

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 15 集

昭 和 33 年 9 月

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 15 集

昭 和 33 年 9 月

日本化学繊維研究所

第 15 回 講 演 集

日時 昭昭32年10月 1 日

場所 綿業クラブ (大阪市東区備後町三丁目)

目 次

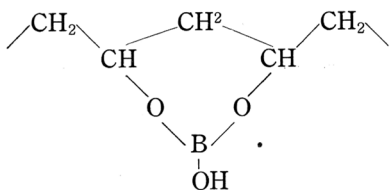
開 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事長	瀧 川 幸 辰	
硼酸処理によるポリビニルアルコールおよび部分酢酸化 ポリビニルアルコールの温度分散性の変化	化学研究所	廉 成 根	… 1
ビニロンに関する二,三の研究			
(I) ポリビニルアルコールジアルデヒドの応用			
(II) ジメチロールエチレン尿素処理	化学研究所	桜 田 一 郎 森 北 丸 竜 三	… 17
高分子皮膜の緊張複屈折	繊維化学教室	内 海 暢 生	… 31
種々のアクリル系合成繊維の性質	化学研究所	辻 和 一 郎 平 林 清 彦	… 45
	繊維化学教室	温 品 恭 彦	
ビニレンカーボネートの重合および共重合	繊維化学教室	林 晃 一 郎	… 69
紡糸液のレオロジー的性質二,三について	繊維化学教室	小 野 木 重 治	… 87
アニオン重合について	工業化学教室	古 川 淳 三 鶴 田 禎 三	… 99
高分子糸条形成に関する研究			
(1) 溶液の内部構造と凝固物の組織	繊維化学教室	西 島 安 則	…115
高分子糸条形成に関する研究			
(2) 凝固物における結晶の発達	化学研究所	小 林 恵 之 助 黒 川 正 隆	…135
Co ⁶⁰ 200 キュリーを線源とする γ 線照射実験装置	化学研究所	桜 田 一 郎 岡 村 誠 三 稲 垣 寛 助 伊 藤 萬 助	…145
閉 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事		

硼酸処理によるポリビニルアルコール および部分酢酸化ポリビニルアルコール の温度分散性の変化

化学研究所 廉 成 根

緒 言

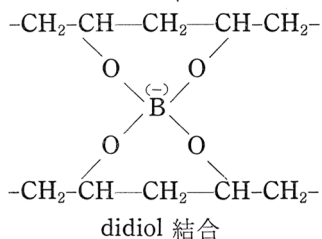
硼酸はシスの位置の 1,2 および 1,3 glycol とエステル的な結合をする¹⁾。同様に、ほとんど 1,3 glycol からなるポリビニルアルコール(以下 PVA と略記) も 硼酸と結合して複合物をつくるということはよく知られている。



たとえば, Deuel²⁾ らは硼酸と PVA の水溶液とが反応して左のような monodiol complex をつくることを述べており, 斎藤氏³⁾ らは平衡透析法, すなわち, 低分子である硼酸のみを通す半

透膜により二分された容器の中に, 一定濃度の硼酸水溶液 (2.54 %) を入れ, 他方の側に種々の濃度の PVA (0~8 %) 水溶液を入れ, 平衡後, PVA へ吸着した硼酸の量を濃度変化から G. Jørgensen 法により求め, これらの結果 PVA 2 基本 モルに対して硼酸 1 モルが結合することを見出し, 両者の結合様式は monodiol 型であると述べている。他方, 桜田, 岡田氏⁴⁾ らは X-線図の研究により, 硼酸は水膨潤された PVA と反応して上述の monodiol complex をつくるが, 試料の乾燥化につれて didiol 型の複合物に変化することを推定した。すなわち, 硼酸処理乾燥物の X-線図は, PVA 風乾物にみられた $R_1(d; 7.8 \text{ \AA})$, $R_3(d; 4.5 \text{ \AA})$ に相当する比較強い干渉環が処理の進行と共に次第に消え, 従来極めて弱い $R_4(d; 3.8 \text{ \AA})$ に相当する環が次第に強かつ極めて diffuse した面間距離のやや大きい

(d ; $4.1 \text{ \AA}$) のものとして出現したと解釈されている。また硼酸処理の未風乾物(硼酸水溶液浸漬のまま)のX-線図は上述の $4.1 \text{ \AA}$ の極めて diffuse した環より $8.6 \text{ \AA}$ のそれに変化しており、これらの事情は上述の化学構造変化を干渉図から説明している。岡村、本山氏⁵⁹らは PVA 水溶液に硼酸を添加し、その粘度上昇を認め、さらに硼酸水溶液を添加するとまず沈澱がおこり、はるかに多量に添加してはじめてゲル化する。ゲル化および沈澱の生成の測定方法は、PVA と硼酸を水溶液にして混合し、激しく攪拌後、静置し、流動性の有無(ゲル化)および沈澱の有無を調べた。その結果は一例として PVA ($\bar{P}=1470$) 10% 水溶液に対し、ゲル化に必要な硼酸水溶液の濃度は、 20°C で 27% (2), 60°C で $>12\%$ (1) の値を示す。括弧内の値は沈澱した場合のそれである。この実験の範囲内では 60°C でも未だゲル化は起っていない。すなわち、温度が上昇すると、PVA のゲル化に要する硼酸濃度は著しく増すことを示している。辻、今井氏⁶⁰らは繊維状(1.58 デニール)熱処理 PVA について硼酸浸漬処理を行い、荷重-伸長率曲線を調べ、強度、伸度、ヤング率の著しい変化を認めている。この他に廉⁷²の硼酸浸漬処理 PVA 皮膜の温度特性および、河合氏⁶¹の硼酸浸漬処理 PVA の周波数分散性測定による緩和スペクトルの研究がある。以上に述べた研究結果はいずれも PVA と硼酸の複合結合と、これに伴う PVA の硬さの増加を認めているが、この原因として硼酸と PVA の monodiol 結合による PVA 分子鎖の剛直性の増大、もしくは PVA 分子鎖間の二次的結合力の増大にあると考えるべきか、または硼酸と PVA の didiol 結合に起因する PVA 分子間の架橋の効果によるものか、あるいは両者の結合のいずれを



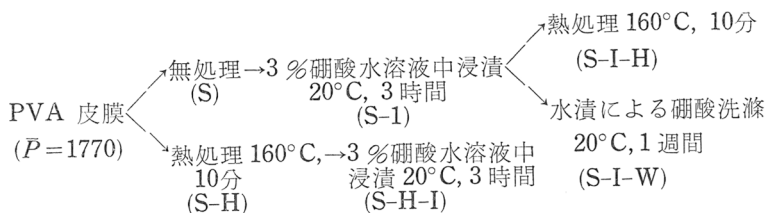
もとりうるものであるかは、甚だ興味ある問題である。本測定は、PVA の硼酸浸漬および混合処理物、PVA の水酸基を種々変えた部分酢酸化 PVA についての湿潤時と乾燥時の力学的挙動(特に温度分散性)から結合様式の考察を深める

ためになされたものである。

1. 試料の調製

試料 PVA は市販のものを分別した $\bar{P}=1770$ の区分のものを再鹼化した残存酢酸基をほとんど有しないものである。皮膜の作成は、10% PVA 水溶液として、水銀上に浮べたガラス板上に流延し、風乾後リード状に切りとった長さ 0.5~3 cm, 厚さ 0.012 cm, 巾 0.5 cm の大きさのもので、2~3 mmHg の減圧下で 12 時間乾燥後、 CaCl_2 デシケーター中で貯えたものである。部分酢酸化 PVA 試料は、市販の $\bar{P}=1650$ の未分別物をメタノール洗滌し、塩酸触媒による氷酢酸使用で部分酢化物⁹⁾を得た。またピリジン-無水酢酸使用で完全酢化物¹⁰⁾をつくり、原試料 PVA の二次鹼化により酢化度 0% のものを生成した。試料の酢化度は 0, 3, 14, 41, 71, 100% の 6 種である。PVA 皮膜の硼酸処理条件は次のようである。

A. 皮膜状 PVA の硼酸水溶液による浸漬処理



B. PVA と硼酸混合水溶液から生成した皮膜

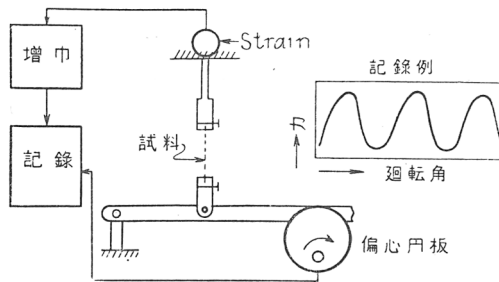
3% 硼酸混合 PVA ($\bar{P}=1770$) → 熱処理 160°C, 10分 → 水漬による硼酸洗滌 20°C, 1週間
(M) (M-H) (M-H-W)

以上水漬による硼酸の洗滌処理は、20°C, 1週間で時々洗水を取換えながら行った。

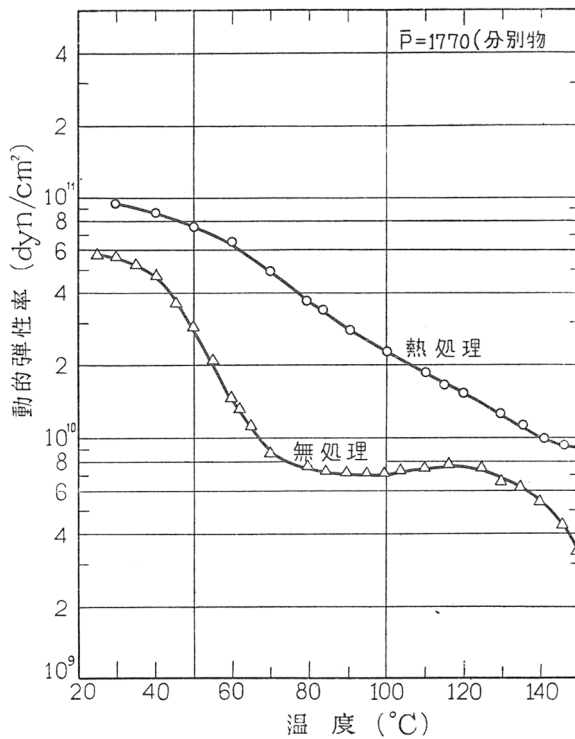
C. 各種部分酢酸化 PVA ($\bar{P}=1650$) および完全酢化物の 3% 硼酸浸漬処理 20°C, 3時間。

2. 測定方法

上記の各処理 PVA 皮膜は風乾後、2~3 mmHg の減圧下で 12 時間乾燥し、電子管方式振動リード装置¹¹⁾により周波数-振巾曲線を書き、堀尾、



第1図 低周波測定用 Strain-gage 法装置

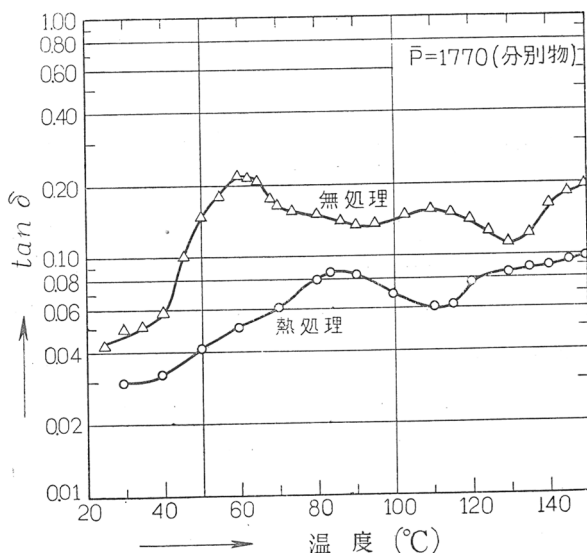


第2図 PVA の熱処理による動的弾性率の温度分散性への影響,
熱処理条件; 160°C., 10分

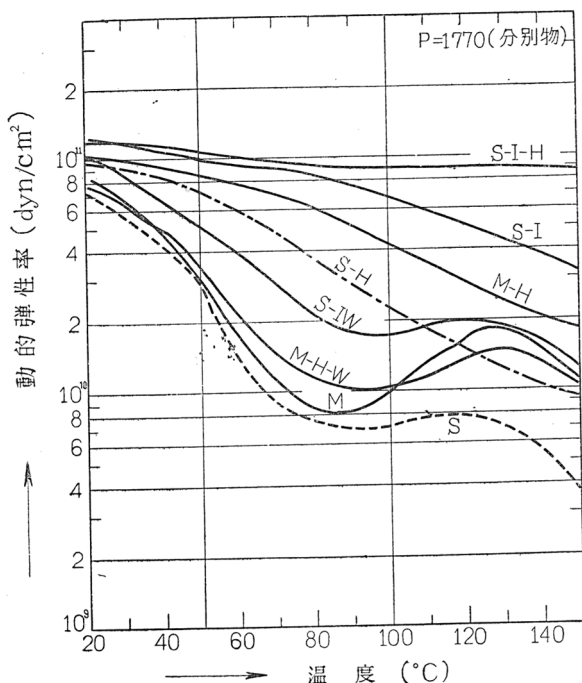
小野木氏¹²⁾らの計算式によって動的弾性率および力学的損失正切 $\tan \delta$ を求めた。測定周波数は 100 ± 5 cps, 測定温度範囲は $20 \sim 150^\circ\text{C}$, 測定時は R. H. 60 % 以下の雰囲気中で, 測定用試料容器中には CaCl_2 を同封した。PVA の湿潤時, すなわち, 水浸状態と 3 % 硼酸水溶液中における力学的挙動の測定は, 試料として直径 0.035 cm のモノフィラメント ($\bar{P}=1650$) を用い, 測定装置は Guth Type の鎖荷重天秤式緩和測定器(堀尾研究室, 小野木助教授製作)と, 第 1 図に示した低周波測定用 Strain-gage 方式装置(藤野研究室, 河合助教授製作)を用いた。

3. 測定結果

第 2 図および第 3 図は無処理 PVA ($\bar{P}=1770$) に対する粘弾性的挙動を示しており, 動的弾性率 (E') と力学的損失正切 ($\tan \delta$) が熱処理によって, その温度分散性が如何に変化するかを示しており, 一般に PVA は, 熱処理した場合, $\tan \delta$ の極大値を示す温度, すなわち, ガラス転移温度は 60°C

