ikehara, K. Ohsie, A. Hasegawa, and E. Ohtsuka, Nucleic Acids Res., 9, 2003 (1981).
7. H. Sawai, T. Shibata, and M. Ohno, Tetrahedron Lett., 4573 (1979).
8. H. Sawai, T. Shibata, and M. Ohno, Tetrahedron, 37, 481 (1981).
9. V. Amarnath and A.D. Broom, Chem. Rev., 77, 183 (1977).
10. C.B. Reese, Tetrahedron, 34, 3143 (1978).
11. M. Ikehara, E. Ohtsuka, and A.F. Markham, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 36, 135 (1978).
12. 清水剛夫, 日本化学纖維研究所講演集(第31集), 55 (1974).
13. T. Shimidzu and A. Imai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 349 (1976).
14. T. Shimidzu, A. Murakami, and Y. Konishi, J. Chem. Soc. Perkin I, 20 (1979).
15. T. Shimidzu, A. Murakami, and Y. Konishi, J. Chem. Res.(S), 232; (M), 275 (1979).
16. T. Shimidzu, K. Yamana, A. Murakami, and K. Nakamichi, Tetrahedron Lett., 2717 (1980).
17. T. Shimidzu, K. Yamana, A. Murakami, and K. Nakamichi, Nucleic Acids Res. Symposium Series, No.8, 81 (1980).
18. T. Shimidzu, K. Yamana, and A. Murakami, *ibid.*, No.9, 183 (1980).
19. T. Shimidzu, K. Yamana, and A. Murakami, *ibid.*, No.10, 177 (1981).

20. T. Shimidzu, K. Yamana, K. Nakamichi, and A. Murakami,
J. Chem. Soc. Perkin I, 2294 (1981).
21. I.M. Kerr and R.E. Brown, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.,
75, 256 (1978).
22. C. Bagilioni, M.A. Minks, and P.A. Maroney, Nature (London),
273, 684 (1978).
23. A. Shimidt, Y. Chernajovsky, L. Shulman, P. Federman, H.
Berissi, and M. Revel, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 76,
4788 (1979).

* 略号

IM₃P ; tri-(imidazol-1-yl)phosphine

2-MEIM₃P ; tri-(2-methylimidazol-1-yl)phosphine

2-ET4MEIM₃P ; tri-(2-ethyl-4-methylimidazol-1-yl)phosphine

TRIAZ₃P ; tri-(triazol-1-yl)phosphine

PYRAZ₃P ; tri-(pyrazol-1-yl)phosphine

TETRAZ₃P ; tri-(tetrazol-1-yl)phosphine

BZIM₃P ; tri-(benzimidazol-1-yl)phosphine

BZTRIAZ₃P ; tri-(benzotriazol-1-yl)phosphine

(1982年7月29日受理)

合成環状ペプチドをキャリアとする 金属イオンの液膜輸送

今西幸男, 木村俊作

Y. Imanishi S. Kimura

1. 緒 言

金属イオンは生体内で種々の生理現象と関係しており, 生体膜によりこの金属イオンの膜内外での分布や透過が制御されていることはよく知られている。脂質膜を通して金属イオンが輸送される機構として数種類の考えが示されている。この中の1つとして, 1933年にOsterhout によって提案された担体説があり¹⁾, この機構に従ってイオンを輸送すると考えられる分子はイオノホアと呼ばれている。これについては, 1960年代後半から天然より抽出した抗生物質や膜タンパク質等と人工リン脂質二重層膜等を用いて精力的に調べられているが, まだ未解決の問題が多く特に膜中での分子レベルでの解析が必要とされている。

例えば, 合成分子であるクラウンエーテルは金属イオンと良好に錯体を形成することが知られているが, その中でジシクロヘキシル 18-クラウン-6(I)は最も効率良く K^+ イオンを液膜を通して輸送できる合成イオノホアであることが報告されている²⁾。一方, 天然のイオノホアとしてはバリノマイシン(II)やマクロリドアクチン(III)が存在するが, ミトコンドリア膜を通しての(I), (II), (III)の K^+ イオン輸送能を比較してみると, (I)は(II), (III)よりも劣っている。また, イオン輸送能と水相から有機相へのカチオン抽出定数との比を(III)を基準にして比較すると, (I)は(III)の $1/1000$ と非常に小さいことが報告されている³⁾。このことは, 脂質膜の疎水性と親水性の各領域でのキャリア分子による錯体の安定性やそれらの間の変換過程が, 脂質膜を通してのイオン輸送に大きく影響していることを示唆している。

本研究では, 膜を通してのイオン輸送を分子レベルで理解するために, 環状ペプチドをモデル分子に選んで解析を行った⁴⁾。これらの実験により, 高いイオン選択性を持つ高能率なイオノホアを設計する上での指針を得ることを目的とした。

2. 環状オクタペプチドのコンホメーション

本研究では, 疎水性アミノ酸残基から成り, 分子に高い対称性の期待できる環状オクタペプチド

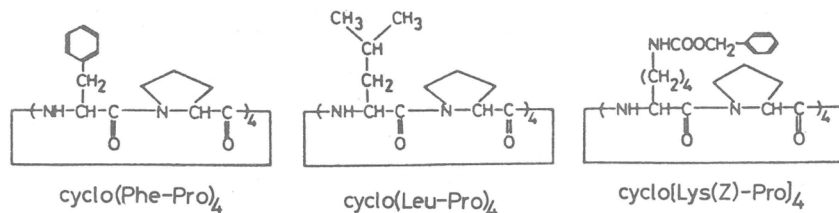


図1 環状オクタペプチド

cyclo(X-Pro)₄, X = Phe, Leu, Lys(Z)を用いて解析を行った。これらの環状オクタペプチドのコンホメーションには、プロリン残基のN端を含むペプチド結合のシス/トランス異性化に基づく異性体の存在が考えられる。CDCl₃ 中で¹³Cnmr スペクトルを測定し、異性体の種類を調べて各環状ペプチドの柔軟性を調べると、cyclo(Lys(Z)-Pro)₄が数種類のコンホメーションをとり得て最も柔軟で、続いてcyclo(Leu-Pro)₄, cyclo(Phe-Pro)₄の順であった。このことは、cyclo(X-Pro)₄においてX残基の側鎖とPro残基のC^δ間の立体障害の程度の差異が主な原因と考えられる。従って、構成アミノ酸残基の側鎖間の立体反発を適当に考慮することにより環状骨格の柔軟性を制御できると考えられる。

cyclo(Phe-Pro)₄はクロロホルム、アセトニトリル、メタノール、ジメチルスルホキシド中でただ一種類のC₂ 対称コンホメーションしかとり得ず、構造の硬いことがわかった。このコンホメーションにはPhe残基のNHとPro残基のカルボニル基との間に分子内水素結合の存在することが、アミド水素の化学シフトの温度依存性、irでのNH伸縮振動波数、カルボニル炭素の化学シフトの溶媒効果等よりわかった。また、Pro残基のC^β, C^γ炭素の¹³Cnmr化学シフトから、Pro残基のN端を含むペプチド結合はシス及びトランスであることがわかった。さらに、2個のアミド水素のJ_{HN-C^dH}を考慮に入れると、cyclo(Phe-Pro)₄は図2に示したコンホメーションをとっていると考えられる。このコンホメーションは2個のβ屈曲を含むが、Proが3位に存在した屈曲内にシスペプチド結合を含む。これは天然には数例しか見出されていない⁵⁾。

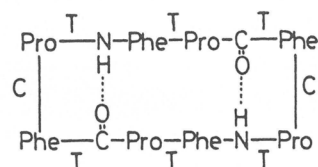


図2 cyclo(Phe-Pro)₄のコンホメーション

3. 環状オクタペプチドと金属塩との相互作用

アルコール溶媒系での環状オクタペプチドと金属イオンとの相互作用を、cd, ¹³Cnmr スペクトルを測定して調べた。その結果、cyclo(Phe-Pro)₄と金属イオンとの錯体形成を示すデータは得られなかったのに対し、cyclo(Leu-Pro)₄, cyclo(Lys(Z)-Pro)₄はBa²⁺イオンと選択的に錯体を形成することがわかった(図3)。環状ペプチドへの塩添加に伴うcdスペクトルの変化により求めた錯体生成平衡定数を表1に示した。¹³Cnmrス

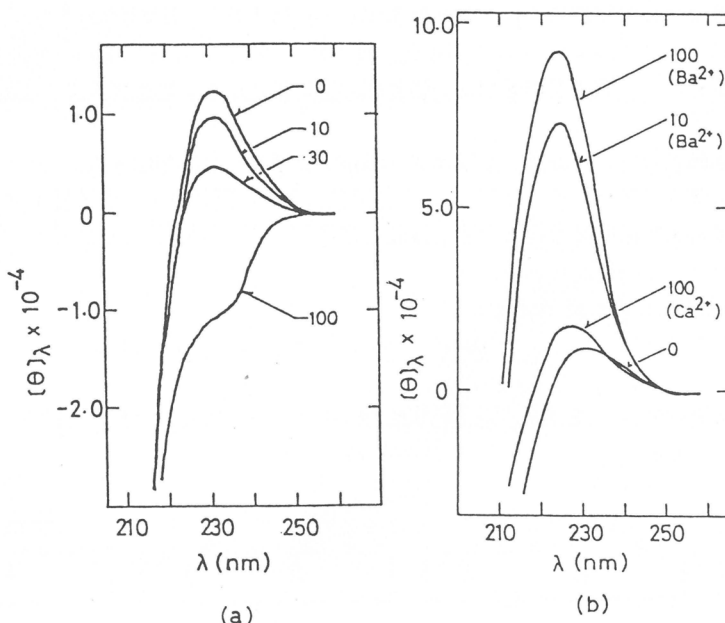


図3 95%CH₃OH中、cyclo(Leu-Pro)₄への(a)KCl, (b)Ba-(ClO₄)₂またはCa(ClO₄)₂添加に伴うcdスペクトルの変化
図中の数字は「金属塩」/「環状ペプチド」のモル比

ペクトルを測定してこの錯体形成を調べると, cyclo-(Leu-Pro)₄, cyclo(Lys(Z)-Pro)₄ はフリーの状態でのC₂ 対称コンホメーションから4個のシスペプチド結合を含むC₄ 対称コンホメーションに変化して金属イオンを捕捉

表1 環状オクタペプチドと金属イオンとの錯体生成平衡定数, M⁻¹

	Ba(ClO ₄) ₂	Ca(ClO ₄) ₂	KCl
cyclo(Leu-Pro) ₄	4.2 x 10 ² ^a	very low	2.6 ^b
cyclo(Lys(Z)-Pro) ₄	1.3 x 10 ³ ^c	1.3 x 10 ² ^c	~ 3 ^b

^a 95% CH₃OH ^b 86% CH₃OH ^c 95% C₂H₅OH

することがわかった。このように, cyclo(Leu-Pro)₄ や cyclo(Lys(Z)-Pro)₄ はN置換アミノ酸残基のペプチド結合のシス/トランス異性化により, 4個のカルボニル基が協同して金属イオンを捕捉し, その際対称性の高いコンホメーションに収束する。しかし, 側鎖が嵩高いためコンホメーション変化の程度が制限され, 1価の金属イオンやイオン半径の小さい金属イオンを捉えるコンホメーションには収束できないため, イオン選択性が観測されたと考えられる。

4. 環状オクタペプチドによる金属イオンの液膜輸送

図4に示したU字管を用いて, 環状オクタペプチドによるクロロホルム相を通しての金属イオンの輸送を調べた。3種類の環状オクタペプチドのすべてによりイオン輸送が観測されたが(図5), 特に cyclo-(Leu-Pro)₄ は cyclo(Phe-Pro)₄, cyclo-(Lys(Z)-Pro)₄ に比べて良好にK⁺, Ba²⁺ 両カチオンを輸送した。他の分子と比較した場合, キャリヤー(140μM)が10時間で輸送したK⁺の量は18-クラウン-6, バリノマイシン, cyclo(Leu-Pro)₄ でそれぞれ7.9, 5.7, 3.2 μmoles (1 : 0.72 : 0.41)であった。

環状オクタペプチドのイオン輸送能と表1に示した錯体生成平衡定数の大きさの順序は一致していない。また, アルコール溶媒系でのK⁺に対する錯体生成平衡定数は大変小さいのに対し, クロロホルム液膜系では良好なイオン輸送が観測された。cyclo-

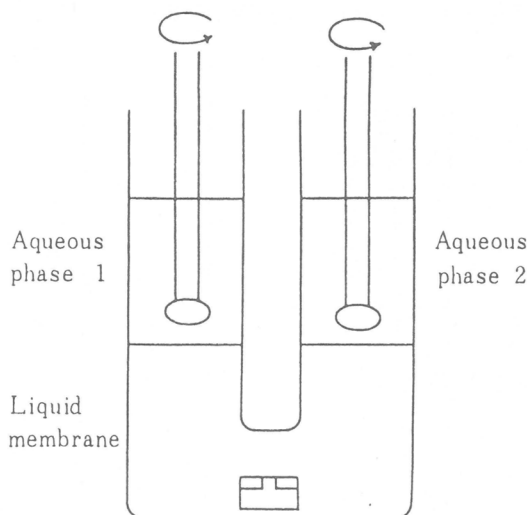


図4 液膜輸送に用いたU字管。液膜にはクロロホルムを用い, 水相1に10mMの金属塩化物, 25mMのピクリン酸を溶かし, 10mM HEPESでpH 7.3に調製

(Lys(Z)-Pro)₄ のイオン輸送能が小さい原因は、錯体の溶解性が悪いためと考えられる。クロロホルムとアセトニトリル中での環状オクタペプチドのコンホメーション分布は似ており、両溶媒中での環状ペプチドの挙動は類似していると考えられる。このアセトニトリル中、cyclo(Leu-Pro)₄ と Ba²⁺ とは可溶性錯体を形成するのに対し、cyclo-(Lys(Z)-Pro)₄ の場合には沈殿を生じた。従って、クロロホルム中でも cyclo(Lys(Z)-Pro)₄ によって形成される錯体は難溶であり、イオン輸送能が悪かったと考えられる。一方、図6に示したように、アセトニトリル中 cyclo(Leu-Pro)₄ に K⁺ イオンを添加すると cd スペクトルに大きな変化が観測され、良好に錯体が形成され则认为される。従って cyclo(Leu-Pro)₄ が K⁺ を良好に輸送できたのは、アセトニトリル中と同様にクロロホルム中での錯体が形成されやすいためと考えられる。

3 種類の環状オクタペプチドによる水相の Ba²⁺ ピクラート塩 (BaPi₂) のクロロホルム相への抽出定数 (K_{ex})

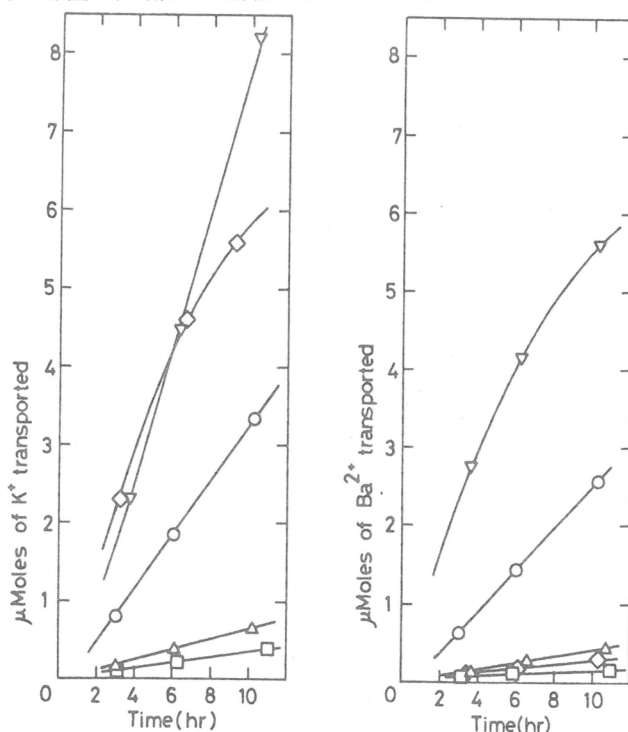


図5 クロロホルム液膜を通してのイオン輸送▽, 18-クラウン-6 (140 μM); ◇, バリノマイシン (140 μM); ○, cyclo(Leu-Pro)₄ (140 μM); △, cyclo(Phe-Pro)₄ (150 μM); □, cyclo(Lys(Z)-Pro)₄ (170 μM)

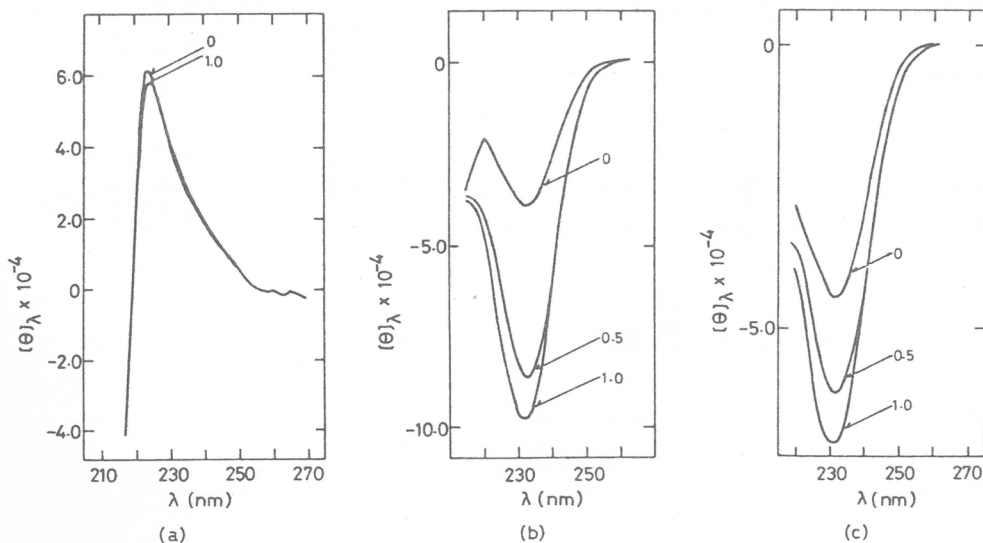


図6 99%アセトニトリル中、(a)cyclo(Phe-Pro)₄, (b)cyclo(Leu-Pro)₄, (c) cyclo-(Lys(Z)-Pro)₄ への KCl 塩添加に伴う cd スペクトルの変化
図中の数字は [KCl]/[環状ペプチド] のモル比

表2 環状オクタペプチドによる水相のBaPi₂の
クロロホルム相への抽出定数

	Extraction constants, $M^{-3}(K_{ex})$	μ Moles of Ba ²⁺ transported(A)	A/ K_{ex}
cyclo(Leu-Pro) ₄	7.5×10^4	2.3	3.0×10^{-5}
cyclo(Phe-Pro) ₄	9.5×10^3	0.28	3.0×10^{-5}
cyclo(Lys(Z)-Pro) ₄	4.5×10^3	0.12	2.6×10^{-5}

を求め表2に示した。表2より、イオン輸送能と K_{ex} との間には良い対応があることがわかり、また両者の比は3種類の環状オクタペプチドではほぼ同じになった。このことは、この系でのイオン輸送能がクロロホルム相への環状ペプチドによるカチオン抽出能に比例していることを示している。

5. 液膜輸送におけるカチオン選択性

図7にクロロホルム液膜を通してのcyclo(Leu-Pro)₄によるカチオン輸送におけるイオン選択性を示した。cyclo(Leu-Pro)₄のイオン輸送能は、1価イオンについて $Na^+ < Rb^+ < K^+$ の順に上昇した。2価イオンの中ではBa²⁺イオンが選択的に輸送された。このcyclo(Leu-Pro)₄によるイオン輸送能とカチオン直径との関係を図8に示した。cyclo(Leu-Pro)₄は2.7 Å程度のイオン直径を持つカ

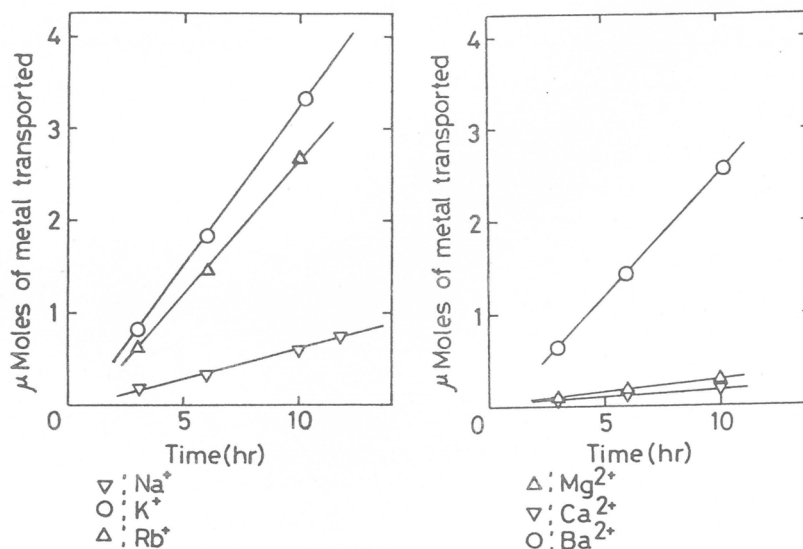


図7 cyclo(Leu-Pro)₄による種々のイオンの
液膜輸送

チオンを選択的に輸送できることがわかった。

アセトニトリル中, $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ は all-trans C_4 対称コンホメーションをとって K^+ と錯体を形成することがわかっている。このCPKモデルを図9に示した。4個のカルボニル基が $2.7 \text{ \AA}$ 程度のイオン直径を有するカチオンを結合するのに良好な空孔を形成している。このアセトニトリル中での錯体構造とクロロホルム中での構造が同じと仮定すると、ここで観測されたイオン選択性は環状ペプチドのカルボニル基で形成される空孔が、ある特定のイオン直径を持つカチオンに対してのみ適合しているためと考えられる。

図4のU字管を用いて、等濃度のピクリン酸を含む水相をクロロホルム相で分け、水相Ⅰには KCl 、水相Ⅱには $LiCl$ を等濃度加えて、両水相のピクラートアニオンの濃度の経時変化を調べた⁶⁾。クロロホルム相に $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ が存在すると図10に示したように水相ⅠからⅡへピクラートアニオンが輸送された。これは、 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ が K^+ と選択的に錯体を形成し K^+ の濃度差に応じて K^+ が水相ⅠからⅡへ輸送され、その際に対イオンとしてピクラートアニオンも共輸送され、水相ⅠからⅡへとピクラートアニオンが濃縮されたためと考えられる。このように $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ は、イオンに対して高い選択性を持ったキャリアーとして液膜中で働くことがわかった。

6. リポソーム中での環状オクタペプチド

$\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ は水に難溶で、ヘキサンやエーテルを除いた有機溶媒に可溶である。リポソーム/ $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ 系での透析実験より、

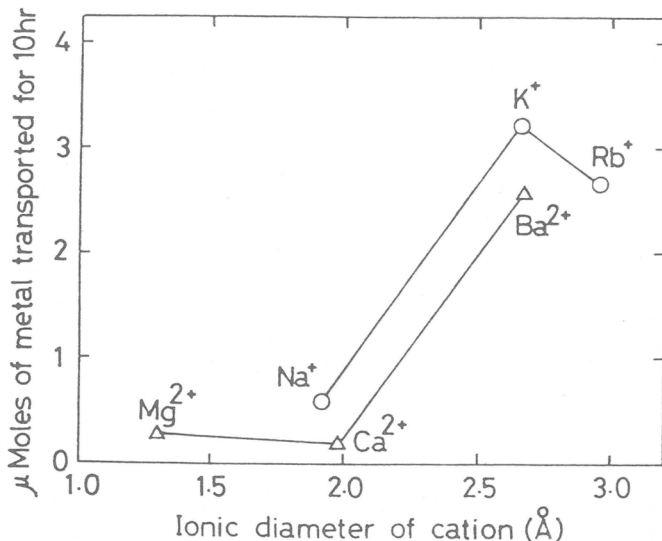


図8 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ によるイオン輸送能とイオン直径

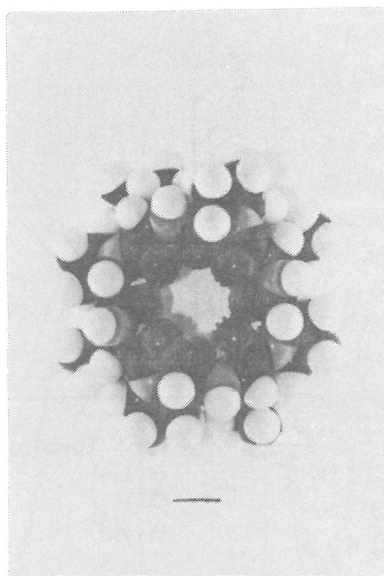


図9 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ の all-trans C_4 対称コンホメーションのCPKモデル、黒線は $2.7 \text{ \AA}$ の長さを示す

cyclo(Leu-Pro)₄ はほとんど膜中に取り込まれていることがわかった。しかし、その cd スペクトルより、cyclo(Leu-Pro)₄ のコンホメーションは C₂ 対称であり、n → π* 遷移に基づくコットン効果の波長より環状ペプチドの環境の極性は高いことが示され、環状ペプチドは脂質膜表面に分布していることがわかった。

cyclo(Leu-Pro)₄ / リポソーム系の外液の Ba²⁺ 濃度を変えて cd スペクトルを測定したときの 224 nm のコットン効果の強度変化を図 11 に示した。図中には、95% メタノール中で求めた錯体生成平衡定数の値を用いて計算した曲線も示したが、これに比べてリポソーム系では平衡定数が 2 桁以上小さくなっている。この原因としては、i) 膜表面での錯体生成がイオンの強い水和によって妨害される、ii) 環状ペプチド存在部位でのカチオンの有効濃度が低い、iii) 膜透過に好都合な錯体へのコンホメーションの変換が困難、等が考えられる。

リポソーム内外にカチオンの濃度差が存在し、膜中にそのカチオンに対するキャリアが存在する場合、Nernst の式に従った膜電位が形成される。キャリアとして cyclo(Leu-Pro)₄ を用いて、リポソームでの膜電位をシアニン色素 di S-C₃(5)⁸ の蛍光を測定して調べたが、膜電位の形成は観測されなかった。

図 12 に 95% メタノール中 cyclo(Leu-Pro)₄ への Ba(ClO₄)₂ 添加に伴う cd スペクトルの

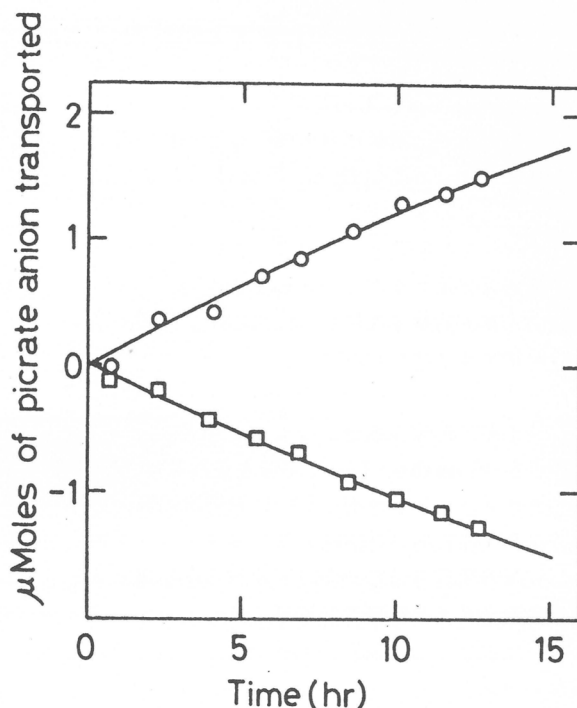


図 10 cyclo(Leu-Pro)₄ によるピクラートアニオンの濃度に逆らった輸送
□; 水相 I (KCl), ○; 水相 II (LiCl) でのピクラートアニオンの濃度変化

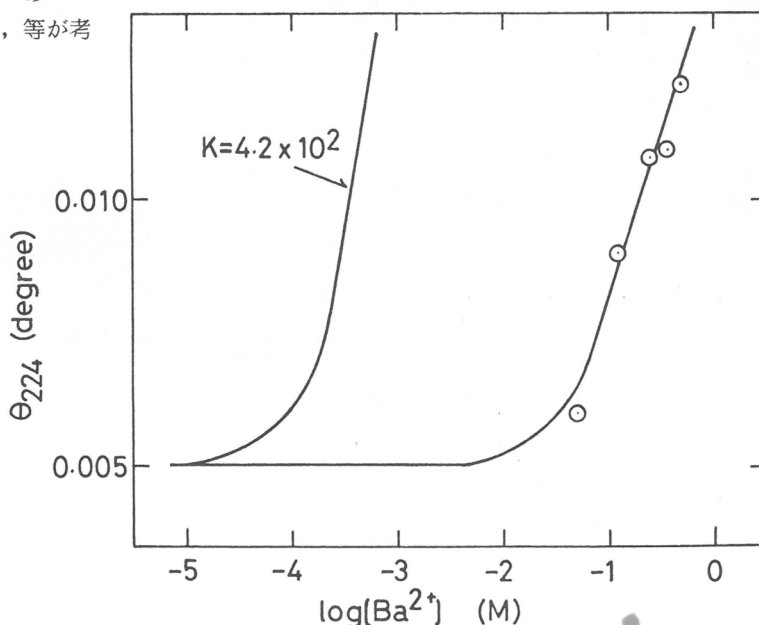


図 11 cyclo(Leu-Pro)₄ / 卵黄レシチンリポソーム系での cd スペクトルの 224 nm の強度の Ba²⁺ 濃度依存性
矢印の曲線は平衡定数を $4.2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ としたときの理論曲線

