(色材, 58 [5] 284-292. 1985)

共重合による新しい高分子の合成

小林 英 一*

1. はじめに

機能性高分子材料の開発が注目されるようになってから、かなりの年月が経過した。この間に実用化の領域に達した研究もあるが、いまだに基礎研究の域を出ないものも多くある。複合材料、各種センサーや生体関連材料などの中には実用化が先行しているケースもある程度は見られるが、導電性材料、光エネルギー変換素子や分離膜などでは基礎研究の段階での未解決問題が多く残っている。このあたりで、高分子から新しい機能を引き出すためには合成の立場に立って問題点を十分に検討する必要があると思われる。

高分子合成の立場から機能材料の開発を試みるときにまず問題となるのは、高分子は分子量、分子量分布、立体構造、幾何構造や構造単位などのどれが変化しても、高分子の分子集合体の性質や機能が変化することである。場合によっては、連鎖分布と呼ばれる構造単位の並ぶ順序がランダムであるか、規則的であるかどうかといった事が重要となる。つまり、上述の各要素をどこまで制御できるかによって、生成した高分子の性質と機能が変化する。もっとも、高分子の加工法によって、高分子の分子配列をコントロールし、きわめて大きなヤング率を有するポリエチレン繊維を作ることなども可能であり、加工法もきわめて重要である。現段階の合成技術では、上述の要素の2個を制御することは可能となって来たが、要素を3個以上制御することはきわめて困難である。従って、現段階では高分子の極限の性質や機能のごく一部を利用していることになる。

この総説では筆者らがこれまでに試みた高分子合成の

うちで、共重合に関するものを中心に述べる。共重合を簡単に説明するならば、単量体 M_1 と M_2 をどんな順序に並べるかが重合反応のポイントとなる。たとえば、 $(-M_1-M_2-)_n$ 型の共重合体は交互共重合体であり、新しい重合触媒の開発によって多くの単量体の組合せで可能となった¹⁾。交互共重合体では官能基が規則的に分布しているので、これまでになく新しい機能が発現する可能性がある。つまり、分子構造のデザインに焦点をおき、次の a)~c) の項目に分けて述べる。

- a) 水溶性及び親水性キレート高分子の合成とキレート形成能
- b) 電解質膜の合成と溶質の特異な透過挙動
- c) 新しい導電性高分子の合成と導電性薄膜

2. 水溶性及び親水性キレート高分子

キレート高分子は従来固体の樹脂状物として用いられてきた。樹脂状物はカラムに充填して用いることができる利点があるが、他方、ごく微量の金属イオンを完全に捕集することは困難であり、また、特定の金属イオンのみを捕集することも困難である。そこで、従来ほとんど注目されていなかった水溶性キレート高分子を合成し、高いキレート形成能と選択的キレート形成能がどこまで発現できるかを検討した。カルボキシル基を有する高分

〔氏名〕 こばやし えいいち

〔現職〕 東京理科大学理工学部教授
 〔趣味〕 釣、旅行、絵画・音楽鑑賞
 〔経歴〕 S.39 京大院工修
 S.42 京大化研助手、京大工合成化学科助手
 S.51 東理大にうつり、S.57 より現職。トリオキサンの触媒固相重合の研究で工博を

授与された(京大工、岡村研究室)。京大助手時代は交互共重合反応や合成乾性油などの共重合反応の研究に従事し、現在は機能性高分子の合成と触媒の研究を行っている。

昭和 59.10.23 受理

Syntheses of Novel Polymers by Copolymerization

Eiichi KOBAYASHI

* 東京理科大学理工学部工業化学科
 千葉県野田市山崎 2641 (〒278)

