高分子固体物性の研究

高柳 素夫

Motowo Takayanagi, 九州大学 工学部

1. はじめに

日本の高分子が歩んだ道——高分子科学の発展をふり返って——の特集のうち、日本の高分子科学の研究(物性)について、歴年の研究発表件数の変化などをふまえながら、研究の流れを解説し、今後への示唆を出すようにとのご要望である。そこで趨勢把握のために、Reports on Progress in Polymer Physics in Japan への主な寄稿者の下にアンケートをお願いした。しかし、原報に接する必要がある、かたや時間の制約が重畳してきたため、本稿の内容はきわめて杜撰であるとお叱りをいただくことを覚悟せざるをえなくなった。幸い、1965年の本誌10月号には、岡小天先生の「わが国における高分子物性研究20年の歩み」という有益な総説があり、それ以降をたどることにした。次項の統計に見るように、1965年までは、わが国の高分子研究が着実な発展の経過をたどってきた時代であり、基礎づくりに費やされた年月である。1965年を境に、続く4年間の爆発的な成長と、突如として1969年に訪れたカタストロフは、研究の歩みの様相を大きく変化させた。この点が岡先生の総括された内容と異なる点であろう。

2. 統計にみる高分子物性研究の流れ

「高分子」編集委員会より、高分子学会年次大会の研究発表数を第2回の1953年以来のものにつき、各細目に分けてデータを提供していただいた。

「合成・反応」と「物性・生体高分子」とに大別すると、この25年間は両者ほぼ半々、ここ10年間では後者が $51.4 \pm 2.3\%$ とよくバランスしている。「物性・生体高分子」の分類は、(1) 固体物性、(2) 高分子構造、(3) 溶液物性、(4) 成形加工、(5) 生体高分子である。

第1図には1953年より1977年に至る5種の分類の各項目の推移とその合計である。この中で、(5) 生体高分子が1965年以降急増しているが、(1)～(4)項目の「伝統的な物性」分野に比して対照的な傾向である。そこで(1)から(5)までの総合計から(5) 生体高分子を削除してみると(第1図の陰影部分)、(1)～(4)に共通な傾向が現われてくる。

「伝統物性」は(1)～(4)を含め、1965年までは4年の小周期を示しつつ漸増してきたものが、1965年から1969年にかけて過去にない急激な進展を示す。1969年を境に、上昇は停止し横ばい、ないしは下降傾向を示す。1969年は大学紛争の年である。研究の体制に深刻な影響を与えていることが察せられる。しかし、他の要因として経済事情も考慮せねばならない。1973年の石油危機は(1) 固体物性を除けば、その後の発表数の落ち込みをきたしているようである。しか

第1図 「物性・生体高分子」の流れ

Polymer Science in Japan—Physical Properties of Solid Polymers.

しその程度は 1969 年ほどの影響はない。研究発表数は主として大学、国公立研究所側によるもので、企業側の寄与が少ないためと考えてよいであろう。しかし間接には産業構造の変化を大きく受けている。第 2 図は「重化学工業の生産額比率」の歴年経過で、「伝統物性」(1)~(4) のそれと平行しており、両者の相関が強い。これを見ると、発表件数の停滞はこの分野における研究者数の低下によると見るのが正解とみられる。一方、わが国の研究費総額は 1976 年で 2 兆 9,000 億円で 1966 年の約 6 倍であり、伸び率は年平均 20% 以上、石油危機以後も名目上の伸び率は同じペースで維持されているが、当時からのインフレーションを考慮すれば、実質研究費はむしろ横ばい状態にあるか、かえって低下しているというべきであり、これも発表件数停滞の要因の一つとなりうる。

以上の傾向の中にあって、(5) 生体高分子のみが増加の傾向にあり、そのため「物性・生体高分子」の発表合計数も一見増加の傾向にある。これは、生体高分子がライフ・サイエンス分野に密接に関連し、今後発展する新技術分野に属するもので、「伝統物性」と性格を異にしているためであろう。

次に (1) 固体物性について、さらにその動向を内容的に解析してみよう。(a) 力学物性、(b) 電気物性、(c) 光物性、(d) 熱力学的性質、(e) 膜など、(f) 接着など、(g) T_g など、(h) 熱的性質など、(i) メルト粘弾性、に発表数を分類し、第 3 図にこれらの合計を示すとともに、(a)、(b)、(e) の推移を示す。1965 年を境に 1969 年の大学紛争まで異常上昇を示し、突如カストロフが訪れる。しかし、個別に検討してみると、(b) 電気物性と (e) 膜、透過、吸着

第 2 図 重化学工業の推移と伝統物性との相関

第 3 図 「固体物性」の流れ

など、が平均して単純増加を示しているの、これを新技術分野に関係するとみだてて固体物性の合計値から削除(陰影部)すると、残りは 1969 年をピークに低下の一途をたどっている。したがって (1) から (b)、(e) を除いた (a) 力学物性などの「より伝統的な物性」は第 1, 2 図について考察したと同様、重化学工業の停滞と密接するものであろう。伝統物性の研究試料が主として重化学工業によるものであることを思えば、その退潮は容易に理解される。他方、(b) 電気物性、(e) 膜など、はいずれも今後発展する技術分野に何らかに関連するものである。すなわち、(b) はエレクトロニクス分野に関連するところが多く、絶縁体材料のような受容的機能に止まらず、機能的なマイクロエレクトロニクスや光情報伝達などを含みテレコミュニケーション、あるいは一時話題の沸騰した高温超伝導体などへの可能性の探究につながる。(e) 膜などは、とりわけ ライフサイエンス 分野に関係し、人工臓器、酵素利用、微生物技術などには当然欠くことのできないもので、化学工業への新しい応用の期待もある。

