

京都大学
日本化学纖維研究所
講演集

第41集

昭和59年10月



京都大学
日本化学纖維研究所
講演集

第41集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 41
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 41)

October 1984

昭和 59 年 10 月

財團 法人 日本化学纖維研究所 講演集41集

[第41回講演会：日時・昭和58年10月4日，場所・大阪科学技術センター]

目 次

高分子分散系の長時間緩和機構	(1)
京都大学工学部 高分子化学教室 ○松本孝芳 小野木重治	
水溶性酢酸セルロースに関する二、三の知見	(11)
京都大学 化 学 研 究 所 ○宮本武明 稲垣博	
電解質膜中の溶質の特異的な透過挙動	(21)
東京理科大学 理工学部工業化学科 ○小林英一 高村裕幸 古川淳二	
ポリスチレン-ポリビニルメチルエーテルブレンドの熱力学	(33)
京都大学工学部 高分子化学教室 ○浜田文将 奈迫忠夫 中島章夫	
ゴム状高分子の分子運動に関する中性子準弾性散乱による研究	(41)
京都大学 化 学 研 究 所 ○梶慶輔 金谷利治 浦川宏 北丸竜三	
高分子における電子励起エネルギーの移動と緩和	(51)
京都大学工学部 高分子化学教室 ○西島安則 伊藤紳三郎	
ペプチド成分を含むビニルポリマーの溶液中および膜系での金属塩との相互作用	(63)
京都大学工学部 高分子化学教室 ○森彰久 今西幸男	
低温プラズマ前処理した高分子表面へのグラフト重合	(81)
京都大学医用高分子研究センター ○筏義人 鈴木昌和	
可視光増感剤と半導体蒸着フィルム電極による光電変換	(91)
京都大学工学部 石油化学教室 ○清水剛夫 彌田智一 京都工芸纖維大学 福井謙一	
希薄溶液中におけるコロイド粒子間の相互作用と規則的構造形成	(97)
京都大学工学部 高分子化学教室 ○伊勢典夫 大久保恒夫 杉村睦之 松岡秀樹 伊藤研策 富山博史	
花王石鹼㈱ 石井保夫 京都産業大学 曾我見郁夫	
研究報告抄録	(113)

高分子分散系の長時間緩和機構

松本孝芳*, 小野木重治*
T. Matsumoto S. Onogi

1. 緒 言

分散系はゴムおよび繊維工業をはじめ、プラスチック、塗料、インキ、食品など多くの分野において素材および製品として重要な役割を果たしている。特に分散媒および分散質のいずれか一方あるいは両方が高分子物質である系で分散質がコロイド粒子程度あるいはそれ以上の大きさで分散している系(ここでは高分子分散系と呼ぶ)は、工業的にも種々の面で利用されているため、これら高分子分散系のレオロジー特性の把握は、製造過程の高率化および製品の性能向上の面からも極めて重要と思われる。また、これらの系は均質系とは著しく異なったレオロジー特性を示し、学術的にも興味ある対象である。

次に高分子液体と比較した場合の高分子分散系のレオロジー的性質の特徴をいくつか挙げる^{1, 2)}。

- (1) 分散系は分散媒の最長緩和時間よりさらに長時間側に、分散粒子に起因する緩和機構をもつ。この緩和機構は定常流特性においては降伏値として、動的特性においては、動的粘弾性関数の第二平坦部として検出される。
- (2) 分散系は、多くの場合数%程度の小さな変形においても顕著な非線形粘弾性を示す。
- (3) 分散系は非定常粘弹性挙動、すなわちチキソトロピー、レオペクシーおよびその他の時間依存性挙動を示す場合が多い。

以上3つの特徴は、分散粒子の凝集構造に直接的に関係していることは、定性的にはつとに知られていたのであるが、この点に関する定量的研究は皆無に等しい。ここでは主に(1)の問題について論ずるつもりである。

分散系の長時間緩和機構と分散粒子の凝集構造の定量的関係を明らかにするために、解決すべきいくつかの問題がある。すなわち試料として、分散粒子の含有率や分散媒特性にはできるだけ影響を及ぼさないで、分散粒子の凝集度のみを比較的容易かつ広範囲に調節できる分散系を必要とする。このような試料を用いることによって、分散粒子の凝集度のみに起因するレオロジー特性の変化を分離観察することが可能になる。さらに凝集度を定量的に評価することも必要になる。以上の点を著者らは感光性粒子分散系を用い、光散乱測定から凝集度を算定することによって解決し、系の長時間緩和機構と凝集度、さらに凝集体の回転拡散挙動とを定量的に関係付けることを試みたので、長時間緩和の一般的特徴とあわせてここに報告する^{3~5)}。

2. 実 験

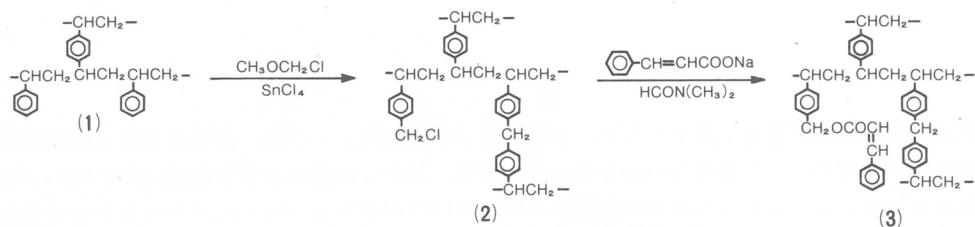
2.1 試料とレオロジー測定

当報告ではカーボンブラック(CB)-流動パラフィン系、CB-ブチルゴム溶液系、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子-ポリスチレン溶液系および感光性粒子-フタル酸ジエチル系のレオロジ

* 京都大学工学部高分子化学教室

一特性について述べるが、前3者については、長時間緩和を定性的に説明するために若干の実験結果を示すにとどめ、試料についてもその都度簡単に記すことにして、ここでは主に最後の系について詳述する。

感光性粒子は、乳化重合によって合成したスチレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子に、次に示す反応で桂皮酸エステル基を付加せしめることにより合成した。球形粒子の直径は約100 nm,



架橋度は乳化重合時にスチレンとジビニルベンゼンモノマーの混合比を変えることによって調節できる。感光性粒子(3)についての元素分析結果は、H, 6.13 ; C, 80.00, O, 10.98 ; Cl, 2.44%で密度は1.25 g/cm³である。この粒子は光照射によって桂皮酸エステル基の二重結合の位置で二量化し、粒子内および粒子間で光架橋反応を起こす。このうち、粒子の凝集に関与するのは粒子間架橋反応である。感光性粒子をタル酸ジエチル(DEP)に分散させ、増感剤として5-ニトロアセナフテンを粒子量の10%添加し試料分散系とした。この系をボールミルで回転混合しながら、高圧水銀灯で光照射することによって凝集度を調節した。なお、一次粒子の形状は光照射によって変化しないことが、電子顕微鏡観察から確認されている。

粘弾性測定には主に円錐円板型ワイセンベルグレオゴニオメータ(R18)を用いた。

2.2 凝集度の測定

分散粒子の凝集度は低角度レーザー光散乱光度計(LALLS, Chromatix KMX 6)を用いて測定された。球形粒子凝集体の光散乱に対し、次式が提出されている^{6~8)}。

$$R_\theta / R_{\theta s} = 1 + 2 \sum_{f=2}^{\infty} (n_f / n_0) A_f \quad (1)$$

ここで、 n_0 、 n_f はそれぞれ単位体積中の一次粒子の総数および f 個の一次粒子によって構成されている凝集粒子の数である。 R_θ および $R_{\theta s}$ は凝集系および完全に分散している系の散乱角 θ におけるRayleigh比である。 $R_{\theta s}$ はMie散乱理論から計算できる^{9, 10)}。 A_f はRayleigh-Gans-Debyeの形状因子に相当し、次式で与えられる。

$$A_f = \sum_{i=1}^{f-1} \sum_{j=i+1}^f \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \quad (2)$$

ただし、

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3)$$

である。 r_{ij} は一つの凝集粒子内の i 番目と j 番目の粒子間距離、 λ は分散媒中における光の波長である。ここで簡単化のために、すべての凝集体が同じ数 f 個の一次粒子によって構成されているとすれば、式(1)は

$$R_\theta / R_{\theta s} = 1 + 2 A_f / f \quad (4)$$

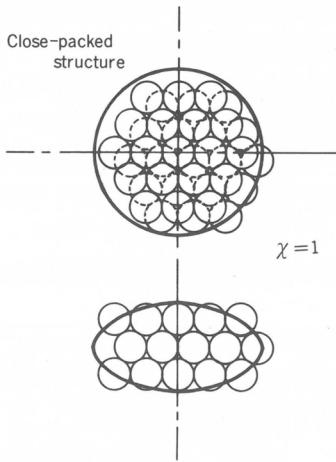


図1 凝集モデル

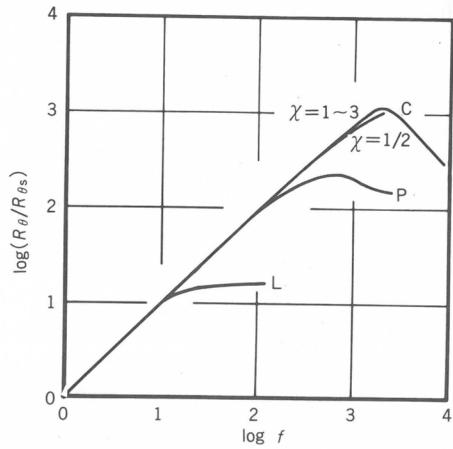


図2 R_θ / R_{θ_0} と f の関係

となる。凝集体中の一次粒子の分布を仮定すれば式(2)～(4)を用いて、 R_θ / R_{θ_0} と f の関係を求めることができる。ここでは凝集体系の電子顕微鏡観察を参考にして、図1に示すような凝集体モデルを仮定する。 χ は凝集体の長さ方向の生長速度と半径方向の生長速度の比の2倍として定義される量である。したがって χ の値を変化させることによって、棒状から円板状の任意の形状を選ぶことができる。図2には、 $\theta = 6 \sim 7^\circ$ における R_θ / R_{θ_0} と f の計算曲線を示す。Lは線状、Pは二次元、Cは三次元凝集体粒子に相当する曲線である。三次元凝集体モデルでは、 $\chi = 1/2 \sim 3$ にわたってほぼ同一の曲線を与えることは、 R_θ の測定から f を求めるにあたって好都合である。

3. 結果と考察

3.1 長時間緩和

図3は高分子液体に固体粒子を分散させた系の緩和スペクトルの模式図である。短時間側のクサビ型および箱型部分は、分散媒である高分子液体に起因するスペクトルである。一方、分散媒の最

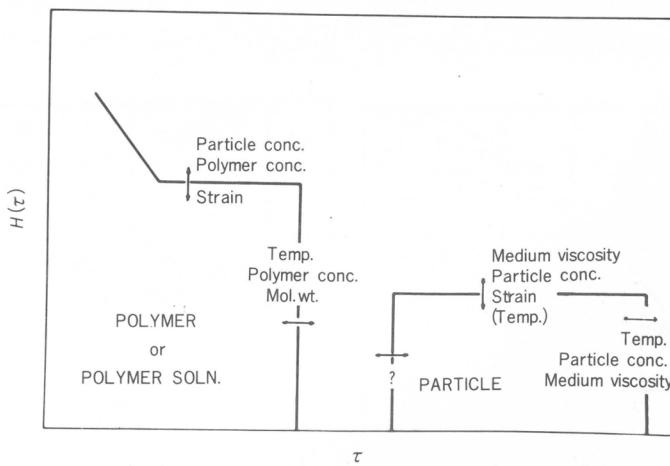


図3 一般的な分散系の緩和スペクトルの模式図

長緩和時間より長時間側の箱型部分は、分散粒子に起因するスペクトルで、ここで問題にする長時間緩和機構に由来する。図中に示されている矢印範囲はその部分の依存要因を示す。例えば分散系の最長緩和時間 τ_m は温度、粒子含有率、粒子の凝集度および分散媒粘度に依存すると思われる。しかしながら、これらの因子がそれぞれ全くの独立要因か否か不明である。というのは、 τ_m は粒子含有率に依存するが、これは粒子の含有率を変えることによって凝集度が変化したためかも知れない。なお前述したように、この長時間緩和機構は定常流特性においては降伏値として、動的特性においては粘弾性関数の第二平坦部として検出される。

図4、図5に、CB-流動パラフィン系およびCB-ブチルゴム溶液系に関する定常流動曲線(せん

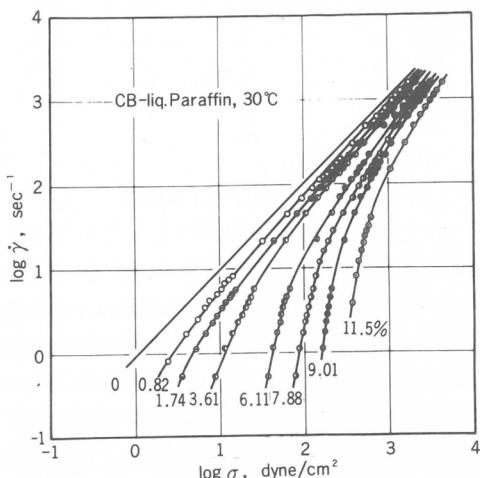


図4 カーボンブラック-流動パラフィン系の定常流動曲線。数字は粒子の重量パーセント

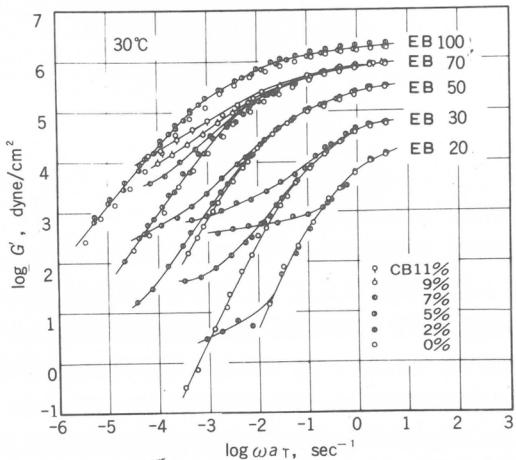


図5 カーボンブラック-ブチルゴム溶液系の動的弾性率 G' の周波数依存性

断応力 σ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係) および動的弾性率 G' の周波数 ω 依存性を示す。前者では分散媒(流動パラフィン)はニュートン流動を示すが、CB含有率の増加につれて非ニュートン性も顕著になり、降伏応力を示すようになる。後者では、分散媒は低周波数側で流動領域を示し、 G' はほぼ ω^2 に比例する。一方、CB分散系では低周波数側で G' は平坦になり、いわゆる第二平坦部を示すようになる。平坦部の高さは粒子濃度とともに増加する。図6には、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体による。平坦部の高さは粒子濃度とともに増加する。図6には、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体

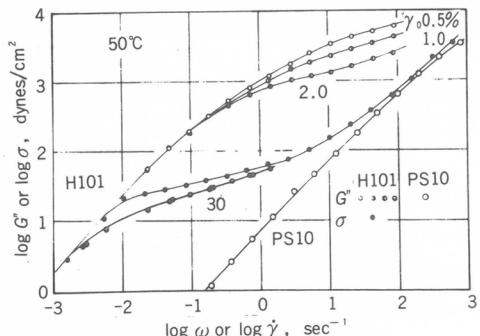
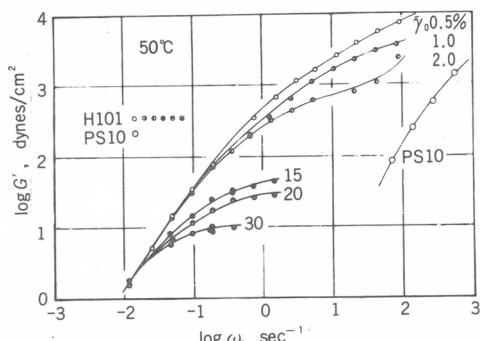


図6 スチレン・ジビニルベンゼン共重合体粒子-ポリスチレン溶液系の G' および G'' の周波数依存性曲線。動的ひずみ振幅は 0.5~30%。右図には定常流動曲線も示してある(黒丸)。

球形粒子-ポリスチレン溶液系の動的弾性率 G' および動的損失 G'' の種々のひずみ振幅における周波数依存性曲線を示す。 G'' の図には定常流動曲線もともに示してある(黒丸)。ポリスチレン溶液(PS10)はほぼ流動領域にあるが、分散系の G' , G'' は分散媒の流動領域より低周波数側で第二平坦部を示す。その平坦部の高さはひずみ振幅の増加につれて低下する。また、流動曲線と G'' の周波数依存性曲線の比較から、降伏値が第二平坦部に相当していることがわかる¹¹⁾。この図で注目すべきことは、分散系は第二平坦部よりさらに低周波数側で流動を示す点、すなわち、 G' , G'' は、低周波数領域で ω の低下とともに急激に低下し、流動領域を示すことである。この領域ではすべてのひずみ振幅における曲線が1本に集まり、線形挙動を示すとともに、定常流動曲線も $G'' \sim \omega$ 曲線に一致する。

以上の実験結果から、分散系の長時間緩和は分散粒子の凝集および凝集粒子間相互作用に起因するが、結局は個々の凝集粒子が流動単位として挙動し、それに相当する緩和時間で流動することが示唆される。この辺りをさらに検討するために、感光性粒子分散系を用い詳細な実験を行った。

3.2 感光性粒子分散系

図7には感光性粒子(P7,ジビニルベンゼン含有率7%)をDEPに27wt%分散した系P727に関する、種々の光照射時間(0~24時間)における定常流動曲線を示す。光を照射していない系はほぼ二

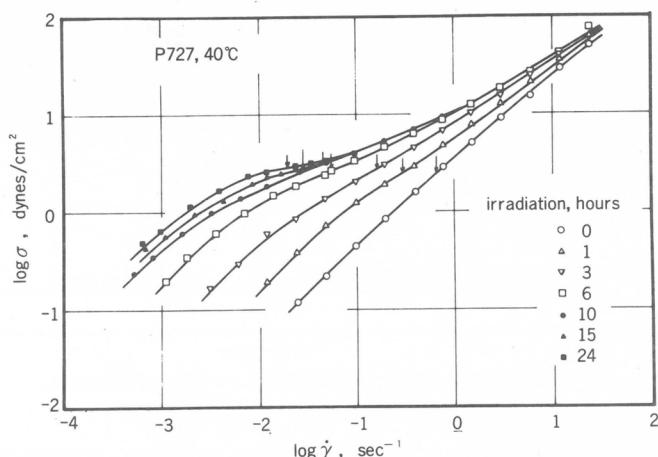


図7 P727の種々の光照射時間における定常流動曲線。
図中の矢印は変曲点あるいは平坦部を示す。

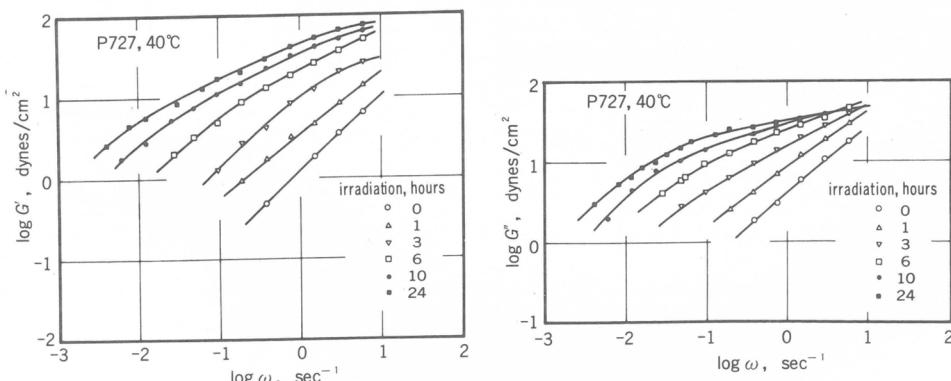


図8 P727の種々の光照射量における G' および G'' の周波数依存性曲線

ニュートン流動を示しているが、照射時間の増加すなわち分散粒子の凝集度の増加につれて非ニュートン性が顕著になり、図中矢印で示すように中間のせん断速度で変曲点あるいは平坦部が現れてくる。この平坦部の高さは光の照射時間にほとんど依存しないか、照射時間とともにわずかに増加する程度であるので、低せん断速度領域における零せん断粘度の変化は、最長緩和時間の変化とみなしても差し支えないであろう。図8には、P727の種々の光照射量における動的弾性率 G' および動的損失 G'' の周波数依存性曲線を示す。動的ひずみ振幅は10%で、系はほぼ線形性を示す。この図にも示されるように、未照射系はほぼ流動領域にあるが、照射時間の増加につれて、 G', G'' には平坦部が現れ、流動領域は低周波数側へ移動する。

図9には、P7粒子を30wt %含む分散系P730について、光照射時間0~16時間における流動曲線を示す。未照射系はわずかに非ニュートン流動を示し、図中矢印で示すように中間のせん断速度領域に、不明瞭ながらショルダーが現れる。このことは、未照射系においても粒子は完全に個々に分散しているのではなく、後で示すように凝集度10前後の小さな凝集体を形成していることを示唆す

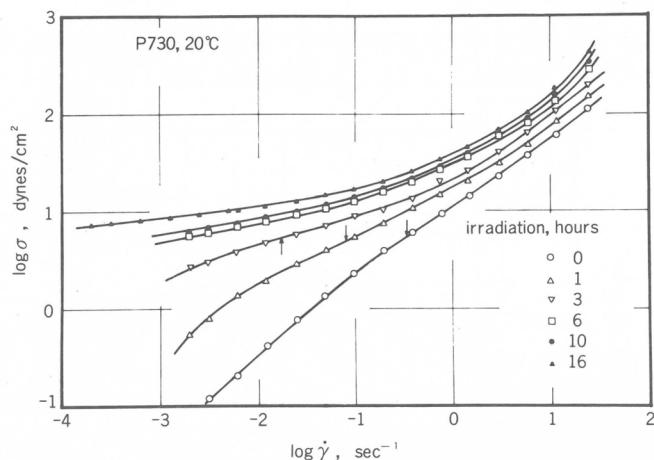


図9 P730の種々の光照射量における定常流動曲線。
図中矢印は変曲点あるいは平坦部を示す。

る。照射時間の増加につれて非ニュートン性は顕著になり、明瞭な平坦部が検出され、その高さも照射時間に余り依存しないようである。図10には、P730に関する G' および G'' の周波数依存性曲線

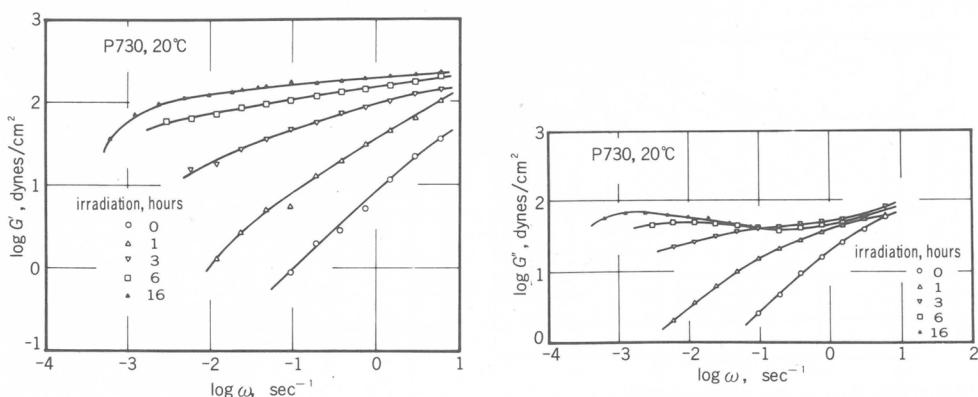


図10 P730の種々の光照射量における G' および G'' の周波数依存性曲線

を示す。この図に示されるように、照射光量の増加は粘弾性関数の平坦部を低周波数側へ広げ、流动領域も低周波数側へ移動させる。この図で特徴的なことは、照射時間が増加すると、特に6~16時間では、 G'' の周波数依存性曲線の長時間側に明瞭なピークが現れる点である。この種のピークは、極めてせまい分子量分布をもつ高分子系において一般的に観察されるのであるが¹²⁾、個体粒子分散系において検出されるのは、これが最初であろう。このことは、当分散系における分散粒子の凝集構造に起因する長時間緩和機構は、比較的せまい緩和時間の分布をもち、ある特定の緩和時間を用いてその緩和挙動を表現することが可能であることを示唆する。

3.3 最長緩和時間

図8、図10に示したP727およびP730の G' 、 G'' ~ ω 曲線から、Tschoeglの第二近似を用いて緩和スペクトル $H(\tau)$ を計算することができる¹³⁾。図11および図12には、それぞれこのようにして求め

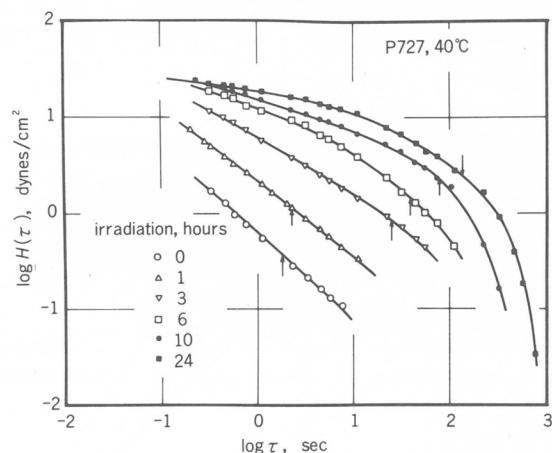


図11 P727の緩和スペクトル。矢印は重量平均緩和時間を示す。

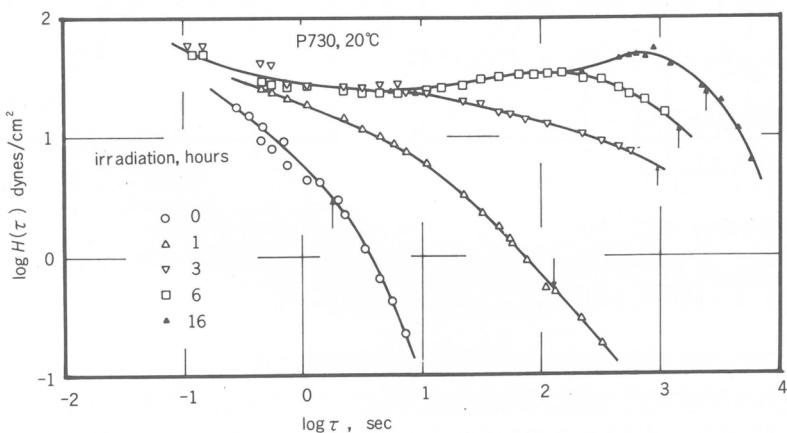


図12 P730の緩和スペクトル。矢印は重量平均緩和時間を示す。

たP727、P730に関する緩和スペクトルを示す。照射時間の増加すなわち粒子凝集度の増加について、スペクトルの平坦部が長時間側へ広がることがわかる。また、次式で表される重量平均緩和時間

$$\tau_w = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \tau^2 H(\tau) d\ln \tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) d\ln \tau} \quad (5)$$

は図中矢印で示されるように、凝集度の増加とともに長時間側へ移動する。ここで τ_w は近似的に系の最長緩和時間とみなすことができる。P730における光照射16時間の系の最長緩和時間は、未照射系の 10^3 倍程度長時間側へ移動している。図1に示した凝集モデルを用い、LALLSによって測定した凝集度 f は、未照射系で約12、16時間照射系で約830である。このような凝集度の違いが、上述の最長緩和時間の差を生み出すのであるから、個々の凝集粒子をそれぞれ緩和単位とみなし、凝集粒子の回転拡散現象について考えてみる。このために、図1に示した凝集モデルを回転楕円体とみなして、CH. Sadron¹⁴⁾およびH. Brenner¹⁵⁾の理論を適用する。Sadronは回転楕円体の三軸回りの平均の回転拡散係数を、また、Brennerは赤道軸回りの回転拡散係数を求めている。ここでは理論の詳細は省略し、結果のみを記す。

回転拡散係数 D_r は、 p を回転楕円体の軸比 $p = a/b$ (a は回転軸、 b は赤道軸の長さ)、粒子の体積を V 、分散媒粘度を μ_0 とすればそれぞれ次式によって表される。

A) Sadron の式

$$D_r = \frac{kT}{8\mu_0 V} r(p) \quad (6)$$

i) 偏長楕円体 ($p > 1$)

$$r(p) = \frac{2p^2}{p^4 - 1} \left[\frac{2p^2 - 1}{2p(p^2 - 1)^{1/2}} \log \frac{p + (p^2 - 1)^{1/2}}{p - (p^2 - 1)^{1/2}} - 1 \right] \quad (7)$$

ii) 偏平楕円体 ($p < 1$)

$$r(p) = \frac{2p^2}{1 - p^4} \left[\frac{1 - 2p^2}{p(1 - p^2)^{1/2}} \operatorname{Arctan} \frac{(1 - p^2)^{1/2}}{p} - 1 \right] \quad (8)$$

B) Brenner の式

$$D_r = \frac{3kT}{16\pi\mu_0 ab^2} \frac{\alpha_1 a^2 + \alpha_2 b^2}{a^2 + b^2} \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \frac{2}{p^2 - 1} (p^2 \beta - 1) \quad (10)$$

$$\alpha_2 = \frac{2}{p^2 - 1} (1 - \beta) \quad (11)$$

i) 偏長楕円体 ($p > 1$)

$$\beta = \frac{\operatorname{Arcosh} p}{p(p^2 - 1)^{1/2}} \quad (12)$$

ii) 偏平楕円体 ($p < 1$)

$$\beta = \frac{\operatorname{Arccos} p}{p(1 - p^2)^{1/2}} \quad (13)$$

これらの式において k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

図13にはP727の重量平均緩和時間 τ_w および零せん断粘度 η_0 と凝集度 f の関係を示す(黒印)。実線は回転緩和時間の目安としての $1/6 D_r$ と f の Sadron (13a) および Brenner (13b) の理論的関係を示す。ここで 4, 6 poise が分散媒粘度 μ_0 として使用された。この値は実際の分散媒 DEP の粘度よりはるかに高く、P727の未照射系の粘度に等しい。実験結果は、 $\chi = \frac{1}{2} \sim 2$ に相当する Sadron の式、および $\chi = 1$ に相当する Brenner の式の理論結果とよく一致する。図14には、分散系 P730 に関する重量平均緩和時間 τ_w と f の関係(丸印)および $1/6 D_r$ と f の理論的関係を示す。この場合も実験データは $\chi = \frac{1}{2} \sim 2$ に相当する Sadron の関係(14a)および $\chi = 1$ に相当する Brenner の関係

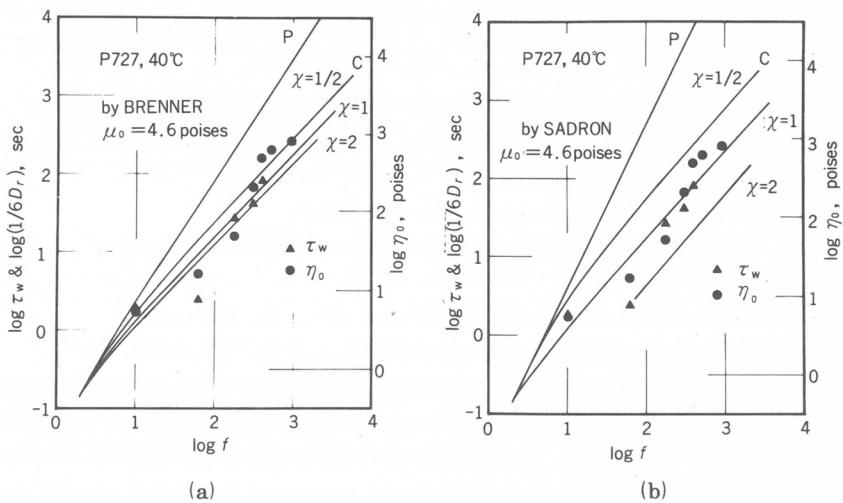


図13 P727の τ_w , η_0 と f の関係(黒印)。実線は $1/6D_r$ と f のSadron(a)およびBrenner(b)の理論的関係

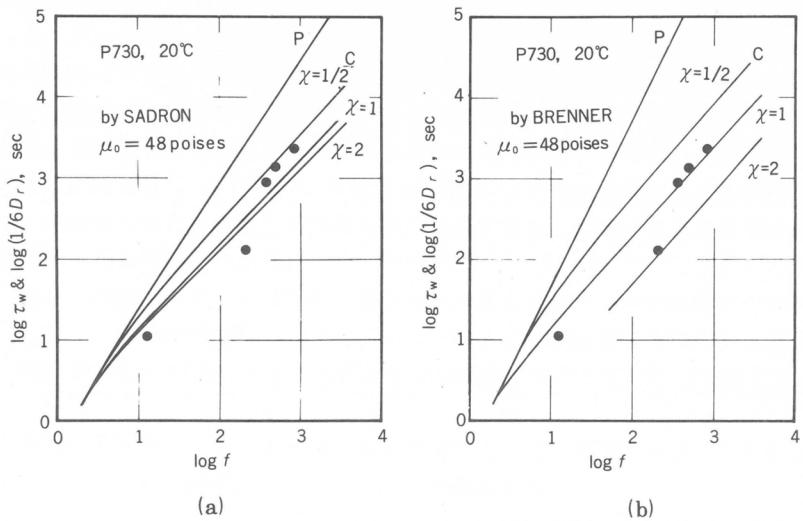


図14 P730の τ_w と f の関係(黒丸)。実線は $1/6D_r$ と f のSadron(a)およびBrenner(b)の理論的関係

(14 b)によく一致する。ただし、ここでも μ_0 としてP730の未照射系の零せん断粘度48poiseを用いた。SadronとBrennerの理論式は、いずれも粒子間相互作用の無視できる希薄系に対して導かれたものである。一方、この研究に用いられた分散系はかなり濃厚な系である。したがって、個々の凝集体は多くの凝集体によって囲まれているであろう。また、凝集粒子の拡散運動は、その粒子のごく近傍の局所粘度に著しく依存するので、凝集粒子間の相互作用が、凝集粒子の回転拡散に与える影響は大きいであろう。したがって濃厚分散系においては、 D_r は粒子濃度の関数と考えられる。当報告では、これらの効果は分散媒粘度の増加として考慮された。

文 献

- 1) T. Matsumoto, C. Hitomi, and S. Onogi, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 541 (1975).
- 2) S. Onogi and T. Matsumoto, *Polym. Eng. Reviews*, **1**, 45 (1981).
- 3) 松本, 奥村, 八尾, 小野木, 日本レオロジー学会誌, **9**, 116 (1981).
- 4) T. Matsumoto, S. Yao, and S. Onogi, *RPPPJ.*, **26**, 119 (1983).
- 5) T. Matsumoto, S. Yao, and S. Onogi, *J. Rheol.*, 投稿中.
- 6) M. Kerker, "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press, NY, 1979.
- 7) A. Lips, C. Smart, and E. Willis, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2979 (1971).
- 8) A. Lips and E. Willis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1226 (1973).
- 9) W. J. Pangonis, W. Heller, and A. Jacobson, "Table of Light Scattering Functions for Spherical Particles", Wayne State Univ. Press, Detroit, 1957.
- 10) W. J. Pangonis and W. Heller, "Angular Scattering Function for Spherical Particles", Wayne State Univ. Press, 1960.
- 11) S. Onogi, T. Matsumoto, and Y. Warashina, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 175 (1973).
- 12) S. Onogi, T. Masuda, and K. Kitagawa, *Macromolecules*, **3**, 109 (1970).
- 13) N. W. Tschoegl, *Rheol. Acta*, **10**, 583 (1971).
- 14) CH. Sadron, *J. Ch. Phys.*, **44**, 22 (1947), "Flow Properties of Disperse Systems" (J. J. Hermans ed.), Amsterdam 1953.
- 15) H. Brenner, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1069 (1972).

(1984. 7. 14受理)

水溶性酢酸セルロースに関する二、三の知見

宮本武明 *， 稲垣 博 *
T. Miyamoto H. Inagaki

1. はじめに

セルロースを軽度にアルキル化すると水溶性となることはよく知られている。代表的な誘導体はメチルやエチルロースなどのエーテル誘導体であるが、酢酸セルロース(CA)も置換度(DS)の低いものは水溶性となる¹⁾。しかしながら、セルロース誘導体の溶解性は、(i)平均のDS値のみならず、(ii)グルコピラノース残基中の置換基分布(C-2, C-3およびC-6位水酸基での相対的置換度)、(iii)セルロース分子内での置換基の分布状態²⁾などにも依存する。したがって、セルロース誘導体の溶解性を論じる場合、少なくともこれらの構造を特徴化しておくことが必要である。

(iii)の問題は、言うまでもなく、セルロースが結晶と非晶部とを有しているため、不均一系で反応すると、反応は非晶部で起こりやすいことに起因する。溶解性などに関する定性的な知見は結晶化度の異なるセルロース試料を用いたり³⁾、均一系と不均一系で調製した誘導体を比較することによって容易に知ることができるが⁴⁾、定量的に検討する簡便な方法はない²⁾。一方、(ii)の置換基分布に関しては、最近、¹³C-NMR法などを用いると比較的容易に定量することが可能となった^{5~10)}。しかしながら、溶解性という観点からの検討はまだ十分行われていない。特に、DS値の低い誘導体の水に対する溶解性はC-2, C-3, C-6位各水酸基の分子間水素結合能とも密接に関係しているはずであり、置換基分布と溶解性との関係を明らかにすることはセルロース分子の特性を理解する上にも非常に興味ある問題といえる。

本研究では、三酢酸セルロース(CTA)の脱アセチル化とセルロースの直接アセチル化法とを用いて、いずれも均一反応系で低DSのCAを調製し、それぞれの方法で得られる水溶性成分の収率、溶解性と平均のDS値およびO-アセチル基分布との関係を主として¹³C-NMR法を用いて検討した。

なお、本研究の過程で、O-アセチル基分布の測定法として、既報の評価法⁹⁾よりも信頼性の高い方法を見出したので、その結果についてもあわせて報告する。

2. 実験

2.1 試料

セルロースおよびCTA試料はそれぞれWhatman(株)製セルロース粉末CF-11およびダイセル化学工業(株)製CTA(DS=2.94, クロロホルム溶媒中, 30°Cでの極限粘度[η]=1.17 dl/g)を試料として用いた。

2.2 CAの調製

D-series : Malmらの方法¹⁾を若干修正して調製した。すなわち、CTAのジクロルメタン(DCM)溶液に所定量の酢酸を加え、減圧蒸留法によりDCMを留去することによって透明なCA溶液を調製した後、触媒として硫酸を用い、40°Cで脱アセチル化反応を行った。反応は常に均一系で進

* 京都大学化学研究所

行するように、一定量の水/酢酸(1/4)混合液を数回に分けて加えた。

A-series : 非水溶媒系を用いてセルロースを直接アセチル化することによって調製したが、セルロース溶液はTurbackら¹¹⁾の方法に従って、LiCl/ジメチルアセトアミド(DMAc)系を用いて調製した。アセチル化は無水酢酸/ピリジン系、60°Cで行った。水に可溶な成分と不溶な成分との分離は反応溶液を約5倍量の水に投入し、これを水に対して十分透析した後、ガラスフィルターで汎別することにより行った。

H-series : CTAのジメチルスルホオキシド(DMSO)溶液に少量のヒドラジン(Hydrazine monohydrate 80%)を加え、30°Cで反応させることにより調製した。反応は反応混液を約20倍量の水に投入した後、希硫酸で中和することにより停止した。反応生成物を含む水溶液を水に対して十分透析した後、凍結乾燥し、反応生成物を回収した。

2.3 CAのアセチル化

Goodlett らの方法¹²⁾に準じ、塩化アセチルあるいは塩化アセチル-d₃を用いて行った。

2.4 酢化度の定量

酢化度は常法¹³⁾に従って定量した。すなわち、N/5 KOHで試料を脱アセチル化し、これにN/5 HClを一定量加え、フェノールフタレインを指示薬としてN/5 NaOHで逆滴定することによって求めた。

2.5 NMR測定

¹H-NMRスペクトルは日本電子(株)製 JNM-FX100型を用い、100 MHzで室温において測定した。O-アセチル基分布はメチルプロトンシグナルの面積を定量することによって求めた。

¹³C-NMRスペクトルはVarian(株)製XL-200型を用い、重水素化ジメチルスルホオキシド(DMSO-d₆)溶媒中80°C、50.4 MHzで測定した。その他の測定条件の詳細は既報の論文¹⁴⁾に記述したとおりである。

3. 結果と考察

3.1 ¹³C-NMRスペクトルの解析とO-アセチル基分布の測定¹⁴⁾

CTAの¹H-NMRスペクトルでは、グルコピラノース残基中のC-2, C-3およびC-6位のO-アセチルプロトン(図1参照)に起因する三つのピークは明瞭に分離して観測されるが、DS値が3よ

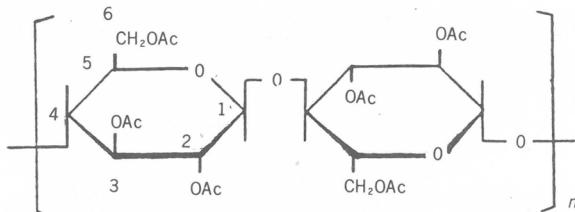


図1 Numbering of carbons

り少し低くなると、同じ炭素位でも磁気的に非等価なO-アセチルプロトンが数多く存在することになるため、ブロードな単一のピークのみを示す。したがって、¹H-NMR法でO-アセチル基分布を定量するためには、各試料を重水素化塩化アセチルなどで完全にアセチル化し、CTAに変換する必要がある¹²⁾。一方、¹³C-NMR法は最近比較的簡単に測定することが可能となった。そこで、本研究でも、¹³C-NMR法を用いてCAのO-アセチル基分布を定量することを計画したが、はじめに

も述べたように、CAに関してはその定量法はまだ十分確立されていない。そこでまずはじめに、¹³C-NMR法によるO-アセチル基分布の測定法について検討したので、本節ではその結果を簡単に説明することにする。

図2にDS値の異なる種々のCAおよびCTA試料の環内炭素領域の¹³C-NMRスペクトルを示す。CA試料はいずれもDMAc/LiCl/無水酢酸/ピリジン系でセルロースをアセチル化することによっ

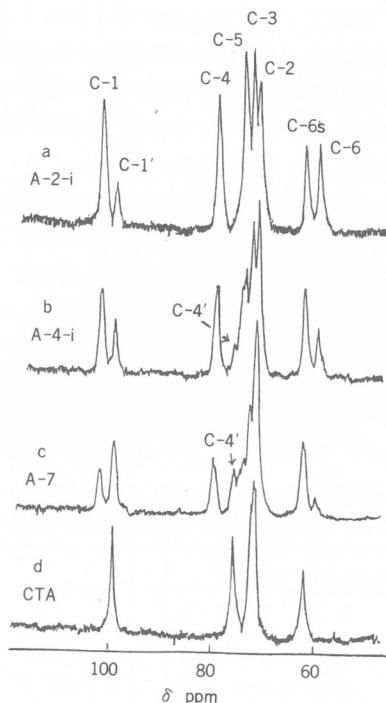


図2 ¹³C-NMR spectra of the ring carbon region of (a) A-2-i (DS=0.84), (b) A-4-i (DS=1.23), (c) A-7 (DS=1.91), and (d) CTA in DMSO-d₆

て得た試料である。DS値が3より低い場合、図3に示すように、8つの異なるグルコピラノース残基が存在する可能性があるため、C-1, C-2, C-3, C-4, C-5およびC-6位炭素はいずれも互いに磁気的に非等価な炭素が少なくとも同数存在することになる。したがって、スペクトルは非常に複雑になることが予期されるが、幸いなことに、スペクトルは図2に見られるように、非常に単純となる。特に、一级水酸基を有するC-6とグリコシド結合をしているC-1とC-4位炭素の化学シフトは他のシグナルと明瞭に分離して現れるため、その帰属は容易に行いうる。すなわち、60.3, 80.1および102.5 ppmのピークはそれぞれ未置換の水酸基を有するC-6, C-4およびC-1位炭素に帰属される。62.8 ppmのピークはCTAのC-6位炭素の化学シフトと比較すれば明らかなようにアセチル基を結合したC-6位炭素に帰属される。グルコースやセロオリゴ糖では、アセチル化すると、C-6位炭素の化学シフトは低磁場シフトすることが知られているが、上記の帰属はこの事実からも支持される。

一方、C-1とC-4位炭素は水酸基を有していない。しかし、グルコースやセロオリゴ糖のエス

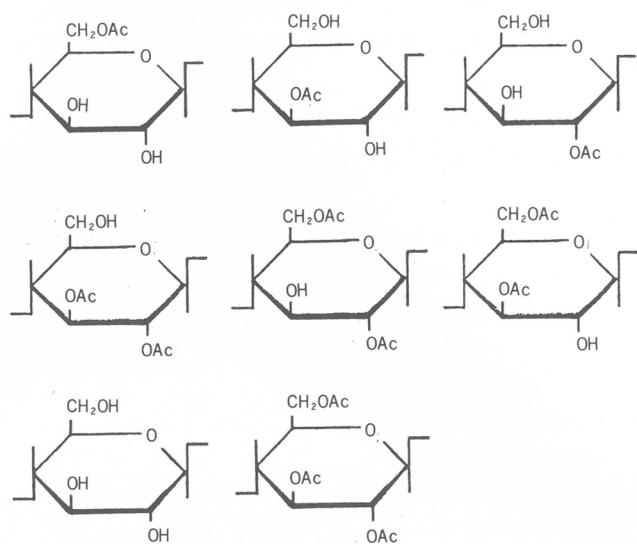


図3 Structures of variously acetylated glucopyranose units

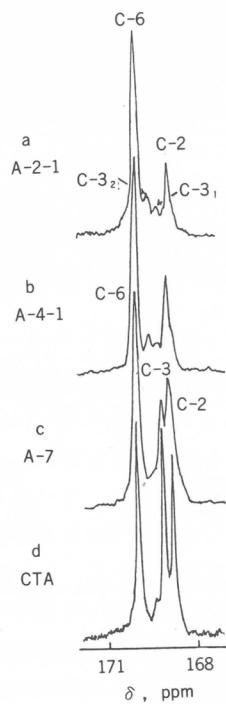


図4 ^{13}C -NMR spectra of O -acetyl carbonyl carbon region of (a) A-2-i, (b) A-4-i, (c) A-7, and (d) CTA in DMSO-d_6 .

テル化は隣接炭素の化学シフトを高磁場側にシフトさせるという事実から、C-1'のピークはアセチル基を結合したC-2位炭素に隣接したC-1位炭素に、同じく、75.5 ppm付近のピーク(C-4')はアセチル基を結合したC-3位炭素に隣接したC-4位炭素に基づくものと考えられる。以上の帰属は、(i) DS値が高くなると、C-1, C-4およびC-6の相対的なピーク強度は減少し、C-1', C-4'およびC-6sは逆に増加すること、(ii) C-1とC-1'ピーク強度の和とC-6とC-6sのピーク強度の和は実験誤差内で一致することからも支持されるが、定量性は後述するごとく、Goodlettらの重水素化CTA法¹²⁾による¹H-NMRの結果と比較することによって確認された。したがって、上述したピークの相対的な強度から個々の水酸基の置換度およびDS値を評価することが可能となる。

本研究では、主として上記環内炭素法で試料のO-アセチル基分布を求めたが、C-2, C-3およびC-6位のカルボニル炭素のスペクトルを用いても測定することは可能である。

図4に図2のスペクトルに対応するカルボニル炭素領域のスペクトルを示す。ピークの帰属についての詳細は別報¹⁴⁾に記述してあるので、ここでは省略するが、図4の帰属は上記環内炭素のスペクトルおよび¹H-NMR法による結果と比較することによって行われた。帰属に関連して付言しておきたい点は、C-2とC-3位カルボニル炭素に対する帰属は上出らの結果⁹⁾とは異なるということである。DSの低い試料では、C-3位カルボニル炭素はC-3₁(169.1 ppm)とC-3₂(169.5 ppm)に分離しているが、前者は隣接するC-2位炭素の水酸基が未置換、後者はアセチル化されているときのC-3位カルボニル炭素に基づく。

表1 Comparison of the degree of acetylation at individual hydroxyl groups by ¹³C-NMR method with that by ¹H-NMR

Sample code	DS ^{a)}	Method	Degree of acetylation at position			
			C - 2	C - 3	C - 6	Total
A - 2 - i	0.84	¹³ C(ring)	0.25	0.10	0.52	0.87
		¹³ C(CO)	0.19	0.13	0.53	b
		¹ H	—	—	—	—
A - 4 - i	1.23	¹³ C(ring)	0.34	0.20	0.67	1.21
		¹³ C(CO)	0.34	0.21	0.68	b
		¹ H	0.35	0.19	0.69	b
A - 7	1.91	¹³ C(ring)	0.61	0.44	0.82	1.87
		¹³ C(CO)	0.57	0.48	0.86	b
		¹ H	0.63	0.48	0.80	b
D - 6 - s	0.65	¹³ C(ring)	0.23	0.20	0.23	0.66
		¹³ C(CO)	0.22	0.18	0.25	b
		¹ H	0.22	0.20	0.23	b

a) Total DS values determined by the back-titration method.

b) Calculated using total DS value determined by the back-titration method.

表1に環内炭素およびカルボニル炭素のスペクトルを用いて評価した結果をGoodlettらの重水素化CTA法¹²⁾による¹H-NMRの結果と比較して示す。いずれの方法でも結果は実験誤差内でよく一致したが、測定の簡便さおよび定量のしやすさという点からみれば、環内炭素法が優れているといえよう。表中のDS値は、環内炭素法の場合は直接スペクトルから評価した値であるが、カルボニル炭素法と¹H-NMR法では逆滴定法から求めた値を用いている。

3.2 平均置換度と水溶性との関係¹⁵⁾

D-series の CAについての結果を表2に示す。本実験では、脱アセチル化温度を40°Cと比較的温和な条件に設定したため、水溶性に転換されるには長時間を要するが、適当な条件下ではほぼ100%水溶性となった。また、平均のDS値は0.5~1.1と比較的狭い範囲の試料のみ水溶性となることがわかる。

表2 Yield and degree of substitution of water-soluble cellulose acetate obtained by homogeneous deacetylation of cellulose triacetate

Sample code	Reaction time, h	Water-soluble fraction, wt%	DS ^{a)}	
			Sol.	Insol.
D - 1	160	51	1.11	1.20
D - 2	170	93	0.88	—
D - 3	173	100	0.85	—
D - 4	185	100	—	—
D - 5	210	99	—	—
D - 6	235	99	0.65	—
D - 7	360	29	0.50	0.39

a) Degree of substitution determined by the back-titration method.

脱アセチル化反応による分子量の低下が非常に小さいことは、塩化アセチルを用いて CTA に再変換した試料の粘度測定から確認された。すなわち、Goodlettの塩化アセチルによるトリアセチル化法¹²⁾はかなりの分子量低下を伴う方法であるが、トリアセチル化した試料のクロロホルム溶媒中、30°Cでの極限粘度[η]は0.8~0.9 dl/gの範囲にあり、オリジナルCTAの値1.17 dl/gと比べて顕著な粘度低下はみられなかった。得られた水溶性CAの水に対する溶解性は非常に高く、調製法も簡単であることから、この調製法は実用性の高い方法といえる。

低DSのCAはセルロースを直接アセチル化することによっても調製することが可能である。本実験では、セルロースの新しい非水溶媒系として Turback ら¹¹⁾によって最近見い出された LiCl/DMAc 系を溶媒として用い、無水酢酸でアセチル化することによって試料を調製した(A-series)。この溶媒系を用いたのはセルロースの均一溶液を調製することが容易なことおよび副反応はほとんど起こらないことが報告されていたからである。結果を表3に示すが、この方法では水溶性CAを調製することはできなかった。D-seriesについての結果(表2)から推測すれば、水溶性であるべき試料も水には膨潤するのみで溶解しない。重合度の低いセルロース試料、CF-1 (DP = 180) を用いた場合もほぼ類似の結果であり、最適条件のものでも水溶性成分の収率は高々20%であった。これは明らかに D-series の場合とは O-アセチル基分布が異なることを示唆しているが、これについては次節で述べることにする。

本研究では、上記の方法以外に、ヒドラジンによる CTA の脱アセチル化(H-series)についても検討した。この場合、脱アセチル化は次式のように進行するものと考えられる。したがって、生成



CAのO-アセチル基分布はD-やA-seriesとはまた異なることが予期されたからである。所定時間反応後、反応液を約20倍の水に投入することにより、生成CAの溶解性を調べたところ、3~5時

表3 Characterization results on fractions obtained by homogeneous acetylation of cellulose powder CF-II

Sample code	Reaction time, h	water-sol. fr., wt%	D. S.
A - 1	1	25	
A - 1 - s			water-sol. 0.61
A - 1 - i			-insol. 0.60
A - 2	2	9	
A - 2 - s			water-sol. 0.95
A - 2 - i			-insol. 0.84
A - 3	3	5	
A - 3 - s			water-sol. 1.14
A - 3 - i			-insol. 1.05
A - 4	4	2	
A - 4 - i			water-insol. 1.23
A - 7	7	0	1.91

間反応した溶液には濁りが認められず、水溶性CAが得られたことを予期させた。しかしながら、回収した試料の水溶性は悪く、最適条件のものでも完全に水に溶解する成分は高々30%程度であった。

3.3 O-アセチル基分布と水溶性との関係¹⁵⁾

表4に環内炭素の¹³C-NMRスペクトルから評価したO-アセチル基分布についての結果をまとめである。H-seriesの試料は4時間反応した試料である。良好な水溶性を示すD-series試料はいずれもC-2, C-3, C-6位におけるO-アセチル化の度合いがほぼ等しいのに反し、非水溶性試料、特に、直接アセチル化法で得られた試料(A-series)では、C-6位で選択的にアセチル化されており、C-3位での置換度は非常に低い。すなわち、CAの水溶性はC-2とC-3位水酸基がどの程度置換されているかによって決まり、C-6位水酸基のみ選択的に置換されても水溶性とはなりえないと結論さ

表4 O-Acetyl group distribution of CA samples determined by ¹³C-NMR method^{a)}

Sample code	Total DS		Degree of acetylation at position		
	Titration	¹³ C-NMR	C-2	C-3	C-6
D - 7 - i	0.39	0.41	0.14	0.11	0.16
D - 7 - s	0.50	0.49	0.16	0.13	0.20
D - 6 - s	0.65	0.66	0.23	0.20	0.23
D - 2 - s	0.88	0.90	0.31	0.29	0.30
H - s	...	0.73	0.18	0.19	0.36
H - i	...	0.72	0.15	0.15	0.42
A - 2 - i	0.84	0.87	0.25	0.10	0.52
A - 3 - i	1.05	1.05	0.30	0.17	0.58
A - 3 - s	1.14	1.10	0.33	0.25	0.52
A - 4 - i	1.23	1.21	0.34	0.20	0.67
A - 7	1.91	1.87	0.61	0.44	0.82

a) Calculated from the ring carbon signals.

