

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 42 集

昭和 60 年 10 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 42 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 42

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 42)

October 1985

昭和 60 年 10 月

財団法人 日本化学繊維研究所 講演集42集

〔第42回講演会：日時・昭和59年10月4日，場所・大阪科学技術センター〕

目 次

水ガラス誘導体の合成と応用.....	(1)
愛知工業大学工学部 応用化学教室	○稲垣慎二 山田英介 岡本弘 古川淳二
ポリエチレン単結晶の熱処理厚化過程.....	(11)
京都大学工学部 化学研究所	○河口昭義 市田俊彦 村上昌三 辻正樹 片山健一
高分子液晶の構造と諸性質.....	(29)
京都大学工学部 高分子化学教室 松江工業高等 専門学校	○浅田忠裕 小野木重治
セルロースの固体構造解析—CP/MAS ^{13}C NMR によるアプローチ.....	(41)
京都大学工学部 化学研究所	○堀井文敬 平井諒子 北丸竜三
光学活性ポリ(アリアルアラニン)の合成と分光学的性質に関する研究.....	(53)
京都大学工学部 高分子化学教室 京都大学医用高分子 研究センター	○江草俊 今西幸男 穴戸昌彦
荷電粒子の規則的溶液構造における動的挙動.....	(63)
京都大学工学部 高分子化学教室	伊勢典夫 ○大久保恒夫 松岡秀樹 伊藤研策 富山博史 道正伸 吉川幸宏
高分子準希薄溶液の X 線小角散乱によるスケーリング則の検討.....	(69)
京都大学工学部 高分子化学教室	○浜田文将 衣笠晋一 林久夫 中島章夫
導電性高分子修飾電極の機能化.....	(79)
京都大学工学部 分子工学教室 京都工芸繊維大学	○清水剛夫 彌田智一 福井謙一
高分子表面への L 細胞の付着.....	(87)
京都大学医用高分子 研究センター	○筏義人 玉田靖
HI/I ₂ 系開始剤によるカチオンリビング重合.....	(97)
京都大学工学部 高分子化学教室	○東村敏延 沢本光男
研究報告抄録.....	(113)

水ガラス誘導体の合成と応用

稲垣慎二*, 山田英介*, 奥平和教*
S. Inagaki E. Yamada K. Okudaira
岡本 弘*, 古川淳二*
H. Okamoto J. Furukawa

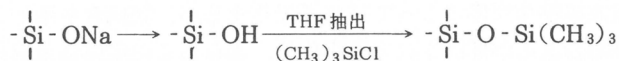
1. は じ め に

現在, シリコン油, ゴムおよび樹脂として使用されている一連のポリシロキサン, また, プラスチックやゴムの充填剤の表面改質試剤として用いられるシランカップリング剤, さらに有機合成化学上の特殊な試薬として用いられる多くの有機ケイ素化合物は, すべて酸化ケイ素の還元によって得られる金属ケイ素を出発原料として製造されている。この還元反応行程が容易でないために, シリコン系材料は優れた機能を有するとはいえ, コスト高であることが最大の欠点である。

一方, 酸化ケイ素に炭酸ナトリウムを加えて1400℃ぐらいで加熱熔融させるとケイ酸ナトリウムが得られ, これを加圧下, 150℃ぐらいの条件で水に溶解させると水ガラスが得られる。この水ガラスはシリカゲル製造の原料, グラウト材, および無機系接着剤や塗料として使用されている比較的安価な材料である。水ガラスを出発原料としてポリシロキサンを合成する試みは多く発表されており, 例えば, C. W. Lentz¹⁾はケイ酸ナトリウムを粉末にし, これをヘキサメチルジシロキサン, 塩酸およびイソプロパノールの混合溶液で処理することによってトリメチルシリル化ポリシロキサンを合成している。



また, 湖浜ら²⁾は水ガラスに酸を加えてケイ酸(シラノール)とし, これをテトラヒドロフラン, またはアセトンで抽出してシラノール溶液を調製した。これにトリメチルクロシランを加えて反応させ, 上記と同様のトリメチルシリル化物を得ている。



阿部ら³⁾も同様の反応を実施し, 生成ポリシロキサンの構造について詳細な検討を行っている。

我々も水ガラスを有機化し, その生成物の応用について検討しているが, これまでに水溶液中で不安定なシラノールを安定化する方法, および上記のLentz法によらないポリシロキサンの新しい合成方法などを見出した。本報告ではこれらの合成法について述べるとともに, 誘導体の応用検討結果について述べる。

2. 安定シラノール水溶液の調製

水ガラス溶液は強塩基性であって, これを中和するとシラノールが生成し, これはすみやかに縮合反応が進行し, 3次元化し, いわゆるシリカゲルが生成する。そこでまず, シラノール水溶液を

* 愛知工業大学工学部応用化学科

安定化する方法について検討した。水ガラス 3 号 (JIS K-1408, SiO_2 : 28~30%) を蒸留水で希釈し, 1 wt % の SiO_2 水溶液とし, これをカチオン交換樹脂を充填した塔に通してシラノール水溶液を得た。これにテトラブチルアンモニウムブロマイド (TBAB) を 1 wt % 添加し, 粘度の経時変化を 30°C で測定した。別に TBAB を添加しないシラノール水溶液の粘度も測定し, 測定結果を図 1 に

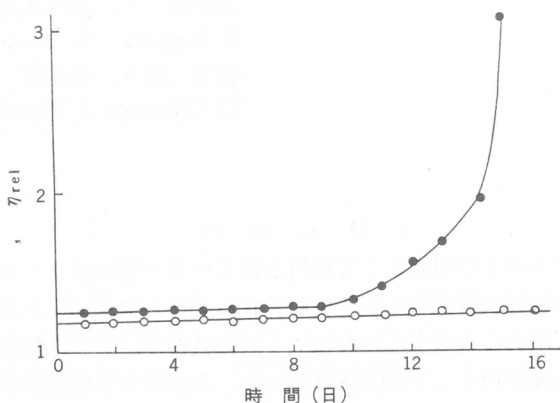
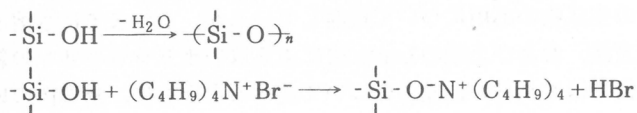


図 1 シラノール水溶液の粘度の経時変化
○: TBAB 1 wt % 添加系

示す。縦軸の η_{rel} は溶液と水の粘度比 ($\eta_{溶液}/\eta_{水}$) である。非常に希薄な水溶液であるが, シラノール水溶液の場合には 9 日ぐらいから η_{rel} が上昇し 14 日ぐらいでかなり高分子量化することが認められる。一方, TBAB を添加した場合には 30 日以上でも η_{rel} の上昇は認められず極めて安定であった。上記の TBAB を添加した水溶液 25 ml (SiO_2 : 0.25 g, TBAB: 0.25 g を含む) を分液ロートに入れ, クロロホルム 50 ml を添加して振とうした後, クロロホルム層を分取し, 塩化カルシウムで乾燥してから, クロロホルムを留去すると淡黄色油状物が 0.18 g 得られた。IR スペクトルの測定結果では TBAB と SiO_2 の吸収ピークが重なっていることが認められた。また, 熱重量分析を行った 900 °C における残分は 55.43 wt % であり, これは SiO_2 であるので, 44.57 % が TBAB および残存する水であると考えられる。

以上の結果から, シラノール水溶液は縮合反応によって高分子量化するが, TBAB を添加した場合にはシラノールとの反応によって縮合反応が抑制されて安定化し, さらにこの生成物は容易にクロロホルムによって抽出されることを認めた。



3. 水ガラスの直接有機化反応

先に述べたようにこれまでの水ガラスの有機化反応は水ガラスからシラノールを調製し, これをトリメチルシリル化する方法である。我々は前節の結果に基づき, 水ガラスを一段的に有機化する方法を検討した。

水ガラスを蒸留水で希釈して 9 wt % (SiO_2 換算) 溶液とし, この 100 ml を温度計, カクハン機,

還流冷却器，窒素導入管を備えた四ツ口フラスコに入れた。これにトリブチル錫クロライド，10ml，TBAB，0.5g，クロロホルム，200mlを加えて，カクハンしながら50℃で5時間反応させた。終了後，クロロホルム層を分取し，水洗することによってTBABを除去した。塩化カルシウムで脱水した後，クロロホルムを留去し，さらに80℃，2mmHgで未反応分を留去すると3.07gの淡黄色高粘性液体が得られた。生成物は水に不溶で，ベンゼン，トルエン，および四塩化炭素に可溶であり，ベンゼンを溶媒とする蒸気圧法によって測定した分子量は943であった。図2に生成物のIRスペクトルを示す。3400～3500cm⁻¹に-OH，1200～1300cm⁻¹にSi-O-SiまたはSi-O-Snの吸収があり，さらにブチル基に起因する吸収が認められる。反応条件を変化させた場合と，トリメチルクロロシラン，トリフェニルクロロ錫と水ガラスの反応結果をまとめて表1に示す。この反応は不均一反応で

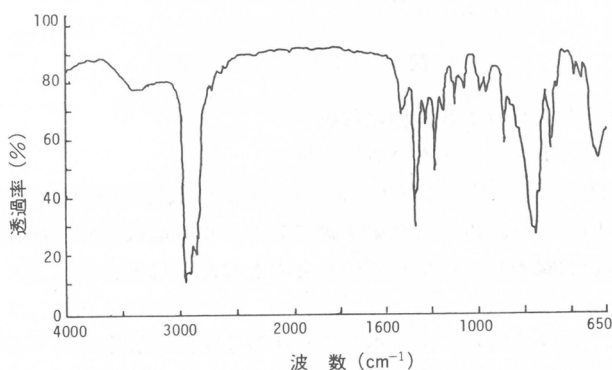


図2 水ガラスとトリブチルクロロ錫の反応生成物の赤外吸収スペクトル

表1 水ガラス誘導体の調製

R ₃ MC1	添加量(ml)	TBAB*(g)	NaOH(g)	反応時間(hr)	温度(℃)	収量(g)
(CH ₃) ₃ SiCl	5	0.3	—	10	20	0.032
	5	0.5	2.0	18	50	0.092
(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	10	0.5	—	5	50	3.068
	10	1.2	1.5	14	50	5.825
(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	1 g	0.5	1.0	10	50	0.078
	1 g	1.0	2.0	24	50	0.123

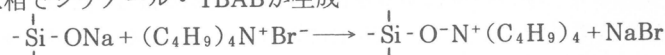
* TBAB：テトラブチルアンモニウムブロマイド

あり，水相とクロロホルム相の接触面積を増加させるために，カクハン効率を増加させる必要がある。表1から，水相のpHを水酸化ナトリウムを添加することによって上昇させたり，高温にすることによって収量が増加することが認められた。トリブチルクロロ錫と水ガラスの生成物の灰分は44%であり，このうち錫が12.7%含まれていることが認められた。

以上の水ガラスの直接有機化反応は図3に示したモデルによればつぎのように進行するものと考えられる。

1) TBABが水相に移動

2) 水相でシラノール・TBABが生成



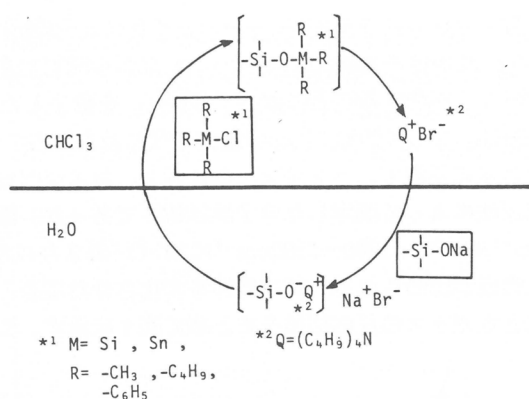


図3 反応スキーム

3) シラノール・TBABがクロロホルム相に移動

4) シラノール・TBABとトリブチルクロロ錫が反応



生成物はクロロホルム相に残り、再生した第4級アンモニウム塩は水相に移動して反応を繰り返す。結局TBABは相間移動触媒として作用しているものと考えられる。

4. シラノールによるポリオールとの3次元化反応

つぎに水ガラスから得られたシラノールと各種のポリオールとの反応によって安定なゲル状物質が生成することを認めたので、その結果について述べる。

シラノールは湖浜らの方法に準じて調製した。すなわち、水ガラスを4倍量の蒸留水で希釈し、これに1N塩酸を混合してpHを3~4とし、つぎに同量のテトラヒドロフラン(THF)を加えて室温で2時間カクハンした。食塩を過飽和になるまで添加すると2層に分離するので、THF層を分取し、無水硫酸ナトリウムを添加して一昼夜放置し、さらにモレキュラーシーブスによって乾燥し、シラノールのTHF溶液(Si-OH・THF)を得た。本法で調製したSi-OH・THFからTHFを留去し完全に乾燥させると4.5wt%のSiO₂が得られた。分子量400のポリオキシプロピレングリコール(PPG-400), 10mlに対して所定量のSi-OH・THFを混合し、カクハンしてから減圧下、室温でTHFを留去するとSi-OH・THF量によって高粘性液体からガラス状固体生成物が得られた。表2にPPG-400

表2 シラノール-PPGゲル

番 号	Si-OH・THF量(ml)	性 状
1	150	ガラス状固体
2	100	"
3	80	"
4	60	ゴム状固体
5	40	高粘稠液体
6	30	"

PPG量: 10ml

とSi-OH・THFの混合割合を変化させた場合の生成物の性状を示す。表2の番号2と5の生成物、およびPPG-400の熱重量分析の結果を図4に示す。700℃における残査はSiO₂であり、その重量

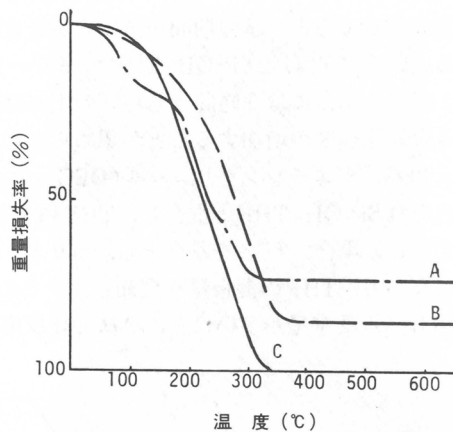
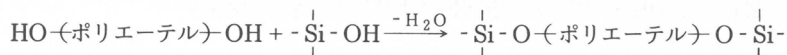


図4 Si-OHとPPGの反応生成物の熱重量分析
A: 番号2, B: 番号5, C: PPG

割合は番号2が28%, 番号5が15%であって, 混合したSi-OH・THF中のSiO₂量とほぼ対応している。番号2の生成物のIRスペクトルを測定した結果, SiO₂とPPG-400の吸収が重なっているだけであった。ガラス状生成物を粉碎し, メタノールを溶媒として48時間抽出を行ったがPPG-400は抽出されなかった。これらの結果から, 多官能のシラノールとPPG-400が縮合反応を行って, 3次元構造を有するゲルが生成するものと考えられる。



このようなゲル化反応の挙動を調べるための若干の実験を行った。ポリオールとしてトリエチレングリコール(TEG)を用い, Si-OH・THFと混合してから, THFを低温で減圧留去した後, 直ちにE型回転粘度計を用いて粘度の経時変化を調べた。TEG量を10mlとし, Si-OH・THF量を150~300mlまで変化させ, 50°Cで測定した結果を図5に示す。いずれの混合比においても誘導期間が

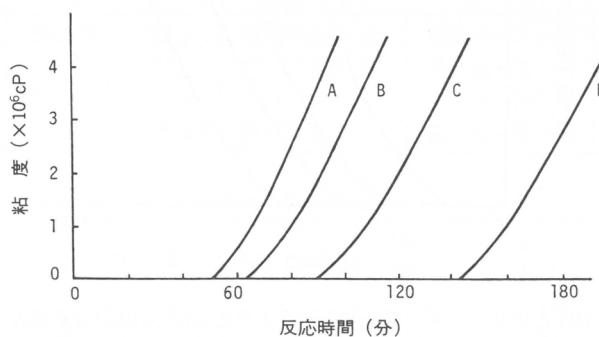


図5 Si-OHとTEG混合物の粘度と反応時間の関係(反応温度: 50°C)
Si-OH・THF量
A: 300 ml, B: 250 ml, C: 200 ml, D: 150 ml

存在しており、Si-OH・THF 量が増加すると、誘導期間が減少するとともに、粘度上昇曲線の傾きが大きくなることが認められる。図 6 に TEG と Si-OH・THF の量を一定とし、温度を変化させた場合の粘度 - 時間曲線を示す。30℃ の場合には 6 時間でも粘度の上昇は認められないが、高温になるほど誘導期間が短くなり、3 次元化速度が増加することが認められた。つぎに種々のポリオールを用いて同様の検討を行った。TEG、ジエチレングリコール(DEG)、エチレングリコール(EG)、およびグリセリン(G)を用い、それぞれ Si-OH・THF と混合し、THF 留去後の粘度の経時変化を 50℃ で測定した。結果を図 7 に示す。この場合、TEG を基準とし、ポリオール中の水酸基量に対するシラノール量が一定になるように Si-OH・THF の混合量を調節した。この結果、ポリオールの分子量が小さいほど、また、1 分子当りの水酸基量が多いほど、3 次元化反応が速いことが認められた。

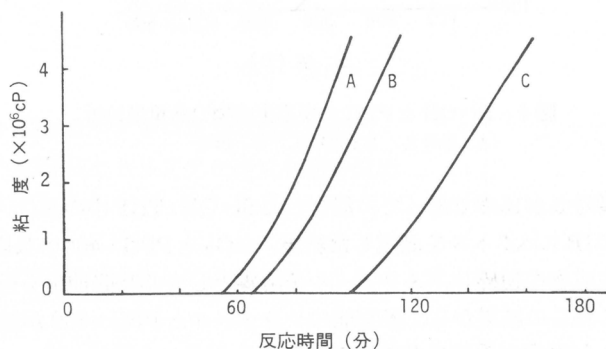


図 6 Si-OH と TEG との混合物の粘度と反応時間の関係
反応温度
A : 60°C, B : 50°C, C : 40°C

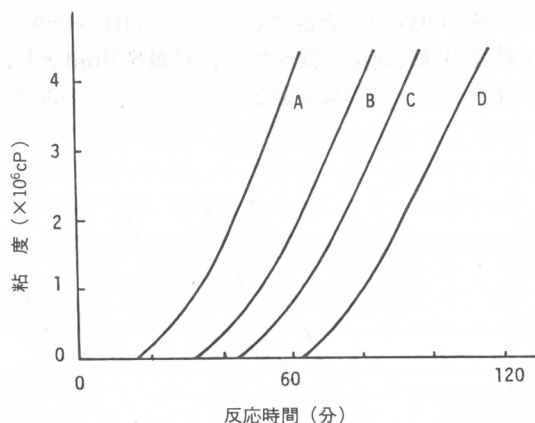


図 7 Si-OH とポリオールの混合物の粘度と反応時間の関係(反応温度：50℃)
A : グリセリン, B : エチレングリコール, C : ジエチレングリコール, D : トリエチレングリコール

さて、シラノールとグリセリンから得られるゲルは図 8 に示すように透明で非常に硬いガラス状固体である。また、X 線回折の結果から完全に無定形であることが認められた。一般に Si-O-C 結合は耐加水分解性に劣るものと予想されるが、グリセリン-シラノールゲルはかなり緻密なゲル構造をとっているため、空气中で長期間放置した場合でも安定であった。

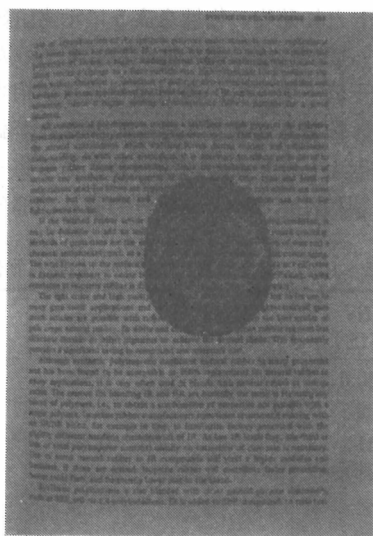


図8 Si-OH-Gゲルの写真

5. ゴム充填剤としての水ガラス誘導体の利用

水ガラス誘導体の応用研究として、とりあえずゴム用充填剤としての検討を行った。水ガラス誘導体として、シラノールとTBABおよびグリセリンとの反応生成物を用いた。いずれもSi-OH・THFとTBABまたはグリセリンを混合し、THFを留去してから、乾燥し固体のものは粉碎して200 mesh 通過分を使用した。水ガラス誘導体の合成条件および生成物の性状を表3に示す。ゴムとしてはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)とアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)を用い、その配合および加硫条件を表4に示す。

表3 水ガラス誘導体

Si-OH・THF	反 応 物	生成物の略号	性 状	SiO ₂ 含有率(%)
1.4 l	TBAB 120 g	Si-TBAB-A	黄色ペースト状	36
1.4 l	" 80 g	Si-TBAB-B	黄 色 粉 末	46
1.8 l	グリセリン 50 ml	Si-G-A	白 色 粉 末	66
1.8 l	" 25 ml	Si-G-B	白 色 粉 末	79

表4 配合表(phr)

ゴ ム 種	NBR	SBR
	100	100
ステアリン酸	1.0	1.0
亜鉛華(#3)	5.0	5.0
促進剤 TMTM	—	0.5
MBTB	0.5	1.2
硫 黄	1.0	2.0
加 硫 条 件		
時 間(分)	20~60	20~60
温 度(℃)	170	160

NBRにSi-Gを5～40phr配合した加硫物の物性を表5に示す。Si-Gは市販のシリカ系充填剤と比較すると混練操作が容易であってゴムとの親和性が良好であった。Si-G-Aの場合はコントロールと比較するとモジュラスは若干低下するものの引張り強さが相当大きくなり、中には2倍以上の値を示すものが見られる。また、伸びもかなり大きくなることが認められる。Si-G-B配合物はコントロールと比較すると物性が向上しているが、Si-G-Aより劣っている。これはSiO₂量が多く有機成分が少ないため、ゴムとの親和性がSi-G-Aよりも劣り、部分的に不均一分散していること

表5 Si-G配合NBR加硫物の引張り物性

配 合 量 (phr)		H_s (JIS)	M_{100} (MPa)	M_{300} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
コントロール	0	40.0	0.66	0.82	1.42	809
	5	39.7	0.60	0.73	1.67	950
	10	41.5	0.61	0.73	2.37	995
	20	41.9	0.53	0.64	2.76	1090
	40	43.4	0.46	0.59	3.03	1095
A	5	37.0	0.65	0.81	1.46	920
	10	39.1	0.59	0.71	1.69	1038
	20	37.0	0.52	0.64	1.72	1060
	40	37.0	0.39	0.47	1.43	1169

表6 Si-TBAB配合SBR加硫物の引張り物性

配 合 量 (phr)	加 硫 時 間 (分)	H_s (JIS)	M_{100} (MPa)	M_{300} (MPa)	T_B (MPa)	E_B (%)
コントロール	0	20	40	1.24	—	154
		30	45	1.27	—	190
		40	47	1.29	—	180
A	2	20	47	1.45	—	236
		30	43	1.37	—	232
		40	44	1.34	—	237
A	5	20	52	1.24	2.30	302
		30	50	1.12	2.29	327
		40	52	1.23	2.16	319
A	30	40	39	0.68	1.29	913
B	2	20	51	1.43	—	243
		30	49	1.27	2.10	390
		40	51	1.27	2.03	354
B	5	20	51	1.20	2.04	416
		30	50	1.39	—	235
		40	51	1.40	—	278
B	30	40	34	0.55	0.81	786

によるものと思われる。一般にNBRの加工に際しては加工油、または可塑剤が添加されている。本研究で用いたSi-Gは加工性を向上させる可塑剤としての作用と強度を増加させる補強剤としての作用を示すことが認められた。

SBRにSi-TBABを配合した加硫物の物性を表6に示す。配合量が2 phr や 5 phr といった低配合量において、加工性が大幅に向上するとともに、引張り強さおよび伸びが向上することが認められた。Si-TBABを30phr 配合しても配合量に比例した物性値は得られなかった。このような低配合量においては一般の充填剤では補強作用は大きくないと考えられ、また、モジュラスが向上していることから、Si-TBABはSBRの架橋反応に関与しているものと考えられる。

6. ま と め

以上のように水ガラスの有機化反応と生成物の応用について検討した結果、極めて定性的ではあるが、つぎのような諸事実を認めた。

1) 水ガラスから得られるシラノール水溶液を安定化するためにはTBABのような第4級アンモニウム塩が有効であった。また、シラノールとTBABの付加物がクロロホルムによって抽出されることを認めた。

2) 水ガラスとトリアルキル金属ハロゲン化物の直接反応においてTBABは有効な相間移動触媒として作用することを見出した。

3) シラノールによってポリオールが3次元化反応を行うことを見出した。とくにシラノールとグリセリンからは透明で安定なガラス状物質が得られた。

4) シラノール-TBAB およびシラノール-グリセリン反応生成物はゴム用の補強剤、可塑剤、架橋剤として作用することを見出した。

文 献

- 1) C. W. Lentz, *In. Org. Chem.*, **3**, 574 (1964).
- 2) S. Kohama, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **18**, 2357 (1980).
- 3) Y. Abe, *J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed.*, **20**, 205 (1982).

(1985年7月5日受理)

ポリエチレン単結晶の熱処理厚化過程

市田俊彦*, 村上昌三*, 辻 正樹*, 片山健一*, 河口昭義*

T. Ichida S. Murakami M. Tsuji K. Katayama A. Kawaguchi

1. 緒 言

ポリエチレンを希薄溶液から析出させると、図1に示したような菱形の板状(ラメラ)晶が形成される。長い分子鎖はそのラメラ表面に垂直で、表面で“おりたたまれる”ことによって結晶に組み込まれることが発見されたのは1957年のことである¹⁾。1960年には、ラメラ晶の析出温度より高い温度で熱処理したときに、ラメラ晶は分子鎖の方向に厚くなる、すなわち厚化することが報告された²⁾。これらの発見があって以来、おりたたまれた分子鎖からなるラメラ晶の形成過程、また、それらの厚化現象を究明するために、多くの研究者により多大な努力が払われてきた。そして、ぼう大な量の理論的、実験的な研究成果が報告された³⁾。

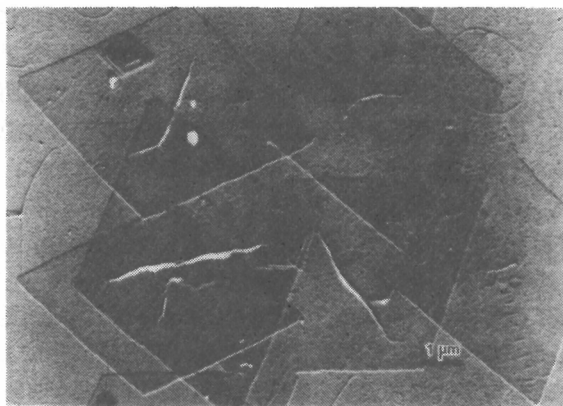


図1 ポリエチレンを80.5℃でパラキシンの0.05wt%溶液から析出させてできた単結晶の電子顕微鏡写真

今日では、ラメラ晶は、その厚さが結晶化の速度によって定まるため⁴⁾、熱力学的には準安定な状態にあり、したがって結晶化温度以上の温度で熱処理したとき、安定化に向かって厚化すると考えられている。ラメラの厚化は、熱処理時間の対数に比例して大きくなる実験事実、すなわち $\log t$ 測を Hirai らははじめて見出し、それについて理論的にも明らかにした⁵⁾。彼らは、まずはじめに厚化核が形成され、それが、分子鎖に沿ってセグメントが拡散する機構(sliding diffusion)によって生長すると考えた。Peterlin は、彼らとは異なる機構 collective jump の考えのもとに、ラメラが $\log t$ 測に従って厚化することを理論的に明らかにした⁶⁾。この $\log t$ 測は実験的にも支持された⁷⁾。しかし、高温では、熱処理初期に急激な長周期の増加があり、それにつづくプラトーの出現など、この法則では説明できない現象も見出された⁸⁾。電子顕微鏡を用いて、熱処理したラメラの形態を観察

* 京都大学化学研究所

し、その形態の変化から高温での熱処理ではラメラの融解-再結晶化の過程が介在することが示された⁹⁾。このように、上述の分子鎖の拡散による機構のほかに、融解とそれにつづく再結晶化の機構が、厚化の過程には含まれていることがすでに示唆されている^{8~10)}。ラメラの厚化は本質的には不可逆な過程である。1973年に、Sanchezらは不可逆過程の熱力学の立場から厚化現象を理論的に取り扱い、これまでの説明では困難であったプラトーの出現することを明らかにした¹¹⁾。その後は、熱処理に伴うラメラの厚化の問題に、研究者の目がほとんど向けられなくなった。実験データの不足、また、この問題にアプローチするための研究手段に欠けていたことが、その主な原因であると思われる。

近年、技術革新に伴い、X線回折図を迅速に測定できる計量システム、位置感応形比例計数管(position sensitive proportional counter, 略してPSPC)が開発された。軌道放射光(Synchrotron Orbital Radiation, SOR)による強力なX線源が回折実験に利用できるようになった。これら二つを併用することによって、非常に短時間の内にX線回折図を得ることが可能となり、結晶化のような相転移現象も、そのX線回折図を短い時間間隔の時系列として得ることにより、構造の変化を動的に追跡する研究が盛んになってきている^{12~16)}。当然、厚化の問題も、この方法を用いて、熱処理初期の長周期の変化をX線的に迅速に追跡することにより、その解明に向かって努力が再び払われるようになった。Grubbら¹⁷⁾とわれわれ¹⁸⁾は時を同じくしてこの問題を研究し、同様な実験結果に到達した訳であるが、彼らはX線源としてSORを用いたのに対し、われわれは回転対陰極型の強力X線発生装置を用いた。SORに比して、われわれの用いた発生装置は性能において劣るが、本研究遂行のためには充分であったことを強調したい。さらに、得られた実験結果が、sliding diffusionによる厚化と融解-再結晶化の二つの機構を組み合わせることによって説明できることを、コンピューターシミュレーションによって明らかにした¹⁹⁾。しかし、まだ十分に説明できない問題も少なくなく、本稿では、これまでの実験、研究の結果の概要を述べるとともに、それらについて考察したい。

2. 実 験

ポリエチレン試料として未分別の直鎖状ポリエチレンSholex 6050(昭和電工KK製)を用いた。これを p -キシレンに溶かし、0.05wt%の希薄溶液をつくり、等温結晶化により単結晶を生成させた。この単結晶懸濁液を結晶化温度で等温滷過することにより配向単結晶マットを作製した。また、 p -キシレンの高温溶液を液体窒素に投入し、急冷することによってもポリエチレンを析出させた。このようにして、単結晶の層厚など構造の異なった4種類の単結晶マットを作成した。本報告でマットI、II、IIIと名付けた試料は、それぞれ85.5、80.5、75.5°Cで等温結晶化させた単結晶から作ったもので、マットIVは急冷析出物から作ったものである。

図2に実験装置の概要を示してある。X線小角散乱装置には、得られたデータの解析が容易にできるようにピンホールコリメータ系を採用した。径が0.3mmの第1、第2コリメータを305mm離して置き、試料ホルダーからPSPCプローブまでの距離は290mmに設定した。PSPCプローブの丁度前面に0.5mm幅の受光スリットを置いた。図2に挿入した写真は、その受光スリットとX線小角散乱図の位置関係を示す。以下に示すX線小角回折プロファイルはこのスリットに沿って測定されたものであり、回折装置の光学系から生ずるsmearingによるプロファイルの歪みは最小限に抑えられていることがわかる。この写真はまた単結晶ラメラが試料内でよく配向していることを示す。

図の測定システムはマイクロコンピューターで制御されており、実験は次のようにして行なわれた。一定の温度に保持した炉に単結晶マット試料を挿入する。その時点で、試料の温度を測定する

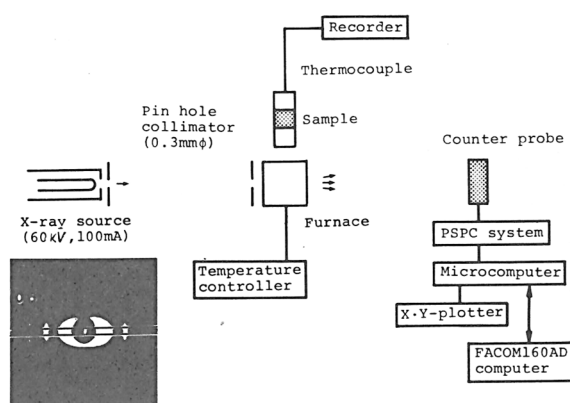


図2 実験装置の模式図

ための記録計が走り出し、同時にPSPC計数システムが散乱X線の強度測定を開始する。試料の温度が炉の温度と室温との温度差98%にまで達するのに、試料を炉に入れてから約35秒を要した。その時間は図5～図11に矢印で示してある。その後は徐々に昇温し、3分以内には平衡に達する。X線回折プロファイルの1回の測定時間は3秒まで短縮できた。この短い測定時間の時系列として、熱処理に伴うX線回折図の変化を測定し、得られたデータをフロッピーディスクに貯えた。集められたデータは、フロッピーディスクを媒体としてオフラインで大型コンピュータ(京都大学化学研究所に設置のFACOM160AD)に転送・処理された後に、X-Yプロッターに出力された。X線回折プロファイルはガウス関数とローレンツ関数がある分率で重ね合わせることによってよく近似され、それを基にして最小2乗法によって実測プロファイルの波形解析(データ処理)は行なわれた²⁰⁾。X線広角回折測定は、回折装置を小角用から広角用に換えただけで同様に行なわれた。

X線源としては、CuK α 線を用いた。小角散乱測定の場合には、散乱強度をできるだけせぐために入射X線の単色化を行わず、発生したX線をそのまま用いた。この場合、波長の違いによって回折プロファイルが異なることに基因する全回折プロファイルの歪みが問題となるところではあるが、本実験の散乱角度範囲内(1度以下)では、波長の違い(特にK α とK β)によって散乱プロファイルが重大な影響を受けるとは考えられない。X線発生装置として、理学電機KK製回転対陰極型発生装置RU-3Hを用い、60kV、100mAで運転した。

3. 実験結果

3.1 X線小角散乱プロファイルの熱処理による時間変化

図2のX線小角散乱図に見られるように、散乱プロファイルは、中心からの散漫な散乱と単結晶ラメラの厚さ(長周期に相当する)に対応するdiscreteな散乱からなっている。熱処理に伴う、このX線小角散乱プロファイルの時間経過の様子を、三つの典型的な例を挙げて図3に示した。図3aでは、試料を炉に入れると同時にdiscreteな散乱ピーク位置が小角度側に、その強度を増しながら急速に移動している。図3bでは、試料温度がほとんど平衡に達するまで、discreteな散乱の強度、ピーク位置ともに不変である。熱処理温度に近づくにつれてもとのdiscreteな散乱は弱くなり、より内側に新たにピークが出現し、それが時間とともに強くなっている。図3cでは、変化は非常にゆっくりと起こってはいるが、discreteな散乱のピーク位置は熱処理時間とともに連続的に小角度側に移っている。このように、熱処理に伴うX線小角散乱プロファイルの振舞いは、熱処理前の長周期と熱

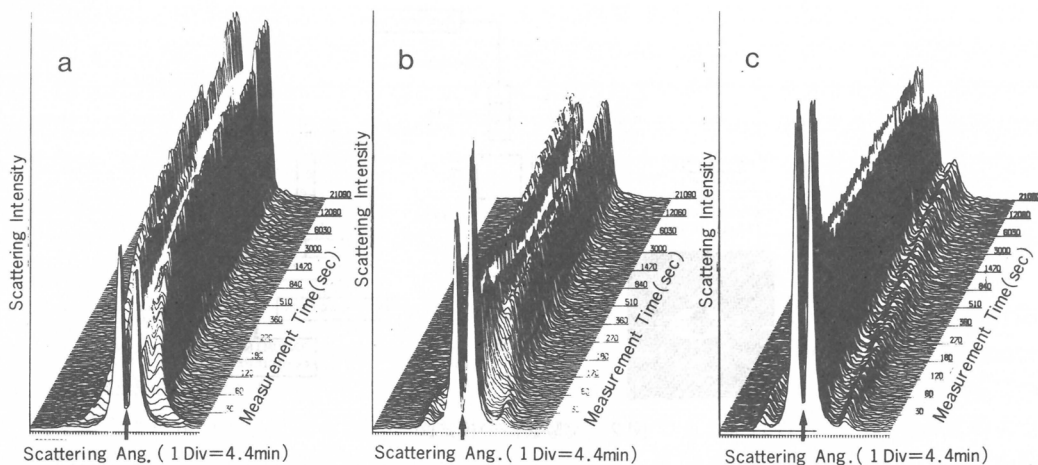


図3 測定時間3秒で測定された各種ポリエチレン単結晶マットのX線小角散乱プロファイルの時間変化
(a) マットIVの124°C, (b) マットIの124°C, そして(c) マットIIの118°Cでの測定結果を示す。図中の矢印は入射X線に対するストップパーの位置を示す。

処理温度に依存して異なっていることが理解できる。

熱処理が進むにつれて、ある熱処理時間で散漫散乱の強度は急激に減少する。この変化に呼応して同じ熱処理時間帯域で、discreteな散乱にも大きな変化が起きている。散漫散乱は試料中に存在する空隙によって生ずるのである。例えばらせん生長のような機構を通して、多数の単結晶ラメラが協同的に積み重なって一つのブロックを形成し、そのようなブロックの集合体が単結晶マットであると考えることができる。ブロック間に空隙が生まれるなどの要因のために、ブロック間ではX線の干渉が起こらなくなり、散漫な散乱となって観察されるのである。熱処理によって、この散漫散乱が弱くなることは試料中の空隙の減少を示し、単結晶ラメラの厚化はブロック内ばかりでなく、ブロック間に渡る大きな構造の変化を経て進むことが、定性的ではあるが理解できる。

3.2 長周期と積分半値幅

熱処理によって起こる単結晶マットの構造変化をより定量的に理解するために、X線小角散乱プロファイルの波形解析を行なった。その方法はすでに詳述しているので省略するが¹⁸⁾、図4に図3bの二、三のプロファイルの解析例を示してある。図4bは、測定開始後45秒経過したとき、すなわち丁度プロファイルに急激な変化が生じ始めたときのプロファイル解析の例である。図には、もとのdiscreteな散乱ピーク(I)に加えて、新しいピーク(II)が示してある。実測のプロファイルは、中心からの散漫散乱ともとのピークの2成分だけでは決して説明されず、これを完全に説明するためには新しいピーク(II)の導入を余儀なくされる。熱処理が進むにつれて、ピークIは消滅し、鋭いピークIIだけとなる(図4c)。このようにして、そのピーク位置から長周期を、形から積分半値幅を求めた。熱処理温度を変えて得た、各種試料の長周期と積分半値幅の熱処理時間依存性を図5、図6、図7にまとめた。ただし、長周期はピーク位置にブラッグの式をそのまま適用して得たものであり、また、積分半値幅には装置固有の広がり(instrumental broadening)に対する補正はされていない。

いろいろな温度でマットI、II、IVを熱処理したときの長周期の時間依存性を図5、図6、図7

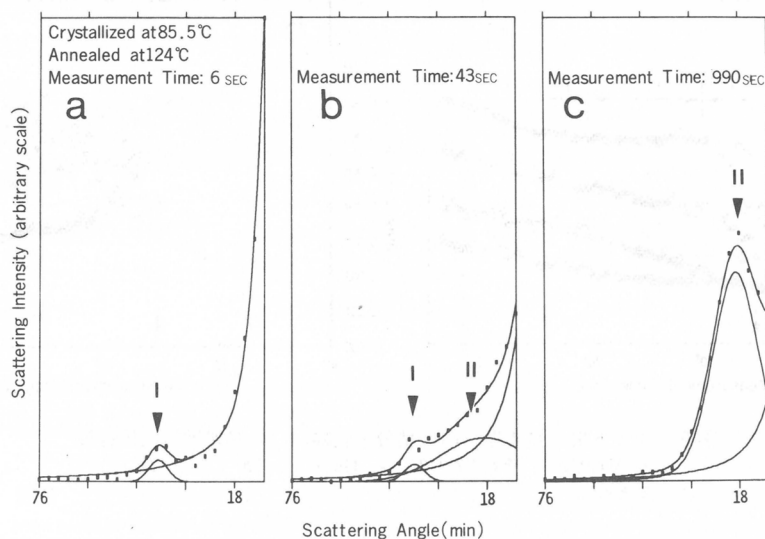


図4 マットIを124°Cで熱処理したときの(図3b)X線小角散乱プロファイルの解析例を示す。
測定時間はそれぞれ(a)6, (b)45, (c)990秒である。ピークI, IIは、それぞれもとのdiscreteな散乱と新しく生まれた散乱を示す。中心からの連続して減少している曲線は中心の散漫散乱を示す。

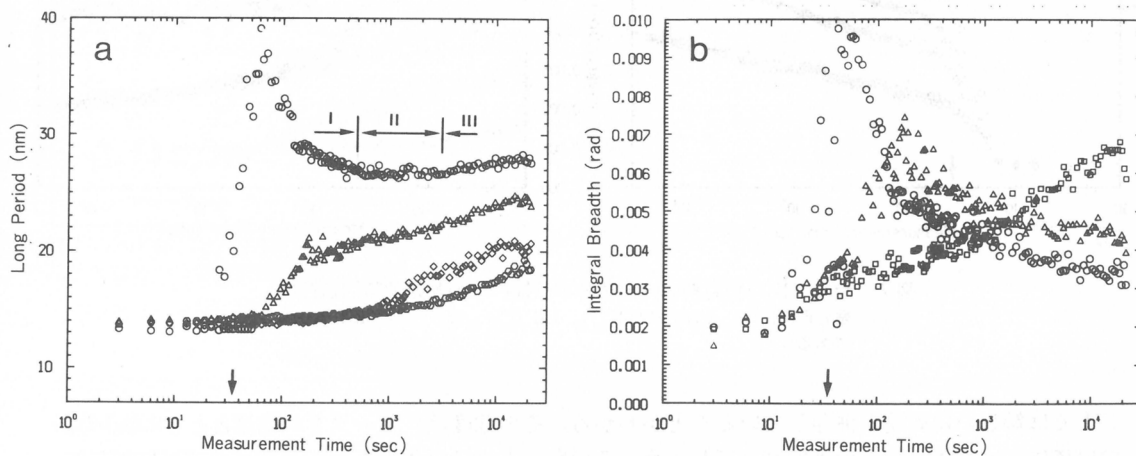


図5 マットIの長周期(a)と積分半値幅(b)の熱処理時間依存性
熱処理温度は、それぞれ118(○), 120(◇), 122(△), 124(□)°Cである。

のa図に示した。マットIを124°Cで熱処理したとき、長周期は、試料の温度がほとんど平衡に達するまで不変である。しかし、その後は新しく大きな長周期が出現し、それは一時的に時間とともに減少し、プラトーを経た後に再びゆっくりと増加する。ここで熱処理時間を、初期に大きな変化の起きる時間帯、プラトーの領域そして再び長周期が増加する時間帯の三つに分割し、それぞれをステージI, II, IIIと呼ぶことにする。上の経過を詳しく検討してみると、もとの長周期はステー

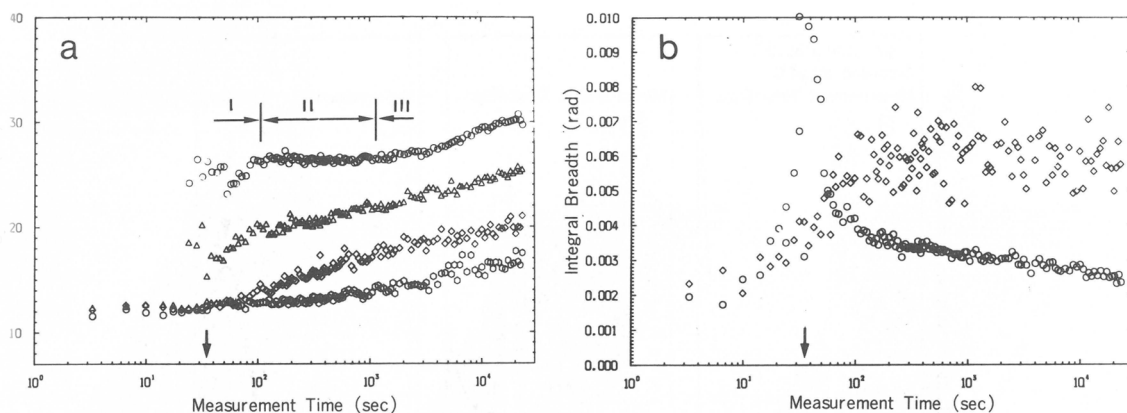


図6 マットⅢの長周期(a)と積分半値幅(b)の熱処理時間依存性
熱処理温度は、それぞれ112(○), 116 (◇), 120 (△), 124 (○)°C
である。

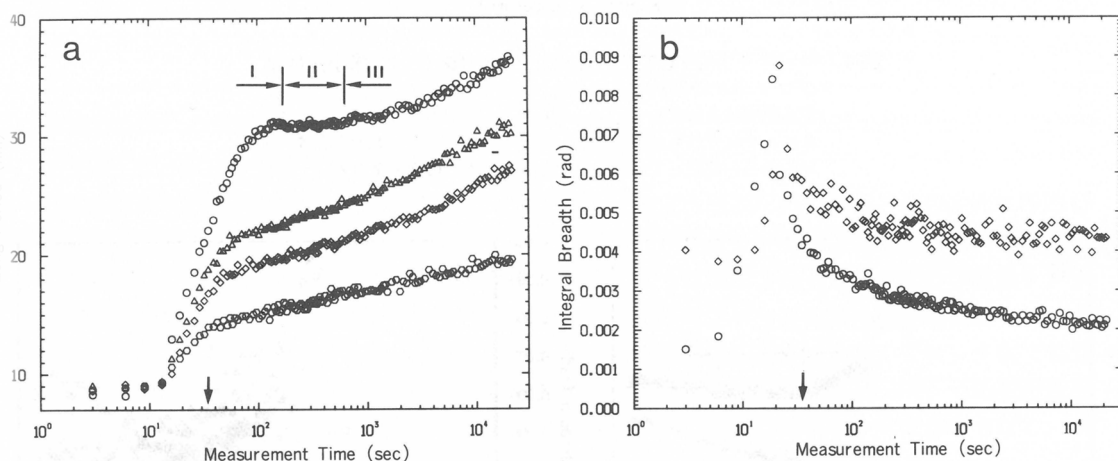


図7 マットⅣの長周期(a)と積分半値幅(b)の熱処理時間依存性
熱処理温度は、それぞれ112(○), 116 (◇), 120 (△), 124 (○)°C
である。

ジⅠでは新しい長周期と併存していることがわかる。その強度は、ピークⅡの発達とともに減少し、ついにはピークⅠそのものは消滅してしまう。その間、もとの長周期もわずかではあるが増加している。新しい長周期の熱処理初期の値そのものは、ピークⅡのプロフィールが散漫なため不確実ではあるが、それが時間とともに減少することは間違いない。もとの長周期が小さくなると、例えば、マットⅣでは熱処理挙動はかなり異なっている。ステージⅠでも一つの長周期のみが存在し、それが時間とともに増加し、ステージⅡを経てステージⅢへと移行する。低温での熱処理となると、ステージⅠでの長周期の飛躍的な増加がなくなり、ステージⅡとⅢの区別がもはやできなくなる。

Fischer は高温での短時間の熱処理では二つの長周期が存在することを報告している⁸⁾。大きい方の長周期はわれわれのものに相当するが、小さい方は熱処理前の値よりかなり大きくなっている。ここで、彼の観察は高温で熱処理された試料を急冷し、室温で行なわれた点を注意しておかなけれ

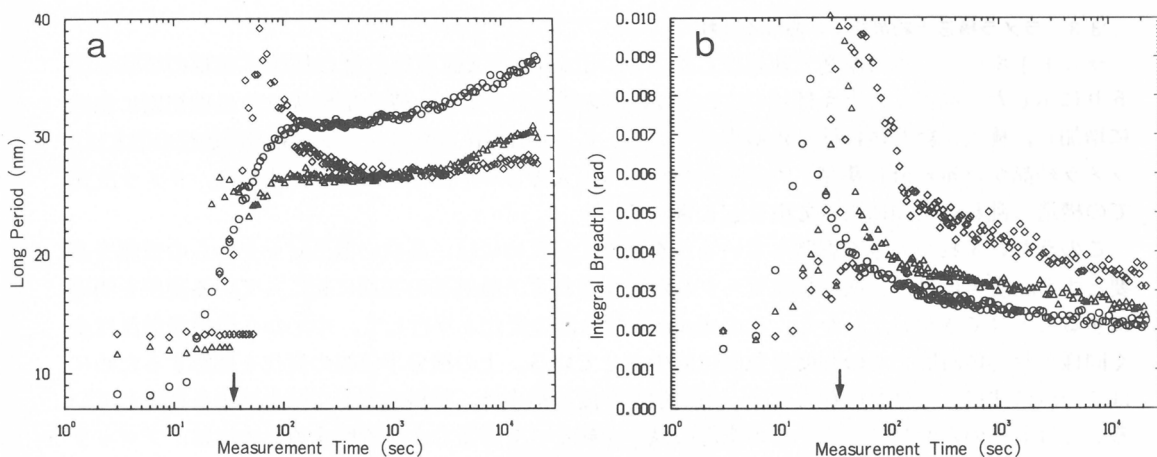


図8 124°Cで熱処理したときのマットI(◇), III(△), IV(○)の長周期(a)と積分半値幅(b)の熱処理時間依存性

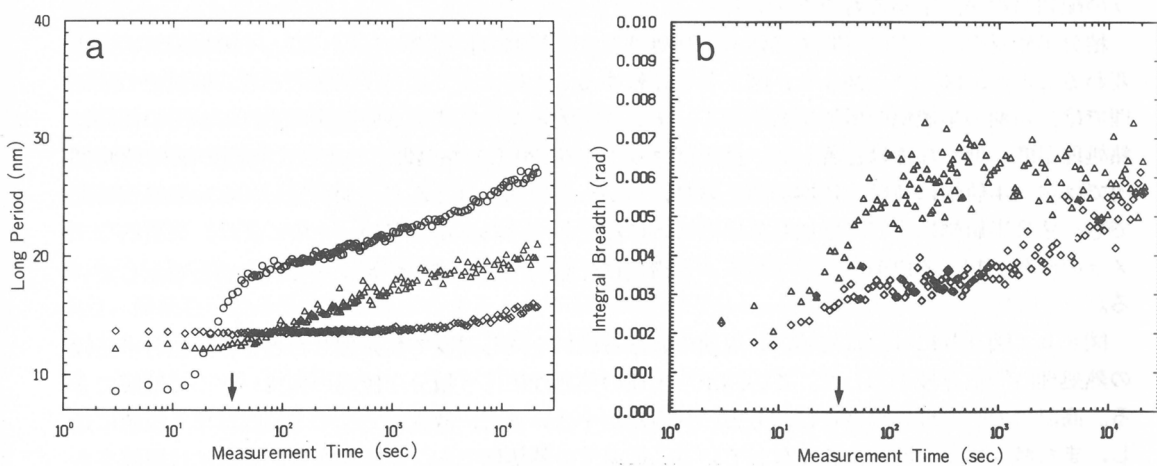


図9 116°Cで熱処理したときのマットI(◇), III(△), IV(○)の長周期(a)と積分半値幅(b)の熱処理時間依存性

ばならない。

初期の長周期の異なった試料を同じ温度で熱処理したときの結果を図8, 図9に示した。図5～図7を詳細に検討すれば、この図の結果は得られるのであるが、比較・検討を容易にするためにあえて示した。はじめの長周期が小さいほど、熱処理初期の長周期の増加が大きいことが図8 aからわかる。図9 aからは、低温での熱処理では、初期の長周期の小さい試料ほど長周期の増加速度が大きくなっていることがうかがえる。これらの結果はすでに報告されている実験事実^{8, 21)}ではあるが、従来と異なって *in situ* の測定で確認された点で、その意義は大きい。以上の測定をもとに、ポリエチレン単結晶の厚化の特徴を以下のようにまとめることができる。

- 1) 熱処理温度が高ければ高いほど、長周期の増加は著しい。
- 2) 同じ温度で熱処理すると、熱処理前の長周期が小さいほど長周期の増加速度は大きい。

3.3 ラメラ構造と結晶格子における乱れ

マット I をいろいろの温度で熱処理したときの discrete な X 線小角散乱の積分半値幅の挙動を図 5 b に示した。高温、たとえば 124°C での熱処理を考えてみよう。積分半値幅は熱処理初期に急激に増加し、極大を経た後に徐々に減少している。この discrete な散乱ピークの積分半値幅の増大は、ラメラ結晶が coherent に集積した領域(ブロック)の大きさが小さくなること、または、ラメラ次元での構造の乱れの増加によって引き起こされる。