225nmの楕円率の変化を示した。 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ は Ba^{2+} 添加に伴い、 C_2 対称コンホメーションから4個のシスペプチドを含む C_4 対称コンホメーションへと変化するが、この過程が非常に遅いことがわかる。

この錯体生成速度定数は $0.7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であり、バリノマイシン/ K^+ 系での $2.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ⁹⁾に比べると非常に小さい¹⁰⁾。リボソームのイオン透過に対する安定性を考えると、 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ によって膜電位の形成が観測されなかったのは、この遅い錯体生成速度が原因と考えられる。

これら一連の環状オクタペプチドを用いた実験より、有能なイオノホアモデル分子として $\text{cyclo}(\text{D-N-methyl-Leu-L-N-methyl-Leu})_4$ が考えられる。すなわち、アミドプロトンが存在しないため脂溶性が高く、またフリーの状態が高い対称性のコンホメーションをとり、環状骨格側鎖に適度の立体反発が存在し高いイオン選択性を示すことが期待される。

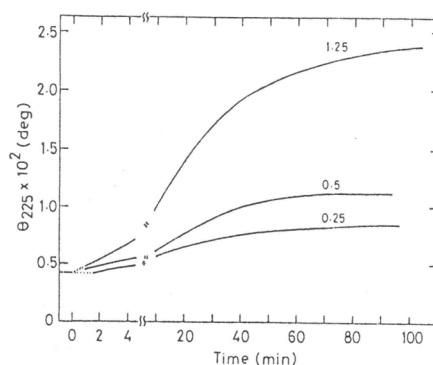


図12 95%メタノール中、 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ への $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 添加に伴うcdスペクトルの225nmの強度の経時変化

参 考 文 献

- 1) W.J.V. Osterhout, *Ergeb. Physiol.*, **35**, 967(1933)
- 2) J.D. Lamb, J.J. Christensen, J.L. Oscarson, B.L. Nielsen, B.W. Asay & R.M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6820(1980)
- 3) D.H. Haynes, T. Wiens & B.C. Pressman, *J. Membrane Biol.*, **18**, 23(1974)
- 4) Y. Imanishi, *Adv. Polym. Sci.*, **20**, 1(1976)
- 5) P.Y. Chou & G.D. Fasman, *J. Mol. Biol.*, **115**, 135(1977)
- 6) M. Sugiura & T. Shinbo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **52**, 684(1979)
- 7) E. Grell, Th. Funck & F. Eggers, in *Molecular Mechanisms of Antibiotic Action on Protein Biosynthesis and Membranes*, E. Munoz, F.G.-Ferrendiz & D. Vazquez(eds), Elsevier, Amsterdam, p.636-685(1972)
- 8) P.J. Sims, A.S. Waggoner, C.-H. Wang & J.F. Horrman, *Biochemistry*, **13**, 3315(1974)
- 9) Th. Funk, F. Eggers & E. Grell, *Chimia*, **26**, 637(1972)
- 10) L.-N. Lin & J.F. Brandts, *Biochemistry*, **19**, 3055(1980)

(1982年7月26日受理)

Mo および W 系触媒による置換アセチレンの高重合

東村敏延, 増田俊夫
T. Higashimura T. Masuda

1. 緒 言

アセチレン誘導体を重合すると、式(1)に示すように主鎖に共役二重結合を持ったポリマーが生成す



る。このような構造から、このポリマーは導電性を有すること、主鎖に沿ったエネルギー移動が容易なこと、化学反応により種々の官能基が導入できることなどの特徴が期待される。置換基を有さないアセチレンは $\text{Ti}(\text{On Bu})_4 - \text{AlEt}_3$ で代表される Ziegler 型の触媒で重合し、可撓性の皮膜を生成する¹⁾。この皮膜はドーピングをすることによって、高い導電性を示すことで近年著しく注目を浴びている²⁾。しかし、ポリ(アセチレン)は不溶不融のため取扱いが困難であり、置換基を有するポリマーの合成がまたれていた。

一置換アセチレン ($\text{HC}\equiv\text{CR}$) の重合については、多くのモノマーで検討が加えられてきた。しかし大部分は分子量が数百から 3,000 程度のオリゴマーを得るのみであって、高分子量のポリマーを生成するのは、Ziegler 型触媒によって分枝が少なく立体障害の小さい置換基を持つアセチレン類に限定されていた。

我々は置換アセチレンの重合に興味を持ち、 WCl_6 , MoCl_5 などの 6 族遷移金属化合物がフェニルアセチレンの重合に活性な触媒であることを見出した³⁾。しかし、生成ポリマーの分子量は適当な条件を選んでも最高 15,000 程度であり、充分な分子量には達しなかった。それ故、本研究ではフェニルアセチレンの重合においてポリマーの分子量を高める可能性を検討すると共に、その他のアセチレン類で高分子量のポリマーを生成する反応条件、特に触媒系について検討を行った。

2. WCl_6 , MoCl_5 による芳香族アセチレンの重合

2.1 フェニルアセチレンの重合

a) 還元剤による加速⁴⁾

WCl_6 , MoCl_5 によるフェニルアセチレンの重合では、 CCl_4 , ベンゼンのような無極性溶媒中で重合が速やかに進行するが、溶媒の極性が大きくなると重合速度は低下する。この現象はハロゲン化金属によるスチレンなどのカチオン重合と全く逆であり、この重合がカチオン機構であることを否定するものである。

この点を更に検討するため、配位重合で重合を促進することが知られている種々の有機金属化合物

京都大学工学部高分子化学教室

の影響を調べた。これらの有機金属化合物の中で、 Ph_4Sn が特に触媒活性を大きくすることが見出された。少量の Ph_4Sn は反応を加速するが、触媒量より多くの Ph_4Sn はかえって重合速度を低下させることが分かった。少量の Ph_4Sn の添加によってポリマーの分子量は殆んど変化しなかった。即ち、 Ph_4Sn は反応速度を高めるが、分子量には影響しなかった。

b) 溶媒の影響⁵⁾

$\text{Ph}_4\text{Sn} \cdot \text{WCl}_6$ により重合活性が著しく高められたので、種々の溶媒中でのフェニルアセチレンの重合を検討した。併せて MoCl_5 触媒による重合も比較した。表 1 に示すように、トルエンや CCl_4 を溶媒に用いるよりもジオキサン (DO), シクロヘキセンなどを用いて重合すると、ポリマーの分子量が著しく増加することが明らかにになった。特に DO 中では、分子量 10 万程度のポリマーが高収率で生成することが見出された。一方、 MoCl_5 を触媒として用いた場合、共触媒の有無によらず生成ポリマーの分子量は 5,000 程度で高重合体は得られなかった。

これらの溶媒中で分子量が大きくなる原因は、溶媒が WCl_6 に配位して W の配位子が変化することによって重合が影響を受けるものと考えられる。しかし、これら溶媒がラジカル捕捉剤として作用して、ポリマーの分解を抑制するため分子量が大きいという考えも否定できない。

表 1

EFFECT OF SOLVENT ON MW OF -(CH=C)_n
 Ph
 ($[\text{M}]_0 = 1-3 \text{ M}$, $[\text{C}] = 5-20 \text{ mM}$, 30°C , 24 h)

SOLVENT	MOLECULAR WEIGHT ($\bar{M}_n$)	
	$\text{WCl}_6 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$	MoCl_5
BENZENE	15×10^3	5.9×10^3
CCl_4	12×10^3	6.2×10^3
	105×10^3	5.3×10^3
	78×10^3	8.4×10^3
	54×10^3	—

2.2 二置換フェニルアセチレン ($\text{RC} \equiv \text{CPh}$) の重合

WCl_6 および MoCl_5 はフェニルアセチレン以外の芳香族アセチレン、例えばナフチルアセチレンも容易に重合する。特に Ph_4Sn で活性化された触媒では、表 2 に示すように、置換基による立体障害のために重合が困難と考えられていた種々の α , β -二置換フェニルアセチレンを重合することが明らかとなった。

$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CPh}$ ⁶⁾, $\text{PhC} \equiv \text{CPh}$ ⁷⁾ では無置換のフェニルアセチレンと同様に、 WCl_6 系触媒の方が活性であった。一方、 β -位に求電子性の塩素原子を導入した $\text{ClC} \equiv \text{CPh}$ では、 MoCl_5 系触媒の方が活性で分子量の大きいポリマーが得られた⁸⁾。 β -置換基の種類により活性な触媒金属の種類が異なることは興味深い。また、Ziegler 型触媒では二置換体からはポリマーが得られなかった。

表 2

Polymn of $\text{RC} \equiv \text{CPh}$ by $\text{MX}_n \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$
 ($[\text{M}]_0 = 1.0 \text{ M}$, $[\text{C}] = 10-30 \text{ mM}$, toluene, 30°C , 24 h)

Monomer	Yield,		$\bar{M}_n$	
	$\text{WCl}_6 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$	$\text{MoCl}_5 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$	$\text{WCl}_6 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$	$\text{MoCl}_5 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$
$\text{HC} \equiv \text{CPh}$	100	~50	12×10^3	6×10^3
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CPh}$	~70	trace	5×10^3	—
$\text{PhC} \equiv \text{CPh}$	~60	trace	insol	—
$\text{ClC} \equiv \text{CPh}$	trace	~50	—	60×10^3

二置換体のポリマーは一般に着色が少なく、 $\text{-(CH}_2\text{C}\equiv\text{CPh)}_n$ は着色していない。これは置換基の立体障害により主鎖がねじれ、主鎖の二重結合が十分共役していないためと考えられる。

3. WCl_6 , MoCl_5 による脂肪族アセチレンの重合

3.1 モノマー構造と触媒の活性との関係

a) 1-アルキンの重合

脂肪族アセチレンは、置換基が n -アルキル基のように立体障害が小さいと、Ziegler 型触媒により高重合体が生成することが報告されている。しかし、研究の例が少なく、どのような構造のモノマーが高重合体を与えるかについては明らかでない。前章で述べた様に、 WCl_6 および MoCl_5 が芳香族アセチレンの重合に有効な触媒であることが見出されたので、置換基の枝分れおよび $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の位置の異なるモノマーの重合をこれらの触媒を用いて検討した。

表 3 にブチルアセチレン類の重合の結果を示した。CH $\equiv\text{C}t\text{Bu}$ を除いていずれの触媒でも重合し、分子量数千から 1 万の低重合体を生成した。立体障害の小さいモノマーでは環状三量体がかなりの量生成した⁹⁾。ポリマー $\text{-(HC}\equiv\text{C}n\text{Bu)}_n$ は粘稠な液体で、その他はすべて粉末状の固体であった。また、ポリマーの色は側鎖の枝分れの増加と共に浅くなり、CH $\equiv\text{C}sec\text{Bu}$ は淡黄色で HC $\equiv\text{C}t\text{Bu}$ のポリマーでは無色であった。

CH $\equiv\text{C}t\text{Bu}$ はここで用いた Ziegler 型の触媒では反応しないが、 MoCl_5 , WCl_6 では高分子量のポリマーを生成することが見出された¹⁰⁾。それ故、CH $\equiv\text{CPh}$ の重合に有効な炭化水素とハロゲン化炭化水素を溶媒として、これらの触媒により重合した。CH $\equiv\text{CPh}$ や枝分れの少ない側鎖を持つアルキルアセチレンと異なり、 MoCl_5 の方が WCl_6 より触媒活性は大であった。また、極性な $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ を除き、 MoCl_5 の方が WCl_6 より高分子量のポリマーを生成し、トルエン中では 30 万の分子量を有する高重合体を定量的に生成した。生成ポリマーの ir, ^1H -および ^{13}C -nmr スペクトルより、モノマーは異性化することなく、三重結合が開いて重合していることが確認された。

b) ポリ(t -ブチルアセチレン)の幾何構造の規制¹¹⁾

アセチレン類のポリマーは、主鎖に対して *trans* 構造と *cis* 構造の両者がある。ポリアセチレンにおいては幾何構造は詳細に研究されているが、置換アセチレンでは研究が少ない。僅かに CH $\equiv\text{CPh}$ など芳香族アセチレンの重合において、 WCl_6 系触媒で *trans*-rich, MoCl_5 系および Ziegler 型触媒で *cis*-rich なポリマーが得られることが知られているに過ぎない¹²⁾。これまで、ポリマーの幾何構造を反応条件で規制しようとする試みは脂肪族アセチレンでは行われていない。かさ高い置換基を持つモノマーでは幾何構造の規制が容易と考え、高分子量ポリマーを高収率で生成する CH $\equiv\text{C}t\text{Bu}$ の重合を検討した。一般に、配位およびイオン重合では溶媒極性がポリマーの立体構造に影響するこ

表 3

POLYMER OF $\text{C}\equiv\text{C}$ -BUTYL BY TRANSITION METAL CATALYSTS
($[\text{M}]_0: 1.0\text{M}$, $[\text{C}]: 20\text{mM}$, 30°C , 24h)

MONOMER	MoCl_5	WCl_6	$\text{Fe}(\text{ACAC})_3$ $3\text{Et}_3\text{Al}$	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ $4\text{Et}_3\text{Al}$
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	P+C	P+C	P	P
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}$	P+C	P+C	P	P
$\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{C}}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}$	P	P	P	P
$\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{C}$	HIGH POLYMER	HIGH POLYMER	NO REACTION	NO REACTION

P: POLYMERS, C: CYCLIC TRIMERS

とが知られているので、溶媒の影響を調べた。

$\text{CH}\equiv\text{CtBu}$ は活性の大きなモノマーで、 WCl_6 、 MoCl_5 により酸素やチッ素を含む溶媒の中でも重合することがわかった。代表的なポリマーの ^{13}C -nmr スペクトルを図1に示した。 WCl_6 によりトルエン中で重合したポリマーは、メチル基のピークは2本に分裂し、その他のピークもブロードである。これに対し、エーテル中で MoCl_5 によって得たポリマーでは、メチル基は高磁場のピークのみとなり、その他の吸収も極めてシャープとなり構造が単一となっていることを示している。両方のポリマーとも、その構造は、 -(CH=C(tBu))_n と同定されるので、両者の差は幾何構造によるものと結論される。他の類似化合物との比較から、 MoCl_5 によりエーテル中で生成したポリマーは cis 構造と推定した。

表4に種々の溶媒中で得たポリマーの構造を示した。一般に MoCl_5 では cis 構造の多いポリマーが生成し、エーテルなど含酸素溶媒中では略々100% cis 構造を持つポリマーが生成することが明らかとなった。この理由については後で考察する。

3.2 2-アルキンの重合¹³⁾

さらに立体障害が大きいと考えられる2-ヘキシンについて重合を検討した。2-ヘキシンは Ziegler 型触媒および WCl_6 または、 MoCl_5 のみでは重合しないが、 Ph_4Sn で活性化した MoCl_5 、 WCl_6 でポリマーを生成し、特に2-ヘキシンは、 $\text{MoCl}_5 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$ により高重合体を生成することが明らかとなった。

2-ヘキシンから高重合体が生成することが見出されたので、他の鎖状2-アルキンの重合を検討した。表5に示すように、鎖状2-アルキンは $\text{WCl}_6 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$ よりも $\text{MoCl}_5 \cdot \text{Ph}_4\text{Sn}$ によって、収率良く分子量も大きいポリマーが生成し、その分子量は数10万から百万以上にもなることがわかった。このように立体障害の大きいポリマーが高分子量になることは極めて興味深い。高分子量の2-アルキンは無色透明な丈夫なフィルムを形成し、置換基が $n\text{-C}_3$ では脆いが $n\text{-C}_5$ 以上では柔軟なフィルムであった。ポリマーのUV吸収が350 nm 以下であることは、置換基の立体障害で主鎖の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合が、十分に共役していないことを示している。

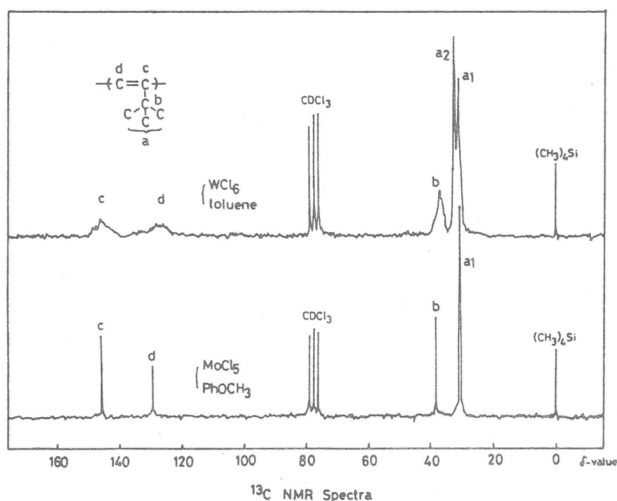


図1 ^{13}C NMR spectra of poly(*t*-butyl acetylene).

表4

Effect of Solvent and Catalyst on Geometric Structure of [CH=C(tBu)]_n
 $([\text{M}]_0 = 1.0 \text{ M}, [\text{C}] = 20\text{--}30 \text{ mM}, 30^\circ\text{C}, \text{conv. } 60\text{--}100\%)$

Solvent	Cis-Structure(%)	
	WCl_6	MoCl_5
Toluene	50	76
CCl_4	55	74
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	77	86
PhOCH_3	79	~ 100
CH_3COOEt	98	~ 100
CH_3COCH_3	95	~ 100
CH_3CN	97	~ 100

置換アセチレンでは $\text{CH}\equiv\text{CtBu}$ や 2-アルキンの様に、立体障害の大きいモノマーからのみ高重合体が得られることは興味深い。これは生長鎖の活性末端が主鎖と共鳴安定化すると、重合活性が低下することを示唆しているものと考えられる。

4. 金属カルボニル系 触媒による重合

表5

Polymn of Higher 2-Alkynes (in toluene, 30°C, 24h, $[\text{M}]_0=0.50\text{M}$, $[\text{Cat}]=30\text{mM}$)

monomer	catalyst	yield, %	$[\eta], \text{dl}\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CnC}_4\text{H}_9$	$\text{MoCl}_5\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	51	3.50
"	$\text{WCl}_6\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	40	0.38
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CnC}_5\text{H}_{11}$	$\text{MoCl}_5\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	63	3.16
"	$\text{WCl}_6\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	20	0.23
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CnC}_6\text{H}_{13}$	$\text{MoCl}_5\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	60	2.20
"	$\text{WCl}_6\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	12	0.20
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CnC}_7\text{H}_{15}$	$\text{MoCl}_5\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	50	2.31
"	$\text{WCl}_6\cdot\text{Ph}_4\text{Sn}$	40	0.35

4.1 金属カルボニルによる種々のモノマーの重合

これまでハロゲン化金属, WCl_6 , MoCl_5 を用いて、高重合体を生成するモノマーを検討して来た。本章では、触媒のリガンドを選ぶことによって、ポリマーの分子量を高める可能性について検討した。後述するように、この重合系の挙動はオレフィンのメタセシスと類似点が多い。従って、メタセシスに用いられる触媒によるアセチレン誘導体の重合を試みた。

フェニルアセチレンの重合を検討した結果、金属カルボニルが触媒として有効なことが見出された。金属カルボニルの CCl_4 溶液を 30°C で所定時間水銀灯で照射した後、モノマー溶液を添加して暗中で重合した。 $\text{W}(\text{CO})_6$ は高収率で分子量が約10万の比較的高分子量のポリマーを生成するのに対し、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ は活性が低く、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ では全く重合しなかった。 CCl_4 の代りに1ケのC原子に2ケ以上のハロゲンを結合した分子は有効であるが、その他の溶媒中では活性を示さなかった。勿論、光を照射しない場合は重合は全く進行しなかった。

また、この触媒系は芳香族アセチレンのみでなく、1-アルキンの重合を開始することが見出された。ただし、立体障害の大きい2-アルキンに対しては殆んど活性を示さなかった。このようにWの配位子をClからCOに換えることによって活性種の安定性が変化し、分子量の増加を可能にしたものと思われる。

4.2 1-クロロ-2-フェニルアセチレンの重合

金属カルボニルによる光重合では、ハロゲンを含む化合物が必要なことが明らかとなった。それ故、塩素を含むモノマー、1-クロロ-2-フェニルアセチレン ($\text{ClC}\equiv\text{CPh}$) の重合を検討した。金属カルボニルと $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ のトルエン溶液 (他のハロゲン化炭化水素を含まない) を一定時間UV照射し、引続き暗所で重合させた。 $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ と同様、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ は活性であり、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ では全く重合しなかった。また、 $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ とは逆に、 $\text{W}(\text{CO})_6$ より $\text{Mo}(\text{CO})_6$ の方がずっと活性が大であった。 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -光系触媒で得たポリマーの分子量は非常に大きく、この条件では約40万であった。

$\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ は $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ と同様に、予め CCl_4 に $\text{Mo}(\text{CO})_6$ を溶解して光照射した触媒溶液に、暗所でモノマーを添加しても重合は容易に進行し、この方法で得たポリマーの分子量は100万以上と極めて大となった。

先に述べたように、 $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ は MoCl_5 , WCl_6 によっても重合するが、その分子量は数万であっ

た。 $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ と同様に、ここでも触媒の配位子を塩素からカルボニル基に換えることによって、高重合体を得られることが明らかとなった。

$\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ のポリマーは淡黄色の固体であって、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などに可溶でポリスチレンと類似の溶解性を示した。また、ポリマー溶液から容易に透明で丈夫な皮膜を生成した。ポリマーが淡黄色であることは、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CPh}$ と同様にClの立体障害のため主鎖がねじれ、主鎖の二重結合が十分共役していないことを示している。このように、2-アルキンと同様に立体障害の大きいモノマーからMo系の触媒によって高重合体を得られるということは極めて興味深い。

5. 反 応 機 構

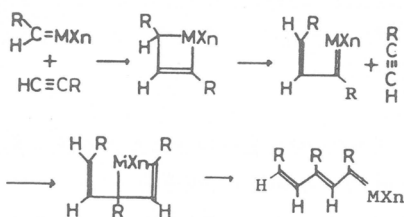
WCl_6 、 MoCl_5 によるアセチレン類の重合は、溶媒の影響などから見てカチオン重合でないことは明らかである。WおよびMoを主成分とする触媒はオレフィンのメタセシス反応に対して有効である。例えば、Calderonら¹⁵⁾は $\text{WCl}_6-\text{EtAlCl}_2-\text{EtOH}$ といった WCl_6 と還元剤の組み合わせが、メタセシス反応に大きい活性を示すことを報告している。また、類似の触媒系、例えば $\text{MoCl}_5-\text{R}_3\text{Al}$ 、 $\text{WCl}_6-\text{R}_3\text{Al}$ などによって、シクロオレフィンの開環重合が進行する¹⁶⁾。この二つの反応は独立に発見された反応であるが、同一の機構、即ち金属カルベンを中間体として反応が進行していることが認められた。

我々は WCl_6 、 MoCl_5 によるアセチレン類の重合において、触媒の挙動、特に還元剤による加速効果が上記の反応に類似していることに着目し、アセチレンの重合も金属カルベンを中間体として進行すると推定した¹⁷⁾。即ち、式(2)に示すように、 WCl_6 あるいは MoCl_5 とアセチレン誘導体から金属カルベンが生成し(この機構は現在不明である)、これにモノマーが配位してメタラシクロブテンを生成し、逐次モノマーが付加するという機構である。これはメタセシスと全く類似の考えであるが、環内に二重結合が存在するため、メタセシスのようにオレフィン分子が生成することなく、アセチレン分子が共有結合でつながることになる。

金属カルボニルが光の照射により金属カルベンを生成して、オレフィンメタセシスを引き起こすことがKrauszらによって見出されている¹⁸⁾。これと同様の触媒がアセチレン誘導体を重合することは、上の推定のようにオレフィンメタセシスとアセチレン誘導体の重合が類似の機構で進行していることを支持している。最近、Katzら¹⁹⁾は単離した金属カルベンを触媒として、種々のアセチレン誘導体が重合することを明らかにした。この

結果は重合の中間体が金属カルベンであるとする我々の推定を強く支持するものである。

これまでWおよびMo系触媒で金属カルベンを中間体として、オレフィンメタセシスとシクロオレフィンの重合の二つがあった。我々の研究によって、第3番目の反応として「アセチレン誘導体の重合」をこの分野に加えることができた。



文 献

- 1) H. Shirakawa and S. Ikeda, Polym. J., 2, 231(1971); T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11(1974).
- 2) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 578(1977).
- 3) T. Masuda, K. Hasegawa, and T. Higashimura, Macromolecules, 7, 728(1974).
- 4) T. Masuda, K.-Q. Thieu, N. Sasaki, and T. Higashimura, Macromolecules, 9, 661(1976).
- 5) T. Masuda, T. Takahashi, K. Yamamoto, and T. Higashimura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press.
- 6) N. Sasaki, T. Masuda, and T. Higashimura, Macromolecules, 9, 664(1976)
- 7) T. Masuda, H. Kawai, T. Ohtori, and T. Higashimura, Polym. J., 11, 813(1979).
- 8) 山縣, 山本, 増田, 東村, 高分子予稿集, 31, 206(1982).
- 9) T. Masuda, M. Kawasaki, Y. Okano, and T. Higashimura, 14, 371(1982).
- 10) T. Masuda, Y. Okano, Y. Kuwane, and T. Higashimura, Polym. J., 12, 907(1980).
- 11) Y. Okano, T. Masuda, and T. Higashimura, Polym. J., 14, 477(1982).
- 12) C.I. Simionescu and V. Percec, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 67, 43(1980).
- 13) T. Higashimura, Y.-X. Deng, and T. Masuda, Macromolecules, 15, 234(1982).
- 14) T. Masuda, Y. Kuwane, K. Yamamoto, and T. Higashimura, Polym. Bull., 2, 823(1980).
- 15) N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, and K.W. Scott, J. Am. Chem. Soc., 90, 4133(1968).

- 16) G. Dall'Asta and G. Motroni, Angew. Makromol. Chem., 16/17, 51(1971).
- 17) T. Masuda, N. Sasaki, and T. Higashimura, Macromolecules, 8, 717(1975).
- 18) P. Krausz, F. Garnier, and J.-E. Dubois, J. Am. Chem. Soc., 97, 437(1975).
- 19) T.J. Katz and S.T. Lee. J. Am. Chem. Soc., 102, 422(1980).