れる。平均DSに関しては、D-7-iとD-7-sについての結果から明らかなように、CAが水溶性となるには少なくとも0.5以上が必要ということになる。

表4のA-seriesについての結果は、C-6, C-2およびC-3位水酸基の相対的反応性は非常に異なり、 $C-6 > C-2 > C-3$ の順に反応性が低くなることをも示している。特に、C-2がC-3位水酸基に比べてその反応性がかなり高いということは注目すべき結果である。換言すれば、はじめにも述べたように、C-2とC-3位水酸基の反応性の相違は分子内あるいは分子間水素結合能の差異をも反映していると考えられるからである。一方、D-seriesの場合、O-アセチル基分布は脱アセチル化と再アセチル化反応の兼ね合いで決まる。したがって、各水酸基の置換度は反応性を示している訳ではない。

最後に、A-seriesのスペクトルに関する付言しておきたい事実は、DMAc/LiCl/(CH₃CO)₂O系によるセルロースのアセチル化反応では、副反応はほとんど起こっていないということである。

3.4 水溶性CAの溶解特性

メチルセルロース(MC)に代表されるように、水溶性セルロース誘導体の多くは熱可逆的ゲル-ゾル転移を示すが¹⁶⁾、本実験で得た水溶性CAはいずれも水溶液の温度を100°C付近にまで上げても透明で、ゲル化しないことがわかった。MCの場合、通常不均一系で調製されるため、分子鎖内には結晶性のトリメチル化したsequenceが存在し、これらのsequenceが昇温に伴って結晶化することによりゲル化が起こるといわれている¹⁶⁾。これに反し、水溶性CAは均一反応系でのみ調製可能であるため、ゲル-ゾル転移は示さないものと考えられる。

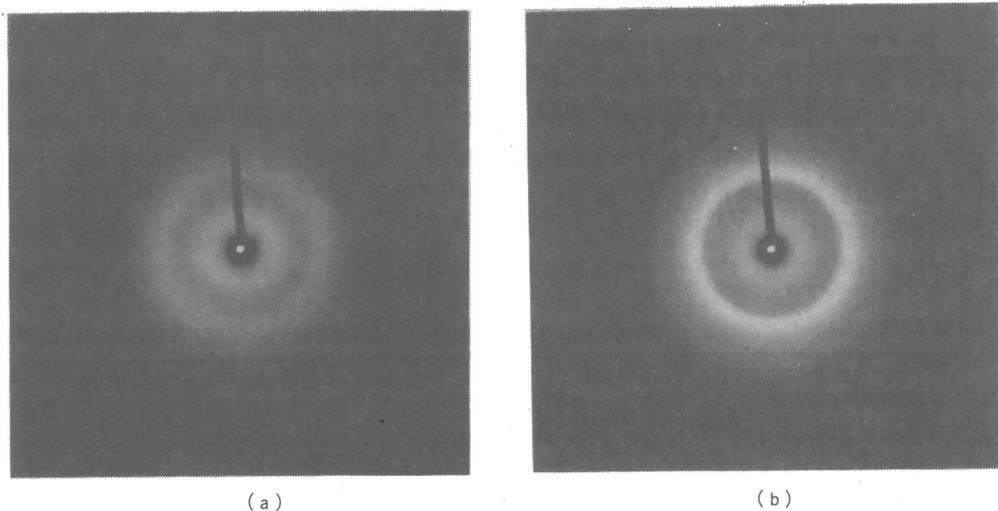


図5 X-ray diffraction photographs of cellulose acetate films cast from pyridine solution
(a) Water-soluble CA (D-2-s)
(b) Water-insoluble CA (A-2-i)

また、X線回折法により、水溶性CAの結晶性を検討したところ、粉末、フィルムいずれもX線的には完全に非晶質であった(図5a)。一方、A-seriesの非水溶性試料は結晶性は低いが、いずれも明瞭な回折リングを示し、結晶性を有することがわかった(図5b)。これはC-3位水酸基がセルロースの結晶構造に重要な役割を演じていることを示唆しており、興味ある結果といえる。

4. おわりに

本研究では、CAの水溶性は平均のDS値のみならず、グルコピラノース残基中のC-2とC-3位の二級水酸基がどの程度置換されているかによって決まり、C-6位の一級水酸基のみ選択的に置換されても水溶性とはなりえないことを示したが、C-2とC-3位水酸基のいずれが水溶性を支配しているのかを明らかにするまでには至らなかった。前節でも述べたように、この問題はセルロースの結晶構造とも関連して非常に興味のある問題である。これを検討するためには、C-2やC-3位水酸基を選択的に置換したモデル誘導体を合成することが必要であるが、これは今後の研究課題の一つしたい。また、親水性高分子中の水の構造には、自由水と結合水が存在するが¹⁷⁾、このような水の相状態はグルコース残基中の置換基分布の違いと密接に関係しているはずである。現在、この問題は示差走査熱量計を用いて検討中である。

* * *

最後に、¹³C-NMR測定に御協力を賜わった、本学木材研究所、棚橋光彦博士に深謝する。またこれらの研究は佐藤ゆき子、柴田徹(ダイセル化学工業)および高橋伸一らの諸君の協力によって行われたものである。

文 献

- 1) C. T. Malm, K. T. Barkey, M. Salo, and D. C. May, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 79 (1957).
- 2) M. G. Wirick, *J. Polym. Sci.*, A-1, **6**, 1965 (1968); R. A. Gelman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2957 (1982).
- 3) J. Honeyman, *J. Chem. Soc.*, 168 (1947).
- 4) L. H. Bock, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 985 (1937).
- 5) A. Parfondry and A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.*, **57**, 39 (1977).
- 6) J. R. Demember, L. D. Taylor, S. Trummer, L. E. Rubin, and C. K. Chiklis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 621 (1977).
- 7) T. K. Wu, *Macromolecules*, **13**, 74 (1980).
- 8) K. Kamide and K. Okajima, *Polymer J.*, **13**, 163 (1981).
- 9) K. Kamide and K. Okajima, *Polymer J.*, **13**, 127 (1981).
- 10) D. -S. Lee and A. S. Perlin, *Carbohydr. Res.*, **106**, 1 (1982).
- 11) A. F. Turback, A. El-Kafrawy, F. W. Snyder, and A. B. Auerbach, U. S. Pat., 4302252 (1981); A. El-Kafrawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2435 (1982).
- 12) V. W. Goodlett, J. T. Dougherty, and H. W. Patton, *J. Polym. Sci.*, Part A-1, **9**, 155 (1971).
- 13) T. P. Nevell and S. H. Zeronian, *Polymer*, **3**, 187 (1978).
- 14) T. Miyamoto, Y. Sato, T. Shibata, H. Inagaki, M. Tanahashi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, No. 9 (1984).
- 15) T. Miyamoto, Y. Sato, T. Shibata, H. Inagaki, M. Tanahashi, submitted to *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*.
- 16) T. Kato, M. Yokoyama, and A. Takahashi, *Colloid Polym. Sci.*, **256**, 15 (1978); S. Nagura, S. Nakamura, and Y. Onda, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 133 (1981).
- 17) K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Text. Res. J.*, **53**, 682 (1983); A. Higuchi, J. Komiyama, and T. Iijima, *Poly. Bull.*, **11**, 203 (1984).

(1984. 7. 18 受理)

電解質膜中の溶質の特異的な透過挙動

小林 英一*, 高村 裕幸*, 古川 淳二*
E. Kobayashi H. Takamura J. Furukawa

1. 緒 言

合成高分子膜による透析の研究は、水中における膜強度の観点から、主として疎水性ポリマー、ブロックあるいはグラフトポリマーが検討の対象となっている¹⁾。しかし、高分子の有する膜としての機能を考えてみると、膜の構成分子に着目することも重要であると思われる。当研究室では、電解質膜の特徴を明らかにするため、数種の電解質膜を合成し、アルカリ金属塩の透析実験を行った。両性電解質膜ポリ(MA-VA)膜では、アルカリ金属イオンの膜透過係数はLi⁺が最も大となり、Li⁺>Na⁺>K⁺の順となった。多孔性ポリプロピレン膜では、K⁺>Na⁺>Li⁺の順となり、水中でのアルカリ金属イオンの拡散定数と同様な序列であった²⁾。すなわち、両性電解質膜ポリ(MA-VA)膜では、アルカリ金属イオンの膜透過性が異なる傾向を示した。

この理由を明らかにするため、種々の膜を合成し、透析実験を行った。実験に使用した膜は、ポリ-N-ビニルピロリドンおよびその部分加水分解物、部分四級化ポリ-4-ビニルピリジン、およびポリアクリル酸などである。これらはおのおの、非荷電膜、両性電解質膜、カチオン型膜、アニオニ型膜である。本研究の結果、いずれの荷電膜でも、Li⁺が最も膜透過性が大となることが分った。水和イオン半径の序列が、Li⁺>Na⁺>K⁺であることから³⁾、アルカリ金属イオンが荷電膜中を透過するときに、アルカリ金属イオンの水和状態が水中での水和状態と大きく異なるため、上述のようにLi⁺が最も膜透過性が大となったと考えることも可能である。そこで、荷電膜中のアルカリ金属イオンの水和状態を変化させる方法として、アルカリ金属イオンのチオシアノ酸塩の透析も行った。この場合には、K⁺の膜透過性が最も大となり、K⁺>Na⁺>Li⁺の順であった。以上より、荷電膜中ではアルカリ金属塩の水和状態が、かなり特異な状態をとることがほぼ明確となつたので報告する。

2. 実 験

ポリ-N-ビニルピロリドン(PVPd)膜、およびその部分加水分解膜、部分四級化ポリ-4-ビニルピリジン(PVPy)膜、ポリアクリル酸(PAA)膜の合成ルートを図1～3に示す。透析実験は図4のような装置を用い、25°Cで行った。塩の定量はチオシアノ酸塩の場合は内筒側の塩濃度変化をアルカリ金属イオンの炎光分析により、他の塩の場合は外筒側の塩濃度変化を比電導度により測定するか、内筒側の塩濃度変化を硝酸銀滴定法により測定した。使用した塩はすべて市販品特級をそのまま用いた。

3. 結果および考察

ポリ-N-ビニルピロリドン膜(PVPd膜)およびその部分加水分解膜

交互両性電解質膜ポリ(MA-VA)膜を用いるとアルカリ金属イオンの膜透過係数は、Li⁺>Na⁺

* 東京理科大学理工学部工業化学科

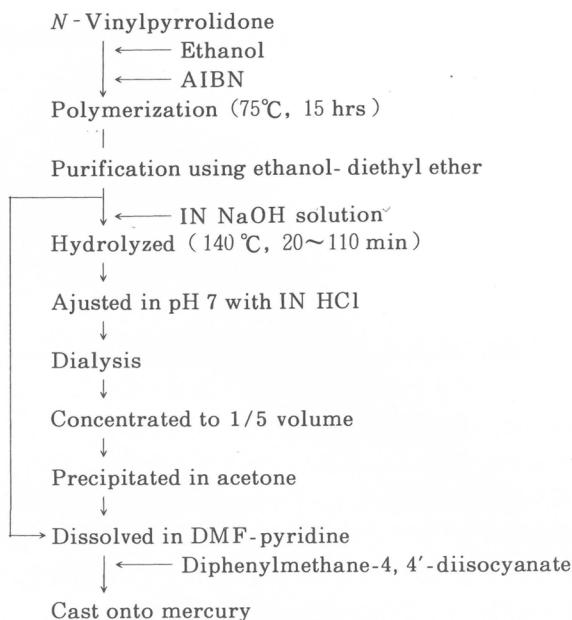


図1 Preparation of poly-*N*-vinylpiperidone membrane and PVPd-hydrolyzed membranes

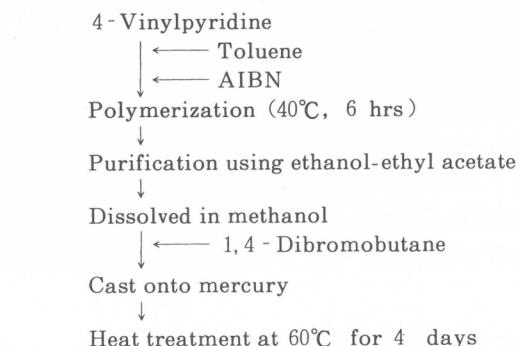


図2 Preparation of poly-4-vinylpyridine membrane

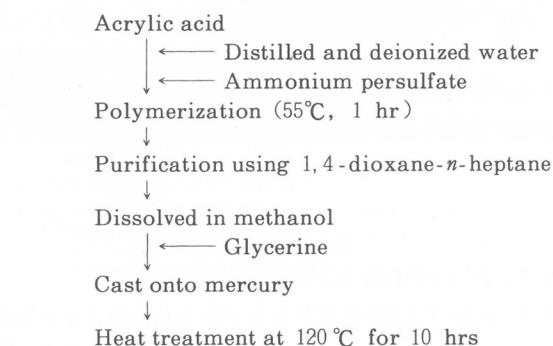


図3 Preparation of polyacrylic acid membrane

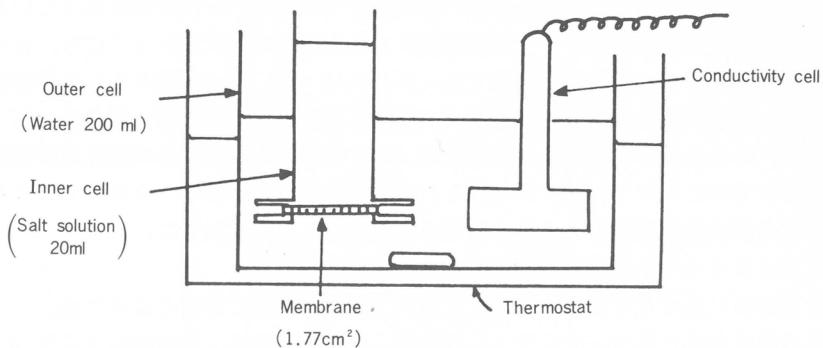


図4 Permeation apparatus for inorganic salt

$$(C - C_0) = \frac{1000 \times (k - k_0)}{A}$$

C : Concentration [mol/l]

C_0 : Original concentration [mol/l]

k : Specific conductivity [mho · cm⁻¹]

k_0 : Original specific conductivity [mho · cm⁻¹]

A : Equivalent conductivity [mho · cm²]

$> K^+$ となる異常な傾向を示すことは先に報告した²⁾。このような異常現象が何によるものかを明らかにするため、ポリ-N-ビニルピロリドン膜およびその部分加水分解膜を用いて透析実験を行った。アルカリ金属イオンの膜透過係数とイオン半径の関係を図5に示す。非荷電膜であるPVPd膜を用

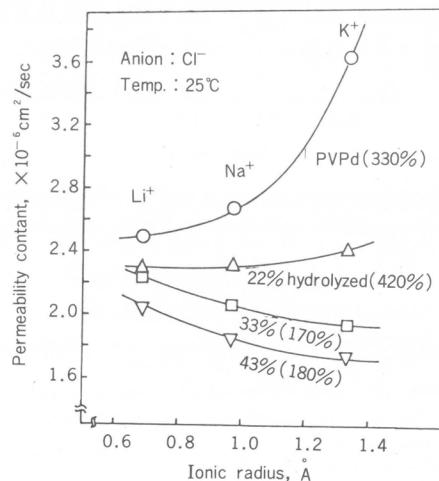


図5 Relation between ionic radius of cation and permeability constant by PVPd membrane and PVPd-hydrolyzed membranes

Poly-N-vinylpyrrolidone : $\bar{M}_n = 100,000$

Thickness of membrane : 0.20 ~ 0.50 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

The value in parenthesis is the water content of membrane.

いた場合、多孔性ポリプロピレン膜と同様に、 $K^+ > Na^+ > Li^+$ といった序列になっていることが分かる。しかし、PVPd を加水分解して一部荷電膜にすると透過の選択性がなくなり、さらに両性電解質としての割合を高めた43%加水分解膜では、ポリ(MA-VA)膜と同様に Li^+ の透過性が大となることが分かる。43%以上の加水分解物は種々の溶媒に不溶となるため膜を得ることができなかつたが、上述の Li^+ の透過性が大となる異常現象が、ポリ(MA-VA)膜以外の両性電解質膜でも起こりうることが示唆された。ポリ(MA-VA)膜とPVPd部分加水分解膜は、ともにアミノ基とカルボキシル基を有する両性電解質膜であることを考慮すれば、この異常現象は、

- 1) アミノ基とカルボキシル基の共同作用によるため。
 - 2) アミノ基あるいはカルボキシル基、いずれか一方の官能基の作用によるため。
- という2通りの仮定が成り立つ。そこで、これを明らかにするため、部分四級化ポリ-4-ビニルピリジン膜を用いた透析実験を試みた。

部分四級化ポリ-4-ビニルピリジン膜(PVPy膜)

PVPy膜による透析結果を図6に示す。PVPy膜の場合も上記2種の両性電解質膜と同様に Li^+

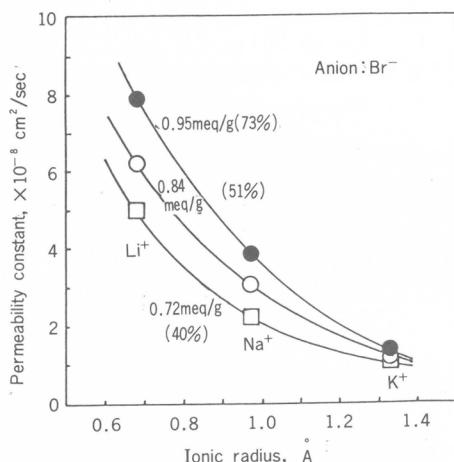


図6 Relation between ionic radius of cation and permeability constant by PVPy membrane at 25°C

Poly-4-vinylpyridine : $[M_n] = 11,000$
Thickness of membrane : 0.10 mm
Permeable area : 1.77 cm^2
Initial salt concentration : 0.5 mol/l
meq/g means ion exchange capacity of membrane.
The value in parenthesis is the water content of membrane.

の透過性が大であることが分かる。PVPy膜は、架橋剤である1,4-ジブロモブタンの添加量を変化させることにより、ピリジン環の四級化率を変化させ、イオン交換容量を調節することが可能である。イオン交換容量の大きな膜ほど、 Li^+ の透過性がより大きくなっている。つまり、カチオン型の膜は、両性電解質膜と同様にアルカリ金属イオンの膜透過に関して異常現象を示すことが明らかとなった。また、図7に示したように、ハロゲンアニオンの膜透過性もポリ(MA-VA)膜と同様に $I^- > Br^- > Cl^-$ という序列となっている。これに関しても多孔性ポリプロピレン膜の結果や通常の水

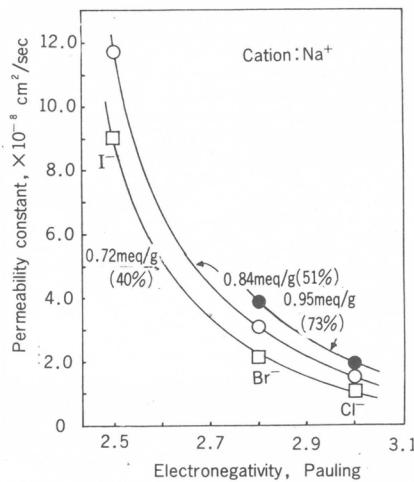


図7 Relation between electronegativity of halogen and permeability constant by PVPy membrane at 25°C

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 11,000$
 Thickness of membrane : 0.10mm
 Permeable area : 1.77 cm^2
 Initial salt concentration : 0.5 mol/l
 meq/g means ion exchange capacity of membrane.
 The value in parenthesis is the water content of membrane.

中での移動度と比較すると異常な現象と言える。イオンの膜透過性は、溶液と膜の間におけるイオンの分配係数、およびイオンの膜中拡散係数によって支配されると考えられる。

本研究では、上述の異常現象を解析するため、

- 1) 透過の熱力学パラメーター
- 2) 膜-水間の塩の分配係数

から検討を試みた。まず、PVPy膜による透析を10~35°Cまで変化させて行い、アーレニウスプロットを行ってみた。その結果の一例を図8,9に示す。ただし、透析の温度変化は10~50°Cの間で行ったが、35~40°Cで膜分子の転位点と思われる屈曲点が存在したため、35°C以下の結果のみを解析に用いた。なお、DSC法によると、膜の転位点は37°C付近であった。図8,9より表1,2に示す結果が得られた。表1は、 ΔG° を支配しているのは ΔS° であることを示している。つまり、カチオンの透過の難易はエントロピー支配である。しかし、詳細にみるとLiBrとKBrの ΔS° は300°Kで約0.4 kcal/mol、 ΔH° は約0.01kcal/molであり、 ΔS° の値の方がかなり大きい。したがって、 D_{Li^+}/D_{K^+} を支配する因子は ΔS° であると考えられる。表2は、 ΔG° を支配しているのは、この場合もカチオンと同様に ΔS° であるが、NaClとNaIの ΔS° は300°Kで約1kcal/mol、 ΔH° は約2.6 kcal/molである。つまり、アニオンの透過の難易はエンタルピー支配である。もっとも本実験で使用したPVPyの \bar{M}_n は約83万であり、かなり分子量の高いポリマーである。分子量の低い場合には、図6に示したように D_{Li^+}/D_{K^+} は約6程度となった。したがって、膜の強度がやや低下するが、分子量のより低いポリマーを用いて表1,2のデータを再びとれば、上述の熱力学パラメーターに対する考察もより客観的にできるものと考えられる。カチオンの求電子性についての概念は不明確であるが、イオンの有する表面電荷密度を求電子性の指標として用いると、その求電子性は $Li^+ > Na^+ > K^+$ の順となる。もっとも、水和イオ

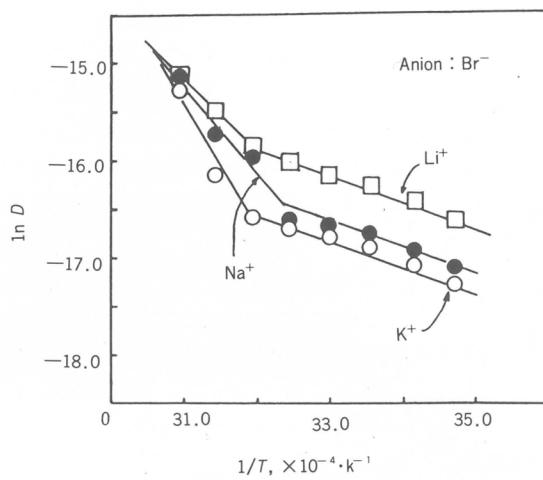


図8 Arrhenius plot of permeability constant of cation with PVPy membrane

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 826,000$

Ion exchange capacity of membrane : 0.95 meq/g

1, 4-dibromobutane : 1/20

Water content : 30%

Thickness of membrane : 0.23 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

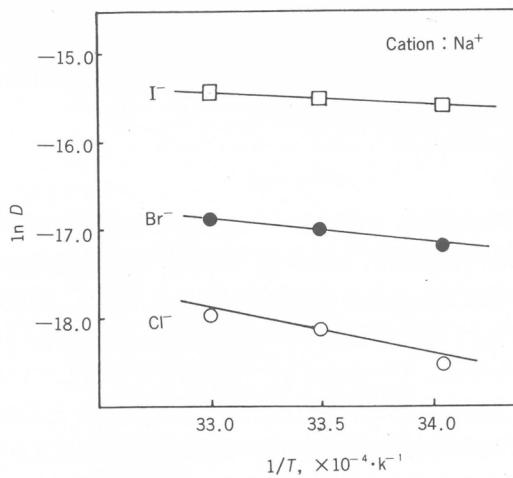


図9 Arrhenius plot of permeability constant of anion with PVPy membrane

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 826,000$

Ion exchange capacity of membrane : 0.79 meq/g

1, 4-dibromobutane : 1/30

Water content : 26%

Thickness of membrane : 0.06 ~ 0.15 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

表1 Thermodynamic parameters calculated from Arrhenius plot

Salt	Permeability constant at 25°C [cm ³ /sec]	ΔH^* [kcal/mol]	ΔS^* [cal/K · mol]	ΔG^* [kcal/mol]
LiBr	8.52×10^{-8}	5.2	-73.5	27.1
NaBr	5.20×10^{-8}	5.2	-74.5	27.4
KBr	4.50×10^{-8}	5.2	-74.8	27.5

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 826,000$

Ion exchange capacity of membrane : 0.95 meq/g

1,4-dibromobutane : 1/20

Water content : 30%

Thickness of membrane : 0.23 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

表2 Thermodynamic parameters calculated from Arrhenius plot

Salt	Permeability constant at 25°C [cm ³ /sec]	ΔH^* [kcal/mol]	ΔS^* [cal/K · mol]	ΔG^* [kcal/mol]
NaCl	1.34×10^{-8}	6.3	-73.2	28.2
NaBr	4.13×10^{-8}	5.3	-74.6	27.5
NaI	18.79×10^{-8}	3.7	-76.8	26.6

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 826,000$

Ion exchange capacity of membrane : 0.79 meq/g

1,4-dibromobutane : 1/30

Water content : 26%

Thickness of membrane : 0.06 ~ 0.15 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

ンとして考えるならば、その序列は逆となり $K^+ > Na^+ > Li^+$ となるであろう。また、水中でのアニオンの求核性は $I^- > Br^- > Cl^-$ であるが⁴⁾、有機溶媒中でのアニオンの求核性の序列はかなり複雑である⁵⁾。したがって、イオンと膜の相互作用で溶質の膜透過性が決まると仮定すれば、 Li^+ や I^- は膜中の官能基との相互作用が大きいために膜を透過しやすいと考えることは可能であるが、その他を考えもあるので早急に結論することはできない。

表3, 4に吸着、脱着における膜-水界面での塩の分配係数を示す。本実験は、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の塩水溶液にPVPy膜を浸し、塩の濃度の経時変化より式(1)を用いて吸着側における分配係数を求め

$$\text{分配係数} = \frac{\text{膜中の塩濃度(mol/g)}}{\text{水中の塩濃度(mol/g)}} \quad (1)$$

表3 Distribution coefficient of cation between the membrane and salt solution at 25°C

Salt	Distribution coefficient	
	Adsorption side	Desorption side
LiBr	11.5	29
NaBr	11.5	110
KBr	10.4	147

Poly-4-vinylpyridine : $[\bar{M}_n] = 826,000$

Thickness of membrane : 0.19 mm

Weight of membrane : 0.40 g

Water content : 26%

Initial salt concentration : $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Volume of salt solution : 50 ml

表4 Distribution coefficient of anion between the membrane and salt solution at 25°C

Salt	Distribution coefficient	
	Adsorption side	Desorption side
NaCl	5.4	153.8
NaBr	6.2	275.4
NaI	10.7	314.3

Poly-4-vinylpyridine : $(\bar{M}_n) = 826,000$
 Thickness of membrane : 0.19 mm
 Weight of membrane : 0.420 ~ 0.560 g
 Water content : 27%
 Initial salt concentration : 2×10^{-5} mol/l
 Volume of salt solution : 50 ml

た。また、脱着側の分配係数は、塩水溶液中で平衡に達したPVPy膜をイオン交換水中に浸し、塩濃度の経時変化から式(1)を用いて求めた。カチオンの場合、吸着側での大きな差は見られないが、 Li^+ が最も脱着しやすく、 K^+ が脱着しにくいことがわかる。また、アニオンの場合、 I^- が吸着されやすく、脱着しにくいことがわかる。したがって、 Li^+ が仮りに膜中の透過が容易であり、かつ脱着しやすいため膜透過係数が大きくなっていると、 I^- は膜中の透過が容易であるが、あるいは吸脱着でのオーバーオールで膜透過係数が大きくなっていると考えれば一応説明可能と思われるが、詳細については不明である。

ポリアクリル酸膜(PAA膜)

両性電解質膜およびカチオン型膜のいずれの場合にも、アルカリ金属イオンの膜透過性は $\text{Li} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となった。そこで、アニオン型膜の場合にはどのような傾向になるかを知ることは極めて興味あることである。アニオン型膜としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸膜を合成し、上述のような異常現象が見られるかどうかを検討した。その結果を表5に示す。 D / D_{K^+} の比

表5 Permeability constant of alkali metal salts by polyacrylic acid membrane at 25°C

Salt	Permeability constant D [cm ² / sec]	Relative permeability D / D_{K^+}
LiCl	1.12×10^{-7}	1.34
NaCl	1.05×10^{-7}	1.24
KCl	8.50×10^{-8}	1.0

Polyacrylic acid : $(\bar{M}_n) = 140,000$
 Glycerine : 1/50
 Water content : 130 %
 Thickness of membrane : 0.17 mm
 Permeable area : 1.77 cm²
 Initial salt concentration : 0.5 mol/l

は1よりやや大きい程度であまり大きな差はないが、PAA膜においても Li^+ の透過性が大であることが明らかとなった。溶質の膜透過は、一般に次式で示される⁶⁾。ここで J は溶質の流束、 D は拡

$$J = \left(\frac{D}{K \cdot \delta} \right) \cdot \Delta C \quad (2)$$

表 6 Parameters estimated from dialysis of alkali metal salts by polyacrylic acid membrane at 25°C

	J (mol/sec)	diff. coe. D [cm ² /sec]	δ [cm]	ΔC (mol/cm ³)	K calcd.
LiCl	2.55×10^{-7}	1.44×10^{-6}	0.04	0.5	70
NaCl	2.39×10^{-7}	1.51×10^{-7}	0.04	0.5	7.9
KCl	1.93×10^{-7}	4.71×10^{-7}	0.04	0.5	31

$$J = (D/K\delta) \Delta C$$

散係数, K は分配係数, C は溶質濃度, δ は膜厚である。このPAA膜による, これらの値を求め表 6 に示す。拡散係数 D は, 0.5 mol/l の塩水溶液にPAA膜を浸し, 十分に平衡に達した後, イオン交換水 100 ml 中に入れ, 溶出した塩濃度を比電導度測定から求め, 次式⁷⁾から, $t - \log(M_\infty - M_t)/M_\infty$ のグラフの傾きから求めた。流束 J は, 透析実験による時間 - 塩透過量のプロットの傾きから

$$\frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D \cdot t}{l^2}\right) \quad (3)$$

M_∞ : 平衡時における塩溶出量 (mol)

M_t : 時間 t における塩溶出量 (mol)

D : 拡散係数 (cm²/sec)

l : 膜厚 (cm)

求めた。 K は, 式(2)に D , J の値を代入し, 計算によって求めた。これより, Li⁺ の膜透過係数が大となるのは, 拡散係数が Na⁺, K⁺ の 3~10倍程度大きくなつたためと推測される。Na⁺ は, K⁺ の拡散係数より小さいにもかかわらず膜透過係数が大きくなっているが, これは分配係数が K⁺ より小

表 7 Membrane potential^{a)} and transport number of cation (t_+)^{b)} with various membrane in salt solution at 18°C

Salt	Membrane					
	Poly-4-vinylpyridine membrane ^{c)}		Poly(MA-VA) membrane ^{d)}		PAA Membrane ^{e)}	
	Membrane potential (mV)	Transport number (t_+)	Membrane potential (mV)	Transport number (t_+)	Membrane potential (mV)	Transport number (t_+)
LiCl	-48.6	0.079	40.9	0.854	18.8	0.663
NaCl	-49.9	0.068	44.5	0.885	23.9	0.707
KCl	-49.9	0.068	46.3	0.901	33.5	0.790
KBr	-50.4	0.064	46.3	0.901	33.7	0.792
KI	-44.9	0.113	49.3	0.927	34.8	0.801

a) Measured the potential between 0.1 N and 0.01 N salt solution.

b) Calculated by the membrane potential data.

$$V_m = (1 - 2t_+)RT/F \cdot \ln(\alpha_2/\alpha_1)$$

c) 1, 4-dibromobutane/PVPy = 1/40, Ion exchange capacity of membrane = 0.73 meq/g,

Water content = 27%

d) Water content = 27%

e) Glycerine/PAA = 1/50, Water content = 130 %

さいため、式(2)の J を大きくしていると考えれば説明可能である。

膜電位および輸率

両性電解質膜、カチオン膜、アニオン膜のいずれでも Li^+ の透過性が大となることがわかったが、これらの膜電位を測定し、膜電位から算出したイオンの輸率を表7に示す。膜分子構造からも明らかなように、PVPy膜はカチオン型の膜、PAA膜はアニオン型の膜であることがイオンの輸率からもわかるが、両性電解質膜であるポリ(MA-VA)膜もイオンの輸率からはアニオン型の膜に分類されることがわかる。したがって、解離基がカチオン基であろうとアニオン基であろうと、このような官能基が膜内に存在していれば、イオンの膜透過性は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+, \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ といった異常現象が生じるものと考えられる。すなわち、電解質膜中では、イオンの水和状態が大きく変化していることを示唆している。カチオンの場合、仮説ではあるが、脱水和状態で透過していることも考えられる。

チオシアニ酸塩の透析

膜中の水和状態を大きく変化させる手段として、構造水破壊イオンとして知られるチオシアニ酸アルカリ金属塩の透過性について検討を試みた。アニオンの構造水破壊能は、Nightingaleによる下式の B 係数の大小で評価できるとされている⁸⁾。PVPy膜を用いた場合の透析結果を表8に示す。

表8 D value of alkali metal salt having SCN^- by PVPy membrane at 25°C

	D [cm ² /sec]	D / D_{Li^+}
K^+	2.91×10^{-7}	2.7
Na^+	2.09×10^{-7}	2.0
Li^+	1.07×10^{-7}	1

Poly-4-vinylpyridine : $(\bar{M}_n) = 180,000$

Ion exchange capacity of membrane : 0.8 meq/g

1,4-dibromobutane : 1/30

Water content : 30%

Thickness of membrane : 0.22 ~ 0.30 mm

Permeable area : 1.77 cm²

Initial salt concentration : 0.5 mol/l

$$\eta / \eta_0 = 1 + A \sqrt{C} + BC \quad (4)$$

η, η_0 : 溶液および溶媒の粘度

C : 溶質モル濃度

A, B : 定数

す。多孔性ポリプロピレン膜と同様に、 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の透過性の序列となった。これは、式(5)で示したような現象が膜中で生じたためと考えれば説明可能となる。すなわち、アルカリ金属イオン



が電解質膜中でも、通常の非荷電膜中でと同様に水和状態で存在しうるため、多孔性膜や非荷電膜と同じイオン透過性の傾向を示したものと思われる。

4. む す び

電解質膜中においては、イオンの挙動が通常の水和状態での挙動と大きく異なっているというこ

とを、主に膜透過係数から示してきたが、このほかにも次のような興味ある情報が得られた。図5で示したPVPd膜は、加水分解率の変化により、イオンの透過に全く選択性を示さない膜、選択性が全く反対になる膜と使いわけが可能である。

図6に示したPVPy膜では、架橋密度を高めることにより、同時に四級化率も高くなるため、含水率も増大する。さらに、含水率の増大によりイオンの透過量の増加も見られるが、解離基の数も多くなるため、選択性までも高められるという興味ある結果となった。

以上の結果は、従来見過ごされていた電解質膜を用い高分離機能の新しい膜のデザインが可能であることを示唆しているものと思われる。

現在までの未解決点は、

- 1) 膜-イオン-水間の相互作用の確認、
- 2) PVPy膜による $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{K}^+}$ とPVPyの分子量の関係、
- 3) アニオンの透過性と求核性の関係、
- 4) 膜の分子構造および官能基の種類と分離能の関係、

などと多く残されている。1)は、ハロゲンアニオン、 $\text{SCN}^- \text{ClO}_4^-$ などを有するアルカリ金属塩の種々の組合せで、熱分析法、NMR法で膜中の水和状態を観察することにより、さらに詳細な議論が可能と思われる。2)は、PVPyを分別後、比較的分子量一定な膜をいくつか合成することで評価することが可能と思われる。そうすることで、 $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{K}^+}$ のさらに高い膜を用いた定量的実験が可能と思われ、表1,2のような議論をさらに客観的に行うことができる。3)は、種々の非水溶媒系での透析を行うことにより、検討が可能と思われる。4)は、ここに示した以外の官能基を有する、あるいは異なった官能基の組合せの膜を用いた透析を行うことで検討を行えよう。これらの問題を解決することにより、従来、試行錯誤的で経験的であった高機能を有する分離膜合成についての、より大きな貢献ができるものと思われる。

* * *

本報告は、昭和58年度講演内容にその後の研究成果を加えてまとめたものである。

文 献

- 1) B. S. Fisher, et al., *Trans. Am. Soc. Artif. Inter. Organs.*, **19**, 429 (1973).
- 2) 小林英一, 古川淳二, 化織研報告, **38**, 103 (1981).
- 3) J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1676 (1937).
- 4) P. R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 212 (1963).
- 5) J. F. Hinton, et al., *Chem. Rev.*, **71**, 660 (1971).
- 6) 大矢晴彦, 逆浸透膜・限外汎過膜 I 理論(1982), 幸書房.
- 7) H. Yasuda, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2209 (1969).
- 8) E. R. Nightingale, Jr., et al., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1777 (1959).

(1984年7月20日受理)

ポリスチレン-ポリビニルメチルエーテルブレンドの熱力学

浜田文将*, 奈迫忠夫*, 中島章夫*
F. Hamada T. Nasako A. Nakajima

1. 緒 言

ポリマーブレンドは、従来非相溶であると考えられてきた。これは熱力学的にみても混合の自由エネルギーに対するエントロピー項の寄与がポリマーの大きな重合度のため小さく、エンタルピー項も正の場合が多いため当然と考えられてきた¹⁾。ところが最近になって、いくつかのポリマーブレンド系は分子状で混合していることが中性子小角散乱、X線小角散乱などにより確認してきた^{2~4)}。そのため、ポリマーブレンド系を熱力学的に取り扱うことが可能になり種々議論されてきた^{5, 6)}。相溶性が認められている系は、(1) 化学的構造が互いに似ている系、(2) ポリマー間に特殊な相互作用がある系、および(3) オリゴマー-ポリマー系である。(2) ではLCST(下限臨界共溶温度)のみが、(3) ではUCST(上限臨界共溶温度)が認められているがこれらの詳細については、実験および理論的な検討は十分になされていない。浜田ら⁷⁾は、すでに1965年、オリゴマー-ポリエチレンとポリプロピレンは相溶性があり、相互作用パラメーターは負であることを報告したが、さらに系統的にポリマーブレンドの熱力学を検討するため、まず初めにポリスチレン(PS)-ポリビニルメチルエーテル(PVME)系^{8~10)}について熱力学的研究を行った。

2. 理 論

Floryら¹¹⁾は、1965年自由体積理論に基づく新しい高分子濃厚溶液論を提出したが、系によっては、理論と実験との一致が極めて悪いので、浜田ら^{12~14)}は、Floryらが仮定した外部自由度の加成性を否定し、溶液の外部自由度cは各成分の外部自由度 c_1, c_2 と次の関係があると仮定した($v_1^* = v_2^* = v^*$)。

$$c = \varphi_1 c_1 + \varphi_2 c_2 - \varphi_1 \theta_2 c_{12} \quad (1)$$

ここで φ_i は各成分*i*($i=1, 2$)のセグメント分率、 θ_2 は成分2の席数分率であり、 c_{12} は加成性からはずれをあらわすパラメーターである。この c_{12} を導入して、新しい次の熱力学関係式を導いた。

成分1の剩余化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} (\mu_1 - \mu_1^0)^R &= \\ &- (3/2) r_1 p_1^* v_1^* \widetilde{T}_1 [\ln(m/m_1)] + 3 r_1 (kT c_{12}) (\ln K) \theta_2^2 - \\ &(3/2) [(m_1 - m_2)/m] (p^* v^* \widetilde{T}) (r_1 \varphi_2) + 3 r_1 v_1^* p_1^* \widetilde{T}_1 \ln [(v_1^{1/3} - 1)/(\widetilde{v}^{1/3} - 1)] + \\ &3 r_1 (kT c_{12}) [\ln(\widetilde{v}^{1/3} - 1)] \theta_2^2 + r_1 v_1^* p_1^* (1/\widetilde{v}_1 - 1/\widetilde{v}) + (r_1 v_1^* X_{12}/\widetilde{v}) \theta_2^2 \quad 2 \\ K &= (2\pi mkT/h^2)^{1/2} (\tau v^* e^3)^{v/3}; m = \varphi_1 m_1 + \varphi_2 m_2 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで X_{12} は交換エンタルピーパラメーター、 m_i は成分*i*の質量、 $\tau = \frac{4}{3}\sqrt{2}\pi(z=12)$ として、 r_1 は成分1のセグメント数である。相互作用パラメーター χ は

$$\begin{aligned} \chi &= (\mu_1 - \mu_1^0)^R / (RT \varphi_2^2) \quad (3) \\ \chi_1 &= 1/RT \{ (3 r_1 v_1^* p_1^* \widetilde{T}_1) \{ (m_2/m_1 - 1) [2(T_1 * p_2^* / T_2 * p_1^*) - (m_2/m_1 + 1) - \end{aligned}$$

* 京都大学工学部高分子化学教室

$$2(T_1^*/p_1^*)(s_2/s_1)kc_{12}/v^*)/4 + \ln [K_1(\tilde{v}_1^{v_3}-1)](s_2/s_1)^2 \times \\ (T_1^*/p_1^*)kc_{12}/v^* + (r_1 v_1^* p_1^*/\tilde{v}_1)(A^2 \alpha_1 T/2 + Y_{12})] \quad (4)$$

ここで

$$A = (1 - T_1^*/T_2^*)(p_2^*/p_1^*) - (s_2/s_1)(X_{12}/p_1^*) + (T_1^*/p_1^*)(s_2/s_1)(kc_{12}/v^*) \\ Y_{12} = (s_2/s_1)^2(T_1^*/p_1^*) \quad (5)$$

s_2/s_1 はセグメント当たりの面積の比である。

混合熱は

$$\Delta H_M/\bar{r}N = -RT[c/\tilde{v}\tilde{T} - \varphi_1 c_1/\tilde{v}_1 \tilde{T}_1 - \varphi_2 c_2/\tilde{v}_2 \tilde{T}_2] - (3/2)RTc_{12}\varphi_1\theta_2 \\ = v^*[\varphi_1 p_1^*(1/\tilde{v}_1 - 1/v) + \varphi_2 p_2^*(1/\tilde{v}_2 - 1/v) + \varphi_1\theta_2 X_{12}] - \\ (3/2)RTc_{12}\varphi_1\theta_2 \quad (6)$$

過剰体積 V^E の純成分の和 V^0 に対する比

$$V^E/V^0 = \tilde{v}/\tilde{v}^0 - 1$$

ここで

$$\tilde{v}^0 = \varphi_1 \tilde{v}_1 + \varphi_2 \tilde{v}_2 \quad (7)$$

3. 実験

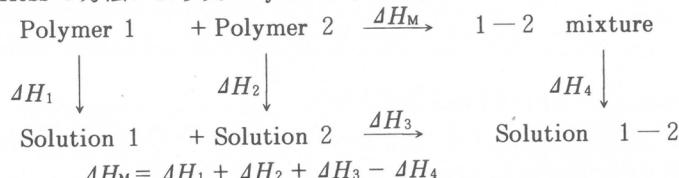
3.1 試料

PS は Pressure Chemical Co. 製の単分散ポリスチレンであり、分子量は 1.1×10^5 , $M_w/M_n = 1.06$ である。PVME は東京化成のものを、ベンゼン-ヘキサン系で分別した。NMR 測定によるとアタックチックである。

3.2 実験方法

PVME の熱膨張係数 α の測定は重量膨張計を使って、25~120°Cまで測定、PS の α , r は Höcker ら¹⁴⁾の値をそのまま使った。PS-PVME ブレンドは、種々の割合で PS, PVME をトルエンに溶解し、徐々に溶媒を蒸発させた後、40°Cで真空乾燥することにより作成した。過剰体積 V^E/V^0 は比重測定から求めた。

PS-PVME ブレンドの比重の測定は浮沈法により 50°Cで測定した。測定用の液体は、1,3-ブタンジオールとジエチレングリコールの混合液を使った。この場合液は極めて粘ちうで測定は大へん困難であった。測定液体の比重は 100 cc の比重びんで測定した。Polymer 1-Polymer 2 の混合熱は Hess の方法により次の cycle を考えて求めた^{16, 17)}。



熱測定は Calvet のミクロカロリメーターを使って 50°Cで測定した。溶媒にはトルエンを使い、PS-トルエンの熱測定では、初めは glass 状態なので、 c_p を使って liquid 状態に補正した^{18, 19)}。使用した PS の c_p は $T < T_g$ では Wunderlich¹⁸⁾により得られた

$$c_p = 7.7551 \times 10^5 T^{-2} + 0.53447 T - 41.58 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$$

を使用した。 $T < T_g$ では文献値の誤差が大きいので、Karasz¹⁹⁾の値を使用した。PS-PVME 系の相平衡図は濁度法により測定した。ヘリウム-ネオンレーザーを光源として透過光を光電管で受け、強度の温度変化から濁度を求めた。昇温および降温速度は 0.2 °C/mhn, それぞれの変化する温度の

平均値を沈でん温度とした。試料は真空プレスで、 T_g よりわずかに高い温度で2 mm厚のフィルムに成型した。

4. 実験結果

PS, PVME の ρ , α および r は

$$\rho_{\text{PS}} (\text{g cm}^{-3}) = 1.0865 - 6.19 \times 10^{-4} t + 1.36 \times 10^{-7} t^2$$

$$\rho_{\text{PVME}} (\text{g cm}^{-3}) = 1.0725 - 0.726 \times 10^{-3} t + 0.116 \times 10^{-6} t^2$$

$$\alpha_{\text{PS}} (\text{deg}^{-1}) = 5.70 \times 10^{-4} + 0.75 \times 10^{-7} t$$

$$\alpha_{\text{PVME}} (\text{deg}^{-1}) = 6.73 \times 10^{-4} + 0.348 \times 10^{-7} t - 0.453 \times 10^{-9} t^2$$

$$r_{\text{PS}} (\text{bar cm}^{-3} \text{ deg}^{-1}) = 15.81 - 8.59 \times 10^{-2} t + 2.40 \times 10^{-4} t^2$$

$$r_{\text{PVME}} (\text{bar cm}^{-3} \text{ deg}^{-1}) = 13.81 - 5.136 \times 10^{-2} t + 0.466 \times 10^{-6} t^2$$

各成分の ρ , α , r から Flory の方法により、特性定数 p^* , v^* , T^* が求まる。これらを表1に示す。

表1 Equation-of-state parameters for PS and PVME

PS							
Temp. °C	v_{SP} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$\alpha \times 10^4$ deg^{-1}	r bar deg^{-1}	\tilde{v}	v_{SP}^* $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	T^* K	p^* J cm^{-3}
50	0.9471	5.74	12.12	1.1647	0.8132	7592	532
100	0.9746	5.77	9.620	1.1878	0.8205	7948	506
PVME							
Temp. °C	v_{SP} $\text{cm}^3 \text{ deg}^{-1}$	$\alpha \times 10^4$ deg^{-1}	r bar deg^{-1}	\tilde{v}	v_{SP}^* $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	T^* K	p^* J cm^{-3}
50	0.9653	6.7361	11.24	1.1939	0.8085	6741	516
100	0.9989	6.7648	8.679	1.2174	0.8172	7073	480

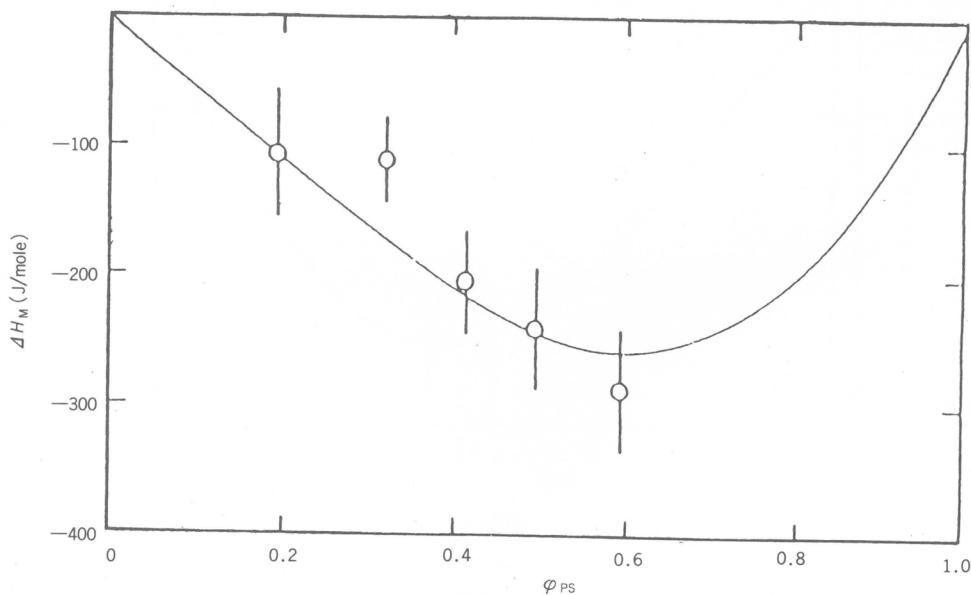


図1 Heat of mixing of PS and PVME at 50°C

これらの状態方程式パラメーターと X_{12} および c_{12} が求まると、ポリマーブレンドの種々の熱力学性質を理論的に求めることができる。そのために PS-PVME の混合熱 ΔH_M および過剰体積比 V^E/V^0 を実験で求めて、これらによく合うように X_{12} , c_{12} を求める (s_2/s_1 は Bondi の表にしたがって 0.88 とした)。 ΔH_M の実験結果を表 2 および図 1 に示す (PVME の $P_v = 1.0 \times 10^5$)。

表 2 Heat of mixing of PS and PVME

φ_{PS}	ΔH_M (J g ⁻¹)	ΔH_M (J mol ⁻¹)
0.196	-0.69	-102.5
0.318	-0.74	-110.3
0.415	-1.45	-200.4
0.496	-1.78	-240.0
0.595	-2.21	-288.7

過剰体積比 V^E/V^0 を表 3 および図 2 に示す (PVME の $P_v = 5.28 \times 10^4$)。以上の二つの実験結果に合うように X_{12} , c_{12} を求めるとき $X_{12} = -9.0$, $c_{12} = 0.020$ となる。

表 3 Excess volume ratio of PS and PVME

φ_{PS}	ρ	$V^E/V^0 \times 10^3$
0.296	1.0479	-1.7245
0.315	1.0440	-1.9161
0.496	1.0490	-2.7645
0.589	1.0507	-2.6649

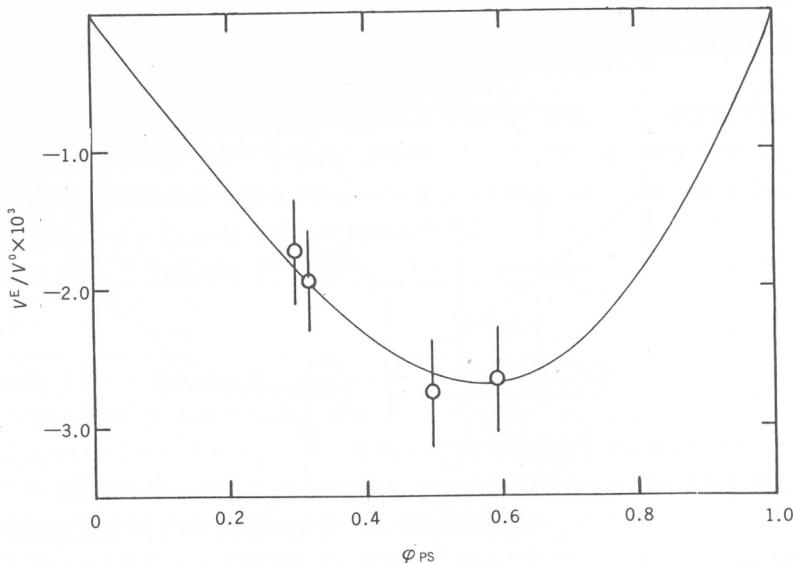


図 2 Excess volume ratio V^E/V^0 for PS and PVME at 50°C

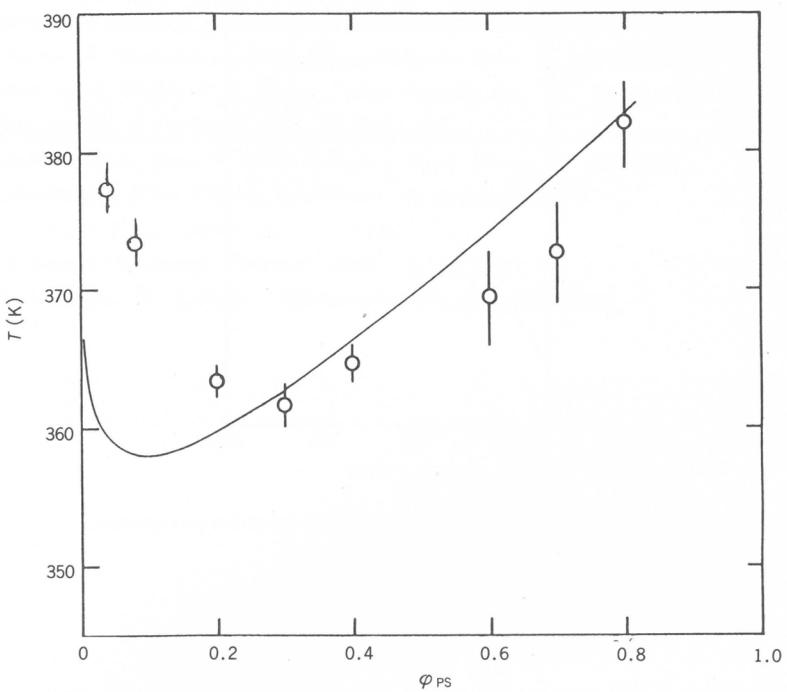


図3 A cloud point curve for PS and PVME. $\bar{M}(PS) = 1.1 \times 10^5$; $\bar{M}(PVME) = 5.28 \times 10^4$
Circles are experimental points

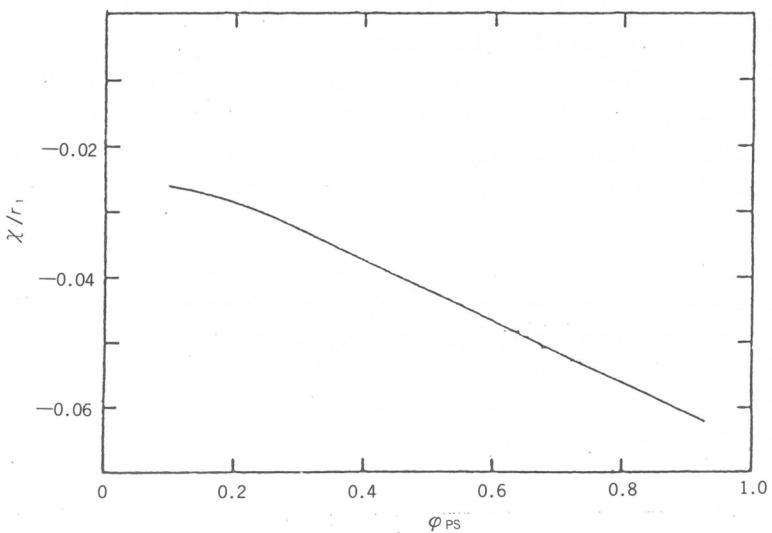


図4 Concentration dependency of interaction parameter χ/r_1

以上得られたパラメーターを使ってPS-PVME系の相図(Binodal曲線)を求める図3のようなLCST型の相図が得られ、実験で得られた値も示されている。図4には、PS-PVME系の χ/r_1

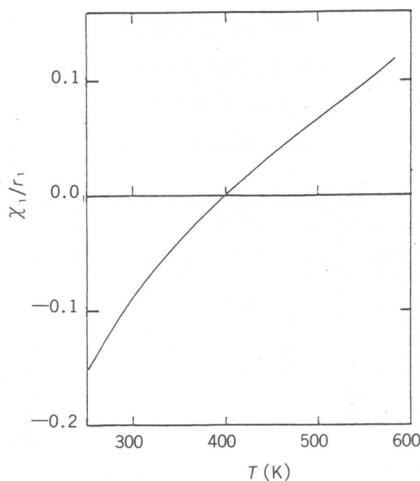


図5 Temperature dependency of interaction parameter

の濃度依存性、図5には χ_1/γ_1 の温度依存性を示す。

5. 考察

$X_{12} = -9.0$ から考えて、PSとPVMEの相溶性は両ポリマー間に相互作用が働いていることによると思われる。図5の χ_1 の温度依存性から考えて、PS-PVME系ではLCSTのみしか存在しないことになる。実際にもLCSTが得られたが、最近になってCowieら²⁰⁾はPS、PVMEおよびトルエンの3成分系からトルエン濃度を0に外挿して、PS-PVME系ではLCSTとUCSTの両方が存在すると述べている。この点今後検討してみたい。

PS-PVME系の χ は、図4より明らかなごとく全濃度にわたって負でありPSの濃度とともに絶対値は増加している。最近Steinら²¹⁾はPS-PVMEブレンドの中性散乱からOsmotic Compressibilityを求め、これから χ を求めた。PS 50%で $\chi = -3.3 \times 10^{-2}$ 、PR 75%で $\chi = -4.3 \times 10^{-2}$ (セグメント当たり換算)が得られているが、この値はわれわれの χ とよく一致している。

文 献

- 1) P. J. Flory, "Principle of Polymer Chemistry", Cornell University, New York (1953).
- 2) S. Krause., "Polymer Blends, Vol. 1", Academic Press, New York (1978).
- 3) 秋山三郎, 井上隆, 西敏夫, "ポリマーブレンド", シーエムシー(1981).
- 4) 高分子学会編, "ポリマー・アロイー基礎と応用ー", 東京化学同人(1981).
- 5) D. Patterson, A. Robard, *Macromolecules*, 11, 690 (1978).
- 6) L. P. McMaster, *Macromolecules*, 6, 760 (1973).
- 7) 浜田文将, 中島章夫, 高分子化学, 22, 583 (1965).
- 8) T. Nishi, T. K. Kwei, *Polymer*, 16, 285 (1975).
- 9) T. K. Kwei, T. Nishi, R.F. Roberts, *Macromolecules*, 7, 667 (1974).
- 10) T. Nishi, T. T. Wang, T. K. Kwei, *Macromolecules*, 8, 224 (1975).
- 11) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833, 1879 (1965).
- 12) F. Hamada, T. Shiomi, K. Fujisawa, A. Nakajima, *Macromolecules*, 13, 729 (1980).

- 13) T. Shiomi, K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **76**, 895 (1980).
- 14) K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima, *Polymer Bull.*, **3**, 261 (1980).
- 15) H. Höcker, G. J. Blake, P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2251(1971).
- 16) G. L. Slonimskii, *J. Polymer Sci.*, **30**, 625 (1958).
- 17) F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, *J. Appl. Phys.*, **48**, 4068(1977).
- 18) B. Wunderlich, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, No 2 (1982).
- 19) F. E. Karasz, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2657(1965).
- 20) J. M. G. Cowie, S. Saeki, *Polymer Bull.*, **6**, 75(1981).
- 21) G. Hadzioannou,, R. S. Stein, *Macromolecules*, **17**, 567 (1984).