子 (a)~(d) の構造単位を上を示す。

カルボキシル基は金属イオンとキレート形成能を有するが、たとえば Cu^{2+} との錯体形成能はポリアクリル酸 > コハク酸 > 酢酸の順となり、高分子になるほど静電的に金属カチオンとキレートを形成しやすくなる。キレート形成基に隣接する基が金属カオチンに配位し、キレートの安定度を増加させる効果もある。キレート形成基は (a) と (b) ではカルボキシル基であり、(c) と (d) ではそれぞれリン酸エステル基とオキシ基である。(a) はポリアクリル酸²⁾やポリメタクリル酸²⁾よりもキレート形成能が大であり、また、これらの高分子はゲル化したポリメタクリル酸³⁾よりもキレート形成能が大である。もっとも、ポリ-4-ビニルピリジンのようにキレートの安定度定数が小さい (10^2) 場合には、1,4-ジプロモブタンでごく軽度架橋させた方がキレートの安定度定数もやや大 (10^3) となる⁹⁾ようである。

キレート形成基の隣接基としてアミノ基を導入した高分子が (b) である。(b) は β -アミノ酸型の構造を有

している。この高分子は無水マレイン酸と N-ビニルコハク酸イミドの交互共重合体を塩酸で加水分解すると得られる。この共重合体は、酸、アルカリ水溶液や含水 DMSO などによく溶け、両性電解質の性質を示す。平衡透析法で求めたキレート形成の平衡定数は $10^4 \sim 10^5$ 程度であり、低分子 β -アミノ酸の場合とほぼ同じ値となった。 β -アミノ酸ではキレート構造が 6 員環となり、 α -アミノ酸ではそれらが 5 員環となり 2 桁程度大きいキレート形成能を示す。従って、キレート高分子としてはアジリジン誘導体の開環重合で得られるポリ- α -アミノ酸型高分子の方が良いといえる。もっとも、水処理用の添加剤などではキレート形成能が中程度のものが良いと思われるので、分子量があまり高くない β -アミノ酸型ポリマーの方が適当であろう。

(c) は分析化学で用いるキレート試薬を高分子に組込んだものである。単量体の合成は p-ビニルフェノールを原料とし、次のルートで合成できる。この単量体と無水マレイン酸の交互共重合体を水酸化ナトリウム水溶

液で加水分解すると (c) が合成できる。表-1 で POH-Manh の記号で示した高分子が (c) の構造を有している。POCl の単独重合体の加水分解物が POH であり、PSH は $-\text{O}-\text{P}=\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 基を有している。種々の金属カチオンとこれらの高分子とのキレート形成の平衡定数を表-1 に示す。PSH は UO_2^{2+} や Fe^{3+} とキレート

を作りやすいことがわかる。これらの平衡定数は低分子の分析試薬とほぼ似た値であり、高分子キレート剤でも十分に大きな平衡定数を有するものを水溶性高分子にすることによって合成できることがわかる。これらの水溶性高分子は金属イオンとキレートを形成する過程で、高分子の分子間でキレート架橋を形成し、水に不溶性とな

Table 1. Equilibrium constant of metal ion with diester of phosphoric-acid polymer at 20°C^{a)}

Metal ion	pH	Supporting electrolyte	Equilibrium constant, K^a /mol ⁻¹			
			POH	PSH	POH-Manh	PSH-Manh
Hg ²⁺	4	1 M KCl	5×10^5	7×10^6	4×10^5	2×10^6
	7		5×10^5	2×10^6	3×10^5	
	9		6×10^5	3×10^6	4×10^5	
UO ₂ ⁺	3	1 M NaNO ₃	5×10^7	2×10^8	6×10^6	3×10^6
	5.5		8×10^7	3×10^8	7×10^6	
Cu ²⁺	4	1 M KCl	7×10^5	4×10^4	5×10^5	4×10^5
Fe ³⁺	3	1 M KCl	8×10^8	3×10^8		2×10^8
Ca ²⁺	4	1 M KCl	2×10^5	3×10^4		
	9		1×10^5	1×10^4		

a) The equilibrium constants K were calculated as the number of monomeric units which can be complexed with one metal ion is approximately 2 for polymer. The polymer and metal concentration were 3×10^{-3} and $(3-8) \times 10^{-3}$ mol⁻¹, respectively.