このうちいずれが大きく影響しているかを判別するためには、高次の散乱ピークからの情報を必要とする。現実には、1 次の散乱ピークしか観測されず、熱処理の初期に起こっている現象を明確にすることはできない。しかし、この discrete な散乱の変化と平行して、中心からの散漫散乱は全く同様な熱処理時間でその強度を急激に減少させている。上の積分半値幅の変化を理解するためにはこの点に注目しなければならない。散漫散乱強度の減少は、試料内での空隙の減少を意味していることは前述のとおりである。この空隙の減少が起こっていることを説明するためには、ブロック間に跨る大規模な構造の変化を想定せざるを得ず、一時的ではあるがラメラ構造が大きく乱れることは間違いない。熱処理が進むと、積分半値幅は増々減少し、長時間の熱処理では、2 次の散乱ピークが観測されるまでに散乱ピークは鋭くなる。このことから推して、長時間熱処理によってラメラの配列の秩序が上がるものと思われる。

積分半値幅の熱処理の時間依存性も、熱処理温度と初期の長周期に依存して、その様相が大きく変わることが、図 5 b, 図 6 b, 図 7 b を比較することによって容易に理解できる。低温での熱処理では、初期の半値幅の増加量も小さく、そして極大となる時間も長時間側にずれる。その傾向は熱処理温度が低くなるほど著しい。例えばマット I を 120°C で熱処理したとき、実測の熱処理時間内では積分半値幅は連続的に増加しており、しかも長周期にほとんど増加が見られない熱処理時間でも、積分半値幅はすでに増加していることに注目しなければならない。このことは、実質的なラメラの厚化が起きる以前に、すでにラメラ構造に先駆的な再組織化が始まっていることを示している。

図 8 b, 図 9 b には、はじめの長周期の異なる試料を同じ温度で熱処理したときの、積分半値幅の熱処理時間依存性を示した。この図から上述の熱処理に伴う積分半値幅の振舞いがよく理解できる。高温での熱処理の場合には、もとの長周期が小さいほど、散乱ピークの半値幅は早く極値に達し、また減少する速度も大きくなっている。低温での熱処理でも、長周期が短い場合には極値をもつが、それに達する時間は高温の場合に比してずっと遅れている。大きな長周期の場合には連続的に増加しているだけである。しかし、この現象は、この温度ではまだ熱処理時間が足りないために、現実の観測時間の範囲内では極値は観測できなかったのかも知れない。今後、検討を要する問題である。

単結晶マット I と IV を 122°C で熱処理したとき、X 線広角回折の 200 反射の積分半値幅が熱処理時間とともに変化する様子を図 10 に示した。図にみるように、その時間依存性は、X 線小角散乱の結果と全く同様である。熱処理の初期に、丁度長周期が急激に増加する熱処理時間で、一度極大となりその後は時間とともに減少する。X 線広角回折の場合、回折の積分半値幅の増大は、格子歪みの増大あるいは結晶サイズの減少によって起こる。そのいずれが主要因となって積分半値幅の増加が起こっているかを知るためには、小角散乱の場合と同様で、高次反射からの情報を必要とする。現実の動的な実験では、200 反射の高次反射を測定することは難しく、積分半値幅の増加の原因を明確にすることはできない。これまでの静的な実験の結果から判断すると、長時間の熱処理においては時間とともに結晶サイズが大きくなる傾向がある²²⁾。また、熱処理によって結晶内に多くの転位が

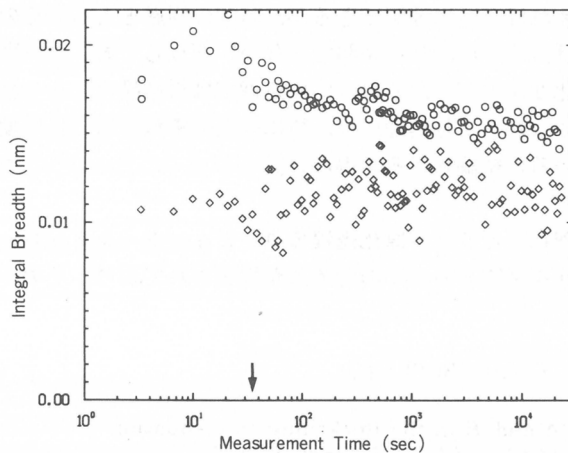


図10 マット I(◇)とIV(○)を122℃で熱処理したときの、X線広角回折の200反射の積分半値幅。マットIの値は0.005だけ下方にずらしてある。

発生することも知られている²³⁾。これらのことから推して、長時間の熱処理を別にすれば、熱処理初期には結晶格子も大きく乱れることが考えられ、積分半値幅の増加は結晶格子が大きく乱れたため起こったと考えるのが妥当であろう。

図11にX線広角回折の110反射の積分強度が熱処理に伴って変化する様子を示した。その強度は、熱処理初期に急激に減少し、時間とともに再び徐々に回復している。この挙動もやはり、熱処理温度およびはじめの長周期に大きく依存している。熱処理温度が高いほど、また、はじめの長周期が小さいほど、初期における強度の減少は著しい。強度の回復の速度は、はじめの長周期が小さい場合ほど大きくなっている。この傾向は、図8 a にみるように、長周期の増加の場合と軌を一にしており、熱処理による厚化の機構を考えるうえで非常に重要である。さて、より低温での熱処理の場合には、初期における反射強度の大きな減少は観察されるが、その後の熱処理の継続にもかかわらず、強度はほとんど不変である。熱処理初期の大きな反射強度の減少は、急激な温度上昇に伴う分

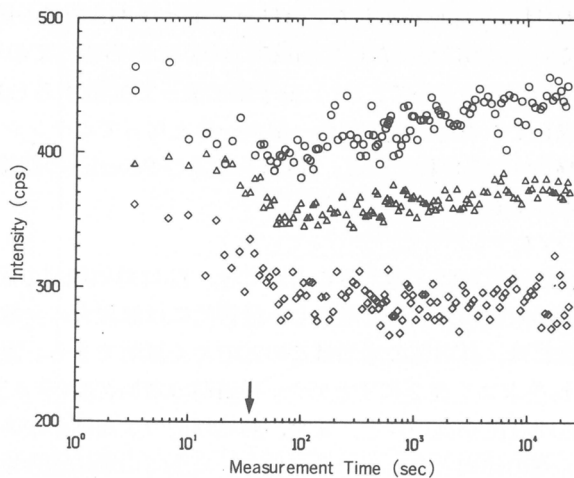


図11 マット I(◇)、III(△)、IV(○)を122℃で熱処理したときのX線広角回折の110反射の積分反射強度

子鎖の熱運動の増加を考えれば容易に理解できるが、時間の経過とともにその強度が回復することは、この熱運動の立場だけからでは決して説明できない。どうしても、熱処理の初期で結晶の一部が融解し、一時的に結晶化度が下がり、その後の熱処理では再結晶化により結晶化度が上がったことを考えざるを得ない。すなわち、熱処理過程、特に高温のそれでは、長周期の増加には融解-再結晶化の機構が関与していると結論せざるを得ない。

4. 熱処理によるラメラ厚化過程のコンピューターシミュレーション

これまで、ラメラの厚化を説明する多くの理論式が提案されており、その一般形は次式で表わされる。

$$\frac{dL}{dt} = A(M, L, T) \cdot \exp[-B(T) \cdot L] \quad (1)$$

表1 A and B in the thickening rate equation :
 $dL/dt = A(M, L, T) \cdot \exp[-B(T) \cdot L]$

	$A(M, L, T)$	$B(T)$
Hirai et al. ^{5) a)}	$\frac{4 d_0 k T}{h}$	$\frac{1}{kT} \left\{ \frac{4h \cdot S_0 (T_m^0 - T)}{T_m^0} + \frac{2 d_0 \sigma^2}{\sigma_e} \right\}$
Peterlin ⁶⁾	$A_0 \cdot \left(\frac{L}{M} \right)^2$ or $A_0 \cdot \left(\frac{L}{M} \right)^3$	$\frac{1}{kT} \left\{ \frac{E_m}{d_0} + \frac{2 d_0 \sigma^2}{\sigma_e} \right\}$
Sanchez et al. ¹¹⁾	$A_1(M) \cdot \frac{1 - (L/L^*)^{3/2}}{L}$	$\frac{1}{kT} \left\{ \frac{4h \cdot S_0 (T_m^0 - T)}{T_m^0} \right\}$

L =lamellar thickness, T =temperature, k =Boltzman constant, A_0 =constant, $A_1(M)$ =function of molecular weight M , L^* =equilibrium thickness, $4h$ =heat of fusion per unit volume, S_0 =cross sectional area of a polymer chain, d_0 =step height, σ_e =fold surface free energy per unit area, σ =side surface free energy per unit area, E_m =energy barrier between consecutive equilibrium positions of the monomer, T_m^0 =equilibrium melting temperature, h =Planck's constant.

a) modified as suggested by Weeks⁷⁾

表1にパラメータA, Bの具体的な形を示した。Aは分子量とラメラ結晶の層厚の関数となっており、温度には弱く依存している。Bは温度だけの関数である。これらすべての理論では、ラメラが厚化するための分子鎖の補給の方法として、(1) 分子鎖に沿って拡散する(sliding diffusion)機構⁵⁾、あるいは、結晶を構成している長い分子鎖の一部が一体となってポテンシャル障壁をジャンプする(collective jump)機構⁶⁾が仮定されている。HiraiらおよびPeterlinの理論に従えば、式(1)は容易に積分形で表わすことができ、

$$L_t = L_0 + A' \log(t/t_0 + 1) \quad (2)$$

となる。ここで、 t_0 は厚化の誘導期間と考えることができ、 L_0 は熱処理前の層厚である。この式は、ラメラの層厚は熱処理時間の対数に比例して増加し、最終的には無限大に発散することを示している。低温での熱処理の場合には、長周期の増加はこの式でよく説明できる。実験結果にこの式を適用して、パラメータ A' 、 t_0 を求めて表2にまとめた。長周期の増加速度(ラメラの厚化速度に相当する)の比例定数 A' は、熱処理温度が高いほど、また、熱処理前の長周期が小さいほど大きくなっているが、誘導期間 t_0 は全く逆の傾向となっている。他方、高温での熱処理の場合には、この理論ではプラトー領域の出現を説明できないことは一見してわかる。この理論でもって、全温度範囲にわたっての厚化の現象を説明することは不可能なのである。

表2 Parameters A' and t_0 of the thickening law $L_t = L_0 + A \log(t/t_0 + 1)$

1. Rate constant A' (nm)				
Temp.(°C)	112	114	116	118
mat I			(43.1)	(59.6)
II	(21.5)	33.3	38.9	44.0
III	22.7	23.7	27.4	
2. Induction time t_0 (sec)				
Temp.(°C)	112	114	116	118
mat I			1300	(14.0)
II	2143	560	253	170
III	236	44	23	

L_0 is 13.8, 13.0, 12.5 and 9.0 nm for mats I, II, III, and IV, respectively. Values in parentheses are uncertain, because the range for curve fitting is narrow.

得られたままの結晶の層厚(長周期に相当する)は速度論的に決まるものであるし、また、厚化は不可逆的な現象であることを考えると、熱処理によって層厚は熱力学的に平衡な状態に向かって厚化すると考えるのは当然なことである。Sanchezらは、その場合に結晶の自由エネルギーが最小となる平衡な有限の層厚 L^* (the equilibrium thickness of the coherently thickening volume) が存在することを想定した(上の理論では、それが無限大である場合に相当する)。熱処理の初期には厚化は L^* に向かって急激に進むが、 L^* に近づくにつれてその厚化速度は鈍化し、プラトーの出現となる。ここで、実測された長周期のプラトーの値が L^* に対応するものと仮定して、彼らの理論に従ってラメラの厚化の時間依存性を計算した。マットⅢの場合($L^*=28$ nm, $L_0=12.5$ nm)のシミュレーション例を図12に示した。

図は実測の長周期の増加の様子を非常によく再現していることがわかる。しかし、この例では、熱処理温度を10°Cだけ変化させたとき、 A の値は 10^3 倍も変えなければならず、このような大きな A の温度依存性は現実には考えられない。さらに、この計算では熱処理初期に観察される長周期のオーバーシュート(overshoot)は再現されない欠点をもっている。

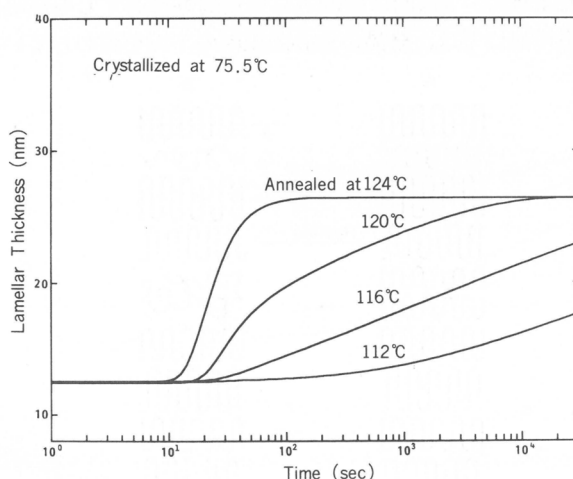


図12 マットⅢに対して、Sanchezらの式に従って計算した長周期の熱処理時間依存性

上述のように、単一の厚化の機構からだけでは、全温度範囲にわたってのラメラの厚化過程を説明することはできないことがわかった。式(2)の $\log t$ 測に従う厚化過程に、融解-再結晶化の機構を組み込むことにより、ラメラの厚化挙動のコンピューターシミュレーションを試みた。方法の詳細は文献¹⁹⁾に述べてあるので、ここではそのなかで重要な基本的な考え方を以下に示す。

(I) 起こるであろう実質のラメラの厚化は、Hirai らによって与えられた式に従って進むものとする。分子量の効果は無視する。計算に際しては、 $\sigma_e = 90 \text{ erg/cm}^2$ 、 $\sigma = 13.7 \text{ erg/cm}^2$ 、 $T_m^* = 414.6^\circ \text{K}$ 、 $S_0 = 0.183 \text{ nm}^2$ を用いた(表1参照)。

(II) このシミュレーションで重要な因子は融点である。厚さ L のラメラ結晶の融点 T_m は次式で表わされる²⁴⁾。

$$T_m = T_m^* (1 - 2 \sigma_e / 4hL) \quad (3)$$

ここで、 T_m^* は熱力学的平衡融点、 σ_e はラメラ結晶の折りたたみ表面の表面エネルギー、 $4h$ は融解のエンタルピーを表わす。実験結果のところでもみたように、長周期の増加は温度が急激に上昇している間、すなわち熱的に非平衡な状態でも起こっている。長周期が必ずしも結晶層厚に対応はしないが、この非等温領域でも厚化は進行し、ラメラが時々刻々厚くなっていることは容易に考えられる。昇温過程では、ラメラの厚化と試料温度の上昇の間に競合関係が生じるが、式(3)の関係を満たしたときに、そのラメラは融解するものと考ええる。すなわち、熱処理前のラメラの融点で融解するのではなく、融点は昇温の過程で常に高温側に移っている。このような前提のもとに以下のように考える。

1) $T < T_m$ の領域では、ラメラはsliding diffusionの機構、すなわち $\log t$ 測に従って厚化する。

2) $T = T_m$ でラメラ晶は融解する。しかし、その温度では、次のような頻度でもって L^* の厚さをもったラメラ結晶が再び形成されるものとする。

$$P(T) = K \cdot \exp[-4b\sigma_e T_m^* / 4hT(T_m^* - T)] \quad (4)$$

ここで K は定数、 b はポリエチレン結晶の生長面内での分子鎖セグメントの幅を示す。この式は、Hoffmann らによって誘導された⁴⁾、ポリエチレンが融液から結晶化するときの Regim I での生長速度であり、それをここで用いた。新しく生まれた厚さ L^* のラメラは、再びsliding diffusionの機構に従って厚化すると考える。

(III) しばしば注意したように、X線的に観測される長周期は必ずしも結晶層厚を意味しない。結晶、非晶を含んでいる系においては、結晶の重心間距離の平均を表わしている。ある熱処理時間

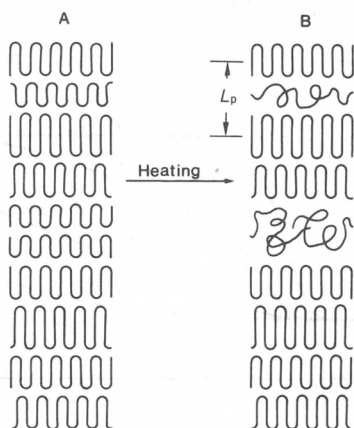


図13 いろいろの結晶厚のラメラが積層した構造(A)が、加熱時に融解する様子(B)をモデル的に示した。

t でのラメラの平均の厚さを L_t ，その時の体積結晶化度を χ とすると，長周期 L_p は

$$L_p = L_t / \chi \quad (5)$$

で算出される(図13参照)。

以上の前提のもとに，各種マットについて長周期の経時変化をコンピューターでシミュレーションし，その結果を図14に示した。図14のa，b，cはそれぞれ，図7，図6，図5のa図に対応し

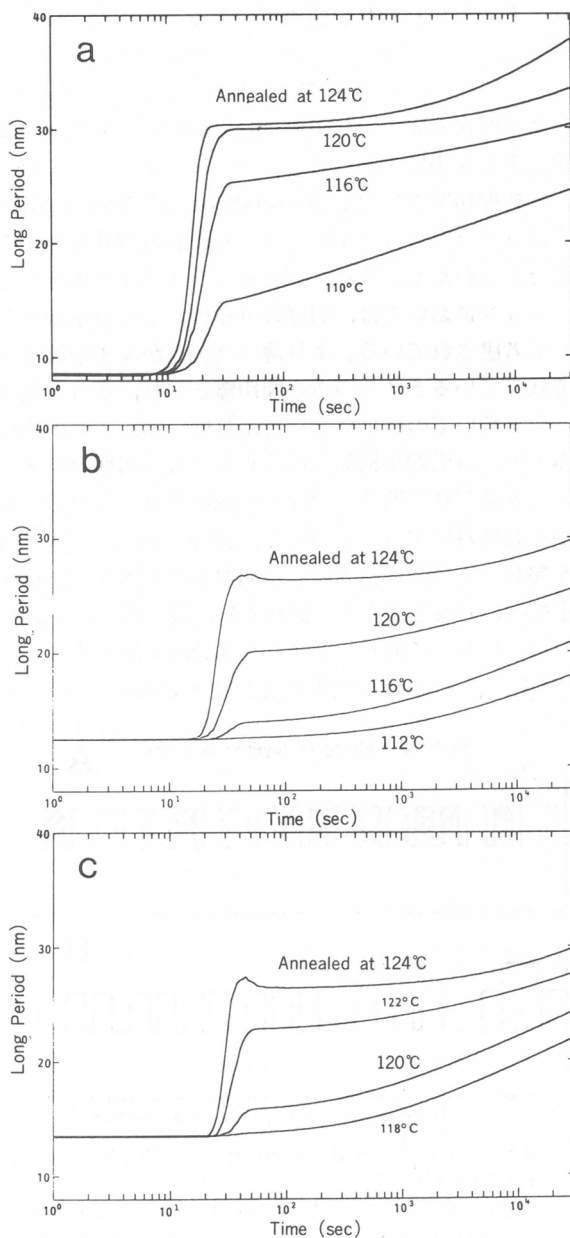


図14 コンピューターシミュレーションによって得た，熱処理による長周期の時間依存性

(a)急冷析出物(マットIV, 図7 aに相当)，(b) 75.5°Cの等温結晶化で得た単結晶(マットIII, 図6 aに相当)，(c) 85.5°Cの等温結晶化で得た単結晶(マットI, 図5 aに相当)

ている。計算から得られた曲線は、細かい点では食い違いはあるが、実測曲線の全体の様子を非常によく再現していることがわかる。特に、124°Cの高温での熱処理の場合に、熱処理初期の overshoot, およびその後のプラトーの出現を明確にしている点で、このシミュレーションは、現実には熱処理過程で起こっている現象を再現しているものと考えてよい。融解-再結晶化の考えが、熱処理に伴って起きる現象を説明するために導入されたのはこれが初めてではないが^{8~10)}, その現象を数値的に追跡することに成功したのはわれわれが初めてである。

5. 考 察

Sliding diffusion機構による厚化と局所的な融解-再結晶化を組み合わせることによって、熱処理による長周期の経時変化はよく説明できることをコンピューターシミュレーションによって明らかにしてきた。それでは、熱処理初期の長周期の overshoot の現象はどのように考えたらいのであろうか。図13に見るようにラメラ厚の分布を考える。X線小角散乱ピークに2次以上の高次の反射ピークが観察されないことからわかるように、試料ではラメラ厚に大きな分布があることは間違いない。実際のシミュレーションにおいては、層厚の分布は、その標準偏差が等温結晶化試料で10%, 急冷析出物で25%として考慮されている。より薄いラメラがまず融解するであろう。そのときに、長周期は融解しないで残っているラメラの重心間距離となり、ずっと大きな値となることは図13より容易に理解できる。引き続いての結晶化では、より厚い結晶がその間に形成され、そして結晶化度は再び1に復帰するので、長周期が結晶厚に等しくなる。初期のラメラの分布が非常に小さいと仮定しよう。多くのラメラ晶が熱処理過程で同時に融解することが想定される。われわれの実験では、マットIの場合がこれに対応する。この場合、新しく結晶が形成されるとしても、結晶化度が1に至るまでに時間を要し、その間は長周期は結晶厚より大きく、overshoot が観察される訳である。この事情を少し定量的に考察してみる。図15Aは、同じ厚さのラメラ晶が規則正しく積層したときの電子密度分布を示したものである。ラメラが部分的に融解すると、その電子密度の分布は図15Bに変わると考えても、そんなに非現実的とは思われない。ラメラが無限に積層した系

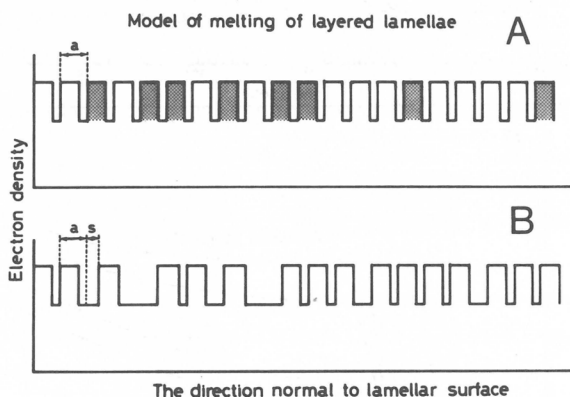


図15 A: 厚さの等しいラメラ晶が積層したときの電子密度の分布図
a は長周期を表す。
B: A図で、影を付したラメラが融解したときの電子密度分布図
ラメラ晶1枚が融解したとき、分子鎖の方向すなわち厚さの方向の長さはaからsに変わる。“おりたたみの部分”を除けば、分子鎖はすべてトランスの形態を採っているので厚さの方向には伸び切っていると考えられ、融解に伴って“収縮”すると仮定している。もちろん、融解は体積の膨張を伴うので、“伸長”するともよい。

で、このような融解がランダムに起こると仮定しよう。その場合のX線小角散乱に、Cowleyによって積層欠陥をもつ結晶の散乱を説明するために誘導された次式を適用することができる²⁵⁾。

$$I(u) = |F(u)|^2 \times \left[\frac{1 - \exp[2\alpha(\cos 2\pi us - 1)]}{1 + \exp[2\alpha(\cos 2\pi us - 1)] - 2 \exp[\alpha(\cos 2\pi us - 1)] \cdot \cos(2\pi ua + \alpha \sin 2\pi us)} \right] \quad (6)$$

ここで $F(u)$ はラメラ1枚の構造因子で、 u は逆空間ベクトルを表わしている。この式を用いて、X線小角散乱プロファイルを非晶度 α をパラメータとして計算すると図16のようになる。ラメラが融解

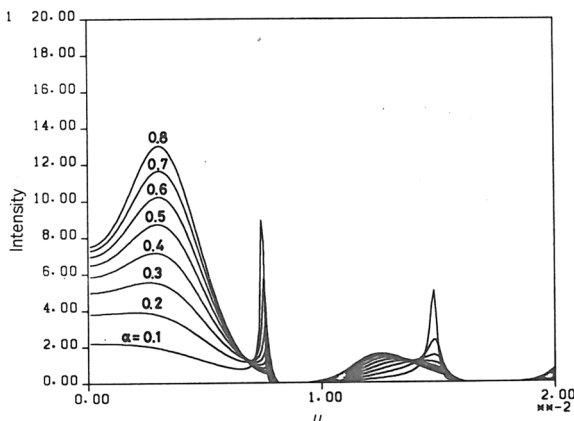


図16 式(6)に従って計算されたX線小角散乱プロファイル
ここで α は非晶度を表わし、すなわち、 $1-\alpha$ が結晶化度に相当する。
図15で、融解の際に $a-s$ だけ収縮すると仮定したが、体積の膨張を考
えて、逆に $s-a$ だけ“伸長”するとしても全く同様な結果が得られる。

すると、小角度側に新しいピークが現われ、結晶化度が下がるにつれて顕著になっている。しかも、わずかではあるがそのピーク位置は広角度側に動いている。まさに、この傾向は、図5 aの124°Cでの熱処理の初期の挙動に対応している(図3、図4も参照)。長周期に対応するピークがX線回折図上に現われたからと言って、それがそのまま結晶厚と見せない事情が理解できる。最近、高分子固体をクロロスルホン酸で処理した後にウラニウムで染色し、非晶領域と結晶領域の電子線に対するコントラストを上げ、電子顕微鏡で個々のラメラ晶を観察しようとするテクニックが開発された。この方法によって実測された結晶厚とX線小角散乱によって得られた長周期はかなり異なっていることが報告されている²⁶⁾。このように、長周期と結晶厚との対応付けには充分注意しなければならない。

この研究では、 L^+ は未知のパラメータとして取り扱っており、試料に特徴的なものである。 L^+ は通常の結晶化速度論によって決まる“折りたたみ”の長さに比例するとも考えられるが、もしそうであるならば、それは結晶化温度とともに大きくなるはずである。しかし、実験事実はそうならない。長周期の小さいラメラは低温で融解するので、再結晶化も低温で起こり、 L^+ は小さいはずである。現実には、シミュレーションに最適の L^+ は、マットI、II、IIIに対しては26nm、IVに対しては31nmである。このことは、再結晶化の過程が通常の融液からの結晶化とは異なっていることを示唆している。一時的に生じた融解の状態では、分子配向下での結晶化が起こっていると考えられる。再結晶化の過程が融液中に融解せずに残っている結晶によって制御されることが次に考えられることである。融解-再結晶化を経ていると当然考えられる高温での熱処理の後でも、試料内の分

子鎖の配向は熱処理前と後ではほとんど変わってはず、残存結晶による再結晶化への影響は充分にあり得ることである。一時的に融液となった領域の大きさはどれくらいであろうか。この大きさも再結晶化では問題となる。図13にみるように、薄いラメラ1枚が融解しただけで、隣接しているラメラは結晶のままとどまっていることは可能である。このような領域では、より厚いラメラ晶は空間的な要請が満たされないために形成されないであろう。より厚い結晶が形成できるだけの空間が存在することが厚化が進むための必要条件の一つであると考えられる。

コンピューターシミュレーションの結果は、75.5°Cで結晶化した試料(マッIII)の実験結果とは極めてよく一致している。他の試料の場合には、曲線の変化の傾向はよく再現されてはいるが、その形状の一致の程度はよくない。それぞれ試料の結晶形態(morphology)が異なるためであろう。75.5°Cで結晶化した試料では、菱形の単結晶が形成されている。この単結晶は四つの(110)セクターからなっており、これらは構造的には同じで、熱的に同様に振舞う。85.5°Cの高温で結晶化するとa軸(図1の単結晶の長軸)方向の角が切り取られた(truncated)六角形の単結晶が得られる。このtruncationによって生まれる(100)セクターは、(110)セクターより低い温度で融解する²⁷⁾。また、急冷析出によって得られる結晶は樹枝晶である。この結晶も、75.5°Cで結晶化したものとは、構造的にも熱的にもかなり異なっている。シミュレーションの結果と実験との一致をよくするためには、個々の単結晶ラメラの領域ごとに、その熱的挙動が異なっていることを考慮に入れなければならないであろう。すなわち、 L^* は結晶の形態とも大いに関係あるものと思われる。

以上、ポリエチレン単結晶の熱処理は、低温ではsliding diffusionの機構で厚化が進み、高温では部分的な融解-再結晶化が起こっていることを、コンピューターシミュレーションによって明らかにしてきた。しかし、その過程において分子次元で起こっている現象となると、上述のように未解決の問題が多い。将来、他の高分子単結晶についても熱処理挙動を研究し、これらの問題を明らかにして行かなければならないと思っている。

文 献

- 1) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171(1957).
- 2) W. O. Statton, P. H. Geil, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 357(1960).
- 3) 例えば、次の成書を参照: "Polymer Single Crystals", by P. H. Geil, Interscience, New York, 1963; "Macromolecular Physics", Academic press, New York, 1976; "Principle of Polymer Morphology" by D. C. Bassett, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1981.
- 4) J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen, Jr., "Treatise on Solid State Chemistry", Vol. 3, ed by N. B. Hannay, Plenum Press, New York, 1976.
- 5) N. Hirai, Y. Yamashita, T. Mitsuhashi, Y. Tamura, *Rep. Rec. Lab. Surface Sci.*, Okayama Univ., **2**, 1(1961); 平井西夫, 光畑照久, 山下祐彦, 高化, **18**, 33(1961); 平井西夫, 山下祐彦, 高化, **21**, 173(1964).
- 6) A. Peterlin, *J. Polymer Sci., Polymer Letters*, **1**, 275(1963); *Macromol. Chem.*, **74**, 107(1964); *Polymer*, **6**, 25(1965).
- 7) E. W. Fischer, G. E. Schmidt, *Angew. Chem.*, **74**, 551(1962); J. J. Weeks, *J. Res. NBS*, **A67**, 441(1963).
- 8) E. W. Fischer, *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **231**, 458(1969).
- 9) F. Nagatoshi, M. Takayanagi, *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **7**, 77(1964); H. Nagai, N. Kajikawa, *Polymer*, **9**, 177(1968).
- 10) A. Nakajima, S. Hayashi, H. Nishimura, *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **229**, 107(1969).

- 11) I. C. Sanchez, J. P. Colson, R. K. Eby, *J. Appl. Phys.*, **44**, 4332(1973) ; I. C. Sanchez, A. Peterlin, R. K. Eby, F. L. McCrackin, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4216(1974).
- 12) J. M. Schultz, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **14**, 2291(1976).
- 13) P. Forgács, M. A. Sheromov, P. Tolochko, M. A. Mezentssev, V. F. Pindurin, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **18**, 2155(1980).
- 14) Y. Maeda, H. Kanetsuna, K. Nagata, K. Matsushige, T. Takemura, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **19**, 1313(1981).
- 15) T. Hashimoto, S. Suehiro, M. Shibayama, K. Saijo, H. Kawai, *Polymer J.*, **13**, 501(1981).
- 16) G. Elsner, C. Riekel, H. G. Zachmann, "Advances in Polymer Science", Vol. 67, ed by H. H. Kausch, H. G. Zachmann, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- 17) D. T. Grubb, J. J. H. Liu, M. Caffrey, D. H. Bilderback, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **22**, 367(1984).
- 18) A. Kawaguchi, T. Ichida, S. Murakami, K. Katayaya, *Colloid & Polymers Sci.*, **262**, 597(1984).
- 19) T. Ichida, M. Tsuji, S. Murakami, A. Kawaguchi, K. Katayama, *Colloid & Polymer Sci.*, **263**, 293(1985).
- 20) A. Kawaguchi, R. Matsui, K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **58**, 470(1980).
- 21) F. J. Baltá Calleja, D. C. Bassett, A. Keller, *Polymer*, **4**, 269(1963).
- 22) H. Čačkovíc, R. Hosemann, W. Wilke, *Kolloid Z. u. Z. Polymere*, **234**, 1000(1969).
- 23) V. F. Holland, *J. Appl. Phys.*, **35**, 3235(1964).
- 24) J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman, *J. Res. NBS*, **A64**, 73(1960).
- 25) "Diffraction Physics", by J. M. Cowley, North-Holland, Amsterdam, 1975.
- 26) I. G. Voigt-Martin, "Advances in Polymer Science", Vol. 67, ed by H. H. Kausch, H. G. Zachmann, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- 27) A. Keller, D. C. Bassett, *J. Roy. Micr. Soc.*, **49**, 243(1960).

(1985年7月3日受理)

高分子液晶の構造と諸性質

浅田 忠裕*¹, 小野木重治*²
T. Asada S. Onogi

1. 緒 言

液晶状態が発見されたのは前世紀の末(1888年, F. Reinitzer)であるが, 合成高分子について液晶状態が発見されたのは, それから下ること約半世紀1950年になってからであり, ポリペプチド(A. Elliot & E. J. Ambrose)についてなされたものである。高分子液晶の研究は, 初期の頃はポリペプチドや生体関連高分子の液晶状態についてなされたものが主流であったが, 1972年ケブラーが発表¹⁾された前後から高性能性高分子を目指した研究が活発に行なわれるようになった。1983年6月「高分子液晶に関する日米合同セミナー」が京都大学で開催されたが, その際にも高強力・高弾性率繊維, すなわち, 高性能繊維の製造に関して活発な討論が行なわれた²⁾。最近, 特にサーモトロピック液晶性高分子が数多く合成され^{3, 4)}, 実用化も実現しつつある段階にある。今日, 高分子液晶の研究は高性能性高分子を目指したもの³⁾と, 高機能性を目指したもの⁵⁾との二つの流れがある。実用化という点では, ケブラーの例からも明らかなように, 高性能性指向が先進しているようにみえる。いずれを指向するにしても高分子液晶の構造とその性質の関係を確かめることは, 基本的に重要である。1984年夏からゴードン・コンファレンスに“高分子液晶”の部門が設けられたのも, 最近における高分子液晶研究の重要性と必要性を示唆している⁶⁾。

一口に高分子液晶の構造といっても, その構造についてはいくつかの次元があり, たとえば, 液晶構造(タイプ)が同一であっても諸種の異なった高次組織をとる。高次組織は, 結晶性高分子のそれにみられる以上に複雑であり, しかも, 容易に変化するから, 簡単にとらえることはできない。高分子液晶においては, 低分子液晶にみられる液晶の特性と高分子にみられる特性とが重畳して発現するから, 低分子液晶について得られた知見を単純に流用することはできない面もあることに注意すべきである。また, 一方, 在来の無定形高分子や結晶性高分子に関する集積された知識にとらわれていては, 高分子液晶の極めて特異な特性を見おとす危険がある。高分子液晶を取り扱う際には, 全く新しい観点に立って観ることが特に必要である。

本報告では, 典型的な高分子液晶と考えられる棒状高分子の液晶系の構造とその特性を中心に述べるが, これらの知見は, 一般の高分子液晶を取り扱う際の基礎となると考えられるからである。

2. 液晶性高分子と液晶状態

液晶とは, 完全な秩序構造をもつ結晶と短距離秩序しかもたない液体の中間相(mesophase)の一種であり, 位置の完全な三次元的秩序構造がゆるみ分子の並進的移動が許された状態であるが配向の長距離秩序は維持している状態である。温度(熱)によって液晶状態にもたらされた液晶をサーモトロピック(thermotropic)液晶, 主として溶媒を含むことによって液晶状態にもたらされた液

*¹ 京都大学工学部高分子化学教室

*² 松江工業高等専門学校

晶をライオトロピック (lyotropic) 液晶という。液晶状態をとる低分子は、一般に、棒状か短冊状の異方的形態をしており、かつ適当な分子間力を保持せしめるような基を内有している。分子配列と位置秩序の差異により、ネマチック液晶、コレステリック液晶およびスメクチック液晶の三つのタイプに区別されている (図 1 参照)。

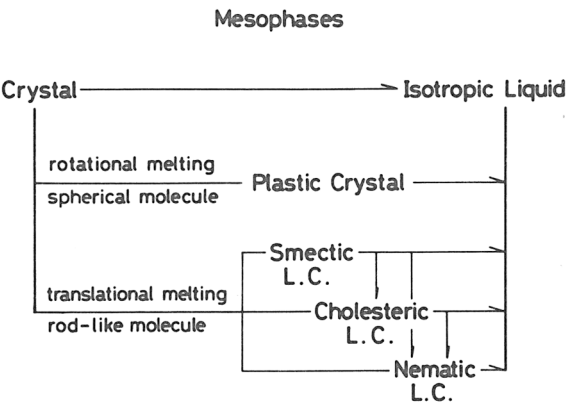
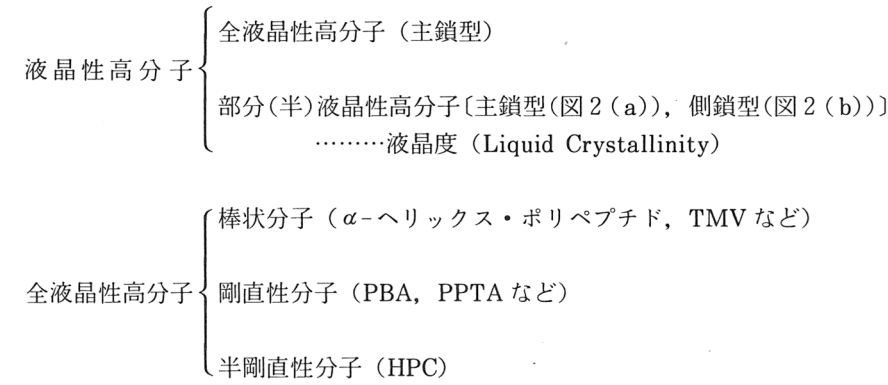


図 1 中間相(mesophase)としての液晶状態

液晶とは一つの状態であるので、ある高分子が液晶状態をとるためには温度（圧力）などの条件が与えられねばならない。しかし、低分子の場合と同様に、どの高分子でも必ず液晶状態をとるとはかぎらない。むしろ、特別な構造要件を満たしている高分子のみにみられる状態である。そこで適当な条件が与えられれば液晶状態を呈する高分子を**液晶性高分子**(cf. 結晶性高分子)と称する。

さて、高分子が液晶状態を呈する方法としては、低分子の場合と同様温度（熱）によってもたらされるサーモトロピック液晶と溶媒を含むことによってもたらされるライオトロピック液晶とがある。高分子の場合が低分子と異なる重要な点は、1 個の高分子全体が低分子液晶における一つの分子のように液晶状態の構成単位になる場合と、一つの高分子鎖の部分が液晶相の構成要素となる場合とがあることである。前者を全液晶性高分子、後者を部分（または半）液晶性分子と呼ぶ。上記の全液晶性高分子は最も典型的な場合を記述したのであって、分子全体が液晶相になる場合でも、液晶の構成要素としては分子の全長を何分割かした Persistence Length を考えねばならない場合もある。これも分子全体が液晶相となるという意味で全液晶性高分子に入れている。すなわち、表示すれば下記のようなのである。



いずれの場合も、サーモトロピックとライオトロピックがある。

2.1 ライオトロピック液晶性高分子

まず、ポリペプチドの α -ヘリックス棒状分子があげられる。この場合、一つの分子全体が液晶の構成要素(低分子サーモトロピック液晶の一つの分子に相当)となるので本来の意味での全液晶性高分子といえる。このほかに、TMV、バクテリオファージなど剛体棒状粒子の溶液が液晶状態を呈する。

また、para-linked aromatic polyamide などの剛直性分子、および半剛直性分子 RNA, DNA, HPC(Hydroxypropyl cellulose)も分子全体が液晶状態になり単一相となるが、液晶の構成要素として、分子全長を分割していわゆる Persistence Length(以下、PLと略記する)を考えなければならない³⁾。ケブラー(Kevlar)の原液である(Poly-*p*-phenyleneterephthal amide)の濃厚な硫酸溶液はネマチック液晶であることが知られている。初期の頃(1970年代前半)は高分子液晶としての棒状あるいは剛直性分子の溶液、すなわち、ライオトロピック液晶だけが知られていた。

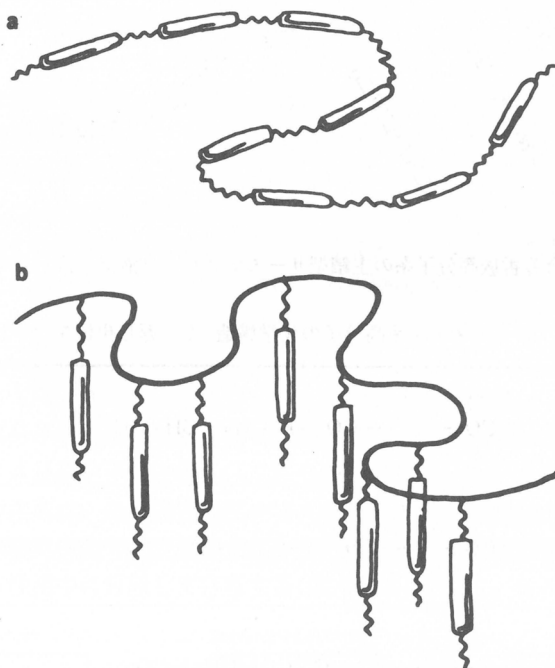


図2 主鎖型(a)および側鎖型(b)液晶性高分子の模式図

1975年 de Gennes⁷⁾は、剛直なメソゲン基と屈曲鎖とを交互に結合した直鎖状の構造(図2a)を有する高分子がネマチック液晶になりうることを予測した。このような考えを待たずとも、一方で耐熱性高分子の製造を意図している人達により、加工不可能な剛直鎖の途中に多少屈曲鎖部を導入し、易加工性にする工夫がなされつつあった。これはとりもなおさず液晶化であり、ケブラーの出現を契機としてサーモトロピック高分子液晶による高性能高分子の開発を指向した研究と軌を一にすることとなった。このような背景のもとに種々のサーモトロピック液晶性高分子が合成されるようになり、ここ2~3年間にばう大な種類のサーモトロピック液晶性高分子が合成されるようになった^{3~5)}。

2.2 サーマトロピック液晶性高分子

ベンゼン環のパラ結合連鎖を骨格とする剛直鎖に、分子鎖の完全な配列を阻害するような肩部をところどころに導入したような場合には主鎖型のサーモトロピック全液晶性高分子になりうる（図3下中央）。これに対して剛直なメソゲン基と屈曲鎖が交互に結合したような主鎖型（図2 a）の場合には、屈曲鎖部が必要最低限度の長さなら全液晶性高分子となりうるが、その他の場合は部分液晶性となる。すなわち、この場合には液晶相部分と無定形部分が混在し、1本の分子鎖は部分により液晶相であったり無定形相であったりする。ポリエステル系の主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の例を表1に示す。

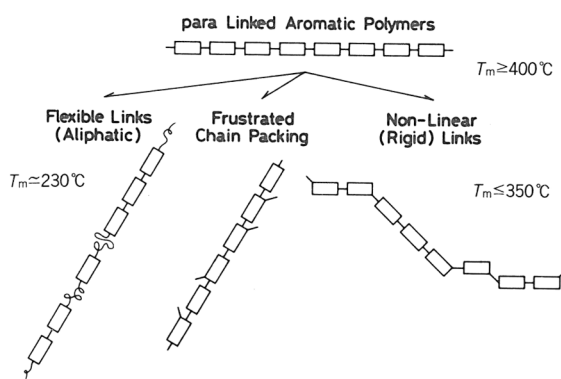


図3 パラ結合芳香族高分子系の主鎖型サーモトロピック液晶性高分子の模式図

表1 ポリエステル系高分子の化学構造（くり返し単位を示す）

(1)	$\text{—CO—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CO—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$
(2)	$\text{—CO—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CO—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—}$
(3)	$\text{—O—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—O—CO—(CH}_2\text{)}_m\text{CO—}$

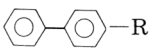
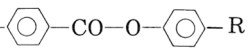
(1)：ポリエチレン・テレフタレート（半結晶性）

(2), (3)：主鎖型液晶性高分子

側鎖にメソゲン基をスペーサ（屈曲鎖）を介してグラフトしたような構造の側鎖型液晶性高分子（図2 b）はゴム状あるいはその他の無定形高分子マトリックス中に液晶相ドメインを形成したような構造をとり、やはり部分液晶性高分子となる。このタイプのものは Finkelmann ら⁵⁾ によって数多く合成され、その性質が検討されている。それらの中には高機能性を意図して合成されたものも多い。側鎖型液晶性高分子の例を表2に示す。

概して、サーモトロピック液晶性高分子は部分液晶性の傾向をもつ、したがって、その構造は多

表 2 側鎖型サーモトロピック液晶性高分子の化学構造単位の例

(4)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CR'—} \\ \\ \text{CO—O—(CH}_2\text{)}_m\text{O—} \end{array}$ 
(5)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CR'—} \\ \\ \text{CO—O—(CH}_2\text{)}_m\text{O—} \end{array}$ 

R' : H₂ CH₃

R : OCH₃, OC₃H₇, OC₅H₁₁ etc.

m : 1 ~ 12

相であり、性質はより複雑である。部分液晶性高分子の場合、まず液晶度(Liquid Crystallinity)が問題になるが、主鎖型の場合には、1本の分子鎖が液晶領域と無定形相領域にどのように入っているか、また、液晶領域における分子鎖の Persistence Length (PL)はどうか、またそれらの結合点の性質はどうかなどつかむべき構造因子が多いことに注意しなければならない。現在のところそれらの構造因子を把握し、性質の解明にせまった例はほとんどないのではないかと。

本報告では参考までに最も典型的な高分子液晶である棒状高分子の液晶系の構造と性質について述べる。

3. ライオトロピック高分子液晶の構造

ライオトロピック高分子液晶として知られているものは、(A)剛直性および半剛直性高分子の溶液、(B)ヘリックス状高分子の溶液、(C)その他の高分子濃厚溶液に分類し得る。通常、これらの液晶性高分子の溶液は、ある臨界濃度 ϕ^* (A点:分子量、温度などの関数である)以下では等方性相である。この濃度以上では2相、すなわち等方性相と光学異方性相が共存する。光学異方性相は球状の形で等方性相中に分散して存在する(図4および図5)。もっと濃度が高くなれば(B

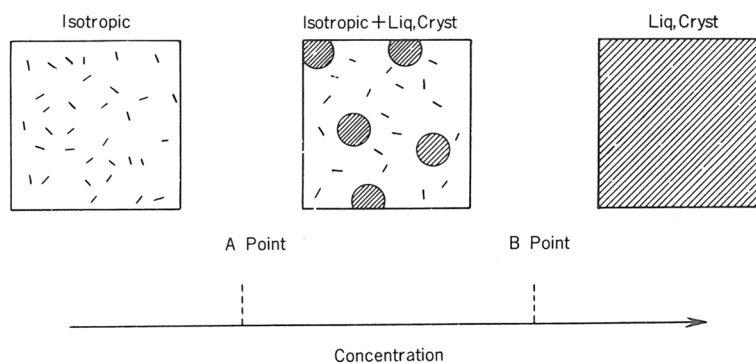


図 4 ライオトロピック液晶の相転移の模式図

A 点 : 等方相 - 液晶相転移濃度

B 点 : 液晶相のみとなる濃度 (ϕ_{nem})

Racemic 12% $\overline{M}_w = 1.5 \times 10^5$
Crossed Polars

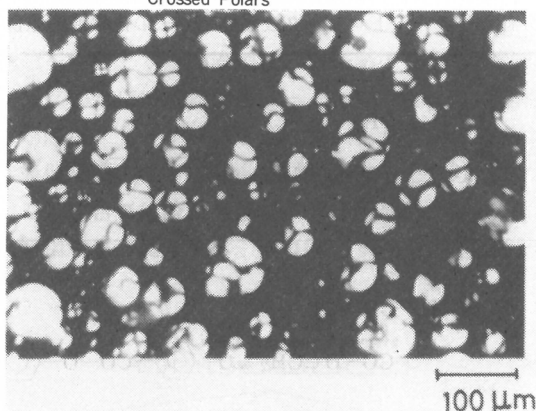


図5 両相系の偏光顕微鏡写真

図中、暗黒の地の部分は等方性相であり、その中に球状の液晶相が浮んでいる。
ラセミ化 PBG(分子量15万)の12% *m*-クレゾール溶液、25℃

点以上)、光学的異方性相のみが存在するようになり、系全体が液晶相となる(図6および図7)。

ちなみに Onsager は、細長い棒状分子が溶媒中に分散している場合、ある濃度において自然に等方性相から液晶相へ転移することを、エントロピーの考察から統計力学的に示した。濃度がある臨界値に達すると、等方性相中に液晶相が共存するようになるが、その際それぞれの相における棒状分子の体積分率は、 $L \gg d$ と仮定して、

$$\left. \begin{aligned} \phi_{\text{iso}} &= 3.3 d / L \\ \phi_{\text{nem}} &= 4.5 d / L \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

であることを示した。ここで L は棒状分子の長さ、 d は直径である。

また、Flory⁹⁾ は $\phi_{\text{iso}} = 7.9 d / L$ 、 $\phi_{\text{nem}} = 11.6 d / L$ を導いている。

B点以上の液晶相のバルク構造の組織(texture)は、試料の調整過程や履歴に大きく依存する。そして高分子の場合には、そのバルク構造が低分子の場合に比べて比較的安定であるので、より強くレオロジー的性質などの物理的性質に反映される。組織やバルク構造を無視した物理的研究は、これまでに多くなされてきたが、同一系での結果の間で、不一致が生ずる大きな原因となっていると思われる。

3.1 ネマチック液晶

たとえば、PBLG と PBDG のラセミ体の液晶濃度の溶液をガラス板の間にはさんで、偏光顕微鏡で観察すると、典型的な糸状組織が観察される(図6)。これを十分な時間放置するとディスクリネーションポイント(disclination points)を伴う典型的なシュリーレン組織(Schlieren texture)に移行する。これらの組織は低分子サーモトロピック液晶にみとめられるものと、まったく類似のものである。ただ、高分子系の場合には典型的なシュリーレン組織に移行するまでに相当長時間を要する。これに対して、同じ液晶溶液を厚い試料として調整すると、シュリーレン組織は識別されず、ポリドメイン構造(結晶の場合の多結晶構造(polycrystalline structure)に相当する)が観察される。

3.2 コレステリック液晶

たとえば、PBLG 溶液(PBLG 分子はカイラル分子であるので、コレステリック液晶を形成する)のコレステリック液晶をガラス板間に保つと、ポリドメイン構造がみられる。このポリドメイン構造は球晶ないしはそれと類似の高次構造体が積み重なってできていると思われる。したがって、場

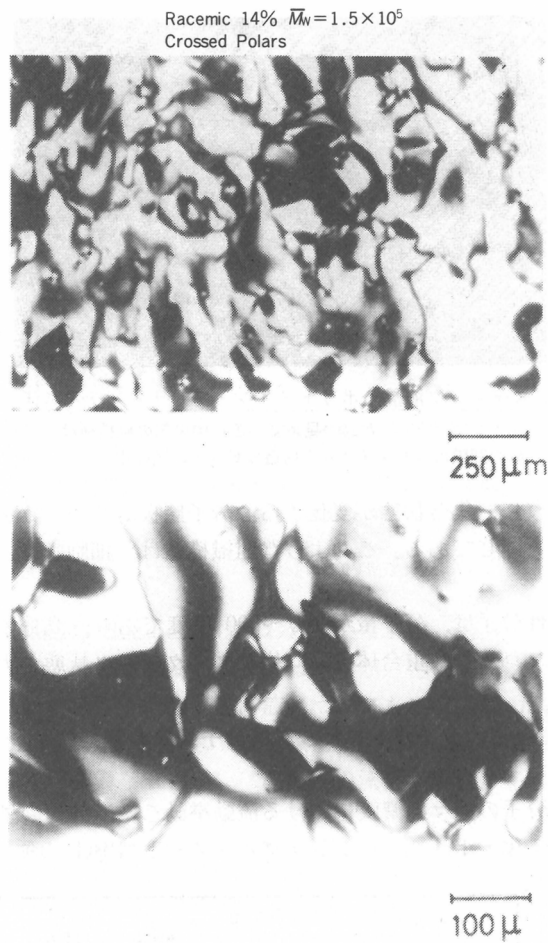


図6 高分子ネマチック液晶の糸状シュリーレン・テクスチャーの偏光顕微鏡写真
ラセミ化 PBG(分子量15万)の14% *m*-クレゾール溶液, 25°C.