ゴム状高分子の分子運動に関する 中性子準弾性散乱による研究

梶 慶輔*, 金谷 利治*, 浦川 宏*, 北丸 竜三*
K. Kaji T. Kanaya H. Urakawa R. Kitamaru

1. 緒 言

高分子中には種々の緩和時間および様式をもつ複雑な分子運動が存在するが、図1はそれらを模式的に示したものである。運動している部分の大きさ r とその緩和時間 t との間には大体の相関関

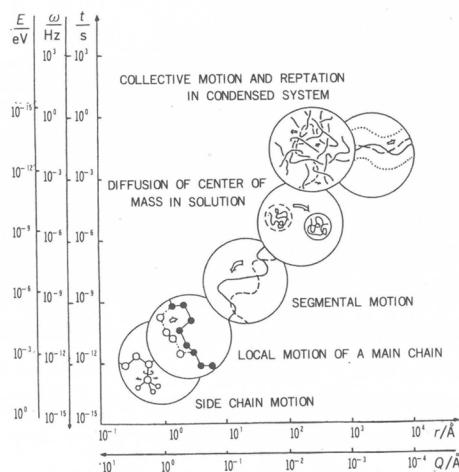


図1 高分子の種々の運動モードの時間的尺度の模式図

係が存在する。散乱実験では r および t をフーリエ変換した量、すなわち運動量変化 Q (Q : 散乱ベクトルの絶対値) および角周波数 ω またはエネルギー $E = \hbar\omega$ が観察されることが多い。緩和時間の短い方から説明すると赤外吸収やラマン散乱で測定される分子内の基準振動(図に示していない)やメチル基やフェニル基などの側鎖のねじれ振動、主鎖中の局所運動、セグメント運動、希薄溶液中における分子鎖全体(重心)の拡散運動、濃厚溶液あるいはバルク中の分子鎖の協同運動および分子鎖1本の蛇行運動(reptation)などが存在する。このような多様な運動はエネルギーにして 1eV から 10^{-15}eV あるいはそれ以下の非常に広い範囲にわたっているため、その測定には種々の研究手段を必要とする。図2は2,3の重要な測定手段とその適用範囲を示したものである。中性子散乱は現在のところ 10^{-8}eV 以上と 10^{-15}eV 以下のエネルギーをもつ分子運動を測定することができる。 $10^{-15} \sim 10^{-8}\text{eV}$ の範囲は、ちょうど動的光散乱が埋めている。さらに、核磁気共鳴(NMR)は $10^{-12} \sim 10^{-6}\text{eV}$ の範囲を調べることができ、粘弾性による測定は 10^{-14}eV 以下の運動研究に役立つ。しかし、これらの測定手段のうち原理的に最も多くの情報を与えるのは中性子散乱と光散乱である。

* 京都大学化学研究所

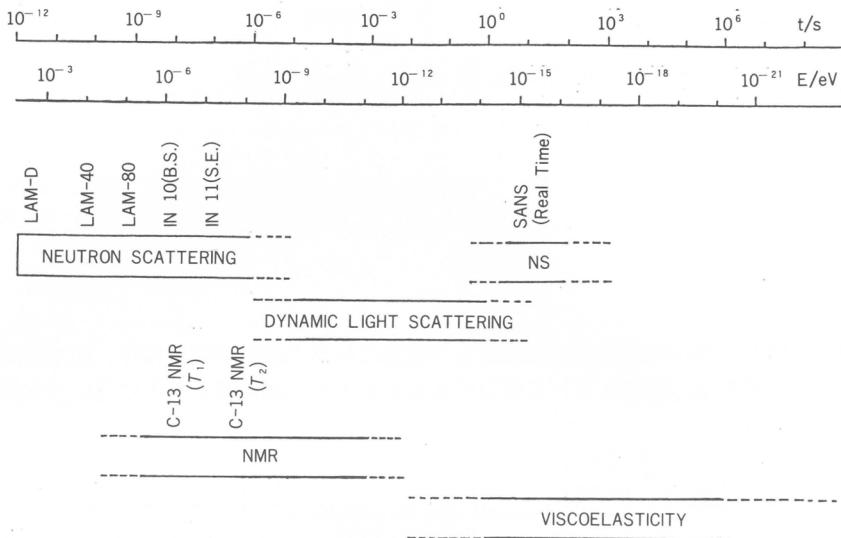


図2 分子運動の種々の測定手段とその可能な測定領域

なぜなら、散乱測定では運動のエネルギー以外に運動量変化を同時に測定できるからである。

つぎに、散乱測定のうち中性子散乱と電磁波による散乱との特徴の違いを述べておく。図3は中線子線を電磁波のエネルギーと運動量の関係を示したものである。ここで、運動量はプランク定数 h を単位にとって表してあるので波長の逆数になる。図からわかるように、電磁波の場合静的な構造解析に用いられる 1 \AA (0.1 nm) 前後の電磁波はエネルギーが約 10 keV と非常に高いため分子運動の測定には使用できないし、逆に分子運動の測定に用いられるマイクロ波や赤外線は波長が長すぎ

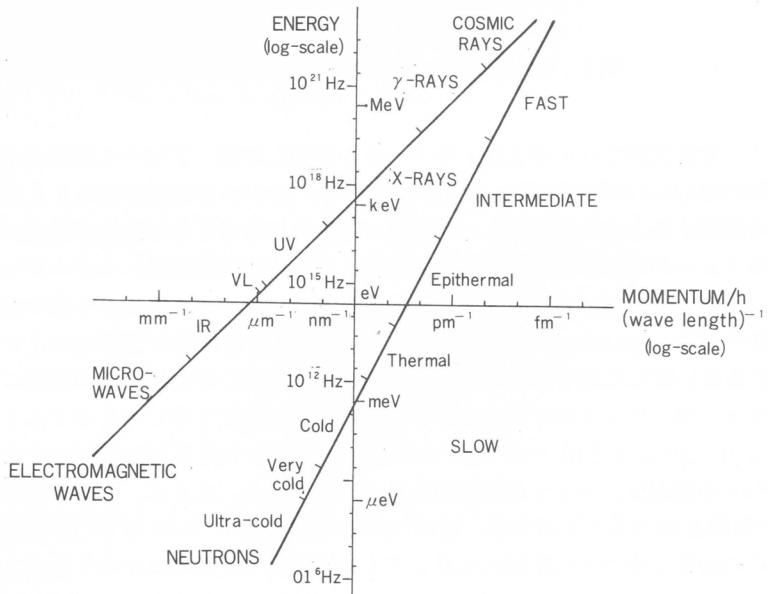


図3 中性子線と電磁波のエネルギーと運動量の関係

るため静的な構造解析には使用できない。かろうじて両者の測定が可能なのは可視光領域であるがこの場合は数1000Åの大きな運動体しか観測できない。それに対して、中性子線の場合には分子運動の測定に使える冷中性子線および熱中性子線が同時に静的な構造解析に適した1～数10Åの波長を有している。このことは、運動している原子団の空間的な変位と速さを同時に検出できることを意味しており、高分子物質のような特に複雑な運動様式を研究する場合には非常に重要な利点である。そのほかにも中性子散乱は有用な特徴をもっている。一つは、中性子が電荷をもたないため大部分の物質に対して透過力が極めて大きいことで、中性子散乱は物質の種類や状態に関係なく使用できる。もう一つの重要な特徴はH原子とD原子の散乱強度が著しく異なることで、これを利用してラベル法やコントラスト変化法が使えることである。ラベル法というのは、H原子とD原子の化学的性質がほとんど区別がつかないことを利用して、例えば、少量のD化分子をH分子中に分散させバルク中の分子鎖形態を調べたり、分子内の特定の部分をD化することによって分子内の種々の運動を分離測定する方法である。コントラスト変化法は、例えば酵素などの生体粒子の内部構造を研究するときによく用いられる方法で、溶媒のコントラストをH化物とD化物の混合割合を変化させて粒子の特定部分に合わせて消し、他の部分の形を求める方法である。

中性子散乱は、散乱体である原子核とエネルギーの授受を伴わない弾性散乱、特定のエネルギー変化を受ける非弾性散乱、連続的なエネルギー変化を受ける準弾性散乱の三つに分類される。さらに、中性子散乱は干渉性散乱成分と非干渉性散乱成分を含んでおり、前者は構造に関する情報を含むが、後者は含まない。したがって、干渉性弾性散乱はX線散乱に対応し静的構造の情報を、非干渉性非弾性散乱は赤外吸収やラマン散乱に対応するデータを、干渉性非弾性散乱はフォノンの分散関係(格子モードのフォノンの波動ベクトル依存性)を、非干渉性準弾性散乱は拡散などのランダム運動の速さと様式に関する情報を、干渉性準弾性散乱はランダム運動の速さとその運動体の大きさに関する情報を与える。

以上のごとく、中性子散乱は高分子の分子運動を研究する上で非常に有用な手段であるが、ここでは高エネルギー物理学研究所(KEK)の中性子散乱実験施設に設置されているLAM-40およびLAM-80スペクトロメーターを用いたゴム中の非常に速い局所運動(緩和時間 $10^{-12} \sim 10^{-10}$ s程度)に関する中性子非干渉性準弾性散乱研究の結果を報告する。

2. 中性子準弾性散乱理論

単位立体角当り単位エネルギー当りの非干渉性散乱の微分断面積はほとんどH原子のみに依存するので

$$\frac{d^2\sigma^{inc}}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} N (\bar{b}^2 - \tilde{b}^2) \frac{k}{k_0} S_s(Q, \omega) \quad (1)$$

で与えられる。Nは散乱核の数、 $\bar{b}^2 - \tilde{b}^2$ は核の非干渉性散乱の寄与、 k_0 、kは入射および散乱中性子の波動ベクトルの絶対値で、波長を λ_0 、λとすると $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ 、 $k = 2\pi/\lambda$ で表される。 $S_s(Q, \omega)$ は非干渉性散乱則または動力学的構造因子と呼ばれ、

$$S_s = \frac{1}{2\pi} \int dr \int d\tau \exp \{ i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega\tau) \} G_s(r, \tau) \quad (2)$$

と定義される。ここで、 $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ は散乱ベクトル、 ω は角振動数である。 $G_s(r, \tau)$ は空間と時間に関する自己相関関数であり、ある粒子が時刻ゼロで原点にあるとき時間τ後に \mathbf{r} の位置に同一粒子を見出す確率を表す。すなわち、

$$G_s(r, \tau) = \frac{1}{N} \langle \sum_j \delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)) \rangle \quad (3)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は系のアンサンブル平均を意味する。

さて、後述するように、緩和時間が ps 程度の非常に速い運動の実測スペクトルには準弾性散乱と弾性散乱の成分が共存する。このことは、このような速い局所運動が有限の空間内におけるランダム運動であることを示している。したがって、本研究ではこのようなスペクトルを説明する典型的なモデルとして Barnes¹⁾によって提出された円状醉歩モデル(circular random walk model)を用いて解析を行った。これは、散乱体がある回転中心のまわりの円周上に等間隔に並んだ準安定位置(サイト)間をランダムにジャンプするモデルである。この円周の半径を a 、サイト数を N 、サイト当たりのジャンプの平均頻度を $1/\tau$ とすると非干渉性散乱則は次式で与えられる。

$$S_s(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{l=1}^{N-1} A_l(Q) \frac{\tau_l}{1 + (\omega \tau_l)^2} \quad (4)$$

ただし、

$$A_l(Q) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{\sin(2Qa \sin \frac{\pi k}{N})}{2Qa \sin \frac{\pi k}{N}} \cos\left(\frac{2\pi l k}{N}\right) \quad (5)$$

$$\tau_l = \tau_1 \frac{\sin^2(\pi/N)}{\sin^2(\pi l/N)}, \quad \tau_1 = \frac{\tau}{2 \sin^2(\pi/N)} \quad (6)$$

ここで、 $1/\tau_l$ はあるサイトから l だけ隔ったサイトへ散乱体がジャンプする頻度であり、 τ は散乱体が一つのサイトに止まっている平均時間(rest time)に相当する。また、 τ_1 は回転ジャンプ運動の自己相関関数の緩和時間に対応する。式(4)の第1項は弾性散乱成分であり、第2項が準弾性散乱成分である。 $A_0(Q)$ は弾性非干渉性構造因子(EISF)と呼ばれ、その Q 依存性から回転半径 a とサイト数 N が求まる。ここで、弾性散乱および準弾性散乱の相対積分強度を $I_e(Q)$ および $I_q(Q)$ とすると

$$A_0(Q) = \frac{I_e(Q)}{I_e(Q) + I_q(Q)} \quad (7)$$

が成り立つから、実験的には弾性散乱の全散乱に対する強度比として求められる²⁾。また、準弾性散乱成分は種々のローレンツ型曲線の和として与えられ、その半値幅(Γ)から平均の rest time τ やび緩和時間 τ_1 を求めることができる。式(4)からわかるように、 Γ は $N=2, 3$ のときは Q に依存しないが、 $N \geq 4$ のときには Q に依存する。 τ_1 の値は $Q \rightarrow 0$ のとき $\Gamma \rightarrow 2/\tau_1$ の関係から実験によって一義的に決めることができる。

3. 実験

試料としては、*cis*-1, 4-ポリブタジエン(PB), *cis*-1, 4-ポリイソプレン(PIP), *trans*-1, 4-ポリクロロプロレン(PCP)および*at*-ポリスチレン(PS)を用いた。これらの試料の化学構造式、ガラス転移温度、融点を表1に示す。測定には、中空円筒型アルミニウムホルダー(直径13mm、高さ100mm、厚さ0.25mm)の外壁に上記ゴムを0.2mm以下の厚さにコーティングしたものを用いた。

中性子準弾性散乱の測定は、高エネルギー物理学研究所の中性子散乱実験施設(KENS)に設置されている LAM-40 および LAM-80 スペクトロメーターを用いて行った。これらのスペクトロメーターの概略図を図4に、その測定原理図を図5に示す。中性子散乱では、分子運動のエネルギーは中性子の運動エネルギー $-\frac{1}{2} m_n v^2$ したがって飛行速度 v の変化から求めることができ、分子運動

表1 各種試料のガラス転移温度 T_g と融点 T_m

	$T_g / ^\circ C$	$T_m / ^\circ C$
cis-1,4-ポリブタジエン [-CH ₂ CH=CHCH ₂ -] _n	-100 ± 5	2
cis-1,4-ポリイソブレン [-CH ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -] _n	-72 ± 3	28, 30~39
trans-1,4-ポリクロロブレン [-CH ₂ CCl=CHCH ₂ -] _n	-45	60, 80
at-ポリスチレン [-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-] _n	90	-

a) "Polymer Handbook"ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, Wiley, 1975.

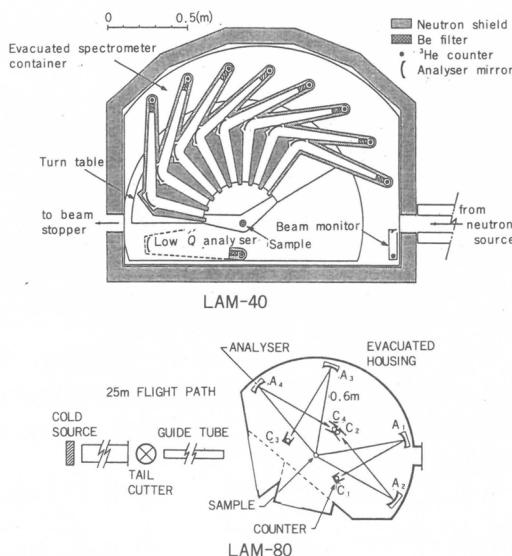


図4 高エネルギー物理学研究所(KEK)の中性子散乱施設に設置されている中性子弹性散乱スペクトロメーター(LAM-40, LAM-80)の概略図

の変位の大きさに関する情報は中性子の運動量変化 ΔQ , したがって散乱角依存性から求めることができる。図5において、Wターゲットで発生した速中性子は固体メタンのモデレーターによって冷却され冷中性子となる。この冷中性子は広い速度分布(したがって広い波長分布)をもっており、パルスビームとして試料に入射される。試料中の分子運動とのエネルギーの授受が行われた後波長がちょうど4.3 Åになった中性子のみが分析鏡のグラファイト単結晶で反射され、Beフィルター(高調波などの不用な散乱を除く)を通過後検出器で計測される。中性子の飛行距離はモデレーター-試料間が l_1 , 試料-検出器間が l_2 であり, それぞれの距離を飛ぶ中性子の飛行時間(TOF)を t_1 , t_2 とすると全飛行時間は $t = t_1 + t_2$ である。実験では t が測定されるが, $t_2 = l_2 / v_2$ は $v_2 = 2\pi / m_n \lambda_2$ (λ_2 =分析鏡のBragg条件を満足する波長)がわかっているので既知であり, $t_1 = t - t_2$ も求まる。したがって, 中性子のエネルギー変化は $\Delta E = \frac{1}{2} m_n (v_2^2 - v_1^2)$ から計算することができる。飛行時間スペクトルをエネルギー軸のスペクトルに変換する際には, 単位時間当たりの強度を単位エネルギー当たりに換算する必要があり次式によって行われる。

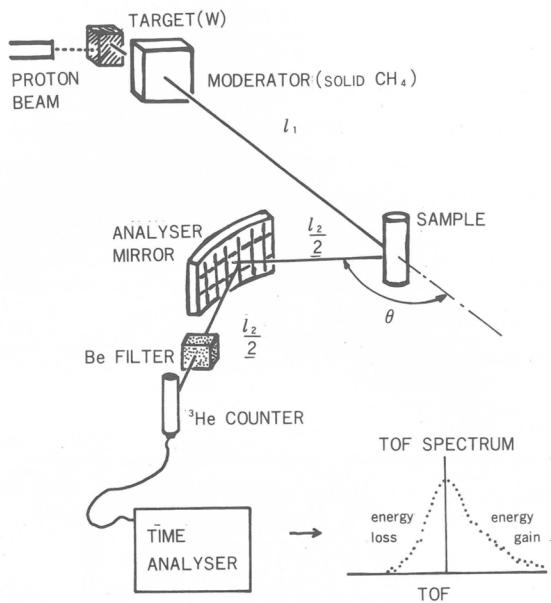


図5 中性子飛行時間法の測定原理図

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dQ dE} \right)_{inc} = \frac{t^3}{m_n} \left(\frac{d^2\sigma}{dQ d|t|} \right)_{inc} \quad (8)$$

図4に示した LAM-40 および LAM-80 のエネルギー分解能は、それぞれ約 100 μeV および μeV であり、緩和時間にして数 ps および数 10 ps 程度の運動の測定ができる。これらのスペクトロメーターのエネルギー分解能を決める因子はビームの発散角と飛行長であり、ビームの発散角 $\Delta\theta$ に起因するエネルギー分解能は

$$\left(\frac{\Delta E}{E} \right)_{\Delta\theta} = 2 \cot \theta \cdot \Delta\theta \quad (9)$$

で与えられるから $\theta = 90^\circ$ に近いほど分解能は向上する。飛行距離は飛行時間測定の誤差が $(\Delta E/E)_{\Delta\theta}$ と同程度になるように長くとってある。すなわち、LAM-40 では中性子の第一飛行長を約 6 m、LAM-80 では約 30 m である。カウンターは、LAM-40 の場合、散乱角が 8° から 120° まで 16° 間隔の 8 個の位置に固定されており、8 個の Q ($0.21 \sim 2.58 \text{ \AA}^{-1}$) に対するスペクトルを同時に測定できる。LAM-80 では、散乱角が $10^\circ, 35^\circ, 80^\circ, 135^\circ$ の 4 個の位置 ($Q = 0.17 \sim 1.76 \text{ \AA}^{-1}$) で同時に測定できる。

モデルと実測値との比較は、式(4)をスペクトロメーターの分解能関数(バナジウムの弾性散乱から決定)でコンボリュートしたものについて行った。

4. 結果と考察

ガラス転移温度 T_g の上下で分子運動がどのように変化するかを調べるために PB について種々の温度で LAM-40 の測定を行った(図6)。まず、室温(23°C)におけるスペクトルを見ると中央の鋭いピークが弾性散乱によるものであり、その下の幅広い散乱が準弾性散乱成分である。準弾性散乱(QES)成分は温度が高いほど増大し、低いほど減少するが、 T_g 以上ではかなりの割合の QES 成分が残存する。しかし、 $T_g \approx -100^\circ\text{C}$ 以下になるとほとんど消失する。このことは、 T_g 以下では主

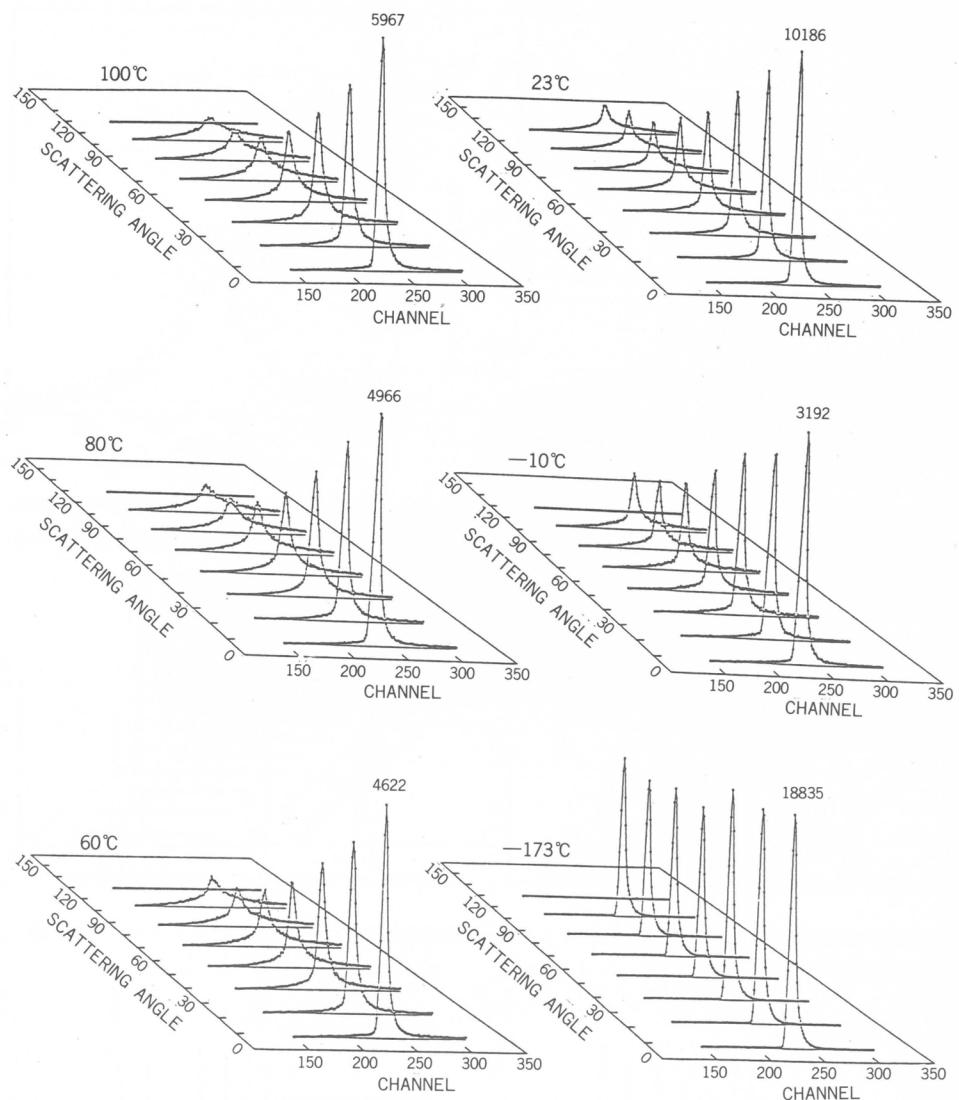


図6 種々の温度におけるLAM-40で測定したシス-ポリブタジエン(PB)の準弾性散乱スペクトル

鎖の運動が凍結したためと考えられる。しかしながら、 -173°C (100 K)においてもQESが完全に消失したわけではなく、ごくわずかではあるが残存している。図7は100 KにおけるQES成分を室温のものと同じ大きさに拡大したものであり、同程度の緩和時間をもつ運動が残存していることを示している。Higginsら^{3,4}は、このような T_g 以下における運動は側鎖の回転ジャンプ運動に帰属している。PBの場合、理想的には側鎖は存在しないはずであるが、実際には1,2結合のものが若干存在するため、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 側鎖が生じている。少量のQES成分はこのような側鎖の運動によるものと推定される。このことを確かめるために、アタクチックポリスチレン(at-PS)について $T_g \approx 90^{\circ}\text{C}$ の上下で測定を行った。この場合フェニル側鎖のねじれ振動のポテンシャル障壁の高さはHigginsらの測定したポリメチルメタアクリレート(PMMA)のエステルメチル基のねじれ振動のポテンシャル障壁の高さ⁴⁾に比べてかなり小さいので T_g 以下のフェニル側鎖のポテンシャル障

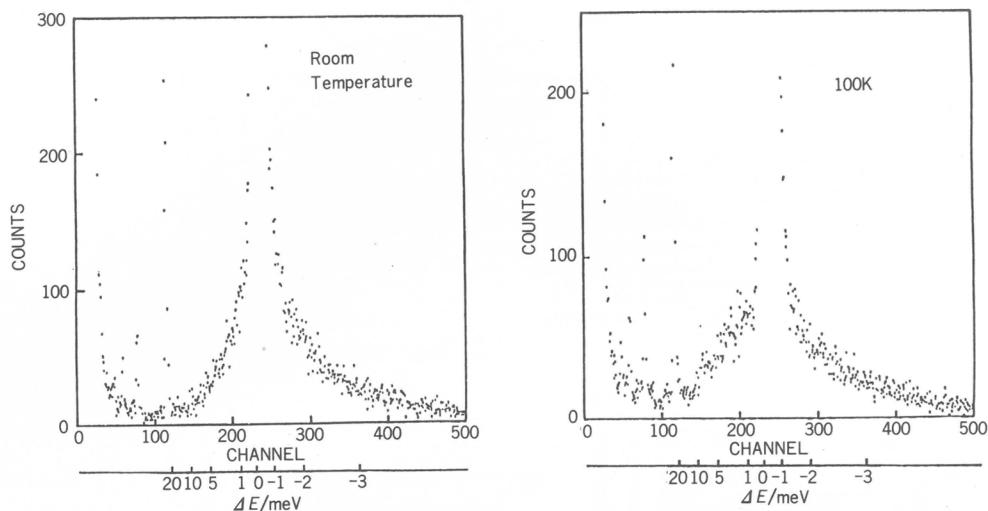


図7 室温および100KにおいてLAM-40で測定したシス-ポリブタジエン(PB)の準弾性散乱スペクトルの拡大図

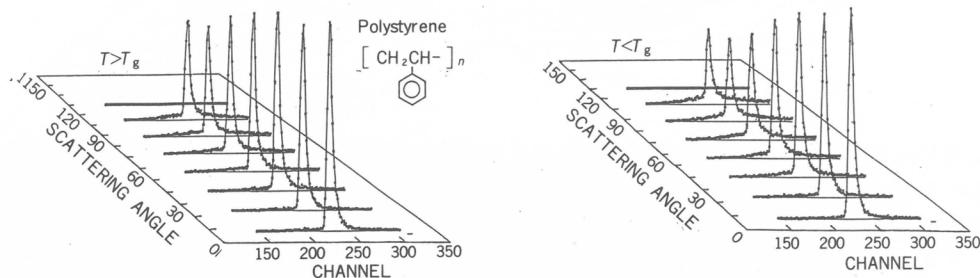


図8 ガラス転移温度(T_g)の前後においてLAM-40で測定したアタクチックポリスチレン(at-PS)の準弾性散乱スペクトル

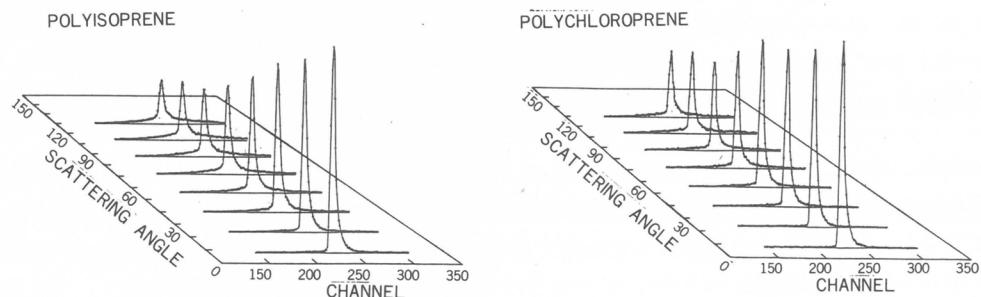


図9 室温においてLAM-40で測定したシス-ポリイソプレン(PIP)およびトランス-ポリクロロプロレン(PCP)の準弾性散乱スペクトル

壁を越える回転ジャンプ運動はかなり速い緩和時間をもち、しかもフェニル基の数が多いことからかなり強いQESが期待される。図8は、at-PSの T_g 前後での測定結果であり、QESが T_g 以下でもかなり強いことがわかる。 T_g 以下のQESのもう一つの説明はポテンシャルの中での揺動運

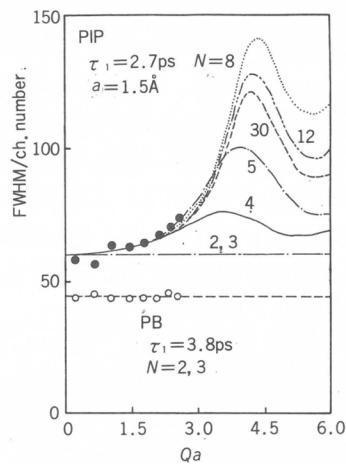


図10 円状醉歩モデルにより計算した種々の N の値に対する半値幅(FWHM)の Qa 依存性と $a = 1.5\text{\AA}$ としたときのPIPとPBの半値幅(FWHM)の実測値

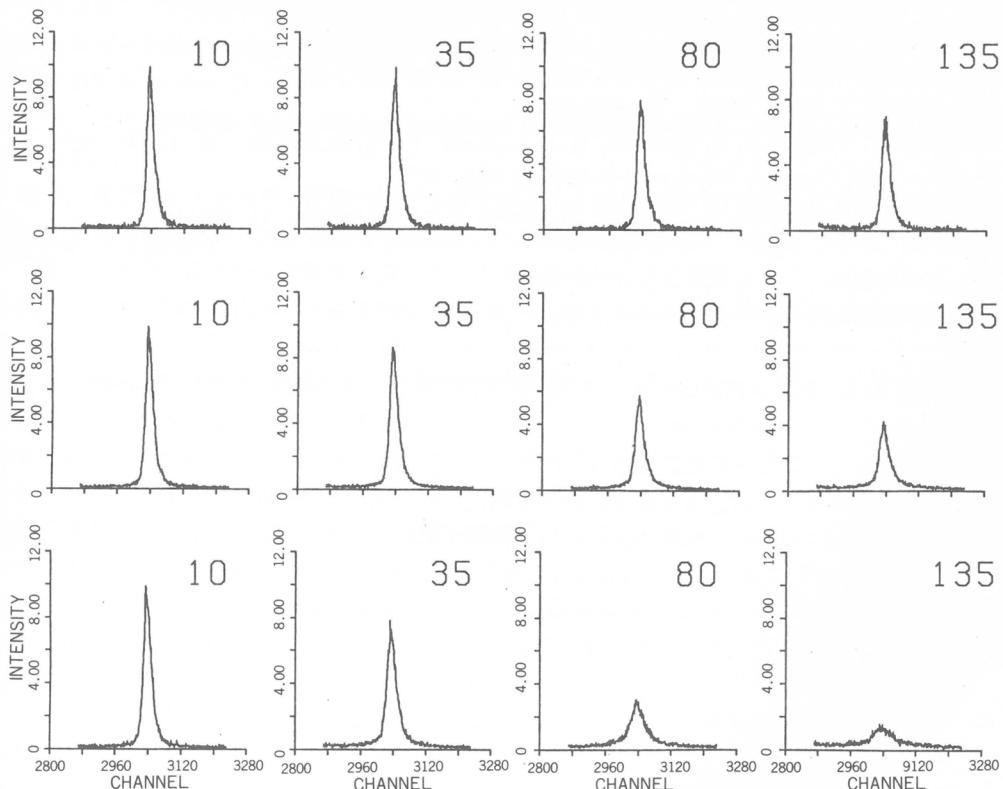


図11 室温において LAM-80により測定した準弾性散乱スペクトル(散乱角: 10° , 35° , 80° , 135°)。上から順に PCP, PIP および PB

動であるが、どちらが正しいかは定量的な詳細な研究に待たなければならない。

次に、PB, PIP, PCPの室温(T_g 以上)におけるスペクトルの解析を行った。図9はPIPとPCPの室温におけるスペクトルである。解析には、理論のところで述べた円状醉歩モデルを用いた。EISFの解析には特に多重散乱の補正が必要であるため今回はQESの半値幅(FWHM) Γ の Q 依存性について解析を行った。まず、 $Q \rightarrow 0$ のとき $\Gamma \rightarrow 2/\tau_1$ なる関係を用いて τ_1 を決定した。この値は、PIP, PCP, PBの順に大きくなりそれぞれ 2.7, 3.0, 3.8 ps であった。これらの τ_1 を用いて Γ の Qa 依存性を種々のサイト数 N について計算した。その計算結果を図10に示す。PIPの場合、実測値は $a = 1.5 \text{ \AA}$ と仮定すると理論計算曲線とよく一致する。この場合 N は 5 以上であることがわかる。それに対して、PBの場合 Γ の Qa 依存性がなく、したがって a の値を正確に決定することができず、 N の値は 2 か 3 であると結論される。PCPはPIPと同様の結果を示した。

次に、LAM-40の分解能では観測できないようなより長い緩和時間をもつ運動を調べるために、エネルギー分解能が1桁高い LAM-80 スペクトロメーターを用いて測定を行った。図11はPCP, PIP, PBについて4つの散乱角について得られた室温のスペクトルである。LAM-40で観測していたQESはLAM-80では非常に広がってしまいピークとしては認められない。いずれのスペクトルにおいても分解能関数に比べて広がっているが、その程度はPCP, PIP, PBの順に大きくなっている。これらの緩和時間は、 $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ s}$ 程度であると考えられる。PCPのピーク強度の Q 依存性が PB に比べて小さいのは、融点が室温より高い(60~80°C)ためかも知れない。詳細については今後の解析結果を待たなければならない。

文 献

- 1) J. D. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5193 (1973).
- 2) H. Hervet, F. Volino, A. D. Dianoux, R. E. Lechner, *J. Physique Lett.*, **35**, L-151 (1974).
- 3) G. Allen, J. S. Higgins, *Macromolecules*, **10**, 1006 (1977).
- 4) B. Gabrys, J. S. Higgins, K. T. Ma, J. E. Roots, *Macromolecules*, **17**, 560 (1984).

(1984年8月2日受理)

高分子系における電子励起エネルギーの移動と緩和

西島安則 * , 伊藤紳三郎 *
Y. Nishijima S. Ito

1. 緒論——電子励起エネルギー移動の研究の概観

光のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを光物理学的あるいは光化学的に転換する、いわゆる、光機能性をもつ分子集合体の分子設計や系の構造設計において、第一段目の鍵は、まず光子を捕捉した分子から他の分子への励起エネルギー移動にあることができよう。自然界の光合成系においても、吸収された光のエネルギーは、系中のクロロフィル分子の間を次々に移動して、最終的に“反応中心クロロフィル”と呼ばれる分子に到達し、そこではじめて、電子が放出されて、化学エネルギーに変換される。この反応中心クロロフィル1分子に対して、約400分子ものクロロフィル分子が、励起エネルギーの伝達の役割をもつ“集光性クロロフィル”(あるいは“アンテナ・クロロフィル”)として組織され、いわゆる、photon funnel の機能を果たしている。

光を吸収して励起された供与体(donor)分子、D*, から受容体(acceptor)分子、A, への電子励起エネルギーの移動(electronic energy transfer)は、一般に次のように表すことができる。



ここで、DとAが異種の分子の場合に transfer, 同種の分子の場合に migration と呼んで区別するときもある。

近年、電子励起エネルギー移動に関する研究は、ナノ秒(ns=10⁻⁹s)域からピコ秒(ps=10⁻¹²s)域での光発光特性の時間分解測定解析を中心に、画期的な進展を示しつつある。しかし、励起エネルギーが励起分子から他の分子に移動することが蛍光の発光特性から観察されて、理論的な研究が始められたのは古く1920年代からである^{1,2)}。ここで、励起エネルギー移動の研究の経緯を概観してみよう。

J. Herschel が、1845年にはじめて、蛍光発光の現象をキニンの溶液で見出したときから、蛍光に偏光性が観測されないことが問題となっていた³⁾。しかし、1922年になって、F. Weigert が、蛍光性色素フルオレセインのグリセリン溶液から発する蛍光が偏光性を示すこと、また、その偏光度が溶媒の粘度の低下や、温度の上昇によって、減少することを見出した⁴⁾。この観察は、蛍光の偏光度を溶液中の分子の回転ブラウン運動と関係づける研究の端緒をひらいた。そして、数年後の1926年には、E. Gaviola が Kerr 効果を用いた装置で、phase 法による蛍光寿命の測定に成功した⁵⁾。こうして、1920年代の後半から30年代に、W. L. Levshin や F. Perrin らによって、溶液中の分子の回転拡散による蛍光の偏光解消の理論の基礎が確立した。この分野の研究の展開については、以前にこの講演会でも詳しく論じたところである^{6,7)}。

このように、分子の回転運動による蛍光の偏光解消が注目されるようになった1920年代の中頃、蛍光の偏光度に関して、今一つの重要な観察が、E. Gaviola, F. Weigert, W. L. Levshin らの研究者によってなされた⁸⁻¹⁰⁾。それは、蛍光の濃度消偏光と呼ばれる現象で、溶液中の蛍光性分子の濃度

* 京都大学工学部高分子化学教室

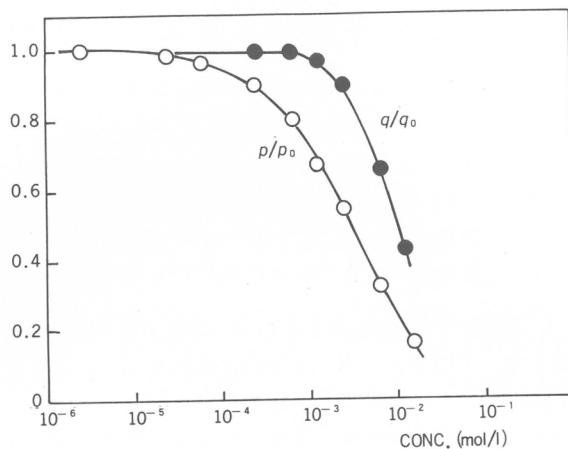


図 1

が増加すると、急激に蛍光の偏光度が低下することが見出された。古典的な測定例を図 1 に示す^{2,13)}。これは、フルオレセインのグリセリン溶液の蛍光の量子効率、 q 、と偏光度、 p 、を濃度の関数として測定したもので、それぞれ、十分に希薄な溶液でのこれらの値、 q_0 および p_0 、に対する比で示してある。蛍光の濃度消光による q の低下が $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ 程度から見られるのに対して、 p の値の変化は、その10分の1以下の低濃度からすでに濃度消偏光を示している。蛍光の濃度消光が、励起分子と他の分子との拡散律速の衝突によることは、蛍光寿命が量子効率の低下とほぼ平行して短くなることからも理解された。しかし、この蛍光の濃度消光よりも、はるかに低い濃度から始まる濃度消偏光については、励起分子と離れてある他の分子との間で何らかの相互作用が働いて、励起エネルギーが移動するということを考えねばならなかった。

分子間の電子励起エネルギーの移動に関する最初の理論を構成したのは、J. Perrin と F. Perrin の父子であった^{11,12)}。彼らの理論は、双極子-双極子の相互作用による電子励起エネルギー移動であるが、そのエネルギーの移動は位相関係を保ちつつ分子間で起こると仮定した。これは、分子間の相互作用が強く、励起エネルギーの移動が分子の振動周期内に起こる coherent energy transfer と呼ばれる機構に相当するものである。

この Perrin の理論によれば、電子励起エネルギーは、D と A の双極子-双極子相互作用の強さを J とすると、 $|J|/\hbar$ の振動数で両分子の間を位相関係を保ちながら往復することになる。ここで J は D と A の両分子間の距離、 R 、の 3 乗に反比例するので、式(1)の D* から A へのエネルギー移動の速度、 $k_{D^* \rightarrow A}$ 、は次のようになる。

$$k_{D^* \rightarrow A} = \frac{4|J|}{\hbar} \propto \frac{1}{R^3} \quad (2)$$

なお、 $\hbar = h/2\pi$ で、 h は Planck の定数である。

1930年代から40年代にかけて、励起分子の緩和過程についての研究が急速に進展した。光発光特性をエネルギー準位と遷移過程に關係づけて理解を深める上で、この時代に A. Jablonski によって提案された、いわゆる、Jablonski diagram の意義は大きい¹⁴⁾。1948年になって、Th. Förster は相互作用の弱い系で、励起分子の一分子的緩和過程に対抗して起こる分子間でのエネルギー移動についての理論を発展させた¹⁵⁻¹⁸⁾。彼の理論によると、D* から A への励起エネルギーの移動は、両分子の双極子-双極子相互作用による共鳴過程 (Resonance Transfer) として記述される。それは、図 2 に示

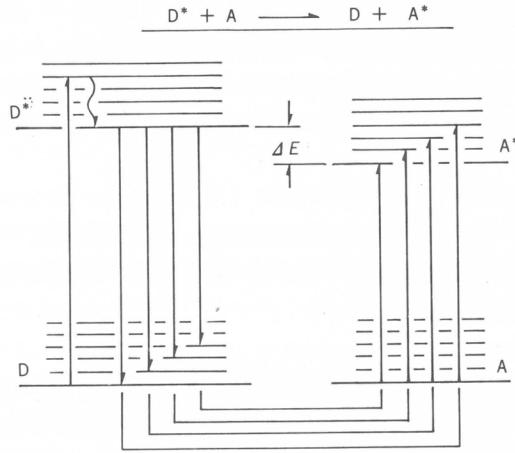


図 2

すように、光を吸収して励起された D^* がその振動エネルギーを十分に緩和して、系中のまわりの分子と熱的平衡に達した後に、電子励起状態の励起寿命中に A への励起エネルギーの移動が起こることになる。この振動緩和の時間は $0.1 \text{ ps} \sim 1 \text{ ps}$ である。また、励起エネルギーを受容した A^* も、この緩和時間領域で振動緩和して、まわりと熱的平衡に達する。このために、エネルギー移動の位相関係を失い、また、エネルギー移動は非可逆的になる。移動速度 $k_{D^*\rightarrow A}$ は D^* の蛍光スペクトルと A の吸収スペクトルの重なりに比例する形で、次のように定量的に表現された^{2, 19)}。

$$k_{D^*\rightarrow A} = \frac{9000(\ln 10) \kappa^2 \phi_D}{128 \pi^5 n^4 N \tau_D R^6} \int_0^\infty f'_b(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (3)$$

ここで、 N は Avogadro 数、 ϕ_D は D^* の蛍光発光の量子効率、 n は媒体の屈折率、 τ_D は D^* の励起寿命、 κ は D^* と A の遷移モーメントの配向に関する係数、 $f'_b(\nu)$ は D^* の蛍光量子スペクトルを波数 $\nu (\text{cm}^{-1})$ に対して表して、 $\int f'_b(\nu) d\nu = 1$ に規格化したものであり、 $\epsilon_A(\nu)$ は A の波数 $\nu (\text{cm}^{-1})$ における分子吸光係数、そして、 R は D と A の分子間距離である。分子の回転緩和時間が励起寿命に比して十分に短いと仮定できる場合には、 $\kappa^2 = 2/3$ と置くことができる。

D^* から A への励起エネルギーの移動の確率が、 D^* のその他のすべての失活過程の確率の和に等しくなるような条件、すなわち

$$k_{D^*\rightarrow A} = 1/\tau_D \quad (4)$$

のときの R の値を R_0 とすると、式(3)は次のように表すことができる。

$$k_{D^*\rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (5)$$

この Förster の取扱いは、溶液での蛍光の濃度消偏光や増感蛍光など、次式で表される一重項一重項の電子励起エネルギーの移動によく適合することが、数多くの実験結果の解析によって証明されている。



式(3)で明らかなように、 D^* の蛍光スペクトルと A の吸収スペクトルの重なりのない場合には、電子励起エネルギーの移動は起こらない。芳香族分子では、 R_0 は $1 \sim 10 \text{ nm}$ 程度になる場合が多い。すなわち、 D^* と A の両分子は溶液中で相互に拡散して、互いに接触する距離まで近づかなくても、電子励起エネルギーの移動は十分起こりうる。したがって、この Förster の機構によるエネルギー

移動に対しては、媒体の粘度の影響は少ない。

電子励起エネルギーの移動速度は、相互作用の強い場合を取り扱った Perrin の理論では、式(2)に示すように R の 3 乗に反比例し、相互作用の弱い場合の Förster の理論では、式(5)に示すように、 R の 6 乗に反比例するが、この両限界を含む一般的な理論が、V. M. Kenkre と R. S. Knox によって提出されている^{20, 21)}。

Förster による長距離の双極子-双極子相互作用による Resonance Transfer の理論は、その後、D. L. Dexter によって、双極子-四極子相互作用、および、電子交換相互作用 (Electron Exchange Interaction) を含む系に拡張された²²⁾。彼の理論によると、この Electron Exchange による電子励起エネルギーの移動速度は次のように表される。

$$k_{D^* \rightarrow A} = \frac{2\pi K^2}{\hbar} e^{-2R/L} \int_0^\infty f'_D(\nu) \epsilon'_A(\nu) d\nu \quad (7)$$

ここで、 K と L は定数である。そして、Förster の理論による式(3)と違って、ここでは、A の分子吸光係数を波数 ν の関数として示した $\epsilon'_A(\nu)$ も、 $\int \epsilon'_A(\nu) d\nu = 1$ に規格化されていることに注目すべきである。したがって、この Electron Exchange の機構では、 D^* の発光スペクトルと A の吸収スペクトルの重なりには、A の遷移がスピン許容であるか禁制であるかは問題とならない、すなわち、A の遷移モーメントの強さには無関係である。

この Electron Exchange 機構による重要な励起エネルギー移動は、次の励起三重項状態の移動である。



また、励起三重項状態にある分子間のエネルギー移動による、次のような三重項-三重項消滅 (T-T annihilation) も、Electron Exchange 機構で起こる。



Förster 機構による Resonance Transfer では、D および A のそれぞれの分子の遷移はスピン許容遷移であることを条件としているが、Electron Exchange 機構では、式(8)と式(9)に典型的な例を示したように、D と A の両分子の一組に対して、Wigner-Witmer のスピン相関法則が成立すればよいことになる。

また、Electron Exchange は D と A の両分子の短距離相互作用で、三重項エネルギー移動の作用半径は 0.5 ~ 1.5 nm 程度である。

最後に、 D^* の発光を系中の A が吸収して励起される場合について触れておく。この輻射によるエネルギー移動 (Radiative Transfer) は次のように表せる。



この場合のエネルギー移動効率は、 D^* の発光の量子効率と、その発光波長域での A の optical density で決まる。そして、A がエネルギーを受容する確率は、 D^* と A の距離、 R の 2 乗に反比例する。

$$k_{D^* \rightarrow A} \propto \frac{1}{R^2} \quad (11)$$

この場合、内部フィルター効果で D^* の観測される発光スペクトルの形は変化するが、 D^* の発光寿命はエネルギー移動によって変わらないことが特徴である。

以上、1920年代からの電子励起エネルギーの移動に関する研究の発展について概観した^{23~32)}。1970年代以降、エネルギー移動の機構についての実験的ならびに理論的研究は、新しい発展の段階

に入ったように考えられる。一つには、電子励起状態の緩和過程についての、時間分解測定解析を中心としたより深い理解であり、今一つは、種々のモデル化合物の合成によるエネルギー供与体と受容体の配置と配向についてのより正確な分子論的な構造設定の進歩である。要するに、分子の世界での時間と空間における励起エネルギーの振舞いについての、より正確な情報の集積の時代といえよう。

2. 実験結果と考察

芳香族基を側基にもつ高分子の分子内での一重項電子励起エネルギーの移動とエキサイマー形成については、この講演会でも詳しく報告した^{33, 34)}。ここでは、高分子固体内に分散した芳香族分子間での一重項電子励起エネルギーの migration および transfer について行った予備的な実験の結果を報告して、光物理学的な緩和過程の場としての高分子固体の課題について考察を加える。

2.1 高分子マトリックス中での一重項電子励起エネルギーの migration

高分子マトリックス中に分散した芳香族分子間での電子励起エネルギーの migration および transfer を調べるため、ポリスチレン(PSt)中に、ピレン(Py)およびペリレン(Pe)を分散したフィルムを調製した。PSt の分子量は約 200,000 で、そのベンゼン溶液中に、所定量の Py および Pe を溶解して、フィルムをキャストした。試料フィルム中の Py および Pe の濃度、ならびに、フィルムの厚さを表 1 に示す。Py および Pe のそれぞれの吸収スペクトルと蛍光発光スペクトルを図 3 に示す。

この試料フィルムでは、436 nm の波長で励起すれば Pe の一重項電子励起状態が生成し、Pe* の蛍光発光特性解析から Pe* → Pe の励起エネルギー migration が観測される。また、337 nm の波長で励起すれば、Py の一重項電子励起状態から、Py* → Pe の励起エネルギーの transfer が解析できる。

まず、定常光の線偏光で Pe を励起して、Pe* → Pe の一重項電子励起エネルギーの migration による蛍光の濃度消偏光を測定した。蛍光の偏光性は、次式で定義される光発光異方性比(r)を用いた。

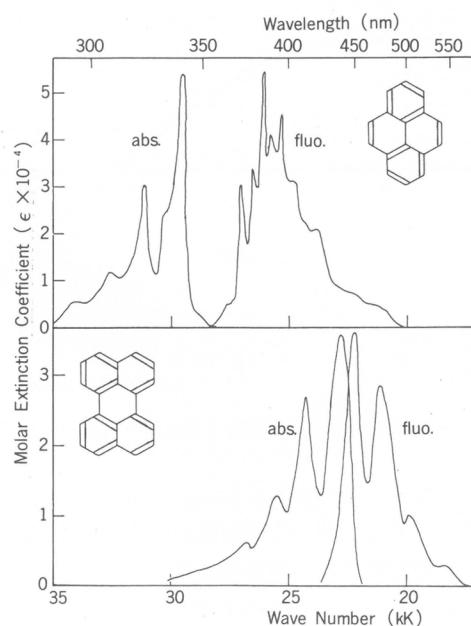


図 3

表 1

Py-Pe(PSt)	[Py]	[Pe]	<i>d</i>
0	—	2.5×10^{-5}	142
1	8.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	85
2	9.8×10^{-4}	6.5×10^{-4}	74
3	8.2×10^{-4}	9.3×10^{-4}	90
4	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-3}	46
5	1.6×10^{-3}	5.5×10^{-3}	25
6	3.5×10^{-3}	1.3×10^{-2}	9
	(mol/l)	(mol/l)	(μm)

$$r = \frac{i_{\parallel} - i_{\perp}}{i_{\parallel} + 2i_{\perp}} \quad (12)$$

ここで、 i_{\parallel} と i_{\perp} はそれぞれ蛍光の平行および垂直偏光成分強度である。Pe の低濃度での r の値を r_0 として、 r / r_0 の比で、濃度消偏光を図 4 に示す。 3×10^{-4} mol/l 程度の Pe 濃度以上で顕著な蛍光の偏光解消を示し、Pe 分子間での電子励起エネルギーの Förster 機構による長距離の migration が起こっていることがわかる。しかし、前述の Förster の理論を、高分子マトリックス中に分散した分子間でのエネルギー移動に適用できるように拡張し解析するためには、まだ、多くの課題が残されている^{18, 27)}。

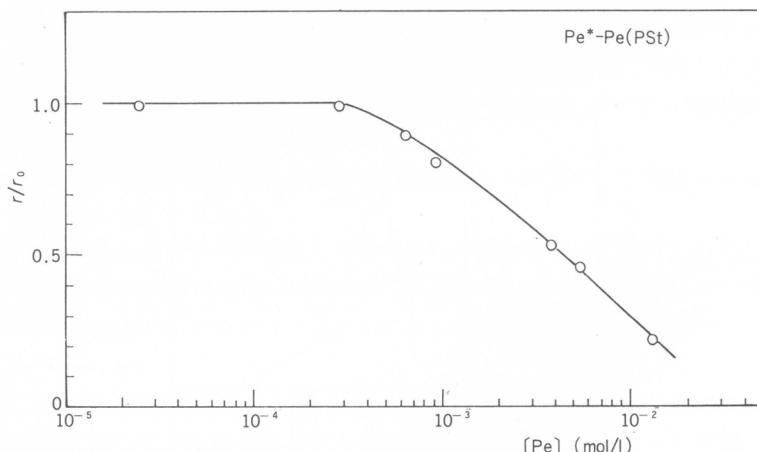


図 4

そこで、この種のエネルギー移動の時間依存性についての知見を得る目的で、ナノ秒域での蛍光偏光特性時間分解測定を行った。測定は単一光子計数法によって、 i_{\parallel} , i_{\perp} のそれぞれの立ち上がりと減衰過程を測定した^{7, 35)}。測定結果の一例を図 5 に示す。また、この測定結果から、式(12)による光発光異方性比(r)の減衰過程を計算した結果を図 6 に示す。

同様の測定を Pe の濃度の異なる試料について行い、 r の減衰過程を式(13)に示すような指數関数

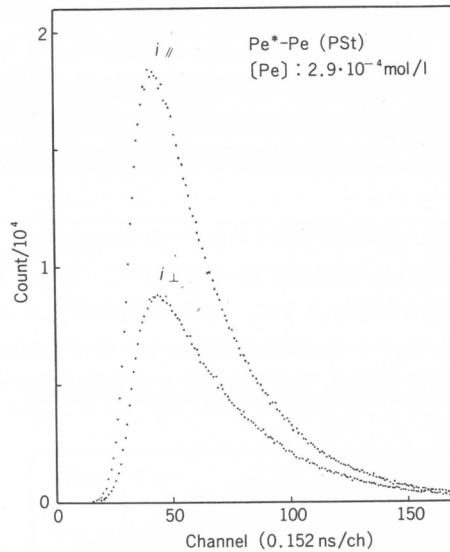


図 5

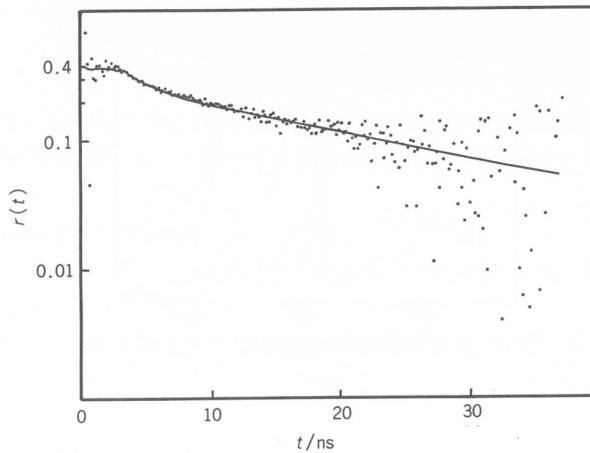


図 6

の和としてシミュレーションした結果は次のようになつた。

$$r(t) = r_0 [a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)] \quad (13)$$

[Pe] : 2.9×10^{-4} mol/l

$$r(t) = 0.40 [0.61 \exp(-t/4.0) + 0.39 \exp(-t/0.7)] \quad (14)$$

[Pe] : 3.9×10^{-3} mol/l

$$r(t) = 0.30 [0.64 \exp(-t/2.8) + 0.36 \exp(-t/0.6)] \quad (15)$$

[Pe] : 1.3×10^{-2} mol/l

$$r(t) = 0.26 [0.50 \exp(-t/1.3) + 0.50 \exp(-t/0.5)] \quad (16)$$

ここで、 τ_1 と τ_2 の単位は ns である。

この結果で注目すべきことは、シミュレーションにおいて式(13)で示した指数関数の和の形を用い

ることの適否は別として、Pe の濃度の増加に伴う顕著な r_0 の値の低下である。このことは、ナノ秒域よりは短い時間尺度での、非常に速い migration が存在することを示す。 10^{-3} mol/l の濃度の分子がマトリックス中に均等に分布したとして、各分子に与えられる体積は、半径が約 7 nm の球となる。高分子マトリックス中に random に分散した分子の分布状態と、それらの分子の遷移モーメントの配向分布について、さらに短い時間領域での $r(t)$ の減衰過程が示すであろう知見は重要である。

