

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 14 集

昭和 32 年 9 月

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 14 集

昭 和 32 年 9 月

日本化学繊維研究所

第 14 回 講 演 集

日時 昭和31年10月 5 日

場所 綿業クラブ (大阪市東区備後町三丁目)

目 次

開 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事長	瀧 川 幸 辰	
吸湿ポリビニルアルコール皮膜の電気抵抗と粘弾性的挙動	化学研究所	廉 岡 成 根	} ... 1
繊維素皮膜の光粘弾性	繊維化学教室	岡 田 紀 夫	
		近 土 隆	} ... 15
		内 海 生	
		木 下 暢	
		小 池 英 雄	
ポリビニルアルコールの化学構造と膨潤性	繊維化学教室	岡 村 誠 三	} ... 23
		本 山 卓 彦	
ポリビニルアルコールの過沃素酸による分裂物の性質	繊維化学教室	桜 田 一 郎	} ... 37
		高 橋 儀 作	
繊維の動摩擦係数に関する研究	化学研究所	辻 和 一 郎	} ... 53
		今 井 政 三	
ビスコース繊維の光崩壊	化学研究所	鯨 井 忠 五	... 65
化学処理木綿の微細構造	化学研究所	平 林 清	... 81
放射線による重合反応の研究	繊維化学教室	岡 村 誠 三	} ...103
		稻 垣 良 寛	
		大 石 季	
		福 井 謙 一	
新しい有機反応理論およびその重合反応への応用	燃料化学教室		...111
(原稿未受理)			
高分子濃厚溶液の流動複屈折	化学研究所	稻 垣 博	
人造繊維のミセルとミセルストリングについて	化学研究所	小 林 恵之助	} ...
		中 村 明	
閉 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事	伊 藤 万 助	

吸湿 ポリビニルアルコール皮膜の 電気抵抗と粘弾性的挙動

化学研究所 廉 成 根
岡 田 紀 夫

要 旨

(1) 種々の吸湿度のポリビニルアルコール (PVA) 皮膜について、その体積固有抵抗と動的粘弾性を測定し、含水率10%前後において、いわゆる結合水と自由水の転移領域が存在することを明らかにした。

(2) 吸湿 PVA 皮膜の動的粘弾性は、結晶化度にあまり影響されず、主として、含水率によって規定されと考えられる。また、動的粘弾性の吸湿依存性は温度依存性に類似し、温度依存性よりも影響が著しい。

1. 緒 言

PVA は側鎖に多数の $-OH$ 基をもち、顕著な親水性を示す水溶性高分子であり、このものと水との相互作用は極めて興味をもたれる。

PVA の吸湿性そのものについては、関、矢野氏¹⁾の広汎な研究があり、吸湿量と物理的性質の関係について2, 3の研究²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾がある。

本実験では、物理的性質として直流電気抵抗と動的粘弾性をとりあげ、完全に鹼化した分別 PVA 皮膜についてこれらの性質と吸湿量との関係を明らかにした。吸湿した高分子の含む吸着水は大別として、第一層吸着分子としての結合水と、それ以外の束縛の緩い自由水があることはよく知られている。本実験の結果より結合水は10%前後であると推察される。なお、熱処理 PVA 皮膜の吸湿による含水率は、同一相対湿度において、無熱処理 PVA 皮膜に比べより小さく、その差は、相対湿度が高くなるにつれて大きくなる。この原因は結晶化度の上昇にあると考えられる。吸湿による同一含水率を有する熱処理 PVA 皮膜と無熱処理 PVA 皮膜の動的粘弾性の挙動が、同一曲線で表わしうる事実から、ここに採用された測定条件下

においては動的粘弾性には、結晶化度とはほとんど無関係に、水の可塑剤としての影響が圧倒的に寄与していると考えられる。

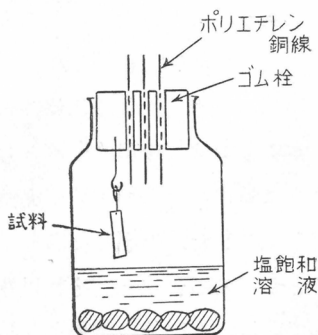
2. 実験方法およびその結果

(1) 試料 試料は市販の PVA で、重合度1560のものをを用い、さらにその重合度分布を狭くする目的で7個に分別し、 $\bar{P}=1720$ の区分を取り、残存酢酸基による影響を除くために、二次鹼化を行った完全鹼化 PVA である。皮膜の調製は水銀に浮べたガラス板に約10%の PVA 水溶液を流延し、 CaCl_2 デシケーター中で室温で乾燥したものであり、厚さは、それぞれ0.0078, 0.0086 cm の二種である。風乾後、60°C, 10 mmHg の減圧で乾燥し、 P_2O_5 デシケーター中に保存したものを無熱処理 PVA 皮膜とし、熱処理 PVA 皮膜はこれを160°C, 10分間処理したものである。

(2) 各種相対湿度の調節は各種の無機塩飽和溶液を約 300cc 充たした容量 2 l の広口瓶の中で行われ、20°C の恒温室内に保って、瓶内の相対湿度を一定にした。塩の種類と調整後の相対湿度は第1表の通りである。

第 1 表

塩の種類	R.H%, 20°C
Calcium chloride	約35
Potassium carbonate	44
Calcium nitrate	55
Ammonium nitrate	64
Sodium chloride	76
Potassium chloride	86
Sodium carbonate	91
Potassium sulfate	98



第1図 相対湿度調整用瓶

(3) 各種相対湿度における PVA 皮膜の飽和含水量の測定 各種相対湿度の密封瓶 (第1図) 中に試料皮膜 (5.0 × 3.0 × 0.0078 または 0.0086 cm) を吊り下げて、24~72時間放置し、トーションバランスで秤量する (W)。この程度の放置時間で一定重量に達する。測定は低湿度より順次高湿度へ行って、最後に真空減圧乾燥器で110°C

に加熱して、恒量に達するまで乾燥する (W_1)。

吸湿含水率 $M = \{(W - W_1) / W_1\} \times 100 (\%)$

第2図は、相対湿度：含水率の関係で、比較のために A. D. McLarren⁶⁾ら、仁田、関、矢野⁷⁾氏らの PVA 粉末に対する結果、仁田、関、田所⁸⁾氏らの無延伸 PVA 皮膜及び熱処理皮膜 (160℃, 10分) についての関係を併記した。

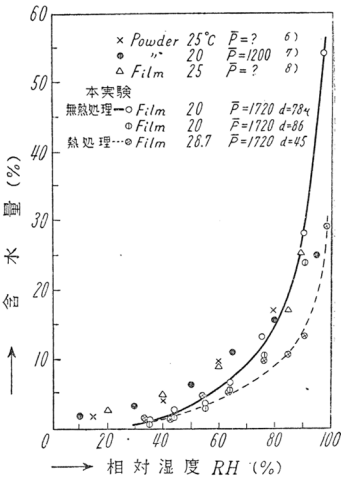
第2表 各種相対湿度と飽和含水率

相対湿度 %	含 水 率 %		
	無熱処理 PVA 皮膜 厚さ0.0078 1.0 cm	0.0086cm 皮膜	熱処理 PVA 皮膜 0.0045cm
35			1.35
44	2.6	1.2	1.95
55	3.5	3.4	4.0
64	6.3	5.5	5.6
76	15.0	8.8	9.15
86	19.6	14.0	10.5
91	8.05	22.6	13.3
98	54.1	—	24.2

吸湿性は、温度、結晶化度等によっても当然変化するわけであるが、本実験では皮膜の厚さによる影響が多少認められた。熱処理 PVA 皮膜の吸湿含水率は、結晶化度の上昇のため、同一相対湿度において、無熱処理試料

に比し、一般に小さく、高い相対湿度において、両者の吸湿含水率の差はさらに大きくなる傾向を示している。第2表はその結果を示している。

(4) 直流電気抵抗の測定装置は本研究室で試作した振動容量型高抵抗計⁹⁾を使用し、標準抵抗比較法 [$<10^3 \Omega$], 及び零位充電法¹⁰⁾ [$10^{12} \sim 10^{16} \Omega$] で測定した。標準抵抗として $10^7 \sim 10^9 \Omega$ は多摩電気製エレクトローム M, $10^{10} \sim 10^{11} \Omega$ はマツダ真空高抵抗管 1Q20,



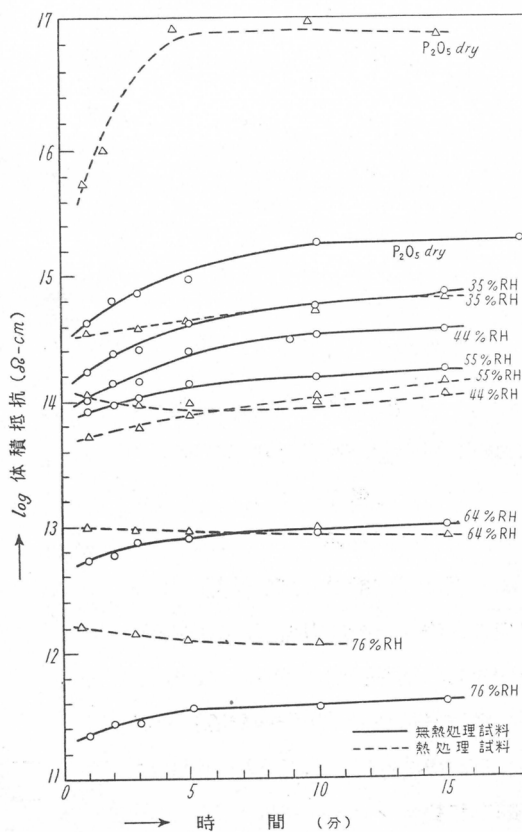
第2図 各種相対湿度における PVA の吸湿による含水率

1Q 21 を相互に比較，較正して用いた。零位充電法における蓄電器は，振動蓄電器をそのまま使って，既知抵抗を通しての放電速度から容量を計算した。零位充電法はまず一定時間試料に電圧を印加して試料を通る電流が漏洩電流のみになってから，（最初試料は誘電体として働き，大きい充電電流が流れるから電位計の入力端子を接地し，一定時間後に始めて開く）試料の主電極側に電位計を入れ，電位計の入力容量〔主として振動蓄電器の静電容量〕への充電速度から試料の抵抗を計算する。すなわち充電電流により Δt 時間内に電位計の目盛が 0 から Δe に増加したとすれば，未知

$$\text{抵抗 } R_x \text{ は } R_x = \frac{E}{C}$$

$$\cdot \frac{\Delta t}{\Delta e} \text{ で表わされる。}$$

ただし， E は印加電圧で 90V， e は電位計の入力容量で 155 pf， Δe は 20 mV または 10 mV とし， Δt をストップウォッチで計った。測定電極は主電極として径 10 mm のクロム鍍金円板，体積抵抗 R_v 測定の場合は，ガードとして，これと同心の内径 14 mm，外径 26 mm のリング状電極，試料を挟んで高圧電極は径 26 mm の円板状電極を使用した。表面抵抗 R_s 測定の場合は内径 14 mm，



第 3 図 体積抵抗値と荷電時間との関係曲線

外径 26 mm のリング状電極を高压電極、ガードは径 26 mm の円板状電極とし、試料を挟んで使用した。絶縁材料としては PMMA 板を用い、測定時に、各湿度の瓶に試料ぐるみ電極を密封して行った。

体積固有抵抗値 ρ は

$$\rho = R_v \frac{S}{d} = R_v \times \frac{\pi \cdot 0.5^2}{d}$$

$$= \frac{0.785}{d} R_v (\Omega \cdot \text{cm})$$

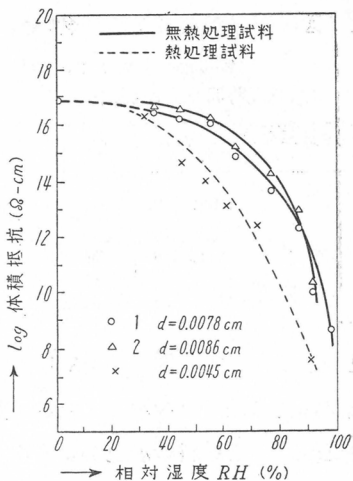
表面固有抵抗値 σ は

$$\sigma = R_s \frac{r_2 + r_1}{r_1 - r_2}$$

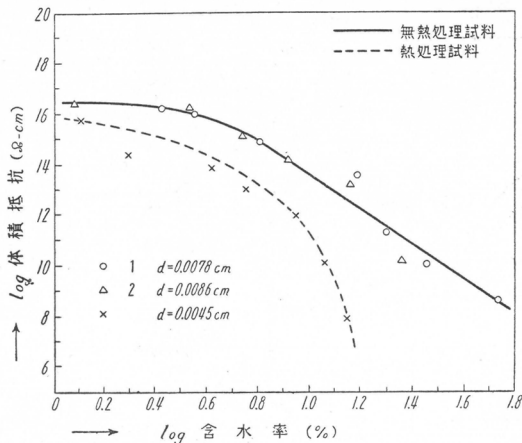
$$= R_s \left[\frac{\pi \left[\left(\frac{1.0}{2} + 0.2 \right) + \frac{1.0}{2} \right]}{0.2} \right]$$

$$= 18.8 R_s (\Omega)$$

第3図は電圧印加後の時間経過による PVA の皮膜の体積固有抵抗値変化で、相对湿度すなわち含水率の高いほど、抵抗が一定値に達するに要する時間が短い。このように電圧



第4図 PVA 皮膜の体積抵抗値と相对湿度関係



第5図 PVA 皮膜の体積抵抗値と含水率関係

印加後の時間に関し
て見られる緩和現象
は、羊毛については
Baxter¹¹⁾、木綿につ
いては Hearle¹²⁾ ら
の報告がある。第4
図は体積固有抵抗と
相对湿度の関係であ
り、厚い方の皮膜は
上の曲線であるが、
 R_v と直接含水率と

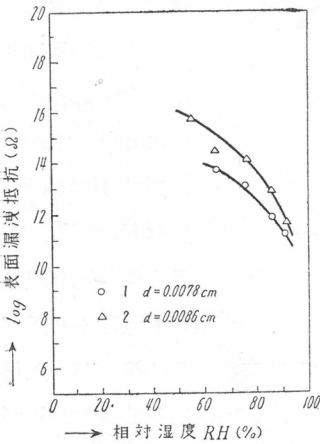
の関係は第5図の如く一本の曲線で示される。この曲線は含水率7%程度

までの含水率によってあまり変化しない部分と、それ以上の含水率で直線的に変化する部分とからなっている。 R_p に関しては、低含水率領域では測定不可能であるが（第6図は R_s と相対湿度との関係）、測定範囲内では第7図に明らかのように、含水量と R_s はほぼ直線関係が成立するものと

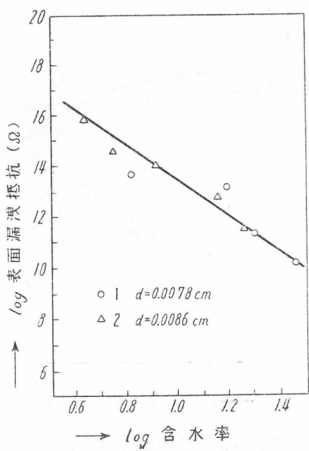
第3表 PVA 皮膜の熱処理による体積固有抵抗の変化
(熱処理時間 5 分, 測定条件 64% RH, 20°C, 印加電圧 90V, 印加後 15 分)

熱処理温度 °C	60	120	140	160	170	180	210
R_p	16×10^{13}	1.8×10^{13}	4.0×10^{13}	1.0×10^{12}	9.1×10^{12}	6.71×10^{12}	2.2×10^{12}
ρ	1.46×10^{15}	1.64×10^{15}	3.65×10^{15}	9.12×10^{14}	8.3×10^{14}	6.11×10^{14}	2.01×10^{14}
着色度合				かすかに着色	淡黄色	黄色	暗褐色

見做しうる。第8図は PVA 皮膜の熱処理温度により体積固有抵抗 (ρ) の値が如何に変るかを示している。熱処理湿度の増加と共に ρ は増大するが、熱処理による試料の着色が始まると共に、減少し始め、着色の度合が大きくなると大きく低下する。第5図に見られる如く熱処理試料に対する曲線が、無処理物に比し、全般的に低く、かつ、含水率の大きくなるにつれて、直



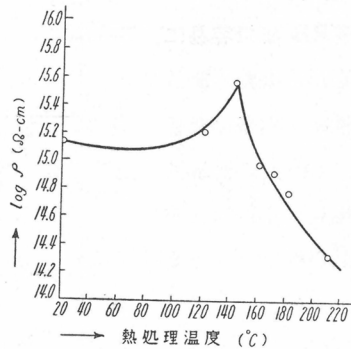
第6図 PVA 皮膜の表面漏洩抵抗値と相対湿度関係



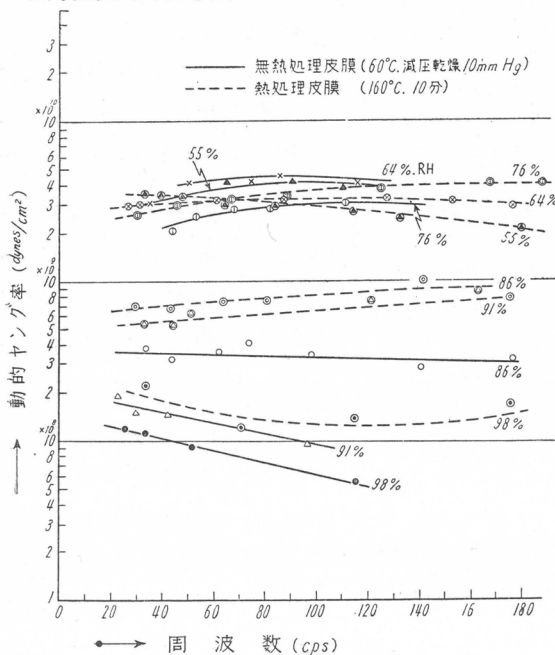
第7図 PVA 皮膜の表面漏洩抵抗値と含水率関係

線性からはずれるのは、熱処理により生ずる着色現象の本質となる何らかの分解物が、または着色の原因を与える、試料中の不純物が、水分により、電導性を増大するためと考える。

(5) 動的粘弾性試料は PVA 皮膜、無熱処理物 (60°C, 10 mmHg 減圧乾燥) と熱処理物 (160°C, 10分) の二種であり、その大きさは、長さ 1 ~ 3 cm, 巾 0.5cm, 厚さ 0.0078cm のリード状のもので、各種相対湿度の調節密封瓶中で、飽和吸湿させた含水率の異なる試料である。測定時の相対湿度も十分調節され、温度は



第 8 図 PVA 皮膜の熱処理による体積固有抵抗値の変化関係
20°C, 64% RH

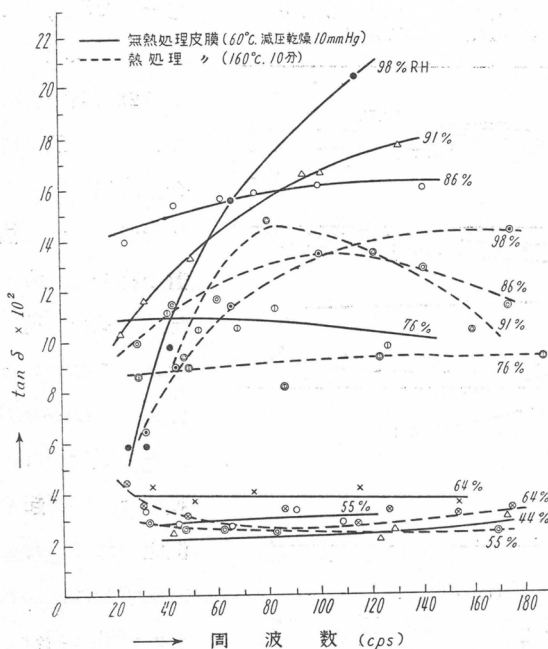
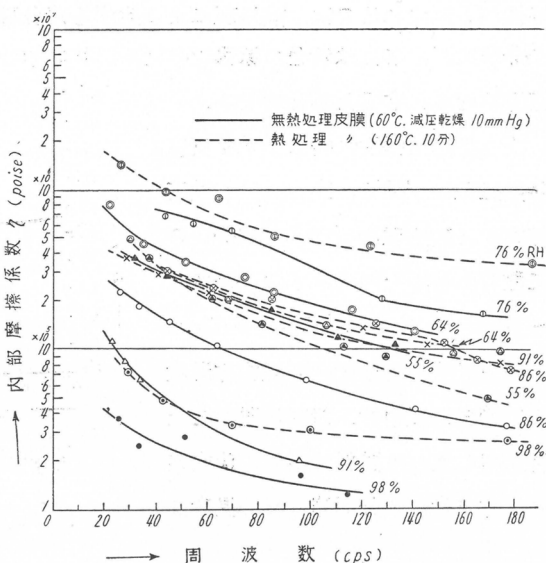


第 9 図 各種相対湿度における動的弾性率の周波数依存性関係曲線

吸湿時と同じく 20°C 一定で測定は行われた。吸湿 PVA の動的粘弾性については、既に河合、時田⁵⁾ 氏らの報告があるが、装置の都合上、測定時には試料に荷重を加えて行われるために、80% RH 以上の湿度では皮膜の flow が起り測定されていない。本実験では、われわれが既に発表し

た電子管式振動変位測定装置¹³⁾によって98%RHまで容易に測定が出来た。動的粘性率, 内部摩擦係数, $\tan \delta$ の計算式は堀尾, 小野木氏らの結果¹⁹⁾によったものである。

第10図 各種相対湿度における内部摩擦係数の周波数依存性曲線



第11図 各種相対湿度における $\tan \delta$ の周波数依存性曲線

a 各種相対湿度における動的弾性率の周波数依存性第9図は各種相対湿度において飽和吸湿されたPVA皮膜の動的弾性率の周波数依存性を示しており, 同一相対湿度における熱処理PVA皮膜は無処理物に比し, 含水率が小さく, 従って, 一般に高い動的弾性率を示している。特に含水率の大きい

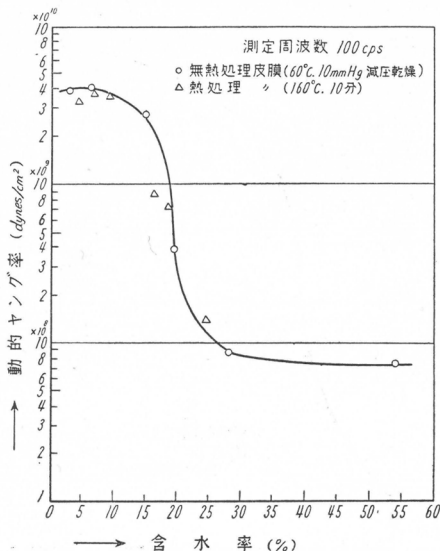
試料，すなわち無処理，高い相対湿度の場合の周波数依存性は大きく現われ，しかも周波数の増加と共に動的弾性率が低下する，いわゆる非線型挙動を示している。

b 各種相対湿度における内部摩擦係数の周波数依存性第10図は各種相対湿度における内部摩擦係数 (η) の周波数依存性を示しており，熱処理 PVA 皮膜の η の低下は，同一相対湿度において無処理物のそれに比し少い。 η の周波数依存性は含水率が大きくなるにつれて大きく現われることがわかる。

c 各種相対湿度における $\tan \delta$ 値の周波数依存性，第11図は各種相対湿度における $\tan \delta$ の周波数依存性を示している。一般に高い湿度，すなわち含水率の増加につれて， $\tan \delta$ 値の極大は低周波数側へ移行する傾向を示している。

d 一定周波数における動的粘弾性に及ぼす含水率の影響

前述の第9～第11図から測定周波 100 cps 一定において，また，相対湿度



第12図 一定周波数における PVA 皮膜の動的弾性率と含水率関係

度のかわりに含水率でプロットし直した結果が第12～14図である。

第12図は動的弾性率と含水率との関係を示したもので，熱処理試料も無処理試料も，すなわち結晶化度，結晶の大きさ及び分布に無関係に，同一の動的弾性率—含水率曲線で表わされ，10%前後の含水率に動的弾性率の極大が見られる。この事実は河合，時田⁵⁾氏の結果でも見られる。

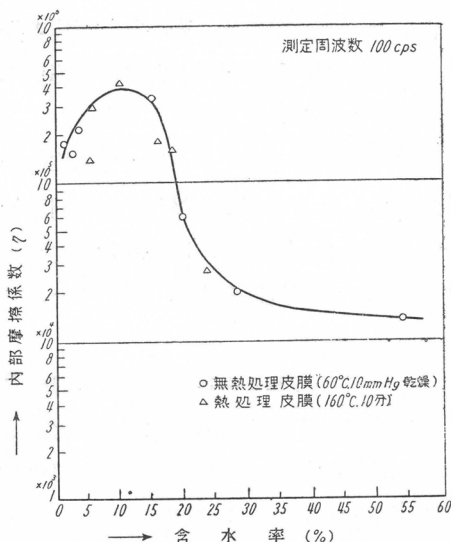
第13図は PVA 皮膜の内部

摩擦係数と含水率の関係を示しており、第12図に見られる傾向と同様に、熱処理試料も、無処理物も、同一関係曲線で示され、10%前後の含水率で η は極大値を示している。以上の動的弾性率及び内部摩擦係数と含水率関係曲線の挙動は、温度依存性に類似している。含水率10%前後に現われる転移は、吸湿による水分の吸着機構の相違に基づくものであろうと考える。

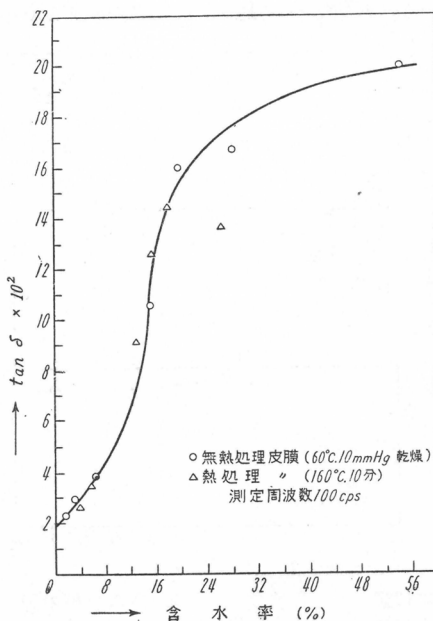
第13図は $\tan \delta$ 値と含水率関係を示しており、含水率の増加につれ増大するが、含水率10%前後で転移が見られ、結晶化度にはあまり影響を受けないと考えられる。すなわち同一の関係曲線で表わされる。

3. 考 察

高分子の吸湿性を支配するものは、その高分子を構成する分子鎖、あるいは側鎖にある極性基の種類、数、及び結晶化度（結晶の大きさ分布）などであるが、PVA は側鎖



第13図 一定周波数における PVA 皮膜の内部摩擦係数と含水率関係



第14図 一定周波数における PVA 皮膜の $\tan \delta$ と含水率関係

としての親水性の $-OH$ 基を含む結晶性の高分子であるから吸着水はまず結合水として非結晶部分の遊離の $-OH$ 基に結合し、次に側鎖を結合している水素結合を破壊して結合すると考えられる。水が常温で PVA の結晶部分に浸入しないであろうことは X 線図的研究の結果唱えられていることであるが、そうすれば、これ以上の吸着水は自由水とみなしうる。このように結合水による水素結合の破壊は、当然 PVA の物性に反映する。

高分子の電気抵抗に関しては、ナイロン、ケラチン皮膜について King, Medly¹⁴⁾、各種繊維については、Hearle¹⁵⁾ ら、セロファンについては O. Sullivan¹⁶⁾ の報告がある。これらによれば、吸湿性高分子の電気伝導は本質的にはイオン電導であって、吸湿水分は精製してもなお残存すると考えられる不純物等イオン源の電場内での解離、イオン化を促進し、イオンの通路を与えることもある。含水繊維、皮膜の電気抵抗と誘電率の間に一定の関係があることは、すでに報告されており、また和田、小田⁴⁾ 氏は、ビニロン繊維の誘電率と含水率の関係を 570 KC, 2.2 MC で測定し、誘電率は高含水率で急増することを示し、これは吸着水の状態の変化によるものであると述べている。

PVA に吸着した水分はその高い誘電率によって電場内でのイオン化を促進し、イオンの通路を形成する。結晶水の場合には水分子は高分子の側鎖の $-OH$ に束縛されているため電場が加っても配向が困難であり、イオン化促進の程度が少く、形成するイオンの通路も断続的であるが、含水量が増加して自由水と考えられる状態に達すると、イオン化が促進され、イオン通路も連続的となり電導性が急増すると解される。動的粘弾性も同様な機構で理解出来る。P₂O₅ デシケーター中で乾燥した PVA 皮膜は、温度範囲 10~160°C で、動的弾性率の低下は $10^{10} \sim 10^9$ dyns/cm² 程度であるが、他方含水率 10~30% 程度の範囲で、その動的弾性率の低下は $10^{10} \sim 10^8$ dyns/cm² となり、その傾向は類似しているが、温度依存性に比し、湿度依存性はより大きい。

これは PVA の鎖と鎖との間に水分子が入り込んで分子間力を弱め、水

分のない状態，すなわち乾燥状態では温度を上昇して始めておこった何らかの分子的運動が，水分の吸着により常温でもおこせたと考えられる。20°Cで含水率が10%から55%までの間に動的弾性率が 10^{10} から 10^8 まで低下する事実は，明らかに水の可塑効果のため，そのガラス転移を低下せしめたものであり，この転移は，結晶化度に関係なることより，非晶質転移すなわち，従来の70°C前後に現われる，いわゆる二次転移温度の低下に寄与するものであろう。

PVAの動的粘弾性-含水率の特性は，PVA-PVAc共重合系の動的粘弾性¹⁷⁾，高分子可塑剤系の特性に類似しており，水分子のPVAに対する可塑剤としての作用を示している。

4. 結 論

種々の吸湿含水率のPVA皮膜について，その体積固有抵抗，表面漏洩抵抗，動的粘弾性を測定し，含水率10%前後に，結合水と自由水の転移領域が存在することを認めた。吸湿PVA皮膜の粘弾性は，結晶化度にあまり影響されず，吸湿含水率によってのみ規定されると考える。

最後に本研究は桜田一郎教授の御指導の許に行われたものであり，直接御指導を賜った辻和一郎教授に厚く御礼申し上げます。

なお，試料調整に助力を頂いた曾根康夫助手に感謝致します。

文 献

- 1) 関，矢野；桜田編ポリビニルアルコール，p 279 (1955)
- 2) 黒崎；日化.，**71**，522 (1950)
- 3) 細野，谷口，桜田；高化.，**5**，183 (1948)
- 4) 和田，小田；高化.，**9**，416 (1952)
" " **10**，502 (1953)
- 5) 時田，河合；J. Phys. Soc. Japan, **5**，17 (1950)
" " **6**，367 (1951)
- 6) A. D. McLaren, J. A. Culter; J. polymer Sci., **3**，792 (1948)
- 7) 仁田，関，矢野；繊維科学研究所年報，**5**，33 (1950)
- 8) 仁田，関，田所；桜田編ポリビニルアルコール，p 287 (1955)
- 9) 辻，岡田；第2回静電気研究講演会，1957年6月（於東京）

- 10) 高橋；高分子, **2**, 405 (1953)
- 11) S. Boxter ; Tans. Faraday Soc., **39**, 207 (1943)
- 12) G. E. Puick, J. W. S. Hearle ; Tex. Res. J., **25**, 563 (1955)
- 13) 岡田, 廉；応用物理, **25**, 125 (1956)
- 14) G. King, J. A. Medly ; J.Coll. Sci., **4**, 9 (1949)
- 15) I. W. S. Hearle ; J. Tex. Inst., **43**, 194 (1952)
 " " **44**, 117 (1953)
 " " **46**, 699 (1955)
- 16) J. B. O. Sullivan ; J. Tex. Inst., **38**, 271 (1947)
 " " **39**, 368 (1948)
- 17) 廉, 岡田；日本化纖研究所講演集, **13**, 1 (1956)
- 18) R. F. Clash, R. M. Berg ; Ind. Eng. Chem., **34**, 1218 (1942)
- 19) 堀尾, 小野木；J. Appl. Phys., **22**, 966 (1951)

纖維素皮膜の光粘弾性

工学部纖維化学教室 近 土 隆
内 海 暢 生
木 下 哲 雄
小 池 英 生

1. 緒 言

高分子物質の紡糸、成型の機構を研究し、あるいは製品の力学的挙動の本質を解明するには従来行われてきている粘弾性実験にあわせて分子配向の指標となる複屈折を同時に測定することが重要であることはすでに述べた¹⁾。本報は現在纖維材料、皮膜材料として重要な地位を占めている纖維素の応力緩和および複屈折変化を扱っている。

再生纖維素の伸長と複屈折については岡島三郎氏²⁾の研究があり、特に絶対屈折率と伸長率については H. De Vries³⁾ の詳細な実験がある。しかし、これらは張力を除いた後、充分長時間を経過してなお残されている伸長度と屈折率に関するものであり、刻々の時間的变化については記載がない。筆者等はビスコースを凝固して得られる纖維素ザンテート皮膜及びこれを硫酸で分解せしめた再生纖維素皮膜の膨潤状態における応力-複屈折の時間的变化を測定し、張力下における纖維素分子の動きを推定した。

応力は試験片を支える片持梁の支持点附近にストレインゲージを接着し、ストレスを電氣量に転換して測定する。また複屈折度は干渉光を光電子増倍管で受け、光電流に変換して測定する。装置の詳細は前報¹⁾を参照されたい。

2. 纖維素ザンテートの光粘弾性

纖維素ザンテートの緊張と配列効果を検討することは学問的にまた工業的に重要な意義をもつことはいうまでもないが、この場合配列度の正確な

測定という点で困難に逢遇する。X-線による方法は配列度を推定するに有効であるがいまのところかなりな時間的制約がある。膨潤異方性によるものは同一繊維あるいは皮膜を漸次伸長度を高めてゆく場合は全然適用出来ない。この目的のためには光学的複屈折を測定する方法が最も便利である。勿論形態複屈折に関する Wiener の理論および膨潤効果についての Kratky の考え方を充分検討してかからなければならない。なお、この場合繊維素ザンテートの固有複屈折が明確にされない限り配列度を議論することは出来ないが、相対値を比較することは可能である。応力緩和中試料の複屈折が如何に変化してゆくかを見究めるには相対値のみでも充分有効である。

実験試料としては繊維素水酸基のキサントゲン酸基による置換度 (r -価として) の影響を検討するため次の二つを選んだ。

i 高 r -価繊維素ザンテートフィルム

繊維素8.0% 全アルカリ6.0% (CS_2 80%対 α -Cell を使用) を含むビスコースを硝子平板上に均一に塗布しメタノールでこれを凝固せしめる。 r -価はフィルムの状態で60である。応力緩和および複

屈折の測定はメタノール中で行う。

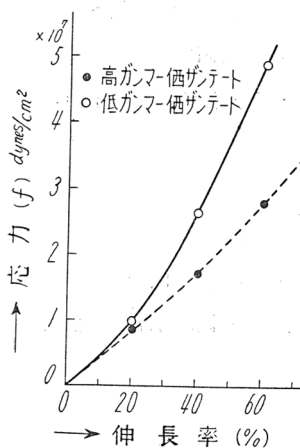
ii 低 r -価繊維素ザンテートフィルム

i と同様にして r -価20の試料を作製し同一条件で実験を行う。

実験中の容積膨潤率(q)は i, ii いずれも8.0であった。

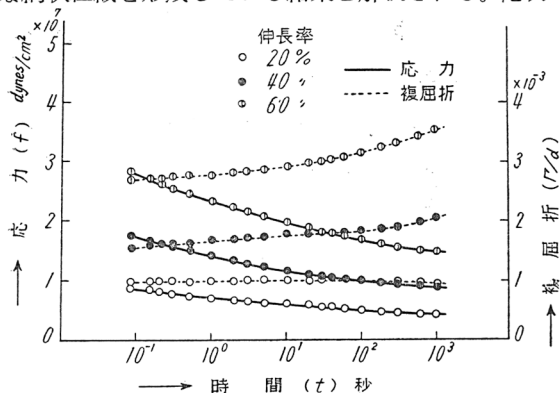
第1図は両試料の応力-歪関係を示している。

図から明らかなように、初期の縦弾性係数は低 r -価試料が高 r -価のそれより僅かに高いが、高伸長領域では顕著に増大している。また高 r -試料においては応



第1図 繊維素ザンテートフィルムの応力-歪曲線

力は歪度に対して直線的に増加するに対して低 γ -試料では幾何級数的に増大している。これは、置換度の低い試料の方が高いものよりもより強固な網状組織を形成している結果と解釈される。応力の緩和は前に塩化ビニ

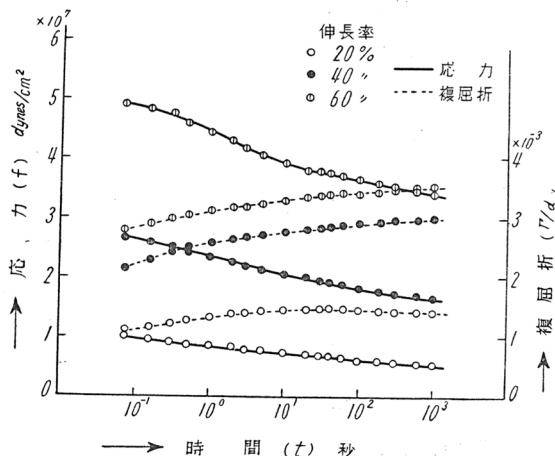


第2図 高 γ -価繊維素ザンテートフィルム ($\gamma=60$) の応力緩和と複屈折 (媒体メタノール) $q=8.0$

ルフィルムについて得られたような初期の急激な低下は見られず、ほとんどははじめから直線的に降下する (第2図)。

すなわち1/10秒から1000秒にわたる緩和機構の均齊な

分布が想像される。(F/d) 複屈折は両試料とも時間とともに常に上昇している。酢酸繊維素、塩化ビニル等の場合は低伸長率で F/d は応力と同様時間の経過にしたがって低下し、30%以上の伸



第3図 低 γ -価繊維素ザンテートフィルム ($\gamma=20$) の応力緩和と複屈折 (媒体メタノール) $q=8.0$

長率ではじめて上昇している。繊維素ザンテートフィルムでは20%伸長ですでに上昇している点は注意しなければならない。

3. 再生繊維素フィルムの光粘弾性

i 等方性再生繊維素フィルム

硝子平板法によりビスコース（繊維素8.13%，アルカリ5%）をメタノール-酢酸液（9：1）で凝固皮膜を作り，これを硫酸（50g/l），硫酸ソーダ（150g/l）混合液に移し常温で分解し水中に保存する。

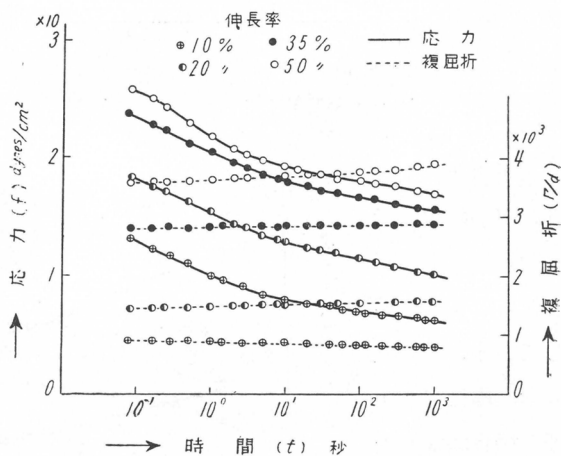
試料は乾燥することなくいわゆるフレッシュセルローズの状態水中で実験を行う。応力は前回の実験同様，膨潤面積当たりとして表わし，複屈折度は全レターデション（ Γ ）を膨潤したままの厚さ（ d ）で除した値を取った。伸長度を10，20，35，及び50%の四段階に変化して行った応力緩和および複屈折の測定結果を第3図に示す。