所によって部分的にコレステリックピッチに相当する層状の縞目が観察されることがある。

比較的薄い(250 μm 以下)間隙の平行な2枚のガラス板の間にPBLGなどのコレステリック液晶溶液をはさんで長時間放置すると、ほぼ cm オーダーのモノドメインのプレーナー組織が得られる。これより厚い場合には、ポリドメインのプレーナー組織になってしまう。図7にその偏光顕微鏡写真を示す。平坦な部分はコレステリックのプレーナー組織を分子層面に垂直な方向からみていることになり、縞状のところは層の断面方向からみていることになり、このコレステリック液晶のピッチの半分の距離に相当する層のくりかえしが層状にみえているのである。このように高分子系の場合はピッチが大きく、20~30 μm といったオーダーであるので顕微鏡で直接観察されるのである。

3.3 スメクチック液晶

溶媒(水であることが多い)に対する親和性が相反する二つの部分よりなる「両親媒性」(amphiphilic)分子は、適当な温度、濃度の範囲で、液晶様構造をとることが知られている。たとえば、石けんのような分子の水溶液は、適当な温度においてごく希薄な濃度では等方性相であるが、濃度が増すにつれて、球状の集合体、棒状の集合体がヘキサゴナルに積み重なった組織、ラメラ状の集合体が積

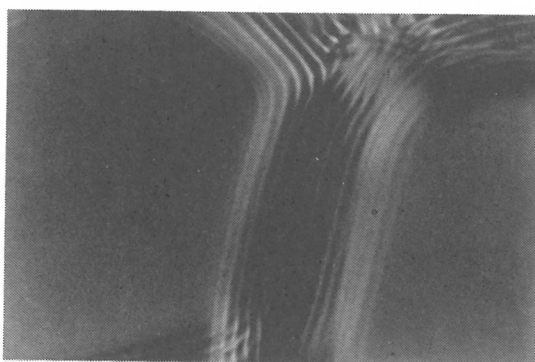


図7 高分子コレステリック液晶のポリドメイン・プレナー・テキスチャー(部分)
プレナーのドメイン(灰色部分)が二つ見えている。中央部の縞模様は、プレナー構造のエッジ部分がみえている。縞の間隔はコレステリック構造のピッチの $\frac{1}{2}$ に相当。

み重なった組織というように、集合状態が変化する。分子層板(ラメラ)が積み重なったようすは、スメクチック液晶の構造と同じである。このような組織構造は、細胞膜などの基本構造として最近特に注目されている。

通常このような両親媒性分子は、分子量が300~500程度であり、高分子の部類には属さないといえよう。しかし高分子ブロック共重合体で、同様なスメクチック状態が実現し得る。

4. ライオトロピック高分子液晶の諸特性

4.1 レオロジー特性

一例として、液晶性高分子の種々の濃度における流動挙動を粘度曲線の型で図8に示す¹⁰⁾。この測定に用いた試料はラセミ化・ポリ- α -ベンジルグルタメート(PBG)の種々の濃度のメタ・クレゾール溶液である。

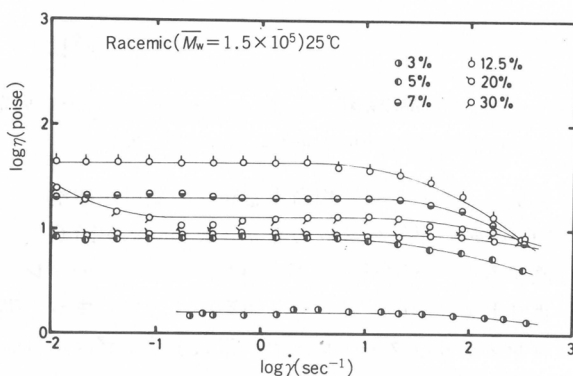


図8 PBG-*m*-クレゾール溶液の粘度挙動

η : 定常流粘度, $\dot{\gamma}$: せん断速度

3, 5, 7(%) : 等方性相

12.5(%) : 両相系

20, 30(%) : 完全液晶相

ール溶液である。12.5%は両相系であり、20, 30%は完全液晶相である。3, 5, 7(%)溶液は等方性相溶液であり、これらの溶液の粘度曲線は模式的に図9に破線で示すような型をしている。高濃度の液晶溶液(30%)の粘度曲線は図9実線で示すところのRegion Iを示している。20%溶液の粘

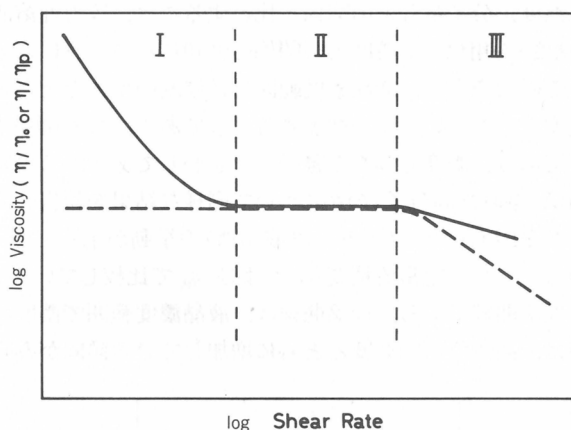


図9 液晶性高分子溶液の粘度挙動の模式図

実線：液晶相溶液，破線：等方相溶液

η_0 ：ゼロせん断粘度

η_p ：プラトー(Region II)粘度

度曲線は，図8の測定範囲では Region I は現われていないが，もっとせん断速度の低い所まで測定すれば必ず現われるものと推察される。ここでは略すが，他のデータがそれを示している¹⁰⁾。図示は略すが，[PBLG] コレステリック液晶性溶液についてもほぼ同様の結果が得られている。かくして，高分子液晶の粘度曲線は模式的に図9に実線で示されるような型をしていると結論できる。

液晶性でない一般の高分子濃厚溶液あるいは溶融物の流動挙動は，一般に図9の破線で示されるような形になり，ゼロせん断粘度(η_0)を決定できるのに対して，高分子液晶の流動挙動は，一般に図9の実線で示されるような形状を示すようである。すなわち，I，II，IIIの範囲に分けられる。臨界濃度 ϕ^* 以上の濃度で液晶相をとる溶液系であっても，濃度 ϕ^* 以下の等方性溶液では図9の破線のような流動挙動を示し η_0 を決定できる。

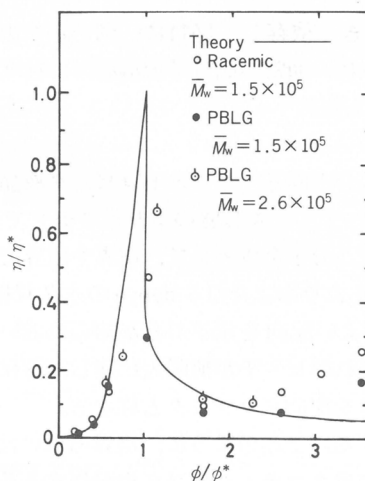


図10 棒状高分子溶液の定常流粘度(η)と濃度(ϕ)の関係

ϕ^* ：等方相-液晶相転移臨界濃度

η^* ： ϕ^* における粘度

濃度との関係あるいは温度、分子量などの関係を比較するには、等方性溶液の η_0 に相当するものとして、 η_p (プラトー粘度) を用いる。濃度との関係は図10に示すように、 η_0 、 η_p は等方相-液晶相転移臨界濃度 ϕ^* で極大をとり、液晶濃度範囲では濃度の増大とともにいったん急減し、極小をとったのち、再び濃度とともにいくぶん増加するようである。なお図10には粘度を ϕ^* における粘度 η^* で除して示してあり、濃度も ϕ^* で還元して表わしてある。このような粘度と濃度の関係は、Pavkov ら¹¹⁾ も PBA (剛直性高分子) の系について同様な結果を報告している。図10には PBG (ネマチック液晶性) および PBLG (コレステリック液晶性) の挙動が示してあるが、両者がほぼ等しい挙動を示すことがわかる。これは定常流粘度 η_0 および η_p で比較しているからである。図の実線は、土井の理論¹²⁾ による理論曲線である。理論曲線は、液晶濃度範囲で濃度の増大とともに低下しているのに対し、実験値は、高濃度側で濃度とともに増加している傾向がみられる。

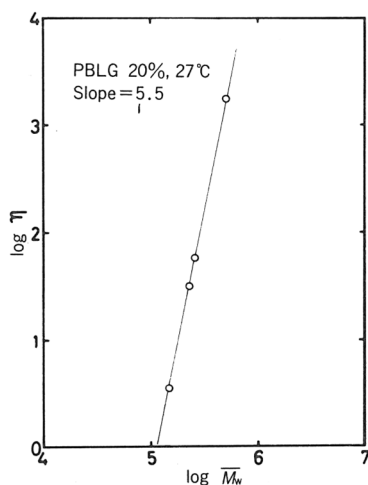


図11 高分子液晶の定常流粘度と分子量の関係
PBLG(20%)で比較。Region II の粘度 η_p で比べてある。

液晶系の粘度 (η_p) は分子量に大きく依存し、図11に一例を示すように分子量の約 5.5 ~ 8 乗に比例すると報告されている。ちなみに、通常の高分子の溶液では粘度が分子量の約 3.4 乗に依存するとされている。

4.2 電界・磁界に対する特性

サーモトロピック低分子液晶の場合と同様、ライオトロピック液晶性高分子も適当な強度の電界、磁界に対して配向する。特に、 α -ヘリックス形態のポリペプチドでは永久双極子モーメントが分子中に規則正しく配置しているので、分子全体として、電界や磁界で配向しやすい。たとえば、PBLG ではその分子軸方向に 1 残基あたりおよそ 3.5 debye の永久双極子モーメントをもち、非常に低い静電界 (84 V/cm) でもきわめてよい配向を示すことが知られている。電界下で分子が 1 方向に配向すると、コレステリックのねじれのピッチが無限大に達し、もはやコレステリック液晶でなくなり、ネマチック液晶になる。これを配向ネマチックと称する。

また、磁界に対してもよく配向する。上述のように、電界あるいは磁界に対して配向すること、また、コレステリック液晶の場合にはネマチック液晶に相転移することなどは低分子サーモトロピック液晶の場合と同様である。また、適当な電圧下で電界印加の場合、低分子サーモトロピックのネマチック液晶にみられたのと同様なウィリアムズドメインが出現することも低分子の場合と同様

である。ただ、高分子液晶の場合その変化が発生しあるいは定常に達するまでに何時間、何十時間を要する点に特徴がある。高分子、特にライオトロピック液晶性高分子の場合、その軸比が数10から100以上に及ぶ場合もある点に注意すべきである。図12には一例として、分子量の比較的小さい

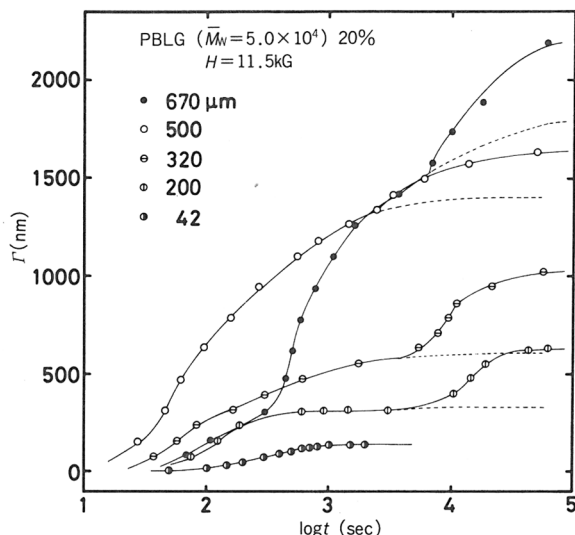


図12 高分子液晶における分子の磁界配向

α -ヘリックス棒状分子(PBLG)のライオトロピック液晶を平行なガラス板間にはさみ、充分熟成させてプレナー・テクスチャーとなし、プレナー面の接線方向に磁界(11.5 kG)を印加したとき、プレナーに垂直方向に光が進行する場合の光学的リターデーション(Γ)、すなわち、複屈折の時間的変化、ある一定厚み以上では、2段階に変化している様子がわかる。

平均分子量5万のPBLGのライオトロピック液晶の磁界印加(11.5 kG)中の複屈折の変化を光学的遅れ Γ (optical retardation)の時間的変化として示してある。図から明らかなように、配向が定常に達するにはおよそ10⁵sを要する。ちなみにこの分子量で軸比は約23である。また、変化がゆるやかに進行するから変化の過程が詳しくわかり、2段階になっていることがわかる。これは、セル壁面の効果が及ぶ領域とそうでない領域で、配向ネマチックへ転移する過程が異なるからであると考えられる。参考までに、図13に、このコレステリック液晶のプレナー組織が、磁界により配向ネマチックに転移する組織構造の変化のようすの偏光顕微鏡写真を示す。コレステリックピッチの縞目に変化するようすに注意。50分後の図(右中央)はネマチックの糸状組織像を示していることがわかる。

文 献

- 1) S. L. Kwolek, U. S. Patent, No. 3, 671, 542(1972).
- 2) "U. S.-Japan Seminar on Polymer Liquid Crystals", Ed. by J. L. White & S. Onogi, John Wiley & Sons, New York (1985).
- 3) A. Ciferri, chapter 3, "Polymer Liquid Crystals", Ed. by A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, Academic Press, New York (1982).
- 4) "Polymeric Liquid Crystals", Ed. by A. Blumstein, Plenum Press, New York (1985).
- 5) H. Finkelmann, chapter 2, "Polymer Liquid Crystals", Ed. by A. Ciferri et al., Academic Press, New York (1982).

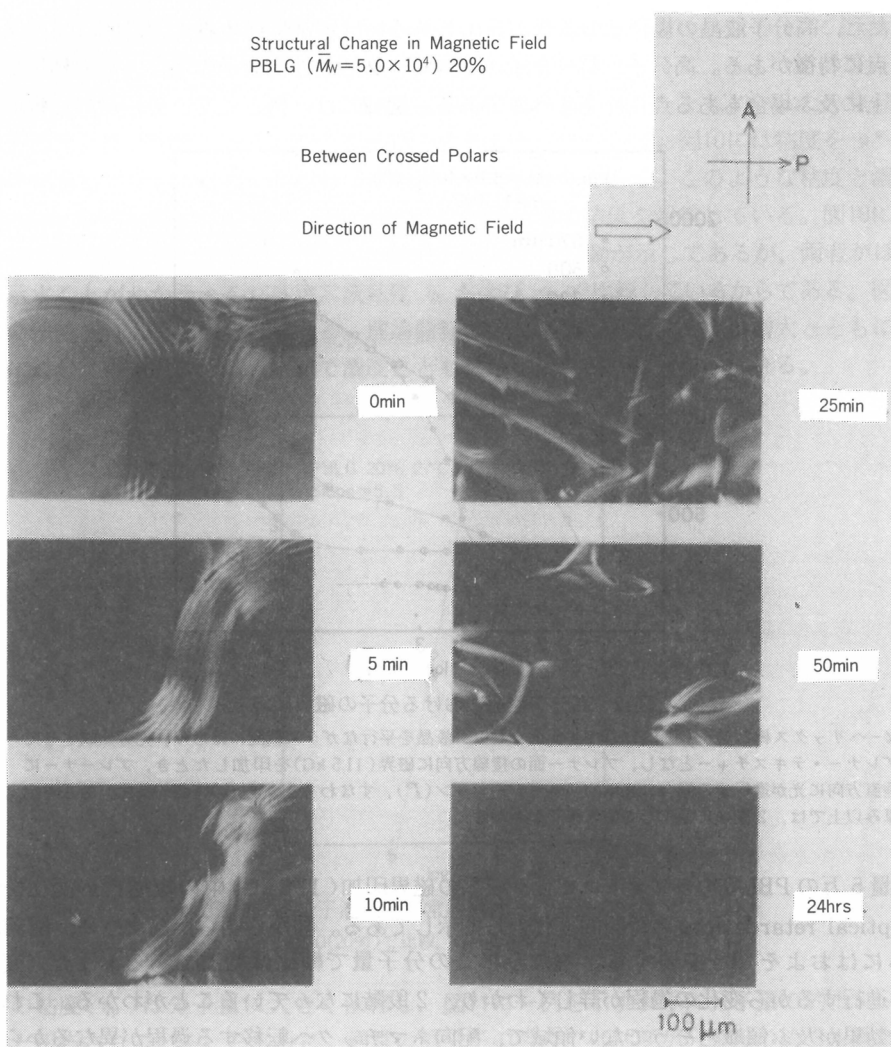


図13 図12に示した $500 \mu\text{m}$ の試料の測定中のテクスチャーの変化

偏光顕微鏡写真。コレステリック液晶のらせん構造がとけていく様子がうかがえる。図横に示した時間は磁界印加中の時間。右下図は配向ネマチックに達していることを示す。

- 6) 浅田忠裕, 材料, **34**, 731(1985).
- 7) P. G. De Gennes, *C. R. Acad. Sci., Paris, B*, **281**, 101(1975).
- 8) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627(1947).
- 9) P. J. Flory, *Proc. Roy. Soc., London, A*, **234**, 73(1956).
- 10) T. Asada, T. Tanaka, S. Onogi, *Applied Polymer Symposium* **41**, 229(1985).
- 11) S. P. Papkov et al., *J. Polymer Sci., Phys. Ed.*, **12**, 1753(1974).
- 12) M. Doi, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **19**, 229(1981).

(1985年 7月30日受理)

セルロースの固体構造解析 — CP/MAS ^{13}C NMRによるアプローチ —

堀井 文敬*, 平井 諒子*, 北丸 竜三*
F. Horii A. Hirai R. Kitamaru

1. 緒 言

セルロースはD-グルコースが β -1,4-グリコシド結合により多数結合した高分子である。各グルコース残基は $^4\text{C}_1$ と呼ばれるイス型コンホメーションをとり極めて剛直である。したがって、セルロース主鎖のコンホメーションは β -1,4-グリコシド結合中のC1-OおよびO-C4結合のまわりの二面体角 ϕ および ψ により決定される(図6参照)。また、側鎖 CH_2OH 基の配向はC5-C6結合のまわりの二面体角 χ に依存する。したがって、何らかの方法によりこれらの二面体角を決定することができれば、セルロースの分子鎖形態を慣性半径のような全体の平均的なパラメータによらないで直接記述できることになる。

本研究は、固体高分解能 ^{13}C NMR法で得られる ^{13}C 化学シフトから二面体角を決定し、複雑なセルロースの分子鎖形態を明らかにしようという新しい試みである。しかし、化学シフトは問題とする ^{13}C 核の殻外電子の遮閉状態に依存するため、この炭素の関与する化学結合のまわりの二面体のみに依存するのではなく、他原子の隣接効果いわゆるパッキング効果あるいは水素結合効果にも影響を受ける。したがって、まずセルロース関連の単糖、二糖類について化学シフトと二面体角の関係を明らかにするとともに、パッキングおよび水素結合の影響について検討する^{1,2)}。つぎに、各種セルロースの乾燥状態の ^{13}C NMRスペクトルが結晶および非晶成分からなり、両者のスピン-格子緩和時間 T_1 が著しく異なることを利用してそれぞれの成分スペクトルを測定できることを示す^{2,3)}。これらの結果に基づき、各成分の化学シフトからセルロースの分子鎖形態、結晶構造について考察する^{3,4)}。最後に、種々の含水状態の試料についても ^{13}C NMRスペクトルの同様な解析を行う⁵⁾。

2. 実験方法

2.1 試 料

バロニアセルロースは *valonia macrophysa* の細胞壁から精製して得た²⁾。バクテリアセルロースは *acetobacter xylinum* を培養することにより得た²⁾。またエジプト綿、ラミー、銅アンモニアレーヨンは常法^{6,7)}により精製して用いた。D-グルコース結晶および各種二糖類の結晶は文献に基づいて作製した。

各種セルロース試料は50°Cで2~3日間減圧乾燥後、一部はmagic-angle spinning (MAS)用ロータに充填し、さらに2日間同温度で減圧乾燥した。一方、他の一部は常法に従い飽和塩水溶液によりデシケータ中で所定の相対湿度下で調湿した⁵⁾。

2.2 CP/MAS ^{13}C NMR 測定

cross-polarization (CP)/MAS ^{13}C NMR 測定はJEOL JNM-FX 200 スペクトロメータによ

* 京都大学化学研究所

り 4.7 T の静磁場下で行った。Hartmann-Hahn 条件下における ^1H および ^{13}C の回転磁場強度 $\gamma B_1 / 2\pi$ は 69.4 kHz で、CP の接触時間は 1.0 ms とした。一方、dipolar decoupling (DD) 時における ^1H RF 強度 $\gamma B_1 / 2\pi$ は 54 kHz とした。MAS は、乾燥試料および含水試料に対してそれぞれ図 1 に示すようなロータを使用し、回転数 3.2 ~ 3.5 kHz で行った。同図 a は市販ロータ、b は我々が最近開発した O-リング付ロータである⁵⁾。後者の場合、任意の含水試料に対しても長時間遠心力による脱水を起こすことなく MAS を行うことができる。

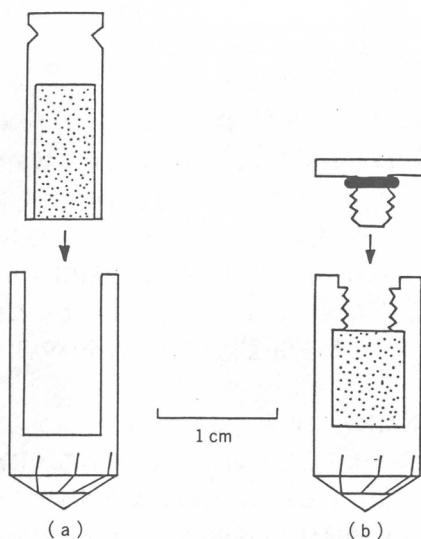


図 1 Schematic diagrams of MAS rotors
(a) conventional rotor; (b) newly developed rotor with an O-ring seal.

3. 結果および考察

3.1 ^{13}C 化学シフトと二面体角の関係

図 2 は α -D-グルコース、 α -D-グルコース $\cdot$ H_2O 、および β -D-グルコース結晶の CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルを D-グルコースの D_2O 溶液のスペクトルとともに示す¹⁾。溶液状態では α -および β -アノマーが共存するため²⁰⁾、溶液のスペクトルには両アノマーに相当する多くの共鳴線が認められる。一方、各結晶の共鳴線は Pfeffer ら⁸⁾に基づいて帰属したが、破線で示したように各結晶はどちらか一方のアノマーに相当する一群の共鳴線のみを含む。したがって、各結晶は純粋のアノマーからなることがわかる。

α -D-グルコース結晶の側鎖 CH_2OH 基の C6 共鳴線は同アノマーの一水塩、 β -D-グルコース結晶および溶液状態のそれらと比べて著しく低磁場シフトする。X 線構造解析の結果^{9~11)}によれば、 α -D-グルコース、その一水塩および β -D-グルコース結晶の CH_2OH 基のコンホメーションはそれぞれ *gauche-trans*, *gauche-gauche* および *gauche-gauche* である。ここで、たとえば *gauche-trans* は C5-C6 結合を中心として C6-O6 結合が O5-C5 結合に対して *gauche*, C4-C5 結合に対して *trans* であることを示す。したがって、これらの化学シフトの違いは CH_2OH 基のコンホメーションの違いに基づくものと考えられる。

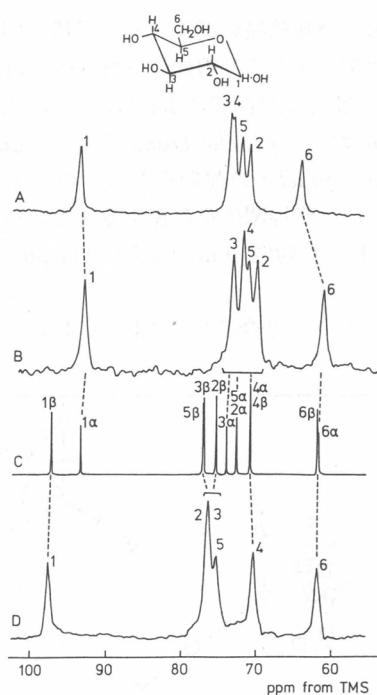


图2 25 MHz CP/MAS and scalar-decoupled ^{13}C NMR spectra of D-glucoses
A : α -D-glucose crystal, B : α -D-glucose · H_2O crystal,
C : D-glucose in D_2O solution, D : β -D-glucose crystal.

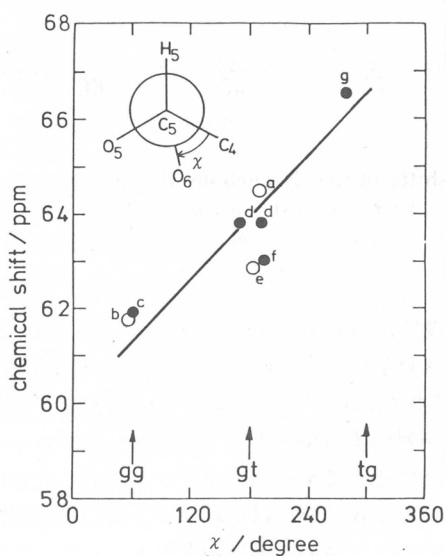


图3 ^{13}C chemical shifts of the C6 carbons vs. torsion angles χ
a : α -D-glucose, b : α -D-glucose monohydrate, c : β -D-glucose, d : β -D-cellobiose,
e : α -D-lactose monohydrate, f : β -D-lactose, g : cellulose I. $\circ$: α -glucose and
 α -glucose residues, $\bullet$: β -glucose and β -glucose residues.

このことを確かめるため種々の二糖類結晶のグルコース残基のCH₂OH基炭素の化学シフトを測定した。図3には、この炭素の化学シフトをX線構造解析で得られたC5-C6結合のまわりの二面体角 χ に対してプロットした^{1,2)}。最近の調査¹²⁾によれば、低分子量のグリコシドのCH₂OH基のコンホメーションは *gauche-gauche* および *gauche-trans* のみで *trans-gauche* は存在しない。したがって、図3には後で述べる *trans-gauche* の配向をもつセルロース I 結晶の結果も示した。明らかにこれら二つのパラメータの間には直線関係が存在する。この結果、*gauche-gauche*, *gauche-trans* および *trans-gauche* はそれぞれ約62 ppm, 62.7~64.5 ppm, および約66 ppmの化学シフトに対応する。

図4および図5には β -1,4-グリコシド結合のC1およびC4炭素の化学シフトと二面体角 ϕ およ

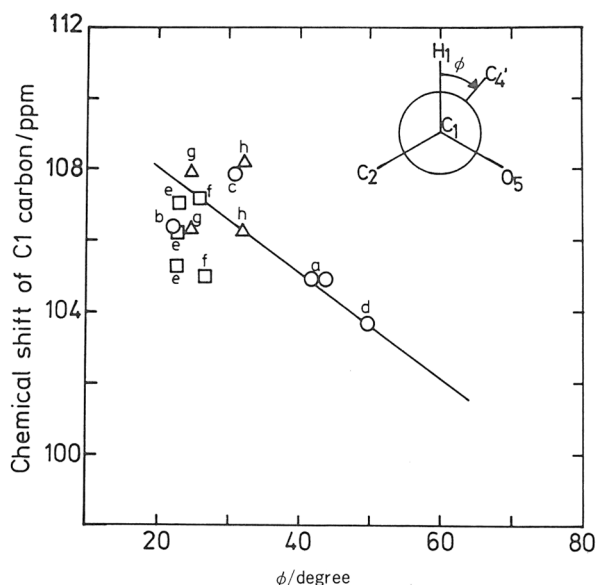


図4 ^{13}C chemical shifts of the C1 carbons vs. torsion angles ϕ

a : β -D-cellobiose, b : β -D-methyl cellobioside $\cdot$ CH₃OH, c : α -D-lactose monohydrate,
d : β -D-lactose, e : cellulose I¹³⁾, f : cellulose I¹⁵⁾, g : cellulose II¹⁴⁾, h : cellulose II¹⁶⁾.

び ψ の同様な関係を示す²⁾。後で述べる方法で得たセルロース I および II 結晶についての結果もこれらの図に示した。セルロース結晶の場合、C1およびC4共鳴線がdoubletあるいはtripletに分裂するが、X線解析^{13~16)}で得られた対応する ϕ および ψ はほとんどの場合単一の値である。このため2~3個の化学シフトの値を対応する単一の ϕ , ψ に対してプロットした。これらの図から明らかのように、CH₂OH基の場合に比べてデータのバラツキが少し大きい、第一次近似としてC1およびC4の化学シフトと ϕ および ψ の間にはそれぞれ1次の対応関係が存在すると結論できる。

図3~図5におけるデータのバラツキの原因は現在のところ明らかではない。しかし、緒言でも述べたように化学シフトにはパッキングおよび水素結合も影響する。たとえば、同一のコンホメーションをもつ*n*-パラフィンの三斜晶系結晶のCH₂炭素の化学シフトは斜方晶系結晶のそれに比べて 1.3 ± 0.4 ppm 低磁場シフトする¹⁷⁾。また、水素結合の影響はO $\cdots$ O間距離が2.7 Å程度以下になると顕著となり、この酸素に結合した炭素の化学シフトが低磁場シフトする^{18,19)}。セルロースの場

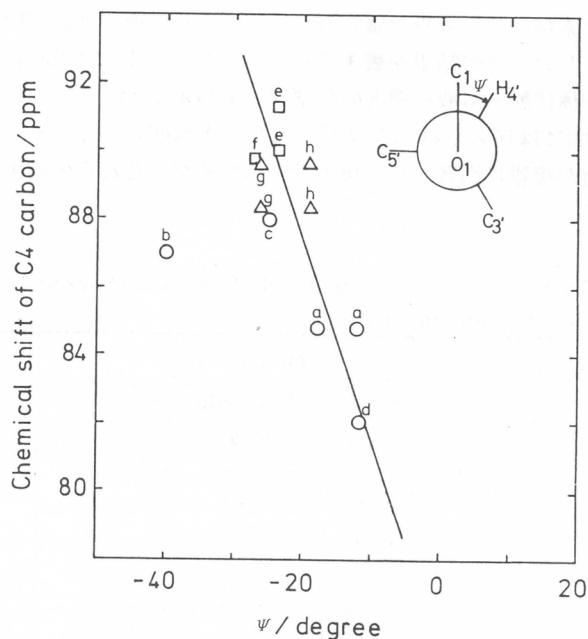


图5 ^{13}C 化学位移的 C4 碳 vs. 扭转角 ψ
a : β -D- cellobiose, b : β -D- methyl cellobioside $\cdot \text{CH}_3\text{OH}$, c : α -D- lactose monohydrate,
d : β -D- lactose, e : cellulose I^[3], f : cellulose I^[15], g : cellulose II^[14], h : cellulose II^[16].

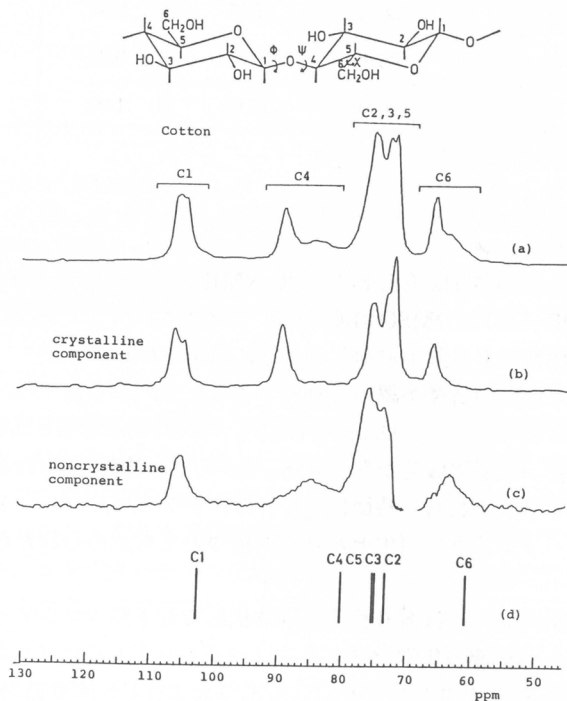


图6 50 MHz CP/MAS ^{13}C NMR spectra of cotton cellulose
(a) total spectrum ; (b) crystalline component ; (c) noncrystalline component ;
(d) stick-type scalar-decoupled ^{13}C NMR spectrum of low-molecular-weight
cellulose in $\text{DMSO}-d_6$ solution.

合のパッキングおよび水素結合の影響を評価するため関連する単糖および二糖類の結晶状態と溶液状態の化学シフトを比較した。その結果を表1に示す²⁾。ここでは、内部回転に関与する炭素についての結果は除いた。固体状態と溶液状態との化学シフトの差 $\Delta\delta$ は $-1.5 \sim 2.43$ ppm であり、また $\Delta\delta$ と O...O 間距離との間には何ら系統的な関係がないことは明らかである。したがって、 $\Delta\delta$ はパッキング効果と水素結合が複雑に影響した結果と考えられるが、これらの効果は全体として 2.5 ppm 以内であると結論される。

表1 Comparison of ^{13}C Chemical Shifts of Monosaccharides and Disaccharides in the Solid State and in Solution

sample	carbon	δ /ppm		$\Delta\delta$ /ppm	O...O distance/Å
		solid	D ₂ O soln		
α -D-glucose	1	93.54	93.30	0.24	2.847 ^{a)}
	2	71.22	72.73	-1.51	2.776 ^{a)}
	3	73.75	74.05	-0.30	2.707 ^{a)}
	4	73.36	70.93	2.43	2.773 ^{a)}
β -D-glucose	1	97.34	97.15	0.19	2.666 ^{b)}
	2	76.39	75.46	0.93	2.686, 2.708 ^{b)}
	3	76.39	77.17	-0.78	2.772 ^{b)}
	4	70.34	70.93	-0.59	no ^{b)}
β -D-cellobiose	1'	98.02	97.05	0.97	2.776 ^{b)}
α -D-lactose monohydrate	1'	93.50	93.15	0.35	2.790 ^{c)}
β -D-lactose	1'	99.00	97.10	1.90	2.772 ^{c)}

a) 文献28, b) 文献29, c) 文献30, d) 文献31.

3.2 乾燥状態におけるセルロース

図6(a)は木綿セルロースの50MHz CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルを示す。図6(d)には比較のためオリゴセルロース(DP $\sim$ 10)のDMSO溶液の結果も棒状スペクトルで示した²¹⁾。各共鳴線は溶液状態のスペクトルとの比較により図中に示したように帰属される^{22, 23)}。

このスペクトルには次の三つの特徴が認められる。すなわち、(1) C1, C4, C6 共鳴線の化学シフトは溶液状態のそれらに比べて 2.3 $\sim$ 9.6 ppm 大きい。(2) C4 および C6 共鳴線にみられる線幅の広い高磁場成分と線幅の狭い低磁場成分が存在する。(3) C1 共鳴線にみられるように(2)とは異なるより微細な分裂が存在する。これらの特徴はラミー、バクテリア、バロニアセルロースなど他の天然セルロースおよびレーヨンなどの再生セルロースについても認められたが、その現われ方は試料に著しく依存した。

第1の特徴は前節の結果に基づけば溶液状態と固体状態で分子鎖コンホメーションが著しく異なることを示す。すなわち、両状態の化学シフトの差はパッキングあるいは水素結合効果で説明されるよりも明らかに大きく、 β -1,4-グリコシド結合の ϕ , ψ および C5-C6 結合の χ がかなり異なるものと思われる。

第2, 第3の特徴が結晶および非晶成分の存在に基づくかどうかを明らかにするため、 ^{13}C スピ

ン-格子緩和時間 T_1 を Torchia²⁴⁾ のパルス系列により測定した。その結果、木綿の各共鳴線には 109 ~ 131 s および 5 ~ 35 s の長短 2 種の T_1 をもつ 2 成分が存在することが判明した。これら 2 成分の T_1 の違いを利用し、各成分のスペクトルを選択的に測定することを試みた。図 6 (b) は Torchia²⁴⁾ のパルス系列を利用して得た T_1 の長い成分のスペクトルである。一方、図 6 (c) には、全体のスペクトル [図 6 (a)] から T_1 の長い成分のスペクトル [図 6 (b)] を差し引いて得た T_1 の短い成分のスペクトルを示す。明らかに、図 6 (b) は全体のスペクトルの C 4 および C 6 共鳴線の低磁場側のシャープな共鳴線を反映したスペクトルである。一方、図 6 (c) はそれら共鳴線の高磁場側のブロードな成分を反映したスペクトルといえる。これらの 2 成分の共鳴線の形状を参考に、全体のスペクトルの C 4 および C 6 共鳴線の 2 成分をローレンツ曲線を仮定して成分解析を行った。その結果、種々のセルロース試料についてたとえば C 4 の低磁場側のシャープな成分の分率 f_{nmr} は、図 7 に示すように X 線法で決定した結晶化度 f_x と良い対応関係が存在することが明らかになった^{3,4)}。したがって、図 6 (b) および図 6 (c) はそれぞれ結晶および非晶成分のスペクトルと結論できる。

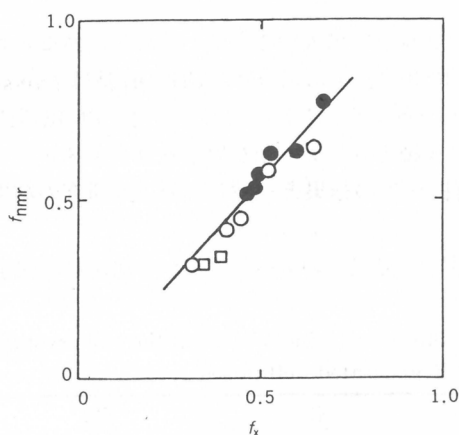


図 7 Integrated fraction f_{nmr} of the downfield component of the C4 resonance line vs. degree of crystallinity f_x determined by X-ray analysis
● : native cellulose ; ○ : regenerated cellulose ; □ : mercerized cotton and ramie.

表 2 には、図 6 (b) に相当するスペクトルから得られた種々のセルロース試料の結晶成分の化学シフトを示す。表から明らかなように、天然セルロースと再生セルロースの各共鳴線の化学シフトおよび分裂様式は著しく異なる。すなわち、再生物の C 1 および C 4 共鳴線は等価な doublet であるが、天然物では必ずしも doublet とはならず doublet にみえる場合でもその相対強度は必ずしも 1 : 1 とならない。また、C 6 共鳴線の化学シフトは天然物で 66.1 ~ 66.5 ppm, 再生物で 64.2 ppm である。このような差異は天然物が cellulose I, 再生物が cellulose II という異なった結晶構造をもつことに対応する。しかし、これまで提出されている結晶構造モデルでは各共鳴線の微細な分裂を説明できない。現在、コンホメーションの違い²²⁾, 2 種の結晶構造の混合^{25, 26)}, 単位格子の違い²⁷⁾ などによる説明が試みられているが結論づけることは難しい。

一方、天然セルロース内の差違は後で述べる含水状態に比べて乾燥状態ではあまり明瞭ではない。しかし、C 1 共鳴線にみられるように、木綿およびラミーでは非等価な doublet が存在するが、バクテリアおよびバロニアセルロースでは主ピークとともにわずかなショルダーが認められるにすぎない。したがって、天然セルロースのなかでも結晶構造は異なり、木綿、ラミーのグループとバクテ

表2 ^{13}C Chemical Shifts of the Crystalline Components of Native and Regenerated Celluloses

sample	chemical shift/ppm				
	C1		C4	C6	C2, 3, 5
native cellulose					
cotton	106.9	105.3	90.1	66.3	76.0, 73.6, 72.5
ramie	106.8	105.3	90.0	66.1	76.0, 73.3, 72.5
bacterial	106.4,	105.4 *	90.9 * 90.2	66.5	75.8, 73.8, 72.2
valonia	106.4	105.4 *	91.1 * 90.2	66.5	75.8, 73.8, 72.2
regenerated cellulose					
cupra rayon	108.3	106.0	89.7 88.8	64.2	77.7, 75.8, 73.8

* shoulder

リア、バロニアセルロースのグループに大別できる。なお、天然セルロースのC6共鳴線の化学シフトは66.1～66.5 ppmで、図3の結果に基づけば CH_2OH 基は *trans-gauche* の配向をもつと結論され、X線解析の結果^{13, 15)}と一致する。これに対して、再生物の結果は *gauche-trans* であることを示し、単位格子中のセンター鎖とコーナー鎖が異なるコンホメーション *gauche-trans, trans-gauche* をとるというX線解析^{14, 16)}の結果と一致しない。本研究の結果に基づきX線構造解析の再検討が必要と考えられる。

表3には、図6(c)に相当する非晶成分のスペクトルから決定した化学シフトおよび線幅を示す。

表3 ^{13}C Chemical Shifts and Line-Widths of the Noncrystalline Components of Native and Regenerated Celluloses

sample	C1		C4		C6	
	δ /ppm	$\Delta\nu$ /Hz	δ /ppm	$\Delta\nu$ /Hz	δ /ppm	$\Delta\nu$ /Hz
native cellulose						
cotton	105.8	143	85.2	385	63.4	185
bacterial	106.0	185	85.0	386	63.7	207
regenerated cellulose						
cupra rayon	105.9	250	85.4	471	63.6	185

各化学シフトは天然セルロースと再生セルロースの両者ではほとんど相違がない。しかし、天然セルロースのC1およびC4共鳴線の線幅はレーヨンのそれに比べてかなり狭い。このことは、前節で述べたようにC1およびC4の化学シフトがそれぞれ ϕ , ψ により第一次近似で決まるとすれば、 ϕ , ψ の平均値は等しいがその分布が再生物に比べて天然物ではかなり狭いことを意味する。したがって、天然物の非晶鎖はかなり制限されたコンホメーションをもつものに対して、再生物のそれはかなりランダムな状態にあるものと考えられる。このことは、木綿およびレーヨンをDMSOに膨潤させた場合、前者ではほとんど非晶成分の運動性は増大しないが、後者では著しく増大することを示した広幅 ^1H NMRの結果^{6, 7)}と良く一致する。

3.3 含水状態のセルロース

セルロース物質は通常水存在下で使用したり種々の処理を行うため含水状態の固体構造を研究することは重要である。しかし、CP/MAS法では化学シフトの異方性を平均化する目的で高速で試料ロータを回転するため通常の市販ロータ(図1a)を使用した場合、遠心力により脱水が起こり含水試料のCP/MAS ^{13}C NMRの測定は困難であった。しかし、我々は最近O-リング付ロータ(図1b)を開発し、任意の含水試料に対しても測定が可能になった。

図8に、種々の含水率[($\text{gH}_2\text{O}/\text{gセルロース}$) $\times 100$]に調製した木綿の50MHz CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルを示す⁵⁾。含水率の増大とともに各共鳴線はシャープとなり、C4 および C6 共鳴線の結晶成分(低磁場成分)および非晶成分(高磁場成分)の分離も明瞭になる。また、たとえばC1共鳴線にみられる微細な分裂も明瞭となる。

図9には、図6(b)と同様な方法で測定した木綿の乾燥および含水状態(含水率161%)の結晶成分

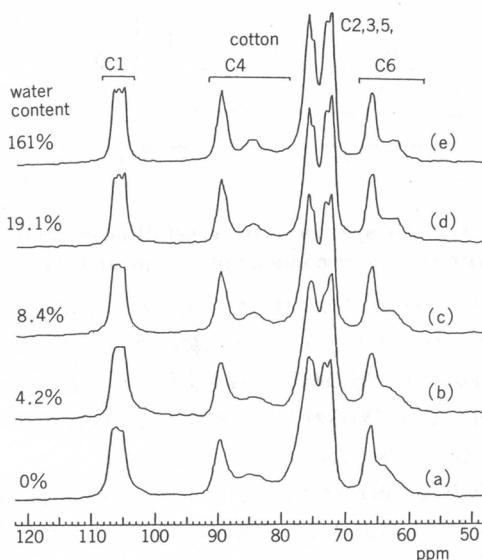


図8 50 MHz CP/MAS ^{13}C NMR spectra of cotton cellulose with different water contents

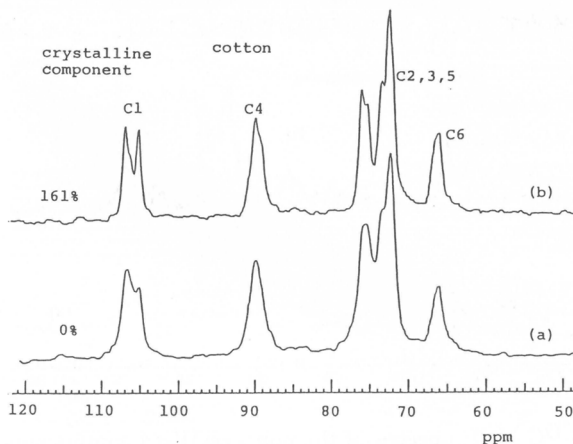


図9 CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the crystalline components of cotton with the water contents of 0% (a) and 161% (b)

のスペクトルを示す。含水することにより各共鳴線の微細な分裂はよりはっきりと認められるようになる。すなわち、C1 共鳴線はほぼ強度の等しい doublet およびその中央部分に強度の低い singlet の計 3 本に分裂する。また、C4 および C6 共鳴線はそれぞれ triplet および doublet に分裂する傾向がある。同様な分裂はラミーの場合にも認められた。一方、バクテリアセルロースの乾燥および含水状態の結晶成分のスペクトルを図10に示す。この場合も水の影響は明瞭で、C1 および C4

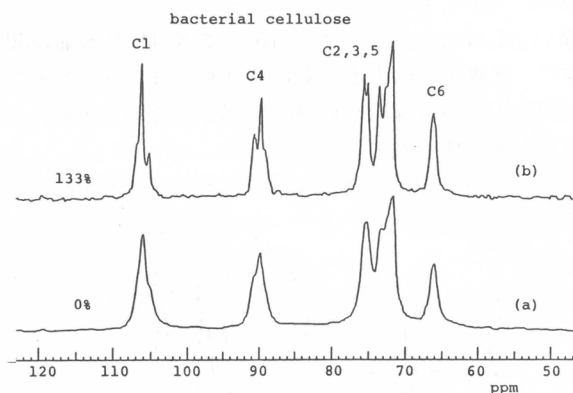


図10 CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the crystalline components of bacterial cellulose with the water contents of 0% (a) and 133% (b)

はいずれも triplet に分裂する。バロニアセルロースの場合もほぼ同様な結果が得られたことから、天然セルロースの結晶構造セルロース I はラミー・木綿のグループとバクテリア・バロニアのグループに分けられるという結論が含水状態の結果からも裏付けられた。同様な水の影響は cellulose II の結晶構造をもつ再生物に対しても認められた⁵⁾。すなわち、線幅が狭くなり doublet がより明瞭となったが、化学シフトは変化しなかった。

図11には、図6(c)と同様な方法で得たバクテリアセルロースの非晶成分の乾燥および含水状態のスペクトルを示す。含水により C1 および C4 共鳴線の化学シフトはほとんど変化しないが、これらの線幅は明らかに狭くなることがわかる。同様な結果は他の天然セルロース試料についても得られた。一方、図12にはキュプラレーヨンの非晶成分の結果を示す。天然セルロースの場合に比べて含水による線幅の変化は極めて少ない。すでに前節で述べたように、レーヨンの非晶鎖は乾燥状態

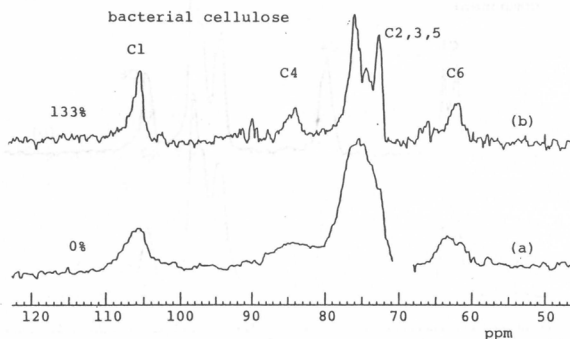


図11 CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the noncrystalline components of bacterial cellulose with the water contents of 0% (a) and 133% (b)

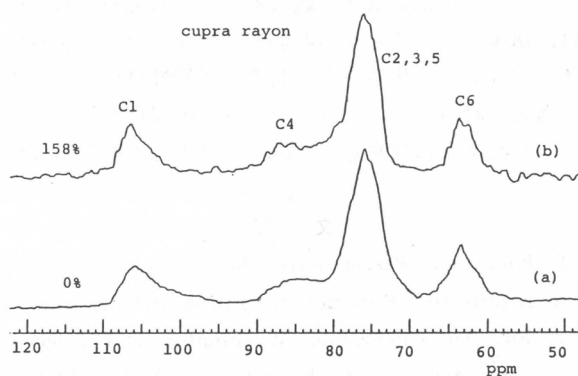


図12 CP/MAS ^{13}C NMR spectra of the noncrystalline components of cupra rayon with the water contents of 0% (a) and 158% (b)

の線幅の広さから示唆されるようにかなりランダムなコンホメーションをとっている。しかし、含水してもほとんど線幅が変化しないことから分子運動性は水によりそれほど増大せず、また著しいコンホメーション変化も起こらないと考えられる。これに対して、天然セルロースの非晶鎖は乾燥状態でかなり制限されたコンホメーションをとるが、含水することによりやはり分子運動性は増大しないがより規則性の高いコンホメーションに変わるものと推定される。

図13には、天然および再生セルロース試料の水に対する影響の違いを構造モデルにより模式的に示した。天然セルロースは生合成後液晶状のかなり規則性の高い状態から結晶化すると考えられ、結晶化せずに残った非晶領域もかなり規則性が高いと推定される。したがって、乾燥することにより非晶鎖はかなり歪みを受けるが、再び含水することによりこの歪みが緩和される可能性がある。こ

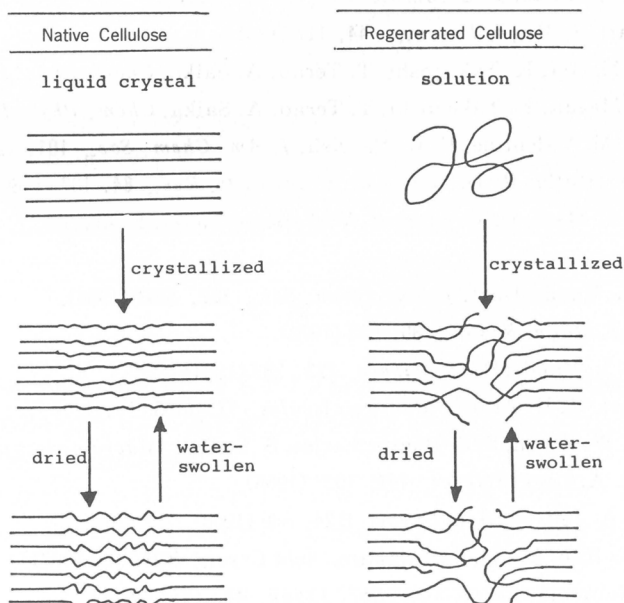


図13 Schematic structural models of native and regenerated cellulose samples

の結果として図11に示したような線幅の狭化が起こるものと考えられる。一方、溶液から紡糸し結晶化させたレーヨンでは、繊維といってもその非晶領域はかなりランダム化されている。したがって、乾燥してもコンホメーションの変化や歪みが起こる可能性は少なく、また再び含水してもほとんど変化は起こらないと考えられる。このようにレーヨンの場合非晶鎖が歪みの少ないランダムな状態にあるため、図12に示したように含水しても線幅がほとんど変化しなかったものと考えられる。

文 献

- 1) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *Polym. Bull.*, **10**, 357 (1983).
- 2) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, "Polymers for Fibers and Elastomers", ACS Symp. Series, 260, J. C. Arthur, Jr., Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984, p.27.
- 3) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *J. Carbohydr. Chem.*, **3**, 641 (1984).
- 4) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, *Polym. Bull.*, **8**, 163 (1982).
- 5) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru, I. Sakurada, *Cellulose Chem. Technol.* in press.
- 6) A. Hirai, F. Horii, R. Kitamaru, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1801 (1980).
- 7) A. Hirai, R. Kitamaru, F. Horii, I. Sakurada, *Cellulose Chem. Technol.*, **14**, 611 (1980).
- 8) P. E. Pfeffer, K. B. Hicks, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Carbohydr. Chem.*, **3**, 197 (1984).
- 9) G. M. Brown, H. A. Levy, *Science*, **147**, 1038 (1965).
- 10) E. Hough, S. Neidle, D. Rogers, P. G. H. Throughton, *Acta Cryst.*, **B29**, 365 (1973).
- 11) S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **B24**, 830 (1968).
- 12) S. Perez, J. S. -Pierre, R. H. Marchessault, *Can J. Chem.*, **56**, 2866 (1978).
- 13) K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymers*, **13**, 1975 (1974).
- 14) K. J. Kolpak, J. Blackwell, *Macromolecules*, **9**, 273 (1976).
- 15) C. Woodcock, A. Sarko, *Macromolecules*, **13**, 1183 (1980).
- 16) A. J. Stipanovic, A. Sarko, *Macromolecules*, **9**, 851 (1976).
- 17) D. L. VanderHart, *J. Magn. Reson.*, **44**, 117 (1981).
- 18) F. Imashiro, S. Maeda, K. Takegoshi, T. Terao, A. Saika, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 642 (1982).
- 19) F. Imashiro, S. Maeda, K. Takegoshi, T. Terao, A. Saika, *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 189 (1983).
- 20) P. E. Pfeffer, K. M. Valentine, F. W. Parrish, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1265 (1979).
- 21) J. C. Gast, R. H. Atalla, R. D. McKelvey, *Carbohydr. Res.*, **84**, 137 (1980).
- 22) R. H. Atalla, J. C. Gast, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3249 (1980).
- 23) W. L. Earl, D. L. VanderHart, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3251 (1980).
- 24) D. A. Torchia, *J. Magn. Reson.*, **30**, 613 (1978).
- 25) R. H. Atalla, D. L. VanderHart, *Science*, **223**, 283 (1984).
- 26) D. L. VanderHart, R. H. Atalla, *Macromolecules*, **17**, 1465 (1984).
- 27) J. J. Cael, D. L. W. Kwoh, S. S. Bhattacharjee, S. L. Patt, *Macromolecules*, **18**, 821 (1985).
- 28) G. M. Brown, H. A. Levy, *Science*, **147**, 1038 (1965).
- 29) S. S. C. Chu, G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, **B24**, 830 (1968).
- 30) D. C. Fries, S. T. Rao, M. Sundaralingam, *Acta Cryst.*, **B27**, 994 (1971).
- 31) K. Hirotsu, A. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 1872 (1974).