(2) 高分子構造は、(a) 構造一般、(b) 結晶構造、モルロジーなど、(c) 立体規則性、NMR、ESR、(d) 結晶化・融解・結晶化度、(e) 非晶構造・小角 X 線、光散乱、(f) 分光・振動に大別される。第 4 図には (2) 高分子構造の総計と、(b)、(c)、(d)、(e) とを示す。興味あることは、高分子構造に初め

第4図 「高分子構造」の流れ

から第3図における力学物性などの「より伝統的な物性」と同じ推移様式を示すことで、(b) X線・モルロジー、と(d) 結晶化・融解・結晶化度の両者を合わせた(b)+(d) 曲線はほぼ(2) 高分子構造の推移を再現できる。(b)と(d)の測定の対象にやはり重化学工業の製品と関連するところがあるのであろう。ただ、(c) 立体規則性・NMR・ESRと(d)の各種散乱法・非晶構造とは平均して単調増加の傾向がある。これは新しい技術分野に関するということではなく、(c)、(d)両分野における測定器の高度の進歩・発展による研究展開と推定される。新しい高性能の測定器の開発は、関係する研究分野の発展を促す効果がある。

3. わが国の高分子固体物性研究の具体例 (1965年以降)

第1図のグラフの面積を1965年の時点と、筆者が今から述べようという1977年の時点までとを比較すると、およそ3.7倍はあり、1965年前を省略しても約2.7倍。話題がこれだけ増したことを意味する。研究者数を発表件数に比例するとみれば約2倍。限られた紙面で一様に意を尽くした記述はそもそも不可能である。そこで、液液物性は重要な分野であるが、私の専門、時間、紙面から割愛させていただくことにした。

3-1. 分子分光

田隅ら(62~68)*はポリエチレン(PE)分子につい

て、一般の位相差の分子振動を計算し赤外吸収とラマン効果の帰属を行なった。またPE結晶内分子鎖の振動を解析し、分子間ポテンシャルを決定した(64~68)。北川ら(69, 70)は斜方晶PEの振動数分布から計算した比熱曲線が実測値とよく一致することを示した。赤外吸収、ラマン効果に現われる振動には選択律による制限があるが、中性子非干渉性散乱にはこれがなく、すべての種類のスペクトルが観測されるが、宮沢ら(67, 68)は中性子散乱断面積を理論計算し、Myerらの配向PEに対する実測データによく一致することを示した。

小田島ら(65~70)はPE結晶について種々のポテンシャル関数を用いて結晶全体のポテンシャルエネルギーが最小になる構造を求め、実際の構造と比較した。またPE結晶の弾性定数、熱膨張係数も計算した。

PE結晶には斜方晶系および単斜晶系の2種の結晶系があり、前者が安定型であるが静的なポテンシャルエネルギーの計算では説明できないが、小林ら(75)は両晶系に対する振動数分布を求め、これを基にヘルムホルツ自由エネルギーを計算することにより斜方晶系がより安定であることを示した。尾山ら(72)はPE単結晶の折りたたみループ部分の構造について、ダイヤモンド格子モデルを用いて結晶格子の1点から出て再び格子上の指定された位置にもどる最短ループは従来のメチレン基6個よりも7個の方がより安定であることを示した。また長いfold経路についても赤外吸収の結果を基にモデルを提案した。

島内ら(68~72)はポリアラニンなどの α -らせんの振動数分布を計算し、 α -らせんの棒のアーコーディオン振動からヤング率23.1 GPaを評価した。

このほか、田所らは赤外およびラマンスペクトルが、ポリオキサシクロブタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステルなどの各種高分子の構造物性の研究においてX線解析法と併用して有効であることを示した。

3-2. X線構造解析

わが国におけるいわゆる合成高分子のX線構造解析は主に田所らのグループによりなされてきた。著書「高分子の構造」(76)はその総括である。田所ら(59~)は高分子結晶から得られる回折データが低分子単結晶の場合に比べ非常に少ないので、これを補う目的で解析方法に多くの工夫をしてきた。すなわちArnott[†]によって開発された束縛条件下での最小二乗法を改良し α -グッタペルカ、ポリエチレンオキッドなどの解析に適用し(73)、さらに分子内、分子間の非結合反発力をも同時に最小化する束縛条件下での最小二乗法プログラムを開発し、*il*-ポリ(4-メチル-1-ペン

* 以下敬称略、年は西暦の下2桁のみをあげる。

テン)の解析に用いた(77)。また一様ならせんを結晶格子に入れ、分子間相互作用を考慮してパッキングエネルギーを最小化する方法を工夫し、ポリイソブチレン、*it*-ポリプロピレン、ポリエチレンオキシドの構造研究に適用した(74~76)。*it*-ポリメタクリル酸メチルの構造は田所ら(70)により5/1らせんであるとされていたが、このような解析法の発展により再検討が加えられ、10/1らせん2本から成る合成高分子としては初めての二重らせん構造であることがわかった(75)。