り次第に沈殿を形成する。

種々の金属カオチンを混合した系にこれらの高分子の水溶液を加えると、表-2 に示す結果が得られた。distribution ratio はキレートを形成した金属カチオンの比率を示している。興味あることに、PSH-Manh と PSH の系では Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺ が共存した水溶液から選択的に Hg²⁺ とキレートを形成する。PSH-Manh では捕集した金属カチオンの約 85% が Hg²⁺ である。PSH ではその値が約 56% である。しかし、キレート形成の平衡定数は 10² 程度に低下した。従って、このような水溶性キレート高分子では錯生成と錯解離の速度定数が異常に大きく変化しているようである。つまり、キレート化した金属と水溶液中の金属イオンとの交換速度がきわめて大であると推定できるが、この考えを実験的に証明するのは今後の課題である。

(d) も分析化学で用いるオキシニ基を高分子に組込んだものである。ビニルオキシニと無水マレイン酸との共重合では分子量の大きい高分子が合成できなかったの、メタクリル酸メチルとの共重合を行い、共重合体のヨウ化水素酸による加水分解でオキシニ基とカルボキシル基を有する高分子を合成した。この VOX-MA 共重合体は水で膨潤する。比較のためビニルオキシニとスチレンの共重合体 VOX-St も合成し、疎水基があるとキレート形成能にどのような影響があるかを検討した。Cu²⁺ との錯安定度定数は次のようである。

VOX-MA 14.7 Oxine 12.9 VOX-St 12.0⁵⁾

これらより、親水性キレート高分子は疎水性キレート高分子より 10²~10³ 桁大きい、錯形成能を有することがわ

かる。しかも、VOX-MA は Oxine より高い錯形成能を有している。上述の例にみられるように、新しい観点に立って高いキレート形成能を有する高分子の合成が可能である。通常キレート樹脂は再生利用の点からは有利であるが、放射性イオン等をできるだけ完全に除去するような場合には、水溶性又は親水性キレート高分子を用いるのがより好都合と思われる。

3. 電 解 質 膜

膜としてはセルロース系が多く用いられており、膜表面の緻密層をどのようにして薄く作成するか、あるいは一定の孔径を有する多孔膜をどのようにして作るかといった工学技術がきわめて重要である。合成高分子膜では主として疎水性高分子、ブロックあるいはグラフト高分子やポリマーコンプレックスが使用されているが、膜強度や孔径の制御などが重視されている。一般に荷電膜は強度が低く、物質分離に関しては取り立てて問題となるような特徴が無いと考えられていた。もっとも、水酸化ナトリウムの電解製造法の膜はスルホン酸基やカルボキシル基などの解離基を有している。

前述の (b) は両性電解質高分子であり、水溶性であるが、含水 DMSO (30 : 70) 溶液からある程度の強度を有する膜が製膜できる。荷電膜の性質を種々検討してみると、非荷電膜ではみとめられない色々な特徴があることが明らかとなってきた。次の分子構造を有する膜についてどのような興味ある特徴があるかを述べてみる。透析に用いた溶質はアルカリ金属塩と低分子有機化合物である。

Polyampholyte

Poly MA-VA^{10,12)} PolyVPd¹³⁾

Cationic polyelectrolyte

QPolyVPy¹³⁾

Anionic polyelectrolyte

Poly AA¹⁸⁾Chitosan¹⁸⁾ **Table 2.** Distribution ratios of metal ions between an aqueous solution and polymer at 20°C⁴⁾.

M ⁺	Distribution ratios of metal ions, D					
	PSH-Manh			PSH		
	pH 3	pH 5	pH 3	pH 3	pH 3	pH 3
Ca ²⁺	1.1	0	0.8	0	5.0	5.8
Co ²⁺	0.9	0.3	0.5	0	5.2	4.3
Cu ²⁺	10.7	6.1	1.6	0	6.5	3.7
Fe ³⁺	0.3	0	2.9	4.0	—	3.5
UO ₂ ²⁺	6.0	2.0		3.4	2.0	
Hg ²⁺			33.0			22.0

a) Values were determined by dialysis method for 25 ml of 1 M KCl solution containing about $(1-5) \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1}$ of total metals. Polymer concentration was $3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ determined by titration. The amount of metals bounded with polymer was determined by atomic absorption method except UO₂²⁺ measured by colorimetry.