応力緩和曲線は経過時間10秒を境として上向に折れている点が繊維素ゼンテートの場合と異っている。

複屈折は10%伸長で降下20%以上の伸長では上昇している。応力の屈折点においても複屈折の変化過程は変わらず常に一つの直線に沿っている。

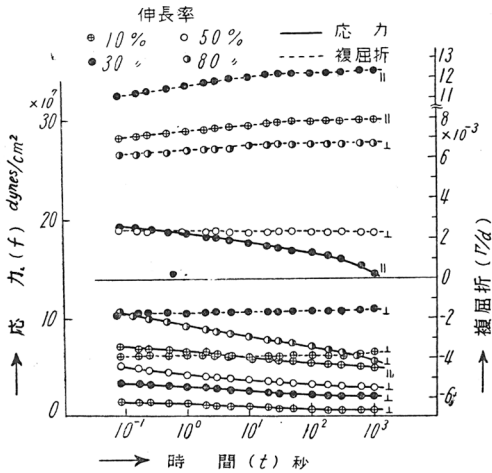
ii 異方性再生繊維素フィルム

再生繊維素フィルムを製造するに当り張力を与えて分子配向を起さしめた試料について，その配列軸方向と直角方向に関する応力緩和及び複屈折変化が如何に相違するかを検討した。これは製造工程において緊張によって与えられた繊維素分子の配向を固定している二次的 Lateral bonding の



第4図 等方性再生繊維素フィルムの
応力緩和と複屈折（水中） $q=5.0$

挙動と応力緩和、配列変化を関係づけようとする意図のもとに行われたものである。試料は市販セロファンを使用し、所定媒体（水、グリセリン）中に予め1昼夜浸漬してから実験を行った。試料の異方度は乾燥状態で複屈折度($n_y - n_x$) = 0.007 である。第5図は水中で行った実験を、第6図は

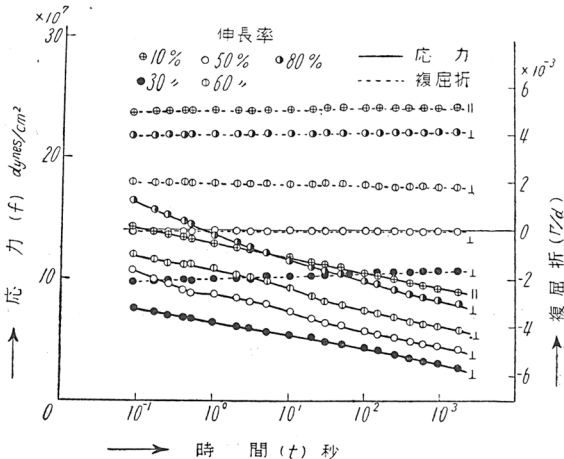


第5図 市販セロファンの応力緩和と複屈折
(水中) $q=1.8$ ||, ⊥は配列軸に平行および垂直

この場合の複屈折度は最初膨潤率の小さいグリセリン媒体中で行われた方が小さい値を取り、張力による配列変化が僅かであるが、1000秒経過後は、水媒体中での値に近づく。50%伸長により、グ

リセリン-水 (8:2) 中で行った実験結果を示す。

ここで特に興味深い事項は、配列軸に直角方向に伸長した場合(⊥)の複屈折の変化である。30%伸長では試料作成の際与えられたマイナスの複屈折がなお残存しているがこれは時間とともに零に向って変化する、すなわち配向を乱す方向に移る。

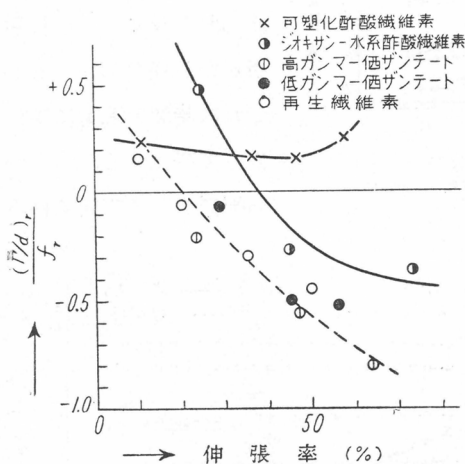


第6図 市販セロファンの応力と複屈折 (グリセリン : 水, 8:2) $q=1.43$ ||, ⊥は配列軸に平行および垂直

リセリン媒体試料はほとんど複屈折は消滅し配向性がなくなるが、水媒体試料では零点を通り越してプラスの複屈折を示すまでに分子は伸長方向に配向する。また複屈折の時間的变化は、水膨潤試料で僅かに低下し、グリセリン浸漬試料では極く僅かに上昇する傾向がある。また複屈折の値が時間に無関係に一定になるような伸長率がそれぞれの試料について存在するものと思われる。80%伸長では、いずれもプラスの複屈折度を示し、水膨潤試料が約 $6 \cdot 10^{-3}$ 、グリセリン試料が約 $4 \cdot 10^{-3}$ となり前者が配列効果大であることを示している、両者とも時間とともに明らかに上昇している。

最初から配列軸方向に平行した場合は、等方性試料を高度に伸長した場合と類似している。

以上伸長複屈折が示した複雑な挙動は、試料に予め賦与せられた分子配



第7図 複屈折変化/応力変化と伸長度

が同符号を示すが高伸長領域では全く逆の傾向を示す。すなわち応力は低下するに対して複屈折は上昇する。この関係を図示すると第7図のとおりである。

横軸に伸長度を取り縦軸に複屈折の変化に対する応力の変化 (10^{-1} 秒と 10^3 秒における値を用いる)の割合 $[(\Gamma/d)_y/f_y]$ を取る。すなわち、これが

列を固定している横方向の相互凝集力が、まず膨潤によって弱められさらに直角方向の緊張により解かれてゆく状態を示しているものと考えられるが、今後さらに実験を進めて考察したい。

これまで行われた繊維素物質の応力緩和過程における複屈折の変化で共通的にいい得ることは低伸長率領域では応力と複屈折の変化

マイナス側にある時は複屈折が応力緩和に逆って上昇することを意味している。零線上にあれば応力と無関係、プラス側は応力と同じく低下し、+1の線上では完全に応力と同一傾向を示している（両者が完全にエントロピー的である場合はこの線上に乗る）。

等方性再生繊維素皮膜及び繊維素ザンテート皮膜は低伸長率で複屈折は時間とともに低下するが、高伸長率では逆に上昇する。複屈折変化の符号が転移する伸長率は、再生繊維素および繊維素ザンテートでは20%以下にあるのに対して、酢酸繊維素では約40%である。これはアセチル基と水酸基の凝集性の相異に由来するものと考えられる可塑化酢酸繊維素試料は、高伸長度域においても、常に複屈折は減少する。この場合は非可塑化試料において見られる鎖員の凝集が可塑剤によって阻害せられ、鎖は動きやすい状態を保っていると考えられる。また、網状構造の結節は可塑剤の介入により弱められ、応力の緩和はかかる結節点の移動、生滅に由来するものとすれば、複屈折が時間の経過につれて常に低下することはうなずかれる。最後に本研究を御指導頂いた堀尾正雄教授に感謝する。

文 献

- 1) 近土, 寺崎, 山田; 日本化学繊維研究所講演集, 第13集, 29頁 (昭31)
- 2) 岡島; 工化., 43, 1463 (1942)
- 3) H. De Vries; On the Elastic and Optical Properties of Cellulose Fibres: (1953) Drukerij Fa. Schotanus & Tens, Utrecht

ポリビニルアルコールの化学構造と膨潤性

工学部繊維化学教室 岡 村 誠 三

化学研究所 本 山 卓 彦

要 旨

(1)光重合と熱重合とを併用して酢酸ビニル (VAc) を $-20\sim+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で重合してポリ酢酸ビニル (PVAc) とし、鹼化してポリビニルアルコール (PVA) をつくった。完全鹼化 PVA 皮膜の水中膨潤性は重合温度が低い方が小であり、この原因の大部分は PVA 中の 1, 2 Glycol 結合が少いたためと考えられる。(2) PVA と過硫酸アンモン (APS) とを反応させてカルボニル基の多い PVA をつくった。このものの水中膨潤、溶解性は非常に大きいことがわかった。(3)乳化重合及び溶液重合によって PVA に VAc をグラフト重合し、このものの各種溶剤中の膨潤性が部分鹼化 PVAc とは差のあることがわかった。

1. 緒 言

ポリビニルアルコールの水中膨潤性はビニロンの耐熱性との関係において工業的に重要な問題であり、桜田、曾根、温品¹⁾によりくわしく検討されている。一方浮田²⁾は PVAc の製造条件、殊に重合温度と PVA の膨潤度との関係をしらべ、完全鹼化 PVA であっても重合温度が高くなると膨潤度が大きくなることを認め、この理由として PVA 中の 1, 2 Glycol 結合と分岐との二つの原因を考えている。われわれは VAc の光重合によって低温重合を行い、これと熱重合とを併用して広い温度範囲 ($-20\sim+100^{\circ}\text{C}$) で PVAc をつくり、これから得られた PVA の膨潤実験を行った。そして膨潤度が重合温度によって異なる原因を考察した。

次に PVA に APS を作用させると $\text{C}=\text{O}$ を生じつつ分解してゆくことがわかったので、この PVA の膨潤性、溶解性を普通の PVA と比較

し、C=O 基等が膨潤に及ぼす影響を検討した。

最後に PVA に VAc をグラフト重合したポリマー皮膜の膨潤、溶解性をしらべた。PVA を保護コロイドに用いて乳化重合した PVAc エマルジョンは工業的に重要であるが、乳化重合中に PVA に VAc がグラフト重合していることはわれわれが多くの実験結果より示したところである³⁾。そこで重合触媒量、PVA の量等を変化してグラフトの程度の異なる各種ポリマーをつくり、膨潤、溶解性をしらべると共に、同一酢酸基をもつ部分鹼化 PVAc と比較した。

2. 重合温度の異なるポリビニルアルコール

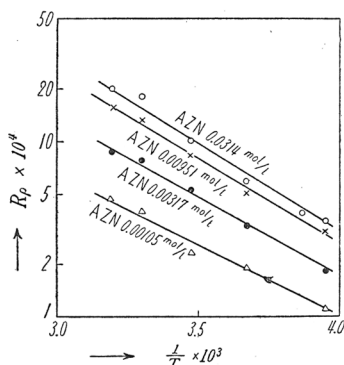
(a) 酢酸ビニルの光重合

光増感剤として $\alpha\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AZN) を用い、塊状光重合を行った。AZN を光増感剤とする VAc の光重合については Melville⁴⁾ らによって詳細に研究されているが、得られる PVA の重合度についてはふれられていない。また Burnett⁵⁾ は VAc の光重合を -40°C までの低温で行い、生成した PVAc を光散乱によってしらべ、 -20°C 以下のポリマーには分岐がないことを認めているが PVA の性質については全くしらべられていない。そこで本実験ではまず光重合によって低温で重合した PVAc より PVA をつくった。

紫外線源は $365\text{ m}\mu$ に主波長がある日本電池製高圧水銀燈 (400 W) を用い、No. 2550 反射笠を使用し水銀燈下 20 cm の中心にディラトメーターを恒温槽に浸漬しておいた。AZN はメタノールより再結し、VAc は工業品を水洗、蒸溜後、過酸化ベンゾイルを加え、部分重合させた後蒸溜、この操作を 2 回くりかえしたものを使用した。AZN を溶解した VAc をディラトメーターに入れ、減圧下に熔封、一定温度で光重合した後、重合率約 10% のところで、封を切り、石油エーテルに内容物を注加してポリマーを沈澱させ、乾燥、秤量して重合率を求めた。ディラトメーターのメニスカスの低下速度と最終重合率とから重合速度を求め、重合物をアルカリ鹼化によって PVA に変え重合度 $\bar{P}_A$ を求めた。 $\bar{P}_A$ は 30°C の水溶液の $[\eta]$

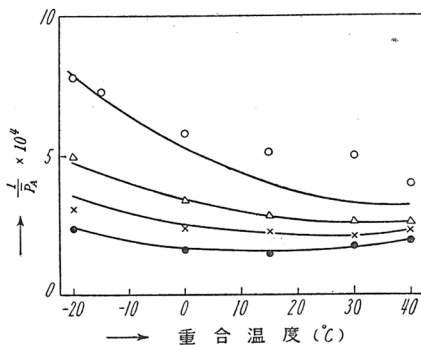
より中島式⁶³⁾によって計算した。

光重合速度の温度依存性は第1図のようであり、これより求めた活性化エネルギー $E_{total}=4.5 \text{ Kcal/mol}$ 頻度因子 $A_{total}=6.39 \times 10^2 \text{ mol/l. sec}$ となった。 E_{total} として今まで報告されている値は、4.7 Kcal/mol (Matheson⁷⁾), 4.4 Kcal/mol (Melville⁴²⁾) であって、本実験値とほぼ一致する。



第1図 光重合速度の温度依存性

重合度の温度依存性は第2図のようで、AZN 濃度によってはある温度に極大が認められた。



第2図 重合度の温度依存性

実線は次式を表わす

$$\bar{P}^{-1} = 0.36 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-950}{T}\right) + 0.17 \times 10^{-3} R_i^{1/2} \exp\left(\frac{2250}{T}\right)$$

Burnett⁶³⁾ は次式

$$\frac{1}{\bar{P}_A} = \frac{k_f}{k_p} + \frac{k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2}$$

(k_f/k_p = モノマーへの連鎖移動恒数, k_t = 停止速度恒数,

R_p = 重合速度, $[M]$ = モノマー濃度)

に Dixon-Lewis⁸²⁾ の活性化エネルギーと頻度因子の値を入れ, ($A_p=10^6$, $A_i=10^8$, $A_f=10^4 \text{ mol/l. sec}$, $E_p=4.4$, $E_t=0$, $E_f=6.1 \text{ kcal/mol}$, $R_i=10^{-8}$)

$$\frac{1}{\bar{P}} = 10^{-2} \times \exp\left\{-\frac{850}{T}\right\} + 0.935 \times 10^{-7} \exp\left\{\frac{2200}{T}\right\}$$

この式が実験事実を説明出来るとしているが、この式は Burnett の結果とも、われわれの結果とも著しくはなれており、次式が実験結果を第2図

のようにほぼ満足することがわかった。

$$\frac{1}{P} = 0.36 \times 10^{-2} \exp\left\{-\frac{950}{T}\right\} + 0.17 \times 10^{-3} R_i^{1/2} \exp\left\{-\frac{2250}{T}\right\}$$

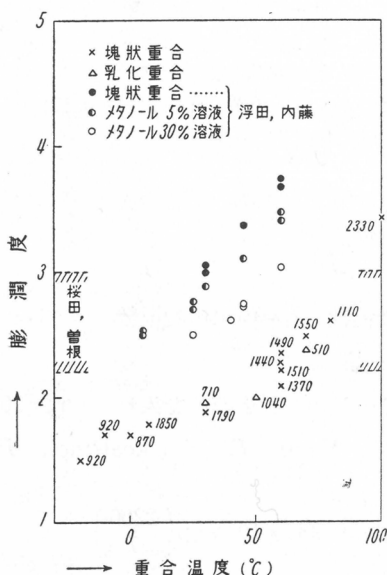
(b) 膨 潤 実 験

未分別 PVA の水中膨潤度は重合度が 500 以上であればほとんど重合度による差は見られない¹⁾。例えば 40°C で 10 分間熱処理した皮膜の 30°C における水中の膨潤度は 2.2~3.0 である。一方浮田²⁾ らは 5~60°C の間で重合した PVAc より PVA をつくり、風乾 PVA 皮膜の膨潤度を測定したところ、重合度と無関係に重合温度が高い方が膨潤度が大きいことを示した。われわれは前記光重合を併用して -20~+100°C で VAc の重合を行い、これより PVA をつくって膨潤実験に供した。風乾したままの皮膜の方が膨潤度の差は大きいけれども、製膜温度によって影響を受けるので、一応皮膜を 40°C で 10 分間熱処理後膨潤実験を行った。皮膜の厚さは 0.2 m

m であり、膨潤せしめる水の温度は 30°C である。

結果は第 3 図に示すように重合温度と共に膨潤度は増加した。重合度は横に記したようであって、膨潤度はほとんど重合度の影響を受けない。

桜田ら¹⁾ の用いた PVA は重合温度が示されていないが、図より 60~90°C の重合温度と考えられる。また浮田ら²⁾ の実験結果も図中に示したが風乾皮膜を用いているため、膨潤度はわれわれの結果より大きく、重合温度依存性も大きい。



第 3 図 VAc の重合温度と PVA の膨潤度

PVA の膨潤には当然残存酢酸基の影響が考えられ、酢酸基が若干残っている方が膨潤しやすい。本実験に用いた PVA は 1/3 当量の NaOH によって PVAc を鹼化したものをさらに 2 次鹼化して残存酢酸基 0.05% 以下にしたものであるから、酢酸基の影響を考慮しなくてもよい。

(c) 考 察

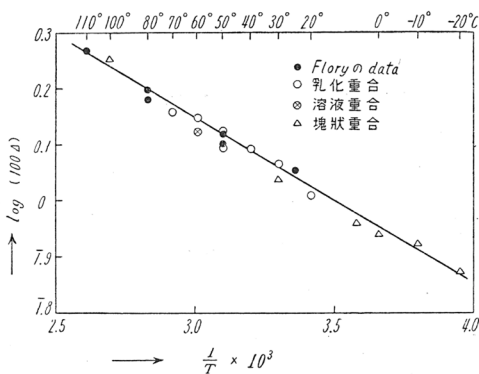
PVAc の重合温度が上昇すると PVA の膨潤度が 増す原因については二つ考えられる。それは PVA の分岐と 1,2 Glycol 結合である。このいずれが大きく PVA の膨潤に寄与しているかをしらべることは重要である。

ポリマーの分岐が重合中のポリマー移動反応で起れば、

$$\text{分岐度} = \frac{\text{分岐の生成速度}}{\text{重合速度}} = \frac{k_b}{k_p} \cdot \frac{[P]}{[M]}$$

ここに k_b は polymeric transfer の速度恒数、 k_p は生成反応速度恒数であり、 $[P]$ 、 $[M]$ はそれぞれポリマー、モノマーの濃度である。従って $[P]/[M]$ が大きくなり、すなわち重合率が増せば分岐もそれだけ多くなる。ところが曾根⁹⁾、浮田¹⁰⁾の実験によれば VAc の重合率を変えても PVA の膨潤度にはほとんど影響しない。従って PVA 中の分岐の影響は一応無視出来るのではないと思われる。

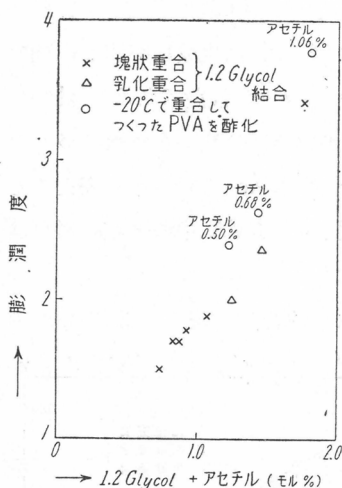
次に問題になるのは PVA 中の 1,2 Glycol 結合である。1,2 Glycol の測定法については桜田、高橋¹¹⁾によって詳細に検討されているが、ここでは Flory¹²⁾ と全く同じ方法で過沃素酸による分裂前後の重合度より求めた。結果を Flory のデータと共に第 4 図に示す。図より 1,2 Glycol 結合は重合方法に関係な



第 4 図 重合温度と 1,2 Glycol 結合 (Δ)

く、重合温度にのみ依存することがわかった。

1, 2 Glycol 結合量と膨潤度との関係は第 5 図のようである。1, 2 Glycol 結合が膨潤度を増加するのは、PVA の結晶化を妨害するためと考えられるので、同じ効果をもつアセチル基を PVA に入れて膨潤度を比較した。いままでアセチル基が 1% 程度残った PVA の膨潤度測定結果はあるが、いずれもアルカリ鹼化の際に残ったアセチル基である。このようなアセチル基は鹼化機構の上からかたまって存在しているものと考えられるので¹³⁾、本実験のように at random に存在する 1, 2 Glycol 結合と比較するのは適当でない。従って完全鹼化 PVA を水、酢酸系で塩酸触媒を用いて均一系で酢化して部分酢化物をつくった。



第 5 図 PVA の膨潤度に及ぼす 1, 2 Glycol 結合とアセチル基

-20°C で VAc を重合して得られた PVA を 40°C で 200 時間かけて平衡酢化した。酢化度は 0.50, 0.68, 1.06 mol % であった。-20°C でつくった PVA の 1, 2 Glycol 結合は 0.74% であるから、このようにして得られた部分酢化物中の異種結合は $0.74 + 0.50 = 1.24$, $0.74 + 0.68 = 1.42$, $0.74 + 1.06 = 1.80$ mol % である。この皮膜の膨潤度は第 5 図中に示してある通り、1, 2 Glycol 結合の増加したのと同じ傾向である。

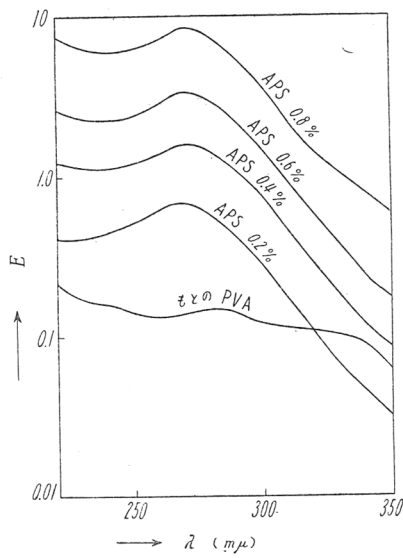
以上の結果より重合温度が高くなると膨潤度が増す原因の大部分は 1, 2 Glycol 結合に起因すると思われる。

3. カーボニル基の多いポリビニルアルコール

アゾビスイソブチロニトリルやアセチルパーオキシドのような開始剤を用いて重合した PVAc よりつくられる PVA は精製したモノマーを使用さえすればほとんどカーボニル基を含有していない。モノマー中にアル

デヒドを加えれば移動反応によってアルデヒドが末端につき、 $C=O$ をもつPVAが得られるが、その量は1分子に1個を越えない¹⁴⁾。われわれはPVAに過硫酸アンモンを作用させるときには主鎖にカーボニル基が生成しつつPVAが分解してゆくことがわかったので、このようにして $C=O$ の多いPVAをつくり、皮膜の膨潤、溶解性をしらべた。

反応の一例を第1表及び第6図に示す。反応はPVAの5%水溶液にAPS 0~1.0%加え、60℃で5時間行った。PVA中の $C=O$ はニトロフェニルヒドラゾンをつくり、これの吸収スペクトルから定量した。表及び図よりわかるようにAPSとの反応によってPVA中の $C=O$ は増加し、270 m μ の $C=O$ の吸収極大は増加する。



第6図 過硫酸アンモンと反応したポリビニルアルコールの吸収スペクトル

第1表 PVA と APS との反応による $[\eta]$, $C=O$ の変化

APS (%)	$[\eta]$	$\bar{P}$	NaOH 処理後の $\bar{P}$	$C=O$ (モル%)
0	0.078	1460	1380	0.025
0.2	0.065	1065	1100	0.094
0.4	0.062	990	770	0.20
0.6	0.058	870	410	0.71
0.8	0.110	2540	170	1.6
1.0	ゲル化		130	2.5

反応 PVA の $[\eta]$ は APS 量が増すと一度低下し、さらに APS が増加すると $[\eta]$ が上昇してゲル化する。APS と反応した PVA の特徴は NaOH と室温で混合しておくだけで $[\eta]$ が低下することである。おそら

く副反応のために $[\eta]$ が増加していると考えられる。

このようにして得られた PVA から皮膜をつくり、膨潤、溶解性をしらべた。第 2 表に結果を示す。APS は反応時に分解して H_2SO_4 を生成して

第 2 表 PVA と APS との反応物皮膜の膨潤、溶解性

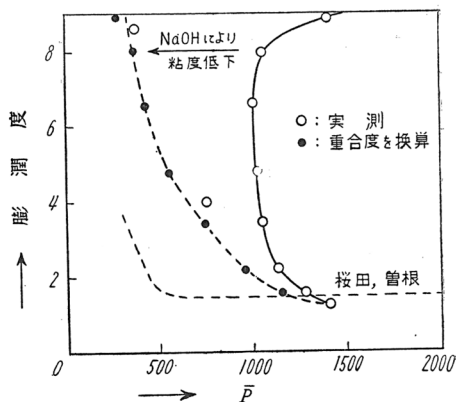
APS (%)	透析の有無	30°C, 水		100°C, 水
		膨潤度	溶解度	溶解度
—	—	1.32	0.054	溶解
0.05	なし	1.30	0.055	//
//	あり	1.55	0.081	//
0.1	なし	1.56	0.089	//
//	あり	2.21	0.14	//
0.2	なし	1.87	0.12	0.81
//	あり	3.43	0.22	溶解
0.3	なし	2.24	0.16	0.77
//	あり	4.87	0.30	溶解
0.4	なし	2.87	0.20	0.58
//	あり	6.65	0.35	溶解
0.6	なし	2.90	0.25	0.46
//	あり	8.00	0.53	溶解
0.7	なし	3.11	0.30	0.43
//	あり	8.80	0.76	溶解
0.8	なし	3.32	0.32	0.38
//	あり	溶 解		溶解

いるので反応液からそのまま皮膜をつくると PVA と H_2SO_4 との反応も考えねばならない。そこで反応液を透析し、 H_2SO_4 及び APS を除いたものも同様に製膜して膨潤、溶解性をしらべた。

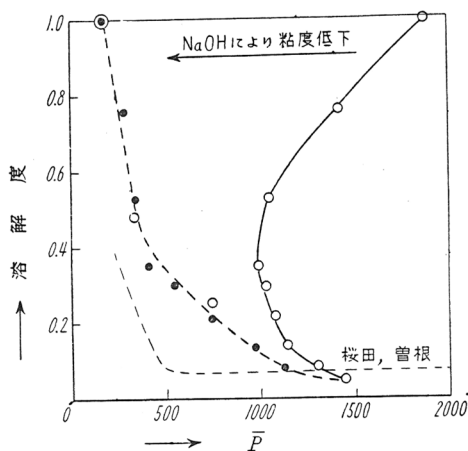
30°C の水中の膨潤、溶解性の結果を重合度に対してプロットすると第 7, 8 図のようになる。いずれも普通の PVA に比して大きい値を示す。Na OH によって低下した重合度を規準にとってもやはり普通の PVA より大きく、主鎖の $\text{C}=\text{O}$ が結晶化を妨害していることがわかった。

4. ポリビニルアルコールの存在下で重合した ポリ酢酸ビニル

ポリビニルアルコールを保護コロイドに用いて酢酸ビニルを乳化重合したエマルジョンは造皮膜性や粘度、接着性等において工業的にも重要である。乳化重合中に PVA の一部に VAc



第7図 APS と反応した PVA の膨潤度



第8図 APS と反応した PVA の溶解度

がグラフト重合することは既に示したところである³⁾。エマルジョンポリマー中に PVA—PVAc グラフト重合物が混合しておれば、乳化重合物の性質にも相当影響しているはずである。ここではエマルジョンポリマーから皮膜をつくり、膨潤、溶解性をしらべた。

ポリマー中からグラフト共重合物のみを取り出して調

べるのが望ましいわけであるが、乳化重合で生じたグラフト共重合物は普通の溶剤にはとけないので、エマルジョンのまま製膜して膨潤実験を行った。

膨潤剤としては、水 (30℃及び100℃)、アセトン (30℃) 55%酢酸 (100℃、PVA、PVAc の共通溶剤) を用いた。

乳化重合は VAc 10 g, H₂O 100 g, 適量の完全鹼化 PVA ($\bar{P}=1460$)

及び APS を添加し、60°Cで5時間行う。エマルジョンの一部はそのまま、一部は透析して未反応の APS 及び APS の分解で生じた H_2SO_4 を除いて後、皮膜をつくった。

第3表 エマルジョンからつくった皮膜の膨潤、溶解性										
VAc 10 H ₂ O 100		透析の有無	30°C, 水		30°C, アセトン		100°C, 水		55%酢酸中の溶解度	
PVA	APS		膨潤度	溶解度	膨潤度	溶解度	膨潤度	溶解度	30°C	100°C
0	0.5	ナシ	0.42	0.02	大	0.49	0.35	0.01	0.44	0.53
		アリ	0.28	0.01	溶解	0.77	0.01	溶解		
0.5	〃	ナシ	0.30	0.06	5.83	0.44	0.67	0.08	0.50	0.59
		アリ	0.46	0.06	大	0.51	1.20	0.06	0.58	0.64
1	〃	ナシ	0.21	0.06	3.66	0.39	—	0.06	0.49	—
		アリ	0.44	0.07	大	0.49	—	0.09	0.66	—
2	〃	ナシ	1.01	0.05	1.56	0.25	0.94	0.04	0.25	—
		アリ	0.74	0.04	2.83	0.33	1.34	0.06	0.62	—
3	〃	ナシ	0.43	0.07	2.45	0.57	0.74	0.09	0.66	0.72
		アリ	1.58	0.07	1.08	0.32	—	0.14	0.50	0.66
0.05	〃	ナシ	0.23	0.01	溶解	0.36	0.01	溶解		
		アリ	0.14	0.01	溶解	0.12	0.00	〃		
0.5	〃	ナシ	0.31	0.03	大	0.40	0.62	0.02	0.57	0.56
		アリ	0.26	0.02	大	0.44	0.33	0.02	0.52	0.87
1	〃	ナシ	0.65	0.05	大	0.03	0.60	0.03	0.31	—
		アリ	0.34	0.03	大	0.31	0.33	0.05	0.43	—
2	〃	ナシ	0.54	0.04	1.95	0.32	0.24	0.17	0.40	0.42
		アリ	0.85	0.08	1.13	0.29	0.36	0.16	0.49	0.51
3	〃	ナシ	0.51	0.05	0.82	0.24	0.38	0.25	0.31	0.29
		アリ	0.57	0.05	0.87	0.20	0.53	0.28	0.27	—
5	〃	ナシ	0.58	0.04	0.85	0.13	0.52	0.33	0.16	0.26
		アリ	0.64	0.05	0.94	0.16	0.72	0.29	0.24	0.36
1 H ₂ O ₂ 0.5 酒石酸0.2	〃	ナシ	0.35	0.15	3.45	0.87	—	0.17	溶解	
		アリ	0.45	0.10	3.48	0.87	—	0.19	〃	
2	〃	ナシ	0.20	0.23	2.09	0.79	一部エマルジョンにもどる		〃	
		アリ	1.20	0.17	2.04	0.80	〃		〃	
3	〃	ナシ	—	0.31	1.50	0.69	全部エマルジョンにもどる		〃	
		アリ	1.66	0.31	1.11	0.73	〃		〃	

5	//	ナシ	—	0.50	0.88	0.54	//	//
		アリ	—	0.44	0.73	0.56	//	//

結果を第3表に示す。表より透析したエマルジョンと透析しないものの差はあまり明瞭でない。いずれの皮膜も APS を触媒とした場合には、アセトン可溶部分（すなわち PVAc）と水可溶部分（すなわち PVA）との和は100%にならず、かつ PVAc と PVA との共通溶剤である55%酢酸に完全に溶解しない。H₂O₂ を触媒に用いたときには55%酢酸に完全に溶解し、またアセトン、水の可溶部分の和はほぼ 100% に近い。このことは APS を触媒とするときにはグラフト重合物をつくり易いが、H₂O₂ を触媒としたときにはほとんどグラフト重合物をつくらないという、既報の実験事実とよく一致する。

第4表 混合エマルジョンからつくった皮膜の膨潤，溶解性

混 合 割 合			30°C, アセトン		100°C, 水		100°C
VAc 10 H ₂ O 100 APS 0.05 60°C5hrs	PVA 10 H ₂ O 100	PVA 10 H ₂ O 100 APS 0.05 60°C5hrs	膨潤度	溶解度	膨潤度	溶解度	55%酢酸
33	17	—	0.04	0.68	0.55	0.30	溶解
33 (透析)	17	—	0.05	0.59	0.40	0.36	//
42	8	—	0.06	0.81	0.43	0.21	//
42 (透析)	8	—	0.05	0.80	0.51	0.20	//
17	33	—	0.05	0.33	0.41	0.58	//
17 (透析)	33	—	0.05	0.38	0.49	0.53	//
8	42	—	0.05	0.13	0.41	0.88	//
8 (透析)	42	—	0.06	0.19	0.55	0.81	//
33	—	17	0.07	0.69	0.45	0.25	//
33 (透析)	—	17 (透析)	0.06	0.60	0.40	0.38	//
42	—	8	0.05	0.82	0.37	0.19	//
42 (透析)	—	8 (透析)	0.05	0.81	0.31	0.17	//
17	—	33	0.07	0.38	0.53	0.61	//
17 (透析)	—	33 (透析)	0.07	0.32	0.52	0.71	//
8	—	42	0.10	0.17	0.55	0.81	//
8 (透析)	—	42 (透析)	0.11	0.18	0.54	0.77	//

次に PVA なしで重合した単独 PVAc エマルジョンと PVA との混合物から皮膜をつくり膨潤，溶解性をしらべた。結果は第4表のようであり，水とアセトンとの可溶部分の和はほぼ 100% に近く，かついずれも 55% 酢酸に完全に溶解する。

以上を総括すると第5表のようになり，PVA をはじめから加えて乳化重合した皮膜とエマルジョンにあとから PVA を加えた皮膜とは性質が異なることがわかり，PVA—PVAc のグラフトポリマー生成が膨潤実験からも裏書された。

第5表 各種エマルジョンからつくった皮膜の膨潤，溶解性(PVAc ; PVA=5 : 1)

試 薬	混 合 エ マ ル ジ ョ ン											
	単独エマルジョン				エマルジ ン(2)		透析エマル ジョン(2)		エマルジ ン(2)		透析エマル ジョン(2)	
	乳化重合 物(1)		同透析物 (1)		+ PVA (3)		+ PVA (3)		+ 反応PVA(4)		+ 反応PVA(4)	
	溶 解 度	膨 潤 度	溶 解 度	膨 潤 度	溶 解 度	膨 潤 度	溶 解 度	膨 潤 度	溶 解 度	膨 潤 度	溶 解 度	膨 潤 度
	度	度	度	度	度	度	度	度	度	度	度	度
アセトン (30°C)	0.32	1.95	0.29	1.13	0.81	0.06	0.80	0.05	0.82	0.05	0.81	0.05
水 (100°C)	0.17	0.24	0.16	0.36	0.21	0.43	0.20	0.51	0.19	0.37	0.17	0.31
55% 酢酸 (100°C)	0.42	—	0.51	—	溶 解		溶 解		溶 解		溶 解	
乳 化 重 合 (1) VAc 10, PVA 2, H ₂ O 100, APS 0.05, (2) VAc 10, H ₂ O 100, APS 0.05 PVA 溶 液 (3) PVA 10, H ₂ O 100 PVA と APS との 反 応 (4) PVA 10, H ₂ O 100, APS 0.05												

乳化重合で得られるグラフトポリマーは単離しても溶剤がないので，溶液重合によってグラフトポリマーをつくった。すなわち 50% 酢酸を溶剤として，ポリビニルアルコール存在の下で VAc を重合させた。重合触媒は APS を用い，APS の分解により生じた H₂SO₄ で PVA が酢化されるのを防ぐために酢酸ソーダを添加した。重合後水中に沈澱せしめて水洗し PVA を除き，乾燥後アセトンで抽出して，PVAc を除き，残りをグラフトポリマーとした。

重合条件：水 60 g，酢酸 60 g，VAc 15 g，APS 0.3 g，酢酸ソーダ 0.6 g，PVA の重合度 1460，60°C，20時間

実験A : PVA 5.0 g, グラフトポリマー収量 2.1 g 内酢酸基 65.7 wt %

実験B : PVA 3.0 g, グラフトポリマー収量 3.7 g 内酢酸基 53.6 wt %

実験C : PVA 2.0 g, グラフトポリマー収量 2.9 g 内酢酸基 51.5 wt %

このグラフトポリマーは50%酢酸に完全に溶解するので、この溶液から皮膜をつくり、アセトン及び水中の膨潤度を部分鹼化物と比較した結果は第6表のようで明らかに差が認められた。

第6表 溶液重合グラフトポリマーの膨潤度

	30°C アセトン中の 膨潤度	30°C 水中の膨潤度
57.0 wt % 均一系部分酢化PVA	溶 解	2.78
グラフトポリマー A	2.05	0.56
グラフトポリマー B	1.80	0.50
グラフトポリマー C	1.68	0.44
PVA と PVAc との等量混合物	0.05 (PVAc は 溶解)	1.30

文 献

- 1) 桜田, 曾根, 温品; 高分子化学, **12**, 506, 510, 514, 517 (1955)
14, 92, 96, 139, 145 (1957)
- 2) 浮田, 内藤; 工化., **58**, 717 (1955)
- 3) 岡村, 本山; ポリビニルアルコール討論会, 1955年11月 (大阪) 日化年会,
1956年4月 (京都) 等, 高分子化学投稿中
- 4) G. M. Burnett, H. W. Melville; Proc. Roy. Soc., A. **189**, 456, 481, 494
(1947)
- 5) G. M. Burnett, M. H. George, H. W. Melville; J. Polymer Sci., **16**, 31 (1955)
- 6) 中島, 古館; 高分子化学, **6**, 460 (1949)
- 7) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart; J. Am. Chem. Soc.,
71, 2610 (1949)
- 8) Dixon-Lewis; Proc. Roy. Soc., A. **198**, 510 (1949)
- 9) 曾根; 桜田編, ポリビニルアルコール p. 311 (1956)
- 10) 浮田, 内藤, 小南; 工化., **58**, 128 (1955)
- 11) 桜田, 高橋; 本講演集, 37 頁
- 12) P. J. Flory, F. S. Leutner; J. Polymer Sci., **3**, 880 (1948) **5**, 267 (1950)
- 13) 桜田; 高分子展望, **5**, 64 (1951) 等
- 14) 浮田, 高山, 小南; 高分子化学, **11**, 176, 212 (1954)

ポリビニルアルコールの過沃素酸 による分裂物の性質

工学部繊維化学教室 桜田 一郎

高橋 儀作

緒 言

ポリビニルアルコール分子中には多量の1,3-グライコール結合に混って少量の1,2-グライコール結合が存在している。過沃素酸ならびにその塩あるいは四酢酸鉛等の1,2-グライコール開裂剤はポリビニルアルコールに対して1,2-グライコール結合のみに作用して、これを開裂し、低重合度のポリビニルアルコールを与える。ここに得た重合度の低いポリビニルアルコールは普通溶液重合などで得たポリ酢酸ビニルよりの重合度の低い通常のポリビニルアルコールと比較するとかなりその性質が相違している。本研究においてはこの性質の相違をあきらかにし、その原因を詳細に解明する。

1. ポリビニルアルコール分子中に存在する1,2-グライコール結合量の定量

ポリビニルアルコール (PVA) 分子中には多量の1,3-グライコール結合が存在している。P. J. Flory¹⁾ 等は1,2-グライコール結合のみに撰択的に作用し、この結合を開裂する過沃素酸 (HJO_4) あるいはその塩などのグライコール開裂剤を PVA に作用し、分裂前後の粘度から推算した分子量を基礎として、その量を測定し、PVA は100個のビニル基の結合当り1.23個から1.95個の1,2-グライコール結合を有するとの結論に達した。林、岡村氏²⁾ も乳化重合して得た PVAc からの PVA について実験し、ほぼ同様の結論に達した。

また分裂反応において消費する HJO_4 の量を定量して、それから PVA 中の1,2-グライコール結合の量を測定する試みは既に C. S. Marvel ら³⁾ に