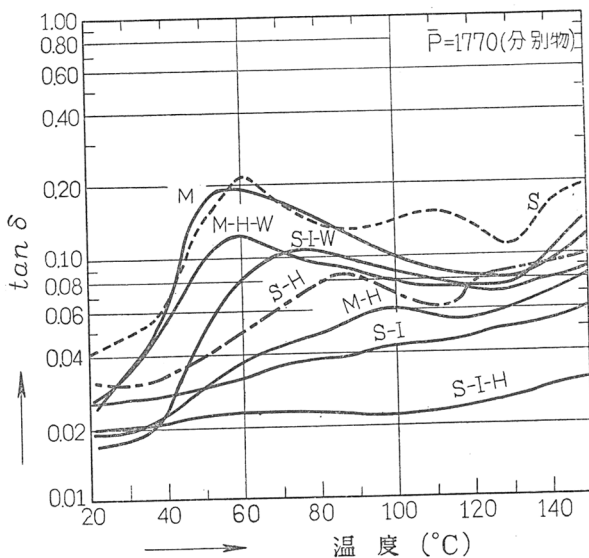


第 3 図 PVA の熱処理による $\tan \delta$ の温度分散性
におよぼす影響, 熱処理条件; 160°C , 10分

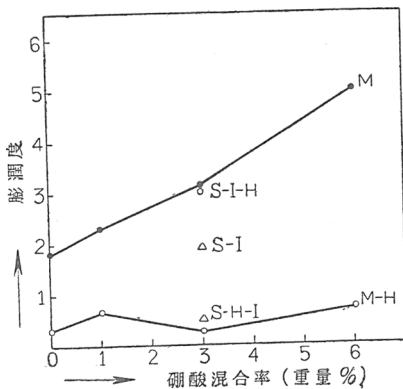


第4図 各種硼酸処理 PVA の動的弾性率の温度分散性
測定周波数 100 ± 5 CPS

付近から 85°C 付近に上昇する。第4図、第5図は各種硼酸処理条件(浸漬、混合、水洗等)による、動的弾性および $\tan \delta$ の温度分散性の変化を示しており、(S-I)、(S-I-H)等の硼酸浸漬処理物の動的弾性率は、温度上昇にともなう低下の度合いが少く、 $\tan \delta$ の極大は本測定温度範囲である 150°C までは認められない。これに反して、一般に混合処理物(M)、(M-H)は無処理PVA(S)、(S-H)に類似した温度分散性を示しており、 $\tan \delta$ の極大値を生ずる温度も明らかに認められ、(M)は(S)と同じく 60°C 付近に現われる。しかし(M)の場合は 120°C 付近で動的弾性率が一度上昇する傾向が認められた。硼酸処理物をさらに水洗して硼酸を洗滌除去したと考える試料(M-H-W)、(S-I-W)は、(M-H)および(S-I)に比し、 E' および $\tan \delta$ の温



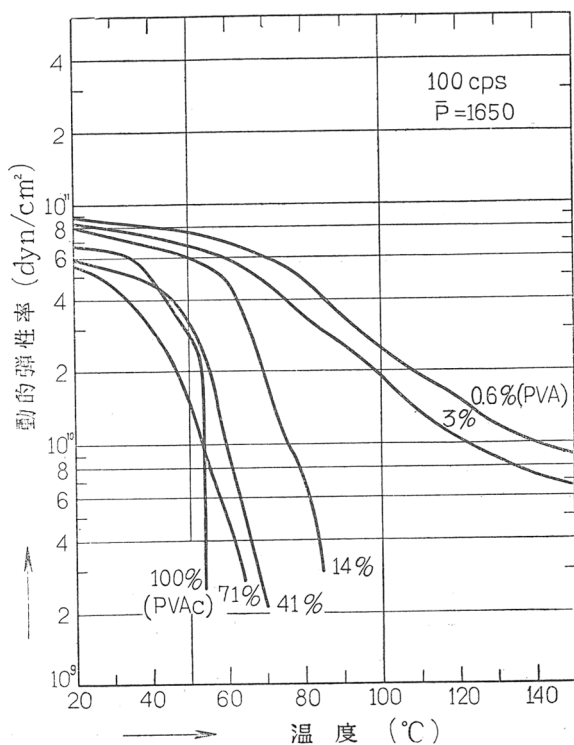
第5図 各種硼酸処理 PVA の $\tan \delta$ の温度分散性
測定周波数 100 ± 5 cps



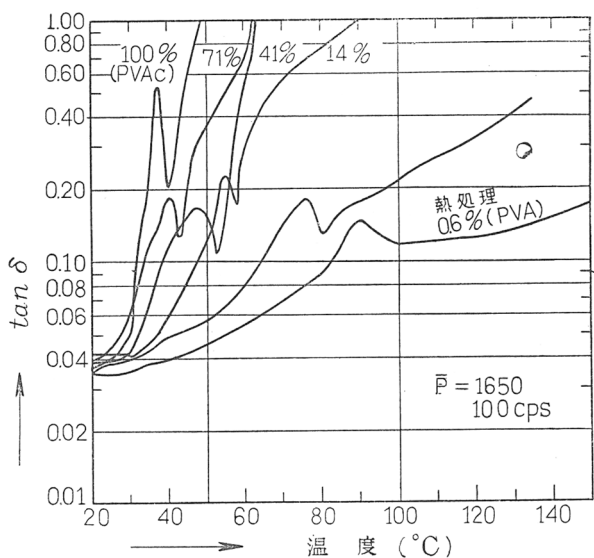
第6図 硼酸混合処理 PVA 皮膜の膨潤性
試料厚さ 0.012 cm PVA ($\bar{P}=1770$)

度分散性が著しく異ってくる。すなわち、温度上昇にともなう E' の低下の割合はより大きくなり、 $\tan \delta$ の極大値もより大きく、極大値を示す温度は低下する。特に混合処理物(M)，(M-H)は浸漬処理物(S-I)，(S-I-H)に

比し、温度分散性は大きく示されている。硼酸処理物の水漬による硼酸洗滌時の試料膨潤度は第6図に示され、(M)と(M-H)とは明瞭に異っており硼酸混合割合が大きいほど膨潤度は大きい。第7～8図は、各種部分酢酸化PVAの E' および $\tan \delta$ の温度分散性を示したもので、すでに著者¹¹⁾らによって測定された結果であり、これらの組成とガラス転移温度関係については Gordon-Taylor¹³⁾の式に基づいて別に考察を行っている¹⁴⁾。第9～10図は上述の第7～8図に示された、部分酢酸化PVAを3%硼酸水溶液中で浸漬処理した試料に対する E' および $\tan \delta$ の温度分散性を示しており、第7～8図と比較してみると、これらの部分酢酸化物は硼酸処理により温



第7図 各種部分酢酸化PVAの動的弾性率の温度分散性
(廉, 岡田; 化纖講演集, 13, 1 (昭和31))



第 8 図 各種部分酢酸化 PVA の $\tan \delta$ の温度分散性
(廉, 岡田; 化繊講演集, 13, 1 (昭31))

度特性が著しく向上していることがわかる。ただし完全酢酸化物（ポリ酢酸ビニル）PVAc のみは、ほとんど同一の温度分散性を示し、硼酸処理による影響は全くみられない。水漬湿潤状態および 3 % 硼酸水溶液中浸漬（いずれも 20°C, 3 時間）状態のままで、両者の粘弾性的挙動を測定した結果は、Strain-gage 法による週期 ($T=41$ 秒), 最大伸長率 10 % の場合次の如くである。

試 料	動的弾性率 [dyn/cm ²]	内部摩擦係数	$\tan \delta$
PVA の 3 % 硼酸水溶液中浸漬	5.26×10^7	7.31×10^4	2.1×10^{-4}
PVA の水中浸漬	5.41×10^6	2.99×10^3	8.28×10^{-4}
(測定温度 20°C)			

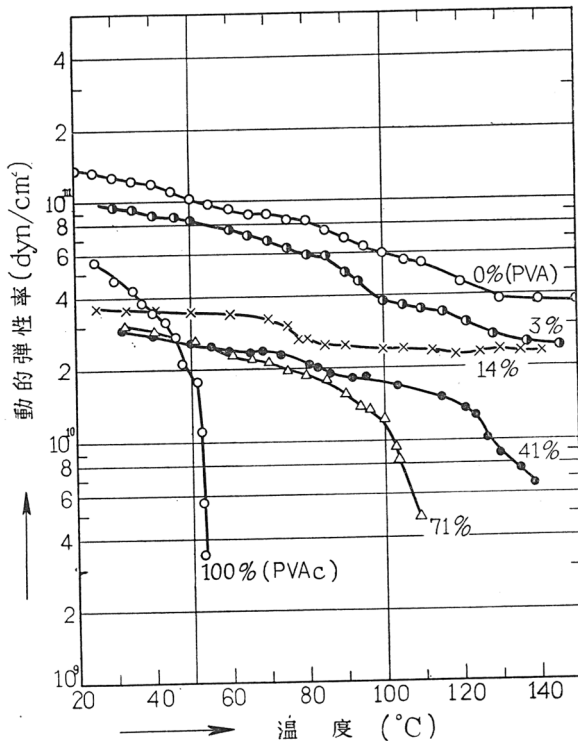
他方、緩和測定結果は第 11 図の如く、水中と硼酸水溶液中における両者の挙動は明らかに異り、PVA は硼酸水溶液中では水中に比し、より大きな stiffness を示している。

4. 考 察

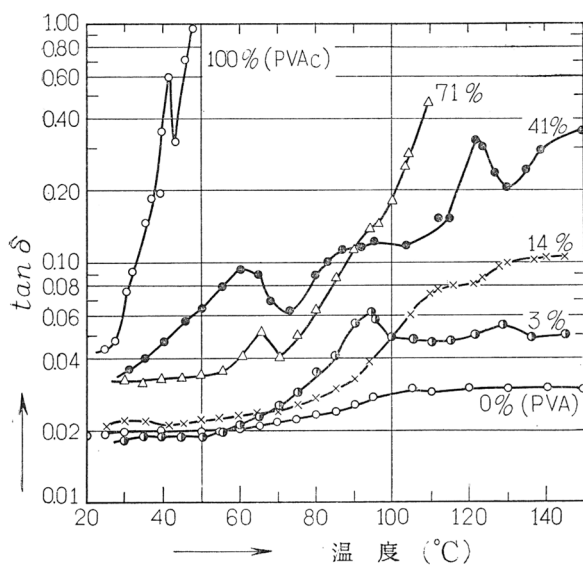
PVA を水溶液にして硼酸を加えると、結合の平衡恒数 k_1 は次の如く温

温度 °C	k_1	度が高いほど小さくなる ³⁾ 。
5	955	またゲル化に必要な硼酸濃度も温度が高くな
25	875	るほど大きくなる ⁵⁾ 。これらの結果はいずれも、
45	735	PVA と硼酸の結合には エントロピー効果が大

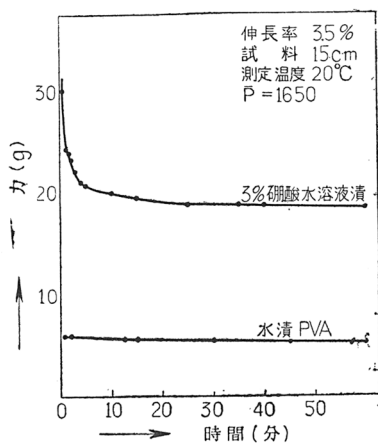
きく影響することを示している。従来の PVA と硼酸が monodiol 型であるとする実験結果は、いずれも PVA を水溶液状態にして硼酸と作用させた場合に得られているが、不均一系、すなわち固体状態（繊維、皮膜）の



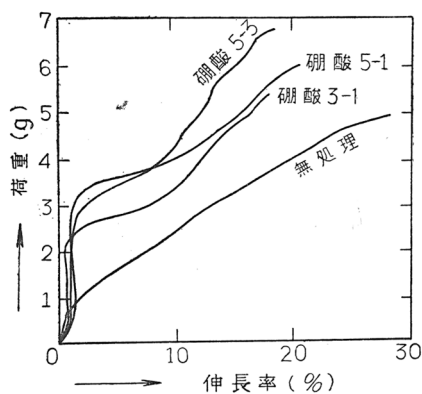
第9図 硼酸処理した各種部分酢酸化 PVA の動的弾性率の温度分散性，測定周波数 100 ± 5 cps



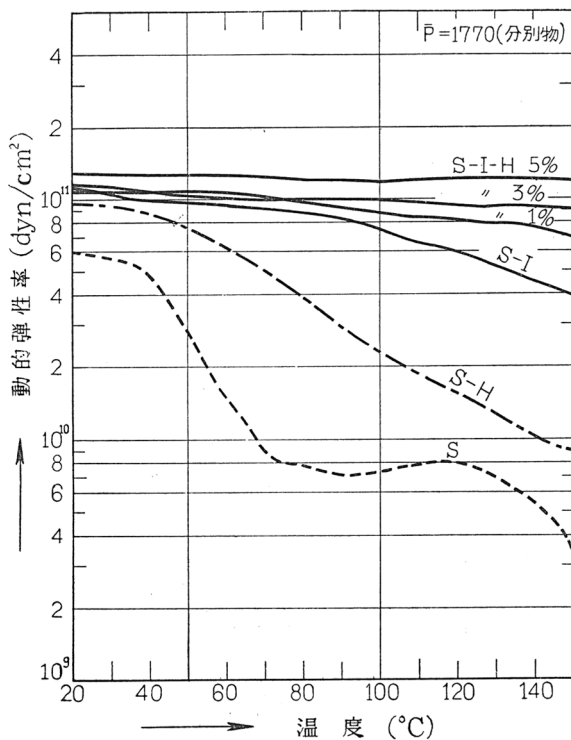
第10図 硼酸処理した各種部分酢酸化 PVA の $\tan \delta$ の温度分散特性, 測定周波数 100 ± 5 cps



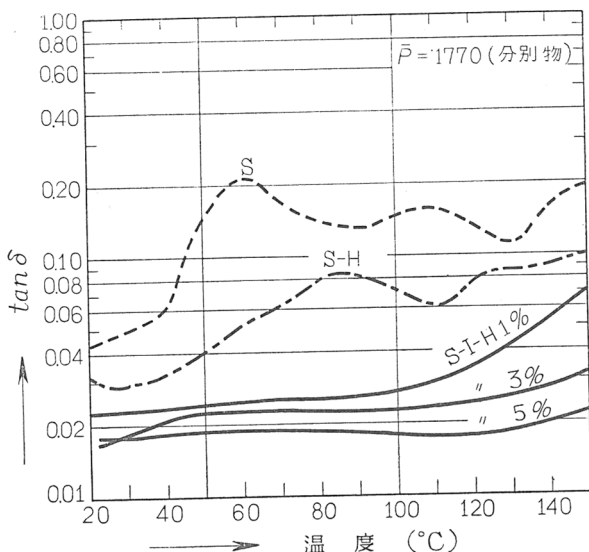
第11図 PVA の液中緩和曲線



第12図 熱処理 PVA 繊維の硼酸処理による荷重-伸長-曲線の変化 (辻, 今井; 化繊講演集, 9, 1 (昭27))



第13図 硼酸処理による PVA の動的弾性率の温度分散性への影響, 測定周波数 100 ± 5 cps



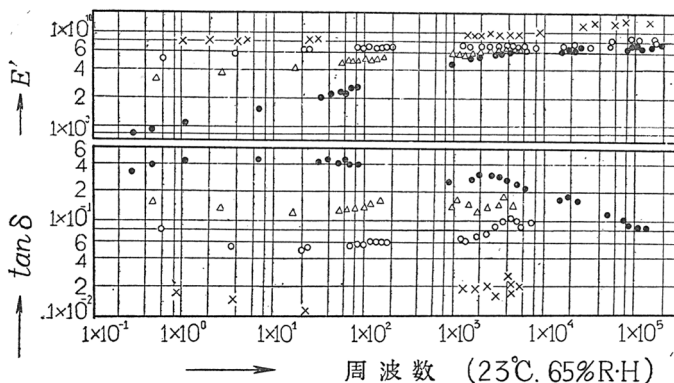
第14図 硼酸処理によるPVAの $\tan \delta$ の温度分散性におよぶ影響、測定周波数 100 ± 5 cps