X線回折を用いた構造研究としてほかに、千葉ら(66~71)によるポリオキシメチレン結晶の熱振動の研究、小田島ら(70~75)はPE、PTFE、POMに対する結晶内の格子の乱れをX線回折プロファイルを用いた研究がある。また非晶構造をX線動径分布関数の解析から検討している(75~78)。

3-3. 分子運動

金子・千葉・引地らはX線回折強度の温度因子の測定値からポリオキシメチレン(66)、ポリエチレン(69)分子の結晶中のゆらぎの温度依存性を測定し、宮沢ら(68)の分光学的データからの計算値と一致する結果を得た。和田・早川(68)は分子場近似による結晶の非干渉性格子振動理論により、高柳ら(67)のポリエチレン単結晶マットの結晶緩和強度が、ラメラ厚が大きくなるほど増加する測定結果を説明した。格子振動の非調和性はGrüneisen定数($\gamma_i = -\partial \log \omega_i / \partial \log V$)をパラメータとして表わされる。和田ら(69)は超音波速度の圧力依存性から、PE、ガラス状高分子の γ 値を求めた。伊藤ら(71)はX線回折法を用い、PE結晶の293Kにおける結晶の容積の圧力依存性を測定して γ 値を求めた。竹村ら(72)はポリ(四フッ化エチレン)の γ を広い圧力範囲にわたり測定し、相転移点で異常性を見いだした。和田ら(69)は結晶の分子間振動を簡単なモデルについて計算し、 γ 、熱膨張、熱伝導率を表式化した。

西島ら(62, 64, 67, 70, 73)はケイ光法による高分子の分子運動研究について、分子回転とケイ光発光量子効率から出発し、ケイ光の回転消偏光による高分子鎖ミクロブラウン運動の測定を行なった。また高分子系でのエキサイマー発光(77, 78)などは高分子系での電子励起エネルギーの緩和過程を通してミクロ環境を研究する独自の研究手段を提供している。

庵原ら(72, 73)はPE単結晶、バルク試料で、結晶内の分子軸回転による次安定位置が起こった場合のX線回折における構造因子を検討し、 $h+k$ =奇数の散乱強度が回転により低下することを見いだし、結晶緩和温度でこの事実を示した。

3-4. 結晶化・モルホロジー

高分子単結晶は引き続き多数報告され、小島(67)はポリプロピレンの単結晶と双晶を、中島・浜田ら(68)は層厚と結晶化温度の関係に対する溶媒効果を、新海・高柳(70)はモアレ法より熱処理による欠陥の生成機構を研究した。分子長と折りたたみ周期の関係は高見沢が合成 *n*-パラフィンについて検討した。熊丸ら(78)はPMDGの α -らせんの分子から六方晶単結晶を得た。

配向結晶化は、同じ温度では無応力下の結晶化速度に比べきわめて速い。小林・長沢(70)はメルトのエントロピーに対する配向効果から機構を論じ、山浦ら(71, 73)はPVAの水溶液からの配向結晶化を観察・測定した。宮坂・石川(73)は二軸伸長による天然ゴムの結晶化をX線により解析した。片山ら(73)は溶融紡糸時の配向結晶化の過程をX線回折により検討した。

河合 徹ら(68)は流動勾配が生成中のラメラ内にらせん転移を増し、ラメラ晶の密につまったらせん状の成長をずらした。長沢ら(74)は多数の電子顕微鏡像から、軸を中心にならせん状に成長した構造は軸方向にせん断応力をうけると“shish-kebab”構造が生成するという新しいモデルを提出した。松村・永沢(73)は各種の応力条件で生成する配向結晶化物のX線による配向分布を極点図形を用いて検討し、線状核の頻度が少ないときは a 軸配向、頻度が高いと c 軸配向となることをモデル計算により証明した。

単量体単結晶のエネルギー線照射による固相重合による高度結晶化した高分子結晶は、茶谷ら(68)のトリオキサン、テトラオキサン結晶からのポリオキシメチレン結晶生成のX線構造的な研究に引き続き、長谷川ら(68, 70)の立体規則性重合に関するものがある。

3-5. 高圧物性

竹村(73)は高圧示差熱分析装置(DTA)を用いて6kbでは17Kmin⁻¹の速度でもメルトからの伸び切り結晶(ECC)の結晶化ピークが現われることを示した。偏光顕微鏡による高圧セル内の観察から、液晶と見られる相よりECCが発生することを認めた。金網・前田(74, 75)は高圧ディラトメトリーにより4kb以上では、結晶化が2段に分かれ、第1段は通常のECC生成過程、第2段はより高度に分子鎖の伸びたECCと推論し、 P - T_m 相図を作製した。また竹村ら(68, 72)はポリ(塩化三フッ化エチレン)のECCを見いだした。

大杉(66, 71)はモルホロジー効果は考慮せず、Clausius-Clapeyron式より P - T_m 関係を30kbまで測定し、 ΔS_f が10kb付近で0に近づくことから液

相中でも固相中と同様のコンホメーションを示すと推論した。

竹村ら (68, 72) はポリ(四フッ化エチレン)の固相転移の P - T 図を高圧下超音波の分散、ディラトメトリー、DTA を併用して再検討した。さらに竹村 (75~78) は結晶性高分子の相転移の過程を PSPC X 線システムを用いて追跡した。