よってなされたが、多量の HJO_4 を用いた実験では少量の 1,2-グリコール結合の場合は信頼できる結果を与えない。本研究においては使用する HJO_4 の量を必要にして充分な程度の少量にとどめて、測定を行い信頼性のある結果を得た。

すなわち第1表に示したように種々の重合温度で重合を行い生成した PVAc より誘導した PVA を用い、その水溶液に第1表第5列に示したように必要にして充分な量の HJO_4 を作用して分解反応を 25°C で30分行い、

第1表 種々の重合温度で得たポリ酢酸ビニルより誘導した PVA の1,2-グリコール結合量

PVA 試料				分解反応における HJO_4 初濃度 mol/l	分解後のPVA			1,2-グリコール結合量 (モル%)		
重合温度 $^\circ\text{C}$	極限粘度数 $[\eta]^*$	粘度平均分子量 M_v	濃度 g/100 cc		極限粘度数 $[\eta]^*$	粘度平均分子量 M_v	HJO_4 消費法 $\Delta \times 100$	粘度法** (Flory) $\Delta \times 100$	粘度法** $\Delta \times 100$	粘度法** $\Delta \times 100$
40	0.905	68,500	0.7930	0.00361 ₆	0.169 ₉	7,060	1.57 ₈	1.05 ₀	1.48 ₁	
40	0.905	68,500	0.7930	0.00434 ₅	0.166 ₇	6,890	1.66 ₆	1.08 ₃	1.57 ₃	
60	0.665	43,760	1.541	0.00976 ₀	0.152 ₁	6,100	1.79 ₄	1.17 ₀	1.79 ₅	
80	1.070	79,900	1.749 ₅	0.00695 ₄	0.142 ₃	5,590	1.76 ₄	1.38 ₁	2.11 ₃	
80	0.688	44,730	1.315 ₂	0.00803 ₈	0.135 ₈	5,200	2.21 ₄	1.39 ₈	2.19 ₇	
130	0.725	47,950	0.848 ₄	0.00553 ₃	0.110 ₅	4,000	2.75 ₂	1.90 ₂	3.14 ₃	

(*濃度単位 g/100cc . **P. J. Flory の計算法による. *** $[\eta]=8.87 \times 10^{-4} \times P^{0.62}$ の関係式を用う)

分解反応において消費する HJO_4 の量を測定することにより直接 1,2-グリコール結合量を定量して第8列の値を得た。また粘度より推算した分子量を基礎として得た1,2-グリコール結合量も算出した。第9列の値は P. J. Flory 等¹⁾の行った方法に従い計算した値であり、第10列のそれは $[\eta]=8.87 \times 10^{-4} \times P^{0.62}$ の関係式を用いて分子量を計算し、 $n=0.62$ の関係を基礎として粘度的に求めた値である。表の数値よりわかるように何らの仮定もなく最も信頼のおけると考えられる HJO_4 の消費量の測定よりの値は P. J. Flory 等の方法に従って得た粘度的な値よりむしろ $n=0.62$ の関係を用いて得た粘度的な値により近い。

総括的には P. J. Flory の結果と一致し、次のような結論を下し得る。酢酸ビニルの重合の際には正規の頭一尾型の結合数、数十個に 1 個程度の頭一尾型結合が出現する。したがって PVA には 1.05~3.14 モル%程度の 1,2-グリコール結合がある。この量は重合温度の高くなるほど増加する。

2. 分解ポリビニルアルコールに結合しているアルデハイド基の定量

さきに説明したように通常のポリビニルアルコール分子中には 1~3 モル%程度の頭一尾型結合すなわち 1,2-グリコール結合が存在している。

通常低分子のグリコール類に HJO_4 などのグリコール開裂剤を作用した場合 1 個のグリコール結合の分裂により、定量的に新らしく 2 個のアルデハイドが生成することは既によく知られた処である。従って PVA を HJO_4 などで酸化分解した場合、分解によって生成した重合度の低い PVA (分解ポリビニルアルコールと名づけ、分解 PVA と略記する。)はその分子の末端に (分解前の PVA 分子の両端から生じた分解 PVA はその一端のみに、他の中央部より生じた分解 PVA 分子はその両端に) アルデハイド基を結合しているはずである。ここでは分解 PVA に結合しているカルボニル基 (後述する事実からもそれはアルデハイド基であるといえるので、本報告ではすべてアルデハイド基として取扱うことにする。) を定量し、上の推定を確かにする。

a) 分解 PVA に結合しているアルデハイド基の定量

一定濃度の PVA 水溶液に一定濃度の HJO_4 水溶液を用いて分解を行い、未反応の HJO_4 および分解反応で形成する HJO_3 を除去して分解 PVA を単離精製することなく、そのままアルデハイドの定量を行う方法は PVA に反応した HJO_4 の量と、分解反応で生成したアルデハイド基の量が定量的に一致するか否かを確かめ得るので最も望ましい方法であるが、種々の予備的な実験結果は満足する結果を与えない。やむなくここでは PVA を 10%濃度に水に溶解し、PVA に対して 3.0モル%に相当する量の HJO_4 を加えて 25℃で 1 時間分解を行い、分解液をメタノール中に投入、分解 PVA を沈澱させ、汙別し、よくメタノールで洗滌して完全に HJO_4 および

HJO₃ を除去し、乾燥した。定量に供した分解 PVA 試料は第 2 表に示したごとくである。なお以後の実験に示された分子量はすべて、さきの実験にて $[\eta] = 8.87 \times 10^{-4} \times P^{0.62}$ の関係式が Flory の提出したそれより合理的な結果を与えることがあきらかとなったので上の関係式を用いその極限粘度数から計算した値を用いてある。

水溶性高分子物に結合しているアルデハイド基の定量はヒドラジンを用いてヒドラゾンとして定量する方法、ポーログラフ、赤外線吸収法などを利用する方法もあるが、直接的でより信頼のおけるのは NaHSO₃ 附加法であると考ええる。

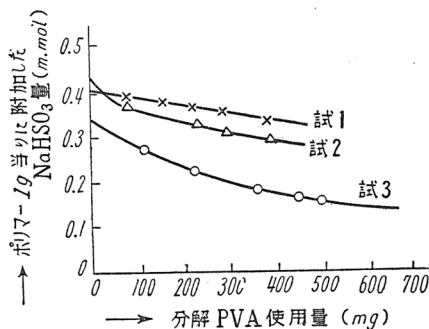
定量の具体的な方法は下のごとくである。分解 PVA を 7～8% の濃度に水に溶解し、その 1 g から 10 g 程度までの種々の量を正確に共栓マイヤーにとり、約 0.02 M 濃度の NaHSO₃ 水溶液を 10 cc ずつ加え、所定温

第 2 表 アルデハイドの定量に用いた分解 PVA ならびにその定量結果

分解 PVA 試料番号	分解前の PVA の粘度平均分子 量	分解 PVA の粘 度平均分子量	分解 PVA 1g 当りに結合し ているアルデ ハイド基 mol	分解 PVA 1分 子当りに結合し ているアルデハ イド基の平均数	分解、精製 における分 解 PVA の 収率 %
1	47, 130	7, 700	0.397	1.62	91
2	46, 250	6, 170	0.425	1.39	79
3	63, 300	8, 180	0.339	1.39	83

度に所定時間附加反応し、まず未反応の NaHSO₃ を 0.01 N-J 溶液で滴定 (第 1 次滴定) する。ついで 5% 濃度の Na₂CO₃ 水溶液を 5 cc 加えて、附加化合物を分解し遊離する NaHSO₃ を再び 0.01 J-N 溶液で滴定 (第 2 次滴定) する。実験結果の 1 例は第 3 表に示すごとくであり、第 1 次の滴定数と第 2 次の滴定数の和は分解 PVA の使用量にかかわらずほぼ一定であり、それは分解 PVA を用いない空白試料の場合、ならびに通常の PVA を用いた場合の値ともよく一致している。したがって第 1 次滴定数に相当する量の NaHSO₃ がおのおの分解 PVA のアルデハイド基と附加化合物を作ったことになり、分解 PVA 1 g 当りの量として計算するとそれは第 3 表第 7 列のごとくなる。しかしながらこの値は一定の恒数とはならず分

解 PVA の使用量の増大とともにいくぶん小となるので両者の関係を図示



第1図 分解 PVA 使用量とその 1g 当りに附加した NaHSO_3 量との関係

附加条件 試料 1 (×) : 室温15時間氷冷下80時間
試料 2 (Δ) : 室温10時間氷冷下40時間
試料 3 (○) : 氷冷下15時間

してみると第1図のごとくなる。

したがって分解 PVA 1g 当りに結合している全アルデハイド基の量は第1図において分解 PVA 使用量 0 へ外挿した値に相当する量と考えてよい。

一方試料分解 PVA の極限粘度数を測定することにより粘度平均分子量がわかる。その値は第2表第3列に示したごとくである。この値から P.J.Flory の提出した 粘度平均分子量/数平均分子量 = 1.89 の関係を用い

第3表 分解 PVA に結合しているアルデハイド基の定量結果

(分解 PVA 試料番号 1 濃度 : 7.171g/100g 附加条件 : 室温15時間, 氷冷80時間)

試 種	料		0.01 N-J 滴 定 数 cc			ポリマー 1 g 当りに附加した NaHSO_3 量 m. mol
	溶液使用量 g.	PVA m.g.	第 1 次滴定	第 2 次滴定	計	
分解 PVA 試料番号 1	5.0058	362.7	25.43	24.31	49.76	0.335 ₂
	3.9745	285.0	29.65	20.15	49.70	0.353 ₅
	2.9658	212.0	34.66	15.34	49.90	0.360 ₆
	1.9995	143.4	39.10	10.59	49.69	0.369 ₃
	0.9492	68.1	44.53	5.21	49.74	0.382 ₆
PVA*	5.0278	195.7	49.50	0.28	49.78	0.007 ₂
	3.0273	117.8	49.62	0.19	49.21	0.008 ₀
	0.9992	38.1	49.66	0.06	49.72	0.007 ₉
空 白	0	0	49.70	0	49.70	—
	0	0	49.71	0	49.71	—

* 通常の PVA を再鹼化精製したものを比較のため用い測定した。濃度 3.892g/100g

数平均分子量が計算でき、それから分解 PVA 1 g 当りの平均分子数が求められる。この値と第 2 表第 4 列に示した分解 PVA 1 g 当りのアルデハイド基の数から分解 PVA 1 分子当りに結合しているアルデハイド基の平均数が計算できる。計算の結果は第 2 表第 5 列に示したようであり、分解は 1 分子あたり平均 1.62 個のアルデハイド基を結合していることになる。

第 1 図には附加条件を異にした試 2, 試 3 の分解 PVA の測定結果も示した。この場合のように附加反応が充分でないときは第 1 図の関係はいくぶん曲線となる。

その後の実験で附加反応を 25~30°C に 50 時間行い、氷冷下に 20 時間放置してから測定を行えば図の両者の関係はよく直線となり、分解 PVA 量 0 への外挿値がより正確に求められることがあきらかになった。

b) 低重合度の PVA より得た分解 PVA のアルデハイド基の定量

PVA 分子中に平均 1 個程度の 1, 2-グリコール結合をもったようなかなり低重合度の PVA を HJO_4 で分解すれば、1 分子に平均 1 個のアルデハイドをもった分解 PVA が生成できると考えられる。

酢酸ビニルをエタノールを溶媒として 60°C で重合して得た重合度の低い PVAc を通常の方法に従い鹼化、再鹼化精製を行い、さきの a と同様に HJO_4 で分解した。第 4 表に測定に供した分解 PVA の試料ならびにその定量結果を示した。表中の分別物は分解 PVA S-4 を 7.881 g とり、水に溶解し、25°C において、アセトン为非溶剤として 3 フラクションに分別したもので、第 1 フラクションは 0.310 g、第 2 フラクション S-4-2 は 7.734 g、第 3 フラクション S-4-3 は 1.682 g を得ている。

アルデハイドの定量法は分解 PVA を 7~8% の濃度に水に溶解し、その 1~10 g を種々の量とり、0.02 N NaHSO_3 溶液を 10 cc ずつ加えて、室温 (25~30°C) に 50 時間附加反応を行い、氷冷下に 20 時間放置してからさきの a の場合と同様に 0.01 N-沃素溶液で滴定した。この場合はいずれも分解 PVA 使用量と分解 PVA 1 g 当りに附加した NaHSO_3 の量の間の関係はよく直線的となり、分解 PVA 使用量 0 への外挿値から、その 1 g 当

第4表 重合度の低いPVAよりの分解PVAならびにそれに結合しているアルデハイド基の定量結果

分解PVA 試料 番号	分解に用いたPVA		分解に用いたHJO ₄ ビニルアルコールに対するモル%	分解PVA			分解PVA 1gに結合しているアルデハイド基 ミリモル	分解PVA 1分子当りに結合しているアルデハイド基の 平均数
	試番	料号 極限粘度 数 [η]		収率 %	極限粘度 数 [η] 25°C	平均分子 量 $\bar{M}_v$		
S-1	1	0.260 ₁	3.0	84.9	0.178 ₀	5,260	0.340	0.94
S-2	1	0.260 ₁	1.0	91.8	0.190 ₆	5,880	0.160	0.50
S-3	2	0.224 ₉	3.0	87.5	0.166 ₃	4,720	0.325	0.81
S-4	2	0.224 ₉	3.0	89.2	0.166 ₂	4,705	—	—
S-4-2	S-4の分別物(第2フラクション)			—	0.169 ₃	4,855	0.269	0.69
S-4-3	S-4の分別物(第3フラクション)			—	0.107 ₅	2,335	0.550	0.68

([η] の濃度単位は g/100cc)

りに結合しているアルデハイド基の量が求められる。その値は第4表第8列に示すごとくである。また分解PVAの平均分子量から分解PVA 1g当りの分子数がわかり、上の値とから分解PVA 1分子に結合しているアルデハイド基の平均数が計算できる。それは第4表第9列に示したごとくなり、さきの第2表の結果と対比するとよくわかるように重合度の低いPVAを分解して得た分解PVAのアルデハイド基の結合数は重合度の高いPVAよりの分解PVAに比してかなり小さく、1分子当り平均1個のアルデハイド基をもった分解PVAも生成できることを物語っている。

3. 分解ポリビニルアルコール皮膜ならびに分解ポリビニルアルコールとポリビニルアルコールの混合物皮膜の水に対する溶解性、膨潤性

普通の重合度のPVAより得た分解PVAはさきに説明したように平均1分子当り1.39個から1.62個の遊離のアルデハイド基を結合している。そしてそれは分子の末端に結合しているはずである。このような分解PVAは適当な酸などの触媒の存在でこのアルデハイドとビニルアルコールの間にアセタール化結合を起し、分子間あるいは分子内に架橋を作り得るものとする。このようにして架橋を作った巨大な網目の構造となったPVA皮膜あるいは繊維はもはや水に溶解せず、その膨潤度も小さいはずである。

分解 PVA における、このような架橋反応は分解 PVA に通常の PVA を混合した場合に分解 PVA 中のビニル基と同様通常の PVA のビニル基に対しても起り上の分解 PVA 皮膜と同一の性質が表われるものと考えられる。

a) 分解ポリビニルアルコール皮膜の水に対する溶解性、膨潤性、分解 PVA は PVA を水に溶解し、 HJO_4 水溶液を加えて分解することも、粉末状のままメタノールに懸濁して分解することもできる。ここではこの両者の方法を用いて生成した。

試料 4 市販粉末状 PVA (水分 6.17%) を純分として 9.429 g とり、PVA のビニル基に対して 3.0 モル % に相当する量の HJO_4 を溶解した 50 cc のメタノールに懸濁して、 25°C で 1 時間分解した。分解後よくメタノールで洗滌し、 N-KOH メタノール溶液 2 cc を加えた 50 cc のメタノールに 1 夜間浸漬してから汙別し、洗滌乾燥した。分解 PVA の収率は 89.6% で平均分子量は 10,340 である。

試料 5 市販 PVA を 10% 濃度に水に溶解し、 25°C で PVA のビニル基に対して 3.0 モル % に相当する量の HJO_4 を水溶液として加え 1 時間分解、分解後メタノールに注入し沈澱させ、メタノールで洗滌して、完全に HJO_4 および HJO_3 を除去した。分解 PVA の収率は 75.9% で平均分子量は 10,620 である。

分解 PVA を 10% 濃度に水に溶解し、室温でその一定量をガラス板上に流し乾燥して皮膜となし、 60°C に 30 分熱処理してから溶解度および膨潤度を測定した。測定結果は第 5 表に示すごとくである。表中 H_2SO_4 、 HJO_3 添加とあるのは PVA 水溶液に H_2SO_4 あるいは HJO_3 を触媒として PVA に対して 1.0% に相当する量を水に溶解して混合してから皮膜としたものである。また表には分解 PVA ほど重合度の低い通常の PVA の測定結果も記した。通常の PVA および触媒を添加していない分解 PVA 皮膜は 80°C の水にいずれも完全に溶解するに対して触媒を用いて架橋した皮膜は完全には溶解せず、膨潤度もそれほど大きくなくて、なお皮膜の形態である。

第5表 分解 PVA 皮膜ならびに H_2SO_4 あるいは HJO_3 を用いて架橋した分解 PVA 皮膜の水に対する溶解性，膨潤性
(溶解時間 3 時間)

試料	添加物 (架橋剤)	30°C の水		80°C の水	
		溶解度%	膨潤度	溶解度%	膨潤度
分解 PVA 試4	添加なし	34.1	1.90	100	溶解
〃	H_2SO_4 添加	11.0	0.61	13.4	2.36
〃	HJO_3 添加	10.0	0.91	12.7	2.11
分解 PVA 試5	添加なし	38.4	4.12	100	溶解
〃	H_2SO_4 添加	5.7	0.50	20.2	3.24
〃	HJO_3 添加	4.1	0.63	7.6	1.42
低重合度 PVA*	添加なし	38.1	2.10	100	溶解
〃	H_2SO_4 添加	30.5	2.25	100	溶解

* エタノールを溶媒として得た PVAc よりの PVA で平均分子量12,390

b) 分解ポリビニルアルコールとポリビニルアルコールの混合物皮膜の水に対する溶解性，膨潤性

さきの第2表に示した試料番号2の分解 PVA と重合度1305の市販 PVA をおのおの水溶液として種々の割合に混合し，さらに触媒として硫酸を全 PVA に対して 1.0% になるように $\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 溶液として加え均一に混合してから室温で皮膜とした。皮膜はよく乾燥してから60°Cに30分熱処理して，水に対する溶解性，膨潤性を測定した。その結果は第6表に示したようである。表よりわかるように分解 PVA を加えた混合物皮膜は架橋剤を加えた場合いずれも80°Cの水に完全には溶解せずその30°Cにおける膨潤度も小さい。室温に乾燥した直後の皮膜の溶解性，膨潤性は第6表のそれとほとんど相異がないが，120°Cに30分熱処理した皮膜は熱処理時にかなり着色し溶解度も膨潤度もともにかえって第6表のそれよりいくぶん大きい。

第6表に示した皮膜はさきにのべたごとく 120°C 以上の温度で熱処理すると着色する，これは触媒として加えた硫酸による分解と考えられるので 15°C で稀アンモニア水に浸漬（この際の皮膜の溶失量は極めて少かった）

第6表 硫酸を混入して架橋した分解 PVA と PVA の混合物皮膜の水に対する溶解性、膨潤性。

(溶解時間 3 時間)

PVA と分解 PVA の混合割合	30°C の水		80°C の水	
	溶解度%	膨 潤 度	溶解度%	膨 潤 度
PVA のみ	17.2	4.42	100	溶解
97.5 : 2.5	9.1	4.49	63.8	16.0
95 : 5	6.9	2.23	31.5	12.0
92.5 : 7.5	7.8	1.94	22.2	10.4
90 : 10	6.0	1.90	11.6	4.92
90 : 10*	24.4	4.37	100	溶解
85 : 15	4.9	1.36	15.5	3.09
分解 PVA のみ	6.0	0.42	8.2	1.12

* 硫酸を混入せず、従って架橋反応はしていない。

しよく硫酸を中和除去してから風乾し熱処理するともはや着色しない。浸漬を1時間行い、風乾してから140°Cあるいは180°Cに10分熱処理した皮膜の水に対する溶解性、膨潤性は第7表に示すごとくである。これを第6表の結果と比較すればわかるように溶解度も膨潤度もかなり小となり熱処理効果のあらわれていることが認められる。

PVA と分解 PVA を水溶液として混合し、皮膜としてから硫酸液に浸漬して硫酸を含浸させて風乾し架橋をすることもできる。重合度1625の市販の PVA 水溶液を用い種々の割合で分解 PVA 水溶液を混合して皮膜としたのち、よく室温で乾燥し140°Cあるいは180°Cに熱処理し、N-H₂SO₄ 水溶液に15°Cで1時間浸漬し硫酸を含浸した。この浸漬中にはほとんど PV A は溶失しない。皮膜は室温で乾燥後そのままあるいは60°Cに30分熱処理してからその溶解性、膨潤性を測定した。結果は第8表に示すごとくである。

第6表～第8表の結果からわかるようにいずれの場合も分解 PVA の混合割合の多いものほど溶解度も膨潤度もより小さく、架橋の影響がいちじるしくよく80°Cの熱水にも皮膜の形態を失わない。この性質を利用してよ

第7表 硫酸を混入して架橋した分解 PVA と PVA の混合物皮膜を稀アンモニヤ水で浸漬、風乾してから熱処理したのちの水に対する溶解性、膨潤性 (溶解時間 3 時間)

PVA と 分解 PV A の混合 割合	140°C, 10分熱処理皮膜				180°C, 10分熱処理物			
	30°C の水		80°C の水		30°C の水		80°C の水	
	溶解度%	膨 潤 度	溶解度%	膨 潤 度	溶解度%	膨 潤 度	溶解度%	膨 潤 度
PVA のみ	1.5	0.98	100	溶解	1.2	0.68	100	溶解
95 : 5	0.9	1.01	14.0	5.23	0.4	0.69	10.8	4.50
90 : 10	0.5	0.91	5.8	2.98	0.2	0.87	4.1	2.61
85 : 15	0.4	0.82	3.7	2.26	0.4	0.63	3.1	2.29
分解 PV A のみ	0.3	0.34	0	0.64	0	0.46	0	0.52

第8表 PVA と分解 PVA の混合物皮膜を140°C あるいは180°C に熱処理してから硫酸を含浸させて架橋し、風乾あるいは60°C に熱処理したのちの水に対する溶解性、膨潤性 (溶解時間 3 時間)

PVA と 分解 PV A の混合 割合	硫酸含浸 後の皮膜 の処理	140°C 10分熱処理皮膜				180°C 10分熱処理物			
		30°C の水		80°C の水		30°C の水		80°C の水	
		溶解度%	膨潤度	溶解度%	膨潤度	溶解度%	膨潤度	溶解度%	膨潤度
PVA のみ		3.45	0.88	100	溶解	2.40	0.45	100	溶解
95 : 5		3.53	0.75	35.1	5.36	2.38	0.25	33.8	5.74
90 : 10	風乾直後	4.32	0.84	36.2	4.20	1.02	0.27	10.8	1.87
85 : 15		2.08	0.69	19.9	3.72	1.17	0.28	7.17	1.95
分解 PV A のみ		0	0.22	3.65	2.77	0	0.19	3.80	1.14
PVA のみ		1.18	1.03	100	溶解	2.92	0.58	75.0	—
95 : 5	風乾後60	0.55	0.86	42.0	10.2	2.34	0.37	19.8	9.90
90 : 10	°C に 30	0.83	0.88	22.2	8.50	1.39	0.26	9.96	3.68
85 : 15	分処理	0.86	0.68	11.3	1.40	1.19	0.41	3.82	1.43
分解 PV A のみ		—	—	—	—	0	0.18	0.84	0.92

り水に溶解、膨潤しがたい繊維あるいは皮膜が生成できる見込があると考えられる。

4. 分解ポリビニルアルコール水溶液の安定性

分解 PVA 水溶液に酸またはアルカリを少量加えて加熱すると不溶化する現象がみとめられる。この不溶化の原因をあきらかにするのが主な目的である。

またよく精製した分解 PVA の濃厚な溶液を室温に放置すると次第にその粘度を上昇し遂にはゲル化する。これは通常の PVA 水溶液でもみられる処であるが、ここでは上の酸またはアルカリの存在下の不溶化とどの程度に関係があるかをあきらかにする。

a) 分解ポリビニルアルコール水溶液の酸性における安定性

分解 PVA 濃度 7.0%，硫酸濃度が 0.01 または 0.02N になるように試料溶液を調成し封管として 100°C または 50°C に加熱すると不溶化する。しか

第 9 表 分解 PVA の酸性水溶液の安定性 (分解 PVA 濃度 7.0%)

添加物ならび にその濃度	100°C に 20 時間加熱し た後の変化	50°C に 50 時間加熱物		常温放置物 の状態	溶液調成直後 の分解 PVA のアルデハイド 基の NaHSO ₃ との反応率
		状態の変化	分解 PVA の アルデハイド 基の NaHSO ₃ との反応率		
添加物なし	変化なし	変化なし		変化なし	
H ₂ SO ₄ 0.02N	白色ゲル化	ゲル化		変化なし	
H ₂ SO ₄ 0.01N	白色ゲル化	ゲル化		変化なし	
NaHSO ₃ 0.05N	変化なし	変化なし	90%	変化なし	95.2%
(NaHSO ₃ 0.05N H ₂ SO ₄ 0.02N)	変化なし	変化なし	90%	変化なし	96.0%
(NaHSO ₃ 0.05N H ₂ SO ₄ 0.01N)	変化なし	変化なし	94%	変化なし	95.4%
(メタノール 25% H ₂ SO ₄ 0.02N)	変化なし	変化なし		変化なし	
(メタノール 25% H ₂ SO ₄ 0.01N)	変化なし	変化なし		変化なし	

し第 9 表に示したように分解 PVA に結合している遊離のアルデハイド基を NaHSO₃ で不活性化すればたとえ硫酸が存在していてもその水溶液は加熱により不溶化しない。この際どの程度分解 PVA のアルデハイド基が NaHSO₃ と附加化合物を作っていたかを確かめるため、さきに説明した

方法で定量した結果は第9表第4列および第6列に示したごとくほとんど大部分のそれは附加化合物を作っていて不活性化している。従って上の酸の存在下の加熱による不溶化は分解 PVA に結合している遊離のアルデハイド基が主役を演じていることが確かである。そしてそれは皮膜の場合と同様にアルデハイド基のビニルアルコールとのアセタール化による架橋によるとすれば、分解水溶液に多量のメタノールの存在下に酸性で加熱すれば、主としてこのメタノールと反応しジメチルアセタール化して架橋を形成しないので不溶化しないものと考えられる。メタノール濃度を25%として試験した結果は第9表に示したように推定通り不溶化しない。これらの事実より分解 PVA 水溶液を酸の存在下に加熱すると不溶化する原因は分解 PVA に結合している遊離のアルデハイド基とビニルアルコールの間にアセタール化が起き巨大な網目の構造となることによるといえる。

b) 分解 PVA 水溶液のアルカリ性における安定性

市販粉末状 PVA をメタノールに懸濁し、 HJO_4 を用いて分解し、分解後よくメタノールで洗滌精製した。分解 PVA の分子量は 8,340 である。これを水に溶解し分解 PVA 濃度 7.0% 所定 KOH 濃度になるように溶液を調成し封管として 100°C あるいは 50°C に加熱して起る変化をみた。結果は第10表に示すごとく、わずか 0.01 N あるいは 0.02 N 程度の少量のアルカリの存在で加熱しても分解 PVA は不溶化する。

上の分解 PVA を 8% 濃度、溶媒中のメタノール含有率 40% (重量) 硫酸濃度 0.02 N になるように調成し、 100°C に 20 時間加熱して分解 PVA に結合しているアルデハイド基をジメチルアセタール化し、反応後冷却し、メタノールを用い沈澱し単離、よくメタノールで洗滌してジメチルアセタール化分解 PVA を生成した。ここに得たジメチルアセタール化分解 PVA は全アルデハイド基の 79.7% がジメチルアセタール化されており遊離のアルデハイドは 20% 程度である。このジメチルアセタール化分解 PVA について上と同様にアルカリ性における安定性を調べた。その結果は第10表に示したように加熱しても安定で変化しがたい。したがって分解 PVA

第10表 分解 PVA ならびにジメチルアセタール化分解 PVA 水溶液の
アルカリ性における安定性 (ポリマー濃度7.0%)

PVA の種類・添加物・濃度	100°C, 20時間加熱後の状態	50°C, 50時間加熱後の状態
分解 PVA 添加物なし	変 化 な し	変 化 な し
分解 PVA KOH 0.01N	黄褐色 ゲル化	黄 色 粘稠化
分解 PVA KOH 0.02N	黄褐色 ゲル化	黄 色 ゲル化
ジメチルアセター ル化 分解 PVA 添加物なし	変 化 な し	変 化 な し
ジメチルアセター ル化 分解 PVA KOH 0.01N	変 化 な し	変 化 な し
ジメチルアセター ル化 分解 PVA KOH 0.02N	わずかに 黄色	変 化 な し

のアルカリ性における不溶化は分解 PVA に結合している遊離のアルデハイド基の相互の総合反応によるものと推定される。

c) 種々の温度における分解 PVA 水溶液の粘度変化

分子量 4,660 の分解 PVA を用い、その10%濃度の水溶液を作り、オストワルド型粘度管を使用して、10°C、25°Cおよび40°Cに放置した場合に起る粘度の変化を測定した。その結果は第11表に示すごとくであり、分解水溶液は10°Cに放置した場合のみわずかに放置によって粘度が上昇するが、25°Cおよび40°Cに放置した場合は変化はほとんど認められない。このことは10°Cの粘度の上昇は物理的な重合鎖の結節点の形成にもとづくものと考えられる。

しかしながら 分解 PVA 濃度10%の場合でも 0.02 N の少量の硫酸を含む溶液の場合は様子が異なり、第11表の下に示したようになんかはげしく放置により粘度の上昇がみとめられる。しかもその程度は放置温度の高いほどよりすみやかである。このことはその原因が化学的な結合で重合鎖が結節することによることを物語っており、さきの皮膜の場合に説明したように分解 PVA 分子に結合しているアルデハイド基とビニルアルコールとのアセタール化による結合であると考えられる。分解 PVA 濃度10%硫酸濃度 0.02 N で25°Cに放置反応した場合種々の放置時間に その一部をとり

出し、冷メタノールで沈澱させ、よくメタノールで洗滌したのちその極限

第11表 分解 PVA 水溶液の放置による粘度の変化
(分解 PVA 濃度10%)

放置時間 時	0	0.5	1	2	4	6	8	10
放置温度℃								
10	中 性	74.8	—	76.3	78.1	81.6	83.0	85.2
25		271.4	—	265.8	268.2	265.4	266.5	267.7
40		115.6	—	113.8	114.6	114.9	114.9	116.8
10	0.02N- H ₂ SO ₄	71.7	75.2	79.3	85.4	94.7	100.6	106.8
25		269.6	283.2	295.4	324.8	399.8	481.7	604.3
40		125.1	150.2	183.2	292.4	>3600		

(数値は粘度管の落下秒数であり、粘度管は測定温度によって異なったものを使用している)

粘度数を測定で求め、その重合度を計算した。その結果は第12表に示すごとくであり、重合度 111 の分解 PVA は放置中に次第にその重合度を増加し 700～800 程度にまで大きくなる。ここに生成した重合度の大きいPVA

第12表 酸の存在下に分解 PVA 水溶液を放置する場合の重合度変化

放置時間 時	0	4	8	12	16	18
重合度 $\bar{P}$	111	174	238	289	684	(869)*

* はごく一部に水に不溶解のものがある。数値は可溶分の重合度である。
は一種の分岐構造の PVA であり、このような方法を用いることにより種々の型の分岐構造の PVA を生成することが可能であると考える。

文 献

1) P. J. Flory and F.S.Leutner ; J.Polymer Sci., 3, 880 (1948), 5, 267 (1950)
2) 林, 岡村; 高分子化学, 11, 59 (1954)
3) C. S. Marvel and C. E. Denoon, Jr.; J. Am. Chem. Soc., 60, 1045 (1938)

繊維の動摩擦係数に関する研究

化学研究所 辻 和 一 郎

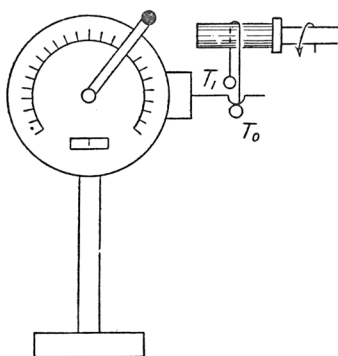
今 井 政 三

1. 緒 言

繊維の摩擦係数は繊維材料の触感に関連する重要な性質であるが、これはまた繊維の紡績その他の加工性にも大きな関係を持つ。特に近年 H. L. Röder¹⁾ がスフを試料として静および動摩擦係数を測定し得る簡便な装置を考案し、静摩擦係数 (μ_s) と動摩擦係数 (μ_d) との相互関係が油剤のタイプによりそれぞれ興味ある特性を示し、これと触感、紡績性等との関係について報告して以来、わが国においてもこの方面への関心が急速に高められた。

もちろん繊維の動摩擦係数に関しては古くから数多くの研究^{2~10)}があるが、Röder 法は装置も簡便で下のような利点を持つので特に注目を集めたわけである。

Röder 法装置の概略を示すと第 1 図の如くである。



第 1 図 Röder 法動摩擦係数測定法

Röder 法による繊維の摩擦係数測定の原理は次の如くである。外径 8 mm の短いシリンダー上に少量の繊維を並べて繊維で被われた小円筒を形成し、これに直角に 1 本の繊維をかけその両端に 40mg の小荷重 T_1 をかける。一方の荷重はトーションバランスのフックに接続し、シリンダーを定速で回転した時繊維が移動しないようにトーション

バランスを調節し、その平衡時の読みから張力 T_0 を求め次式から摩擦

係数 μ を算出する。

$$T_1/T_0 = e^{\mu\alpha} \quad (\alpha = \pi)$$

この方法の特長としては次のことがあげられる。

- (1) 装置が簡便であること
- (2) 同一装置で静、動両摩擦係数を測定し得ること
- (3) 動摩擦係数を種々の一定速度において測定し得ること
- (4) 短い単繊維の少量を試料として簡便に測定を行い得ること
- (5) 1本の繊維が多数の繊維上を滑るために個々の繊維間の仕上剤の分布の不均一性等が消去されること

この装置により Röder は各種仕上剤溶液で処理したビスコーススフの静および動摩擦係数を測定した。ただし静摩擦係数は円筒の回転数を 2～3cm/min にして測定しており、ここに疑問の余地があることは後述の如くである。報告された結果の一、二を第1表および第2図に示す。ただし第1表の動摩擦係数は回転速度 90cm/min における値である。

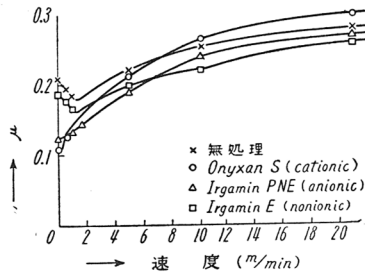
第1表 各種仕上剤処理スフの摩擦係数と触感等の関係 (Röder)

仕 上 剤	類 別	処 理 濃 度 (g/l)	仕上済 抽出量 (%)	$\mu_s^a)$	$\mu_d^b)$	$\mu_s - \mu_d$	触 感	綿紡式カード ウェブの状況
Scolat E	非イオン -a	2	0.14	0.193	0.174	+0.019	きしる	絡合性有り
Veicol S		2	0.12	0.191	0.169	+0.022	非常にきしる	絡合性優秀
Irgamin E		2	0.53	0.178	0.163	+0.015	きしる	絡合性有り
Prestofen V	非イオン -b	2	0.14	0.195	0.189	+0.006	きしらない	絡合性普通
Unger L 20		2	0.11	0.138	0.135	+0.003	滑る	
Ciba 6216 A	アニオン	2	0.17	0.138	0.146	-0.008	非常にきしる	} 普通 絡合性無く切れる
Blandofen F		0.5	0.10	0.135	0.144	-0.009	滑る	
IrgaminPNE		2	0.99	0.122	0.137	-0.015	滑る	
BlandofenBS	カチオン	0.1	0.15	0.133	0.158	-0.025	極端に滑る	絡合性全く無く切れる
Onyxan S		0.1	0.22	0.107	0.144	-0.037	触感やわらかい	

a) 速度 2～3 cm/min b) 90 cm/min

第1表の結果を見ると非イオン型処理剤 a (主としてエチレンオキシイ

ド基含量の高いもの) では μ_s と μ_d の差は正で大きく、きしる触感を与え、カードウェブの状況は良好である。非イオン型処理剤 b (主として普通の非極性物質) では $\mu_s - \mu_d$ は正であるがその値は小さく、きしる感じは減退する。アニオン型処理剤では μ_s は μ_d より僅かに小さく、カチオン型処理剤では $\mu_s - \mu_d$ は負の大きな値となり、滑りが大きく、カードウェブは不良である。



第2図 各種油剤処理ビスコースフの摩擦係数 (Röder)

触感に影響を及ぼすのは μ_s および μ_d の絶対値でなく、その差だけが問題であるとしている。また無捲縮ビスコースフのカーディングは上表では非イオン型 a, b の仕上剤によってのみ満足に行われる。綿紡式紡績において、打綿機におけるラップ形成およびカーディングにおいては μ_s と μ_d の差の大きい正值が有利であるが、ドローイングにおいては μ_s が μ_d より僅に高い程度、また精紡では μ_s が低下して μ_d とほぼ等しくなるのが良いと述べている。

また第2図を見ると無処理および非イオン処理の場合は 1 m/min 附近の速度において μ の極小値を与えるが、アニオンおよびカチオン処理においてはこのような極小を示さない点が注目される。

また第2図の無処理スフの μ_s は約 0.2 余であり、これは著者ら¹¹⁾が以前ビスコースレーヨン糸 (直交) に対し得た値約 0.7 に比較すると非常に小さい。これに関し Röder は静摩擦係数の測定においてもシリンダーを 2~3 cm/min の低速ながら回転しつつ行っており、これは Röder 自身もその続報¹²⁾において述べているように厳密な意味で真の静摩擦係数ではなく、それより低い値を μ_s としているのではないかとの疑問が起る。アニオンおよびカチオン処理の場合にも真の静摩擦係数が第2図の値よりも大であればこれらの場合にも μ と速度の関係曲線に極小が現われる可能性が無いとはいえない。

また通常の物理的意味では μ_d は μ_s より小であると古くから考えられているが、 μ がある速度附近で極小となり以後速度の増大と共に上昇する原因としては、繊維上の油剤の粘性抵抗が速度と共に増大する水力学的な原因と、速度が大となると真の接触面積の減少等の原因によって μ を低下する本来の物理的な rubbing friction との相互関係によって極小を生じるものであるとすると¹³⁾、アニオン、カチオンの場合にも極小を生じて良いはずであり、また無処理の場合に極小を示すことは同じ理由からは考え難い。

Röder の結果については一応このような疑問があり、Röder 法自体もこのような簡単な方法で単繊維を使用して果して安定な測定を行い得るのか否かについても一応検討の必要があると思われるので、われわれもこの方法を検討することとした。

2. Röder 法装置の試作とこれによる二、三の実験

日本油脂高橋、越村氏は著者と連絡して持ち合せの器具を組合せて実験を行い、その結果は既に同氏らにより発表¹⁴⁾された如くであるが、これによって Röder 法によりかなりの速度まで充分安定に測定を行い得る見通しを得たので次にわれわれはギヤー変換による変速装置をつくり、これを手持ちのトーションバランスと組合して Röder 法による実験を行った。

ただしシリンダーの回転速度は 1, 2, 2.5, 5, 10, 20 m/min の6段階とし、また静摩擦係数は Röder の報告とは異り、シリンダーを静止したままトーションバランスのレバーを移動し、繊維が急激に滑り動く点を求めて測定した。使用したトーションバランスは容量 250 mg, 最小目盛 0.5 mg である。