PVAを硼酸水溶液中で浸漬して処理を行ったときは、処理後、乾燥状態においては、第12図および第1表の辻、今井氏⁶⁾らの結果、さらに第13~14図にみられる著者⁷⁾および第15図の河合氏⁸⁾らの結果は硼酸浸漬処理によるPVAの硬化現象を認めており、同じく温度特性の結果、たとえば、第2表および本実験結果からも耐熱性の向上が十分認められる。一方、湿潤状態

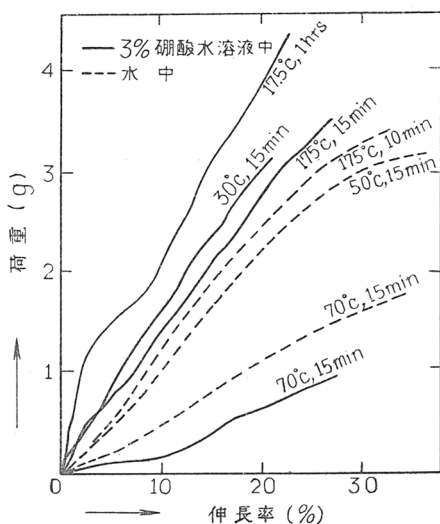
第1表 硼酸処理による熱処理PVA繊維の強伸度、ヤング率等の変化
1.58 d (辻、今井；化繊講演集，9，1（昭27））

試料番号	処 理 条 件	強 力 (g)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)	降伏点 (g)
原 試 料	無 処 理	4.93	3.12	26.14	493	0.8
硼酸 3-1	3%硼酸, 1hr 浸漬	5.32	3.37	17.31	~2000	2.5
〃 3-3	〃 3hr 〃	5.44	3.44	17.68	—	—
〃 5-1	5%硼酸, 1hr 浸漬	5.83	3.96	19.57	3100	3
〃 5-3	〃 3hr 〃	6.80	4.30	17.08	—	~3

处理条件 5%硼酸, 1hr 浸漬 (辻, 今井; 化纖講演集, 9, 1 (昭27))

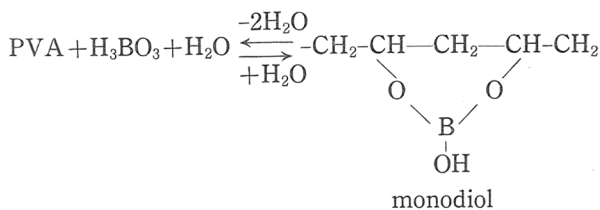


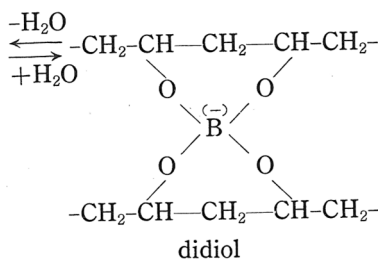
●PVA ($P=1650$ 風乾物)
 $\triangle$ S-I₁ (0.5% 硼酸浸漬處理 15°C, 1 週間)
 $\circ$ S-I₂ (1% " " "
 $\times$ S-I₃ (5% " " "



第 16 図 熱処理 PVA 繊維 (d=1.58) の水および 3% 硼酸水液中における荷重-伸長率曲線の温度による変化 (辻, 今井; 化繊講演集, 9, 1 (昭27))

である。これらの事実は、PVA の水溶液と硼酸の結合様式すなわち mono-diol 型とは異なり、分子間複合物としての didiol 型と考えるべきであり、分子内結合としての monodiol 型による分子鎖の剛直性の増大、もしくは分子間に働く二次的な力によって stiffness が増大したためとは考え難い。しかし、硼酸を水漬洗滌した試料および辻, 今井氏⁶²らの結果から明らかな如く、硼酸処理による固体状 PVA の性質の異常な変化は、数時間の室温水中浸漬により、この異常性は失われ、ほとんど原試料に近くなる。





したがって硼酸と PVA の結合の一般的様式は、桜田、岡田氏⁴⁾らの X-線図の結果とあわせ考えると、上記の如きものであろうと推測できる。

なお、部分酢酸化 PVA の硼酸浸漬処理物の温度分散性からして、硼酸は僅かの水酸基に対しても鋭敏に結合作用を示し、その結果として、温度分散性に著しい変化を示している。

本研究は桜田教授の御指導のもとに行われたものであり深甚なる謝意を表明申し上げる。なお測定装置、試料の調製に便宜を頂いた、河合、小野木両助教授および藤本助手に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) P. H. Hermans; Z. Anorg. Chem., **142**, 83 (1925)
- 2) H. Deuel, H. Neukom; Makromol. Chem., **3**, 13 (1949)
- 3) 斎藤; ポリビニルアルコール, p. 302 (1955)
- 4) 桜田, 岡田; 京大化研講演集, **26**, 95 (1951)
同 上, **28**, 78 (1952)
- 5) 岡村, 本山; 高分子化学, **11**, 27 (1954)
- 6) 辻, 今井; 化繊講演集, **9**, 1 (1952)
- 7) 廉; 高分子年次講演会 於東京 (1955)
- 8) 河合; 紡績繊維の粘弾性挙動に関する研究, p. 180 (1956)
- 9) 藤本, 平林; 京大化研講演集, **24**, 92 (1951)
- 10) 中島; 高分子化学, **12**, 57 (1950)
- 11) 廉, 岡田; 化繊講演集, **13**, 1 (1956)
- 12) 堀尾, 小野木; J. Appl. Phys., **22**, 966 (1951)
- 13) M. Gordon, J. S. Taylor; J. Appl. Chem., **2**, 495 (1952)
- 14) 廉; 高分子化学, **15**, 51 (1958)

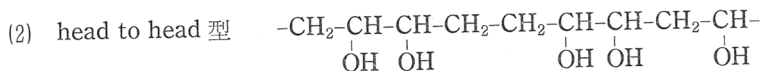
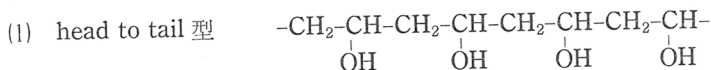
ビニロンに関する二、三の研究

化学研究所 桜田一郎
森 昇
北丸竜三

(I) ポリビニルアルコールジアルデヒドの応用

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (以下 PVA と略記) の基礎構造がいわゆる head to tail 型であることは Marvel らの研究¹⁾ その他で明らかであり, さらに head to tail 型にまじって少量の head to head, tail to tail 型が混在していることも Flory²⁾, 桜田³⁾らの研究により明らかにされている。すなわち次の二種の結合様式のもが存在するわけである。



過沃素酸またはその塩, 四酢酸鉛などが 1,3 グライコール結合には作用せず, 1,2 グライコール結合にのみ反応して, これを分裂させることはすでによく知られたことであるが, Flory は過沃素酸による PVA の崩壊を粘度的に追求し, また桜田らは PVA によって消費される過沃素酸を直接沃素メトリーで定量する方法によってビニル基 100 個あたりの崩壊結合数を求め, その結果 PVA は 100 個のビニル基あたり 1.58 ~ 2.75 個の 1,2 グライコール結合を有するという値をえている。

このような実験から通常の PVA には 100 個のビニル基あたり 1 ~ 3 個の 1,2 グライコール結合が存在することは明らかになったが, 過沃素酸が 1 個の 1,2 グライコール結合に作用して定量的に 2 個のアルデヒド基が生

成することは低分子のグリコール類に対して知られていることなので、PVA を過沃素酸で酸化分解した時にも、分解によって生成した重合度の小さい PVA の分子末端にアルデヒド基が存在しているはずである。しかも分解前の PVA の 1,2 グリコール結合の位置により、分子の一端にのみアルデヒド基をもつ高分子モノアルデヒドや両端にアルデヒド基の存在する高分子ジアルデヒドが生成するであろう。桜田³⁹らはこの点をたしかめるために過沃素酸で分解した PVA をメタノールで沈澱させ、さらにメタノールで洗滌精製し、これの 7～8% 水溶液に NaHSO_3 を附加反応させて、ヨードメトリーで附加量を滴定し、分解 PVA に結合しているカルボニル基の数を求めている。その結果を示すと第 1 表のようになる。

第 1 表 カルボニル基の定量に用いた分解 PVA ならびに定量結果

分 解 PVA 試 料 番 号	分解前の PVAの平 均分子量	分解 PVA の平均分子 量	分解 PVA 1g 当 りに結合してい るカルボニル基 の数 (m. mol)	分解 PVA 1 分 子当りに結合し ているカルボニ ル基の数	分解 PVA の収率 (%)
1	47130	7700	0.397	1.62	91
2	46250	6170	0.425	1.39	79
3	63300	8180	0.339	1.39	83

第 1 表からわかるように分解 PVA には分子末端にカルボニル基がたしかに結合しており、しかもこれは低分子の分解機構からも類推されるようにアルデヒド基と考えてもさしつかえないであろう。

このように末端にアルデヒド基をもった分解 PVA は、OH 基と酸性下で反応してアセタール化をおこなうであろうということが当然考えられる。そこで分解 PVA 単独あるいは分解 PVA と普通の PVA を混合したものに酸触媒でアセタール化反応をおこなわせれば、アルデヒド基とビニルアルコールの OH 基との間に結合が生じ、ある場合には架橋構造を示すようになるために水に対する膨潤性や溶解性をいちじるしく減少するものと予想される。桜田³⁹らは分解 PVA と普通 PVA を溶液状で混合し、さらに触媒として全 PVA に対し 1% の H_2SO_4 を加え室温で皮膜とした後、60°C で 30 分乾熱処理したものの水に対する溶解性と膨潤度を測定したが、

その結果は第2表のようになり、この予想のあやまりでないこと、従って末端基はアルデヒド基であることが確実に認められる。

第2表 硫酸を混入して架橋した分解 PVA と普通 PVA の混合物皮膜の水に対する溶解性と膨潤度 (溶解時間 3時間)

PVA と分解 PVA の割合	30°C の 水		80°C の 水	
	溶解度 (%)	膨 潤 度	溶解度 (%)	膨 潤 度
PVA 100	17.2	4.42	100	溶 解
PVA 97.5 分解 PVA 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
〃 80 〃 20	4.9	1.36	15.5	3.09
分解 PVA 100	6.0	0.24	8.2	1.12

以上のような実験結果から考えて、このような分解 PVA によるアセタール結合を繊維中に生ぜしめることによって、ビニロン S 等におけるようなジアルデヒドによる 架橋結合と同じような効果が期待されるわけである。そこで、まず普通 PVA 繊維の過沃素酸による分解と再結合について実験を行い、次に分解 PVA を紡糸した繊維の諸処理と諸性質を検討し、大体において予期通りの結果をえたので、その概要を報告する。また酸化剤として過沃素酸のように 1,2 グライコール結合のみを分裂するものでなく、1,3 グライコール結合をも分解しうるものでも類似の効果が考えられるので、予備実験的におこなった数種の酸化剤による結果をもあわせて示すことにした。

2. PVA 繊維の繊維状過沃素酸分解

A. 酸性下における繊維状処理

熱処理後のフィラメントヤーンを無緊張下に次のように過沃素酸で分解した。処理

第3表 繊維状分解に使用した処理浴組成

No.	H ₂ SO ₄ (g/l)	Na ₂ SO ₄ (g/l)	HIO ₄ (g/l)	浴 比 (倍)
1	250	100	1.75	100
2	〃	200	〃	〃

る。

HIO₄ は PVA に対し 4.4 モル% に相当

処理条件，反応収縮率，耐熱水性を示すと第4表のようになる。また機械的性質は第5表のようである。

第4表 熱処理 PVA 繊維の過沃素酸による分解条件と
処理後の繊維の耐熱水性

試料番号	処理浴番号	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	反応収縮率 (%)	沸騰水中1時間浸 漬後の収縮率(%)
1	1	50	20	17.0	0.7
2	"	60	1	14.5	1.6
3	"	70	1	14.5	-0.2
4	2	60	1	12.7	0.8
5	"	70	1	14.0	0.2
6	普通F化浴	70	2/3	7.9	-1.0

B. 弱アルカリ性下の繊維状過沃素酸分解

HIO₄ 1.75 g/l, Na₂SO₄ 100 g/l, 浴比 100 で，フェノールフタレインを

第5表 過沃素酸処理繊維の機械的性質

試料番号	織度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	結節 強度 (g/d)	結節 伸度 (%)	$\left(\frac{\text{処理繊維の強度}}{\text{熱処理繊維の強度}}\right) \times 100$	$\left(\frac{\text{結節強度}}{\text{普通強度}}\right) \times 100$
熱処理繊維	2.40	3.43	30.9	2.91	25.1		85
ホルマール化繊維	2.40	3.45	30.9	1.85	21.1	101	54
1	2.46	1.35	55.1	1.35	49.9	39	100
2	2.28	1.89	49.2	1.64	43.1	55	87
3	2.43	1.64	54.6	1.46	55.3	48	89
4	2.22	1.96	46.2	1.72	43.0	57	88
5	2.31	1.71	48.9	1.49	48.3	50	87

第6表 熱処理 PVA 繊維の過沃素酸による処理条件(弱アルカリ性下)
と処理後の繊維の耐熱水性

No.	分 解 処 理		酸 処 理		沸騰水中1時間 浸漬後の状態
	温 度 (°C)	時 間 (hr)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	
1	60	1			不 可 (溶解)
2	70	1			"
3	60	1	60	1	"
4	60	1	70	1	良 好
5	70	1	70	1	良 好

指示薬として 1/10N・NaOH を加えて弱アルカリ性を示すようにし、これ
をもちいて処理した。処理後の繊維の一部は水洗後、 H_2SO_4 200 g/l, Na_2
 SO_4 100 g/l の浴中で酸処理した。

処理条件と耐熱水性は第 6 表、機械的性質は第 7 表のようである。

第 7 表 弱アルカリ性下に過沃素酸処理した繊維の機械的性質

試料 番号	繊度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	結節強度 (g/d)	結節伸度 (%)	$\left(\frac{\text{処理繊維の強度}}{\text{熱処理繊維の強度}}\right) \times 100$	$\left(\frac{\text{結節強度}}{\text{普通強度}}\right) \times 100$
1	2.24	1.21	15.3	0.97	10.3	35	81
4	2.46	1.72	49.1	1.66	48.9	50	97
5	2.22	1.73	57.4	1.77	63.1	50	102

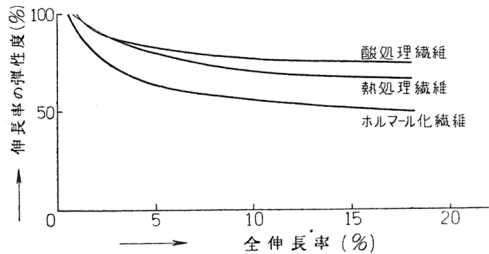
3. 分解 PVA の紡糸

あらかじめ過沃素酸で分解した低重合度 PVA を水中に溶解して紡糸原
液とし、あるいは普通の PVA 水溶液と混合したものを紡糸原液としてこ
れより繊維を製造し、種々の後処理をほどこしたものに対して機械的性質
や耐熱水性の測定を行った。