(1982年7月20日受理)

高分子ラテックスの触媒作用について

伊勢典夫, 大久保恒夫, 石渡 勉
N. Ise T. Okubo T. Ishiwatari

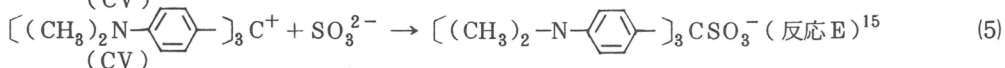
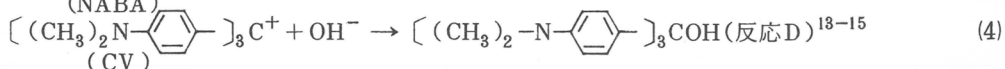
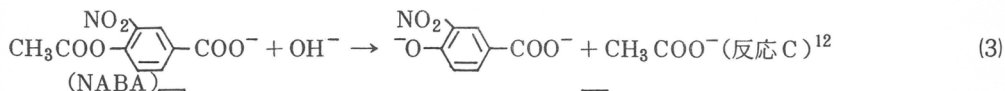
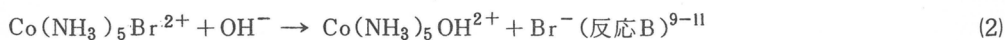
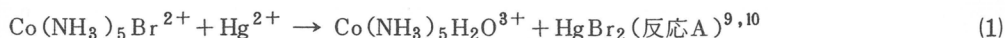
丸野 透, 杉村睦之
T. Maruno M. Sugimura

1. は じ め に

種々のイオン間反応に対して高分子電解質が著しい加速ないし減速効果をもつことは実験的にも理論的にもかなり明確になっている¹⁻⁵。しかしながら用いられた高分子電解質のほとんどは線状のものであってコンホメーションのきまった、たとえば球状の高分子ラテックスの触媒作用はほとんど検討されていない。我々は以前二、三のイオン間反応に対して高分子ラテックスの添加効果を予備的に検討したが^{6,7}、本報告ではイオン性高分子ラテックスの触媒作用を線状の高分子イオンとの対比を通じて明らかにしたい。球状の高分子ラテックスの場合でも多数の電荷が集めた高分子イオンである以上、線状の高分子と多くの共通点があるはずである。とくに基質とラテックス間の静電的相互作用でみれば共通点が多いことが判明している^{6,7}。そして近年低分子イオン、ミセルイオン、合成高分子イオン、タンパク質、核酸、高分子ラテックスなど荷電粒子全般を通じてこれらの水溶液が、かなり規則的な溶液構造をとっていることが明らかになっている⁸。このこともそれぞれの粒子の大きさこそが静電的な相互作用において共通であることを意味しているのであろう。しかしながら球状の高分子ラテックスでは解離基は線状の高分子の解離基とは比較にならないほどその動きにおいて束縛を受けていると考えられる。また電荷の多く存在する部位と疎水性の高い部分とがラテックス表面で局在化しやすい効果など、線状イオンでは予想されにくい特別な効果も考えられる。

2. 調査したイオン間反応と用いた高分子ラテックス

本研究では次の5種類のイオン間反応を調査した。反応(1), (2)はそれぞれカチオン-カチオン, カチオン-アニオン間の反応である。反応(3)~(5)もアニオン-アニオンおよびカチオン-アニオン間の反応であるが反応基質は疎水性のきわめて高いものであって、基質-ラテックス間の相互作用として静電力以外に疎水力も考慮に入れなければならない。ここでNABAは4-acetoxy-3-nitro-



benzoic acidであり，CVはcrystal violetを示す。反応A～Eの反応機構については文献(9)～(15)で詳細な研究がなされており，線状の高分子電解質の触媒作用についても主に我々によって詳細に調査されている¹⁶⁻²³。

用いた高分子ラテックスはいずれもスチレンが主成分のものであり，弱酸または弱塩基さらには強酸または強塩基をもつモノマー，すなわちアクリル酸，N,N-dimethylaminoethylmethacrylate，スチレンスルホン酸ナトリウムおよびvinylbenzyltrimethylammonium chlorideとそれぞれ共重合したものである。図1に示すようにそれぞれAL，CL，ALVおよびCLVと略記する。AL，CLおよびCLVは乳化剤無添加で共重合した。電子顕微鏡による観察からいずれも粒径のそろった単分散ラテックスであることがわかった。使用したラテックスの特性値を

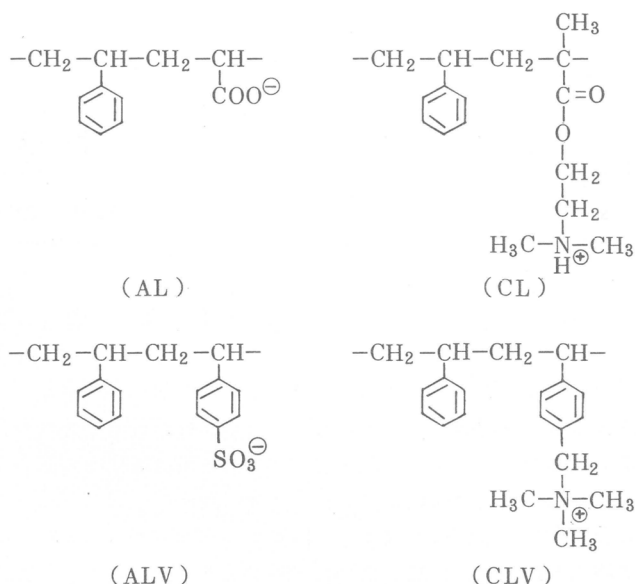


図1 用いた高分子ラテックスの基本構造

表1 高分子ラテックスの特性値

Latex	Diameter (Å)	Number of Charges in a Latex Particle	Charge density (cm ⁻³)
AL -1	6800	6.3×10^6	3.9×10^{19}
2	5900	1.6×10^7	1.5×10^{20}
3	5400	4.7×10^6	5.7×10^{19}
4	4800	9.7×10^5	1.7×10^{19}
5	3800	1.3×10^6	4.5×10^{19}
6	970	2.6×10^4	5.4×10^{19}
7	510	1.1×10^4	1.6×10^{20}
8	470	7.1×10^3	1.3×10^{20}
ALV-1	1100	1.8×10^4	2.9×10^{19}
2	1100	2.9×10^4	4.5×10^{19}
3	1000	2.6×10^4	4.3×10^{19}
4	1000	2.7×10^4	4.5×10^{19}
5	970	2.4×10^4	5.1×10^{19}
6	960	2.5×10^4	5.4×10^{19}
7	510	3.3×10^3	4.8×10^{19}
CL -1	2200	6.9×10^3	1.3×10^{18}
2	1900	3.6×10^3	1.0×10^{18}
3	1900	3.8×10^3	1.1×10^{18}
4	700	2.4×10^2	1.3×10^{18}
5	560	8.7×10^2	9.6×10^{18}
6	350	2.1×10^2	9.6×10^{18}
CLV-1	600	4.3×10^3	3.9×10^{19}
2	600	1.0×10^2	8.4×10^{17}
3	340	10	3.3×10^{17}

表1に与えた。ラテックス溶液は透析法により十分精製した。反応速度の追跡はユニオン技研社製紫外分光光度計 (SM-401型) および高压分光光度計²²を用いて行った。

3. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ 錯体の Hg^{2+} 誘起アコ化反応 (反応A) および加水分解反応 (反応B) に対する高分子ラテックスの触媒作用

反応AおよびBはカチオン-カチオン, カチオン-アニオン間の反応であって反応基質の疎水性はほとんど無視できよう。したがって基質と高分子ラテックス間の静電的相互作用やその他立体的効果などを検討するのに都合がよいと考えられる。図2に示されるように反応Aはアニオン性のALVラテックスにより加速された。この加速効果は線状の高分子イオンであるポリスチレンスルホン酸塩 (Na-PSS) やポリリン酸塩 (NaPP) の効果と同様である^{16,19}。高分子の添加によって活性錯合体の自由

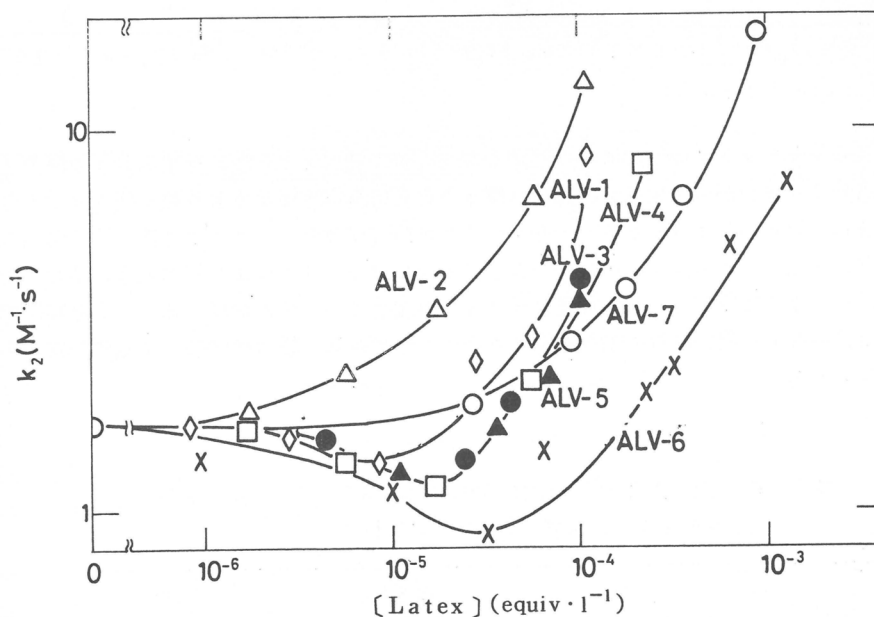


図2 ALVラテックス共存下での $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}$ 錯体の Hg^{2+} 誘起アコ化反応速度 (25°C)

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{Hg}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M},$$

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

エネルギー状態が反応基質のそれよりもより強く低下する, いわゆる“活量効果”により加速される事情は高分子イオンが線状でも球状でも同じであると思われる³⁻⁵。反応速度の温度依存性から求められる活性化エンタルピー ($\Delta H^\ddagger$) 値を表2に与えた。ラテックスの添加により $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ とともに増加している。そして電荷密度の高いラテックスほどその傾向が強いようにも見える。 $\Delta H^\ddagger$ の増加は反応の減速につながるので実測された反応加速はエントロピーの増大に由来していることがわかる。このエントロピー増大は線状高分子でもしばしば見出された現象である。反応基質に比較して価数の高い活性錯合体がより多くの水分子を水和していると考えられるが, 高分子アニオンが添加されると水和量の多い活性錯合体の方がより強く脱水和されるであろう。そのために $\Delta S^\ddagger$ が増加したと理解される⁵。反応Aに関しては高分子ラテックスの触媒作用は線状の高分子のそれと類似している。

表2 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ 間反応の熱力学量 (25℃)

Latex	k_2 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)
none	1.7	17.2 ± 0.3	10.2 ± 1	-23 ± 5
ALV-1	6.5	16.4	9.1	-24
2	13.3	15.9	13.2	-9
3	3.9	16.6	12.5	-14
4	3.4	16.7	13.8	-10
5	3.5	16.7	15.1	-5
6	2.2	17.0	18.7	6
7	3.4	16.7	14.2	-9

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] = 6 \times 10^{-5}\text{M}$, $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{HClO}_4] = 1 \times 10^{-3}\text{M}$,
 $[\text{latex}] = 1 \times 10^{-4}\text{M}$

反応Bは高分子ラテックスの添加により減速した⁷。この効果も水溶性の線状高分子電解質と同様であり²³，高分子イオンが中性に近い活性錯体よりも反応基質の活量をより強く低下させたためであろう。表3から明らかなように $\Delta S^\ddagger$ ， $\Delta V^\ddagger$ ともに高分子ラテックスにより低下する傾向にある。これらは，反応イオンにより多く水和していた水分子が高分子イオンにより脱水和されるためであると思われる。このように反応A，Bでは高分子イオンが線状であっても球状であっても触媒作用に区別はなく，基質－高分子間の静電的相互作用にもとづく活量効果と脱水和効果とが重要な寄与をしていることが判明した。

表3 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} - \text{OH}^-$ 間反応の $\Delta S^\ddagger$ ， $\Delta V^\ddagger$ におよぼす
 ALラテックスの影響 (文献7より抜粋)^a

Latex	k_2 ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	$\Delta V^\ddagger$ ($\text{ml}\cdot\text{mol}^{-1}$)
none	5.6	30 ± 8	32 ± 2
AL-1	2.2	17	...
2	0.49	27	...
3	0.67	30	...
4	3.5	20	...
5	1.1	16	...
6	1.6	28	...
7 ^b	4.8	25	27
8 ^b	4.3	29	27

a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-5}\text{M}$ ， $[\text{OH}^-] = 9 \times 10^{-3}\text{M}$ ，
 $[\text{latex}] = 1.5 \times 10^{-4}\text{M}$

b. $[\text{OH}^-] = 4 \times 10^{-4}\text{M}$

4. NABA のアルカリ加水分解反応（反応 C）に対する高分子ラテックスの触媒作用

NABA は反応条件下では -1 価イオンであるのでこの反応は -1, -1 間の同符号イオン間反応である。高分子ラテックス（カチオン性）でも線状の高分子カチオンでもこの反応を加速した（表 4 参照）。ここで PMVA は Polyvinyl benzyl trimethylammonium chloride であり, C16BzPVP はセチルブロマイド（5%）およびベンジルクロライド（95%）で四級化された poly- α -vinyl pyridine である。 k_2 値で比較した場合にラテックスの加速効果が大きいのはラテックス表面の疎水性がきわめて高いためであると思われる。ラテックスの主成分であるスチレン部分が一部溶媒の水に直接触れる形で存在していることも推察される。

表 4 NABA⁻ - OH⁻ 間反応の熱力学量（20℃）

Macroion	k_2 (M ⁻¹ s ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	$\Delta V^\ddagger$ (ml·mol ⁻¹)
none	3.3	16.5 ± 0.2	16.7 ± 0.7	1 ± 5	-6 ± 2
高分子ラテックス					
CLV-3	17.8	15.5	13.6	-7	-3
2	30	15.2	10.0	-19	3
1	13	15.6	9.1	-22	...
線状高分子イオン					
PMVA	4.5	16.3	12.6	-13	-6
C16BzPVP	...	...	...	...	-8

[NABA] = 2.5×10^{-5} M, [OH⁻] = 1×10^{-3} M, [latex] = 2×10^{-5} M

[PMVA] = 2×10^{-5} M, [C16BzPVP] = 1.7×10^{-4} M

高分子イオンの添加により $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ 両者の低下が認められた。したがって実測された反応加速はエンタルピーの減少に由来している。 $\Delta S^\ddagger$ の低下は同じく同符号イオン間反応である反応 A の場合と逆である。これは静電的相互作用にもとづく脱水効果の寄与が NABA のごとき疎水性の高い基質の場合には疎水性水和の効果に比べて小さいことを示唆している。すなわち図 3 に示すように -1 価の基質よりも -2 価に近い活性錯合体 (NABA⁺) がよりラテックス表面に位置し, そのため水の “ice-berg” 構造が後者の場合により広範囲に形成されていると考えられる。この考えはすで

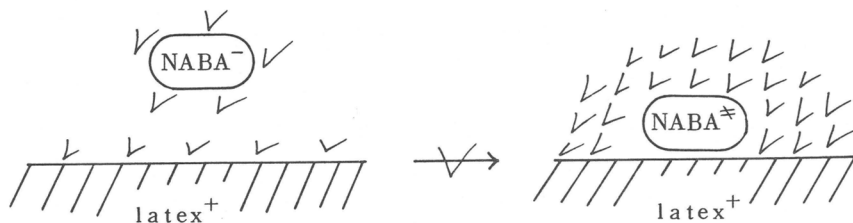


図 3 活性錯合体形成過程における水の “ice-berg” 構造の形成促進。

V は “ice-berg” 状態の水分子を示す。

に別の報告で詳細に議論した^{24, 25}。線状の高分子イオンの場合には $\Delta V^\ddagger$ も $\Delta S^\ddagger$ と同様に低下したが^{24, 25} ラテックスの場合には $\Delta V^\ddagger$ は逆に増加している(表4も参照)。これはラテックス表面は線状高分子に比較してice-berg構造中に入り込みにくい状態にあるためだと考えられる。後述するようにこの考えの妥当性をうかがわせる実験結果は他にもあるが今後さらに検討を要する。

5. クリスタルバイオレットの退色反応(反応DおよびE) に対する高分子ラテックスの触媒作用

まずアニオン性高分子ラテックスの添加効果を調査する。図4に示すようにALラテックスは $CV^+ - OH^-$ 間反応を減速させる。そして減速の程度は線状高分子アニオンであるNaPAA(ポリアクリル酸ナトリウム)に比較してきわめて大きい。ラテックス表面の疎水性がきわめて高く CV^+ がラテックス表面近傍に強く束縛されていると考えられる⁷。

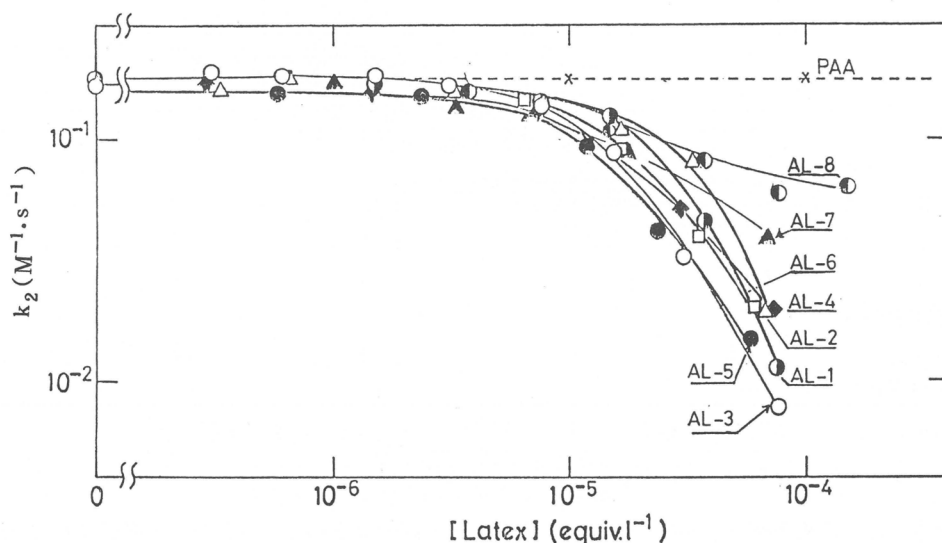
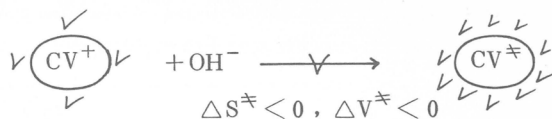


図4 クリスタルバイオレットのアルカリ退色反応速度に対するAL-ラテックスの添加効果(25℃)

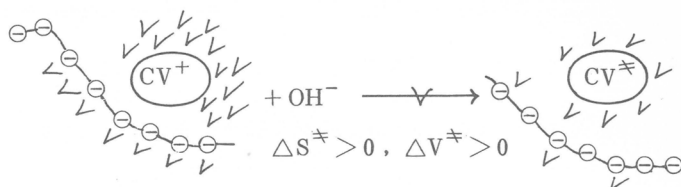
$$[CV] = 1.4 \times 10^{-5} M, [OH^-] = 9 \times 10^{-2} M$$

活性化エンタルピー($\Delta H^\ddagger$)、エントロピー($\Delta S^\ddagger$)および体積($\Delta V^\ddagger$)に対する高分子ラテックスと線状高分子の影響の比較を表5に示した。両者を比較すると $\Delta V^\ddagger$ に対しては同一であるが、 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ に対しては互いに逆である。この結果について考察してみよう。まず高分子イオン無添加で $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta V^\ddagger$ がともに負なのはおそらく図5(a)に示すように+1価の基質に対して活性錯合体は中性に近いので活性化にともなってCVの疎水性が高まり、CVのまわりの水の“ice-berg”構造が促進されるためであると解釈される²⁴。NaPSSのような疎水性の高い高分子アニオンは+1価のCVを疎水性、静電性両者の親和力で強く引きつけるため、全体としてice-berg構造が強く形成されると予想される。これに対してCVの活性錯合体は中性に近く、高分子との静電的な親和力が期待できないのでice-berg構造の形成は図5(b)のように差程顕著でない。したがって $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta V^\ddagger$ ともに正になると解釈されよう。高分子ラテックスを添加した場合、 $\Delta S^\ddagger$ だけが明らかに減少して

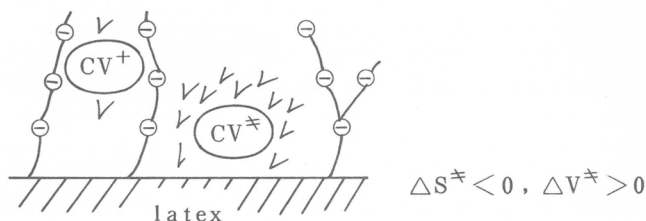
(a) Without Polymer



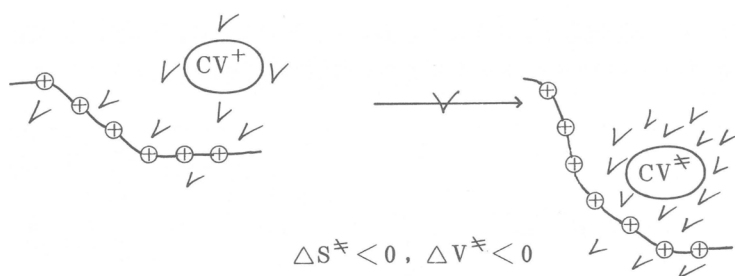
(b) With NaPSS



(c) With AL-latex



(d) With C16BzPVP



(e) With CLV-latex (small in size)

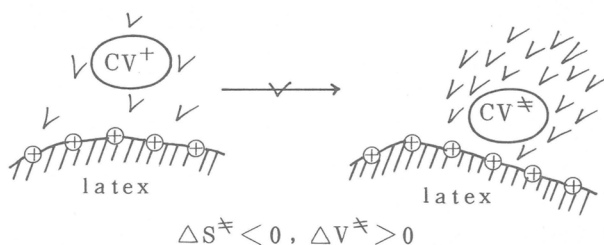


図5 $\text{CV}^+ - \text{OH}^-$ 間反応の $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ 値に対する高分子ラテックスと線状高分子の添加効果の水の“ice-berg”効果による説明(文献7および24より一部抜粋)

いる。この効果は現在次のように考えている⁷。図5(c)に示すようにALラテックス表面はスチレンポリマーの殻の上にブロック状、枝状にアクリル酸が重合したようになっていると考えられる。この場合アクリル酸成分はかなりflexibleであると考えられる²⁶。その場合には CV^+ 基質はスチレン殻よりもむしろアクリル酸部に静電的に引きよせられ、他方活性錯合体(CV^*)は疎水的親和力によ

表5 $CV^+ - OH^-$ 間反応の $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$, $\Delta V^\ddagger$ におよぼす高分子ラテックスと線状高分子の影響の比較^a

Macroion	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	$\Delta V^\ddagger$ (ml·mol ⁻¹)
none	15.1 ± 1, 13.7 ± 1 ⁶	-11 ± 2, -16 ± 2 ⁶	-0.9 ± 1, -0.7 ± 1 ⁶
高分子ラテックス			
AL-7	10.2	-29	1.3
8	10.4	-28	2.9
	(Decrease)	(Decrease)	(Increase)
線状高分子			
NaPSS ⁶	16.9	-11	10.8
	(Increase)	(Increase?)	(Increase)

a. 文献7より, $[latex] = 1.5 \times 10^{-5} M$, $[CV] = 1.4 \times 10^{-5} M$, $[OH^-] = 0.1 M$

b. 文献24より, $[NaPSS] = 1.2 \times 10^{-5} M$, $[CV] = 1 \times 10^{-6} M$, $[OH^-] = 0.01 M$

りスチレン殻に引きよせられると考えられる。アクリル酸部の動きはスチレン殻部分に比較すれば自由であるので $\Delta S^\ddagger$ が減少することになる。 $\Delta V^\ddagger$ が増加するのは先にNABAの加水分解で考察したごとく、ラテックス表面が線状高分子イオンに比較して水の ice-berg 構造の中に入り込みにくいいためだと考えられる。

次にカチオン性高分子ラテックスの効果を議論しよう。図6に示すように $CV^+ - OH^-$ 間反応は同じCLVラテックスでも粒径の小さいものによって加速され、比較的大きいラテックスによって減速されている。また疎水性の高い線状高分子カチオン(C16BzPVP)もわずかながら加速効果を持つ。粒径に依存する反応加速、減速の効果は $CV^+ - SO_3^{2-}$ 間反応の場合にも同様である(図7参照)。線状および粒径の小さいラテックス高分子がもつ加速効果は以前に考察されたように¹⁸, 染料カチオンと高分子間の疎水的親和力が静電的斥力にまざるために、染料が高分

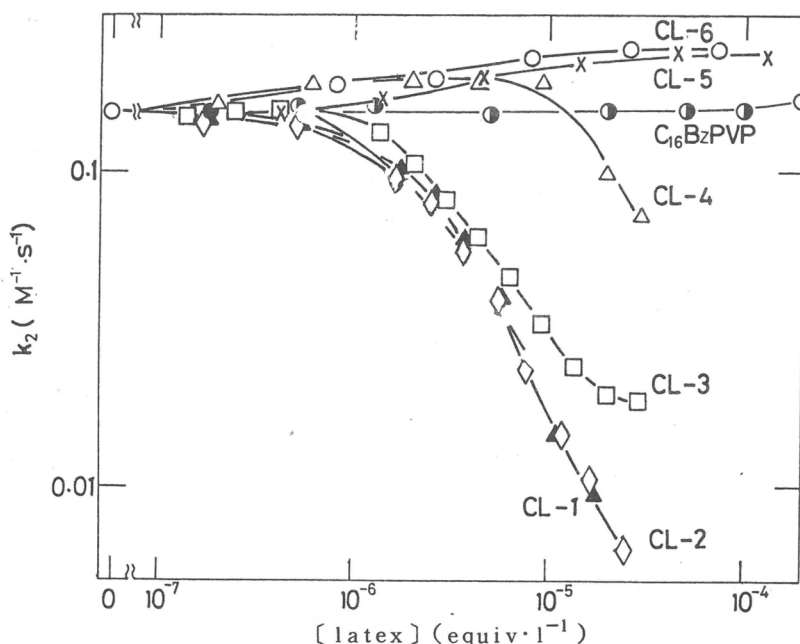


図6 クリスタルバイオレットのアルカリ退色反応速度に対するCLラテックスの添加効果(25℃)
 $[CV] = 1 \times 10^{-5} M$, $[OH^-] = 0.1 M$

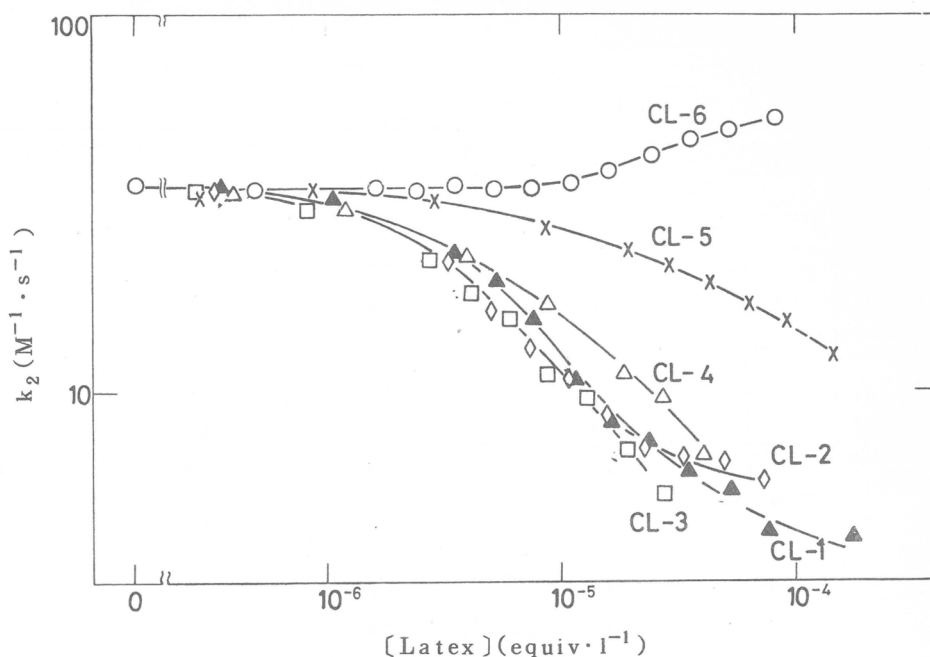


図7 クリスタルバイオレットの SO_3^{2-} による退色反応速度に対するCLラテックスの添加効果 (20℃)
 $[\text{CV}] = 1 \times 10^{-5} \text{M}$, $[\text{SO}_3^{2-}] = 6 \times 10^{-3} \text{M}$,
 $[\text{hydroquinone}] = 5 \times 10^{-5} \text{M}$,
 $[\text{morpholinoethanesulfonic acid}] = 1 \times 10^{-2} \text{M}$

子のまわりに引きよせられ同じく静電的に高分子に引きよせられた OH^- や SO_3^{2-} と反応しやすくなるためであると考えられる。

粒径が大きいラテックスの場合、その疎水性はやはり非常に高いと思われるので、単に静電的な相互作用で減速効果をもったとは考えられない。後述の熱力学的パラメータからも明らかのように、大きいラテックスの表面では電荷が分布している領域と疎水性部（スチレンが露出している部分）とが局在化していると考えられる。この場合には CV^+ と OH^- （または SO_3^{2-} ）とは同じラテックスでもそれぞれ別の個所に局在し、互いの反応が妨害されることが考えられる。表6には熱力学量が与えられている。大きい粒子径のラテックスでは $\Delta H^\ddagger$ が増加している。この傾向は局在化の効果に対応していると思われる。 $\Delta S^\ddagger$ についても大きいラテックスの効果は線状高分子や小さいラテックスの効果とは逆になっている。局在化した基質の分布状態が活性化過程にともない消失することから、 $\Delta S^\ddagger$ も増加したと考えられる。

線状高分子や粒径の小さいラテックス共存下での $\Delta S^\ddagger$ は減少傾向を示している（表6および文献24参照）。これは図5(d)および5(e)に示すように活性化にともない水の氷状構造が促進されることで説明されよう。 $\Delta V^\ddagger$ 値に関してはラテックス添加によって増加しているが、これまでに述べたようにラテックス表面が水の氷状構造の中に入り込みにくいことが原因と思われる。