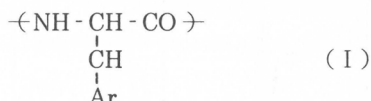
(1985年7月16日受理)

光学活性ポリ(アリアルアラニン)の 合成と分光学的性質に関する研究

江草 俊^{*1}, 宍戸 昌彦^{*2}, 今西 幸男^{*1}
S. Egusa M. Sisido Y. Imanishi

1. 序

側鎖に発色団をもつ高分子は光電導性などの実用的な興味に加え、発色団集合体中での励起エネルギーや電子の挙動を研究するという基礎科学的な興味からも広く研究されてきた。最近の研究によれば光電導性、より一般的には、励起エネルギー移動や電子移動を支配する要因の一つは、発色団の配列の規則性であることがわかってきた。すなわち多くの高分子は固体中や液体中で不規則なコンホメーションをとっているので発色団の相対的な位置や配向には様々な状態が存在し、それらのうちのいくつかは励起エネルギーや電子の移動に対するトラップやバリアーとなるため電導性が低下する訳である。一方、多くの生体高分子は固体あるいは溶液中でらせん状の規則構造をとることが知られている。われわれはポリペプチドを骨格とする芳香族高分子中では発色団は規則的に配列するのではないかと考え、以下のような構造のポリ(アリアルアラニン)型芳香族ポリペプチドを合成した¹⁻⁵⁾。



(1)のような芳香族ポリペプチドがらせん構造をとると、それらはいわば一次元の発色団集合体と考えることができ、新しい型の分子材料として種々の応用が期待される。例えば、このようなポリペプチドを生体膜と混合し、膜を貫通するように埋め込むことができれば、膜を横切った電子輸送を光によって行わせることが可能になるであろう。さらには最近、未来のコンピュータの素子として注目されている分子素子の骨格を形成するものとしても芳香族ポリペプチドは興味深い⁶⁾。

本発表では芳香族置換基(Ar)として1-, 2-ナフチルおよび1-ピレニル基を含むポリ(アリアルアラニン)を合成し、それらのコンホメーションを調べるとともに分光学的な特性について研究した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 合 成

3種のポリ(アリアルアラニン)は対応するアミノ酸 *N*-カルボキシ無水物(NCA)の重合によって得られた。ナフチルあるいはピレニル基を含む光学活性アリアルアラニンは天然には存在しないので以下のようにして合成し、光学分割した。

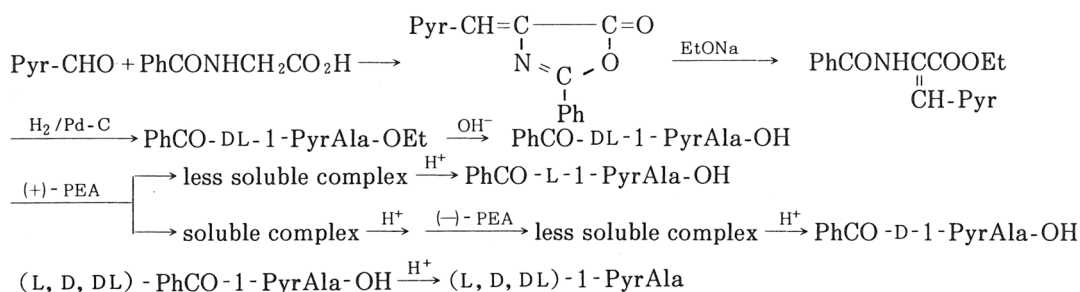
1-および2-ナフチルアラニンはそれぞれ1-クロロメチルナフタレンと2-ブロモメチルナフタレンをアセトアミドマロン酸ジエチルと反応させ、半加水分解、脱炭酸、加水分解の操作によってラ

*1 京都大学工学部高分子化学教室

*2 京都大学医用高分子研究センター

セミ体の *N*-アセチルアリールアラニンを得た。これらのアミノ酸をアシラーゼで脱アセチル化すると光学活性な *L*-ナフチルアラニンが得られた^{1, 2)}。

光学活性 1-ピレニルアラニンの合成法をスキーム 1 に示す。1-ピレンアルデヒドと馬尿酸を原料としてラセミ体の *N*-ベンゾイルピレニルアラニン エチルエステルを得た。後者と (+)-1-フェニルエチルアミンをエタノール中で混合すると *L* 体のピレニルアラニン誘導体が優先的に析出した。これが *L* 体であることは、大量のアシラーゼを用いて *N*-アセチルアミノ酸を部分加水分解して得られた *L*-ピレニルアラニンの旋光性と比較することによって確認した。(–)-1-フェニルエチルアミンを用いた操作により *D* 体の誘導体も得られた^{3, 4)}。



スキーム 1 ピレニルアラニンの合成法と光学分割

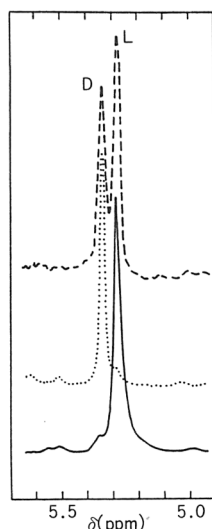


図 1 *L* および *D*-ピレニルアラニンメチルエステルの光学純度
0.6 当量のトリス〔3-(トリフルオロメチル)ヒドロキシメチレン-*d*-カンファー〕
Eu (III) 存在下でのプロトン NMR スペクトルの O-CH₃ ピークを示す。

各アリールアラニンの光学純度を調べるために、光学分割したアミノ酸をメチルエステルとし、不斉シフト試薬の存在下でプロトン NMR を測定した。ピレニルアラニンについての結果を図 1 に示す。*D* 体と *L* 体の混合物が 2 本のピークを示す条件で *L* 体あるいは *D* 体の誘導体はほとんど 1 本のピークしか示さないことがわかった。図 1 から光学純度を計算すると約 98% の値が得られた。1-および 2-ナフチルアラニンの場合の光学純度はほぼ 100% であった。

これらのアミノ酸をホスゲンダイマー法によってNCAに変換し重合せしめた。ただし対応するホモポリマーはほとんどの溶媒に不溶であったので、重合度約120のポリ(γ -ベンジル DL-グルタマート)を開始剤として用い、ポリ(アリールアラニン)とのブロックコポリマーを合成した。ブロックコポリマー中のポリ(アリールアラニン)ユニットの重合度は2種のナフチルポリマーについては約40、ピレニルアラニンについては8および20である。ポリ(γ -ベンジル DL-グルタマート)のユニットは以下の分光学的測定には全く影響を与えないと考えられるので、以後これらのブロックコポリマーをポリ(1-, 2-ナフチルアラニン)〔p(1 napAla), p(2 napAla)〕あるいはポリ(1-ピレニルアラニン)〔p(pyrAla)〕などと呼ぶことにする。

2.2 測定

円二色性(CD)スペクトルは日本分光J-20を用いた。蛍光スペクトルは日立MPF-4を用いた。円偏光蛍光(CPF)スペクトルは日本分光FCD-1 Fで測定した。蛍光検出円二色性(FDCD)スペクトルは日本分光J-20の試料室に励起光カットフィルター、光電子増倍管、およびプリアンプを追加して測定した。蛍光寿命は日立時間分解測光装置を用いて測定し、マイクロコンピュータによって最小自乗解析をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 円二色性スペクトル

図2に p(1 napAla), p(2 napAla), および p(pyrAla)のりん酸トリメチル(TMP)中でのC

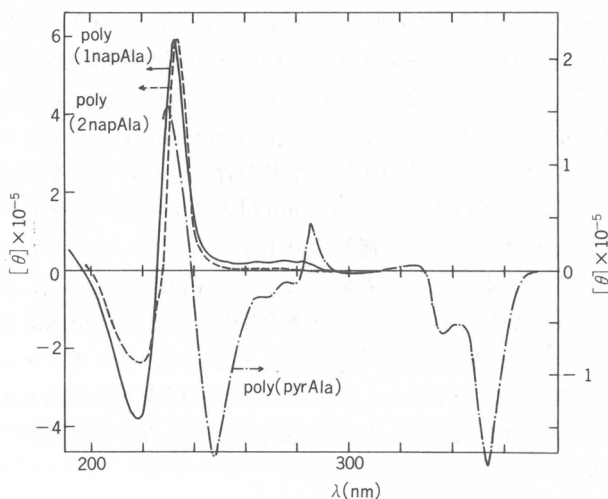


図2 p(1-, 2-napAla)およびp(pyrAla)(重合度20)のTMP中でのCDスペクトル
発色団濃度 = 2×10^{-4} M, 室温.

Dスペクトルを示す。ナフチル基をもつ2種のポリペプチドはいずれも¹Bb吸収帯(230nm)に強い励起子分裂を示している。p(pyrAla)も¹Ba吸収帯(240nm)に励起子分裂がみられる。これらの結果はナフチル基やピレニル基がポリペプチド鎖に沿ってらせん状に配列していることを示している。ポリペプチドの側鎖に発色団を結合する試みは従来ポリ(グルタミン酸)やポリ(アスパラギン酸)のエステル基として導入されてきた。しかしこれらの場合主鎖と側鎖の距離が離れすぎているため、主鎖がらせん構造を取っている場合でも側鎖の配向はランダムであり、不斉に配列した

発色団間の相互作用にもとづくCDの励起子分裂は観測されていなかった。図2のようなCDスペクトルはポリ(アリールアラニン)型のポリペプチドではじめて見出されたものである。

3.2 蛍光スペクトル

3種のポリペプチドの蛍光スペクトルをTMP中で測定した。結果を図3に示す。p(1 napAla)

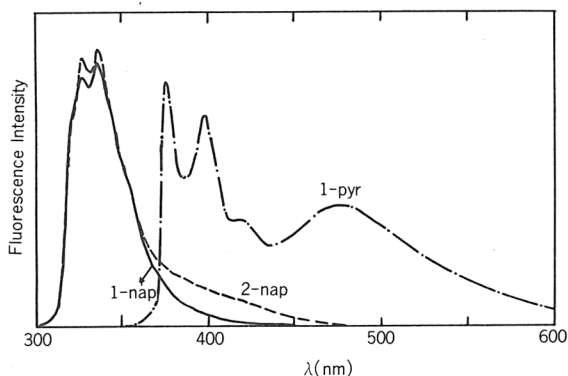


図3 p(1-, 2-napAla)およびp(pyrAla) (重合度20)のTMP中での蛍光スペクトル
発色団濃度 = 1×10^{-5} M, 室温.

のスペクトルはモノマー発光(330～340nm)だけを示し、エキシマー発光は全く見られない。この結果はナフチル基を含む他のポリマー、例えば、ポリ(ビニルナフタレン)やポリ(ナフチルメチル アクリレート)、あるいはポリ(ナフチルメチル L-アスパルテート)などが顕著なエキシマー発光を示しているのと対照的である。エキシマーは2個の発色団が励起状態で非常に接近した配置をとった時に形成するので、エキシマー発光の存在は少なくとも励起状態では高分子のコンホメーションに乱れがあることを示している。したがって、p(1 napAla)に全くエキシマーが観測されなかったことはこのポリマー中のナフチル基の配列に乱れが存在しないことを意味している。

一方、p(2 napAla)にはわずかではあるが400nm付近にエキシマー発光が観測された。2-ナフチル基の芳香環は主鎖から離れているので運動の自由度が大きく、そのため1-ナフチル基の場合と比べてエキシマーが形成されやすいものと考えられる。p(pyrAla)の場合、さらに明確に480nmを中心とするエキシマー発光が見られる。ピレン誘導体がナフチル誘導体より強いエキシマー発光を示すのは、(1)ピレニル発色団は大きな芳香環をもっている、ポリマー主鎖や側鎖の少しの動きによって発色団が重なることができる、(2)エキシマー形成の安定化エネルギーはピレニル誘導体の方がナフチル誘導体よりも大きい、などの原因によるためであろう。

3.3 円偏光蛍光スペクトル

円偏光蛍光(CPF)スペクトルは、不斉な試料から発する蛍光中の左右の円偏光成分の強度差を測定する分光法である^{7,8)}。CDスペクトルが主に基底状態での不斉な構造に関する情報を与えるのに対し、CPFスペクトルは励起状態での不斉な構造や相互作用に関する情報を与える。図4にp(1 napAla)およびp(2 napAla)のCPFスペクトル、図5に重合度約20のp(pyrAla)の各温度におけるCPFスペクトルを示した。これらのスペクトルの縦軸はKuhnの蛍光異方性因子 g_{em} で表わされている。

$$g_{em} = \frac{2(I_L^{em} - I_R^{em})}{(I_L^{em} + I_R^{em})} \quad (1)$$

ただし I_L^{em} , I_R^{em} はそれぞれ蛍光中の左右の円偏光成分の強度を表わす。

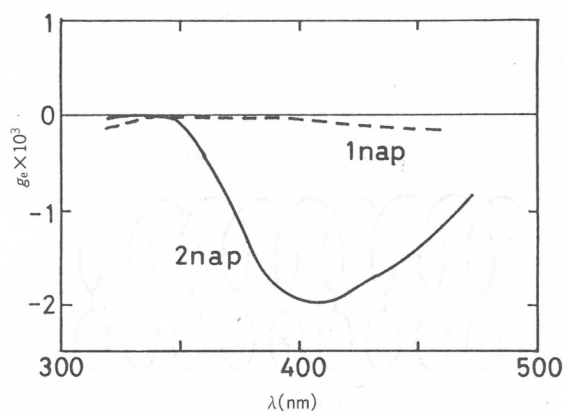


図4 p(1-, 2-napAla)のジメチルホルムアミド中でのCPFスペクトル
発色団濃度 = 3×10^{-4} M, 室温.

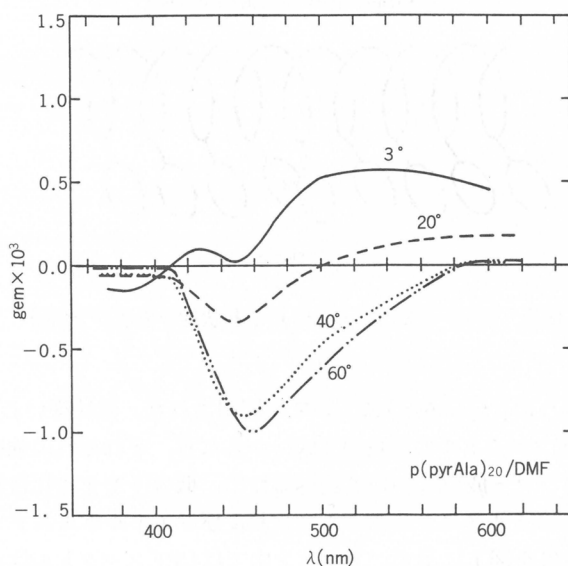


図5 p(pyrAla) (重合度20)のジメチルホルムアミド中でのCPFスペクトル
発色団濃度 = 6×10^{-5} M.

図4に見られるようにモノマー発光だけを示すp(1 napAla)は有意なCPF信号を示さない。このことはこのポリマーの励起状態が完全に1個のナフチル基に局在していることを示している。すなわち 1B_u 励起状態は励起子を形成し、励起状態が非局在化していることがCDスペクトルから推定されたにもかかわらず、最低エネルギー励起状態である 1L_u 状態(蛍光状態)は1個のナフチル基上に局在していることがわかった。

p(2 napAla)についてもモノマー発光の領域には有意なCPF信号が見られない。しかしエキシマー領域には明確な負の信号が検出された。このことはエキシマーが不斉な構造をもっていることを示している。もしエキシマーがポリマーのランダムコイル部分で形成されており、種々の構造を取っているとするとCPF信号は観測されないはずであるから、上の結果はp(2 napAla)で観測され

るエキシマーはポリマーのヘリックス部分において、側鎖コンホメーションの乱れによって形成されたものとするのが妥当であることを示している。これらの結果からp(1-および2-napAla)の構造を模式的に表わすと図6のようになるであろう。

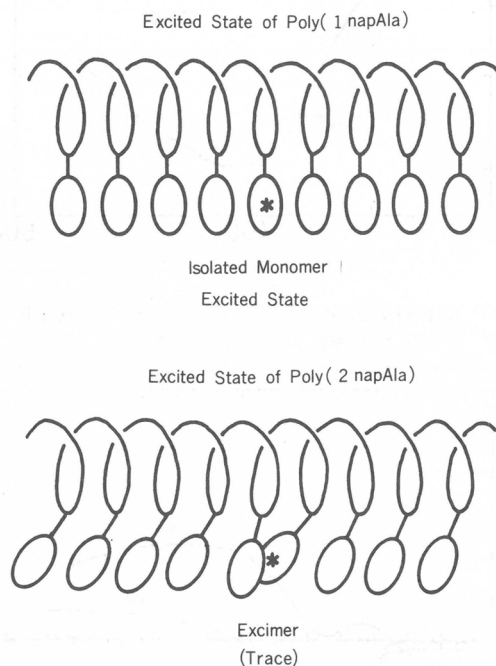


図6 p(1-, 2-napAla)の励起状態の構造の予想図

同様の結果は図5のようにp(pyrAla)についても観測された。興味深いことにこのポリマーのエキシマー発光領域のCPFスペクトルは正負の2成分からなり、それぞれの強度比は温度によって変化した。この2種のエキシマー成分について調べるため、低分子モデル化合物、N-アセチル-LおよびD-ピレニルアラニンメチルエステルのトルエンおよびジメチルホルムアミド溶液中でのCPFスペクトルを測定した。結果を図7に示す。トルエン中ではCPFスペクトルはエキシマー領域ではほぼ一定の値を示し、エキシマー励起種が1種類しか存在しないことを示している。一方、DMF中では短波長側ではトルエン中と同程度のCPF信号が見られるが、長波長側ではCPF信号が現われない。すなわちDMF中のエキシマーは二つの成分からなっており、一つはトルエン中でも存在する非極性な電子構造($\text{pyr}^* \cdots \text{pyr} \leftrightarrow \text{pyr} \cdots \text{pyr}^*$)をもつ不斉な構造のエキシマー、他は極性な電子構造($\text{pyr}^+ \cdots \text{pyr}^- \leftrightarrow \text{pyr}^- \cdots \text{pyr}^+$)をもつルーズな構造をもつエキシマーであると同定される。この点については将来さらに詳しい研究が必要であろう。

低分子ピレン誘導体でもDMF中では2種のエキシマーが見出されたので、図5のp(pyrAla)の2種のエキシマーもつぎのように帰属するのが妥当であろう。すなわち高温で優勢な負のCPF信号を示す短波長側の成分は、非極性な電子構造をもちコンパクトな構造をもつエキシマーで、低温で優勢な正の成分は極性の電子構造をもつルーズな構造のものであろう。前者のエキシマーの構造は基底状態における平衡状態からかなり変化したものと考えられるため、その形成には熱的活性化が必要であり、そのため高温においてのみ重要になるのであろう。一方後者のエキシマーはルーズ

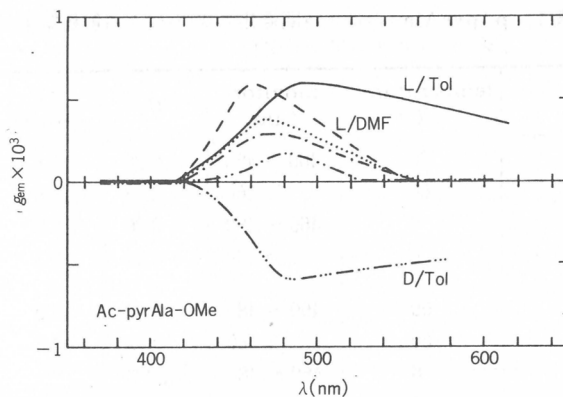


図7 Ac-L, D-pyrAla-OMeのCPF スペクトル
L体:ジメチルホルムアミド中, 3°(—), 20°(……),
40°(-.-), 60°(-.-.-), トルエン中, 室温(——).
D体:トルエン中, 室温(-.-.-). [pyr] = 5×10^{-3} M.

な構造をとり, その形成に要する活性化エネルギーは小さいと思われる。これらの知見をもとにして p(pyrAla) のエキシマー構造を模式的に示したのが図8である。

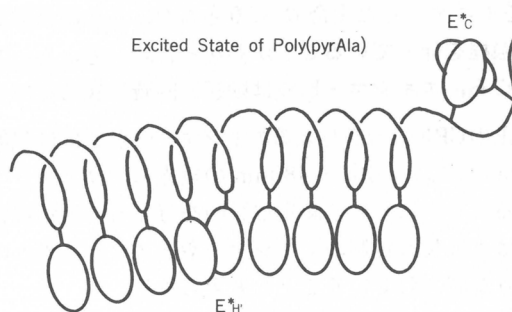


図8 p(pyrAla)の励起状態での構造の予想図

3.4 蛍光時間変化

一般にエキシマーを形成する高分子発色団の蛍光時間変化は, 各励起種の寿命と相互変換の速度定数をパラメーターとする複雑な関数となる。特に p(pyrAla) のように複数のエキシマーが存在する場合は, 蛍光強度の時間変化の解析から定量的な議論を進めるのは困難である。そこで, CPF スペクトルで一方のエキシマーが圧倒的に優勢になっていると考えられる二つの温度, すなわち正のCPFを示すエキシマーが多い0°Cと負のCPF成分が多い60°Cとにおいて, モニター波長を変えて蛍光強度の時間変化を測定した。

蛍光強度の時間変化はこれらの場合, 大よそつぎの2成分式に適合することがわかった。

$$I(t) = G_1 \exp(-t/\tau_1) + G_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (2)$$

$$\tau_1 < \tau_2, \quad |G_1| + |G_2| = 1 \quad (3)$$

蛍光の立上がりに遅れない場合 $G_1, G_2 > 0$ であり, エキシマー形成が光励起後一定時間経過した後に起こる場合 $G_1 < 0, G_2 > 0$ となる。実測された時間変化を最もよく再現するパラメーターを最小自乗法で求めた結果を表1に示す。表1の結果はCPFスペクトルから行った2種類のエキ

表1 p(pyrAla)の蛍光時間変化の式(2)による解析結果
(ジメチルホルムアミド中)

polymer	temperature (°C)	monitor (nm)	G_1	τ_1 (nsec)	G_2	τ_2 (nsec)
poly(DL-pyrAla) ₂₀	60	460~480	-0.26	7.8	0.74	55
	60	>560	-0.33	5.6	0.67	54
	0	460~480	-0.26	9.3	0.74	76
	0	>560	-0.43	2.3	0.57	80
poly(L-pyrAla) ₈	60	460~480	-0.50	3.0	0.50	63
	60	>560	0.65	4.3	0.35	60
	0	460~480	—	—	1.0	97
	0	>560	0.073	6.1	0.27	82
poly(L-pyrAla) ₂₀	60	460~480	0.38	4.3	0.62	56
	60	>560	0.74	7.8	0.26	56
	0	460~480	0.64	3.5	0.36	85
	0	>560	0.79	8.8	0.21	70

シマーに対する帰属と定性的に一致している。すなわち重合度8のポリマーについて $\lambda_{em} = 460 - 480 \text{ nm}$ でエキシマー発光をモニターした場合 $G_1 < 0$ となり、この波長領域のエキシマー形成には何らかの熱運動による緩和過程を伴っていることがわかった。一方、 $\lambda_{em} > 560 \text{ nm}$ のエキシマー発光の時間変化を追跡したところ、エキシマー形成は励起と同時に起こっていることがわかった。すなわち長波長側で発光し、正のCPF信号を与えるエキシマーの形成には熱的な緩和過程を必要としない。重合度20のp(pyrAla)の $\lambda_{em} = 460 \sim 480 \text{ nm}$ の蛍光に、立上りの遅れが見られないことは上述の考えと矛盾している。これについて満足な説明を与えることが現在できていないが、一つの理由は、この波長領域ではより長波長側のエキシマーやモノマー発光との分離が充分でなく、それらの寄与によって立上りが隠されていることも考えられる。

ピレニルアラニンのDL体のランダムコポリマーについても測定が行われた。この場合いかなる温度、いかなる蛍光波長においても、エキシマー蛍光には立上りの遅れ(負の G_1)が観測された。DLコポリマーにはヘリックス部分がなく、生成するエキシマーはすべてランダムコイル部分のコンホメーションが光励起後熱的に緩和することによって生成するものと考えられる。DLコポリマーのエキシマーには必ず立上りの遅れが見られたことは、L体のp(pyrAla)で観測される、長波長側で正のCPFを示すエキシマーが、ヘリックス構造中でのみ生成するものであることを示している。

3.5 蛍光検出円二色性(FDCC)スペクトル

FDCCスペクトルは、左右の円偏光で光学活性な蛍光物質を励起した時、どちらの円偏光がより多く蛍光を出させるかを測定する分光法である^{7,9)}。一般に蛍光強度は吸収強度に比例するので相互作用していない単一物質についてはFDCCは普通の(吸収)CDと全く同じ情報を与えるにすぎない。しかし試料中にいくつかの蛍光物質が混ざっていたり、ポリマーのようにいくつかの異なるコンホメーションをとっていたりする場合には、種々の蛍光波長でモニターして得られたFDCCは、その蛍光を出す種だけのCDを選択的に測定していることになる。すなわちFDCCは混合物中のある特定の物質(コンホメーション)のCDを選択的に測定する分光法である。

図9はp(pyrAla)のFDCCスペクトルと吸収CDスペクトルを比較したものである。この図のた

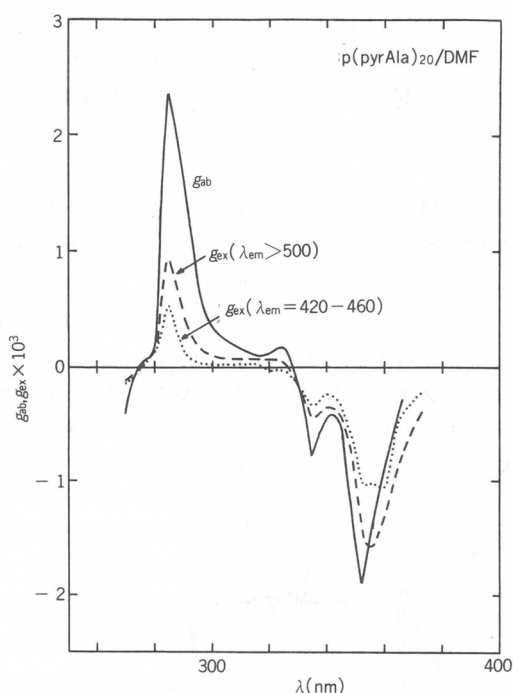


図9 p(pyrAla) (重合度20)のFD CD スペクトル(g_{ex})とCD スペクトル(g_{ab}).
 g_{ex} : $\lambda_{em} > 500$ nm (---), $\lambda_{em} = 420 \sim 460$ nm (.....), g_{ab} : (—).

て軸は、蛍光励起異方性比 g_{ex} と吸収異方性比 g_{ab} でそれぞれつぎのように定義される。

$$g_{ex} = \frac{2(I_L^{ex} - I_R^{ex})}{(I_L^{ex} + I_R^{ex})} \quad (4)$$

$$g_{ab} = \frac{2(\epsilon_L - \epsilon_R)}{(\epsilon_L + \epsilon_R)} \quad (5)$$

I_L^{ex} , I_R^{ex} , ϵ_L , ϵ_R はそれぞれ左右の円偏光で励起した時の蛍光強度と分子吸光係数である。

長波長部のエキシマー蛍光でモニターしたFD CD スペクトルの 1L_a 吸収帯(330~360 nm)での値は、吸収CDよりわずかに小さいだけであり、主にポリマーのヘリックス部分に吸収された光励起エネルギーが長波長側のエキシマーとして発光していることがわかる。一方、短波長側(420~460 nm)のエキシマー発光でモニターしたFD CD スペクトルは、吸収CDよりかなり小さく、したがって、この波長領域で発光するエキシマーは主にランダムコイル部分に吸収された励起エネルギーに起因していることがわかる。これらのFD CD の知見は図8に模式的に示されたようなCPFスペクトルなどからの知見と完全に一致している。

1B_b 吸収帯(285 nm)のFD CD はいずれのモニター波長についても $g_{ex} < g_{ab}$ となった。このことはヘリックス部分のピレニル基に吸収された 1B_b 吸収帯のエネルギーの大部分は熱失活し、エキシマー形成には関与しないことを示している。 1B_b 吸収遷移は許容遷移で、かなり大きな遷移双極子モーメントをもっている。そのため 1B_b 励起状態はポリマー上の多くのピレニル基にわたって非局在化していると予想され、速いエネルギー移動が期待される。 1B_b 励起状態が特に熱失活しやすいのは、この速いエネルギー移動によって励起エネルギーが熱失活サイトまで能率よく移動するためかも知れない。

荷電粒子の規則的溶液構造における動的挙動

伊勢典夫*, 大久保恒夫*, 松岡秀樹*, 伊藤研策*, 富山博史*, 道正 伸*, 吉川幸宏*
N. Ise T. Okubo H. Matsuoka K. Ito H. Tomiyama S. Dosho Y. Yoshikawa

1. は じ め に

高分子ラテックス溶液が彩光(イリデセンス)を放ち、粒子が規則的に配列する状況が倒立型光学顕微鏡によって直接観察できることは衆知である。高分子ラテックスに限らず、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など—が程度の差こそあれ溶液状態で規則的な配列をすることは近年明らかになりつつある¹⁻⁹⁾。本報告では小角X線散乱測定や光学顕微鏡観察を中心にした実験結果を、とくに規則構造のゆらぎを中心に述べる。

2. パラクリスタル理論による小角X線散乱, 光散乱曲線の解釈

溶液中の荷電粒子の規則的な配列状態は決して固定されたものでなく、熱運動によりかなりゆらいでいることは、高分子ラテックス粒子の直接観察からもうかがえる。この粒子の熱運動性のために、たとえ荷電粒子が規則的に配列していてもX線や光散乱曲線が多重ピークをもたず、単一でブロードなピークになると理解できよう。我々は前報告¹⁰⁾につづき Hosemann のパラクリスタル理論(三次元モデル)をさらに展開した。すなわち前報告では格子が単純立方型であったが、本報告ではより現実に近いと思われる面心立方格子および体心立方格子の場合について考察した。前報と同様にパラクリスタル理論によれば散乱強度、 $I(S)$ は(1)式で与えられる^{11, 12)}。

$$I(S) = N \cdot \bar{f}^2 \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} Z(S, \theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (1)$$

ただし、 N は散乱粒子数、 $\bar{f}^2$ は粒子内散乱項、 Z は1に収束する格子因子である。図1は種々の

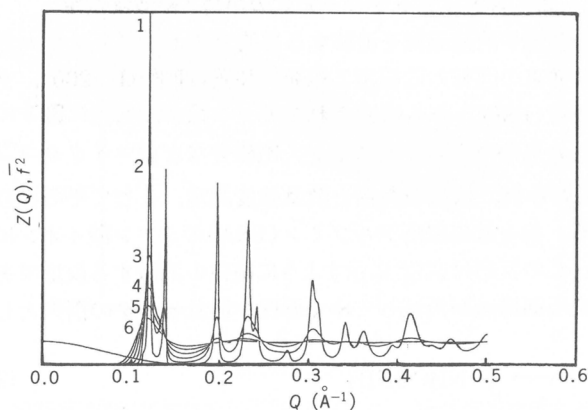


図1 Hosemann 理論による面心立方構造のパラクリスタリン格子因子

最近接粒子間距離 = 63.6 Å, $g = 0.031$ (曲線1), 0.062(2), 0.094(3), 0.124(4), 0.157(5), 0.189(6)
 $\bar{f}^2$: 粒子散乱関数(球, $R = 23$ Å)

* 京都大学工学部高分子化学教室

g 値(乱れの程度を示す因子, ここでは最近接粒子間距離に対する乱れの標準偏差値の割合を示している)での面心立方格子の小角散乱曲線の理論値を与える。分子間回折項, $Z(Q)$ とともに高次ピークが順次消失し, 曲線 6 (g 値=0.189)では 1 次ピークのみブロードな曲線になる。

図 2 はドデシルトリメチルアンモニウムクロライド溶液に対する小角 X 線散乱曲線(曲線 1)を各

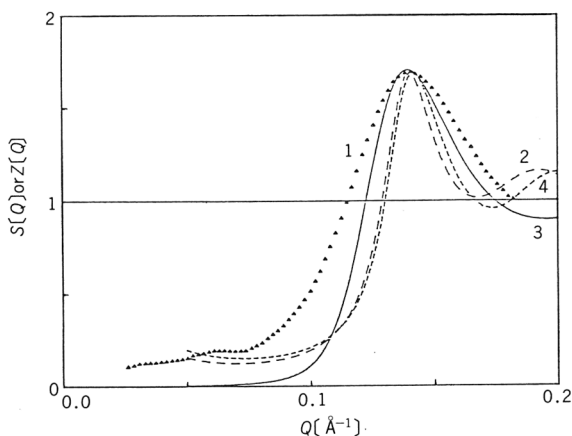


図 2 DTAC 水溶液の実測された干渉関数, $S(Q)$ と理論的な格子因子との比較

- 曲線 1 : 実験曲線, 0.20g/ml,
 2 : 単純立方格子($a=45\text{Å}$, $g=0.164$)に対する格子因子,
 3 : 面心立方格子($a=53.4\text{Å}$, $g=0.214$),
 4 : 体心立方格子($a=55.9\text{Å}$, $g=0.125$).

種の格子についてのパラクリスタル理論による計算曲線と比較したものである。曲線 3 で示されるように面心立方格子で, $g=0.214$ の場合に実験曲線との一致はかなり良好である。とくに 2 次ピークの消失, ピーク位置, 曲線のブロードさにおいて曲線 3 は実験曲線をかなり良く再現している。現在さらに温度因子や格子領域の大きさを考慮した計算についても検討を加えている。

3. ストップフロー方式の小角 X 線散乱測定

荷電粒子の規則構造の発現や消滅過程を追跡する目的でストップフロー方式の小角 X 線散乱装置を組み立てた。装置は従来の回転対陰極型 X 線発生装置(理学 RU-200), クラッキー型 U スリット, 位置敏感型比例計数管(PSPC)から構成されるカメラ系の試料室に図 3 に示すミキシングユニットの毛細管部を挿入したものである。ピストン, 電磁弁などはマイクロコンピュータ(SORDM 223 Mark III)により制御され, 試料の混合と散乱強度測定, そしてその繰り返しによるデータの積算は自動的に行われる。我々は牛血清アルブミン(BSA)のシアン酸イオンによるカルバモイル化反応について検討した。この反応は式(2)に示すように電荷の消滅する反応である¹³⁾。したがって, 反応の進行にともなって規則構造が消滅してゆく過程が散乱ピークの消失としてとらえることがで



きると期待される。図 4 はカルバモイル化反応の進行にともなう散乱曲線の変化を混合, 30秒間の X 線照射, 100 秒間休止を 20 回繰り返し積算したものである。反応開始直後に見られる BSA の規則配列を反映したショルダーは時間とともに消失している。BSA のカルバモイル化反応は電導度変化,

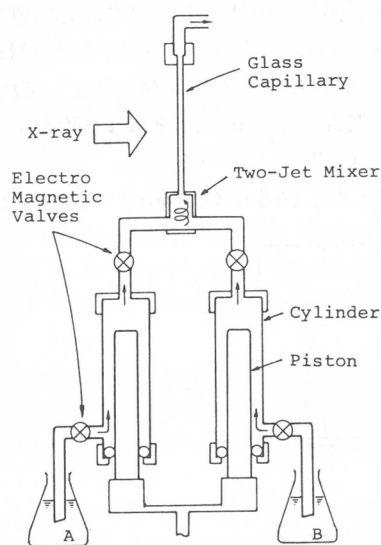


図3 ストップフロー小角X線散乱
測定用ミキシングユニット

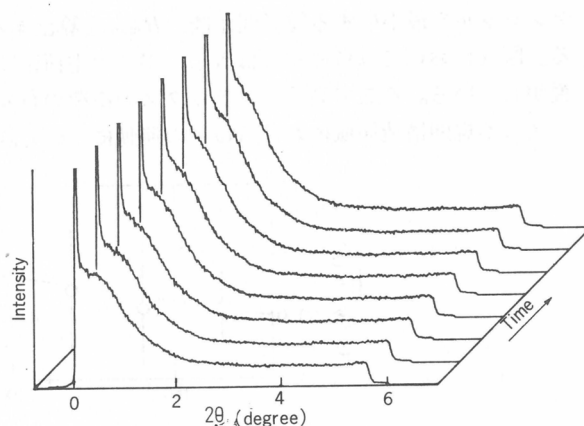


図4 BSA のカルバモイル化にともなう SAXS 曲線の時間変化
[BSA] = $1.22 \times 10^{-3} \text{ M}$, [KOCN] = $4.54 \times 10^{-2} \text{ M}$
混合・30秒間測定・100秒間休止の操作を20回繰り返し

pH 変化の測定により半減期10～20分程度の反応である。図4から推定される半減期も同程度である。今後さらに高速(dead time 0.01 秒)の規則構造の発現、消滅過程を検討する予定である。

4. 高分子ラテックス溶液における動的特性

前報までに我々は規則、不規則両構造領域でのラテックス粒子間距離や粒子の運動について調査してきた³⁾。そしてラテックス粒子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ていること(二状態構造)、また規則構造領域における最近接粒子間距離($2 D_{\text{exp}}$)は規則構造が溶液全体に広がっているとして計算した粒子間距離($2 D_0$)よりも小さいことが見いだされた。最近、曾我見

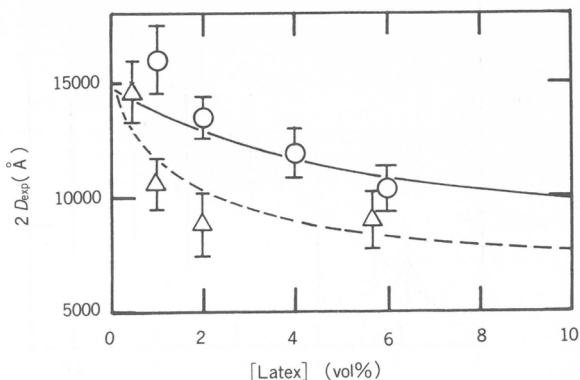


図5 規則構造領域における粒子間距離($2 D_{\text{exp}}$)と曾我見理論との比較
○: DIA 92ラテックス, 粒径 4970 Å , 電荷密度 $2.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
△: SS-45, 粒径 5000 Å , $13.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
—: R_{min} (DIA 92に対応),: R_{min} (SS-45に対応)

は高分子イオン間の静電的引力を考慮した高分子電解質理論を展開したが¹⁴⁾、この理論は実測値 $2 D_{\text{exp}}$ をよく説明しうることが判明した。すなわち、文献7)の(41)式で与えられる粒子間の対ポテンシャルを最小にする粒子間距離、 R_{min} を算出すると図5に示すように $2 D_{\text{exp}}$ 値とよく一致する。図5においては粒径がほぼ等しい場合の電荷密度依存性を調査しているが、理論は実験をよく説明している。ここで高分子ラテックスの電荷の有効解離分率は0.01としている⁷⁾。

次に不規則構造領域における粒子の運動について詳細に検討した。図6はG-2401ラテックス(日

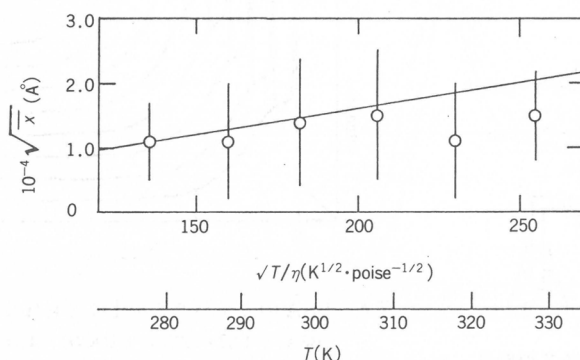


図6 $\sqrt{x^2}$ の溶液温度依存性
[SS-37] = 0.01 Vol %, 粒径 4500 Å
[NaCl] = 1.0×10^{-5} M

本合成ゴム社製のポリスチレンラテックスで開始剤に由来する電荷をもつ。粒径は4300Å, 電荷密度は $2.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である)に対するラテックス粒子の平均移動距離 $\sqrt{x^2}$ の溶液温度依存性を示す。実験誤差内で Einstein の式からの理論値に近い値が得られつゝいる。しかし、溶液温度が上昇し溶媒の誘電率が減少すると実験値が理論値からのずれを示した。粒子間の静電的相互作用が強くなったためと

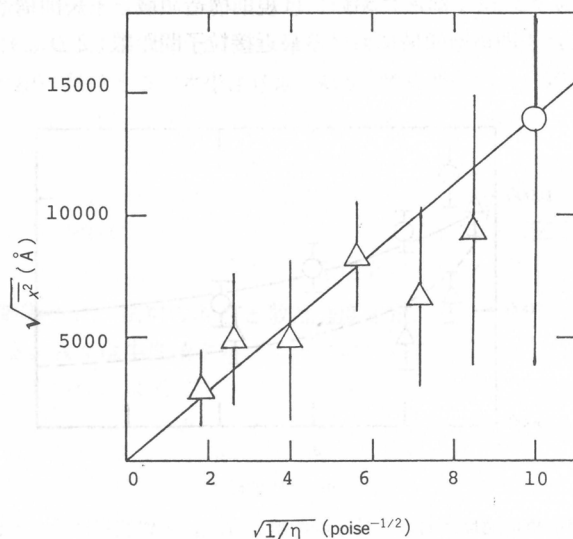


図7 $\sqrt{x^2}$ の溶液粘度依存性 (25°C)
[SS-37] = 0.01 vol %, 粒径: 4500 Å
[NaCl] = 1.0×10^{-5} M

思われる。さらにスクロース添加系で溶液粘度を1~25 cPの範囲で変化させて $\sqrt{x}^2$ を測定した。図7に結果を示した。ラテックスはSS-37で粒径は4500 Å, 表面電荷は4.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。粘度の増加とともに $\sqrt{x}^2$ は急激に減少した。図中の実線は Einstein の式からの理論値である。どの粘度領域でも実測値は理論値に近かった。

引用文献

- 1) N. Ise, T. Okubo, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 303 (1980).
- 2) M. Sugimura, T. Okubo, N. Ise, S. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5069 (1984).
- 3) N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3294 (1984).
- 4) N. Ise, T. Okubo, K. Ito, S. Dosho, I. Sogami, *Langmuir*, **1**, 176 (1985).
- 5) N. Ise, T. Okubo, K. Ito, S. Dosho, I. Sogami, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 292 (1985).
- 6) H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **82**, 378 (1985).
- 7) K. Ito, N. Ise, T. Okubo, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5732 (1985).
- 8) N. Ise, K. Ito, T. Okubo, S. Dosho, I. Sogami, *J. Am. Chem. Soc.* 印刷中.
- 9) N. Ise, *Angew. Chem.*, in press.
- 10) 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, 石井保夫, 曾我見郁夫, 化繊講演集, **41**, 97 (1984).
- 11) R. Hosemann, S. N. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North-Holland Pub., Amsterdam 1962.
- 12) D. J. Yarusso, S. L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 1871 (1983).
- 13) たとえば T. Okubo, N. Ise, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **46**, 2493 (1973) をみよ.
- 14) I. Sogami, N. Ise, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6320 (1984).

(1985年7月8日受理)

高分子準希薄溶液のX線小角散乱 によるスケーリング則の検討

浜田文将*, 衣笠晋一*, 林 久夫*, 中島章夫*
F. Hamada S. Kinugasa H. Hayashi A. Nakajima

1. 緒 言

磁性体系のtricritical pointが高分子系の θ 点に対応するという de Gennesの示唆に基づき Daoud と Jannink¹⁾は高分子溶液の温度-濃度図が図1に示す四つの領域に分けられることを示した(DJ理論)。

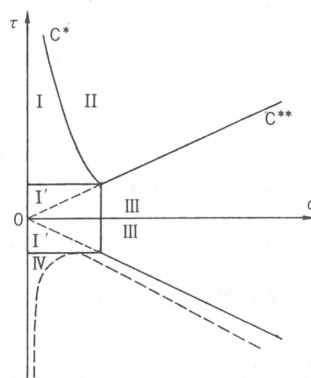


図1 Daoud, Jannink の高分子溶液の温度-濃度図

ここで $\tau = (T - \theta) / \theta$ は換算温度である。Iは希薄溶液, IIは良溶媒系準希薄液, I'は θ 領域, IIIは貧溶媒系準希薄溶液である。曲線 $C^*(\tau)$ はIとIIの境界, $C^{**}(\tau)$ はIIとIIIの境界を表わす。それぞれの領域での慣性半径の2乗平均 $\langle S^2 \rangle$, 浸透圧 π/T , 相関距離 ξ の N (重合度), c (濃度), τ 依存性を表1に示す。フランスのSaclayの実験グループは, 中性子小角散乱法により, DJ理論の検証を行なったが, 実験と理論の一致は見事であった²⁾。

表1 DJ理論による $\langle S^2 \rangle$, π/T , ξ の N , c , τ 依存性¹⁾

	$\langle S^2 \rangle$	π/T	ξ
I	$N^{6/5} \tau^{2/5}$	$\frac{c}{N}$	
I'	N	$\frac{c}{N}$	const.
II	$N c^{-1/4} \tau^{1/4}$	$c^{9/4} \tau^{4/3}$	$c^{-3/4} \tau^{-1/4}$
III	N	c^3	c^{-1}

* 京都大学工学部高分子化学教室

良溶媒系準希薄溶液の浸透圧，相関距離の分子量，濃度依存性について理論と実験との比較は，すでにかかなり広範囲にわたって行なわれている。その結果，磁性体の臨界現象とのアナロジーに基づくスケーリング理論がよく成立することがわかってきた^{3,4)}。一方で貧溶媒系あるいは θ 温度近傍での準希薄溶液に対する理論が，Daoud-Janninkの相図¹⁾，Schaeferらの相図^{5~7)}あるいはMooreの平均場理論⁸⁾と存在するにもかかわらず，理論を検討する広範な実験はまだ行なわれていない。われわれはこれらの理論を比較，検討するため，X線小角散乱により相関距離 ξ および ξ の大きさをもつ領域内に含まれるモノマーの数に比例すると考えられる量 g_m の二つの量を求め，これらの N ， c ， τ 依存性を検討した。

2. 理 論

絶対強度測定により，過剰散乱から，モノマー1個当りの散乱強度に対応する散乱則 $Sm(h)$ が求められる。ここで h は散乱ベクトルの絶対値で， $h = (4\pi \sin \theta / \lambda)$ (λ は入射線の波長， 2θ は散乱角である)である。 $Sm(h)$ は次のようなLorentz型の関数

$$Sm(h) = g_m / (1 + \xi^2 h^2) \quad \left(\frac{1}{l} > h > \langle S^2 \rangle^{-1/2} \right) \quad (1)$$

で表わされることが実験的に確かめられている^{8,9)}。この式より $Sm^{-1}(h)$ を h^2 に対してプロットすると，得られる直線の切片より g_m がこれと直線の傾きより ξ が求まる。式(1)をフーリエ変換するとモノマーの相関関数 $G_m(r)$ が求まり，次のような形となる。

$$G_m(r) = (g_m / 4\pi \xi^2) (1/r) \exp(-r/\xi) \quad (l < r < \langle S^2 \rangle^{1/2}) \quad (2)$$

g_m と ξ の温度，濃度，分子量に関する依存性がわかれば $G_m(r)$ のこれらの変数に対する依存性もわかることになる。

DJ理論による ξ の温度，濃度依存性は，表1に示されている。

Mooreによると， ξ と g_m に対する表式はそれぞれ

$$\xi^{-2} = \frac{6}{A^2 M} + 12N_A \frac{B_1}{A^2} c + 36N_A^2 \frac{B^2}{A^2} c^2 \quad (3)$$

$$g_m = \frac{12}{A^2 M u} \xi^2 \quad (4)$$

である。ただし岡野ら^{10,11)}の次の表現法を用いた。

$$\left. \begin{aligned} MA^2 &= N b^2 \\ M^2 B_1 &= N^2 \beta_1 \\ M^3 B_2 &= N^3 \beta^2 \\ \frac{c}{M} N_A &= \rho / N \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

3. 実 験

良溶媒系としては，ポリスチレン-トルエン系を選びポリエチレンの分子量は 1.75×10^4 ， 3.7×10^4 ， 5.0×10^4 ， 1.10×10^5 ， 9.0×10^5 ， 2.0×10^6 ，測定温度は 25°C である。貧溶媒系としては，ポリスチレン-シクロヘキサン系を選び，ポリスチレンの分子量は， 23.3×10^4 ， 6.0×10^5 ， 9.5×10^5 ， 2.0×10^6 ，測定温度は 34.80°C (θ 温度)， 41.32°C ， 57.72°C ， 62.40°C である。X線小角散乱はKratkyカメラを用い，Lupolen板により絶対強度を定めた後，過剰散乱をGlatter¹²⁾の方法でスリット補正し，最終結果を得た。

4. 実験結果

(1) ポリスチレン-トルエン系

図2に種々の分子量の溶液について得られた相関距離 ξ の濃度依存性を示す。図で矢印は、臨界濃度 C^* ($\equiv M/N_A < s^2 >^{3/2}$)を示す。準希薄溶液領域で ξ の濃度依存性は $\xi \propto c^{0.77 \pm 0.02}$ であり、スケーリング則の予測と一致する。

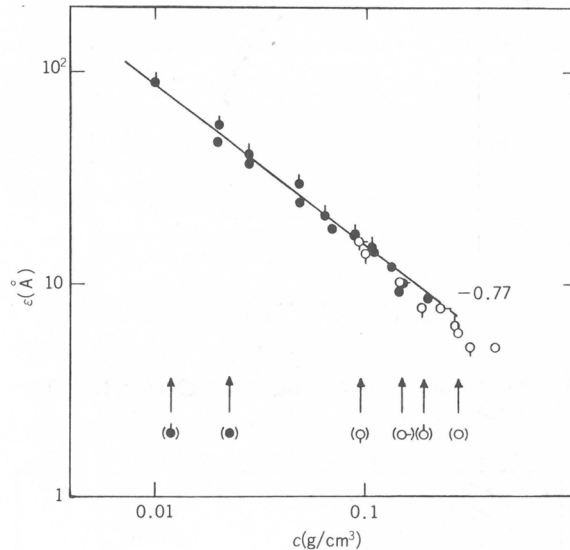


図2 ポリスチレン-トルエン溶液の ξ の濃度依存性(25°C)
 M_w : (○) 1.75×10^4 , (○) 37×10^4 , (○) 5.0×10^4 ,
 (○) 1.1×10^5 , (●) 9.0×10^5 , (●) 2.0×10^6

g_m は溶液中で長さ ξ の大きさの領域中に含まれるモノマーの数に比例する量であると考えられ、いわゆる‘blob’モデル¹³⁾では、一つのblob内に含まれるモノマーの数に対応するものである。 g_m は式(2)よりわかるように、モノマーの相関を表わす相関関数を決めるという意味で ξ と並んで重要である。

図3に g_m の濃度依存性を示す。 $g_m \propto c^{1.25}$ でスケーリング則の予測と一致する。

ξ と g_m の関係を図4に示す。分子量で 9.0×10^5 以下では $\xi \propto g_m^{0.5}$ であるが、90万以上では $\xi \propto g_m^{0.6}$ でスケーリング則に一致する。

(2) ポリスチレン-シクロヘキサン系

図5に分子量 $M = 6 \times 10^5$ の溶液について得られた相関距離 ξ の濃度依存性を θ 温度(34.8°C)と62.4°Cについて示す。 θ 温度についてのデータは、Daoud-Janninkの相図(図1)で領域I'から領域IIIへわたっていると考えられ、準濃厚溶液領域で理論的予測 $\xi \propto c^{-1}$ の挙動に従っている。また62.4°Cのデータは彼らの相図でIよりIIにわたっているものと考えられ、領域での予測 $\xi \propto c^{-0.75}$ にほぼ従って挙動している。

次に図6で ξ の還元温度 τ 依存性を分子量 6.0×10^5 について示す。図からわかるようにDaoud-Janninkの相図より予測されている温度に対する漸近挙動 $\xi \propto \tau^{-1/4}$ がよく成立している。図7に g_m

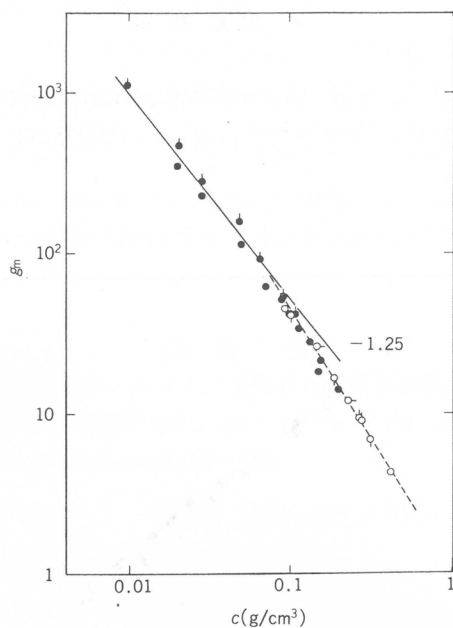


図3 ポリスチレン-トルエン溶液の g_m の濃度依存性(25°C)
印は図2と同じ

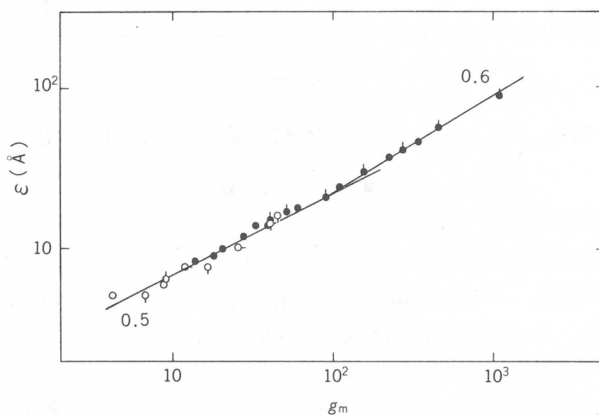


図4 種々の濃度での種々の分子量のポリスチレン-トルエン溶液の ξ と g_m の関係
印は図2と同じ

の濃度依存性を $M = 6 \times 10^5$ について示す。 θ 温度では $g_m \propto c^{-2}$ がよく成立し、Daoud ら¹³⁾、Schaefer⁷⁾ の予測と一致する。

図8に分子量 2.0×10^6 の溶液について得られた ξ と g_m との関係を示す。この図から明らかなように測定したすべての温度、濃度について式(4)がよく成立していることがわかる。式(4)が成り立つことから、この温度で分子量が 2×10^6 以下の場合には、Mooreの平均の理論が ξ および g_m の挙動を

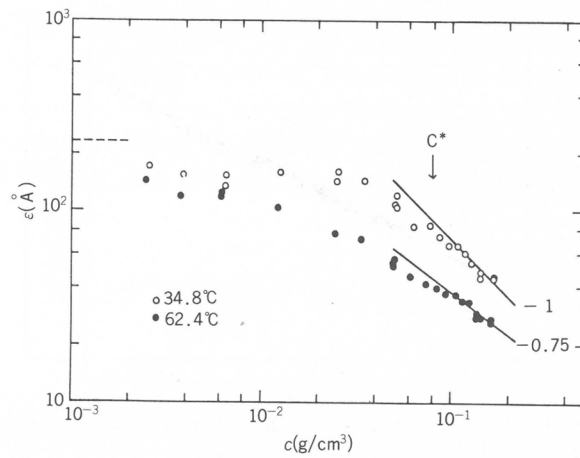


図5 ポリスチレン($M_w = 6.0 \times 10^5$)–シクロヘキサン溶液の $\bar{M}_z$ の濃度依存性.