木島・高柳 (75) は 3 kb までのポリエチレンの結晶緩和温度の圧力依存性として 20 K/kb を得た。

高圧広幅 NMR を竹村ら (72~75) は PTFE 配向物、PE の単結晶とバルク試料について測定した。主磁場と分子軸との角度を変えることにより、広幅と狭幅成分の異方性が検出された。mobile fraction と折りたたみ表面部との関連が明らかとなり、ECC の場合には欠陥部が狭幅成分に関係する。高圧を利用した固体押出は今田ら (71~74)、金綱ら (71~78) が各種結晶性高分子について行ない、固体押出物の弾性率、透明性、熱的性質などが単なる一軸延伸物と異なる点を明らかにした。

3-6. 熱的性質

関ら (69~72) は、各種ポリエーテルの熱容量を表わす式を求めた。また溶解熱、X線小角散乱、ディラトメトリー、熱容量の測定より無限伸長結晶の融解エンタルピーを推定した。畠山・金綱 (68~70) は高分子のガラス転移現象を DSC (示差走査熱量測定) により検討し、無定形構造を考察し、分子量分布をもつ非晶性高分子をその見掛けのガラス転移点より低い温度で熱処理する過程で、分子量の分別が進行することを推定した。野瀬・畑 (67~73) は空孔理論の高分子液体状態およびガラス状態への適用を試み、配位エントロピーを考慮してガラス転移温度を推算した。神戸ら (76) は芳香族耐熱性高分子の DTA, DSC, TMA 測定から、主鎖の芳香環、複素環の存在がその熱的性質に対する効果を検討した。延伸したポリピロメリットイミドフィルムの TMA 曲線には、室温以上に三つの分子緩和機構が存在する。

3-7. 磁気共鳴

相馬・小田島 (50~57) の NMR による分子運動の研究は世界でも 1, 2 番目の早いものであった。岩柳 (65~70) はポリエチレンの単結晶について結晶の粘弾性緩和の起こる温度で線幅の狭化が起こり、PTFE, ポリ(*trans*-1,4-ブタジエン)の配向軸と磁場の角度による狭化の異方性から分子の回転が結晶の固相転移の機構であることを明らかにした。また PMMA のメチル基回転による狭化を明らかにした。竹村ら (72~75) の高圧 NMR による PTFE, PE については高圧物性にあげた。相馬 (70~78) はスピン-格子緩和

時間 T_1 を用いポリビニルカルバゾール、PBLG などの分子運動を調べた。北丸 (77) は PE のバルク結晶試料の広幅 NMR スペクトルを結晶、液状、中間相に関する三成分に分離し、PE の分子量の影響を調べ、30,000 以下では少量の中間相、45,000 以上では液状相が現われ、100,000 以上でこの部分が顕著となることを示した。中條 (61~75) は高分解能 NMR による立体特異性高分子、共重合体の連鎖分布 (一次構造) の研究を行ない、プロトンのほかに ^{13}C を併用している。分子構造の特性解析については他に化学分野に多数の研究者がいる。

ESR を用いた研究としては、相馬・柏原 (60~70) は放射線で生じた高分子遊離基の消滅反応は各分散モードに対応する分子運動で支配され、低温でも不対電子が固体内を水素引き抜きを繰返しながら動くことを示している。同じく放射線で生じた高分子ラジカルをプローブとして、0.1 ns の速い分子運動を ESR で検知した。楠本 (71~78) はスピンプローブ法による高分子固体 (ゴムを含む) 中の分子運動を研究した。また楠本 (73~78) は γ 線照射した高分子固体中のスピントラッピング効果を利用し、疲労過程を検討した。

ESR は高分子固体の破壊によるラジカルを検知するのに適している。ラジカルを同定し、主鎖の切断と関連させ、破壊機構を考察できる。相馬ら (75) はボールミル破壊を、長村・高柳 (74) は真空中で伸び変形を定速で与え、窒素気流中では $-80 \sim +160^\circ\text{C}$ の温度可変の装置を用いた。長村・高柳 (74, 75) はフェノキシラジカルの安定性を利用し、ラジカル濃度対伸度関係より繊維構造中の tie molecule の長さの分布を評価し、このモデルを伸張することにより、伸び 20% までの応力-ひずみ曲線を再構成した。

3-8. 固体のレオロジー・粘弾性

この分野は 1965 年までですでに大きい進歩を遂げ、困難な問題が残されている。小野木ら (65~70) は非線形粘弾性を含む高分子分散系のレオロジーの性質に関する研究、(70~75) 液晶のレオロジー的および流動光学的研究、(75~) 結晶性高分子の非線形動的粘弾性の分野で有益な成果を得ている。二宮ら (59~67) は線形粘弾性現象論に基づき、緩和スペクトルを含む各種粘弾性関数の相互変換に関する近似式の提出、(59~71) 同族列高分子混合系、高分子-溶媒、高分子-充てん剤などの各混合系の力学的特性に関する混合則の検討、(61~70) ゴム加工技術に対する高分子レオロジーの応用の体系化に著しい努力を傾けた。

村上ら (67~71) は橋かけ高分子のケモレオロジーで、従来主鎖切断のみ、橋かけ点切断のみしか扱われていなかったが、両者同時切断の場合を扱った。これ

らに交換反応の加わった場合を各種ゴムについて扱い(71~77), 加硫ゴムの大変形, 非線形領域における化学緩和を研究している(73~78).