表6 CV^+-OH^- 間および $CV^+-SO_3^{2-}$ 間反応の熱力学量

Latex	k_2 ($M^{-1} s^{-1}$)	$\Delta G^\ddagger$ ($kcal \cdot mol^{-1}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($kcal \cdot mol^{-1}$)	$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)	$\Delta V^\ddagger$ ($ml \cdot mol^{-1}$)
CV^+-OH^- 間反応 (25 °C) ^a					
none	0.157	18.5 ± 0.2	15.1 ± 1	-11 ± 2	-0.9 ± 1
CL-1	0.016	19.9	18.1	- 6	...
-2	0.019	19.8	17.8	- 7	...
-3	0.030	19.5	15.2	-14	...
-4	0.147	18.6	14.4	-18	3
-5	0.225	18.3	13.4	-16	4
-6	0.228	18.3	12.9	-18	4
C16BzPVP	0.161	18.5	14.1	-15	...
$CV^+-SO_3^{2-}$ 間反応 (20 °C) ^b					
none	36.7	15.0 ± 0.2	6.7 ± 1	-28	...
CL-1	6.9	16.0	13.3	- 9	...
-2	7.7	16.0	13.0	-10	...
-3	6.3	16.1	12.2	-13	...
-4	8.2	15.9	5.6	-35	...
-5	13.1	15.7	7.6	-28	...
-6	37.7	15.0	4.4	-36	...

a. $[CV^+] = 1 \times 10^{-5} M$, $[OH^-] = 0.1 M$, $[latex] = 2 \times 10^{-5} M$,

$[C16BzPVP] = 2 \times 10^{-5} M$

b. $[CV^+] = 1 \times 10^{-5} M$, $[SO_3^{2-}] = 6 \times 10^{-3} M$, $[latex] = 3 \times 10^{-5} M$,

$[hydroquinone] = 5 \times 10^{-5} M$, $[morpholinoethanesulfonic acid] = 0.01 M$

6. お わ り に

以上種々のイオン間反応に対する高分子ラテックスの触媒効果を調査したが、反応速度や熱力学的量の変化を線状高分子と比較して整理したのが表7である。 $\Delta S^\ddagger$ などは一見きわめて複雑な変化をするようであるが、注意して眺めると、球状でも線状でも高分子イオンであるかぎり本質的に同様の挙動を示すことが多い。すなわち静電的な脱水和効果や疎水的な“ice-berg”構造形成の効果などは互いに何ら変わるところはない。しかしラテックスの場合にはイオン性基と疎水性部との局在化の効果や、ラテックス表面が水の“ice-berg”構造にとり込まれにくい効果とかが明白にあらわれることがわかる。

表7 イオン間反応に対する高分子ラテックスと線状高分子の触媒作用の比較

イオン間反応	高分子イオン	ラテックス	
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	アニオン性	加 速 $\Delta S^\ddagger$ 増加	加 速 $\Delta S^\ddagger, \Delta V^\ddagger$ 増加
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$	アニオン性	減 速 $\Delta S^\ddagger, \Delta V^\ddagger$ 減少	減 速 $\Delta S^\ddagger, \Delta V^\ddagger$ 減少
$\text{NABA}^- + \text{OH}^-$	カチオン性	加 速 $\Delta S^\ddagger$ 減少, $\Delta V^\ddagger$ 増加	加 速 $\Delta S^\ddagger$ 減少, $\Delta V^\ddagger$ 減少傾向
$\text{CV}^+ + \text{OH}^-$ (SO_3^{2-})	アニオン性	減 速 $\Delta S^\ddagger$ 減少, $\Delta V^\ddagger$ 増加	減 速 $\Delta S^\ddagger$ 増加, $\Delta V^\ddagger$ 増加
	カチオン性	(粒径大) 減 速 $\Delta S^\ddagger$ 増加, $\Delta H^\ddagger$ 増加	加 速 $\Delta S^\ddagger$ 減少, $\Delta H^\ddagger$ 減少
		(粒径大) 加 速 $\Delta S^\ddagger$ 減少, $\Delta H^\ddagger$ 減少	$\Delta V^\ddagger$ 減少
		$\Delta V^\ddagger$ 増加	

文 献

- 1) I. Sakurada, Pure Appl. Chem. 11, 439(1968).
- 2) H. Morawetz, Acc. Chem. Res. 3, 354(1970).
- 3) N. Ise, Adv. Polymer Sci., 7, 536(1971).
- 4) N. Ise and T. Okubo, Macromolecules, 11, 439(1978).
- 5) N. Ise, T. Okubo and S. Kunugi, Acc. Chem. Res. 15, 171(1982).
- 6) N. Ise, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 62, 205(1978).
- 7) T. Ishiwatari, T. Maruno, M. Okubo, T. Okubo and N. Ise, J. Phys. Chem., 85, 47(1981).
- 8) 総説として N. Ise and T. Okubo, Acc. Chem. Res., 13, 303(1980) を見よ。
- 9) J.N. Brönsted and R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 49, 435 (1927).
- 10) A.R. Olson and T.R. Simonson, J. Chem. Phys. 17, 1167(1949).
- 11) C.T. Burris and K.J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 51, 1497 (1955).

- 12) R. Letsinger and T.J. Savereide, J. Am. Chem. Soc., 84, 114 (1962).
- 13) F.W. Panepinto and M. Kilpatrik, J. Am. Chem. Soc., 59, 1871, 1876(1937).
- 14) S. Hochberg and V.K. LaMer, J. Am. Chem. Soc., 63, 3110(1941).
- 15) C.D. Ritchie, G.A. Skinner and V.G. Badding, J. Am. Chem. Soc., 89, 2063(1967).
- 16) N. Ise and F. Matsui, J. Am. Chem. Soc., 90, 4242(1968).
- 17) N. Ise, Nature, 225, 66(1970).
- 18) T. Okubo and N. Ise, J. Am. Chem. Soc., 95, 2293(1973).
- 19) N. Ise and Y. Matsuda, J. Chem. Soc. Faraday I, 69, 99(1973).
- 20) H. Kitano, M. Tanaka and T. Okubo, J. Chem. Soc. Perkin II, 1074(1976).
- 21) T. Ishiwatari, T. Okubo and N. Ise, Macromolecules, 13, 53 (1980).
- 22) N. Ise, T. Maruno and T. Okubo, Proc. Roy. Soc. London A 370, 485(1980).
- 23) T. Okubo, T. Maruno and N. Ise, Proc. Roy. Soc. London A 370, 501(1980).
- 24) T. Maruno, T. Okubo and N. Ise, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 667(1981).
- 25) T. Okubo, M. Ueda, M. Sugimura, H. Kitano and N. Ise, publication in preparation.
- 26) J.W.S. Grossens and A. Zembrod, Colloid Polymer Sci., 257, 437(1979).

(1982年7月23日受理)

研究報告抄録目次

1. Nonlinear Viscoelastic Properties of Polyethylene Films. III
田中 皓, 長井弘行, 篠原正之, 小野木重治 (115)
2. Nonlinear Viscoelastic Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers.
田中 皓, 城野良一, 小野木重治 (115)
3. ポリスチレン溶液-ポリブタジエン粒子複合系の動的粘弾性に及ぼす溶液濃度の影響
升田利史郎, 来田村実信, 河 完植, 小野木重治 (115)
4. Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. 7. Viscoelastic Properties of Six-Branched Star Polystyrenes and Their Concentrated Solutions
升田利史郎, 太田靖彦, 来田村実信, 斎藤鷹逸郎, 加藤鏡子, 小野木重治 (115)
5. スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の高温における粘弾性的性質
来田村実信, 石田 守, 升田利史郎, 小野木重治 (116)
6. スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の伸長特性
升田利史郎, 桐米敬二, 来田村実信, 小野木重治 (116)
7. Rheology of Two-Phase Systems Composed of Polystyrene and Polybutadiene. IV. Rubbery Plateau Modulus of Composite System of Polystyrene and Polybutadiene Particles
升田利史郎, 来田村実信, 小野木重治 (116)
8. Concentration Dependence of Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Six-Branched Polystyrenes
太田靖彦, 斎藤鷹逸郎, 升田利史郎, 小野木重治 (116)
9. Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Mixtures of Three- and Four-Branched Star Polystyrenes
太田靖彦, 来田村実信, 升田利史郎, 小野木重治 (116)
10. Concentration Dependence of Viscoelastic Properties of a Mixture of Three- and Four-Branched Star Polystyrenes
升田利史郎, 太田靖彦, 来田村実信, 南出昌彦, 加藤鏡子, 小野木重治 (117)
11. Rheological Properties of Polymer Solutions and Melts Containing Suspended Particles
小野木重治, 松本孝芳 (117)
12. 感光性粒子分散系のレオロジ-的性質 I. 分散粒子凝集度の影響
松本孝芳, 奥村正吾, 八尾 滋, 小野木重治 (117)
13. Deformation and Structural Re-formation of Lyotropic Cholesteric Liquid Crystal of Hydroxypropyl Cellulose + Water System
浅田忠裕, 戸田敬二, 小野木重治 (117)
14. 高分子液晶の流動光学的研究
浅田忠裕, 小野木重治 (118)
15. Elastic moduli and structure of low density polyethylene
桜田一郎, 梶 慶輔, 和田野晋 (118)
16. A New Method to Determine the Exact Values of the Fiber Identity Period of Polyamides
梶 慶輔, 山岸英雄, 北丸竜三 (118)

17. Study of longitudinal acoustic modes and other low frequency vibrations in a solid n-alkane by means of incoherent inelastic neutron scattering
梶 慶輔, A. コルマー, B. エーベン, R. ストックマイヤー, E.W. フィッシャー (118)
18. Component Analysis of Proton NMR Spectra of Linear Polyethylene in the α -Transition Temperature Range and Phase Distribution
堀井文敬, 北丸竜三 (118)
19. 高度配向ポリエチレン皮膜の ^{13}C 高分解能NMR
北丸竜三, 堀井文敬, 寺尾武彦, 前田史郎, 雑賀亜帆 (119)
20. Comparison of Biomimetic Catalytic Properties of Modified Polyethylenimines with Those of Micelles
I.M. Klotz, E.N. Drake, 穴戸昌彦 (119)
21. Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride in the Presence of Preformed Poly(α -Amino Acid) - from Chain Effect to Stereoselective Polymerization
今西幸男 (119)
22. Effect of Phloretin on Mitochondrial Respiration
木村俊作, 加茂直樹, 小島陽之助 (119)
23. Enantiomer Selection in the Addition Reaction of Optically Active 3-Methyl-5-Substituted Hydantoins to N- (S)- α -methylbenzyl glycine N-Carboxyanhydride; Model Reaction for the Stereoselective Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride
橋本 豊, 今西幸男 (120)
24. Contribution from the Chirality of the Growing Chain to the Enantiomer Selectivity in Activated-NCA Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride
橋本 豊, 今西幸男 (120)
25. Intrachain End-to-End Charge Transfer Interaction in Oligosarcosines
穴戸昌彦, 金沢良弘, 今西幸男 (120)
26. Monte Carlo Simulation on the Intrachain End-to-End Charge Transfer Interaction on Oligosarcosines
穴戸昌彦, 今西幸男 (120)
27. Enantiomer Selection in the Nucleophilic Addition Reaction of Optically Active Amines to α -Amino Acid N-Carboxyanhydrides
今西幸男, 大西博行, 橋本 豊 (121)
28. Solvent Effect on the Stereoselective Addition Reaction of Optically Active Amines to N-methylphenylalanine N-Carboxyanhydride
大西博行, 橋本 豊, 今西幸男 (121)
29. Synthesis and Conformation of Cyclic Hexapeptide Cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂
木村俊作, 今西幸男 (121)
30. Interactions of Cyclic Hexapeptide Cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ with Small Molecules
木村俊作, 今西幸男 (121)
31. Stereoselectivity in the Nucleophilic Addition-Type Polymerization of α -Amino Acid N-carboxyanhydride Initiated by Diastereomeric Dipeptide Amines
大西博之, 橋本 豊, 今西幸男 (122)

32. Synthesis and Structure of Vinyl Polymer-Poly(α -amino acid) Graft Copolymers
今西幸男, 木村田恵子, 東村敏延 (122)
33. Synthesis of Polymers and Copolymers of C-(N^E-AcrLys-Gly) and Interactions with Metal Ions in Solution
今西幸男, 木庭秀明 (122)
34. 人工臓器用の医用高分子材料の開発
今西幸男 (122)
35. 親水性および疎水性セグメントから成る種々のブロック共重合体の抗血栓性に関する研究
今西幸男, 田中昌和, 熊木高志, 渋谷隆一 (122)
36. Solvolysis of Charged Active Esters of Carboxylic Acids with Cyclo(L or D-Glu-L-His)
谷原正夫, 今西幸男 (123)
37. Synthesis, Conformation, and Interactions with Small Molecules of Bis(Cyclic Dipeptides)
富安 寛, 木村俊作, 今西幸男 (123)
38. Solution Structure of Ionic Polymers and Their Catalysis
伊勢典夫 (123)
39. "Catalytic" Effects of Ellectrically Charged Polymer Latices on Interionic Reactions
石渡 勉, 丸野 透, 大久保政芳, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (124)
40. Role of Solvent in Polymer "Catalysis". Polyelectrolyte Catalysis in the Aquation of Tris(oxalato)cobaltate in Binary Mixtures of Water with Dimethylformamide or Dimethylsulfoxide
杉村睦之, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (124)
41. Role of Solvation and Desolvation in Polymer "Catalysis" III. The Influence of High Pressure on the Alkaline Fading Reactions of Triphenylmethane Dyes Catalyzed by Macroions.
丸野 透, 大久保恒夫, 伊勢典夫 (124)
42. 酵素触媒反応の圧力, 温度依存性 - タンパク質分解酵素における水和水の役割 -
功力 滋, 福田光完, 伊勢典夫 (124)
43. Micellar Microviscosity of Ionic Surfactants under High Pressure
エヌ・ジェー・ツーロー, 大久保恒夫 (124)
44. Kinetic Analyses of Gegenion Binding in Polyelectrolyte Solution. Cationic Phosphorescence Probe and Polystyrene Sulfonate Anion System
大久保恒夫, エヌ・ジェー・ツーロー (125)
45. Synthesis of Linear Poly(divinylbenzene) through Proton-Transfer Polyaddition by Oxo Acids
長谷川洋, 東村敏延 (125)
46. Cationic Oligomerization of Anethole: Selective Synthesis of Dimers and Trimers
東村敏延, 日座 操 (125)
47. Monomer-Isomerization Oligomerization of Methylenecyclohexane and Methylenecyclopentane by Acidic Catalysts
東村敏延, 相根敏裕, 長谷川洋 (125)

48. Cationic Oligomerization of *p*-Hydroxystyrene: Selective Preparation of Linear Styrene Dimers with Functional Grosps
東村敏延, 日座 操 (126)
49. Alkylation of Aromatic Hydrocarbons with Divinylbenzene by Solid Polymeric Oxo Acids
長谷川洋, 東村敏延 (126)
50. Cationic Oligomerization of Unsaturated Dimers of Styrene and *p*-Methylstyrene
沢本光男, 東村敏延 (126)
51. Polymerization of Symmetrical Dialkylacetylenes (3-Hexyne, 4-Octyne, and 5-Decyne) by $WCl_6 \cdot Ph_4Sn$ and $MoCl_5 \cdot Ph_4Sn$
増田俊夫, 桑根良典, 東村敏延 (127)
52. Asymmetric Reduction of Poly(isopropenyl methyl ketone) via Rhodium(I)-Catalyzed Hydrosilylation
川井道生, 増田俊夫 (127)
53. Nuclear Magnetic Resonance Studies on Poly(alkyl propenyl ether) and Model Compounds. 2. Calculation of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
松崎 啓, 森井久行, 井上直樹, 金井太一, 藤原 譲, 東村敏延 (127)
54. Stereochemistry of a Model Reaction for the Propagation Reaction in the Cationic Polymerization of Alkyl Propenyl Ethers
松崎 啓, 森井久行, 井上直樹, 金井太一, 東村敏延 (127)
55. Solubility of Non-Polar Polymers in Microemulsions. I. Solubility of Oligomers
Leong M. Gan, Chwee Har Chew, Stig E. Friberg, 東村敏延 (128)
56. 医療用エマルジョン
筏 義人 (128)
57. 生体分解性高分子
筏 義人 (128)
58. Blood Compatibility of Hydrophilic Polymers
筏 義人, 岩田博夫, 堀井文敬, 松永忠与, 谷口雅彦 (128)
鈴木昌和, 滝 和郎, 山形 専, 米川泰弘, 半田 肇
59. Experimental Studies in Nonsuture End-to-side Microvascular Anastomosis
山形 専, L. P. カーター, 半田 肇, 米川泰弘 (128)
滝 和郎, 筏 義人, 岩田博夫
60. Detachable Balloon Catheter Systems for Embolization of Cerebrovascular Lesions
滝 和郎, 半田 肇, 米川泰弘, 山形 専, 三宅英則 (129)
松田 功, 半田譲二, 岩田博夫, 鈴木昌和, 筏 義人
61. Dispersive Component of Surface Free Energy of Hydrophilic Polymers
松永忠与, 筏 義人 (129)
62. Synthesis of Polymers with Terminal Functional Groups by Radiation Polymerization
筏 義人, 三田共栄, 岩田博夫, 長岡 聡 (129)
63. Interaction of Blood with Radiation-grafted Materials
筏 義人, 鈴木昌和, 谷口雅彦, 岩田博夫, 滝 和郎 (129)
三宅英則, 米川泰弘, 半田 肇

64. Feasibility of the Light Scattering Method to Characterize Composition Heterogeneities of Copolymers
田中 猛, 尾本 充, 稲垣 博 (130)
65. 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: メタクリル酸メチルを供試する場合の共重合開始点
多賀 透, 稲垣 博 (130)
66. Gel Filtration Studies of Methylene Blue-Heparin Interactions in Aqueous Solution
門倉 暁, 宮本武明, 稲垣 博 (130)
67. ゲル濾過法による羊毛ケラチン成分タンパク質-銅イオン間相互作用の研究
門倉 暁, 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博 (130)
68. 羊毛ケラチン Low-sulfur 成分タンパク質膜の延伸および, 熱処理に伴う構造変化
坂部 寛, 宮本武明, 稲垣 博 (131)
69. Conformation of Linear Polyethylene in 1-Chloronaphthalene: Light Scattering Characterization of Polymers. IV.
鈴木秀松, 村岡雅一郎, 稲垣 博 (131)
70. Critical Solution Temperatures in Cellulose Diacetate - Acetone Solutions
鈴木秀松, 大野吉三, 上出健二, 宮崎幸雄 (131)
71. Isotropic and Anisotropic Scattering from Polyethylene during Crystallization
鈴木秀松, 村岡雅一郎, 梶原莞爾 (131)
72. A theory of pseudo cross-link
1. Viscosity of Polymers in molten states and in concentrated solution
古川淳二 (131)
73. A theory of pseudo cross-link
2. Transitions and relaxation spectra
古川淳二 (132)
74. 高温処理による古タイヤゴムの化学再生
古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司朗, 藤井吉彦, 藤田寛治, 柴田慶三 (132)
75. オイルパン法による古タイヤゴムの化学再生
古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司朗, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三 (132)
76. 網目分析法による古タイヤゴムの化学再生
古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 案西司朗, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三 (132)
77. A Practical Method for Correcting Astigmatism in a High-Voltage Electron Microscope
磯田正二, 小原正義, 辻 正樹, 片山健一 (133)
78. 電子顕微鏡による高分子鎖の直接観察
磯田正二, 辻 正樹, 小原正義, 河口昭義, 片山健一 (133)
79. Crystal Structure of trans Polyacetylene
島村 薫, F.E. Karasz, J.A. Hirsch, J.C.W. Chien (133)
80. Microstructural Study of As-Extruded and Heat-Treated Ribbons of Poly(p-Phenylene Benzobisthiazole)
J.R. Minter, 島村 薫, E.L. Thomas (133)

81. Hydroxypropylcellulose, a Thermotropic Liquid Crystal:
Characteristics and Structure Development in Continuous Extrusion
and Melt Spinning
島村 薫, J.L. White, J.F. Fellers (133)
82. Application of the Optical Transform to the Electron Diffraction
Pattern of Polyethylene Single Crystal
河口昭義 (134)
83. Polymorphism in Lamellar Single Crystals in Nylon 11
河口昭義, 井川時実, 藤原裕男, 田淵 基, 物延一男 (134)
84. Radiation-Induced Phase Transition of Paraffins
河口昭義, 磯田正二, 小原正義, 片山健一 (134)
85. Electrochemical and Conformational Study of the Interactions of
Fibrinogen with Acidic Polysaccharides
佐藤弘子, 中西英二, 中島章夫 (134)
86. Microheterophase Structure, Permeability, and Biocompatibility of
A-B-A Tri-Block Copolymer Membranes Composed of Poly(γ -ethyl L-glutamate)
as the A Component and Polybutadiene as the B Component
陳 觀文, 佐藤弘子, 林 寿郎, 久後行平, 野色泰晴, 中島章夫 (135)
87. Kinetic Study on the Initial Stage of the Fibrinogen-Fibrin
Conversion by Turbidimetry
佐藤弘子, 中西英二, 中島章夫 (135)
88. Structure and Properties of A-B-A Tri-Block Copolymer Membranes
Consisting of Poly(γ -benzyl L-glutamate) as the A-Component and
Poly(tetramethyleneoxide) as the B-Component
林 寿郎, 陳 觀文, 中島章夫 (135)
89. Synthesis and Molecular Characterization of A-B-A Tri-Block
Copolymers Composed of Poly(γ -ethyl L-glutamate) as the A-Component
and Polybutadiene as the B-Component
陳 觀文, 林 寿郎, 中島章夫 (135)
90. ポリアミノ酸ブロック共重合体の組織構造と物性
林 寿郎, 陳 觀文, 久後行平, 中島章夫 (136)
91. Thermodynamic Study on Charge-Induced Helix-Coil Transition of
Ionizable Polypeptide. 1. Free Energy of Helix-Coil Transition
木寺昭紀, 中島章夫 (136)
92. Thermodynamic Study on Charge-Induced Helix-Coil Transition of
Ionizable Polypeptide. 2. Potentiometric Titration of Poly(L-glutamic
acid) and Copolypeptides of L-Glutamic Acid with L-Alanine or L-Valine
木寺昭紀, 中島章夫 (136)
93. Van der Waals-like Equations of State. I. Application to Pure Liquids
藤沢幸一, 塩見友雄, 浜田文将, 中島章夫 (136)
94. Van der Waals-like Equations of State. II. Application to n-Alkane
Mixtures and Poly(dimethylsiloxane) Solutions
藤沢幸一, 塩見友雄, 浜田文将, 中島章夫, 李 璋雨 (137)
95. Conformation Study of Poly(γ -methyl-L-glutamate) in Helicogenic
Solvents by Small-Angle X-Ray Scattering
石室良孝, 山口三郎, 浜田文将, 中島章夫 (137)

96. 高分子系での電子励起エネルギーの移動とエキサイマー形成
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (137)
97. Kinetic Studies on Intramolecular Excimer Formation in Dinaphthylalkanes
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (137)
98. Kinetic Analysis of Excimer Emission of Vinyl naphthalene-Styrene Copolymers
伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則 (137)
99. Radiation-induced Cationic Dimerization and Polymerization of Styrene in Methylene Chloride Solution. I
後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則 (138)
100. Cation-radical Transfer: Transfer Efficiency in Photosensitized Isomerization Reactions
後藤哲哉, 加藤三紀彦, 山本雅英, 西島安則 (138)
101. Enhanced Phosphorescence in Intramolecular Exciplex Systems
波多野義比古, 山本雅英, 西島安則 (138)
102. Photoconductivity of High Polymers (II) Photoconductivity of Polyvinylcarbazole with Some Dopants Having Carbazole Residues
堤 直人, 山本雅英, 西島安則 (138)
103. Infrared Emission from High Polymers (VI)
藤本徳治, 鎌田 晃, 西島安則 (139)
104. Studies on the Rotational and Translational Molecular Motions in Concentrated Polymer Solutions (II) Time Resolving Measurement of Rotational Diffusion of 3-Butylperylene in Concentrated Polystyrene Solutions
広田勘治, 西島安則 (139)
105. Studies on the Rotational and Translational Molecular Motions in Concentrated Polymer Solutions (III) Translational Diffusion of Pyrene in Concentrated Polystyrene Solutions
広田勘治, 西島安則 (139)
106. Intramolecular End-to-End Excimer Formation in Polystyrene Solutions
金谷利治, 丸田将幸, 山本雅英, 西島安則 (139)
107. Photophysical Processes of Triplet Excitation Energy in Vinyl naphthalene-Styrene Copolymers
伊藤紳三郎, 西野 聡, 山本雅英, 西島安則 (140)
108. Studies on Molecular Orientation Relaxation and Molecular Motion in Polymer Solid System by the Fluorescence Polarization Method (III)
西尾嘉之, 小野木禎彦, 西島安則 (140)
109. Intermolecular Excimer Formation in Liposomal Bilayer System
佐野裕章, 山本雅英, 西島安則 (140)
110. The Path of Chemical Reactions — The IRC Approach
福井謙一 (140)
111. Interaction Frontier Orbitals
福井謙一, 古賀伸明, 藤本 博 (140)
112. A Coupled Fragment Molecular Orbital Method for Interacting Systems
藤本 博, 古賀伸明, 福井謙一 (141)

113. A Theoretical Study on the Stability of the CH_3NN Radical and Its
Decomposition Path
山下晃一, 上ノ山周, 山邊時雄, 福井謙一 (141)
114. IRC Approach to Chemical Dynamics: Toward Mode-Selective Chemical
Reactions
山下晃一, 山邊時雄, 福井謙一 (141)
115. Electronic Structure of Doped Polyacetylene — Mechanism of
Isomerization from Cis to Trans Form
山辺時雄, 赤木和夫, 白川英樹 (筑波大), 大関勝久, 福井謙一 (141)
116. 高分子電解質複合体触媒による水の光分解
清水剛夫, 福井謙一 (141)
117. Syntheses of Ruthenium (II)-Poly (4-vinylpyridine) Complexes and
Their Spectroscopic Studies
清水剛夫, 伊崎寛正, 赤井保夫, 彌田智一 (141)
118. Active Transport and Selective Transport of Alkali Metal Ions
through Poly(3-vinyl-1, 4-butyrolactone-co-acrylonitrile) Membrane
清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸, 川勝健二郎 (142)
119. Synthesis of Poly 3-(4-vinylphenoxy) Phthalide-co-acrylonitrile
and the Selective Transport Properties of Its Membranes
清水剛夫, 吉川正和, 大谷文章 (142)
120. Radical Reactivities of Vinyl Compounds Bearing Five-Membered
Lactone
清水剛夫, 吉川正和 (142)
121. Uridine Oligonucleotide Synthesis by the Reaction of Uridine with
Tri-(imidazol-1-yl) phosphine
清水剛夫, 山名一成, 中道喜久美, 村上 章 (142)
122. Synthesis of Oligoribonucleotide by the Reaction of Nucleoside with
Tri-(imidazolyl-(1))phosphine
清水剛夫, 山名一成, 村上 章 (143)
123. A Rapid Synthesis of Oligoadenylic Acid by Polycondensation
清水剛夫, 山名一成, 村上 章 (143)
124. Effect of Nucleophilic Catalyst on the Degradative Oligomerization
of Thymidine 5'-p-Nitrophenylphosphate
清水剛夫, 村上 章 (143)
125. Accordion-Type Aggregate of Water-Soluble meso-Tetraphenylporphyrin
Derivatives
清水剛夫, 彌田智一 (143)
126. Hydroxylation of Phenylalanine by Aqueous H_2O_2 in the Presence of an
Artificial Water-soluble Iron Porphyrin Complex
清水剛夫, 彌田智一, 諫田尚哉 (143)

研究報告抄録

Nonlinear Viscoelastic Properties of Polyethylene Films. III

田中 皓, 長井弘行, 篠原正之, 小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
24, 297~298 (昭56)

ポリエチレンフィルムの非線形粘弾性は球晶ラメラ内の微結晶のすべりによってもたらされること, そして微結晶のすべりは球晶の性質, とりわけ looseness (or tightness) および球晶の破壊の程度に依存することを前報で示した。本報においてはすべりの時間依存性を調べる目的で, 非線形ひずみ領域で動的粘弾性と動的複屈折の同時測定を温度, 周波数の関数として行った。試料として市販の高密度ポリエチレン Hizec 5000 S を用いた。

結果を要約すると次のようになる。微結晶のすべりもまた時間依存性をもつ。それはすべりが応力の変化に強く影響を受け, 応力の変化は主たる変形機構の時間依存性によって決定されるためである。結果として非線形度に対しては定性的に時間-温度の重ね合わせの原理が適用できた。すべりの動的挙動をより一層詳しく理解するためには, 種々の変形様式からすべりだけを分離する必要がある。そのためにはゆがんだリサージュ図を平均的に処理するだけでは不充分であり, より詳細に解析せねばならない。

Nonlinear Viscoelastic Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers.