3.1 荷電膜によるアルカリ金属塩の透析

両性電解質膜 poly MA-VA を用い円筒型透析セルを

使用し、0.5 mol/l 濃度のアルカリ金属塩の水溶液を透析すると、アルカリ金属イオンの膜透過性は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となる¹⁰⁾。各イオンの水中でのイオン半径は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順であり、イオンの移動度は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ であり¹¹⁾、 K^+ が水中での拡散係数が最も大である。多孔性ポリプロピレン膜で同様な透析実験を行うと、イオンの膜透過性は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順となり¹²⁾、両性電解質膜中ではアルカリイオンの透過性が異常な傾向を示していることがわかる。

poly MA-VA と構造が類似している両性電解質膜 Poly VPd はポリビニルピロリドンの部分加水分解物であり、diphenylmethane-4,4'-diisocyanate を架橋剤として用い製膜した。図-1 に透析結果の一部を示す。PVPd はポリビニルピロリドンで非荷電膜である。この場合はアルカリイオンの膜透過性は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順であるが、加水分解率が進むと (43%, hydrolyzed を参照), アルカリイオンの膜透過性は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となり、その序列が逆転した¹³⁾。図-1 の4本の曲線の傾向から、荷電膜ではアルカリイオンの膜透過性が低くなること及び K^+ の膜透過性がきわめて低くなることが推定できる。従って、両性電解質膜ではアルカリイオンの膜

Fig. 1. Relation between ionic radius of cation and permeability constant by PVPd membrane and PVPd-hydrolyzed membranes.
Poly-N-vinylpyrrolidone: $[\bar{M}_n]=100,000$
Thickness of membrane: 0.2~0.5 mm
Permeable area: 1.77 cm²
Initial salt concentration: 0.5 mol/l
The value in parenthesis is the water content of membrane.

透過性は Li^+ が最も大であり、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順になるといえる。このような傾向は両性電解質膜に固有な現象かどうかを知るためカオチン型荷電膜を合成し検討を行った。

Q Poly VPy 膜の場合も、図-2 に示すようにアルカリイオンの膜透過性は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となり、膜の4級化率が増加するとこの傾向はより顕著となった¹³⁾。従って、Li の膜透過性が最も大となる傾向は荷電膜に共通する特徴と考えられる。その後、アニオン型荷電膜 Poly AA で同様な傾向がみとめられるのが確認された¹⁴⁾。

これらとは別の研究によると、 Li^+ は膜から脱着しやすく、また膜内の拡散係数も Na^+ や K^+ より大である¹⁵⁾。

以上の結果は、アルカリイオンが荷電膜を透過するとき、アルカリイオンの水和状態が大きく変化し、たとえば脱水和に近い状態で膜内を拡散していると仮定すれば説明が可能である。膜の荷電性基は bound water と呼ばれる水で水和状態にあると考えられる。bound water は通常の free water と性質がかなり異なっている。このような膜の中に水和水を持ったアルカリイオンが進入すると、その水和水が膜の荷電性基によって取られるの

Fig. 2. Relation between ionic radius of cation and permeability constant by PVPy membrane at 25°C.

Poly-4-vinylpyridine: $[\bar{M}_n]=11,000$
Thickness of membrane: 0.1 mm
Permeable area: 1.77 cm²
Initial salt concentration: 0.5 mol/l

meq/g means ion exchange capacity of membrane. The value in parenthesis is the water content of membrane.

Table 3. D value of alkali metal salt having SCN^- at 25°C¹⁵⁾

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

Quaternarized poly-4-vinylpyridine membrane.
1,4-dibromobutane/PVPy=1/30 mol ratio.
Thickness of membrane=0.22~0.30 mm.
Permeable area=1.77 cm².
Salt concentration=0.5 mol/l.