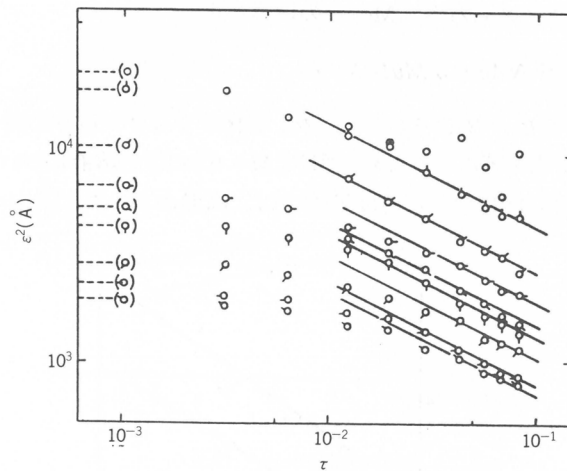


図6 ポリスチレン($M_w = 6.0 \times 10^5$)–シクロヘキサン溶液の $\bar{M}_z$ の濃度依存性
濃度: (○) 0.0259, (◐) 0.0353, (◑) 0.0520, (◒) 0.0637, (◓) 0.0876,
(◔) 0.1095, (◕) 0.1294, (◖) 0.1420, (◗) 0.1682 g/cm^3

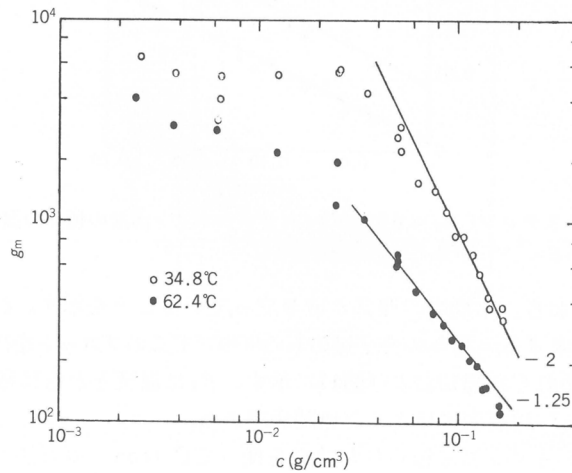


図7 ポリスチレン($M_w = 6.0 \times 10^5$)–シクロヘキサン溶液の $\bar{M}_m$ の濃度依存性

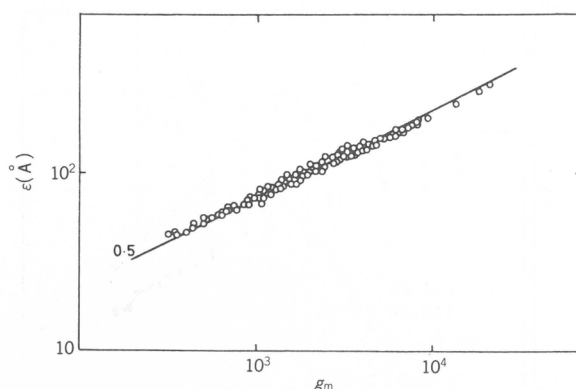


図8 種々の濃度でのポリスチレン($M_w = 2.0 \times 10^6$)–シクロヘキサンの
 ξ と g_m の関係

記述するのに適していると考えられる。Mooreの理論から

$$1/g_m = \frac{1}{2N_m} + \mu B_1 N A c + 3 \mu B_2 N A^2 c^2 \quad (6)$$

の関係が導かれる。ここで B_1 、 B_2 はそれぞれ2体、3体クラスター積分に關した量で、温度のみに依存すると考えられる。上式を確かめるために図9で $M = 6.0 \times 10^5$ の溶液について $\frac{1}{c} \left(\frac{1}{g_m} - \frac{1}{2N_m} \right)$ を濃度 c に対してプロットした。図に示した濃度範囲では、高温のデータに多少バラツキがあるものの、

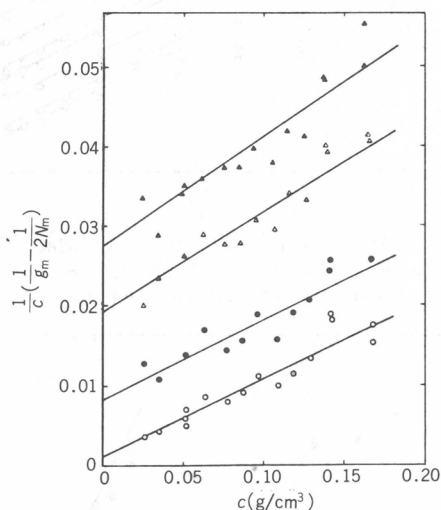


図9 ポリスチレン($M_w = 6.0 \times 10^5$)–シクロヘキサンの種々の温度での
 $c^{-1} [g_m^{-1} - (2N_m)^{-1}]$ の濃度依存性

上式の関係は満足されており、平均場の理論が成り立っていることを示す。このプロットの切片と勾配から B_1 および B_2 が求まる。種々の分子量のものについてこのプロットを行ない、得られた β_1 および β_2 と温度の関係をそれぞれ図10および図11に示す。 β_1 は温度とともに増加するが $(1-\theta/T)$ と直射関係にはならない。 β_2 は温度にほとんど無関係である。

ポリスチレン–シクロヘキサン系で得られた結果を使ってCottonらの方法²⁾に従って、高分子溶

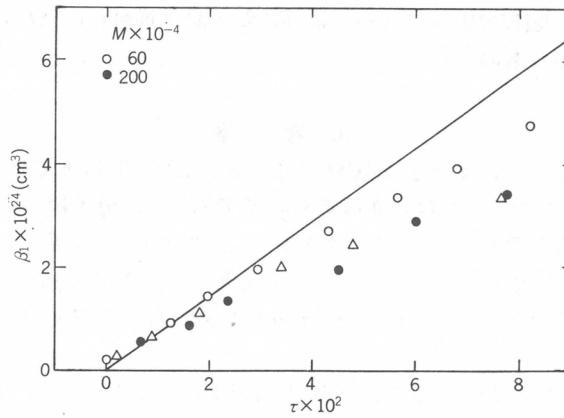


図10 β_1 の温度依存性
直線はMiyakiら¹⁴⁾の値を示す。

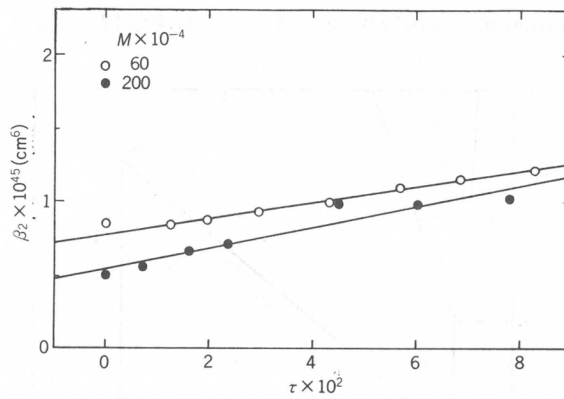


図11 β_2 の温度依存性

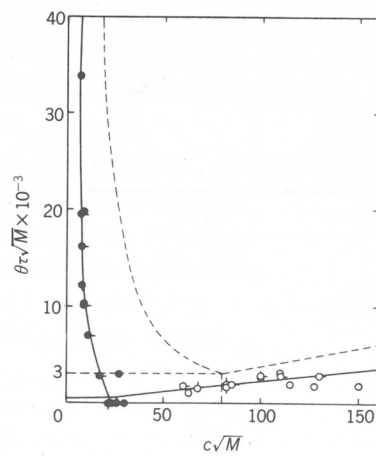


図12 本実験値から構成されたDaoud, Janninkの高分子溶液の温度-濃度図

液の温度-濃度図を描くと図12のようになる。縦軸に $\theta_\tau \sqrt{M}$ ，横軸に $c \sqrt{M}$ をとってある。図12は比較のためにCottonらの得たものも示してある。

5. 考 察

ポリスチレン-トルエン系で， ξ と g_m の関係で分子量が 9.0×10^5 以下では $\xi \propto g_m^{0.5}$ ， 9.0×10^5 以上では， $\xi \propto g_m^{0.6}$ となったが，これは普通は $\xi \propto g_m^{0.6}$ であるが，分子量が低くなって ξ が ξ_τ 以下になると $\xi \propto g_m^{0.5}$ となると考えられる。ポリスチレン-シクロヘキサン系では $\xi \propto g_m^{0.5}$ となったが，この場合も分子量をもっと大きくとって ξ が ξ_τ より大きくなれば $\xi \propto g_m^{0.6}$ となると考えられる。実際にも，Chu & Noseら¹⁵⁾のポリスチレン-*t*-デカリン系($M_w = 1.17 \times 10^7$)のデータをプロットすると $\xi \propto g_m^{0.6}$ となる。

最近Schaefer, JoannyおよびPincus(以下SJPと略記する)は，岡野ら^{10,11)}の成果やその他2,3の報告をふまえて，1980年にDJ理論を修正した新しい相図を発表した⁵⁾。これらの著者は式(3)が成り立つ貧溶媒領域を二つに分け，式(3)の右辺第2項が支配的である領域と， $\tau \simeq 0$ で，右辺第3項が支配的である領域とすることを提案し，前者をSemi-dilute marginal regime(または領域III)，後者をSemi-dilute θ regime(または領域IV)とよんだ。これを図13に示す。また表2にSJP理論の

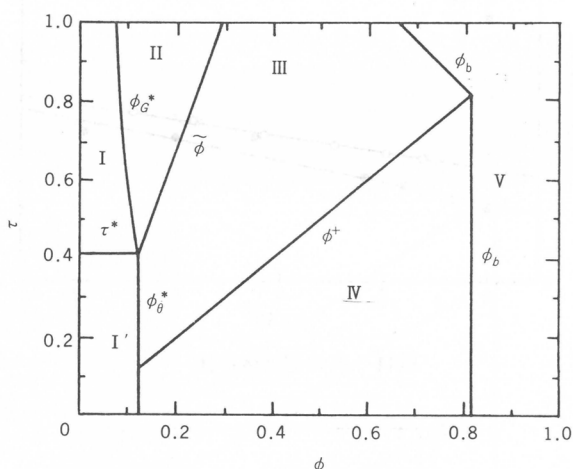


図13 ポリスチレン溶液のSJP温度-濃度図

表2 SJP理論による $\langle S^2 \rangle$ ， ξ ， g_m の N ， c ， τ 依存性^{5,7)}

regime	$\langle S^2 \rangle$	ξ	g_m
I dilute-good	$N^{6/5} \tau^{2/5}$	—	N
I' dilute- θ	N	—	N
II semidilute-good	$Nc^{-1/4} \tau^{1/4}$	$c^{-3/4} \tau^{-1/4}$	$c^{-5/4} \tau^{-3/4}$
III semidilute-marginal	N	$c^{-1/2} \tau^{-1/2}$	$c^{-1} \tau^{-1}$
IV semidilute- θ	N	c^{-1}	c^{-2}
V concentrated	N	const.	const.

$\langle S^2 \rangle$, ξ および g_m の N , c , τ 依存性を示す^{5,7)}。われわれの結果から, Schaefer らの相図はかなり可能性があると考えられ, 実際に Schaefer らの考えに従って, 相図を書くと図14のようになる。II $\leftarrow$ IIIの境界は $\xi_c = \xi_\tau$ とおいて求め, III $\leftrightarrow$ IVの境界は, $B_1 = 3 B_2 c$ とおいて求めた。blob のモデルの観点から, この相図は, Daoud, Jannink の相図より優れているように思われるが, Schaefer らが得た SJP 理論の領域 III での $\xi \propto \tau^{-1/2}$ は, われわれの結果からは得られていない。

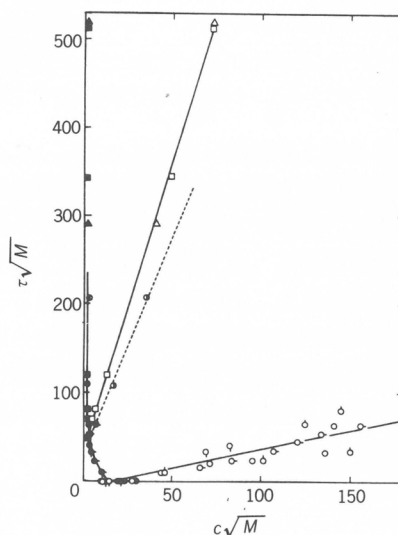


図14 本実験値から構成されたポリスチレン溶液の SJP 温度-濃度図

文 献

- 1) M. Daoud, G. Jannink, *J. Phys. (Paris)*, **37**, 973(1976).
- 2) J. P. Cotton et al., *J. Chem. Phys.*, **65**, 1101(1976).
- 3) I. Noda et al., *Macromolecules*, **14**, 668(1981).
- 4) P. Wiltzius et al., *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1183(1981).
- 5) D. W. Schaefer, J. F. Joanny, P. Pincus, *Macromolecules*, **13**, 1280(1980).
- 6) D. W. Schaefer, J. S. Lin, *Macromolecules*, **16**, 1015(1983).
- 7) D. W. Schaefer, *Polymer*, **25**, 387(1984).
- 8) M. A. Moore, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 265(1977).
- 9) M. Daoud et al., *Macromolecules*, **6**, 804(1975).
- 10) K. Okano et al., *J. Appl. Cryst.*, **11**, 507(1978).
- 11) K. Okano et al., *J. Phys. (Paris)*, **40**, L-171(1979).
- 12) O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 147(1974).
- 13) B. Farnoux et al., *J. Phys. (Paris)*, **39**, 77(1978).
- 14) Y. Miyaki, H. Fujita, *Macromolecules*, **14**, 742(1981).
- 15) T. Nose, B. Chu, *Macromolecules*, **12**, 590(1979).

(1985年7月16日受理)

導電性高分子修飾電極の機能化

清水剛夫*¹, 彌田智一*¹, 福井謙一*²

T. Shimidzu T. Iyoda K. Fukui

1. 緒 言

ピロール, チオフェン, フラン, アニリンなどの電解酸化重合によって得られる導電性高分子は, ポリアセチレン類とともに合成金属材料の興味ある対象として物性研究がさかんにおこなわれ, また, 有機二次電池という典型的な応用研究も活発化してきた¹⁾. 特に, ポリピロール, ポリチエニレン, ポリアニリン(以下 PPy, PTh, PA と略す)などは, 調製の容易さと熱的かつ化学的安定性に優れているため, 本来の目的である合成金属材料や有機二次電池以外に, 近年, 広汎な周辺分野に応用展開され, ポリアセチレン類とは異なる独自の発展を遂げつつある²⁾. PPy, PTh, PAなどは, 適当な溶媒中, 対応するモノマーの電解酸化重合によって電極被覆膜として容易に調製することができる。この場合, モノマーの酸化電位より生成したポリマーの酸化電位の方が低いため, ポリマーが酸化され, 支持電解質の対アニオンがポリマーマトリックスに捕捉されるアノード・ドーピング

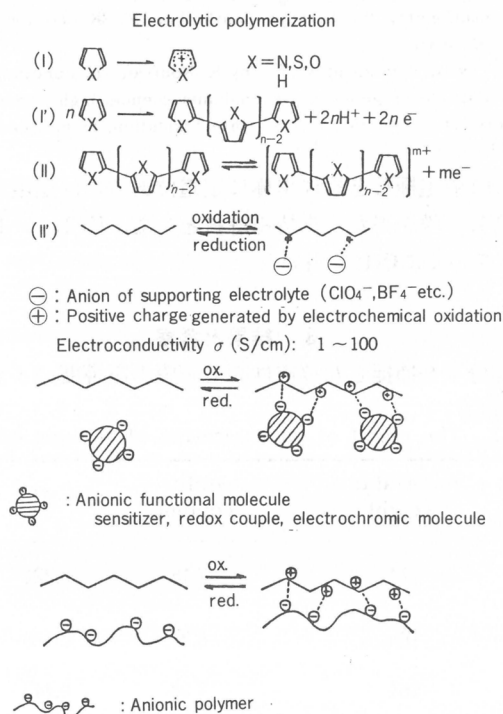


図1 電解酸化重合とアノード・ドーピングの機構

*¹ 京都大学工学部分子工学専攻

*² 京都工芸繊維大学

が重合と共に進行する。アノード・ドーピングは電極電位に対して可逆的であり、ドーピング状態で導電性、脱ドーピング状態でp型半導体性を示す(図1)³⁾。

われわれは、これら導電性高分子を、第一に(電気)化学的アノード・ドーピング特性を有する素材として、第二に高い電子導電性を有する素材として考え、各種の負電荷を有する機能性分子を導電性高分子マトリックスに捕捉させた。これら“電気化学的に修飾された”導電性高分子被覆電極の光電気化学的機能ならびに膜素材としての改質について検討した⁴⁾。

2. 実 験

ピロール、チオフェン、フラン、アニリンなどのモノマーとアニオン性機能性分子(表1)を含む

表1 A list of negatively-charged functional molecules to be incorporated by conducting polymer matrices

electrolyte	ClO_4^- , BF_4^- , halide ions
organic molecule	AQBS, rose bengal, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$
metal complex	ZnTPPS_4 , CoTPPS_4^{*1} , FePTS^{*2} , Lu(PTS)_2 , Fe(BPS)_3 , $\text{Ru(BPS)}_n(\text{BP})_{3-n}$
inorganic metal ion	PtCl_4^{2-} , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} , Fe(CN)_6^{3-} ^{*3} , RuO_4^{*3} , MnO_4^-
polyelectrolyte	PVSK, PSSNa

AQBS = anthraquinone-2-sulfonate, TPPS_4 = tetra(sulfophenyl)porphyrin, PTS = tetrasulfophthalocyanine, BPS = bathophenanthroline disulfonate, BP = bathophenanthroline, PVSK = potassium polyvinylsulfate, PSSNa = sodium polystyrenesulfonate.

^{*1} by A. J. Bard et al., ^{*2} by H. Tamura et al., ^{*3} by R. Noufi et al., Functionalities were electrochromism, anodic photocurrent, electrogenerated chemiluminescence, high-dispersed noble metal electrode(or membrane), electrolytic reduction of O_2 , water oxidation, highly-tensile strength conducting polymer membrane, and so on.

水溶液中、ITO透明電極、白金電極などを作用極に定電位あるいは定電流電解酸化によって、機能性分子を捕捉した導電性高分子膜を得た。支持電解質として、KCl、テトラブチルアンモニウムパークロレート(TBAP)などを必要に応じて用いた。

3. 結果と考察

表2に、アニオン性機能分子を捕捉した導電性高分子膜の電導度、イオウの元素分析値を示す。

表2 The result of incorporation of various anion

anion	molecular weight	sulfur content	f^*	conductivity (s/cm)
1-pentanesulfonic acid sodium salt	174	7.18	0.221	16.0
Benzenesulfonic acid sodium salt	180	6.36	0.188	8.0
BPS-Fe	1664	7.98	0.443	7.0
ZnTPPS_4	1083	7.30	0.341	0.1
PVSK	2.5×10^5	4.96	0.124	10.0
PSS	1.0×10^5	5.82	0.177	0.2

* The ratio(f) of sulfonic acid moiety to pyrrole unit in polypyrrole was obtained from sulfur content.

各種機能性分子のスルホン酸基に由来するイオウの元素分析値ならびに吸収スペクトル、サイクリックボルタンメトリーなどより、PPyへの捕捉が確認された。以下、光増感剤であるポルフィリン亜鉛錯体、アニオン性高分子電解質、エレクトロクロミズムを示すフェナンスロリン鉄錯体誘導体を捕捉したPPyについて、その調製と性質について列挙した。

(1) ZnTPPS₄-PPy電極の光応答性

ITO 透明電極を作用極に ZnTPPS₄共存下 DMF 中ピロールの電解酸化重合によって得られたPPy膜の吸収スペクトルを測定した。PPyのブロードな吸収の増大に伴って ZnTPPS₄ の Soret帯に帰属される鋭い吸収帯が435nmに観測された。一方、正電荷を有する ZnTMPyP を共存させた場合、得られたPPy膜の吸収スペクトルに Soret帯は観測されなかった。図2に示した方法で吸収スペクトル

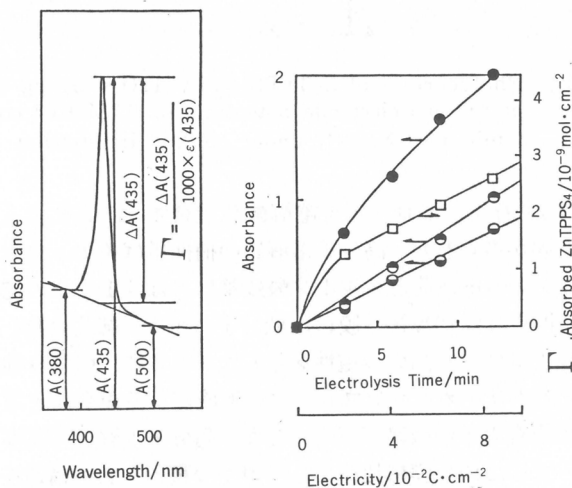


図2 ZnTPPS₄共存下 ピロールの電解酸化重合によって得られた ZnTPPS₄-PPyの吸収スペクトル

● 435nm の吸光度, ○ 500nm の吸光度
■ 380nm の吸光度, □ ZnTPPS₄ の表面濃度

ルの Soret 帯の吸光度と DMF 中における ZnTPPS₄ の Soret 帯の ϵ 値 ($4.5 \times 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 424 nm) より PPy 膜に捕捉された ZnTPPS₄ の表面濃度 (Γ 値) を見積もった。定電流電解条件で Γ 値は、PPy 膜の生長に比例して増大した。さらに、得られた ZnTPPS₄-PPy 電極を逆電解した場合、捕捉量の 70% の ZnTPPS₄ が脱ドーピングされた。以上のことは、ZnTPPS₄ の PPy マトリックスへの捕捉が ZnTPPS₄ の負電荷と PPy マトリックスの正電荷との静電的相互作用による“アノード・ドーピング”であると結論された。脱ドーピングの不完全さは、高い ZnTPPS₄ が稠密な PPy マトリックスに捕捉されているためと考えられる。得られた ZnTPPS₄-PPy 電極を作用極に 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} を含む 0.1 M KCl 水溶液中の光電流を 8~80 Hz ライトチョップならびにロックインアンプを用いた光交流法によって測定した。390 nm 以上の可視光照射によって電極電位が 0.3 V 以上で 100 nA/cm² の光アノード電流が観測された(図3)。ZnTPPS₄ を捕捉していない PPy 電極では、10 nA/cm² 以下の光電流しか観測されなかった。これは、ZnTPPS₄ の励起状態からの酸化的消光によって発現する光ガバナ型電極として機能することを示唆している。

(2) アニオン性高分子電解質を捕捉した PPy 複合膜

アニオン性高分子電解質、例えばポリビニル硫酸カリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

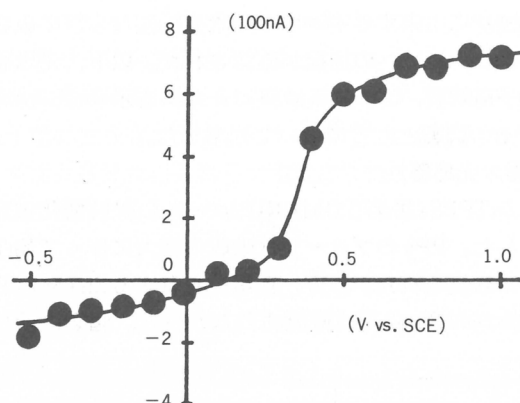


図3 Photocurrent of ZnTPPS₄-PPy-ITO working electrode at various electrode potentials in 0.1M KCl containing 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} under >390nm irradiation

(PVSK, PSSNa と略す)共存下、ピロールを電解酸化重合することによって、これらの高分子電解質を捕捉したPPy複合膜が得られた。高分子電解質の捕捉量はイオンの元素分析より求め、部分酸化されたPPyマトリックスの正電荷とスルホン酸残基は、ほぼ1:1の電荷バランスを保っていること示唆された(表2)。得られたPPy複合膜は、低分子スルホン酸化合物(1-ペンタンスルホン酸)をドーピングしたPPy膜とほぼ同じ高い導電性を示した。さらに、引張り強度が2~5倍に増加し、これは高分子電解質とのポリイオンコンプレックス形成による複合化と考えられる(表3)。図4に得られたPPy膜表面の走査電子顕微鏡写真を示した。高分子電解質を捕捉したPPy膜は、低分子スルホン酸化合物をドーピングしたPPy膜に比べて、平滑かつ稠密な表面構造を有しており、PPyの均一な生長が示唆された。さらに、捕捉されたアニオン性高分子電解質は、-1.0Vで定電位電解しても脱ドーピングはほとんど起こらなかった。このことは、高分子電解質がPPyマトリックスにからみあって捕捉されるためと考えられる。この不完全な脱ドーピング現象は、PPy複合膜内の電気的中性を保つため、支持電解質中の陽イオンPPy膜への拡散が予想される。図4にPPy膜の還元状態(脱ドーピング)、再酸化状態(ドーピング)の膜中のドーパント量、K⁺量、電導度ならびに膜電位(図5より)を示した。アニオン性高分子電解質の脱ドーピングの欠如を補うように電解液の陽イオン、K⁺が膜内に侵入し電気的中性を保っていることが明らかとなった。したがって、酸化状態の膜はポリイオ

表3 Some properties of polyanion-incorporated polypyrrole membranes

dopant	tensile strength N · mm ⁻²	conductivity S · cm ⁻¹	Undoping* ¹ %	sulfur wt%	f* ²
C ₅ H ₁₁ SO ₃ Na	10.0	16.0	60.0	7.18	0.221
PVSK	21.0	10.0	1.0	4.96	0.124
PSSNa	49.0	0.2	2.0	5.82	0.177

*¹ These values were estimated from sulfur content of the membranes before and after reverse potentiostatic electrolysis at -1.0 V vs. SCE.

*² These values were the ratio of sulfonic acid moiety to a pyrrole unit and were estimated from sulfur content of the membrane.

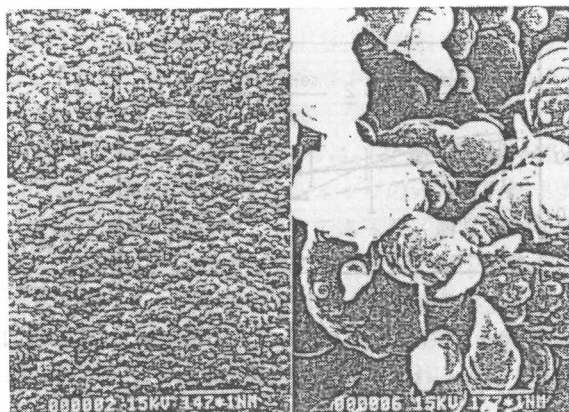


図4 SEM pictures of a PVSK-PPy membrane(left) and a $C_5H_{11}SO_3^-$ -PPy membrane(right)

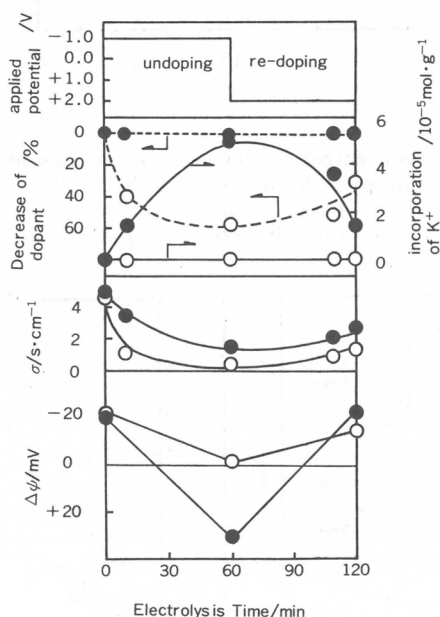


図5 The dependences of various properties for polypyrrole membranes on electrolysis time
 ● : PPy-PVSK composite membrane
 ○ : PPy- $CH_3(CH_2)_4SO_3Na$ composite membrane

ンコンプレックス型、還元状態の膜は陽イオン交換型に変化するため、図6に示したように膜電位の逆転が観測された。酸化状態で負の膜電位を示すのは、PPyが部分酸化された正の電荷の方が、PVSKのスルホン酸残基の負電荷よりも固定されているため、あるいは脱水和されているためと考えられる。以上のように、アニオン性高分子電解質の捕捉したPPy膜は、機械的強度が強く、膜内の荷電制御が可能なイオン交換膜となることが示された。

(3) $Fe(BPS)_3^{4-}$ を捕捉したPPy膜とエレクトロクロミズム

$Fe(BPS)_3^{4-}$ 共存下、水溶液中ピロールを、電解酸化重合した場合のITO透明作用電極の吸収スペ

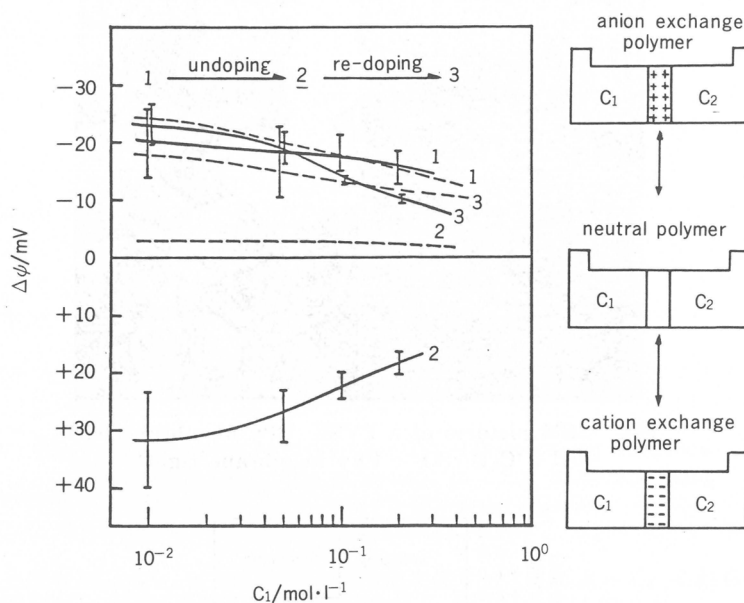


图6 The concentration dependences of membrane potentials for polypyrrole membranes($C_1/C_2 = 10$)

—: PPY-PVSK composite membrane
 ----: PPY- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Na}$ composite membrane

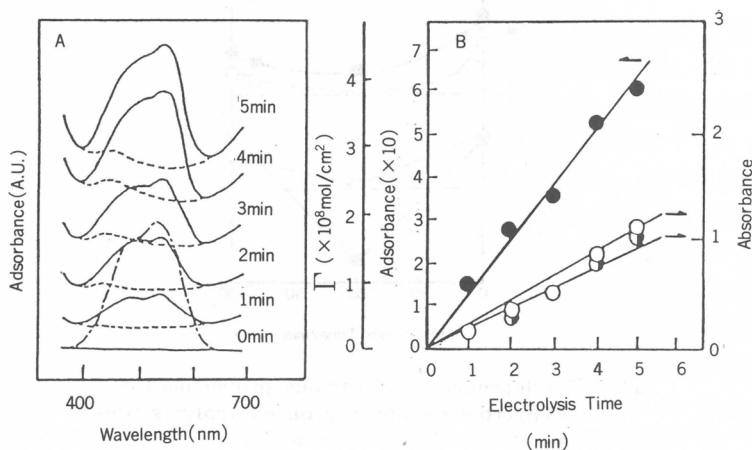


图7 (A) Visible absorption spectra of the resulting FeBPS-PPY coated ITO electrodes, which were prepared by electrolytic polymerization of 0.1M pyrrole in the presence of FeBPS (2.5mM)

—: under galvanostatic condition ($0.8\text{mA}/\text{cm}^2$),
 ----: in the absence of FeBPS, - - - - : FeBSP in water

(B) Time courses of the absorbances of the resulting FeBPS-PPY coated ITO electrodes.

○: $A(380)$, ●: $A(620)$, ●: $A(540) = A(540) - 0.5 \times [A(380) + A(620)]$

A Γ -value is surface concentration of FeBPS, which was estimated by using $\epsilon(540) = 1.5 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$.

クトルを図7に示した。PPyの生成を示すブロードな吸収帯の増大に伴って、540nmに極大をもつ鋭い吸収帯が観測された。この鋭い吸収帯は、水溶液中の $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ の吸収スペクトルに一致した。後述するように540nmのエレクトロクロミック効率 $1.56 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ より ϵ 値は $1.5 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と見積もられた。 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ の表面濃度 (Γ) は、定電流電解時間に比例し、PPy膜の生長と共に一定の割合で $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ が捕捉されている。イオウの元素分析結果より $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ は-4価として捕捉されており、電荷バランスはほぼ1:1であった。通常のPPy膜を $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ 水溶液中で定電位電解酸化した場合、さらに、配位子 BPS^{2-} を捕捉したPPy膜を Fe^{2+} 水溶液に浸漬させた場合、 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ のPPyマトリックスへの捕捉固定はほとんど観測されなかった。また、得られた $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ -PPyを逆電位電解しても捕捉された $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ の40%しか脱ドーピングされなかった。このことは、 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ がPPyマトリックス中に静電的に捕捉され、さらに電解酸化重合時に嵩高い $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ を包み込むように特異なコンホメーションをとりながらPPy鎖が生長していると示唆された。 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ -PPy-ITO電極のサイクリックボルタンメトリーを行なった。 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ を含む水溶液中、裸のITO電極を作用極にした場合、+0.86 V vs. SCEの酸化還元電位が得られた。通常のPPy膜を被覆したITO電極を作用極にした場合、PPyのドーピングによる若干のバックグラウンド電流に重なって可逆性の良い+0.88 V vs. SCEのCVが得られた。 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ -PPy-ITO電極を作用極にした場合、水溶液中で+0.85 V vs. SCE、アセトニトリル中で+1.09 V vs. SCEに半波電位をもつCVが得られ、 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ のレドックス反応に帰属された。 $\text{Fe}(\text{BPS})_3^{4-}$ -PPy-ITO電極を作用極に CH_3CN 中、電極電位を変化させた場合の吸収スペクトルを図8に示した。+1.1 V vs. SCE付近で

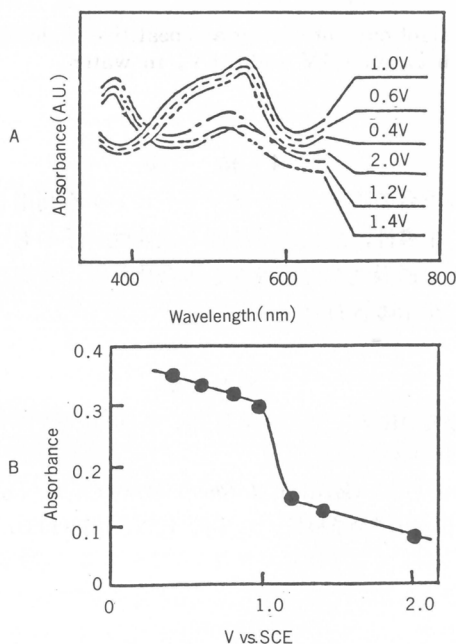


図8 A: Visible absorption spectra of the FeBPS-PPy coated ITO electrode at various electrode potentials
B: The relationship between the 540nm absorbance of the electrode and the electrode potential

540nmの吸光度に大きな変化が見られ、この変化は電極電位に対して可逆であった。電極は赤褐色(<1.1V)から青紫色(>1.1V)に変化し、この色調変化を与えるしきい値電極電位は、CH₃CN中のCVに表われた半波電位に一致した。さらに、+0.4Vと+1.6Vでポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを行なった結果、エレクトロクロミック効率 $1.56 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ 、応答性100msec、耐久性700回以上の特性が得られ表示素子としての可能性が示された(図9)。

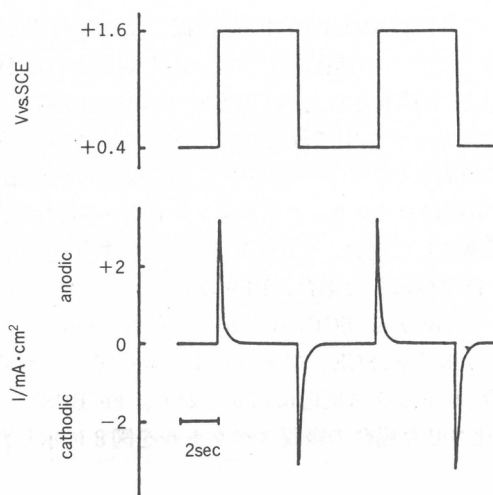


図9 The transient current during a repetitive cycle of the electrode potential between 0.4V and 1.6V, in water.

4. 結 論

以上のことから、電解酸化重合の際のアノード・ドーピングを利用した導電性高分子の機能化は、ポリピロールのもつ導電性、半導性、酸化還元特性と機能性分子のもつ光電変換・触媒能・エレクトロクロミズム・選択的イオン透過性などの機能を複合化した、新規な導電性高分子修飾電極、導電性高分子複合膜となることが示唆された。

参考文献

- 1) たとえば，“伝導性低次元物質の化学”，日本化学会 編，学会出版センター(1983)。
- 2) 彌田，清水，化学，**39**，715(1984)。
- 3) A. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635, 854.
- 4) 彌田，大谷，清水，第49回日本化学会予稿集，p. 316, 1252, 1253(1983)。

(1985年7月1日受理)

高分子表面へのL細胞の付着

筏 義人*, 玉田 靖*
Y. Ikada Y. Tamada

1. 緒 言

高分子材料を医療目的に用いる場合、しばしば材料に特別な性質を付与する必要がある。たとえば、コラーゲン繊維組織による被包化とか血栓形成を引き起こさないような生体非刺激性、あるいは材料と結合組織との間に死腔が生じないような組織密着性などを付与する必要がある。その目的を達成するためには、種々の表面性質をもつ材料に対する細胞の挙動を知ることがきわめて重要である。そこで最近、血漿タンパク質¹⁾のみならず培養細胞²⁾と高分子材料との相互作用に関して多くの研究が発表されている。得られた結果は、DLVO理論^{3,4)}、臨界表面張力⁵⁾、自由エネルギー変化^{6,7)}、反応速度論^{8,9)}あるいは生物学的な観点^{10,11)}から考察されている。われわれも、タンパク質の動的および選択的吸着挙動¹²⁾とかタンパク質吸着の高分子表面特性依存性¹³⁾などについて報告してきた。

本研究の目的は、種々の高分子材料に対する細胞の付着を*in vitro*で評価することである。材料には通常のフィルムのみならず、水溶性合成高分子および天然高分子を表面にグラフトしたポリエチレンフィルムも用いた。細胞培養によく利用されるガラスも参考のために用いた。

2. 実 験

2.1 基質高分子

高分子材料は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)フィルムを除いて、すべて市販フィルムである。PMMAフィルムは、PMMAのベンゼン溶液からキャストすることにより作製した。すべてのフィルムは、メタノールによるソックスレー抽出あるいは室温下で12時間以上メタノール中に浸漬することにより精製し、室温下で真空乾燥した。

2.2 グラフト化反応

高密度ポリエチレン(PE)フィルムへのアクリルアミド(AAm)あるいは、アクリル酸(AA)グラフト共重合は、コロナ放電前処理法により次のように行なった。まずPEフィルムを空气中で室温下、2分間、15 kVにてコロナ放電処理し、そのフィルムをガラス管中に入れ、10 wt%のモノマー水溶液を加えて脱気した後、封管した。この封管を50℃にて1時間保ち、グラフト共重合を進めた。ホモポリマーは、グラフト化フィルムを70℃の温水中に30時間浸漬することにより除去した。

牛血清アルブミン(BSA、結晶)、コラーゲン(アテロコラーゲン)あるいは血漿フィブロネクチン(FN)のPE表面へのグラフトカップリング反応は、まず、最初にAAをPE表面上にグラフト共重合し、カルボキシル基を導入することによって行なった。次に導入されたカルボキシル基と水溶性カルボジイミド(WSC)とを10 mg·ml⁻¹のWSC濃度にて生理的リン酸緩衝液(PBS)中にて0℃で30分間反応させた後、そのフィルムをBSA(1 mg·ml⁻¹)、コラーゲン(1 mg·ml⁻¹)あるいはFN(0.3 mg·ml⁻¹)のPBS溶液中に浸漬し、4℃にてグラフトカップリング反応を行なった。BSAはMiles

* 京都大学医用高分子研究センター

Laboratories 社製, コラーゲンは新田ゼラチン社製をそのまま用いた。FN は凍結人血漿よりゼラチン-セファロースカラムによるアフィニティクロマトグラフィーによって分離精製した¹⁴⁾。図 1

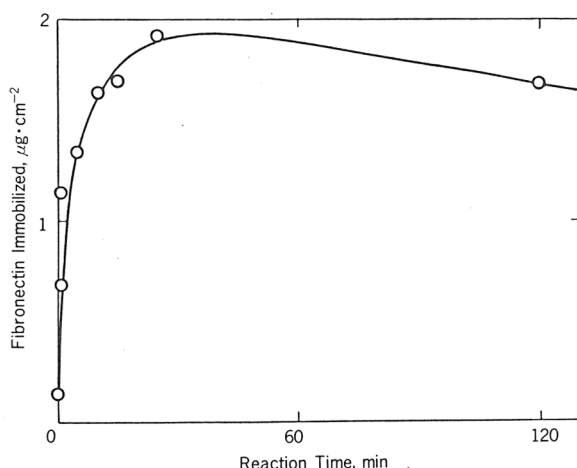


図 1 Amount of fibronectin immobilized as a function of WSC pretreatment time for coupling reaction onto Polyethylene films grafted with poly(acrylic acid)
WSC pretreatment condition : $[WSC] = 1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, 0°C

にグラフトカップリング反応の一例を, FN の場合について説明した。

2.3 接触角およびゼータ電位の測定

水に対する接触角を sessile drop 法により 25°C にて測定した。少なくとも 5 点以上を測定し, 平均した。流動電位は, Andrade¹⁵⁾ らの方法により $3 \times 5 \text{ cm}^2$ のフィルムに対して 25°C にて測定した。電極は白金であり, 流動液の pH は 7.4, イオン強度は 6×10^{-3} である。ゼータ電位は, Helmholtz-Smoluchowski の式によって算出した。

2.4 細胞培養

細胞は, マウス由来の L 細胞であり, 10% 牛胎児血清 (FCS, M. A. Bioproducts 社製) を含む Eagle MEM 中にて継代培養しているものを用いた。培養フラスコよりかき取った L 細胞を, 無血清の Eagle MEM に分散し, 2 回洗滌した後, 2.0×10^5 個/ml となるように細胞浮遊液を調整した。あらかじめ, 24 穴マルチディッシュの中で PBS に浸漬しておいた直径 15mm の試料フィルム上へこの細胞浮遊液を 1 ml ずつ入れ, 37°C で 5% CO_2 , 95% 空気の培養器中にて 1 時間インキュベートした。その後, 非付着細胞を PBS 中でリンスしてフィルムから取り除き, フィルムに付着した細胞数を数えた。細胞の計数は細胞内乳酸脱水素酵素 (LDH) の活性量から次のように定量した¹⁶⁾。細胞の付着したフィルムを 2 ml の lysis buffer (0.5% Triton-X in PBS) 中に室温下にて 60 分以上浸漬して細胞を“溶解”する。この細胞溶解液の LDH 活性を LDH 分析緩衝液である Monotest[®] LDH opt. (Boehringer Mannheim 社製) を用いて測定する。細胞数は, あらかじめ作成しておいた検定曲線より求めた。その曲線の一例を図 2 に示したが, 図より明らかなように, 酵素活性量と細胞数の間には良好な相関関係が認められる。

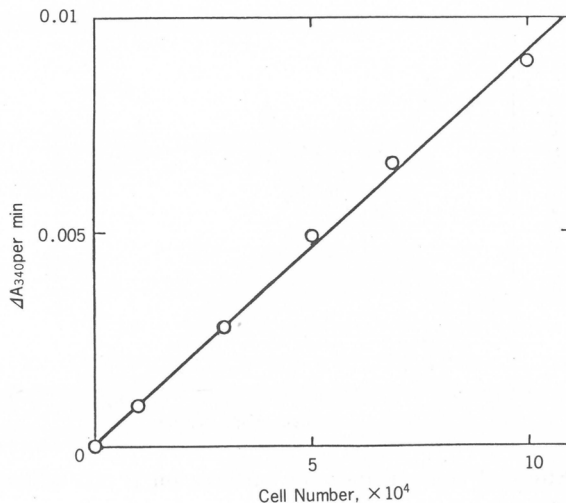


図2 Determination of L cell number by lactate dehydrogenase assay

3. 結果

高分子の表面特性は、最も一般的には、表面の親水性つまり水濡れ性によって分類できる。より定量的には、表面自由エネルギーによって分類できよう。しかしながら少しの高分子を除いて正確にその表面自由エネルギーを決定するのは非常に困難である¹⁷⁾。そこでここでは、直接的に親水性を表わす、水に対する接触角によって用いた材料の表面性質を表わした。一方、材料が電解質水溶液に接触すると、ポリエチレンのように固定化電荷をもたない場合でも、表面電位が観察される。この表面電位は、高分子表面への細胞付着のような界面現象において重要な役割を演ずると考えられる。われわれは、表面電位の一つの目安としてゼータ電位を用いた。

3.1 細胞付着と水濡れ性

材料表面の細胞の付着数を材料表面の接触角に対してプロットした結果を図3に示す。培養は37℃にて1時間行なった。図にみられるように、実験データのほとんどが1本の曲線上にのっている。明らかな例外は、ガラスとFN固定化PEであり、それらには比較的多くの細胞が付着している。興味あるのは曲線が70°付近の接触角において極大値をもつことである。ガラス面とFN固定化PEを除くと、接触角が40°以下の高親水性表面において細胞付着数はほぼゼロである。コラーゲンおよびBSA固定化PEは細胞付着が少なく、単なる高親水性表面として挙動しているようである。

基質高分子への細胞付着は、温度に大きく依存することが報告されている¹⁸⁾。そこで、付着温度を37℃から4℃へ下げていった。得られた結果を図4に示す。明らかに、温度を下げることで、付着した細胞数が全体的に50%ほど減少している。しかし、表面の水濡れ性に対する細胞付着依存性には37℃と4℃とで差はないようである。ここで最も興味あるのは、ガラス表面に対しては4℃において37℃のときの傾向を保って細胞は付着しているのに対し、FN固定化表面には細胞は4℃ではほとんど付着しなくなっていることである。

3.2 細胞付着とゼータ電位

細胞付着数を基質フィルムのゼータ電位に対してプロットしたのが図5である。培養条件は図3の場合と同一である。データはかなりバラついているが、細胞付着数は負のゼータ電位が高いほど

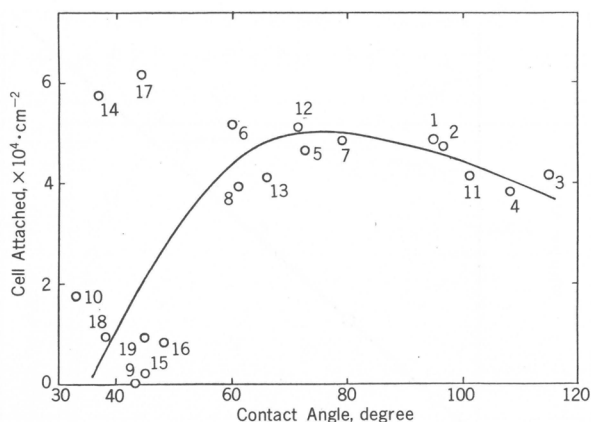


図3 Effect of contact angle of surfaces on L cell adhesion at 37°C(60 min incubation using 1.14×10^5 L cells/cm² without FCS)

Film Material: 1. polyethylene(PE), 2. polypropylene, 3. polytetrafluoroethylene, 4. tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, 5. polyethylene terephthalate, 6. PMMA, 7. Nylon 6, 6, 8. vinyl-alcohol-ethylene copolymer, 9. PVA, 10. cellulose, 11. silicone, 12. polystyrene, 13. commercial plastic sheet for cell culture, 14. glass, 15. PAAm-grafted PE, 16. PAA-grafted PE, 17. FN-grafted PE, 18. collagen-grafted PE, 19. BSA-grafted PE

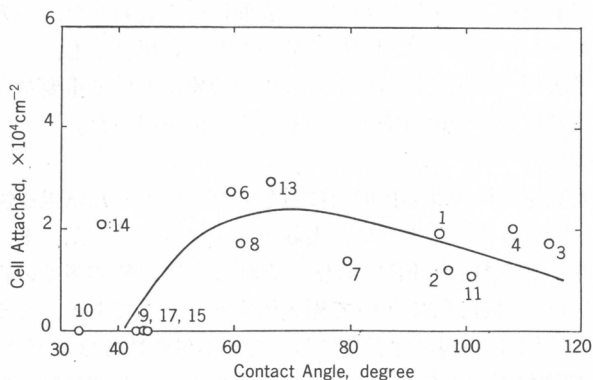


図4 Effect of contact angle of surfaces on L cell adhesion at 4°C(60 min incubation using 1.14×10^5 L cells/cm² without FCS)

(See Fig.3 for explanation of film material type code)

増大するようである。明らかに、細胞はFN固定化表面を除いて、ゼロに近いゼータ電位をもつ表面には付着していない。図3の結果とは対照的に、ガラス面に対する細胞付着数は図5における直線の上にのっている。これから、細胞がガラスに対して高い付着性を示すのは、固定されたシリケートアニオンに起因する高いゼータ電位のためであるらしいことがわかる。FN固定化表面に対する細胞付着性は、水濡れ性からもゼータ電位からも説明することはできない。

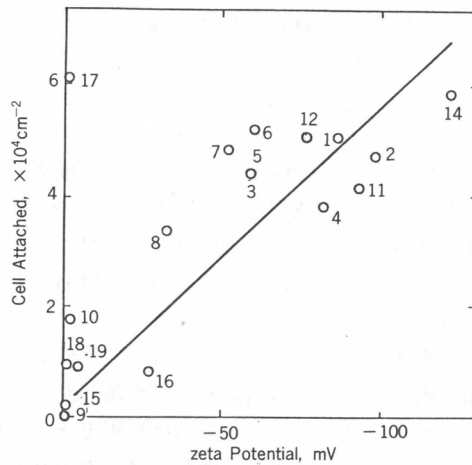


図5 Effect of zeta potential of surfaces on L cell adhesion
at 37°C(60 min incubation using 1.14×10^5 L cells/cm²
without FCS)
(See Fig.3 for explanation of film material type code)

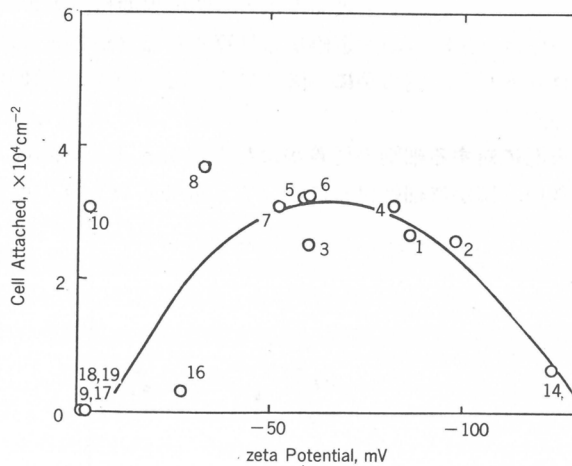


図6 Effect of zeta potential of surfaces on L cell adhesion in
the presence of 10 mM EDTA(60 min incubation using
 1.14×10^5 L cells/cm² without FCS)
(See Fig. 3 for explanation of film material type code)

しばしば、細胞表面には負の電荷が存在するので、同じように負の電荷をもった表面に対しては静電的反発力が生じるであろうといわれている。しかし、図5の結果は、表面の負電荷が増加するに従い細胞の付着性が高くなることを示している。この不一致は、培地中に存在する Ca^{2+} のような2価カチオンが両負電荷表面を橋わたししていると考えることによって解決される。事実、図6に示すように、培地中に10mMのEDTAを加えることにより、細胞の付着数は減少した。特に通常の培養条件では非常に良好な付着性を示したガラスとかFN固定化表面では、EDTAを添加するこ