2.2 高分子マトリックス中での一重項電子励起エネルギーの transfer

前項と同じ試料で、今度は 337 nm の波長で Py を励起して、 $\text{Py}^* \rightarrow \text{Pe}$ への一重項電子励起エネルギーの transfer を調べた。図 3 に示すように、Py の蛍光の発光スペクトルは、Pe の吸収スペクトルとよく重なり、効率の良い $\text{Py}^* \rightarrow \text{Pe}$ の励起エネルギーの移動が起こる。

表 1 に示したそれぞれの試料について、Py 励起による蛍光発光スペクトルを図 7 に示す。スペ

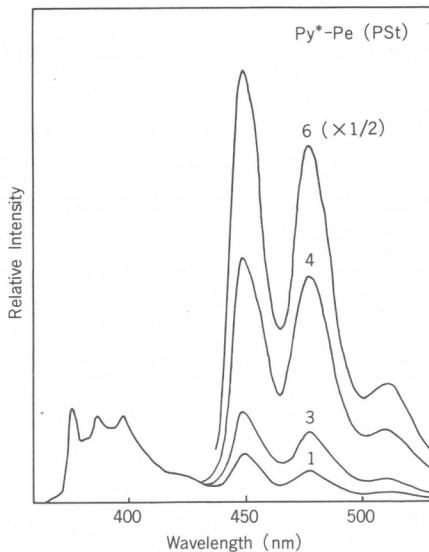


図 7

表 2

$\text{Py}^* + \text{Pe} \longrightarrow \text{Py} + \text{Pe}^*$				
$\text{Py}^*-\text{Pe}(\text{PSt})$	F_{Py}	F_{Pe}	$F_{\text{Pe}} / F_{\text{Py}}$	$f_{\text{Py}-\text{Pe}}$
1	476	235	0.494	0.14
2	485	388	0.800	0.21
3	398	431	1.08	0.27
4	169	602	3.56	0.55
5	140	592	4.23	0.59
6	50	554	11.1	0.79

$q_{\text{Py}} = 0.32$ $q_{\text{Pe}} = 0.94$

クトルには表1に対応する試料番号を付した。発光の強度は、Pyの蛍光スペクトルで規準化されている。

蛍光発光スペクトルを解析し、PyとPeのそれぞれの蛍光発光量子効率を0.32および0.94として、 $\text{Py}^* \rightarrow \text{Pe}$ の一重項電子励起エネルギーの移動量子効率、 $f_{\text{Py} \rightarrow \text{Pe}}$ 、を計算した結果を表2に示す。また、このエネルギー移動の量子効率をPe濃度の関数として、図8にプロットした。

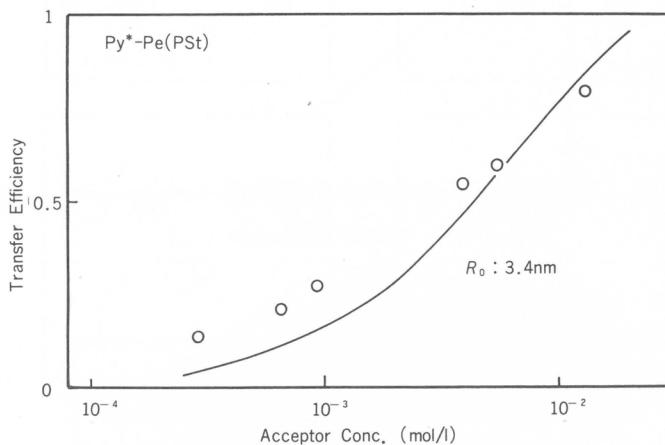


図8

粘度の高い媒体中に分散したDとAの間の電子励起エネルギーの移動に関する、いわゆる、Förster Kineticsによる解析を適用して、エネルギー移動効率を次式によって、シミュレーションすることを試みた^{18,27)}。

$$f = \pi^{1/2} r \exp(-r^2)(1 - \operatorname{erf} r) \quad (17)$$

ここで、 $[\text{Pe}]_0$ を受容体Peのcritical molar concentrationとすると、 r は次のように定義される。

$$r = [\text{Pe}] / [\text{Pe}]_0 \quad (18)$$

なお、Försterの式(3)から式(4)の条件下で定義された式(5)の R_0 を用いると、 $[\text{Pe}]_0$ は次のようになる。

$$[\text{Pe}]_0 = \frac{3000}{2\pi^{3/2} NR_0^3} \quad (19)$$

このFörsterの機構によるcritical transfer distance R_0 を3.4 nmとして、式(17)で計算した曲線を実験値と共に図8に記入した。

これらの試料からの Py^* の蛍光発光の減衰過程を図9に示す。各減衰曲線には表1の試料番号に対応する番号を付した。Pyのみを含む試料0では、蛍光の減衰は約300 nsの蛍光寿命を示す単純指数関数的減衰を示すが、Peの濃度の増加とともに、減衰は速くなり、単純指数関数的減衰からは離れる。試料3を一例として、 Py^* からの蛍光、および、Pyからのエネルギー移動により励起されたPe*からの蛍光($\text{Py}-\text{Pe}^*$)、また、比較のためにこの試料中のPeを直接励起した場合のPe*からの蛍光(Pe^*)の三つの減衰過程を図10に示す。Pe*の蛍光寿命は約5.6 nsであり、 Py^* のそれに比べて約50分の1の速い減衰である。したがって、 $\text{Py}-\text{Pe}^*$ の減衰曲線はPyから励起エネルギーを受けてただちに発光する過程を示すと考えてよい。 $\text{Py}-\text{Pe}^*$ の減衰曲線の比較的長時間領域では、 Py^* の蛍光の減衰曲線とほぼ平行になる。しかし、短時間領域での $\text{Py}-\text{Pe}^*$ の急な減衰挙動の解析は今後考

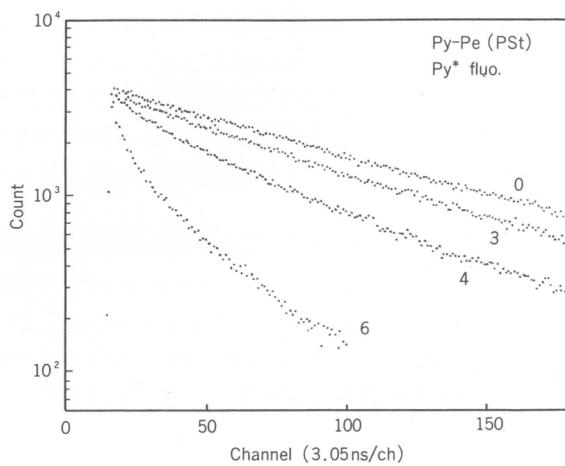


図9

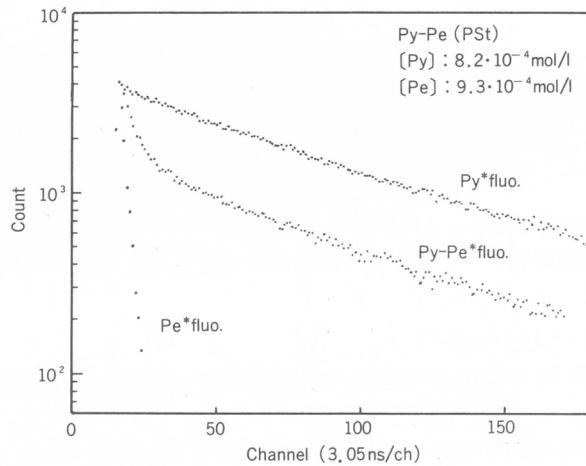


図10

察すべき課題である。

3. 結論

電子励起エネルギーの移動に関する理論的研究と実験的測定解析の進展について概観し、高分子マトリックス中での一重項電子励起エネルギーの移動について、比較的単純と考えられる系についての予備的実験の結果を述べた。

高分子マトリックス中の光物理学的緩和過程で、特に、励起エネルギーの移動では、数 nm 以内でのミクロ領域での分子の分布と配向の状態が強調されて特性として発現する。これらについての研究は、まだ緒についたばかりの状態ということができよう。一方、低分子マトリックスに比して高分子マトリックスにおけるこのようなミクロ領域での構造と運動の制御の可能性は極めて大きい。現在、研究室では、まず光物理学的过程に関する分子(あるいは基)のマトリックス中の分布と配向の効果に関する知見を得るために、図11の概念図に示したような、各種の系について仕事を進め

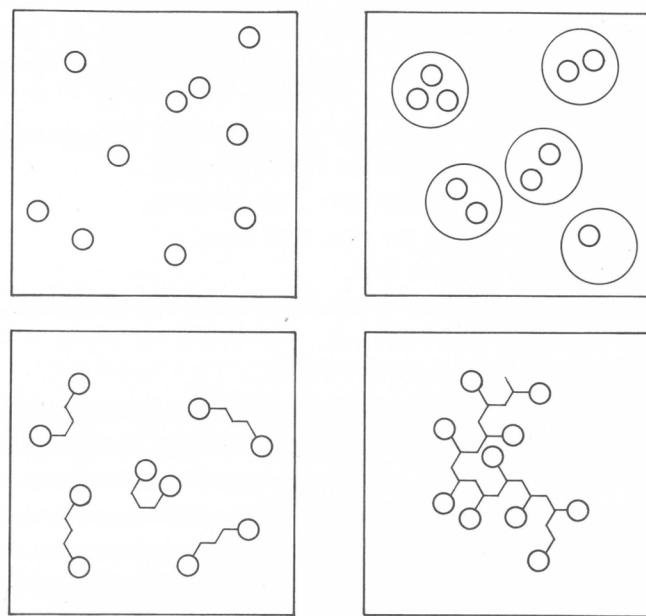


図11

ている。

高分子固体系での光物理学的あるいは光化学的な素過程が、系の光機能性に結びつくためには光機能性の分子設計と同時に、マトリックスの構造設計が極めて重要であることを痛感している。

参考文献

- 1) P. Pringsheim, "Fluorescence and Phosphorescence", Interscience Publishers, New York, 1949.
- 2) Th. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen", Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951.
- 3) J. F. W. Herschel, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **135**, 143, 147(1845).
- 4) F. Weigert, *Z. Phys.*, **23**, 232(1922).
- 5) E. Gaviola, *Z. Phys.*, **35**, 748(1926).
- 6) 西島安則, 日本化纖研究所講演集, **29**, 77(1972).
- 7) 西島安則, 日本化纖研究所講演集, **31**, 13(1974).
- 8) E. Gaviola and P. Pringsheim, *Z. Phys.*, **24**, 24(1924).
- 9) F. Weigert and G. Käpper, *Z. Phys.*, **25**, 99(1924).
- 10) W. L. Levshin, *Z. Phys.*, **26**, 274(1924).
- 11) J. Perrin, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **184**, 1097(1927).
- 12) F. Perrin, *Ann. Chim. Physique*, **17**, 283(1932).
- 13) P. P. Feofilov and B. J. Sveshnikoff, *J. Phys. USSR*, **3**, 493(1940).
- 14) A. Jablonski, *Z. Physik*, **94**, 38(1935).
- 15) Th. Förster, *Ann. Physik, series 6*, **2**, 55(1948).
- 16) Th. Förster, *Z. Elektrochem.*, **53**, 93(1949).

- 17) Th. Förster, *Discussion Faraday Soc.*, **27**, 7(1959).
- 18) Th. Förster, in "Comparative Effects of Radiation", (M. Burton, J. S. Kirby-Smith and J. L. Magee, Eds.), Wiley, New York, 1960.
- 19) Th. Förster in "Modern Quantum Chemistry", Part 2, "Action of Light and Organic Molecules" (Ed. O. Sinanoglu), Academic Press, New York, 1965.
- 20) V. M. Kenkre and R. S. Knox, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 803(1974).
- 21) V. M. Kenkre and R. S. Knox, *Phys. Rev.*, **B9**, 5279(1974).
- 22) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836(1953).
- 23) E. J. Bowen, "The Photochemistry of Aromatic Hydrocarbon Solutions," in "Advances in Photochemistry", Vol. 1 (Eds. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond and J. N. Pitts, Jr.), Interscience, New York, 1963.
- 24) F. Wilkinson, "Electronic Energy Transfer between Organic Molecules in Solution," in "Advances in Photochemistry", Vol. 3 (Eds. W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond and J. N. Pitts, Jr.), Interscience, New York 1964.
- 25) R. G. Bennett and R. Kellogg, "Mechanisms and Rates of Radiationless Energy Transfer," in "Progress in Reaction Kinetics", Vol. 4, (Ed. G. Porter), Pergamon Press, London, 1966.
- 26) C. A. Parker, "Photoluminescence of Solutions," Elsevier, Amsterdam, 1968.
- 27) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules," Wiley-Interscience, London, 1970.
- 28) J. P. Simons, "Photochemistry and Spectroscopy," Wiley-Interscience, London, 1971.
- 29) P. J. Wagner, "Energy Transfer Kinetics in Solution," in "Creation and Detection of the Excited State," (Ed. A. A. Lamola), Vol. 1, Part A, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 30) R. E. Dale and J. Eisinger, "Polarized Excitation Energy Transfer," in "Biochemical Fluorescence : Concepts," Vol. 1 (Eds. R. F. Chen and H. Edelhoch), Marcel Dekker, New York, 1975.
- 31) 又賀昇, 「光化学序説」, 共立出版, 1975.
- 32) M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals," Clarendon Press, Oxford, 1982.
- 33) 西島安則, 山本雅英, 伊藤紳三郎, 日本化学纖維研究所講演集, **34**, 55(1977).
- 34) 伊藤紳三郎, 山本雅英, 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, **38**, 1(1981).
- 35) 西本清一, 西島安則, 日本化学纖維研究所講演集, **32**, 41(1975).

(1984年8月10日受理)

ペプチド成分を含むビニルポリマーの溶液中 および膜系での金属塩との相互作用

今西 幸男*, 森 彰久 *
Y. Imanishi A. Mori

1. はじめに

種々のクラウンエーテルが金属イオンと選択性的に錯体を形成する配位子として注目を集めている。最近ではこれらのクラウンエーテルを高分子の主鎖や側鎖に導入し、隣接基間相互作用による錯体形成能力と選択性の向上がはかられている。さらに、これらの高分子配位子を用いて膜を作成し、金属イオンの選択性的透過膜の開発が研究されている¹⁾。

一方、合成ペプチドキャリヤーに関しては、金属錯体のコンホメーション解析や、天然イオンキャリヤーであるバリノマイシンなどとの比較が行われている。しかし、これまでに合成ペプチド類を配位子とする高分子を合成した例はあまりない。そこで我々は比較的容易に合成できる環状ジペプチドあるいは線状トリペプチドを側鎖に含む新規なビニルポリマーを合成した。また、ペプチド配置子の環境を変化させた。この報告では、これらのビニルポリマーの溶液中および膜中での金属イオンとの相互作用について述べる。

2. 側鎖に環状ジペプチドを含むビニルポリマー

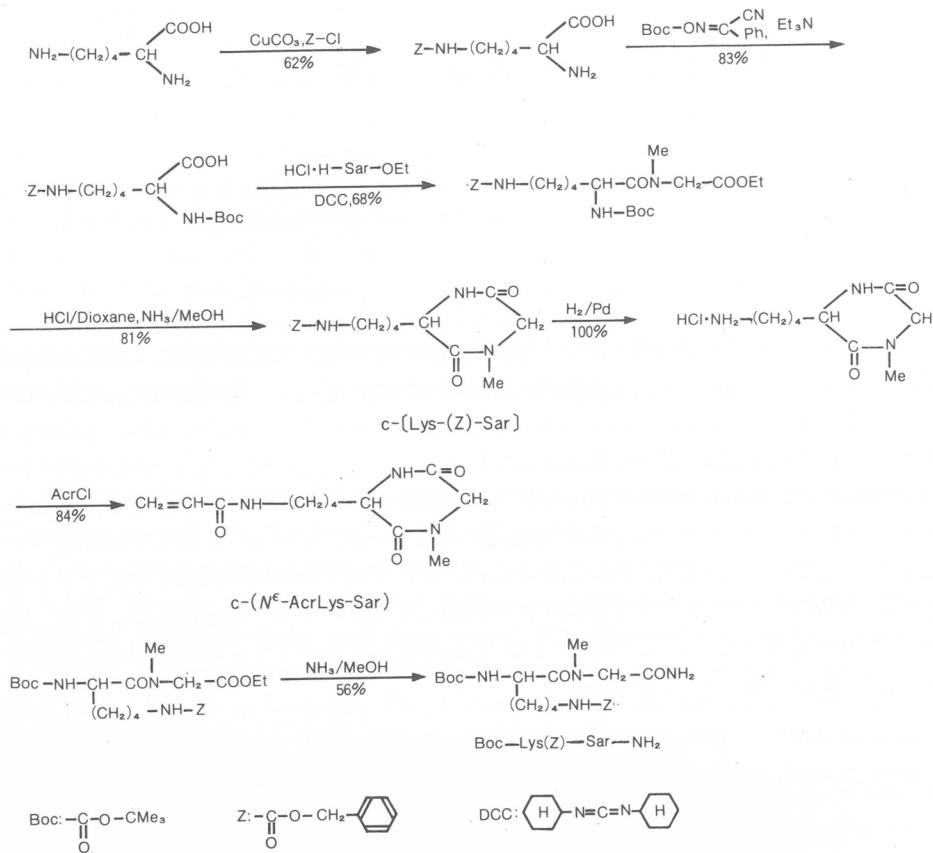
2.1 ポリマーの合成と性質

ポリマーの合成はスキーム1に従って行った。すなわち L-リシンとサルコシンとの環状ジペプチド c-(L-Lys-Sar)を常法に従って合成し、リシンの側鎖をアクリロイル化してモノマーを得た。モノマーの DMF 溶液に AIBN を加え、80°Cで42時間重合させ Poly[c-(N^c-AcrLys-Sar)] (PCP と略記する)を得た。他にスチレン、4-ビニルピリジン、N-ドデシルアクリルアミドとの共重合を行った〔得られたポリマーをそれぞれP(CP-ST), P(CP-VP), P(CP-C₁₂)と略記する〕。重合と共重合の結果を表1に示した。これらのポリマーは種々の有機溶媒に可溶である。また線状ジペプチド Boc-L-Lys(Z)-Sar-NH₂ および環状ジペプチド c-(L-Lys(Z)-Sar)(CP と略記する)を対照物質に用いてポリマー効果を検討した。

2.2 溶液中のポリマーの錯体形成

ペプチド配位子を添加した場合のピクリン酸塩の吸収極大のシフトに基づいて錯体形成を評価した²⁾。ピクランートとして NaPi, KPi, RbPi, CsPi, CaPi₂, BaPi₂ を用いた。溶媒は環状ジペプチドと金属イオンとのイオン～双極子相互作用を破壊しないように極性の低い THF/CHCl₃ (1:1 v/v) 混合溶媒を使用した。実験結果を図1 a-d に示す。図1 a より 1 倍の金属塩に線状ジペプチドを添加してもシフトは起こらないが Ba²⁺, Ca²⁺ の塩ではかなりのシフトが観測された。つまり、この線状ジペプチドは 2 倍金属イオンと一定の錯体形成能力をもつことがわかった。次に図1 b に示すように低分子の環状ジペプチドの添加では 6 種の金属イオンピクランートすべてについて吸収のシフトは起こらなかった。環状ジペプチドでは、コンホメーションの柔軟性が失われ、金属イオンとの錯

* 京都大学工学部高分子化学教室



スキーム 1 側鎖に環状ジペプチドを有するビニルモノマーの合成法

表 1 $\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar})$ の単独重合および共重合^{a)}

Monomer	[M] g/100ml	[I] g/100ml	Polymer		
			Yield %	$\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar})$ mol %	M. W. ^{b)}
$\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar})$	94.5	5.7	64	100	
$\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar}) /$ styrene	21.1	4.3	72	37.6	2.13×10^4
	51.3			62.4	
$\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar}) /$ <i>4</i> -vinylpyridine	15.6	1.3	46	42.0	1.1×10^4
	6.48			58.0	
$\text{c}-(\text{N}^\epsilon\text{-AcrLys-Sar}) /$ <i>N</i> dodecylacrylamide	12.1	1.4	62	50.0	3.3×10^3
	11.5			50.0	

^{a)} Solv., HCONMe_2 ; initiator, AIBN; temp, 80°C ; time, 42 h; in vacuum.

^{b)} Molecular weight determined by v. p. o. of benzene solution.

体形成能力が低下したと考えられる。図 1c に示したように、環状ジペプチドを含むポリマーを添加すると Cs^+ , Ca^{2+} のピクラートではほとんどシフトは観測されないが、 Rb^+ , K^+ の塩では若干のシフトが観測され、 Ba^{2+} 塩では大きくシフトした。CP は錯体形成能力をもたないが、PCP で錯体形成能力が現れたことにより、ポリマー配位子においては、側鎖官能基間の分子内協同作用が働いていると結論される。また 2 価の金属イオンとの錯体形成でも Ba^{2+} と Ca^{2+} に大きな差があること

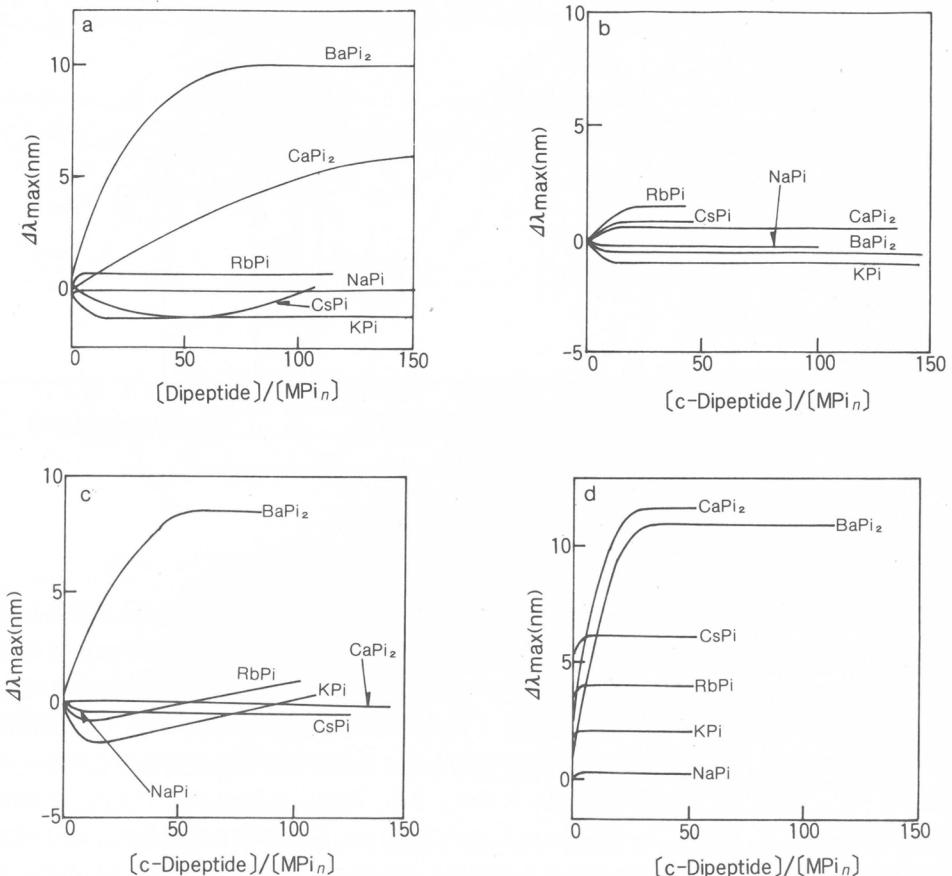


図1 金属ピクラートのUV吸収の環状ジペプチド配位子の添加によるシフト

$\text{CHCl}_3/\text{THF}(1:1 \text{ v/v})$ [金属ピクラート] = $5 \times 10^{-5} M$

a : Boc-Lys(Z)-Sar-NH₂, b : c-[Lys(Z)-Sar], c : PCP, d : P(CP-ST)

は興味深い。スチレンとのコポリマーP(CP-ST)では、図1dに示すように、1価の金属塩に対してはシフト幅がイオン半径の順にはほぼ等間隔に増大し、Cs⁺塩では6 nmのシフトが観測された。また曲線の立ち上がりが急であり、モル比10以上のペプチドを添加してもそれ以上の長波長シフトは起こらない。2価カチオンについてはCa²⁺、Ba²⁺ともに10 nm以上のシフトが観察された。このように、スチレンとの共重合体ではアルカリ金属イオンの種類に応じて、錯体形成の程度が明確に変化した。一方、ピリジル基を含む4-ビニルピリジンとの共重合体P(CP-VP)の場合には、ピクラートに対して10倍当量の共重合体を添加すると沈殿が生じ、このポリマーがかなりの錯体形成能力を有することが想像された。

次に、伝導度測定よりスチレンあるいは4-ビニルピリジンとの共重合体P(CP-ST), P(CP-VP)の金属錯体の組成を決定し³⁾、さらに、P(CP-VP)について水/クロロホルム系におけるピクラートの抽出実験を行い、抽出平衡定数を求めた⁴⁾。結果を図2a-cに示す。まず低分子の環状ジペプチドCPの場合には、測定した4種のピクラートについて伝導度曲線に屈曲点は見られなかった。つまりCPはこれらのピクラートとは錯体を形成しない。これはピクリン酸塩の解離に伴うUVスペクトルの変化が見られなかったことと一致する。図2bのP(CP-ST)の場合には、KPi, RbPiに

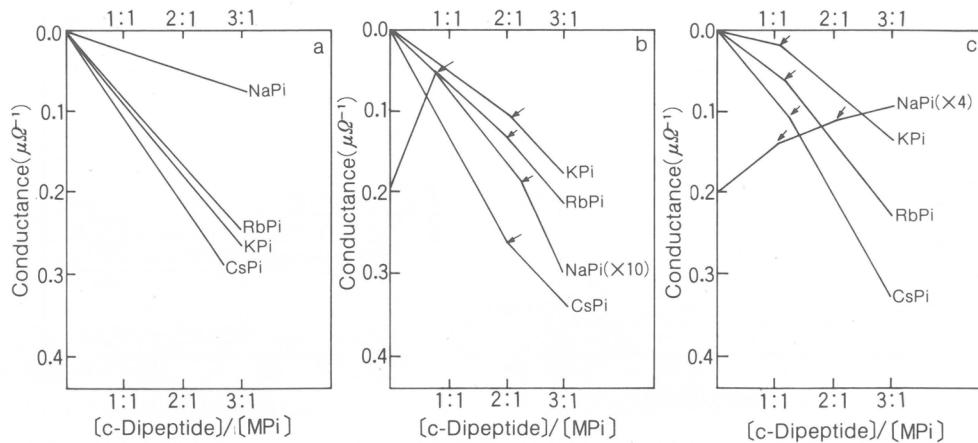


図2 金属ピクラート水溶液の伝導度の環状ジペプチド配位子の添加による変化

$\text{CHCl}_3/\text{THF}(1:1 \text{ v/v})$ [金属ピクラート] = $3 \times 10^{-5} M$

a : c-[Lys(Z)-Sar], b : P(CP-ST), c : P(CP-VP)

関して 2:1 の組成で屈曲点がみられ、環状ペプチド 2 単位で K^+ あるいは Rb^+ と錯体を形成することがわかった。CsPi に関しては、2:1 の組成で曲線が折れ曲がった。NaPi については伝導度の変化が小さかったので、縦軸を 10 倍のスケールに拡大して描いてある。NaPi は他の 3 種のピクラートとは異なる挙動を示し、ほぼ 1:1 と 2:1 の組成で 2 個の屈曲点を示し、何か特別な配位機構の存在を示唆した。しかし錯体形成能力が低いため、分光学的手段の適用などこれ以上の解析は困難であった。P(CP-VP)の結果を図2c に示す。KPi, RbPi, CsPi に関して 1:1 の組成で屈曲点が見られることと、同時に 4-ビニルピリジンの 260 nm 付近の UV 吸収強度が減少することより、4-ビニルピリジンと環状ペプチドとが協同して金属イオンに配位していると考えられる。NaPi については、P(CP-ST)の場合と同様 1:1 と 2:1 の組成で屈曲した。

P(CP-VP)について水 / クロロホルム系におけるピクラートの抽出実験を行い、抽出平衡定数 K_e を求め表2 に示した。 Li^+ , Na^+ に対しては $K_e < 10^4$ であったが、 K^+ , Rb^+ では 10^4 のオーダー、 Ba^{2+} では 10^9 のオーダーとなり、かなり大きい抽出能力が観測された。また CP とスチレンの共重合を種々の仕込み組成で行い、モノマー反応性比を求めたところ $r_{\text{CP}} = 0.2$, $r_{\text{ST}} = 0.6$ となり、共重合体中にはスチレン 2 残基と環状ペプチドモノマー 1 残基からなる triad の確率が最も高かった。

表2 P(CP-VP), P(CP-ST)の金属イオン錯体の組成^{a)}と錯体生成定数^{b)}

Metal ion	4-Vinylpyridine copolymer		Styrene copolymer c-dipeptide : M^+
	c-dipeptide : M^+	K_e	
Li^+		$< 10^4 \text{ M}^{-2}$	
Na^+	1:1, 2:1	$< 10^4 \text{ M}^{-2}$	1:1, 2:1
K^+	1:1	$(4.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ M}^{-2}$	2:1
Rb^+	1:1	$(3.6 \pm 0.1) \times 10^4 \text{ M}^{-2}$	2:1
Cs^+	1:1	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ M}^{-3}$	2:1
Ba^{2+}			

^{a)} Determined by electric conductivity measurement in $\text{CHCl}_3/\text{THF}(1:1 \text{ v/v})$ solution.

^{b)} Determined by extraction experiments in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}(1:1 \text{ v/v})$ system.

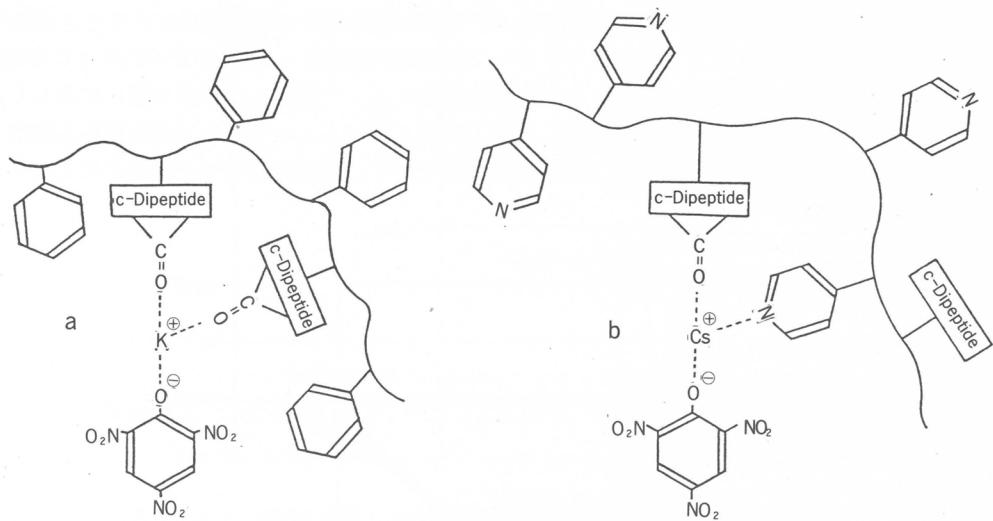


図3 c-(N^ε-AcrLys-Sar)の共重合体と金属ピクラートとの錯体形成機構
a : P(CP-ST), b : P(CP-VP)

P(CP-VP)についても同様と考えられる。以上の知見からP(CP-ST)あるいはP(CP-VP)の溶液中の金属イオンピクラートとの配位機構を模式的に示すと図3 a, bのようになる。P(CP-ST)では環状ペプチドモノマー2単位が金属イオンに配位し、その間におよそ2個のスチレン残基が介在している。P(CP-VP)では環状ペプチドモノマー1残基と4-ビニルピリジン1残基とが協同して金属イオンに配位していると考えられる。

有機物イオンとの相互作用について検討するためメチルオレンジおよびフェニルアラニンを用いた。図4に示したように、 $5 \times 10^{-5} M$ のメチルオレンジ水溶液にN-ドデシルアクリルアミドとの共重合体P(CP-C₁₂)を添加するとスペクトルの変化が生じ、417 nmに等吸収点が観測された。メチルオレンジがスタッキングされると375 nmに新しい吸収が現れることが知られている⁵⁾。し

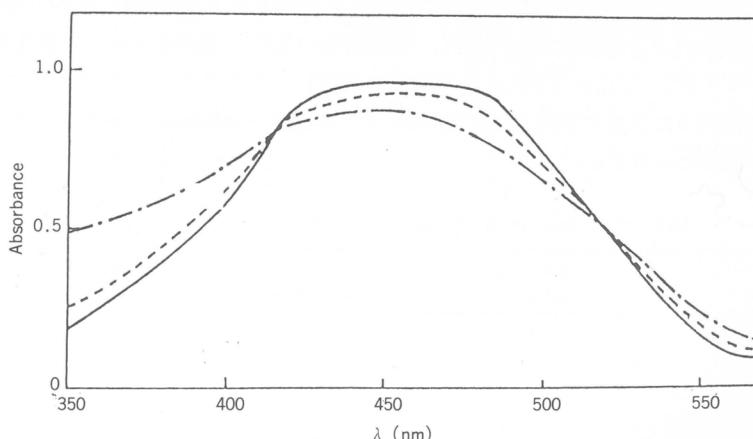


図4 P(CP-C₁₂)の添加によるメチルオレンジの水溶液中のスペクトル変化
[メチルオレンジ] = $5 \times 10^{-5} M$
環状ジペプチド/メチルオレンジ, 0 (—) ; 6.25 (···) ; 25 (—·—·—)

たがって、これは錯体形成に伴い新しい種が生じ、それが在来種との平衡関係にあることを示すものである。次にP(CP-ST)によるフェニルアラニンの抽出実験を行った。P(CP-ST)により有機相へ抽出されたフェニルアラニンを260 nm のUV吸収強度によって定量し、結果を図5に示した。有機相中のP(CP-ST)の濃度が増加するほど、比例して多くのフェニルアラニンが水相から抽出されることがわかった。またD体とL体とでは差はほとんどなく、不斉なポリマー配位子による不斉選択抽出は観測されなかった。

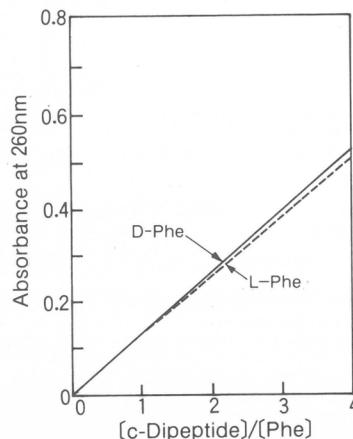


図5 P(CP-ST)のn-オクタノール溶液による水相からのD-またはL-フェニルアラニンの抽出
〔フェニルアラニン〕 = $5 \times 10^{-3} M$
D-フェニルアラニン(—), L-フェニルアラニン(···)

3. 側鎖に線状トリペプチドを含むビニルポリマー

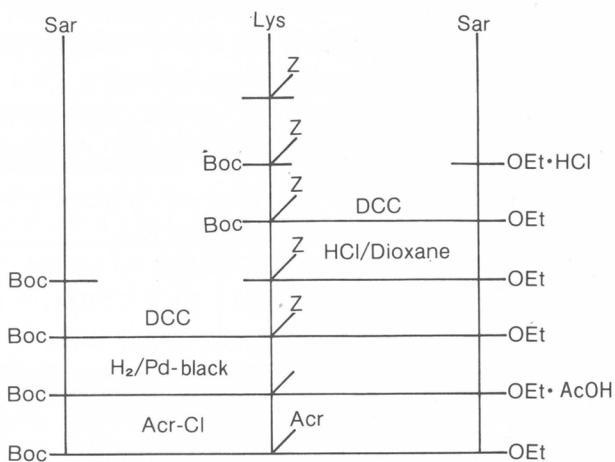
上記の研究において、線状のジペプチド Boc-Lys(Z)-Sar-NH₂ がアルカリ土類金属イオンと選択的に錯体を形成することがわかった。そこで線状トリペプチドを含むビニル化合物Boc-Sar-N^c-AcrLys-Sar-OEt(LPと略記する)を合成し、単独重合(PLP)、並びにスチレン[P(LP-ST)]、あるいは4-ビニルピリジン[P(LP-VP)]、との共重合を行い、ホモポリマーやコポリマーと金属イオンとの錯体形成を調べた。また前章で述べた環状ジペプチドを側鎖に有するビニルポリマーの錯体形成能力との比較を行った。

表3 Boc-Sar-N^c-AcrLys-Sar-OEtの単独重合および共重合^{a)}

	[M] g/100ml	[I] g/100ml	Yield %	[η] ^{b)} 100ml/g
LP	47.3	0.8	71	0.09 ₄
P(LP-ST)	ST 4.9	0.8	48	0.06 ₆
	LP 22.3			
P(LP-VP)	VP 5.0	0.8	64	0.08 ₂
	LP 22.4			

^{a)} Solv., HCONMe₂; initiator, AIBN; 80°C, vac., 42 h

^{b)} 30°C, HCONMe₂



スキーム 2 側鎖に線状トリペプチドを有するビニルモノマーの合成法

3.1 ポリマーの合成と性質

線状トリペプチドモノマー、LP の合成はスキーム 2 に従って行った。ほとんどの合成中間体は

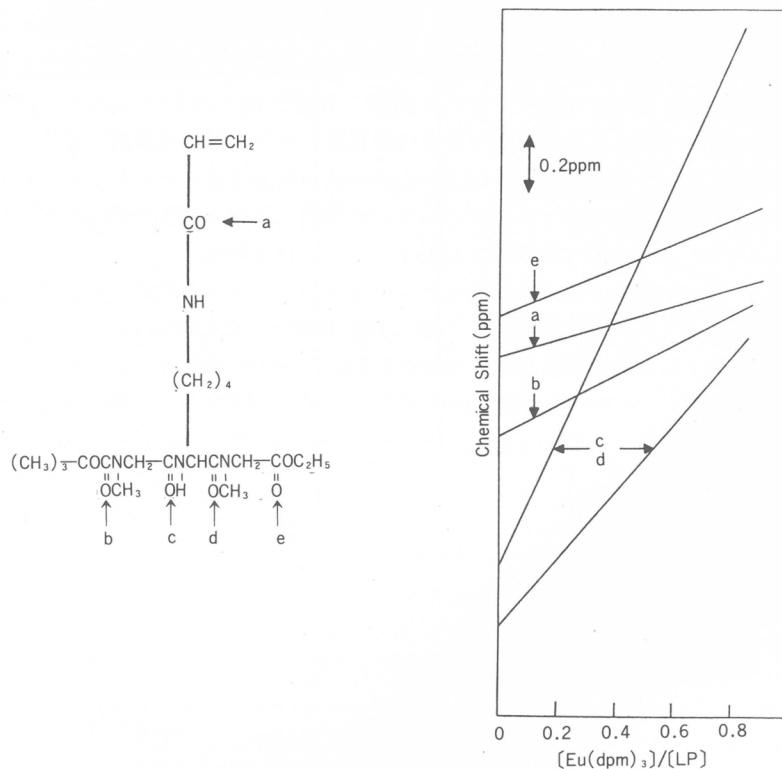


図 6 Eu(dpm)₃ 添加による Boc-Sar-N^e-AcrLys-Sar-OEt の炭素化学シフトの変化
Eu(dpm)₃ 添加前の化学シフト a : 165.63 ppm, b : 155.71 ppm, c と d : 168.61 と 168.83 ppm,
e : 171.97 ppm

油状であり、必要に応じて分取用 TLC を用いて精製した。生成物は TLC, IR, 元素分析で確認した。線状トリペプチドモノマーの重合の結果と生成ポリマーの粘度を表 3 に示す。 $[\eta]$ の値から生成ポリマーの分子量は 1 万程度であると推定される。

3.2 溶液中でのポリマーの錯体形成

重クロロホルム中の LP のカルボニル炭素の化学シフトの Eu(dpm)₃ 添加による変化(図 6)から、ポリマー中の金属イオンとの相互作用部位を調べた。Eu(dpm)₃ を添加しないときのカルボニル炭

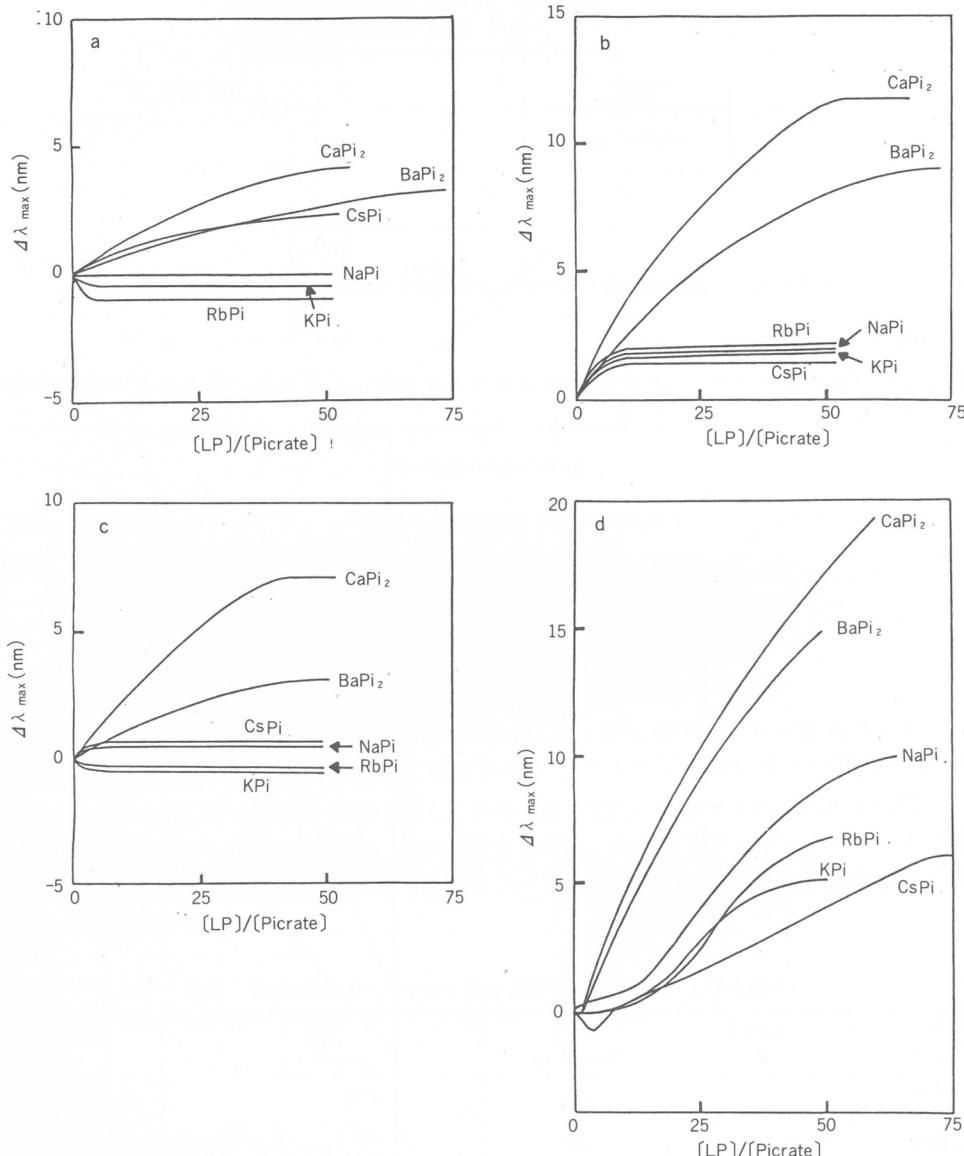


図 7 Boc-Sar-N^ε-AcrLys-Sar-OEt, 単独重合体、あるいは共重合体の添加による金属ピクラートの UV 吸収のシフト

CHCl_3/THF (1 : 1 v/v) [金属ピクラート] = $5 \times 10^{-5} M$

a : LP, b : PLP, c : P(LP-ST), d : P(LP-VP)

素の化学シフトの帰属は、類似物質の炭素の化学シフトを参考にして行った。図6より、cとdのカルボニル炭素が大きくシフトしており、この2か所のカルボニル基が金属塩との錯体形成に関与しており、a,b,eのカルボニル基の関与の程度は低いものと考えられる。

金属イオンとの錯体形成は、環状ジペプチドを含むポリマーの場合と同じ方法で調べ、結果を図7 a-d に示した。まず図7 a で低分子の対照物質 LP は、2 倍のカチオン Ba^{2+} , Ca^{2+} のピクレートの吸収を 3 ~ 4 nm シフトさせた。これは線状ジペプチドの場合に見られた現象とほぼ同じであり、線状ペプチドがアルカリ土類金属と錯体を形成しやすいうことがわかる。アルカリカチオン Na^+ , K^+ , Rb^+ のピクレートでは、LP の添加により全くシフトは観測されなかつたが、 Cs^+ では 2.5 nm 程度のシフトを示した。線状ジペプチドは Cs^+ ピクレートと全く錯体を形成しなかつたので線状トリペプチドのほうが少し錯体形成能力が大きいと考えられる。図7 b に単独重合体 PLP の場合を示す。アルカリ土類金属イオンについては、 Ca^{2+} では最大 11.5 nm のシフトを示し、 Ba^{2+} では 9 nm 程度のシフトを示した。線状トリペプチドモノマーの場合よりシフト幅が大きいことはポリマーによって金属イオンの強い溶媒和が起つたことを示し、ポリマーにおける配位基の分子内協同作用が働いていることが明らかである。アルカリカチオンの場合、すべてが PLP 添加により 1.5 ~ 2 nm のシフトを示し、ポリマー配位子の錯体形成能力が若干向上したことがわかる。前章の PCP では、 Ba^{2+} とのみ選択的に錯体を形成したことを考えると、線状トリペプチドポリマーの場合、錯体形成能力は大きいがイオン選択性は低いと考えられる。図7 c にはスチレンとの共重合体 P(LP-ST) についての結果が示してある。 Ca^{2+} については最大 7 nm のシフトが観察され、これは LP と PLP によるシフト値の中間的な値である。 Ba^{2+} のシフトは LP のそれに近く 3 nm 程度にとどまっている。アルカリカチオンについてはほとんど錯体形成がみられなかつた。全体的に P(LP-ST) によるシフトパターンは PLP のそれに似ており、環状ジペプチドモノマーをスチレンと共に重合した場合にみられたような、錯体形成能とイオン選択性の大きい変化はみられなかつた。P(LP-ST) では側鎖線状トリペプチドリガンド基の配置が錯体形成のための協同作用にとって不適当であることが選択性の低いことの原因と考えられる。次に 4-ビニルピリジンとの共重合体 P(LP-VP) では、極めて特異的なシフトパターンが観測された。シフト幅は Ca^{2+} では 19.5 nm, Ba^{2+} では 15 nm であり、さらに多量の配位子を添加するとさらに大きいシフトが観察される可能性がある。アルカリカチオンの場合、 Na^+ では 10 nm のシフトが観察され、 Rb^+ , Cs^+ , K^+ の場合よりも大きい。前章の P(CP-VP) や P(CP-ST) について Na^+ が他のアルカリカチオンよりも錯形成にくつかったことを考えると、図7 d の結果は興味深く、P(LP-VP) が Na^+ と特異的に錯体を形成することが想像される。P(CP-VP) の場合と同様に P(LP-VP) でも 4-ビニルピリジル基が金属イオンとの錯体形成に関与している可能性がある。

4. 側鎖に環状ジペプチドまたは線状トリペプチドを含むビニルポリマーと酢酸セルロースとのブレンド膜の溶質透過性

特定のイオンと安定な錯体を形成するような配位子を含む膜では、イオンの選択的分離が実現する可能性がある。側鎖に線状あるいは環状ペプチドを含むビニルポリマーが溶液中で金属イオンの選択的錯体形成能力を有することが前章までで明らかにされた。本章ではこれらのポリマーを酢酸セルロースとのブレンド膜にして水溶液中での金属イオンの透過性を測定し、溶液中での錯体形成と比較した。また光学活性な α -アミノ酸の透過挙動も調べた。

4.1 ブレンド膜の作成方法とイオン透過性の測定方法

酢酸セルロースと環状ジペプチドを含むポリマーを種々の比率で混合して、その DMF 溶液(0.1 g

/2 ml) をガラス板上に流延し赤外ランプで加熱乾燥した。膜厚は約20 μm であった。酢酸セルロースと線状トリペプチドを含むポリマーとのブレンド膜の場合は、まずクロロホルムとアセトンの混合溶液(1 : 1 v/v)に溶かして一昼夜攪拌して16.7mg/mlの透明な均質溶液にした。これを清浄な水平ガラス板上に流延して室温で静かに乾燥させた。2日後にデシケーター内に移して減圧乾燥を3日間行った。図8にアルカリ塩化物の拡散係数 D_s を求めるための装置を示した^{1,6)}。金属塩化

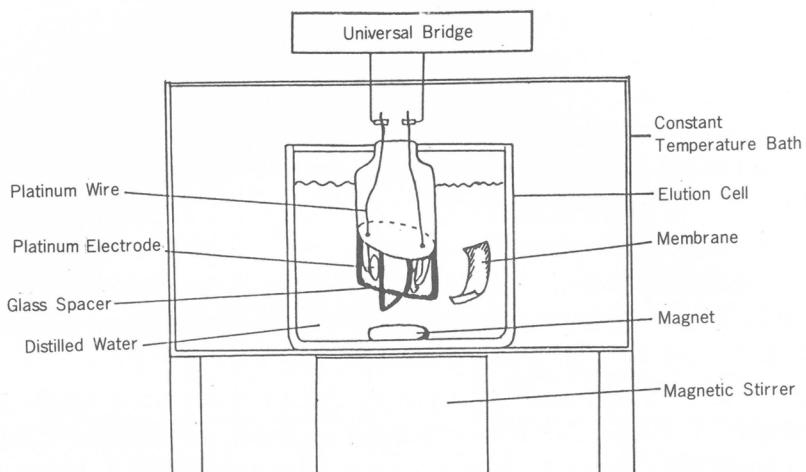


図8 伝導度溶出セル

物としてはNaCl, KCl, RbCl, CsCl, CaCl₂, BaCl₂の6種類を用いた。測定する膜はあらかじめ1Mの金属塩水溶液中に浸漬して金属塩を膜中に飽和させた。その膜を100mlの蒸留水の入った溶出セルに浸漬し、膜からの塩の溶出による伝導度の経時変化をWAYNE KEER B 224型 universal bridgeを用いて測定した。ラセミ体のフェニルアラニンについてアミノ酸の不斉選択的透過も調べた。100mlの透析セルの一方に1g/100mlのフェニルアラニン水溶液、もう一方に蒸留水を入れ、透過してくる溶質濃度をCD(JASCO J20)で調べた。測定温度は30°C、透過膜面積は6 cm²である。

4.2 側鎖に環状ジペプチドを含むビニルポリマーのブレンド膜を通してのイオン透過

環状ジペプチドc-(Lys-Sar)を側鎖に有するビニルポリマーPCPと酢酸セルロースとのブレンド膜中のイオンの拡散係数 D_s および溶解度係数 S を求め、これらと膜組成との関係を図9,10に示した。図9よりPCP含量が20wt%以上のブレンド膜では、Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺の塩化物の拡散係数 D_s は変化しない。そしてRb⁺はNa⁺, K⁺, Cs⁺よりも2倍以上速く拡散し、イオン選択性が見出された。一方、図10の溶解度係数 S はPCPの含量の増加とともに単調に増加し、金属イオンの種類による差はみられなかった。結局、ブレンド膜中の水の領域に金属塩化物が取り込まれ、金属イオンがペプチドリガンドに配位しながら膜中を拡散して移動し溶出する。このとき、リガンドへの配位能力が金属イオンによって異なるために、拡散係数 D_s にイオン選択性がみられたと考えられる。図11, 12には低分子の環状ジペプチドCPを含むブレンド膜の D_s および S が示してある。図11より、CPの含量が増すと D_s も大きくなることがわかるが、10~20wt%以上のCPを加えても D_s はそれ以上上昇しない。これはPCPの場合と同様の現象であるが、PCPの場合にはRb⁺に対する選択性を示したのに対し、低分子化合物のCPの場合にはNa⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺のイオン半

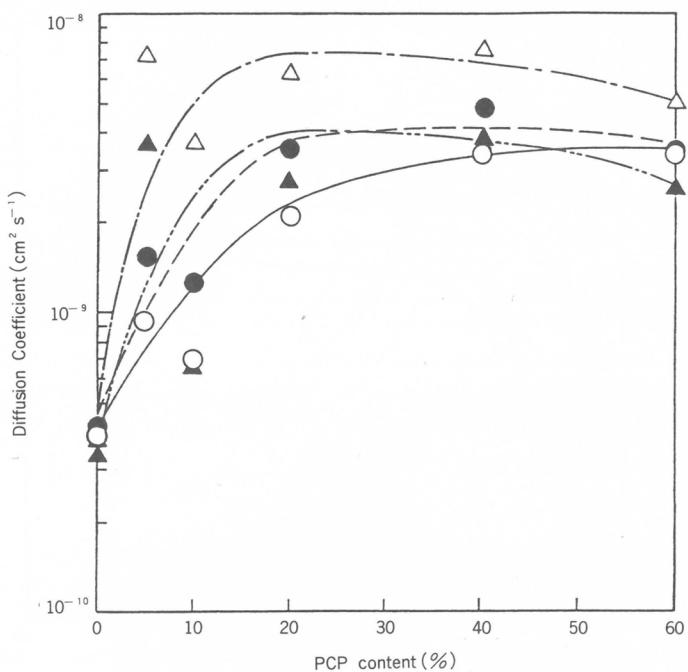


図9 ブレンド膜中のポリ[c -(N^{ϵ} -AcrLys-Sar)]の含有率とアルカリ金属塩化物の拡散係数 D_s との関係
○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

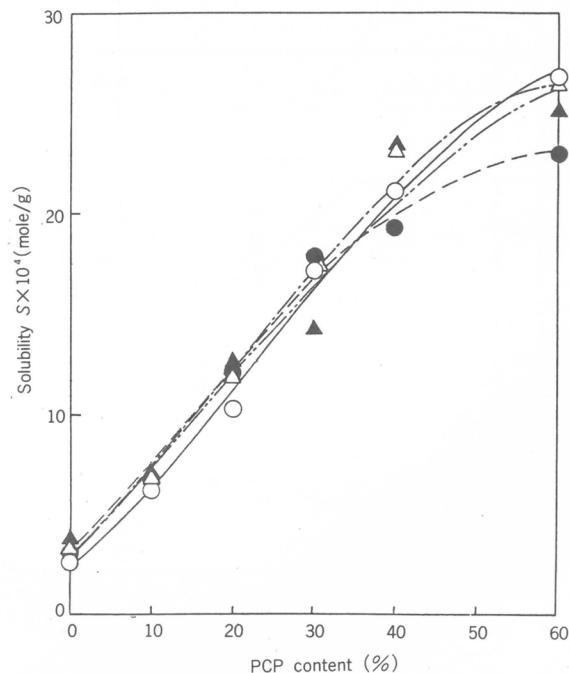


図10 ブレンド膜中のポリ[c -(N^{ϵ} -AcrLys-Sar)]の含有率とアルカリ金属塩化物の溶解度係数 S との関係
○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

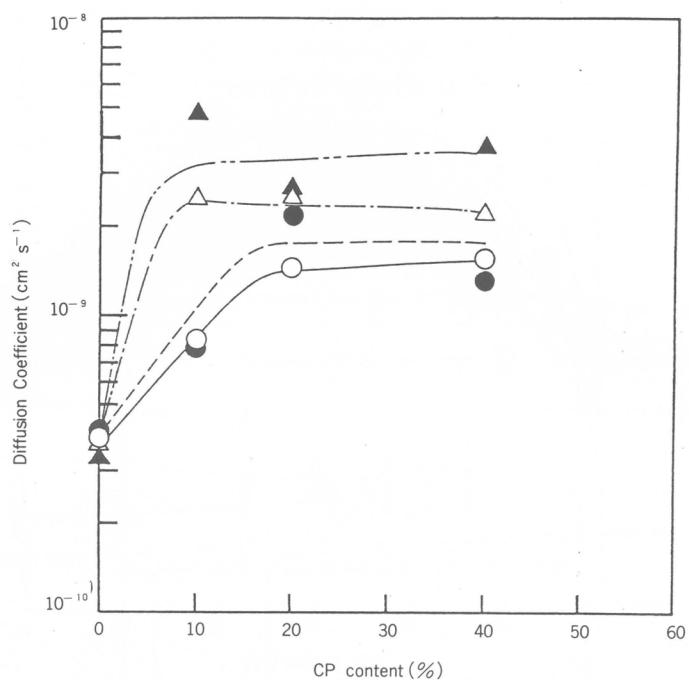


図11 ブレンド膜中の c-[Lys(Z)-Sar] の含有率とアルカリ金属塩化物の D_s との関係
 ○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

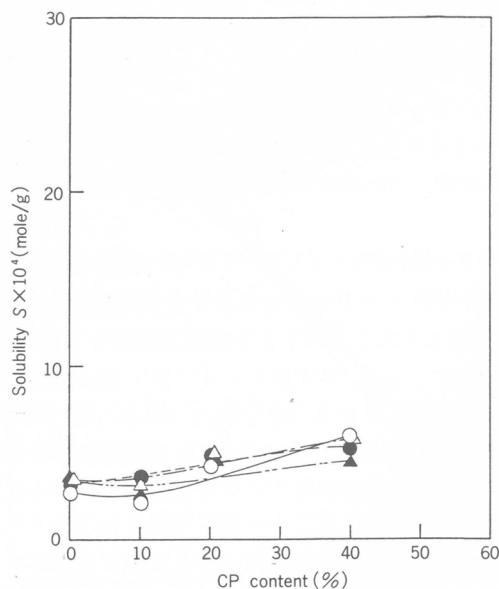


図12 ブレンド膜中の c-[Lys(Z)-Sar] の含有率とアルカリ金属塩化物の S との関係
 ○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

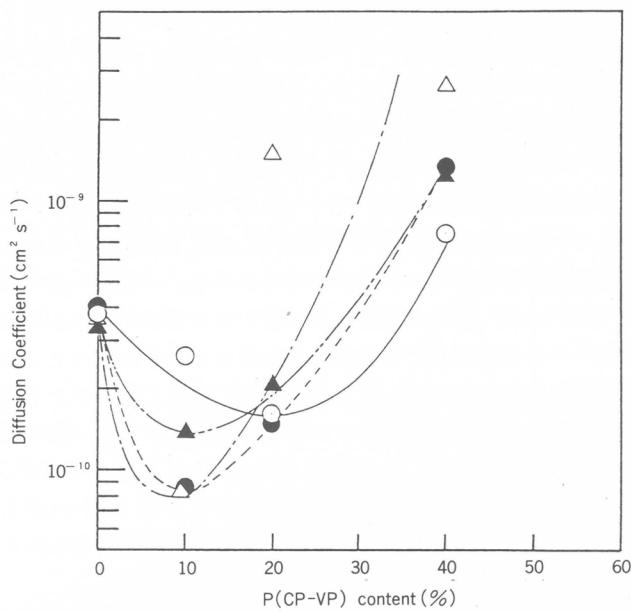


図13 ブレンド膜中の P(CP-VP)含有率とアルカリ金属塩化物の D_s との関係
 ○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

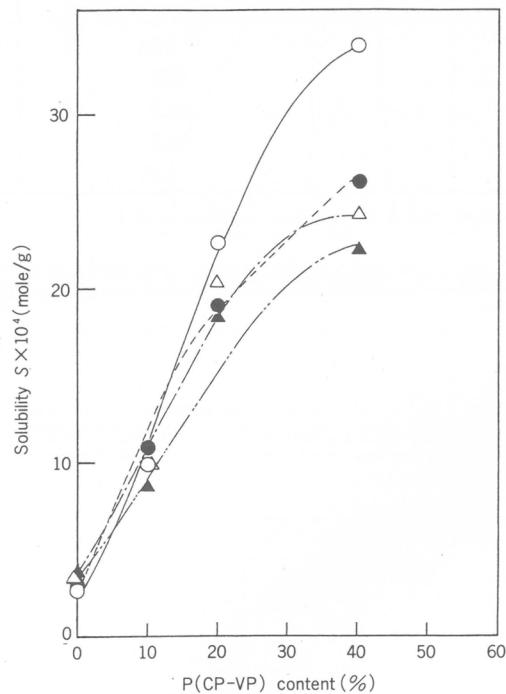


図14 ブレンド膜中の P(CP-VP)含有率とアルカリ金属塩化物の S との関係
 ○ NaCl; ● KCl; △ RbCl; ▲ CsCl

径の順に D_s は増加した。PCPの場合には、配位基はポリマー鎖にそって分布しており、隣接する配位基の間での選択的なイオンの拡散が起こる。一方、CPを含むブレンド膜では、CPはブレンド膜中に統計的に分散しており、イオンの拡散におけるそれらの協同作用は期待できない。図12の溶解度係数はCPの含量が増加しても変化せず、酢酸セルロース単独の膜の溶解度係数と、ほぼ同じであった。これはPCPブレンド膜の場合(図10)とは対照的であるが、その原因是不明である。図13には4-ビニルピリジンとの共重合体P(CP-VP)を含むブレンド膜のP(CP-VP)含量と D_s との関係が示してある。ポリマー含有率20wt%ぐらいまで D_s は低下したが、これには4-ビニルピリジンのイオンへの強い配位力が影響しているものと考えられる。ポリマー含有率20~40wt%の範囲では D_s が上昇しているのはP(CP-VP)の増加に伴う膜中の水領域の増加が原因であると考えられる。これは、ブレンド膜中の金属塩化物の溶解性(図14)から明らかである。金属イオンの種類によるイオン選択性は観測されなかった。アルカリ土類金属についてもブレンド膜中の拡散係数を測定し、結果を表4に示した。アルカリ金属イオンの場合と比べると、一様に低い D_s を示している。またPCPの D_s がCPのそれよりも低いこと、P(CP-VP)の D_s がPCPやP(CP-ST)の D_s よりも低いことなどはアルカリ金属の場合と同じ傾向である。図15にはPCPを20wt%含むブレンド膜についてラセミ体フェニルアラニンの透過に関する実験結果を示した。図からわかるように、環状ジペプチドを含むブレンド膜ではD体よりもL体が透過しやすい。

表4 環状ジペプチドを含むブレンド膜に対するアルカリ土類金属塩化物の拡散係数 D_s

Membrane	$D_s \times 10^{10} (\text{cm}^2/\text{s})$	
	BaCl ₂	CaCl ₂
Cellulose Acetate	3.83	5.17
CP 20 wt%	23.7	19.4
PCP 20 wt%	23.9	28.2
P(CP-ST) 20 wt%	11.3	13.4
P(CP-VP) 20 wt%	9.28	8.17

After two days equilibrated with 1M aqueous solution at 30°C.