真鍋・高柳ら(70)は PE 単結晶マットの応力緩和曲線を非線形性を補正して合成曲線をつくり, 緩和スペクトルを経て複素動的弾性率に換算した結果は, 動的測定値と一致することを示し, 結晶緩和のより確定的な証明を行なった.

3-9. 力学物性

ゴムの一軸伸びを含む各種変形挙動を記述するためのひずみエネルギー関数 W を不変数 I_1 と I_2 とで表わす Rivlin 式があるが, 川端(70, 73)は改良二軸伸長装置を製作し, 式の適用限界を明らかにするとともに, $\partial W / \partial I_2$ は網目構造以外の因子によるもので, 温度にも依存しない事実を示した. 他方, 結晶性高分子の配向を極度に高めて弾性率を理論値に近づけようという努力がある. 木方・浅井(74)のネック部を局部的に加熱する延伸方法は zone-drawing と呼ばれ, PE で 40 倍延伸物に 70 GPa の弾性率を与え, 理論値の約 1/3 である. 和田ら(70~72)は高分子結晶の転位の存在に注目し, PE の 150 K の γ 緩和の機構を転位線の運動によるという新しい見解を提出した.

3-10. 配向, 変形, レオオブテクス

西島(65, 66)は非晶鎖の三次元配向分布, 配向パラメータの四次モーメント $\langle \cos^4 \theta \rangle$ まで得られる特徴をもつケイ光法を完成し, 染料分子をブレンドした一軸および二軸延伸フィルム分子の配向状態と配向関数を測定した. 前田ら(70)は任意の外部座標に関する結晶分子軸の配向分布より任意方向の弾性率を求めた. また各種配向分布の測定から, ポリビニルアルコールの延伸による配向機構と力学的異方性を検討した(71, 72). 瀬戸(62~66)はポリエチレン結晶のすべり, 変形双晶生成, 相転移, キンクバンド形成の機構を検討し, 結晶の配向と非晶部の配向の関係から, 配向ポリエチレン構造を考察した. 河合・小田ら(66~71)は結晶性高分子固体の一軸延伸と結晶および非晶鎖の配向過程を検討し, 微結晶および非晶鎖の配向を定量的に表現し, 球晶変形モデルを提出した. これらはレオオブテクスの基礎をなす. 牧野内(69~72)は各種の冷間塑性加工用高分子材料の三次元複合応力下における降伏条件の表式化を行ない, また冷間加工技術の確立につとめた. 今田ら(70~73)は真応力-真ひずみ関係を降伏条件に用い, 結晶性高分子の冷間間押出しを Sachs 式を拡張して解析し, 押出圧とダイ条件との関係を説明した. 山田ら(74~77)は予配向した結晶性高分子の塑性変形過程の真応力-真ひずみ

関係, 高次構造変化を追究し, 高柳ら(72)の提案した塑性変形による繊維形成の分子モデルを支持する結果を得た.

河合弘迪(64~78)は結晶配向や結晶格子ひずみの動的挙動を正確に測定できる π -セクター法を応用した動的 X 線回折装置, ならびに動的複屈折装置を試作した. また結晶軸の周りの回転やモザイク界面すべりなどを考慮した球晶の変形モデルを基礎に, ポリエチレンの α 緩和過程の解析を行ない, α 緩和がバラクリスタル境界域の緩和に関与すると結論した(60~78). この結果は粘弾性 α 緩和機構に関する高柳・梶山(74)の見解と一致する. またフィブリル状組織をもつ結晶性高分子の小角光散乱法による構造研究の成果を変形機構に用いている(70~78).

小野木(60~78)はひずみ量あるいはひずみ時間を変数として, PE と PE-PP ブレンド物の複屈折および赤外二色比緩和から変形挙動を検討し, 粘弾的性質との相関性について検討した. 時間-温度換算則を適用して流動光学関数のマスター曲線を得るためには横移動のみならず縦移動の必要ことを指摘した. ひずみ-光学係数の縦移動因子は結晶相の配向の温度変化に起因することを明らかにした.

3-11. ブロック, グラフト, ブレンド, 複合材料

山下(65~78)は, AB あるいは ABA 型ステレン-テトラヒドロフラン共重合物の結晶化核はポリテトラヒドロフラン相中で発生し, その T_m と T_g はステレン分率にほとんど依存しない. ステレンとテトラヒドロフランブロック間の表面張力が 3 dyn/cm より小さい AB 型ブロック共重合物を PS ホモポリマーに少量加えると AB 型ブロックコポリマーは十分界面活性化の役割を果たすことを見いだした.

稲垣・小高(70~78)は, ブロックコポリマー鎖の形態を光散乱法で解析し, 共通良溶媒中では AB 型の場合, 構成鎖の広がりとはそれと等価なホモポリマー鎖の広がりと同じく, ABA 型では中央の B 鎖は両端の A 鎖の影響を受けて約 10% 程度よぶんに広がっていることを見いだした. 共通良溶媒中で溶質濃度を高めていくとブロックポリマーはクラスター化および秩序化を示し, ついに液晶状態となる. 他方, 選択溶媒中では AB 型ブロックポリマーの濃度を増していくとミセル形成が始まり, 慣性半径は 2.5 倍, 10 倍と 2 段階で変化する. 粒子散乱関数からのミセルの形状を検討すると溶媒種, 各種形状のミセルが形成されること, およびこれらの凝集特性が溶液あるいは固体レオロジー的挙動に強く影響することを示した.