$\bar{P}=400$ 以下の低重合度の分解 PVA は単独では紡糸が困難であるので
より重合度の高い分解 PVA や $\bar{P}=1500$ 程度の普通 PVA との混合紡糸
をおこなったわけであるが、普通 PVA と混合紡糸をおこなったものでは
目だった特色は認められず、機械的性質も向上しない。また $\bar{P}=800$ 位の
分解 PVA は単独で紡糸可能であるが、これも今までの所では大した特徴
があらわれなかった。最後に分解 PVA で $\bar{P}=380$ のものと $\bar{P}=800$ のも
のを等量混合して紡糸をおこなったものは、熱処理後、硫酸—芒硝の水溶
液中で処理するのみで一応の耐熱水性がえられた。そこで、この繊維につ
いて以下簡単に報告する。

分解 PVA は普通 PVA を過沃素酸で分解したもので平均重合度は上述
のように 380 と 800 である。これを等量混合して 28% になるように水中に
溶解し、普通 PVA の紡糸と同じ条件で紡糸した。ただし紡糸速度は 15m
/min である。紡糸風乾後 220°C で 100 秒緊張熱処理し、一部は 180°C で

50%熱延伸後に同様な熱処理を行った。熱処理繊維は H_2SO_4 250g/l 芒硝 300g/l の水溶液中で 70°C 、60分の酸処理をおこなったものと、常法浴で 70°C 、40 分のホルマル化をおこなったものとの二種の処理をした。これらの繊維の耐熱水性、強伸度を示すと第8表のようになる。また、これ



第1図 50%延伸後熱処理、ホルマル化を行った分解 PVA 混合紡糸繊維の弾性度 ($\bar{P}=800$ と $\bar{P}=380$ の分解 PVA を等量混合したもの)

らの繊維の弾性度は第1図のようであり、酸処理したものの弾性度はひじようにすぐれている。

4. 種々の酸化剤による PVA 繊維の処理

熱処理 PVA 繊維を過沃素酸以外の酸化剤で処理して耐熱水性の向上しうる条件を求めた。使用した酸化剤は過酸化水素、亜塩素酸ソーダ、重クロム酸カリ、過硫酸カリ、過酸化マンガン等である。

第8表 $\bar{P}=800$ と $\bar{P}=380$ の 分解 PVA の等量混合紡糸繊維の性質

処理方法	繊度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	結節強度 (g/d)	結節伸度 (%)	$\left(\frac{\text{結節強度}}{\text{普通強度}}\right) \times 100$	沸騰水中1時間浸漬後の収縮率 (%)
熱 処 理	5.69	1.24	82.8	1.02	72.4	82	溶解
酸 処 理	7.06	1.38	84.6	1.27	83.9	92	6.7
ホルマル化	5.67	2.08	34.8	1.63	34.3	81	0.3
50%延伸、熱処理、F化	3.74	2.58	31.8	2.28	21.1	88	0.6
50%延伸、熱処理、酸処理	3.91	2.08	38.4	2.08	43.5	100	4.7

F 化はホルマル化の略

これらの酸化剤によって熱処理PVA繊維を処理することにより， 沸騰水に耐えるようなものをえようとすれば， 一般に繊維の着色が大きき場合によっては繊維を損傷することもみられる。しかし条件のえらび方によって， ある程度損傷をさけることもできるし， またかなりの漂白をおこなっても耐熱水性の低下をあまり大きくないようにすることも可能である。一例として第 9 表に $K_2S_2O_8$ による処理条件と処理後の繊維の性質を示した。

第 9 表 $K_2S_2O_8$ による熱処理 PVA 繊維の処理条件とえられた繊維の性質

処 理 条 件 浴 比 (40倍)						漂 白 前 の 性 質			漂 白 後 ³⁾ の 性 質	
$K_2S_2O_8$ (モル/100モル PVA)	H_2SO_4 (%)	Na_2SO_4 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)	後処理 ¹⁾	耐熱 ²⁾ 水性	着色 ²⁾ 度	損傷 ²⁾ 度	耐熱 ²⁾ 水性	着色 ²⁾ 度
30	20	20	80	2	無	◎ ⁴⁾	×	△	○	○
3.3	20	20	80	2	有	◎	×	△	○	△
3	10	40	115	1.5	有	◎	×	○	△	○

- 註) 1) 流動パラフィン中 200°C, 5 分熱処理
2) 100°C の水中における状態
3) 亜塩素酸ソーダ 0.05 モル/l, H_2SO_4 0.18 モル/l, 40°C, 1 hr 漂白
4) ◎良好, ○概ね良好, △可, ×不可

処理方法をかえて酸化剤を繊維に含浸させて直接加熱することによっても耐熱水性のある繊維をうることができる。

第 10 表 酸化剤による熱処理 PVA 繊維の乾式処理

処 理 条 件					漂 白 前 の 繊 維 の 性 質			漂 白 後 の 性 質	
酸化剤	濃度 (%)	硫酸 (%)	乾熱処理 温度 (°C)	時 間 (min)	耐熱水性	着色度	損傷度	耐熱水性	着色度
$K_2Cr_2O_7$	10	0	150	5	◎	×	△	△	△
	10	0	200	5	◎	×	△	○	△
	10	1	110	30	◎	×	△	△	△
	2.5	1	220	5	◎	○	△	△	△

5. 結 言

PVA を酸化分解した分解 PVA, 特に分子末端にアルデヒド基を有する

高分子のアルデヒドに相当するものは、ビニロンに対して利用の途があるものと思われる。分解 PVA を紡糸した繊維がすぐれた弾性度を有することをみてもそのような考え方はあやまっていないであろう。ただ目下の所は非常に高価な過沃素酸におきかわるような酸化剤が見出されておらず、他の酸化剤にはかなりの欠点が付随してくるために直ちに実際化するには問題が多い。今後、このような酸化剤の発見ならびに従来の酸化剤による処理方法の研究によってビニロンの製造に一つの新しい方向が与えられるであろう。

最後に本研究に協力された当研究室の坂口君、吉崎君、田中君に感謝する。

文 献

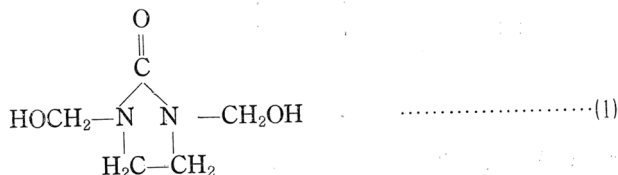
- 1) C. S. Marvel, C. Z. Denoon; J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1045 (1938)
- 2) P. J. Flory, F. S. Leutner; J. Polym. Sci., **3**, 880 (1948)
- 3) 桜田一郎, 高橋儀作; 合成繊維論文集, 59 (1957)

(II) ジメチロールエチレン尿素処理

要旨 普通ビニロンの主な製造工程は紡糸、熱処理、ホルマル化等よりなるがこのうち最後のホルマル化の代りにジメチロールエチレン尿素処理を行っても耐煮沸性の繊維が得られることがわかった。こうして得られた繊維の機械的性質を検討したところ、強伸度は同一 PVA 繊維のホルマル化物にくらべてやや劣るが伸長率の弾性度は優秀であった。ただし結節強度はホルマル化物よりはるかに悪かった。

1. 緒 言

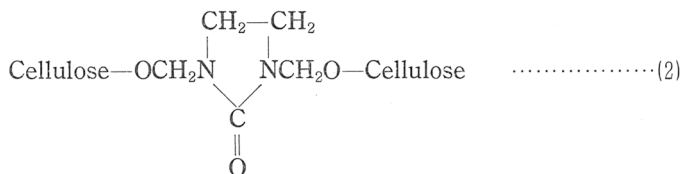
ジメチロールエチレン尿素 (以下 DEU と略記する) は化学構造式で表わせば,



で表わすことができる二官能性の化合物である。

この DEU をセルロース繊維系織布に樹脂加工剤として用いると織布の耐皺度および寸法の安定性 (Dimensional Stability) が他の樹脂加工剤, 例えば尿素ホルムアルデヒド や メラミンホルムアルデヒド樹脂にくらべて優れており, その上この DEU による加工効果は洗濯あるいは水煮沸等によってほとんど失われないことが二, 三の報告^{1,2)} および広く樹脂加工工業界において認められている。

この DEU は酸性触媒, 例えば燐酸アンモン, 塩化マグネシウムあるいは酒石酸等の存在下で加熱すると簡単に樹脂化するが, 生成する樹脂はいずれも水に可溶であり, 不溶性の樹脂は単独では生成しない。従って, さきに述べたようにセルロース繊維に対して耐洗濯性の加工効果を示すのは DEU が何らかの形でセルロース分子に結合したものと考えなければならぬ。このような考えの下に, 例えば最近 H. G. Welter³⁾ らは DEU はセルロース分子に化学的に結合して



なる化学構造式で示されるような架橋を形成し, そのために加工布の耐皺度を著しく向上させ, その効果は洗濯, 水煮沸によって失われないものとしている。

以上はセルロースに対してであるが, DEU がこのようにセルロースの水酸基間に結合するものならば, 同じく水酸基を数多く分子中にもつ PVA に対しても同様に反応して, PVA を不溶化するのみならず, もし PVA 繊維に適用すれば PVA 繊維に耐水性を与えることができ, ホルマール化によって耐水性を得た普通のビニロンにくらべ種々異なった性質を示すことが期待できる。

このような意味で主として熱処理 PVA 繊維の DEU 処理を検討し、処理 PVA 繊維の耐水性、強伸度、弾性度等を検討した。

2. 実験方法

重合度約 1500、残存酢酸基量 0.5 モル%の市販 PVA およびその再鹼化物（残存酢酸基量 0.17 モル%）の二種の PVA から連続湿式紡糸機によって作製した数種の PVA 繊維を無緊張かせ状で触媒含有 DEU 水溶液に浸漬後、汙紙で圧搾、風乾、熱乾燥後、熱風循環式熱処理機でベーキングを行い、温水で洗滌、風乾後常法によって煮沸収縮性および強伸度、弾性度等の機械的性質を測定した。

3. 実験結果

DEU 水溶液中の触媒の種類、濃度、DEU の濃度および浸漬条件、ベ

第1表 ジメチロールエチレン尿素処理 PVA 繊維の諸性質(1)

原 試 料：重合度 1500、残存酢酸基 0.5 モル%の PVA 繊維、5 倍延伸紡糸、230°C、2 分熱処理物
DEU 処理浴組成：DEU 水溶液 50c.c. (純分50%)、N/10 硫酸 20c.c.、水 30c.c.
処理方法：試料を上記 DEU 処理浴に室温で約10分間浸漬、圧搾、風乾、70°C 1 時間乾燥後、所定条件でベーキングを行った後、温水で洗滌、風乾した。

試料番号	ベーキング 条 件	熱 水 煮 沸 ^{b)} による収縮率 (%)	繊 度 ^{b)} (den)	強 力 (g)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	伸長率 5 % ^{c)} における 弾 性 度 (%)
原 試 料	—	溶 解	3.42	—	—	—	—
ホルマール ^{a)} 化 繊 維	—	4.8	3.56	12.8	3.59	26.6	50
DEU 処理 No. 16	157°C、3 分	5.0	3.86	8.2	2.12	20.3	90
No. 17	187°C、1.5分	5.9	—	—	—	—	—
No. 18	187°C、3 分	6.2	—	—	—	—	—
No. 16 の 1 時 間煮沸風乾物	—	0.0	—	5.2	1.34	29.6	86

(表註) a) ホルムアルデヒド 60g/l、硫酸 250g/l、芒硝 300g/l なる浴にて70°C、40分処理したもの。

b) 微荷重下で1時間煮沸、風乾した場合の収縮率。

c) 伸長率を種々変えて弾性度を測定したが、ここでは伸長率 5 %における弾性度のみを記載する。その他の伸長率については第 1 図に示す。

d) 繊度は1時間煮沸によって変わらないものと仮定して強度を計算した。

ーキング条件を種々変えて DEU 処理を行い、まず処理物の煮沸収縮率を測定し、そのうち耐煮沸性の比較的良好なものについて機械的性質を検討した。結果はいずれも第1表、第2表および第1図、第2図に示した。

a. 耐熱水性

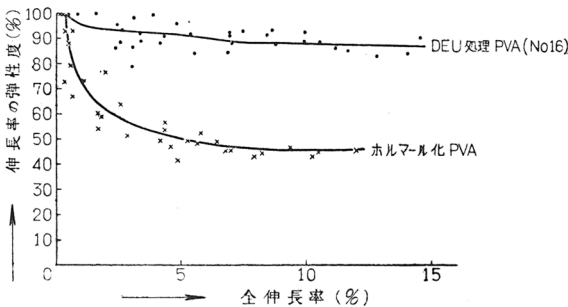
第1表、第2表に示したものはいずれも熱処理 PVA 繊維に DEU 処理

第2表 ジメチロールエチレン尿素処理 PVA 繊維の諸性質 (2)

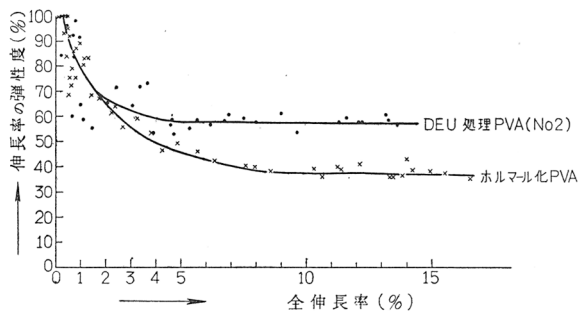
原 試 料：重合度 1435，残存酞酸基 0.17 モル% の PVA 繊維，4.8 倍延伸紡糸，230°C 2 分熱処理物
DEU 処理浴組成：DEU 水溶液 50c.c. (純分50%)，N/10 硫酸 20c.c. 水 50°C
処理方法：試料を 50°C の温水に約 10 分間浸漬して膨潤処理を行った後，上記 DEU 処理液に 30°C，5 分浸漬，圧搾，風乾，70°C，1 時間乾燥後所定条件でベーキングを行った後，温水で洗滌，風乾した。

試料番号	ベーキング条件	b) 熱水煮沸による収縮率 (%)	繊維度 (den)	強 力 (g)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	結節強力 (g)	結節強度 (g/d)	結節伸度 (%)	伸長率の 5% における弾性度 (%)
原 試 料	—	溶 解	2.37	11.9	5.03	24.4	—	—	—	—
ホルマール化繊維 ^{a)}	—	1.9	2.42	12.5	5.17	26.8	5.56	2.31	17.4	45
DEU 処理 No. 1	150°C, 5分	11.3	2.83	10.4	3.66	19.0	—	—	—	—
No. 2	160°C, 5分	2.8	2.94	10.5	3.57	18.8	2.82	0.96	12.8	58
No. 3	170°C, 5分	3.4	3.06	11.0	3.58	18.7	—	—	—	—
No. 4	180°C, 5分	1.7	3.37	10.8	3.19	18.5	—	—	—	—

(表註) a), b), c) 第1表の脚註に同じ。



第1図 DEU 処理 およびホルマール化 PVA 繊維の伸長弾性度(1)
試料：第1表に記載



第2図 DEU 処理およびホルマル化 PVA 繊維の伸長弾性度 (2)
試料：第2表に記載

を行ったものであるが、第2表の No.4 または No. 2 に見られるように DEU 処理繊維の対熱水性はある場合にはホルマル化 PVA 繊維に劣らないが、一般にはホルマル化処理物よりやや悪い程度であった。