であろう。チオシア酸イオン SCN^- は bound water を破壊する代表的なイオンとして知られている¹⁶⁾。そこで、アルカリイオンのチオシア酸塩の膜透過性を Q Poly VPy 膜を用いて検討した。表-3 に実験結果を示す¹⁷⁾。表-3 より、アルカリイオンの膜透過性は $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ の順であることがわかる。この順序は図-1 の曲線 PVPd の傾向と一致し、非荷電膜中の水和状態でのアルカリイオンの透過の序列と同じである。

3.2 有機低分子化合物の透析

両性電解質膜 Poly MA-VA 膜による有機低分子化合物の比透過度 D/Durea と溶質の溶解度パラメーター δ

Fig. 3. Relation between δ and D/D_{urea} by poly (MA-VA) membrane at 25°C.

1: Acetic acid, 2: Propionic acid, 3: n-Butyric acid, 4: i-Butyric acid, 5: n-Valeric acid, 6: Pivalic acid, 7: 2-Ethyl-n-butyric acid, 8: Benzoic acid, 9: 3-Phenyl-propionic acid, 10: 2-Phenyl-n-butyric acid, 11: Glycine, 12: DL- α -Alanine, 13: DL-Valine, 14: DL-Leucine, 15: DL-Phenylalanine, 16: Urea, 17: Creatinine, 18: Uric acid, 19: Dextrose, 20: Saccharose.

との関係を図-3 に示す。 D/D_{urea} と溶質の分子量との関係も求めたが、溶質の分子量が増加すると D/D_{urea} の値は減少する傾向を示した¹²⁾。しかし、クレアチニンや尿酸は分子量に比較してかなり大きな D/D_{urea} の値を示し、溶質と膜との特異な相互作用があるのがわかった。溶質のパラメーターとしては修正 Small 数 $\Sigma\delta^*$, Taft 値 σ^* , PKa や δ を用いてみたが、種々の溶質に共通して比較的適応性のよいのが δ であった。図-3 の縦の実線、破線、点線はそれぞれ Poly MA-VA, cellulose acetate, porous polypropylene 膜の構造単位の δ 値を示し、実験点 1~20 は poly MA-VA についてのデータで他の膜についての実験点は省略してある¹⁸⁾。また、実験点 11~15 はアミノ酸のデータであり、実線で示した拋物線の下側に位置している。これは、アミノ酸が双極イオン状態を取るので、膜透過性が低くなるためと考えられる。

この図より、膜の δ 値に近い δ 値を有する溶質の膜透過性が大となると推定できる。この傾向は溶質の膜透過係数を D とすると式 (1) で示すことができる。

Fig. 4. Relation between δ and D/D_{urea} by the Chitosan membrane at 25°C.

1: Glycine, 2: DL- α -Alanine, 3: DL-Valine, 4: DL-Leucine, 5: Glutamic acid, 6: Urea, 7: Creatinine, 8: Uric acid, 9: Xylose, 10: Dextrose, 11: Galactose, 12: Saccharose, 13: Cellobiose, 14: Propionylglycine, 15: Glycylglycine, 16: Dextrose-pentaacetate, 17: N-Acetylglucosamine, 18: Cytidine 19: Urazole.

$$\ln D = -K\delta^2 \quad K: \text{定数} \quad (1)$$

$$\text{よって,} \quad D = e^{-K\delta^2} \quad (2)$$

A, B を溶質, M を膜とすると、式 (3) と (4) となる。

$$D_A = e^{-K(\delta_M - \delta_A)^2} \quad (3)$$

$$D_B = e^{-K(\delta_M - \delta_B)^2} \quad (4)$$

従って、式 (5) が得られる。

$$D_A/D_B = \exp\{2K\delta_M(\delta_A - \delta_B) - K(\delta_A^2 - \delta_B^2)\} \quad (5)$$

式 (5) から、 D_A/D_B は δ_A , δ_B , δ_M に依存することがわかる。よって、透析液の pH が変化すると、少なくとも δ_M が変化し、 D_A/D_B も変化すると考えられるが、この考えを支持する実験データが得られている。