繊維を並べる小シリンダーは外径 8 mm のベークライト製である

まず予備実験として市販ビスコースレーヨン糸（未脱脂）を試料とし、これを上の小円筒上に縦方向に平行に並べ、これに直角に同じ糸から採取した単繊維を 1 本懸けて、初荷重および円筒の回転速度を変化して実験を行った。小円筒上にかけた単繊維の両端に初荷重として同一重量の小分銅

を吊し、一方をトーションバランスの水平レバーに連結して、水平レバーを零位置におく。小円筒を第1図の矢印の方向に回転するとレバーは下方へ移動するが、トーションバランスのアームを動かし、平衡に達すると水平レバーは零位置で平衡するようになる。この時のトーションバランスの荷重の読みを初荷重から引いたものを T_0 とし、初荷重を T_1 として前式から μ を算出する。平衡位置は上の方法で容易に求められる。各条件で同じ1本の単繊維を使って3回測定を行ってその平均値を求め、次に単繊維を変えてまた3回の測定を行う。このようにして各条件で5～6本の単繊維について各3回測定を行った。単繊維1本についての3回測定の平均値を第2表に示した。表中括弧内の数値は総平均値である。

第2表 Röder 法による摩擦係数の測定例 (辻、今井)
(試料；市販ビスコースレーヨン (未脱脂) ；糸対単繊維)

速度 (m/min) 初荷重 (mg)	0	1	5	20
50	0.301, 0.308, 0.410, 0.323, 0.396, 0.349 (平均 0.348)	0.269, 0.296, 0.263, 0.285, 0.264, (0.275)	0.431, 0.434, 0.398, 0.381, 0.417 (0.412)	0.424, 0.422, 0.460, 0.452, 0.468 (0.445)
100	0.360, 0.361, 0.380, 0.358, 0.351 (0.362)	0.306, 0.285, 0.282, 0.331, 0.312 (0.303)	0.401, 0.396, 0.439, 0.440, 0.433 (0.422)	0.465, 0.457, 0.443, 0.456, 0.452 (0.455)
150	0.361, 0.488, 0.442, 0.385, 0.422, 0.379 (0.413)	0.331, 0.325, 0.334, 0.325, 0.326 (0.328)	0.371, 0.369, 0.384, 0.396, 0.397 (0.383)	0.390, 0.402, 0.390, 0.398, 0.396 (0.395)
200	0.363, 0.353, 0.324, 0.339, 0.368, 0.368 (0.353)	0.323, 0.317, 0.297, 0.332, 0.336 (0.321)	0.386, 0.394, 0.386, 0.389, 0.375 (0.386)	0.418, 0.401, 0.419, 0.405, 0.395 (0.408)

本表には現われていないが同一単繊維を使って3回繰返した測定値はいずれの場合も良く一致しており、また本表に示された異なる単繊維5～6本に対する結果の偏差もこの種の試験としては大体満足すべき程度であることが知られた。それ故に次にビスコースおよびビニロンスライバー脱脂物

を各種タイプの処理剤で処理した試料を用いて測定を行った。初荷重はいずれも 100 mg として行った。

処理剤の種類は第 3 表の如くである。

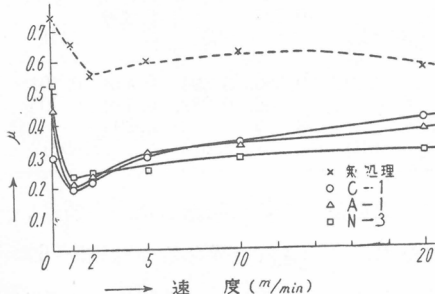
第 3 表 処 理 剤 種 類

系 別	番 号	処 理 剤 名
カチオン	C-1	Cetyl pyridinium chloride
	C-2	Stearyl trimethyl ammonium chloride
アニオン	A-1	Lauryl sulfate
	A-2	Dioctyl sodium sulfosuccinate
非イオン	N-1	Tween 20 (Polyethyleneglycol sorbitan monolaurate)
	N-2	Tween 40
	N-3	Polyethylene glycol lauryl ether ($P=33$)

これらの処理剤の 0.5% 水溶液に繊維を浸漬 (浴比約 50, 室温 30 分), 濾紙で約 2 倍重量に圧搾して風乾した。

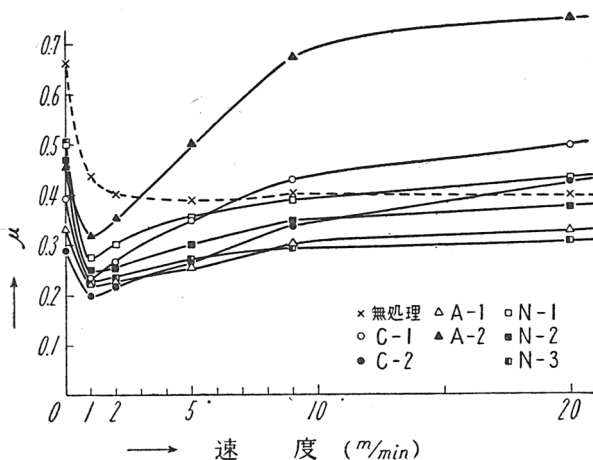
ビスコース繊維およびビニロンに対する測定結果は第 3 および 4 図の如くである。

これらの結果を見ると前記 Röder の結果 (第 2 図) とは異り, アニオン系, カチオン系においても非イオン系と同様に 1m/min の所に極小値が見られ, またビスコース繊維脱脂物の静摩擦係数も 0.7 あまりの高い数値が得られ, 先述の Röder の報告結果に対する疑問の点は, 繊維の動摩擦係数が



第 3 図 各種油剤処理ビスコーススライバーの摩擦係数 (荷重 100 mg)

きわめて低速の所で静摩擦係数よりかなり低下する三浦氏⁷⁾の結果等を参照すると, Röder が静摩擦係数を 2~3cm/min の低速ながらシリンドーを回転しつつ行ったことに起因すると考えると一応説明がつく。ただしわれわれの装置では 1m/min 以下



第4図 各種油剤処理ビニロンスライバーの摩擦係数
(荷重 100mg)

の低速は試験
できないので、
直接2~3cm/
min の測定は
行っていない。

全般的に見
て非イオン系
の方がカチオ
ン、アニオン
系の場合より
静摩擦係数と
動摩擦係数の

差は大きい。またビスコースとビニロンの動摩擦係数は無処理の場合にはかなり値に差があるのに処理物では大差無い所にきていることも注目される。

また無処理物はビスコースもビニロンも動摩擦係数に処理物ほど明瞭な極小を示していないが、この点についてはさらに他種繊維についても検討を行ってから別の機会に報告したい。

3. セニメーターの荷重振子を利用した糸の静、動摩擦係数の測定方法および種々の方法による摩擦係数測定値の比較

摩擦係数の測定値は試料の形態、速度、荷重等の測定条件により異なるから、測定方法が異ると得られる値も異なるおそれが多分にあり、相互の比較を困難にすることが懸念されるが、同一試料を使って異なる方法で測定した結果を比較した例を見ない。この点の検討を行う第一歩として糸の静、動摩擦係数を簡便に測定する次の工夫を試み、Röder 法等による結果との比較を行った。

すなわち第5図に示したように試料糸を K. S. 式セニメーターの荷重振子の滑車に結びつけ、別に試料糸を表面に並べた Röder 法の小円筒を図の位置に固定して、その上にこれと直交して振子に結びつけた糸を掛け、

その下端に重錘を吊す。

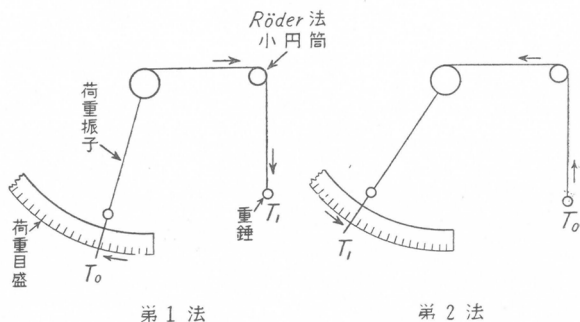
これにより静摩擦係数を求めるのに第5図に示す如く2つの方向から測定を行うことができる。まず第1法は予じめ手で振子を平衡静止位置より低荷重側に下しておき、振子を支えている手を徐々に動かして振子を低荷重側から徐々に静止位置に到達させる方法で、この場合

$$T_1/T_0 = e^{\mu\alpha} \quad (\alpha = \pi/2)$$

なる μ （摩擦係数）の計算式において振子の静止位置の荷重が T_0 、糸端に吊した荷重が T_1 となる。

また第2法はこれと逆に予じめ振子を手で平衡静止位置より高荷重側に上昇させておき、次に手を徐々に下して振子を高荷重側から静止位置に到達させる。この場合には糸端に吊した荷重を T_0 、振子の静止位置の荷重を T_1 として上式から静摩擦係数を算出する。この両方法で市販ビスコースレーヨン糸の静摩擦係数を、Röder法のペークライト製小円筒およびその表面にレーヨ

ン糸を並べた場合に対して測定した結果は第4表に示す如く、両方法により得られた値は大体良く一致している。



第5図 振子法による糸の静摩擦係数の測定

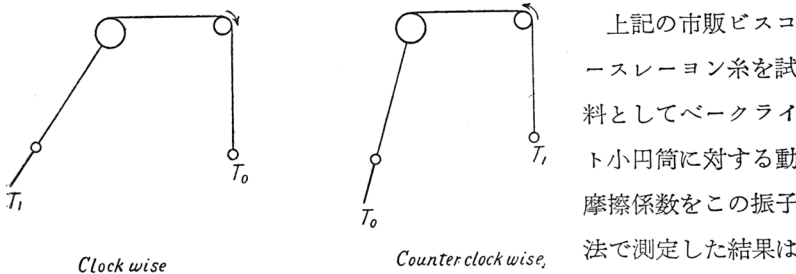
第4表 振子法による市販ビスコースレーヨン糸（未脱脂）の静摩擦係数

	第 1 法		第 2 法	
重 錘 重 量 (g)	2	5	2	5
対 ペークライト	0.359	0.346	0.354	0.339
糸 相 互	0.220	0.286	0.223	0.292

次に第6図に示す如く小円筒を前述の Röder 法の場合の変速装置を利

用して clockwise あるいは counterclockwise に回転して種々の速度における動摩擦係数の測定を行った。図に示したように振子の平衡位置の荷重を clockwise の時は T_1 , counterclockwise の時は T_0 として μ_d を計算した。

このような動摩擦係数の測定方法は原理的には三浦氏⁶⁾ や齊藤氏⁸⁾ がスプリング等を用いて行われた方法と同じであるが、セニメーターの荷重振子を利用する点は簡便である。速度 1~2 m/min 附近の場合は振子が平衡位置で静止せず上下に小範囲ながら揺動したのでその中間位置を取って計算したが、その他の速度では振子はほとんど静止し安定な測定を行うことができた。



第 6 図 振子法による糸の動摩擦係数の測定

第 5 表の如くであり、clockwise と counter clockwise の測定値はよく一致している。また 1

第 5 表 振子法による市販ビスコースレーヨン糸（未脱脂）のベークライト小円筒に対する動摩擦係数および Röder 法との比較

		速度 (m/min) 重錘重量 (g)	(0) *	1	2	2. 5	5	10	20
振子法	clock-wise	2	(0. 357)	—	—	—	0. 283	0. 295	0. 305
		5	(0. 343)	—	—	—	0. 299	0. 310	0. 326
	counter-clockwise	2	(0. 357)	0. 250	0. 265	0. 269	0. 299	0. 320	0. 325
		5	(0. 343)	0. 263	0. 276	0. 284	0. 300	0. 315	0. 325
Röder 法 (單 織 維)		100mg (初 荷 重)	0. 481	0. 341	0. 351	—	0. 380	0. 376	—

(*第4表の第 1 法と第 2 法の測定値の平均値)

m/min 附近に極小値が認められる。

またこのベークライト小円筒とこのレーヨン糸から採取した単繊維を用いて Röder 法により測定した静および動摩擦係数の値をも第5表に記載した。荷重は 100 mg としたが、これはデニール当りにすると上の振子法の場合とほぼ同じであるが、得られた値は静、動とも Röder 法の方が30%前後大となっている。

次にベークライト小円筒上にレーヨン糸を並列して振子法により測定した結果は第6表の如くであり、この場合にも 1 m/min の所に極小値が見られる。

第6表 振子法による市販ビスコースレーヨン糸相互の摩擦係数

速度 (m/min)	0*	1	2	2.5	5	10	20
重錘重量 (g)							
2	(0.222)	0.198	0.214	0.223	0.237	0.258	0.269
5	(0.289)	0.218	0.237	0.244	0.260	0.275	0.282

(* 第4表の第1法と第2法の平均値；動摩擦係数測定は clockwise)

次に4種の異なる油剤で処理したレーヨンタイヤコードを試料として、異なる方法によって静摩擦係数を測定した結果を比較した。

すなわちベークライト小円筒にコードを並列したものに対し直交する1本のコードとの間の静摩擦係数を振子法およびわれわれが以前に報告¹⁵⁾した分銅荷重法により測定し、また小円筒上に並列したものでなく1本のコードと1本のコードを直交させた場合について、やはり分銅荷重法により測定した結果を第7表に示す。

第7表を見るとコードを並べた同一小円筒を用いても振子法より分銅荷重法の方がやや大きな値が得られている。これは振子法の場合はきわめて徐々にではあるが振子を動かした状態から静止させることが原因となっているかもしれない。

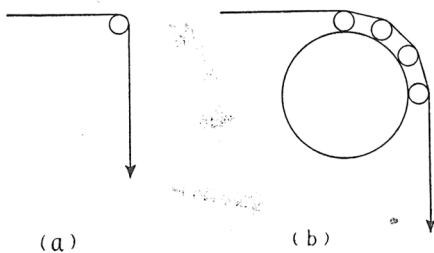
また分銅荷重法によりコード1本相互直交の場合の静摩擦係数を測定し

第7表 各種油剤処理レーヨンタイヤコードの種々の測定法による静摩擦係数 (荷重 5 g)

油 剤 番 号	振 子 法		分 銅 荷 重 法	
	第 1 法	第 2 法	コードを並列した小円筒	コード1本相互
A-1	0.227	0.236	0.262	0.346
A-2	0.208	0.231	0.263	0.364
B-1	0.233	0.230	0.258	0.362
B-2	0.218	0.246	0.289	0.407

た結果は第7表の如くかなり大きな値を得ている。

コードの断面を円形とすると第7図 (a) に示す如くこのコード1本に他のコード1本が直交する場合の交角 α は $\pi/2$ であり、また同図 (b) の如くコードが n 本シリンドー上に並列した上に他のコード1本が直交する場合も幾何的には交角の総和は $\pi/2$ となり、摩擦係数は同じ値が得られてよいわけであるが (摩擦係数は接触面積に関係なく一定)、実際はこの理想的な条件より違背し、たとえばコード1本ずつ直交の場合はコードが荷重により互に引張られて嚴重には直交していないことも考えられ、また第7表の実験では初荷重をすべて5 gとしたが、 n 本並列小円筒の場合



第 7 図

には初荷重を n 倍とする方が相互の比較には適當であるかもしれない。

ともかく異なる測定方法による摩擦係数の値の相互比較にはデリケートな複雑性が存在することに注意しなければならず、さ

らに検討を要する問題である。

総 括

1. Röder 法による繊維の静および動摩擦係数測定装置を試作した。

2. これにより各種タイプの界面活性剤で処理したビスコース繊維およびビロンの静および動摩擦係数を測定した。
3. 非イオン系だけでなくアニオン系，カチオン系で処理したいずれの場合においても 1 m/min 附近の速度において摩擦係数に極小値を認めた。この点に関する Röder の研究結果との相違について考察を行った。
4. K. S. 式セニメーターの荷重振子を利用して簡便な糸の静および動摩擦係数測定装置を組立てて実験を行い，また同一試料を使って Röder 法，分銅荷重法等との測定結果の比較を行った。測定方式を異にすると摩擦係数の数値に相違が認められた。

終りに懇切な御指導，御検討を頂いた桜田教授ならびに試料を頂いた大日本紡績川上博氏，第一工業製薬研究部の諸氏，および当研究室市川喜美子氏の協力に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) H. L. Röder ; J. Text. Inst., **44**, T 247 (1953)
- 2) J. A. Morrow ; J. Text. Inst., **22**, T 425 (1931)
- 3) Krumme; Z. Ver Deut. Ing., **73**, 303 (1929)
- 4) Buckle and Pollitt ; J. Text. Inst., **39**, T 199 (1948)
- 5) N. Gralen 他, Text. Res. J., **17**, 488 (1947) ; **18**, 278, 472 (1948) ; **19**, 183 (1949) ; **20**, 1, 467 (1950)
- 6) 三浦義人 ; 紡織界, **42**, 11 (1951)
- 7) 三浦義人 ; 織学誌., **7**, 534 (1951)
- 8) 斎藤英夫 ; 紡織界, **42**, 9 (1951)
- 9) 高木春郎 ; 織学誌., **9**, 288 (1953)
- 10) Conference issue on fibre friction, J. Text. Inst., **46**, P 1~136 (1955)
- 11) 桜田一郎, 辻和一郎 ; 人絹界, **7**, 690 (1939) ; **8**, 586 (1940)
- 12) H. L. Röder ; J. Text. Inst., **46**, P 84 (1955)
- 13) W. W. Hansen and D. Tabor ; Text. Res. J., **27**, 300 (1957)
- 14) 高橋越民, 越村雅充 ; 織学誌., **8**, 263 (1955)
- 15) 桜田一郎, 辻和一郎 ; 人絹界, **7**, 620 (1939)

ビスコース繊維の光崩壊

化学研究所 鯨井 忠五

I. 緒 言

ビスコース法によって調製した繊維素試料の光崩壊速度は、これと同程度の平均重合度を有する精製木綿繊維のそれに比較してかなり大きい。われわれの研究¹⁾によれば、崩壊速度は精製木綿、ビスコース繊維及びセロハンの順に大きい。

しかるに、一方これらの試料の吸収スペクトルを見ると、それらの崩壊速度との間に一つの対応があることがわかる。すなわちセロハンのように崩壊速度の大きいものでは、約 $3750 \text{ \AA}$ 以下にかなり強い吸収が現われるのに反して、精製木綿と純度において等しいと考えられる酢酸繊維素（リントーパルプより調製）を鹼化して調製した繊維素皮膜では、波長 $2000 \text{ \AA}$ まで吸収がない。後者の吸収は脂肪属アルコールに特有の吸収と一致するから、繊維素基本分子を3価の脂肪属多価アルコールと考えると、そのものの本来の吸収と考えられる。したがって、セロハンの波長 $3750 \text{ \AA}$ 以下の吸収は繊維素以外の不純物によるものであることは明らかである。このことから、この場合の崩壊速度の差は、結局繊維素以外の異物質にその原因があるように思われる。換言すれば、異物質による増感作用がその直接原因であるように考えられる。本研究においては、これらの異物質を決定することに重点をおいた。

しかるに、ビスコース繊維素試料中のこれら増感性異物質として直に考えられるものは、ビスコース工程中に生成する種々な化合物であるから本研究においては、これらの化合物のそれぞれについて増感作用の有無を検討し、ビスコース繊維素試料の比較的速い崩壊速度の原因を解明することを企てた。

まず一物質が他の物質に増感作用を及ぼすか否かを決定するためには、次の三つの条件について検討してゆくのが便利である。(1)吸収スペクトル条件：増感分子はまず照射光源の発光スペクトルを吸収し得るような吸収スペクトルを有する必要がある。すなわち増感反応の必要条件である。したがって、この条件を満足しない物質は観察から除外することが出来る。(2)増感性：(1)条件を満足しても勿論その分子は増感性があるものとは限らない。増感の機構には、反応系への直接的なエネルギー授受による場合と、増感分子の光分解の結果生成したラジカルまたは原子により二次的に繊維素がおかされる場合とが考えられるが、前者の場合には、増感分子の光吸収による過剰エネルギーは繊維素の分解の反応系のいずれかの一員に共鳴的に授受されるような条件を必要とするし、後者の場合には、繊維素と反応し得るようなラジカルまたは原子が生成されなければならない。これらの点を決定するには、実際にその物質を繊維素に応用して光増感の有無を観察すればよい。(3)増感分子が繊維素の光崩壊に寄与するには、(1)および(2)を満足した上に、それに十分な量が残存する必要がある。本報告においては、主として(1)および(2)の条件について行った実験結果についてのべる。

II. 実験試料

まず繊維素試料としては、精製木綿単糸 (22.5番手) を用いた。

次にビスコース工程中に登場してくる物質としては次のものを選択した。 NaOH , Na_2CS_3 , S_x , CS_2 , Na_2S , H_2S , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , ZnSO_4 , NaClO , H_2SO_4 。これらの選択は、 NaClO 以外は、マーセル化、硫化、紡糸工程等の本質的なビスコース工程の正副両反応に関してのみ行った。その理由は、前研究において、本質的なビスコース工程 (後処理を除く) のみで調製またはそれらに等しい状態に精製したセロハン、ビスコース繊維において既に増感作用のあることを認めたからである。

III. 吸収スペクトル

前節 I にのべた実験仮定にしたがい、まず II 節にあげたビスコース工程に現われる種々の物質の吸収スペクトルを測定した。測定にはベックマン

型島津分光光電光度計を用い、溶液またはガス状態で測定を行った。ガスの場合には長吸収管（長さ 10 cm）を使用した。

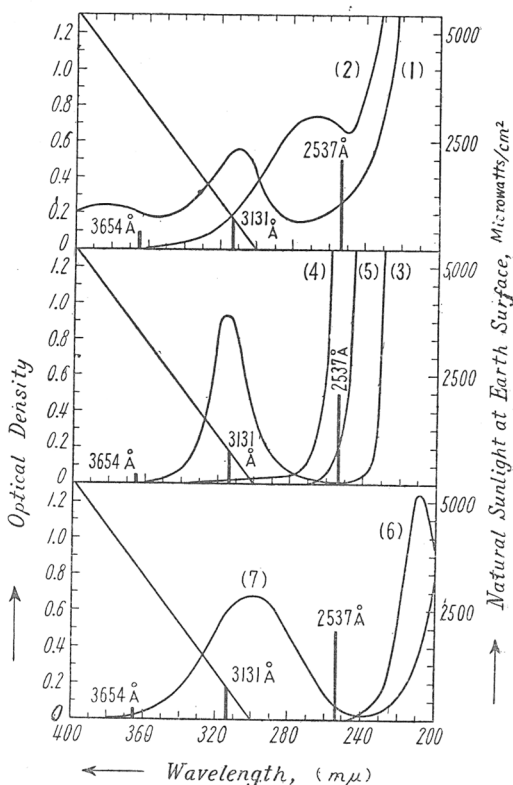
結果は第 1 図に示した。図中には主な水銀線の相対強度分布及び太陽光線のエネルギー分布を示し、各物質の吸収スペクトルの波長領域との関係を知るために役立てた。

以下に吸収測定に当たっての各試料の調製法及び吸光曲線の特徴を簡単にのべる。

Na_2CS_3 : 苛性曹達
の 5% 溶液中に二硫化

炭素の適当量を滴下して調製した。反応は比較的徐々に進行して褐色の Na_2CS_3 溶液を与える。この際同時に炭酸曹達を生成し、また Na_2CS_3 の分解による H_2S も含有する。このような混合溶液を 5% 苛性曹達溶液にて適当な濃度に稀釈し吸収を測定した。

第 1 図、曲線 (1) から明らかなように吸光曲線は約 $3900 \text{ \AA}$ から $3130 \text{ \AA}$ とに二つの吸収極大点を示す。また $2700 \text{ \AA}$ 以下の短波長側にも強い連続吸収を示す。また曲線は長波長側にも長い裾を引き近紫外から短波長の可視線を吸収して着色の原因をなしている。ここに注意すべきことは、この



第 1 図 種々の物質の吸光曲線

- (1) Na_2CS_3 , (2) S_x , (3) CS_2 , (4) Na_2S , (5) H_2S ,
(6) Na_2CO_3 , (7) NaClO

吸収は Na_2CS_3 の吸収以外に、前述のように炭酸曹達及び硫化水素の吸収が加っていることである。しかし第1図、(5)、(6)の曲線から明らかなように前者の吸収は $\lambda < 2300 \text{ \AA}$ の領域、後者は $\lambda < 2500 \text{ \AA}$ の領域に強い吸収を示すに過ぎないから、 $\lambda > 2500 \text{ \AA}$ の波長領域にある Na_2CS_3 の特性吸収には著しい影響のないことがわかる。

以上の吸収スペクトル測定から明らかなように、 Na_2CS_3 は水銀灯の紫外線で照射する場合、普通紫外領域にある $2537 \text{ \AA}$ を強く吸収するのみでなく、太陽光線のスペクトル内にある水銀線 $3131 \text{ \AA}$ 、 $3654 \text{ \AA}$ 及び $4050 \text{ \AA}$ 等の近紫外から短波長側の可視線にかけて強く吸収することがわかる。

S_x ：硫黄はアルコールに僅に溶解する (0.05%) ので、吸収スペクトル測定もアルコール溶液で行った。第1図、曲線(2)はその吸光曲線を示す。曲線は $2700 \text{ \AA}$ に吸収極大を有する選択吸収を示す。この吸収は硫黄蒸気の吸収極大点とほぼ一致し ($\lambda_{\max} = 2750 \text{ \AA}$)²⁾、またプレディソシエーション帯に該当する³⁾。

水銀線の $2537 \text{ \AA}$ は曲線の極小部にほぼ一致してかなり強い吸収を与え、また $3131 \text{ \AA}$ は曲線の裾の部にあって比較的吸収が小さい。これら二線に対し、 $3654 \text{ \AA}$ 以上の線はほとんど吸収されない。

CS_2 ：吸収測定はアルコール溶液にて行なった。曲線(3)はその吸光曲線である。約 $3150 \text{ \AA}$ に吸収極大を有する鋭い選択吸収を示す。水銀線の $2537 \text{ \AA}$ 及び $3654 \text{ \AA}$ の波長では吸収なく、独り $3131 \text{ \AA}$ の線のみ吸収される。

Na_2S ：吸収は水溶液にて測定した。曲線(4)より明らかなように $\lambda > 2700 \text{ \AA}$ の領域に強い吸収を示すが、 $\lambda > 2700 \text{ \AA}$ にも比較的弱い吸収があり、約 $3400 \text{ \AA}$ 附近までつづく。

H_2S ：ガス状で吸収を測定した。曲線(5)に示すように、太陽光線の領域 ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$) には全然吸収なく、 $\lambda > 2600 \text{ \AA}$ の紫外線のみを吸収する。水銀線の $2537 \text{ \AA}$ は吸収領域内に入る。

Na_2CO_3 ：水溶液にて吸収を測定した。曲線(6)から明らかなように、 $\lambda < 2300 \text{ \AA}$ の領域に強い吸収がある。故に $3000 \text{ \AA}$ の太陽光線の領域の光は全

く吸収されず、水銀線の普通紫外部の代表線 2537 Å も実際的に吸収されないとみられる。

NaClO：水溶液として吸収を測定した。曲線(7)は吸収曲線である。これから明らかなように吸収は極めて強く、約 2900 Å 附近に吸収極大を有する選択吸収を示す。普通紫外部から近紫外部、可視部にかけて強く吸収する。水銀線の 2537 Å, 3131 Å 及び 3650 Å 共に吸収圏内に入る。

NaOH, ZnSO₄, Na₂SO₄, Na₂SO₃, H₂SO₄：これらの物質を稀薄水溶液として吸収を測定した結果は、λ>2000 Å の領域で透明であった。すなわち水銀線の普通紫外部以上の長波長領域の光は全く吸収しない。

さて、本研究において光崩壊に用いた照射光は低圧水銀灯のスペクトルの λ>2000 Å 及び λ>3000 Å（赤外線を除いて、可視及び近紫外で太陽光線のスペクトルと定性的に一致する）とである。故に各物質の吸収スペクトルがこれらの波長領域のいずれかを包含しなければ増感作用は問題とならない。したがって、そのような物質はまずこの観察から除外することが出来る。このような見地から、各物質の増感の可能性を篩にかけたものが第1表である。表中で、+は強吸収、±は弱吸収で、－は吸収のないこ

第1表 種々な物質による水銀線の吸収

太 陽 光 線	水 銀 灯	Na ₂ CS ₃	S _x	Na ₂ S	NaClO	H ₂ S	CS ₂
	2537 Å	+	+	+	+	+	—
λ<3000 Å	3131 Å	+	+	±	+	—	+
	3654 Å	+	—	±	±	—	—
太 陽 光 線	水 銀 灯	NaOH	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃	ZnSO ₄	H ₂ SO ₄
	2537 Å	—	—	—	—	—	—
λ<3000 Å	3131 Å	—	—	—	—	—	—
	3654 Å	—	—	—	—	—	—

+ 強吸収 ± 弱吸収 — 吸収なし

とを表わす。故に NaOH より右側の 6 つの物質は増感作用がないものとして以下の実験から除外した

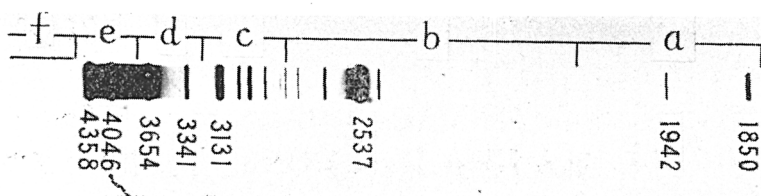
IV. 増 感 性

前節において、増感作用の吸収スペクトル条件を満足した物質につき、

実験仮定(2)にしたがって以下増感作用の有無を観察した。

各物質は、以下それぞれの項に記載されるような方法で精製木綿単糸に含浸された。次いで特に装置の説明がない限り前報¹⁾にのべたような方法で、 $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ 及び $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の波長領域に存在する水銀灯のスペクトル線によって照射し、一定時間毎に試料を採取し、それらの銅安粘度の測定値から、平均重合度を算定した。照射温度は 30°C であった。

本実験に用いた石英水銀放電管のスペクトル写真を第2図に示した。図



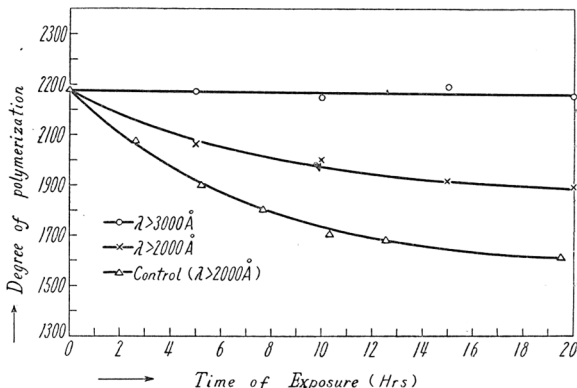
第2図 照射用低圧水銀灯の発光スペクトル (油増感にて撮影)

において、a-領域は繊維素を直接強く崩壊するので0.5%酢酸水溶液の厚さ10mmの層のフィルターを通過させて除去した¹⁾。この領域の紫外部に属する強度中心の線は、 $2537 \text{ \AA}$ 、 $3131 \text{ \AA}$ 、及び $3654 \text{ \AA}$ である。今これに厚さ0.19 mmの硝子フィルターをかけると、b-領域は除去され、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の光線のみとなり、その強度中心は $3131 \text{ \AA}$ 及び $3654 \text{ \AA}$ となる。すなわち、硝子フィルターのある場合はそのスペクトルは定性的に太陽光線と等しく、これのない場合は、これに $2537 \text{ \AA}$ が加った光である。これら二種の光による照射実験の結果を以下に簡単にのべる。

S_x : 硫黄の飽和アルコール溶液中に精製木綿単糸を約24時間浸漬し、その過剰分を濾紙で吸い取り、風乾した試料を上記の方法で照射した。硫黄は第1図、曲線(2)から明らかなように、 $2537 \text{ \AA}$ を強く吸収するとともに、 $3131 \text{ \AA}$ も強く吸収する。故にこれら両波長の光について照射実験を行った。結果は第3図に示した。

まず、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の光によっては、 S_x のない崩壊曲線¹⁾と一致した曲線を示すから、増感的に崩壊は促進されないことが明らかになった。

次に $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の光で $2537 \text{ \AA}$ が加わると崩壊が起り、曲線は照射時間と共に降下するが、崩壊の速度は、硫黄のない場合より小さい。すなわち硫黄が繊維素中にあると崩壊は抑制される結果となっている。この結果からだけでは、硫黄が繊維素の光崩

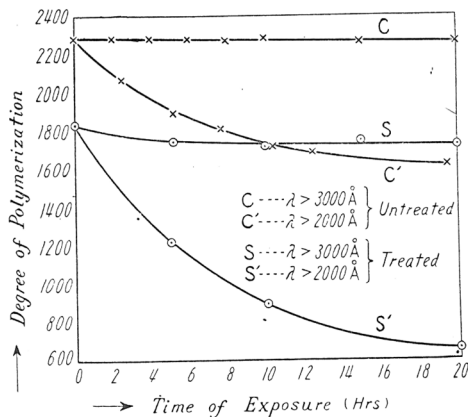


第3図 硫黄含有試料の光崩壊曲線

壊に対して光化学的に抑制効果があるのか、あるいは単なる内部派光効果によるものか決定し得ない。しかし少なくとも、このような実験条件で定められた硫黄の分子状態では繊維素の光崩壊を増感的に促進し得ないことは確かのようにみえる。

Na_2S : 硫化曹達は $2537 \text{ \AA}$ を強く吸収すると共に、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ 中の $3131 \text{ \AA}$ に対しても吸収を示す。よってこれら二波長が、この場合の崩壊に

問題となる光である。



第4図 硫化曹達含有試料の光崩壊曲線

まず、繊維素を2%の Na_2S 溶液中に約12時間浸漬した後風乾した。硫化曹達は水中では次のような状態で溶解している。 $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{NaSH}$ 。このために溶液は強いアルカリ性を呈し、浸漬中に繊維素は溶解酸素によって、酸化崩壊を受ける。すなわち原

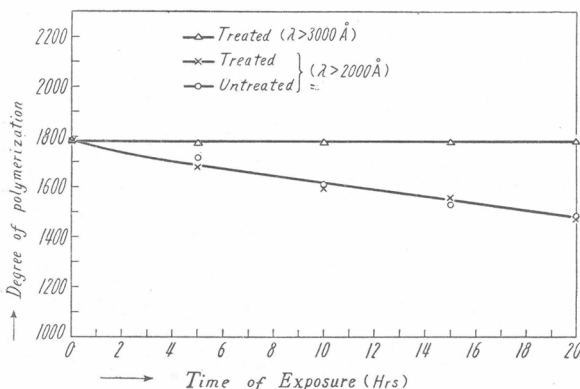
試料で $\bar{P}=2283$ が、浸漬後は $\bar{P}=1812$ となる。このような試料を上記二波長で照射した結果を第4図に示した。

図において、A, B 曲線は対照試料（硫化曹達を含まない）のそれぞれ $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ 及び $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ による崩壊曲線であり、A', B' は硫化曹達を含浸した場合のそれらである。これらの曲線から明らかなように、硫化曹達含浸試料は初めの平均重合度が対照試料のそれより小さいにもかかわらず、それぞれの光による曲線の時間軸に対する傾きは対照試料のそれより小さく、硫化曹達によって強く増感されていることがわかる*。

NaClO：次亜塩素酸曹達は ビスコース工程における 後処理に 属するけれども、ここに取り上げ増感作用を観察した。

0.14%の次亜塩素酸溶液中に精製木綿単糸を約12時間浸漬後、汙紙にて過剰のものを吸い取り、デシケーター中にて乾燥して試料を調製した。この処理によって、試料の平均重合度は 2283 から 1780 に低下した。

既述のように、次亜塩素酸曹達は $2900 \text{ \AA}$ に吸収極大を有する選択吸収を有し、 $2537 \text{ \AA}$ 及び $3131 \text{ \AA}$ を吸収するが、 $3654 \text{ \AA}$ は全く吸収にあずからない。これら水銀線の $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ 及び $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ にあるものを別々に



第5図 次亜塩素酸曹達含有試料の光崩壊曲線

照射した結果の崩壊曲線を第5図に示した。

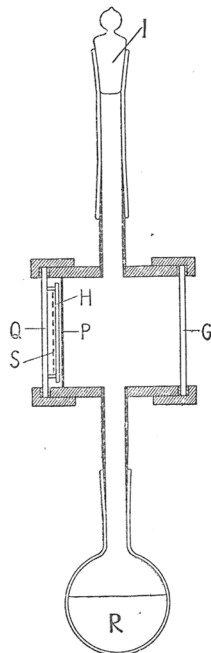
図から明らかなように、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ すなわちこの場合 $3131 \text{ \AA}$ による崩壊曲線は時間軸に平行で、未処理精製

* $3131 \text{ \AA}$ による増感量は図の上では小さいように見えるのは、この線の硫化曹達による吸収が小さいことによる。

木綿の場合と同様であるから¹⁾、増感作用は全く認められない。次に $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ すなわち $3131 \text{ \AA} + 2537 \text{ \AA}$ では、曲線は照射時間と共に下降し、崩壊の起ったことを示しているが、次亜塩素酸処理の曲線とその処理後充分洗滌後乾燥したもののそれとは实际的に一致して、 $2537 \text{ \AA}$ が加わっても増感作用は認められなかった。

H_2S 及び CS_2 : この場合は、繊維素試料をこれらの物質と酸素との混合気体中において、充分吸着させた後、これらの分子の吸収帯中にある水銀線にて照射し増感の有無を検討した。

まず反応容器としては第6図に示すようなものを用いた。図において、R部に CS_2 または H_2S の水溶液を入れ、I部の栓をとりはずし、ここからRの底部に達する硝子毛管を挿入して中の液に酸素の気泡を通じた。このような操作を約1時間行った後毛管をすばやく取りはずしてI部を硝子栓にて閉じた。かくして反応容器中は各物質のガスと酸素との混合気体で満たされた。試料は白金メッキした厚さ1mmの金属板に巻いて図のように渦巻状のスプリングにてささえ、反応容器の入射窓に接して置いた。試料板の四角には高さ2mmの柱を図のように立て、試料板を窓に接して置いた場合に試料と窓とが密着して混合気体の循環を障害しないように注意した。

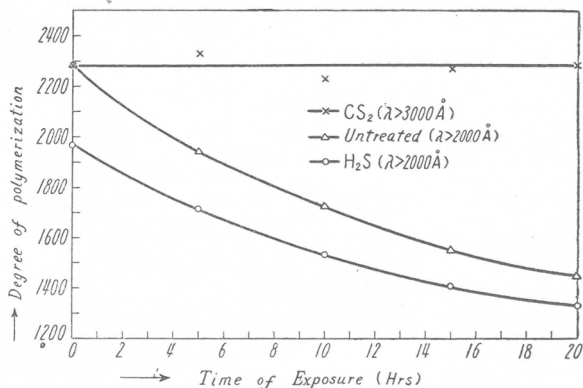


第6図 反応容器
(H_2S および CS_2 用)

以上のような操作の後、12時間放置して充分試料に混合気体を吸着させた後照射を開始した。試料の採取は入射窓と反対の窓をあけて行った。

次に CS_2 は、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の水銀線として $3131 \text{ \AA}$ を強く吸収するのみで $2537 \text{ \AA}$ 及び $3654 \text{ \AA}$ は全く吸収しない。故に増感反応は $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ のみを観察すれば充分である。これに対して H_2S は水銀線の $2537 \text{ \AA}$ のみを吸収するから、 $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の影響のみを検討すれば充分である。