また熱水煮沸後の強伸度は第1表最下段に示したように相当低下するが膠着もせず、ほぼ満足な結果を示している。

耐熱水性のよいものを得るには残存酢酸基量の少く、熱処理を十分行った PVA 繊維を温水で膨潤処理を行った後、DEU 処理を行い、高温でベーキングを行わなければならない。残存酢酸基量の相当大きい PVA 繊維を用いたり、または DEU 処理前の温水処理を省略すると再現性よく耐煮沸性繊維を得ることができないことは注意しなければならない。

b. 繊 度

繊度はいずれも DEU 処理によって増大しており、ホルマル化処理物よりも大きく、ベーキング条件が高温になるほど増加が大きい。

c. 強力、強度

第1表では DEU 処理物はホルマル化繊維よりかなり低い強力を示しているが、第2表の結果では DEU 処理によって強力は低下するが、その低下はわずかである。ただし強度は繊度が DEU 処理によって大きくなっているから強力の低下が少い場合もかなり小さい。しかし絶対値として 3.6~3.7 g/d 位の値を保つことが第2表よりわかる。

d. 伸 度

DEU 処理物は原試料 PVA および、そのホルマル化物よりもかなり小さいことが見られる。

e. 結節強伸度

第 2 表の No. 2 の 1 例より測定していないが結節強度は大きく低下する。ただし結節伸度の低下は比較的小さい。

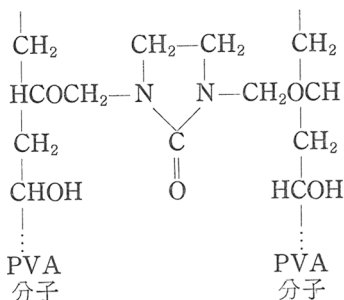
f. 伸長率の弾性度

種々の伸長率における除重直後の伸長率の弾性度を第 1 図および第 2 図に示した。DEU 処理物はホルマル化処理物よりもいずれも良い弾性度を示すが、第 1 図と第 2 図とでは同じく DEU 処理物といっても弾性度が相当異なることがみられる。すなわち弾性度は原料 PVA 繊維の種類あるいは DEU 処理方法によって大きく異なるが、一般にホルマル化処理物にくらべるとかなり良いようであり、これは DEU 処理の大きな特長である。

4. 考 察

PVA 繊維を適当条件で DEU 処理すれば不溶性になるのみならず、煮沸 1 時間によっても数%の収縮しか示さないような耐水性をもつ繊維が得られ、またこの DEU 処理 PVA 繊維は弾性度は良いが、強力のに結節強度が悪い。これらより考えて、DEU は PVA と反応して PVA 分子間に架橋を形成するものと考えられる。

DEU による PVA の架橋は緒言の項に述べたセルロースに対する架橋と同じように化学構造式で示せば、



なる構造をもつと考えてよいであろう。

PVA 繊維の DEU 処理は結節強度が著しく小さい欠点はあるが、耐水性という点では十分にホルマール化の代りをすることができ、強度の低下繊維も比較的少く、弾性度の良い特長がある。ただし、この DEU 処理 PVA 繊維の耐水性あるいは機械的性質は DEU 処理条件だけでなく原料 PVA、紡糸条件、熱処理条件等によって微妙に変わってくるから、実際に工業的に応用する場合は、これら条件を正確に管理しなければならぬ不便があるであろう。

文 献

- 1) E. V. Lawrence, R. H. Phillips; Amer. Dyest. Rep., **45**, 548 (1956)
- 2) Williams; Amer. Dyest. Rep., **45**, 472 (1956)
- 3) H. G. Welter, J. K. Buxbaum, L. Q. Green; Text. Res. J., **27**, 146 (1957)

高分子皮膜の緊張複屈折

繊維化学教室 内 海 暢 生

I. 緒 言

鎖状高分子化合物を成型あるいは紡糸する場合、糸状分子または分子鎖の一部分 (Segment) あるいは結晶領域 (これらを総称して配向単位と呼ぶこととする) が、加えられた外力に応じてある方向に配列しようとする。この配列が外力、温度その他の条件によってどのように起るかを調べることは、成型物の光学的異方性を知るばかりでなく、これらの配向単位の配列性とその材料の力学的諸性質との関連性から、その材料の変形機構を考察し、ひいては微細構造を推定するという極めて重要な諸問題の解決に甚だ有益な資料を提供するものである。今その配列性の測定にあたって、最も簡単に、しかも、かなりの精度をもって行われるのが偏光光線による複屈折の測定である。もちろんX線的な方法、あるいは赤外二色性による方法などもそれぞれに特徴をもち、重要ではあるが材料全体の平均としての配列性を知り、かつ時間的な刻々の変動を追跡するためには可視光線による複屈折測定にまさるものはない。

さてこのような高分子物質とくに熱可塑性を有する物質に変形を与えたときに誘発される複屈折は普通には配向複屈折と考えられているが、そのほかに緊張複屈折またはわずかながらも形態複屈折を無視することはできない。しかし、もっと大きく影響するものとして、配向複屈折の基礎となる配向単位が本来もっている光学的異方性すなわち固有複屈折が、温度により変動する場合を考慮しなければならない。とくに高分子物質の挙動は温度に対して敏感であるから、種々の温度での高分子物質の外力に対する挙動を複屈折の立場から説明しようとするには、複屈折そのものの温度依存性をあらかじめ明確にしておかねばならない。しかし、これに関する基

礎的研究はほとんどなく、わずかに Kolsky らの Polystyrene¹³ および Polymethylmethacrylate²⁰ に関する実験、Tobolsky らの Lactoprene に関するもの³⁰ などがあるにすぎない。

筆者は各種高分子皮膜とくに三酢酸纖維素皮膜について、その伸長複屈折を応力および伸長率と関連して測定するとともに、その温度依存性をも測定した結果、これまでマイナスの複屈折を与えるといわれていた三酢酸纖維素が、常温付近では確かにマイナスであるが高温では明らかにプラスの値を示すことを認めたので、以下これについて報告する。

II. 装 置

用いた装置の概要については、前々年度の本講演集で近土、寺崎、山田が高分子物質の光粘弾性に関する報告⁴¹のさいに詳しく述べている。その要点だけを簡単に述べると、等速で伸長中の試料皮膜の応力と複屈折の変化を同時に測定するため、応力は上部クランプに片持ち梁を経て取り付けたストレーンゲージにより電気的变化に換え、また複屈折は水銀灯よりの単色偏光光線が試料と Berek Compensater を通過して発現する位相差に比例した光度の変化を、光電子増倍管により電気的变化に換え、それぞれの電流値の変化をメーターで読むか、または電磁オシログラフに記録して測定する。この場合、伸長速度を極めて遅くすることにより、応力および複屈折の緩和過程をほとんど無視することができた。したがって本実験では、同一の試料の刻々の伸長率に対する応力ならびに複屈折（位相差）をそれぞれ静的な値として求めたものである。なお試料の伸長中の厚さは、試料の長さ（カセットメーターで側面より実測）との値より、伸長中の全体積を一定と仮定して求めた。

また試料温度は、試料および上下クランプ全体を包む空気恒温槽内の温度を、攪拌プロペラにより均等に常温より 200°C まで上げ、この中の空気温度をもって試料温度とした。恒温中の温度変化は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以下である。

III. 実験用試料の調製

- (1) 市販のフィルムベース用三酢酸纖維素皮膜（以下 Triacetate と略

称する)を Soxhlet の抽出器で水, Alcohol-Benzene および Ether の三液でそれぞれ二日間ずつ抽出し, 可塑剤を完全に除去した。この皮膜の酢化度は 59.9 %で, これは完全な三酢化物ではないがアセトン可溶性第二次酢化物よりは高度のものである。

(2) 比較のため同社製三酢酸繊維素フレークを Methylenechloride と Methanol の 9:1 混合溶液に溶解し, この溶液を水平なガラス板上に流下して CaCl_2 のデシケーター中で溶媒を蒸発, 乾燥させて皮膜とした。この皮膜の酢化度は 60.7 %であった。

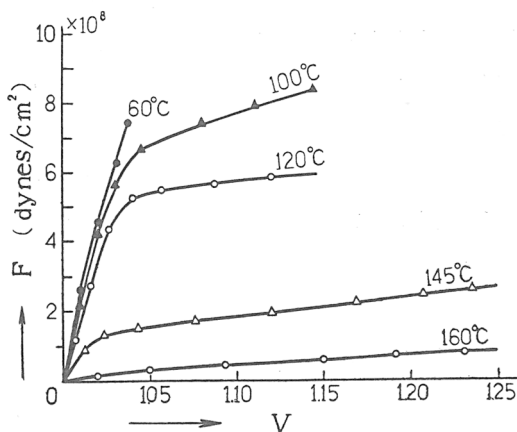
一般に三酢酸繊維素の固有複屈折は Herzog⁵⁹ や Müller⁶⁰ によると -0.005 と与えられている。ここで用いる Triacetate はいずれも完全な三酢化物ではないが, 後述のように, 配向すればマイナスの複屈折値を発現することは確実である。

以上二種類の皮膜につき, 前記の装置により各種温度における複屈折の伸長率依存性ならびに伸長複屈折の温度依存性を実験した。また高温伸長試料と比較のため, ジオキサンと水の等量混合液中に 1 昼夜浸漬して膨潤させた皮膜を常温で伸長後乾燥した伸長試料についても, 複屈折の温度依存性を調べた。

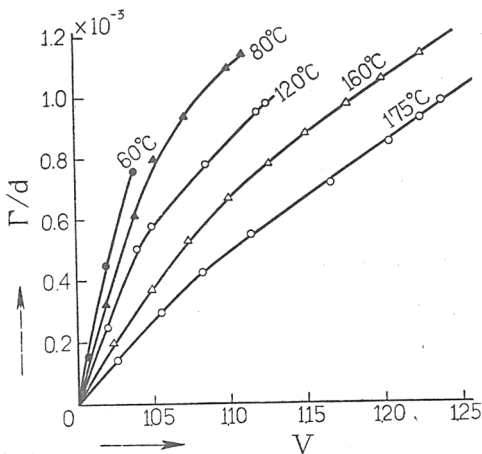
IV. 実験結果ならびに考察

A. 複屈折の伸長率依存性と光弾性係数 (第 1, 2, 3 図)

等速伸長による Triacetate の応力ならびに複屈折度の変化は, 種々の温度において第 1 および 2 図のとおりである。図によると低温ほど同じ伸長率でも応力が大きく, また複屈折度も大きく発現する。ただし, 常にプラスの値である。このように延伸によって誘発されたプラスの複屈折は丁度プラスの固有複屈折をもつ第二次酢酸繊維素⁴⁹ や Polyvinylchloride⁷⁰ などと同様に, あたかも配向複屈折であるかのような印象をうける。しかし前述のように Triacetate における固有複屈折は一般にマイナスとされており, また事実, この Triacetate 皮膜をバーナー上で加熱しつつ引伸し, 常温で偏光で観察すると明らかにマイナスの複屈折が認められる。あ



第1図 種々の温度における Triacetate の応力～伸長度曲線

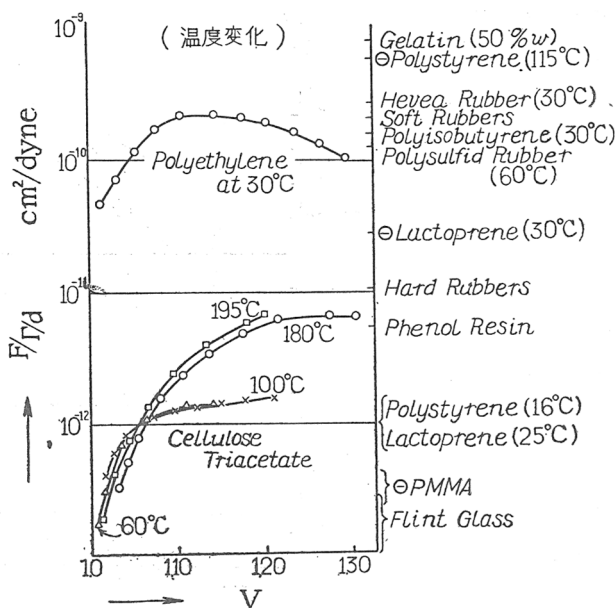


第2図 種々の温度における Triacetate の複屈折～伸長度曲線

るいはジオキサンと水の1:1混合溶液で膨潤させて延伸したものは、乾燥後明らかにマイナスの複屈折を示す。このような事実より考えると、第2図にみられたプラスの複屈折は緊張複屈折か？という疑問を生ずる。

そこで、この Triacetate の各温度における複屈折/応力の比すなわち光弾性係数をそれぞれの伸長率についてプロットすると第3図の結果を得る。ここに光弾性係数とは元来、一定の外力に対する構成分子内の原子配置の歪曲度を示すもので、その値は $10^{-12}\text{cm}^2/\text{dyne}$ (=10brewster) 以下のオーダーであるが、それ以上のオーダーをもつときは、その複屈折がもはや

原子配置の歪曲すなわちエネルギー弾性的な変形に由来するもの（すなわち緊張複屈折）でないことを意味するものである。たとえば第3図の右側に示したように明らかに緊張複屈折を発現するとされているガラス類では 10^{-12} のオーダーにある。一方ゴムのような網状構造と考えられる物質で



第3図 種々の温度における Triacetate の光弾性係数～伸長度曲線

は伸長により配向複屈折が発現するといわれているが、光弾性係数も 10^{-12} 以上のオーダーとなる。Triacetate について見ると低温では 10^{-12} 以下であって、これより伸長複屈折は緊張複屈折の成分を主として有することがわかる。しかし 100°C 以上の高温の場合には Hard Rubber の領域にあり、したがって配向複屈折の成分が主として発現したと見なければならぬ。しかし配向複屈折がプラスの値をとるためには、その配向単位の固有複屈折がプラスでなければならぬ。結局本来ならばマイナスの固有複屈折の値が、高温状態では一時的にプラスに転換していると考えねばならぬ。以下に Triacetate の伸長複屈折の温度依存性の詳細な実験結果を示し、この予想が確かめられたことについて述べる。

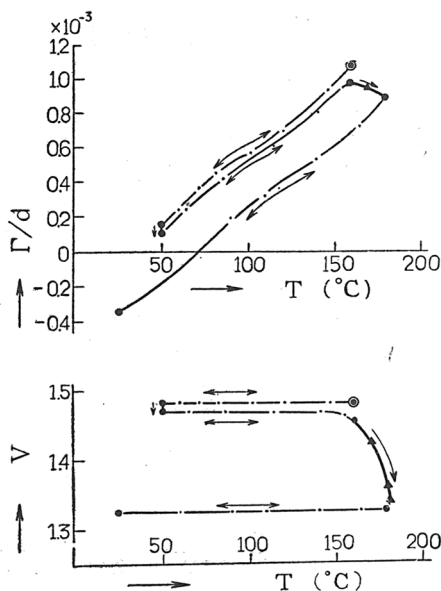
B. 伸長複屈折の温度依存性 (第4, 5, 6 図)

第4, 5および6図はそれぞれ 160°C , 145°C , 120°C の各温度で Triacetate 皮膜に伸長変形を与えたのち、緊張のまま、または緊張を解除した状態で