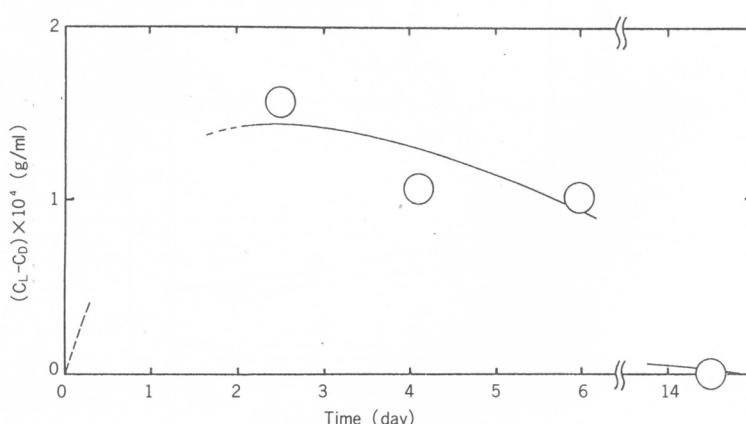


図15 ポリ{c-[N^ε-AcrLys-Sar]}を20wt%含むブレンド膜によるフェニルアラニンの不斉選択性透過
〔フェニルアラニン〕 = $6.1 \times 10^{-2} M$

4.3 側鎖に線状トリペプチドを含むビニルポリマーのブレンド膜中の錯体形成挙動

線状トリペプチドを含むポリマーのブレンド膜中のイオンの拡散係数 D_s とイオン半径との関係を調べた。図16には LP および PLP を含むブレンド膜に関する測定結果を示す。酢酸セルロース単独膜ではアルカリ金属イオンのイオン半径の増大とともに拡散係数は単調に増加しており、特別なイオン選択性は観測されなかった。これに対して、LP を 20 wt % 含むブレンド膜では、 K^+ 塩に対して最大の拡散係数が観測された。溶液中では Cs^+ 塩との相互作用が最も強かったのに対して、膜中ではそれよりもイオン半径の小さい K^+ の透過性が最大であった。一方、PLP を 20 wt % 含む膜で

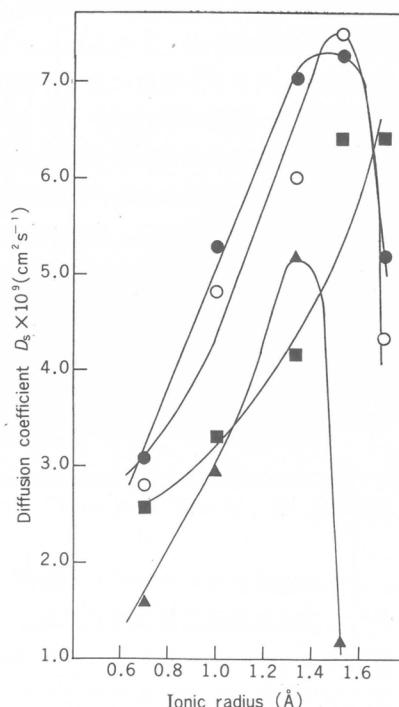


図16 Boc-Sar- N^{ϵ} -AcrLys-Sar-OEt あるいは単独重合体を含むブレンド膜中の金属イオン半径と拡散係数 D_s との関係

■ 酢酸セルロース; ▲ LP 20 wt%; ○ PLP 20 wt%; ● PLP 30 wt%

表 5 Boc-Sar- N^{ϵ} -AcrLys-Sar-OEt, 単独重合体, あるいは共重合体を含むブレンド膜の30°Cでの含水率

Film	Water content (%)
Cellulose acetate	10.3
LP 20 wt%	9.7
PLP (20)	9.4
PLP (30)	8.7
P(LP-ST) (20)	6.5
P(LP-ST) (30)	5.1
P(LP-VP) (20)	28.5
P(LP-VP) (30)	32.7

は、LPを含む膜より、どの金属イオンに対しても拡散係数は高くなっている。PLPを含む膜では、金属イオンがポリマー側鎖の線状トリペプチド配位基上を飛び移りながら拡散する機構が考えられる。イオン選択性はPLPとLPとで同じであるが、PLPを含む膜における最大の D_s はRb⁺について観測されており、LPを含む膜とは異なる。PLPを30 wt %含む膜では20 wt %含む膜より D_s が若干大きくなるほかは、イオン選択性の挙動はほとんど同じであった。P(LP-ST)を含むブレンド膜では表5に示すように金属塩の D_s は低い。これはスチレンの疎水性のために膜の含水率が酢酸セルロース単独膜よりも低いことが原因の一つであろう。P(LP-ST)を含むブレンド膜の拡散係数は、図17に示すように、全体に酢酸セルロース単独膜よりも小さく、またイオン選択性は明瞭ではない。これらの現象には溶液中でのP(LP-ST)が、これらのイオンに対して十分な錯体形成能力を示さなかったことと関係があるだろう。スチレン単位によって線状トリペプチドモノマー単位がポリマー主鎖に沿って分散されているので、隣接するペプチドリガンド間での金属イオンのジャンピングが十分に発現されず、拡散係数と金属イオン選択性の低下が起こったものと考えられる。また線状トリペプチドリガンドの環境はスチレン単位のために疎水性となり、イオンが通過する水チャネルが高分子鎖に沿って形成されないと考えられる。P(LP-VP)を20 wt %含むブレンド膜について同様の測定を行ったところ、図18のようになつた。ピリジル基は線状トリペプチドに親水性の環境を与える膜のイオン透過に都合の良い水のチャネルを形成するはずである。しかし拡散係数は一様に $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ の低い値であった。溶液中でのピクラートとP(LP-VP)の錯体形成がVPの関与によって促進されていた事実より、ブレンド膜中のVP単位は線状トリペプチドリガンド上をジャンプして透過してくる金属イオンを強く結合してトラップするため、拡散係数が著

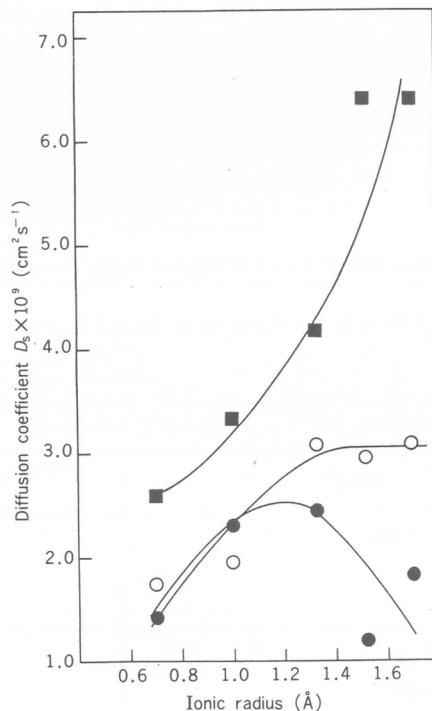


図17 P(LP-ST)を含むブレンド膜中の金属イオン半径と拡散係数 D_s との関係
■ 酢酸セルロース；○ P(LP-ST) 20 wt %；● P(LP-ST) 30 wt %

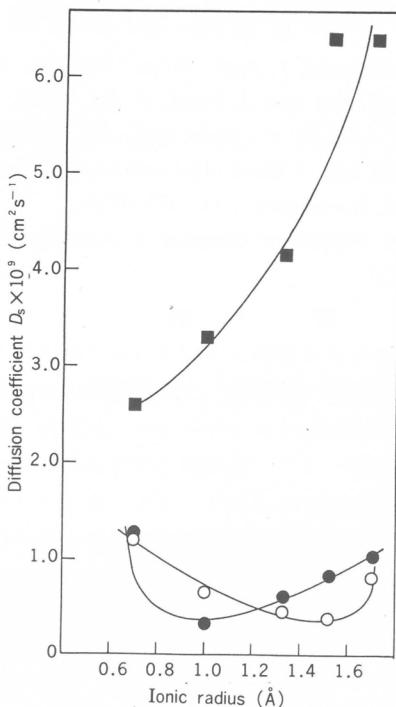


図18 P(LP-VP)を含むブレンド膜中での金属イオン半径と拡散係数 D_s との関係
■ 酢酸セルロース; ○ P(LP-VP) 20 wt%; ● P(LP-VP) 30 wt%

しく低くなったと考えられる¹⁾。線状トリペプチドを側鎖に有するビニルポリマーのブレンド膜について、膜中でのアルカリ土類金属塩化物の拡散係数を測定し、その結果を表6に示す。アルカリ金属塩化物の値と比べると全体的に近い値になっている。この現象にはアルカリ土類金属イオンの水和半径が同程度の金属イオン半径を有するアルカリ金属イオンの水和半径よりも大きいことが影響していると考えられる。また LP よりも PLP の拡散係数が大きくなることや、P(LP-VP)を含むブレンド膜に対する BaCl₂, CaCl₂ の拡散係数が PLP や P(LP-ST) を含むブレンド膜の拡散係数よりも低くなることなどは、アルカリ金属イオンの透過の場合と同じである。

表6 Boc-Sar-N^ε-AcrLys-Sar-OEt, 単独重合体, あるいは共重合体を含むブレンド膜に対するアルカリ土類金属塩化物の30°Cでの拡散係数 D_s

Film	$D_s \times 10^{10} (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	
	BaCl ₂	CaCl ₂
Cellulose acetate	2.22	4.92
LP 20wt%	5.96	4.25
PLP (20)	19.2	20.3
P (LP-ST)(20)	17.3	25.5
P (LP-VP)(20)	2.09	6.96

参考文献

- 1) E. Shchori and J. Jagur-Grodzinski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 773(1976).
- 2) M. Bourgoin, K. H. Wong, J. Y. Hui and J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3462(1975).
- 3) S. C. Shah, S. Kopolow and J. Smid, *J. Polym. Sci.*, **14**, 2023(1976).
- 4) S. Kopolow, T. E. Hogen Esch and J. Smid, *Macromolecules*, **6**, 133(1973).
- 5) T. Takagishi and I. M. Klotz, *Biopolymers*, **11**, 483(1972).
- 6) R. M. Barrer, "Diffusion in Polymers" Chapter 1, Academic Press, London, 1968.
(1983年7月26日受理)

低温プラズマ前処理した高分子表面へのグラフト重合

筏 義人*, 鈴木昌和*
Y. Ikada M. Suzuki

1. 緒 言

高分子表面の改質については以前からいろいろと研究がなされている。たとえば繊維の染色性向上、帯電防止、あるいはフィルムの接着性向上、防曇性、帯電防止などである。方法としては、酸・アルカリ処理、コロナ処理、火災法、サンドブラスト法あるいは触媒、放射線、光などによるグラフト重合法などがある。われわれもすでに放射線、グローおよびコロナ放電前処理による表面グラフト重合、ならびに表面グラフトカップリング反応について実験を行ってきた^{1~4)}。

本法においては、それらの中から低温プラズマ前処理によって高密度ポリエチレンフィルム表面にラジカル重合性活性種を導入し、これを用いてアクリルアミドの表面グラフト重合を試みた結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

実験に供した高密度ポリエチレン(HDPE)フィルムはSholex F6040 FCであり、50 μmあるいは60 μmの厚みをもつ。フィルムの精製はメタノールにて20時間ソックスレー抽出して行った。アクリルアミド(AAm)は半井化学謹製の電気泳動用特製試薬を精製せずにそのまま用いた。

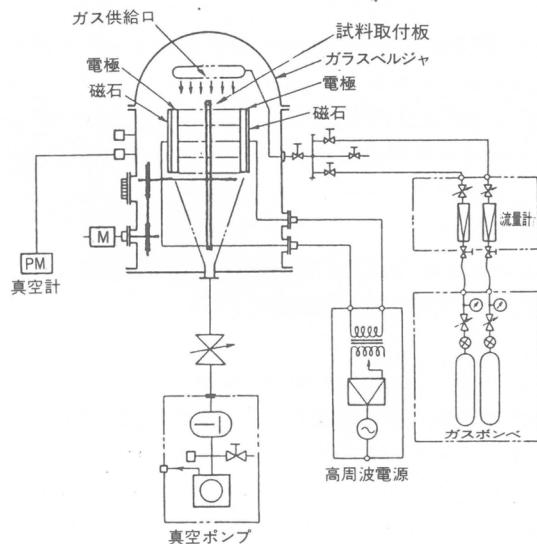


図1 Schematic representation of glow discharge reactor with internal electrodes

* 京都大学医用高分子研究センター

2.2 グロー処理

グロー処理に使用した装置を図1に示す。装置はベルジャー型の島津プラズマ重合装置 LCVD-12型である。使用周波数は 5 kHz、内部電極間距離は 6.5 cm、電極面積は 196 cm²である。フィルムへのグロー放電前処理は以下のように行った。

ベルジャー内の試料取付板にフィルムを固定し、ベルジャー内の圧力が 10⁻³ Torr のオーダーになるまで減圧した。その後、20 ml·min⁻¹ の流速でアルゴン、水素、窒素、あるいは空気、をベルジャー内に導入した。気体導入後の圧力は 0.04 Torr である。放電中は取付板を 68 rpm で回転させ、フィルム表面が均一に処理されるようにした。放電処理後、フィルムを空気中に取り出し、数時間以内に重合に供した。

2.3 グラフト重合

グロー放電処理した HDPE フィルムを試験管内に入れ、そこへ 10% AAm 水溶液を加え、窒素ガス置換後、封管し、50°C にて所定時間重合した。重合後、フィルムを 70°C の熱水中に浸漬し、一晩中水をかくはんすることによって副生ホモポリマーを除去した。

2.4 グラフト量の測定

AAm グラフト重合フィルムを 2.5 N HCl に浸漬し、オートクレーブ（約 2.5 気圧）中にて 30 分間加水分解した。その後、加水分解液を NaOH によって中和し、ニンヒドリン溶液を加え、再びオートクレーブ中にて 5 分間反応させた。その反応溶液の 570 nm における可視吸光度を測定することによってグラフト量を決定した。

2.5 接触角測定

水に対する静止接触角を温度 20°C、相対湿度 67% の恒温恒湿室内で、液滴法にて測定した。

2.6 ESCA による表面分析

島津製作所製 ESCA 750 型を用いて C_{1s}、O_{1s} および N_{1s} の core level スペクトルを測定した。測定データの処理には ESCAPAC 760 を用いた。

2.7 表面活性種の定量

グロー放電前処理によって HDPE フィルム表面に生成したラジカル重合性活性種は、次のようにして定量した。まず、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル (DPPH) のベンゼン溶液にグロー放電処理フィルムを浸漬し、70°C にて 24 時間保った。その後、溶液の 520 nm における吸光度を測定した。未処理フィルムについても放電処理フィルムと同様の反応および吸光度測定を行い、処理フィルムと未処理フィルムとの吸光度の差から重合活性種を定量した。

2.8 グラフト化フィルム断面の染色

AAm グラフト重合フィルムを 1 N NaOH 中にて 60°C、15 分間加水分解した後、0.5% のトルイジンブルー O 水溶液に浸漬し、60°C にて 15 分間染色した。

3. 結果と考察

一般に高分子表面を空气中でグロー放電処理すると、その水濡れ性は向上する。参考までに、不活性気体であるアルゴンを用いて種々の高分子フィルムをグロー放電した結果を図2に示す。図にはグロー放電時間に対する接触角変化を示した。このときのグロー放電出力は 24 W、気圧は 0.04 Torr である。水に対する接触角は、若干の差はあるものの、グロー放電時間とともにいずれのフィルムの場合にも低下している。また、いずれのフィルムに対してもこの処理条件であれば、約 3 分間のグロー放電処理によって接触角はほぼ一定となっている。空気および窒素中のグロー放電によっても、接触角は低下する。HDPE では、未処理で 90° の接触角がグロー処理により約 15° まで低下

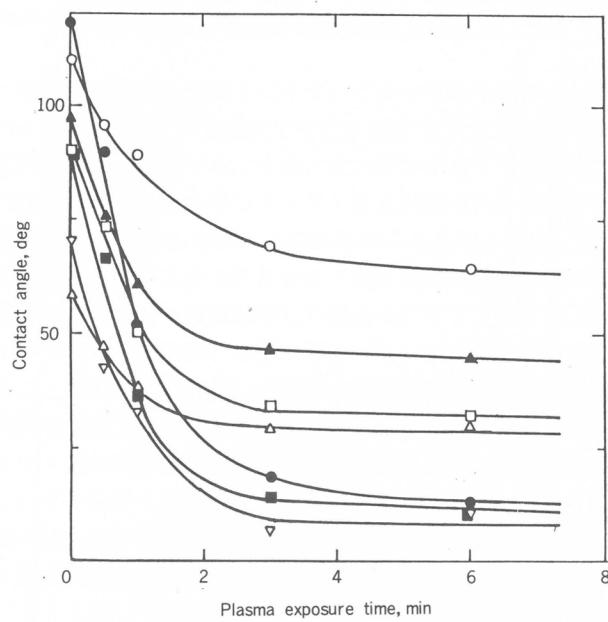


図2 Effect of plasma exposure time on contact angle : ○ PTFE, ● Silicone, □ LDPE,
■ HDPE, △ EVAL, ▲ PP, ▽ PET

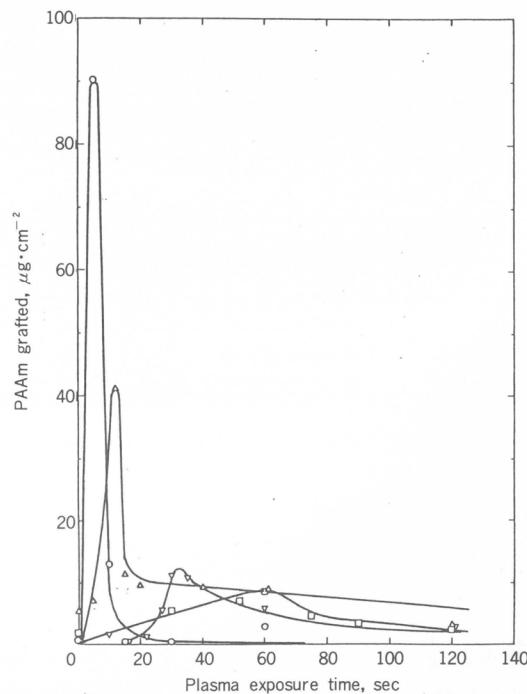


図3 Influence of Ar plasma exposure time on the grafting of AAm onto HDPE film :
○ 24W, △ 11.5W, ▽ 4.4 W, □ 2.2 W

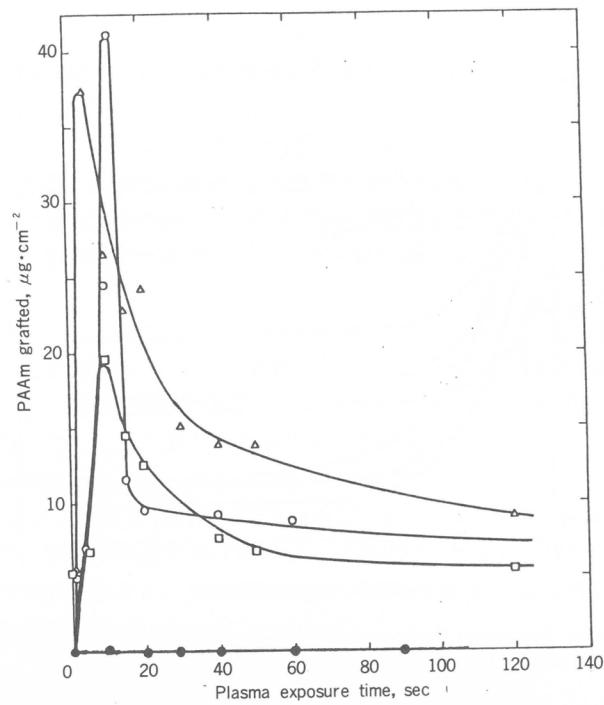


図4 Influence of Ar , O_2 , H_2 and N_2 plasma exposure time on the grafting of AAm onto HDPE film: 11.5 W, $20 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.
 ○ Ar , △ O_2 , □ H_2 , ● N_2

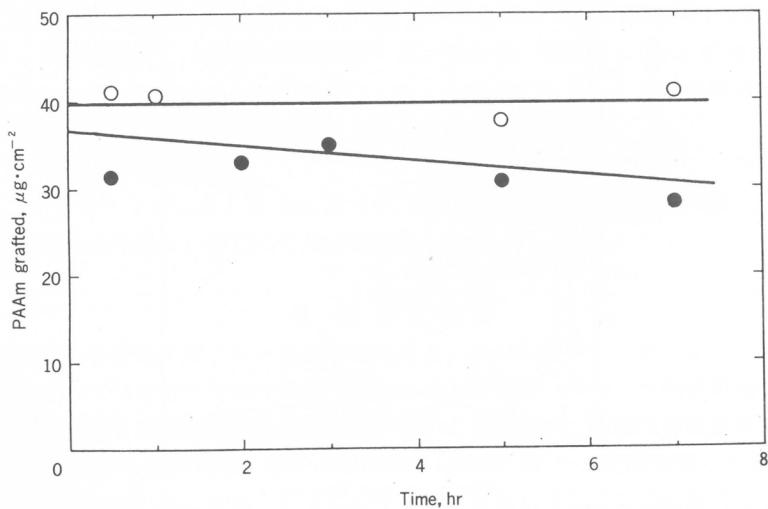


図5 Change of the grafting of AAm onto HDPE film on standing at in air: ○ -15°C , ● room temperature

する。表面の SEM(Scanning Electron Microscopy) 観察では、モルホロジー変化はほとんど認められなかった。

グラフト量のグロー放電時間依存性を図 3 に示す。このときの処理ガスにはアルゴンを用い、出力は 24W, 11.5 W, 4.4 W および 2.2 W と変化させた。図から明らかなように、いずれの出力電力の場合にもグラフト量に極大値が存在する。また、出力値が小さくなるほど、グラフト量に極大を与えるグロー放電時間は長くなり、極大値のグラフト量も処理電力の減少とともに小さくなっている。図 3 と HDPE の接触角低下を示した図 2 との比較からわかるように、接触角がほとんど低下していないグロー放電処理時間においてすでにグラフト量に極大値が現れている。図 4 にアルゴン、酸素、水素および窒素ガス中でグロー放電処理した場合のグラフト量におよぼす処理時間依存性を示した。処理電力は 11.5 W である。酸素と水素の場合にも、アルゴンプラズマと同様に、グラフト量に極大値の存在することがわかる。しかし、窒素中のグロー放電処理ではほとんどグラフト重合は起こらず、誤差範囲内でグラフト量はゼロであった。図 5 にはアルゴンガスによるグロー放電処理後の放置時間とグラフト量の関係を示したが、室温下でフィルムを放置した場合には、グラフト量が放置時間とともにわずかながら減少することがわかる。しかし、-15°C にて 6 時間程度放置しただけではグラフト量の減少はほとんど認められない。

グラフト化フィルム断面の光学顕微鏡写真を図 6 に示す。図より明らかなように、トルイジンブルーにより染色したグラフト層の厚みは表面から数 μm 程度以内に限定されており、HDPE フィルム表面付近のみが改質されていることがわかる。

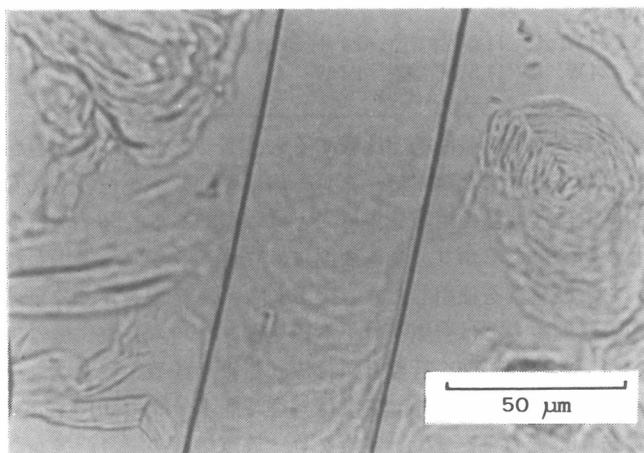


図 6 Optical microscopic observation of cross-section of HDPE film grafted with AAm.
The amount of AAm grafted is 90 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$

図 7 にはアルゴンガスを用いて HDPE フィルムをグロー放電処理した表面の ESCA 測定結果を示す。放電出力は 24W, 11.5 W, 4.4 W である。図にみられるように、フィルム表面の酸化がグロー放電時間とともにより顕著に起り、3 分間程度の放電でほぼ飽和に達していることがわかる。この傾向は図 2 に示した接触角の低下の傾向とはほぼ一致しており、ESCA による酸化と接触角の低下との間に相関性のあることがわかる。また、処理電力が大きくなると、酸化速度は高くなるようであるが、飽和値における $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 値に大きな差はない。酸素原子はカルボキシル基、ケトン基、水酸基、ハイドロペーオキサイドなどの状態で取り込まれていると考えられる⁵⁾。出力 11.5 W の $\text{O}_{1s}/\text{C}_{1s}$ 曲線

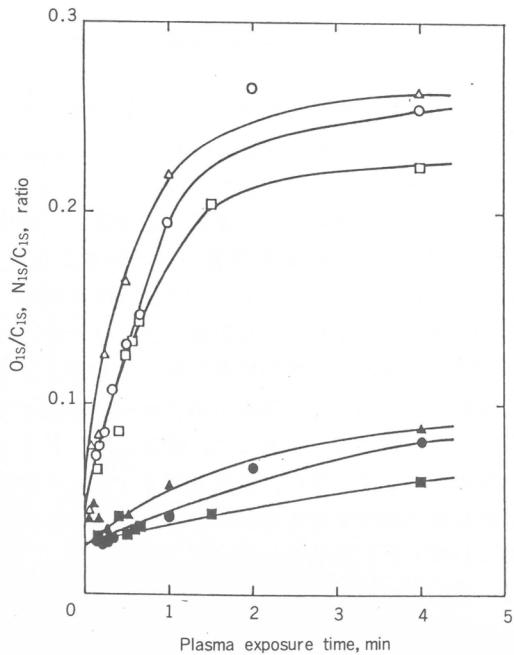


図7 Variation of the O_{1s}/C_{1s} and N_{1s}/C_{1s} intensity ratio as a function of argon plasma exposure time.
 O_{1s}/C_{1s} : △ 24 W, ○ 11.5 W, □ 4.4 W
 N_{1s}/C_{1s} : ▲ 24 W, ● 11.5 W, ■ 4.4 W

を図3における同一出力のグラフト量曲線と比較すると、グラフト量に極大値を与えるのは酸化の初期の段階であることがわかる。したがって、グロー放電処理フィルムの O_{1s}/C_{1s} core level スペクトル比から、直接的に重合活性種の情報を得ることは困難である。図7には N_{1s}/C_{1s} 比も示しているが、窒素原子もわずかではあるがフィルム表面に取り込まれていると思われる。図8に処理ガスにアルゴン、空気、および窒素を使用したときのESCA測定結果を示す。処理電力はすべて11.5 Wである。1分間以内の処理電力では空気グロー放電処理フィルムの酸化量はアルゴングロー放電処理の酸化量より多いが、3分間処理を行うと、ほぼ同じ値となる。窒素グロー放電処理によってHDPEフィルム表面に導入される窒素の N_{1s}/C_{1s} は処理時間1分間で0.13程度であるが、空気グロー放電処理の場合には約0.06となる。また、窒素グロー放電処理の場合、アルゴンあるいは空気グロー放電処理と比較して酸化量は減少する。図8と図4との比較からわかるように、窒素を処理ガスとした場合、ESCAの結果では窒素がフィルム表面に取り込まれているが、窒素グロー放電処理フィルムへのAAmのグラフト重合はほとんど起こっていない。これは放電状態において窒素が優先的にフィルム表面に取り込まれ、重合活性種の生成を妨げるためであると考えやすいが、グロー放電処理1分間以内の酸化の程度は窒素グロー放電処理のほうがアルゴンの場合よりも大きいことを考えると、上記の説明は必ずしも受け入れられやすいものではない。現在、その理由は明らかではない。しかし、空気処理ではアルゴン処理よりも O_{1s}/C_{1s} の立ち上がりが急であり、このことと図4における空気グロー放電の場合、アルゴンの場合よりも短い処理時間でグラフト量に極大値があることと相関性があると考えられる。また、Nuzzoらの結果によると、彼らのグロー放電条件においてHDPEフィルムへの水素グロー放電による酸化の程度は、酸素グロー放電の10分の1以

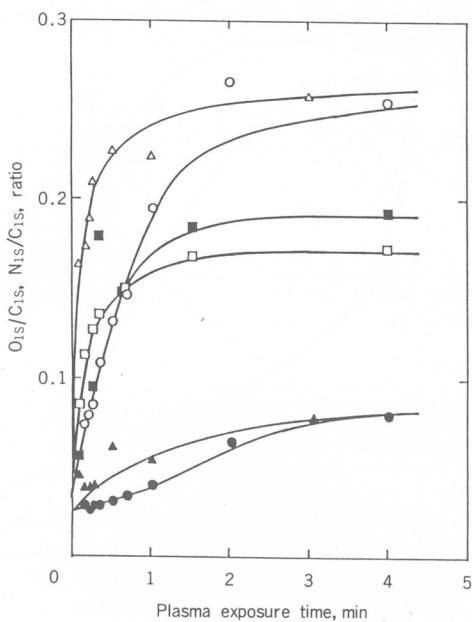


図8 Variation of the O_{1s}/C_{1s} and N_{1s}/C_{1s} intensity ratio as a function of argon plasma exposure time

O_{1s}/C_{1s} : \triangle air, \circ argon, \square N_2
 N_{1s}/C_{1s} : \blacktriangle air, \bullet argon, \blacksquare N_2

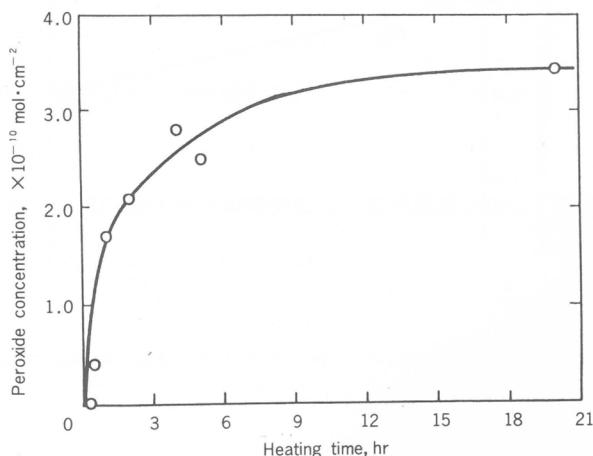


図9 Variation of peroxide concentration with heating time at 70°C in benzene. HDPE films were pre-exposed with Ar plasma for 5 sec

下である⁶⁾。このことを考えると、図4の水素グロー処理の極大値におけるグラフト量が他に比して低い値となっていることも説明できる。

前述したように接触角測定とかESCA測定では直接的にラジカル重合活性種についての情報は得られない。そこでラジカル重合活性種の定量をラジカル捕捉剤であるDPPHを用いて行った。得ら

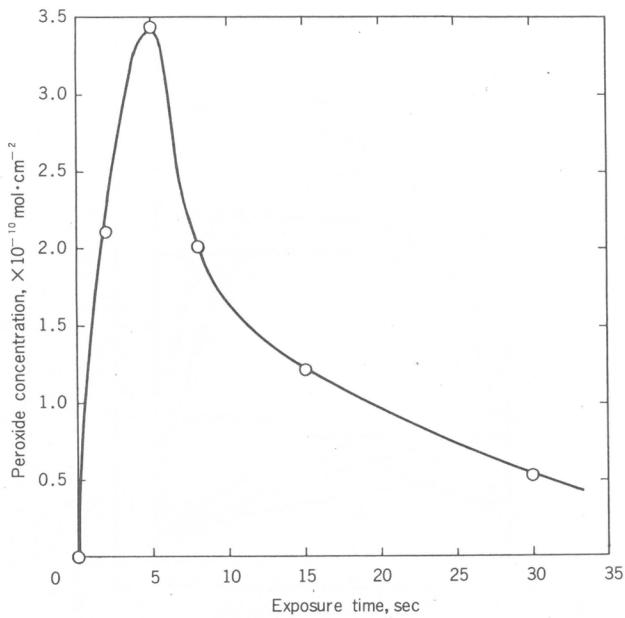


図10 Variation of surface peroxide concentration with glow discharge exposure time

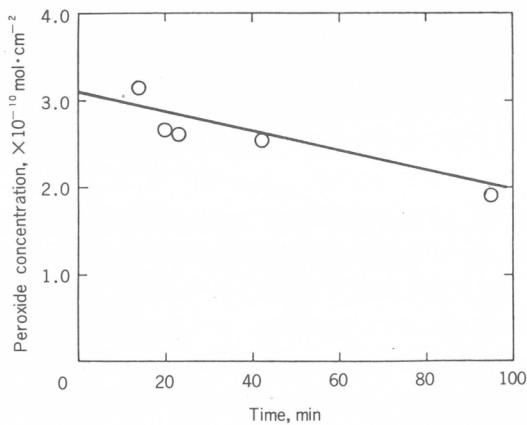


図11 Change of peroxide concentration on HDPE film on standing at room temperature in air

れた実験結果を図9、図10、および図11に示す。図9は70°Cにおける重合活性種の分解速度を示したものであるが、これから一次反応速度 k_1 を求めると、 $k_1 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ となり、重合活性種の半減期は1.6時間となる。図10はアルゴンガスにて $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、0.04 Torr、24Wの条件下でグロー放電処理した場合の重合活性種量を処理時間に対してプロットしたものである。図より明らかなように重合活性種量に極大値が存在し、その処理時間は約5秒である。これは図3における24W処理時のグラフト量に極大値を与える処理時間とほぼ同じである。この極大値での重合活性種量は約 $3.4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ であり、約 50 \AA 平方当たりに1個の重合活性種が存在することになる。図11には放置に伴う重合活性種が存在することになる。図11には放置に伴う重合活性種量の変化を示し

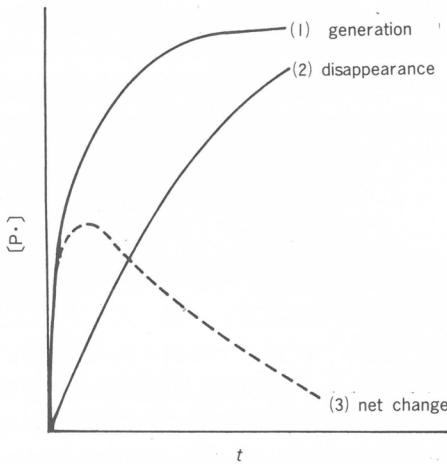


図12 Change of polymer radical concentration, $[P\cdot]$, by plasma exposure (qualitative representation)

た。

グロー処理時間に対してグラフト量をプロットしたときに極大値の存在する理由はグロー放電処理による重合活性種量によりほぼ明らかとなった。そこで次にこの重合活性種量に極大値の存在する理由を考えるために、非常に単純な仮定のもとに次の計算を試みた。グロー放電中で HDPE フィルム (P-H) からの水素引き抜き反応が起こり、高分子ラジカル $[P\cdot]$ が生じる。



この $P\cdot$ が他の $P\cdot$ と結合してラジカルが消滅する。



式(1)のラジカル生成ならびに式(2)のラジカル消失についての反応速度は式(3), (4)で与えられる。

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_1(a - [P\cdot]) \quad (3)$$

$$-\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_2[P\cdot]^2 \quad (4)$$

ここで a はフィルム上の P-H の初期濃度、 $[P\cdot]$ はラジカル濃度である。正味のラジカル濃度変化は式(3), (4)を加えることによって求まる

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_1(a - [P\cdot]) - k_2[P\cdot]^2 \quad (5)$$

式(3), (4)および(5)を積分した結果を模式的に表すと図12のようになる。図からラジカル濃度に極大値の存在することがわかる。

4. 結 語

高分子固体表面にグロー放電処理を行い、その際生成する重合活性種を利用して AAm の表面グラフト重合を行った。生成した AAm の分子鎖は以前に報告した放射線による場合と同様に水中で

散漫層を形成すると考えられるが、その密度はグロー放電処理のほうが高いようである⁷⁾。また、グラフト量のグロー放電処理時間依存性に極大値の存在するという特異な現象も見い出した。その極大値の存在を説明するためにグロー放電中におけるラジカル生成速度とラジカル消失速度(架橋)との競争反応に基づくという仮説を提出した。窒素グロー放電処理においては、酸化が生じているにもかかわらず、AAmはグラフト重合しなかった。

謝 辞

ESCA の測定に際して、国立循環器病センター研究所松田武久博士、および岩田博夫博士に多大なるご協力をいただいた。深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Suzuki, Y. Tamada, H. Iwata, and Y. Ikada, in "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces", K. L. Mittal, Editor, Vol. 2, p. 923, Plenum Press, New York, 1983.
- 2) 鈴木昌和, 岸田晶夫, 策 義人, 岩田博夫, 高分子学会予稿集, 32, No. 6, 1343(1983).
- 3) 策 義人, S. V. Lonikar, 咸 文淑, 玉田 靖, 高分子学会予稿集, 31, No. 8, 1785(1982).
- 4) D. T. Clark and R. Wilson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 837(1983).
- 5) R. G. Nuzzo and G. Smolinsky, *Macromolecules*, 17, 1013(1984).
- 6) 策 義人, 鈴木昌和, 日本化纖講演集, 39, 59(1982).

(1984年7月24日受理)

可視光増感剤と半導体蒸着フィルム電極による光電変換

清水剛夫^{*1}, 磯田智一^{*1}, 福井謙一^{*2}
T. Shimidzu T. Iyoda K. Fukui

1. 緒 言

近年, 高分子コーティングは電極表面を修飾する強力な手段として脚光を集めている。従来の化学結合を介して修飾する方法や物理吸着を利用する方法に比べて高分子コーティング法は, 調製の簡便さ, 修飾の安定性, 高密度に完全に表面被覆できること, 広い応用展開が可能などとの利点を有している。その広い応用研究の中で, 半導体電極の色素増感系への展開は, 光エネルギー変換・貯蔵手段の一つとして注目を集めており¹⁾, 非常に多くの研究例が報告されているが, 可視光増感色素を含む溶液中に半導体電極を浸漬する方法がその大部分を占めている^{2, 3)}。この場合, 電極表面近傍のわずかな色素しか光电流発現に対して機能しないため, 色素増感法は可視光応答性を示す反面, 比較的その量子収率は低い⁴⁾。この効率は, 主に2つの方法によって向上される。1つは色素増感反応場の面積を拡大すること, いま1つは電極表面近傍の色素濃度を高めることである。前者については, すでに, 半導体粉末触媒の色素増感法によって水の可視光分解による水素生成系とスラリー型電池によって増感効率の増大を実証した⁵⁾。後者については, 高分子コーティング法による電極表面近傍の色素濃度の増大をはかることが考えられる。本研究では, 半導体電極としてフレキシブルな高分子フィルム上にインジウム-ズズ酸化物をコーティングしたフィルム電極を用い, 色素を含む高分子膜層をはさんだサンドイッチ型光電池を構築した。本電池は, 調製の簡便さ, 高い電流量子効率, フレキシブル素材を用いたことなどをその利点として有する。

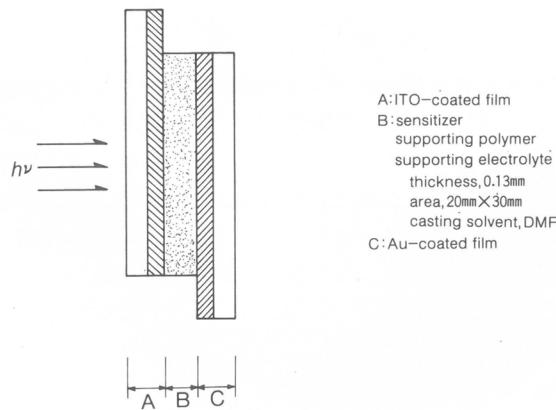


図1 The structure of the present sandwich-type photocell

*1 京都大学工学部分子工学専攻

*2 京都工芸繊維大学

2. 実験

図1にサンドイッチ型光電池の構造を示す。透明フィルム電極として、CELEC-K-ECとCELE C-G-4 FX(ダイセル化学工業社製)を用いた。K-ECはインジウム-スズ酸化物層で被覆され、 $100 \sim 500 \Omega \cdot \square^{-1}$ の表面抵抗と80%光透過能を有する。G-4 FXは金を表面層とするフィルムで、 $4 \Omega \cdot \square^{-1}$ の表面抵抗と60%光透過能を有する。各電極のオーミック接触は、インジウムによっておこなった。スラリー状電解質層を一方のフィルム電極にコーティングした後、対極用フィルムを重ね合わせてサンドイッチ型セルとした。スラリー状電解質は、支持電解質($0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)と支持高分子($0.5 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$)と可視光増感剤を含むDMF溶液を用いた。支持高分子は、汎用のポリアクリロニトリル(AN), ポリacrylic acid(PAA), ポリビニルピリジン(PVP), ポリスチレン-4-スルホン酸(PSS), ポリビニルアルコール(PVA)などを用いた。可視光増感剤を図2に示す。光照射は、500 W Xeランプを光源に分光器を用いた。入射光強度は $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり⁶⁾、一連のT.N.D.フィルターでその強度を調節した。アノード光電流はHM-101無抵抗電流計を用いて測定した。可視吸収スペクトルはSM-401スペクトルホトメーターを用い、スラリー電解質をコーティングしていないフィルム電極を参照に測定した。

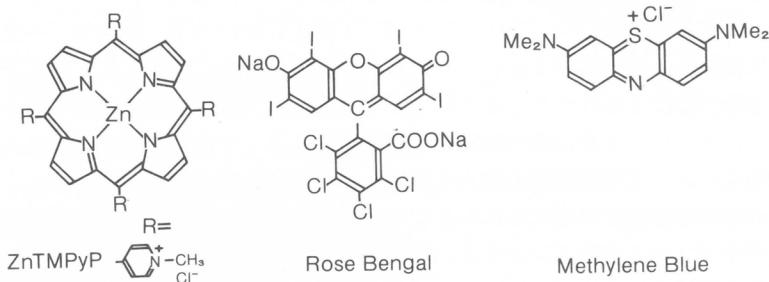


図2 The structures and abbreviations of the adopted sensitizers

3. 結果

用いた色素の極大吸収波長の単色光照射によって効率良い光アノード電流が観測された。図3にZnTMPyP, ローズベンガル, メチレンブルーを増感剤に用いた場合のアノード光電流密度(J_{sc})を例示した。表1にプランク実験の結果を示した。色素, 支持電解質, 支持高分子のどれが欠けても有効な光電流は観測されなかった。光照射極は、ITOを被覆したフィルム電極を用いた場合のみ光電流が観測された。このことは、スキーム1に示したように、Schottky型障壁⁷⁾がITO-フィルム電極とスラリー電解質層の界面に形成され、その異方性が色素増感電子移動の方向にベクトル性を付与しているものと示唆された。図4と図5に、光電流の入射光度依存性とZnTMPyPの膜内濃度依存性を示した。入射光強度 $6.0 \times 10^{-9} \text{ einstein} \cdot \text{sec}^{-1}$, 膜内濃度 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲まで良い比例関係が成立した。光電池の吸収スペクトルは、438 nm にZnTMPyPのSoret帶に帰属される鋭い吸収帯が観測された(図6)。この極大吸収波長は、DMF中のZnTMPyPのSoret帶より10 nm ブルーシフトしているが、このシフト値はZnTMPyPの膜内濃度に依存しないことより膜内におけるZnTMPyPの自己会合ではなく膜内の極性に由来する溶媒効果と考えられる。本光電池の光電流の作用スペクトルは膜内のZnTMPyPの吸収スペクトルに一致した。このことは、ZnTMPyPの可視光増感電子移動が光アノード電流発現の初期光化学過程となっていることを示している。見

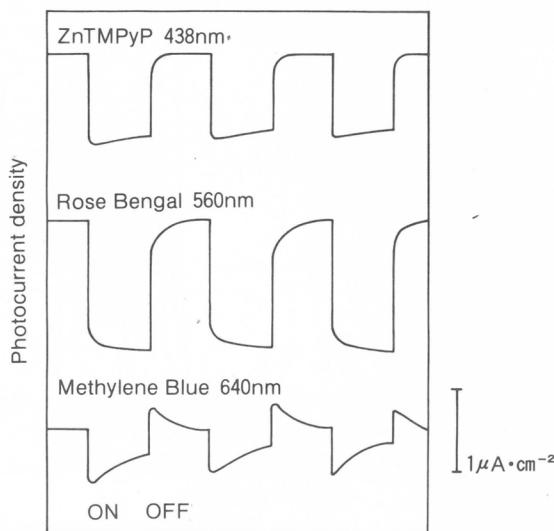


図3 The anodic photocurrents in some dye-sensitized sandwich-type photocell

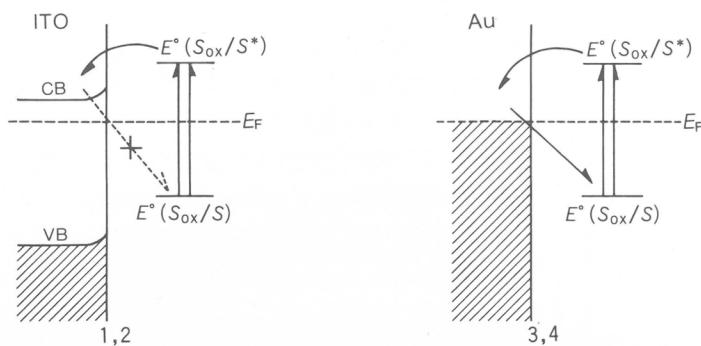
表1 Photocurrents of various sandwich-type photocells consisting of film-type electrodes and sensitizer-containing polymer membrane.

Run No	light-side electrode	sensitizer	supporting electrolyte	supporting polymer	dark-side electrode	photocurrent / $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (λ of incident light)
1	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	AN	Au	1.1×10^{-1} (438 nm)
2	ITO	none	TBAP	AN	Au	0*
3	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	none	AN	Au	0*
4	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	AN	ITO	1.1×10^{-1} (438 nm)
5	Au	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	AN	ITO	0*
6	Au	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	AN	Au	0*
7	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	NaClO ₄	AN	Au	1.1×10^{-1} (438 nm)
8	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	PVP	Au	1.1×10^{-1} (438 nm)
9	ITO	3.3 mM ZnTMPyP	TBAP	PVP	Au	1.1×10^{-1} (438 nm)
10	ITO	5.9 mM RB	TBAP	AN	Au	1.6×10^{-1} (560 nm)
11	ITO	16.0 mM MB	TBAP	AN	Au	7.5×10^{-2} (640 nm)

TBAP, AN, PVP, PAA, RB, and MB are tetrabutylammonium perchlorate, polyacrylonitrile, polyvinylpyridine, polyacrylic acid, rose bengal, and methylene blue, respectively.

* No photocurrents were observed with every wavelength of incident light.

かけの電流量子効率は、[ZnTMPyP] = $1.1 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の場合、438 ± 3 nmで 3.76% に達した⁸⁾。この値は、単に ITO フィルム電極を ZnTMPyP 水溶液に浸漬した場合(< 0.1%) に比べて非常に高く、高分子コーティング法による電極表面の ZnTMPyP 濃度の飛躍的増大と電極との密な接触によ



スキーム 1 The electron injection process from the excited dye to the ITO electrode or the Au electrode

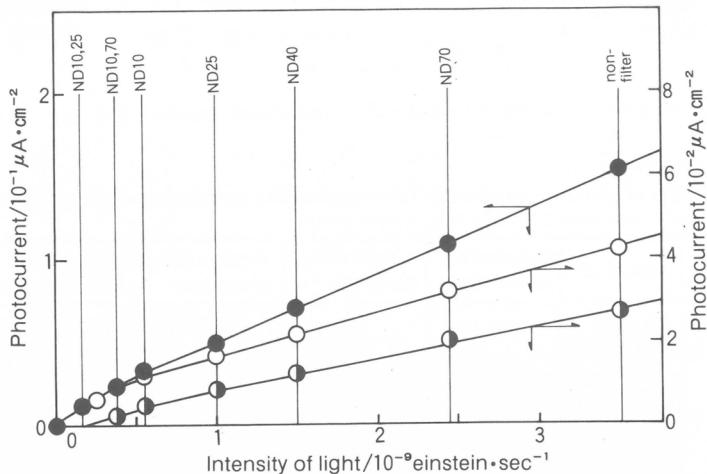


図 4 The dependence of the photocurrent on the incident light intensity in ZnTMPyP-sensitized sandwich-type photocell. $[ZnTMPyP] = 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ (●), $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ and $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

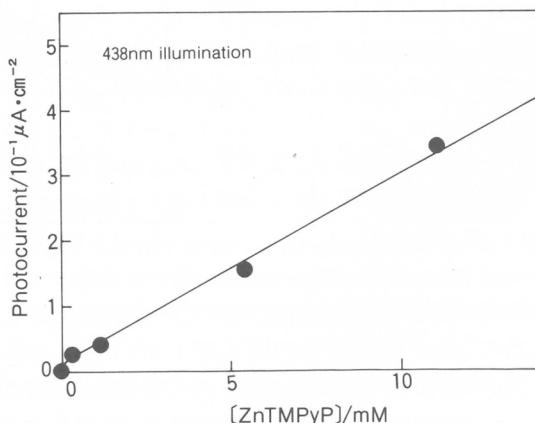


図 5 The dependence of the photocurrent on the concentration of ZnTMPyP in the slurry electrolyte of ZnTMPyP-sensitized sandwich-type photocell

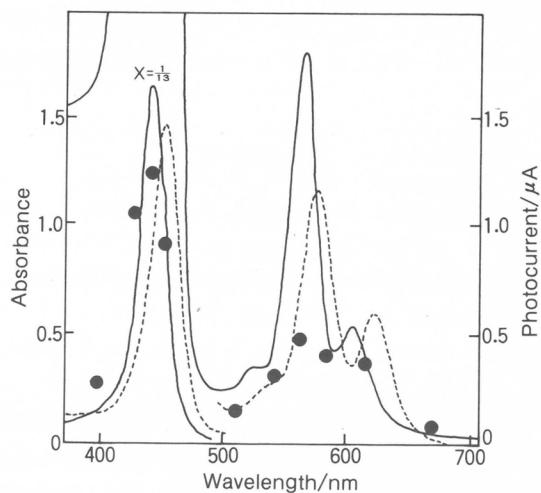


図6 Visible absorption spectra of the photocell (—) and ZnTMPyP in DMF (···), and the action spectrum of the photocurrent

るものと考えられる。短絡条件では、光电流は長時間(>7時間)安定に発現したが、開回路条件では、7.5時間光照射で約33%のZnTMPyPが分解した。開回路条件では、ITOフィルム電極への電子移動より優先的に不可逆的なZnTMPyP分解反応が進行するためと考えられる。膜内の電荷移動は、ZnTMPyP間の電子交換あるいは自己拡散によるものと考えられるが、閉回路条件でZnTMPyPの分解が観測されないことから、膜内の電荷移動の効率の良さが示唆される。図7にZnTMPyPを含むスラリー電解質を塗布したITO電極を0.1mol·l⁻¹リン酸バッファ水溶液中に浸漬した場合の電流-電位曲線を示した。光照射によって電極電位が>-0.2V vs SGEの場合、光アノード電流が観測された。

以上、ITOフィルム電極のような半導体電極の色素増感が高分子コーティング法によって効率の向上を計ることが可能となった。フレキシブルな薄膜型サンドイッチ型光電池の構築は、化学修飾電極の修飾法の一つとして高分子コーティング法の有用性を示唆するものである。

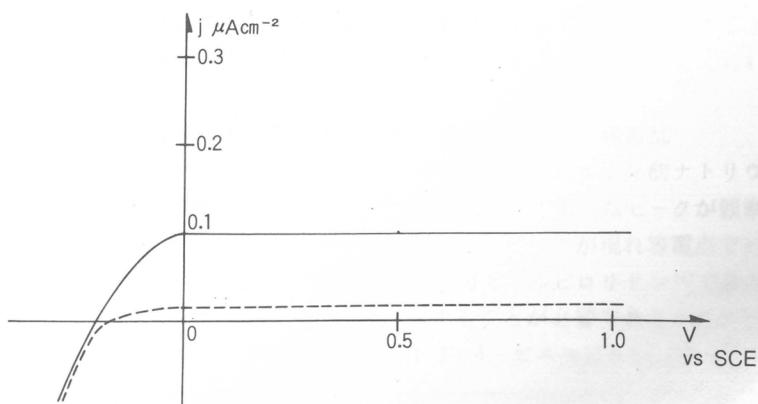


図7 The current-potential curve of ZnTMPyP-coated ITO film electrode in 0.1 mol·l⁻¹ phosphate buffer (pH 7). (—) : under illumination, (···) : in the dark

4. 謝 辞

CELEC-K-EC と CELEC-G-4 FX はダイセル化学工業株式会社の御好意によりいただいた。
ここに感謝する。

参 考 文 献

- 1) W. J. Albery, A. W. Foulds, K. J. Hall, and A. R. Hillman, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 654 (1980).
- 2) H. Tsubomura, "Photoelectrochemistry and Light Energy Conversion", Tokyo Kagaku Dojin (1980).
- 3) T. Shimizu, T. Iyoda, K. Murai, N. Kanda, Y. Inoue, and K. Izaki, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- 4) M. Muramatsu, Y. Nomura, and H. Tsubomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2533(1977).
- 5) a T. Shimizu, T. Iyoda, Y. Koide, and N. Kanda, *Nouv. J. Chim.*, **7**, 21(1983).
b T. Shimizu, T. Iyoda, and Y. Koide, *J. Am. Chem. Soc.*, in Press.
- 6) E. E. Wegner and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).
- 7) W. Schottky, *Z. Physik.*, **118**, 539 (1942).
- 8) The apparent quantum efficiency (η) is defined as the following equation.

$$\eta = \frac{(\text{passed current in the external circuit})}{(\text{moles of incident photons})}$$

We estimated it assuming that all the incident photons are completely absorbed by a sensitizer
and that all the excited sensitizers participate in a desired electron transfer to an electrode in
100 % of efficiency.