とにより付着細胞数が大きく減少した。Gardner と Hanna も EDTA が存在すると、細胞の付着性が50%程度減少することを報告している¹⁹⁾。

4. 考 察

よく知られているように、二つの表面が接触するとき、種々の様式の分子間力が働く。それらは van der Waals 力、静電的相互作用、疎水性相互作用、水素結合力、電荷移動力などである。加えて、生物学的な系においては、酵素-基質、抗原-抗体などにおけるような生物学的特異相互作用も考察しなくてはならない。しかし、この生物学的特異相互作用も、原理的には前述した物理化学的相互作用から成り立っているはずである。

前報にて¹³⁾、われわれは、水媒体中におけるタンパク質と種々の高分子表面との間の接着仕事を、高分子表面と水との間の界面自由エネルギーの関数として評価した。このとき、系のイオン強度が高く、材料表面には固定イオンがないため、クーロン力は無視できると仮定した。得られた結果は次のようであった。まず、高分子表面が極端に親水性ならば、タンパク質の吸着は起こらない。しかし、表面の親水性が減少するに従い、換言すると、疎水性が増加するに従い、タンパク質吸着量は増加し、極大値を経て、徐々に減少する。高分子表面の親水性に対するタンパク質吸着のこの傾向は、図3、図4で得られた結果とまったく同一である。タンパク質と細胞では、基本的には、その表面の性質は異なるけれども、その差異は、高分子表面に対するそれらの相互作用を考察する場合、それほど重要ではないであろう。高分子表面と水との間の界面自由エネルギー γ_{1w} は、その表面にグラフト鎖をもたない場合、接触角の測定値から計算することができる。図7にその γ_{1w} に対してL細胞の付着数をプロットした。明らかに、図7にみられる傾向は、図3、図4で観察された傾向と本質的には差がない。

これらの結果は、異物表面に対する細胞の付着がただ単に van der Waals 力のみで説明できることを意味しているのではない。確かに細胞付着にとって van der Waals 力は重要であるが、図5、

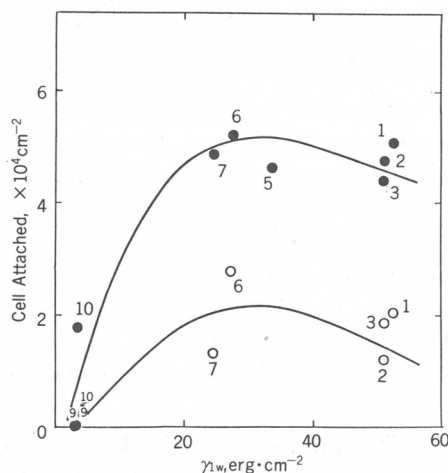


図7 Effect of the interfacial free energy γ_{1w} , of surfaces against water on L cell adhesion at 4 °C and 37 °C (60 min incubation using 1.14×10^5 L cells/cm² without FCS)

(See Fig. 3 for explanation of film material type code)

○ : 4 °C, ● : 37 °C

図6に示したように、明らかに細胞付着は表面電位の影響も受けている。したがって、細胞付着に対するクーロン力の寄与も否定できない。なお、基質表面のゼータ電位と親水性との間には必ずしも相関はない。たとえば、セルロースは非イオン性の水酸基のために親水性であり、低いゼータ電位を示すが、ガラスは SiO^- 基のため、親水性ではあるが、高いゼータ電位を示す。PEやシリコンのような疎水性の高分子では、液相からその表面にイオンが強く吸着する結果、比較的高いゼータ電位を示す。未熱処理PVAのゼータ電位がゼロである理由は、前報²⁰⁾で詳しく述べたように、水と接触したPVAがその表面に固定化された水溶性鎖をもち、高含水率の散漫層は、タンパク質分子とか細胞がPVA表面と強い相互作用をするのをさまたげる。

親水性の高い表面は細胞付着性のよい基質であると指摘されてきた^{5, 6, 21)}。これらの表面としては、ガラス、コロナ処理ポリスチレン、スルホン化ポリスチレンなどがよく知られている。ところが、一般的にそれらの表面は固定負電荷をもっている。したがって、それらが良好な細胞付着性を示すのは、表面上に存在する固定アニオン基のためと考えられる²²⁾。負電荷をもった材料表面上に、これもまた負電荷をもった細胞がよく付着するのは、前述したように、両者の間に Ca^{2+} のような2価カチオンが挿入し、高い反発エネルギーを減少させるためと思われる^{19, 23~25)}。実際に、図6に示したように、培地中から2価カチオンを除いたとき、細胞付着数は減少した。特にガラスの場合は大きく減少した。EDTA添加によって細胞の付着が完全に阻止されないという事実は、細胞付着がクーロン力のみによって支配されているのではなく、前述したように、van der Waals力によっても支配されていることを示している。

最後に、細胞付着数に対する生物学的特異相互作用について考察する。生物学的相互作用は、合成物のみからなる基質に対しては作用しないことは明白であり、タンパク質を固定化した表面のみに作用する。図3にみられるように、FNを固定化した表面に関する結果は、他の表面のそれから大きくはずれている。この事実もこの表面が他のそれとは、本質的に異なっていることを示している。これは予想に反した結果ではない。なぜならば、FNが細胞に対する結合部位をもっている^{26, 27)}ことは広く知られているからである。つまり、FN固定化表面に対する高い細胞付着性は、FNと細胞との間の生物学的特異相互作用のためと考えられる^{11, 28~30)}。これは、図4、図6に示した実験結果、すなわち培養温度を4℃に下げたり、培地中から Ca^{2+} を取り除くとFN固定化表面には、細胞が付着しなくなるという結果からも支持される。このような条件下では生物学的活性が失われると思われる^{31, 32)}。

BSAおよびコラーゲンを固定化したPEには、図3、図5にみられるように、強い生物学的特異相互作用は存在しないように思われる。したがって、これらのタンパク質は、単にPEの疎水性表面を親水性の散漫層をもった表面に変化させているだけなのであろう。しかし、興味あることに、コラーゲン固定化PEへの細胞付着は、培地中にFNを加えることにより大きく増大した。その結果を他のタンパク質固定化表面に対する結果とともに表1にまとめた。この結果は、コラーゲンと

表1 L cell Adhesion onto Protein-grafted Polyethylene

Surface	Control, $\times 10^3$	% of control		
		+ EDTA	4 °C	+ FN
FN-grafted	110	5	0	101
Collagen-grafted	16	0	0	512
BSA-grafted	16	16	0	200

FN との間に強い特異的相互作用³³⁾が存在するというよく知られた事実から説明することができる。

最後に細胞付着あるいは細胞付着に対する分子間力の寄与を表2にまとめた。表2中の分類と接触角のデータは、ただ単に比較のために示したにすぎない。

表2 Summary of Cell Attachment and Contribution of Different Interaction

Surface	Typical examples	Contact angle(deg.)	Cell adhesion	Intensity of interaction with cell		
				van der Waals	Coulombic	Biospecific
very hydrophilic, clear, and nonionic	cellulose	10—40	+	++	+	—
very hydrophilic, clear, and ionic	glass	10—40	+++++	++	++++	—
hydrophilic, diffuse, and nonionic	PVA, PAAm ^{a)} grafted	20—50	+	+	+	—
hydrophilic-hydrophobic	PMMA, PSt ^{b)}	50—80	++++	++++	+++	—
very hydrophobic	silicone, fluorinated	90—110	+++	++	++++	—
protein-grafted	BSA-	40—50	+	+	+	—
protein-grafted	FN-, collagen- ^{c)}	40—50	+++++	+	+	+++++

a) polyacrylamide, b) polystyrene, c) with free FN

Key: —zero, + very weak, ++ weak, +++ moderate, ++++ strong, +++++ very strong

文 献

- 1) For instance, "Biomaterials: Interfacial Phenomena and Applications", S. L. Cooper, N. A. Peppas eds., Adv. Chem. Ser., 199, ACS, Washington, D. C. 1982.
- 2) For instance, A. Ludwicka, B. Jansen, T. Wadström, L. M. Switalski, G. Peters, G. Pulverer, Attachment of Staphylococci to Various Synthetic Polymers, in "Polymers as Biomaterials", S. W. Shalaby, A. S. Hoffman, B. D. Ratner, T. A. Horbett eds., Plenum Publishing Corporation, 1984, p. 241.
- 3) R. J. Good, Theory of the Adhesion of Cells and the Spontaneous Sorting-out of Mixed Cell Aggregates, *J. theor. Biol.*, **37**, 413(1972).
- 4) D. Gingell, Computed Force and Energy of Membrane Interaction, *J. theor. Biol.*, **30**, 121 (1971).
- 5) S. C. Dexter, Influence of Substratum Critical Surface Tension on Bacterial Adhesion — in situ studies, *J. Colloid Int. Sci.*, **70**, No. 2, 346(1979).
- 6) D. R. Absolom, A. W. Neumann, W. Zingg, C. J. van Oss, Thermodynamic Studies of Cellular Adhesion, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **25**, 152(1979).
- 7) A. W. Neumann, O. S. Hum, D. W. Fransis, W. Zingg, C. J. van Oss, Kinetic and Thermodynamic Aspects of Platelet Adhesion from Suspension to Various Substrates, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 499(1980).
- 8) R. Srinivasan, E. Ruckenstein, Kinetically Caused Saturation in the Deposition of Particles or Cells, *J. Colloid Int. Sci.*, **79**, No. 2, 390(1981).

- 9) E. Ruckenstein, R. Srinivasan, Comments on Cell Adhesion to Biomaterial Surfaces: The Origin of Saturation in Platelet Deposition — Is it Kinetic or Thermodynamic? *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 169(1982).
- 10) H. K. Kleiman, R. J. Klebe, G. R. Martin, Role of Collagenous Matrices in the Adhesion and Growth of Cells, *J. Cell Biol.*, **88**, 473(1981).
- 11) F. Grinnell, Cellular Adhesiveness and Extracellular Substrata, *Int. Rev. Cytol.*, **53**, 65 (1978).
- 12) Y. Tamada, Y. Ikada, Dynamic Adsorption and Desorption of Proteins, *Makromol. Chem. Suppl.*, **9**, 85(1985).
- 13) Y. Ikada, M. Suzuki, Y. Tamada, Polymer Surfaces Possessing Minimal Interaction with Blood Components, in "Polymers as Biomaterials", S. W. Shalaby, A. S. Hoffman, B. D. Ratner, T. A. Horbett eds., Plenum Publishing Corporation, 1984, p. 135.
- 14) M. Vuento, A. Vaheri, Purification of Fibronectin from Human Plasma by Affinity Chromatography under Non-Denaturing Conditions, *Biochem. J.*, **183**, 331(1979).
- 15) R. V. van Wagenen, J. D. Andrade, Flat Plate Streaming Potential Investigations: Hydrodynamics and Electrokinetic Equivalency, *J. Colloid Int. Sci.*, **76**, No. 2, 305(1980).
- 16) R. L. Schnaar, P. H. Weigel, M. S. Kuhlenschmidt, Y. C. Lee, S. Roseman, Adhesion of Chicken Hepatocytes to Polyacrylamide Gels Derivatized with N-Acetylglucosamine, *J. Biol. Chem.*, **253**, No. 21, 7940(1978).
- 17) T. Matsunaga, Y. Ikada, Dispersive Component of Surface Free Energy of Hydrophilic Polymers, *J. Colloid Int. Sci.*, **84**, No. 1, 8(1981).
- 18) G. M. Kolodny, Effect of Various Inhibitors on Readhesion of Trypsinized Cells in Culture, *Exp. Cell Res.*, **70**, 196(1972).
- 19) J. L. Gardner, M. H. Hanna, Calcium, Cellular Adhesion and Aggregation Competence in the Cellular Slime Mold *Polysphondylium Violaceum*, *Exp. Cell Res.*, **137**, 169(1982).
- 20) Y. Ikada, H. Iwata, F. Horii, T. Matsunaga, M. Taniguchi, M. Suzuki, W. Taki, S. Yamagata, Y. Yonekawa, H. Handa, Blood Compatibility of Hydrophilic Polymers, *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 697(1981).
- 21) F. Grinnell, M. Milan, P. A. Srere, Attachment of Normal and Transformed Hamster Kidney Cells to Substrata Varying in Chemical Composition, *Biochem. Med.*, **7**, 87(1973).
- 22) N. G. Maroudas, Adhesion and Spreading of Cells on Charged Surfaces, *J. theor. Biol.*, **49**, 417(1975).
- 23) C. Rappaport, Monolayer Cultures of Trypsinized Monkey Kidney Cells in Synthetic Medium. Application to Poliovirus Synthesis, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, **91**, 464(1956).
- 24) L. Weiss, Studies on Cellular Adhesion in Tissue Culture, *Exp. Cell Res.*, **21**, 71(1960).
- 25) L. Weiss, The Adhesion of Cells, *Int. Rev. Cytol.*, **9**, 187(1960).
- 26) K. M. Yamada, K. Olden, Fibronectins-Adhesive Glycoproteins of Cell Surface and Blood, *Nature*, **275**, 179(1978).
- 27) E. Ruoslahti, E. G. Hayman, E. Engvall, W. C. Cothran, W. T. Buther, Alignment of Biologically Active Domains in the Fibronectin Molecules, *J. Biol. Chem.*, **256**, No. 14, 7277(1981).
- 28) R. C. Hughes, S. D. J. Pena, J. Clark, R. R. Dourmashkin, Molecular Requirement for the Adhesion and Spreading of Hamster Fibroblasts, *Exp. Cell Res.*, **121**, 307(1979).
- 29) F. Grinnell, M. K. Feld, Adsorption Characteristics of Plasma Fibronectin in Relationship to Biological Activity, *J. Biomed. Mater. Res.*, **15**, 363(1981).

- 30) M. Höök, K. Rubin, A. Oldberg, B. Öbrink, A. Vaheri, Cold-Insoluble Globulin Mediated the Adhesion of Rat Liver Cells to Plastic Petri Dishes, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **79**, 726(1977).
- 31) R. J. Klebe, Cell Attachment to Collagen: The Requirement for Energy, *J. Cell Phys.*, **86**, 231(1975).
- 32) R. J. Klebe, J. R. Hall, P. Posenberger, W. D. Dickey, Cell Attachment to Collagen: The Ionic Requirements, *Exp. Cell Res.*, **110**, 419(1977).
- 33) E. Engvall, E. Ruoslahti, Binding of Soluble Form of Fibroblast Surface Protein, Fibronectin, to Collagen, *Int. J. Cancer*, **20**, 1(1977).

(1985年7月2日受理)

HI/I₂系開始剤によるカチオンリビング重合

東村 敏延*, 沢本 光男*
T. Higashimura M. Sawamoto

1. はじめに

ビニル化合物のカチオン重合は長い間研究されてきたが、これらモノマーのカチオンリビング重合はまだ実現していない。これはビニル化合物から生成する生長炭素カチオンが不安定で、移動や停止反応を抑制することが困難なためである。

しかし、この数年の間に長寿命の生長種がいくつかの系で見出された。その根拠は、重合の進行に伴って生成ポリマーの分子量が増加することである。I₂を開始剤とする

-メトキシスチレン(pMOS)¹⁾およびビニルエーテル²⁾の重合、HClO₄によるスチレンの低温重合³⁾がその例である。残念ながら、これらの研究では、一般にどのような条件で長寿命生長種が生成するかは検討されていなかった。

カチオン重合では開始剤から生成する対イオンが、生長炭素カチオンと強い相互作用を有する場合、対イオンが移動反応や不純物による停止反応から生長炭素カチオンを保護することができると考え、我々は以下の研究を進めた。我々はこれまでの研究で、一般にハロゲン化金属でないカチオン重合開始剤から生成する対イオンは、炭素カチオンと強い相互作用をもつことを明らかにした⁴⁾。たとえば、オキソ酸(HClO₄など)やハロゲン(I₂など)がその例であり、これらの対イオンはCl⁻イオンに見られるように、時には炭素カチオンと結合して安定な化合物を生成する。

本研究では開始剤としてI₂が用いられた。I⁻イオンは炭素カチオンと強い相互作用をもつが、Cl⁻イオンほど強くない。また、C-I結合が生成されたとしても、この結合は適当な条件で容易にイオン解離することが期待される。

2. I₂を開始剤とするビニルエーテルの重合

ビニルエーテルは強い電子供与性基を有しているので、安定な炭素カチオンを生成し、長寿命の生長種を生成しやすいと考えられる。ここではイソブチルビニルエーテル(IBVE)をI₂により、トルエン中、-15°Cで重合した⁵⁾。図1に示すように、ポリマーの分子量は重合率と共に増加した。この系にIBVEが消失してから新しくモノマーを加えると、分子量がさらに増加した。この結果は長寿命の生長種が存在することを示している。また、この条件で得たポリマーは狭い分子量分布を示し、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は1.2~1.3と小さいものであった。

他方、CH₂Cl₂のような極性溶媒中でI₂により重合すると、分子量は重合中一定で増加せず、分子量分布も広いものであった。すなわち、極性溶媒中では長寿命の生長種が存在しないことがわかる。

しかし、注意して観察すると、図1に示した重合は完全なリビング重合ではない。ポリマーの分子量は重合率に完全に正比例しておらず、分子量分布も理想的なリビング重合($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1$)より広

* 京都大学工学部高分子化学教室

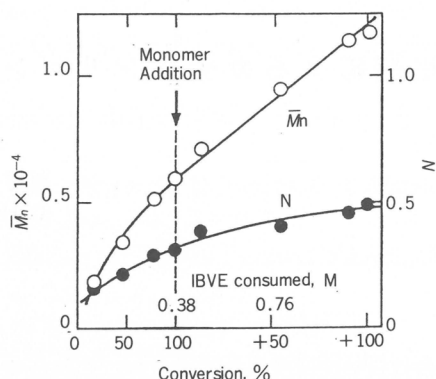


図1 I_2 によるIBVEの重合における重合率とポリマーの分子量($\bar{M}_n$)および分子数(N)との関係
 $[I_2]: 20\text{mM}$, $[M]_0 = [M]_{\text{add}}: 0.38\text{ M}$, 溶媒: トルエン, -15°C

い。この系では重合中に長寿命の生長種が存在することは確実であるから、理想的なリビングポリマーが得られない原因は、移動や停止反応が起こるためでなく、 I_2 による開始反応が遅いためと推定される。

3. HI/I_2 によるビニルエーテルの重合

迅速な開始反応を実現して理想に近いリビングポリマーを得るため、我々はHIと I_2 とを組み合わせ、開始剤として用いることにした⁶⁾。これはHIは I_2 よりもC-C二重結合と速やかに反応し、しかも I_2 と同じ対イオン I^- を生成すると考えたからである。

図2に種々の開始剤により n -ヘキサン中で重合した場合の時間-重合率曲線を示した。HI単独

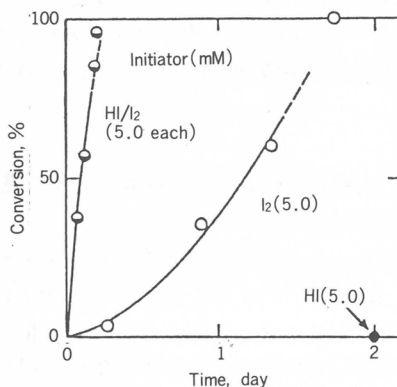


図2 各種開始剤による n -ヘキサン中でのIBVEの重合における時間-重合率曲線
 $[M]_0: 0.38\text{ M}$, -15°C

では、図2の条件では2日間でもポリマーは生成せず、IBVEとHIの1:1の付加物が生成するのみであった。HIと I_2 を同時に加えると重合は速やかに進行し、 I_2 単独による重合速度よりずっと大であった。

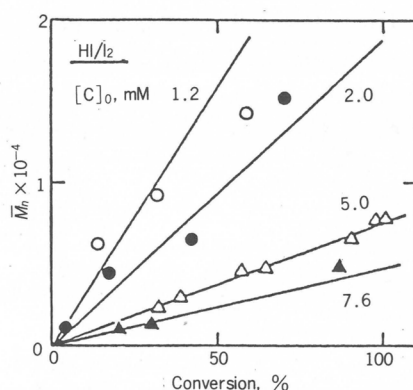


図3 HI/I₂ 開始剤によるIBVEの重合における重合率とポリマーの分子量
[HI]/[I₂] = 1.0, [M]₀: 0.38 M, 溶媒: *n*-ヘキサン, -15°C

生成ポリマーの分子量は、図3に見られるように、重合率に比例して増大した。また、HI 1分子がポリマー 1 分子を生成するとして計算した分子量(図3の実線)は、実測値と良い一致を示した。ポリマーの分子量分布は極めて狭く、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は 1.1 以下と単分散に近い値であった。これらの結果は、HIとI₂を組み合わせる開始剤として用いると、低温、無極性溶媒中の重合で、理想に近いリビング重合が可能であることを示している。

HI/I₂ 開始剤は、IBVEだけでなく種々のビニルエーテルから単分散の分子量分布をもつポリマーを生成する。図4に、メチルビニルエーテルからセチルビニルエーテルとアルコキシル基がC₁からC₁₆と長さの異なるポリマーの分子量分布を示した。 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値が1.1以下であるポリマーがすべてのモノマーから得られる。

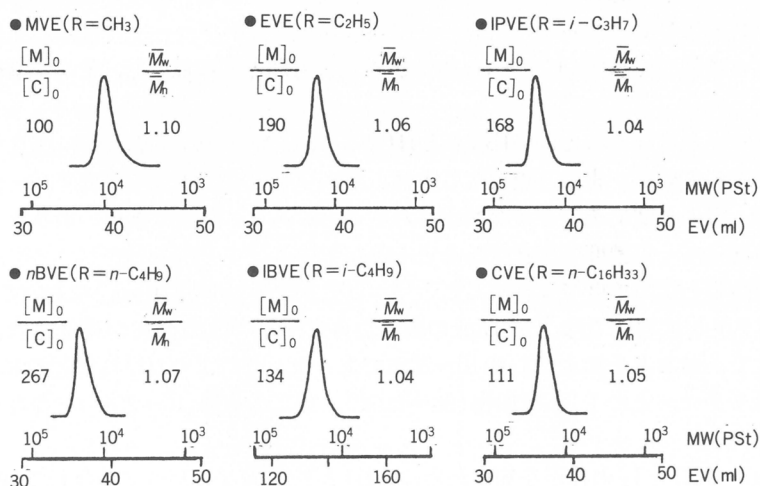


図4 HI/I₂ 開始剤により無極性溶媒中で生成したビニルエーテル(CH₂=CHOR)ポリマーの分子量分布
[HI]/[I₂] = 1.0, [M]₀: 0.38 M, -5 ~ -35°C

4. HI/I₂ によるリビング重合の機構

HI/I₂ 開始剤によるビニルエーテルの重合がどのように進行するかを知るため、*n*-ヘキサン中でIBVEの重合を行ない、反応系の¹H nmr スペクトルを測定した。

IBVEにHIを添加すると、図5の一番上のスペクトルに示すように、未反応のIBVEによる吸収

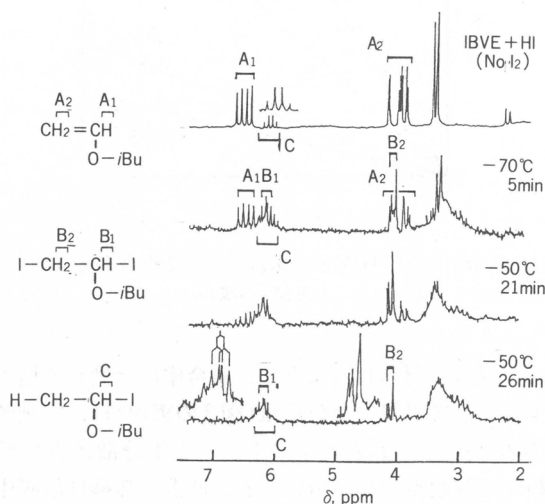


図5 HI/I₂ 開始剤によるIBVEの重合系の¹H nmr スペクトル。

溶媒：*n*-ヘキサン，[M]₀：42mM，[HI] = [I₂]：12.5 mM。

ただし、一番上の系のみ [M]₀：125 mM，[HI]：12.5 mM

と共に、IBVEとHIの1：1付加物による（末端メチンHに基づくピークC）が観測されるが、ポリマーその他の生成物は全く認められない。この系にI₂を添加すると、IBVEとI₂の1：1付加物による吸収（ピークB₁およびB₂）が新しく生成し、同時にピークCがブロードになる。また、I₂を添加すると、モノマーに基づく吸収（ピークA₁およびA₂）は時間と共に減少し、重合が進行することが分かる。

ピークCがブロードになることは、IBVEとHIの1：1付加物のC-I結合が、ポリマー中に組み込まれたことを示している。また、重要なことは、ピークBとCはすべてのモノマーが消費されるまで、ほとんど一定の強度でその存在が観察されることである。このことは、ポリマー末端のC-I結合が重合中を通じて一定濃度で存在することを示している。

C-I結合が重合中一定の濃度で存在することは、UVスペクトル（270nm）においても認められた。また、UVスペクトルにおいては、520nmの吸収から未反応のI₂の存在が確認され、その濃度も重合中はほぼ一定で、およそ加えたI₂の10～20%であった。これよりHI/I₂開始剤によるIBVEの重合では、I₂はモノマーとの1：1付加物（90～80%）と遊離の状態（10～20%）で存在していることが分かる。

この重合におけるHIとI₂の作用を知るために、HIとI₂を異なる割合で混合してIBVEを重合した。ポリマーの分子量はHIの濃度が増加すると減少するが、I₂の濃度にはほとんど関係しない。しかし、重合速度はI₂の濃度と共に増加する。したがって、HIはポリマーの生長種を生成し、I₂は生成した生長種の生長を促進する作用をすると結論される。

以上の結果に基づいて、HI/I₂開始剤によるリビング重合について、式(1)で示した反応機構を

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}} \xrightarrow[\text{nonpolar solvent}]{\text{HI}} \underset{\text{OR}}{\text{CH}_3-\text{CH}-\text{I}} \xrightarrow[\text{I}_2]{\text{CH}_2=\text{CH-OR}} \begin{array}{c} \text{OR} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \vdots \\ \text{H}_2\text{C}=\underset{\text{OR}}{\text{CH}} \\ | \\ \text{I} \end{array} \xrightarrow{\text{insertion}} \\
 \textbf{1} \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{OR} \\ \searrow \text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\text{I} \end{array} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 \sim \text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\text{I} + \text{I}_2 \\
 \textbf{2}
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (1)$$

この機構の重要な点は、生長の各段階で共有結合種 C-I が生成することである。この生長末端の C-I 結合が安定であるため、移動反応その他の副反応が抑制され、リビングポリマーが生成するのであろう。一般に、適当な対イオンで活性な生長末端を安定化することは、生長種の寿命を長くするのに有効な方法であり、この原理はグループ移動重合⁷⁾とも同じである。

- (i) 単分散な分子量分布をもつポリマー
- (ii) ブロック共重合体
- (iii) 末端に官能基をもつポリマー

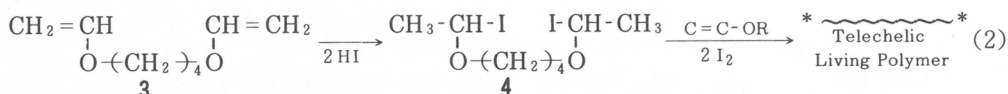
AB型のブロック共重合体は、HI/I₂を開始剤としてビニルエーテルAを重合し、次いでモノマーBを添加することで比較的容易に得られる。代表的な例を表1に示した。紙数の都合で詳細は省

モノマー		A / B (モル比)	分子量 × 10 ⁻³	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
A	B			
メチルVE - セチルVE		66 / 34	7.6	1.13
エチルVE - セチルVE		66 / 34	8.1	1.16
セチルVE - メチルVE		25 / 75	13.0	1.26
セチルVE - エチルVE		59 / 41	13.0	1.07
2-クロロエチルVE - イソブチルVE		50 / 50	7.0	1.21
メチルVE - <i>p</i> MOS*		50 / 50	6.6	1.26
エチルVE - <i>p</i> MOS*		50 / 50	7.1	1.25

— 101 —

略するが、重合を進めるに当たり、溶媒として無極性でAとBの両者のポリマーの良溶媒を選ぶことが必要である。表1で生成したビニルエーテル間のブロック共重合体は、ブロック効率が極めて高く(≈100%)、分子量分布も極めて狭いものであった。

次に、二官能性リビングポリマーとそれを用いたABA型のブロック共重合体の合成について述べる。第4節で示した機構が正しいならば、二官能性リビングポリマーが容易に得られるはずである〔式(2)〕。



まず、ジビニロキシブタン**3**とその2当量のHIを無極性溶媒中で低温で反応させると、HIの付加物**4**が定量的に得られる。この生成は¹H nmrスペクトルで確認された。**4**単独ではビニルエーテルと全く反応しないが、I₂が存在すると重合が進行する。**4**とI₂によりトルエン中、-40°Cでエチルビニルエーテル(EVE)を重合すると、**4**の両端のC-I結合から同時に重合が進行する。これは生成ポリマーの分子量から容易に確認される。また、分子量分布も極めて狭い($\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.1$)のものであった。この結果は**4**から二官能性リビングポリマーが生成したことを示している。

次に、我々は二官能性リビングポリマーBにモノマーAを加えることによって、ABA型のブロック共重合体の合成を試みた。ここでは**4**とI₂を開始剤に使い、Bとして疎水性モノマーであるセチルビニルエーテル(CVE)を、Aとして親水性モノマーであるメチルビニルエーテル(MVE)を用いて、ABA型のブロック共重合体**5**を合成した。比較のため、HI/I₂開始剤を用いて、同じモノマー組成をもつAB型ブロック共重合体**6**を合成した(表2)。

表2 ABA型およびAB型ブロック共重合体の溶解性の比較(A: MVE, B: CVE)

ポ リ マ ー	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	曇 点 *
5 (MVE) ₆₀ -(CVE) ₂₀ -(MVE) ₆₀	1.37	21°C
6 (CVE) ₂₀ -(MVE) ₁₂₀	1.30	>75°C

* 0.23 wt % メタノール溶液

共重合体**5**がABA型であることは、**6**との溶解性の比較から確認された。表2に示すように、ポリ(MVE)の良溶媒でありポリ(CVE)の非溶媒であるメタノールに、**5**は21°C以上で溶解するが、**6**は75°C以上においてさえ完全に溶解しない。一般にABA型ブロック共重合体は、同じ組成のAB型ブロック共重合体よりも、末端ブロックに対する良溶媒に溶解しやすい⁸⁾。したがって、表2の結果は、**5**がABA型ブロック共重合体であることを支持している。

5.2 末端アミノ基をもつポリマーの合成

ビニルエーテルの一および二官能性リビングポリマーは、アミンと反応してポリマーにアミノ基を導入することができる。以下、エチルビニルエーテル(EVE)についての例を示す。

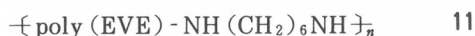
HI/I₂開始剤で生成した一官能性のポリ(EVE)と過剰の*n*BuNH₂とを反応することによって、二級アミノ末端をもつポリ(EVE)を生成する〔式(3)〕。また、*n*BuNH₂の代わりに過剰のジアミン**7**を反応させると、一級アミノ基を末端にもつポリマー**8**が生成する〔式(4)〕。ジアミンの量を少なくすると、ジアミンの両端にポリ(EVE)が結合したポリマーとポリマー**8**の混合物が得られる〔式(5)〕。



二官能性のリビングポリ(EVE)においても同様の生成物が得られる。大過剰の $n\text{BuNH}_2$ およびジアミンとの反応で、それぞれポリマー **9** と **10** が得られる。ここで特徴的なことは、加えるジアミン



の量が十分多くないと鎖延長反応が起こる点である。たとえば、分子量 5,000 の二官能性のリビングポリ(EVE)と生長末端の 1/2 当量のジアミンを作用させると、分子量が 10^4 から 10^6 の幅広い分布をもつポリマー **11** が生成する。このことは、反応に用いたポリ(EVE)が二官能性であることを示している。



ま と め

これまで困難であったカチオンリビング重合が、 HI/I_2 開始剤を用いてビニルエーテルで実現された。そして、この系を用いて、種々の特徴あるポリマーを合成することができた。今後、ビニルエーテルだけでなく、数多くのモノマーでカチオンリビング重合が可能となることが期待される。

文 献

- 1) T. Higashimura, O. Kishiro, *Polym. J.*, **9**, 87 (1977).
- 2) A. F. Johnson, R. N. Young, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No. 56, 211 (1976).
- 3) D. C. Pepper, *ibid.*, No. 50, 51 (1975).
- 4) 総説として, T. Higashimura, M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 49 (1984).
- 5) T. Higashimura, M. Sawamoto, "Cationic Polymerization and Related Processes", Ed. E. J. Goethals, Academic Press, p. 77 (1984).
- 6) M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 265 (1984).
- 7) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983).
- 8) T. Kotaka, T. Tanaka, H. Inagaki, *Polym. J.*, **3**, 327 (1972).

(1985年2月8日受理)

研究報告抄録目次

1. 医用高分子研究の動向 筏 義人…………… 113
2. Polymer Surfaces Possessing Minimal Interaction with Blood Components
筏 義人, 鈴木 昌和, 玉田 靖…………… 113
3. Blood-Compatible Polymers 筏 義人…………… 113
4. 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…………… 113
5. 高分子の界面現象—われわれの研究から— 筏 義人…………… 114
6. New Small-Caliber Antithrombotic Vascular Prosthesis: Experimental Study
三宅 英則, 半田 肇, 米川 泰弘, 滝 和郎, 鳴尾 好人, 山形 専,
筏 義人, 岩田 博夫, 鈴木 昌和…………… 114
7. 高分子表面をめぐる三つの話題 筏 義人…………… 114
8. 生体材料・人工臓器への放射線の利用 筏 義人…………… 114
9. Melt Spinning of Poly-L-Lactide and Hydrolysis of the fiber *in vitro*
玄 丞 休, K. Jamshidi, 筏 義人…………… 115
10. "Ordered" Structure in Dilute Solutions of Sodium Polystyrenesulfonate as
Studied by Small-angle X-ray Scattering
伊勢 典夫, 大久保恒夫, 功刀 滋, 松岡 秀樹, 山本 和幸, 石井 保夫…………… 115
11. Activity and Activity Coefficients of Ionic Latex Particles in Solution
杉村 睦之, 大久保恒夫, 伊勢 典夫, 横山 茂樹…………… 115
12. Kossel Line Analysis on Colloidal Crystals in Dilute Solutions
愿山 毅, 曾我見郁夫, 伊勢 典夫…………… 115
13. On the Electrostatic Interaction in Macroionic Solutions
曾我見郁夫, 伊勢 典夫…………… 115
14. プラスとプラスが引き合う? 溶液中のイオン挙動の不思議 伊勢 典夫…………… 116
15. イオン性溶液における組織化: How と Why? 伊勢 典夫…………… 116
16. 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, 大久保恒夫, 杉村 睦之, 松岡 秀樹,
伊藤 研策, 富山 博史, 石井 保夫, 曾我見郁夫…………… 116
17. Catalytic effects of cationic polymeric liposomes on the alkaline hydrolysis
of anionic phenyl esters
北野 博己, 勝川 真琴, 伊勢 典夫, Klaus Dorn, Helmut Ringsdorf…………… 116

18. Hollow Fiber Enzyme Reactors	北野 博己, 伊勢 典夫	116
19. Kinetics of Polyelectrolyte Complexation Studied by the Conductance Stopped-flow Technique. The Systems Polyacrylate-Polybrene and Poly(ethylene sulfonate)-polyethyleneimine	大久保恒夫, 本行 乾一, 榎田 晃	117
20. Pressure dependence of thermolysin catalysis	福田 光完, 功刀 滋	117
21. Mechanism of dipeptidyl carboxypeptidase activity of thermolysin	福田 光完, 功刀 滋	117
22. ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cellulose Acetate	宮本 武明, 佐藤ゆき子, 柴田 徹, 稲垣 博	117
23. 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	117
24. 羊毛の化学と構造・物性	宮本 武明	118
25. 羊毛の化学——最近の進歩	宮本 武明, 坂部 寛	118
26. 重金属吸着剤としての羊毛	宮本 武明	118
27. Fibrillation of the Cortex of Merino Wool Fibers by Freezing-Thawing Treatment	伊藤 啓, 坂部 寛, 宮本 武明, 稲垣 博	118
28. Molecular Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadienes	稲垣 博, 呑海 信雄, 齊藤 彰久, 銭谷 幸雄	118
29. Light Scattering from Ternary Solutions. 1. Dilute Solutions of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate)	福田 猛, 永田 実, 稲垣 博	119
30. 溶液中の異種高分子間相互作用に関する研究	福田 猛, 永田 実, 稲垣 博	119
31. The Thermodynamic Properties of Polytetrafluoroethylene	スック・ファイ・ロウ, 鈴木 秀松, ベルナル・ワンダリック	119
32. The Measurement of High Quality Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry	鈴木 秀松, ベルナル・ワンダリック	119
33. Synthesis of polymers and copolymers of c -(N^{ϵ} -AcrLys-Sar) and their interaction with small molecules in solution	森 彰久, 今西 幸男	119
34. Synthesis of Vinyl Polymer-Poly(α -Amino Acid) Block Copolymers by End-Reactive Oligomers	今西 幸男	120

35. Dynamics and Hydrophobic Binding of Quaternized Laurylpoly (ethylenimine) in Aqueous Solution
 穴戸 昌彦, 秋山 慶侍, 今西 幸男, I. M. Klotz..... 120
36. Poly(α -amino acids) Carrying Amphiphilic Side Chains. Synthesis, Conformation, Hydrophobic Binding, and Induced Circular Dichroism
 穴戸 昌彦, 秋山 慶侍, 今西 幸男..... 120
37. Synthesis, Structure, and Excimer Formation of Aromatic Cholesteric Liquid Crystals
 穴戸 昌彦, 竹内 和彦, 今西 幸男..... 120
38. Ion Transport through Liquid Membrane by Cyclic Octapeptides
 木村 俊作, 今西 幸男..... 121
39. Rheology of Liquid Crystalline Solutions of α -Helix Polypeptides
 小野木重治, 浅田 忠裕..... 121
40. A Rheo-optical Study on the Structural Reformation of Poly- γ -Benzyl Glutamate Liquid Crystals after the Cessation of Steady Shear Flow
 浅田 忠裕, 小野木重治..... 121
41. A Rheo-Optical Study on the Reformation of Structure in Racemic Poly(γ -benzyl glutamate)Liquid Crystals
 浅田 忠裕, 小野木重治, 柳瀬 広美..... 121
42. Rheo-Optical Properties of Polymer Liquid Crystals
 浅田 忠裕, 柳瀬 広美, 小野木重治..... 122
43. 高分子液体のレオロジー的性質
 升田利史郎..... 122
44. Characterization and Rheological Properties of Multi-Branched Star Polystyrenes
 升田利史郎, 太田 靖彦, 山内 俊男, 小野木重治..... 122
45. Viscoelastic Properties of Rubber-Modified Polymeric Materials at Elevated Temperatures
 升田利史郎, 中島 章夫, 来田村実信, 青木 雄二, 山内 則敬, 吉岡 明..... 122
46. Concentration and Molecular Weight Dependences of Zero-shear Viscosity and Relaxation Times in Polymer Entanglement Systems
 高橋 雅興, 升田利史郎..... 122
47. 高分子分散系の長時間緩和機構
 松本 孝芳, 小野木重治..... 123
48. Viscoelastic Properties of Concentrated Bilayer Micelle Systems
 松本 孝芳, 堀内 隆博, 小野木重治..... 123
49. Long-Time Relaxation Mechanism in Disperse System of Photosensitive Particles
 松本 孝芳, 八尾 滋, 小野木重治..... 123
50. Effects of Additives on the Rheological Properties of Cement Paste and Mortar
 小野木重治, 松本 孝芳, 福本 重文..... 123

51. Development of Nonequilibrium Structure in Styrene-Butadiene-Styrene Tri-block Copolymer Films
田中 皓, 若林 昇, 小野木重治…………… 123
52. Effect of Nonequilibrium Structure on Nonlinear Viscoelasticity of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer Films
田中 皓, 若林 昇, 小野木重治…………… 123
53. High Resolution Electron Microscopy of Polymers with Fiber Structure
片山 健一, 磯田 正二, 辻 正樹, 小原 正義, 河口 昭義…………… 124
54. X-ray Diffraction from Polycrystals Consisting of Very Small Crystallites
梶 慶輔, 片山 健一…………… 124
55. High-Temperature Phases of Poly(*p*-Xylylene)
磯田 正二, 河口 昭義, 片山 健一…………… 124
56. Epitaxial synthesis of poly(*p*-xylylene)
磯田 正二…………… 124
57. High resolution electron microscopy of (SN)_x
河口 昭義, 磯田 正二, J. Petermann, 片山 健一…………… 124
58. Thickening process of polyethylene single crystals at an early stage of annealing
河口 昭義, 市田 俊彦, 村上 昌三, 片山 健一…………… 125
59. 高分解能電子顕微鏡による高分子構造解析
磯田 正二…………… 125
60. Image analysis in the electron microscopy of cellulose protofibrils
辻 正樹, R. St. J. Manley …… 125
61. Direct lattice imageing in single crystals of isotactic polystyrene
辻 正樹, Saroj K. Roy, R. St. John Manley …… 125
62. 結晶化度
北村 竜三, 梶 慶輔…………… 125
63. 中性子散乱
梶 慶輔, 秋吉 恒和, 福田 猛…………… 126
64. Distance Distribution Analysis of Small-Angle X-Ray Scattering for Semi-dilute Polyelectrolyte Solutions without Salts
梶 慶輔, 浦川 宏, 金谷 利治, 北丸 竜三…………… 126
65. X-Ray Diffraction from Polycrystals Consisting of Very Small Crystallites
梶 慶輔, 片山 健一…………… 126
66. Effect of Number of Coherent Lamellae on Small-Angle Scattering
梶 慶輔…………… 126
67. Quasielastic Scattering Studies of Rubber Polymers
井上 和彦, 梶 慶輔, 金谷 利治, 北丸 竜三…………… 126
68. Molecular Spectroscopy of Native and Regenerated Celluloses by Neutron Inelastic Scattering
梶 慶輔, 金谷 利治, 北丸 竜三, 井上 和彦…………… 127

69. Torsional Frequencies of Methyl Groups in Hydrogenated and Deuterated Poly(methyl methacrylate)
金谷 利治, 西田 幸次, 梶 慶輔, 北丸 竜三, 井上 和彦…………127
70. Effect of Cross-Linking on the Phonon Density in Rubbers
井上 和彦, 金谷 利治, 梶 慶輔, 北丸 竜三…………127
71. 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…………127
72. Cross-Polarization/Magic Angle Spinning ^{13}C -NMR Study—Molecular Chain Conformations of Native and Regenerated Cellulose
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三…………127
73. CP/MAS Carbon-13 NMR Study of Spin Relaxation Phenomena of Cellulose Containing Crystalline and Noncrystalline Components
堀井 文敬, 平井 諒子, 北丸 竜三…………128
74. ポリエチレンの放射線架橋—— ^{13}C -NMR 法による新しい展開—— 堀井 文敬…………128
75. 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, 彌田 智一, 福井 謙…………128
76. A Visible-Light-Induced Sandwich-Type Photocell Using Dye-Containing Polymer Coating
清水 剛夫, 彌田 智一…………128
77. Polymer Membrane as a Reaction Field II. Effect of Membrane Environment on Permselectivity for Water-Ethanol Binary Mixtures
吉川 正和, 横井 英人, 讃井 浩平, 緒方 直哉, 清水 剛夫…………128
78. A Simple and Convenient Synthesis of 3'-5'-or 2'-5'-Linked Oligoribonucleotide by Polymerization of Unprotected ribonucleoside using phosphorous Tris-azole
清水 剛夫, 山名 一成, 諫田 尚哉, 毎熊誠一郎…………128
79. Synthesis of Nucleotide Oligomer Having Amino Group in the Side Chain of Internucleotidic Bond
清水 剛夫, 毎熊誠一郎, 山名 一成, 矢本 修平…………129
80. Aminophosphordichloridite: A New Phosphorylating Reagent for One-Pot Synthesis of 3'-5'-or 2'-5'-Linked Diribonucleotide Having Defined Sequence
清水 剛夫, 山名 一成, 毎熊誠一郎…………129
81. 生体ならびに合成高分子系における相互作用
中島 章夫…………129
82. Synthesis and Characterization of Three-Branched Star-Like Poly(γ -benzyl-L-glutamate)
岡 勝仁, 中島 章夫…………129
83. Theoretical Conformational Analysis on *N*-Acetyl-*N'*-methyamide of L-Ala-D-Ala Dipeptide
岡 勝仁, 中島 章夫…………129
84. Random-Coiled Conformation of Polypeptide Chains I. Theoretical Conformational Analysis of Polypeptide Chains with Aromatic Side Chains
岡 勝仁, 中島 章夫…………130

85. Scattering function of poly(amino acid) in helix-coil transition
石室 良孝, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫………… 130
86. Local Conformation of Poly(methyl methacrylate) by Intermediate-Angle X-ray Scattering
山口 三郎, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫………… 130
87. Configurational Studies on Amylose I. Scattering Functions
山口 三郎, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫………… 130
88. Conformation Study on Heparin by Intermediate-Angle X-Ray Scattering
山口 三郎, 林 久夫, 浜田 文将, 中島 章夫………… 130
89. Light Scattering from Poly(L-glutamic acid) in Aqueous Solution in the Helix-Coil Transition Region
木寺 詔紀, 中島 章夫………… 131
90. Synthesis and Structural Study of the A-B-A Tri-Block Copolymer Consisting of Poly(γ -benzyl D, L- glutamate) or Poly(γ -methyl D, L- glutamate) as the A Component and Polybutadiene as the B Component
林 寿郎, 陳 観文, 中島 章夫………… 131
91. Mechanical Properties and Water Permeability of the A-B-A Tri-Block Copolymer Consisting of Poly (γ -benzyl D, L- glutamate) or Poly(γ -methyl D, L- glutamate) as the A Component and Polybutadiene as the B Component
陳 観文, 林 寿郎, 中島 章夫………… 131
92. Biodegradation of Poly(α -amino acid) *in vitro*. III. Biodegradation of Poly (N-hydroxyalkyl D, L- glutamine) by Papain
林 寿郎, 田畑 泰彦, 中島 章夫………… 131
93. Biodegradation of Poly(α -amino acid) *in vitro*. IV. Biodegradation of Random Copolypeptides Consisting of N-hydroxyethyl L-glutamine and L-leucine, L-alanine, or L- valine
林 寿郎, 田畑 泰彦, 中島 章夫………… 132
94. Study on Interactions between Plasma Proteins and Polymer Surface
佐藤 弘子, 森本 博幸, 中島 章夫, 野一色泰晴………… 132
95. Kinetic Study on the Initial Stage of the Fibrinogen-Fibrin Conversion by Thrombin. (I) Application of Mathematical Treatment to Turbidimetical Method
佐藤 弘子, 中島 章夫………… 132
96. トロンビン拮抗阻害剤の阻害定数の新決定法
佐藤 弘子, 中島 章夫………… 132
97. Conformation Study on the Interactions of Plasma Proteins with Anionic Lipids and Heparin
中西 英二, 佐藤 弘子, 中島 章夫………… 132
98. Kinetic Study on the Initial Stage of the Fibrinogen-Fibrin Conversion by Thrombin. (II) Application of Enzyme Kinetics to Turbimetical Method
佐藤 弘子, 中島 章夫………… 133
99. 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………… 133

100. けい光法による高分子の分子運動と分子配向の研究
西島 安則, 山本 雅英, 小野木禎彦……………133
101. Structural Investigation of Polymer Lyotropic Liquid Crystal (II) Structure
of Hydroxypropyl Cellulose Films Cast from Liquid Crystalline State
小野木禎彦, 西浦 陽介, 西島 安則……………133
102. Studies on Polymer Surfaces by Fluorescence Methods (I) Vacuum Deposition
of Pyrene Probe on Polyethylene Films
伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則……………134
103. Studies on Polymer Surfaces by Fluorescence Methods (II) Molecular Motion
on the Surface of Oxidized Low-density Polyethylene Film
山本 雅英, 伊藤紳三郎, 大岡 正孝, 西島 安則……………134
104. Fluorescence Quenching of Pyrene Derivatives by Water-soluble Quenchers in
Aqueous Micro-emulsion System
佐野 裕章, 西島 安則……………134
105. Irreversible Exchange of Solubilizates in Aqueous Micro-emulsion System
佐野 裕章, 西島 安則……………134
106. Excitation Energy Migration in Molecularly Doped Polymer Film. *N*-Phenyl-
carbazole in Poly (bisphenol-A-carbonate) Film
堤 直人, 山本 雅英, 西島 安則……………134
107. Infrared Emission from High Polymers
藤本 徳治, 広瀬 雅彦, 西島 安則……………135
108. Unstable Excimer Formation in *cis*-1, 2-Di(2-naphthyl) cyclobutane
伊藤紳三郎, 山本 雅英, 西島 安則……………135
109. Laser Photolysis Studies on the Rate Constants of Electron Transfer Reactions
of Aromatic Molecules in Solution
土田 亮, 山本 雅英, 西島 安則……………135
110. Living Polymerization and Selective Dimerization: Two Extremes of the
Polymer Synthesis by Cationic Polymerization
東村 敏延, 沢本 光男……………135
111. Chemistry of the Propagating Species in Cationic Polymerization: Living
Cationic Polymerization and New Polymer Synthesis thereby
東村 敏延, 沢本 光男……………135
112. Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers and Related Monomers
沢本 光男, 宮本 正昭, 東村 敏延……………136
113. Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with the Hydrogen Iodide/Iodine
Initiating System
宮本 正昭, 沢本 光男, 東村 敏延……………136
114. Synthesis of Monodisperse Living Poly(vinyl Ethers) and Block Copolymers
by the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System
宮本 正昭, 沢本 光男, 東村 敏延……………136
115. Vinyl Ether Oligomers with Conjugated-Polyene and Acetal Terminals: A
New Chain-Transfer Mechanism for Cationic Polymerization of Vinyl Ethers
青島 貞人, 東村 敏延……………136

116. Living Cationic Polymerization of 2-Chloroethyl Vinyl Ether with Iodine
and Hydrogen Iodide/Iodine Initiators
東村 敏延, 羅 衍明, 沢本 光男……………137
117. Living Cationic Polymerization of Cyclic Unsaturated Ethers
小川 幸男, 沢本 光男, 東村 敏延……………137
118. Synthesis of Functionalized Linear Poly(divinylbenzene). II. Synthesis of
Poly(divinylbenzene) with Hydroxyl Pendants and/or Endgroups
青島 貞人, 東村 敏延……………137
119. Living Cationic Polymerization of Isobutyl Propenyl Ether as β -Substituted
Vinyl Ether
東村 敏延, 谷崎 彰男, 沢本 光男……………137
120. Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes: Exploitation of
Molybdenum- and Tungsten-Based Catalysts
増田 俊夫, 東村 敏延……………138
121. Polymerization of 1-Chloro-2-phenylacetylene by MoCl_5 -Based Catalysts
増田 俊夫, 山県 誠, 東村 敏延……………138
122. Polymerization of Trimethylsilylacetylene by WCl_6 -Based Catalysts
岡野 善道, 増田 俊夫, 東村 敏延……………138
123. Polymerization of 1-Bromo-2-phenylacetylene by Mo Catalysts
山県 誠, 増田 俊夫, 東村 敏延……………138
124. Copolymerization of Phenylacetylene with Various Acetylenes by W- and
Mo-Based Catalysts
増田 俊夫, 吉沢 珠恵, 岡野 善道, 東村 敏延……………138
125. A Theory of Pseudo Cross-link 6. Polymer melt, Dilute solution and Semi-
dilute solution
Junji Furukawa……………139

研究報告抄録

医用高分子研究の動向

筏 義人
日本臨床

42, 189 ~ 198 (昭和59年)

最近の医用高分子研究の動向を材料研究者の立場からまとめた。まず、高分子の一般的性質を概説し、従来までの医用高分子について種々の例を挙げながらまとめ、今日の医用高分子の問題点の一つが生体親和性の欠如であることを指摘した。次に、最近の研究動向を材料の特性別に次のように分類し、1) 生体分解吸収性材料、2) 抗血栓性材料、3) 生体非刺激性材料、4) 組織接着性材料、5) 生体機能性材料、6) 医薬用高分子材料、それぞれについて、現状と問題点を紹介した。また、各材料について、著者の研究室における研究結果についても簡単に紹介した。

Polymer Surfaces Possessing Minimal Interaction with Blood Components

筏 義人, 鈴木昌和, 玉田 靖
Polymers as Biomaterials
135 ~ 147 (昭和59年)

高分子材料1と他の物体2との水媒体中における接着仕事($W_{12,w}$)を理論的に導いた。その理論式に基づいて多くの汎用高分子材料について算出した $W_{12,w}$ を、材料1と水との界面自由エネルギー(γ_{1w})に対してプロットすると、極大をもち、 γ_{1w} がゼロかあるいは γ_w と等しいとき $W_{12,w}$ がゼロに近づく曲線が得られた。このことは、超親水性($\gamma_{1w}=0$)あるいは超疎水性($\gamma_{1w}=\gamma_w$)の表面が、優れた血液親和性をもつ可能性のあることを示している。現時点においては、ふっ素高分子よりも高い γ_{1w} をもつ材料の開発は、ほとんど不可能である。そこで、材料表面上に水溶性高分子を結合させることにより、 γ_{1w} がゼロに近い超親水性の散漫層表面材料を作りだすことを提唱した。たとえば、ポリエチレンフィルムのタンパク質の吸着量は、アクリルアミドをその表面にグラフト重合することにより減少することを見出した。材料と水媒体の間に散漫層が存在することは、広い範囲のpHでそのゼータ電位がほとんどゼロであることから確かめることができた。