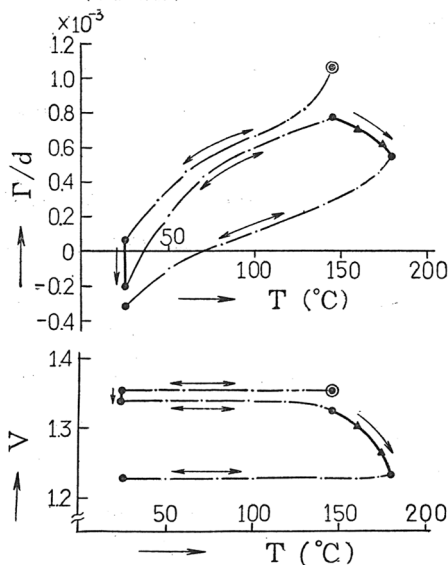
温度を降下または上昇した場合の複屈折度の変化を示す。また緊張解除での場合には、その長さの変化をも同時に図示したものである。これらの実験から認められる事実は次のようである。

(イ) 緊張状態でも無緊張状態でも、複屈折は温度の降下とともに急激に減少し、常温付近ではマイナスの値をとるに至る。また緊張を解除した瞬間には、つねに多少とも複屈折度の低下を示す。

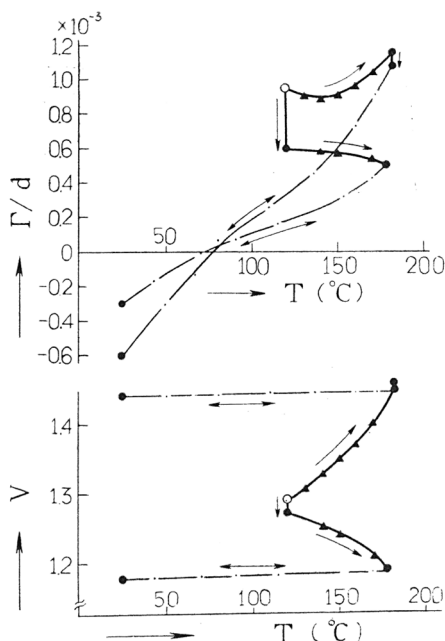
(ロ) 常温より伸長賦与温度（その試料が経験した最高温度）まで昇温するときは、複屈折度は降温時のカーブをほぼたどって逆に上昇する。すなわち経験温度以下での複屈折の温度依存性は可逆的である。また伸長率は経験温度以下では温度の昇降にかかわらずほとんど変化が認められない。



第4図 160°Cで延伸した Triacetate の複屈折・伸長度～温度曲線 160°C (延伸)→50°C (緊張解除)→180°→250C→180°C



第5図 同上 (145°C よりの場合)



第6図 120°Cで延伸した Triacetate の複屈折・伸長度～温度曲線 120°C(延伸)→(緊張解除)→180°C→25°C→180°C 180°C (緊張解除)→25°C→180°C

(A) 経験温度以上に昇温する場合には、無緊張状態ならば複屈折は徐々に低下し、同時に試料長は急速に収縮するが、緊張状態では試料長の急速な伸長とともに複屈折もまた急速に増大する (第6図)。いずれの状態でも複屈折変化は温度に対して不可逆的である。

(B) 可逆的な複屈折変化カーブが複屈折ゼロの線を切るときの温度は、経験温度が高いほど高くなる。

以上の諸実験事実に対

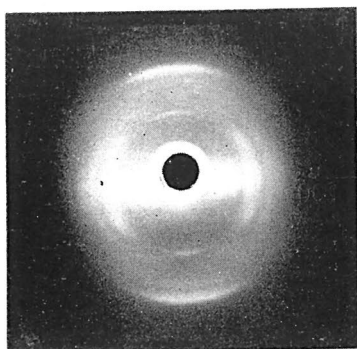
して次のような考察を行なうことができる。

(I) 試料長には変化がないにもかかわらず複屈折は高温でプラス、常温ではマイナスの値をとり、しかもその間を可逆的に変動するという事実から、そのメカニズムとして次の二つの仮定をおいて見よう。

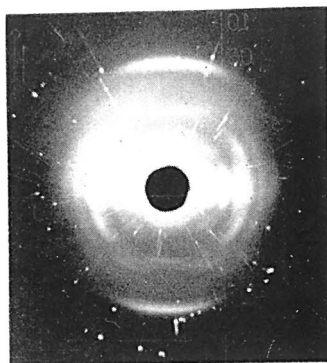
(i) Triacetate の分子鎖の主軸の向き (延伸によって統計的に延伸方向にある) は温度によっては変化しないこと。

(ii) 温度によって変化するものは、主軸から側方へ張り出しているアセチル基の向きであって、この基が昇温とともに熱的攪乱を次第に激しく受けて、その平衡位置からのずれを次第に大きくする。

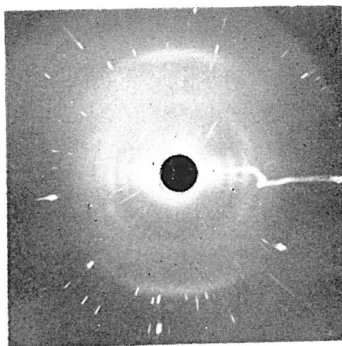
(i) の仮定はまた、このような高温延伸の Triacetate 皮膜を種々の温度の下でX線写真を撮影することにより、確かめることができる。すな



at 25°C ($r/d = -0.6 \times 10^{-3}$)



at 100°C ($r/d \approx 0$)



at 170°C ($r/d = 1.0 \times 10^{-3}$)

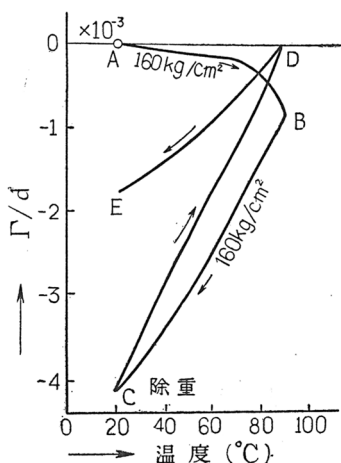
第7図 試料：170°C で50%延伸した Triacetate Film
X線撮影データ：Cu-K α 線 15mA, C. L. 40 mm
高温撮影の際は試料保温のため Al の箔で囲む

わち第7図は 170°C で約50%延伸した皮膜を、25°C, 100°C および 170°C の各温度で撮影したX線回折写真である。(延伸方向はどの写真でも上下方向である)。低温での回折写真でもまた高温での写真でも、ともに主要な Triacetate の干渉弧の位置は変りない。このことより結晶領域の向き、すなわち分子鎖の主軸の向きは常に延伸方向にあることが明らかである。それにも拘わらず複屈折が正負に大きく転換するということは、当然分子が本来もっている固有複屈折の値が正負に変動することを考慮しなければ

ならない。

(ii) の仮定に対する確証としては赤外二色性の観察からアセチル基の向きの温度依存性を調べることが最も好ましいと思われる。しかし、その詳細な報告は次回にゆずることとして、ここでは同様な観察による Kolsky の実験事実²⁾を示すことにする。

Kolsky は Polymethylmethacrylate の皮膜を延伸し、そのとき発現する伸長複屈折が温度の昇降とともに変動する様子を観察した。この物質は、その分子構造が炭素のジグザグ鎖を主軸として側方に Carbomethoxyl 基が張り出しているため、その固有複屈折は本来マイナスの値をもつものとされている。したがって、この皮膜を延伸すればその配向複屈折は当然マイナスを与えるはずである。しかるに第 8 図に示すように常温で 160 kg/cm^2 の荷重ではほとんど複屈折は発現しない (A 点) が、そのまま 90°C まで昇温するとやや配向複屈折があらわれて B 点となる。ここで再び常温まで冷却すると複屈折度は急激にマイナスとなる (C 点)。これは B 点で生じた分子鎖の配列はそのままである



第 8 図 Polymethylmethacrylate の
複屈折～温度曲線

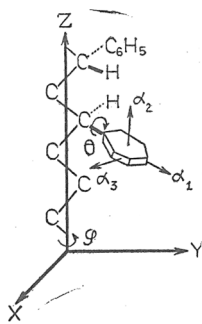
が、固有複屈折値が本来のマイナス値に近づくこととするためである。ここで荷重をとっても常温では分子の熱運動が小さいので配向が乱れることなく、また緊張複屈折はすでに A—B 間で解除されているので複屈折値は変化しない。次に C 点より無荷重のまま再び 90°C まで昇温すると分子の配列は多少乱れるが、それよりもマイナスの固有複屈折値が次第にプラスの方へ変化するため複屈折値は増大し D 点となる。しかし、これを今一度冷却すると、その固有複屈折値が再び本来のマイナス値へ近づくため、D

点でなお残留していた配列度に応じたマイナスの配向複屈折値を示すにいたる (E 点)。こののちは、もはや温度の昇降によって配列度には変化なく、ただ固有複屈折値のみが変動するので、複屈折値は DE カーブの上を可逆的に変化するだけとなる。

ここで Polymethylmethacrylate の固有複屈折値が温度によって変動する理由として、Kolsky らは分極性の大きい Carbomethoxyl 基が、その single bond のまわりに温度に応じた回転振動を行なうため、主鎖に対して平均的な位置からのいずれが大きくなり、側方への大きな分極性がその全効果を発揮できなくなるためであると説明している。

このような主鎖に対する側基の回転振動による分極率の変化の模様は、たとえば Polystyrene の側基であるベンゼン環が、回転振動のためどの

第 9 図 ならびに表



Polystyrene の side group の温度による変動

Model (Polystyrene)		$(\alpha_z - \alpha_x)$	$(n_z - n_x)$
Free rotation		-2.54×10^{-24}	-0.141
Fixed phenyl group	$\theta = 0$	-7.17×10^{-24}	-0.399
	$\theta = \pi/2$	$+2.10 \times 10^{-24}$	+0.118
Restricted rotation	$\theta_v = 0^\circ$	-7.17×10^{-24}	-0.399
	$\theta_v = 15^\circ$	-6.96×10^{-24}	-0.388
	$\theta_v = 30^\circ$	-6.37×10^{-24}	-0.355
	$\theta_v = 45^\circ$	-5.49×10^{-24}	-0.306
	$\theta_v = 60^\circ$	-4.46×10^{-24}	-0.248
	$\theta_v = 75^\circ$	-3.43×10^{-24}	-0.191
	$\theta_v = 90^\circ$	-2.54×10^{-24}	-0.141
Müller Kuhn and Grün observed		-0.30×10^{-24}	..
		-18.0×10^{-24}	..
		-5.0×10^{-24}	..

程度分極率を変動するかという問題に対して、Gurnee⁸⁾ が理論的に計算した結果が報告されている。第 9 図ならびに表は、その計算結果である。ベンゼン環に付随する三方向の分極率 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ を用い、表のような種々の角度範囲内にベンゼン環が回転振動する場合の Polystyrene 分子の

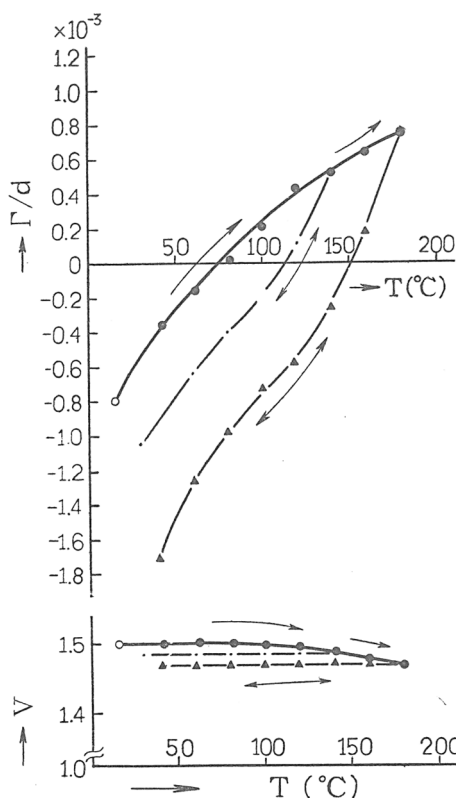
分極率を計算すると、結局、固有複屈折の値が本来のマイナス値よりプラス値まで種々変動し得ることが理解される。

Triacetate の場合もまた温度の昇降によって側基のアセチル基の熱運動が盛になり、結局上のような固有複屈折値に変動が起る可能性が十分考えられる。

(2) 実験事実の(ⅴ)に述べたような伸長複屈折の不可逆的温度依存性についての考察として、まず考えられるのは Triacetate 分子の主軸の配列度の変化である。すなわち無緊張状態での昇温では、配列は乱れ、一方緊張状態での昇温では配列が向上することが考えられるため、それに応じて配向複屈折は減少または増加するのは当然である。しかし無緊張状態でも経験温度以内での昇温では複屈折が減少しないことを考えると今一つの理由も考えられる。それは結晶化度の影響である。すなわち Triacetate のような結晶性高分子物では温度上昇とともに結晶化度が進行し、一度形成された結晶領域は経験温度以下では変化しない。しかし経験温度以上に昇温するときはさらに結晶化度は進行する。今もし結晶領域そのものの固有複屈折が、非結晶領域内の個々の分子鎖の固有複屈折よりも(ⅰ)に述べたような温度依存性を受けることが少ないと仮定すれば、高温状態での結晶領域と非結晶領域の両者の固有複屈折値は前者が後者より本来の値すなわちマイナス側に大きいはずである。したがって経験温度以上に昇温するとき結晶領域量が増し、非結晶領域量が減るものとすれば系全体の平均固有複屈折はやや低下するはずである。この低下の効果が昇温による固有複屈折値の上昇効果 ((ⅱ)の考え) を上まわるときは実験結果として伸長複屈折は低下することとなる。

今、経験温度の極めて低い試料として、膨潤状態で50%延伸して異方性とした Triacetate 皮膜を風乾し、無緊張状態で伸長複屈折の温度依存性を調べると第10図の結果を得る。すなわち常温ですでにマイナスの複屈折を有するこの試料は、昇温とともに固有複屈折の増加のために複屈折は当然上昇する。140°Cで降温すると複屈折は低下する。したがって常温に

おけるマイナスの値は昇温前の値より低くなる。ここで再び昇温すると、



第10図 17°Cで膨潤延伸後、風乾した Triacetate の複屈折。伸長度～温度曲線 17°C→140°C→250°C→180°C→30°C→180°C

そのときの経験温度140°Cまでは全く可逆的に複屈折は増加し、140°Cをこえるとはじめの曲線の延長線上を上昇することとなる。さらに 180°Cから降温すると 140°Cからの降温曲線とほぼ平行な新しい曲線を書いて複屈折は減少する。この曲線もまた可逆的変動曲線である。

このように経験温度が高いほど常温での複屈折値が低いのは、経験温度が高いほど結晶領域量（その固有複屈折値はよりマイナス側にある）が増し、かつ、はじめの延伸方向に自動的配向が起っ

て配列度が高まるためと考えることができる。したがって、この図の不可逆曲線は、結晶領域量が昇温とともに増加するための複屈折減少の効果が、昇温による固有複屈折増大という効果に加算された総合結果の曲線である。

なお先の第6図では不可逆曲線が昇温とともにむしろ減少する形になっているのは、試料長の変化曲線からもわかるように、昇温とともに試料の収縮、すなわち配列の乱れが激しくなるからである。この収縮の理由は、第6図の場合は高温で延伸した試料であるためにエントロピー弾性が大き