(1984. 7. 14 受理)

希薄溶液中におけるコロイド粒子間の相互作用と規則的構造形成

伊勢典夫^{*1}, 大久保恒夫^{*1}, 杉村睦之^{*1}
N. Ise T. Okubo M. Sugimura
松岡秀樹^{*1}, 伊藤研策^{*1}, 富山博史^{*1}
H. Matsuoka K. Ito H. Tomiyama
石井保夫^{*2}, 曽我見郁夫^{*3}
Y. Ishii I. Sogami

1. はじめに

ここ数年来多くの荷電粒子——低分子イオン, 合成高分子イオン, タンパク質, 核酸, イオン性界面活性剤, ウイルス, 高分子ラテックス粒子など——が互いに種類や大きさ, 形がちがっていても程度の差こそあれ規則的に配列していることが明らかになりつつある。溶液の性状を理解するにあたってこの種の溶質分布を知ることは本質的に重要であることはいうまでもない。荷電粒子の分布には粒子間の静電的相互作用と熱的運動との微妙なバランスが重要であり, これら両者の定量的な理解が大切であろう。本報告では小角X線散乱測定や光学顕微鏡観察などの実験結果や荷電粒子間の静電的相互作用を理論的に考察した結果について述べる。荷電粒子の規則的溶液構造に関するこれまでの研究成果については以前の総説にも述べてあるので参考にされたい¹⁾。

2. 低分子イオン溶液に関する最新の知見

近年になってフランスのグループは $ZnBr_2$ 水溶液 (0.089 M) や $ZnBr_2$ の酢酸エチル溶液 (0.05M) 中での Zn^{2+} - Br^- 間距離を EXAFS (Extended X-ray Analysis of Fine Structure) 測定により求め(それぞれ 2.37 および 2.0 Å), $ZnBr_2$ 結晶中の Zn^{2+} - Br^- 間距離 (2.40 Å) にきわめて近いことを報告している^{2, 3)}。以前から活量係数や希釈熱, 小角中性子散乱, 粘度などの測定から低分子イオン溶液において規則的な溶液構造の存在を提案する報告が行われていたが¹⁾, この EXAFS 測定はより直接的に規則構造の存在を証明したものといえる。低分子イオンの場合にはかなり濃厚な溶液に対しての研究例が多い。しかしこれはおもに実験的制約のためと思われ, さらに希薄な溶液でも規則構造が発現している可能性は十分にある。この規則構造の発現には後述するようにイオン間の静電的相互作用の総和が溶液全体で“引力”になっていることに由来すると考えられる^{4, 5)}。

3. 生体および合成高分子イオン溶液の小角X線散乱

ポリアクリル酸ナトリウム⁶⁾, ポリ-L-リシン⁷⁾, ポリスチレンスルホン酸ナトリウム⁸⁾などの合成高分子イオン溶液の小角X線散乱 (SAXS) 曲線にはブロードで単一なピークが観察された。さらに牛血清アルブミンの場合には, 酸側あるいはアルカリ側でピークが現れ等電点でピークが消失する⁹⁾。未中和のポリアクリル酸¹⁰⁾や中性高分子であるポリビニルピロリドン¹¹⁾で散乱ピークが認められないことからピークの出現には高分子が電荷を有することが必要であることが明白である。同様の傾向はコンドロイチン硫酸塩¹²⁾やt-RNA¹³⁾, ポリ-4-ビニルピリジニウム塩¹⁴⁾, ポリアリル

*¹ 京都大学工学部高分子化学教室

*² 花王石鹼株式会社

*³ 京都産業大学理学部

アミン塩酸塩¹⁵⁾についても見い出された。

Bragg の式を用いて評価された粒子間距離($2 D_{\text{exp}}$)を検討すると、多数の高分子イオン溶液系に共通して、(1) $2 D_{\text{exp}}$ 値は高分子イオンが溶液全体にわたり規則正しく配列したときの計算された粒子間距離、 $2 D_0$ 、よりも小さい。すなわち $2 D_{\text{exp}} < 2 D_0$ が成立する。(2) $2 D_{\text{exp}}$ 値は高分子濃度の増加とともに若干減少する。(3) 試料の電荷数が多いほど、また分子量が大きいほど $2 D_{\text{exp}}$ は小さい。(4) 添加塩が存在すると $2 D_{\text{exp}}$ 値は増加する。興味深いことに、これらの関係は後述する高分子ラテックス溶液系でも認められる。上記の結果は高分子イオン間に反発力でなく静電的な引力が働いていると考えないと説明できない。低分子イオン溶液系でのデバイ・ヒュッケル理論から評価される自由エネルギーが負であること⁴⁾、さらにはミセル分子において逆イオンを仲介とした界面活性剤分子同士の静電的引力が発現することを指摘した Langmuir の報告⁶⁾、などが我々の考え方を支持している。高分子イオンの単独イオン活量が濃度とともに急激に減少する結果も、高分子イオン間には逆イオンを介した静電的引力の存在を支持している¹⁶⁾。

さらに $2 D_{\text{exp}} < 2 D_0$ なる不等関係は、希薄溶液においては規則構造領域と不規則構造領域とが共存し、いわゆる「二状態構造」になっていることを示す。事実高分子ラテックス溶液系では直接「二状態構造」を観察できる。ある時刻では、溶液中のある領域で高分子イオンが規則的に配列し（“order”領域）、他の部分ではランダムに分布している（“disorder”領域）。そして両領域は絶えず生成、消滅をくりかえしていると考えられる。

高分子イオンのこの運動性のために SAXS 曲線には單一でブロードなピークが出現していると予想される。すなわち高分子イオンが規則構造をとっていても 2 次ピーク以上が出現しないと考えられる。我々はパラクリスタル（不完全結晶）の理論によってこの單一なピークをもつ散乱曲線を説明しようと試みた。一般に X 線の散乱強度 $I(S)$ は次式で与えられる。

$$I(S) = N \left\{ |f|^2 + \sum f_j \bar{f}_{j+m} \cdot |D|^2 \frac{N_m}{N} \cdot \mathcal{F}(H_m(r)) \right\} \quad (1)$$

N は散乱粒子の個数、 $\{ \}$ 内の第 1 項が粒子内散乱項、第 2 項目の積の最初の項は粒子組成のみだけによる項であり、2 番目の $|D|^2$ は粒子の熱的運動による項で、Debye-Waller 因子、温度因子、第一種の乱れなどとよばれる。粒子が静止しているとき $|D|^2 = 1$ で、熱運動につれて 1 より小さくなる。3 番目の項は結晶全体の大きさや形による因子であり、結晶が無限に大きいとき $N_m/N = 1$ となる。最後の項が格子点の分布の乱れによる項で第 2 種の乱れとよばれる。ここでは第 2 種の乱れのみを考える。Hosemann のパラクリスタル理論（三次元モデル）を用いて Cooper らが計算した結果によれば散乱曲線、 $I(S)$ は式(2)で与えられる^{17, 18)}。

$$I(S) = N \cdot |f|^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} Z(S, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2)$$

ただし、 Z は 1 に収束する格子因子であり、また式(2)の導入にあたっては格子を単純立方とし、ゆらぎも等方的であるとしている。式(2)から計算される小角散乱曲線の 1 例が図 1 である。g-factor ($= \Delta a_k/a_k$: a は格子間距離) が大きくなるにつれて高次ピークが順次消失してゆき、 $g = 0.22$ 近傍で 1 次ピークだけのなだらかな曲線になる¹⁹⁾。図 2 において曲線 1 はリゾチーム分子を橢円体と仮定したときの計算曲線である。小角領域をのぞけば両者の一致は良好である。小角領域での不一致には理論の不備も考えられるが全体としては、ピーク位置、曲線のブロードさ、高次ピークの消失など実測される SAXS 曲線の特徴を良く説明できる。現在さらに温度因子と格子領域の大きさを考慮した計算についても検討している。

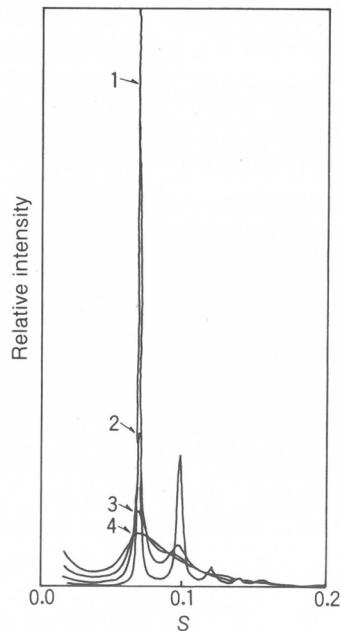


図1 Calculated Scattering Curves by Hosemann's Theory. Sphere Model: $R=23\text{ \AA}$, $\alpha=90\text{ \AA}$, $g=0.056$ (Curve 1 from peak top), 0.11 (2), 0.17 (3), 0.22 (4)

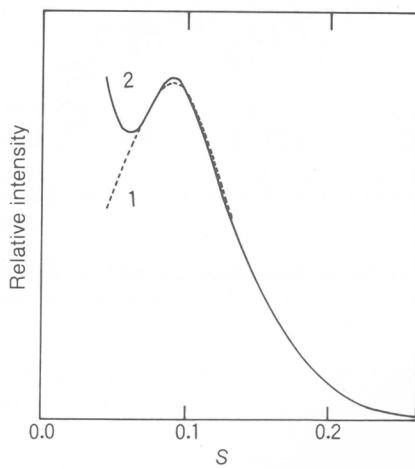


図2 Comparison of the Experimental Scattering Curve with Theoretical One
 1 : Experimental Curve, [Lysozyme] = 0.08 g/ml.
 2 : Calculated by Hosemann's Theory.
 $r_1 = 15\text{ \AA}$, $r_2 = 22.5\text{ \AA}$, $\alpha = 60\text{ \AA}$, $g = 0.37$.

4. 高分子ラテックス溶液の光学顕微鏡観察

我々は光学顕微鏡法により多数の電荷を有する高分子ラテックス溶液中の粒子間距離について調査

した²⁰⁾。規則構造領域における最近接の粒子間距離、 $2D_{\text{exp}}$ はつねに前述の $2D_0$ 値よりも小さい。ラテックス濃度が低く、電荷密度の高いラテックスほどこの不等関係が明確に現れる。この関係の説明には前述のごとく、高分子イオン間に静電的引力が存在すると考えないととうてい説明できない。加藤らも高度にスルホン化したポリスチレンラテックス(粒径1540Å)に対して光散乱測定から $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ が成立することを報告している²¹⁾。

図3から明らかなように、不規則構造領域はいうにおよばず、規則構造領域においてもラテックス粒子ははげしく動きまわる。不規則領域ではブラウン運動のようにはげしく動き、また規則領域では平衡位置のまわりで立体的な振動運動をしている。図3は粒子中心の軌跡を16mm映写機を用いて1秒間(24コマ)追跡したものである。両領域の中間域での粒子(1~5など)の動きは少なく、制限をうけている。また規則領域での振動は小さく1個の粒子中心のまわりの円(ちょうど粒径に対応する)内に制限されている。規則構造領域での粒子の動きを $\Delta 2D_{\text{exp}}/2D_{\text{exp}}$ (ここで $\Delta 2D_{\text{exp}}$ は $2D_{\text{exp}}$ 値の時間変化における標準偏差値を示す)で示すと、この値(*g-factor*に対応する)は0.05~0.1である。かなりはげしく動いているためにラテックス溶液の光散乱曲線も一般に単一のプロードなピークだけになりやすい²¹⁾。Hosemann-Wilkeによれば²²⁾、SAXS曲線において $g \times$ (回折次

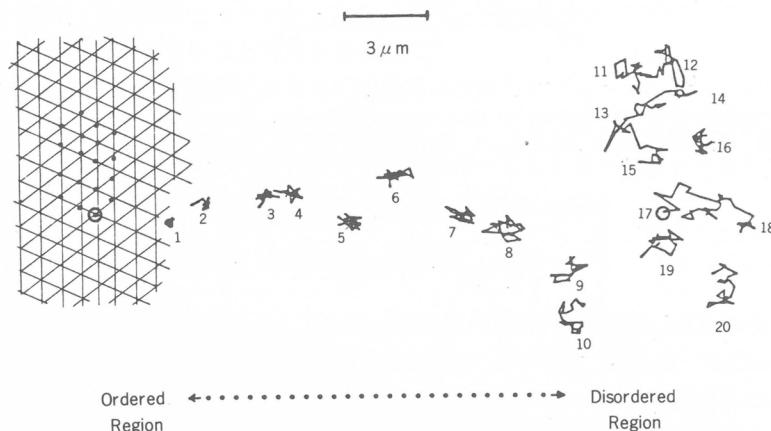


図3 Trajectories of latex particles in solution traced for 1 sec. [latex] : 2.0 vol %, Particle diameter : 4500 Å, Charge density : 4.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^3$, Filming speed : 24 f.p. s. Exposures : 1 / 67 sec.

表1 Mean Displacement of Latex Particles in Water

	0.5 sec		1.0 sec	
	l (μm)	\bar{x} (μm)	l (μm)	\bar{x} (μm)
Einstein	—	1.05	—	1.49
Ex - 1	5.7	0.5	10.0	0.7
2	5.3	0.8	10.0	1.9
3	6.5	1.4	12.0	2.1
4	5.8	2.4	11.0	1.0
ave.	5.8	1.3	10.8	1.4

数 n) = 0.35 のとき n 次のピークが消失する。高分子ラテックス溶液系での g 値が大きいことは多次の回折ピークが消失しやすいことを意味しており、実験結果とも符合している。

表 1 は典型的な不規則構造領域における 4 個の粒子の 0.5 秒間と 1 秒間の飛行距離(道のり, l) および任意の方向への移動距離(\bar{x})を示している。ただし二次元的な量である。観測される \bar{x} 値がブラウン運動に対する Einstein の式[式(3)]²³⁾から評価される \bar{x} 値にかなり近いことがわかる。

$$\bar{x} \approx \sqrt{\frac{k T t}{3 \pi \eta a}} \quad (3)$$

ただし、 η は媒体の粘度、 a は粒径である。しかし、調査した粒子数、測定コマ数ともに少なすぎるため実験誤差が大きく、現状でさらに詳細な検討をするのは困難である。

5. 荷電粒子間の静電的相互作用

荷電粒子の規則構造発現には荷電粒子間の静電的な“引力”の存在が必須であることが実験的に明らかになった。しかし一部の研究者⁵⁾をのぞけばコロイド粒子間には DLVO (Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek) 理論で与えられる静電的“反発力”が支配的に働くことが定説化されている²⁴⁾。DLVO 理論によれば、誘電率 ϵ の連続媒体中の二つのコロイド粒子は互いに反発し、その反発力ポテンシャルは式(4)で与えられる。

$$V_R = \frac{\epsilon a \varphi_0^2}{2} \ln \left\{ 1 + \exp(-\kappa a [s - 2]) \right\} \quad (4)$$

ここで $s = R/a$ であり、 a は球の半径、 R は粒子中心間の距離、 φ_0 は表面ポテンシャル、 $1/\kappa$ はデバイ半径である。ただし、DLVO 理論においてはファンデルワールス型の引力(V_A)が仮定されている。

$$V_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2 a^2}{R^2 - 4 a^2} + \frac{2 a^2}{R^2} + \ln \left(\frac{R^2 - 4 a^2}{R^2} \right) \right\} \quad (5)$$

ここで A は Hamaker 定数である。

曾我見らは荷電粒子間に静電的引力が働くことを理論的にはじめて導いた^{25, 26)}。この理論では高分子イオンは大きいので断熱的に取り扱えるとし、高分子イオンのまわりの低分子イオンの数密度 $n_i(\underline{r})$ を式(6)で与えた。

$$n_i(\underline{r}) = n_{i0} \exp \left\{ -\frac{Z_i e}{kT} \psi(\underline{r}) \right\} \quad (6)$$

ここで $\psi(\underline{r})$ は低分子イオンのほかに高分子イオンをすべて含んだ静電ポテンシャル場を示す。 kT は運動エネルギー、 e は素電荷、 n_{i0} は単位体積あたりのイオン i の平均数である。線型近似をすればボアソン-ボルツマンの式は次式になる。

$$\epsilon (\nabla^2 - \kappa^2) \psi(\underline{r}) = -4 \pi \sum_{n=1}^N Z_n e \rho_n(\underline{r}) - 4 \pi \sum_{i=1}^N n_{i0} Z_i e \quad (7)$$

ここで ρ_n は粒子 n の分布関数、 N および \underline{r} は荷電粒子数、低分子イオン数である。また $\kappa^2 = (4\pi e^2 / \epsilon kT) \sum_{i=1}^N n_{i0} Z_i^2$ が成立する。フーリエ変換により $\psi(\underline{r})$ を求め、これより静電エネルギー(U_{mn}^E)、ヘルムホルツの自由エネルギー(U_{mn}^F)、ギブスの自由エネルギーに対応する断熱ポテンシャル(U_{mn}^S)を求めた。

$$U_{mn}^E = Z_m^* Z_n^* e^{2(1/2\epsilon)} [(\kappa a_m \coth \kappa a_n)/R_{mn} - \kappa] \times e^{-\kappa R_{mn}} \quad (8)$$

$$U_{mn}^F = Z_m^* Z_n^* e^{2(1/\epsilon R_{mn})} e^{-\kappa R_{mn}} \quad (9)$$

$$U_{mn}^S = U_{mn}^F + U_{mn}^E \quad (10)$$

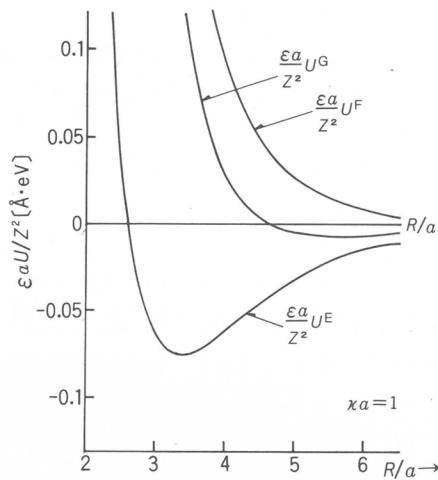


図4 Adiabatic pair potentials as a function of interparticle distance. $\kappa a = 1$

ここで $R_{mn} = |R_m - R_n|$, $Z_m^* = Z_m (\sinh \kappa a_m / \kappa a_m)$, Z_m は粒子 m の価数である。図4はそれの値を R/a の関数として図示している。2粒子間の有効静電相互作用を示す U_{mn} 項では、同種荷電粒子間には斥力と同時に引力が生じている。この引力は低分子イオンからの寄与による。また U_{mn}^E 項はすべて反発力のみである。低分子イオンの熱運動によるエントロピーの増加のために U_{mn}^E 項が正になると理解されよう²⁷⁾。 U_{mn}^E , U_{mn}^F の形はDLVO理論と本質的に同じである。しかしながら U_{mn}^G が比較的長距離のところで極小値をもつ点がこの理論の本質であり、DLVO理論と根本的に異なる。いうまでもなく実験と比較できるのは一定圧力下の仮定が成立する U_{mn}^G 項であるので、曾我見の理論は高分子イオン間に静電的引力があることを示している。低分子電解質の場合にはデバイ・ヒュッケル理論で考察されているように ΔF と ΔG とは近似的に等しい⁴⁾。しかしながら高分子電解質では高分子イオン-逆イオン間の静電的引力が強大で逆イオン固定現象を生じるが、これに対応して大きな“圧縮”を受けていると考えられる。

文 献

- 1) N. Ise and T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, 13, 303 (1980).
- 2) P. Lagarde, A. Fontaine, D. Raoux, A. Sadoc and P. Migliards, *J. Chem. Phys.*, 72, 3061 (1980).
- 3) A. Sadoc, A. Fontaine, P. Lagarde and D. Raoux, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 6287 (1981).
- 4) P. J. W. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, 24, 85 (1923).
- 5) I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, 6, 873 (1938).
- 6) N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura and Y. Hiragi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7901 (1980).
- 7) N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Matsuoka, H. Kawai, T. Hashimoto and M. Fujimura, *J. Chem. Phys.*, 78, 541 (1983).
- 8) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka and Y. Ishii, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 9) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, publication in preparation.
- 10) Reference 6, and N. Ise and T. Okubo, unpublished results.
- 11) N. Ise and T. Okubo, unpublished results.

- 12) H. Tomiyama, H. Matsuoka, S. Kunugi, T. Okubo and N. Ise, publication in preparation.
- 13) Y. Yoshikawa, H. Matsuoka, S. Kunugi, T. Okubo and N. Ise, publication in preparation.
- 14) K. Ito, K. Yamamoto, H. Matsuoka, T. Okubo and N. Ise, publication in preparation.
- 15) Y. Yoshikawa, H. Matsuoka, T. Okubo and N. Ise, publication in preparation.
- 16) N. Ise and T. Okubo, *J. Phys. Chem.*, **70**, 536, 2400 (1966); **71**, 1287, 1886, 4588 (1967); **72**, 1370 (1968).
- 17) K. Hosemann and S. N. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North-Holland Pub., Amsterdam, 1962.
- 18) D. J. Yarusso and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
- 19) R. Hosemann and W. Wilke, *Makromol. Chem.*, **118**, 230 (1968).
- 20) N. Ise, T. Okubo, M. Sugimura, K. Ito and H. J. Nolte, *J. Chem. Phys.*, **78**, 536 (1983).
- 21) T. Kato, H. Masuda and A. Takahashi, *Polymer Preprints, Japan*, **31**, 2249 (1982).
- 22) R. Hosemann and R. Wilke, *Makromol. Chem.*, **118**, 230 (1968).
- 23) A. Einstein, *Ann. Physik*, **17**, 549 (1905).
- 24) J. Th. G. Overbeek, "Colloid Science", H. R. Kruyt (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952, Chapt. 6.
- 25) I. Sogami, *Phys. Lett.*, **96A**, 199 (1983).
- 26) I. Sogami and N. Ise, *J. Chem. Phys.*, in press.
- 27) E. J. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Disc. Faraday Soc.*, **42B**, 177 (1946).

(1984年7月30日受理)

研究報告抄録目次

1. 高分子は薬学分野へどう応用されるか
筏 義人 113
2. BenefitとRisk—Dr. H. W. Cooverの考え方—
筏 義人 113
3. プラズマによる高分子の改質
筏 義人 113
4. 頭頸部血管の人工塞栓術 米川 泰弘, 滝 和郎, 石川 正恒, 半田 肇, 筏 義人 113
5. 医用材料の現状と将来 寺松 孝, 筏 義人 114
6. Introduction of Reactive Groups onto Polymer Surfaces R. K. Samal, H. Iwata, and Y. Ikada 114
7. Polymer Surface Modification to attain Blood Compatibility of Hydrophobic Polymer M. Suzuki, Y. Tamada, H. Iwata, and Y. Ikada 114
8. 生体内分解吸収性の医用高分子材料 玄 丞然 114
9. ポリ乳酸を用いた医薬の徐放 玄 丞然 115
10. ポリ乳酸の二, 三の物性 玄 丞然, K. Jamshidi, 筏 義人 115
11. Ordered structure in dilute solutions of highly charged polymer latices as studied by microscopy. I. Interparticle distance as a function of latex concentration 伊勢 典夫, 大久保 恒夫, 杉村 瞳之, 伊藤 研策, Hans, J. Nolte 115
12. Ordered Structure in Dilute Solutions of Poly-L-lysine as Studied by Small-angle X-ray Scattering 伊勢 典夫, 大久保 恒夫, 山本 和幸, 松岡 秀樹, 河合 弘廸, 橋本 竹治, 藤村 峰夫 115
13. 溶液中のイオン性溶質の構造形成 伊勢 典夫 116
14. Role of Solvation and Desolvation in Polymer "Catalysis". 7. The Influence of High Pressures on the Alkaline Hydrolyses of Neutral and Cationic Esters Catalyzed by Macroions 大久保 恒夫, 植田 昌宏, 杉村 瞳之, 北野 博巳, 伊勢 典夫 116
15. Pressure Dependence of Carboxypeptidase A Action 福田 光完, 功刀 滋, 伊勢 典夫 116
16. Desolvation Effects in the Esterolysis Catalyzed by Imidazole-Containing Polymers 北野 博巳, 孫 宗華, 伊勢 典夫 116

17. 高分子樹脂によるタンパク質の分離	北野 博巳, 中村 勝則, 伊勢 典夫……… 116
18. Functionalized Polymer Latices 2. Catalytic Effects of Imidazole-Containing Latices on Hydrolyses of Phenyl Esters	Hiromi Kitano, Zong-Hua Sun and Norio Ise……… 117
19. Decarboxylation of Oxalacetate by Polymeric Amines	Hiromi Kitano, Sennosuke Hishiki, Akimasa Miyama and Norio Ise … 117
20. Conductance Stopped-flow Study of the Complexation Reaction of Poly(4-vinyl- pyridine) with Nickel (II) Ions	大久保 恒夫, 榎田 晃……… 117
21. 高分子電解質	大久保 恒夫……… 117
22. 水溶性高分子の魅力	大久保 恒夫……… 117
23. β -Structure from the microfibrillar proteins of Merino wool	宮本 武明, 坂部 寛, 稲垣 博……… 118
24. Aqueous Gel Permeation Chromatography of Electrolytes and Polyelectrolytes 2. Donnan Salt Exclusion Effect	門倉 曜 宮本 武明, 稲垣 博……… 118
25. 1-Chloro-1,3-butadiene Copolymers V. Composition and Compositional Distribution in the Copolymer with Styrene Studied by Thin-Layer Chromato- graphy	鰐谷 信三, 岩田 和夫, 山下 晋三, 宮本 武明, 稲垣 博……… 118
26. ステレオコンプレックスの構造と応用	宮本 武明……… 118
27. Upper and Lower Critical Solution Temperatures in 1-Octanol Solutions of Poly- ethylene	村岡 一郎, 稲垣 博, 鈴木 秀松……… 119
28. Direct Determinations of the Unperturbed Dimensions of Linear Polyethylene Molecules	村岡 一郎, 上出 健二, 鈴木 秀松……… 119
29. Persistence Length of Cellulose and Cellulose Derivatives in Solution	上出 健二, 斎藤 政利, 鈴木 秀松……… 119
30. The Failure of Terminal-Model Kinetics of Free-Radical Copolymerization	福田 猛, 馬 永大, 稲垣 博……… 119
31. Free-Radical Copolymerization II. Volume Contraction Factors for Some Copoly- merization Systems. An Approach Based on Partial Specific Volume	馬 永大, 福田 猛, 稲垣 博……… 119
32. Interactions Between Unlike Polymers versus Dilute Solution Properties of Co- polymers	福田 猛, 稲垣 博……… 120

33. Synthesis of polymers and copolymers having *N*-methylated cyclic dipeptide in side chain and interactions with metal ions in solution
木庭 秀明, 今西 幸男, 東村 敏延……… 120
34. Solution conformation of cyclic dipeptides having aliphatic side chains
谷原 正夫, 日座 たえ, 今西 幸男, 東村 敏延……… 120
35. Circularly polarized fluorescence spectra of cholesteric liquid crystals containing aromatic chromophores
宍戸 昌彦, 竹内 和彦, 今西 幸男……… 121
36. Synthesis and spectroscopic properties of poly-(L-1-pyrenylalanine)
江草 俊, 宍戸 昌彦, 今西 幸男……… 121
37. One-Dimensional Aromatic Crystal in Solution. 1. Synthesis, Conformation, and Spectroscopic Properties of Poly(L-1-Naphthylalanine)
宍戸 昌彦, 江草 俊, 今西 幸男……… 121
38. Circularly Polarized Fluorescence of Aromatic Poly(α -amino acids)
宍戸 昌彦, 江草 俊, 岡本 朗, 今西 幸男……… 121
39. One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution. 2. Synthesis, Conformation, and Spectroscopic Properties of Poly(L-2-Naphthylalanine)
宍戸 昌彦, 江草 俊, 今西 幸男……… 121
40. Catalytic Hydrolysis of Charged Carboxylic Acid Active Esters with Cyclic Dipeptides Carrying Hydrophobic and Nucleophilic Groups
川口 浩二, 谷原 正夫, 今西 幸男……… 122
41. Highly Efficient and Enantiomer-Selective Hydrolysis of α -Amino Acid Active Ester Hydrochlorides by a Cyclic Hexapeptide Containing Histidines
谷原 正夫, 今西 幸男……… 122
42. Solution Conformation of Cyclo(D-Leu-L-Glu-L-His)₂ and Its Relation with Highly Efficient and Enantiomer-Selective Catalysis
谷原 正夫, 今西 幸男……… 122
43. Investigation on the interaction of peptides in the assembly of liposome and peptide by fluorescence
上村 明, 木村 俊作, 今西 幸男……… 122
44. Synthesis and Conformation of the Cyclic Octapeptides Cyclo(Phe-Pro)₄, Cyclo(Leu-Pro)₄, and Cyclo[Lys(Z)-Pro]₄
木村 俊作, 今西 幸男……… 123
45. Complex Formation with Alkali and Alkaline Earth Metal Ions of Cyclic Octapeptides, Cyclo(Phe-Pro)₄, Cyclo(Leu-Pro)₄, and Cyclo[Lys(Z)-Pro]₄
木村 俊作, 今西 幸男……… 123
46. Rheological and Rheo-optical Studies of Polymer Liquid Crystals
浅田 忠裕, 小野木 重治……… 123
47. 高分子液晶の基礎（上）
浅田 忠裕……… 123
48. 高分子液晶の基礎（下）
浅田 忠裕……… 124

49. 懸濁液の定常流粘度のせん断速度依存性	三上 陽一, 升田 利史郎, 小野木 重治	124
50. 高分子溶融物の伸長流動挙動	高橋 雅興, 升田 利史郎, 小野木 重治	124
51. 高分子濃厚溶液・融体のレオロジー	高橋 雅興	124
52. Novel time-dependent rheological phenomenon in disperse systems	松本 孝芳, 八尾 滋, 小野木 重治	124
53. Influence of Particle Aggregation on Rheological Properties of Disperse Systems	松本 孝芳, 八尾 滋, 小野木 重治	125
54. Flow Properties of Disperse Systems of Ionic Particles in Aqueous Solution of Polyacrylic Acid Salt	松本 孝芳, 山本 晃市, 小野木 重治	125
55. Nonlinear Viscoelastic Properties of Crystalline Polymers	田中 皓, 小野木 重治	125
56. Analysis of Nonlinear Viscoelasticity from Lissajous Figures of Stress-Strain and Birefringence Strain. (III) Styrene-Butadiene Triblock Copolymer Films	田中 皓, 篠原 正之, 若林 昇, 小野木 重治	125
57. 結晶性高分子の非線形粘弾性	田中 皓, 小野木 重治	126
58. 高速紡糸のシミュレーション	片山 健一	126
59. Determination of the illuminating angle and defocus spread in transmission electron microscopy	辻 正樹, R. St. John MANLEY	126
60. Ultradrawing at Room Temperature of High Molecular Weight Polyethylyne. 3. Theoretical Analysis of SAXS Patterns of Unannealed and Annealed Samples	松生 勝, 辻 正樹, R. St. John MANLEY	126
61. One-dimensional Mathematical Treatment of Small-angle X-ray Scattering from a System of Alternating Lemellar Phases	松生 勝, 沢渡 千枝, 辻 正樹, R. St. John MANLEY	126
62. Direct Observation of Dislocations in Polymer Single Crystals	磯田 正二, 辻 正樹, 小原 正義, 河口 昭義, 片山 健一	127
63. Crystal Structure of Poly(2-chloro- <i>p</i> -xylylene)	磯田 正二, 市田 俊彦, 河口 昭義, 片山 健一	127
64. Structural Analysis of β -Form Poly(<i>p</i> -xylylene) Starting from a High-Resolution Image	磯田 正二, 辻 正樹, 小原 正義, 河口 昭義, 片山 健一	127
65. Solid State C-13 NMR Study of Chain Dynamics and Morphology of Crystalline Polymers	R. Kitamaru	127
66. 分子運動と固体物性	北丸 竜三	127

67. Molecular Chain Dynamics of Rubbery Polymers by Neutron Quasielastic Scattering
T. Kanaya, K. Kaji, H. Urakawa, R. Kitamaru 127
68. Theoretical Calculation of Carbon-13 Spin Relaxation Parameters for Motional Processes Described by A Three-Correlation-Time Model
村山 浩一, 堀井 文敬, 北丸 竜三 128
69. Solid-State ^{13}C -NMR Study of Conformations of Oligosaccharides and Cellulose. Conformation of CH_2OH Group about the Exo-Cyclic C-C Bond
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三 128
70. Carbon-13 Spin Relaxation of the Noncrystalline Component of Linear Polyethylene Samples Crystallized from the Melt Dilute Solution
堀井 文敬, 村山 浩一, 北丸 竜三 128
71. 高分子に対する固体高分解能 ^{13}C NMR 研究
北丸 竜三, 堀井 文敬, 平井 諒子, 村山 浩一, 秋田 隆 128
72. Relationships between Carbon-13 Chemical Shifts and Conformations of Oligosaccharides and Cellulose in the Solid State
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三 129
73. Molecular Mobilities of Individual Constituent Carbons of Solid Polyester above T_g as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
堀井 文敬, 平井 諒子, 村山 浩一, 北丸 竜三, 鈴木 俊光 129
74. CP / DD / MAS Carbon-13 NMR Study of Native and Regenerated Cellulose
平井 諒子, 堀井 文敬, 北丸 竜三 129
75. 鎖状高分子の非晶状態および半結晶状態における構造
梶 慶輔 129
76. 中性子散乱による高分子の研究
梶 慶輔, 栗田 公夫 129
77. Measurements of Neutron Incoherent Inelastic Scattering in Solid Polymers. Part 2 Normal Vibrational Frequency Distribution in Solid Polymers
金沢 利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸 竜三, 秋吉 恒和, 小野 正義,
吉田 不空雄, 山田 修作, 山岡 仁史, 松山 奉史, 岡本 朴 130
78. Molecular Dynamics of Polyisoprene Rubber
金谷 利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸 竜三, 井上 和彦 130
79. Molecular Dynamics of Polybutadiene Rubber
金谷 利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸 竜三, 井上 和彦 130
80. Neutron Inelastic Scattering of Partially Deuterated Poly(vinyl alcohol) film
金谷 利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸 竜三, 井上 和彦 130
81. Diffusive Motions in Rubbers
井上 和彦, 梶 慶輔, 金谷 利治, 秋江 拓志 131
82. Neutron Inelastic Scattering of Partially Deuterated Poly(vinyl acetate) film
金谷 利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸 竜三, 井上 和彦 131
83. Isolation of Deuterated Histones from Yeast Grown on Media Dissolved in $^2\text{H}_2\text{O}$
浜名 康栄, 三田 和英, 市村 幸子, 座間 光雄, 梶 慶輔, 新村 信雄 131

84. Neutron Quasielastic Scattering Studies of Molecular Liquids and Polymers by Pulsed Cold Neutron Source
 井上 和彦, 鬼柳 善明, 神木 正史, 梶 慶輔……… 131
85. Small Angle Neutron Scattering Studies of the Structure of Nucleosome Cores at Low Ionic Strength
 三田 和英, 座間 光雄, 市村 幸子, 新村 信雄, 梶 慶輔, 平井 光博, 石川 和義……… 131
86. Photo-induced Carrier Mediated Transport of Alkali Metal Salts
 清水 剛夫, 吉川 正和……… 132
87. Photo-induced Hydrogen Evolution Accelerated at Semiconductor / Liquid Interface
 清水 剛夫, 彌田 智一, 小出 芳弘, 諫田 尚哉……… 132
88. Photocontrols of Alkali Metal Salt Permeation with 1-Octadecyl-3, 3-dimethyl-6'-nitrospiro(indoline-2, 2'-2H-benzopyran)-Blended Membrane
 清水 剛夫, 吉川 正和……… 132
89. Synthesis of 5-Bromouridine Oligonucleotides by the Reaction of 5-Bromouridine with Tris(imidazol-1-yl) phosphine
 清水 剛夫, 山名 一成……… 132
90. Polymer Membranes as a Reaction Field I. A Characterization of Environment of Polymer
 清水 剛夫, 吉川 正和……… 132
91. Phosphine Derivatives for Selective Phosphorylation of Nucleoside and Their Application to Oligonucleotide Chemistry
 清水 剛夫, 山名 一成, 每態 誠一郎, 老川 幸夫……… 132
92. Alkali Metal Ions Selective Transport Membrane and an Evaluation of Membrane Property
 清水 剛夫, 吉川 正和……… 132
93. Biodegradation of a poly(α -amino acid) *in vitro*. I. Biodegradation of Poly(*N*-hydroxyalkyl L-glutamine) by Papain
 林 寿郎, 田畠 泰彦, 中島 章夫……… 133
94. Biodegradation of Poly(α -amino acid) *in vitro*. II. Biodegradation of Copolymers Consisting of *N*-hydroxyalkyl L-glutamine and L-glutamic acid by Papain
 林 寿郎, 田畠 泰彦, 中島 章夫……… 133
95. Structure and Properties of Membrane Surfaces of A-B-A Tri-Block Copolymers Consisting of Poly(γ -methyl D,L-glutamate) as the A Component and Polybutadiene as the B Component
 久後 行平, 村島 正敏, 林 寿郎, 中島 章夫……… 133
96. Helix-Coil Transition in Multicomponent Random Copolypeptides in Water. I. Theory, and Application to Random Copolymers of (Hydroxypropyl)-L-Glutamine, L-Alanine, and Glycine
 木寺 詔紀, 望月 政嗣, 長谷川 亮, 林 寿郎, 佐藤 弘子, 中島 章夫,
 R. A. Fredrickson, S. P. Powers, S. Lee, H. A. Scheraga …… 133
97. 中性子散乱による非晶性高分子の分子形態
 林 久夫, Paul J. Flory …… 134

98. Scaling Analysis of Semidilute Polymer Solutions by Small-angle Neutron Scattering
 林 久夫 浜田 文将, 中島 章夫, 栗田 公夫, 中村 隆, 中島 信也, 古坂 道弘 134
99. Configuration of the Polyisobutylene Chain according to Neutron and X-ray Scattering
 林 久夫, Paul J. Flory, George D. Wignall 134
100. Configuration of the Polyisobutylene Chain in Bulk and in Solution According to Elastic Neutron Scattering
 林 久夫, Paul J. Flory 134
101. 蛍光法による配向場での分子運動の解析
 小野木 祐彦, 西尾 嘉之 西島 安則 134
102. Photodimerization Mechanism of *m*-Methoxystyrene via Its Cation Radical. Open Type Dimer Cation Radical as Its Intermediate
 山本 雅英, 吉川 博明, 後藤 哲哉, 西島 安則 135
103. ビニルモノマーの光重合と二量化反応—放射線重合開始と関連して
 山本 雅英 135
104. Photoconductivity of Poly[4-*N*, *N*-(dimethylamino) styrene] Sensitized by Intramolecular Exciplex System
 堤 直人, 尾浴 秋忠, 山本 雅英, 西島 安則 135
105. Studies on the Triplet States of Poly(2-vinylnaphthalene) in Glass Matrix
 伊藤 紳三郎, 西野 聰, 山本 雅英, 西島 安則 135
106. Conformational Change of Polyelectrolytes Studied by the Fluorescence Depolarization Method
 松村 保雄, 山本 雅英, 西島 安則 135
107. Infrared Emission from High Polymers (VII)
 藤本 徳治, 鎌田 晃, 西島 安則 136
108. End-Capping Analysis of Cationic Polymerization of Styrene Derivatives with Sodium β -Naphthoxide as Capping Agent. 1. Concentration and Chain-Length Distribution of the Propagating Species in Styrene Polymerization
 沢本 光男, 古川 彰, 東村 敏延 136
109. Synthesis of Living Cationic Poly(*N*-vinylcarbazole) with Low Molecular Weight
 東村 敏延, 鄧 雲祥, 沢本 光男 136
110. C3 Cyclopolymerization VI. Direct Observation of the Propagating Species in the Cationic Polymerization of 1,3-Bis(*p*-vinylphenyl)propane in 1,2-Dichloroethane
 西村 淳, 石田 良昭, 山下 晋三, 長谷川 和彦, 沢本 光男, 東村 敏延 136
111. Selective Synthesis of Isobutene Trimers and Hexamers with Oxo Acid Catalysts
 東村 敏延, 三好 徳弘, 長谷川 洋 137
112. Effect of Methyl Substitution on Microbial Degradation of Linear Styrene Dimers by Two Soil Bacteria
 東村 敏延, 沢本 光男, 日座 たえ, 唐岩 正人, 土井 明夫, 鈴木 智雄 137
113. Gas Permeability of Polyacetylenes with Bulky Substituents
 東村 敏延, 増田 俊夫, 岡田 宗久 137

114. Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] : A New High Polymer Synthesized with Transition-Metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability
増田 俊夫, 磯部 英二, 東村 敏延, 高田 耕一……… 137
115. Polymerization of 6-Bromo-1-hexyne and 1, 6-Dibromo-1-hexyne
川崎 雅昭, 増田 俊夫, 東村 敏延……… 138
116. Cyclotrimerization and Polymerization of 1-Hexyne Catalyzed by Group 5, 6 Transition Metal Chlorides
増田 俊夫, 鄧 雲祥, 東村 敏延……… 138
117. Quasiliving Carbocationic Polymerization. VI. Quasiliving Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether
沢本 光男, Joseph P. Kennedy, 東村 敏延……… 138
118. Quasiliving Carbocationic Polymerization. VII. Block Polymerization of α -Methylstyrene from Quasiliving Poly(isobutyl Vinyl Ether) Dication
沢本 光男, Joseph P. Kennedy …… 138
119. Quasiliving Carbocationic Polymerization. VIII. Quasiliving Polymerization of Methyl Vinyl Ether and Its Blocking from Quasiliving Poly(isobutyl Vinyl Ether) Dication
沢本 光男, Joseph P. Kennedy …… 139
120. アミノ基または水酸基含有カルボン酸アルミニウム塩によるNBRの改質
山田 英介, 稲垣 慎二, 岡本 弘, 古川 淳二……… 139
121. ゴムの加硫機構に関するレオロジー的考察
古川 淳二, 尾之内 千夫, 稲垣 慎二, 岡本 弘……… 139
122. 膨潤状態下における加硫ゴムの応力-ひずみ挙動
稻垣 慎二, 尾之内 千夫, 岡本 弘, 古川 淳二……… 139
123. 加硫ゴムの応力-ひずみ挙動に対する変形履歴の影響
稻垣 慎二, 尾之内 千夫, 岡本 弘, 古川 淳二……… 140
124. Alternating copolymerization of cyclopentene, cyclohexene or cyclopentadiene with acrylonitrile
J. Furukawa, E. Kobayashi and T. Wakui …… 140
125. The microstructure of butadiene unit in the copolymer of butadiene with styrene
E. Kobayashi, J. Furukawa, M. Ochiai and T. Tsujimoto …… 140

研究報告抄録

高分子は薬学分野へどう応用されるか

筏 義人
化 学
38, 63~65 (昭和58年)

薬学分野における高分子の応用に関して、1983年度において発表された基礎的研究の中から、(1)薬物と高分子の相互作用、(2)薬理活性高分子、(3)薬剤の放出コントロールの三つの分野に大別して得られた成果の紹介をした。(1)では、体内に吸収された薬物がいかに生体分子と相互作用してその薬効を発揮するのかという問題解明のために、生体分子のモデルとして高分子を利用した例を説明した。(2)では、薬物を高分子に結合することによってその化学安定性、毒性、抗原性、血中寿命などを改善する研究例をいくつか紹介した。(3)では、不必要に高い濃度に基づく薬剤の副作用を抑え、血中濃度を一定に維持し、できるだけ目的の部位のみに投与するために、薬剤を高分子鎖に化学結合したり、高分子マトリックス中に包含させて徐放化する試みの例を紹介した。特に、生体吸収性高分子の有用性が強調されている。

Benefit と Risk

— Dr. H. W. Coover の考え方 —

筏 義人
月刊「高分子加工」別冊
32, 262~266 (昭和58年)

1983年3月にシアトルで開催された米国化学会において、イーストマン・コダック社によるシアノアクリレート接着剤の開発史と、なぜそれが米国において外科用接着剤として認可されなかったかという疑問について同社のCoover博士によって講演された。これはその紹介である。本文では、同博士が第二次世界大戦中にアクリレートの研究に参加してから1980年に同社がシアノアクリレート市場から撤収するまでの期間における開発研究の流れが紹介されている。特に工業用および家庭用接着剤としての成功と、外科用接着剤としての苦難の歴史について語られている。一方、わが国ではシアノアクリレートが医療用接着剤として認可され、微小血管の吻合とか頭頸部血管の人工塞栓術、さらに不妊のための卵管閉鎖などのために研究されている事実を紹介し、人命にかかる医療技術開発においては risk/benefit 比で単純に論じられるものではなく、それらを独立に切り離してそれぞれを相対的ではなく絶対的に考えるとか、人間の心理学的因子も考慮に入れる必要性が強調されている。

プラズマによる高分子の改質

筏 義人
工業材料
31, 62~69 (昭和58年)

高分子材料のバルクの性質と表面の性質が、その用途に対して両者とも適切であるということはまれである。そこでバルクの性質は変化させないで表面の性質だけを改質する方法が従来から試みられてきている。プラズマによる改質もその一つである。プラズマによる処理効果が高分子材料の表面から数μmの深さにしか及ばないというのもその表面改質の長所となる。プラズマを利用する方法は、有機気体によるプラズマ重合、無機気体によるエッティング、架橋あるいは親水化、およびプラズマ処理後その表面に生成した重合活性種を利用する表面グラフト重合などに分類することができる。プラズマ重合では高度に架橋したピンホールのない膜を作ることができる。従来から行われているプラズマによる親水化処理では、疎水性高分子材料表面を親水化することはできるが、その後空気中に放置しておくと、その親水基が材料内側にもぐるという現象が生じ、水濡れが悪くなる。水溶性モノマーの表面グラフト重合では表面に水溶性ポリマーを共有結合させるため、空気中放置によって親水性が失われるということはない。

頭頸部血管の人工塞栓術

米川泰弘、滝 和郎、石川正恒、半田 肇、筏 義人
外科治療
49, 273~284 (昭和58年)

脳外科における内頸動脈-海綿静脈洞瘻(CCF)、脳動脈瘤、脊髄-動静脈奇形(AVM)などの外科的治療において血管内外科 intra (end) vascular surgery という新しい分野ができつつある。それらの治療方法には通常カテーテル法とバルーンカテーテル法がある。このときのカテーテルは外径1mm程度の管であり、ポリエチレンやシリコーン製である。使用例を簡略化して記すと、股動脈よりカテーテルを血管内より病巣部まで血流に沿って導入していく。内頸動脈まで誘導するためにはカテーテルの先にバルーンを取り付けたバルーンカテーテルでなければならない。バルーンはシリコーンや天然ゴム製である。塞栓術としては微小球をカテーテルから血管内に飛ばして病巣部で塞栓させる方法、バルーン内でモノマーを重合硬化させてからバルーンをカテーテルから切り離す方法、またシアノアクリレート系接着剤をカテーテルから血管内に注入して病巣部で硬化させる方法などがある。用いるカテーテルとバル-

ンの力学特性とかシアノアクリレートの重合特性などを制御することが血管内外科の技術発展につながっている。

医用材料の現状と将来

寺松 孝, 策 義人
医学のあゆみ

127, 635 ~ 645 (昭和58年)

最近の医用材料の研究と、研究開発された人工材料の臨床応用との現状および将来展望についてまとめた。まず、損傷器管の機能代行と再建のために用いる医用材料を中心として、素材の物理的形状、医用材料としての基本的条件、毒性原因、現在開発されている医用材料の種類、用途などについての現状を整理した。今後の医用材料に要求されるおもな生物的性質として生体非刺激性、組織接着性、生体の高次機能性をとりあげ、それぞれについての要点を述べた。さらに、生体内分解吸収性材料の有用性について例をあげて説明した。埋植用人工材料において最も重要と考えられる組織親和性と機能性に焦点をあて、臨床応用の立場からの問題点の指摘、および著者らの研究室において展開されている研究の概説がなされている。

Introduction of Reactive Groups onto Polymer Surfaces

R. K. Samal, H. Iwata, and Y. Ikada
Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces
2, 801 ~ 815 (昭和58年)

高分子固体のバルクの性質は変化させずに表面改質のみを行うために高分子中に存在する官能基の反応を利用する方法がある。本報ではポリビニルアルコール(PVA)、セルロースおよびエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVA)の水酸基を反応に用いた。反応に水酸基を用いた一つの理由は、それらの高分子材料表面上の水酸基の定量を行うことが可能となったためである。表面反応としてはヘキサメチレンジイソシアート(HMDI)によるウレタン化反応と4,4'-アゾビス-4-シアノパロイルクロリド(AIVC)によるエステル化反応を行った。さらにスピンドラペル剤である2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノビペリジン-1-オキシル(TMPO)も反応させた。また、AIVCのアゾ基の部分を熱分解させることによってモノマーの重合も行った。ATR-IR, ESR, 接触角、ジータ電位などの測定から上述の高分子材料表面上に確かに反応基が導入され、またモノマーがグラフト重合していることを確認することができた。

Polymer Surface Modification to attain Blood Compatibility of Hydrophobic Polymer

M. Suzuki, Y. Tamada, H. Iwata, and Y. Ikada
Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces
2, 923 ~ 941 (昭和58年)

ポリエチレン(PE)フィルムあるいはチューブを基質材料に、アクリルアミド(AAm)を水溶性単量体に選んで放射線グラフト重合を行った。その表面の血液親和性は、*in vitro*における血清タンパク質の吸着実験と、*in vivo*におけるラット頸動脈への吻合実験から評価した。グラフト重合溶媒には水を用い、単量体水溶液には重合禁止剤を添加しなかった。線源にはCo⁶⁰を用いた。空気中前照射によってPE基材にペルオキシドを生成させ、それにAAm水溶液を接触させて加熱し、あるいはFe²⁺を添加したレドックス系による低温下でのグラフト重合を行った。牛血清アルブミン(BSA)の吸着は、出発PEフィルムよりもグラフト化フィルムのほうが起りにくかった。また、*in vivo*実験においても原PEチューブとアクリル酸をグラフト重合したPEチューブでは30分以内に閉塞してしまったが、AAmをグラフト重合したチューブでは数日間血流が認められた。しかし、基材であるPEのヤング率が、生体血管に比して高いために吻合部に過度な応力がかかり、吻合部がはずれてしまい、長期の*in vivo*実験を行うことができなかった。

生体内分解吸収性の医用高分子材料

玄 丞徳
ポリマーダイジェスト
35, 2 ~ 10 (昭和58年)

生体内分解吸収性の高分子材料には、一般的の高分子材料と同じく、天然高分子と合成高分子がある。天然の生体内分解性高分子としては、コラーゲンあるいはそれを変性させたゼラチンが代表的なものであり、他にデンプン、グリコーゲン、キチンなどの多糖類があり、また、ポリ-β-ヒドロキシ酪酸の天然ポリエステルもある。一方、合成の生体内分解性高分子としては、ポリペプチドやポリエステルがある。これらのなかで、医用高分子材料として臨床応用されているのは脂肪族ポリエステルであるポリグリコール酸とグリコール酸-乳酸共重合体からなる吸収性縫合糸のみであるが、研究対象としては、人工骨、骨接合用材料、人工腱、人工韌帶、人工血管、人工皮膚、あるいは、徐放性医薬への応用と広い領域にわたっている。

ポリ乳酸を用いた医薬の徐放

玄 丞然
製薬工場
3, 30~35 (昭和58年)

ドラッグデリバリーシステム(DDS)の研究において、生体内分解吸収性高分子であるポリ乳酸が薬物の担体としてよく用いられている。ポリ乳酸は生体内で非酵素的に加水分解され、その分解産物である乳酸は正常な代謝経路に入り、最終的には炭酸ガスと水として体外へ放出されてしまう。ポリ乳酸のガラス転移点はその分子量に大きく依存しました、加水分解性もその分子量に大きく依存する。ポリ乳酸を医薬の徐放性に用いられた研究を次のように対象用途別に分類した。1) 麻薬拮抗剤のデリバリー、2) 受胎コントロール、3) 抗マラリア化学療法、4) 局所麻酔のデリバリー、5) 抗癌剤のデリバリー、6) その他として酵素製剤あるいは抗生物質など。

ポリ乳酸の二、三の物性

玄 丞然, K. Jamshidi, 筱 義人
日本化学会誌集
40, 97~108 (昭和58年)

ポリ乳酸の合成と、その熱的性質、加水分解性、およびポリ乳酸の纖維形成について検討した。分子量が約2万までは、乳酸の直接脱水重縮合により合成できたが、それ以上の分子量のポリマーは、乳酸の環状二量体であるラクトドの開環重合により約40万のポリマーが合成できた。ポリ乳酸のガラス転移点は分子量に大きく依存し、分子量が1,000以下のオリゴマーでは0°C以下であるが、分子量が増大するにつれて T_g が大きく上昇し、分子量4~5万で平衡値(57°C)に達した。ポリ乳酸のin vitroにおける加水分解性も分子量に大きく依存した。ポリ-D,L-乳酸の加水分解残査の形態は特徴的で、多孔質の形成が認められた。ポリ-L-乳酸の溶融紡糸を試みたところ、溶融状態での熱分解が激しくて溶融紡糸は不可能であったが、末端アセチル化試料では紡糸が可能であった。溶融紡糸後の延伸・熱処理によって、高配向、高結晶性の纖維が得られた。

Ordered structure in dilute solutions of highly charged polymer latices as studied by microscopy. I. Interparticle distance as a function of latex concentration

伊勢典夫, 大久保恒夫, 杉村睦之, 伊藤研策,
Hans, J. Nolte

J. Chem. Phys.,
78, 536~540 (昭和58年)

多数の電荷を有する単分散高分子ラテックス溶液における規則構造領域と不規則構造領域の共存状態を金属顕微鏡を用いて観察した。電荷数の少ないラテックスとは異なり規則構造領域での粒子間距離($2D_{exp}$)は粒子が溶液全体に均一に配列(面心立方)したときの粒子間距離の計算値($2D_{o,h}$)よりも小さい。とくに低高分子濃度(0.2~2体積%)においてこの傾向がある。12%もの高濃度になると $2D_{exp}$ 値は $2D_{o,h}$ 値にはば等しくなる。これらの実験結果は規則、不規則構造の共存、「二状態構造」の存在を示し、かつ荷電粒子間に「引力」が存在することを示す。この事実は合成高分子イオンや低分子イオンなどの高い電荷密度をもつ他の粒子で見い出された結果とも合致している。