このような実験の結果を第7図に示した。



第7図 硫化水素および二硫化炭素処理試料の光崩壊曲線

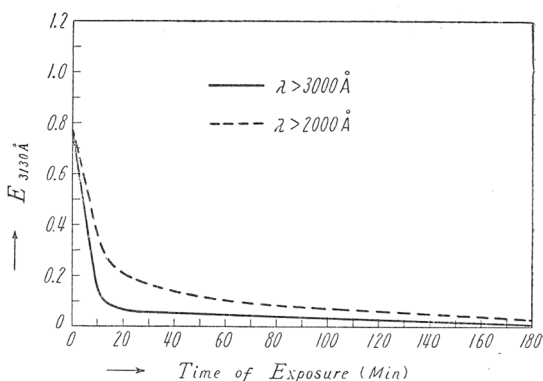
まずCS₂含浸試料の3131 Åによる崩壊曲線は時間軸に平行で、CS₂で処理しない試料の曲線に等しい。故にCS₂は3131 Åの作用を増感しない。

次にH₂Sについては、繊維素試料をそれに接触して12時間放置しただけで平均重合度は対照試料の2283から1961に低下する。このような試料を2537 Åで照射すると曲線は時間と共に降下するが、その速度は、未処理の対照試料よりやや小さい。これは恐らく出発の平均重合度がH₂S処理試料の方が未処理試料より小さいために平均重合度の変化の感度が小さくなったためと思える。このような点を考慮すると、H₂Sも2537 Å照射による崩壊を増感しないことがわかる。

Na₂CS₃: 前節Ⅲで述べたような調製法によると、この物質を単離することが困難なため、このものの直接的な増感実験は行わなかった。次節でべるような方法*で光に対する安定性を検討すると、λ>3000 Åの光によってもまたλ>2000 Åの光によっても速やかに分解することが明らかになった。今Na₂CS₃の3130 Åにおける吸光E_{3130Å}の照射時間による変化を曲線に描くと第8図のようになる。すなわちこれらの両波長領域による分解は共に照射後10分でそれぞれ初めの約70%及び88%に達する。180分照射後の吸光曲線を測定すると、λ>3000 Å及びλ>2000 Å両方の場

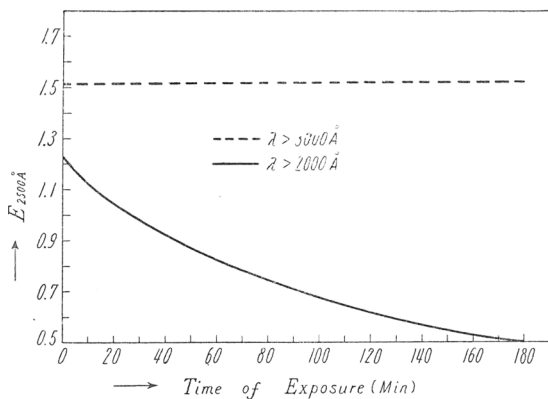
* 詳しくは第Ⅴ節をみよ。

合とも Na_2CO_3 のそれに似てくる。このような実験事実から Na_2CO_3 溶液を照射するときには次のような反応が考えられる。まず $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の場合には、 $\text{Na}_2\text{CS}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + h\nu \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$, $\text{H}_2\text{S} +$



第8図 トリチオ炭酸ソーダの光分解曲線

$h\nu$ ($2537 \text{ \AA}$) $\longrightarrow \text{H}_2 + \text{S}_x$ ここで S_x は沈澱し、 H_2 は系外にのがれるから溶液の吸収は Na_2CO_3 のみの吸収を与えると考えられる。次に $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の場合には、第1段の分解のみで、第2段の H_2S の分解はないから、もしこれら二物質が溶液中に共存するとすれば、 Na_2CO_3 の吸収は $2300 \text{ \AA}$ から強吸収が始まり、 H_2S は $2500 \text{ \AA}$ から吸収は強まるから、吸収は結局 H_2S のそれに近くならなければならない。しかるに実測の結果は、この場合も Na_2CO_3 の吸収を与えるのは、 H_2S は溶液から蒸発によって大部分



第9図 硫化水素の光分解曲線

系外に脱出するものと考えられる。

要するに、 Na_2CS_3 は $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の光では分解されて Na_2CO_3 と H_2S となり、 $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の光では Na_2CO_3 と S_x が残る。しかるにこれ

らの物質はいずれも増感性のないことが前実験で知っているから、結局

Na_2CS_3 は一応増感性のないことが推定し得る。勿論分解の瞬間におけるラジカルまたは原子反応による作用は考慮してない。第9図はこのような反応機構を説明するための参考結果として硫化水素の光安定性に関する過程を示したものである。

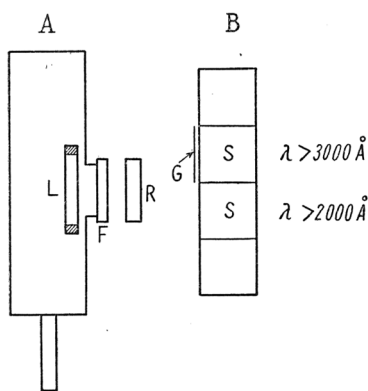
以上吸収スペクトル条件を満足する種々の物質につき増感作用の有無を実験によって検討した結果は、独り硫化曹達のみが著しい増感性を有することが明らかにされた。

V. Na_2S の光安定性に関する実験

既述のように増感反応の機構は二つに区別して考えることが出来る。その一つは直接的な増感反応で増感分子と被増感分子との間に吸収エネルギーの授受が行われて反応が増進する場合で、他は増感分子は光吸収と共に分解して、その際生成したラジカルまたは原子が被増感分子を冒す場合である。これらのいずれの機構が進行しているかの判定法の一つとして、増感分子の光安定性を観察する方法がある。もし安定であるなら前者の機構に

したがいい、また不安定であってかつ増感性があるなら後者の機構によるものであろう。このような見地から、硫化曹達の光安定性を観察した。

実験方法は第10図に示した。同図、AにおいてLは光源を表わし、低圧放電管で、増感性の実験に用いたものと同じである。a-領域は前と同様に、0.5%酢酸溶液のフィルター(F)で除去した。Rは反応容器で便宜上光電光度計の試料容器及びその保持器を用いた。B図はその平面図でSは試料容器の位置を示す。一方



第10図 光安定性の実験装置

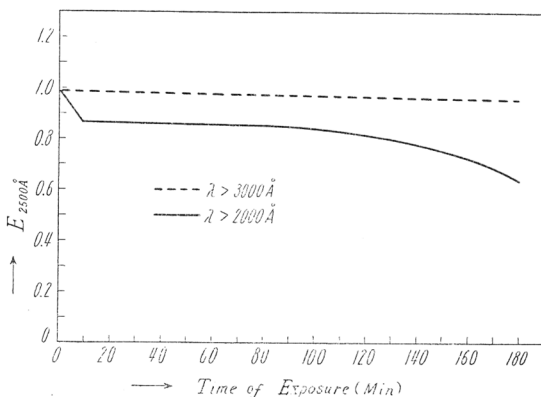
- L : 低圧石英放電管
- F : フィルター ($\lambda > 2000 \text{ \AA}$)
- R : 反応容器
- G : 硝子板 (厚さ 0.19mm)
- S : 試料

の試料容器の前面に厚さ 0.19 mm の硝子板 (G) をおき、第11図の b 領

域（強度中心 $2537 \text{ \AA}$ ）を除去した。すなわちこの硝子板によって $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ （水銀線の $3131 \text{ \AA}$ 及び $3654 \text{ \AA}$ ）の波長領域の光を得ることが出来た。またこのような反応容器を第10図のように配置することによって水銀線の $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ 及び $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の両波長領域で同時に二つの試料を照射することが可能となった。

光安定性をみるには、分解生成物を直接分析するのではなく、硫化曹達（硫黄）の吸収波長領域に属する $2500 \text{ \AA}$ の吸光 $E_{2500\text{\AA}}$ の照射時間による変化を測定した。結果は第12図に示した。

図から明らかなように、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の波長で照射した場合は、 $E_{2500\text{\AA}}$ の変化は時間軸に平行で分子は光に対し安定であることを示す。



第11図 硫化曹達の光分解曲線

次に $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の照射では、照射

の初期に急激な変化があるが、比較的变化量は僅少で、その後は約 100 分位まで大きな変化なく、その後において徐々に少量の分解を示す。この初期の変化は恐らく、硫化曹達中の不純物の分解によるものであろう。

以上の硫化曹達の光安定性の実験から、 $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ の増感（感化）は直接エネルギー授受によるものであることを暗示する。また $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ の光では分子はやや分解するが、この程度の分解では、たとえそれがラジカルまたは原子反応的な二次的増感を行うとしても、分解しない分子による直接エネルギー授受による増感の方が優先すると考えるのが合理的なように考えられる。

VI. 考 察

硫化曹達の光安定性から、この分子の増感作用は純光化学的な機構によるものと解せられた。われわれの研究¹⁾によれば、水銀灯の 2537 Å の光によって繊維素が崩壊を受ける場合には酸素を必要とする。またこの光線は繊維素によって吸収されないから、この光化学反応の初期現象は酸素分子においておこる。すなわち酸素の Herzberg 吸収帯⁴⁾によって 2537 Å が吸収されて次のような励起酸素分子となる。



しかるにこの吸収は極めて弱く、水銀線の 1850 Å による直接解離による崩壊に比較して反応速度も小さい。このようにして生成した酸素分子は繊維素と反応して繊維素過酸化物を生成し、いくつかの反応段階を経て鎖状分子の切断となるのであるが¹⁾、それらの諸反応の律速段階はこの励起酸素分子の生成である。

ところで、ここにもし硫化曹達が存在し、このものが比較的強い光吸収を行い、酸素との間に吸収エネルギー授受の反応が起り励起酸素分子*の生成が促進されるならば、結局崩壊の律速段階が促進された結果となって、増感効果が現われるものと考えられる。3131 Å の場合も硫化曹達の吸収率が小さい点を除けば、同様な機構で増感が起るものと思われる。

なお硫化曹達は老成の促進剤であることと考え合せて、この増感反応は興味深い。

最後にセロハンはビスコース繊維より崩壊速度が大きいのは、それらの製造工程によって、おそらく残留硫化曹達の量が前者の方が大きいことに原因するものと考えられるが、このことは前節においてのべた実験仮定³⁾を検討した上で別の機会に発表したい。

VII. 結 語

吸収スペクトル的な見地から、ビスコース工程に現われる種々な化合物¹²⁾

* この場合繊維素との間にエネルギー授受が行われることも考えられるが、繊維素のような環状構造の大きな分子では、励起硫化曹達から得たエネルギーを自身の振動エネルギーとして消散する確率が大きいといわれる。

種について増感の可能性を検討し、それらから六種のを可能性あるものとして選択した。それらを実際精製木綿単糸に含浸させて光崩壊を行いあるいは他の光化学的な立場から検討した結果、硫化曹達のみが、水銀灯の近紫外及び普通紫外の光崩壊に対し強く増感することが明らかになった。

文 献

- 1) 鯨井忠五；纖維素の光化学的研究，1956
- 2) Graham, J. I.; J. Chem. Soc., **98**, (ii) 1015 (1910)
- 3) Christy, A. and Naude, S. M.; Phys. Rev., **37**, 903 (1931)
- 4) Herzberg, G.; Naturwiss., **20**, 577 (1932)
- 5) Franck, J. and Teller, Ed.; J. Chem. Physics, **6**, 861 (1938)

化学処理綿の微細構造

化学研究所 平 林 清
 玉 村 秀

綿の化学処理に関する研究の一助として化学処理過程に起る綿繊維の微細構造の変化を観察しているが、今回は主として部分酢酸化綿について報告したい。

繊維状酢化については桜田研究室では古くよりかなり多くの化学的研究がなされ、そのほかにX線図の研究や顕微鏡的観察が若干行われているが今回は部分酢化という目標にそうために原試料は予め酢酸前処理すなわちミセル間膨潤の状態を経て一定酢化浴（硫酸-トリクレン系無緊張）で種々の時間処理し種々の程度に部分酢化したものを主として用い、比較のために酢化前処理をせず直接酢化浴中で処理した木綿等を試料とした。試料の製造は辻研究室の北丸氏によったものでその種々の機械的性質についてはすでに充分検討され報告されているからここでは省略する。

(1) 偏光顕微鏡的観察

K. Hess および G. Schultz¹⁾ 特に K. Kanamaru²⁾ 氏らの部分酢化繊維素繊維の偏光顕微鏡的観察によれば明瞭な不均一酢化の過程が見られている。しかしながら、この場合は乾燥、非抱蔵、特に分解繊維をベンゼンの如き非膨潤剤中でアセチル化混液により酢化したのであって、われわれの場合とは酢化条件特に前処理（氷酢酸抱蔵）の点で全く異っている。

氷酢酸前処理を行い硫酸-トリクレン系で酢化をした部分酢化木綿は第1表に示すように均一な正の複屈折符号をもった干渉色が示される。表中 orange, yellow 特に原綿等では violett あるいは red の干渉色が見られるが、これは原料繊維の不均一（綿繊維の生長度等）によるものであって繊維一本内における不均一性を示すものではないことは勿論であるが酢化

第1表 部分酢化綿の複屈折変化

	干 渉 色	複屈折度 の変化
原 綿 (0)	Orange-yellow, (Violet, red (s))	↓
T-24 (10%)	Yellow, Orange (s)	
T-25 (17%)	Yellow, White yellow	
T-26 (22%)	White, Yellow (s)	
T-27 (30%)	White yellow	
T-28 (38%)	White yellow, Grey (s)	
T-29 (49%)	White yellow, Grey.	
T-30 (62%)	Grey, Isotrope.	

の進行と共に複屈折度は順次低下し複屈折符号の inversion は全く見られなかった。しかしながら試料 T-30 で最高酢化度62%であるからより以上の酢化物を得ればあるいは符号反転が見られるかも知れない。重要なことは“符号の反転”ではなくて“取り残された島”の如き不均一酢化が見られず各繊維につき全く均一に複屈折度が酢化の進行と共に低下し酢化60%程度で

ほとんど等方性になるという観察結果である。

表からもわかる通り干渉色の低下の割合はしかしながら、それほど急激とはいえない干渉色には衆知の通り試料の厚さ、この場合では綿繊維の太さが関係する。このような部分酢化綿繊維の切片を造りその繊維経の変化を観察すると酢化の進行とともに明瞭に繊維経は増大し試料 T-30程度になると原綿の切断面積の3倍から2.5倍に増大している、また同様に浮沈法による見掛け比重も原綿 1.537 附近から酢化度30%までは比重1.3620と急激に低下し以下極めてゆるやかな傾斜をもって比重低落が観察される。このように複屈折度低落が干渉色として急カーブに低落を示さなかった理由が納得される。

さらに膨潤実験は興味ある結果を提供する。例えば T-30 (酢化度62%) 試料はアセトン、アセトン-アルコール混液、ベルガモット油、メチルセルソルブあるいはノルマル、ブチル等にはほとんど膨潤せずシクロヘキサンには多少膨潤しクロロホルムには劇しくコイルしながら膨潤するが溶解せず、しかも複屈折は膨潤前と全く変化を示さない。しかしながらクロロホルム膨潤性は試料 T-28 (38~38%酢化) あたりでは変転して負とな

りアセトンに対してのみ膨潤性が異なるということ，膨潤によって複屈折度に変化しないということ，さらに膨潤の際に激しく旋回しながら伸張することなどはこのような部分酢化綿の微細構造上興味ある事実である。

(2) X線図的観察

上述の実験から想像されるように前処理された木綿の酢化は主として繊維の無定形部分に起り次第にミセル部分が酢化されてゆく，いわゆるミセル不均一反応様式らしいということがわかる。しかし確証はない。そこで同一の試料についてX線回折写真を撮った，その結果を総括して第2表に示す。比較のために同時に撮った無処理の原料綿繊維のほかに三酢化ラミ

第2表 酢化度を異にする木綿のX線図
(硫酸-トクリレン系無緊張)

試料 (酢化度%)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	Ⅱ ₁	Ⅲ ₀	Ⅲ ₁	Ⅲ ₂	Ⅲ ₃
0 原綿 (0) (B0%7)	—	5.90 S. St	5.16 St	3.83 S.S. St	4.28 St	—	3.14 Sch	2.84 Sch	2.56 m. St
1 T-24 (5分) (P10%)	* 11.6 (不鮮明)	5.85 St	5.18 Sch	3.83 S. St	4.28 Sch	—	3.14 S. Sch	2.85 m. Sch	2.56 St
2 T-25 (10分) (B17%)	* 11.6 Sch (不鮮明)	5.93 St	5.22 Sch	3.85 S. St	4.29 Sch	—	3.17 m. Sch	2.86 m. Sch	2.57 St
3 T-26 (15分) (B22%)	* 11.6 St (不鮮明)	5.98 St	** 5.20 St	** 3.86 S. St	4.29 Sch	—	** 3.19 m. Sch	2.84 m. Sch	2.57 St
4 T-27 (30分) (B30%)	* 11.6 St	5.98 St	** 5.18 St	** 3.83 S. St	4.28 Sch	—	** 3.19 m. Sch	2.84 m. Sch	2.57 St
5 T-28 (1 hr) (B38%)	* 11.6 m. St	6.01 Sch	** 5.18 St	** 3.85 S. St	4.29 Sch	* 3.34	3.14 m. Sch	2.85 S. Sch	2.56 St
6 T-29 (2 hr) (B49%)	* 11.6 S. St	5.93 m. Sch	** 5.22 Sch	** 3.85 m. Sch	4.28 Sch	* 3.34 Sch	3.14 S. Sch	2.85 S. Sch	2.56 Sch
7 T-30 (4 hr) (B62%)	* 11.6 * 7.6 S. St S. Sch	6.0 St	5.26 St	** 3.85 m. St	* Ⅱ ₀ 5.1 m. Sch	3.34 St	Ⅱ ₁ 4.28 m. Sch	2.85 S. Sch	2.57 Sch
8 三酢酸化ラ ミー (桜田 工化誌, 40)	* 11.6 * 7.64 SS. St S. St	—	5.27	3.92	Ⅱ ₀ 5.15 Sch	3.38 m. Sch	Ⅱ ₁ 5.20 Sch	—	—
9 Cell-1 ラミー	—	6.06 S. St	5.46 S. St	4.16 S.S. St	4.35 St	—	3.18 m. St	2.94 m. St	2.57 m. St

* Acetyl Cell.

** Acetyl-Cell, Cell-1 混合

一、纖維素1（ラミー）の古いデーターを挿入した。表中*印は Acetyl Cellulose による回折面間隔，**印は Acetyl-Cellulose と纖維素1の混合（重り合い）によるものと推定される。

表からもわかる通り処理時間5分程度の短時間ですでに不鮮明ではあるが Acetyl. Cell. らしき反射が見られ、酢化度の上昇とともに次第に混合図形の特徴が明瞭となる。これらのことから上述の複屈折度の低落は単に反応の進行による纖維素分子の配列攪乱による無定形化ではなくて、ミセル不均一反応の結果として複屈折の符号の相反したミセルの相乗効果による統計的等方化であろうと一応考えることにする。

(3) 部分酢化綿の電子顕微鏡的観察

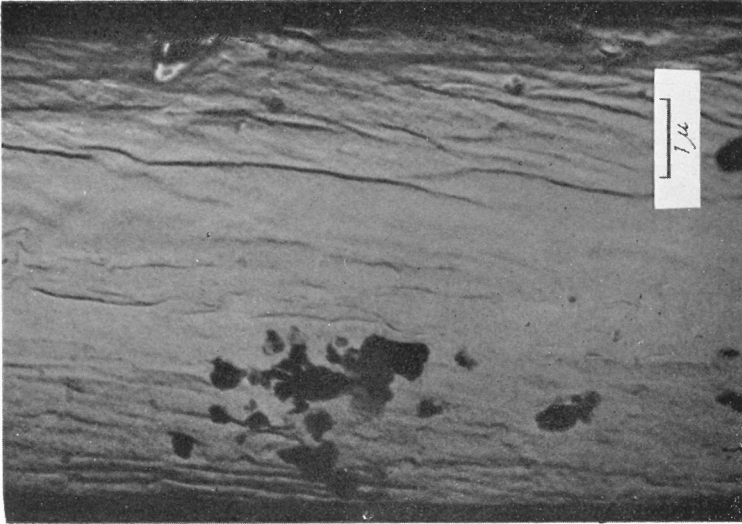
以上の観察から前処理を経た部分の酢化綿では大体においてミセル不均一反応様式に従うことが想像され得るが酢化の過程をさらに詳細に検討するために電子顕微鏡による観察を行った。

(a) 綿繊維の表面構造の変化

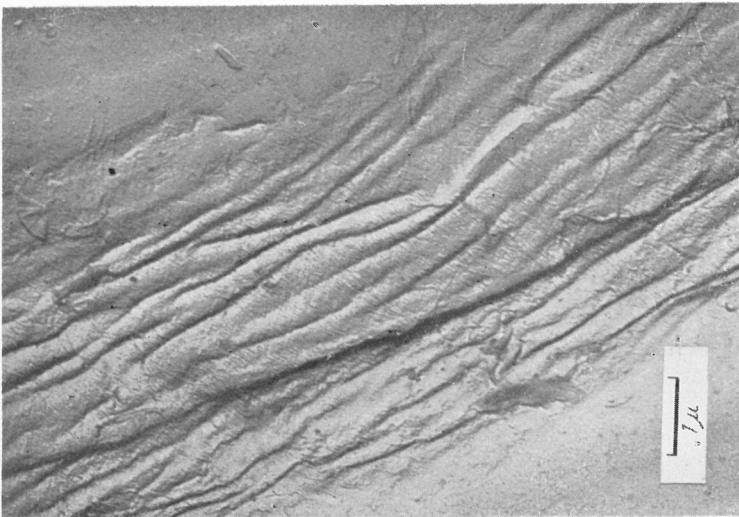
綿繊維の表面は極めて細い纖維素ヒブリンいわゆるミクロストランドの網状構造中にペクチン物質等の非纖維素が含浸された比較的平滑な大きい波状のしわをもった一次細胞膜でおおわれているといわれている。T. Moore³⁾ 氏はこのような綿繊維の一次細胞膜に及ぼす苛性ソーダあるいは塩酸のごとき欽酸その他二、三の化学薬品の影響について電子顕微鏡的研究を行っているが酢酸等については記述されていない。化学処理綿の表面構造は仕上げ綿布の光沢、手ざわり、染色性等にかなり影響が予想されるので重要な意味がある。

第1図(a)はわれわれの実験に用いた原料綿繊維の表面構造である。このような繊維表面も普通の酢化浴中で数分乃至10分程度処理すれば第1図(b)の如く含浸非纖維素物質が溶出したためか一次層のミクロヒブリンが明瞭になる。しかしながら反応時間が長くなるに従ってこのような一次層は次第にひどく破壊されてゆく、第2図は酢化度が30%以上に進んだ場合の表面構造を示す。

第1図 酢化処理綿の表面構造



(a) 原料綿繊維

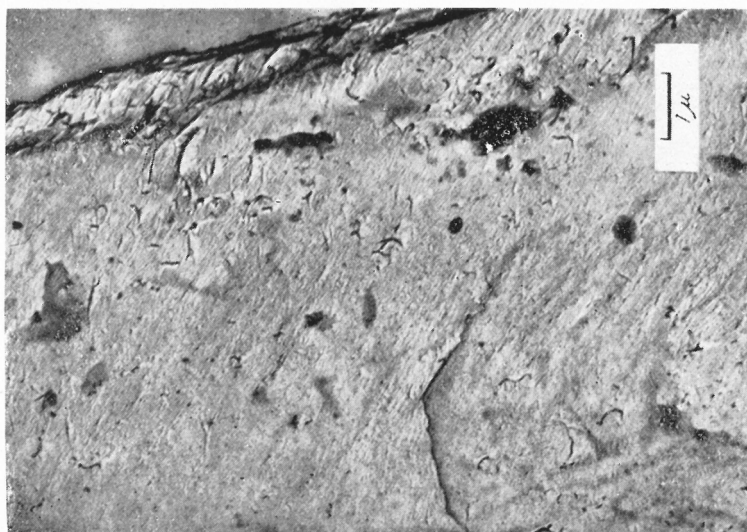


(b) 酢化 (15%) 繊維

第2図 部分酢化綿の表面構造

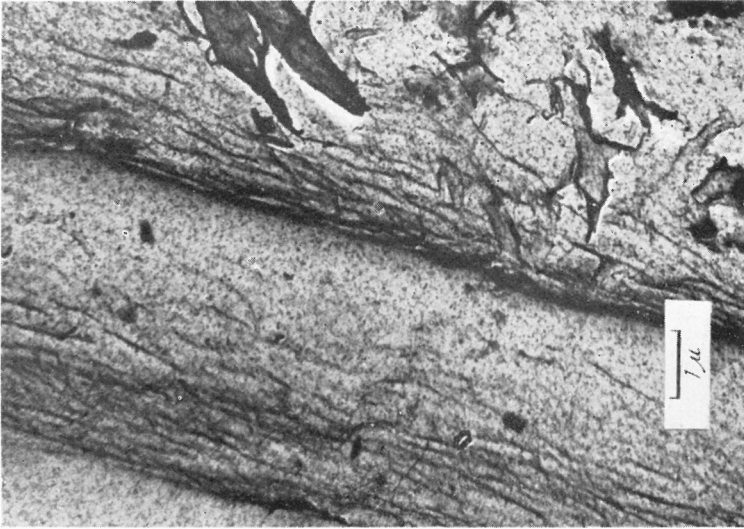


(a) T-28 (酢化度 38%)

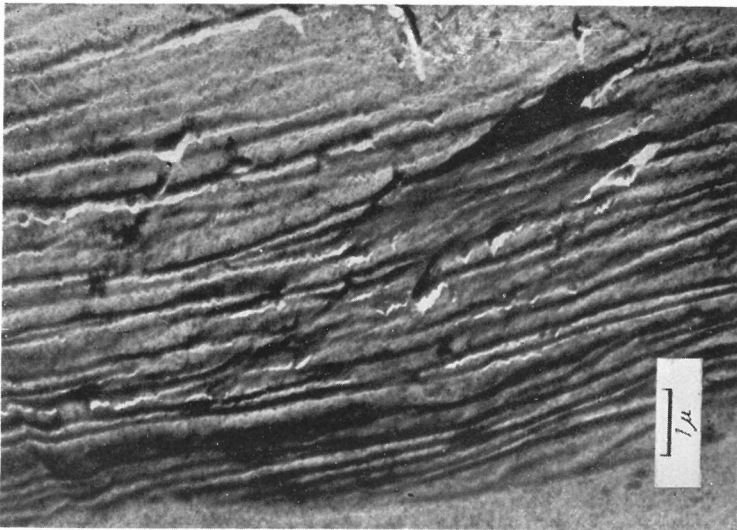


(b) T-30 (酢化度 62%)

第3図 氷酢酸前処理なき場合の表面構造

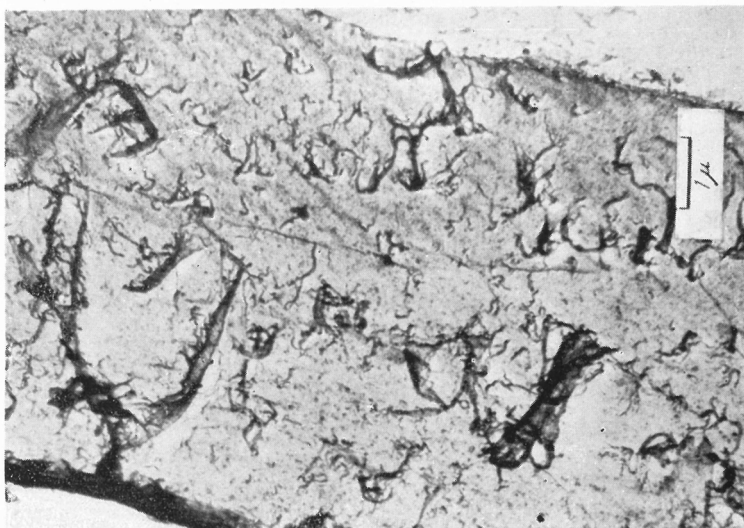


(a) 反応時間短き場合

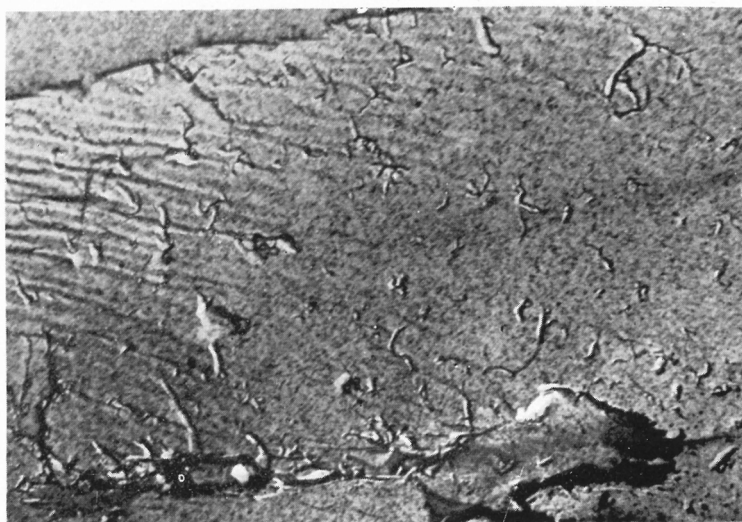


(b) 処理時間やや長い場合

第4図 酢化条件を異にする綿繊維の表面



(a) 高温, 低濃度触媒



(b) 低温, 高濃度触媒

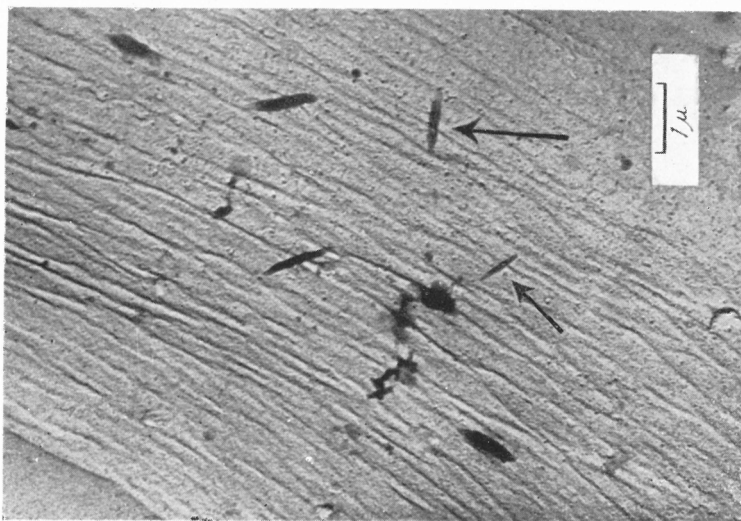
酢化浴による一次層の剥離は氷酢酸前処理とは無関係で酢化浴組成によることが想像出来る。第3図(a), (b)は氷酢酸前処理を行わずに酢化を行った場合の綿繊維の表面構造であって反応時間によって多少の差はあるがともに一次層が破壊された状態で多かれ少かれ残留している。

アセチル化混液中に在存時間が長いものほど一次層の破壊が顕著になり4時間も混液中で処理した場合では残留する一次層のヒブリルが非常に少なくなる点から考えると酢化混液中に部分酢化された繊維素ヒブリルが部分溶解するために一次層の破壊が起るものと考えられる。このような一次層の溶出破壊は酢化条件例えば低温、高濃度触媒あるいは逆に高温、低濃度触媒でほとんど同一の30%程度の酢化度に処理したものでは第4図に示すようにほとんど同程度に破壊する。さらにこれらのものは加熱アセトン中で残留ヒブリルを溶出せしめようと試みたが一部膨潤する程度で溶け出し去ることが出来なかった。しかしながらクロロホルムによる抽出では事情は全く異なる。すなわち一次層の破壊残留ヒブリルは完全に溶けさり二次層も一部溶解膨潤する。残留せる二次層のヒブリルも第5図(a)に見る如く連続したヒブリルでなく所々溶出して非連続ヒブリルとなり、かつ溶出した部分は図(a)の矢印で示したように紡錘形残滓はその大きさは種々ではあるが大体の大きさ（下方のスケールは 1μ ）から顕微鏡可視のものも含まれている。おそらく Hess 及び G. Schlutz¹⁾ 氏らによって記載されている紡錘体と同一のものであろう。

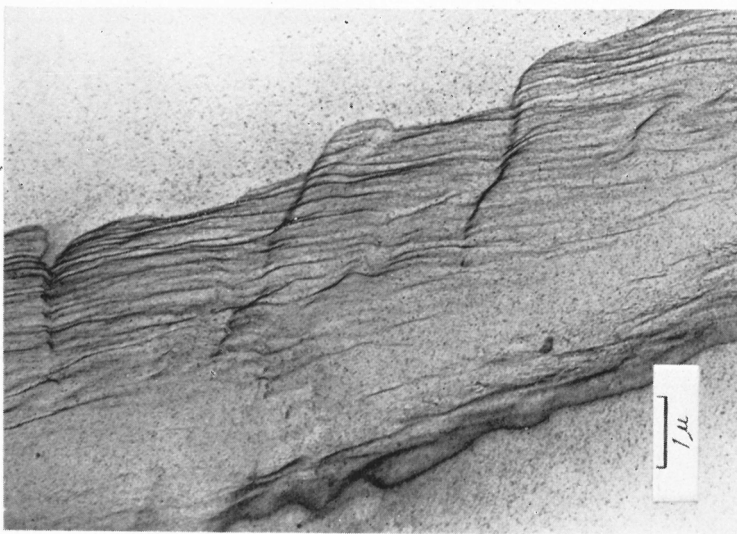
これらは前処理なく直接酢化された綿とは明瞭に溶解状態が異っている。第5図(b)は対照的にこれを示している。繊維はクロロホルム抽出によってひどく断層的にけずり取られたように溶出している。前処理の有無によって酢化の進行の仕方がいかに異なるかを示すものとして興味がある。

前処理なく直接普通酢化浴中で部分酢化した綿はアセトン特にクロロホルム抽出を行うと繊維状膨潤体のほかに抽出液が白濁し組織片の懸濁物を生じる。この懸濁液を光学顕微鏡で見ると第6図のような像が見られる。アセトンの場合は一次層らしい薄膜で形も肉眼的で大きいクロロホルム

第5図 部分酢化綿のクロロホルム抽出後の表面

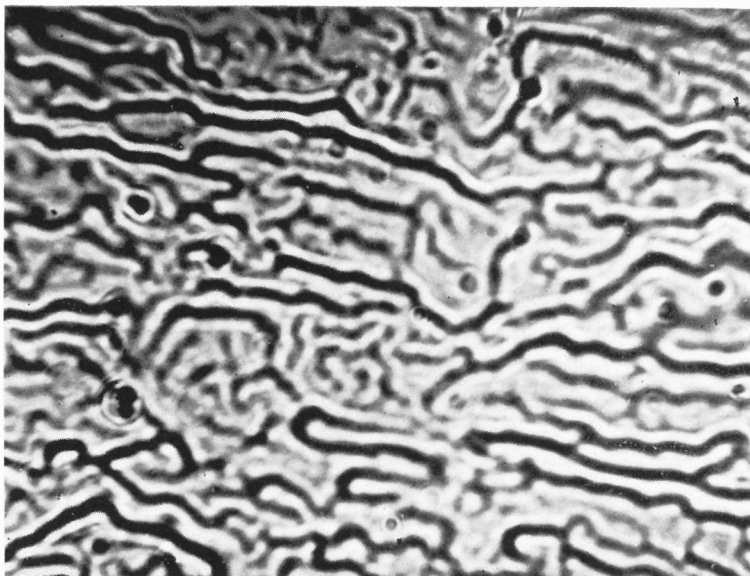


(a) 普通酢化 (30%) せるもの

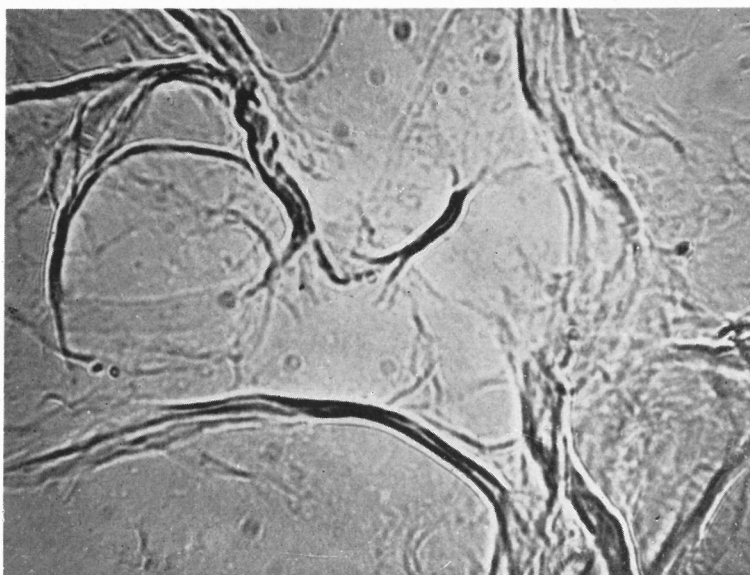


(b) 前処理なし，普通酢化せるもの

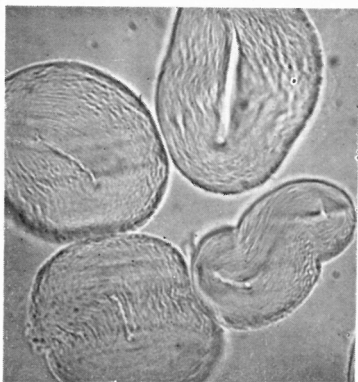
第6図 抽出乳濁液の光学顕微鏡図



(a) アセトン



(b) クロロホルム



第7図 切片上でのアセトンおよび
クロロホルム溶解

(a) 普通部分酢化綿

(b) 直接酢化アセトン膨潤



(c) 直接酢化クロロホルム膨潤

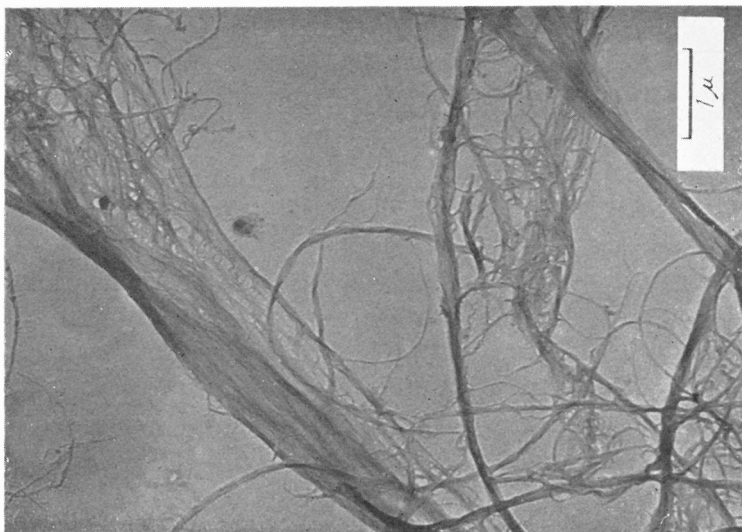
の場合は太いヒブリル状に分散している。このような繊維の横切りの切片を造りそれぞれアセトンあるいはクロロホルムを切片上に滴下して観察すると第7図の如き放射状の割れ目が見られる。これと前処理した場合を比較するために第5図(a)に普通部分酢化の酢化度の進んだ場合の切片像を示した。著しい差異は放射状の切れ目に対してこの場合は明らかな環状の同心円をなしたいわゆる層状構造が見られる。このような層状構造は原綿の切片を銅アンモンの如き溶解剤で処理した時にのみ現われる構造であって綿繊維の生長のディリーリズムを示したものといわれている。これに対して放射状キレツは前処理なき場合にのみ見られる点から考えると木材繊維の非繊維素系樹脂(例えばリグニン)による放射状組織に類似した組織が綿繊維にも潜在し、この放射状組織に沿って直接酢化の場合には酢化液が浸入するのだらうということが推定できる。