いからである。それに対し第10図の場合は膨潤延伸試料のためにエントロピー弾性が小さい。したがって確かにこのような試料では、常温で50%の伸長率が 180°C まで昇温しても47%と僅か3%の収縮しか示さなかった。

このように考えると第4, 5, 6 および10図らにみられる可逆的曲線が複屈折ゼロの線を切る点がそれぞれ異なる（実験事実のV）ということは、経験温度がそれぞれ異なるに応じて結晶化度に差が生じたことを示しているといえる。

V. 総 括

以上、本実験で得られた Triacetate 皮膜の伸長複屈折の温度依存性についての実験結果より、要約すると結局次のことが推定される。

1. Triacetate の固有複屈折は温度によって変動し得るものである。
2. しかし結晶領域内の分子鎖の固有複屈折値は、非結晶領域内の分子鎖の固有複屈折値ほどには温度によって変動し得ない。
3. したがって常温における配向複屈折値は伸長率が高いほど、また結晶化度が高いほど、マイナスの側に大きな値となる。すなわち真の固有複屈折の値に近づく。

このように鎖状高分子よりなる結晶性高分子物質の伸長複屈折は緊張複屈折のほか配向複屈折の成分を含み、かつ、この配向複屈折の基準になる配向単位がもっている固有複屈折は温度、結晶性などの影響で種々に変動し得るものであるから、このような物質の複屈折の観測には十分な注意を必要とする。なお本報告では触れなかったが、温度による平均屈折率の変動も僅かながら存在する。これは形態複屈折効果として介入すると考えられる性質のもので、測定材料が非膨潤の状態であるからといって、形態複屈折の成分を無視することは厳密にはできない。これについては別の機会に報告する。

なお試料内に僅かながら水分があると、確かに常温より 80°C 附近までの間では複屈折度に多少の影響も認められたが、固有複屈折の温度依存性という点には決定的な影響はなかったことを付言しておく。

本研究を行なうに当り、堀尾正雄教授より終始有益な御助言をいただき、また実験実施についてはとりわけ近土隆博士より種々御指導を仰いだことを深謝する。また鐘淵紡績株式会社からは多大の御便宜を受けたことを付記して感謝の意を表する。

引用文献

- 1) Kolsky, H.; *Nature*, **166**, 235 (1950)
- 2) Kolsky, H. and A. C. Shearman; *Proc. Phys. Soc.*, **55**, 383 (1943)
- 3) Stein, R. S., S. Krimm and A. V. Tobolsky; *Text. Res. J.*, **19**, 8 (1949)
- 4) 近土, 寺崎, 山田; 日化繊研講演集, **13**, 29 (1956)
- 5) Herzog, A.; *Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden*, Dresden (1931)
- 6) Müller, F. H.; *Kolloid-Z.*, **95**, 138 (1941)
- 7) 近土, 寺崎, 山田, 小池; 日化第9年会講演要旨 (1956)
- 8) Gurnee, E. F.; *J. Applied Phys.*, **25**, 1232 (1954)

種々のアクリル系合成繊維の性質

化学研究所 辻 和 一 郎

平 林 清

温 品 恭 彦

1. 緒 言

アクリロニトリル系合成繊維としては Orlon, Dynel, Acrilan 等に次いで、最近米国においてジニトリル繊維をも含めて4種の繊維が新たに登場して注目を引いた。Creslan, Verel, Zefran, Darlan がこれである。アクリル系繊維は現在世界の多くの国において生産され、また計画されている(第1,2表)(Darlan は最近Darvan と改称された)。

第1表 主要国別合成繊維推定生産量(1956年)(日本化学繊維協会資料による)
(単位 100 万ポンド,*不詳)

国 名	ポリア ミド	ポリア クリル	ポリエ ステル	塩化ビニ リデン	ポリビニ ルアル コール	塩 化 ビニル	ポリエ チレン	その他 ^{a)}	計
米 国	253	85	29	18	—	2	5	*	393
日 本	33.8	0.1	—	5.2	23.6	0.8	—	—	63.5
英 国	29	*	17	*	—	*	*	*	48
フランス	25	1.5	2	*	—	4.2	—	—	32.7
西 独	24	4.2	1.6	*	—	*	—	*	31.5
東 独	10	0.5	*	—	—	1.5	—	—	12.4
イタリー	15.6	—	0.5	—	—	1.9	—	*	18.0
カナダ	10	*	3	2.5	—	—	—	—	15.5
オランダ	5	*	*	*	—	—	—	—	6.5
ス イ ス	5.4	—	—	—	—	—	—	—	5.4
ソ 連	25	*	—	—	—	—	—	—	25
そ の 他	8.5	—	—	0.3	—	—	—	—	8.8
計	444	90~95	52~56	25~30	23.6	10~14	5~6	*	661

a) ポリスチレン, ポリテトラフルオロエチレン, ポリウレタン,
ポリプロピレン等

第2表 海外のアクリロニトリル系合成繊維の生産現況(1956年度)

(F: フィラメント, S: ステープル,

国名	商 標 名	会 社 名	生 産 能 力	
			現 有	目 標
米 国	Orlon	Du Pont	タイプ 81(F) 6 タイプ 42 S. 70 "	— — 40
	Acrilan	Chemstrand	S. 30	45
	Dynel	Carbide & Carbon	S. 8	—
	Creslan (X-51, X-54)	Amer. Cyanamid	S. 0	27
	Verel (M-30)	Eastman Kodak	S. —	—
	Zefran (Q-1204)	Dow Chemical	S. 0	14
	Darlan (ジニトリル)	B. F. Goodrich Chem.	S. —	—
英 国	Courtelle	Courtaulds	S. —	—
	Acrilan	Chemstrand Ltd.	S. —	10
西 独	Dralon	Farbenfabriken Bayer	共重合 S. 8.8	22
	Pan	"	100% AN. F. 1.1	—
	Redon	Phrix	100% AN. S. 0.4	—
	Dolan	Sueddeutsche Zellwolle	共重合 S. 0.8	—
仏	Crylor	Soc. Crylor	F., S. 2.6	—
伊	Acrilan	Soc. Edison	—	—
和	Nymcrylon	Kunstzijde Nyma	S. 1.0	—
白	Acrybel	Fabelta	0.8	—
瑞	Tacryl	Stockholm Superfosfat	共重合 S. 0.3	—
東 独	Wolcrylon	Filmfabrik Agfa	100% AN. S. —	—
	Prelana	Friedrich Engels	S. —	—
チ ェ ッ コ	Nitrilon		—	
ハ ン ガ リ ー	Pannakril	Tiszamenti Chem. Comb.	—	
ソ 連	Nitrilon	(Kirow Text. Inst.)		
加	Orlon	Du Pont of Canada	F, S. 5	—

(日本化学繊維協会資料による)
単位100万ポンド)

生産開始	備 考
1950.7 1952	生産休止中
1952	1957 未完工予定
1950.7	1958 始め増設完了予定 能力20の新工場建設計画あり パイロットプラント、 1958末工場完工予定
1956	パイロットプラント、 能力75に増設案あり 1958始め完工予定
1956	パイロットプラント
1957末	パイロットプラント、1959.1 本工場完成予定 1959.1生産開始予定
1954.3	1957末11、1958末22に拡張予定
1954.5	Kassella 社より引継生産
1952	パイロット生産
1952.7	設備拡張予定
1953(試)	
	米Chemstrand社 ライセンス により2年以内に生産開始予定
—	旧称 “N 53”
1956	目標能力4
1955.12(試)	目標 1958 末 0.5、以後 0.7
1956.4	第1ユニット生産開始 1959 予定
	ソ連技術により生産計画中
	1958 予定
	1957.7 予定

種々のアクリル系合成繊維の性質について最近の文献の記載をあげると第3表の如くであるが、これらは同一試験者の下で同一条件下で試験されたものではないから必ずしも直接の比較にならず、また重要な性質で発表されていない点も多い。

著者らは最近数種の新しいアクリル系合成繊維のサンプルを入手したので、これらについて主要性質を試験し、またX線的、顕微鏡的試験を行ったので、それらの結果をまとめてここに報告する。上述の如く同一試験者の下で同一条件下で行われた結果として意義があることと思われる。

2. 繊維断面の顕微鏡的観察

第1図(a)は Orlon 42 および Dralon の断面である。繭形のオールスキン型で良く似ており、僅にコアが認められる。いずれも酸化チタンらしきものを含有している。

第1図(b)は Acrilan および Creslan である。いずれも円

第3表 最近のアクリロニトリル系合成繊維の主要性質の文献値

繊維名	化学構造	比重	強度 (g/d)		伸度 (%)	水分率 (RH65%) (%)
			乾	湿		
Orlon ¹⁾	共 重 合	1.14~1.17	2.2~2.6	1.8~2.1	20~28	1.5
Acrilan ¹⁾		1.17	2.5	2.2	36	1.2
Creslan ¹⁾		1.17	3.3	3.3	32	1.3
Zefran ¹⁾	nitrile alloy 共 重 合	1.19	3.5	3.1	33	2.5
Verel ¹⁾		1.37	2.5~2.8	2.4~2.7	33~35	3.5~4
Dynel ¹⁾	塩化ビニル共重合	1.30	2.5~3.3	2.5~3.3	42~30	0.3~0.4
Darlan ¹⁾	シアン化ビニリデン、酢酸ビニル等 メル共重合	1.18	1.75	1.5	30	2~3
カネカロン ²⁾	塩化ビニル共重合	(K)1.33 (N)1.22	3~4.5	2.9~4.3	25~40	0.3~0.4
エクスラン ^{2,3)}	共 重 合	1.17	2.90	2.83	47	1.6

1) W. A. B. Davidson, Textile World, 107 (Sep. 1957)

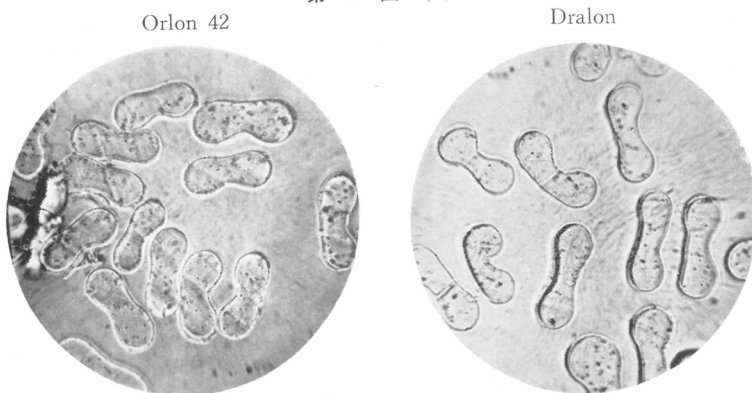
2) M. Imoto, J. Text. Machinery Soc. Japan, 3, No. 1, 1 (June 1957)

3) 大江, 化繊月報, 10, 65 (June 1957)

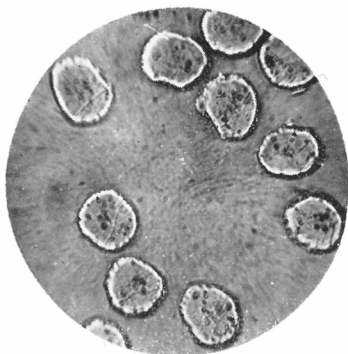
形で, Acrilan は表面に小凹凸が多い。Creslan はオールスキン型で太さはかなり不均一である。

第1図(c) は Acrybel および Zefran の断面を示す。Acrybel は短繭形

第 1 図 (a)

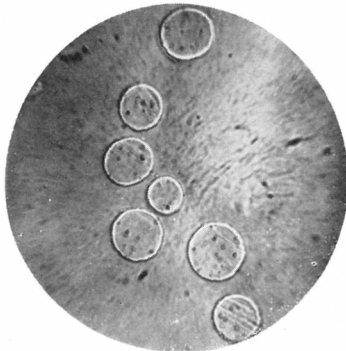


Acrilan



(b)

Creslan

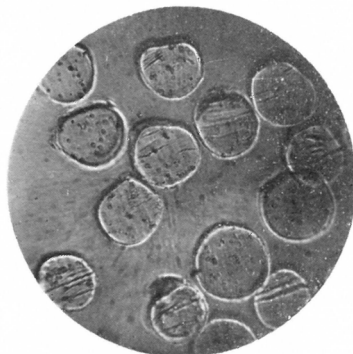


Acrybel



(c)

Zefran



Verel



(d)

Darlan



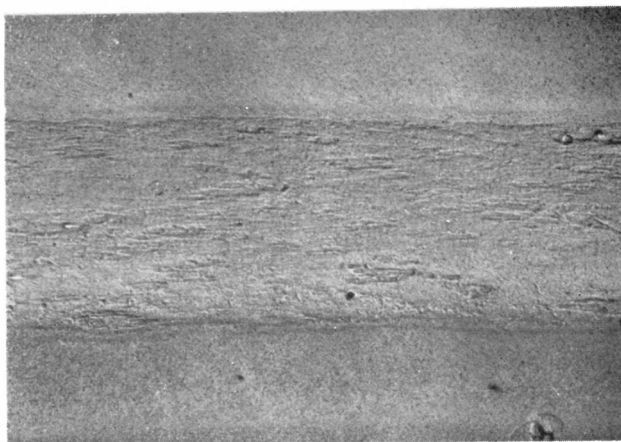
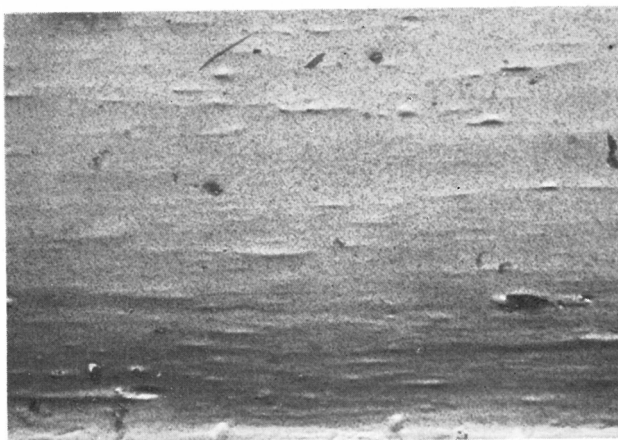
で、菊花状の凝固割目が著しい。酸化チタンらしきものはみられない。
Zefran は少し歪んだ円形で、やや固く脆いようである。

第1図(d) は Verel および Darlan である。Verel は短繭形で、粒状構造が著しい。Darlan も粒状構造が認められ、凝固性が悪いためか単繊維が膠着しているものがあることが認められた。酸化チタンらしきものは認められない。

3. 繊維表面の電子顕微鏡的観察

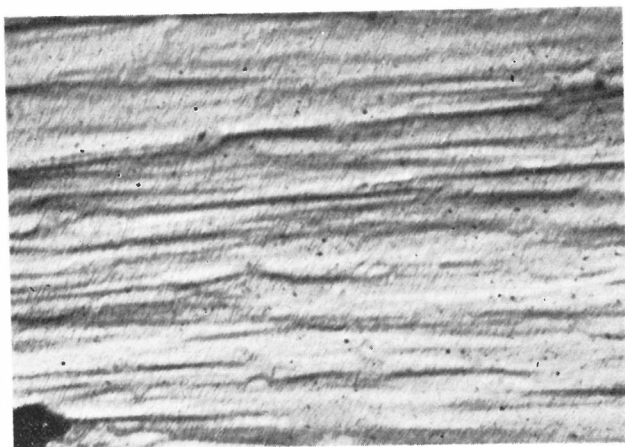
第 2 図 (a)