田中 皓, 城野良一, 小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
24, 295~296 (昭56)

結晶性高分子固体の非線形粘弾性がモルフォロジーにどのような影響をうけるのかは興味ある問題である。その点を明らかにするために, 異なった溶媒を用いて SBS ブロック共重合体を cast し, 結晶性高分子固体のモデル物質として使用した。非線形ひずみ領域で動的粘弾性と複屈折の同時測定を 2・3 の温度で行った。

結論を要約すると次のようになる。SBS ブロック共重合体の非線形は, いずれのモルフォロジーの場合にもポリスチレン (PS) 相の connectivity の微視的な崩壊

や loosening によってもたらされる。しかし, PS 相の connectivity の崩壊や loosening はフィルムのもつモルフォロジー (特に高次構造) に強く依存する。すなわち PS 相が連続相を形成しない場合には非線形性は小さく, PS 相が連続相を形成する場合には非線形性は小さなひずみでも大きくなる。また, PS 相の connectivity に関与していると思われる新しい力学分散が見出された。

ポリスチレン溶液-ポリブタジエン粒子複合系の動的粘弾性に及ぼす溶液濃度の影響

升田利史郎, 来田村実信, 河 完祐
小野木重治

日本レオロジー学会誌
9, 31~38 (昭56)

表面にポリスチレンをグラフトした架橋ポリブタジエン粒子を種々の濃度のポリスチレン溶液に分散した系について粘弾性の性質を測定した。粘弾性の温度依存性は溶液の濃度によって異なる基準温度を用いれば, 同じ WLF 式で表される。ゴム状平坦領域の高さは, 粒子の弾性率と溶液のゴム状弾性率に対する比が約 3 以上になると, 粒子濃度とともに増加するようになる。系の特性緩和時間には, 連続相の分子量と濃度及び粒子濃度がそれぞれ独立に寄与する。第二平坦部の高さは粒子の分散状態に大きく影響される。

Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. 7. Viscoelastic Properties of Six-Branched Star Polystyrenes and Their Concentrated Solutions

升田利史郎, 太田靖彦, 来田村実信
斎藤鷹逸郎, 加藤鏡子, 小野木重治
Macromolecules
14, 354~360 (昭56)

6本に枝分かれした星形ポリスチレンとその50%溶液の粘弾性を測定し, 種々の粘弾性関数の分子量依存性について考察検討した。6本に枝分かれした星形ポリスチレンの零せん断粘度は, 同じ分子量をもつ線状ポリスチレンのそれよりも低い。これらの粘度は分子の形状の相違に基因し, 慣性半径の比によってよく換算できる。非希釈及び50%溶液における星形高分子の定常状態コンプラ

イアンス J_e^0 はからみ合い領域においても分子量に比例して増加し、Rouse-Ham の関係を満たしている。高分子量域においては枝分かれ高分子の J_e^0 が線状高分子のそれよりも高くなる。からみ合いコンプライアンス J_{eN}^0 には、枝分かれの影響が現れることなく、からみ合い点間距離も影響されないことがわかった。

スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の高温における粘弾性的性質

来田村実信, 石田 守, 升田利史郎
小野木重治

日本レオロジー学会誌
9, 70~76 (昭56)

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を合成し、高温における動的粘弾性及び定常流粘度を測定した。その結果から共重合体中に形成される相構造の破壊と回復の過程、相構造の回復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などについて定量的な検討を行った。動的粘弾性関数の周波数依存性、緩和スペクトル、からみ合い弾性率、特性緩和時間などに注目して、ブロック共重合体の分子特性との関連を考察した。動的粘弾性の測定が、ブロック共重合体の形成する相構造の研究に極めて有用であることを明らかにした。

スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体の伸長特性

升田利史郎, 桐栄敬二, 来田村実信
小野木重治

日本レオロジー学会誌
9, 77~82 (昭56)

種々の分子量及び組成をもち、分子量分布の狭い AB 型スチレン-ブタジエン・ブロック共重合体について、比較的高温における伸長挙動を測定した。実験結果を用いて、共重合体の分子量や組成などの分子構造的因子、共重合体が形成する相構造及びその伸長特性の三者の間の関係、伸長挙動と粘弾性的性質との関係などについて考察検討した。二相構造を形成する共重合体においては、初期弾性率と破損挙動は主としてポリブタジエン相の変形に支配されている。同時に伸長挙動の温度依存性もまたポリブタジエン相によっていることが判明した。ポリブタジエン含量の低い共重合体では、伸長挙動はポリスチレン鎖の変形と流動に支配され、短いポリブタジエン鎖がポリスチレン相を可塑化している。

Rheology of Two-Phase Systems Composed of Polystyrene and Polybutadiene. IV. Rubbery Plateau Modulus of Composite System of Polystyrene and Polybutadiene Particles

升田利史郎, 来田村実信, 小野木重治
J. Rheology
25, 453~458 (昭56)

ポリスチレンまたはポリスチレン濃厚溶液中にポリブタジエン粒子が分散した系のゴム状平坦領域の高さが、粒子の存在によってどのように変化するかを研究した。粒子の弾性率と媒体のゴム状弾性率との比（相対的なかさ）によって、この分散系のゴム状弾性率の変化がよく説明できる。またこの弾性率についての理論式との比較も行った。

Concentration Dependence of Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Six-Branched Polystyrenes

太田靖彦, 斎藤鷹逸郎, 升田利史郎
小野木重治

Macromolecules
14, 1128~1130 (昭56)

6本に枝分かれした星形ポリスチレンの粘弾性的性質の濃度依存性を研究した。粘弾性の温度依存性に関連したパラメータの濃度による変化は、枝分かれによって影響を受けない。零せん断粘度は濃度の4乗に比例し、定常状態コンプライアンスは濃度に逆比例する。従来得られている結果と本研究で得られた結果を総合して、星形高分子の粘性と弾性の濃度依存性の一般的な挙動をまとめるとともに、分子構造との関連を考察した。

Viscoelastic Properties of Concentrated Solutions of Mixtures of Three- and Four-Branched Star Polystyrenes

太田靖彦, 来田村実信, 升田利史郎
小野木重治

Polymer J.
13, 859~868 (昭56)

3本と4本に枝分かれした星形ポリスチレンの混合物の動的粘弾性を測定した。本研究ではこれらの試料の50%及び90%溶液を試料として用い、同じ形式の枝分かれ

試料の非希釈のもの及び線状ポリスチレンの結果と比較した。動的粘弾性関数 (G' , G''), 零せん断粘度 (η_0), 定常状態コンプライアンス (J_e^0) 及びからみ合いコンプライアンス (J_{eN}^0) などを求めた。 η_0 は高分子量域で分子量の4.5乗に比例する。この結果は非希釈高分子の結果と一致する。90%溶液の J_e^0 は分子量に依存しないのに対して, 50%溶液のそれは分子量に比例して増加する。星形ポリスチレンの50%溶液の J_e^0 の値が90%溶液や非希釈高分子のそれよりも低いという, 線状高分子では見られない挙動が発見された。

Concentration Dependence of Viscoelastic Properties of a Mixture of Three- and Four-Branched Star Polystyrenes

升田利史郎, 太田靖彦, 来田村実信
南出昌彦, 加藤鏡子, 小野木重治
Polymer J.
13, 869~877 (昭56)

3本と4本に枝分かれした星形ポリスチレン混合物の濃厚溶液の粘弾性の性質を研究した。粘度の温度依存性と移動係数 a_T から計算した自由体積の定数 α_f と T_0 の濃度依存性を求めた。 G' と G'' の周波依存性曲線から, 零せん断粘度や定常状態コンプライアンスなどを求め, 線状高分子で得られた結果と比較した。零せん断粘度 η_0 の濃度依存性は, 線状ポリスチレンのそれとよく似ている。しかしながら, 系の弾性の性質を特徴づける定常状態コンプライアンス (J_e^0) の濃度依存性は, 線状高分子や単分散 (枝の数が一種類のもの) 枝分かれ高分子のそれとは非常に異なる。 J_e^0 が濃度の減少とともに単調に増加せず, 70%付近の濃度で極小値をとる。からみ合いコンプライアンスの濃度依存性も検討した。

Rheological Properties of Polymer Solutions and Melts Containing Suspended Particles

小野木重治, 松本孝芳
Polymer Engineering Reviews
1, 46~87 (昭56)

高分子液体に固体粒子を分散させた系のレオロジー特性に関する総説である。主に次の点が論じられている。

一般に多くの分散系は降伏応力を持つといわれている。すなわち分散系は降伏値以上の応力では流動するが, それより小さな応力では流動しない。しかし, 普通の分散系が真に降伏応力を持つか否かは, 今なお議論の多い点

である。降伏応力と関連して, 分散系の動的粘弾性関数では, 分散媒の最長緩和時間よりさらに長時間側で, いわゆる第二平坦部を示す。第二平坦部の高さは, 普通のゴム状平坦部より低い。降伏応力も第二平坦部も, 粒子間相互作用すなわち粒子の凝集度に密接に関連している。

この他, 非線形粘弾性及びチキソトロピーやレオペクシーのような時間依存性現象についても, 粒子間相互作用との関連において論じられている。

感光性粒子分散系のレオロジー的性質 I. 分散粒子凝集度の影響

松本孝芳, 奥村正吾, 八尾 滋
小野木重治
日本レオロジー学会誌
9, 116~122 (昭56)

分散系のレオロジー的性質に及ぼす分散粒子の凝集度の影響について, 感光性粒子分散系を用いて研究した。感光性粒子は, スチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子に, ケイ皮酸エステル基を化学的に反応させて合成した。これらの感光性粒子のフタル酸ジエチル分散系において, 粒子間の光架橋反応の程度, すなわち粒子の凝集度は露光時間を変えることによって制御した。

上記分散系の定常流動特性及び動的粘弾性を, 円錐-円板型レオメータを用いて測定した。また, 粒子の凝集度は, Mie 散乱理論を基礎にして光散乱法を用いて算定した。

凝集度の増加につれて, 系のせん断応力及び動的粘弾性関数は増加するとともに, 第二平坦部が検出されるようになる。さらに, 分散系の緩和時間と粒子の凝集度の定量的関係についても言及されている。

Deformation and Structural Re-formation of Lyotropic Cholesteric Liquid Crystal of Hydroxypropyl Cellulose + Water System

浅田忠裕, 戸田敬二, 小野木重治
Mol. Cryst. Liq. Cryst.
68, 231~246 (昭56)

ヒドロキシプロピル・セルロースの濃厚水溶液のライオトロピック・コレステリック液晶にせん断変形を与えた場合の流動挙動と, せん断変形を与えた場合および変形停止後の光学的挙動を研究した。種々のせん断速度のもとでの, 定常せん断変形下の試料の透過光のスペクトルの変化を定量的に測定した。また, 変形停止後の透過光のスペクトルの変化をも時間の関数として観測した。変形停止後のスペクトルは素早く回復する。これらのス

ベクトル変化のデータを解析するために、ブラグ反射要素の配向分布を考慮したモデルを提唱した。流動挙動や構造形成過程は、ある臨界せん断速度を境として全く異なることが明らかとなった。

高分子液晶の流動光学的研究

浅田忠裕，小野木重治
日本化学繊維研究所講演集
38, 15~20 (昭56)

高分子液晶は、一般に複雑で不安定な高次構造・組織を形成する。このような系の変形機構やレオロジーの性質を解明するためには、流動光学的研究が有効である。偏光光の透過度を光学量とする流動光学的方法を用いて、典型的な高分子ネマチック液晶であるラセミ化・ポリマーベンジルグルタマイトのレオロジーの性質と構造との関連を研究した。観測したレオロジーの性質と流動光学の性質は、高分子液晶のバルク構造として、次の三つの構造を考えることによって合理的に説明された。すなわち、(1)多数のドメインが積み重なって成りたっているポリドメイン構造、(2)系全体が一つのドメインである連続相構造、(3)上記二つの構造の中間状態で、連続相中に小さいドメインが分散して残存している構造である。

Elastic moduli and structure of low density polyethylene

桜田一郎，梶 慶輔，和田野晋
Colloid & Polym. Sci.
259, 1208~1213 (昭56)

低密度ポリエチレンフィルムを室温で4倍延伸し、定長下で60, 80, 100℃で熱処理した。X線小角散乱による長周期は熱処理温度の増大と共に大きくなる。この長周期の増大は熱処理中の緩和によってミセルの数が減少するためと推定される。長周期およびフィルム長の引張による変化を同時に測定し、応力-伸び曲線を求めた。長周期の初期弾性率 E_1 とフィルム長の初期弾性率 Y は互いに非常に近い。既知の結晶弾性率の値 $E_c = 235 \text{ GN/m}^2$ を用いて非晶領域の弾性率 E_a を求めると 0.15 GN/m^2 を得る。初期弾性の場合よりも大きい応力をかけるとフィルムの伸びの方が長周期の伸びよりも大きくなる。この差を応力結晶化によるミセルの数の増大によって説明した。

A New Method to Determine the Exact Values of the Fiber Identity Period of Polyamides

梶 慶輔，山岸英雄，北丸竜三
J. Appl. Cryst.
14, 223~225 (昭56)

X線子午線反射からポリアミドの正確な繊維周期 (FIP) を決める方法を見出した。この方法は大きなFIPをもつ γ 型の場合には特に重要である。この方法の基本的な概念は γ 型が逆格子点の位置から広角側にずれる反射と小角側にずれる反射をもつため、真のFIPがこれら2種類の反射から計算した最大値と最小値の間にあるということである。1例として、ポリラウリルラクタム (ナイロン12) にこの方法を適用し、正確なFIPの値として $31.92 \pm 0.02 \text{ \AA}$ を得た。

Study of longitudinal acoustic modes and other low frequency vibrations in a solid n-alkane by means of incoherent inelastic neutron scattering

梶 慶輔，A. コルマー，B. エーベン
R. ストックマイヤー，E. W. フィッシャー
J. Appl. Phys.
52, 6137~6142 (昭56)

$n - \text{C}_{32}\text{H}_{66}$ の斜方晶の縦音響モード (LAM) をラマン散乱とは異なった方法で確立するために非干渉性非弾性中性子散乱実験を行った。ラマン活性の1次のLAMの他に、ラマン不活性な2次のLAMが観測された。LAMの分散は見られなかった。すなわち、光学的な選択則がないことから生じる効果によって分散は完全にかくされている。LAM以外に、光学不活性な鎖軸方向の逆平行並進モードを同定した。この帰属は散乱強度のQ依存性から確かめた。

Component Analysis of Proton NMR Spectra of Linear Polyethylene in the α -Transition Temperature Range and Phase Distribution

堀井文敬，北丸竜三
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.
19, 109~120 (昭56)

線状ポリエチレンの ^1H 広幅NMRスペクトルを α -転移温度領域 (60~100℃) で測定し、これより低温に

mobile な結晶成分の寄与を加えた4成分解析を行った。この際、mobile な結晶成分の基準スペクトルには $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ または $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ の“C相”のスペクトル形を利用した。その結果、分子量の異なる塊状結晶化物および溶液結晶化物の各スペクトルが上記4成分に分割解析され、各成分の分率および運動状態が明らかにされた。これらの結果と既報の結果を用い $-150 \sim +100^\circ\text{C}$ の範囲の4成分の相図を作成し、各成分の温度依存性および相図に対する結晶化様式の違いの影響などについて考察した。

高度配向ポリエチレン皮膜の ^{13}C 高分解能 NMR

北丸竜三, 堀井文敬, 寺尾武彦
前田史郎, 雑賀亜咲
化繊講演集
38, 49~57 (昭56)

交差分極/双極子デカップリング (CP/DD) 法により高度に一軸配向したポリエチレン皮膜の固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルを試料の延伸軸を静磁場方向 H_0 と一致させて測定した。その結果、 H_0 と平行方向に高度に配向した CH_2 基炭素に基づく吸収線と液体的運動性をもつ非晶性の CH_2 基炭素に基づく吸収線が極めて明瞭に分離して観測された。スピン-格子緩和時間 T_1 と回転系の $T_{1\rho}$ の測定結果によれば、前者の配向成分には緩和時間の異なる2成分が含まれ、その長時間成分は rigid 結晶成分に帰属された。一方、短時間成分はいわゆる coupled 180° jumps あるいは flip-flop screw jumps などを行う mobile 結晶成分と推定された。

Comparison of Biomimetic Catalytic Properties of Modified Polyethylenimines with Those of Micelles

I. M. Klotz, E. N. Drake, 穴戸昌彦
Bioorganic Chem.
10, 63~74 (昭56)

ポリエチレンイミンは種々の化学反応に対して特異的な場を形成する高分子マトリックスとして知られている。この報文では、(1)アルキル化カチオン性のポリエチレンイミンが種々のニトロフェニルエステルの求核加水分解に対して、通常のカチオン性ミセルより有効な場を与えること、また(2)ドナー-アクセプター電子移動においてラジカルイオンと選択的に相互作用すること、が示された。このように非極性の四級化ポリエチレンイミンは、

通常の水溶液中では容易に起らないような反応を加速することがわかった。

Polymerization of α -Amino Acid N-Carboxyanhydride in the Presence of Preformed Poly(α -Amino Acid) - from Chain Effect to Stereoselective Polymerization -

今西幸男
Pure Appl. Chem.
53, 715~727 (昭56)

ポリ (N-アルキルグリシン) 類を開始剤とするフェニルアラニン N-カルボキシ酸無水物 (PheNCA) の求核付加型の重合は、対応する低分子アミン開始剤による重合よりはるかに速い。その重合速度はポリ (N-アルキルグリシン) 開始剤の重合度の増加とともに増大する。この結果は PheNCA の開始剤ポリマーへの水素結合による吸着と、それに続く迅速な分子内反応によって説明された。

活性化 NCA 型の重合では、活性化された α -アミノ酸 NCA が生長鎖の C 端に結合した α -アミノ酸 NCA 単位に付加するが、この反応が立体選択的であることが始めて明らかにされた。すなわちこの反応は不斉炭素まわりのコンフィグレーションが同一のもの間では速やかに起る。これら二つの例で示されたプレポリマーの α -アミノ酸 NCA の重合への影響は、酵素反応の高い効率と不斉選択性の機構と関連して興味深い。

Effect of Phloretin on Mitochondrial Respiration

木村俊作, 加茂直樹, 小島陽之助
Bioelectrochem. Bioenergetics
8, 405~411 (昭56)

ミトコンドリアの呼吸系に及ぼすフロレチンの効果を調べた。state 4 呼吸では、フロレチンはグルタメートとマレートを経質にした呼吸速度を遅くするのに対し、サクシネートを基質にした呼吸を促進した。state 3 では、フロレチンはグルタメートとマレート及びサクシネートを基質にした呼吸速度を遅くした。このフロレチンの効果は現象論的係数の減少より理解することができる。本研究より、現象論的係数のみを減少させる物質の存在が示唆された。

Enantiomer Selection in the Addition
Reaction of Optically Active 3-Methyl-
5-Substituted Hydantoins to N- (S)-
 α -methylbenzyl glycine N-
Carboxyanhydride; Model Reaction for
the Stereoselective Polymerization of
 α -Amino Acid N-Carboxyanhydride

橋本 豊, 今西幸男
Biopolymers
20, 489~505 (昭56)

三級アミンで活性化した種々の α -アミノ酸ヒダントインのN-[(S)-メチルベンジル] グリシン NCA への付加が種々の溶媒中で検討された。活性化されたAla, Val, および Phe のヒダントインの反応は立体選択的であり, これは活性化 NCA 型の重合において不斉選択性に前末端基の影響があることを意味している。不斉選択性の程度とヒダントインの構造との間には明確な関係は見出せなかった。双極子間反発と反応種間の軌道の重なりを考慮して, 遷移状態モデルが提案された。このモデルは (R)-ヒダントインの PhNO_2 と CH_3CN 中での選択性と, (S)-ヒダントインの AcNMe_2 中での選択性を良く説明する。これら二種の溶媒中ではメチルベンジル基の NCA 環に対する配向が非常に違っており, そのため活性化ヒダントインの NCA への接近の方向も異なっている。この違いのためアミド系の溶媒中では不斉選択性の逆転が見られたのであろう。

Contribution from the Chirality of
the Growing Chain to the Enantiomer
Selectivity in Activated-NCA
Polymerization of α -Amino Acid
N-Carboxyanhydride

橋本 豊, 今西幸男
Biopolymers
20, 507~524 (昭56)

種々の重合度 (DP) をもつ 3-[ω -アセチルグリシルーポリ (α -アミノ酸) アシル]- α -アミノ酸 NCA (以後プレポリマーと呼ぶ) が合成された。活性化された (S)-Phe, Val, Glu (OEt), および Asp (OBzl) NCA を対応する (S)-あるいは (R)-プレポリマーの末端環状グループに付加させて, その反応における不斉選択性が調べられた。DP が 1 から 15 までのプレポリマーについて, 付加反応は常に同じコンフィグレーションを持つ反応種間で優先的に起り, その不斉選択性はプレポ

リマーの DP とともに顕著になった。DP が 1 および 2 のプレポリマーについてはキラルな末端基と前末端基の不斉選択性への寄与が明らかとなった。DP = 5 のプレポリマーは β -型のコンホメーションをとっていたが, それはより高い不斉選択性を示した。DP が 10~15 のプレポリマーは α -ヘリックスを形成していたが, これは β -構造よりさらに高い不斉選択性を示すことが明らかになった。

Intrachain End-to-End Charge
Transfer Interaction in
Oligosarcosines

穴戸昌彦, 金沢良弘, 今西幸男
Biopolymers
20, 653~663 (昭56)

2 ないし 7 個のサルコシン単位をもち両端に電子ドナーと電子アクセプターを有するオリゴサルコシンが, 液相, もしくは固相法で合成された。これらのオリゴマーはクロロホルムやエタノール中で顕著な電荷移動吸収を示し, それらは分子内 CT 錯体と同定された。分子内 CT 錯体を形成するオリゴマーの分率を鎖長 n に対してプロットすると, $n = 3 \sim 7$ の範囲で n の偶奇による交互性が見られた。特に $n = 4$ で錯体形成分率は最大 (0.24) となり, この値はこのオリゴマーの両端間に引力が全く働かない場合に予想される値より約 50 倍大きくなった。

Monte Carlo Simulation on the
Intrachain End-to-End Charge
Transfer Interaction on
Oligosarcosines

穴戸昌彦, 今西幸男
Biopolymers
20, 665~677 (昭56)

両端に電子ドナー (D) とアクセプター (A) をもつオリゴサルコシン $[A-(\text{Sar})_n-D, n=2-8]$ のモンテカルロコンホメーション計算が行われた。両末端の発色団の立体的かさばりやコンホメーションエネルギー, さらに両端間に働く CT 相互作用エネルギーなどが計算に際して考慮された。分子内 CT 錯体形成分率が計算結果から見積られ, 実験値を良く一致する結果が得られた。特に n の偶奇による交互性や溶媒変化にともなう CT 錯体形成分率の変化などが良く説明された。

Enantiomer Selection in the Nucleophilic Addition Reaction of Optically Active Amines to α -Amino Acid N-Carboxyanhydrides

今西幸男, 大西博行, 橋本 豊
Int. J. Biol. Macromol.
3, 97~104 (昭56)

α -アミノ酸エステルのような光学活性アミンのフェニルアラニンおよびN-メチルフェニルアラニンN-カルボキシ酸無水物(NCA)への求核付加が*m*-ジメトキシベンゼン中で調べられ、その不斉選択性が研究された。ほとんどの(S)- α -アミノ酸エステルは(R)-フェニルアラニンNCAと優先的に反応し、この型の立体選択性はNCAのN-メチル化、あるいは α -アミノ酸エステルのC α 置換基のかさ高さを増加させる(アラニン<ノロロイシン<ロイシン<バリン)ことによって増大した。この立体選択性とアミンやNCAの構造との関係はNCAのカルボニル基と α -アミノ酸エステルの窒素原子との相互作用を考えに入れた遷移状態モデルによって良く説明できた。この遷移状態モデルを確かめるためのいくつかの実験が行われた。

Solvent Effect on the Stereoselective Addition Reaction of Optically Active Amines to N-methylphenylalanine N-Carboxyanhydride

大西博行, 橋本 豊, 今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
3, 179~182 (昭56)

種々の光学活性アミン類のN-メチルフェニルアラニンN-カルボキシ酸無水物(NCA)への求核付加反応に対する溶媒効果が研究された。*m*-ジメトキシベンゼン中では(S)-バリン, (S)-ロイシン, および(S)-フェニルアラニンエチルエステルは(R)-N-メチルフェニルアラニンNCAと優先的に反応したが、ニトロベンゼンやジメチルアセトアミド中ではこの立体選択性は減少した。後者の溶媒中ではアミンとNCAとの双極子相互作用が減少し、NCAの置換基の配向が大きく影響を受けるので立体選択性が低下する。(S)-プロリンエチルエステルと(S)- α -フェニルエチルアミンは(S)-N-メチルフェニルアラニンNCAと*m*-ジメトキシベンゼン中で優先的に反応したが、この型の選択性はニトロベンゼン中でも変化しなかった。しかしジメチルアセトアミド中ではこの選択性は低下した。反応の遷移状態に

おいてジメチルアセトアミド中では双極子相互作用が破壊されるが、ニトロベンゼン中では影響をうけないと考えられる。

Synthesis and Conformation of Cyclic Hexapeptide Cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂

木村俊作, 今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
3, 183~187 (昭56)

N置換アミノ酸だけから成る環状ヘキサペプチド cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ を合成し、その溶液中でのコンホメーションをNMRにより調べた。NMRの時間尺度で識別できる7種類のC₂対称コンホメーションが見出された。これはN置換ペプチド結合のシス/トランス異性化による。剛体球モデルに基づいて、許容されるC₂対称コンホメーションを計算した。NMRで検出されたあるコンホメーションは、計算では見つからなかった。この相違は、単結合回りの回転角について非対称なコンホメーションが、NMRの時間尺度に比べて素早い回転によって平均化していることを示している。これらの点より、cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂は大変柔軟な分子であると考えられる。

Interactions of Cyclic Hexapeptide Cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ with Small Molecules

木村俊作, 今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
3, 225~230 (昭56)

NMR, CDを用いて、環状ヘキサペプチド cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ と金属イオンやアンモニウムイオンとの相互作用を調べた。cyclo-(Pro-Sar-Sar)₂ は1つのコンホメーションに収束してLi⁺, K⁺, Ba²⁺, Cu²⁺と錯体を形成した。Li⁺錯体におけるcyclo-(Pro-Sar-Sar)₂のコンホメーションはCu²⁺錯体の場合と異なった。これらの事はcyclo-(Pro-Sar-Sar)₂のコンホメーションの柔軟性を示している。 α -アミノ酸エステル塩酸塩の添加によりcyclo-(Pro-Sar-Sar)₂のコンホメーションは変化し、また芳香族アミド相互作用が観測された。フリーのアミノ酸エステル塩酸塩とcyclo-(Pro-Sar-Sar)₂と錯体を形成したものとの交換速度は、 α -アミノ酸の性質によって異なることが見出された。

Stereoselectivity in the Nucleophilic Addition-Type Polymerization of α -Amino Acid N-carboxyanhydride Initiated by Diastereomeric Dipeptide Amines

大西博之, 橋本 豊, 今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
3, 327~333 (昭56)

ジペプチドアミンのジアステレオマー, $H-(R)-Phe-(S)-Phe-Mo$ と $H-(S)-Phe-(S)-Phe-Mo$ を合成し, NCA への求核付加反応における立体選択性を調べ, モノペプチドアミン $H-(S)-Phe-OEt$ と比較した。ニトロベンゼン中, $Phe\ NCA$ との反応において, どちらのジペプチドアミンもジペプチドアミンのN端側のユニットと反対の配置を持つNCA鏡像体とより良好に反応した。鏡像体NCAの選択性と立体選択性の程度は, $H-(S)-Phe-OEt$ で見出されたそれらとはほぼ同じであった。ジペプチドアミンの鏡像体選択性は, $N-Me\ Phe\ NCA$ との反応においても観測され, 立体選択性は $H-(S)-Phe-OEt$ に比べて $H-(R)-Phe-Mo$ の反応においてかなり大きな値が得られた。一方, $H-(S)-Phe-(S)-Phe-Mo$ の立体選択性は $H-(S)-Phe-OEt$ と余り異ならなかった。これらの実験事実は, $(RS)-Phe\ NCA$ のアミンによる重合における主生成物は交互共重合体であることを示している。しかし, この予測は実験的には確かめられていない。

Synthesis and Structure of Vinyl Polymer-Poly(α -amino acid) Graft Copolymers

今西幸男, 木村田恵子, 東村敏延
Polymer
22, 1407~1414 (昭56)

保護された脂肪族第1アミノ基を側鎖に持つビニル化合物, $N-(2-カルボベンジロキシアミノエチル)$ アクリルアミド(AEA)を合成し, ラジカル開始剤による単独重合を調べた。CAEAは, スチレン, 2-ビニルピリジン, アクリロニトリル, メチルメタクリレートのような大きなQ値を持つビニルモノマーと良好に共重合した。側鎖に少量の脂肪族第1アミノ基を含むビニルポリマーは, 少量のCAEAユニットを含むビニルポリマーをHBr/酢酸または H_2/Pd で処理して得られた。前者のポリマーを開始剤としてポリマー(幹)-ポリ(α -アミノ酸)(枝)グラフト共重合体を合成した。これらの共重合体を