(b) 部分酢化綿のヒブリル構造

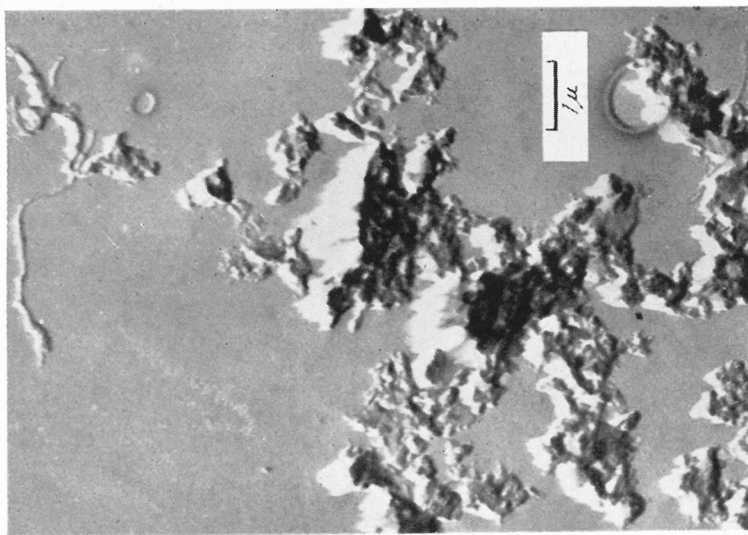
既に見てきたように綿の酢化は一応ミセル不均一に進行するらしく思われるが繊維の横方向(切断面方向)では前処理液をより多く包蔵し易い組織的に疎な放射線状微細構造、さらに日照週期の組織的な現われとしての環状構造の線に従って網目状に進行するであろうことを観察することが出来た。そこで次にはこのような網目の一本、一本のいわゆるヒブリルの縦方向における不均一性を見る目的で上述の諸試料のヒブリル化を試みた、試料のヒブリル化は水、アセトン、あるいはクロロホルム等の媒体内に試料を懸濁しミキサーを用い同一時間(約20分間)叩解を行ったものについて比較観察した。

水中叩解：原綿を水中で叩解すればヒブリルないしミクロヒブリルに分裂することは古くよりよく知られている所である。第8図(a)は原綿のミクロヒブリルであるが、これに比較して同図(b)は第二次酢酸繊維素のアセトン溶液から乾式強延伸紡糸されたアセテート繊維の叩解物である。ほとんど無定形の粉末であって所々探し求めると極めて弱々しく短かく寸断されたミクロヒブリルが混在する。

第8図 原料綿の水中叩解

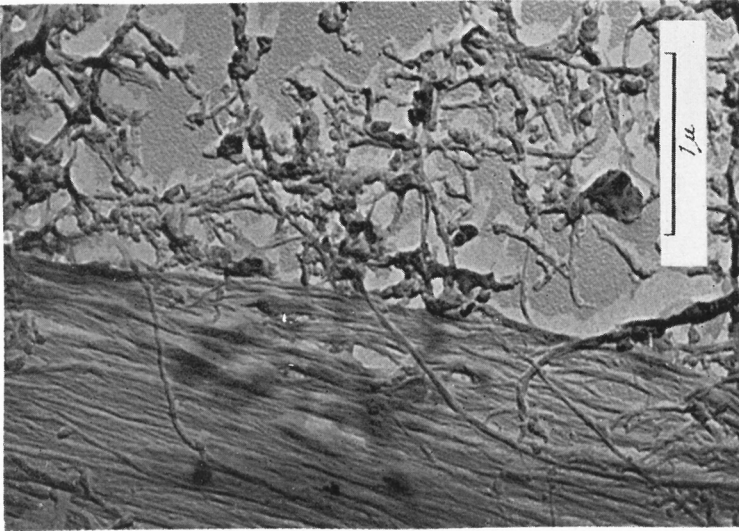


(a) 原 綿

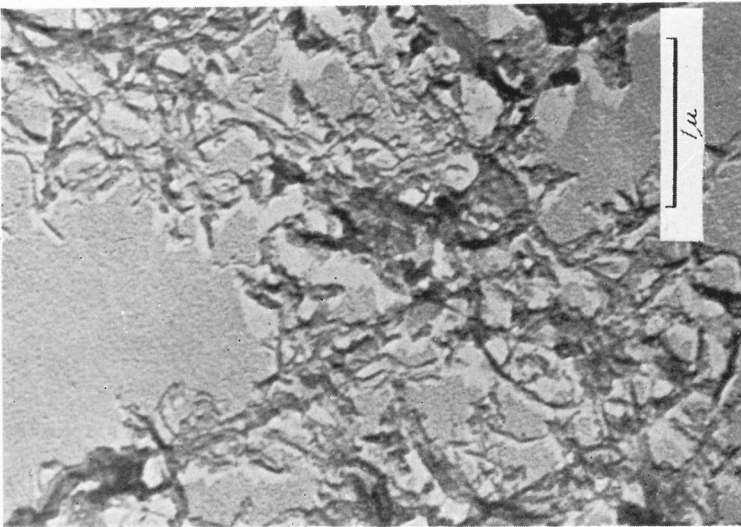


(b) アセテート繊維

第9図 部分酞化綿の水中叩解

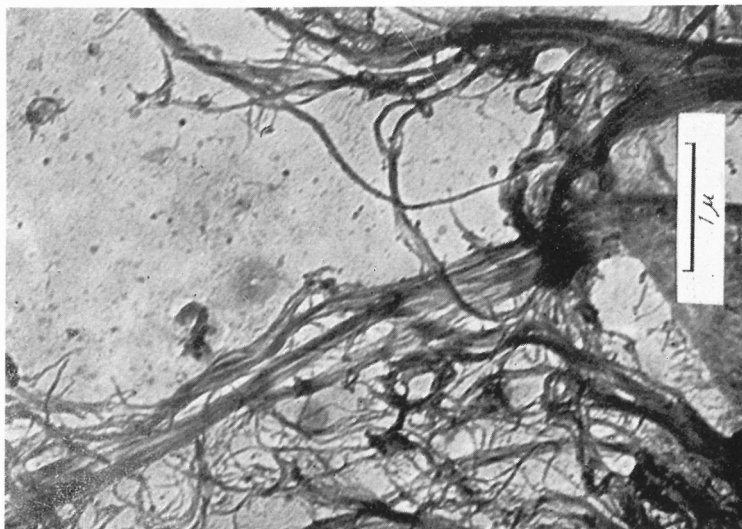


(a) 中位酞化綿 (25%)



(b) 高酞化綿 (49%)

第10図 部分酢化綿のクロロホルム中叩解



(a) 低酢化物 (T-26)



(b) 中位酢化物 (T-28)

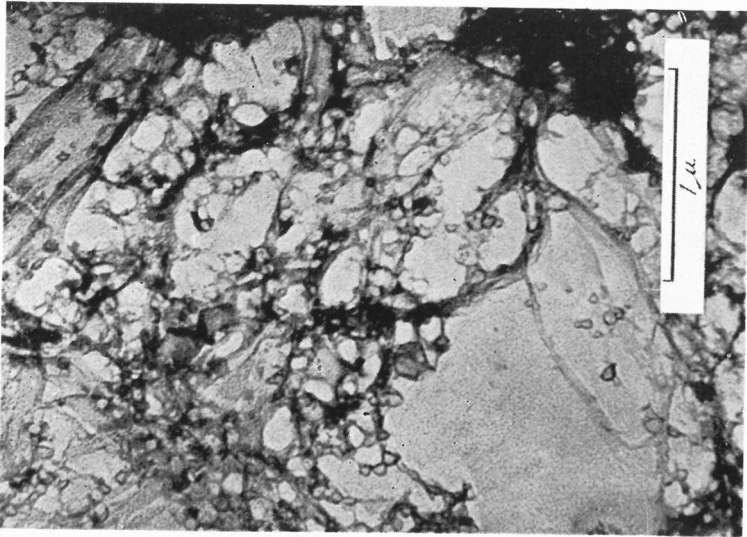
これに対比すると部分酢化綿は第8図の如き叩解物両者の混合といえる。第9図はその代表的なものを示す。しかもその混合図形様式は低酢化物のものほど原綿のマイクロヒブリルに似た長く連続したヒブリルを多量含んでおり酢化が進むに従ってヒブリルは短かく無定形粉末が多く含まれている。マイクロヒブリル内に今もし繊維素結晶部が含まれていると考えれば初めにX線図的に見てきた繊維素とトリアセテートの〃混合図形〃は具体的に示され得たことになる。

さらにこれらの叩解試料を電顕用シートメッシュ上に捕集し乾燥（塩化カルシューム）した試料上にアセトンあるいはクロロホルムを滴下し充分溶解した後、溶液を蒸発乾燥したものを観察したが粉末部分はほとんど溶解しクロロホルムの場合は皮膜化しアセトンの場合は極めて細かい微粉末となりクラスター状に球形の粟いが状に集合する。未溶解のヒブリル状分裂物はほとんどそのまま多少膨潤後乾燥された繊維のように平たくヘシやって長さも心持ち短くなったようなかたちでとどまっている。M. Staudinger⁴⁾ 氏らが部分酢化ラミーで観察し、Frey-Wyssling⁵⁾ 氏によって直径 $\sim 250 \text{ \AA}$ 、長さ約 $\sim 500 \text{ \AA}$ と推定された submicroscopic segment は見出すことが出来なかった。

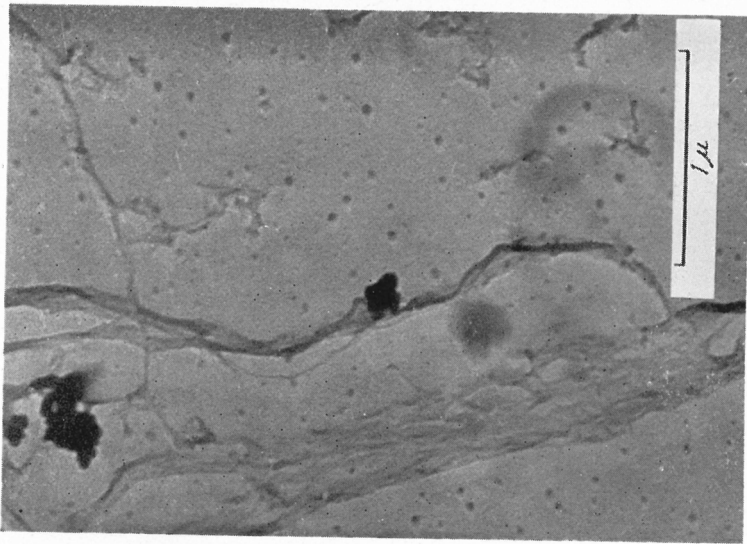
そこでこれらの試料をアセトンあるいはクロロホルム中に懸濁したままミキサーで叩解しその一部を取って試料とした。第10, 11図にそれらの結果の一部を示したが叩解物に溶剤を滴下した場合とほとんど同じで特に目的とした微細セグメントを見ることが出来なかった。ただアセトン中叩解とクロロホルムの場合で著しく異なる所はアセトン中では溶解あるいは膨潤した微粉末がほとんど球形を保っていてエマルジョン状分散しているがクロロホルム中では30%以上の中位酢化物以上ではこのようなエマルジョン状粒子を含まず明瞭に分子状に分散し去っていることである。

既に最初に述べたようにこれらの部分酢化試料はすべて無緊張状態で収縮するにまかせて酢化した試料であった、所が Staudinger 氏らの観察はラミーについて行われている点を顧慮して収縮を停止する程度に緊張した

第11図 部分酢化綿のアセトン中叩解

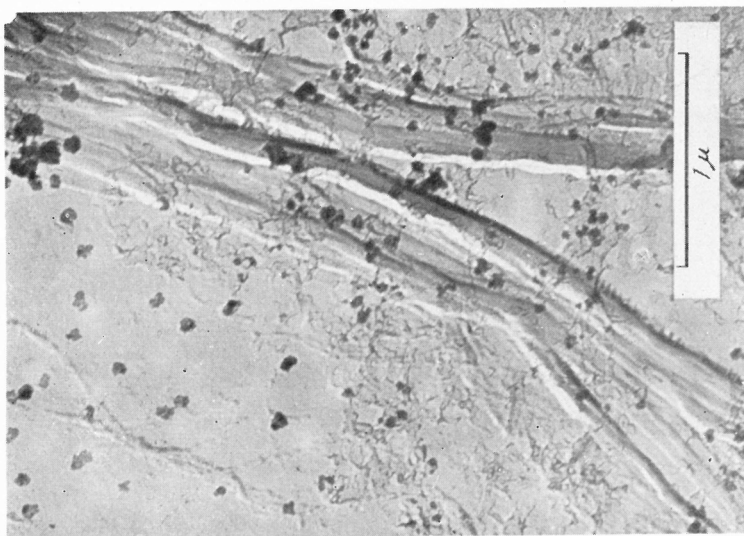


(a) 低酢化物 (T-26) 22%

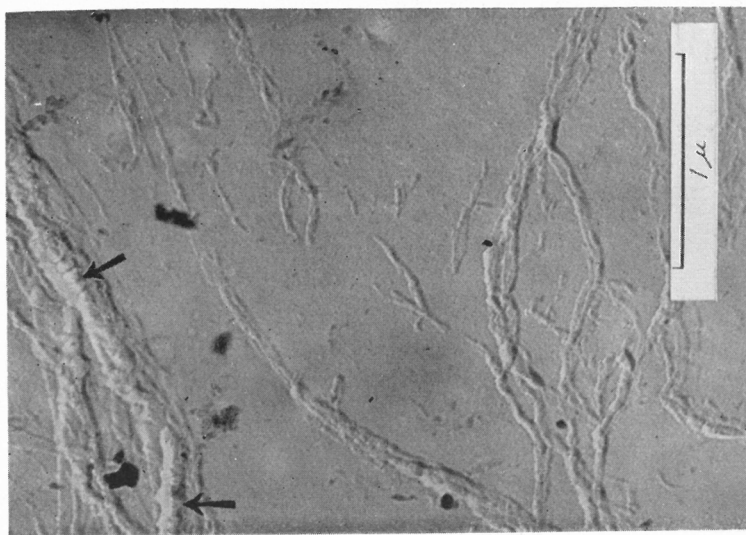


(b) 中位酢化物 (T-28) 38%

第12図 溶剂中での緊張酢化物の印解

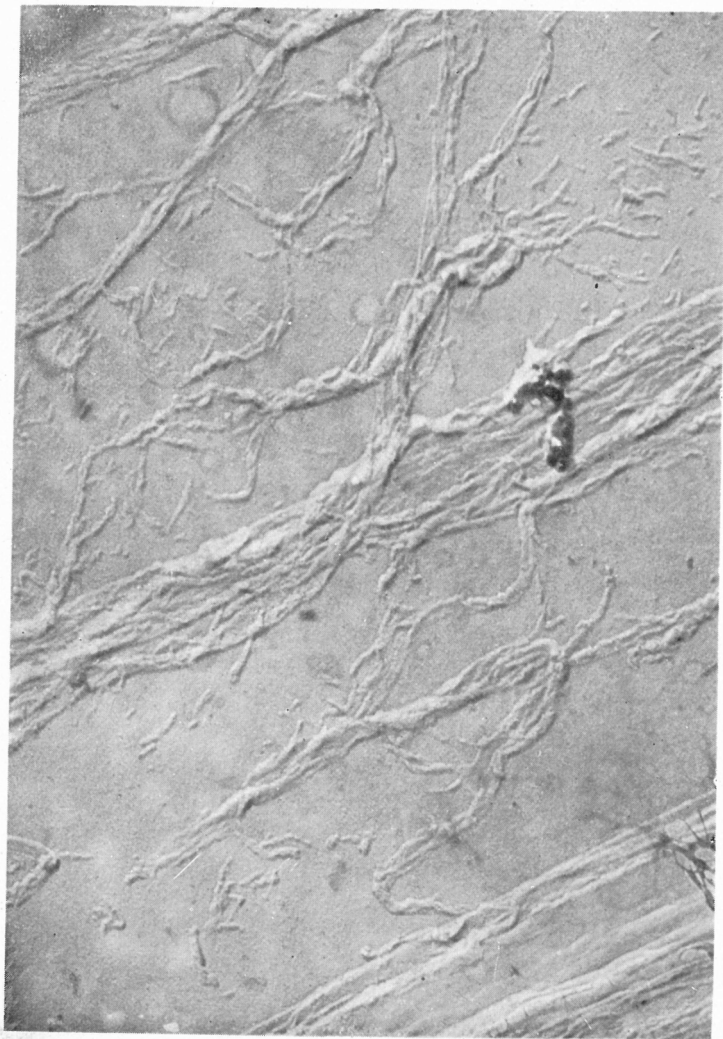


(a) アセトン中



(b) クロロホルム中

第13図 部分酢化綿のクロロホルムによる Segmentierung



緊張部分酢化綿について同様の叩解実験を行った。緊張酢化の化学的過程は無緊張に比較してかなり異った過程を示し、かつ機械的性質、染色性等にも若干の差異が認められてはいるが、これらを念頭において実験を試みた。試料は緊張酢化 No. 156 酢化度 32.9%を選んだ、この程度の酢化度は綿の結晶化度の測定から推察して無定形部分がやっと全部酢化されと考えられる程度の酢化度に相当する。これより高ければ叩解により皮膜化する傾向が強く、また反対により低い場合はエマルジョン化の傾向が著しいからである。

アセトン及びクロロホルム中での叩解の一例を第11図に示す。第11図(a)はアセトン中の叩解でやや剛直なマイクロヒブリルのほかに少しく膨潤し將に皮膜化寸前のマイクロヒブリルが存在する。これに対してクロロホルム中の叩解では明瞭にセグメント分割が見られその大きさも Frey-Wyssling によって示されたものに大体比適する(第12図)。さらに矢印で示された部分のようにマイクロヒブリルの連珠状膨潤像さへ見ることが出来た。繊維の連珠状膨潤はかつて繊維の異質皮膜系の存在を示すものとして注目された現象であるがマイクロヒブリルの段階にまで異質皮膜系の考え方が導入され得るか否かは、なお問題として残る。それはともかくとして初めの目標であったヒブリルの segmentierung を明瞭に緊張中位部分酢化物において認めることが出来た。第13図はクロロホルム中で叩解した同様の試料における切片化の一例を示すものである。

結　　び

以上光学顕微鏡やX線図的研究さらに電子顕微鏡を用いて木綿繊維の種々の酢化度の試料についてその微細構造の変化を追求してわれわれが現在行いつつある部分酢化綿の酢化進行過程を形態的に把握しようとした。部分酢化綿は部分酢化の程度に応じて必ずしも非結晶部分の三酢酸化という風に理想通り進行してはおらず微細構造の二次的複雑性のためにむしろ種々の程度に酢化されたヒブリルの混紡繊維と見なされるべきであろう。

反応の均一化のためには前処理が何如に有効に働いているかということ

も同時に明瞭になったのであるから繊維状酢化における前処理法の今後の発展によっては非結晶部分のみを繊維素として残した特性のある部分酢化綿の出現は決して夢物語ではないと考えている。なお本研究によって電子顕微鏡は研究室の単なるアラ探しの研究用具ではなくて使い方によって充分実用化可能の段階に入ったことを示すことが出来たと信ずる。

文 献

- 1) K. Hess, U. G. Schultz ; Liebigs Ann. Chem., **55**, 456 (1927)
- 2) K. Kanamaru ; Helv. Chim. Acta., **17**, 1425, 1429 (1934)
- 3) Tripp, Moore and L. Rollins ; Text. Res. J., 956 (1954)
- 4) M. Staudinger ; Chemiker-Ztg., **67**, 316. (1934), makromol. Chem., **7**, 70, (1951)
- 5) Frey-Wyssling ; Naturwiss., 657 (1951)

放射線による重合反応の研究

工学部繊維化学教室 岡 村 誠 三

化学研究所桜田研究室 稲 垣 寛

工学部繊維化学教室 大 石 良 季

緒 言

放射線による重合反応の研究は数多く行われている¹⁾が、熱重合や触媒重合の研究よりもなお再現性に乏しく現在のところ基礎的なデータを集積しつつある段階にある。特に酢酸ビニルの重合については再現性が著しく悪いために²⁾定量的な研究が少い。われわれはさきに重合度に着目した酢酸ビニルの放射線重合について研究し³⁾、ポリビニルアルコールとしての重合度に着目することによって他のモノマーでは行い得られない吟味の加えられることを明らかにした。但しその場合にも重合速度については定量的な吟味にたえる実験結果は得難かった。ここでは熱重合の際にも再現性がよいモノマーとして知られているメタクリル酸メチルを使用して酢酸ビニルの場合と比較しながら行った結果について報告する。

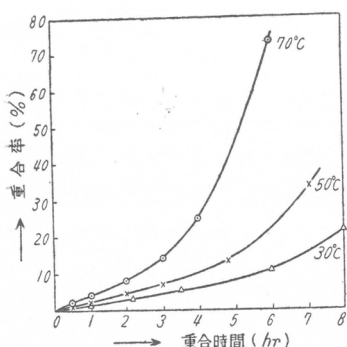
実験方法

線源には約17キュリーの⁶⁰Co を使い比較的近距离で大約 3×10^4 r/hrの線量率の所で実験を行った。酢酸ビニルモノマーは酸性亜硫酸ソーダ水溶液と共に振った後に水洗、乾燥、蒸溜を繰えし最後に24.5~25°C/115 mmHgの溜分を使用した。比較のために使用したメタクリル酸メチルモノマーはアルカリ洗滌、水洗、乾燥後に減圧蒸溜2回を行い26~26.5°C/45 mmHgの溜分を使用した。試験管は直径1.1乃至1.8 cmのものを水蒸気洗滌して使用し窒素置換後減圧下にモノマーを封入した。照射後の試料は開管後アセトンで洗い出しポリ酢酸ビニルは石油エーテル中に、ポリメタクリル酸メチルはメタノール中にそれぞれ投入して沈澱させ減圧乾燥して重量から重合率を算出した。さらにポリ酢酸ビニル-アセトン溶液、

それをアルカリ鹼化して得られるポリビニルアルコール-水溶液，またポリメタクリル酸メチル-クロロホルム溶液の溶液粘度から常法に従って平均重合度を算出した。

実験結果

1) メタクリル酸メチルの重合速度： γ -線照射によるメタクリル酸メ



第1図 メタクリル酸メチルの重合速度

チルの重合速度に及ぼす重合温度の影響を第1図に示す。

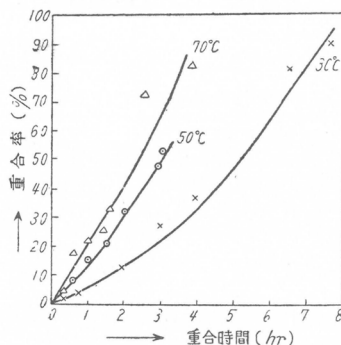
第1図で明らかなように重合率10%附近まで速度はほぼ一定であるが、それ以後において顕著な自触反応の様子を示している。重合温度は高いほど重合速度も大きい。

2) 酢酸ビニルの重合速度：上のメ

タクリル酸メチルの場合と同様の注意

をもって行った酢酸ビニルの重合速度に及ぼす重合温度の影響を第2図に示す。

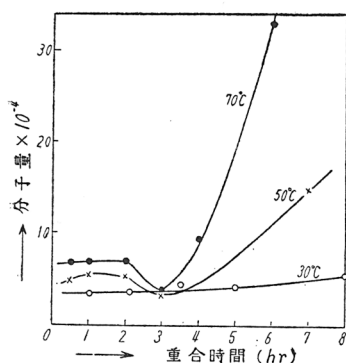
第2図より明らかなようにこの場合の実験点はばらつきが大きく再現性も悪い。この原因にはいろいろ考えられるが、成長中の酢酸ビニルラジカルがメタクリル酸メチルラジカルに比べて反応性に富むために酸素その他の不純物の影響を受け易いためと考えられる。このことは一般に熱重合や触媒重合でも経験することであって放射線重合においても全く同様であることがわかったわけである。なお第1及び2図ともに一般の熱重合や触媒重合よりも反応の初期から自触反応の特徴を示している。



第2図 酢酸ビニルの重合速度

物に影響を受け易いためと考えられる。このことは一般に熱重合や触媒重合でも経験することであって放射線重合においても全く同様であることがわかったわけである。なお第1及び2図ともに一般の熱重合や触媒重合よりも反応の初期から自触反応の特徴を示している。

3) ポリメタクリル酸メチルの平均分子量：第1図の実験で得られるポ



第3図 ポリメタクリル酸メチルの分子量

リメタクリル酸メチルの分子量と重合時間との関係を第3図に示す。

第3図でわかるように重合時間2 hrまでの初期と重合時間3 hr以後の後期とは重合の進行にともなう分子量の変化が全く異なる。すなわち重合の初期では重合の進行によって分子量は変化しないが後期では著しく増大する。なお温度が高いほど分子量が大きいという特徴がある。

- 4) ポリ酢酸ビニル及びそれを鹼化して得られるポリビニルアルコールの平均重合度：第2図の実験で得られるポリ酢酸ビニル及びそれを鹼化して得られるポリビニルアルコールの平均重合度を第1表に掲げる。

第1表 酢酸ビニルの γ -線重合

実験番号	照射時間 (min)	線 量 (r)	重 合 率 (%)	平均重合度	
				$\bar{P}_{AC}^*$	$\bar{P}_A^*$
重合温度 30°C					
A 3-1	20	9,800	1.02	—	—
A 3-2	40	20,300	4.03	12,200	—
A 3-3	120	60,000	12.65	15,400	4,950
A 3-4	180	90,000	27.41	11,800	5,365
A 3-5	240	120,000	38.35	13,600	6,720
A 3-6	400	170,300	78.29	23,800	4,740
A 3-7	465	232,500	89.65	24,650	4,370
重合温度 50°C					
A 5-1	30	15,000	7.50	9,900	—
A 5-2	60	30,000	14.60	9,150	—
A 5-3	90	45,000	19.81	8,050	2,530
A 5-4	125	62,300	30.67	4,200	4,550
A 5-6	180	90,000	46.25	11,450	4,830
A 5-7	190	95,300	51.99	13,700	4,925
重合温度 70°C					
A 7-1	20	9,800	3.99	4,250	—
A 7-2	40	20,300	16.89	4,560	1,130

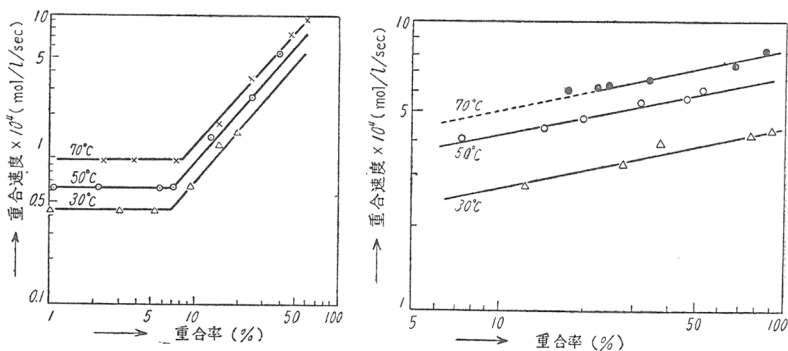
A 7-3	65	30,000	21.41	4,480	2,360
A 7-4	90	45,000	23.78	4,190	2,460
A 7-5	100	50,300	32.80	3,900	2,600
A 7-6	150	75,000	64.61	9,270	3,350
A 7-7	240	120,000	81.69	11,470	2,700

* $\bar{P}_{AC}$: ポリ酢酸ビニルの重合度, $\bar{P}_A$: ポリビニルアルコールの重合度

第1表でわかるように ポリ酢酸ビニルとしての平均重合度 $\bar{P}_{AC}$ もポリビニルアルコールとしてのそれ $\bar{P}_A$ も共に変動が大きくて定量的なことはわからないが、いずれも重合温度が高いほど平均重合度は低いようである。重合の進行にともなう平均重合度の変化は相当複雑なようであるが $\bar{P}_{AC}$ は重合率30%位の所で一旦最小値をとり後急激に上昇している。 $\bar{P}_A$ の方はあまり大きい変化ではないが少しずつ増加しているが重合の後期でやや減少する。一般に $\bar{P}_A$ は熱触媒重合に比べて高い。

考 察

1) 重合速度：第1及び2図に示したように γ -線重合の特徴として重合速度の加速が見られたのであるが、さらに明瞭にするために重合速度と重合率との関係に直して第4図に示す。



第4図 重合速度と重合率との関係 (両対数)

a. メタクリル酸メチル

b. 酢酸ビニル

第4図bでは重合初期の所が明瞭でないが、重合率10%以後では重合物の量に比例して重合速度が加速している点は第4図a, bともに共通して見ることが出来る。定性的に考えると γ -線重合で生成したポリマーに γ -

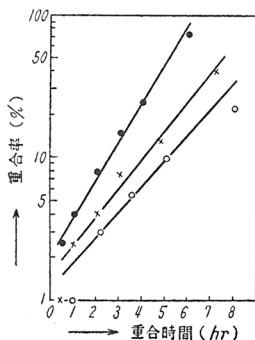
線が照射されて多くの遊離ラジカルを作りいずれも反応の開始点と成るために重合が加速されるものと考えることが出来る。第4図aとbとを比べるとメタクリル酸メチルの方が加速の程度が大であるのは一方で熱重合におけるゲル効果が重なって現われていることも想像出来るが他方ではポリメタクリル酸メチルの γ -線分解が容易であるためにポリマーからの重合開始も激しいことが予想される。

なお一般の熱重合の場合にも生成ポリマーから重合が開始する場合もある。例えばジエン類の重合で見出されるポップコーン重合はポリマーを種にして開始される特殊な重合形式でL. M. Welch⁴⁾によるとポップコーン状のポリマーの重量 W は時間 t と次式の関係がある。

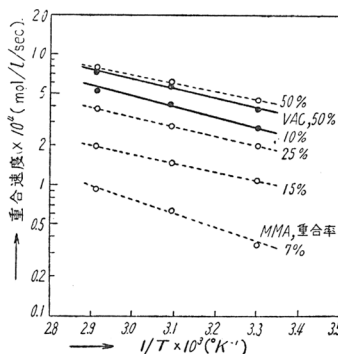
$$W = \exp \{Kt + \text{const}\}$$

第4図aの重合後期について上式の形に書き直してみると第5図に示すように定性的にほぼ満足される。

次に重合速度の重合温度による変化であるが、いずれの場合にも重合温度が高いほど速度が大になっている。ここで重合速度について Arrhenius plot をとって見ると第6図が得られる。



第5図 重合率の対数と重合時間との関係

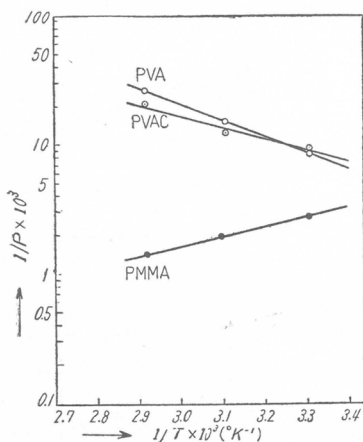


第6図 重合速度と重合温度との関係 (実線・酢酸ビニル 点線・メタクリル酸メチル)

重合率によって重合速度が異なるので各重合率の所で比較した。重合率

によって直線の傾斜に大差はない。第6図点線よりメタクリル酸メチルの場合約4.0 Kcals/mol. 第6図実線より酢酸ビニルの場合約3.7 Kcals/mol. がそれぞれ得られる。

2) 平均重合度：メタクリル酸メチルの場合の第3図からわかるように重合後期では分子量が著しく上昇し、ポップコーン重合の特徴を示している。なお重合温度が高いほどこの上昇割合も顕著であり、かつ分子量自体が大きいことは一般のゲル効果などとは異なる現象であって放射線重合の特徴に数えられる。第1表に示した酢酸ビニルの場合は変動が複雑であって一義的にいい難いが少くとも重合温度が高いほど分子重合度が大であるとみることは出来ないようである。この場合には重合の初期に外挿した値をとっていずれも逆数を取り重合温度の逆数との間に Arrhenius plot をとると第7図が得られる。



第7図 重合度と重合温度との関係

ここでメタクリル酸メチルの場合と酢酸ビニルの場合と全く逆の傾斜が見出される。ポリ酢酸ビニルで約-2 Kcals/mol., ポリビニルアルコールで約-5.7 Kcals/mol. であるものが、メタクリル酸メチルでは+3.5 Kcals/mol. となった。

ここで重合速度及び重合度の重合温度依存性について考えて見よう。まず一般熱重合の場合の重合速度恒数は $(k_p \cdot k_i^{1/2} / k_t^{1/2})$ で表わされるので

その温度依存性は $(E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t)$ で示されるわけであり、重合度の恒数は $(k_p / k_i^{1/2} \cdot k_t^{1/2})$ で表わされるので、その温度依存性は $(E_p - \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t)$ で示されている。いま放射線重合の特徴を $E_i = 0$ つまり開始反応に温度依存性がないと考えると上述の関係は、

重合速度も重合度も共にその温度依存性は

$$(E_p - \frac{1}{2}E_t)$$

で規制されるはずになる。そこで従来知られている最も確からしい値からこれらの数値を算出してみると第2表の数値が求められる。

第2表 重合素反応の活性化エネルギー (Kcals/mol.)

	スチレン	メタクリル酸メチル	酢酸ビニル
E_i (開始)	30	30	30
E_p (生長)	6.3~6.5	4.4~6.3	3.2~7.3
E_t (停止)	1.9~2.8	1~2.8	0
$E_{tr.m}$ (移動)	14.2~14.4	—	6.1
$(E_p - \frac{1}{2}E_t)_{obs}$	6.5, 5.5	—	4.7, 4.4
$(E_p - \frac{1}{2}E_t)$	4.9~5.6	3.0~5.8	3.2~7.3
$(E_p + \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t)$	19.9~20.6	18.0~20.8	18.2~22.3
$(E_p - \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t)$	-9.4~-10.1	-9.2~-12.0	-7.7~-11.8
$(E_p - E_{tr.m})$	-7.7~-8.1	—	-2.9~+1.2

メタクリル酸メチルの場合には重合速度約4 Kcals/mol. と重合度3.5 Kcals/mol. の実測値はいずれも3.0~5.8 Kcals/mol. の計算値の間にある。酢酸ビニルの場合の重合速度約3.7 Kcals/mol. は3.2~7.3 Kcals/mol. の計算値の間にあるがポリ酢酸ビニルの重合度の場合の実測値-2.0 Kcals/mol. 乃至ポリビニルアルコールの場合の実測値-5.7 Kcals/mol. は $(E_p - \frac{1}{2}E_t)$ の計算値よりもむしろ $(E_p - \frac{1}{2}E_i - \frac{1}{2}E_t)$ の計算値の方に近い。ポリ酢酸ビニルの重合度がモノマー移動で決定されると考えると、その温度依存性は $(E_p - E_{tr.m})$ になるはずであり実測値 -2.0 Kcals/mol. が、この計算値 -2.9 乃至 +1.2 Kcals/mol. にきわめて近いこともうなずかれることである。

放射線による重合反応の特徴

上述の実験結果から考えられる放射線重合の特徴は3つの素反応の内で重合開始反応にあるようである。まず開始反応に活性化熱を要しないので移動反応が無視される条件では重合温度が高いほど重合速度も重合度もと

もに大になる。酢酸ビニルの重合の場合のように比較的容易に移動反応がおこる系では重合温度の充分に低い範囲でないと温度の上昇によって重合度が上昇する範囲にならない。さらにポリマーから放射線によって生成したラジカルが重合を開始し得るので重合速度は自触反応の経過をたどり重合度も急上昇する。この異常現象はポリマーからラジカルを生成する容易さに比例するわけでポリマーの G -値が重要になってくる。上述の2つの特徴は光重合でも本質的には現われるはずである。従って今後光重合と放射線重合とを比較しながら研究を進めることが最も重要であるものと思われる。

文 献

- 1) D. S. Ballantine, P. Colombo, A. Glines, & B. Manowitz ; Chem. Eng. Prog. Symp., **50**, No. 11, 267 (1954)
- 2) A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler, & M. Magat ; Proc. Intern. Coll., **28** (1949)
- 3) S. Okamura, T. Yamasita, & T. Higashimura ; Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 647 (1956)
- 4) L.M. Welch ; Ind. Eng. Chem., **39**, 826 (1947)

新しい有機反応理論およびその重合 反応への応用

工学部燃料化学教室 福井 謙一

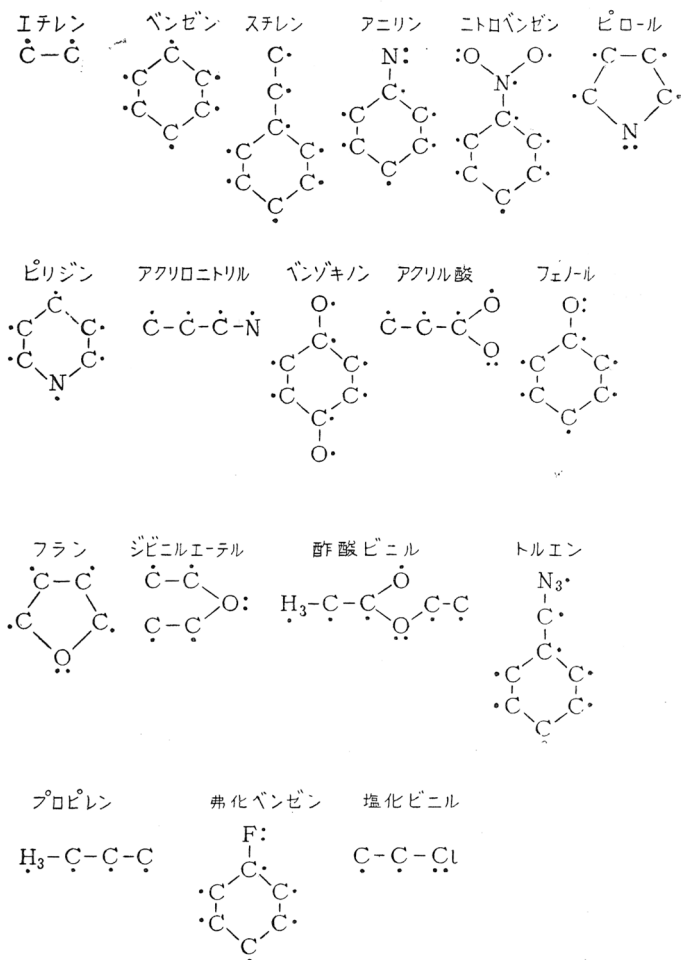
I. 有機反応の量子化学

1925~26年に量子力学が誕生して、化学の問題にそれが採り入れられ、化学結合の本性や物性ひいては化学反応の本性の理解に貢献をしたことはここにいうまでもない。

量子力学が生まれるより前、1920年頃から有機化学の方では経験から得た知識を総合して有機反応性を原子あるいは原子団の電子に対する挙動によって理解しようという企てがなされ、Robinson や Ingold らによっていわゆる**有機電子説**といわれる形にまでまとめ上げられた。量子力学の化学への応用が進むにつれて、有機電子説でいう配位効果や電子効果の問題も漸次量子力学的に理解されるようになってきた。

有機化学は非常に複雑な性格をもっているので、量子力学をこれに適用するに当っては、問題にとって本質的に重要な部分だけをとりあげて、しかもこれに解答を与えるのに最も便利で有効な近似法を工夫せねばならない。たとえば不飽和化合物の附加重合のような場合に本質的に重要な役割を演ずるのは π 電子であるから、その取扱いにおいては π 電子だけに注目する。そして π 電子が主役を演ずる分子あるいは原子団すなわちいわゆる **π 電子系**の取扱いに適当した近似法は分子軌道法といわれるもので、とくに分子軌道として分子内の各原子に所属した軌道に係数を乗じて寄せ集めたものを用いる方法、すなわち LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法を用いるのが便利である。