Ordered Structure in Dilute Solutions of Poly-L-lysine as Studied by Small-angle X-ray Scattering

伊勢典夫, 大久保恒夫, 山本和幸, 松岡秀樹, 河合弘道, 橋本竹治, 藤村峯夫

J. Chem. Phys.,
78, 541~545 (昭和58年)

重合度406のポリ-L-リシン(PLL)の水溶液は、濃度0.02~0.06 g/mlの範囲で明瞭な小角X線散乱ピークを示した。しかし、このピークは添加塩としてNaBrを大量(0.3 M)に加えると消失した。また、重合度13のPLLの場合には、ピークではなくショルダーが異なる角度に観察された。さらに、この2種の試料を混合すると、もとのピーク位置の中間に新しいピークが観察された。このことより、散乱ピークが分子間干渉によるものであることが判明した。ピーク位置よりブレーグ式を用いて算出した高分子イオン間距離は、高分子イオン濃度の減少、添加塩濃度の増加とともに増加した。さらに、溶質が溶液全体に分布したとして計算した値より常に小さい値であった。以上の結果より、高分子イオンは、希薄溶液中で、逆イオンを伸ばして静電的に引きあい、二状態構造を形成していることが明らかとなった。

溶液中のイオン性溶質の構造形成

伊勢典夫
ながれ

2, 21~33 (昭和58年)

種々のイオン性溶質が希薄溶液状態で規則的な分布をすることを考察した。イオン性溶質としては $ZnBr_2$ のごとき低分子イオン、ポリアクリル酸ナトリウムなどの合成高分子イオン、ビールス粒子や牛血清アルブミンなどの生体高分子イオン、さらには高分子ラテックスもこの中にはいる。これらのイオン性溶質の希薄溶液の熱力学的量（平均活量など）の測定や、小角 X 線散乱、顕微鏡撮影などから溶液構造の形成が確かめられた。この規則的溶質分布は逆イオンを仲介する高分子イオン間の静電的引力によって発現すること、さらに、溶液全体にわたり一様に規則構造が生成するのではなく規則構造領域と不規則構造とが局所的に共存し、互いに動的平衡にあると推論された。

Role of Solvation and Desolvation in Polymer "Catalysis". 7. The Influence of High Pressures on the Alkaline Hydrolyses of Neutral and Cationic Esters Catalyzed by Macroions

大久保恒夫、植田昌宏、杉村睦之、北野博己、伊勢典夫
J. Phys. Chem.
87, 1224~1227 (昭和58年)

中性および陽イオン性エステルのアルカリ加水分解反応は高圧下において高分子イオンの影響をうける。高分子電解質としてはポリスチレンスルホン酸ナトリウム(NaPSS) やポリトリメチルビニルベンジルアンモニウムクロリド(PMVA) を用いた。反応の活性化体積、エンタルピー、エントロピーは疎水性高分子アニオンである NaPSS の添加により増加したのに対し、疎水性高分子カチオンである PMVA により減少した。高分子イオンの疎水性和効果、つまり疎水性反応物と高分子イオンの周りに水状構造を形成する効果の重要性がここで調べた PMVA、NaPSS 添加による反応の加速・減速効果から明らかにされた。

Pressure Dependence of Carboxypeptidase A Action

福田光完、功刀 滋、伊勢典夫
Bull. Chem. Soc. Japan
56, 3308~3313 (昭和58年)

カルボキシペプチダーゼ A によるペプチド基質加水分解および数種の阻害剤との結合に対する圧力の効果を調べた。ジペプチド基質や拮抗阻害剤(Gly-L-Tyr, L-Phe) との結合過程に対する体積変化は、約 30 ml/mol であったが、非拮

抗阻害剤である 3-フェニル乳酸や L-マンデル酸では 5 ~ 6 ml/mol であった。一方、D-Phe (4 ml/mol) と D-マンデル酸(21 ml/mol) では、L-体と結果が、逆になることが示され、酵素の活性部位において、2 種類の異なる(静電的な)相互作用が存在することが示唆された。

Desolvation Effects in the Esterolysis Catalystized by Imidazole-Containing Polymers

北野博己、孫 宗華、伊勢典夫
Macromolecules
16, 1823~1827 (昭和58年)

アクリル酸とアクリロイルヒスタミンの共重合体あるいはこれらとアクリロイルヘキシルアミンの三成分重合体による種々の p-ニトロフェニルエステルの加水分解反応を温度圧力を変えて測定した。疎水性の高いエステル系では三成分共重合体の添加に伴い酵素反応と類似の飽和現象が観測された。得られた活性化体積(ΔV^*) や活性化エントロピー(ΔS^*)などをイミダゾール系と比較したところ、高分子系の方が ΔV^* が増加し ΔS^* の減少がみられ触媒反応系での脱溶媒効果とコンホーメーションの制限効果の重要性が示された。

高分子樹脂によるタンパク質の分離

北野博己、中村勝則、伊勢典夫
日本化学会誌研究会講演集
40, 73~84 (昭和58年)

高分子材料の中でも特にタンパク質に対して強いアフィニティを有する樹脂を利用したカラムクロマトグラフィーによるタンパク質の分離・除去に関する研究を行った。ホルムアルデヒドとヒドロキノンの酸触媒による付加縮合体である FA-HQ は、種々のタンパク質に対して強い親和力を示し、また、他の多価フェノールから合成されたポリオキシフェノール樹脂もタンパク質に対する親和力を示した。FA-HQ とタンパク質の相互作用は疎水性相互作用による親和力に加え、タンパク質上の求核性に富んだアミノ基と FA-HQ 上の反応性の高い部位(官能基)との共有結合も関与した強力な結合であると考えられた。また、FA-HQ は D-グルコースなどの血清中の低分子化合物に対しては、全く親和性をもたず、血清などのタンパク質を含む溶液からのタンパク質の除去に有効であることが示された。

Functionalized Polymer Latices 2. Catalytic Effects of Imidazole-Containing Latices on Hydrolyses of Phenyl Esters

Hiromi Kitano, Zong-Hua Sun and Norio Ise
Macromolecules
16, 1306~1310 (昭和58年)

L-ヒスチジンやヒスタミンをカルボジイミド法により高分子ラテックス上に共有結合させ、そのエステル加水分解活性をみた。疎水性の低いエステルでは反応速度はラテックスの添加と共に直線的に増加したが疎水性の高いエステルでは基質結合基としてヘキシル基を導入したラテックス系で酵素様の飽和現象が観測された。イミダゾール基の周囲に存在するカルボキシル基の影響により触媒活性のpH依存性はアルカリ側にシフトすると共にイミダゾールの活性をカルボキシル基が増大させていることも見出された。反応の熱力学パラメーターを検討したところラテックス系ではコンホーメーション変化が大きく制限されているために均一高分子系と異なる傾向を示し、むしろ低分子触媒系に類似した値を示した。

Decarboxylation of Oxalacetate by Polymeric Amines

Hiromi Kitano, Sennosuke Hishiki, Akimasa Miyama and Norio Ise

Macromolecules
16, 539~542 (昭和58年)

オキサロ酢酸の脱炭酸反応を四級化ポリエチレンイミン、ポリ-L-リシンおよび3,6-イオネンポリマーの存在下で行った。イオネンポリマーを除き検討したすべてのポリマーは基質のエノール型のものの吸収のすばやい増加とそれに続く減少の両方の過程を加速した。基質のケト-エノール平衡を考慮に入れた変形ミカエリスメンテン機構により反応の全過程の速度定数を求めることができた。その値から静電相互作用および疎水性相互作用がケト-エノール平衡と脱炭酸過程の両方において重要であることを示した。活性化エントロピーおよび活性化体積を高分子アミン、低分子アミンについて求めたところ、前者による高い触媒活性の要因として活性錯合体の強い脱溶媒作用が示唆され、酵素反応との大きな類似性が見出された。

Conductance Stopped-flow Study of the Complexation Reaction of Poly(4-vinylpyridine) with Nickel (II) Ions

大久保恒夫, 横田晃
J. Chem., Soc., Faraday I
79, 1639~1648 (昭和58年)

メタノール + 水系(55/45体積%)におけるNi²⁺とポリ-4-ビニルピリジンの錯体形成反応の平衡および動力学的パラメータをコンダクタンス・ストップフロー法により評価した。高分子の4個のピリジンリガンドがNi²⁺に配位すると仮定した。非プロトン化リガンドとNi²⁺との錯形成速度定数は4500 dm³ mol⁻¹ s⁻¹であり、解離速度定数は6.6 s⁻¹であった。それぞれ対応する低分子リガンド(イミダゾールなど)のNi²⁺との速度定数値に近い。mono-protonated ポリマーリガンドのNi²⁺との錯形成速度定数は両者間の静電的反発力のために非常に小さかった(約10 dm³ mol⁻¹ s⁻¹)。

高分子電解質

大久保恒夫
化学の領域
37, 779~788 (昭和58年)

高分子電解質溶液の特性として、(1)コンホーメーション変化、(2)逆イオン固定、(3)水和・脱水と作用、(4)規則的溶液構造の4点がとりあげられた。それぞれについて高分子イオン、逆イオン間に働く静電的力、疎水的力、極性・水素結合力、電荷移動力、トポロジー的相互作用力などに着目しつつ考察し、近年の研究の進展の動向をレビューした。

水溶性高分子の魅力

大久保恒夫
MOL
58, 78~83 (昭和58年)

分子をとり込む水溶性高分子としてのシクロデキストリンの機能や高分子凝集剤、核酸の機能をまねた合成高分子イオン、さらには酵素分子と類似の加水分解機能をもつ合成高分子イオンなど種々の水溶性高分子の多岐にわたる機能性に関して考察した。さらに高分子イオンが溶液中で規則的に配列する現象についても考察した。

β -Structure from the microfibrillar proteins of Merino wool

宮本武明, 坂部 寛, 稲垣 博
Int. J. Biol. Macromol.
188 ~ 190 (昭和58年)

羊毛繊維の α -ケラチンから β -ケラチンの転移機構は現在なお、まだ十分解明されていない。本研究では、羊毛の主成分であるミクロフィブリル成分(α -helix 成分)タンパク質の S-カルボキシメチル化誘導体(SCMKA)を調製し、その延伸あるいは熱処理に伴う構造変化を X 線回折法を用いて検討した結果、格子定数を決定することが可能な β -パターンを得ることに成功した。SCMKA にはシスチン残基のところに嵩高いカルボキシメチル基がアミノ酸 100 残基当り約 7 残基導入されているが、その β -構造を解析したところ、羊毛を熱延伸して得られる、いわゆる β -ケラチンの X 線パターンと全く同一で、SCMKA の β -構造には S-カルボキシメチルシステイン残基はほとんど組み込まれていない、すなわち、 β -構造に転移する主成分は α -helix 成分タンパク質中の helical sequence であることを示す結果を得た。本実験結果およびマトリックス成分タンパク質に関するこれまでの結果をもとに、羊毛繊維の α - β 転移における各成分の役割ならびに転移の機構について考察した。

Aqueous Gel Permeation Chromatography of Electrolytes and Polyelectrolytes 2. Donnan Salt Exclusion Effect

門倉 晓, 宮本武明, 稲垣 博
Makromol. Chem.
2593~2601 (昭和58年)

GPC は高分子物質の分子量や分子量分布測定法として広く用いられているが、高分子-低分子間相互作用の研究への応用はまだあまり行われていない。本研究では、高分子電解質の塩排除パラメーター、 \bar{I} 测定法としての GPC の有用性を検討した。実験には、セファデックス G-10 ゲルカラムを用い、 NaNO_3 水溶液を溶出液として、アニオン電荷数の異なる 3 種類の低分子塩、 NaCl , Na_2SO_4 , $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{SO}_3\text{Na})_3$ (1, 3, 6-ナフタリントリスルホン酸ナトリウム塩)の溶出挙動を調べた。ゲルの内部と外部に生じるドナン平衡に基づく理論式を用いて実験結果を解析し、 \bar{I} 値を評価した結果、上記低分子塩の \bar{I} 値はいずれも理想的な系に対する理論値 $\bar{I} = 1/2$ とよく一致し、GPC 法は電解質の \bar{I} 値測定法として精度もよく、簡便な方法であることがわかった。また、ヘパリン-NaCl 系について同様の GPC 実験を行い、ヘパリンの \bar{I} 値、浸透圧係数および荷電密度パラ

メーターを算出したところ、他の方法で得られた文献値とよい一致が認められた。

1-Chloro-1,3-butadiene Copolymers V · Composition and Compositional Distribution in the Copolymer with Styrene Studied by Thin-Layer Chromatography

柳谷信三, 岩田和夫, 山下晋三, 宮本武明, 稲垣 博
Polymer J.
12, 869 ~ 874 (昭和58年)

1-クロロ-1,3-ブタジエン(CB)とステレン(ST)とのランダム共重合体 Poly(CB-co-ST)を合成し、薄層クロマト(TLC)法を用いて得られた共重合体の組成不均一性を検討した。試料の展開はテトラヒドロフランとシクロヘキサンの系よりなる濃度勾配法により行い、組成の差のみによる分離を達成した。TLC 法により求めた高重合率試料の組成不均一度を共重合反応の古典式による計算結果と比較したところ、両者に良い一致が認められた。また、TLC 法は元素分析法では正確に評価することが困難な低 CB 含量の平均組成を求める方法としても非常に有効であることがわかった。

ステレオコンプレックスの構造と応用

宮本武明
化学工業
34, 425 ~ 429 (昭和58年)

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)はイソタクチックとシンジオタクチックの両立体異性鎖間でコンプレックス(錯体)を形成する。ステレオコンプレックス(立体錯体)とは PMMA のように立体異性鎖間で形成される結晶性の錯体につけられた呼称であるが、今までのところ、PMMA 以外に同種ポリマーの立体異性鎖間で錯体を形成するポリマーまでは見出されていない。

本稿では、PMMA 立体錯体の生成挙動、化学量論性、構造および溶解性など錯体の特性について概説するとともに、医用高分子材料や放射線レジスト膜としての応用研究を紹介した。PMMA の立体錯体は溶解性において非常に特異的である。今後、このような特性を利用した新しい応用例が開発されることを期待したい。

Upper and Lower Critical Solution Temperatures in 1-Octanol Solutions of Polyethylene

村岡一郎, 稲垣 博, 鈴木秀松
110 Brit. Polym. J.
110~111 (昭和58年)

分子の異なる、四つの線状ポリエチレンの1-オクタノール溶液について、上限・下限両臨界共溶温度(UCSTおよびLCST)の領域で、疊り点が測定された。得られた[温度、ポリマー重量分率]の相図より、UCSTとLCSTが決定された。これらのデータはShultzとFloryに従ってプロットされ、UCSTに対しては $\Theta_U = 444\text{ K}$ および $\psi_{1,U} = 1.16$ 、またLCSTに対しては $\Theta_L = 621\text{ K}$ および $\psi_{1,L} = -5.4$ 、という結果が導かれた。ここに、 Θ はFloryのシータ温度であり、 ψ_1 は希釈エントロビーパラメーターであり、添字_Uと_LはそれぞれUCSTおよびLCSTを指す。Eichingerによる修正古典格子理論により、この溶液の相互作用パラメーター χ_1 は、始めて Θ_U から Θ_L までの温度域にわたって決定された。 $\chi_1(T)$ に対する凝集エネルギーおよび自由体積の寄与に関する知見を得るため、FloryおよびPattersonの高分子溶液論が適用された。最終結果は状態方程式のパラメーターが決定される基準温度に強く依存することが見出された。このことはFlory理論における温度還元が不充分であることを示唆する。

Direct Determinations of the Unperturbed Dimensions of Linear Polyethylene Molecules

村岡一郎, 上出健二, 鈴木秀松
Brit. Polym. J.
15, 107~109 (昭和58年)

三つの線状ポリエチレン試料について、ジフェニル、127.5 °Cというθ条件下にて、散乱光強度が測定された。非摂動鎖長および特性比 C_n が、排除体積効果に対する理論に頼ることなく、直接決定された。 C_n の値はこの溶媒中で8.7から10.5であった。これらの値は、従来間接的に求められた値6.7より大きく、理論をより洗練するために、従来の結果と一致するよう指定されたパラメーターを再検討すべきであると考えられる。

Persistence Length of Cellulose and Cellulose Derivatives in Solution

上出健二, 斎藤政利, 鈴木秀松
Makromol. Chem.: Rapid Comm.
4, 33~39 (昭和58年)

半屈曲性高分子モデルに基づく理論を用いて、文献にみ

られる、各種セルロース誘導体の回転半径および極限粘度数のデータを解析して、持続長を評価した。得られた持続長は誘導体の種類や用いた溶媒に依存した。また、持続長の分子量依存性は(誘導体-溶媒)の対により四つの型に分類され、それについて、その挙動が考察された。

The Failure of Terminal-Model Kinetics of Free-Radical Copolymerization

福田 猛, 馬 永大, 稲垣 博
Polymer Bulletin
288~290 (昭和58年)

ラジカル共重合の生長反応における末端モデル機構の有効性をスチレン-メタクリル酸メチル塊状共重合(40°C)に関する一連の完全な実験データに照らして厳密に調べた。共重合体組成は実験誤差内でモデルに適合するものの、生長反応速度定数のモノマー組成依存性はモデルの予測と全く合わない。停止反応速度定数は両単独重合のそれらの組成平均に近い。換言すれば、Walling因子 ϕ の実測値は1に近く、従来の報告にみられる大きな ϕ 値は末端モデルの仮定に立脚する誤った評価であると結論される。

Free-Radical Copolymerization II. Volume Contraction Factors for Some Copolymerization Systems. An Approach Based on Partial Specific Volume

馬 永大, 福田 猛, 稲垣 博
Polymer J.
15, 673~681 (昭和58年)

前報で2種の溶媒の混合物中における2元共重合体の部分モル体積 \tilde{V}_p^0 の表式を導いたが、この有効性を検証するためにスチレン-メタクリル酸メチルおよび p -クロルスチレン-アクリル酸メチル共重合体のそれぞれの単量体または単量体混合物の溶液密度を測定した。一方、 \tilde{V}_p^0 に含まれる六つのパラメータを独立に決定することにより、これを計算で求め、実測値と比較したところ、両者はよく一致した。この結果に基づき、上記の2種の共重合系の初期重合における体積収縮因子を単量体組成の関数として数値的に求めた。

Interactions between Unlike Polymers versus Dilute Solution Properties of Copolymers

福田 猛, 稲垣 博
Pure & Appl. Chem.
55, 1541~1551 (昭和58年)

熱力学的に不利な相互作用の影響下にある共重合体および高分子ブレンドの溶液物性が述べられている。一連の実験ならびに計算機シミュレーションによるデータはこの種の相互作用が共重合体のコンホーメーションに及ぼす影響は鎖の構成様式に強く依存することを示す。典型的な例を挙げれば、ブロック共重合体はこの種の相互作用に驚くほど鈍感である。統計的ならびに交互共重合体の中でも、相互作用の影響は単量体の配列様式に依存する。しかも、相互作用の見かけの影響は溶媒により異なる。これらの現象は共重合体の溶解度パラメータが交互結合の存在のため両親ホモポリマーのそれらの組成平均からずれると仮定することにより統一的に説明される。この考えに基づき、共重合体溶液データからポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)間の相互作用パラメータ χ_{12} の概略値が評価された。ブレンド溶液における χ_{12} パラメータを決定するには、散乱光成分の相殺効果を最大限に利用する“光学的θ溶媒”を用いる光散乱法が極めて有効である。この方法をPS/PMMA系に適用することにより、以下の事実が判明した。まず、全高分子濃度を ϕ で表すとき、与えられた高分子対に対し濃度 ϕ^* が存在し、 χ_{12} は $\phi < \phi^*$ でほぼ一定であるが、 $\phi > \phi^*$ で急激に増大する。 $\phi < \phi^*$ での χ_{12} 値は分子量の増大とともに減少するが、この点は希薄溶液理論ではほぼ定量的に説明される。 $\phi > \phi^*$ での χ_{12} は分子量によらず、 ϕ のみの関数である。これらの希薄および濃厚溶液に関する光散乱研究からそれぞれ独立にPS-PMMA間の χ_{12} 値が評価されるが、これらは互いに、また、前述の共重合体データからの評価値ともよく一致する。以上は少なくとも特定の場合には、溶液データから高分子-高分子相互作用に関する定量的な情報を引き出しうることを示す。

Synthesis of polymers and copolymers having N-methylated cyclic dipeptide in side chain and interactions with metal ions in solution

木庭秀明, 今西幸男, 東村敏延
Polym. Commun.
24, 188~191 (昭和58年)

環状ジペプチドを側鎖に有するビニル化合物で、分子中の3個のアミド基の全部がN-メチル化されたもの、c-(N^{ϵ}

-Acr, $N^{\alpha,\epsilon}-Me_2Lys-Sar$)を合成し、ラジカル重合によりホモポリマーやスチレンとのコポリマーを合成した。 N -メチル化によりホモポリマーは水溶性となり、Et₂Oやテトラヒドロフラン(THF)以外の通常の有機溶媒に溶けるようになった。ポリマー側鎖のモデル化合物として、c-(N^{ϵ} -Z, $N^{\alpha,\epsilon}-Me_2Lys-Sar$)を合成し、金属イオンとの相互作用性に関してホモポリマーやスチレンとのコポリマーと比較した。スチレンとのコポリマーは水中の NaBPh₄を CH₂Cl₂中へ抽出し、安定な錯体を形成した。側鎖モデルは NaBPh₄を抽出しないので、金属塩との錯体形成においてコポリマー中の側鎖環状ジペプチドの分子内協同作用の存在が示された。THF/CH₂Cl₂(1:1 v/v)混合溶媒中では、ホモポリマーはピクリン酸Naを強く溶媒和し、ピクライオノンの吸収極大を赤シフトさせたが、スチレンコポリマーではこのような現象は起らなかった。コポリマー中のスチレン単位が側鎖環状ジペプチドの分子内協同作用を低下させるスペーサーとして作用することがわかった。

Solution conformation of cyclic dipeptides having aliphatic side chains

谷原正夫, 日座たえ, 今西幸男, 東村敏延
Bull. Chem. Soc. Jpn.
56, 1155~1160 (昭和58年)

脂肪族側鎖を有する環状ジペプチド c-(L-Val)₂, c-(L-Val-D-Val), c-(L-Leu)₂, c-(L-Leu-D-Leu)を合成し、それらの溶液コンホーメーションを円二色性スペクトル(CD)とプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H NMR)によって研究した。c-(L-Val-D-Val)と c-(L-Leu-D-Leu)の(CD₃)₂SO 溶液の¹H NMRスペクトルより、これらトランス型環状ジペプチドのジケトピペラジン環は平面カイス型コンホーメーションをとり、分子全体は中心対称性コンホーメーションをとることがわかった。c-(L-Val)₂と c-(L-Leu)₂のメタノールおよび水溶液中のCDスペクトルと、(CD₃)₂SO 溶液の¹H NMRスペクトルから、これらシス型環状ジペプチドのコンホーメーションは、それぞれ平面アキシャル型とフラグポールポート型であることがわかった。脂肪族側鎖を有する環状ジペプチドは、極性溶媒中では脂肪族側鎖間の引力による安定化によって、上記のコンホーメーションをとることが示唆された。

Circularly polarized fluorescence spectra of Cholesteric liquid crystals containing aromatic chromophores

宍戸昌彦, 竹内和彦, 今西幸男
Chem. Lett.
961~964 (昭和58年)

コレステリック液晶に埋め込んだ芳香族分子の円偏光蛍光スペクトルを測定した。テトラセンやピレンを埋め込むと円偏光蛍光スペクトルに振動構造が観測された。この現象は、振動遷移の蛍光偏光の方向が交互になると考へることにより説明された。

Synthesis and spectroscopic properties of poly (L-1-pyrenylalanine)

江草 俊, 宍戸昌彦, 今西幸男
Chem. Lett.
1307~1310 (昭和58年)

新規な芳香族ポリ(α -アミノ酸)として(L-1-ピレニアルアラニン)を合成した。そのリン酸トリメチル溶液の円二色性スペクトルは、ポリペプチド鎖にそってピレニル基がらせん状に配列していることを示した。相当するラセミ体ポリマーの方が強いエクシマー発光を示した。円偏光蛍光スペクトルでは、2種類のエクシマーが存在することが示された。

One-Dimensional Aromatic Crystal in Solution. 1. Synthesis, Conformation, and Spectroscopic Properties of Poly (L-1-naphthylalanine)

宍戸昌彦, 江草 俊, 今西幸男
J. Am. Chem. Soc.
105, 1041~1049 (昭和58年)

新規な芳香族ポリ(α -アミノ酸)としてポリ(L-1-ナフチルアラニン)合成して、その溶液の分光学的研究を行った。リン酸トリメチル溶液中で本ポリマーは、円二色性スペクトルの 1B_b 吸収帶で強い励起子分裂を示した。側鎖のエネルギー等高図における極小値の一つに側鎖のコンホーメーションを固定して、右巻および左巻 α -らせん、 3_{10} -らせん、 δ -らせんなど6種類の主鎖コンホーメーションに對して理論円二色性を計算した。実測のスペクトルとの一致が、側鎖の配向エネルギー極小点に保ったまま、主鎖のコンホーメーションを左巻 3_{10} らせん($\phi, \psi = 60^\circ, 30^\circ$)か右巻 δ -らせん($\phi, \psi = -75^\circ, -4^\circ$)に保ったときに得られた。ポリマー溶液はエクシマー蛍光を示さず、側鎖の芳香族基は4 Å以上離れていることが示された。この結論は提案さ

れたコンホーメーションと矛盾しない。らせん状ポリマー鎖にそって規則的に配列した発色団と、長距離エネルギーあるいは電子移動との関連について検討した。

Circularly Polarized Fluorescence of Aromatic Poly(α -amino acids)

宍戸昌彦, 江草 俊, 岡本 朗, 今西幸男
J. Am. Chem. Soc.
105, 3351~3352 (昭和58年)

1および2-ナフチル基あるいは9-アントリル基を側鎖に有する芳香族ポリ(α -アミノ酸)を合成し、それらの円偏光蛍光スペクトルを研究した。ポリ(L-1-および2-ナフチルアラニン)のジメチルホルムアミド溶液において、モノマー発光領域に円偏光蛍光シグナルは観測されなかった。ポリ(L-1-ナフチルアラニン)のエクシマー発光領域においても不齊性は観測されなかったが、ポリ(L-2-ナフチルアラニン)については、大きい円偏光蛍光シグナルが観測された。一方、ポリ(9-アントリル-L-アスパルタート)のリン酸トリメチル溶液において、モノマー発光領域に円偏光蛍光シグナルが観測され、いわゆる励起子状態が実現したことが示された。エクシマー発光領域においては異なるg_e値をもつ2個の蛍光遷移が観測され、コンホーメーションの異なる2種類のエクシマーの存在が示唆された。

One-Dimensional Aromatic Crystals in Solution. 2. Synthesis, Conformation, and Spectroscopic Properties of Poly(L-2-naphthylalanine)

宍戸昌彦, 江草 俊, 今西幸男
J. Am. Chem. Soc.
105, 4077~4083 (昭和58年)

新規な芳香族ポリ(α -アミノ酸)としてポリ(L-2-ナフチルアラニン)が合成され、その円二色および蛍光スペクトルが溶液中で研究された。リン酸トリメチル溶液中の円二色性スペクトルでは 1B_b 吸収帶付近に強い励起子分裂が観測され、らせん状に配列したナフチル基間に電子相互作用が生じた結果、高分子バンド構造が形成されたことが示された。蛍光スペクトルではモノマー蛍光が支配的で、エクシマー蛍光は弱かった。これらの結果はポリ(L-2-ナフチルアラニン)が、1-ナフチル異性体と同様、生体膜を通して電子を輸送する分子伝導体になり得ることを示すものである。主鎖のコンホーメーションを左巻および右巻 α 、 δ および 3_{10} らせんに固定して、側鎖のコンホーメーション(χ_1, χ_2)の経験的エネルギー計算を行った。側鎖のコンホーメーション地図の極小から出発して、4種の2面体角(ϕ ,

ψ, χ_1, χ_2)を変えて、全エネルギーの極小化を行い、8種の最低エネルギー構造コンホメーションを見出した。それらについて2種のアミド遷移と3種のナフチル振動遷移を考慮して、理論円二色性スペクトルを計算した。エネルギーとスペクトルの計算に基づき、ポリ(L-2-ナフチルアラニン)の最確コンホメーションは左巻 α -らせん状と結論した。

Catalytic Hydrolysis of Charged Carboxylic Acid Active Esters with Cyclic Dipeptides Carrying Hydrophobic and Nucleophilic Groups

川口浩二, 谷原正夫, 今西幸男
Polym. J.
15, 97~102 (昭和58年)

分子末端に電荷を有する基質の、c-(D-Leu-L-His)による加水分解を行った。3-アシロキシ4-ニトロ安息香酸、3-アシロキンN-トリメチルアニリニウムヨウダイト、 ω -アミノドデカノ酸P-ニトロフェニルの加水分解の速度は小さかった。一方、バリンやロイシンのP-ニトロフェニルエステル塩酸塩は急速に加水分解された。c-(D-Leu-L-His)はc-(L-Leu-L-His)の2.5倍、イミダゾールの10倍の触媒活性を示したが、不斉選択性は示さなかった。分子末端に電荷を有するカルボン酸活性エ斯特は、構造性の高い水クラスターの存在のため炭素鎖が剛直となり、環状ジペプチド触媒との疎水性相互作用が十分に起こらず、これが反応性の低い原因であると思われる。

Highly Efficient and Enantiomer-Selective Hydrolysis of α -Amino Acid Active Ester Hydrochlorides by a Cyclic Hexapeptide Containing Histidines

谷原正夫, 今西幸男
Polym. J.
15, 499~507 (昭和58年)

環状ヘキサペプチド、c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂を合成し、種々のカルボン酸P-ニトロフェニルの加水分解触媒活性を研究した。20%ジオキサン水溶液中pH7.8において、ラウリン酸およびカプリン酸P-ニトロフェニルの加水分解に対し、c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂はイミダゾールの3~20倍高い活性を示した。6.95の水溶液中でバリンやロイシンのP-ニトロフェニルエ斯特塩酸塩の加水分解を行ったところ、c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂はイミダゾールより活性が低く、不斉選択性の触媒作用を示さなかった。リ

ン酸塩緩衝剤、pH 6.05の水溶液でc-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂にCu(ClO₄)₂を加えると、上記の2種類の α -アミノ酸活性エ斯特塩酸塩の加水分解の2次速度定数が40~150倍増大し、L-エ斯特がD-エ斯特より少し速く反応した。クエン酸塩緩衝剤、pH 6.01の水溶液中でc-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂にCu(ClO₄)₂を加えても相互作用はなく、触媒活性の増大や不斉選択性の加水分解は起こらなかった。c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂はCu(II)イオンと錯体を形成したとき、 α -アミノ酸活性エ斯特塩酸塩の加水分解において、高活性で弱い不斉選択性を示す触媒であることが示された。

Solution Conformation of Cyclo(D-Leu-L-Glu-L-His)₂ and Its Relation with Highly Efficient and Enantiomer-Selective Catalysis

谷原正夫, 今西幸男
Polym. J.
15, 509~518 (昭和58年)

環状ヘキサペプチドc-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂を合成し、その(CD₃)₂SO溶液とD₂O溶液中のコンホメーションを研究した。(CD₃)₂SO溶液中では、1個の分子中にグラミシジン型の β -屈曲構造とC₂対称型ランダム構造とを有する非対称構造が観測された。D₂O溶液中の主コンホメーションはC₂対称型ランダム構造であった。リソ酸塩緩衝剤pH 6.95の水溶液中にCu(ClO₄)₂を加えると、c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂の主コンホメーションはランダム型からII型 β -屈曲構造に変化した。錯体中の環状ヘキサペプチドとCu(II)イオンのモル比は1であり、Cu(II)イオンは2個のGlu-COOHに配位した。錯体形成により、環状ヘキサペプチドの骨格、Leuのイソブチル基、Hisのイミダゾリルメチル基が疎水性ポケットを形成した。c-(D-Leu-L-Glu-L-His)₂とCu(II)イオン錯体によるロイシンやバリンのP-ニトロフェニルエ斯特塩酸塩の高能率性加水分解には、この疎水性ポケットによる基質の取り込みが密接に関係していると考えられる。疎水性ポケットと結合基質の立体的適合が、弱い不斉選択性の原因になっていると考えられる。

Investigation on the interaction of peptides in the assembly of liposome and peptide by fluorescence

上村 明, 木村俊作, 今西幸男
Biochim. Biophys. Acta
729, 28~34 (昭和58年)

トリプトファン残基を含む疎水性線状ジペプチドのリボソ

ーム中のペプチドと脂質、およびペプチドとペプチドの相互作用を蛍光法で研究した。線状ジペプチドはリポソームの疎水性領域に埋め込まれ、蛍光の青シフトが観測された。リポソームに種々のアントラセン誘導体を添加すると、トリプトファンからアントリル基へのエネルギー移動が起こった。またリポソーム膜の相転移温度以下では、低温ほどエネルギー移動が増進された。この現象は膜の相分離によって説明される。すなわち、相分離によって、膜中には蛍光プローブを含まない結晶領域と、高濃度で含む領域とが混在するようになる。ペプチド性アクセプターが存在する場合の方が脂質型アクセプターの場合よりもエネルギー移動効率が大きかった。この現象はドナーペプチドとアクセプターペプチドの間に特殊な相互作用が存在することを示唆するものである。

Synthesis and Conformation of the Cyclic Octapeptides Cyclo(Phe-Pro)₄, Cyclo(Leu-Pro)₄, and Cyclo[Lys(Z)-Pro]₄

木村俊作, 今西幸男
Biopolymers
22, 2191~2206 (昭和58年)

環状オクタペプチド c-(X-Pro)₄, X=Phe, Leu, Lys(Z), を合成し、そのコンホメーションを研究した。すべてにおいて 2 個の cis ペプチド結合を含む C₂ 対象構造が見出された。溶媒および X 残基の種類に応じて、Pro ペプチド結合 cis-trans 異性化が影響を受け、環状オクタペプチドの取り得るコンホメーションの数が変化し、CHCl₃ 中で c-[Lys(Z)-Pro]₄ > c-(Leu-Pro)₄ > c-(Phe-Pro)₄ の順に減少した。¹³C スピン格子緩和時間 T₁ を測定したところ、T₁ に対するセグメント運動性の寄与は、X 残基の性質に応じて変化した。

Complex Formation with Alkali and Alkaline Earth Metal Ions of Cyclic Octapeptides, Cyclo(Phe-Pro)₄, Cyclo(Leu-Pro)₄, and Cyclo[Lys(Z)-Pro]₄

木村俊作, 今西幸男
Biopolymers
22, 2383~2395 (昭和58年)

環状オクタペプチド、c-(Phe-Pro)₄, c-(Leu-Pro)₄, c-[Lys(Z)-Pro]₄ のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンとの錯体形成をコンホメーションと関連させて検討した。アルコール溶液中で c-(Phe-Pro)₄ は錯体を作らなかったが、c-(Leu-Pro)₄ と c-[Lys(Z)-Pro]₄ は

Ba²⁺ や Ca²⁺ と選択的に錯体を形成した。溶媒をアルコールからアセトニトリルに変えると、錯体形成の挙動は大幅に変化した。アセトニトリル中では、c-(Phe-Pro)₄ は Ba²⁺ と錯体を形成し、c-(Leu-Pro)₄ と c-[Lys(Z)-Pro]₄ の CD スペクトルは K⁺ と錯体を形成すると著しく変化した。これらの環状オクタペプチドと金属塩とのアルコール中での錯体形成の速度定数は 0.6 ~ 12' M⁻¹ min⁻¹ であった。アセトニトリル中での錯体形成には 2 種類あって、そのうちの一つはアルコール中における錯体形成よりずっと急速であった。

Rheological and Rheo-optical Studies of Polymer Liquid Crystals

浅田忠裕, 小野木重治
Polymer Engineering Reviews
3, 323 ~ 353 (昭和58年)

高分子液晶系の変形機構を満足に説明するためにはレオロジー的性質の測定だけでは不充分である。それは高次組織の変形の複雑さ、すなわち物理的性質と構造との関連についての知見がレオロジー的性質の測定だけでは得られないためである。著者および共同研究者は流動光学的方法を発展させ液晶系に適用してきた。本論文においては流動光学的性質の測定方法ならびにいくつかの最近の実験結果についてレビューしている。

まず、液晶に関する一般的な事項ならびに液晶のレオロジー的性質について簡単な解説を行い、そのうちに高分子液晶の流動曲線を三つの領域に分けてレオロジー的性質を説明している。分光光学的測定と偏光光測定の二つの測定方法をレオロジー的測定と同時測定したが、特に分光光学的測定はコレステリック液晶の流動と変形を研究するうえに有効であった。レオロジー的性質と流動光学的性質はともに、以前に提出された高分子液晶系の構造モデルを仮定することによって理解できる。

高分子液晶の基礎（上）

浅田忠裕
高分子加工
32, 79~85 (昭和58年)

液晶状態は、液体的性質(力学的)と結晶的性質(光学的)とを兼備した特異な状態である。その発見は1888年にさかのぼるが、高分子にも液晶状態が認められるようになったのは1950年頃であり、その研究の歴史は比較的新しい。液晶には、分子の位置および配向に関する秩序から、ネマチック、コレステリック、スマートチックといった種別がある。液晶状態を論ずる際、特に重要なのは、同一物質同一種別の液

晶であっても、その調製条件によってテキスチャーが大きく異なることである。高分子液晶を取り扱う場合には特にこの点に注意しなければならない。一般に、高分子液晶は溶媒を含んで形成されるライオトロピック液晶であるが、そのテキスチャー像は、典型的な低分子サーモトロピック液晶のそれらと同じである。ただし、高分子の場合一定のテキスチャーを形成するに要する時間は低分子の場合の百倍以上である点に注意を要する。

高分子液晶の基礎（下）

浅田忠裕
高分子加工
32, 119～125 (昭和58年)

サーモトロピックあるいはライオトロピックを問わず、条件が与えられれば液晶相となりうる高分子を、液晶性高分子と称する。一般に、高分子液晶の流動挙動は、せん断速度に対して特徴的な三つの領域にわけられる。すなわち、みかけの粘度がせん断速度の増加とともに低下する領域I、みかけの粘度がせん断速度に対して変化しない領域II、および高せん断速度側の粘度低下領域IIIである。液晶性高分子溶液の粘度の濃度に対する変化をみると、濃度の低い等方性溶液の粘度よりも濃度の高い液晶領域のそれの方が小さく、液晶状態での粘度の濃度による増大はあっても、ごくわずかである。液晶系の粘度は分子量の約5.5乗に比例し、分子量にことのほか鋭敏である。通常のフレキシブル鎖状高分子の濃厚系(溶融物も含む)では一般に押し出しの際、バラス効果が認められるが、高分子液晶系ではこれが認められないことされている。

懸濁液の定常流粘度のせん断速度依存性

三上陽一、升田利史郎、小野木重治
日本レオロジー学会誌
11, 34～38 (昭和58年)

懸濁液の定常流粘度のせん断速度依存性に対する、二段階構造モデルの適用性を検討した。このモデルが、懸濁液のレオペクシー挙動をうまく説明することは、すでに明らかにしている。このモデルを用いて、懸濁液で形成された構造の変化に起因する粘度の寄与を、測定した粘度から分離することができた。定常流粘度のせん断速度依存性は二段階の構造変化にそれぞれ対応する二つの寄与から成っていることが明らかになった。

高分子溶融物の伸長流動挙動

高橋雅興、升田利史郎、小野木重治
日本レオロジー学会誌
11, 13～23 (昭和58年)

高分子溶融物の伸長流動挙動の研究は、学問的ならびに工業的に重要であるにもかかわらず、せん断流動挙動の研究と比較してその研究数がずっと少ない。本総説は、このような背景をふまえて、今までに行われた高分子溶融物の一軸伸長流動に関する実験的研究を総括し、現在の知見と不明な点を明らかにすることによって、将来行われるべき伸長流動の研究を鼓舞すること目的としている。

一定ひずみ速度下における、ポリスチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよび低密度ポリエチレン溶融物の一軸伸長流動挙動に関する最近の研究の概要を得られた結論をまとめた。これらの研究の詳細を批判的に考察することによって、高分子溶融物の伸長挙動に与える分子量分布の影響がかなり明らかになった。また、低密度ポリエチレンの伸長挙動に与える枝分れの影響についても言及した。

高分子濃厚溶液・融体のレオロジー

高橋雅興
化学の領域
37, 754～761 (昭和58年)

高分子からみ合い系の分子論として最近注目を集めている管模型の理論、特に土井-Edwardsならびに土井の理論を、最新の実験結果を交えながら、批判的に紹介した。階段状の一定変形によって伸長・配向した高分子鎖は、収縮し蛇行運動(レプテーション)を行うと考えられる。この二つの運動様式が粘弾性的性質に及ぼす影響を実験結果と対比させて論じた。また、連続変形(定常せん断流動)下における高分子鎖の伸長と配向挙動についても言及した。

Novel time-dependent rheological phenomenon in disperse systems

松本孝芳、八尾 滋、小野木重治
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 115～118 (昭和58年)

多くの分散系はチキソトロピーやレオペクシーのような時間依存性のレオロジー現象を示すことはよく知られている。しかしながらここでは、感光性粒子分散系で観察された新奇な時間依存性現象について報告されている。感光性粒子は、ステレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子(直径100 nm)に桂皮酸エステル基を導入することによって合

成し、この粒子のフタル酸ジエチル分散系のレオロジー特性を、円錐円板型レオメータを用いて測定した。新奇なレオロジー特性は、定常流動停止後の動的測定において観察された。すなわち、動的測定中、動的粘弾性関数は時間の経過とともに低下し、著しい場合には初期性の1/1000程度まで減少する。この減少度合は、あらかじめ与える定常せん断速度および動的ひずみの大きさに依存する。この時間依存性現象は、せん断過程を反復することによって、何度も繰返し可能である。

Influence of Particle Aggregation on Rheological Properties of Disperse Systems

松本孝芳、八尾 滋、小野木重治
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 119 ~ 122 (昭和58年)

分散系のレオロジー特性は、分散粒子の凝集度に著しく依存するが、この点に関する定量的研究はほとんどない。この報告では感光性粒子分散系の終端領域および第二平坦部におけるレオロジー特性と、分散粒子の凝集度の関連について述べられている。感光性粒子は、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子に、桂皮酸エステル基を導入することによって合成した。この粒子のフタル酸ジエチル分散系では、水銀ランプによる光照射によって、分散粒子の凝集度を容易にかつ広範に調節可能である。凝集度は電子顕微鏡観察および凝集粒子をモデル化することによって光散乱法から算定し、系の最長緩和時間-凝集度-凝集粒子の回転拡散現象との定量的関係について考察した。

Flow Properties of Disperse Systems of Ionic Particles in Aqueous Solution of Polyacrylic Acid Salt

松本孝芳、山本晃市、小野木重治
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 123 ~ 126 (昭和58年)

乳化重合によって得られたスチレン・ジビニルベンゼン共重合体球形粒子に、スルフォン基を導入することによって陰イオン性を、第四アンモニウム塩基の導入によって陽イオン性を付与し、これらの粒子のポリアクリル酸Na塩水溶液分散系のレオロジー特性を円錐円板型レオメータを用いて測定した。陽イオン性粒子分散系ばかりでなく陰イオン性粒子分散系においても、粒子濃度の増加につれて系の粘度の低下が観察された。すなわち、イオン性粒子と高分子電解質間の化学的および物理的吸着、ならびにイオン性粒子の添加による高分子鎖の空間的広がりの変化などが、系のレオロジー特性に大きな影響を与えていることが示唆

された。

Nonlinear Viscoelastic Properties of Crystalline Polymers

田中 皓、小野木重治
Polymer Engineering Reviews
3, 235 ~ 275 (昭和58年)

結晶性高分子の非線形粘弾性現象に関して今までに得られた著者および共同研究者の研究結果をレビューした。まず最初に結晶性高分子固体の非線形粘弾性研究の現状について概観し、測定方法、著者らが新しく導入したパラメーターによる解析方法について解説した。次いで、ポリエチレンフィルム、水素化ポリブタジエンフィルム、ポリエチレンフタレートの未延伸および延伸フィルム、さらに結晶性高分子固体のモデル物質として用いられた製膜方法・条件の異なるすなわちモルフォロジーの異なる3種のスチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体フィルムに対して得られた非線形動的粘弾性の測定結果および解析結果について議論した。高分子固体の非線形粘弾性は高次構造の変形と破壊とに強く相関していることが明らかになった。また、塑性変形(すべり)の動的変形に伴う挙動についても間接的にではあるが解明された。

Analysis of Nonlinear Viscoelasticity from Lissajous Figures of Stress-Strain and Birefringence-Strain. (III) Sstyrene-Butadiene Triblock Copolymer Films

田中 皓、篠原正之、若林 昇、小野木重治
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 305 ~ 306 (昭和58年)

既報において非線形動的粘弾性の測定結果を解析する方法として、非線形フォーケト要素を用いてゆがんだリサジュ图形を定量的に示す方法、非線形フォーケト要素による解析結果を用いてPrevorsekらによって導入されたパラメーター $\Delta\xi_{ext}$ (延伸過程で散逸されるエネルギーと収縮過程で散逸されるエネルギーの差)を算出する方法を提案した。本報では、モルフォロジーの異なる3種のスチレン-ブタジエン-スチレン-ブロック共重合体(SBS)フィルムについて得られた非線形動的粘弾性の測定結果に上記の解析方法を適用し、その結果について報告した。2つの解析結果はモルフォロジーに強い影響を受けることが明らかとなった。特に、 $\Delta\xi_{ext}$ にはモルフォロジーの差が正、負の違いとなって現れた。解析結果からSBSフィルムにはモルフォロジーの違いによって少なくとも変形様式の異なる二つの非線形機構が存在することが判明した。

結晶性高分子の非線形粘弾性

田中 鮎, 小野木重治
日本化纖講演集
40, 1~16 (昭和58年)

著者は結晶性高分子の非線形粘弾性が構造の変化との関連に重きをおき解明されるべきであることを主張した。すなわち複屈折, X線回折, 赤外二色性など構造の変化に sensitive な光学量を力学量と同時に測定するいわゆる Rheo-optics の方法を適用しようとするものである。これらの目的のために試作, 付設された非線形動的粘弾性装置動的複屈折測定装置について、また著者らによって新しく導入された 2,3 の解析方法について解説した。さらに、種々の結晶度をもつポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムおよびその延伸フィルムに対してこれららの方法を適用し PET の非線形粘弾性現象について検討した。その結果、結晶度、モルフォロジーの違いによってタイプの異なる非線形現象の生ずることを見い出した。

高速紡糸のシミュレーション

片山健一
化纖講演集
40, 85~95 (昭和59年)

溶融紡糸の工学的解析法は紡糸中に結晶化を伴わない場合については確立されているが、ここではポリエチレンテレフタレートの高速紡糸の場合のような紡糸中に結晶化が起こるときの一般的な解析法について述べている。

また、紡糸中に起こるネッキング現象について構造形成の立場から考察するとともに、この現象のシミュレーションについても言及している。

Determination of the illuminating angle and defocus spread in transmission electron microscopy

辻 正樹, R. St. John MANLEY
J. Microscopy
130, 93~98 (昭和58年)

高分解能透過電子顕微鏡においては、電子線の beam divergence と defocus spread とは顕微鏡の分解能を決定する重要な因子である。本論文では、非晶質薄膜をスルーフォーカスで撮影した一組の電子顕微鏡写真からの光学回折图形を用いて、照射開き角(bean divergence)と、defocus spread の程度を表すパラメータの値とを同時に測定する方法が提案されている。

Ultradrawing at Room Temperature of High Molecular Weight Polyethylene. 3.Theoretical Analysis of SAXS Patterns of Unannealed and Annealed Samples

松生 勝, 辻 正樹, R. St. John MANLEY
Macromolecules
16, 1505~1514 (昭和58年)

超高分子量ポリエチレンの溶液を急冷することにより、熱可逆性ゲルを作製した。乾燥によってゲルはフィルム状になるが、幅広いラメラ晶が相互に積層することにより、そのフィルムは表面に垂直な方向に結晶相-非晶相の周期的構造をもつ。これら乾燥ゲル皮膜のX線小角散乱(SAXS)図形は、子午線上に4次に及ぶ鋭い散乱ピークを示す。ゲル皮膜を110°Cで短時間熱処理した後には、SAXS図形はかなりの変化を示す。すなわち、すべての散乱ピークはブロードになりかつ图形の中心方向へ移動する。第二ピークはとりわけ散漫になり、第三ピークは極めて弱くなる。さらには第四ピークが完全に消失した。熱処理によるゲル皮膜の構造の変化を解釈するため、ラメラの配向にゆらぎのあるモデル(2次元)を用いて SAXS 強度分布を計算した。理論式の解釈および実測の強度分布との比較から、熱処理に伴う SAXS 図形の変化の原因および意味が議論されている。

One-dimensional Mathematical Treatment of Small-angle X-ray Scattering from a System of Alternating Lamellar Phases

松生 勝, 沢渡千枝, 辻 正樹, R. St. John MANLEY
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2
79, 1593~1605 (昭和58年)

積層ラメラ構造をもつ試料からのX線小角散乱(SAXS)が系の平均電子密度からの正負のゆらぎによるという概念に基づいて、散乱の理論強度式を導いた。これまでのすべての理論と異なり、ラメラ厚さにゆらぎがないときには散乱強度式は結晶化度(結晶性高分子の場合)または体積分率(ブロック共重合体の場合)に対してバビネの相反応定理を満たす。さらには、ラメラ厚さにゆらぎのない場合の SAXS 強度分布を正確に計算するためには、Hosemann や Blundell によって定義された I_c 項が強度式に含まれなければならないことも示されている。

Direct Observation of Dislocations in Polymer Single Crystals

磯田正二, 辻 正樹, 小原正義, 河口昭義, 片山健一
Makromol. Chem., Rapid Commun.
4, 141~144 (昭和58年)

高分解能電子顕微鏡法は、転位・結晶粒界・含有物などの局所的構造の研究に、特に有効である。無機結晶については、そのような局所構造の高分解能電顕観察がすでに行われてきている。しかし高分子結晶中の転位はモアレ縞の観察を通して行われてきただけであった。ところが、ポリパラキシリレン単結晶については、分子レベルでの解像が期待されることが、最近明らかにされたので、高分解能電顕(JEM-500)により、ポリパラキシリレン単結晶中の転位の観察を行った。その結果、 α 型単結晶中では(1/2)[010], β 型単結晶中では(1/4)[110]と考えられる部分転位の存在が明らかになった。

Crystal Structure of Poly(2-chloro-p-xylylene)

磯田正二, 市田俊彦, 河口昭義, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
61, 222~228 (昭和58年)

poly(2-chloro-p-xylylene)の分子形態と結晶構造がX線回折法により解析された。 $a = 5.96 \text{ \AA}$, $b = 12.69 \text{ \AA}$, c (繊維軸) = 6.66 \AA , $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 135.2^\circ$ である。 α 型のpoly(p-xylylene)とb軸長を除けば、非常によく似ている。一つのモノマー単位が繊維の繰返し周期に対応して、 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ の内部回転角は 0° , $-\text{CH}_2 - \phi -$ については 90° である。電子線照射により poly(2-chloro-p-xylylene)は poly(p-xylylene)よりも、より速やかに結晶が破壊されるが、これは poly(2-chloro-p-xylylene)分子中の塩素の突出部のために単位胞(b軸)が大きくなつたためであり、また、poly(p-xylylene)での構造多形が、poly(2-chloro-p-xylylene)で見られないのは、分子形態が円筒形から大きくはずれているためと考えられる。

Structural Analysis of β -Form Poly(p-xylylene) Starting from a High-Resolution Image

磯田正二, 辻 正樹, 小原正義, 河口昭義, 片山健一
Polymer
23, 1568~1574 (昭和58年)

ポリパラキシリレン β 型単結晶中の分子配置を示す高分解能電顕像を参考にして、この結晶の構造解析を行った。高分解能電顕像はab面投影図に対応していて、この面内でのジグザグの分子配置を明らかにした。構造の精密な解析は、電子回折強度、X線回折強度を用いた通常の最小二乗

法によつた。その結果、 $a = 2.052 \text{ nm}$, $c = 0.655 \text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$ の単位胞中に16本の分子鎖が配列している構造であることがわかつた。ただ16本の分子鎖中の1本は、等価な三つの配向のいずれかに等確率で配置されている統計構造をとっている。

Solid State C-13 NMR Study of Chain Dynamics and Morphology of Crystalline Polymers

R. Kitamaru
Bull. Magn. Resonance
5, 238 (昭和58年)

結晶性高分子を形成する分子鎖の形態や運動性に関する情報が固体高分解能C-13 NMRにて得ることができる。特にポリエチレンでは炭素種としてはメチレン炭素のみであるがCP/MASSスペクトルによって結晶成分に帰属できるTMSを基準としてケミカルシフト約34ppmの鋭い吸収線と非晶成分に帰属できる32ppmの吸収線が明瞭に検出できる。これら各吸収線の T_1 を検討することにより特に非晶成分の分子鎖の形態や分子運動性を結晶化様式の差異に着目して議論している。最も重要な結論は希薄溶液からの結晶化物のラメラ間非晶分子鎖は形態的自由度に乏しいがなお局所的な分子鎖の形態変化が関与する運動性は大きく、いわゆる“regular fold”構造は否定されることである。

分子運動と固体物性

北丸竜三
高分子
32, 588~596 (昭和58年)

入門講座として核磁気緩和の原理を解説し、ポリエチレンや一連のテレフタル酸系の直鎖状ポリエステルに対して観測される、たて緩和、よこ緩和、核オーバハウゼ効果などに基づき、高分子鎖の特徴的な分子鎖運動を論じている。

Molecular Chain Dynamics of Rubbery Polymers by Neutron Quasielastic Scattering

T. Kanaya, K. Kaji, H. Urakawa, R. Kitamaru
ACS Polym. Prepr.
24, 382~383 (昭和58年)

中性子準弾性散乱は、運動量変化 10^{-2} \AA^{-1} 以上の領域で検出できるから高分子の希薄ならびに塊状凝集状態での分子鎖の局所的なランダムなセグメント運動に関する情報を与える。本報ではtrans-1,4-polychloroprene, cis-1,4-polyisoprene, cis-1,4-polybutadieneなどのゴム状

高分子について中性子準弾性散乱実験を行い、結果を回転ジャンプモデルを用いて解析し、分子鎖の局所的運動を分子構造と関連して議論している。

Theoretical Calculation of Carbon-13 Spin Relaxation Parameters for Motional Processes Described by A Three-Correlation-Time Model

村山浩一、堀井文敬、北丸竜三
Bull. Inst. Chem., Kyoto Univ.
61, 229～246 (昭和58年)

高分子における¹³C 核磁気緩和挙動を説明するため、分子鎖運動モデルとして Howarth が提出した 3τ モデルについての T_1 , T_2 , NOE の完全な理論式を導いた。 3τ モデルは回転拡散運動、リブレーション運動、等方ランダム運動の三つの独立な運動モードの重ね合わせとして記述できるが、Howarth はこれを経験的近似法により式を導いていたものである。計算の結果 Howarth の式は今回得られた正確な式とはかなり異なることが明らかになった。しかし、たとえば高分子の固体状態においてみられるように各運動の相関時間が少なくとも 10～100 倍以上異なっている場合、今回得られた式と Howarth の式はよく一致した。さらに 3τ モデルの各パラメーターに対する挙動を検討した結果、リブレーション運動が等方ランダム運動より相関時間が少なくとも 1/100 以下である場合 T_1 , NOE にショルダーあるいは二つの極小が出現することが明らかになった。

Solid-State ¹³C-NMR Study of Conformations of Oligosaccharides and Cellulose—Conformation of CH₂OH Group about the Exocyclic C-C Bond

堀井文敬、平井諒子、北丸竜三
Polym. Bull.
10, 357～361 (昭和58年)

種々の単糖、オリゴ糖およびセルロース固体の CP/DD/MAS ¹³C NMR スペクトルを測定し、CH₂OH 基炭素の化学シフトとコンホーメーションの関係を検討した。その結果、CH₂OH 基炭素の化学シフトと X 線結晶構造解析により明らかにされた C5-C6 結合のまわりの二面体角との間には直線関係が存在することが判明した。また、得られた化学シフトは 60～62 ppm, 62.5～64.5 ppm, および 65.5～66.5 ppm の三つのグループに分けられ、それぞれ *gauche-gauche*, *gauche-trans*, および *trans-gauche* コンホーメーションに対応する。これらの結果に基づき、セ

ルロース試料の CH₂OH 基のコンホーメーションについても考察した。

Carbon-13 Spin Relaxation of the Noncrystalline Component of Linear Polyethylene Samples Crystallized from the Melt and Dilute Solution