Blood-Compatible Polymers

筏 義人
Advances in Polymer Science
57, 103 ~ 140 (昭和59年)

抗血液凝固剤を使用せず、また仮性内膜の形状にもよらないで血液親和性をもつ高分子材料を合成する可能性について詳述した。まず、現在の血液親和性高分子材料を分類し、それぞれの問題点、材料の血液親和性に与える影響因子、そして血液親和性表面について提出されている最近の仮説などをまとめた。血漿タンパク質とか血小板などのいかなる血液成分も吸着しない表面こそが、非血栓性材料であると考え、まず、水媒体中での接着仕事を理論的に計算した。その結果、超疎水性表面あるいは超親水性表面タンパク質非吸着表面となることを示した。しかし、超親水性表面は現時点においては実現不可能に近いので、もう一方の超親水性表面の合成に力点を置いた。その合成法には、グラフトカップリング法、触媒とか放射線あるいはプラズマ処理を利用した表面グラフト重合法、そしてコーティング法などがある。このようにして合成された表面は散漫層構造をもつが、その表面の分析を、ESCA法、ゼータ電位法、タンパク質吸着法などによって行なった結果を示した。最後にこの表面の血液親和性を、血小板を用いた *in vitro* 試験、全血を用いた *Ex vivo* 試験、そして実際に動物に移植した *in vivo* 試験によって評価した結果をまとめ、このような散漫層表面をもつ材料が血液親和性に優れていることを明らかにした。

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
日本化学繊維研究所講演集
41, 81 ~ 90 (昭和59年)

高分子表面の新規な改質法として、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、これを利用してアクリルアミド(AAm)を表面グラフト重合することを試みた。生成したPAAm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、そのグラフト鎖密度はグロー放電処理のほうが高いようであった。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出した。その極大値の存在は、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推論された。窒素中のグロー放電処理においては、酸化が起きているにもかかわらず、AAmはグラフト重合しなかった。

高分子の界面現象—われわれの研究から—

筏 義人
日本接着協会誌
20, 569 ~ 575 (昭和59年)

高分子の界面の性質は、接着、粘着はもちろんのこと、高分子複合材料、ブレンド、相分離などにおいてもきわめて重要な役割を演じている。本総説では、われわれの研究室において得られた結果の中から、主として水および生体系の関与する界面現象をまとめた。まず、表面にアミノ基をもつ材料、あるいは表面にコラーゲンを固定したシリコーンの共有結合による接着を紹介した。次に、水中における吸着と脱着と付着の現象について、まず理論的に考察し、それと、タンパク質の吸着および細胞の付着に関する実験結果とを比較した。最後に、欧米はどわが国ではまだ研究の進んでいない、高分子の関与する摩擦の基礎研究に関するわれわれの研究室の結果の一例を紹介した。

New Small-Caliber Antithrombotic Vascular Prosthesis : Experimental Study

三宅英則, 半田 肇, 米川泰弘, 滝 和郎, 鳴尾好人,
山形 専, 筏 義人, 岩田博夫, 鈴木昌和

Microsurgery
5, 144 ~ 150 (昭和59年)

内径 1 mm 以下の人工血管をラットの頸動脈に吻合し、その開存率を検討した。実験に用いたチューブは、1) ポリエチレン(PE), 2) アクリル酸(AA)あるいはアクリルアミド(AAm)をグラフト重合したポリエチレン、そして3) ポリビニルアルコール(PVA)である。アクリルアミドをグラフトしたポリエチレンとPVAが良好な抗血栓性を示したが、縫合糸を用いないで吻合したとき、1週間から1ヶ月後に吻合部で離脱が観察された。そこで、PVAチューブを通常の縫合法により20匹のラットの頸動脈に吻合した。抗血液凝固剤や線溶系医薬は使用しなかった。1週間後で80%、1ヶ月後で70%のPVAが開存していた。1ヶ月後の試料についてその内面をSEM観察したところ、動脈と吻合部は、内皮細胞でおおわれていたが、PVAの内面には血栓も仮性内皮も生成していなかった。これらの結果より、PVAは抗血栓性であり、医用材料として大きな可能性をもっていると結論された。

高分子表面をめぐる三つの話題

筏 義人
表面
22, 119 (昭和59年)

もっとも単純な、平滑かつ非イオン性の高分子固体の表面に関して、最近、注目をひいている三つのトピックスを紹介した。一つは、高分子の表面自由エネルギーの算出に関する話題である。Fowks は、従来からいわれている極性力成分による寄与が幾何平均で与えられるのは間違いであり、分散力以外の寄与は酸-塩基相互作用によってすべて統一的に表わせると主張しているが、このFowksの新しい提案を従法と合わせて紹介した。二つめは、表面分析法としてもっとも利用価値の高いと認められているESCAの測定結果の紹介である。ESCAでどこまで高分子表面が分析できるかを概説し、表面処理によって生成した官能基を化学反応によってさらに変換すると、表面分析精度が高くなるという研究例を紹介した。最後に、高分子表面の官能基が周囲の環境に応じて外方向に露出したり、内部へもぐり込むという話題を取り上げて説明した。それによると、高分子表面は一定不変ではなく、状況次第で動的に変化しているようである。

生体材料・人工臓器への放射線の利用

筏 義人
Radioisotopes
33, 57 (昭和59年)

人工臓器とかディスポーザブル医療用具に用いる医用材料には、工業材料にはみられない特殊な性質、すなわち生体安全性と生体親和性が不可欠である。その特殊付与に関して放射線は有用な働きをする。そこで、放射線化学が医用材料の開発にどのように利用されようとしているかを、最近の研究から紹介した。まず、生体由来材料の放射線による滅菌と生体に過度な物理刺激を与えないヒドロゲル材料の合成について述べた。次に、力学的性質の優れた高分子材料へ水溶性モノマーを放射線グラフト重合して、その表面に抗血栓性を付与する方法について述べている。最後に、放射線重合の利用による、生理活性物質と高分子材料との複合化による生物機能性材料の合成について説明した。人工臓器への放射線の利用についても、人工血管、人工気管、人工脾臓、人工関節、人工骨、人工硝子体、コンタクトレンズなどの具体的な例について説明した。

Melt Spinning of Poly-L-Lactide and Hydrolysis of the fiber *in vitro*

玄 丞休, K Jamshidi, 筏 義人
Polymers as Biomaterials
51~65 (昭和59年)

L-ラクチドのバルク重合を 140 °C で行なった 得られたポリ-L-ラクチドの分子量 $\overline{M}_n$ は 3.6×10^5 であった。ポリマーの末端 OH 基のアセチル化後, 200 °C で熔融紡糸した 160 °C で 6 倍延伸, 熱処理した繊維の引張り強度は $72 \text{ kg} \cdot \text{min}^{-2}$ であった。未延伸, 未熱処理繊維の X 線回折パターンは非晶性ハロー像を示したが, 延伸, 熱処理繊維では高結晶化度および高結晶配向の回折像を示した。得られた繊維の結晶化度を密度測定から評価したところ, 5 から 55% の範囲であった。延伸, 熱処理繊維は 37 °C, リン酸緩衝液 (pH 7.4) 中において約 6 ヶ月間, 加水分解を受けなかった。しかし, 100 °C における加水分解では, 30 時間で繊維の重量が半分に減少した。一方, 市販のポリグリコリド (PGA) 縫合糸である Dexon® は 2 時間で半分に減少した。P-L-LA および PGA 繊維は 100 °C における加水分解で, 繊維軸方向に垂直な方向に規則的な亀裂が生じた。

"Ordered" Structure in Dilute Solutions of Sodium Polystyrenesulfonate as Studied by Smallangle X-ray Scattering

伊勢典夫, 大久保恒夫, 功刀滋 松岡秀樹,
山本和幸, 石井保夫
J. Chem. Phys.
81, 3294~3306 (昭和59年)

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液に関し, X 線小角散乱測定を行なった。他の高分子イオンと同様に, 単一でブロードなピークが観測された。ピーク位置は, 高分子イオン濃度の増加に伴い広角側へ移行し, 塩濃度の増加に対しては, 小角側へ移行した。分子量の異なる 2 種のサンプルを混合すると, 混合前の単独の場合のピーク位置とは異なる位置に単一のピークが出現した。以上のことより, ピークは分子間の規則性を反映するものと理解される。また, ピーク位置よりブラッグ式を用いて算出した分子間距離 ($2D_{\text{exp}}$) は, 濃度より算出した平均距離 ($2D_0$) より小さくなった。このことより, 高分子イオン間には, 引力が働いていると考えられる。ラテックス溶液の顕微鏡の結果なども考慮すると, ピークが単一でブロードであるのは, パラクリスタルの乱れや熱振動の影響と推定できる。

Activity and Activity Coefficients of Ionic Latex Particles in Solution

杉村睦之, 大久保恒夫, 伊勢典夫, 横山茂樹
J. Amer. Chem. Soc.
106, 5063~5072 (昭和59年)

溶液中で規則構造を形成する高電荷ラテックス粒子に対し, 等圧法により平均活量係数 (γ) を測定した。 $\ln \gamma$ の値は, 濃度の増加に伴い $1/3$ 乗に比例して減少した。このことより, 平均活量係数の $1/3$ 乗則と, 高分子イオンの規則構造形成という溶液構造との関連が, より明白となった。熱力学的関係式よりラテックスイオンと逆イオンの単独イオン活量および活量係数を評価した。以前行なった他の高分子イオンと同様に, ラテックス濃度の増加に伴い, ラテックスイオンの単独イオン活量 (a_{2p}) は急激に減少し, 一方, 水素イオンの単独イオン活量 (a_{2g}) は増加した。 a_{2p} の減少は, ラテックスイオン間に逆イオンを媒介とした静電的引力が作用していることを示している。このことより, 実測の粒子間距離が, 濃度より計算した平均距離より短いことも説明できる。

Kossel Line Analysis on Colloidal Crystals in Dilute Solution

愿山 毅, 曾我見郁夫, 伊勢典夫
Phys. Rev. Letters.
56, 2153~2156 (昭和59年)

希薄水溶液中におけるコロイド結晶に対して, コッセル線解析を行なった。その結果, 規則配列領域における粒子間距離は, 溶液中に粒子が均一に分布したと仮定して計算した値より短いことが判明した。このことより, 荷電コロイド粒子間には, 長距離的な弱い引力が存在すると考えられる。コッセル線の微細構造は, 理論的によく説明できた。

On the Electrostatic Interaction in Macroionic Solutions

曾我見郁夫, 伊勢典夫
J. Chem. Phys.
81, 6320~6332 (昭和59年)

高分子イオン溶液中における静電的相互作用に関する一般的な理論を展開した。高分子イオンの動きは, 低分子イオンの動きに比べ無視でき, 低分子イオンの分布はボルツマン分布と仮定した。一般化ポアソン-ボルツマン方程式を線形近似により解いた。全静電エネルギーが得られ, それよりヘルムホルツ自由エネルギーを計算した。加成性を用いてギブス自由エネルギーを計算したところ, これら二つの自由エネルギーは等しくないことが示された。ヘルムホルツベア-ポテンシャルでは, 相互作用は純粋な反発力

であることが示されたが、ギブスペアーポテンシャルでは短距離的な反発力と長距離的な引力が存在し、2次極小を作り出していることが示された。この理論により、実験事実、つまり逆イオンを媒介とした高分子イオン間のクーロン引力の存在や、高分子イオン、荷電ラテックス粒子の規則構造の形成が説明できる。この理論によれば、粒子間距離は、濃度の増加および温度の上昇とともに短くなることが示され、実験データを説明できた。

プラスとプラスが引き合う？ 溶液中のイオン挙動の不思議

伊勢典夫
科学朝日
111 ~ 116 (昭和59年)

荷電粒子溶液に規則構造が発現することを解説した。EXAFS法によれば、低分子イオン溶液では、プラスまたはマイナスの溶質同士が互いに引き合ってところどころに規則的な構造を形成する。また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムやウシの血清アルブミンのX線散乱実験より、規則構造が溶液中で局所的に発現することが理解される。さらに、高分子ラテックスの輝きやラテックス粒子のはげしい運動の解析から、粒子間には引力が作用していることを示した。この規則構造性は生体内での酵素の触媒作用などの高分子の機能と深くかかわりをもつことが指摘された。

イオン性溶液における組織化：HowとWhy？

伊勢典夫
生物物理
24, 17~28 (昭和59年)

イオン性高分子の希薄溶液の小角X線散乱曲線には、単一でブロードなピークが存在し、このピークは高分子の分子量に依存する。分子量が異なる2種の分別した高分子をまぜるとそれぞれが単独時のピークとはちがう場所に単一のピークが出現する。これらの事実高分子イオンが溶液中でかなり規則的に配列していることを示す。ブラックの式から得られる粒子間距離($2D_{\text{exp}}$)は高分子濃度から計算される距離($2D_0$)より小さい。したがって、粒子間に静電的引力が存在することを示す。直径が1000~4000Åの高分子ラテックス溶液系でも上の事実が確かめられた。顕微鏡観察より規則構造を形成している領域での粒子のはげしい運動が解析された。粒子の熱運動は、濃厚溶液でもはげしい。最後にDLVO理論の検討を行なった。DLVO理論の欠点を訂正すれば、理論的にも粒子間の静電的引力の存在が証明される。

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, 大久保恒夫, 杉村睦之, 松岡秀樹,
伊藤研策, 富山博史, 石井保夫, 曾我見郁夫
日本化学繊維研究所講演集
41, 97~103 (昭和59年)

希薄溶液中においてコロイド粒子が規則的溶液構造を形成する様子を小角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などについて述べた。とくに高分子イオン溶液のSAXS曲線には単一でブロードなピークが出現するが、これをHosemannのパラクリスタル理論を用いて、第2種の格子点の乱れによって説明できることを明らかにした。また高分子ラテックス溶液の規則、不規則構造領域さらにはそれらの境界領域での粒子の運動を詳細に解析した。また曾我見の理論によれば荷電粒子間に静電的引力が働くことが説明できることが判明した。本理論は高分子イオンは大きいので断熱的に取り扱えるとして組み立てられている。そして本理論はコロイド粒子間には静電的反発力が支配的に働くとするDLVO理論と本質的に異なる。

Catalytic effects of cationic polymeric liposomes on the alkaline hydrolysis of anionic phenyl esters

北野博己, 勝川真琴, 伊勢典夫, Klaus Dorn,
Helmut Ringsdorf

Makromol. Chem.
185, 157 ~ 165 (昭和59年)

4-アセトキシ-3-ニトロ安息香酸のようなアニオン性フェニルエステルのアルカリ加水分解反応をカチオン性の高分子リポソーム、低分子リポソームあるいはミセルの存在下で検討した。添加物の存在により反応は加速され、その原因として基質・添加物間の疎水的相互作用、基質・添加物および水酸化物イオン・添加物間の静電的相互作用が考えられる。リポソーム系ではゲル状態と液晶状態間の転移による屈曲点がアレニウスプロット上に観測された。 ΔH^* , ΔS^* , ΔV^* を触媒系について算出したところ、活性錯体の脱水と効果による ΔS^* , ΔV^* の増加がみられ、コロイド粒子上の静電場の重要性を示唆した。

Hollow Fiber Enzyme Reactors

北野博己, 伊勢典夫
Trends in Biotechnology
2, 5 ~ 7 (昭和59年)

中空糸型透析器の一方の隔壁に酵素溶液を封入し、他方に基質溶液を流入させることにより酵素反応器を作ることができる。こうしてできた酵素反応器の特徴を解説すると

共に、医学・工学方面への応用例を紹介した。

Kinetics of Polyelectrolyte Complexation Studied by the Conductance Stopped-flow Technique. The Systems Polyacrylate-Polybrene and Poly(ethylene sulphate)-polyethyleneimine

大久保恒夫, 本行乾一, 榎田晃
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I
80, 2087~2098 (昭和59年)

弱酸性(弱塩基性)高分子イオンと強塩基性(強酸性)高分子イオン間的高分子イオンコンプレックス生成反応を速度論的に解析した。ポリアクリル酸イオン+ポリブレンイオンやポリエチレンイミンカチオン+ポリエチレンスルホン酸アニオン間の会合平衡定数は $10^5 \sim 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ で中和度(α)とともに増加した。コンダクタンス・ストップフロー測定により2種の緩和時間(会合分離過程および形態変化)が観測された。会合速度(k_1)は $1 \times 10^6 \sim 1.3 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で α 値により鋭敏に変化した。分離速度(k_b)は α によらず $0.1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ の値である。錯体形成にもなう活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーは α とともに急激に増加した。これは錯体形成過程で脱水和が重要な役割を演ずることを物語る。

Pressure dependence of thermolysin catalysis

福田光完, 功刀 滋
Eur. J. Biochem.
142, 565~570 (昭和59年)

耐熱性のタンパク質分解酵素であるサーモライシンとその対照標品である非耐熱性中性プロテアーゼによる触媒反応に対する圧力および温度依存性を調べた。その結果、トリペプチド基質加水分解に対する k_{cat} の圧力、温度依存性は両酵素で同様であったが、 K_m の依存性については大きなちがいが見られた。すなわち基質結合過程に対する体積変化は、サーモライシンでは $-20 \sim -30 \text{ ml/mol}$ 、中性プロテアーゼは、ほぼ 0 ml/mol であり、エンタルピー変化およびエントロピー変化についてもサーモライシンでは負の値、中性プロテアーゼでは正の値が得られた。このような基質結合過程における両酵素の特徴的なちがいが、タンパク質分子の熱安定性という高次構造のちがいに起因していることを論じている。

Mechanism of dipeptidyl carboxypeptidase activity of thermolysin

福田光完, 功刀 滋
Bull. Chem. Soc., Jpn.
57, 2965~2970 (昭和59年)

サーモライシンによるトリペプチド基質加水分解触媒反応に対する定常状態および前定常状態の速度論的解析で行なった。 k_{cat} 値のpH依存性から求められた pK_a (≈ 7)は、 k_{cat}/K_m より求められた pK_a (≈ 5)よりもかなり高い値であり、これは、 K_m 値が、pHの低下に伴い対数関数的に減少することに起因する。またストップフロー装置を用いた前定常状態の解析より、 $10 \sim 20 \text{ ms}$ オーダーの短い緩和過程が低pH領域で観察された。これらの結果より、サーモライシンによるトリペプチド基の加水分解過程には、nonproductiveな結合とそのisomerizationの過程が、ペプチド結合の切断に先立って存在することが明らかにされた。

^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Studies of Cellulose Acetate

宮本武明, 佐藤ゆき子, 柴田 徹, 稲垣 博
J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.
22, 2363~2370 (昭和59年)

調製方法および平均置換度(D)の異なる種々の酢酸セルロースを調製し、その環カーボンおよびO-アセチル基のカルボニルカーボンの ^{13}C -NMRスペクトルを解析した結果、 $\text{LiCl}/\text{ジメチルアセトアミド}$ を溶媒として用い、無水酢酸/ピリジン系でセルロースを均一アセチル化することによって得られた低DS試料を用いると、スペクトルの帰属が容易で、特に、環カーボンのスペクトルを用いると、グルコース残基中のO-アセチル基分布、すなわち、C-6, C-2およびC-3位水酸基の相対的置換度を正確に評価しうることを見出した。

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
化纖講演集
41, 11~19 (昭和59年)

酢酸セルロース(CA)の脱アセチル化(A法)とセルロースの直接アセチル化法(B法)とを用いて、いずれも均一系で低置換度(DS)のCAを調製し、その ^{13}C -NMRスペクトルを検討した結果、(i)B法で得られる低DS試料を用いると、環カーボンの ^{13}C -NMRスペクトルの解析が容易で、そのスペクトルからグリコース残基中のO-アセチル基分布を評価しうることを、(ii)Aの方法では平均DS値が $0.5 \sim 1.1$ になるのはほぼ100%水溶性となるのに反し、B法では水溶性CAは得られない。(iii)水溶性CAのO-

アセチル基分布、すなわち、C-6、C-2、C-3位水酸基の相対的置換度はほぼ等しいが、非水溶性CAではC-6位での相対的置換度が非常に高い。(iv)A法で得られる水溶性CAは不均一系で調製される市販メチルセルロースのようなゲル-ゾル転移は示さない。(v)無水酢酸によるセルロースのアセチル化のしやすさは、 $C-6 > C-2 > C-3$ 位水酸基の順で、その反応性は非常に異なる、ことを明らかにした。

羊毛の化学と構造・物性

宮本武明
繊維学会誌
40, 125 ~ 129 (昭和59年)

羊毛に関する研究の歴史は古いが、その構造特性についてはいまだに不明な点が数多く残されている。これは言うまでもなく、羊毛繊維は組織学的にも、タンパク質化学的にも非常に複雑な構造をしていることによる。しかしながら、ここ10数年の間に進歩がなかった訳ではない。特筆すべき成果の一つは α -helixを構成するfragmentやマトリックスを構成するケラチン成分タンパク質の一部が単離され、その一次構造が解明されたことである。本稿では、これらの成果を中心に、羊毛の組織構造およびケラチン化学に関する最近10年間の研究の進展をレビューした。

羊毛の化学——最近の進歩

宮本武明, 坂部 寛
染色工業
32, 523 ~ 531 (昭和59年)

羊毛といえばケラチンを連想するように、羊毛は代表的なケラチン繊維で、難酵素分解性である。しかしながら、このような羊毛にもプロナーゼなどのタンパク質加水分解酵素で容易に消化抽出されるシスチン含量の低いタンパク質成分(非ケラチン質)が通常15~20%存在する。本稿ではこの非ケラチン組織成分の特徴と羊毛繊維の化学的および力学的特性に及ぼす役割の重要性について概説し、また、羊毛の微細構造と水および水溶性試薬との関係についても考察した。

重金属吸着剤としての羊毛

宮本武明
材料科学
21, 235 ~ 240 (昭和59年)

ケラチン物質がイオン交換能やキレート形成能を有することは古くから知られていたが、近年、renewableな天然資源の重要性が認識されるに及び、ケラチン物質にも機械的あるいは化学的な処理を施して、ケラチンの有する機能

性を有効に利用しようとする試みが活発に行なわれるようになった。これまでに、重金属吸着剤としてのみならず、毛髪化粧品基材、医用材料、固定化酵素用担体、飼料などとしての利用に関する研究が報告されているが、本稿では、これらの研究のうち、重金属吸着剤としての羊毛に関する著者らの研究を主として紹介した。

Fibrillation of the Cortex of Merino Wool Fibers by Freezing-Thawing Treatment

伊藤 啓, 坂部 寛, 宮本武明, 稲垣 博
Text. Res. J.
54, 397 ~ 402 (昭和59年)

羊毛繊維は外周部にクチクル細胞および繊維本体のコルテックス細胞で構成されており、コルテックスはさらに性質の異なるオルソ(o -Cx)とパラコルテックス(p -Cx)から成り立っている。本研究では、羊毛ケラチンの組織化学的な特徴を明らかにするために、凍結-融解法という非常に温和な方法を用いて o -Cxと p -Cxとを分割することを試みた。未処理および脱クチクル繊維を用いてその開裂挙動を検討した結果、辛酸あるいはジクロル酢酸を媒体として用い、脱クチクル繊維に凍結-融解を200~500回繰り返すと o -Cxと p -Cxに分割されることを見出した。分離精製した各コルテックスのアミノ酸分析を行ない、両コルテックス間の差異を明らかにした。

Molecular Characterization of Hydroxyl-Terminated Polybutadienes

稲垣 博, 吞海信雄, 斉藤彰久, 銭谷幸雄
J. Appl. Polym. Sci.
29, 3741 ~ 3752 (昭和59年)

接着剤のプレポリマーおよびロケット用固体燃料のバインダーとして多用されているARCO社製の2種類のOH-末端ポリブタジエンの官能基数分布を比較検討した。用いた2種類の試料の分子特性値は平均値で見ると酷似しているが、最終製品の物性は異なっている。我々はまず、分取用GPC装置を用いて分子量の異なる17の区分に分別し、その各々の区分について吸着薄層クロマトグラフィーを適用し、OH-末端の官能基数分布を決定し、同一分子量の区分ごとに比較した。この結果、検討した2種類の試料については、分子量7000以上の範囲で官能基数の分布に差が認められ、これが最終製品の物性の違いを反映していることを見出した。

Light Scattering from Ternary Solutions. 1. Dilute Solutions of Polystyrene and Poly (methyl methacrylate)

福田 猛, 永田 実, 稲垣 博
Macromolecules

17, 548 ~ 553 (昭和59年)

ポリスチレン, ポリメタクリル酸メチル, ブロムベンゼン 3 成分希薄溶液中の異種高分子間相互作用パラメータ χ_{12} が“光学的 θ 状態”と呼ばれる特殊な条件下での光散乱測定により決定された。この条件下では, 高分子-溶媒の相互作用に由来する散乱光成分が厳密に相殺し合うため, 異種高分子間相互作用のみが選択的に観測される。調べられたどのブレンド系でも, Zimm プロットの濃度曲線はかなり高い濃度まで直線性を示し, ために, χ_{12} が 10^{-3} オーダーの小さい値であるにもかかわらず高い精度まで決定された。その結果, χ_{12} に分子量の増大に伴い減少すること, ならびに, この分子量依存性は希薄溶液理論ではほぼ定量的に説明されることが明らかになった。

溶液中の異種高分子間相互作用に関する研究

福田 猛, 永田 実, 稲垣 博
旭硝子工技奨励会報

45, 235 ~ 242 (昭和59年)

“光学的 θ 状態”と呼ばれる特殊な光学条件下で高分子 (1) / 高分子 (2) / 溶媒よりなる 3 成分溶液の光散乱測定を行なうことにより, Flory-Huggins パラメータ χ_{12} を従来得られなかった高い精度で決定しうることが実証された。ポリスチレン/ポリメタクリル酸メチル/ブロムベンゼン系に関し, 以下の事実が初めて明らかにされた。(i) 与えられた高分子対に関し, それらの分子量に依存する臨界濃度 ϕ^* が存在し, $\phi < \phi^*$ で χ_{12} は濃度にはほとんど依存せず分子量のみの関数であり, この分子量依存性は排除体積理論で定量的に説明される。(ii) $\phi > \phi^*$ で χ_{12} は分子量に依存せず, ϕ のみの増加関数である。(iii) これら希薄および準濃厚溶液の研究から見積もられる本系の“正味の” χ_{12} パラメータはそれぞれ約 0.025 および 0.030 であり, 互いに妥当な一致を示す。

The Thermodynamic Properties of Polytetrafluoroethylene

スック・ファイ・ロウ, 鈴木秀松, ベルナル・ワンダリック
J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.
22, 379 ~ 405 (昭和59年)

結晶化度の異なるポリテトラフルオロエチレンを 220 から 700 K の温度域で DSC により分析した。標準の DSC に新しくコンピューターを組み合わせたので, それについて

記述する。測定された熱容量のデータはすべての文献値と比較して, このポリマーの完全結晶形に対する熱力学データ (温度域 0 ~ 700 K での熱容量, エンタルピー, エントロピー, ギブスエネルギー) の最確値および無定形に対するそれらの予備的な値の形にまとめられた。結晶の熱容量は θ_3 を 54 K, θ_1 を 250 K とする振動スペクトルと一群のグループ振動とに関連づけられた。ネルンスト-リンデマン定数 A を 1.6×10^{-3} mol K/J とすることにより, c_v を c_p に変換することができた。ガラス転移は 160 から 240 K にわたり, Δc_p が 9.4 kJ/mol をもつ広い転移として特定された。292 から 303 K での室温転移は 850 J/mol の転移熱と 2.90 J/K mol の転移エントロピーを伴う。平衡融点では 605 K で転移のエントロピーおよびエントロピーはそれぞれ 4.10 kJ/mol と 6.78 J/K mol である。高温結晶形 I (配座的に不規則な) コンディスクリスタルであることが示され, ここに用いた試料に対しては結晶化度モデルが成立した。

The Measurement of High Quality Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry

鈴木秀松, ベルナル・ワンダリック
J. Therm. Anal.
29, 1369 ~ 1377 (昭和59年)

示差走査熱量計による高精度の熱容量測定の経験をまとめ, 図解する。測定が誤りとなる, 三つの主な原因は 1. サンプル, リファレンスおよびブランク ランの熱履歴が一致しないこと, 2. 最初と最後の等温線が不安定なこと, 3. サンプル, リファレンスおよびブランク ランに対する最初と最後の等温線の高さの差が一致しないこと, である。これらの問題を考慮し, 熱容量にして $\pm 0.1\%$ の精度も可能であることをポリオキシメチレンを例にとって示す。

Synthesis of polymers and copolymers of c-(N^ε-AcrLys-Sar) and their interaction with small molecules in solution

森 彰久, 今西幸男
Polymer
25, 1837 ~ 1844 (昭和59年)

c-(N^ε-Acr-Sar) を合成し, そのラジカル重合によりホモポリマーと, 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体を得た。ホモポリマーは水および多くの有機溶媒に溶け, CHCl₃/THF 混合溶媒中でアルカリおよびアルカリ土類金属イオン, とりわけ Ba²⁺ と強く相互作用した。側鎖の環状ジペプチドだけではこのような相互作用をもたないので, ポリマーの強い相互作用性は, 側鎖の分子内協同作用によるものと考えられる, と

ころがスチレンとの共重合体は Ba^{2+} や Ca^{2+} と同程度に強く相互作用し、スチレン単位が錯体の溶解性を高めるとともに、環状ジペプチド側鎖の分子内協同効果を調節していることがわかった。4-ビニルピリジンとの共重合体は、環状ジペプチドとピリジル側鎖が協同して Ba^{2+} を非常に強く取り込み、平衡定数は $10^9 M^{-3}$ となった。N-ドデシルアクリルアミドとの共重合体はメチルオレンジを疎水性相互作用によって取り込み、スチレンとの共重合体はフェニルアラニンを水溶液中から、*n*-オクタノール相へ非対掌体特異的に抽出した。

Synthesis of Vinyl Polymer-Poly (α -Amino Acid) Block Copolymers by End-Reactive Oligomers

今西幸男
J. Macromol. Sci.-Chem.
A 21, 1137~1163 (昭和59年)

異なる性質をもつセグメントからなるブロック共重合体について研究するため、ビニルポリマーとポリ(α -アミノ酸)のブロック共重合体が2種の方法で合成された。第一の方法では、ポリサルコシン、ポリ(γ -ベンジルL-グルタマート)、ポリ(ϵ -ベンジルオキシカルボニルL-リシン)の末端アミノ基をハロアセチル化し、これらとスチレンあるいはメタクリル酸メチルの混合物を $Mn_2(CO)_{10}$ の存在下で光照射するか、 $Mo(CO)_6$ と共に加熱し、ポリ(α -アミノ酸)をA成分、ビニルポリマーをB成分とするA-B-A型ブロック共重合体を合成した。種々の組み合わせのうち、トリクロロアセチルポリ(α -アミノ酸)/ $Mo(CO)_6$ によるビニル化合物の熱重合が最も適当であることがわかった。第二の方法では、2-メルカプトエチルアンモニウムクロリドの存在下でラジカル重合して、末端アミノ基をもつビニルポリマーを合成し、これらを開始剤として α -アミノ酸NCAの重合を行ない、A-B型ブロック共重合体を得た。ポリ(α -アミノ酸)セグメントの側鎖の保護基をはずすことにより、ポリ(グルタミン酸)やポリリシン鎖を含むブロック共重合体に誘導した。

Dynamics and Hydrophobic Binding of Quaternized Laurylpoly (ethylenimine) in Aqueous Solution

穴戸昌彦, 秋山慶侍, 今西幸男, I. M. Klotz
Macromolecules
17, 198~204 (昭和59年)

水溶液中のラウリル・四級化ポリエチレンイミン(LQPEI)の動的挙動がスピラベル法で調べられた。ニトロキシドラジカルはLQPEIの一級アミノ基、あるいは架橋点に導入

された。これらのスピラベルしたLQPEIのESRスペクトルは回転緩和時間を異にする二つの相の存在を示した。これらの相の一つは低い運動性をもつ疎水性のクラスターであり、他の一つは外周部の高い運動性をもつ部分であると同定された。LQPEIの疎水性相互作用による基質取り込み能力を定量的に評価するため、4-ピレニル酪酸のエキシマー形成が静的および動的に検討された。これらの結果を低分子界面活性剤であるCTACやLTACの作るミセルと比較したところ、LQPEIはCTACやLTACより数桁低い濃度で疎水性の基質を取り込むことが明らかになった。

Poly (α -amino acids) Carrying Amphiphilic Side Chains. Synthesis, Conformation, Hydrophobic Binding, and Induced Circular Dichroism

穴戸昌彦, 秋山慶侍, 今西幸男
Macromolecules
17, 1773~1778 (昭和59年)

疎水基と四級化アミノ基を含むポリ(L-およびD-グルタミン)が合成された。水中でのCDスペクトルはそれらがチャージドコイルコンホメーションを取っていることを示した。これらの両親媒性ポリ(α -アミノ酸)存在下で4-ピレニル酪酸は顕著なエキシマー発光を示し、ポリマーに強い疎水場が形成されていることを示唆した。その疎水場による基質取り込み能はラウリル四級化ポリ(エチレンイミン)と同程度で、低分子界面活性剤のミセルよりはるかに大きかった。ある種のシアニン色素をこの両親媒性ポリ(α -アミノ酸)に取り込ませると強い誘起円二色性が観測された。これらの結果からこの両親媒性ポリ(α -アミノ酸)はキララな疎水場を形成することが明らかになった。

Synthesis, Structure, and Excimer Formation of Aromatic Cholesteric Liquid Crystals

穴戸昌彦, 竹内和彦, 今西幸男
J. Phys. Chem.
88, 2893~2898 (昭和59年)

フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、および1-ピレニル基をもつ ω -アリーール酸コレステリルエステルが合成され、それらの内のいくつかはコレステリック液晶(CLC)相を示すことが見出された。CLC相のヘリックスのピッチを巻方向が円二色性から決定され、すべての液晶が左巻きであることが示された。またナフチル基を含むCLCの円二色性スペクトルから、CLC中でのナフチル基の配向状態が明らかにされた。一方エキシマー発光の遷移モーメントの方向が円偏光蛍光スペクトルの符号から決定された。これらの結果から1-および2-ナフチル基間のエキシ

マーの構造が明らかにされた。ピレニル基を含む液晶物質はCLC相で最もエキシマーを形成しやすく、結晶相では形成しにくいことが明らかにされた。

Ion Transport through Liquid Membrane by Cyclic Octapeptides

木村俊作, 今西幸男

Biopolymers

23, 563 ~ 573 (昭和59年)

環状オクタペプチド $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$, $\text{cyclo}(\text{Phe-Pro})_4$, $\text{cyclo}[\text{Lys}(\text{Z})\text{-Pro}]_4$ によるクロロホルム液膜を通してのカチオン輸送が調べられた。これらすべての環状オクタペプチドは K^+ と Ba^{2+} とを輸送し、そのカチオン輸送速度は水相からクロロホルム相へのカチオン抽出能力と関係づけられた。中でも、 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ はアルカリ金属イオンの中では K^+ を、アルカリ土類金属イオンの中では Ba^{2+} を選択的、かつ効率良く輸送した。 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ による K^+ 輸送速度は、ジシクロヘキシル18-クラウン-6 の約 $\frac{1}{3}$ であった。 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ は K^+ の選択的輸送と共役して、ピクラートアニオンの能動輸送を行なった。 $\text{cyclo}(\text{Leu-Pro})_4$ はリポソーム系で Ba^{2+} と錯体を形成したが、その結合定数は低かった。

Rheology of Liquid Crystalline Solutions of α -Helix Polypeptides

小野木重治, 浅田忠裕

Preprints of U. S. - Japan Seminar on Polymer Liquid Crystals

170 ~ 185 (昭和58年)

$\text{poly}(\gamma\text{-benzyl-L-glutamate})$ および $(\gamma\text{-benzyl-L-glutamate})$ と $\text{poly}(\gamma\text{-benzyl-D-glutamate})$ の等量混合物すなわちラセミ化物の m -cresol 濃厚溶液について、定常せん断粘度を測定した。特に、温度、濃度、分子量が粘度のせん断速度依存性曲線に及ぼす影響を検討した。種々の温度における粘度のせん断速度依存性を整理する上で、従来等方性液体に対して用いられてきた Vinogradov らの方法は、これら液晶を形成する液体に対しても有効な整理方法であった。等方性液体の粘度のマスター曲線はせん断速度に対して二つの領域に分けられるが、液晶の粘度のマスター曲線は三つの領域に分けられる。すなわち低せん断速度域における降伏領域、中間せん断速度域におけるニュートン領域、高せん断速度域における shear thinning 領域である。

A Rheo-optical Study on the Structural Reformation of Poly- γ -Benzyl Glutamate Liquid Crystals after the Cessation of Steady Shear Flow

浅田忠裕, 小野木重治

Preprints of U. S. - Japan Seminar on Polymer Liquid Crystals

186 ~ 202 (昭和58年)

高分子液晶は複雑な組織を形成するが、その組織は力学および熱的履歴や液晶が接触する表面の性質などに強く影響を受ける。高分子液晶の組織形成を検討するために、流動光学的方法が用いられた。装置として光を透過する石英でできた円錐と円板を有するレオメーターが使用された。せん断変形停止後のせん断応力、種々の透過光強度 (I_x : 直交偏光子系透過光強度, $I_{//}$: 平行偏光子系透過強度, I_E : 消光位の直光偏光子系透過光強度) が時間の関数として測定された。せん断変形は種々のせん断速度で与えられた。また、測定温度は 25°C である。 I_x と $I_{//}$ は波長の変化をしたが、その振幅はせん断変形停止直後減少しそののち上昇した。一方、 I_E は I_x と $I_{//}$ の曲線の包絡線を描いた。包絡線はある時間 t_M で最大を示した。

A Rheo-Optical Study on the Reformation of Structure in Racemic Poly(γ -benzyl glutamate) Liquid Crystals

浅田忠裕, 小野木重治, 柳瀬広美

Polymer Engineering and Science

24, 355 ~ 360 (昭和59年)

ネマティック液晶を形成するラセミ化 $\text{poly}(\gamma\text{-benzyl glutamate})$ (PBG) の m -cresol 溶液に対して、せん断変形停止後の種々の偏光子系透過光強度が測定された。せん断変形は $0.2 \sim 110 \text{ s}^{-1}$ の範囲のせん断速度で与えられた。測定温度は 25°C である。用いられた PBG の重量平均分子量は 1.5, 2.1, 2.6×10^5 、濃度は 20, 30, 40% であった。直交偏光子系および平行偏光子系の透過光強度 I_M , $I_{//}$ はせん断流動停止後時間とともに波状に変化した。この波状の変化は系の光学的レターデーションが時間とともに減少していることを示している。実験結果は分子の配向ばかりでなく壁およびディスクリネーションの効果をも考察に入れたモデルに基づいて説明された。

Rheo-Optical Properties of Polymer Liquid Crystals

浅田忠裕, 柳瀬広美, 小野木重治
Proceedings of IX International Congress
on Rheology

3, 109 ~ 116 (昭和59年)

液晶を形成する poly(γ -benzyl-L-glutamate) および poly(γ -benzyl glutamate) のラセミ化物の *m*-cresol 溶液に対してそのレオロジー的性質と構造との関連に関する研究を遂行するために、流動光学的測定が行なわれた。光学的測定と粘度測定を同時に行なうために、光を透過することのできる石英製の円錐、円板を備えたレオメーターが用いられた。レオロジー的性質と光学的性質は三つの流動領域に対応した三つの構造モデルを考えることによって説明された。すなわち内部のディスクリネーションと壁面の影響を受けながら分子配向の緩和と組織の成長が同時に起こるというモデルによってである。

高分子液体のレオロジー的性質

升田利史郎
日本レオロジー学会誌
12, 7 ~ 21 (昭和59年)

高分子濃厚溶液および溶融物のレオロジー的性質に関する最近の研究をまとめて総合的な考察を行なった。粘弾性に関する諸関数、緩和スペクトル、定常流粘度、定常状態コンプライアンス、からみ合いコンプライアンスなどに関して、それらに及ぼす分子量および濃度、分子量分布、枝分れなど分子特性因子の影響について詳細に議論した。特に本論文では、分子量分布のレオロジー的性質に及ぼす影響に関連して、管模型にもとづく粘弾性の分子理論に管の再形成の概念を導入した新しい緩和機構を提案した。

Characterization and Rheological Properties of Multi-Branched Star Polystyrenes

升田利史郎, 太田靖彦, 山内俊男, 小野木重治
Polymer Journal
16, 273 ~ 291 (昭和59年)

アニオン重合法によって合成した、枝の分子量および枝の数の異なる単分散星形枝分れポリスチレンの動的粘弾性を測定した。ゼロせん断粘度 η_0 は枝の数 P が一定では分子量に強く依存し、枝の分子量 M_s 一定ではほとんど依存しない。定常状態コンプライアンス J_e^0 は P 一定では分子量に依存するが、 M_s 一定では $P \leq 7$ の範囲で分子量によらない。 $P \geq 7$ の領域では再び分子量とともに増加する。多くの枝をもつ ($P \geq 15$) 星形ポリスチレンの緩和スペクトルは長時間領域で2組の緩和機構を示唆する。一つ

はからみ合い緩和に対応するものであるが、他は枝の数の多い星形高分子に特徴的な緩和機構と判定された。この新しく発見された緩和は、分子内の鎖の不均一分布によるものであると推論された。

Viscoelastic Properties of Rubber-Modified Polymeric Materials at Elevated Temperatures

升田利史郎, 中島章夫, 来田村実信, 青木雄二,
山内則敬, 吉岡 明

Pure & Appl. Chem.
56, 1457 ~ 1475 (昭和59年)

ゴム粒子充填高分子材料の加工性と性能の向上に寄与することを目的として、ゴム粒子をブレンドしたモデル系の比較的高温における粘弾性の性質を測定した。ここで取り扱った粘弾性パラメーターは、動的剛性率および動的損失の周波数依存性、緩和スペクトル、ゴム状弾性率、マトリックス高分子のからみ合い特性緩和時間、第二平坦領域の弾性率などである。これらの関数に及ぼすゴム粒子含量、マトリックスの分子量、分子量分布、マトリックス相と粒子相の相対的弾性率などの影響を調べた。さらに、マトリックス高分子とゴム粒子にグラフトした高分子の適合性が決定する粒子分散性が、これらのブレンド系のレオロジー的性質に大きい効果を与えることが判明した。

Concentration and Molecular Weight Dependences of Zero-Shear Viscosity and Relaxation Times in Polymer Entanglement Systems

高橋雅興, 升田利史郎
RPPPJ
27, 145 ~ 148 (昭和59年)

高分子溶液に対し de Gennes らによって提出されたブロップ模型とスケーリングの考え方をを用いて、高分子からみ合い系に対する管模型の理論を、排除体積効果と流体力学的相互作用が著しい場合に拡張した。この拡張理論に基づいて、準希薄溶液と濃厚溶液におけるゼロせん断粘度と最長緩和時間の濃度および分子量依存性について議論した。

最近、高分子溶液の相図(温度-濃度に対する領域の分類)に関し、理論的および実験的研究が大いに進展した。本報告においては、相関長とからみ合い点間分子量の濃度依存性に対する最近の理論的予言に基づいて、相図の各領域における溶液のゼロせん断粘度と最長緩和時間の濃度および分子量依存性に対する予言を得た。

高分子分散系の長時間緩和機構

松本孝芳, 小野木重治
化学繊維研究所講演集
41, 1~10 (昭和59年)

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。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、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。

著者らは種々の分散系を用い、系の長時間緩和機構について論ずるとともに、最長緩和時間と凝集度、さらに凝集体の回転拡散挙動とを定量的に関連づけることを試みた。

Viscoelastic Properties of Concentrated Bilayer Micelle Systems

松本孝芳, 堀内隆博, 小野木重治
RPPPJ
27, 149~152 (昭和59年)

二分子膜ミセル系の粘弾性をミセル形態との関連において研究した。試料は2本鎖型(DMA)および1本鎖型(H3)両親媒性物質である。これらは水中で種々の形態のミセルを形成することが知られている。DMAは水と透明あるいはわずかに白濁した分散系を、H3はわずかに熱することによって白濁した分散系を形成する。これらの分散系の粘弾性を円錐円板型レオメータで測定することにより、系のレオロジー特性と、光学および電子顕微鏡によって観察したミセル形態との関連について論じた。

Long-Time Relaxation Mechanism in Disperse System of Photosensitive Particles

松本孝芳, 八尾 滋, 小野木重治
RPPPJ
27, 153~156 (昭和59年)

感光性粒子のフタル酸ジエチル分散系を用い、分散系の長時間緩和機構について研究した。この系において、粒子の凝集度は、光照射によって調節できる。また、凝集度は、適当な凝集モデルを仮定することによって、光散乱から算定できる。レオロジー特性の測定には、円錐円板型レオメータを用いた。

粘弾性関数の終端領域は、凝集度の増加とともに長時間側へ移動し、系の最長緩和時間は、凝集粒子の回転拡散挙動と関係づけられた。

Effects of Additives on the Rheological Properties of Cement Paste and Mortar

小野木重治, 松本孝芳, 福本重文
Proc. 9th Inter. Cong. Rheol.
1, 243~257 (昭和59年)

セメントペーストおよびモルタルのレオロジー特性に及ぼす、混和剤(減水剤)添加の効果について研究した。これらの系のレオロジー特性は、混和剤の種類、添加方法およびその時期に著しく影響される。また、振動下における高せん断速度でのモルタルの流動特性を測定するために、振動流動試験機を試作した。この試験機を用いて、モルタルの流動特性に及ぼす押出圧、振動振幅、周波数および振動方向などの影響について検討した。

Development of Nonequilibrium Structure in Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer Films

田中 皓, 若林 昇, 小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
27, 311~312 (昭和59年)

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おける非平衡凝集構造の発現に関しての検討がなされた。非平衡凝集構造の発現は動的粘弾性の測定によって確かめられた。すなわち $\tan\delta$ (あるいは E'') の温度依存性曲線における一つの分散の出現、強度の増加によった。この分散は、著者らが見出した新しい分散で、ポリブタジエンとポリスチレンのガラス転移温度とは別に両者の中間の温度域(50~70°C)に現われる。非平衡凝集構造の形成はaging, 熱処理等の熱履歴, キャストする溶媒の種類によって大きな影響を受けることが明らかとされた。さらに、非平衡凝集構造はSBSブロック共重合体フィルム中のポリスチレンドメイン内に形成される疎密構造であることも推定された。

Effect of Nonequilibrium Structure on Non-linear Viscoelasticity of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer Films

田中 皓, 若林 昇, 小野木重治
Repts. Progr. Polymer Phys. Japan
27, 313~314 (昭和59年)

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は非平衡凝集構造が発現する。本報では非平衡凝集構造が力学的性質、特に非線形粘弾性現象に及ぼす影響についての検討がなされた。試料として非平衡凝集構造の存在しているagedフィルムとagedフィルムを熱処理して作製した非平衡凝集構造の消失した熱処理フィルムの2種

類を用いた。これらのフィルムに対して、非線形粘弾性現象を示すひずみ領域で動的粘弾性と動的複屈折の測定が行なわれた。両フィルムに対して得られた力学的、光学的測定は特に非線形粘弾性領域において差のある結果を与えた。この差を説明するためには、フィルムのもつモルフォロジーのほかに非平衡凝集構造の存在および変形を考慮しなければならないことが明らかとなった。

High Resolution Electron Microscopy of Polymers with Fiber Structure

片山健一, 磯田正二, 辻 正樹, 小原正義, 河口昭義
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
62, 198 ~ 207 (昭和59年)

ポリエチレン(PE), ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)およびポリサルファナイトライド[(SN)_x]など、いくつかの高分子物質についてその繊維構造の研究例を紹介することにより、高分解能電子顕微鏡法の有用性を示した。

限界照射量(Total End Point Dose), すなわち、結晶格子を完全に崩壊させるに要する電子線照射量を、上記の高分子材料について測定した。その結果によると、200 keVの電子顕微鏡を用いる際に期待できる分解能は、PPTAや(SN)_xについては約0.5 nm, PEについては約4.0 nmである。PPTAや(SN)_xについては所期のとおり格子像が得られたので、それらの繊維構造を高分解能像(格子像)やその光学回折図と、暗視野像との比較によって考察した。電子線損傷のゆえに高分解能像が期待できないPEについては、暗視野像と、大きくデフォーカスした明視野像との比較によってその繊維構造のモデルを提出した。

X-ray Diffraction from Polycrystals Consisting of Very Small Crystallites

梶 慶輔, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
62, 208 ~ 214 (昭和59年)

理想的な微結晶からなる多結晶試料に対するX線強度関数を、微結晶内部の平均電子密度と試料全体での平均との差を考慮することによって求めた(粒子散乱の正当な考慮)。この新しく誘導された強度関数は微結晶サイズが非常に小さいとき、特に有益である。なぜならば、そのような時には粒子散乱による強度分布の裾が広角反射に重なるからである。この新しい関数は、例えば、ポリアミド6の α 型や β 型結晶の子午線反射のプロファイル計算に適用できる。普通の強度関数を用いると、小角領域に強いゴースト・ピークが現われるが、新しい関数ではそのようなゴースト・ピークは現われない。

High-Temperature Phases of Poly(p-Xylylene)

磯田正二, 河口昭義, 片山健一
J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.
22, 669 ~ 679 (昭和59年)

重合されたままのポリパラキシリレンの結晶構造は α 型である。 α 型は熱処理または延伸によって β 型に不可逆的に転移する。この結晶の相転移の機構を明らかにするために、加熱試料台を備えた電子顕微鏡を用いて α 型および β 型結晶の変化を調べた。 β_1 型と β_2 型の二つの高温相が発見され、各々の構造について考察した。これらの高温相では、特に β_2 型においては、分子鎖軸まわりの回転と分子鎖方向への並進運動による格子の乱れが生じている。そのような乱れの大きい相を経て α 型から β 型への転移すると考えられる。 β 型単位胞中の分子の統計的配置は、高温相での乱れが凍結されることから生じている。

Epitaxial synthesis of poly(p-xylylene)

磯田正二
Polymer
25, 615 ~ 624 (昭和59年)

ポリパラキシリレン[PPX]が気相から重合するとき、基板上でエピタキシー生長をする。4種のイオン結晶(NaCl, KCl, KBr, KI)の(001)劈開面上でPPXを生長させることにより基板や熱処理の効果を検討した。PPXは基板の $\langle 100 \rangle$ と $\langle 010 \rangle$ 方向に分子鎖を配向して結晶化し、生長のより速い面(すなわち、 α 型PPXの(010)面や β 型の(100)面)は基板の(001)面に平行である。配向の程度はKBr上で最も大きく、NaCl上で最も小さかった。エピタキシー生長ではlattice matchingが重要である。PPX中の原子と基板のイオンとの間のdispersion-repulsive forceに基づいて計算した界面ポテンシャル・エネルギーの極小値から期待される配向と、各基板上での高分子鎖の実測された配向とが比較検討された。基板上での高分子鎖の配向角や配向の程度は、基板の影響下でのモノマーの付着、重合および結晶化のプロセスによって定性的に説明された。

High resolution electron microscopy of (SN)_x

河口昭義, 磯田正二, J. Petermann, 片山健一
Colloid & Polym. Sci.
262, 429 ~ 434 (昭和59年)

ヨウ素をドーブする前後での(SN)_xの構造を、高分解能電子顕微鏡法によって研究した。0.22 nmまでの格子縞を解像した高分解能像が得られた。これらの高分解能像では、(SN)_x結晶はフィブリル状あるいはモザイク状であり、格子縞は、分子鎖軸(結晶の b 軸)に沿っては長く直角方向で

は非常に幅の狭い領域で観測された。微結晶は場所によってその大きさが異なるが、 b 軸配向は維持している。

ヨウ素化した $(\text{SN})_x$ の高分解能像はヨウ素原子の位置までは直接に示してはいないが、その存在は、像の光学回折図から確認された。ヨウ素原子は $(\text{SN})_x$ 試料内部に様に侵入しているのではなく、 $(\text{SN})_x$ 繊維のskin領域(この領域では結晶格子が非常に乱れている)にのみ局在していることが、光学回折図より明らかになった。

Thickening process of polyethylene single crystals at an early stage of annealing

河口昭義, 市田俊彦, 村上昌三, 片山健一
Colloid & Polym. Sci.
262, 597 ~ 604 (昭和59年)

位置敏感型X線検出器(PSPC)を用いて、ポリエチレン単結晶配向マットの等温熱処理過程における小角および広角X線回折プロファイルを、非常に短い時間間隔の時系列で測定した。高い熱処理温度では、ラメラの積層に関係している長周期が熱処理のごく初期に急激に増加し、plateauを経てその後は徐々に増加する。熱処理温度を低くすると、初期の急激な増加の程度が小さくなり、plateauは目立たなくなった。より低い熱処理温度では、長周期はある誘導時間の後に $\log t$ 則に従って増加した。長周期ピークの積分幅は、長周期の急激な増加の時期に呼応して初めは急に増加するが、その後減少する。一方広角回折については、熱処理温度が高い時には110結晶反射の積分強度が初めは減少し、その後増加した。熱処理温度が高いほど、試料として用いたラメラが薄いほど、この減少・増加の度合いが著しくなる。これらの実験結果から、厚化過程においては部分融解あるいは融解再結晶化に基づく急激な再構成によって、まずラメラ積層の秩序が低下し、その後ラメラ厚さをそろえながら増加する。