河合弘迪ら(64~78)はブロックおよびグラフト共重合体のドメイン形成機構およびドメイン構造に関す

る研究の系統化を行ない、小角散乱法による相分離界面構造の研究では世界的に独自である。

真鍋・高柳 (67, 68, 71) は高分子混合系の T_g , 体積膨張係数, 粘弾性を自由体積分率の分布という共通した概念の下に, ミクロ不均一な混合系を含めて記述する方法を提出した。松尾 (68, 69) は加藤 (68) の OsO_4 染色法を用い, PVC と組成を変えた NBR 系の電子顕微鏡組織と力学緩和曲線との関係を対比した。梶山・高柳 (73) は高分子をマトリックスとする繊維複合材料の熱応力効果を計算し, マトリックスの T_g への影響も評価した。畑 (75) は複合材の固化の際の収縮差による残留応力をバイメタル法, ストレンゲージ法, 光弾性法などから直接評価を試みた。藤本 (72~74) はゴムをマトリックスとする粒子分散系, 繊維分散系の複合特性を明らかにし, 多相複合効果を特に疲れ特性について論じた。

3-12. 電気物性

和田・早川 (72~78) は, 高分子の圧電気発生機構を検討し, ポリペプチドの場合は, 圧電領域 (らせんコア) とそれを取りまく非圧電領域 (側鎖領域) とが共存する不均一系で, これら両領域の直列あるいは並列モデルを用いて圧電気発生に対する現象論的説明を行なった。圧電緩和現象を分子論的に議論するには, 広い周波数範囲の測定が必要である。このため多周波, 多現象信号を同時にデジタルロックイン検出する方法を開発し, 最短時間で広い周波数 (0.005~20 Hz) 範囲を測定できる圧電計を試作した。

深田らは, 骨および腱が圧電気を発生させることを世界で最初に見いだしたのは 1955~60 年である。圧電分極の正負が不斉炭素の非対称性によると結論し, 圧電, 誘電および力学特性の周波数および温度依存性を総合的に検討し, ポリペプチドの圧電気発生機構を論じている (65~75)。また, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) エレクトレットの圧電効果を確認し, PVDF 圧電フィルムの音響機器への応用の端緒を開いた。さらに, エレクトレット化した高分子フィルムを骨にまきつけ骨折部の骨の治癒に圧電性が応用できることを報告した (75~78)。

石田ら (65~75) は, 単結晶マットあるいは固相重合ポリオキシメチレンの誘電測定を行ない, 結晶領域および結晶欠陥に由来する誘電緩和挙動とその分子運動の帰属を行なった。

斎藤らは, 高分子材料の直流導電率を温度, 圧力の関数として測定し, 多くの高分子の導電率の圧力係数が負であることからイオン伝導性であると結論し, この原因が不純物イオンであることを明らかにした。この研究より高分子絶縁材料には高純度と高 T_g を有す

る材料が必要であることを指摘している (68~78)。さらに光増幅特性とレーザー特性を示す, 色素 (CF_3 -クマリン) をドーピングした高分子薄膜や可逆感光特性を有するフォトクロミック分子をドーブした高分子薄膜の開発研究を進めている (73~78)。

三川ら (60~78) は, PVCz が低エネルギー π - π^* 吸収域に大きな光導電性とまた可視部に小さな光導電性を示す。これらの可視, 赤外部の光電流および暗電流の原因は, トラップ準位からのキャリアーの光学的光学的あるいは熱的再励起であると結論した。PVCz の X 線による構造論的研究から結晶相中の PVCz はらせん構造をとっていることを明らかにするとともに, キャリヤーは 1 本の分子鎖中のカルバゾール環の π 電子の重なりを通じて移動していくというバンドモデルを提案した。この研究成果は有機電子写真フィルムの画像形成に応用された。

3-13. 繊維

金網ら (66) はポリエステル熱処理, 延伸の DTA による微細構造変化の研究を行なった。片山将道ら (65~71) はポリアクリロニトリル繊維の熱分解, 炭素化, 黒鉛化の過程につき構造と物性の変化を検討した。片山健一 (67~77) は紡糸装置と複屈折, X 線回折, 光散乱とを組み合わせ, 配向結晶化の過程を示した。物延ら (66~68) は PVA などの配向結晶化物が superheating 現象を示すことを明らかにした。真鍋・上出 (78) は繊維の $\tan \delta$ 曲線のコンピュータ処理により非晶鎖中の分子鎖凝集構造を分布曲線として表わす方法を提出した。長村ら (74, 75) はポリエステルエーテル繊維が一軸伸び変形により安定なフェノキシ一次ラジカルを与えることを利用し, tie molecule の長さ分布を求め, この結果を用いて 20% 伸びまでの応力-ひずみ曲線を説明した。