透過型電子顕微鏡で調べることにより, ミクロ相分離によるドメイン構造の発達が観測された。

Synthesis of Polymers and Copolymers of $C-(N^E-AcrLys-Gly)$ and Interactions with Metal Ions in Solution

今西幸男, 木庭秀明
Polymer
22, 1548~1553 (昭56)

側鎖に環状ジペプチドを持つビニル化合物, $C-(N^E-AcrLys-Gly)$ を合成し, ラジカル開始剤を用いて重合した。ホモポリマーは, $Me_2SO, H_2O/Me_2SO, H_2O/HCONMe_2$ にのみ可溶であった。後者の溶媒中では最初透明な溶液が放置すると濁った。スチレンとの共重合体においては, スチレン分率の多いものは種々の有機溶媒に可溶であった。しかし, 共重合体の $HCONMe_2$ 溶液の換算粘度は稀釈と共に上昇した。 CH_2Cl_2 可溶な共重合体は, 水溶液中から $BaPi$ や $NaBPh_4$ を抽出し, ジオキサン中で膨潤させた共重合体ゲルは効率良く $NaBPh_4$ を結合した。金属塩の結合は, Ba^{2+} や Na^+ と環状ジペプチドとのイオン-双極子相互作用の結果と考えられる。しかし, 環状ジペプチドの分子協同作用によるイオン結合への高分子効果は定量的に評価されていない。

人工臓器用の医用高分子材料の開発

今西幸男
現代化学
122, 46~53 (昭56)

人工臓器も最近では随分と進歩し, そのおかげで命を救われる患者も多い。しかしまだ装置も大きく, 使用期間も短期に限られる。小型化と長期の使用には, 材料にさまざまなきびしい性能が要求される。本稿では, 生体にとって異物である合成高分子と血液, 生体との相互作用について考慮し, 抗凝血性高分子材料の開発のためのひとつのアプローチとして, ミクロ相分離型ブロック共重合体の分子設計について解説した。

親水性および疎水性セグメントから成る種々のブロック共重合体の抗血栓性に関する研究

今西幸男, 田中昌和, 熊木高志, 渡田隆一
京都大学日本化学繊維研究所講演集
38, 67~78 (昭56)

ビニル化合物と α -アミノ酸のブロック共重合体, ジ

メチルシロキサンと α -アミノ酸のブロック共重合体、セグメント化ポリアミノエーテルウレタン尿素を合成し、表面の性質や血液適合性について検討した。 $[\text{L-Glu}(\text{OBzl})]_{100}-(\text{ST})_m-[\text{L-Glu}(\text{OBzl})]_{100}$ のクロロホルム溶液から成膜したものは、相分離を起こしラメラ状の層状構造をとっており、吸着フィブリノーゲンのコンホメーション変化を起こさず、またそれぞれのホモポリマーよりも優れた抗血栓性を示した。 $[\text{Glu}(\text{OBzl})]_m-(\text{DMS})_n-[\text{Glu}(\text{OBzl})]_m$ の抗血栓性は、単独重合体よりも良好であった。セグメント化ポリアミノエーテルウレタン尿素を4級化し、更にヘパリン化してQ-PAEUU-Hを得た。ヘパリン吸着量に見合う量の水分が吸収され、ヘパリンが徐放されることが、優れた抗血栓性にとって必要と考えられる。

Solvolysis of Charged Active Esters of Carboxylic Acids with Cyclo(L- or D-Glu-L-His)

谷原正夫, 今西幸男
Int. J. Biol. Macromol.
4, 194~200 (昭57)

負電荷及び求核部位を持つ環状ジペプチド Cyclo(L- or D-Glu-L-His)を合成し、アルコール水溶液中でのカチオン性エステルの加水分解触媒作用を調べた。3-アシロキシー-N-トリメチルアニリウムイオダイド(Sn^+ , $n=2, 10$)と $\text{Cl}^{-1}\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOPh}(\text{NO}_2)$ の加水分解においては、良好な求核的触媒作用は観測されなかった。一方、 $\text{Gly-OPh}(\text{NO}_2) \cdot \text{HCl}$, $\text{Val-OPh}(\text{NO}_2) \cdot \text{HCl}$, $\text{Leu OPh}(\text{NO}_2) \cdot \text{HCl}$ の加水分解では、Cyclo(L-Glu-L-His)による大変良好な一般塩基型触媒作用が観測された。特に後者2個の基質について、Cyclo(L-Glu-L-His)はイミダゾールよりも優れた触媒作用を示したが、不斉選択性は観測されなかった。

Cyclo(D-Glu-L-His)は同条件下では殆んど不活性であった。水溶液中でのCyclo(L- or D-Glu-L-His)のコンホメーションを調べて、構造と触媒作用の関係を議論した。

Synthesis, Conformation, and Interactions with Small Molecules of Bis(Cyclic Dipeptides)

富安 寛, 木村俊作, 今西幸男
Helv. Chim. Acta
65, 775~784 (昭57)

Cyclo(Lys-Pro)Cyclo(Glu-Pro)と S, S' -bis[Cyclo(hemiCys-Pro)]を合成した。これらのビス(環状ジペプチド)は2個の環状ジペプチド部位の分子内協同作用によって、 Ba^{2+} , Na^+ と大変効率良く錯体を形成した(ビス効果)。Cyclo(Lys-Pro)Cyclo(Glu-Pro)は水溶液中で8-アニリノ-1-ナフタリンスルホル酸Na塩をスタッキングにより結合した。これらの錯形成の性質は2個の環状ジペプチド部分を結合している橋の性質によって制御できる。 S, S' -bis[Cyclo(hemiCys-Pro)]と金属イオンとの錯体の構造を、cd, nmr, ラマンを用いて調べた。

Solution Structure of Ionic Polymers and Their Catalysis

伊勢典夫
Makromol. Chem. Suppl.
5, 107~120 (昭56)

高分子電解質の希薄水溶液の小角X線散乱や小角中性子散乱測定を行うと小角領域に単一でブロードなピークが散乱曲線にあらわれる。重合度の異なる分別試料を混合した場合でも小角X線散乱に単一のピークが出現するのでこのピークは分子間の規則的配列に由来することが明白である。非常に多くの高分子電解質に対してこの高分子イオン間の規則性距離(2Dexp)が求められたがいずれも2Dexp値は高分子イオンが溶液全体に配列したと仮定した場合の距離(2Do)に比較して半分程度に小さい。すなわち溶液には規則構造を作った領域とバラバラに分布した領域とがあり二相構造性があることが判明した。またイオン間反応に対する高分子電解質の触媒作用とくに高圧力下での実験から高分子イオンには反応イオン種を強く脱水和する効果のあることがわかった。さらに高分子電解質溶液の構造性と触媒機能との関連性に関しても考察した。

"Catalytic" Effects of Electrically Charged Polymer Latices on Interionic Reactions

石渡 勉, 丸野 透, 大久保政芳
大久保恒夫, 伊勢典夫

J. Phys. Chem.
85, 47~50 (昭56)

スチレンとアクリル酸を共重合して得られたアニオン性の高分子ラテックスの触媒作用を調べた。調べた反応系は $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$ 間反応およびクリスタルバイオレットの OH^- イオンによる退色反応である。高分子ラテックスは両反応ともに減速させたが、前者の反応に対しては電荷数の多いラテックスほど減速効果が大い。後者の反応の場合には染料-ラテックス間の疎水性相互作用が重要であることが判明した。反応速度の温度および圧力依存性から得られた活性化エンタルピー、エントロピーおよび体積などの熱力学パラメータは高分子ラテックスが反応基質を強く脱水和していることを示している。そして高分子ラテックスの触媒作用は線状の高分子イオンのそれと本質的には同一であるが、ラテックスの場合には立体的な効果が生じる場合があることが明らかになった。

Role of Solvent in Polymer "Catalysis". Polyelectrolyte Catalysis in the Aquation of Tris(oxalato)cobaltate in Binary Mixtures of Water with Dimethylformamide or Dimethylsulfoxide

杉村睦之, 大久保恒夫, 伊勢典夫
Macromolecules
14, 124~127 (昭56)

$\text{Tris(oxalato)cobaltate, Co(C}_2\text{O}_4)_3^{3-}(\text{I}) \rightarrow \text{Co(C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}_2^- \rightarrow \text{products (Co}^{2+}, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O and CO}_2)$ なる反応に対する Poly(ethyleniminepropionate) の触媒作用を水+ジメチルホルムアミドおよび水+ジメチルスルホキシド溶媒中で調査した。有機溶媒分率の増加とともに反応の律速段階が I $\rightarrow$ II から II $\rightarrow$ product に移項することがわかった。これは有機溶媒分子による反応基質への強い脱水和作用にもとづく。この反応系に高分子が添加されると脱水和されていた基質が再び水和をうけて、反応が丁度水中で進行しているかの如き反応スキームに移項することが認められた。この高分子による水和効果をさらに蛍光, NMR, 光散乱測定により確かめた。

Role of Solvation and Desolvation in Polymer "Catalysis" III. The Influence of High Pressure on the Alkaline Fading Reactions of Triphenylmethane Dyes Catalyzed by Macroions.

丸野 透, 大久保恒夫, 伊勢典夫
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
85, 667~671 (昭56)

エチルバイオレットおよびクリスタルバイオレットのアルカリ退色反応におよぼす高分子電解質の触媒作用を高圧力下(1~3000 bar)で調査した。疎水性の異なるカチオン性およびアニオン性高分子の添加効果を詳細に調べた結果、高分子と基質間には疎水の相互作用が働き両者のまわりには水分子が“氷状構造”を形成することが推論された。そして反応速度の圧力依存性および温度依存性から得られる活性化体積と活性化エントロピーはともにこの疎水の相互作用を如実に反映するパラメータであることが明らかになった。

酵素触媒反応の圧力、温度依存性

— タンパク質分解酵素における水和水の役割 —

功力 滋, 福田光完, 伊勢典夫
日本化学繊維研究所講演集
38, 29~35 (昭56)

Serine Proteinase の一つである α -キモトリプシンおよび Metal Proteinase であるカルボキシペプチターゼ、さらに耐熱性の中性 Proteinase であるサーモライシンなどの酵素活性におよぼす圧力(1~3000 気圧)および温度の影響を詳細に検討した。 k_{cat} 、 K_m および K_i 値から得られる活性化体積はそれぞれ酵素や基質により系統的な変化を示し、酵素の結合部位と基質とに水和された水分子が酵素活性に重要な役割を果たしていることが明らかになった。

Micellar Microviscosity of Ionic Surfactants under High Pressure

エヌ・ジェー・ツーロー, 大久保恒夫
J. Amer. Chem. Soc.
103, 7224~7228 (昭56)

二、三のイオン性界面活性剤の炭化水素部の局所的な粘度の評価を、1, 3- α -dinaphthylpropane をプローブとして行った。また局所粘度の高圧力(1~3000 bar)依存性について検討した。いずれの活性剤も圧力

とともに粘度が増加した。たとえばセチルトリメチルアンモニウムクロライドは大気圧下で 27 cp であるが 2610 気圧下では 101 cp になる。局所粘度におよぼす NaCl などの塩類やアルコールの効果を高圧力下で調査した。またピレンのエキサимер形成をプローブとして用いる方法の限界についても考察した。ミセル内部の局所粘度と極性との関連について詳細に考察した。

Kinetic Analyses of Gegenion Binding in Polyelectrolyte Solution. Cationic Phosphorescence Probe and Polystyrene Sulfonate Anion System

大久保恒夫, エヌ・ジェー・ツロー
J. Phys. Chem.
85, 4034~4038 (昭 56)

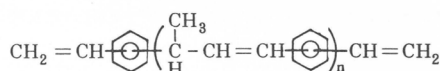
リン光プローブを逆イオンとして用いてポリスチレンスルホン酸アニオンと逆イオンとの会合, 解離速度を光化学的に決定した。プローブは *n*-(4-bromo-1-naphthoyl)-methyl (or pentyl, decyl) trimethyl ammonium bromide である。会合, 解離速度定数は 25℃でそれぞれ $6.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ および $3.7 \times 10^4 \text{ S}^{-1}$ であった。会合速度はいわゆる拡散律速度に等しいのでこの会合過程は逆イオンが高分子イオンの特定のサイトに結合するいわゆる "site-binding" ではなく "atmospheric binding" であると結論された。また会合速度定数や会合定数の高分子濃度依存性や NaCl 添加濃度依存性が高分子電解質溶液のマニング理論により説明されることが明らかになった。

Synthesis of Linear Poly(divinylbenzene) through Proton-Transfer Polyaddition by Oxo Acids

長谷川洋, 東村敏延
Macromolecules
13, 1350~1354 (昭 55)

ジビニルベンゼン (DVB) は, 一般に不溶の架橋ポリマーを生成し, 現在までに鎖状ポリマーの生成は報告されていない。本研究では *p*-, *m*-DVB を, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ や AcClO_4 のようなオキシ酸を触媒として無極性溶媒中, 室温以上の高温, 低モノマー濃度という条件で重合することにより, 架橋していない鎖状ポリマーを得た。このポリマーは芳香族, およびハロゲン化炭化水素に可溶であり, その構造は下記のように主鎖にトランスオレフィン, フェニル基を, そして両末端にビニル基を有して

いる。



ポリマーの分子量は, モノマー消費率とともに増加し, モノマー添加によりさらに増大した。そして, $10^2 \sim 10^4$ の範囲で制御できた。この DVB の鎖状重合は, 末端ビニルのプロトン化, 生成カルボカチオンの他のビニル基への付加, β -プロトンの脱離という一連の反応を繰り返す逐次機構であることが確認された。

Cationic Oligomerization of Anethole: Selective Synthesis of Dimers and Trimers

東村敏延, 日座 操
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
19, 1957~1966 (昭 56)

過塩素酸アセチルを触媒として, 無極性溶媒 (ベンゼン) 中, 高温 (70℃) でアネオールを反応させたところ, 鎖状不飽和二量体が 98% の収率で得られた。0℃では, 鎖状不飽和二量体とともに鎖状不飽和三量体が高収率で得られた。鎖状不飽和二量体の幾何構造について ^1H -NMR に及ぼす核オーバーハウザー効果を検討したところ, 過塩素酸アセチルによる 0℃の反応ではトランスアネオールから (E)-体が, シスアネオールから (Z)-体が生成することがわかった。一方, ハロゲン化金属 (BF_3OEt_2) による, 極性溶媒 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 中, 70℃での反応では環状二量体, 環状三量体が高収率で得られ, 四量体以上の高分子量オリゴマーはほとんど生成しなかった。生成オリゴマーの構造に及ぼす触媒の影響は, 生長炭素カチオンと対イオンの相互作用により説明された。

Monomer-Isomerization Oligomerization of Methylenecyclohexane and Methylenecyclopentane by Acidic Catalysts

東村敏延, 相根敏裕, 長谷川洋
Polymer J.
13, 487~492 (昭 56)

オキシ酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) あるいはオキシ酸誘導体 (AcClO_4) により, ベンゼン中でメチレンシクロヘキサン (MCH) およびメチレンシクロペンタン (MCP) の反応を行った。その結果, 定量的に異性化が起こり,

それぞれ1-メチルシクロヘキセンおよび1-メチルシクロペンテンになり、この異性化モノマーが続いて反応し、二量体を主成分とする油状オリゴマーを生成した。

一方、MCH、MCPをハロゲン化金属(AlEtCl_2)を触媒として反応させたところ、ほとんど異性化せず二〜五量体のオリゴマーが生成した。 BF_3OEt_2 や SnCl_4 は、触媒として $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ と AlEtCl_2 の中間の性質を示した。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 AlEtCl_2 を触媒にして得られた二量体の構造を ^1H NMRで調べた。オキソ酸による生成物は生長に先立ってモノマー異性化を起こしていることが確かめられた(モノマー異性化オリゴメリゼーション)。これは、オキソ酸から生じた対イオンは炭素カチオンと強く相互作用するため、プロトン化したMCH、MCPからプロトン脱離がおこるためとして説明された。

Cationic Oligomerization of p-Hydroxystyrene: Selective Preparation of Linear Styrene Dimers with Functional Groups

東村敏延, 日座 操
Polymer J.
13, 563~568(昭56)

本報では、多官能性オリゴマーであるp-ヒドロキシ、p-アセトキシ、p-ヒドロキシ-m-メトキシスチレン(p-HOS_t, p-AcOS_t, p-HO-m-MeOS_t)の鎖状不飽和オリゴマーの選択的合成を行った。p-AcOS_tの鎖状不飽和二量体は、オキソ酸及びその誘導体($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, AcClO_4)を触媒としてBz中、70℃で選択的に合成できた。p-AcOS_tの三量体、四量体も触媒や反応条件を選ぶことによって高収率で得られた。p-HOS_tの単独重合から直接は得られないp-HOS_tのオリゴマーは、p-AcOS_tのオリゴマーをアルカリ加水分解することにより定量的に得られた。この結果より、反応性オリゴマーとして興味が持たれる不飽和な主鎖を持つ多官能性フェノールの合成が可能になった。リグニンに構造的に関連のあるp-HO-m-MeOS_tからもヨウ素や $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ を触媒に使うことにより、高収率で鎖状不飽和二量体を得られた。

Alkylation of Aromatic Hydrocarbons with Divinylbenzene by Solid Polymeric Oxo Acids

長谷川洋, 東村敏延
Polymer J.
13, 915~917(昭56)

固体高分子オキソ酸(ナフィオン-H及びアンバーリスト15)は、70℃あるいは120℃でのジビニルベンゼン($m/p=70/30$)による芳香族炭化水素(トルエン及びm-キシレン)のアルキル化の触媒として非常に有効であった。この反応により、生成物としてビス(1-アリールエチル)ベンゼン、 $\text{Ar}-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Ar}$ [$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (p-), **IIa**; $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (p, o-), **IIb**]が得られた。種々の酸性触媒のうち、ナフィオン-Hは最大の収率(43% **IIa**, 62% **IIb**)をあげ、アンバーリスト15はやや効果が劣った(55% **IIb**)。また、これらの固体酸は、対応する可溶性のオキソ酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 及びp- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)より高い収率をあげた。一方、ハロゲン化金属触媒(BF_3OEt_2)は、アルキル化生成物を痕跡程度しか与えなかった。

ナフィオン-Hを触媒とした場合、反応温度が高い程、また、ジビニルベンゼンの濃度が低い程、**IIb**の収率が高くなった。m-キシレン/m-ジビニルベンゼン/ナフィオン-H/120℃の系では、**IIb**を選択的(約80%)に得ることができた。

Cationic Oligomerization of Unsaturated Dimers of Styrene and p-Methylstyrene

沢本光男, 東村敏延
Macromolecules
14, 467~471(昭56)

スチレンおよびp-メチルスチレンの不飽和二量体を1,2-ジクロロエタン中、50または70℃で $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{CH}_3\text{COCIO}_4$ と反応させ、三量体および四量体を主成分として得た。 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ はスチレン二量体に対しては触媒として不活性であった。二量体から三量体が生成したことは、中間体の二量体カチオンが解重合することを示している。このような解重合過程はスチレン類の重合では従来無視されてきたものである。 ^1H および ^{13}C -NMRによる構造解析から、生成した三量体分画は主として環状異性体(構造決定済み)から成り、他に少量の不飽和異性体も含むことがわかった。四量体

分画も主成分は環状末端をもち、四量体の生成量は出発二量体の濃度が低いほど、また溶媒の極性が大きいほど増大した(最大約60重量%)。以上から、二量体カチオンの解重合を考慮した反応機構を提出した。

Polymerization of Symmetrical Dialkylacetylenes (3-Hexyne, 4-Octyne, and 5-Decyne) by $WCl_6 \cdot Ph_4Sn$ and $MoCl_5 \cdot Ph_4Sn$

増田俊夫, 桑根良典, 東村敏延
Polymer J.
13, 301~303 (昭56)

$WCl_6 \cdot Ph_4Sn$ (1:1) 触媒による3-ヘキシンの重合を検討したところ、メタノール不溶性ポリマーが70-100%の収率で得られた。 $MoCl_5 \cdot Ph_4Sn$ の活性はより低かった(ポリマー収率約15%)。3-ヘキシンの重合は、 $Fe(acac)_3 \cdot 3Et_3Al$ や $Ti(OnBu)_4 \cdot 4Et_3Al$ のようなチーグラ型触媒では全くおこらなかった。4-オクチンや5-デシンは、3-ヘキシンより反応性が低い、 $WCl_6 \cdot Ph_4Sn$ により重合した。生成したポリ(ジアルキルアセチレン)は白色の粉末で、大部分(70-90%)は不溶であった。ポリマーの元素分析値は計算値に一致した。赤外および 1H 核磁気共鳴スペクトルにより、生成ポリマーは $\left[CR=CR\right]_n$ ($R=Et, n-Pr, n-Bu$) という構造を有することが明らかにされた。

Asymmetric Reduction of Poly-(isopropenyl methyl ketone) via Rhodium(I)-Catalyzed Hydrosilylation

川井道生, 増田俊夫
Polymer J.
13, 573~577 (昭56)

ポリ(イソプロペニルメチルケトン)の、ヒドロシリル化を経由する不斉還元により新規光学活性ポリマー、ポリ(3-メチル-3-ブテン-2-オール)が得られた。ヒドロシリル化反応はジフェニルシランをシリル化剤、不斉ホスフィン配位子を含有するロジウム(I)錯体を触媒として行った。生成ポリマーの旋光度に及ぼす反応条件の影響を詳細に検討した。最も高い比旋光度($[\alpha]_D^{20}$)は+18.4°で、この値は1,4-ジオキサン中、30℃でヒドロシリル化することにより達成された。一方、ピナコロン(単量体類似ケトン)やイソプロピルケトンとスチレンとの1:1コポリマーは負の小さな旋

光度(約-3°)を示すアルコールを生成した。

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Poly(alkyl Propenyl ether) and Model Compounds. 2. Calculation of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance

松崎 啓, 森井久行, 井上直樹
金井太一, 藤原 譲, 東村敏延
Macromolecules
14, 1008~1012 (昭56)

ポリ(アルキルプロペニルエーテル)の立体構造を明らかにするため、ポリ(エチルプロペニルエーテル)、3,5-ジメチル-4-メトキシヘプタンおよびいくつかのモデル化合物を合成し、局所相互作用モデルによりその立体配座を分析した。ポリマーとそのモデル化合物の ^{13}C NMRの化学シフトは γ 効果から説明された。この γ 効果の係数を、種々の溶媒中での3-メチルペンタン-2,4-ジオールの化学シフトの実測値が計算値と合うように決定した。 $BF_3 \cdot OEt_2$ を触媒として得られるポリ(エチルプロペニルエーテル)の構造は、トランスモノマーの場合、スレオ、メソ体、シスモノマーの場合、スレオ、メソおよびラセミ体であることが確立された。

Stereochemistry of a Model Reaction for the Propagation Reaction in the Cationic Polymerization of Alkyl Propenyl Ethers

松岡 啓, 森井久行, 井上直樹
金井太一, 東村敏延
Makromol. Chem.
182, 2421~2427 (昭56)

プロペニルエーテルのカチオン重合のモデル反応として、アルキルプロペニルエーテルへのアセタール付加の立体化学を検討した。アセタール付加物のジアステロマーは、類似の構造をもったモデル物質を用いて同定した。二重結合の開裂とモノマー付加の様式について検討した。その結果、二重結合の開裂は、主としてスレオ開裂であり、エチルプロペニルエーテルの幾何構造には依存しないことが明らかとなった。一方、モノマー付加の様式はモノマーの幾何構造に依存した。

Solubility of Non-Polar Polymers in Microemulsions. I. Solubility of Oligomers

Leong M. Gan, Chwee Har Chew
Stig E. Friberg, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
19, 1585~1587 (昭56)

スチレンとスチレン二量体(1,3-ジフェニル-1-ブテン)ではマイクロエマルジョンとしての溶解性に大きな違いのあることを見出した。これら2つの化合物の溶解領域(水/油マイクロエマルジョン領域)を30℃で水-ペンタノール/スチレン系(1/1, ω/ω), 水-ドデシル硫酸ナトリウム/スチレン系(1/1, ω/ω)およびスチレン二量体を用いた対応する系について比較した。スチレンの代りにスチレン二量体を用いた場合、溶解領域は80%減少し、水の最大量は29%から11%に減少した。スチレン二量体でさえこのように溶解性が著しく減少することより、空間的な制限(排除体積効果)がよく知られている無極性ポリマーによるマイクロエマルジョンの不安定化の唯一の機構ではないこと、より微妙な分子相互作用が存在することなどが結論された。

医療用エマルジョン

筏 義人
高分子加工
30, 378~383 (昭56)
426 429

医療のために、最近、しばしば用いられるようになったエマルジョンを、(1)基礎的研究における利用(タンパク質の吸着、細胞の食作用、細胞のラベルと分離)、(2)診断用ラテックス、(3)エマルジョン型人工血液、の三項目に大きく分類し、それぞれについて、現状、問題点、展望などを概説した。

生体分解性高分子

筏 義人
高分子加工
30, 208~219 (昭56)
255 261

最近、注目をひいている医用高分子のうちの生体内分解吸収性高分子を大別した。そしてその中から、現在、最も詳しく研究の行われているポリラクチドについて解説した。すなわち、ラクチドの開環重合、ポリラクチドの物理化学的性質と構造、ポリラクチドの加水分解性、およびその医学への応用(縫合糸、骨接合用材料、薬剤徐放システム、人工臓、人工血管など)について現状を

概説した。

Blood Compatibility of Hydrophilic Polymers

筏 義人, 岩田博夫, 堀井文敬, 松永忠与
谷口雅彦, 鈴木昌和, 滝 和郎, 山形 専
米川泰弘, 半田 肇
J. Biomed. Mater. Res.
15, 697~718 (昭56)

PVA, ビニルアルコール-エチレン共重合体、水溶性高分子鎖を表面グラフトしたポリエチレンなどの血液親和性を研究した。表面構造の解析には主として流動電位測定を利用した。また、血漿タンパク質の吸着も材料と水との界面構造を知るために測定した。材料表面の血液親和性は、血小板粘着、新鮮血の材料表面における凝固、および高分子チューブをラットの頸動脈に吻合したときの開存性、などに関する結果に基づいて評価した。その結果、水に接触したときに表面に非イオン性の散漫層をもつような材料は、優れた血液親和性を示すことが明らかとなった。このような材料は、pHの広い範囲にわたってゼータ電位はゼロに近く、タンパク質の吸着も血小板の粘着もきわめて起こりにくかった。

Experimental Studies in Nonsuture End-to-side Microvascular Anastomosis

山形 専, L. P. カーター, 半田 肇, 米川泰弘
滝 和郎, 筏 義人, 岩田博夫
Neurologia medico-chirurgica
21, 701~708 (昭56)

開存率が高く、そして速やかにかつ容易に血管を吻合できる技術が開発されたならば、微小径血管外科に大きく寄与するはずである。そこでわれわれは、側一端吻合に利用できるT字型内筒を部分アセチル化PVAから作成し、それとシアノ系瞬間接着剤とを組合せることによって非縫合的に微小血管を吻合することを試みた。血液に接触すると短時間に溶解する内筒は、アセチル化度と重合度の異なる二種類の部分アセチル化PVAから作成した。吻合はラットの総頸動脈を用いて行い、血管吻合後2週間および3ヶ月の開存率を調べた。われわれの試作した内筒を用いると血管吻合は容易に行うことができ、約8分間以内に吻合は修了した。開存率はいずれも90%以上であった。

Detachable Balloon Catheter Systems for Embolization of Cerebrovascular Lesions

滝 和郎, 半田 肇, 米川泰弘, 山形 専
三宅英則, 松田 功, 半田譲二, 岩田博夫
鈴木昌和, 筏 義人
Neurologia Medico-chirurgica
21, 709~719 (昭56)

頭蓋内血管障害の閉塞治療に用いるための離脱型バルーンカテーテルを開発した。カテーテル先端からバルーンの離脱は、次の二つの方法、すなわち、(1) ビニルアルコール-エチレン共重合体チューブからなるバルーンとカテーテルとの接合部をねじり切る方法、あるいは(2) PVA チューブからなるバルーンとカテーテルとの接合部を電線で巻き、そこへ高周波電流を通じたときに発生するジュール熱によって接合部を切断する方法によって行った。いずれの方法による場合も、X線造影剤を含む重合硬化性モノマー液体（主成分はメタクリル酸2-ヒドロキシエチル）でバルーンを膨らませ、液体が硬化してから膨張バルーンをカテーテルから離脱した。現在までに脳動脈瘤および脳動静脈奇形の8名の患者に対して閉塞治療を行った。その結果、われわれの試作した離脱型バルーンカテーテルは、今後、閉塞治療の一方法として重要な手技になると思われる結果が得られた。