いろいろな膜で式 (5) の関係が成立するならば、 δ_M の大きな膜を用いるとブドウ糖やしょ糖などの膜透過係数も増加すると予想される。そこで、 δ_M の大きな膜としてキトサンを用いてみた。図-4 にデータを示す¹⁸⁾。図-4 より、ブドウ糖 (No. 10) やしょ糖 (No. 12) の膜透過係数が可成り大となることがわかる。また、ブドウ糖のペンタアセテート (No. 16) の分子量はブドウ糖の約 2 倍であるが、両者の膜透過係数はほぼ同じとなった。グリシルグリシン (No. 15) はグリシン (No. 1) の約 2 倍の分子量であるが、膜透過係数はやや低下する程度である。

上述の例は、膜をデザインするとき式 (5) の関係を十分に考慮する必要があることを示唆している。人工透

析用に多孔性膜が開発されているが、除去しようとしている溶質の δ 値に注目した膜の開発が今後の大きな課題であろう。アルカリ塩の膜透過挙動も医用材料開発や細胞膜モデルの参考となるが、工学的立場からみると RO 膜として再検討する必要がある。事実、Q Poly VPy 膜では塩の初期排除率が 98% 程度の膜が得られるので、排除率の経時変化を防止する方法を考案する所がポイントである。

4. 新しい導電性高分子の合成

白川らにより¹⁹⁾、薄膜状ポリアセチレンが合成され導電性高分子の研究が大きく進展した。しかし、ポリアセチレンは加工性が低く空気中での安定性も悪いので、ポリエチレン²⁰⁾やポリブタジエン²¹⁾の存在下でアセチレノ

p-ベンゼンジチオールはスルファニル酸またはp-ジエチルチオベンゼンから合成し、p-ジエチルベンゼンはp-ジビニルベンゼンから合成した。トルエン溶媒を用

Fig. 5. Relation between I_2 concentration and conductivity of doped polymer at 20°C. Polymerization condition: Molar ratio of BDT and DEB in feed; $\bullet$ 1:1, $\circ$ 2:3, $\bullet$ 3:2. Polym. temp. and time; -20°C under UV irradiation for 10 hr.

ンを重合し、上述の欠点を改良する試みもある。また、ポリ-p-フェニレンビニレン合成の可溶性中間体ポリ-p-フェニレンエチレンスルホニウム塩を膜とし、延伸後に熱分解を行い導電性薄膜とする方法も開発されてきた²²⁾。筆者らも、電子供与性アセチレンであるフェニルアセチレンと電子受容性アセチレンであるシアノアセチレンやメチルプロピオレートの交互共重合体を合成したが、分子量が低く、 λ_{max} も 370 nm (I_2 dope) で共役系が短いものであった²³⁾。

その後、 $\text{C}\equiv\text{CH}_2$ や $-\text{C}\equiv\text{C}$ 基に $-\text{SH}$ が anti-Markownikoff 型に付加する点に着目し、重付加反応で導電性高分子の新しい合成を試みた。反応は下記のような²⁴⁾。

$$\bar{M}_n = 7,500$$

いた溶液重合では、重合はすみやかに進行し白色の高分子が沈殿した。この高分子は空気と接触するとすみやかに黄色になる。トルエン可溶部は 15~50%，不溶部は 45~75% であり、 $\bar{M}_n$ はそれぞれ 3,000 と 7,500 程度である。溶液重合で得た粉末状高分子を成型し、 I_2 を dope すると約 10^{-2} s/cm の導電率である。図-5 に I_2 濃度と導電率を示す。

図-5 の白丸はアセチレン系モノマーを過剰に用いて重合した試料であり、他の系列の試料より 1~2 桁高い導電率を示す。白丸の試料は IR 分析によると末端にエチニル基を有しており、この末端基が導電率を高くしている可能性がある。

導電率の温度依存性を図-6 に示す。導電率は温度の上昇につれて増加するが、測定温度を再び低下させると元の値にもどる。しかし、測定温度が 90°C 以上になると I_2 の脱 dope が起こり、導電率が低下する。この高分子は熱分解温度が約 540°C で可成りの耐熱性がある。