重合反応に関係のある π 電子系および二、三の代表的な π 電子系と、その取扱いに当って考えるべき π 電子の数とを図示すると第1図の通りであ



第1図 主な π 電子系と π 電子数 (・は考えるべき π 電子または π 電子に準じて扱われる電子を示す)

る。 π 電子の軌道，すなわち π 軌道の特徴は，分子平面に垂直の方向にひろがりをもっており，かつこれに関して逆対称，すなわち平面の上と下とで絶対値が等しく符号が反対になっているということである。分子軌道法で π 電子系を取扱うに当っては， $\text{C}=\text{C}$ 結合の π 軌道に似た性質をもつ他原子の軌道も π 軌道と同様に取扱う。特にトルエンのメチル基のように

超共軛を考えるのが適当なメチル基は、ニトリルやアセチレンの場合と同様に $C\equiv H_3$ 結合をあたかも三重結合と同様に考え、 H_3 を1個の擬原子とし、隣りの炭素原子と共に1個ずつ π 電子をもちフェニル核と共軛するとして取扱われる。

有機電子説においては反応の試薬を**求電子的** (electrophilic), **求核的** (nucleophilic), および**ラジカル的**と分類する。これらの試薬が一定の分子と反応する場合に、その分子内の各場所への反応の起り易さは、一般に試薬が求電子的であるか求核的であるかによって異なる。また一定試薬の一定分子たとえばベンゼン核への反応の起り方はそのベンゼン核に置換基がつけば変るし、またその置換基の種類によって変る。有機電子説ではこのような置換基の**配位効果**や異分子間の反応性の比較に関する問題を説明するため、種々の**電子効果**が考えられた。このようにして一応定性的にし、これらの諸問題についての有機電子説的な説明が与えられた。すなわち Ingold らは置換基の電子効果を置換基の存在による恒久的な分極効果と、反応試薬の接近に伴う一時的な分極における置換基の効果とに二分し、前者をさらに置換基の負電性の大小による**誘導効果** (inductive effect) と、置換基に存在する π 軌道 (または準 π 軌道) の数と π 電子数とに基づいて起る共鳴構造の寄与の結果による**メゾメリー効果** (mesomeric effect) とに分け、それに対応して試薬の接近時における一時的な分極に際する置換基の効果をも二つに分けて誘導効果に対応するものを**誘導異性効果** (inductomeric effect), メゾメリー効果に対応するものを**電子異性効果** (electromeric effect) と分類した。もっとも Ingold はこれらの分類をすべて π 電子系を対象として行ったものではない。むしろ π 電子系に対しては誘導異性および電子異性効果の物理的な定義は明確になされていない。これらの電子効果の総合された結果として生ずる負電荷の大きい場所ほど求電子的試薬による置換を受け易いとし、また正電荷の大きい場所ほど求核的試薬による置換を受け易いとして配位効果の定性的な説明に成功したのである。

量子力学を化学の問題へ適用するに当っての有効な近似的方法が発展するにつれて配位効果の問題も漸次量子力学的に取扱われ理解されるようになってきたのであるが、分子軌道法でこれらの電子効果をすべて考慮した反応性の尺度を求めるにはどうすればよいかが最初に考えられた際には、その考え方は有機電子説におけるように反応性の基準を永久のあるいは試薬接近時の、電子移動すなわち分極率や分極におくものであった。すなわち

1. ある π 電子系の水素原子がそれより負電性の大きい置換基でおきかわった場合には、その置換基の位置の附近にある炭素原子のポテンシャルが低下したものとし、逆に負電性の小さい置換基でおきかわったことはポテンシャルが上昇したものとする。置換基がついたために新たに π 軌道が生ずるような場合にはもとの π 電子系の π 軌道にこれらを付け加えた新しい π 電子系について置換基の π 電子数を考慮して計算を行う。その両者の影響が共に存在するような置換基（たとえば Cl 基）の場合には両者を同時に考慮して計算を行う。

2. これらの結果においてさらにある場所に試薬が接近した場合、反応位置の炭素原子附近のポテンシャルが、試薬が求電子的である場合は低下し、試薬が求核的である場合は上昇するとして、その結果起る分極に要する π 電子エネルギーを計算する。

3. この分極に要するエネルギーを各反応場所について計算し、それが小さい場所ほど求電子的あるいは求核的反応の反応性に富むものとして説明するのである。

このような手続によってこのエネルギーを、分極が小さいものと仮定して摂動論を用いて計算し、その大きい項だけとってみると、これはつぎの5つの項から成り立っている。

1. 置換基には無関係でもとの π 電子系について各場所固有の電子密度および自己分極率に基づく項

2. 置換基がついたためにもとの電子系におけるその近くのポテンシ

ルが変化することによる各場所の π 電子密度の変化に基づく項

3. 置換基がついたためにもとの π 電子系に新たに π 軌道が生ずることによる各場所の π 電子密度の変化に基づく項

4. 置換基がついたためにもとの π 電子系におけるその近くのポテンシャルが変化することによる各場所の自己分極率の変化に基づく項

5. 置換基がついたためにもとの π 電子系に新たに π 軌道が生ずることによる各場所の自己分極率の変化に基づく項

ここに π 電子密度 (π -electron density) および自己分極率 (self-polarizability) ということばがでてきたが、これらはいずれも各孤立分子について各場所について分子軌道法的に定義される量であって、電子密度はあらためて説明するまでもないが、自己分極率というのは、その場所のポテンシャルが一定の小さな値だけ変化したときのその場所の電子密度の変化に相当する量である。

第2, 3, 4, 5項がそれぞれ Ingold らの考えた誘導効果, メゾメリー効果, 誘導異性効果, 電子異性効果に対応するものとする, この分子軌道法的取扱は全く有機電子説的な反応性の解釈と一致することになる。そしてまた, このような対応のさせ方には理論的な根拠があるのである。この意味において Ingold の電子効果の分類は分子軌道法的にみても正鵠を得たものといえる。ただ彼の理論は試薬接近時に反応位置に生じた正味電荷と試薬の電荷との静電ポテンシャルによる安定化エネルギーを考えることに基づいており, 一方分子軌道法的取扱において考えるエネルギーは π 電子のエネルギーであり, エネルギーの出所に対する解釈は両者で違っているとみるべきである。静電エネルギーのみを考慮した電子力学的説明が, ベンゼン置換基の配位効果についてなされた時代もあった¹⁾。しかしながらこのような静電エネルギーが電子的なエネルギーの全体と一致しないことは水素原子の電子を考えれば直ちにわかるし, また一般の π 電子系の場合全 π 電子エネルギーとこの静電エネルギーとがいかなる風に関係しているか明らかでないので, 反応性の量子力学的説明におけるこのような取扱は

現在では顧みられない。

芳香族炭化水素について置換基の配位効果の上述のような分子軌道法的説明は、多くの化合物についてなされて一応の成功をみた。このような説明は置換基の効果を考える場合のみならず、任意の π 電子系の任意の位置の反応性の大小を論ずる場合にも用いうる。特に置換基を持たない芳香族炭化水素においては自己分極率が反応性を決めることになる。なぜならこの場合は各場所の π 電子密度はみな1で一定であるからである。

ところがこのような説明の方法はイオン反応の場合には使えるがラジカル反応には使えない。なぜならこの場合は静電的相互作用による分極は考えられないからである。そこで Coulson²⁾ は分子軌道中の各原子軌道の係数を用いて分子の各 C—C π 結合について分子軌道法的な**結合次数** (mobile bond order) という量を定義し、さらにある炭素原子の関与するすべての結合の結合次数の和をとり、これをすべての炭素原子のもちうるこの値のうちの最大数から引いたものを**自由原子価** (free valence) と定義し³⁾、ラジカル反応は自由原子価の大きい原子の場所ほど起り易いと仮定した。多くの化合物について自由原子価が計算せられ、そのラジカル反応性がよく説明された。この自由原子価なる概念は Thiele の部分原子価や Werner の残余親和力の考えに対応させるものとして与えられたものであるが、古典論とのアナロジーを重視しすぎて量子力学的意味が薄くなっている。事実イオン反応の場合について行ったと同様に、ラジカル反応の場合にも、試薬の接近した場合のエネルギー変化を考えると、そのことがはっきりする。すなわちもしもラジカル試薬の接近によってその炭素原子と隣の炭素原子との結合がゆるむと仮定して試薬接近に伴う π 電子エネルギーの変化を摂動論を使って計算してみると、その第1項にその炭素原子の結合次数の和に当る項が出てくる。そしてこの値が小さいほどその場所への反応が起り易いということになる。すなわちこのように考えると反応の起り易さは、なにも自由原子価の値を通じて説明されるのではなく、もっと直接に結合次数の和なる量を通じて説明されるのであることがわか

る。

さて以上で一応求電子的，求核的，ラジカル的各反応について π 電子系の反応性をほぼ満足に，しかも統一的に説明する理論ができあがったことになる。ここで統一的という意味は，イオン反応でもラジカル反応でも，その反応はすべて試薬の接近による π 電子エネルギー変化の小さい場所ほど起り易いとして説明されるという意味である。この理論のなかに現われる π 電子密度，自己分極率，自由原子価などの量はすべて孤立 π 電子系についての量であって，その用いている量子力学的方法は，接近試薬の影響が小さいものとして摂動論を使っている。このような意味でこの方法のことを静的方法 (Static method) ということがある。

ところが π 電子系の置換反応は明らかに炭素水素結合が切断され同時に試薬と炭素原子との結合が生ずる過程であり，このような大きな擾乱を摂動と考えてよいかがどうかまづ疑われるし，また考えている機構，すなわちイオン反応においては接近試薬の電荷による静電的な分極，ラジカル反応では結合の弱化という機構が果してこれでよいかどうかという疑問が生ずる。すなわちこの反応理論では活性錯合体の考慮が全然入ってきていない。そこでつぎのような二つの問題が生ずる。

1. 摂動論を用いなくて理論を組立てうるか否か。
2. 活性錯合体を考慮した反応理論が作られないか。

第一の問題は福井ら⁴⁾によって解かれた。すなわち静的方法によって得られる結論は，試薬の接近による影響が摂動論の使用を不可能にするほど大きいと仮定した場合にも成立つようにすることができることが数学的に明らかにされた。しかしながらこのことは静的方法の正しさを裏書きするのに貢献するものではなく，むしろかえって反応時にそのような大きな分極などが起るということは實際上考えられないから，静的方法による結論が実験結果と合うのは何か他の原因によっているのではないかという疑惑さえ生じさせる。すなわちつぎに述べる反応機構の問題とも関連してくる。

第二の問題の解決に関する最初の試みは Wheland⁵⁾ によってなされた。

この仕事が最初に発表されたのは、静的方法が Coulson らによって理論的に確立されるよりも以前であったが、その後多くの人々によって多数の化合物に応用され、また発展せしめられた。Wheland の方法は炭素原子と水素原子との結合が切れて試薬と炭素原子との結合が新たに生ずる置換反応の、活性錯合体に対する一つの模型として、反応位置の炭素原子に試薬が附加した形の不安定構造を考え、 π 電子系が始めの状態からその状態になるに要するエネルギーを活性化エネルギーの尺度とし、その値の小さい場所ほど反応性に富むとするのである。そしてこの際、有機電子説における試薬の分類に従い、試薬が求電子的であるときは試薬と炭素原子との結合は、もとの π 電子系の 2 個の π 電子を消費して達成され、求核的反応の場合は逆に試薬から 2 個の電子が供給され、またラジカル反応のときは π 電子系から 1 個試薬から 1 個の電子を供給することによって生成されるとする。したがってもとの π 電子系の π 軌道数を n 、 π 電子数を $2m$ とすると、活性錯合体においては反応場所にあたる炭素原子の π 軌道は消滅して π 軌道の数 $(n-1)$ 個に減り、これに求電子的反応の場合は $(2m-2)$ 個、求核的反応の場合は $2m$ 個、ラジカル反応の場合は $(2m-1)$ 個の π 電子が入ることになる (第 2 図)。



第 2 図 Wheland の活性錯合体模型

Wheland の方法はこのような π 電子系に π 電子の局在 (localization) を起さしめた構造を活性錯合体の模型とするのであるから、その方法は、局在化法 (localization method) とも呼ばれ、そ

の活性化エネルギー尺度を局在化エネルギー (localization energy) という。

この方法の活性錯合体は、自由原子価のもつ理論的意義を考えた際に用

いたように、反応場所の炭素原子とそれに隣る炭素原子との間の π 結合がゆるみ、遂に全く切れてしまった極限の構造に該当する。Dewar⁶²は、自由原子価法の場合と逆に、Whelandのこの活性錯合体模型の構造において、反応場所の炭素原子と隣りの炭素原子との間に僅かの π 結合が生ずるのに要するエネルギーを摂動論を使って計算し、この量をもって近似的な局在化エネルギーとした。この方法はNBMO (non-bonding molecular orbital) 法と呼ばれ、計算が極めて簡単であるという長所をもっている。

Whelandの活性錯合体は、有機化学的にみて首肯し難いような高いエネルギーをもち、またその与える活性化エネルギーの過大な値からみても、この構造はあくまでも定性的な模型としての価値しか有しないと考えられる。

また一方、静的方法と局在化法との二方法は、その根底に考える反応機構が全く異っているにかかわらず、いずれも π 電子系の反応性をよく説明することがわかった。そこでつぎの問題が生ずる。

1. 静的方法と局在化法との間に何らかの理論的関連が存在するか。
2. 反応に伴う結合の生成消滅を含む反応機構を考えて、もっと定量的な活性化エネルギー値を与える理論が作れないか。

第一の問題は馬場⁷¹、Greenwood⁸²、福井ら⁴¹によって論ぜられ、両者の間に密接な理論的関連が存在することが指摘された。

第二の問題に対する試みは福井らによってなされた。その理論の概要を以下に記す。

II. π 電子系の反応機構とフロンティア電子理論

1952年福井ら⁹¹は、芳香族炭化水素の分子軌道法的取扱において、最もエネルギーの高い分子軌道にある π 電子の電子密度を各炭素原子について計算してみると、実験的に判明している求電子的反応性の大きい場所ほど、その電子密度が大きいという不可思議な事実をみいだした。不可思議と敢ていうのは、元来 π 電子系の種々の物理量はすべて π 電子全体の寄与を考えて定義されるものであり、また π 電子系の挙動を π 電子全体を考慮して

始めて理解されると考えられ、このようにある特定の軌道の π 電子のみがある特定の現象に関与するということは甚だ考え難いことであったからである。

ともかくこの事実に基づいて、その最高被占準位の π 電子は**フロンティア電子** (frontier electron) と名づけられた。その後1954年には、単に求電子的反応にとどまらず、求核的反応の場合には最低空準位を、ラジカル反応の場合には最高被占準位と最低空準位とをとり、それらの特定軌道にある π 電子をフロンティア電子とすることにより、求電子的、求核的、ラジカル的のすべての反応について、フロンティア電子密度の大きい場所ほど反応性に富むとして、ほとんどすべての実験結果を美事に説明しうることがわかった¹⁰⁾。この事実に基づいてこれら三種の反応型式のそれぞれについて定められた特定軌道は**フロンティア軌道** (frontier orbital) と名づけられた。実験との比較の対象となった π 電子系も、単に芳香族炭化水素にとどまらず、一般の不飽和炭化水素、そのヘテロ誘導体、置換体に及んだ。またこれを置換反応のみならず附加反応に適用しても満足な結果をうることもわかった。

静的方法や局在化法は、一応はしっかりした物理的根拠に立って従来から確立されている量子力学的手段によって構成された方法であるのに反し、このフロンティア電子密度による方法は単に直観によって偶然発見された事実に基づくものであって、「なぜそうなるのか？」は発見者自身にもしばらくの間、明らかではなかった。のみならず、その後、Parr, Greenwood, Löwdin, Davies, Pullman ら諸学者によりこの方法についての批判がなされたが、これらはいずれも全然見当はずれのものであるか、ないしは誤った解釈に基づくものであったし、また Coulson, Mulliken, Walsh らこの方法を引用した人々も何らその理論的根拠には触れなかった。

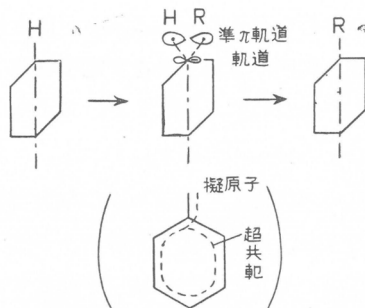
しかしながらこのような訳のわからぬ事実こそ、反応機構に関する何か新しい手がかりが隠されていると考えるべきではなからうか。事実、1954年に福井ら¹¹⁾は、 π 電子置換反応の新らしい機構を包含したフロンティ

ア電子密度法の理論的根拠づけを行い、ここに始めて「なぜそうなるのか？」に解答を与える一つの試みがなされ、フロンティア電子密度を用いる反応性の説明が**フロンティア電子理論** (frontier electron theory) と呼ばれる一つの理論の形にまとめあげられた。

すなわち従来の理論がいずれも、反応に際して起る σ 結合の生成消滅を考えないのに対し、福井らはこれを考慮し、まず反応に関与する σ 電子より成る系と、 π 電子とを分離し、 σ 電子の系を分子軌道法的に取扱い、妥当な仮定のもとに反応の経過を代表するあるパラメーターを導入することによって、反応の経過に伴う σ 電子系のエネルギー変化を計算してみると、第一番目の準位は反応の途中で一つの極大値をとることがわかった。この状態はちょうど遷移状態に対応するものと考えられる。さらにこの状態附近においては、第二番目の準位の軌道はある程度 π 軌道の特性を具備することがわかった。すなわち、遷移状態附近では、追い出される水素原子の軌道と、試薬に属する一つの原子の軌道とから分子平面に垂直でしかもこれに逆対称に近い分子軌道が生ずることになる。 σ 電子系からできるこのような軌道は、ちょうど前述のトルエンのメチル基において考えられた準 π 軌道 (quasi- π -orbital) の性質に似ており、 π 電子系の通常の π 軌道と共軛しうるものである。このような準 π 軌道が生ずることは、遷移状態附近では、試薬と追いだされる水素原子とを結ぶ直線と分子平面との交点附近に一種の**擬原子** (pseudo-atom) が存在するものとして分子軌道法的に取扱いうることを意味するものである。結局遷移状態附近ではもとの π 電子系の反応位置の炭素原子に近接して一つの準 π 軌道が生じ、 π 電子系と**超共軛** (hyperconjugation) を起しうることになる (第3図)。

この超共軛の結果として、必然的に試薬と π 電子系との間に**電荷伝達** (charge transfer) が起ることになる。すなわち、求電子的反応の場合には π 電子系から試薬への電子移動が起り、また求核的反応の場合には逆に試薬から π 電子系への電子移動が起り、試薬のもつ電荷は遷移状態附近では中和される傾向にある。この場合反応分子である π 電子系が大きい分子

である場合ほど電子移動の量が大きく、試薬はほとんど中和されてしまうようになる。ラジカル反応の場合は当然この電子移動の量は小さいが、その場合もそのラジカルとその π 電子系との負電性の大小によって電荷の平均化が行われる。



第3図 遷移状態における超共軌

このように考えると、静的方法においてイオン反応の場合に重要な役割を演じた分極なる現象ないしは分極電荷なる量は、この理論ではあまり重要でなくなってしまう。そしてこの理論で反応性を定めるうえに最も重要な役割を演ずるのは超共軌に基づくエネルギー低下の度合である。これを定量的に表わすために**超共軌エネルギー** (hyperconjugation energy) なる量が定義された。この量は、遷移状態において電荷伝達によってその電荷が中和された試薬と、 π 電子系との間に超共軌が起った場合と起らない場合とのエネルギーの差で表わされる。超共軌エネルギーの値は、もとの π 電子系と、その各反応場所によって一々異なる値をもつ。

このようにして一つの置換反応の活性化エネルギーは第一近似としては、

1. 遷移状態における超共軌エネルギーの符号を変じたもの
2. σ 電子系の最低準位の2個の電子の遷移状態と始めの状態とのエネルギー差
3. 試薬電子の遷移状態と始めの状態とのエネルギー差
4. 遷移状態における系の核核反撥のエネルギーとその初めの値との差、およびその他の補正項

とから成るが、このうち2, 3, 4, は一定試薬の一定様式の反応においてはほぼ一定と考えて差支えない量であるから、各 π 電子系の各反応場所の反応性の相違は結局超共軌エネルギーの値によってほぼ決定されることにな

る。

上のようにして求めた活性化エネルギーの定量的な値は、実験的に得られた活性化エネルギーの大きさとよく一致する。また超共軛エネルギーの値は、一つの分子内の各場所の反応性および異なる分子の反応性の比較に満足ゆく程度にまで役立つことがわかった。

超共軛エネルギーはそのまま反応に与かるもとの π 電子系すなわち孤立 π 電子系のみに関係した量として表わすことはできないので、これに摂動論を適用して近似的に超共軛エネルギーの大きさを表わす正の量を求め、それを一つの π 電子系の各原子に関する Superdelocalizability と名づけた。この量は一つの分子内の反応性のみならず、異なる π 電子系の反応性の相違をもよく説明することがわかった。さらに Superdelocalizability は π 電子系と準 π 軌道との間の超共軛を小さな摂動と考えて導かれた量であるが、この量と超共軛エネルギーとの間に成立つ数学的關係からして、この超共軛が摂動論の適用を不可ならしめるほど大きい場合にも、この Superdelocalizability の値が大体超共軛エネルギーの代りを勤めうることがわかった⁴⁾。

さらにまた Superdelocalizability に最も大きく寄与するのはフロンティア電子密度であることが導かれ、フロンティア電子密度法の有する物理的根拠が明らかとなった。

それのみならず、ある一つの数学的条件が満たされる限り、置換基をもたないすべての芳香族炭化水素、オレフィン型炭化水素について、分子内の各原子についての Superdelocalizability の大きさの順序は

1. 自己分極率の大きさの順序
2. 自由原子価の小ささの順序
3. Wheland の局在化エネルギーの小ささの順序
4. Dewar の近似的な局在化エネルギーの小ささの順序
5. 超共軛エネルギーの大きさの順序

と全く一致することが明らかにされ、さらにいま一つの数学的条件を付け

加えて、それらの条件が共に満されるときは、フロンティア電子密度の大きさの順序までが上の6つの量の順序と一致することが判明した。

このようにして、なぜ多くの物理的根拠を異にする諸方法が、反応性に関してほぼ一致した結論を導き得るかは明らかになったが、一方、これらの方法のうちのどれが真の反応機構に立脚した正しいものであるかは、現在の段階では、上述の平行関係の存在のために一層わからなくなったといわねばならない。この問題は今後に残されており、非ベンゼン系共軛炭化水素の化学が進んで実験結果が豊富に得られるようになれば実験との比較によってその解答が与えられると思われる。

III. 重合反応の経験的理論

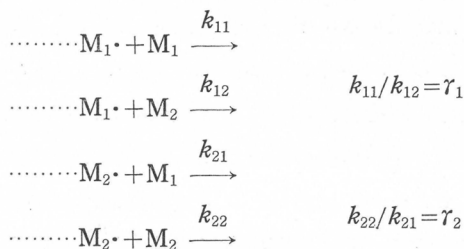
重合反応を縮合重合 (condensation polymerization) と附加重合 (addition polymerization) とに形式的に大別した場合、以下とりあつかうのは附加重合、特にモノマーに存在する不飽和結合に対して起る附加重合である。各素過程に関与する反応原子団の本性により、ラジカル重合 (radical polymerization)、カチオン重合 (cation polymerization)、アニオン重合 (anion polymerization) の三つの場合があるが、量子力学的方法によってこれら三者を統一的に理論的に論ずることが可能となり、また、単独重合、共重合のいずれをも取扱うことができる。また理論的取扱の対象となる素過程は、開始 (initiation)、成長 (propagation)、停止 (termination)、連鎖移動 (chain transfer) である。

モノマーの不飽和結合の存在に基づく附加重合においては、 π 電子が主役を演ずる現象が多いので、前述の一般理論が適用されることになるのであるが、この章ではまず経験的な理論についてのみ論ずることとする。

まず有機電子説では重合反応性がいかに理解されるかについて簡単に述べる。これらは極く定性的な論議の程度を出でない場合が多い。まずモノマー、ラジカル、イオンの反応場所に隣接した置換基の電子効果による反応場所の電子密度変化を考える。モノマー、ラジカル、イオンのいずれにおいても、反応に与かる原子は置換基が電子反撥基であれば負、電子吸引基であれば

正となるよう分極が起る。したがって、ラジカル反応においては正(負)に分極した二重結合をもつモノマーと負(正)に分極したラジカルとの間の附加反応の遷移状態は、正と正、あるいは負と負の組合わせの場合よりも安定であるとする。またベンゼン核におよぼす配位効果の場合と同様に不飽和結合の電荷分布に及ぼす置換基の電子効果によって、カチオンあるいはアニオンの附加の難易やその位置を論ずることができる。具体的には例えばモノマーに電子吸引基があればアニオン重合が容易となり、また電子反撥基があればカチオン重合が容易となる等というのである。またラジカル反応においてはラジカル奇電子の共軌による安定化を考え、反応性を論ずることができる。たとえばスチレンラジカルはフェニル基の存在のために安定化され、酢酸ビニルラジカルは安定化の度合いが小さい。一般的傾向として、安定なラジカルほど反応性が小であり、また附加生成物たるラジカルが安定なほど一定ラジカルに対するモノマーの反応性が大である傾向があるなどという。

重合反応に関するまとまった経験的理論としてまずあげなければならないのは Alfrey-Price の $Q-e$ 法¹²⁾であろう。この方法の本来の目的はラジカル共重合における**共重合比** (monomer reactivity ratio) について論ずるものである。モノマー 1 と 2 との共重合の成長過程をつぎの 4 種の素過程の競合と考える。



$\cdots \cdots \cdots M_1 \cdot$ は最末端単位が 1 なるモノマーであることを示し**次端効果** (penultimate effect) は考えない。Alfrey らは反応速度恒数 k_{11} 等を

$$k_{11} = P_1 Q_1 e^{-e_1 e_1}$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 e^{-e_1 e_2}$$

等とおき、 e_i はラジカル i 、モノマー i に共通の分極因子 (polar factor) P_i はラジカル i に固有の因数、 Q_i はモノマー i の平均反応性を示すものとした。

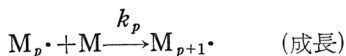
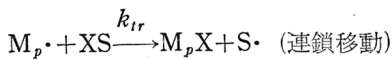
このような置き方が、何らかの理論的根拠を持つにいたるまでは、これは一種の実験結果の整理法とみられる。ところがこのような置き方をすれば共重合比、たとえば r_1 は

$$r_1 = \frac{Q_1 e^{-e_1 e_1}}{Q_2 e^{-e_1 e_2}}$$

と表わされ、 r_1 、 r_2 を実測することによって Q_1 、 Q_2 、 e_1 、 e_2 の間のある関係が求まる。このようにしてたとえば (1, 2), (1, 3), (2, 3) というモノマーの組合わせで実験を行い、各 r の値を求めたとすると、数学的には Q_1 、 e_1 、 Q_2 、 e_2 、 Q_3 、 e_3 がすべて決まることになる。実際にはもっと多数の組合わせで実験し、 Q 、 e の値を定めるのであるが、この場合一定のモノマーおよびラジカルについては、おおよそ一定の Q 、 e 値が得られるのである。このことはこの整理法に何らかの理論的根拠が在存することを示唆している。

この理論的根拠について Evans ら¹³⁾はある程度の解釈を下した。その原理はつぎの仮定によっている。すなわち互に類縁の物質の一定型式の反応間においては活性化エネルギーの値の差違 ΔE は、反応熱の差違 ΔH にほぼ比例するとし¹⁴⁾、かくして活性化エネルギーの大小は反応熱の大小により大体支配され、それにさらに遷移状態における静電的相互作用が加わって活性化エネルギーの値の差違がある種の補正をうけるものとした。その結果、 Q はモノマーの反応前と反応後における共鳴安定化エネルギーの差に比例する量で、 e は反応場所に当る炭素原子の正味電荷に比例する量であるとするのである。Evans の解釈では一応 Q の意味は理解されるが、 e の値がモノマーとラジカルとでほぼ等しくとりうる理由については述べていない。

さらに、この $Q-e$ 法はつぎのように連鎖移動の問題に応用された¹⁵⁾。



$$C = \frac{k_{tr}}{k_p}$$

C を連鎖移動定数 (chain transfer constant) という。各反応速度恒数を $Q-e$ 法との類推から

$$k_{tr} = PQ_{tr}e^{-ee_{tr}}$$

$$k_p = PQe^{-ee}$$

とあらわされるとすると連鎖移動定数は

$$C = \frac{Q_{tr}}{Q} e^{-e(e_{tr}-e)}$$

と表わされる。 tr なる添字は移動剤に関する量を表わす。 Q, e は共重合の実験より得られた値を使いうるから、2種類のモノマーと同一の移動剤とに関する2つの C を求めると、 Q_{tr} と e_{tr} が計算される。たとえば CBr_4 については $Q_{tr}=0.3$, $e_{tr}=+1.63$ となる。この値とモノマーの通常の Q, e 値とを用いてつぎの各モノマーの CBr_4 に対する C の値を計算して実験値と比較するとつぎのようになる。

第1表 四臭化炭素に対する各モノマーの連鎖移動定数

モノマー	Q	e	C_{cal}	C_{obs}
メタクリロニトリル	1.5	+1.3	0.14	0.07
パラクロルスチレン	1.3	-1.0	3.1	5.2
スチレン	1.0	-0.8	2.2	2.2
アクリル酸メチル	0.42	+0.6	0.40	0.41
酢酸ビニル	0.01	-0.5	89	>39

しかしながらこのような連鎖移動の問題に Q, e 法を単に形式的に拡張適用すれば、もはや Q, e に対して Evans 流の解釈をあてはめることはできなくなる。すなわち共重合の r 比は同形式の反応の速度比であるのに対し、この場合は附加と引抜という全く別形式の反応の速度比を論ずるも

のであるので、たとえば ΔE と ΔH との比例関係における比例常数はこの両種反応で必ずしも同一でないと考えられるからである。

ラジカル共重合において上のようにして経験的に定められた e の値がイオン共重合の場合にいかに関連してくるかの問題は Ham¹⁶⁾ によって論ぜられた。すなわち彼は Wall の与えた速度式

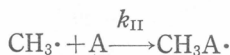
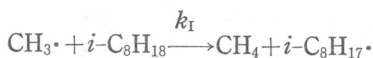
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \alpha \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad \alpha = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

において求まった α の値を

1. カチオン重合の場合は $\alpha = N_1/N_2$
2. アニオン重合の場合は $\alpha = P_1/P_2$

とおき、標準モノマーの N_1 , P_1 を勝手に定め (カチオン重合の場合はステレンの N を 1 とし、アニオン重合の場合はメチルメタクリレートの P を 10 とした)、他の各モノマーに対して N_i , P_i の値を求めたところ、各モノマーの $\log_{10} N$ および $\log_{10} P$ の値は $Q-e$ 法の e の値と大体において比例することを見いだした。

モノマーの開始剤ラジカルに対する反応性の問題は Szwarc¹⁷⁾ によって取り扱われた。彼は $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の分解によって得られたメチルラジカルの芳香族化合物およびビニル化合物への附加反応性を、イソオクタンの引抜反応に対する相対速度の形で表わし、これを Methyl Affinity と名づけ、この値を各芳香族化合物およびビニル化合物について実験的に求めた。すなわち



なる両反応の速度恒数の比 k_{II}/k_I の値から Methyl Affinity の相対的尺度を得る。これをベンゼンの場合を 1 として表わせば芳香族炭化水素については第 2 表のようになる。

第 2 表において ΔE_{S-T} は各化合物のシングレット-トリプレット遷移の

第2表 芳香族化合物の Methyl Affinity

芳香族化合物	Methyl Affinity	$\Delta E_{s-T}(\text{cm}^{-1})$
ベンゼン	1	29400
ジフェニルエーテル	2.5	28200
ピリジン	3	26050
ジフェニル	5	22800
ベンゾフェノン	11	24100
ナフタレン	22	21300
フェナンスレン	27	21600
キノリン	29	21700
スチルベン	183	21700 (シス)
クリセン	57.5	19800
ピレン	125	16800
ベンザンスラセン	468	16500
アンスラセン	420	14700

スペクトルの波数であり、Methyl Affinity の値と相関があるのがわかる。Szwarz はこの対応関係から、反応に際してのこれら π 電子系のトリプレット状態への活性化機構を考えているが、これは疑わしい。福井らの計算によれば、彼の Methyl Affinity の値は前述の Superdelocalizability, 自由原子価, 局在化エネルギーのいずれとも平行関係にあるのみならず、分子軌道法による最低空準位と最高被占準位とのエネルギー差とも平行関係をもつから、トリプレット状態を考えねばならない必然性は甚だ小さい。

彼は種々のビニル化合物に対して上記の Methyl Affinity を求め、これから各ビニルモノマーの開始剤ラジカルによる開始反応の容易さを推察しようとした。すなわち k_{II}/k_I の値はアクリロニトリル 1540 ± 12 , メチルメタクリレート 1420 ± 50 , スチレン 820 ± 9 , 酢酸ビニル 37 ± 1.1 であり、従って開始の容易さもこの順序であろうというのである。

さらに Szwarz はラジカル反応における **抑止剤** (inhibitor), **抑制剤** (retarder) としての各物質の性能の問題を Methyl Affinity を用いて論じた。すなわち k_{II}/k_I の値はベンゾ-(1,4)-キノン 2020 ± 40 , ナフト-(1,4)-キノン 650 ± 30 , ナフト-(1,2)-キノン 455 ± 45 , フェナンスラ-(9,10)-キ

ノン 94 ± 2 なる値であることからこれらの各物質の抑止あるいは抑制性能もこの順序であることが推論されるとした。

共重合比と Hammett の σ 値との関連は Walling ら¹⁹⁾によって論ぜられた。彼はスチレンの核に種々の置換基のついたモノマーとのラジカル共重合における r 比と置換基の σ 値との関係を求めたところ

$$\log_{10} \frac{k_{12}}{k_{11}} = \rho\sigma, \quad \rho = 0.509$$

なる直線関係が成立つことを認めた。Walling らはこの事実を、ラジカル反応における分極因子の役割が大きいという風に解釈しているが、この直線関係が直ちにこのことを意味すると考えるのは早計であって、他にもより妥当な考え方がないわけではない。

同様な仕事はカチオン共重合の場合にもなされた。すなわち Overberger ら²⁰⁾はスチレンとスチレン核置換体とのカチオン共重合における r 比と σ 値との関係を求め、ラジカル共重合の際と同様の比例関係 ($\rho = -1.7$) を認めた。なおその他パラクロルスチレンと核置換スチレン、および α -メチルスチレンと核置換スチレンとのカチオン共重合についても同様の直線関係を得ており、この結果から彼らは、速度比はほぼ分極因子で解釈しうるが、パラメトキシスチレンの場合のように直線からずれるものもあり、共鳴安定化をも考慮に入れなければならないと結論している。

以上のほか Plesh²¹⁾ は結合エネルギー、イオン化ポテンシャル、プロトン親和力その他の量からイオン重合における反応性を論じた。

なお古川淳二教授の J - e 法についてはすでに本講演集に詳細に紹介されている²²⁾ので省略する。

以上のべた経験的諸理論の著しい特徴は、ラジカル重合とイオン重合の成長過程とについて、それらに参与する主因子が異なると考えて全く異なる取扱を行っている点である。

IV. 重合反応の量子化学

π 電子系重合反応の量子化学的取扱はすべて LCAO-分子軌道法に基づいて行われる。従来なされた仕事を方法により分類するとつぎのようになる。

1. 対応論的方法

これは経験的に得られた $Q-e$ 方式との対応をとりつつ分子軌道法を適用してその理論的根拠づけを行うとともに、さらに、反応熱が活性化エネルギーを制約するという Evans らの用いた考え方を基として分子軌道法的計算を行うものである。Evans¹³⁾ によって $Q-e$ 法の根拠づけ、head-to-tail 配置の問題、ラジカル重合の連鎖移動の問題等に用いられ、また Hush²³⁾ および林ら²⁵⁾ によってラジカル重合の停止の問題、さらにまた林ら²⁹⁾ によって $Q-e$ 法の解釈の問題に適用されたものである。

2. 遷移状態における共軌エネルギーによる方法

対応論的方法においては、反応過程そのものを量子化学的に取扱うのではないから、遷移状態の考慮が入っていないのは当然である。これに対して遷移状態を考える理論が発展させられた。フロンティア電子理論はもともと遷移状態を含む反応過程全般の記述を根拠にしていることは、Ⅱで述べた通りであり、重合反応への応用に当っては、フロンティア電子密度による方法は開始、成長、停止、連鎖移動における反応位置の決定^{25・26)}、とくにラジカル重合における head-to-tail 配置の説明³⁰⁾、抑止剤、抑制剤の反応位置の決定³⁰⁾等の諸問題に応用され、また Superdelocalizability の計算による方法は、モノマーの開始剤ラジカルに対する反応性³⁰⁾、連鎖移動剤、抑制剤、抑止剤の一般反応性^{29・30)}、カチオン重合における連鎖移動²⁸⁾などの問題に応用された。

フロンティア電子密度および Superdelocalizability はいずれも遷移状態における超共軌エネルギーから導かれる量とみられるが、重合過程のように試薬側も π 電子系であるような場合には遷移状態において反応物質であるモノマーの π 電子系と、試薬であるポリマーラジカルあるいはイオンの π 電子系との間の π - π 共軌に基づく安定化エネルギーが重要になる。以下簡単のため、この共軌安定化エネルギーを E_T ということにする。 E_T は米沢ら²⁴⁾ によって初めて摂動論的に計算された正の量であってその値が大きいほど反応し易いことになる。 E_T によって重合反応性を論ずるにはま

ずフロンティア電子密度法によって各段階の反応位置を決定し、その反応位置について遷移状態の配置を作り、それに基づいて E_T を計算するのである。 E_T の計算により、開始剤ラジカルモノマーとの反応性²⁵⁾、ラジカルおよびイオン共重合における共重合比^{24,25,16)}、ラジカル重合の head-to-tail 配置の説明²⁵⁾、Homopolymerization の可能性²⁵⁾ Heteropolymerization の説明²⁵⁾、および Degradative Chain Transfer の問題²⁹⁾、ならびにカチオン重合における連鎖移動の問題²⁸⁾等が取扱われた。

3. 局在化法および生成物の π 電子エネルギーによる方法

局在化法は本質的にこの方法に適した問題、たとえばイオン重合における開始反応の難易、イオン共重合における連鎖移動の問題等に用いられ、生成物の π 電子エネルギーの大小を用いても等価な結果をうる^{27,28)}。その他本来の局在化法は Coulson によってラジカル重合における連鎖移動剤の反応性の問題にも使われた³¹⁾。

4. 静的方法

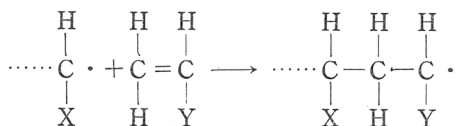
ラジカル重合における連鎖移動剤の反応性の問題に対して自由原子価の値が Coulson³¹⁾、Kooyman³²⁾ によって用いられた。

以上の通り、重合反応の量子化学は現在までの所では大部分フロンティア電子理論ないしは遷移状態における共軌エネルギーを用いる方法によってなされており、しかもこれらは大部分岡村誠三教授の研究室の林、東村、片桐などと筆者の研究室の米沢、永田らとの共同研究によるものである。

以下各研究項目別に従来他研究によってえられている結果にあわせて、これら京大工学部における研究成果の概略を述べる。

(1) $Q-e$ 方式の理論的根拠

Evans ら¹³⁾は



なる反応において、反応熱 H と活性化エネルギー E とは

$$\begin{aligned}
 H &= H_0 + (C_F - C_R - C_M) \\
 E &= E_0 - \alpha (C_F - C_R - C_M)
 \end{aligned}
 \left(\begin{array}{l} C_F : \text{生成ラジカルの共軌エネルギー} \\ C_R : \text{ラジカルの共軌エネルギー} \\ C_M : \text{モノマーの共軌エネルギー} \end{array} \right)$$