高分解能電子顕微鏡による高分子構造解析

磯田正二
高分子
33, 786 ~ 791 (昭和59年)

最近、高分解能電子顕微鏡による原子や分子のレベルでの結晶構造の研究が盛んになってきたが、高分子に応用しようとする場合に問題となるのは電子線損傷である。そのために、すべての高分子に応用可能な研究法とはなっていないが、その有用性のためにいくつかの高分子について研究が進められてきている。本論文では、高分解能電子顕微鏡の一般論、および電子線損傷など分解能を制限する因子について概略し、いくつかの高分子への応用例を紹介している。

Image analysis in the electron microscopy of cellulose protofibrils

辻 正樹, R. St. John Manley
Colloid & Polym. Sci.
262, 236 ~ 244 (昭和59年)

平行に並んだ、ラミー・セルロースのプロトフィブリル(ミクロフィブリル)束の電子顕微鏡像が、一組のスルー・フォーカス・シリーズとして種々のデフォーカス条件で撮影され、それらの像のコントラストが位相コントラストで解釈された。適度のデフォーカス量で撮影された像の光学回折図形は、分解能 2 ~ 5 nm の範囲で、離散的な強度分布を示した。その図形は、プロトフィブリルが約 5 nm の周期で平行に並んでいることを示す赤道上の強い反射で特徴づけられる。さらには、観測された逆格子ネットから、プロトフィブリルに沿う周期約 6 nm の周期構造の存在が示唆された。

Direct lattice imaging in single crystals of isotactic polystyrene

辻 正樹, Saroj K. Roy, R. St. J. Manley
Polymer
25, 1573 ~ 1576 (昭和59年)

アイソタクチック・ポリスチレン(*i*-PS)単結晶において、1.1 nm と 0.55 nm の格子像が、電子線照射量低減装置を備えた普及型電子顕微鏡を用いて撮影された。この結晶の室温での限界照射量(Total End Point Dose)は、120 kV 電子線に対して約 0.02 クーロン/cm²であった。この結晶は、高分子結晶中の構造欠陥の可視化のための、さらには欠陥と物性との関連を研究するためのモデル物質として使用できると考えられる。

結 晶 化 度

北丸竜三, 梶 慶輔
高分子実験学(高分子の固体構造Ⅱ)
17, 303 ~ 329 (昭和59年)

結晶性高分子の結晶化度を求める実験方法について解説した。すなわち、密度法(浮沈法、密度勾配管法、ピクノメーター法)、X線法(非晶ハロー法、回帰曲線法、結晶度指数法)、赤外吸収法、ラマン散乱法、融解熱測定法、核磁気共鳴法(¹H広幅NMR法、¹³C-NMR法)などについて測定の実際面に重点を置いて説明した。

中性子散乱

梶 慶輔, 秋吉恒和, 福田 猛
高分子実験学(高分子の固体構造 I)
16, 257 ~ 336 (昭和59年)

中性子散乱の特徴とその高分子への応用を説明した後、中性子散乱実験に対する基礎知識、実験法、解析法を解説した。中性子散乱は静的構造のみならず分子運動性(動的構造)の研究にも使えるが、それらの研究を弾性散乱、非弾性散乱、準弾性散乱に分けて説明した。弾性散乱は主として高分子鎖の形態を調べるのに適している小角散乱について、非弾性散乱は赤外やラマンスペクトルに対応する分子分光について、準弾性散乱は高分子中のランダム運動研究についてそれぞれ述べた。

Distance Distribution Analysis of Small-Angle X-Ray Scattering for Semidilute Polyelectrolyte Solutions without Salts

梶 慶輔, 浦川 宏, 金谷利治, 北丸竜三
Macromolecules
17, 1835 ~ 1839 (昭和59年)

ポリビニルアルコールの硫酸エステル(PVSH)およびその Li^+ , Na^+ , K^+ 金属塩の準希薄溶液を小角 X 線散乱を用いて研究した。散乱強度を逆フーリエ変換すると電子密度の距離分布関数が得られるが、それにはセグメント内相関とセグメント間相関に関する二つのピークが見られた。セグメント内相関は対イオンの電子数の増大と共に強度が増大する。これは対イオンがポリイオン上に凝集していることの直接的な証拠である。分子間相関を表わすピークはただ一つしか見られないから、準希薄溶液(0.2 monomer mol/L)では最近接相関しか存在しないことがわかる。その相関距離は88~101 Å であり、対イオンの種類に若干依存している。これは対イオンの凝集がセグメント軸のまわりに不均一に起こっていると仮定すると説明できる。

X-Ray Diffraction from Polycrystals Consisting of Very Small Crystallites

梶 慶輔, 片山健一
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
62, 208 ~ 214 (昭和59年)

高分子のように結晶が小さくかつ単位格子が大きいときは、微結晶粒子の形による小角散乱のすそが広角散乱領域にまで影響を及ぼす結果、広角散乱の精密な解析を理論的に取り扱えない。すなわち、従来の広角散乱理論では暗に粒子散乱の効果をも含んでおり、この影響が結晶サイズの小さいほど大きくなる。しかし、実際の試料では微結晶が密に集合しているか密度の余り合わない非晶に取り囲まれ

ているためこの効果はほとんど観察されない。

したがって、厳密な広角解析を行なうためにはこの粒子散乱を消去する必要がある。本研究では結晶内の電子密度ゆらぎから平均の密度を差引くことによって粒子散乱を除去した理論式を誘導するのに成功した。また、その適用例としてナイロン6の α 型と γ 型結晶の子午線反射プロファイルの計算結果を示した。

Effect of Number of Coherent Lamellae on Small-Angle Scattering

梶 慶輔
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.
62, 215 ~ 218 (昭和59年)

Wenig-Brämer の結晶ラメラの1次元格子に対する小角散乱の一般式から、規則正しい1次元格子の強度関数を結晶化度 $\alpha = D/L$ (D :ラメラ厚, L :長周期)の関数として誘導した。この式を用いて干渉性ラメラ数の小角散乱に及ぼす効果を調べた。すなわち、小角散乱の1次反射と2次反射から計算した長周期の値はバルク結晶化ポリエチレンでは一致しないことが知られているが、その原因の25%は干渉性ラメラ数に起因していると考えられる。

Quasielastic Scattering Studies of Rubber Polymers

井上和彦, 梶 慶輔, 金谷利治, 北丸竜三
KENS Report
5, 146 ~ 148 (昭和59年)

cis-ポリブタジエン(PB)および*cis*-ポリイソプレン(PIP)の分子運動をエネルギー分解能が0.1 meV のLAM-40スペクトロメーターと0.01 meV のLAM-80スペクトロメーターを用いて研究した。LAM-40の室温スペクトルは幅の狭い中心ピークとそのすそにある幅の広い成分からなるが、PBでは中心ピークの幅は散乱ベクトル Q と共に変化するのに対しPIPでは変化しない。これは室温がPBの融点 T_m 以上に対応し、PIPの融点とガラス転移温度 T_g との間に対応することの差からきているものと思われる。このことを確かめるためにより分解能の高いLAM-80スペクトロメーターを用いてPBの T_m 以上および $T_m \sim T_g$ の間の温度での測定を行なった。その結果、 T_m 以上ではスペクトル幅は広がり Q 依存性を示すが、 T_m 以下では広がらないことが明らかになった。

Molecular Spectroscopy of Native and Regenerated Celluloses by Neutron Inelastic Scattering

梶 慶輔, 金谷利治, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
5, 157 ~ 159 (昭和59年)

天然セルロースおよび再生セルロースの中性子非弾性散乱スペクトルを測定するのに成功した。中性子散乱では振動の対称性に基づく選択則はない代わりに, H 原子の運動を伴わない振動モードは観測されないという別の選択則が存在する。全体のスペクトルは赤外およびラマンスペクトルとよく対応するが, 1100 cm^{-1} 付近の C-O 伸縮などに基づくピークは赤外でもラマンスペクトルでも強く観察されるのに中性子スペクトルでは消失している。これは中性子の選択則に基づくものであると推定される。

Torsional Frequencies of Methyl Groups in Hydrogenated and Deuterated Poly (methyl methacrylate)

金谷利治, 西田幸次, 梶 慶輔, 北丸竜三, 井上和彦
KENS Report
5, 160 ~ 161 (昭和59年)

中性子非弾性散乱によりポリメチルメタクリレート (PMMA) の二つのメチル基のねじれ振動について調べた。中性子散乱では水素原子の非干渉性散乱断面積が他の原子の干渉性・非干渉性散乱断面積に比べ非常に大きいため水素原子の関与する運動モードを選択的に観測することができる。そこで水素化 PMMA およびエステルメチル基以外を重水素化した PMMA- d_5 について測定を行ない, それぞれのフォノンの状態密度を求めた。その結果, PMMA では 340 cm^{-1} と 200 cm^{-1} にメチル基のねじれ振動と思われるピークが観測されたのに対し, PMMA- d_5 では 200 cm^{-1} にはみピークが観測された。このことより 340 cm^{-1} のピークは α -メチル基のねじれ振動によるものであり, 200 cm^{-1} のピークがエステルメチル基によるものであると結論された。

Effect of Cross-Linking on the Phonon Density in Rubbers

井上和彦, 金谷利治, 梶 慶輔, 北丸竜三
KENS Report
5, 162 ~ 163 (昭和59年)

ゴム状高分子のフォノンの状態密度に及ぼす架橋の効果の中性子非弾性散乱により調べた。加硫したポリイソプレンのフォノンの状態密度においては加硫していないもの比べ 350 cm^{-1} に新たなピークが生じる。また加硫の程度を大

きくするとその強度は増大した。このピークはたぶん架橋によるものと思われるがそれを確認するため ^{60}Co の γ 線照射により架橋させたポリブタジエンについて同様の測定を行なった。やはり 350 cm^{-1} に新たなピークが現われ, このピークが架橋によるものであると結論された。

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
日本化学繊維研究所講演集
41, 41 ~ 50 (昭和59年)

ゴム状高分子, すなわち, *cis*-1,4-ポリブタジエン, *cis*-1,4-ポリイソプレン, *trans*-1,4-ポリクロロブレンの局所運動を調べるため中性子準弾性散乱測定を行なった。緩和時間が ps 程度の非常に速い局所運動が存在し, これは有限の空間内におけるランダムジャンプ運動であることがスペクトルの解析から明らかになった。また, これよりも 1 桁緩和時間の遅い運動モードも存在することがわかったが, このモードは融点以上で顕著に現われ, 融点以下ではほとんど停止するのではないかと推定される。

Cross-Polarization/Magic Angle Spinning ^{13}C -NMR Study—Molecular Chain Conformations of Native and Regenerated Cellulose

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
ACS Symp. Series
260, 27 ~ 42 (昭和59年)

木綿, ラミー, バクテリアセルロース, バロニアセルロースなどの天然セルロースおよび再生セルロースの CP/MAS ^{13}C -NMR を測定した。 β -1,4-グルコシド結合に関与する C1, C4 炭素および側鎖のメチロール基の C6 炭素の共鳴線を波形解析により結晶および非晶成分に分離し, 各成分の化学シフトおよび線幅を求めた。得られた C1, C4, C6 炭素の結晶成分の化学シフトはそれぞれ β -1,4-グルコシド結合のまわりの二面体角 ϕ , ψ および C5-C6 結合の二面体角 χ と対応づけることができ, これら化学シフトは分子類コンホメーションに大きく依存することを明らかにした。これらの結果をもとに天然および再生セルロースの結晶および非晶成分の特徴的な分子鎖コンホメーションについて考察した。

CP/MAS Carbon-13 NMR Study of Spin Relaxation Phenomena of Cellulose Containing Crystalline and Noncrystalline Components

堀井文敬, 平井諒子, 北丸竜三
J. Carbohydr. Chem.
3, 641 ~ 662 (昭和59年)

種々のセルロース試料のCP/MAS ^{13}C -NMRスペクトルを測定し, ^{13}C 磁化の接触時間依存性(CP過程), ^{13}C 回転座標系および実験室座標系におけるスピン-格子緩和挙動を検討した。各炭素のCP過程は単純な熱力学的モデルで表わすことができること, この結果は最大の ^{13}C 磁化を与える接触時間1msに対する各共鳴線の相対強度は組成比に比例することが明らかになった。一方, 回転座標系における ^{13}C スピン系と ^1H スピン系との結合がきわめて強いことが判明したため, セルロースの場合回転座標系のスピン-格子緩和時間 T_{ρ}^* により分子運動性の情報を得ることは困難である。これに対して, 実験室座標系における ^{13}C スピン-格子緩和時間 T_1^{ρ} はセルロースの結晶および非晶成分の分子運動性を明らかにするのに有用である。これら2成分の T_1^{ρ} は著しく異なるがこの違いを利用し, 両成分のスペクトルを選択的に測定できることを示した。

ポリエチレンの放射線架橋—— ^{13}C -NMR法による新しい展開——

堀井文敬
高分子加工
33, 403 ~ 407 (昭和59年)

最近のNMR法の発展は著しく, 高分子の分岐, 末端などの微量成分の検出・同定も比較的容易に行なえる。本総説では, ^{13}C -NMR法による未照射ポリエチレンの種々の分岐構造解析の結果について述べるとともに, パラフィンおよび高密度ポリエチレンを放射線照射した場合に生成する分岐, 架橋などの構造について最近の研究成果を紹介した。

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, 彌田智一, 福井謙一
日本化学繊維研究所講演集
41, 91 ~ 96 (昭和59年)

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-ス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, 調製の容易さ, 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。ITOを蒸着したフィルム電極を光照射側に用いた場合, 高分子膜層とのSchottky型障壁が形成され, 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。

A Visible-Light-Induced Sandwich-Type Photocell Using Dye-Containing Polymer Coating

清水剛夫, 彌田智一
Polymer Journal
16, 919 ~ 923 (昭和59年)

半導体を蒸着したフィルム電極と色素を含む高分子コーティング法を用い, 可視光によって駆動するフレキシブルな薄光電池を構築した。本光電池は, 調製の容易さ, フレキシビリティ, 他の系への展開の可能性などの点から高い有用性を有している。

Polymer Membrane as a Reaction Field II. Effect of Membrane Environment on Permselectivity for Water-Ethanol Binary Mixtures

吉川正和, 横井英人, 讃井浩平, 緒方直哉, 清水剛夫
Polymer Journal
16, 653 ~ 656 (昭和59年)

水と優先的に相互作用する機能基の膜内濃度効果と水-アルコール系のパーペーパレーションに対する膜の極性について言及した。以前に報告したように, 水-アルコール混合系から水の分離には, アレインイミド基が有効であった。膜マトリックスを形成するためアクリロニトリル, スチレンを共重合モノマーとした。水-アルコールのパーペーパレーションに対する透過選択性を支配する因子について検討した。水素結合によって水と相互作用するマレインイミド基の量比のみならず膜内極性が, その選択性を決定していることが明らかとなった。膜内極性は, 著者らによってすでに提唱されたフォトクロミック分子の遷移エネルギーによって予想できた。

A Simple and Convenient Synthesis of 3'-5'- or 2'-5'- Linked Oligoribonucleotide by Polymerization of Unprotected ribonucleoside using phosphorous Tris-azole

清水剛夫, 山名一成, 諫田尚哉, 毎熊誠一郎
Nucleic Acid Research
12, 3257 ~ 3270 (昭和59年)

フォスフォロトリスアゾールを用いた重合法によって非保護リボヌクレオシドから直接, オリゴリボヌクレオチドを合成した。(i)フォスフォラトリスアゾールと非保護

リボヌクレオシドとの反応, (ii)得られたフォスファイト
ヨウ素-水によるその場酸化. アゾールとしてイミダゾー
ル, 2-エチル-4-メチルイミダゾールが有効で, ウリジ
ン, アデノシン, シチジンのオリゴヌクレオチドが非保護
で好収率で得られた. リボヌクレオチド結合は2'-5'-体と
3'-5'-体の混在した状態で得られたが, 逆相カラムクロマト
グラフィでその異性体は容易に分離される.

Synthesis of Nucleotide Oligomer Having Amino Group in the Side Chain of Internu- cleotidic Bond

清水剛夫, 毎熊誠一郎, 山名一成, 矢本修平
Nucleic Acid Research Symposium Series
15, 97~100 (昭和59年)

ジクロロフォスフォロアミダイトをリン酸化剤とする合
成法で, ヌクレオチド結合にアミノ基を有するd(TpT)
誘導体を合成した. 本方法の有用性を以下に挙げる.

- 1) フォスフォロアミダイトに比べて迅速な合成法であ
る.
- 2) ヌクレオチド結合のアミノ基は, 穏やかな酸処理に
よって容易に脱保護される.
- 3) フォスフィネイト結合のアミノ基は, 他のアミノ基
やアルコキシ基に容易に置換され, 得られたアミノ
フォスフィネイト結合ヌクレオチドは, 他のヌクレ
オチド類似体の中間体に用いることができる.

Aminophosphordichloridite: A New Phos- phorylating Reagent for One-Pot Synthesis of 3'-5'- or 2'-5'- Linked Diribonucleotide Having Defined Sequence

清水剛夫, 山名一成, 毎熊誠一郎
Tetrahedron Letter
25, 4237~4240 (昭和59年)

アミノフォスフォロジクロリダイトとリボヌクレオシド
のシス-グリコールとの環状リン酸化反応を利用したワン
ポット合成により, 定序配列を有する3'-5'-あるいは2'-5'-
結合のリボヌクレオチド二量体を合成した. 本方法は,
すべてのリボヌクレオシドに適用可能で, 定序配列を有す
るリボヌクレオチド二量体を好収率で得ることができる.
生成物の2'-5'-体と3'-5'-体は逆相カラムクロマトグラフ
ィで分離した. 本方法は, 合成サイクルを繰り返すことで
定序配列を有するオリゴリボヌクレオチドの合成とすること
ができる.

生体ならびに合成高分子系における相互作用

中島章夫
生体材料
2, 67~76 (昭和59年)

系の構造的特徴および機能は系に含まれる相互作用を考
察することによってはじめて定量的に理解される. 本報で
は生体由来の高分子物質と人工的につくられた高分子物質
を含む系における相互作用を主として分子レベルで取り扱
う. 取り上げた事項は, 1. 相溶性, 相分離と組織構造の
発現, 2. タンパク質と基質との相互作用, 3. 血液凝固
因子, 線溶因子に関連する相互作用, 4. 血小板, 赤血球,
血管壁などの関与する相互作用, など, 医用高分子材料
の分子設計を背景に考察が行なわれた.

Synthesis and Characterization of Three-Bra- nched Star-Like Poly(γ -benzyl-L-glutamate)

岡 勝仁, 中島章夫
Polymer Bulletin
11, 447~451 (昭和59年)

三官能性アミンを開始剤として三分枝星形ポリ- γ -グル
タミン酸 γ -ベンジルを合成し, 光散乱, ORD および粘度
測定によってキャラクタリゼーションを行なった. その結
果, 三つの分枝の長さは同じであることがわかった.

Theoretical Conformational Analysis on N- Acetyl-N'-methanamide of L-Ala-D-Ala Di- peptide

岡 勝仁, 中島章夫
Polymer Journal
16, 553~558 (昭和59年)

グラミシディンAの近距離相互作用を調べるために, L-
アラニン-D-アラニンジペプチドのN-アセチル-N'-メチ
ルアミドのエネルギー計算をECEPPプログラムによって
行なった. コンホメーションエネルギーは, すべての単独
残基のエネルギー極小構造を組み合わせた構造を初期値と
して極小化した. 結果として, L体のみを含むジペプチド
よりも, LD体は極めてベンド構造をとりやすくタイプII
のベータベンドが最も安定であることがわかった.

Random-Coiled Conformation of Polypeptide Chains I. Theoretical Conformational Analysis of Polypeptide Chains with Aromatic Side Chains

岡 勝仁, 中島章夫
Polymer Journal

16, 693~709 (昭和59年)

ポリL-フェニルアラニンとポリL-チロシンのランダムコイル構造を残基内相互作用に基づいたコンホメーションエネルギー計算によって、理論的に解析した。伸びた構造を安定化する、側鎖-主鎖間相互作用が見出された。そのような相互作用によって、ポリL-フェニルアラニンとポリL-チロシンの特性比は、ポリL-アラニンのそれよりも著しく大きくなっている。ポリL-チロシンについては、その理論結果は、ポリL-チロシンの側鎖誘導体の実験結果とよい一致を示している。

Scattering function of poly(amino acid) in helix-coil transition

石室良孝, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Polymer

25, 1258~1262 (昭和59年)

ポリアミノ酸のヘリックス-コイル転移領域における散乱関数を Zimm-Bragg 理論に基づき計算した。分子はただ1個の α -ヘリックス部分を含むと仮定し、散乱点間の干渉の統計学的平均を8次の項までのモーメント展開により近似した。中角度領域における散乱関数はヘリックス含率の変化に伴い系統的に変化し、中角散乱がヘリックス-コイル転移におけるコンホメーション変化に敏感であることが示された。種々のヘリックス含率に対して求めた断面因子の Guinier プロットを検討することにより、コイル含率が30%以下であればヘリックス部分の断面の慣性半径が正確に評価できること、およびコイル含率が10%以下なら単位長当りの分子量が6%以内の誤差で求められることがわかった。

Local Conformation of Poly (methyl methacrylate) by Intermediate-Angle X-ray Scattering

山口三郎, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Macromolecules

17, 2131~2136 (昭和59年)

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) の溶液中における、局所的コンホメーションを中角X線散乱により研究した。実験はアタクチックおよびシンジオタクチック PMMA に

ついて行ない、溶媒はベンゼン、アセトン、3-ヘプタノン (θ 溶媒) を用いた。理論散乱関数は回転異性体モデルに基づき、すべての有効な原子からの散乱、および溶媒の電子密度の影響を考慮して計算した。通常の2状態近似では、実験散乱曲線を定量的に再現することができなかった。回転異性状態の数を14に増やしても実験値との差は縮まらなかった。ところが、ダイアットにおける主鎖結合角を大きくすると ($\theta'=53^\circ$)、実験と良い一致を示すことがわかった。しかし、この角度はコンホメーション・エネルギー計算の誤差を少し越えているように思えるので、特殊な長距離相互作用の可能性も否定できない。

Configurational Studies on Amylose I. Scattering Functions

山口三郎, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.
22, 1551~1559 (昭和59年)

アミロース鎖の散乱関数を回転異性状態近似に基づいて計算した。特に局所的なコンホメーションに敏感な中角度領域 ($0.1 < h = (4\pi/r)\sin\theta < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) に着目した。グルコース単位で31個より短い鎖の部分については、モンテカルロ法を用いて対相関関数を計算し、これより長い部分の相関はモーメント展開により求めた。すべての炭素原子と主鎖に含まれるすべての酸素原子を散乱点と考えた。求められた散乱関数は中角度領域において明らかうねりをもち、ヘリックス状のコンホメーションを反映している。また、分布関数がガウスのでないため、中角領域における散乱関数はデバイ関数で近似できないことがわかった。

Conformation Study on Heparin by Intermediate-Angle X-Ray Scattering

山口三郎, 林 久夫, 浜田文将, 中島章夫
Biopolymers
23, 995~1009 (昭和59年)

水溶液中におけるヘパリンのコンホメーションを中角X線散乱により求めた。比較的小角度の散乱の解析からヘパリンのコンホメーションは規則的な2 $\frac{1}{2}$ ヘリックスではなく、コイル状であることがわかった。広角部分の散乱により硫酸基間の距離がほぼ一定で7 $\text{\AA}$ 程度であることが推定される。

Light Scattering from Poly(L-glutamic acid) in Aqueous Solution in the Helix-Coil Transition Region

木寺紹紀, 中島章夫
Macromolecules
17, 659 ~ 663 (昭和59年)

水溶液中のポリL-グルタミン酸のヘリックス-コイル転移を光散乱を用いて調べた。中性のコイル状態では、Z平均慣性半径、第二ビリアル係数を塩濃度の関数として求め、ポリグルタミン酸が、典型的高分子電解質としてふるまうことを示した。また、それらの大きな値からかなり広がった構造をとっていることが示唆された。ヘリックス-コイル転移領域では、いろいろなpH、2種の塩濃度でも平均慣性半径を求めた。ヘリックス含率が0.5を越える領域まで、慣性半径は減少を続けるという結果は、コイル状態でみられた、コイル部分の広がった構造が原因であると考えられる。

Synthesis and Structural Study of the A-B-A Tri-Block Copolymer Consisting of Poly(γ -methyl D,L-glutamate) or Poly(γ -methyl D, L-glutamate) as the A Component and Polybutadiene as the B Component

林 寿郎, 陳 観文, 中島章夫
Polymer J.
16, 739 ~ 749 (昭和59年)

ブロック膜のドメイン形成に及ぼすポリペプチド鎖の分子形態の影響を調べるために、ポリ- γ -ベンジル-D, L-グルタマート(1:1, D/L)あるいはポリ- γ -メチル-D, L-グルタマート(1:1, D/L)をA成分とし、ポリブタジェン($M_n=3400$)をB成分とするA-B-Aブロック共重合体を合成した。D, L-ポリペプチドは膜中において、右まきおよび左まき α -ヘリックスとランダム・コイルの混合体として得られ、膜中における棒状分子配向性が著しく乱れていることが、IR, ORDおよび広角X線回折(WAXD)の測定から示された。したがって、L-ポリペプチド鎖を成分とするA-B-Aブロック膜とは全く異なったマイクロ相分離構造の発現がみられ、D, L-ブロック膜の場合には、比較的B成分組成が多い場合でも球状のミクロドメインが形成されることが認められた。

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

陳 観文, 林 寿郎, 中島章夫
Polymer J.
16, 805 ~ 814 (昭和59年)

ポリ- γ -ベンジル-D, L-グルタマートあるいはポリ- γ -メチル-D, L-グルタマートをA成分とし、ポリブタジェンをB成分とするA-B-A型ブロック共重合体膜を調製し、膜の力学的性質、水透過性などの物性測定を行ない、L-ポリペプチドを成分とする場合のブロック膜と比較した。Vibron-DDV-II装置による膜の動的粘弾性挙動の測定により、D, L-ブロック膜はL-ブロック膜とは全く異なる温度分散曲線が得られ、膜中でのミクロドメインの充填性状の異なることが指摘された。さらに、高柳の二相系モデル式の適用により、D, L-ブロック膜中ではB成分の充填相が球状であることが示され、先の電顕写真の結果と一致した。さらに引張り試験による破断時強度 σ_b 値も、D, L体の方が大きくなり、分子鎖間の水素結合性の増大が示唆された。膜の水分透過性は、L体に比べて著しく小さな値を示し、膜中での分子鎖の充填効果の大きいことが示された。

Biodegradation of Poly(α -amino acid) in vitro. III. Biodegradation of Poly(N-hydroxy-alkyl D,L-glutamine) by Papain

林 寿郎, 田畑泰彦, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
25, 617 ~ 620 (昭和59年)

in vitro での親水性合成ポリアミノ酸の酵素分解に及ぼす光学異性体(D体)の影響について実験的考察を加えた。酵素は市販のパパインを用い、模擬生体液(PECF)中生体内条件(pH=7.4, 37.0℃)で分解反応を行なった。

試料ポリアミノ酸の合成は以下のとおりであった。まず γ -メチル-L-グルタマートと γ -メチル-D-グルタマートとを種々の仕込み組成比で混合し、NCA法によりポリ- γ -メチル-D, L-グルタマート・ランダム共重合体を合成し、次いで2-アミノ-1-エタノールにより側鎖末端置換反応を行なわせ、水溶性のポリ(N-ヒドロキシエチル-D, L-グルタミン)を得た。パパインによる基質主鎖ランダム切断は、粘度の低下から動力学的に求めた。その結果、パパインはD異性体に対する分解性は示さないが、D, L-ランダム共重合体に対してはL体組成に応じて分解が進むこ

とが認められた。DL-共成分配列分布と分解速度の相関性についても検討した。

Biodegradation of Poly(α -amino acid) in vitro. IV. Biodegradation of Random Copolypeptides Consisting of *N*-hydroxyethyl L-glutamine and L-leucine, L-alanine, or L-valine

林 寿郎, 田畑泰彦, 中島章夫
Rep. Progr. Polym. Phys. Japan
25, 621 ~ 624 (昭和59年)

L-グルタミン酸(G)とL-アラニン(A), L-ロイシン(L), L-バリン(V)との組合せからなる種々のランダム共重合体を合成し, *in vitro*でのパパインによる酵素分解挙動に及ぼす疎水性側鎖を有するアミノ酸成分の共重合組成および共成分配列分布の影響について実験的考察を加えた。実験条件は, 模擬生体液(PECF)中生体内条件(pH=7.4, 37.0°C)で行なった。試料の合成は, それぞれ α -ベンジル-L-グルタメートとA,L,あるいはVとのランダム共重合体をNCA法で合成し, その後2-アミノ-1-エタノールでベンジル基の置換反応を行なわせて得た。パパインによる分解速度は粘度法により求めた。分解速度はアラニン>ロイシン>バリンの順に低下してゆき, 疎水性側鎖の特長により, 分解性が異なることが示された。さらに分解速度は共重合組成だけでなく共成分の配列分布からも大きな影響を受けることが明らかとなった。

Study on Interactions between Plasma Proteins and Polymer Surface

佐藤弘子, 森本博幸, 中島章夫, 野一色泰晴
Polymer J.
16, 1 ~ 8 (昭和59年)

血漿タンパク質は高濃度領域では多分子層として合成材料表面に吸着することを見出した。しかしアルブミン, グロブリン, フィブリノーゲンは低濃度ではラングミュア型の単分子層で吸着した。上記血漿タンパク質の吸着速度定数をセグメント化ポリエーテル・ウレタン・ナイロン, ポリビニルアルコール, 疎水性材料およびガラス表面に対して得た。そして, 血漿が上記材料に接触し始める初期段階を考察した。結局, セグメント化ポリエーテル・ウレタン・ナイロンの良好な抗血栓性はアルブミンの選択吸着によると考えられる。

Kinetic Study on the Initial Stage of the Fibrinogen-Fibrin Conversion by Thrombin.

(1) Application of Mathematical Treatment to Turbidimetric Method

佐藤弘子, 中島章夫
Thrombosis Res.
33, 645 ~ 651 (昭和59年)

トロンビンにより開始されるフィブリノーゲン-フィブリン転換の初期反応に関する研究を系の濁度測定により速度論的に解析した。フィブリン・モノマーから2量体形成の段階が重合段階における律速反応であると仮定して, フィブリノーゲン-フィブリン転換反応に伴う系の濁度変化を反応式の上から数学的に取り扱った。このようにして得た関係式をフィブリン・モノマー重合速度が酵素反応速度に比べ速やかと思われる中性pH, 低いイオン強度で実験的に調べた。濁度-時間曲線から解析した実験結果は一般に理論と一致した。しかし酵素濃度に関しては直線関係が得られず, 数学的取扱いに無理があった。すなわち, すべてのフィブリン・モノマーがすべて2量体形成にあずかるのではなく, 2量体は重合の核としての役割をもつと考えられる。

トロンビン拮抗阻害剤の阻害定数の新決定法

佐藤弘子, 中島章夫
血液と脈管
15, 175 ~ 177 (昭和59年)

トロンビンにより開始されるフィブリノーゲン-フィブリン転換が系の濁度変化を伴うのを利用して, その初期段階を解析することにより酵素反応速度論と結びつけることができた。一般にトロンビンとその阻害剤の作用を速度論的に研究するには合成基質を用いているが, 本濁度法では血液凝固系の天然の基質であるフィブリノーゲン系で調べることが可能である。ベンザミジン, アミノベンザミジン, トシルアルギニン・メチルエステル, MD-805, およびアンチトロンビン-IIIとヘパリンの複合体はそれぞれトロンビンに対し拮抗阻害剤として作用し, それらの阻害定数として報告値とほぼ等しいか若干小さい値を得た。

Conformation Study on the Interactions of Plasma Proteins with Anionic Lipids and Heparin

中西英二, 佐藤弘子, 中島章夫
Polymer Bull.
11, 305 ~ 312 (昭和59年)

負荷電を有するリピドおよびヘパリンの, アルブミン,

γ -グロブリン、フィブリノーゲンのような血漿タンパク質のコンフォメーションに対する影響をCD測定により α -ヘリックスおよび β -構造の含率を推定することにより調べた。ドデシル硫酸のナトリウム塩は γ -グロブリンの α -ヘリックス含率を増加させ、フィブリノーゲンの α -ヘリックス含率を減少させると共に β -構造含率を増加させた。またアルブミンに対しては α -ヘリックスを濃度増加と共に段階的に壊変した。結局アルブミンに結合する場合はリポドとの疎水相互作用が優先し、 γ -グロブリンの構造変化には疎水性相互作用よりも静電的相互作用の方が影響を与えた。

Kinetic Study on the Initial Stage of the Fibrinogen-Fibrin Conversion by Thrombin. (II). Application of Enzyme Kinetics to Turbidimetric Method

佐藤弘子, 中島章夫
Thrombosis Res.
35, 133 ~ 139 (昭和59年)

フィブリノーゲン-フィブリン転換の初期段階に関する第I報の取扱いを改良した。濁度-時間曲線の時間的遅れ I_p の濁度0におけるフィブリン・モノマー濃度は一定であり、ある一定濃度になった瞬間に濁度法で検出される最小のフィブリン・モノマーの重合体が生成すると考えた。そのような重合体生成速度は酵素反応速度論で述べられる式に類似した形で表わすことができた。本濁度法で得られるフィブリノーゲン-トロンビン系のミカエリス-メンテン定数は $1.79 \times 10^{-6} M$ で、報告値より若干小さい。結局、本濁度法はトロンビンの天然の質質を用いて速度論的に実験でき、極めて実用的で簡便な方法とすることができる。

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
日本化学繊維研究所講演集
41, 51 ~ 62 (昭和59年)

本報告では、まず電子励起エネルギー移動に関する理論的研究の進展について概観している。さらに実験的な分野では、近年の時間分解測定解析を中心とした緩和過程の直接観測技術の発達と分子構造設計の進歩により、移動現象のより詳細な把握がされつつあることを紹介している。

後半において、高分子マトリックス中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 を比較的単純と考えられるピレン-ペリレン系で行なわせ、その予備的な実験結果について報告している。励起エネルギー移動では数 nm 以内のマイクロ領域での分子分布と配向が重要であり、このような過程を制御する場

として高分子が担うべき課題について述べている。

けい光法による高分子の分子運動と分子配向の研究

西島安則, 山本雅英, 小野木植彦
高分子
33, 233 ~ 236 (昭和59年)

けい光法による高分子の分子運動、分子配向挙動の研究の最近の進歩について、著者らの研究を中心に概説した。高分子の分子運動の研究については、ナノ秒域の時間分解けい光偏光解消の測定、および並進運動によって律速されるけい光消光の時間減衰の測定から、高分子希薄溶液および濃厚溶液中の分子鎖の運動の緩和挙動を定量的に解析した最近の結果を紹介した。また高分子固体の分子配向の研究においては、けい光偏光成分強度の角度分布の解析における配向分布関数の評価法や配向した高分子鎖による光学の異方性効果の補正法について、また本法を用いて研究した各種高分子固体の配向挙動についての結果を紹介した。さらに最近研究を進めている高分子鎖の配向下での分子運動の解析結果を紹介し、この方法の組織化された分子集合体の動的な研究への展開を述べた。

Structural Investigation of Polymer Lyotropic Liquid Crystal (II) Structure of Hydroxypropyl Cellulose Films Cast from Liquid Crystalline State

小野木植彦, 西浦陽介, 西島安則
Repts. Progr. Polym. Phys. Jpn
27, 207 ~ 210 (昭和59年)

異方性である高分子液晶状態を経由してヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を製膜すると、HPC 鎖が膜面に優先配向した異方性皮膜がえられる。液晶状態で高分子鎖がどのように配向するのか、さらに、液晶ドメインがどう配向することにより異方性皮膜がえられるのかを明らかにするために、屈折率計のプリズム上で皮膜を製膜した。製膜過程中における高分子鎖のプリズム面配向性を系の複屈折率の値から評価した。その結果非常にゆっくりと液晶構造を熟成させると、プリズム面の壁効果によって HPC 鎖が面配向する。この時、HPC コレステリック液晶ドメインのコレステリック面がプリズム面にほぼ完全に面配向することがわかった。この面配向性が皮膜の異方性の主原因である。また、製膜過程中で固化に伴う結晶化等のため、皮膜中での配向性は液晶形成時よりも悪くなることが明らかとなった。

を種々のアミンと反応させると、末端にアミノ基をもつ新しいポリマーが得られた。一方、ヨウ素を開始剤とする

-メトキシスチレン、イソブチルビニルエーテル、p-メトキシ- α -メチルスチレン(α , α -二置換オレフィン)、およびイソブチルプロベニルエーテル(α , β -二置換オレフィン)の重合では狭い分子量分布をもつ長寿命ポリマーが生成した。またN-ビニルカルバゾールを同じくヨウ素により極性溶媒中、-78°Cで重合し、ほぼ単分散なリビングポリマーを与えた。リビングカチオン重合の一般的条件についても考察した。

Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers and Related Monomers

沢本光男, 宮本正昭, 東村敏延
"Cationic Polymerization and Related Processes"
89 ~ 96 (昭和59年)

ここでは、カチオン重合における一連のアルキルビニルエーテルからのリビングないし長寿命ポリマーの生成について述べる。この目的に最適の開始剤は、ヨウ素およびヨウ化水素とヨウ素を組み合わせたHI/I₂開始剤である。ヨウ素によるイソブチルビニルエーテルの重合では長寿命ポリマーが生じたが、開始反応が遅いため完全にリビングではなかった。一方、HI/I₂開始剤を用いると、無極性溶媒中で単分散な分子量分布をもつほぼ完全なリビングポリマーが得られ、その数平均分子量はモノマーの重合率に比例し、開始剤(HI)初濃度に反比例した。すなわち、この重合ではHIが定量的に開始を起こし、移動や停止が存在しない。HI/I₂によるリビング重合は一連のビニルエーテルに対し可能で単分散ポリマーを与える。たとえば、水溶性のポリ(メチルビニルエーテル)、疎水性長鎖アルキル側鎖をもつポリ(ヘキサデシルビニルエーテル)、反応性の塩素原子を側鎖に含むポリ(2-クロロエチルビニルエーテル)などのリビングポリマーが得られた。

Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System

宮本正昭, 沢本光男, 東村敏延
Macromolecules
17, 265 ~ 268 (昭和59年)

ヨウ化水素(HI)とヨウ素の等量混合物を開始剤として、*n*-ヘキサン中、-15°Cでイソブチルビニルエーテルのリビング重合に成功した。ほぼ単分散なポリマーが生成し、その数平均分子量(M_n)はモノマーの重合率に比例して増加し、HIの初濃度に反比例した。重合中、ポリマーの分子量分布はほぼ単分散($M_w/M_n \leq 1.1$)であった。一方、ト

ルエンや塩化メチレン中での生成ポリマーはリビングではなく、広い分子量分布($M_w/M_n = 1.4 \sim 2.0$)をもち、その M_n は重合率に対し増加しない。ヨウ素単独では*n*-ヘキサン中で真のリビング重合は起こらず、生成ポリマーの M_n は重合率とともにわずかに増大するのみであった。また、*n*-ヘキサン中、HI単独による重合は、HI/I₂による重合に比べはるかに遅いが、HIとイソブチルビニルエーテルの混合物(ほとんど重合していない)にヨウ素を加えると、急速に重合が進行してほぼ単分散なポリマーが生成する、という興味深い結果を得た。

Synthesis of Monodisperse Living Poly(vinyl Ethers) and Block Copolymers by the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System

宮本正昭, 沢本光男, 東村敏延
Macromolecules
17, 2228 ~ 2230 (昭和59年)

ヨウ化水素/ヨウ素開始剤を用い、無極性溶媒中、-5から-35°Cで一連のアルキルビニルエーテル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$, R=メチル, エチル, イソプロピル, *n*-ブチル, *n*-ヘキサデシル)から単分散なリビングポリマーを合成した。これらのポリマーの数平均分子量は、モノマーと開始剤の初濃度の比に正比例した。また、上記のリビングポリマーは他のビニルエーテルやp-メトキシスチレンを重合させ、狭い分子量分布($M_w/M_n \leq 1.3$)をもつ種々のブロックポリマーを与えた。たとえば、メチルとヘキサデシルビニルエーテル、およびアルキルビニルエーテルとp-メトキシスチレンのブロック共重合体を高いブロック効率で得た。

Vinyl Ether Oligomers with Conjugated-Polyene and Acetal Terminals: A New Chain-Transfer Mechanism for Cationic Polymerization of Vinyl Ethers

青島貞人, 東村敏延
Polym. J.
16, 249 ~ 258 (昭和59年)

ビニルエーテル類(R=イソブチル, クロロエチル)をモノマーとし、70°C、ベンゼン中、種々の酸性触媒(ハロゲン化金属、ハロゲン、オキソ酸)を用いてカチオンオリゴメリゼーションを行ない、その生成物の構造や分子量分布を検討した。生成物は共役ポリエンおよびアセタール末端のオリゴ(ビニルエーテル)であることが確認された。この結果から、新しい移動反応機構を提案した。生長末端から連続的にアルコール脱離が起こり、ポリエンが生成し、その脱離したアルコールへ生長カチオンが反応してアセタールがそれぞれ生成する。オキソ酸開始剤は、ハロゲンやハロゲン化金属開始剤

より脱アルコール反応を促進し、ポリエンを多く生成することがわかった。また、この移動反応は高温だけでなく、低温(0℃)での重合でも起こることが確認された。これらより、今まで解釈できなかった系中の着色などの現象も説明できるようになった。

Living Cationic Polymerization of 2-Chloroethyl Vinyl Ether with Iodine and Hydrogen Iodide/Iodine Initiators

東村敏延, 羅 衍明, 沢本光男
Polym. J.
16, 401 ~ 406 (昭和59年)

本研究は、2-クロロエチルビニルエーテル(CEVE)のリビングカチオン重合に関するものである。ヨウ化水素(HI)とヨウ素の混合物を開始剤とし、トルエン中、-40℃で、単分散に近い分子量分布($M_w/M_n \leq 1.1$)をもつリビングポリ(CEVE)を得た。ポリマーの数平均分子量はCEVEの重合率に比例して増加し、常に単分散分子量分布が保たれていた。このリビング重合では、ヨウ素に対して、HIを過剰に用いる必要があった。-15℃、トルエンまたは四塩化炭素中でもHI/I₂によりリビングポリマーが得られ、その数平均分子量は重合率に比例したが、分子量分布はやや幅広くなった($M_w/M_n = 1.2 \sim 1.3$)。ヨウ素単独を開始剤にすると、トルエン中、-15℃で、完全にリビングではないが長寿命のポリマーが得られた。このポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増加するが、分子量分布がHI/I₂による場合よりはるかに広く($M_w/M_n = 1.4 \sim 1.6$)、これよりヨウ素による開始が遅いことがわかった。

Living Cationic Polymerization of Cyclic Unsaturated Ethers

小川幸男, 沢本光男, 東村敏延
Polym. J.
16, 415 ~ 422 (昭和59年)

過塩素酸アセチルを開始剤として、無極性溶媒(トルエン)中、-78℃で5-メチル-2, 3-ジヒドロフランを重合すると、単分散に近い分子量分布($M_w/M_n \leq 1.1$)をもつリビングポリマーが得られた。これらの条件下では、ポリマーの数平均分子量は重合率に比例して増大し、さらに、重合が一たん完了した反応系に新たにモノマーを加えても増大し、リビングポリマーに対する計算値とよく一致した。分子量が重合率に対し増加することは、塩化メチレン中、過塩素酸アセチルによる重合やヨウ素によるトルエンおよび塩化メチレン中での重合でもみられたが、ポリマーの分子量分布は広く、これらの場合、長寿命だが完全にはリビングではないポリマーが生成すると考えられる。同様に、

2, 3-ジヒドロフランを-40℃、トルエンまたは塩化メチレン中で重合しても、長寿命ポリマーが生成した。以上から、不飽和環状エーテルは、対応する直鎖状モノマー(置換ビニルエーテル)に比べて、広い反応条件下で長寿命またはリビングポリマーを与えることがわかった。

Synthesis of Functionalized Linear Poly(divinylbenzene). II. Synthesis of Poly(divinylbenzene) with Hydroxyl Pendants and/or Endgroups

青島貞人, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
22, 2443 ~ 2453 (昭和59年)

ヒドロキシル基を主鎖および、または末端に有するポリ[ジビニルベンゼン(DVB)]の合成を検討した。過塩素酸アセチルを用いたDVBの重合によって得られる鎖状不飽和ポリDVBを種々の方法によりポリマー反応でヒドロキシル化した。(i) $BH_3 \cdot THF$ 錯体とポリDVBとの反応により主鎖および末端のオレフィンに定量的にOH基を導入したこれにより親水性基と疎水性基を交互に有するポリマーが得られた。(ii) 末端にのみOH基を導入したテレケリックポリマー(α, ω -ジヒドロキシ-ポリDVB)は、かさ高いボラン誘導体、9-ボラビシクロ[3. 3. 1]ノナンを両端のビニル基と選択的に反応させ得た。(iii) ポリDVBと m -クロロ過安息香酸との反応により、エポキシ化ポリDVBを合成し、引き続いて酸加水分解により、グリコールユニットを主鎖および末端にもつポリマーが合成できた。またこれらのポリマーの物理的性質および鎖延長、架橋などの反応も検討した。

Living Cationic Polymerization of Isobutyl Propenyl Ether as β -Substituted Vinyl Ether

東村敏延, 谷崎彰男, 沢本光男
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.
22, 3173 ~ 3181 (昭和59年)

イソブチルプロペニルエーテル[IBPE, $CH_3CH=CH-O-CH_2CH(CH_3)_2$]をヨウ化水素とヨウ素の混合物を開始剤として n -ヘキサン中、-40℃で重合し、単分散に近い分子量分布($M_w/M_n \approx 1.1$)をもつリビングポリマーを得た。ポリマーの数平均分子量はIBPEの重合率に比例して増加し、重合が完結した反応溶液に新たにモノマーを加えるとさらに増加し、ヨウ化水素がヨウ素より過剰の場合はヨウ化水素濃度により規制可能であった。同様な現象は、無極性溶媒(トルエン、 n -ヘキサン)中、ヨウ素単独による重合でもみられたが、この場合、ポリマーの分子量分布は同一

条件下でヨウ化水素/ヨウ素を用いたときより幅広くなった ($M_w/M_n = 1.3 \sim 1.4$)。一方、ヨウ素による極性溶媒 (塩化メチレン) 中での重合ではリビングポリマーは得られず、その分子量分布は幅広く ($M_w/M_n = 1.6 \sim 1.8$)、分子量は重合中一定であった。また、IBPE のリビング重合を対応するイソブチルビニルエーテルのそれと比較し、IBPE の β -メチル基の影響について考察した。

Synthesis of High Polymers from Substituted Acetylenes: Exploitation of Molybdenum- and Tungsten-Based Catalysts

増田俊夫, 東村敏延
Acc. Chem. Res.
17, 51 ~ 56 (昭和59年)

置換アセチレンの重合に対して有効な種々の六族遷移金属触媒を開発した。たとえば [$\text{MoCl}_5\text{-Ph}_4\text{Sn}$, $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-}h\nu$, $\text{W}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-}h\nu$]。これらの触媒を使うことにより、一置換アセチレン ($\text{HC}\equiv\text{CPh}$, $\text{HC}\equiv\text{Ct-Bu}$) だけでなく、二置換アセチレン ($\text{ClC}\equiv\text{CPh}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{Cn-C}_3\text{H}_7$) から高分子量のポリマー (mol. wt. $10^5 \sim 10^6$) を合成することができた。モノマーの構造と反応性、ポリマーの構造および重合機構について考察した。生成した高分子量ポリマーは一般に白色 (あるいは淡黄色) で、無定形、空気に対して安定であり、電気絶縁体で、非常磁性の固体であった。これらの性質はポリアセチレンと対照的であった。

Polymerization of 1-Chloro-2-phenylacetylene by MoCl_5 -Based Catalysts

増田俊夫, 山県 誠, 東村敏延
Macromolecules
17, 126 ~ 129 (昭和59年)

MoCl_5 と、典型金属からなる種々の有機金属との混合物を触媒として用い、1-クロロ-2-フェニルアセチレンの重合を行なったところ、重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 12 \times 10^5$ に達するポリマーが高い収率で得られた。検討した有機金属共触媒の中で、 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, Et_3SiH , Ph_3Bi などが特に有効であった。重合溶媒としては、芳香族あるいはハロゲン化炭化水素が有効であった。一方、 MoCl_5 単独では、1-クロロ-2-フェニルアセチレンから主に、メタノール可溶性オリゴマーが得られた。重合は金属カルベン、オリゴメリゼーションはアルキニル金属を中間体として進行すると推定した。

Polymerization of Trimethylsilylacetylene by WCl_6 -Based Catalysts

岡野善道, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
22, 1603 ~ 1610 (昭和59年)

Mo , W 触媒を用いてトリメチルシリルアセチレンの重合を行なった。 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ や Et_3SiH のような適当な有機金属化合物を共触媒として WCl_6 と当量用いた混合触媒では、高い収率でポリ (トリメチルシリルアセチレン) を生成した。一方 MoCl_5 の場合は、これらの共触媒存在下でもメタノール可溶性のオリゴマーが主として生成した。生成ポリマーは一部不溶性の黄色の粉末で、可溶部の分子量は約 7,000 であった。IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR により $-(\text{CH}=\text{CSiMe}_3)_n$ なる構造を有していることがわかった。

ポリ (トリメチルシリルアセチレン) の脱シリル反応により、アセチレンとトリメチルシリルアセチレンの両ユニットを含む新しいポリマーが得られた。

Polymerization of 1-Bromo-2-phenylacetylene by Mo Catalysts

山県 誠, 増田俊夫, 東村敏延
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
22, 2275 ~ 2279 (昭和59年)

$\text{MoCl}_5\text{-}n\text{Bu}_4\text{Sn}$ (1 : 1) や $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-CCl}_4\text{-}h\nu$ などの Mo 触媒によって、1-ブロモ-2-フェニルアセチレンの重合を行なったところ、高い収率で新規重合体が得られた。ポリマーの数平均分子量 (M_n) は約 1 万であった。ポリマーは淡黄色の粉末で、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素および環状エーテルに完全に可溶であった。IR スペクトルより $-(\text{CBr}=\text{CPh})_n$ なる構造をもつと考えられる。

Copolymerization of Phenylacetylene with Various Acetylenes by W - and Mo -Based Catalysts

増田俊夫, 吉沢珠恵, 岡野善道, 東村敏延
Polymer
25, 503 ~ 506 (昭和59年)

$\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 触媒によるフェニルアセチレンと種々のアセチレンとの共重合において、モノマーの立体効果が大きいほど相対反応性は小さくなった。たとえば、 $\text{HC}\equiv\text{Cn-Bu}$, $\text{HC}\equiv\text{Cn-Hex} > \text{HC}\equiv\text{CPh}$, $\text{HC}\equiv\text{Cs-Bu} > \text{HC}\equiv\text{Ct-Bu}$, $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$, $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$ 。1-クロロ-2-フェニルアセチレン (二置換アセチレン) は Mo 系触媒による単独重合では高い反応性を示すが、コモノマーとしてフェニルアセチレンが存在すると反応性は著しく小さくなった。これらの結果に基づき、共重合におけるアセチレンモノマーの相対反応性

を、生長末端へのモノマーの競争的な配位により説明した。

A Theory of Pseudo Cross-link 6. Polymer melt, Dilute solution and Semi-dilute solution

Junji Furukawa
Polymer Bulletin
12, 542 ~ 551 (昭和59年)

ポリマーの絡み合いを計算し、コイル間は nc^2 、コイル内は n^2c^2 に比例することを明らかにした。ここで n はポリマーの重合度、 c は体積分率濃度である。これよりメルト粘度は $n^{3.5}c^{4.5}$ に比例する。また、流動温度 T_B は網目形成の転移点 T_A の約2倍となる。コイル形成の最低重合度 n_B は 16^2 すなわち 256 になり、オリゴマーとポリマーの限界となる。ガラス化温度 T_g は T_B の $\frac{2}{3}$ になる。

準希薄溶液の浸透圧は限界濃度 c^* と c との比をコイルの重なり度として、 $(c/c^*)^{4/3} \times (cRT/n)$ に等しい。希薄溶液では重なり度はゼロで、各コイルは独立しているが、 θ 溶液では溶媒和はなくポリマーは裸の状態であり、温度が θ より下がるとポリマーのコイル内擬網目を生ずる。この結果、自己凝集を起こし、コイルからグロビュールへ変化する。これがコイル-グロビュール転移である。

逆に、良溶媒では溶媒和を起こし、温度を上げると脱溶媒和のためコイルが収縮する。濃厚溶液ではコイルの溶媒和した体積 ZC が1のとき、固体への転移が起こる。 z は配位数で6とすると c は 0.16 となる。

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu

Vol. 42

(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Vol.42, 1985)

Published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan.

日本化学纖維研究所 第42回講演集

昭和 60 年 9 月 29 日 印刷

昭和 60 年 10 月 3 日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者 沢 田 敏 男

発行所 財団 日本化学纖維研究所
法人

京都市左京区吉田本町 京都大学内

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koenshu
Vol. 42
(Annual Report of the Research Institute
for Chemical Fibers, Japan : Vol.42)

October 1985