3-14. 膜

滝沢ら (70~78) は, α 型ポリアミノ酸薄膜に対する低分子の吸着, 拡散が側鎖の凝集状態とその分子鎖熱運動に依存していること, および低分子の高い透過性は大きな拡散性に起因していることを明らかにした。ポリアミノ酸薄膜による水溶性物質の分離では, 側鎖長を長くして疎水性を増すと, 高い透水性と水溶性物質の高排除性という矛盾した両性格を兼ね備えた薄膜形成が可能であることを示した。

仲川ら (74~78) は, エチレン-酢酸ビニル共重体のケン化により水酸基を導入するとガス透過性は著しく減少する。これは分子間水素結合が高分子セグメントの分子運動性を低下させるためであると結論した。ポリビニルアルコールは乾燥状態では水酸基の強い極性のため気体の透過性は非常に小さいが, PVA 薄膜

に水分子が吸着されると水素結合が切断され、気体分子が容易に拡散できることを示した。

中島ら (70~78) は、PVA を出発物質としてその部分的カチオン化あるいはアニオン化をすることにより、強電解質あるいは弱電解質高分子が得られることに注目し、これらのポリイオンコンプレックス (PIC) を用いて塩水溶液における相平衡に関する研究を行なった。その結果、混合エントロピー、混合熱、静電相互作用の三者の寄与を考慮して混合自由エネルギーを表式化し、コンプレックスオキュレーション現象を定量的に説明した。また PIC は生体組織とよい相互作用を示し、抗血栓性医用高分子として注目され、PIC の溶解法を見いだすため相平衡状態について検討した。

河合 徹ら (70~78) は、ポリカーボネートや酢酸セルロースの高分子多孔膜の気体透過機構を粘性流れ (スリップ流れも含む)、自由分子流れ、拡散流れで説明し、これらの寄与を分離評価することを試みた。また、円柱状貫通孔を持つ nuclepore の孔径を変化すると、ガス透過係数に対する上記各機構の寄与の程度が変わり、 O_2 と CO_2 の透過係数が逆転することを見いだした。

永沢ら (70~78) によると、荷電膜を通しての水透過は、膜の両側の浸透圧差に比例する。しかし、膜の両側の濃度比を一定にして濃度を変化すると、水の透過速度が極大と極小となる異常浸透が観測される。これは電解質の移動方向が水の化学ポテンシャル差によって移動する水と逆方向なので、電解質と水との相互作用により異常浸透が起こると説明した。

梶山・高柳 (75~78) は、水透過状態と同じ条件下で高分子薄膜の粘弾的性質を調べ、膜透過性と分子鎖熱運動の関係を検討した。二分子膜を形成する合成脂質あるいは低分子ネマチック液晶物質を高分子薄膜にブレンドし、分子運動性が狭い温度範囲で顕著に変化する結晶-液晶転移を利用し、気体、液体の透過性の制御が可能であることを示した。

3-15. ポリアミノ酸

生体高分子中、研究数の多いポリアミノ酸についてのみ述べる。引地らは、広幅 NMR の二次モーメントの実測値と計算値を比較し、ポリアミノ酸の分子鎖熱運動を検討した (60~65)。らせん鎖骨格原子の Debye-Waller 温度因子で説明できる (00018) 面からの X 線回折強度の温度依存性から α -らせん鎖のらせん軸方向の弾性率の温度依存性を求めた (70~78)。引地・金子ら (70~75) は側鎖緩和温度域のポリ (グルタミン酸 γ -メチル)、ポリ (グルタミン酸 γ -ベンジル) の誘電的性質、広幅 NMR の狭化あるいは X 線

回折強度は、通常の合成高分子のガラス転移温度域の挙動と類似しており、 α -らせん鎖の側鎖緩和に WLF 式が適用できることを見いだした。

植松らは、PBG の分子鎖凝集特性と粘弾性挙動との関係を検討し、135°C に側鎖末端のベンゼン環のスタッキング状態に関与する緩和挙動を見いだした。また 200°C 以上に PMG 固体中に残存するコレステリック構造に関与する緩和過程を観測している (70~78)。植松・植松 (淑) らによるポリ (グルタミン酸 γ -*n*-アルキル) のコレステリックピッチは側鎖の炭素数の 3~4 乗に比例する。また、B-point を越えた高濃度域では、側鎖長が長くなるに従って側鎖間相互作用の増加のため、ねじれ角は増大し、ピッチは減少すること、および温度の上昇に伴って側鎖熱運動が活発となり、側鎖間相互作用が減少するためピッチが増加することを見いだした (70~78)。

坂元ら (70~75) は、PMG の湿式紡糸未延伸糸 (α 型) を粘弾性結晶緩和温度でクリープさせると、剛体棒状の α -らせん鎖は側鎖マトリックス中を容易にすべり α -らせん鎖のままクリープ変形を受ける。この延伸物の弾性率は β 鎖分率 70% 延伸物の弾性率よりもはるかに高いことを示した。

飯塚ら (70~78) は、高誘電性溶媒を使った PBG 濃厚溶液を低い静電場中に静置すると α -らせん鎖はきわめてよい配向をすることを赤外二色比から確認した。低電場印加により、大きな双極子モーメントを持つ棒状の分子クラスターが形成され、その配向挙動によってレーザー光散乱図形の時間依存性を説明した。また電場内配向皮膜の表面電荷の値から分子クラスター内では PBG の頭-尾結合の棒状会合体が統計的にはほぼ等しい確率で互いに逆方向に配向凝集していると結論した。