この導電性高分子も熱可塑性が無く、通常の有機溶媒には溶解性が低いのが欠点である。興味あることは両モノマー (DEB と BDT) の混合物を 60°C 程で減圧にすると容易に昇華し、薄い蒸着膜が得られる。この薄膜に紫外線を照射すると固相重合が直ちに起こり、結晶性の薄膜となり、 I_2 を dope すると導電性薄膜が得られる。モノマー、混合モノマーの蒸着膜、蒸着膜の固相重合物及び溶液重合物の X 線回折図を図-7 に示す。モノマー

Fig. 6. Relation between temperature and conductivity of doped polymer under N_2 . I_2 concentration (I_2 mol/unit)
 ● 0.25, ○ 0.30, ● 0.32

Fig. 7. X-ray diffraction diagram.

a : DEB, b : BDT, c : Monomer mixture,
 d : Copolymer polymerized in solid state,
 e : Copolymer polymerized in toluene solution

蒸着膜とそれぞれのモノマーの回折図はかなり異なっているが、モノマー蒸着膜と固相重合物の回折図はよく似ている。生成した高分子は DEB と BDT の交互共重合体であるので、モノマーの蒸着膜ができる時に両モノマーは規則的に配列していると考えられる。溶液重合物は固相重合物と比較し結晶性は可成り低下している。もっ

とも、固相重合物を I_2 で dope すると結晶性は次第に低下し、導電路が結晶領域にあるのか非晶領域にあるのかを検討する材料として使える可能性がある。なお、ガラス板上などで固相重合を行うと、生成した高分子を剝離することはきわめて困難である。上述の蒸着薄膜の固相重合法は表面処理の新しい方法として今後の発展が期待される。

5. ま と め

共重合反応を用い新しい機能性高分子材料開発の基礎研究のいくつかの例を示したが、表面または界面の立場から見ると、膜中の分子の透過挙動や新しい方法で導電性表面を造ることなども広い意味で色材とは無関係ではないと思われる。しかし、紙面の都合で筆者らの研究概要の紹介が中心となり、筆者以外の研究成果との十分な対比が欠落しているがおゆるしいいただきたい。

文 献

- 1) J. Furukawa, E. Kobayashi : *Rubber Chem. Tech.*, **51**, 600 (1978)
- 2) J. Furukawa, R. C. Gupta, E. Kobayashi : *J. Polymer Sci., Polymer Lett.*, **13**, 161 (1975)
- 3) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Doi : *J. Polymer Sci. Polymer Chem.*, **17**, 255 (1979)
- 4) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui : *Polymer J.*, **12**, 293 (1980)
- 5) 小林, 古川, 高橋 : *Polymer Preprints, Japan*, **31**, 471 (1982)
- 6) J. V. McLaren, J. D. Watt, A. Gilbert : *J. Polymer Sci., C*, No.16, 1903 (1967)
- 7) M. Mandel, J. C. Leyte : *J. Polymer Sci., A*, **2**, 2883 (1964)
- 8) R. C. Gustafson, J. A. Lirio : *J. Phys. Chem.*, **69**, 2849 (1965)
- 9) H. Nishide, E. Tsuchida : *Makromol. Chem.*, **177**, 2295 (1976)
- 10) 小林, 古川, 高村, 藤松 : *Polymer Preprints, Japan*, **29**, 1497 (1980)
- 11) J. Kielland : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1676 (1937)
- 12) 小林, 古川, 高村 : *Polymer Preprints, Japan*, **30**, 369 (1981)
- 13) 小林, 遠藤, 林, 高村, 古川 : *ibid.*, **31**, 2649 (1982)
- 14) 小林, 高村, 古川 : 繊維学会講演要旨集, p.212 ~214, 3H18 (1984)
- 15) 小林, 高村, 古川 : *Polymer Preprints, Japan*, **33**, 418, 2P3-Ic (1984)
- 16) E. R. Nightingals, Jr., et al. : *J. Phys. Chem.*, **63**, 1777 (1959)
- 17) 小林, 高村, 古川 : 化繊講演集, **41**, 21 (1984)