堀井文敬、村山浩一、北丸竜三
ACS Polym. Prepr.
24, 384～385 (昭和58年)

130°C で融体から塊状で等温結晶化した直鎖状ポリエチレン (BCPE, $M_v = 199,000$) やび 0.08% トレン溶液から 85°C で等温結晶化した同ポリエチレン (SCPE, $M_v = 91,000$) の非晶成分の ¹³C T_1 , T_2 , NOE を T_g 以上の広い温度領域にわたって測定した。この 2 種の試料の T_1 , T_2 , NOE の温度依存性は極めて特徴的であり、その非晶鎖のコンホーメーションおよび運動性を反映していると考えられる。 T_1 , NOE の温度依存性は、CH ベクルトが三つの互いに独立な運動、すなわち回転拡散、libration、および等方運動の重なりとみなす 3τ モデルにより良好に解析できることが判明した。この結果に基づけば、BCPE と SCPE の非晶鎖は回転拡散、libration で記述される比較的 short-range な運動にはほとんど差異がないが、等方運動で記述される long-range の運動については SCPE のそれは極めて制限を受けている。なお、BCPE の T_2 の温度依存性に対しては、さらに遅い運動モードを導入した 4τ モデルを用いる必要がある。

高分子に対する固体高分解能 ¹³C NMR 研究

北丸竜三、堀井文敬、平井諒子、村山浩一、秋田 隆
化織講演集
40, 59～71 (昭和58年)

ハイパワーの ¹H デカップリング (DD) やびマジック角度試料回転 (MAS) を行えば固体状試料に対しても高分解能 ¹³C NMR スペクトルが得られるが、通常は S/N 比の高いスペクトルを得るためさらに交差分極 (CP) 法が併用される。本報告では、これら的方法を利用して固体高分解能 ¹³C NMR 法の原理を述べるとともに、融体および希薄溶液から結晶化させた直鎖状ポリエチレンの相構造に対する研究および木綿、麻などの天然繊維および再生繊維の繊維構造に関する研究を述べている。

Relationships between Carbon-13 Chemical Shifts and Conformations of Oligosaccharides and Cellulose in the Solid State

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
Bull. Magn. Reson.
5, 190 (昭和58年)

CP/DD/MAS ^{13}C NMR 法によりセルロースに関する単糖、オリゴ糖の結晶および種々のセルロース試料の各炭素種の化学シフトを決定した。これらの化学シフトのうち、 β -1,4-グリコシド結合に関与する C_1 および C_4 炭素の値と、X線法で決定された $\text{C}_1\text{-O}$ 結合および O-C_4 結合のまわりの二面体角 ϕ および ψ との間にはそれぞれ 1:1 の対応関係が依存することが明らかになった。同様な関係は側鎖メチロール基炭素の化学シフトと $\text{C}_5\text{-C}_6$ 結合の二面体角 χ の間にも存在し、固体の ^{13}C 化学シフトは第一義的にはその炭素の関与する結合のまわりの二面体角に依存すると考えられる。

Molecular Mobilities of Individual Constituent Carbons of Solid Polyesters above T_g as Studied by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

堀井文敬, 平井諒子, 村山浩一, 北丸竜三, 鈴木俊光
Macromolecules
16, 273～278 (昭和58年)

テレフタル酸系ポリエステル [-CO₂H₄COO(CH₂)_mO-]_n ($m = 2, 3, 4, 6, 10$) およびコハク酸系ポリエステル [-CO₂H₄COO(CH₂)_mO-]_n ($m = 2, 4$) 固体の ^{13}C NMR スペクトルおよびスピニ-格子緩和時間 T_1 を T_g より高い広い温度領域で ^1H -スカラーデカップル法により測定した。高分解能共鳴線の出現温度の比較から、テレフタル酸残基、グリコール残基末端の OCH₂ 基炭素、および他の CH₂ 基炭素の運動性は著しく異なることが明らかになった。とくに、OCH₂ 基および CH₂ 基炭素の運動性は $m = 3$ 以下ではほとんど相違ないが、 $m \geq 4$ では後者は著しく運動性が増大するのに対しても前者の運動性は著しく拘束されている。同様な運動性の相違は T_g の温度依存性にも現れ、分子鎖運動を考慮した 3τ モデルにより解析を行った。その結果、 $m \geq 4$ のテレフタル酸系ポリエステルの OCH₂ 基の低運動性は、CH₂-O 結合がパルキーなテレフタル酸残基に直結しているため、その運動の振幅が小さいことに基づくことが明らかになった。

CP/DD/MAS Carbon-13 NMR Study of Native and Regenerated Cellulose

平井諒子, 堀井文敬, 北丸竜三
Bull. Magn. Reson.
5, 233 (昭和58年)

天然および再生セルロースの CP/DD/MAS ^{13}C NMR スペクトルを測定し、 C_1 、 C_4 、 C_6 炭素の吸収線を結晶および非晶成分に分離し、それらの化学シフトを決定した。天然セルロースのうち、パロニアセルロースおよびバクテリアセルロースの結晶成分の C_1 炭素の吸収線は 1 本であるが、 C_4 炭素の吸収線は 2 本に分裂する。一方ラミーと木綿の場合、 C_1 炭素の吸収線は 2 本に、 C_4 炭素の吸収線は 1 本に分裂する。この結果から、両グループで結晶構造が異なることが推定される。また再生セルロースは C_1 、 C_4 炭素とも結晶成分は 2 本に分裂し、セルロース I と II の結晶構造の差を反映していると思われる。

天然および再生セルロースの非晶成分の各炭素の化学シフトは大差がないが、天然セルロースの C_1 炭素の線幅は再生セルロースの値の約半分であり、 $\text{C}_1\text{-O}$ 結合のまわりの二面体角 ϕ の分布が狭いことを示している。

鎖状高分子の非晶状態および半結晶状態における構造

梶 慶輔
フィジクス
4, 588～592 (昭和58年)

鎖状高分子の非晶状態すなわち融体やガラス状態における分子鎖形態、さらに融体から結晶化させたときの分子鎖形態の変化に関する最近の中性子小角散乱研究およびその結果を説明する最近の理論について解説した。

非晶状態中の分子鎖はガウス鎖(ランダムコイル)であることが分子鎖の回転半径の分子量依存性から証明されたが、このような分子が融体から結晶化する場合、通常の結晶化条件では分子鎖全体の形はほとんど変えずに部分的に結晶化すること、したがって、溶融状態で存在する分子鎖のからみあいは非晶領域に排除されることが推定される。以上の現象は高分子の管模型によってよく説明される。

中性子散乱による高分子の研究

梶 慶輔, 栗田公夫
フィジクス
5, 103～111 (昭和59年)

高分子物理は近年著しく進歩したが、これは de Gennes によるスケーリング理論の提出とそれを実験的に証明するための中性子散乱研究に負うところが大きい。本論文で

は最近の中性子散乱による高分子の研究を系統的にまとめて紹介した。まず、スケーリング則の予測から導かれた高分子溶液の相図(温度-濃度図)の中性子小角散乱(NSAS)による検証とθ温度のずれについて述べた。つぎに、中性子準弾性散乱(NQES)による高分子溶液中の分子運動研究とプロップの概念について詳述した。高分子電解質溶液の構造と分子運動性についても触れた。

バルク状態の高分子研究についても紹介した。ガラス状態や融解状態における分子鎖形態がガウス鎖であること、融解状態から通常の条件下で結晶化させると分子鎖全体の形態はほとんど変化せずに結晶化が起こり、からみあい点が結晶から押し出されて非晶領域を形成すること、およびそれを説明する分子鎖のレプテーション運動の理論について述べた。最後に、中性子非弾性散乱(NIES)による分子スペクトロスコピー研究などについても述べた。

Measurements of Neutron Incoherent Inelastic Scattering in Solid Polymers. Part 2 Normal Vibrational Frequency Distribution in Solid Polymers

金谷利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸竜三, 秋吉恒和, 小野正義, 吉田不空雄, 山田修作
山岡仁史, 松山奉史, 岡本 朴

Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.
61, 214 ~ 221 (昭和58年)

ポリイソブチレンオキシド(PIBO), ポリエチレンオキシド(PEO)およびアイソタクチックポリプロピレン(PP)の低波数領域における基準振動数分布を中性子飛行時間法により測定した。PIBOのスペクトル密度図では, 50, 160, 240, 370 cm⁻¹の位置にピークが見られ、これらのピーク位置は遠赤外スペクトルとよく対応する。PEOでは300 cm⁻¹の位置に小さなピークが1個しか現れないことから考えて、上のピークは直接または間接的にメチル側鎖に関係したものと考えられる。そのうち, 240 cm⁻¹はメチル基のねじれ振動に帰属される。PPの場合には, 50, 110, 180, 260, 320 cm⁻¹にピークが見られ、50 cm⁻¹以外のピークは遠赤外のピークと対応する。このうち, 110 cm⁻¹は主鎖のねじれ振動, 180と320 cm⁻¹はCCC変角振動, 260 cm⁻¹はCC変角振動とメチル基のねじれ振動に帰属された。

Molecular Dynamics of Polyisoprene Rubber

金谷利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
4, 123 ~ 124 (昭和58年)

シス-1,4-ポリイソプレンの局所的な分子運動を中性子

準弾性散乱により調べた。測定は高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設に設置されている LAM-40 逆転配置型スペクトロメーターを用いて行った。得られた散乱スペクトルには弾性散乱と準弾性散乱の両方が同時に観測された。このデータを回転ジャンプモデルを用いて解析した。回転ジャンプモデルとはある散乱体が半径 d の円周上に存在する N 個のサイトを回転緩和時間 τ_1 でジャンプ回転するというモデルである。解析の結果ポリイソプレンについて, $\tau_1 = 2.7 \text{ ps}$, $d = 1.4 \text{ \AA}$, $N \geq 5$ と求まった。

Molecular Dynamics of Polybutadiene Rubber

金谷利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
4, 125 ~ 126 (昭和58年)

シス-1,4-ポリブタジエンの局所的な分子運動の研究が中性子準弾性散乱により行われた。測定および解析の方法は前報(KENS Report, 4, 123)と同様である。ポリブタジエンについて得られた回転ジャンプモデルのパラメーター、回転緩和時間 τ_1 , ジャンプサイトの数 N はそれぞれ $\tau_1 = 3.8 \text{ ps}$, $N = 2$ または 3 であった。これらの結果についてポリイソプレンの結果と比較しながら、分子構造を基にして議論されている。

Neutron Inelastic Scattering of Partially Deuterated Poly(vinyl alcohol) film

金谷利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
4, 141 ~ 142 (昭和58年)

ポリビニルアルコールの基準振動モードの研究に中性子非干渉性非弾性散乱を応用した。重水素原子(D)の非干渉性散乱断面積が軽水素原子(H)のそれに比べ非常に小さいので重水素化ラベル法は中性子散乱における基準振動モードの帰属に大へん有利である。本報では2種類の部分重水素化ポリビニルアルコール[-CD₂CD(OH)-]_nおよび[-CH₂CH(OD)-]_nについて中性子散乱測定を行い、重水素化ラベル法の有用性を実際に示した。測定は高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設に設置されている逆転配置型の LAM-D スペクトロメーターにより行った。その結果 [-CD₂CD(OH)-]_n の非弾性散乱スペクトルにおいては主鎖の関与する振動モードが消失し, [-CH₂CH(OD)-]_n のスペクトルにおいては水酸基の関与する振動モードが消失しているのが明瞭に観測された。

Diffusive Motions in Rubbers

井上和彦, 梶 慶輔, 金谷利治, 秋江拓志
KENS Report
4, 120 ~ 122 (昭和58年)

ゴム状高分子の局所的な拡散運動の研究が中性子準弾性散乱により行われた。測定には高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設に設置されている通常分解能の逆転配置型スペクトロメーター LAM-40 および高分解能スペクトロメーター LAM-80 を用いた。これら分解能の異なる二つのスペクトロメーターを用いることにより、ゴム状高分子中ににおける局所運動に異なる緩和時間を持つ 2 種類の運動モードが存在することが明らかにされた。その緩和時間 τ_1, τ_2 はそれぞれ $\sim 10^{-12}$ 秒および $\sim 5 \times 10^{-11}$ 秒であった。

Neutron Inelastic Scattering of Partially Deuterated Poly(vinyl acetate) film

金谷利治, 梶 慶輔, 浦川 宏, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
4, 143 ~ 144 (昭和58年)

前報 [KENS Report, 4, 141 (1983)] 同様にポリ酢酸ビニルの基準振動モードの研究に中性子非干渉性非弾性散乱を応用した。本報では特にメチル基のねじれ振動に着目し、その振動エネルギーを求めるために軽水素化ポリ酢酸ビニルおよび 2 種の部分重水素化物 $[-CD_2CD(OCOCH_3)_n]$, $[-CH_2CH(OCOCD_3)_n]$ について測定を行った。測定には高エネルギー物理学研究所中性子散乱施設に設置されている逆転配置型の LAM-D スペクトロメーターを用いた。主鎖を重水素化した $[-CD_2CD(OCOH_3)_n]$ の非弾性散乱スペクトルには約 200 cm^{-1} のところにブロードながら明瞭なピークが観測されたが、メチル基を重水素化した $[-CH_2CH(OCOCD_3)_n]$ ではこのピークは消失した。このことよりこの 200 cm^{-1} 付近のピークはメチル基のねじれ振動によると結論された。

Isolation of Deuterated Histones from Yeast Grown on Media Dissolved in $^2\text{H}_2\text{O}$

浜名康栄, 三田和英, 市村幸子, 新村信雄
座間光雄, 梶 慶輔, 新村信雄
Feder. Europ. Bioch. Soc. Lett.
160, 21 ~ 24 (昭和58年)

DNA の複製機構を解明する上で、DNA とヒストン蛋白質からなるクロマチン基本単位の構造研究は非常に重要である。中性子小角散乱研究を行う上で重水素化されたヒストンが不可欠であるので、本研究ではその作製を行った。

製パン用酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) を重水 ($^2\text{H}_2\text{O}$) 中で培養させ、高度に重水素化されたコアヒストンを分離することに成功した。重水素化率は $^1\text{H-NMR}$ スペクトロメーターによって行い、未精製ヒストンでは 78%, 精製ヒストンでは H4 で 86% の値を得た。

Neutron Quasielastic Scattering Studies of Molecular Liquids and Polymers by Pulsed Cold Neutron Source

井上和彦, 鬼柳善明, 神木正史, 梶 慶輔
Physica
120 B, 422 ~ 425 (昭和58年)

中性子準弾性散乱測定用のスペクトロメーターを開発した。本スペクトロメーターは文部省高エネルギー物理学研究所 KENS スパレーショーン冷中性子源に設置されている。逆転配置型で特殊な凹面上に単結晶を格子状に配列した分析鏡 (LAM) をもつて、非常に高い分析効率をもっている。このスペクトロメーターの有用性を示すためにポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブチレンなどのゴム状高分子および水の分子運動を測定した。その結果、 10^{-11}s 程度の非常に速い局所セグメント運動が測定されることがわかった。また、8 個の異なる散乱角のデータが同時に測定できるので運動の様式に関する情報も得られる。

Small Angle Neutron Scattering Studies of the Structure of Nucleosome Cores at Low Ionic Strength

三田和英, 座間光雄, 市村幸子, 新村信雄
梶 慶輔, 平井光博, 石川和義
Physica
120 B, 436 ~ 439 (昭和58年)

ヌクレオソームコア粒子の低イオン強度 ($10 \sim 0.04\text{ mM Na}^+$) における構造を中性子小角散乱によって研究した。測定は種々の $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 混合溶液中で行った。イオン強度が 0.04 mM Na^+ の場合、39% D_2O 中での回転半径は 32\AA であり、65% D_2O 中では 40\AA であった。前者は主として DNA からの散乱を見ており、後者は主としてヒストンからの散乱を見ている。イオン強度を増大させていくと、65% D_2O 中での回転半径は 1 mM Na^+ で 40 から 30\AA に急激に変化する。円二色性の測定からヒストンの 2 次構造は変化していないことがわかるので、この結果は DNA とヒストンの結合の仕方が 1 mM のイオン強度で変化することを示している。

Photo-induced Carrier Mediated Transport of Alkali Metal Salts

清水剛夫, 吉川正和
J. Membrane Sci.
13, 1~13 (昭和58年)

長鎖アルキル基を有する新規なスピロピラン誘導体, 1-octadecyl-3, 3-dimethyl-6'-nitrospiro(indoline-2, 2'-2H-benzopyran)を合成した。これはホトクロミズムを示す。1-octanol液膜法を用いて塩の輸送能について検討した。一方の液膜界面の光照射によって、NaClが光照射側へ濃縮されたKCl-NaCl二元系では、NaClの方がKClよりも優先的に輸送された。

Photo-induced Hydrogen Evolution Accelerated at Semiconductor/Liquid Interface

清水剛夫, 彌田智一, 小出芳弘, 謙田尚哉
Nouv. J. Chim.
7, 21~27 (昭和58年)

新規な水の可視光還元系を構築した。適当な電子供与体と白金担持半導体粉末と水溶性ポルフィリン亜鉛錯体を含む中性水溶液中、可視光照射($500 < \lambda < 700\text{ nm}$)によって触媒的に水素が生成した。ZnTPPS₄-ZnO/Pt-TEA系では、548±3nmの単色光照射に対して、3%以上のみかけの量子収率で水素を生成した。白金担持半導体粉末は、効率良い電子リレーと水の還元触媒として機能している。

Photocontrols of Alkali Metal Salt Permeation with 1-Octadecyl-3, 3-dimethyl-6'-nitrospiro(indoline-2, 2'-2H-benzopyran)-Blended Membrane

清水剛夫, 吉川正和
Polymer J.
15, 631~634 (昭和58年)

1-オクタデシル-3, 3-ジメチル-6-ニトロスピロ(インドリン-2, 2'-2H-ベンゾピラン)をポリ(2-ヒドロキシメタクリル-アクリロニトリル)ならびに酢酸セルロースに導入したブレンド膜を調製した。この膜の塩輸送を光照射によって制御した。スピロピランの光応答性は、膜の物理的構造を反映している。スピロピラン成分の増加によってブレンド膜のチャンネルが生成し、スピロピラン化合物と塩の相互作用によってフラックスと選択性の向上が達成された。

Synthesis of 5-Bromouridine Oligonucleotides by the Reaction of 5-Bromouridine with Tris(imidazol-1-yl)phosphine

清水剛夫, 山名一成
Polymer J.
15, 727~732 (昭和58年)

5-ブロモウリジンから直接的に重締合法によってオリゴマーを合成した。5-ブロモウリジンとトリ(イミダゾリル-1-イル)ホスフィンの反応を比較的低温で行わせ、ひき続き*in situ*での酸化によって6量体までの5-ブロモウリジンオリゴマーが高収率で得られた。オリゴマーのリン酸結合様式は3', 5'-と2', 5'-結合が混在していた。得られたオリゴマーとポリAとの相互作用についても検討した。

Polymer Membranes as a Reaction Field I. A Characterization of Environment of Polymer

清水剛夫, 吉川正和
Polymer J.
15, 135~138 (昭和58年)

固体溶媒としての高分子場をスピロピラン化合物によって評価した。本法は高分子の特性を正確に決定する有用な手段となる。スピロピランのホトクロミズムを利用し、高分子膜のみならず高分子マトリックスの評価が可能となつた。

Phosphine Derivatives for Selective Phosphorylation of Nucleoside and Their Application to Oligonucleotide Chemistry

清水剛夫, 山名一成, 每態誠一郎, 老川幸夫
Nucl. Acid Research
sp. 12, 55~58 (昭和58年)

いくつかの新しいリン酸化試薬を開発した。それらは、二つのタイプに分類される。一つは、リボヌクレオシドの*cis*-グリコールと選択的に反応し、他方はヌクレオシドの一級アルコールとのみ選択的に反応する。これら選択的リン酸化反応をオリゴヌクレオチド合成に応用展開した。

Alkali Metal Ions Selective Transport Membrane and an Evaluation of Membrane Property

清水剛夫, 吉川正和
J. Chem Soc. Jpn., Chem. and Ind. Chem.
1983, 958~960 (昭和58年)

ポリ(3-ビニル-1, 4-ブチロラクトン-アクリロニトリル)とポリ(3-(4-ビニルフェノキシ)フタリド-アクリロ

ニトリル)のブレンド膜が、その組成比と開環ラクトン分率を変化させることによって K^+ - Na^+ - Li^+ 三元系に対する輸送選択性を明らかにした。圧透析によって得られた選択性は、1-オクタデシル-3,3-ジメチル-6'-ニトロスピロ[イソドリシン-2,2'-(2H)[1]-ペンゾピラン]を指示薬とする Dimroth の溶媒極性値 (E_T) と良い相関関係にあった。新しい膜素材を評価する上で、 E_T 値が有力な指標となることが示唆された。

Biodegradation of a poly(α -amino acid) in vitro. I. Biodegradation of Poly(N-hydroxyalkyl L-glutamine) by Papain

林 寿郎, 田畠泰彦, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 587~590 (昭和58年)

生体内分解吸収性の生医学材料としての応用を目指して、プロテアーゼによる生体内分解が可能である水溶性ポリアミノ酸を合成し、生体内運命を推定するうえでの基本的知見を得るため模擬体液中の酵素分解の速度論的考察を行った。試料としては、ポリ(*N*-ヒドロキシアルキルL-グルタミン)およびポリ-L-グルタミン酸を合成し、酵素としては、カテプシンBのモデルとしてパパインを用いた。生体内条件(37°C, pH=7.4)下で、ポリアミノ酸主鎖の分解速度を、粘度法による分子量低下の時間依存性を測定することから実験的に評価した。さらに、主鎖切断の挙動をGPC溶出曲線を求めるところから検討した。パパインによる分解速度は、側鎖末端を非電解質としたポリ(*N*-ヒドロキシアルキルL-グルタミン)がポリ-L-グルタミン酸の場合に比べて10~40倍速くなり、側鎖の疎水性効果が顕著に示された。

Biodegradation of Poly(α -amino acid) in vitro. II. Biodegradation of Copolymers Consisting of N-hydroxyalkyl L-glutamine and L-glutamic acid by Papain

林 寿郎, 田畠泰彦, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 591~594 (昭和58年)

第一報において、ポリ(*N*-ヒドロキシアルキルL-グルタミン)がポリ-L-グルタミン酸に比べ、生体内条件下において、パパインによる分解速度が著しく上昇することが明らかとなったので、本報ではこれらのランダム共重合体を合成することにより、共重合組成により分解速度がどのよう

に変化するかを検討した。模擬体液中でのパパインによる分解は、ミカエリス-メンテン型で進行することが指摘された。さらに、分解速度は、両成分の共重合組成だけではなく、両コモノマーの配列分布特性(dyad, triad, ...)により影響を受けることが実験的に示された。

Structure and Properties of Membrane Surface of A-B-A Tri-Block Copolymers Consisting of Poly(γ -methyl D, L-glutamate) as the A Component and Polybutadiene as the B Component

久後行平, 村島正敏, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.
15, 267~277 (昭和58年)

ポリ(γ -メチル-D,L-グルタメート)をA成分とし、ポリブタジエンをB成分とするA-B-A型三元ブロック共重合体を、種々のモル組成比で合成した。膜状での赤外吸収スペクトル測定よりポリペプチド分子鎖は α -ヘリックスとランダムコイルの分子形態の混合状態をとることが示された。膜の表面構造の解析として、接触角、レプリカ電顕およびATR-IR測定を行い、膜の表面層は、疎水性ドメインとポリペプチド・ブロック鎖からなるミクロ相分離構造を形成しており、その寸法はだいたい300から500 Åであることが示された。さらに、これらのブロック膜表面への血漿蛋白質の吸着挙動についても検討を行った。

Helix-Coil Transition in Multicomponent Random Copolyptides in Water. I. Theory, and Application to Random Copolymers of (Hydroxypropyl)-L-glutamine, L-Alanine, and Glycine

木寺詔紀, 望月政嗣, 長谷川亮, 林 寿郎, 佐藤弘子, 中島章夫
R.A. Fredrickson, S.P. Powers, S. Lee, H.A. Scheraga
Macromolecules
16, 162~172 (昭和58年)

二成分系ランダム共重合体におけるヘリックス・コイル転移を評価するための最近接 Ising モデル理論を多成分ランダム共重合成へ拡張することにより、コンホーメーション・パラメーターが最近接相互作用のみで記述できることを理論および実験の両面から検討した。ここでは、ポリ[N-(3-ヒドロキシプロピル)-L-グルタミン-L-アラニン-グリシン]からなる三成分系ランダム共重合体を合成し、水溶液中におけるヘリックス・コイル転移を実験的に評価し、理論モデル計算との対比を行った。実測された転移曲線と、先に二成分系ランダム共重合体で得られたパラメーターを用

いて計算された多成分系理論計算曲線との間には満足すべき一致が見られた。

中性子散乱による非晶性高分子の分子形態

林 久夫, Paul J. Flory
日本化学会誌所講演集
40, 53~58 (昭和58年)

非晶性高分子の分子鎖形態が、純体中と θ 溶媒中で全く等しいかどうか確かめるため、中性子の小角および中角の散乱測定を行った。純体中の形態の測定は、通常ポリイソブチレン(PIB)を重水素化PIB中に混入し前者をラベル高分子としてその過剰散乱を解析することによって行った。一方 θ 溶媒中での実験には上記と同じPIBの重水素ベンゼン溶液($\theta=26.4^{\circ}\text{C}$)を使用した。小角部分におけるZimmプロットおよび中角部分における絶対Kraftyプロットを行い、純体中の結果と θ 溶媒中の結果を比較すると、両者の分子鎖形態が約10Å以上の部分については全く等しいことが明らかになった。

Scaling Analysis of Semidilute Polymer Solutions by Small-angle Neutron Scattering

林 久夫, 浜田文将, 中島章夫, 栗田公夫
中村 隆, 中島信也, 古坂道弘

KENS Report
4, 95~97 (昭和58年)

高分子準希薄溶液の物性を特徴づけるパラメーターである相関長 ξ の濃度依存性を、中性子小角散乱によって求めた。試料は分子量11万の単分散ポリスチレンの重水素化トルエン溶液で、濃度範囲は0.01~0.3g/cm³である。中性子散乱の測定は高エネルギー物理学研究所の小角散乱装置(SAN)を用いて行った。高分子からの過剰散乱強度 $S(q)$ [q は $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ で与えられる散乱ベクトル]は理論の予測どおりロレンツ型となり $S(q)^{-1}$ vs. q^2 のプロットから ξ を求めた。各濃度における ξ の値はX線小角散乱による結果とよく一致し0.05g/cm³以上の高濃度領域では ξ は濃度の0.84±0.09乗に比例することがわかった。これは排除体積指数 ν を実測値0.52とした場合の指數0.93とよく一致した。

Configuration of the Polyisobutylene Chain according to Neutron and X-ray Scattering

林 久夫, Paul J. Flory, George D. Wignall
Macromolecules
16, 1328~1335 (58年)

X線および中性子の散乱を相補的に使用し、ポリイソブ

チレン鎖の広がりおよび局所的な分子鎖形態を明らかにした。また、測定された形態が、回転異性状態近似およびエネルギー計算に基づき算出された統計重率マトリックスを用いてモンテ・カルロ計算によって求められた理論的な分子鎖形態と非常によく一致することを確かめた。計算は(i)すべての水素原子、(ii)メチル水素、(iii)メチレン水素、(iv)すべての炭素原子、(v)置換炭素のみ、をそれぞれ散乱単位として行った。これらはそれぞれ、(i) PIB-d₈マトリックス中のPIB-H、(ii) PIB-d₆マトリックス中のPIB-H、(iv)溶液中のX線散乱に対応し、いずれも理論と実験とは良い一致を示した。

Configuration of the Polyisobutylene Chain in Bulk and in Solution According to Elastic Neutron Scattering

林 久夫, Paul J. Flory
Physica B
120, 408~412 (昭和58年)

中性子散乱により、純体および θ 溶媒中における分子鎖形態を測定し、コンホメーションエネルギー計算に基づく理論的予想と一致するかどうかを調べた。実験はポリイソブチレン鎖についてtagged polymer法を用いて行った。分子鎖形態の理論計算は回転異性状態近似の下にモンテ・カルロ法によって行った。測定された分子形態は、純体および θ 溶媒中で全く等しく、理論的予想とも極めてよく一致することがわかった。

蛍光法による配向場での分子運動の解析

小野木頼彦, 西尾嘉之, 西島安則
日本化学会誌所講演集
40, 17~26 (昭和58年)

筆者らは、蛍光偏光特性の解析により、高分子固体の非晶領域の高分子鎖の配向を測定する方法を開発した。そして、種々の高分子皮膜について配向評価を行ってきた。これまでに取り扱った系は主としてガラス転移温度以下の剛い状態の高分子固体であった。しかし、ガラス転移温度以上の柔らかい系では蛍光性分子はその励起寿命中に熱運動をするので、このような系で蛍光法により配向を解析する場合には分子運動による効果を考慮しなければならない。すなわち、このような系では蛍光偏光特性を解析することにより、配向と同時に熱運動性を評価することが可能となる。この報告では、蛍光偏光法による配向場での分子運動の解析法について概説し、ゴム状態の高分子固体および高分子液晶系で行った実験の結果について論じ、解析法の妥

当性と有用性を明らかにしている。

Photodimerization Mechanism of *m*-Methoxystyrene via Its Cation Radical. Open Type Dimer Cation Radical as Its Intermediate

山本雅英, 吉川博明, 後藤哲哉, 西島安則
Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 2531~2532 (昭和58年)

m-メトキシスチレンカチオンラジカルの反応性を実験的に調べるとともに、量子化学的計算により確認した。*m*-ジシアノベンゼンのような電子受容体の存在下に、*m*-メトキシスチレンを光励起すると、*m*-メトキシスチレンカチオンラジカルを生成し、2種類のテトラリン型2量体を与える。その生成機構は1,4-テトラメチレンカチオンラジカルの分子内求電子的反応により説明された。2種類の2量体のうち、一方の生成が優先するが、これは電子密度、原子結合稠度により確認された。

ビニルモノマーの光重合と二量化反応 ——放射線重合開始と関連して

山本雅英
放射線化学
18, 32~42 (昭和58年)

ビニルモノマーの放射線重合において、モノマーイオンラジカルは初期生成中間体として開始反応に重要な役割を果たす。本報告は、放射線重合の開始反応と関連して、光電子移動で生成するビニルモノマーカチオンラジカル、アニオンラジカルが惹起する2量化と重合について、著者らが得ている結果を総括するとともに、放射線重合において著者らが同定した生成物分析の結果を述べている。放射線重合においても光電子移動の場合と同様に、線状ダイマー・カチオンラジカルが初期反応中間体であることを指摘している。なおここでのモノマーとはスチレンおよびスチレン誘導体、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドールなど、芳香族環を側基にもつものである。

Photoconductivity of Poly(4-*N,N*-(dimethylamino)styrene) Sensitized by Intramolecular Exciplex System

堤直人, 尾浴秋忠, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan 26, 411~414 (昭和58年)

分子内エキサイプレックス化合物であるベンゾカルバゾール-(CH₂)₃テレフタル酸メチルエステル(BCz-3-TPM)をドープしたポリ(4-ジメチルアミノスチレン)(PDM

AST)フィルムの光電導機構について調べた。BCz-3-TPMをドープすることによって、PDMAstフィルムのキャリヤー生成効率は高められた。370nm励起のキャリヤー生成機構は次のようである。BCz-3-TPM分子内で電子移動が起こり形成されたBCz⁺よりPDMAstへホールが移動し、(PDMAst⁺...TPM⁻)イオン対が形成され、そこからフリー・キャリヤー(PDMAstのカチオンラジカル)が電場の効果を受けて生成する。300nm励起の場合には、DMTP/PDMAst系よりBCz-3-TPM/PDMAst系のキャリヤー生成効率の方が大きい。この結果は、(PDMAst⁺...TPM⁻)⁺経由より(BCz⁺...TPM⁻)⁺経由の方が、イオンペラー形成の確率が大きいことを示唆している。

Studies on the Triplet States of Poly(2-vinyl-naphthalene) in Glass Matrix

伊藤紳三郎, 西野聰, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan 26, 483~486 (昭和58年)

ポリ(2-ビニルナフタレン)の電子励起三重項状態とその緩和過程を剛体溶媒中のリン光スペクトルをもとに調べた。前報では複数のナフチル基が相互作用により安定化サイトを形成し、励起エネルギーのトラップになることを報告したが、本報ではオリゴマーの解析によりトラップサイトの生成確率をもとめた。リン光スペクトルの分子量依存性より平均として5個のナフチル基に1個の割合でトラップを形成しており、ほとんどの励起エネルギーが励起直後にこのトラップに流れ込んでいることが示された。これらの結果は、高分子鎖での三重項エネルギー移動がトラップ間のホッピングにより行われていることを示している。

Conformational Change of Polyelectrolytes Studied by the Fluorescence Depolarization Method

松村保雄, 山本雅英, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan 26, 487~490 (昭和58年)

蛍光性プローブ、ペリレンをポリアクリル酸(PAA)およびポリメタクリル酸(PMA)の末端に共有結合し、それらのコンホメーション変化を蛍光偏光消法により研究した。PAAはPMAと同様に未中和状態では、分子鎖は部分的に凝集した構造をもち、中和によりランダムコイル状態となる。その変化はPMAの方がPAAに比べて顕著である。PAA鎖の電荷密度を増加してもそのような変化は起こるが、未解離PAAを単に希釈するだけではそのような変化は起こらない。部分的に中和したPAAに塩を添加すると分子鎖の部分凝集

を誘起する。これらのコンホメーション変化に伴う高分子鎖の緩和時間の変化を時間分割異方性比を測定することにより追跡して、高分子鎖のミクロな構造変化を検討した。

Infrared Emission from High Polymers(VII)

藤本徳治, 鎌田 晃, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Japan
26, 491~494 (昭和58年)

高分子フィルムの赤外発光現象に関する研究の一環として、ポリスチレンフィルムからの熱励起発光の活性化エネルギーを決定した。多くのモードは発光エネルギーより大きな活性化エネルギーを示すが、中には発光エネルギーより低い活性化エネルギーを示すモードも見出された。また、急冷したポリスチレンの発光は徐冷した試料に比して高い活性化エネルギーを示すことが明らかとなった。これらの現象に対して若干の考察を加えた。さらに本報文では赤外発光の分光測定を応用して、高分子固体表面の解析と高分子固体の熱伝導度測定の可能性について述べている。

End-Capping Analysis of Cationic Polymerization of Styrene Derivatives with Sodium β -Naphthoxide as Capping Agent. 1. Concentration and Chain-Length Distribution of the Propagating Species in Styrene Polymerization

沢本光男, 古川 彰, 東村敏延
Macromolecules
16, 518~522 (昭和58年)

スチレン類のカチオン重合における生長種の濃度($[P^*]$)と鎖長分布を決定する新しい方法として、 β -ナフトキシナトリウムを停止剤に用いた末端基定量法を開発した。過塩素酸アセチルによる0°Cの重合で、 β -ナフトキシナトリウムは定量的かつ瞬間に生長種と結合し、 β -ナフトキシル基を末端にもつポリマーを生成した。このポリマーは末端基に基づく吸収を330 nmに示し、これより $[P^*]$ と生長速度定数を決定した。一方、330 nmの紫外吸収を観測しつつ、生成ポリマーをGPCで分析して、生長種の鎖長分布を決定した。 CH_2Cl_2 および $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{ニトロベンゼン}$ 混合溶媒中の生長種は、2種の異なる成分(H^* および L^*)からなり、性質の異なる2種の生長種の存在が明らかになった。 H^* および L^* は、それぞれポリマーの高分子量部および低分子量部を与えるため、このため生成ポリマーは二峰性の分子量分布を示す。このように、2種の独立した生長種の存在が、生長種の鎖長分布測定により直接的に確立された。

Synthesis of Living Cationic Poly(*N*-vinyl-carbazole) with Low Molecular Weight

東村敏延, 鄧雲祥, 沢本光男
Polym. J.
15, 385~388 (昭和58年)

N-ビニルカルバゾール(NVC)をヨウ素開始剤により、-78°Cで共通イオン塩($n\text{Bu}_4\text{NI}$)を含む塩化メチレン中で重合し、所定の低い分子量($\bar{M}_n = 10^3\sim 10^4$)と狭い分子量分布($\bar{M}_w/\bar{M}_n \sim 1.2$)をもつリビングカチオンポリマーを合成した。重合は、少量のモノマーを重合系に逐次加え、NVC濃度を常に低く(20~60 mM)保って行った($[n\text{Bu}_4\text{NI}] = 0.50\text{ mM}$; $[\text{I}_2]_0 = 1.0\text{ mM}$)。モノマー添加の各段階で重合は急速に定量的に進行し(5分以内に完結)、生成ポリマーの数平均分子量(\bar{M}_n)は加えたNVCの総量に比例して増加した。一方、同様な重合を共通イオン塩を含まない塩化メチレン中で行うと、リビングポリマーは得られず、生成物の \bar{M}_n はモノマー添加を繰り返すと逆に減少した。また、塩の存在下においても、より高温(-30, -15°C)での重合ではリビングポリマーは生成しなかった。

C3 Cyclopolymerization VI. Direct Observation of the Propagating Species in the Cationic Polymerization of 1, 3-Bis(β -vinylphenyl)propane in 1, 2-Dichloroethane

西村 淳, 石田良昭, 山下晋三,
長谷川和彦, 沢本光男, 東村敏延
Polym. J.
15, 303~307 (昭和58年)

1, 3-ビス(β -ビニルフェニル)プロパン(I)および1, 2-ビス(β -ビニルフェニル)エタン(II)を1, 2-ジクロロエタン中でトリフルオロメタンスルホン酸により重合し、生成するカチオン生長種をストップドロー分光法により研究した。モノマーIから生じたカチオン種は360 nmに吸収を示したが、この吸収位置はモノマーII(345 nm)および β -メチルスチレン(332 nm)のカチオン種の吸収位置より長波長側にあった。この吸収の移動は、カチオン中心が隣接する末端スチリル基との分子内相互作用により安定化されているためと考えられる。分子軌道計算もこのような分子内安定化の可能性を示した。さらに、末端スチリル基との相互作用によって、1, 3-ビス(β -ビニルフェニル)プロパンの環化重合が起こりやすくなると結論した。

Selective Synthesis of Isobutene Trimers and Hexamers with Oxo Acid Catalysts

東村敏延, 三好徳弘, 長谷川洋
J. Appl. Polym. Sci.
28, 241 ~ 251 (昭和58年)

イソブテン(IB)とその 2 量体(IB_2)を CF_3SO_3H を触媒に用い, 無極性溶媒中, $0^\circ C$ で反応することにより, イソブテンの 3 量体(IB_3)を高収率で得ることに成功した。反応はまず IB が消費され, 当量以上の IB_2 存在下では 2 量体の増加なしに, 選択的に 3 量化した。 IB が完全に消費されると, 次に IB_2 同士が反応し, 4 量体(IB_4)が生成することがわかった。生成物の構造は, ^{13}C -NMR 測定の結果 t -ブチルカチオン(IB^+)が 2 量体(2,4,4-トリメチル-1-ペンテン; IB_2)へ付加した形であり, IB^+ の異性化した 2 量体(2,4,4-トリメチル-2-ペンテン)への付加あるいは, IB_2^+ の IB への付加は起こっていないことがわかった。さらに IB_3 を CF_3SO_3H を触媒に用いて同様の条件(無極性溶媒中, $0 \sim -25^\circ C$)で反応すると高収率で IB_5 , IB_6 , および IB_7 が得られた。これらの反応を, 触媒に $EtAlCl_2$ を用いて行うと, 高分子量オリゴマーが生成してしまい, その構造も中間体カチオンのクラッキングのため複雑になることがわかった。

Effect of Methyl Substitution on Microbial Degradation of Linear Styrene Dimers by Two Soil Bacteria

東村敏延, 沢本光男, 日座たえ
唐岩正人, 土井明夫, 鈴木智雄
Appl. Environ. Microbiol.
46, 386 ~ 391 (昭和58年)

スチレンと o -, m -, または p -メチルスチレンとから合成した鎖状(共) 2 量体(I - IV)10種の微生物分解を 2 種の土壌菌(アルカリゲネス 559 株およびショードモナス 419 株)を用いて検討した。2 種の菌はともにスチレンホモ 2 量体 I およびスチレン-メチルスチレン共 2 量体 II, III のすべてを分解したが, メチルスチレンのホモ 2 量体 IV は分解しなかった。スチレンと o -または m -メチルスチレンの共 2 量体の分解速度は, 共 2 量体の構造と用いた菌の種類の両者により変化した。すなわち, アルカリゲネス 559 株は II より III を速く分解したが, シュードモナス 419 株を用いると逆に II がより速く分解した。また, アルカリゲネス 菌による分解では, 共 2 量体の分解速度はスチレン 2 量体 I が共存する場合の方が共存しない場合より大きいのに対し, シュードモナス菌による分解では, そのようなスチレ

ン 2 量体の影響は認められなかった。

Gas Permeability of Polyacetylenes with Bulky Substituents

東村敏延, 増田俊夫, 岡田宗久
Polymer Bull.
10, 114 ~ 117 (昭和58年)

酸素富化膜としての新材料を求めて, かさ高い置換基をもつアセチレン[2-オクチン(1), 2-デシン(2), t -ブチルアセチレン(3), 1-フェニル-1-プロピン(4), 1-クロロ-2-フェニルアセチレン(5)]の高重合体を合成し, $25^\circ C$ におけるそれらの酸素(P_{O_2}), 窒素(P_{N_2}), 二酸化炭素(P_{CO_2})に対する透過係数を測定した。脂肪族アセチレン(1-3)のポリマー膜は高い酸素透過性を示した。特にポリ(3)は $10^{-8} [cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot mmHg]$ のオーダーで大きな P_{O_2} 値を示し, 酸素に対する透過選択性もかなり高い値であった($P_{O_2}/P_{N_2} = \sim 3$)。芳香族アセチレン(4, 5)のポリマーはより小さい酸素透過性を示し, P_{O_2} は 10^{-10} のオーダーでポリスチレンのそれよりやや大きい値であった。

Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] : A New High Polymer Synthesized with Transition-Metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability

増田俊夫, 磯部英二, 東村敏延, 高田耕一
J. Am. Chem. Soc.
105, 7473 ~ 7474 (昭和58年)

5 族遷移金属であるニオブ(Nb), タンタル(Ta)の塩化物および臭化物を触媒として, ケイ素を含有する二置換アセチレンである 1-(トリメチルシリル)-1-プロピンから分子量が $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ に達するポリマーが, ほぼ定量的に得られた。生成ポリマーは白色の固体で, トルエンなど極性の低い溶媒に完全に可溶であり, 空気中, 室温で長期間安定であった。また, このポリマーから作製したフィルムは気体透過性にすぐれ, 酸素透過係数は $60 \times 10^{-8} \sim 80 \times 10^{-8} [cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot S \cdot cmHg]$ で, 今まで最も高い値を示すことが知られているポリジメチルシロキサンの約 10 倍の値であった。このように, 剛直なポリマーが高い気体透過性を示したこと是非常に興味深い。

Polymerization of 6-Bromo-1-hexyne and 1,6-Dibromo-1-hexyne

川崎雅昭, 増田俊夫, 東村敏延
Polymer J.
15, 767~770 (昭和58年)

MoおよびWによる6-ブロモ-1-ヘキシン, 1,6-ジブロモ-1-ヘキシンの重合を検討した。6-ブロモ-1-ヘキシンがWCl₆で収率よく重合したのに対して, 1,6-ジブロモ-1-ヘキシンはMoCl₅によって収率よくポリマーを生成した。ポリ(6-ブロモ-1-ヘキシン) (\bar{M}_n 5,000~10,000)は、空気中で安定な淡褐色ゴム状ポリマーであった。またポリ(1,6-ジブロモ-1-ヘキシン) (\bar{M}_n 10,000~25,000)は、空気中で安定な淡褐色粉末状ポリマーであった(軟化点 183~192°C, 電気伝導度 $6 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。これら二つのポリマーは、芳香族およびハロゲン化炭化水素に可溶である。またこれら臭素を含むポリマーからメンショウトキン反応によって、水溶性の共役ポリエンポリマーが生成した。

Cyclotrimerization and Polymerization of 1-Hexyne Catalyzed by Group 5, 6 Transition Metal Chlorides

増田俊夫, 鄧雲祥, 東村敏延
Bull. Chem. Soc. Jpn.
56, 2798~2801 (昭和58年)

1-ヘキシンは、NbCl₅やTaCl₅によって選択的かつ定量的に環状3量化した。生成物は1,2,4-および1,3,5-トリブチルベンゼンの混合物であった。1,2,4と1,3,5異性体の生成比は、NbCl₅を用いた場合、約70:30~80:20であり、TaCl₅の場合、約55:45~70:30である。MoCl₅やWCl₆系の触媒を用いて1-ヘキシンの重合を行ったところ、メタノール不溶性のポリマーとメタノール可溶性の生成物が、ほぼ等しい割合で得られた。生成ポリマー(分子量3千~5千)は橙色の粘性物質であり、 $-\text{CH}=\text{C}(n\text{-Bu})_2-$ なる構造を有していた。また比較のために、チグラー触媒を用いて環状3量化や重合を行った。

Quasiliving Carbocationic Polymerization. VI. Quasiliving Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether

沢本光男, Joseph P. Kennedy, 東村敏延
J. Macromol. Sci. - Chem.
A 18, 1275~1291 (昭和58年)

p -ジクミルクロリド(p -DCC)/AgSbF₆開始剤系を用

いて塩化メチレン中、-70および-90°Cで、イソブチルビニルエーテル(IBVE)のQuasilivingカチオン重合に成功した。この重合では、十分にかくはんした開始剤溶液にモノマーをゆっくり、かつ連続的に加える方法を用いた。得られたポリマーの数平均分子量(\bar{M}_n)は添加したモノマーの総重量(W_{IBVE})に比例して増加し、一方開始剤初濃度([p -DCC]₀)に反比例し、リビング重合系に対する計算値($W_{IBVE}/[p\text{-DCC}]_0$)によく一致した。開始剤(p -DCC)1分子あたりに生成したポリマー鎖数は1に近く、反応の初期ではほぼ一定であった。生成ポリマーは狭い分子量分布を示し、 \bar{M}_w/\bar{M}_n は1.4~1.7の範囲にあった。塩化メチレン中、より高温(-30, -50°C)で同様に重合して得たポリマーの \bar{M}_n は W_{IBVE} に対しやはり増加したが W_{IBVE} には比例せず、一方、無極性溶媒(*n*-ヘプタン)中では \bar{M}_n は W_{IBVE} に対して全く増加しない(-50°C)。このように、極性溶媒中、低温で重合することがQuasiliving重合の最適条件であることが明らかとなった。

Quasiliving Carbocationic Polymerization. VII. Block Polymerization of α -Methylstyrene from Quasiliving Poly(isobutyl Vinyl Ether) Dication

沢本光男, Joseph P. Kennedy
J. Macromol. Sci. - Chem.
A 18, 1293~1300 (昭和58年)

二官能性Quasilivingポリ(イソブチルビニルエーテル)カチオンの両活性点から α -メチルスチレン(α MeSt)を重合し、イソブチルビニルエーテル(IBVE)との三元ブロックポリマー、ポリ(α MeSt-*b*-IBVE-*b*- α MeSt)を合成した。ポリ(IBVE)ジカチオンは二官能性開始剤系、 p -ジクミルクロリド/ AgSbF_6 を用いて塩化メチレン中、-90°Cで得た。ブロック重合生成物は、ポリ(IBVE)の良溶媒でポリ(α MeSt)の非溶媒である2-プロパノールにより分別した。不溶部は $\bar{M}_n = 30,500 \sim 69,100$ と出発物質のポリ(IBVE)($\bar{M}_n = 6,600 \sim 10,600$)よりはるかに高分子量であり、IBVE単位13~29重量%、 α MeSt単位87~71重量%を含んでいた。可溶部($\bar{M}_n = 7,300 \sim 11,600$)はIBVE単位約90重量%、 α MeSt単位約10重量%からなっていた。

Quasiliving Carbocationic Polymerization.
VIII. Quasiliving Polymerization of Methyl
Vinyl Ether and Its Blocking from Quasiliving
Poly(isobutyl Vinyl Ether) Dication

沢本光男, Joseph P. Kennedy
J. Macromol. Sci. - Chem.
A 18, 1301 ~ 1313 (昭和58年)

p-ジクミルクロリド(*p*-DCC)/AgSbF₆開始剤系を用い、モノマーを重合溶液にゆっくり連続的に加える方法により、メチルビニルエーテル(MVE)のQuasilivingカチオン重合に成功した。この重合には、極性溶媒(CH₂Cl₂)と低温(-70°C)が最適条件であり、この条件下では、生成ポリ(MVE)の数平均分子量(\bar{M}_n)は添加したモノマーの総重量に比例して増大した。 \bar{M}_n はまた開始剤*p*-DCCの初濃度に反比例した。重合を無極性溶媒中(トルエン、-70°C)あるいは高温(-30°C, CH₂Cl₂中)で行うと、Quasiliving重合は進行しなかった。同様な方法(*p*-DCC/AgSbF₆開始剤、CH₂Cl₂溶媒、-70°C)で得たQuasilivingポリ(イソブチルビニルエーテル)ジカチオンからMVEを重合させ、イソブチルビニルエーテル(IBVE)とMVEの新しいブロック共重合体を高収率(>93重量%)と高いブロック効率で合成した。この共重合体、ポリ(MVE-*b*-IBVE-*b*-MVE)，は $\bar{M}_n = 10,900 \sim 14,000$ (ポリ(IBVE)鎖の $\bar{M}_n = 6,200 \sim 9,000$)で、*n*-ヘプタンに可溶、水に不溶であり、室温でメタノールに溶解すると均一で白濁した溶液を与えた。

アミノ基または水酸基含有カルボン酸アルミニウム塩によるNBRの改質

山田英介, 稲垣慎二, 岡本 弘, 古川淳二
日本ゴム協会誌
56, 613 ~ 620 (昭和58年)

アミノ基あるいは水酸基を有するカルボン酸アルミニウム塩を、アミノ酸あるいはオキシ酸のナトリウム塩と塩化アルミニウムの水溶液中における反応から調製した。

得られた各種カルボン酸アルミニウム塩は、粒子径が1μm程度の粉体であり、カルボン酸置換数は2が主体であった。これらのアルミニウム塩のNBRに対する配合試験を行った。分散性は非常によく、配合加硫物の引張り物性を向上させることを認めた。補強効果は、水酸基よりもアミノ基のほうが、また脂肪族酸塩よりも芳香族酸塩のほうが優れていることがわかった。

これら配合加硫物の応力-ひずみ曲線をMooney-Rivlin式を用いて解析した結果、 c_1 項は配合量とともに増加し、

c_2 項はニトリル含有率が高いNBRで増加する傾向を示し、カルボン酸アルミニウム塩が、加硫ゴム中の一次的な結合および擬似的な結合の増加に関与し、これらの相乗効果によって物性を向上させるものと推察した。

ゴムの加硫機構に関するレオロジー的考察

古川淳二, 尾之内千夫, 稲垣慎二, 岡本 弘
日本ゴム協会誌
56, 422 ~ 426 (昭和58年)

振動式レオメータを用いて得られるゴムの加硫曲線、すなわちトルク T と時間 t の関係をレオロジー的に解釈するために加硫過程を分子論的に3段階に分けて考察し、新しい理論式を誘導した。

加硫初期は、ゴム分子鎖間の結合によって分枝した高分子量のゴム分子鎖が生成する過程とし、分子量が緩和時間に比例することから $1/T$ と t の間に直線関係が成立する式が得られた。加硫中期は、網目構造が形成する過程とし、 $\ln(1-T/T_\infty)$ と t の間に直線関係が成立する式が得られた。加硫終期は、網目構造内における加硫過程とし、ゴム分子鎖の衝突が架橋間分子量の3乗に比例することから T と t の対数プロットは傾き $1/4$ の直線関係が成立する式が得られた。

これらの理論式に基づいて代表的な加硫曲線を解析した結果、理論と実際との適合性を認めた。

膨潤状態下における加硫ゴムの応力-ひずみ挙動

稻垣慎二, 尾之内千夫, 岡本 弘, 古川淳二
日本ゴム協会誌
56, 225 ~ 231 (昭和58年)

加硫ゴムの応力-ひずみ挙動をベンゼン溶媒中で膨潤させた状態で測定し、これを先に提出したゴム弾性式とムーニー・リブリン式で解析した。膨潤度を増加させると両式的プロットから得られるパラメータ、 νkT , b , c_1 、および c_2 は減少した。また、 νkT と c_1 , b と c_2 はそれぞれ比例することを認めた。非平衡状態における網目鎖濃度 ν_t と平衡網目鎖濃度 ν_e を求め、パラメータとの関係を検討した。 b および c_2 は $(\nu_t - \nu_e)$ と比例することから、これらは二次網目に関するパラメータであることを認めた。一方、 νkT と c_1 は ν_t に比例することから、これらのパラメータは一次網目と平衡二次網目を含むものと考えられた。

加硫ゴムの応力-ひずみ挙動 に対する変形履歴の影響

稻垣慎二, 尾之内千夫, 岡本 弘, 古川淳二
日本ゴム協会誌
56, 97 ~ 102 (昭和58年)

伸長と収縮を繰り返すことによって変形履歴を与えた加硫ゴムの応力-ひずみ挙動を先に提出したゴム弾性式とムーニー・リブリン式で解析した。両式のプロットから得られるパラメータのうち, νkT と c_1 は変形履歴を与えることによって増加し, 逆に b と c_2 は減少した。これらのパラメータの変化率は変形回数および変形量が多いほど大きいことを認めた。また、変形履歴を与えた試料を一定時間放置すると未変形試料の各パラメータ値に徐々に近づくことを認めた。これらの結果から, b と c_2 は非弾性的要素, すなわち擬似網目に起因するパラメータであるものと推察した。

Alternating copolymerization of cyclopentene, cyclohexene or cyclopentadiene with acrylonitrile

J. Furukawa, E. Kobayashi and T. Wakui
Polymer J.
15, 435 ~ 441 (昭和58年)

エチルアルミニウムクロリド-遷移金属触媒を用いて, シクロペンテン, シクロヘキセンまたはシクロペンタジエンとアクリロニトリルとの交互共重合を行った。シクロペンテンの場合には, アクリロニトリルと等モルの EtAlCl_2 が存在すると交互共重合体が生成した。少量の $\text{Cr}(\text{acac})_3$ は重合反応を顕著に加速した。シクロヘキセンでは, ヘキサンなどの非極性溶媒中では交互共重合体が生成したが, シクロペンタジエンでは本実験条件下では交互共重合体の合成は困難であった。主として, Diels-Alder 付加物が生成した。

興味あることに, シクロペンテンとシクロヘキセンの系では, 重合溶媒のトルエンと環状オレフィンが反応し, Friedel-Crafts 型のアルキルトルエンが主生成物として得られた。しかも, トルエンの三置換アルキル誘導体がかなりの收率で得られた。本共重合のようなモノマーの組合せでは, 反応系に存在する微量の水によって, シクロアルキルカチオンが形成され, これによる Friedel-Crafts 反応が主として起こることが分かった。

The microstructure of butadiene unit in the copolymer of butadiene with styrene

E. Kobayashi, J. Furukawa,
M. Ochiai and T. Tsujimoto
Eur. Polymer J.
19, 871 ~ 875 (昭和58年)

ブタジエンとスチレンの共重合を行い, ^{13}C -NMR によって連鎖分布解析を行い, ジエン単位のシス制御機構について考察した。触媒として, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{benzoate})_2$ または $\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot \text{Et}_{1.5} \text{AlCl}_{1.5}$ を使用した。 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ では $r_{\text{BD}} = 9$, $r_{\text{St}} = 1$ で, 共重合体中のスチレン含有率が増加すると, それにつれてシス-1, 4 含有率が減少し, トランス-1, 4 含有率は増加した。 $\text{Ni}(\text{benzoate})_2$ でも同様な傾向がみとめられた。しかし, $\text{Co}(\text{acac})_3$ ではスチレン含有率が増加すると, それにつれてシス-1, 4 の含有率も増加し, 1, 2-含有率は減少した ($r_{\text{BD}} = 8$, $r_{\text{St}} = 0.5$).

^{13}C -NMR による連鎖の定量を行った結果, スチレン-ブタジエン diad F_{SB} ではシス:トランス:1, 2 の比は 45 : 31 : 24, F_{BB} ではその比が 91 : 6 : 3 と求められた。この結果は, 前末端位にブタジエン単位があると末端位のブタジエンはシスに開鎖されやすく, 前末端位にスチレン単位があると, 末端位のブタジエン単位のシス開鎖の可能性は顕著に低下することが分かった。前末端位にあるブタジエン単位が触媒に配位 (back-biting) しているようだ。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 41

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol. 41, 1984)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学繊維研究所 第41回講演集

昭和 59 年 9 月 29 日 印刷
昭和 59 年 10 月 4 日 発行

財団法人日本化学繊維研究所

編集兼発行者 沢田 敏男

発行所 財団 法人 日本化学繊維研究所

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 41
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 41)

October 1984