のように表わされるものとした。ただし H_0 , E_0 はXおよびYがともに水素原子である場合の H および E の値である。X, Y が種々変った場合について共軌エネルギーによる共鳴安定化の項 $(C_F - C_R - C_M)$ を計算し、この値が Alfrey-Price の Q の値とつぎのように関係するものとした。

$$\frac{\alpha (C_F - C_M)}{RT}$$

$$Q = e$$

すると $(C_F - C_R - C_M)$ なる量は Q の一つの尺度と考えられ、これを、用いて反応性を論じることになる。その結果 Evans らは一部の例について両者の平行関係をみいだしている。

一方不飽和結合についての置換置は誘導効果のみをもつものとし、不飽和結合の π 電子密度を計算し、 e の値を求めた。

この Evans らの論文の発表された時代には分子軌道法に使う各置換基に対応する種々の積分の値が未だよくわからなかった。そこで林ら²⁹⁾は Evans の与えた Q に関する表式を用い、 $\alpha = 0.4$, $T = 333^\circ\text{K}$ ととして Q の値を計算したところ、第3表に示す結果を得、Alfrey-Price の Q の値との一致は良好であった。

第3表 Q の計算値

モノマー	Q_{calc}	Q_{Price}
スチレン	1.00	1.00
塩化ビニル	0.057	0.024
ブタジエン	0.92	1.33~0.8
アクリロニトリル	0.417	0.44
メタクリロニトリル	0.64	1.0~0.7
ジクロルエチレン	1.346×10^{-4}	—
塩化ビニリデン	0.0971	0.2
トリクロルエチレン	3.115×10^{-4}	—
ジシアノエチレン	1.485×10^{-3}	—

ビニリデンシアナイド	1.36	—
イソブレン	1.53	—
クロロブレン	2.69	1.7

また e の値に関しては Price らの与えた式

$$e = \frac{C}{\sqrt{DkTr}} \left(\begin{array}{l} C: \text{反応場所の正味電荷} \\ D: \text{透電恒数} \\ r: \text{遷移状態における核間距離} \end{array} \right)$$

において

$$C = q - N/n \left(\begin{array}{l} q: \text{反応場所の炭素原子の全}\pi\text{電子密度} \\ N: \pi\text{電子数} \\ n: \pi\text{軌道数} \end{array} \right)$$

とし、 D 、 r に適当な数値を代入してつぎの式を導いた。

$$e \simeq 3 \left(q - \frac{N}{n} \right)$$

この式によって計算した e の値と、Alfrey-Price の e 値とを比較した結果を第4表に示す。表に示す通り一致は良好である。

第4表 モノマーの e の計算値

モノマー	e_{Calc}	e_{Price}
スチレン	-0.80	-0.80
ブタジエン	-0.80	-0.80
塩化ビニル	+0.30	+0.2
アクリロニトリル	+0.50	+1.2
メタクリロニトリル	+0.99	+0.7
ジクロルエチレン	+1.45	—
ビニリデンシアナイド	+0.60	+0.60
トリクロルエチレン	+1.42	—
イソブレン	-0.36	—
クロロブレン	-0.33	-0.2

なおラジカルに対しても原理的には同様にして次の第5表のように e の値が求められるが、その値は Price らの考えのようにモノマーの e と同一でもなく、またこれとの間に比例関係などの特別の関係もみられない。

第5表 ラジカル e の計算値

ラジカル	e_{calc}	e_{Price}
スチレン	-0.80	-0.80

ブタジエン	-0.80	-0.80
アクリロニトリル	+0.57	+1.2
塩化ビニル	+0.98	+0.2
塩化ビニリデン	+1.43	—
メタクロロニトリル	+2.04	+0.7
イソプレン	+0.93	—
クロロプレン	+0.46	-0.2

(2) 開始, 成長, 第4図 モノマー, ラジカル, イオンのフロンティア電子密度

停止, 連鎖移動
における反応位
置の決定

ラジカル反応にお
いてモノマー, ラジ
カルおよびイオンの
最末端単位中のどの
位置に反応が起るか
を知るため, フロン
ティア電子密度を計
算してみると第4図
に示す通りとなる²⁴⁾
26)。

第4図のフロンテ
ィア電子密度の値に
よる反応位置炭素原
子の決定の結果は,
反応生成物の分析か
ら得られた既知の事
実と極めてよく一致
している。

化合物	ラジカル 重合	
	モノマー (ラジカル反応)	ラジカル (ラジカル反応)
スチレン		
オルトクロルスチレン		
メタクロルスチレン		
パラクロルスチレン		
ブタジエン		
アクリロニトリル		
塩化ビニル		
塩化ビニリデン		
ビニリデンシアンライド		
イソプレン		
クロロプレン		

なお反応位置の決定は E_T の計算によっても行いうるが、フロンティア電子密度による方がずっと簡単である。

(3) 開始

林ら²⁵⁾は遷移状態における共軛安定化エネルギー E_T を計算することによってラジカル重合における開始剤ラジカルのモノマーへの附加反応性を論じた。その結果を第6表に示す。

この表からイソブチロニトリルラジカルは4種のモノマーに対してほぼ等しい反応性をもつこと、3種のフェニル置換メチルラジカルの反応性は

モノ>ジ>トリ
の順序になっている

こと、4種のモノマーの開始剤ラジカルに対する反応性は大体

第 4 表 つづき

化合物	カチオン 重 合	
	モノマー (求電子の反応)	カチオン (求核の反応)
スチレン (ラジカル重合のモノマーの場合に同じ)	(ラジカル重合のラジカルの場合に同じ)	(ラジカル重合のラジカルの場合に同じ)
オルトクロルスチレン		
メタクロルスチレン		
パラクロルスチレン		
α-メチルスチレン		
パラメチルスチレン		
イソプレン		
プロピレン		
ブタジエン (ラジカル重合のモノマーの場合に同じ)	(ラジカル重合のラジカルの場合に同じ)	(ラジカル重合のラジカルの場合に同じ)
アクリロニトリル		
メタクリロニトリル		
塩化ビニル		
塩化ビニリデン		
ビニリデンシアナイド		
イソブレン		
クロロブレン		

アクリロニトリル>ブタジエン>スチレン>塩化ビニル
 となっていることなどがわかる。これらの結果の実験的検証は困難であるが、そのある程度の妥当性は認められる²⁴⁾ (Szwarc の Methyl Affinity の順序を¹⁷⁾も参照)。

一定モノマーの種々の開始ラジカルに対する反応性の比較はむしろ Superdelocalizability の計算によっても行いうる。

イオン重合においてはその総括的速度は開始反応の速度によってほとんど支配されることがわかっている。したがって開始反応の難易は単独重合の難易と平行すると解しうる。米沢ら²⁶⁾は、カチオン重合においては反応場所に π 電子を2個局在させるに要するエネルギー (L_C) を、アニオン重合においては逆に反応場所から π 電子を押し出すに要するエネルギー (L_A) を計算した。 L_C および L_A の値が小さいほど単独重合活性が大きいと考えられるが、第7表の通り実験との比較の結果はほぼ満足すべき程度である。 L_C の大きいもの、たとえばアクリロニトリルでは、カチオン単独重合は起り難いことがわかる。ラジカル重

第 4 表 つづき

化合物	アニオン重合	
	モノマー (求核的反応)	
スチレン	(ラジカル重合のモノマーの場合と同じ)	
オルトクロルスチレン		
メタクロルスチレン		
パラクロルスチレン		
α -メチルスチレン		
パラメチルスチレン		
イソブチレン		
ブタジエン	(ラジカル重合のモノマーの場合と同じ)	
アクリロニトリル		
メタクリロニトリル		
塩化ビニル		
塩化ビニリデン		
ビニリデンシアナイド		
クロロプレン		

註：アニオン重合のアニオン (求核的反応) のフロンティア電子密度は、カチオン重合のカチオンの場合と同じである。

いほど単独重合活性が大きいと考えられるが、第7表の通り実験との比較の結果はほぼ満足すべき程度である。 L_C の大きいもの、たとえばアクリロニトリルでは、カチオン単独重合は起り難いことがわかる。ラジカル重

第6表 各種モノマーと各種ラジカルとの反応の E_T

ラジカル	スチレン	ブタジエン	アクリロニトリル	塩化ビニル
イソブチロニトリル	0.7571	0.7474	0.7321	0.7320
トリフェニルメチル	0.6591	0.6761	0.8298	0.5699
ジフェニルメチル	0.7528	0.7725	0.9598	0.6965
モノフェニルメチル	0.9323	0.9571	1.1804	0.8517

合においては、対応する開始反応の L の値のみでは単独重合の難易を説明できない²⁷⁾が、これは予期される通りの結果である。また一方イオン重合では成長過程の E_T の計算結果によっては、この実験結果を説明し得ない²⁶⁾のも、当然予期されるところである。

第7表 イオン単独重合の難易

モノマー	L_G	L_A	実験結果 $\left(\begin{smallmatrix} +; \text{起る,} \\ -; \text{起らぬ} \end{smallmatrix} \right)$	
			カチオン重合	アニオン重合
イソブテン	1.4004	2.5236	+	—
α -メチルスチレン	1.4822	1.8374	+	—
イソブレン	1.4452	1.7540	+	+
ブタジエン	1.6436	1.6436	+	+
プロピレン	1.6516	2.2572	+	?
スチレン	1.7032	1.7032	+	+
塩化ビニル	2.0184	1.8394	—	—
塩化ビニリデン	1.7945	1.9595	—	—
メタクリロニトリル	1.8222	1.3060	—	+
アクリロニトリル	2.1550	1.2650	—	+
ビニリデンシアナイド	2.2296	0.9934	—	+

(4) 成長

米沢ら²⁴⁾はラジカル共重合においてフロンティア電子密度法によって決定した反応位置につき E_T を計算し、 r の値との関係を求め第8表に示す結果を得た。すなわち異なる相手との反応の E_T が、同じ相手との反応の E_T に比して大きいほど r は小さくなっており、 E_T の比較が共重合の起り易さの充分満足すべき尺度となることを示している。

さらに林ら²⁶⁾は、一定のラジカルと種々のモノマーとの E_T を計算し、

第8表 ラジカル重合の共重合比

番号	反 応		E_T	r
	ラ ジ カ ル	モ ノ マ ー		
1	ブ タ ジ エ ン	ブ タ ジ エ ン	0.7342	0.35
		ア ク リ ロ ニ ト リ ル	1.0974	
2	ブ タ ジ エ ン	ブ タ ジ エ ン	0.7342	1.39
		ス チ レ ン	0.8700	
3	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	0.8619	0.04
		ス チ レ ン	1.5476	
4	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	0.8619	0.0
		ブ タ ジ エ ン	1.6215	
5	ス チ レ ン	ス チ レ ン	0.9323	0.41
		ア ク リ ロ ニ ト リ ル	1.1804	
6	ス チ レ ン	ス チ レ ン	0.9323	0.78
		ブ タ ジ エ ン	0.9571	
7	ス チ レ ン	ス チ レ ン	0.9323	0.56
		オルトクロルスチレン	0.9801	
8	ス チ レ ン	ス チ レ ン	0.9323	0.64
		メタクロルスチレン	0.9544	
9	塩 化 ビ ニ ル	塩 化 ビ ニ ル	0.9358	0.02
		ア ク リ ロ ニ ト リ ル	1.1718	

その値が $1/r$ の値と大体平行関係にあることを示した。スチレンラジカル、アクリロニトリルラジカルについての結果を第9表に示す。この表でスチレンラジカルと、オルト、メタ、バラクロルスチレンとの反応性の順序が正しくでていることは注目すべきであって、 $Q-e$ 方式ではこのような違いを正しく与えることは極めて困難である。

またラジカル重合による Homopolymerization が可能であるか、不可

第9表 一定ラジカルと種々のモノマーとの反応性

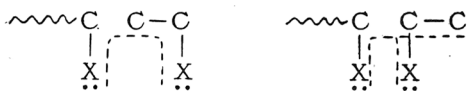
ラジカル	モノマー	E_T	$1/r$
スチレン	オルトクロルスチレン	0.9801	1.79
	メタクロルスチレン	0.9544	1.56
	パラクロルスチレン	0.9261	1.35
	スチレン	0.9323	1.00
	塩化ビニリデン	0.8517	0.59
	塩化ビニル	0.9867	0.5
	1,2-ジクロルエチレン	0.5665	0.02
アクリロニトリル	塩化ビニリデン	3.4431	1.10
	塩化ビニル	1.5194	0.30
	ビニリデンシアナイド	0.9443	—
	アクリロニトリル	0.8619	1.00
	1,2-ジシアノエチレン	0.7889	—
	1,2-ジクロルエチレン	0.5492	小

能であるかの問題も E_T の値ではば解釈がつく²⁵⁾。結果は第10表に示す。
イオン重合においては E_T との間にはこのような関係はみられない¹⁶⁾ことは前述の通りである。

第10表 ラジカル重合による Homopolymerization の可能性

モノマー	E_T	実験結果 (+; 起る, -; 起らぬ)
塩化ビニル	0.9359	+
スチレン	0.9323	+
アクリロニトリル	0.8619	+
塩化ビニリデン	0.8414	+
ビニリデンシアナイド	0.8339	+
ラトクロルエチレン	0.8260	-
1,2-ジシアノエチレン	0.7889	-
トリクロルエチレン	0.7536	-
1,2-ジクロルエチレン	0.7070	-

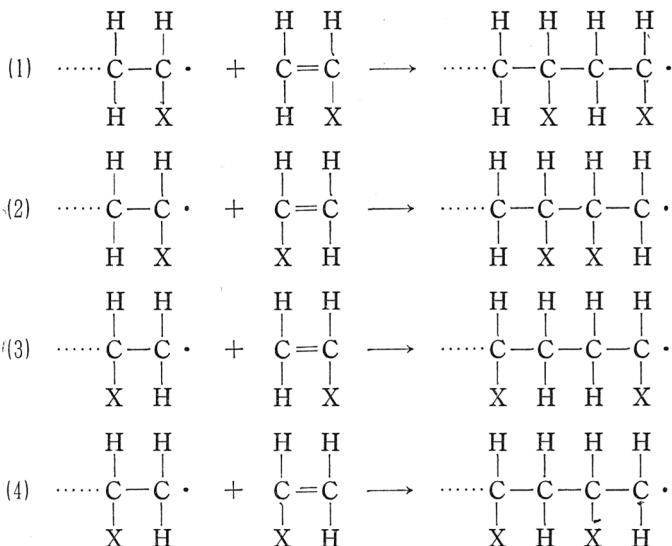
ラジカル重合生成物における head-to-tail 配置の問題は最初 Evans ら¹³⁾によって理論的にとりあげられた。彼らは遷移状態に対応する二つの模型



を用いて遷移状態における共鳴エネルギーを計算して、head-to-tail 配置をとるか否かはこの共鳴

エネルギーの値よりもむしろ前述の置換基の共軛安定化エネルギーによる項、すなわち ($C_F-C_R-C_M$) なる値によって支配されることを主張した。

単独重合において head-to-tail 配置をとるか否かは元来モノマーの反応位置の問題であるからフロンティア電子密度法で論ずることができるはずである。いま成長過程における可能なつぎの4の種の反応を考える。



この4種の反応についてつぎのモノマーの、(1)型あるいは(3)型の反応に該当する場所と、(2)型あるいは(4)型の反応に該当する場所とのラジカル反応におけるフロンティア電子密度を求めて比較してみるとつぎの第11表のようになる。

すなわちこれら4種のモノマーにおいては、いずれも(2)および(4)型の反応よりも(1)および(3)型の反応の方が起り易いことを示している。よって

第11表 反応型とフロンティア電子密度

モノマー	-X	反 応	
		(1)あるいは(3)型	(2)あるいは(4)型
ブ タ ジ エ ン	-CH=CH ₂	0.7236	0.2764
ス チ レ ン	-C ₆ H ₅	0.6832	0.2794
ア ク リ ロ ニ ト リ ル	-CN	0.7644	0.3852
塩 化 ビ ニ ル	-Cl	0.9584	0.7668

まかりに(1)型の反応が起ったとすると生成ラジカルはやはり(1)型の反応をすることになる。またかりに(2)型の反応が起れば生成ラジカルは(3)型の反応をすることになる。(3)型の反応が起れば生成ラジカルは(1)型の反応をすることになる。かりに(4)型の反応が起れば生成ラジカルは(3)型の反応をすることになる。よって可能ないずれの場合にもつぎのように反応が進み、結局(1)型の反応ばかり起すことになり、これらのモノマーのラジカル重合生成物の head-to-tail 配置をとることがうまく説明される。

(1)－(1)－(1)－(1)－(1)……………

(2)－(3)－(1)－(1)－(1)……………

(3)－(1)－(1)－(1)－(1)……………

(4)－(3)－(1)－(1)－(1)……………

なおこのことは E_r の計算によっても同様にいいうる²⁵⁾が計算に手間が要る。

つぎに E_r の計算によってラジカル共重合における Heteropolymerization の起る可能性をも解釈することができる²⁵⁾。すなわち (スチレン—無水マレイン酸), (塩化ビニル—無水マレイン酸), (スチレン—フマロニトリル) の共重合において Heteropolymerization が起る理由, および (アクリロニトリル—無水マレイン酸) の共重合では起り難い理由はつぎの第12表よって直ちに理解される。たとえば(1)の (スチレン—無水マレイン酸) の組合わせでは一つのラジカルの, それと同じモノマーとの反応の E_r は, 異なる場合の E_r より小さい。よってラジカルは常に異なる相手方と反応

を起すことになり交代が起ることになる。実験結果との比較は良好である。

第12表 Heteropolymerization の可能性

	ラジカル	モノマー	E_T		判定(+:起る, -:起らぬ)
(1)	スチレン	スチレン	0.9323	小	+
		無水マレイン酸	1.2563	大	
	無水マレイン酸	無水マレイン酸	0.8267	小	
		スチレン	3.0939	大	
(2)	塩化ビニル	塩化ビニル	0.9358	小	+
		無水マレイン酸	1.5279	大	
	無水マレイン酸	無水マレイン酸	0.8267	小	
		塩化ビニル	2.5716	大	
(3)	スチレン	スチレン	0.9323	小	+
		フマロニトリル	1.4085	大	
	フマロニトリル	フマロニトリル	0.7889	小	
		スチレン	1.1804	大	
(4)	アクリロニトリル	アクリロニトリル	0.8619	大	-
		無水マレイン酸	0.7549	小	
	無水マレイン酸	無水マレイン酸	0.8267	小	
		アクリロニトリル	1.0144	大	

ラジカル共重合の場合と同様、イオン共重合の場合にも共重合比の解釈がなされ、多数のモノマー対の共重合において、第13表に示す通り、 E_T と r との間に良好な平行関係が認められた²⁶⁾。

第13表 イオン共重合における共重合比

番号	カチオン	モノマー	E_T	r
(1)	スチレン	スチレン	0.9112	2.1~2.5
		パラクロルスチレン	0.9014	

	パラクロルスチレン	パラクロルスチレン	0.8130	0.30~0.35	
		スチレン	0.8484		
(2)	スチレン	スチレン	0.9112	3.3	
		メタクロルスチレン	0.9110		
	メタクロルスチレン	メタクロルスチレン	0.9120	0.3	
		スチレン	0.9126		
(3)	スチレン	スチレン	0.9112	1.6~3.8	
		オルトクロルスチレン	0.9021		
	オルトクロルスチレン	オルトクロルスチレン	0.9098	0.30~0.54	
		スチレン	0.9165		
(4)	スチレン	スチレン	0.9112	15.6	
		クロロブレン	0.9261		
	クロロブレン	クロロブレン	0.8976	0.24	
		スチレン	0.8001		
(5)	スチレン	スチレン	0.9112	0.24~1.21	
		イソブテン	1.2772		
	イソブテン	イソブテン	0.9225	1.66~2.51	
		スチレン	0.6533		
(6)	スチレン	スチレン	0.9112	r_1	$r_1 > r_2$
		アクリロニトリル	0.6089		
	アクリロニトリル	アクリロニトリル	0.8820	r_2	
		スチレン	2.1329		
(7)	スチレン	スチレン	0.9112	r_1	$r_1 > r_2$
		塩化ビニリデン	0.8647		
	塩化ビニリデン	塩化ビニリデン	0.9562	r_2	
		スチレン	1.0210		

(8)	α -メチルスチレン	α -メチルスチレン	0.8826	3.4
		パラメチルスチレン	0.7551	
	パラメチルスチレン	パラメチルスチレン	0.9097	0.29
		α -メチルスチレン	1.0687	
(9)	α -メチルスチレン	α -メチルスチレン	0.8826	6.2
		スチレン	0.7218	
	スチレン	スチレン	0.9112	0.16
		α -メチルスチレン	1.1522	
(10)	α -メチルスチレン	α -メチルスチレン	0.8826	15
		パラクロルスチレン	0.6692	
	パラクロルスチレン	パラクロルスチレン	0.8130	0.35
		α -メチルスチレン	1.0762	
(11)	イソブテン	イソブテン	0.9225	2.5
		イソブレン	0.8091	
	イソブレン	イソブレン	0.8990	0.4
		イソブテン	0.9569	
(12)	1-ブテン	1-ブテン	1.0000	0.15
		2-ブテン	1.6030	
	2-ブテン	2-ブテン	1.2464	3.1
		1-ブテン	0.8191	
(13)	イソブテン	イソブテン	0.9225	11.5
		ブタジエン	0.6736	
	ブタジエン	ブタジエン	0.8944	0.01
		イソブテン	1.1728	

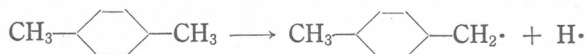
第13表において唯一つ（スチレン-クロロブレン）の組合わせの場合にのみ実験との不一致がみられるが、これは重合反応におけるジェン化合物

番号	ア ニ オ ン	モ ノ マ ー	E_T	r	
(1)	ス チ レ ン	ス チ レ ン	0.9112	r_1	$r_1 < r_2$
		ア ク リ ロ ニ ト リ ル	1.7518		
	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	ア ク リ ロ ニ ト リ ル	0.8820	r_2	
		ス チ レ ン	0.6322		

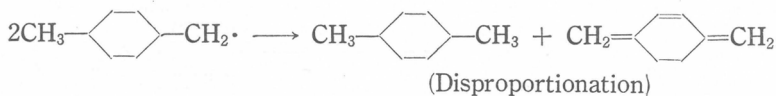
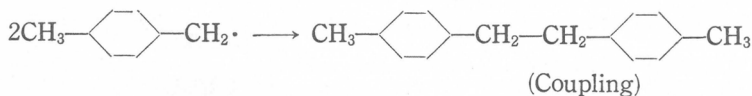
の特異性に対応する結果と考えると差支えがないであろう。

(5) 停 止

Hush²³⁾ はジメチル炭化水素より、たとえば



なる反応により生じたラジカルが、つぎの Coupling および Disproportionation



を起す過程につき、その起り易さについて論じた。いまこの二種の反応の生成物と始めの系との π 電子エネルギー変化を $(\Delta e)_{\text{coup}}$ および $(\Delta e)_{\text{disp}}$ とすれば、活性化エネルギー E は Evans 流の考え方よりそれぞれ

$$E_{\text{coup}} = (E\sigma)_{\text{coup}} + \alpha(\Delta e)_{\text{coup}}$$

$$E_{\text{disp}} = (E\sigma)_{\text{disp}} + \alpha(\Delta e)_{\text{disp}}$$

と表わされる。 $E\sigma$ は σ の結合の分裂生成による項であり、 $\alpha\Delta e$ は π 電子エネルギーの変化による項である。各種ジメチル芳香族炭化水素について $(\Delta e)_{\text{coup}}$ と $(\Delta e)_{\text{disp}}$ とを計算して、これを各化合物のそれぞれの反応の起り易さの相対的尺度とした。

この方法は林ら²⁵⁾によって実際に重合反応の停止過程に応用された。その結果 Coupling の起り易さの順序は

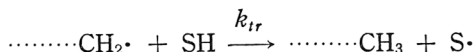
塩化ビニル>スチレン>アクリロニトリル>ブタジエン

となり、Disproportionation の起り易さの順序もこれと同じとなった。

また林ら²⁵⁾は Coupling の反応の E_r をも計算し、Coupling の起り易さが上記の Hush 法による順序と一致してでてくることを認めている。

(6) 連鎖移動

Evans¹³⁾ は



なる連鎖移動において、その連鎖移動定数と $\text{S}\cdot$ の共軛エネルギー R_s の値との間の関係を求めた。彼の考え方に従い連鎖移動の活性化エネルギー E_{tr} が、 E_σ を σ 部分の寄与として、

$$E_{tr} = E_\sigma - \alpha R_s$$

と表わされるものとする、 R_s が大きいほど連鎖移動が大きい、すなわち連鎖移動剤として有効であることが期待されるが、結果は第14表に示す通りとなっている。

第14表 連鎖移動定数と生成ラジカルの共軛エネルギー

連鎖移動剤 S-H	連鎖移動定数 ($\times 10^5$)	生成ラジカルの共軛エネ ルギー R_s
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$	1.25	0.72
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH-H}$	23	1.30
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-H}$	35	1.80

Kooyman³²⁾ はスチレンのラジカル単独重合を CBrCl_3 と種々の芳香族炭化水素との共存下で行い、芳香族炭化水素の連鎖移動剤としての相対的活性を測定し、その最大自由原子価の値との間に平行関係があることをみいだした。また Coulson³¹⁾ は Szwarc の求めた各種芳香族炭化水素の Methyl Affinity の値と、その自由原子価および局在化エネルギーとの間に同様の平行関係があることを指摘した。

林ら²⁹⁾は各種のモノマーのラジカル重合において、Degradative Chain Transfer が起る可能性の問題を論じた。その方法は、通常の成長反応の

E_T ($(E_T)_{prop}$) および、モノマーから水素原子が引抜かれて生じたラジカルとモノマーとの反応の E_T ($(E_T)_{tr}$) とを計算し、 $(E_T)_{tr}$ と $(E_T)_{prop}$ の大小を比較するのである。つまり、連鎖移動が起こったとき、もしも $(E_T)_{tr}$ が $(E_T)_{prop}$ よりも小さければ、反応の速度は低下し、その連鎖移動は degradative になるとするのである。そのようにして Degradative Chain Transfer の起る可能性があるか否かを $\{(E_T)_{prop} - (E_T)_{tr}\}$ の値が正であるか否かによって判定しようとするもので、計算結果と実験結果との比較を第15表に示す。

第15表 Degradative Chain Transfer の起る可能性

モノマー	$(E_T)_{prop} - (E_T)_{tr}$	実験結果 $\begin{matrix} (+; \text{起る,} \\ -; \text{起らぬ}) \end{matrix}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-*\text{CH}_2\text{X}$	+0. 2929	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-*\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	+0. 3557	+
$\text{CH}_2=\text{CH}-*\text{CH}_3-\text{Cl}$	+0. 3058	+
$\text{CH}_2=\text{C}(*\text{CH}_3)\text{X}$	+0. 2162	+
$\text{CH}_2=\text{C}(*\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0. 0731	-
$\text{CH}_2=\text{C}(*\text{CH}_3)\text{Cl}$	+0. 0095	?
$\text{CH}_2=\text{C}(*\text{CH}_3)-\text{CN}$	-0. 1516	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-*\text{CH}_3$	+0. 2062	+
$\text{CHCl}=\text{CH}-*\text{CH}_3$	+0. 2032	+
$\text{CH}_2=\text{CHCl}-*\text{CH}_3$	+0. 0453	+

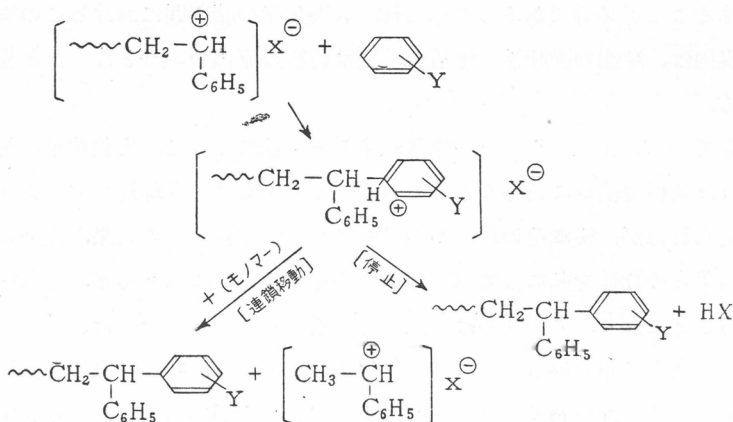
(* は引抜かれる水素原子のついた炭素原子を示す。x は π 電子と共軛しない基を示す)

Overberger ら³³⁾はイオン重合における連鎖移動および停止の過程に対してつぎのような模型を提出した。

東村ら²⁸⁾はこの模型を採用し、この連鎖移動過程を通常の求電子的置換反応と同様と考えて、Superdelocalizability, E_T , 局在化エネルギーを計算し、その結果を連鎖移動定数の値と比較したところ、良好なる平行関係をそれらの間にみいだした。

(7) その他の諸問題

以上のべた他、抑止剤および抑制剤の反応性および反応機構等の問題、交錯停止因子、イオン重合における $Q-e$ 方式の理論的展開、ジェン重合



の問題等について仕事が行なわれ³⁰⁾、あるいは計画されている。

V 結 語

有機反応の量子力学的理論として、最初に発達した静的方法は、反応性の理解の基礎を陰陽電荷間の交渉に置く有機電子説と美しい対応をもっているが、遷移状態の描像をこれに含ませることは原理的にできない。

これに対して局在化法は直接大胆な遷移状態模型を採用して、その状態に持ち来すに要するエネルギーの値を反応性の基準としている。この遷移状態模型はあくまでも架空の模型であって、反応機構を意味するものではない。

これに対してフロンティア電子理論は、反応に際する結合の生成消滅を理論に取入れることによって自然に導入された遷移状態における共軌エネルギーの値をもって反応性説明の基礎とする。この遷移状態における共軌は必然的に荷電の平均化を起し、従って有機電子説において重要であった陰陽電荷間の交渉は遷移状態附近ではその重要性を失ってしまうことになる。

一方平衡の問題、たとえば酸度、塩基酸などの問題の理解において電荷という概念が果している役割は認めざるを得ないから、このような static な問題と、反応性を論ずる場合のような dynamic な問題とを明白に考え

分けることが必要であると考えられ、有機化学の諸問題におけるこの両者の混同は、理論の曖昧性、矛盾性、混乱紛糾の原因の一つとなったと思われる。

さて以上のように全く立場を異にする三方法によって、実験結果の説明はほぼ同程度満足に行いうるのである。この事実は一見理解し難いように考えられたが、後にその理由が数学的に明白にされ、その結果、従来の実験結果との比較を基にして三方法の優劣を論ずるのはほとんど、無意味であることになり、この問題は将来に持ち越されることになった。

重合反応の諸過程も、反応性の解釈に関する限り、特に一般の有機反応と異なる点はないわけであるから、上記の諸理論が応用され相当の成果を挙げ得たのであって、将来理論の精密となるのを待って、たとえば新らしく合成されたモノマーの反応性を予言し、あるいは理論的に予期された反応性をもつモノマーを新らしく合成するというようなことが不可能でなくなれば、理論が単に理論だけで終らずに実際にも役立つようになると考えられる。

文 献

- 1) T.R. H. Eyring, J. Chem. Phys., **8**, 433 (1940); 李泰圭, 物理化学の進歩 **17**, 1, 16 (1943)
- 2) C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., **A 169**, 413 (1939)
- 3) C. A. Coulson, Far. Soc. Disc., **2**, 9 (1947)
- 4) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, J. Chem. Phys., **26**, 831 (1957)
- 5) G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **64**, 900 (1942)
- 6) M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3357 (1952)
- 7) 馬場宏明, 量子有機化学, 朝倉書店, p. 313 (1956)
- 8) H. H. Greenwood, Tr. Far. Soc., **48**, 677 (1952)
- 9) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys., **20**, 722 (1952)
- 10) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, J. Chem. Phys., **22**, 1433 (1954)
- 11) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc., Japan, **27**, 423 (1954)
- 12) J. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101 (1947)

- 13) M. G. Evans, J. Gergely, E.C. Seaman, J. Polymer Sci., **3**, 866 (1948)
M. G. Evans, Far. Soc. Disc., **2**, 271 (1947)
- 14) たとえば M. G. Evans, M. Polanyi, Tr. Far. Soc., **34**, 11 (1938)
- 15) N. Fuhrman, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3281 (1954)
- 16) G.H. Ham, J. Polymer Sci., **14**, 483 (1954)
- 17) M. Szwarc, J. Polymer Sci., **16**, 367 (1955)
- 18) 福井, 米沢, 永田, 未発表報文。
- 19) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1357 (1948)
- 20) C. G. Overberger, L. H. Arond, D. Tanner, J. J. Taylor, T. Alfrey, Jr., J. Am. Chem. Soc. **74**, 4848 (1952)
- 21) P.H. Plesh, Simposio Internazionale di Chimica Macromol. **3** (1955)
- 22) 古川淳二, 日本化学繊維究研所講演集, **11**, 200 (1953)
- 23) N. S. Hush, J. Polymer Sci., **11**, 289 (1953)
- 24) T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **14**, 312 (1954)
- 25) K. Hayashi, T. Yonezawa, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., **20**, 537 (1956)
- 26) T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci.. 印刷中。
- 27) 米沢, 東村, 片桐, 岡村, 福井, 高分子化学, 投稿中
- 28) 東村, 米沢, 福井, 岡村, 高分子化学, **13**, 431 (1956)
- 29) 林, 米沢, 永田, 岡村, 福井, 日本化学会第7年会講演。
- 30) 米沢, 東村, 片桐, 岡村, 福井, 未発表報文
- 31) C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1955**, 1435.
- 32) E. C. Kooyman, Tr. Far. Soc., **49**, 58 (1953)
- 33) C. G. Overberger, G. F. Endres, J. Polymer Sci., **16**, 286 (1955)

監	監	監	理	理	理	理	理	理
事	事	事	事	事	事	事	事	事
江 崎 榮	伊 藤 治 郎	本 田 要 太 郎	藪 田 爲 三	森 滋	鳥 居 規 之	友 成 九 十 九	種 村 功 太 郎	玉 川 琢 治
旭化成工業株式会社専務取締役	伊藤万株式会社	京都大学会計課長	東洋紡績株式会社取締役副社長	大日本紡績株式会社取締役副社長	帝国人造絹絲株式会社常務取締役	倉敷レイヨン株式会社常務取締役	東洋レーヨン株式会社	鐘淵紡績株式会社常務取締役

この法人設立当時における役員は、設立者が選任する。前項の役員が就任するまでには、設立者がその職務を行う。

財団法人日本化学繊維研究所役員名簿

理事	常務理事	常務理事	常務理事	理事	理事	理事	理事	理事	理事	理事	理事	理事
瀧川幸辰	櫻田一郎	堀尾正雄	兒玉信次郎	内野仙治	内藤敏夫	伊藤萬助	岩波模一	白岩太一郎	高木竹男			
京都大学総長	京都大学教授	京都大学教授	京都大学教授	京都大学教授	京都大学事務局長	伊藤万株式会社会長	三菱レイヨン株式会社専務取締役	興国人絹パルプ株式会社取締役副社長	東邦レーヨン株式会社取締役副社長			

第六章 賛助会員

第二十八条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の二種とする。

- 一、名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功勞のあつた者で理事会の議決を経て推薦されたる者
 - 二、維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者
- 維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第七章 寄付行為の変更並びに解散

第二十九条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの三分の二以上の同意を経、且つ、文部大臣の認可を受けなければ変更することができない。

第三十条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの四分の三以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第三十一条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の四分の三以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けて、この法人の目的を達成するために京都大学に指定寄付するものとする。

第八章 補則

第三十二条 この寄付行為施行についての細則は、理事会の議決を経て別に定める。

第二十三条 評議員は、評議員会を組織し、この寄付行為に定める事項を審議する。

第五章 会 議

第二十四条 理事会は、毎年二回理事長が招集する。

但し、理事長が必要と認めた場合、又は理事現在数の三分の一以上から会議の目的事項を示して請求のあったときは、臨時理事会を招集しなければならない。

会議の議長は、理事長とする。

第二十五条 理事会は、理事現在数の三分の二以上出席しなければ開くことができない。但し、書面をもって他の出席者に委任したものは、あらかじめ通知のあった事項については、これを出席者とみなす。

会議の議事は、出席者の過半数をもって決する。可否が同数であるときは議長の決するところに従う。

第二十六条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

一、予算及び決算についての事項

二、不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項

三、その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第二十四条及び前条を準用する。この場合において、第二十四条及び前条中「理事会」及び「理事」とあるは「評議員会」及び「評議員」と読み替えるものとする。但し、会議の議長は、そのつど出席評議員の互選によりて定めるものとする。

第二十七条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表二名が署名なつ印の上、これを保存する。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

理事長に事故ある場合は、理事長があらかじめ指名した常務理事がその職務を代行する。

常務理事は、理事長を補佐し、理事会の決議に基き日常の事務に従事し、及び評議員会の決議した事項を処理する。

第十七条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第十八条 監事は、民法第五十九条の職務を行う。

第十九条 この法人の役員の任期は、三年とする。但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、その職務を行う。

第二十条 役員は、有給とすることができる。

第二十一条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第二十二条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

評議員には、第十九条の規定を準用する。この場合には同条中「役員」とあるは、「評議員」と読み替えるものとする。

収支予算を変更した場合も同じである。

第十一条 この法人の決算は、会計年度終了後二箇月以内に理事長が作成し、財産目録及び事業報告書並びに財産増減事由書とともに監事の意見をつけて、理事会の承認を受け文部大臣に報告しなければならない。

この法人の決算に剰余金があるときは、理事会の議決を経て、その一部若しくは全部を基本財産に編入し、又は翌年度に繰越すものとする。

第十二条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

予算内の支出をするため、その会計年度内の収入をもって償還する一時借入金以外の借入金についても同じである。

第十三条 この法人の会計年度は、毎年四月一日に始まり翌年三月三十一日に終る。

第四章 役員及び職員

第十四条 この法人には、次の役員を置く。

理事 十一名以上十七名以内（内理事長一名 常務理事三名）

監事 三名以上五名以内

第十五条 理事及び監事は、評議員会においてあらかじめ推薦した者のうちから理事長がこれを任命する。

第十六条 理事のうちに理事長一名、常務理事三名を置く。

理事長には、京都大学総長の職にある者を充てる。

第五條 この法人の資産は、次の通りである。

一、この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金貳拾万円

二、資産から生ずる果実

三、事業に伴う収入

四、寄付金品及び補助金

五、その他の収入

第六條 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の二種とする。

基本財産は、別紙財産目録のうち基本財産の部に記載する資産及び将来基本財産に編入された資産で構成する。

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

但し、寄付金品であつて、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第七條 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第八條 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむを得ない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができる。

第九條 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その他運用財産をもつて支弁する。

第十條 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

昭和十一年八月十三日	昭和十四年八月二十二日	昭和十五年八月二十二日	昭和十九年三月二十日	昭和二十八年九月四日
認可	改正	改正	改正	改正

則

纖維研究所と称する。

京区吉田町京都大学内に置く。

ひ
事
業

し、学界と業界との関係を密にし、學術の進歩と産業の發展を図ることを

するために次の事業を行う。

に対する研究資金の交付

成果の刊行

対する發明奨励金の交付

に必要な事業

ひ
会
計

日本化学纖維研究所 第14回講演集

昭和32年9月20日 印刷

昭和32年9月25日 発行

財団法人日本化学纖維研究所

編集兼発行者

瀧川幸辰

発行所 財団法人

日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田町京都大学内

印刷所

真美印刷株式会社

京都市上京区下立売通千本西入

製本・昭栄堂製本