旗野らは、ポリアミノ酸に色素が結合した場合には、生体高分子と色素の間の結合点、結合様式あるいは生体高分子の conformation に依存して、結合した色素化合物の電子遷移に対応した波長領域に CD スペクトルが観測され、ポリアミノ酸と色素化合物との間の相互作用様式について検討できる (70~75)。芳香族側鎖を有するポリアミノ酸エステルの側鎖の運動様式を CD を用いて解析し、分子運動に関して束縛の程度の異なる 4 種類の芳香族側鎖が存在することを見いだした (70~78)。

野口ら (65~70) は、*N*-カルボチオフェニルアミノ酸重合法を開発し、規則的なシーケンスを有するアミノ酸共重合物の重合に成功した。この重合法を応用して、絹フィブロインモデルのグリシンとアラニン交互共重合物を調製した。 (861 頁へ続く)

チルアセチレン (78, 81), $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ 系によるジフェニルアセチレンの重合 (78, 82) がある。アリル型モノマーとしてスルホン酸ロジウム錯体によるアリルアルコール (76, 695) や *o*-アリルフェニルアクリレート (右図) の有機アルミニウム触媒による環化重合 (76, 651) もある。

(869 頁より続く)

立花ら (65~78) は、円偏光二色比の波長依存性からポリペプチド固体膜中に存在するコレステリックのらせんピッチとらせんの回転方向を検討した。PMG 固体膜中ではコレステリックピッチに相当する波長域に CD に対応した光の吸収ピークが観測される。PMDG は左円偏光を選択的に反射し、反射バンドの短波長側で負の光軸回転をするので PMDG 固体膜にはねじれ軸が左回りのコレステリック相が形成されると結論した。

河合・甲本ら (70~78) は、アミノ酸 NCA の不均一重合過程で起こる結晶化挙動を X 線、電頭、IR で検討した。結晶核は重合度 3~4 の逆平行 β 鎖からなり、 β 鎖末端から互いに逆方向に α 鎖が付加重合し、伸び切り鎖結晶の生成することを示した。

宮沢・増田ら (60~65) は、 $-\text{CONH}-$ によるアミド A, B と I~VII 赤外特性吸収バンドの帰属を、分子基準振動に基づく理論計算値と低分子モデル化合物、*N*-メチルアセトアミドの実測スペクトルとの比較から明らかにした。二次構造とアミド特性吸収バンドの波数関係を検討し、アミノ酸結合の分子構造解析を行なった。また、異なる分子鎖に属する $-\text{CONH}-$ グループ間の振動相互作用によるアミド I, II 特性バンドのスプリッティングからアミノ酸分子の立体構造を検討した。

島内らは、ポリ(α -アミノ酸)の α -らせんに特徴的な IR 特性吸収帯の帰属を行なった。ポリ(L-アラニン)の場合、 $100\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の波長域に α -らせんコア全体の変形に関与した 5 種の骨格振動を観測するとともに、 α -らせん鎖のらせん鎖方向のヤング率を $2.31\times 10^{11}\text{ dyn/cm}^2$ であると評価した。

中島ら (70~75) は PMG のギ酸溶液から調製した固体膜の二次構造が β 構造であることを見だし、 β

8-4. 重縮合

活性化 β -アラニンの縮合 (78, 15) やチオラクタムとジアミンの縮合 (78, 7), さらに界面縮合にクラウンエーテルの第四級アンモニウム塩を相間移動触媒として利用する研究 (78, 23) がある。

その他、プラズマ重合 (78, 165) や超音波によるラジカル重合 (78, 155) などもあった。

構造の発生機構ならびに膜中の β 鎖の配列様式を考察した。

梶山ら (75~78) の業績は 1978 年度の学会賞受賞論文 (高分子, 27 巻 7 月号) があるので省略する。

榊原ら (72) によって合成されたコラーゲンのモデル化合物である (Pro-Pro-Gly)₁₀ は繊維状タンパク質としては初めて X 線解析可能な大きさの単結晶となった。この物質の構造解析は奥山ら (72~) により行なわれ、従来提案されてきたコラーゲンの分子構造とは異なる 7/1 らせんであることがわかった。彼らはこの結果を基に新しいコラーゲンの構造モデルを提案している (77)。

3-16. 界面化学 (接着)

畑らは、高分子メルトの表面張力と固体との界面張力の関係式を求め (68, 72), 高分子固体の表面張力の評価式を導いた (72)。また界面張力の極小条件が接着の最適条件であることを明らかにした (71, 72)。中尾ら (70) は高分子粘弾性、分子量、分子量分布、結晶性などと接着強度の関係を広範に検討した。水町 浩はフィルムはく離強度は高分子の粘弾性状態で定まり、化学親和力の影響は二次的であることを示した (76)。松本らは、 α -フェライトのような粉体粒子と高分子との相互作用に粉体粒子表面の吸着水が重要な役割を果たすことを明らかにした (65~67)。また水/高分子溶液界面における高分子の吸着現象を界面張力の変化から検討した (74)。

以上を総括して将来への展望をすべきところであるが、不確実性の時代と呼ばれる現時点では主観的な予測は危険であり、読者各位に材料を提供するにとどめさせていただきたい。

最後に、多忙の間、アンケートにお答えいただいた方々のご厚情にお礼を申し上げる。