Dispersive Component of Surface Free Energy of Hydrophilic Polymers

松永忠与, 筏 義人
J. Coll. Interface Sci.
84, 8~13 (昭56)

セルロース、PVA および PMMA に対して表面自由エネルギーの分散力成分 γ_s^d と極性液体Wとの非分散力相互作用 I_{sw}^n とを測定した。W との分散力相互作用 I_{sw}^d に対して $(\gamma_s^d \gamma_w^d)^{1/2}$ を等価としたところ、 γ_s^d として30 (セルロース)、29 (PVA)、37 (PMMA) という値 (単位は $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$) が得られた。この値は用いたWの種類に無関係であり、 I_{sw}^d に対しては幾何平均則が成立することを示唆している。それに反し、 I_{sw}^n に対しては幾何平均則は成立せず、むしろ、最近、Fowkesらの提出した半理論式のほうがよく適用できる傾向が認められた。

Synthesis of Polymers with Terminal Functional Groups by Radiation Polymerization

筏 義人, 三田共栄, 岩田博夫, 長岡 聡
Radiat. Phys. Chem.
18, 1149~1160 (昭56)

末端に官能基をもつビニル重合体を放射線重合を利用して合成した。そのために官能基をもつ低分子化合物をモノマーに添加して放射線重合を行った。用いたモノマーは酢酸ビニル (VAc) とスチレンであり、添加物は塩化アセチル (AC)、塩化トリクロロアセチル (TCAC) および四塩化炭素 (CCl_4) である。スチレンをACあるいはTCACの存在下で放射線重合すると、いずれも末端に塩化アシル基をもつポリスチレンが得られた。また、 CCl_4 -VAc 混合系に放射線で照射したところ、末端に CCl_3 基をもつPVAcが合成できた。実測した末端基含量と重合速度とから、重合体末端への添加物のくみ込みの機構を推定した。

Interaction of Blood with Radiation-grafted Materials

筏 義人, 鈴木昌和, 谷口雅彦, 岩田博夫
滝 和郎, 三宅英則, 米川泰弘, 半田 肇
Radiat. Phys. Chem.
18, 1207~1216 (昭56)

PVAとポリエチレン (PE) チューブの表面を抗血栓性化する目的でアクリルアミド (AAm) の放射線グラフト重合を行った。空気中前照射したPVAにAAmをグラフト重合したところ、チューブのサイズも含水率も大きく増大し、グラフト重合がチューブの表面のみでなく内部にも進行していることがわかった。真空中前照射法によって高密度PEにAAmをグラフトしたときにも同様の結果が得られた。ところが、低密度PEにおいてはサイズも重量も変化せず、表面のみが親水化された。次に空気中前照射法によってAAmをグラフト重合したところ、いずれのPEの場合も、サイズも重量も変化せず、水によく濡れるという結果のみが得られた。従ってこの場合には予期通りの表面グラフト重合が進行していると考えられる。これらの表面グラフトPEの抗血栓性をラットの頸動脈にそのチューブを吻合して調べたところ、未グラフトPEよりグラフトPEははるかに優れた抗血栓性を示すことが明らかとなった。

Feasibility of the Light Scattering Method to Characterize Composition Heterogeneities of Copolymers

田中 猛, 尾本 充, 稲垣 博
Makromol. Chem.
182, 2889~2904 (昭56)

共重合体の組成分布を解析する手段としての光散乱法の可能性に関し、特に等屈折率溶媒、すなわち共重合体の平均屈折率増分 $\bar{n}$ がゼロとなる溶媒を用いる方法を詳細に検討した。等屈折率系では、溶媒の熱力学的性質にかかわらず、Zimm プロットの濃度依存性が極めて小さく、また、 $\bar{n}$ 値の誤差に由来する組成分布パラメータ Q の誤差も $\bar{n}$ がゼロの時最小となる。この二点の理由で、等屈折率溶媒を用いることにより、従来得られなかった高い精度で Q を決定することができる。スチレン-メタクリル酸メチル系共重合体を用いた実験により、上記の予測が実証された。

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：メタクリル酸メチルを供試する場合の共重合開始点

多賀 透, 稲垣 博
繊維学会誌
37, T-516~T-522 (昭56)

鉍酸無添加の状態では $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{NH}_4$ を開始剤として用い、還元性末端基 C_1-C_2 グリコールが酸化されているセルロース試料に対するメタクリル酸メチルのグラフト共重合を行った。 C_1-C_2 グリコールの欠如は共重合反応を阻止するにはいたらず、グラフト率を低下させることがわかった。この結果は C_1-C_2 および C_2-C_3 の両グリコールがグラフト開始点として作用すること、ならびに C_2-C_3 グリコールの機能は C_1-C_2 グリコールのそれに比べて劣っていることを示唆している。他方、セルロースとセリウム(IV)イオン間でのレドックス反応が進行しがたい条件下でセルロース・マトリックス内に多量のメタクリル酸メチル単重合体の生成することが認められたが、その機構について明確にすることはできなかった。以上の研究において、生成したグラフト枝分子と単重合体を識別定量する手段として薄層クロマトグラフィーが適用された。

Gel Filtration Studies of Methylene Blue-Heparin Interactions in Aqueous Solution

門倉 暁, 宮本武明, 稲垣 博
Biopolymers
20, 1113~1122 (昭56)

水溶液中におけるヘパリン(Hep)とカチオン性染料メチレンブルー(MB)との相互作用の研究にゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法の適用を試みた。GPC法では溶出液中に含まれる全低分子リガンド濃度を定量することができれば、系の相互作用パラメーターを求めることが可能である。MBはメタクロマジー現象を示すため、その濃度を正確に測定することは非常に困難であるが、本研究では溶出液中のMBをベンジルアルコールで抽出することにより、溶出液中の全MB濃度を紫外吸収法により正確に測定できることを見出した。CPC実験は溶出液として0.005 M 酢酸緩衝液を用い、Sephadex LH-20 ゲルカラムで行った。得られた結合等温線をSchwarzのモデルを用いて解析した結果、Hep-MB系は発熱系で、協同効果の非常に強い系であることがわかった。

ゲル濾過による羊毛ケラチン成分タンパク質-銅イオン間相互作用の研究

門倉 暁, 伊藤 啓, 宮本武明, 稲垣 博
高分子論文集
38, 419~425 (昭56)

種々の可溶性羊毛ケラチンと2価銅イオンとの錯生成反応をゲル濾過法を用いて詳細に検討した。試料としてシスチン残基にカルボキシメチル、 α 、 β -ジカルボキシエチル、アミノエチル、およびスルホン酸基を導入した4種類の誘導体を調製した。ゲル濾過実験はSephadex G-25 ゲルカラムを使用し、溶出液に0.05 M 酢酸緩衝液を用い、pH 4.5~6.5の範囲で行った。結合等温線は系のpHのみならず試料タンパク質間で非常に異なり、導入された置換基の影響を強く受けることがわかった。結合等温線から錯体の結合定数およびケラチンタンパク質の結合サイト数の算出はケラチンタンパク質中の結合サイト群を結合定数の大きい強いサイト群と小さい弱いサイト群の2種類に大別して行い、それぞれの結合パラメータを求めた。ケラチンタンパク質に導入されたアミノ基は非常に強いサイト群として作用するのに反し、カルボキシ基は比較的弱いサイト群を形成することがわ

かった。

羊毛ケラチン Low-sulfur 成分タンパク質 膜の延伸および熱処理に伴う構造変化

坂部 寛, 宮本武明, 稲垣 博
繊維学会誌
37, 273~278 (昭56)

羊毛ケラチンの主成分である Low-sulfur 成分タンパク質膜の延伸および熱処理に伴う構造変化をX線回折法を用いて検討した。Low-sulfur 成分タンパク質のS-カルボキシメチル化誘導体(SCMKA)を還元羊毛ケラチンから調製し, その水およびギ酸溶液からキャスト膜を調製した。SCMKA 膜の荷重-伸長率曲線を種々のアルコール水溶液中で検討した結果, 70%エチルアルコール中ではいずれの膜も羊毛繊維に類似の荷重-伸長率曲線を示し, 約300%まで延伸することが可能であった。この場合, 延伸100%までの領域では coiled-coil α -helix 構造の配向が起り, 200%まで延伸することにより配向した β 構造が発現することがわかった。これらの結果を荷重-伸長率曲線と対比して考察し, また, 熱処理に伴う構造変化を検討した結果, β 構造の発現には水分子が重要な役割を演じていることが明らかとなった。

Conformation of Linear Polyethylene in 1-Chloronaphthalene: Light Scattering Characterization of Polymers. IV.

鈴木秀松, 村岡雅一郎, 稲垣 博
J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.
19, 189~196 (昭56)

NBS 1475 リニアールポリエチレンについて, 1-クロロナフタリン中135および115℃にて光散乱測定を行い, 重量平均分子量, 第2ビリアル係数 A_2 およびZ-平均慣性半径を決定した。これらの結果を用いて評価された A_2 に対する浸入関係の値より, この系を解析した。測定された A_2 の値はかなり大きい, それにもかかわらず排除体積効果は比較的小さい, という知見が得られた。このような挙動は半屈曲性高分子のそれに類似するようにみえる。光散乱測定より決定される特性比は粘度測定より得られている文献値, 6.7のはば2倍となった。この差異は非すぬけにおける Flory の粘度パラメータの理論値を実験値と比較することにより説明された。

Critical Solution Temperatures in Cellulose Diacetate - Acetone Solutions

鈴木秀松, 大野吉三, 上出健二, 宮崎幸雄
熱測定
8, 67~70 (昭56)

二酢酸セルロース(置換度2.46)のアセトン溶液の熱力学的性質を研究するため, 広い温度範囲にわたって溶液の安定性を試験した。これらの溶液は約170℃という高温で二相に分離し, 下限臨界共溶温度が決定できた。他方, 低温度域では相分離はおこらなかった。この事実は文献にみられる同様な二酢酸セルロースについての結果と一致しない。観察された現象を説明する, 一つの理論的考察が与えられた。

Isotropic and Anisotropic Scattering from Polyethylene during Crystallization

鈴木秀松, 村岡雅一郎, 梶原亮爾
Eur. Polym. J.
17, 491~496 (昭56)

大きな分子の光学的異方性を光散乱により決定する, 一つの方法が詳細に考察された。この方法は, p-キシレン中で等温結晶化するリニアールポリエチレンに対して実際に適用された。生成するポリエチレン結晶は0.4-0.6の光学的異方性をもった薄い円板として特徴づけられた。

A theory of pseudo cross-link

1. Viscosity of Polymers in molten states and in concentrated solution

古川淳二
Polymer Bulletin
7, 23~30 (昭57)

固体および濃厚溶液のポリマーは互にからみあっている, 粘性流動はこのからみあいを解いて起る。からみあいを 1 cm^3 当り, ν , 全セグメントを N とすると ν は重合度 n_0 の3乗に比例することが理論的に導かれ, 粘度は3.5乗に比例する。このとき弾性率は一定で 10^6 ダイン/cm² になるが弾性に寄与する網目はサイズの大きい網目 ν_B で流動抵抗は ν_B を単位として $(\nu/\nu_B)^{3.5}$ に比例することがわかった。

濃厚溶液では濃度の2乗に比例するが、溶媒和の大きい溶剤は擬網目をほどく作用が強く濃度の2乗以上に比例する。

スターポリマーでは分子量を枝の数でわった還元分子量の3.5乗に比例する。棒状分子では分子形状の変化ができないので、からみ合いは少なく分子量の1乗に比例する。

A theory of pseudo cross-link 2. Transitions and relaxation spectra

古川淳二
Polymer Bulletin
7, 31~37 (昭57)

擬網目理論に基づいて弾性の温度スペクトルを求めた。この理論では網目生成速度は鎖の重合度、従って網目の逆数の3乗に比例し、これより平衡定数の $1/4$ 乗に比例する。この生成自由エネルギーが $1/4$ の網目と共存する、従ってサイズの異なる大小網目が共存し、これが各温度、各時間で消滅する。その分布は $-CH_2-$ の網目を最小単位とするとその4倍から16倍まで存在するがそれ以上はない。即ち、それ以上の網目は $(CH_2)_{64}$ の網目の締めつけによるが、そのような網目は存在しない。網目間の鎖の重合度で 10^9 になるからである。多重網目がラテラル方向にできると結晶やガラス点を与える。融点は網目の転移点の2倍、ガラス化温度の $3/2$ 倍となる。

応力緩和スペクトルは、弾性と緩和時間の対数プロットは直線となりその勾配は約 $-1/2$ となる。この式をガラス転移点まで拡大すると同一弾性率を示す温度と緩和時間の関係が得られるが、WLFの式とはほぼ一致する。

高温処理による古タイヤゴムの化学再生

古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫
案西司朗, 藤井吉彦, 藤田寛治, 柴田慶三
日本ゴム協会誌
54, 230~234 (昭56)

バンバリーミキサー及びブラベンダーを用いて古タイヤゴム粉を $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の高温で化学再生する際の再生剤の探索、得られた可塑化ゴム並びに再加硫物の特性について検討した。バンバリーミキサー法における再生剤としてはジフェニルヒドラジン、チオフェノールあるいはジメチルスルホンとフェニルヒドラジンの組み合わせが、また、ブラベンダー法ではp-トルエンスルフィン酸、トリフェニルホスフィン、四級アンモニウム塩、フ

ェノール系老化防止剤がそれぞれ優れていた。これらの再生剤を用いて得られた再加硫ゴムの引張特性は、ロール再生法のものよりも若干低下する傾向が認められた。したがって、高温での機械化学再生法では、その機構が酸化分解型によって進行するものと推察された。

オイルパン法による古タイヤゴムの化学再生

古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫
案西司朗, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三
日本ゴム協会誌
54, 235~242 (昭56)

オイルパン法による乗用車古タイヤゴム粉の再生において、再生剤及び再生用油の種類、温度などの再生条件が再生ゴム並びに再加硫ゴムの特性に与える影響について検討した。再生ゴムのムーニー粘度及び加硫ゴムの網目分解率に対しては、温度効果が大きく 130°C よりも 150°C で処理したもののほうがムーニー粘度が低く、網目分解率が高いことがわかった。再加硫ゴムの引張強さ及び伸びに対しては、再生剤あるいは再生用油の種類の影響が大きい。再生剤としては、ジキシリルジスルフィドよりもチオール・アミン併用系、再生用油としては、テトラリンよりもクマロンあるいはジペンテンをそれぞれ使用した場合に比較的に優れた物性の再加硫ゴムが得られることがわかった。

網目分解法による古タイヤゴムの化学再生

古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫
案西司朗, 渡部洋児, 藤田寛治, 柴田慶三
日本ゴム協会誌
54, 295~303 (昭56)

各種チオール及びアミン化合物を添加した溶液中に加硫ゴムを浸せし、膨潤させた状態で網目を選択的に分解して再生する方法について検討した。この方法によって得られる再生ゴム加硫物の物性は、直接ロール機を用いて機械化学的に再生したものよりも優れていることが期待されたが、逆にむしろ劣る結果が得られた。このような網目分解反応を主としたモデル的な再生実験を行った結果、ゴム粉の網目を溶媒中で膨潤させた状態で分解するためにゾル分とカーボングルの分離が起こり、両者とも分岐しているためにその後のロール混練りによっても元の均一な構造に戻り得ないことに原因があると推察された。

A Practical Method for Correcting Astigmatism in a High-Voltage Electron Microscope

磯田正二, 小原正義, 辻 正樹, 片山健一
Jpn. J. Appl. Phys.
20, 2437~2438 (昭56)

高分解能電子顕微鏡の性能向上により, 原子オーダーで解像された電子顕微鏡像の撮影が可能になってきて, 電子顕微鏡の対物レンズの非点収差の補正を精密に行う必要がでてきた。特に, 高分解能である高圧電子顕微鏡では蛍光板上での通常の補正が困難なこともあり, 何らかの手段での補正方法を開発する必要があった。

本方法は, 薄い非晶性膜(カーボンやゲルマニウム)の高分解能電子顕微鏡像の光学変換を行い, transfer function を測定することで非点量を求め, あらかじめ決定しておいた電子顕微鏡の非点補正用コイルの特性から, 非点補正を行うものである。この方法の特徴としては, 目的の試料の近くで, 十分な精度で, 技術的熟練を必要とせずに補正ができるという点にある。

電子顕微鏡による高分子鎖の直接観察

磯田正二, 辻 正樹, 小原正義, 河口昭義, 片山健一
日本化学繊維研究所講演集
38, 21~27 (昭56)

電子顕微鏡の性能の向上により分子や原子まで解像された高分解能電子顕微鏡像が得られるようになった。高分子については, 従来一次元の格子像が得られてはいたが, 個々の高分子鎖を解像できるまでには至っていなかった。

比較的電子線照射に強い poly-p-xylylene の β 型単結晶について JEM-500 型電子顕微鏡で初めて一本一本の高分子鎖を解像することができた。電子顕微鏡画像中のノイズを光学的処理を行って除去することで, 結晶中の分子鎖の配列が明瞭に示され, 未知であったこの β 型結晶の単位胞($a=b=2.052\text{nm}$, $c=0.655\text{nm}$, $\gamma=120^\circ$)中の分子配置を決定できた。また, この結果を基にして電子回折強度, X線回折強度より最小二乗法で構造の精密化を行った。

Crystal Structure of trans Polyacetylene

島村 薫, F. E. Karasz, J. A. Hirsch,
J. C. W. Chien
Makromol. Chem., Rapid Commun.
2, 473~480 (昭56)

電子顕微鏡用グリッドに直接アセチレンを重ねし, 熱処理してトランス型ポリアセチレンに異性化した後電子回折を行った。局部的に配向した束状フィブリルの回折像から推定される結晶単位胞は $a=7.32\text{\AA}$, $b=4.24\text{\AA}$, $c=2.46\text{\AA}$ の斜方晶で, 単位胞中には2ケのアセチレンが存在し, 共役 π 結合からなるジクザゲ面は a 軸と約24度の角度で配向している。分子鎖は c 軸に平行でこれはまたフィブリルにも平行である。

Microstructural Study of As-Extruded and Heat-Treated Ribbons of Poly(p-Phenylene Benzobisthiazole)

J. R. Minter, 島村 薫, E. L. Thomas
J. Mater. Sci.
16, 3303~3308 (昭56)

液晶より押し出し成形されたポリパラフェニレンベンズビスチアゾール(PBT)フィルムは Kevlar と同程度またはそれ以上に優れた力学的性質を示す。また電子線照射に対しても非常に強い。押し出し凝固させたままでも分子鎖は一軸方向に配向するが横方向の微結晶の巾は $20\text{\AA}$ 程度と小さい。熱処理すると回折像における赤道反射は鋭くなり, 電顕暗視野像から得られた微結晶巾は増大し $150\text{\AA}$ 程度となり力学的性質もさらに向上する。しかし試料中には押し出し方向に沿って伸びたボイドが多数存在するし, 結晶内でも分子鎖間で互いにシフトした乱れた特異な構造を持っている。

Hydroxypropylcellulose, a Thermotropic Liquid Crystal: Characteristics and Structure Development in Continuous Extrusion and Melt Spinning

島村 薫, J. L. White, J. F. F. Fellers
J. Appl. Polym. Sci.
26, 2165~2180 (昭56)

ヒドロキシプロピルセルロースを加熱すると $150\sim 200^\circ\text{C}$ の間でサーモトロピック液晶を形成することが偏光顕微鏡観察からわかった。この液晶のレオロジー特性の測定から, この系は懸濁液の粘弾性と類似した性

質を示すこと、また複屈折率の測定から剪断変形停止後も分子鎖の配向に緩和が生じないことが明らかとなった。押し出し成形して得られたフィラメントは著しいスキン-コア構造を示し、これはレザバー、ダイ中で形成される流動下での特異な構造に帰因していることがわかった。

Application of the Optical Transform to the Electron Diffraction Pattern of Polyethylene Single Crystal

河口昭義
Polymer
22, 753~761(昭57)

パターン合成を基にして、ポリエチレン単結晶の電子線回折図を光学変換することにより、結晶内でのポリエチレン鎖のジグザグ平面が結晶b軸と成す角度(setting angle)を決定した。この方法による原構造の再現性を次の二つの方法で確認した; (1)構造の明確な2次元結晶モデルをつくり、その光学回折図を光学的に逆変換する方法、(2)モデル格子をもとに計算機を用いて電子回折図を求め、それを光学変換する方法。また、実際の電子線回折を得るとき、およびその解釈上問題となる点、試料の電子線損傷、多重散乱、多重反射等を検討した。その結果、原子間ベクトルの方向に関しては、ここに採用した光学変換法は信頼できることがわかった。事実、得られた結果の正当性を、X線回折法によって確かめた。

Polymorphism in Lamellar Single Crystals in Nylon 11

河口昭義, 井川時実, 藤原裕男
田淵 基, 物延一男
J. Macromol. Sci., -Phys.
B20(1), 1~20 (昭57)

溶液から結晶化したナイロン11の板状結晶の結晶構造を研究し、三つの結晶変態の在ることを解明した。I型の結晶は、diol系の溶媒から得られ、ナイロン66、6・10と類似の三斜晶である。II型の結晶は、5%の蟻酸を含む水溶液から得られ、その結晶構造はナイロン6の α 型構造と非常によく似た単斜晶である。その単位格子の大きさは、 $a=9.75 \text{ \AA}$, $b=15.0 \text{ \AA}$ (分子鎖軸), $c=8.02 \text{ \AA}$, $\beta=65^\circ$ である。III型の結晶は、水およびトリエチレングリコールから得られる。この結晶構造はナイロン6の γ 型構造と類似した擬六方形で、その単位格子は $a=9.48 \text{ \AA}$, $b=29.4 \text{ \AA}$ (分子鎖軸), $c=4.51 \text{ \AA}$, $p=118.5 \text{ \AA}$

Radiation-Induced Phase Transition of Paraffins

河口昭義, 磯田正二, 小原正義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
59, 284~292(昭57)

500 kVで加速した電子線で各種パラフィンを照射したとき、照射量 $1.5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ で $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$, $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ は三斜晶形から斜方晶形に、また $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$, $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$, $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ は単斜晶形から斜方晶形に転移する。照射によって格子欠陥が生じ、結晶内により多くの歪みエネルギーが発生し、それを収容すべくよりエネルギーの高い相に転移するものである。また、パラフィンは混晶を形成するとき、相転移を起す。 $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ と $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ と $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$ の二成分の混合物を溶液から結晶化させたとき、 $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$ の含率10モル%になったときに、不安定な斜方晶形が現れる。このことは、 $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ が分子鎖10本당りに1個の異成分を含むと、三斜晶形から斜方晶形に転移することを示す。上の二つの転移現象から、結晶を構成している10本당りに1個の格子欠陥が導入されれば、転移が起きることを明らかにした。

Electrochemical and Conformational Study of the Interactions of Fibrinogen with Acidic Polysaccharides

佐藤弘子, 中西英二, 中島章夫
Int. J. Biol. Macromol.
3, 66~70(昭56)

ヘパリンの抗血栓性に関連して、フィブリノーゲンと酸性多糖類との相互作用について研究した。ヘパリンは電荷密度が高いにかかわらず、フィブリノーゲンとの高分子電解質複合体を濁度法、アクリジンオレンジとのメタクロマジー、円二色性、粘度測定によって検出することができなかった。しかしヘパリンと同程度の電荷密度を持つ硫酸化セルロースおよびデキストラン硫酸は、フィブリノーゲンと高分子電解質複合体の沈澱を形成した。その差異は使用したヘパリンが比較的低重合度であること、並びにヘパリン独特の溶液中の分子構造によると思われる。

Microheterophase Structure,
Permeability, and Biocompatibility
of A-B-A Tri-Block Copolymer
Membranes Composed of Poly(γ -ethyl
L-glutamate) as the A Component and
Polybutadiene as the B Component

陳 觀文, 佐藤弘子, 林 寿郎, 久後行平
野色泰晴, 中島章夫
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
59, 267~283 (昭56)

A成分がポリ- γ -エチル-L-グルタメート, および
B成分がポリブタジエンよりなるA-B-A型ブロック
共重合体EBEを合成した。種々のA成分含量のブロッ
ク共重合体のマイクロ相分離構造は, ポリ- γ -ベンジル
-L-グルタメートやポリ- γ -メチル-L-グルタメ
ートのブロック共重合体の場合に比べ, 明瞭な電顕写真
が得られなかった。それはエステル部分のベンジル基や
メチル基よりもエチル基の方が, ポリブタジエンと相溶
性がよいためと考えられる。EBEブロック共重合体膜
の水透過性を成分に関して考察し, またEBE膜が生体
適合性のよいことを見出した。

Kinetic Study on the Initial Stage
of the Fibrinogen-Fibrin Conversion
by Turbidimetry

佐藤弘子, 中西英二, 中島章夫
Colloid & Polym. Sci.
259, 1246~1248 (昭56)

トロンビンによりフィブリノーゲンが加水分解され,
フィブリンに転換してゆく初期過程を濁度変化を観察す
ることにより速度論的に解析した。著者らの実験条件と
はほぼ同一実験条件での, トロンビンによるフィブリノー
ゲン加水分解反応のミカエリス定数よりも若干小さい定
数を濁度測定による本測定法で得た。この方法は半経験
的方法ではあるがフィブリノーゲン-フィブリン転換初
期反応の解析に利用することが可能と考えられる。

Structure and Properties of A-B-A
Tri-Block Copolymer Membranes
Consisting of Poly(γ -benzyl
L-glutamate) as the A-Component and
Poly(tetramethyleneoxide) as the
B-Component

林 寿郎, 陳 觀文, 中島章夫
Rep. Prog. Polym. Phys. Japan
24, 575~578 (昭56)

親水性ドメインと疎水性ドメインとから成るマイクロ相
構造を形成するA-B-A型ブロック共重合体を合成し,
膜の高次構造と力学的性質について実験的考察を行った。
ここでは, ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート(A)成
分と, より親水性の高いとされるポリテトラメチレンオ
キシド(B)との組み合わせについて, まずA-B-A型ブ
ロック共重合体を合成後, 超遠心により平均分子量を推
定し, 旋光分散からA-B-A型の対称型三元ブロック
鎖であることを確認した。次いで, 種々の組み合わせから
なる溶媒系からキャスト膜を生成し, 膜の高次構造およ
び力学的性質に及ぼすキャスト条件の影響について, X
線広角回折図およびテンシロン引張り試験より実験的
に評価した。その結果, 膜の力学的性質は, 部分的に分
子間水素結合を形成することによりかなり増大すること
が示された。

Synthesis and Molecular Characteri-
zation of A-B-A Tri-Block Copolymers
Composed of Poly(γ -ethyl L-glutamate)
as the A-Component and Polybutadiene
as the B-Component

陳 觀文, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.
13, 433~442 (昭56)

ポリ- γ -エチル-L-グルタメート(A)とポリブタ
ジエン(B)とから成るA-B-A型ブロック共重合体を
合成し, その分子特性を評価した。原料モノマーである
 γ -エチル-L-グルタメートはL-グルタミン酸のエ
チルエステル化反応により合成した。ポリペプチド鎖の
分子形態は, 円偏光二色性, 旋光分散および赤外吸収ス
ペクトルより, 膜中の高次構造はX線広角回折図より考
察した。さらに, 膜中でのマイクロ相構造に対するモデル
的な評価として, 動的粘弾性測定によりモジュラス温度
分散挙動を検討し, 高柳らの二相等価モデルを用いて分
散相の状態について実験的考察を行った。

ポリアミノ酸ブロック共重合体の組織構造と物性

林 寿郎, 陳 観文, 久後行平, 中島章夫
日本化学繊維研究所講演集
38, 37~48 (昭56)

ポリ- α -メチルグルタメート (A) を一成分とし, ポリブタジエン (B) あるいはポリテトラメチレンオキシド (B) との A-B-A ブロックの共重合体を合成し, そのマイクロ不均一相の形成と組織構造について検討を加えた。さらに, キャスト膜の高次構造と膜の力学的性質, 水透過特性との相関性を実験的に評価した。一方, ブロック膜の表面特性について, XPS 測定を行うことにより, 膜表面におけるマイクロ構造の発現様式および表面組成がバルク組成と異なることを明らかにした。最後にブロック共重合体膜の血液適合性を実験的に評価するため, 人間の全血を用いて in-vitro 法で, 血液凝固時間, 反応活性度および残存血小板の定量を行い, ブロック共重合体膜がシリコンと同程度の効果を示すことを明らかとした。

Thermodynamic Study on Charge-Induced Helix-Coil Transition of Ionizable Polypeptide. 1. Free Energy of Helix-Coil Transition

木寺昭紀, 中島章夫
Macromolecules
14, 635~640 (昭56)