- 18) 小林, 高村, 古川: *Polymer Preprints, Japan*, 32, S2M11 (1983)
 19) H. Schirakawa: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 578
 20) M. E. Galvin, G. E. Wnek: *Polymer*, 23, 795 (1982)
 21) M. F. Rubner, S. K. Tripathy, J. Georger, Jr., P. Cholewa: *Macromol.*, 16, 870 (1983)
 22) 大西, 村瀬, 弘岡: *Polymer Preprints, Japan*, 33, 2511 (1984)
 23) J. Furukawa, E. Kobayashi, T. Wakui: *Polymer J.*, 12, 17 (1980)
 24) 小林, 大橋, 古川: *Polymer Preprints, Japan*, 33, 461, 2507 (1984)

協賛関係

第9回 DECHEMA 方式腐食防食実験講習会 “実験による腐食防食の基礎技術の習得”

主 催 日本材料学会
 協 賛 色材協会, 他

日 時 昭和60年7月15日(月)~19日(金)
 会 場 近畿地方発明センター(京都市左京区吉田河原町14)
 講 師 駒井謙治郎(京都大学), 他2名
 講義内容 金属組織とフラクトグラフィ, 他
 実験課題 点滴反応による金属材料の迅速確認, 他26課

題 実習は2名1チームとし, 1日2課題, 5日で9課題を選択のこと。

参加定員 40名(定員になり次第締切り)

参加費 テキスト持参90,000円, テキストを必要とする方100,000円

持参品 実験衣, 計算尺, 電卓, 定規, 筆記具, 等
 申込締切 6月29日(土)

問い合わせ先 606 京都市左京区吉田泉殿町 1-101 日本材料学会 DECHEMA 講習会係 (TEL. 075 (761) 5321)

界面化学部会(東京)第32回夏のゼミナール —基礎界面化学トピックス8題—

主 催 日本油化学協会界面化学部会(東京)
 協 賛 色材協会, 他

日 時 昭和60年8月17日(土)~19日(月)
 会 場 財団法人キープ協会・清泉寮ライブラリー
 (山梨県北巨摩郡高根町清里 3545 TEL. 05514-8-2111)
 講 演 潤滑における固体表面の反応(東京理科大)
 玉井康勝, 他7講

参加費 正会員及び協賛学協会会員33,000円, 学生会員20,000円, 非会員48,000円

募集人員 50名

申込締切日 7月31日(水)

申込方法 「界面化学部会(東京)夏のゼミナール」と題記し, 氏名(ふりがな), 年齢, 勤務先(所在地, 〒, 電話), 所属学協会名, 会員番号, 送金方法, 送金日を記して下記へお申し込み下さい。

申 込 先 103 中央区日本橋 3-13-11 油脂工業会館内
 日本油化学協会 TEL. 03-271-7463~4

1985年度高分子の崩壊と安定化研究討論会 —研究発表募集—

主 催 高分子学会 高分子の崩壊と安定化研究会
 協 賛 色材協会, 他

日 時 昭和60年11月28日(木)・29日(金)
 会 場 家の光会館(新宿区市谷船河原町 11 TEL. 03 (260) 3198)

内 容 A) 高分子の崩壊および崩壊生成物利用, B) 高分子の燃焼および分解, C) 崩壊性高分子の利用, D) 高分子廃棄物の処理および有効利用, E) 劣化

防止と安定化, F) その他

講演申込締切 7月20日(土)必着 題目, 内容(A~F), 要旨(400字), 時間(討論含め30分以内), 氏名, 勤務先, 連絡先を明記のうえ申し込み下さい。(既発表可)

要旨原稿締切 10月25日(指定用紙2枚に, 目的, 方法, 結果の順にまとめる)

連絡先 104 中央区銀座 5-12-8 高分子学会 高分子の崩壊と安定化研究会係 石原恵子 TEL. 03 (543) 7857