側鎖に解離基を有するポリペプチドの荷電誘起ヘリックス-コイル転移を, 電位差滴定によって得られる転移の非静電的自由エネルギー ΔF° によって議論した。単独重合体と共重合体についての ΔF° をヘリックス-コイル転移の統計熱力学理論に基づいた分配関数によって評価した。それによると, 残基あたりの転移の自由エネルギー変化 $\Delta F^\circ/N$ は, ジム-ブラッグのパラメーター s , σ , 重合度 N , 共重合体の場合は更に, 組成, 配列分布, の関数となり, $\Delta F^\circ/N$ は必ずしもアミノ酸残基に固有のヘリックスの安定性を反映しているとは言いがたく, それ故 $\Delta F^\circ/N$ が s のみによって決まるとする従来の方法は誤った結果を導く可能性があることがわかった。

Thermodynamic Study on Charge-Induced Helix-Coil Transition of Ionizable Polypeptide. 2. Potentiometric Titration of Poly (L-glutamic acid) and Copolypeptides of L-Glutamic Acid with L-Alanine or L-Valine

木寺昭紀, 中島章夫
Macromolecules
14, 640~645 (昭56)

0.1N 添加塩水溶液における, ポリ L-グルタミン酸と L-グルタミン酸を主成分とし L-アラニン又は L-バリンを含むランダム共重合体の電荷誘起ヘリックス-コイル転移について研究した。L-グルタミン酸, L-アラニン, L-バリンのジム-ブラッグの s パラメーターを, 前報で提出した理論と, ポアソン-ボルツマン式の数値解及び新たに定義したジム-ライスの s' パラメーターを用いることによって決定した。L-グルタミン酸と L-アラニンの s 値は, 温度誘起ヘリックス-コイル転移によって決定された値とよい一致を示したが, L-バリンの s 値は大きな相違を示した。その相違は, むしろ L-バリンの特殊性に帰せられる。

Van der Waals-like Equations of State. I. Application to Pure Liquids

藤沢幸一, 塩見友雄, 浜田文将, 中島章夫
Polymer Journal
13, 993~1002 (昭56)

著者らによって新しく提案された式 (FHN 式) を含む 6 個の状態方程式の n -アルカン液体に対する適用性を相応状態原理の観点から検討した。Van der Waals 型の配位エネルギーを加えた剛体球の状態方程式の中では, 著者らの FHN 式が熱力学量の実験値を最も良く再現し, この式によって計算された特性パラメーターは, ほとんど温度に依存しない。Flory の式も, また同様に良い結果を与える。他の式は, 理論値と実験値との一致は良くない。剛体球に対する状態方程式が Lennard-Jones (m, n) ポテンシャルと組み合わせられたときは, Thiele の式が他の式より良い結果を与えた。さらに, Van der Waals 型の配位エネルギーを加えた Flory の式および FHN 式を純液体高分子および n -アルカン以外の低分子液体に適用して比較した。その結果, 比容および熱圧力係数の実験値との一致は, FHN 式の方が

Flory の式より良好であった。また FHN 式は液体高分子の体積の圧力依存性に対しても、より満足の結果を与える。

Van der Waals-like Equations of State. II. Application to n-Alkane Mixtures and Poly(dimethylsiloxane) Solutions

藤沢幸一, 塩見友雄, 浜田文将
中島章夫, 李 璋雨
Polymer Journal
13, 1003~1008 (昭56)

前報で提出された FHN 式を n-アルカン同族体の混合物に適用してみた。温度に独立な特性パラメーターを使って、FHN 式から得られた過剰エンタルピー、過剰体積および化学ポテンシャルは、温度に依存する特性パラメーターを使って、Flory の式から得られたものとはほぼ同じであった。種々のポリジメチルシロキサン溶液について、相互作用パラメーター χ および過剰体積 V_E を、FHN 式を含み 6 個の状態方程式を使って計算で求め、実験値と比較したところ、何れの式も実験値と計算値との一致は良くなかった。したがって、ポリジメチルシロキサン-溶媒系での熱力学的パラメーターの実験値と計算値との不一致は、状態方程式の不適合にあるのではなく、混合法則に問題があると考えられる。

Conformation Study of Poly(γ -methyl-L-glutamate) in Helicogenic Solvents by Small-Angle X-Ray Scattering

石室良孝, 山口三郎, 浜田文将, 中島章夫
Biopolymers
20, 2499~2508 (昭56)

ポリ- γ -メチル-L-グルタマート (PMLG) の m-クレゾールおよびピリジン溶液中での X 線小角散乱を測定し、単位長さあたりの分子量 M_q および断面の回転半径 $\langle S_q^2 \rangle^{1/2}$ を求めた。得られた M_q の値から、これらの溶媒中では、PMLG の分子形態は α -ヘリックスであることがわかった。また $\langle S_q^2 \rangle^{1/2}$ に関する計算から、これらの溶媒中では、PMLG の側鎖に接近していると思われる。これらの溶媒中での PMLG の $\langle S_q^2 \rangle^{1/2}$ は、ほとんど差がないが、小角散乱曲線の外側 (中角部分) の解析から、側鎖の形態は溶媒に依存することがわかった。

高分子系での電子励起エネルギーの移動とエキサイマー形成

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
日本化学繊維研究所講演集
38, 1~14 (昭56)

高分子系における電子励起エネルギーの緩和過程、特にエキサイマー形成過程を、ビニルナフタレン-スチレン共重合体を試料として用い、速度論的に解析した。高分子系のエネルギー緩和過程を特徴づけるものは、高分子場内に存在する多数のクロモファー間で起る励起エネルギーの移動と、分子鎖のミクロブラウン運動によるエキサイマー形成である。前者のエネルギー移動は、高分子鎖の分子構造上の相違に由来する緩和過程の相違を均一化し、さらに分子内においてエキサイマー形成効率のより高い部位へ励起エネルギーを流入させる効果をもつことがわかった。

Kinetic Studies on Intramolecular Excimer Formation in Dinaphthylalkanes

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn.
54, 35~40 (昭56)

種々のジナフチルアルカンを合成し、分子内エキサイマー形成過程を調べた。すべての光物理過程の速度定数を時間分割測定によりもとめた結果、分子構造によりエキサイマー形成速度が大きく変化することがわかった。特に 2,4-ジナフチルペンタンのメソ体では $7.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ という速い速度が観測されたが、異性体のラセミ体ではその十分の一の速度であった。このことは、芳香族ビニル系高分子におけるエキサイマー形成が、主にアイソタクチック連鎖で起ることを示している。

Kinetic Analysis of Excimer Emission of Vinyl naphthalene-Styrene Copolymers

伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則
Polymer J.
13, 791~802 (昭56)

ポリビニルナフタレン及びスチレンとの共重合体、さらにそのモデル化合物の光発光特性を詳細に調べた。励起エネルギーの移動を含む速度式を用いて、モノマー発光、エキサイマー発光の動力学的解析を行ったところ、

観測結果と良い一致を示した。高分子系での重要な速度定数として、エネルギー移動の速度 $k_t = 3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、またエキサイマー形成速度として $k_{21} = 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ が得られた。この結果は速いエネルギー移動が励起モノマー状態を消光し、効率の良いエキサイマー形成をもたらすことを示している。

Radiation-induced Cationic Dimerization and Polymerization of Styrene in Methylene Chloride Solution. I

後藤哲哉, 山本雅英, 西島安則
J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.
19, 1047~1060 (昭56)

スチレンの塊状と塩化メチレン溶液における放射線カチオン重合の開始機構を研究した。放射線の照射は、スチレンの重合体のみならず二量体をも生成することが見出され、主な二量体は、トランス-1,2-ジフェニルシクロブタン、1-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1-フェニル-1,2-ジヒドロナフタレンと同定された。二量体の構造と二量化反応の様子は、光誘起EDA系におけるそれらと同様であり、二量化反応はカチオンの過程を経て起こることが明らかとなった。この様に、生成物分析の手法により、放射線カチオン重合の開始種であるとこれまで考えられて来た結合型二量体カチオンラジカル (Bonded Dimer Cation Radical) が実際に重合系中に生成されることを実験的に明らかにすることが出来た。重合体の分子量分布の二峰性から、カチオン重合とラジカル重合が同時に進行し、ラジカル重合はカチオンラジカル種ではなくラジカル種により開始されることも示された。

Cation-radical Transfer: Transfer Efficiency in Photosensitized Isomerization Reactions

後藤哲哉, 加藤三紀彦, 山本雅英,
西島安則
J. Chem. Soc., Chem. Commun.
90~91 (昭56)

エキサイプレックスを経由して生成させた種々の芳香族カチオンラジカル (S^+) から 1,2-ジフェニルシクロブタン類 (R) へのカチオンラジカル移動の効率を、シクロブタン類の異性化反応量子効率 (Φ) を測定することにより研究した。 Φ は、カチオンラジカル移動が発熱的領域では S のイオン化量子効率 (Φ_{ion}) で近似され、吸熱

的領域では極限関係式: $\Phi \propto \Phi_{ion} \exp(-\Delta G/RT)$ に従って顕著に減少することが見出された。ここで自由エネルギー変化 ΔG は S と R の半波酸化電位から計算した。得られた結果は、カチオンラジカル移動の効率が発熱的領域では S^+ と R の相互拡散速度により、また吸熱的領域ではカチオンラジカル移動 (電子移動) 速度そのもので律速されることを示している。上記異性化反応量子効率の解析結果に対応して、ルビーレーザー分光法により吸熱的領域での遅いカチオンラジカル移動速度を直接に観測することが出来た。

Enhanced Phosphorescence in Intramolecular Exciplex Systems

波多野義比古, 山本雅英, 西島安則
Chem. Phys. Lett.
77, 299~303 (昭56)

分子内エキサイプレックス発光を示す一連の化合物: (カルバゾール) - $(CH_2)_n$ - (テレフタル酸メチルエステル) ($n=1 \sim 10$) の燐光挙動を 77 K 剛体溶媒中で調べた。カルバゾール基の燐光は、分子内電子移動による蛍光消光と対応して増大する。この $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差速度の増大の機構を検討した。

Photoconductivity of High Polymers (II) Photoconductivity of Polyvinylcarbazole with Some Dopants Having Carbazole Residues

堤 直人, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 399~402 (昭56)

N-エチルカルバゾール (EtCz) とトランス-1,2-ビスカルバジルシクロブタン (CB) をそれぞれポリビニルカルバゾール (PVCz) に添加した系の光電導性について調べた。EtCz 添加系では、ドリフト移動度は EtCz のモル比 0.4 まではほぼ一定であるが、分散パラメータ α 値はモル比 0.2 までは一定であり、それ以上のモル比では値が小さくなる。すなわち、PVCz フィルムに分散した EtCz はキャリアのホッピングサイトとして働き、ドリフト移動度は変化しなかったが、キャリアの輸送が分散性を帯びてくる。CB 添加系では、ドリフト移動度、 α 値共にモル比 0.1 までは一定であり、CB はキャリアの移動に影響を与えない。集積電荷量は EtCz 添加系ではモル比 0.2 までは一定であるが、少量の CB 添加で減少していく。これらの結果は、CB が

PVCz フィルム中で励起子の移動のトラップとして働くが、EtCzの多量の添加はPVCz フィルムの内部構造を乱すが、光電導性にはあまり影響を与えないことを示すものと思われる。

Infrared Emission from High Polymers (VI)

藤本徳治, 鎌田 晃, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 467~468(昭56)

Hg-Cd-Te 赤外検知器を備えた赤外発光分光光度計を試作し高分子固体の赤外発光特性を調べた。

異なった温度において測定された、ポリスチレンフィルムの赤外発光スペクトルが記載されている。各々の赤外発光モードの発光強度の対数と試料の絶対温度の逆数の間には直線関係が見出された。その勾配から各モードについて発光の活性化エネルギーを算出した。その結果、①活性化エネルギーは発光エネルギーとは一般的には一致しない。②急冷試料は高い活性化エネルギーを有すること等が見出された。

Studies on the Rotational and Translational Molecular Motions in Concentrated Polymer Solutions (II) Time Resolving Measurement of Rotational Diffusion of 3-Butylperylene in Concentrated Polystyrene Solutions

広田勘治, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 469~472(昭56)

ポリスチレン濃厚溶液中における3-ブチルペリレンの回転拡散を時間分割蛍光偏光度の測定により研究した。用いたポリスチレンの分子量は2200, 4000, 17500である。

偏光度の緩和曲線には分子量依存性があり、ナノ秒域の遅い成分と、それ以下の速い成分とが含まれ、その各々を分子の異方性回転拡散(D_X , D_Y)による寄与として解析した。両者の比, D_X/D_Y は均一溶媒中より高分子溶液中の方が大きく、これは高分子鎖とペリレン分子との相互作用が回転の異方性を促進している結果と考えられた。

Studies on the Rotational and Translational Molecular Motions in Concentrated Polymer Solutions (III) Translational Diffusion of Pyrene in Concentrated Polystyrene Solutions

広田勘治, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 473~476(昭56)

高分子濃厚溶液中における低分子の並進拡散速度をピレン分子のエキサイマー形成を用いて調べ、回転拡散速度と比較した。

ポリスチレン濃厚溶液中におけるピレン分子の並進拡散は測定した濃度及び温度範囲で高分子の分子量に依存しなかった。また拡散速度の活性化エネルギーは高分子濃度40%以上の領域で急に増加することが観測された。並進拡散と回転拡散の相違は、分子量8000以下のオリゴマー領域で現われた。このことは並進拡散の方が高分子鎖の重なりによるミクロな環境を反映し易いことを示している。

Intramolecular End-to-End Excimer Formation in Polystyrene Solutions

金谷利治, 丸田将幸, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 477~480(昭56)

ポリスチレン濃厚溶液(溶媒ベンゼン)中の分子鎖の挙動を調べるため、分子内エキサイマー発光プローブ $\text{Py}-\text{CH}_2\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_2-\text{Py}$ (Pyはピレンル基で $n=1, 22$ のものをプローブとして使用)を用いて、分子内エキサイマー形成速度 k_a および解離速度 k_d をポリスチレン濃度 $[\text{PSt}]$ の関数として測定した。 k_d は $[\text{PSt}]$ の増加と共に減少するが、約25Wt% (C_d^*)を境に更に大きい勾配で減少する。この C_d^* の上下でPStとプローブとの動的相互作用の程度あるいは性質が変化するものと考えた。また、 k_d は約10Wt%の $[\text{PSt}]$ まで減少し、それ以上の濃度では一定になった。 k_d はPStとプローブとの間の静的相互作用をあらわしており、その程度あるいは性質が約10Wt% (C_s^*)で変化するものと考えた。

Photophysical Processes of Triplet Excitation Energy in Vinyl naphthalene-Styrene Copolymers

伊藤紳三郎, 西野 聡, 山本雅英
西島安則

Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 481~484 (昭56).

ビニルナフタレン-スチレン共重合体の77K 剛体溶媒中における遅延発光を光子計数法を用いて測定した。得られたリン光, 遅延蛍光のスペクトルと減衰曲線は, 高分子系での三重項励起状態について次のような知見を与えた。1) 三重項励起エネルギーは数ミリ秒の時間内に多くのクロモファーの間を移動している。2) 移動可能な励起エネルギーは, クロモファー間の相互作用で形成されたトラップサイトに捕捉されるため, 大半のリン光はこのトラップサイトからの発光である。

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

西尾嘉之, 小野木禎彦, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 485~488 (昭56)

高分子固体の内部構造を分子配向と分子運動をとおし理解するため, 架橋天然ゴム皮膜中での蛍光性プローブの分子配向および分子運動を蛍光偏光法により研究した。この目的のために使われた蛍光性プローブはスチルベン誘導体の分子であり, 構造上の異方性も光物理学的異方性も共に高い分子であった。測定した蛍光偏光成分強度から, 分子配向因子および分子運動因子を解析し, 延伸過程中, 緩和過程中および熱処理中のそれぞれの因子を試料の引張り応力と対比させて報告した。そして, 分子配向と配向緩和機構を分子の運動性を尺度として説明を行った。架橋天然ゴム皮膜中の蛍光性分子の配向挙動と分子運動性は引張り応力と密接な関係にあることが明らかとなった。また, 本報告では, 配向試料中において分子の動き易さの異方性についても論じられている。

Intermolecular Excimer Formation in Liposomal Bilayer System

佐野裕章, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
24, 699~702 (昭56)

卵黄レシチンリポソーム系における, ピレン及びその誘導体をプローブとした分子間エキシマー形成をもとに, 環境効果を検討した。

モノマー発光の振動構造の解析により, プローブが可溶化された部位の極性は, テトラヒドロフランのそれに近いことが示された。エキシマー形成速度定数は, アニオン基を有するピレン誘導体の方が, 非イオン性のプローブより小さかった。室温以上において, 前者の活性化エネルギーは5.5 kcal/mol であり, 後者のそれは9 kcal/mol であった。この結果は, 微視的な可溶化部位の差を反映しているものと考えられた。約15℃において, 蛍光量子収率, 蛍光寿命の温度依存性が変化し, 何らかの相転位がこの温度で生じることがわかった。すべてのプローブにおいてリポソーム相と水相間の平衡定数が, 蛍光減衰曲線の解析より決定され, この値を各プローブのリポソーム相と水相間における自由エネルギー変化をもとにして説明した。

The Path of Chemical Reactions — The IRC Approach

福井謙一
Acc. Chem. Res.
14, 363~368 (昭56)

極限的反応座標 (IRC) の概念を用いて, 化学反応の経路を理論に定式化した。化学反応の本性を "reaction ergodography", ポテンシャル障壁の形, 同位体効果, 力の解析, 軌道相互作用理論と結びつけて議論した。反応系の運動エネルギーの一般式も導出した。内部座標を用いてIRCを表現すると, 配位空間のセル構造についての議論が可能になるとともに, セル間を移動する反応の絶対速度を求めることが可能であることを示した。

Interaction Frontier Orbitals

福井謙一, 古賀伸明, 藤本 博
J. Am. Chem. Soc.
103, 196~197 (昭56)

局在化軌道を求める新しい方法を提唱した。この方法を用いると, 化学反応において非局在化相互作用に関与

する分子の領域が、一義的に定義できることを、いくつかの簡単な例について示した。

A Coupled Fragment Molecular Orbital Method for Interacting Systems

藤本 博, 古賀伸明, 福井謙一
J. Am. Chem. Soc.
103, 7452~7457 (昭56)

軌道概念を用いて分子間相互作用を簡潔に表現する方法を提唱した。この方法によれば、摂動理論における軌道相互作用と軌道混合の考えが自動的に含まれ、しかも、その結果を反応領域に局在化した混成分子軌道として図示することができる。これらの混成分子軌道は、反応経路に沿っておこる結合生成を明快に表現するために、軌道対をつくるように定められ、軌道対の中の1つあるいは数個によって、化学相互作用にあずかる分子の領域が定義される。ここに求めた混成分子軌道は、フロンティア軌道の基礎を与えるものであることが明らかにされた。

A Theoretical Study on the Stability of the CH_3NN Radical and Its Decomposition Path

山下晃一, 上ノ山周, 山邊時雄, 福井謙一
Chem. Phys. Lett.
83, 78~82 (昭56)

CH_3NN ラジカルの構造と安定性、及びその分解経路に関する非経験的 SCF 計算を行った。このラジカルの安定性と分裂化における振動構造の寄与を強調した。これらの結果を CH_3CO ラジカルにおけるものと比較検討した。

IRC Approach to Chemical Dynamics: Toward Mode-Selective Chemical Reactions

山下晃一, 山邊時雄, 福井謙一
Chem. Phys. Lett.
84, 123~126 (昭56)

ホルムアルデヒドの異性化及び分裂に関して、その遷移状態から出発して、極限的反応座標の漸近的挙動に對する、非経験的分子軌道計算を行った。

Electronic Structure of Doped Polyacetylene — Mechanism of Isomerization from Cis to Trans Form

山邊時雄, 赤木和夫, 白川英樹 (筑波大)
大関勝久, 福井謙一
Chemica Scripta
17, 157~158 (昭56)

電子受容体によるドーピングにおいておこる電子移動過程に対する新しいモデルを提示した。シス体の場合、ドーピングされた2つの炭素原子の間のシス結合はトランス-シソイド型をとり、2つの単結合の回りに容易に回転しうることが考察された。この考察により、シス型からトランス型への異性化が十分に説明できる。

高分子電解質複合体触媒による水の光分解

清水剛夫, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
38, 83~101 (昭56)

高分子イオン場の効果を利用した高分子ルテニウム錯体とそれによる水の光分解の基礎的研究ならびに、一連のイオン性ポルフィリン金属錯体を光増感剤にメタノールを電子供与体とする水の光分解による水素生成を明らかにした。現在、この系は紫外光を必要とするが、電子のキャリアーや白金コロイドのようなレドックス触媒を必要としない極めて単純な新規な水の光分解系である。この水素生成系における効率向上を目的に、(1)光合成器官の光増感色素のモデルとして、face-to-face型のイオン性ポルフィリン会合体 (2)水の局所的解離の考えられるポリイオンコンプレックス場、の2つを利用した水の光分解反応による水素の生成を検討した結果、水素生成効率向上をみた。

Syntheses of Ruthenium (II)-Poly (4-vinylpyridine) Complexes and Their Spectroscopic Studies

清水剛夫, 伊崎寛正, 赤井保夫, 彌田智一
Polymer J.
13, 889~895 (昭56)

Ru(II) -ポリ(4-ビニルピリジン)として、高分子1配位体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PVP})(\text{py})]^{2+}$ と2配位型 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PVP})_2]^{2+}$ を合成し、低分子配位体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ と比較した。6配位高分子型錯体は、分子間錯形成のため、溶媒に不溶であったが、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PVP})(\text{py})]^{2+}$ は水に可溶であった。

この最大吸収波長は低分子配位体に比較して、10 nm の bathochromie シフトを示した。発光スペクトルでも同様の bathochromie 効果を示した。Ru(II) 高分錯体の発光強度は、低分子体のそれよりも小さかった。また、発光寿命もそれぞれ異なっていた。これより、2 つの錯体のエネルギー移動の特徴が考察された。

Active Transport and Selective Transport of Alkali Metal Ions through Poly(3-vinyl-1, 4-butyrolactone-co-acrylonitrile) Membrane

清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸
川勝健二郎

Macromolecules
14, 170~175 (昭56)

含ラクトンポリマーであるコポリ(3-ビニル-1, 4-ブチロラクトン-アクリロニトリル)を合成し、その膜を用いて、アルカリ金属イオンの能動的ならびに選択的輸送を行った。アルカリ金属イオンの能動的輸送は、プロトンの移動によって駆動される。アルカリ金属イオンの選択性は、固定されたキャリアーのアルカリ金属イオンとの相互作用と膜の親水性または疎水性に支配されることが明らかになった。

Synthesis of Poly 3-(4-Vinylphenoxy) phthalide-co-acrylonitrile and the Selective Transport Properties of Its Membranes

清水剛夫, 吉川正和, 大谷文章
Macromolecules
14, 506~509 (昭56)

新規なラクトンのビニル誘導体である3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド(1)を合成した。これとアクリロニトリル(2)をラジカル共重合させて、共重合体を得た。共重合体のシーケンス分布は、 ^{13}C mmr で明らかにした。共重合反応は、ペナルチメントモデルで進行することを明らかにした。45℃におけるラジカル反応性比は、 $r_1 = 0.23$, $r_1' = 0.41$, $r_2 = 0.08$, $r_2' = 0.08$ であった。ラジカル反応性とフロンティア電子密度を計算して求めた。実験結果と合致する。この共重合体の膜は、アルカリ金属イオンを選択的に透過させた。この選択性は、開環したフタリド分率に依存することが電気透析法で明らかになった。ラクトンの開環率の低い膜は、

Li^+ を K^+ や Na^+ から効率的に分けることができる。

Radical Reactivities of Vinyl Compounds Bearing Five-Membered Lactone

清水剛夫, 吉川正和
Polymer J.
13, 985~987 (昭56)

5員環ラクトンは、化学反応性に富み機能性ポリマーの機能基として有用である。各種の5員環ラクトンのビニル誘導体、2-ビニル-1,4-ブチロラクトン(1)、3-ビニル-1,4-ブチロラクトン(2)、4-ビニル-1,4-ブチロラクトン(3)、3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド(4)と、典型的なラジカル共単量体であるアクリロニトリル(5)とのラジカル共重合性を理論的ならびに実験的に求めた。このうち、2-ビニル-1,4-ブチロラクトン(1)は、まだ合成されていないのでその反応性について理論的予測を行った。

Uridine Oligonucleotide Synthesis by the Reaction of Uridine with Tri-(imidazol-1-yl) phosphine

清水剛夫, 山名一成, 中道喜久美
村上 章
J. Chem. Soc. Perkin I
2294~2298 (昭56)

ウリジンオリゴリボヌクレオチドをトリ(イミダゾール-1-イル)ホスフィンを用いて合成した。この反応は2つの反応過程を含む:(i)ウリジンとトリ(イミダゾール-1-イル)ホスフィンの60分以内の反応、(ii)生成したホスファイト型縮合体とヨウ素水の *in situ* 反応(10分)。6量体までのオリゴウリジル酸がこの反応によって得られる。標準的な反応条件として、-78℃で、ウリジンとホスフィンの比が1:1.5が例示できる。生成オリゴウリジル酸のリン酸ジエステル結合は、5'-3'と5'-2'の2つであるが、これは(ii)の開環酸化過程で決定する。金属イオンや他のオリゴヌクレオチドなどが、この開環酸化過程の鋳型分子としてリン酸ジエステル結合の様式に影響を与える。

Synthesis of Oligoribonucleotide
by the Reaction of Nucleoside
with Tri-(imidazolyl-(1))
phosphine

清水剛夫, 山名一成, 村上 章
Nucleic Acids Res.
8-9, 183~186 (昭56)

非保護ヌクレオシドとトリ(イミダゾール-1-イル)ホスフィンの重縮合で, オリゴリボヌクレオチドが高収率で得られた。得られるオリゴリボヌクレオチドのリン酸ジエステル結合は, アデノシン, シトシン, ウリジンのどの場合にも, 中間体であるホスファイト結合をもったオリゴマーのリン部分の開環酸化過程で選択できることが示された。

A Rapid Synthesis of Oligoadenylic
Acid by Polycondensation

清水剛夫, 山名一成, 村上 章
Nucleic Acids Res.
8-10, 177~180 (昭56)

オリゴアデニル酸の合成法のスクリーニングを行った。とくに, 非細胞系タンパク合成における強い抑制作用をもつことが最近発見された2'-5'結合のオリゴアデニル酸の合成に焦点を絞って検討が行われた。このオリゴアデニル酸は, トリ(イミダゾール-(1))ホスフィンをリン酸化剤として, N-ベンゾイルアデノシンの重縮合によって合成されることが明らかにされた。A2'p 5'A, A2'p 5'A 2'p 5'A, A2'p 5'A 2'p 5'A p がそれぞれ3.8%, 6.9%, 8.0%の収率で得られた。この方法は2-5Aの迅速合成法として極めて有用である。その特徴は, リボースのOH基を保護する必要のないことと, 迅速で単純な重縮合法によることの2つで示される。

Effect of Nucleophilic Catalyst
on the Degradative Oligomerization
of Thymidine 5'-p-Nitrophenylphosphate

清水剛夫, 村上 章
Tetrahedron
37, 51~54 (昭56)

p-ニトロフェニルチミジル酸の分解的縮合反応を, イミダゾール, イミダゾール誘導体, ならびに金属イオンの存在下に行った。縮合反応による生成物は, 直鎖ま

たは環状(自己内環化物)のオリゴマーであった。得られたオリゴマーの構造のうち, 直鎖状のものはイミダゾールを含むポリマーを触媒にした時に多く得られた。金属イオンやイミダゾールでは環状のものが得られる。これらの結果は, 高分子型触媒における触媒点の連続性の効果としての新しい概念を提供するものである。

Accordion-Type Aggregate of
Water-Soluble meso-Tetraphenylporphyrin
Derivatives

清水剛夫, 彌田智一
Chemistry Letters
853~856 (昭56)

カチオン性ならびにアニオン性のメソ置換テトラフェニルポルフィリンは, 水溶液中で face-to-face の多重構造体を形成することを見出した。これは比較的低濃度でも形成され, アコーディオン型の集合型態をもつ。分光学的な研究の結果, 金属ポルフィリン錯体についてもこの構造が成立し, in vivo における特異的な化学反応性やクラスター触媒の解明に寄与することが予測された。

Hydroxylation of Phenylalanine
by Aqueous H₂O₂ in the Presence
of an Artificial Water-soluble
Iron Porphyrin Complex

清水剛夫, 彌田智一, 諫田尚哉
J. Chem. Soc., Chem. Comm.
1206~1207 (昭56)

過酸化水素の存在下, 合成された触媒量の水溶性-鉄ポルフィリンによって, フェニルアラニンが水酸化反応して, チロシンならびにDOPAをはほぼ定量的に生成することを見出した。この触媒系は芳香族化合物の水酸化反応の可能性を示す。ペルオキシダーゼの触媒作用との関連において議論された。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 39

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 39, 1982)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第39回講演集

昭和57年10月5日 印刷

昭和57年10月10日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行日 沢田敏男

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 39
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 39)

October 1982