Orlon 42

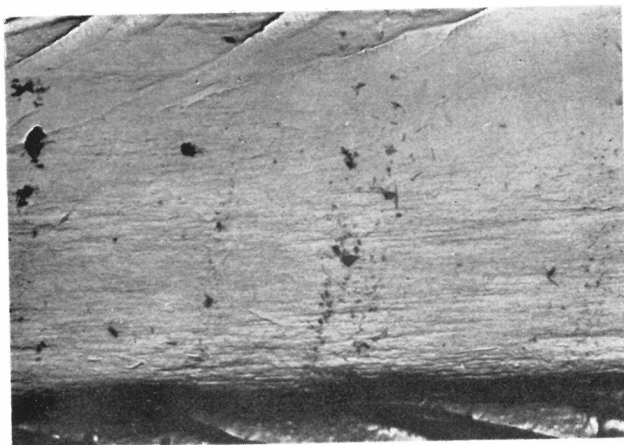


第 2 圖 (b)

Acrilan

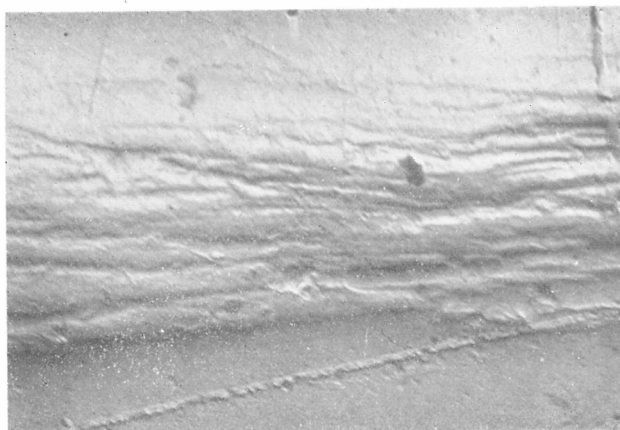


Creslan

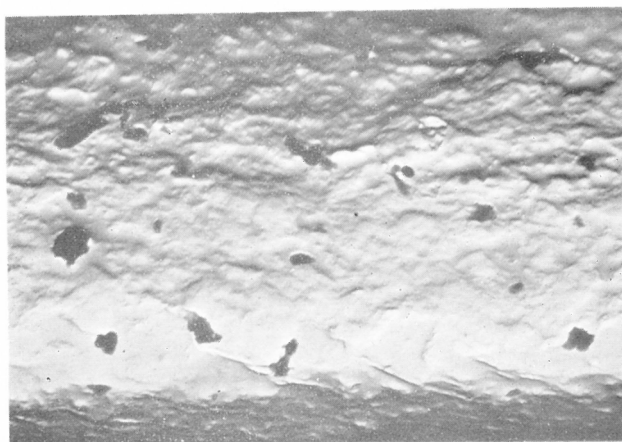


第 2 図 (c)

Acrybel

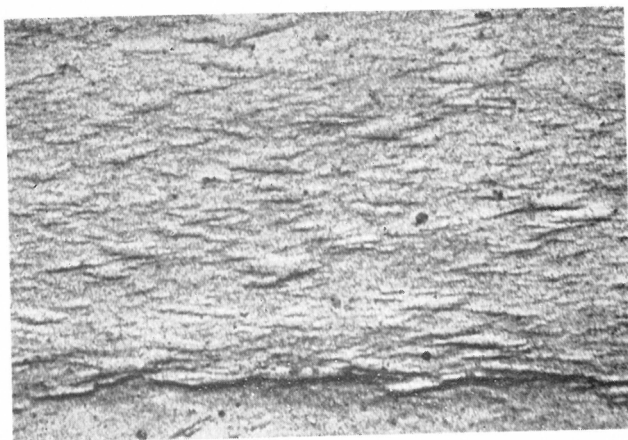


Zefran

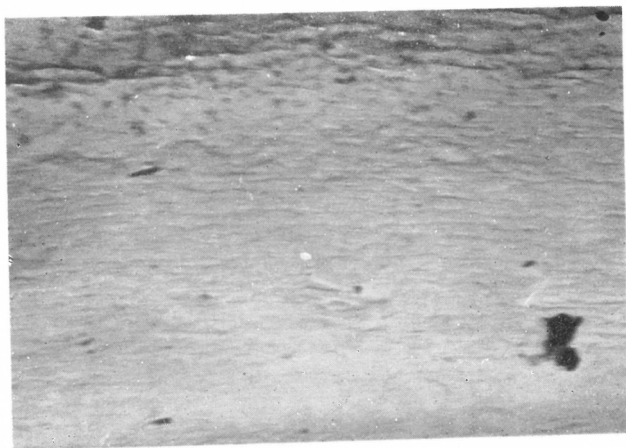


第 2 図 (d)

Darlan



Verel



第2図(a) は Orlon 42 および Dralon の表面である。Orlon 42 は果粒状が引伸されたような構造を示し、普通ビニロンに似ている。Dralon の表面は Orlon 42 より滑らかなようである。

第2図(b) は Acrilan および Creslan である。Acrilan は断面の表面の小凹凸(第1図(b)参照)が深い縦縞として現われている。Creslan の表面は滑らかで、ナイロンに似ている。

第2図(c) は Acrybel および Zefran を示す。Acrybel には大きな皺がみられ、Zefran の表面はかなり荒れている。

第2図(d) は Verel および Darlan で、ともに小皺が多い。

4. X線干渉図および結晶化度

桜田研究室岡田晃氏に依頼して撮影されたX線干渉写真の一部を第3図に示す。

第3図(a) は Orlon 42, Zefran, Creslan である。これらの3者および写真は省略したが Dralon, Acrybel, Acrilan は基本的に同一の結晶格子を有することが知られる(第4表参照)。ただ Creslan および Acrybel の干渉図は A_3 が弱く、 A_4 がやや強いのに対し、他の4者では A_3 が明瞭に認められ、 A_4 がきわめて弱い点が相違している。

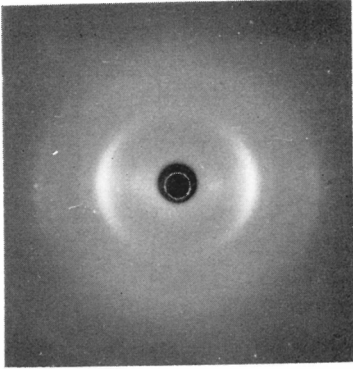
第4表 アクリロニトリル系合成繊維の面間隔(岡田)

干 渉 点	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
Orlon 42	9.42	5.14	4.06	3.40	3.00
Dralon	9.42	5.12	4.06	3.40	3.00
Acrybel	9.42	5.14	4.08	3.40	2.93
Zefran	9.42	5.14	4.08	3.40	3.00
Acrilan	9.4	5.10	4.08	3.44	2.96
Creslan	9.4	5.14	4.10	3.44	2.98
Dynel	9.77	5.04			2.96
Verel	10.0	5.32		3.44	
Darlan		5.93			3.1

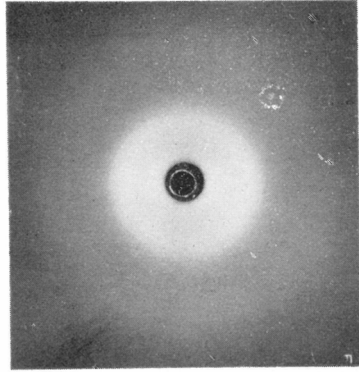
第3図(b) は Dynel, Verel, Darlan のX線干渉図であるが、これらの

第 3 図

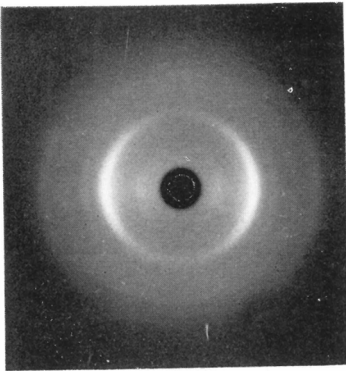
Orlon 42



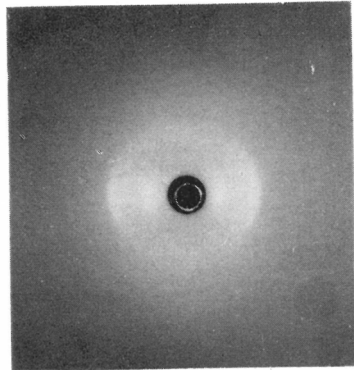
Darlan



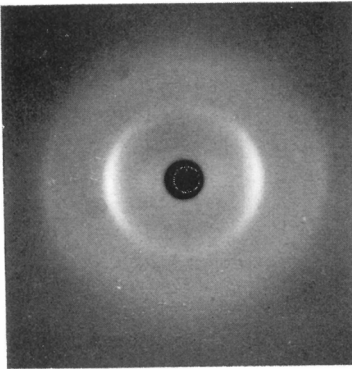
Zefran



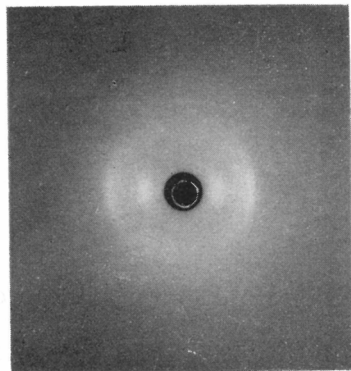
Verel



Creslan



Dynel



第5表 アクリロニトリル系合成繊維の結晶化度 (%)

Orlon 42	42
Acrilan	43
Creslan	40
Acrybel	44
Zefran	45
Dynel	38
Verel	32
Darlan	29

3者はいずれも基本的に結晶格子が上記の6者と異なることが知られる。Darlan は結晶性悪く、分子配列も悪い。Verel は他のものより $\text{CuK}\alpha$ の吸収が大きく、撮影に長時間を要した。

これらのX線干渉図から計算された各干渉の間隔は第4表の如くである。

またX線計数管法により求めた各繊維の結晶化度は第5表の如くであり、Dynel の結晶化度はやや低く、Verel, Darlan の結晶化度はさらに低いことが認められる。

5. 強 度 的 性 質

最近数年間に著者らが入手、試験した各種アクリル系繊維の強伸度、結節強度、ヤング率等の機械的性質を第6表に示す。それぞれの繊維について試料入手時期の順に試験結果が示されており、それぞれの最下段（繊維の数値を太字で示したもの）が最も最近に入手したもので、上記の顕微鏡、X線試験に供されたものである。

最近の試料について見れば、繊維は大多数が3デニール前後であり、強度は2~4g/d 程度の medium tenacity で、伸度は30~50%の大きな値であり、これらの繊維が志す使用方向を示している。Darlan の強度は特に低い。

ヤング率は Darlan を除いては大抵 400~500 kg/mm² の程度である。

結節強度は 2g/d 前後のものが多く、結節と普通の強度比は Orlon, Acrilan の初期のものを除いては70~80%のものが多い。

第4図はこれらの繊維の荷重-伸長率曲線の代表的な各1例を示すものである。

6. 弾 性

K. S. 式セニメーターを使用し、各繊維について除重直後および除重2分後の伸長率の弾性度を測定した。それらの結果を第5図(a)~(h)に示す。

第6表 諸種のアクリル系繊維の機械的性質 (辻)

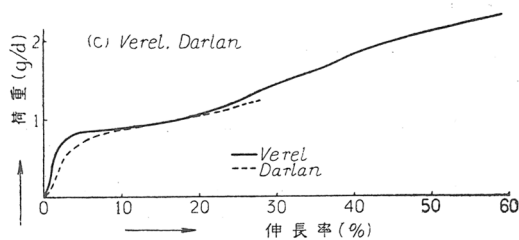
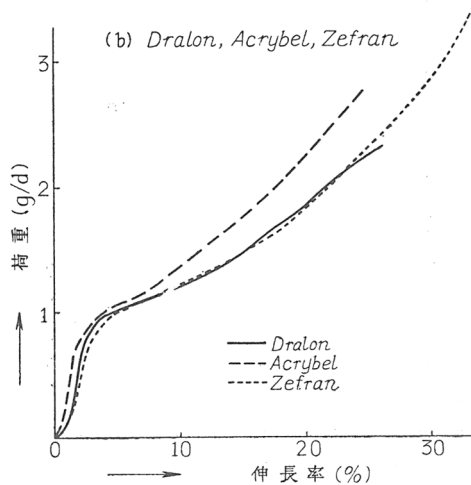
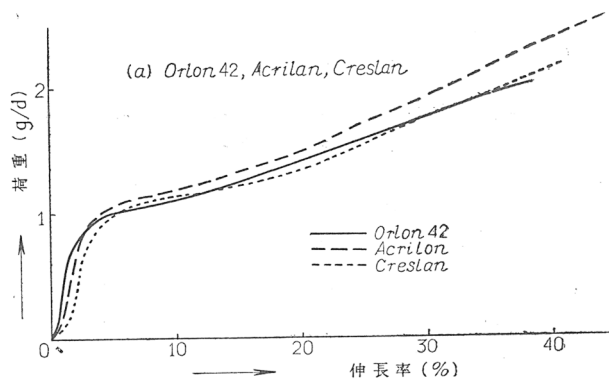
試料	織度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)	結節 強度 (g/d)	結/普 強度比 (%)	試験期日
Orlon	2.3~2.5 ^{a)}	4.5~6.4	19~22	560~1090	1.9~2.0	29~30	昭 27 頃
	2.9~3.1	2.3~2.9	31~34	400~440	2.2~2.3	78~96	"
	2.93	2.60	33.1	—	2.02	78	昭 31.6
	1.98	2.63	31.7	492	2.56	97	昭 32.6
	3.19 ^{b)}	2.51	46.2	501	2.37	94	昭 32.8
Dynel	3.03	3.73	42.1	—	3.49	94	昭 27 頃
	3.16	4.42	54.5	—	2.94	67	昭 32.9
Acrilan	2.52	4.05	14.4	—	0.79	20	昭 27 頃
	2.83	2.72	49.1	—	1.90	70	昭 32.3
	2.74	2.69	51.0	299	1.97	73	昭 32.6
	2.72	2.73	49.9	490	2.19	80	昭 32.8
Dralon	8.28	3.21	40.0	—	2.53	82	昭 30.3
	2.84	2.38	30.9	497	1.95	82	昭 32.6
	2.80	2.19	31.2	415	—	—	昭 32.8
Acrybel	1.81	3.10	27.5	468	—	—	"
Creslan	3.65	2.67	52.1	398	1.89	71	"
Verel	3.00	2.19	61.5	379	1.85	84	"
Zefran	2.96	3.69	38.0	408	1.73	47	"
Darlan	5.32	1.41	49.3	—	1.01	71	昭 31.2
	3.60	1.62	47.8	—	1.00	62	"
	3.42	1.61	42.6	—	1.23	76	昭 32.3
	3.24	1.68	40.2	261	1.29	72	昭 32.8

a) 長繊維, 他はすべてステープル

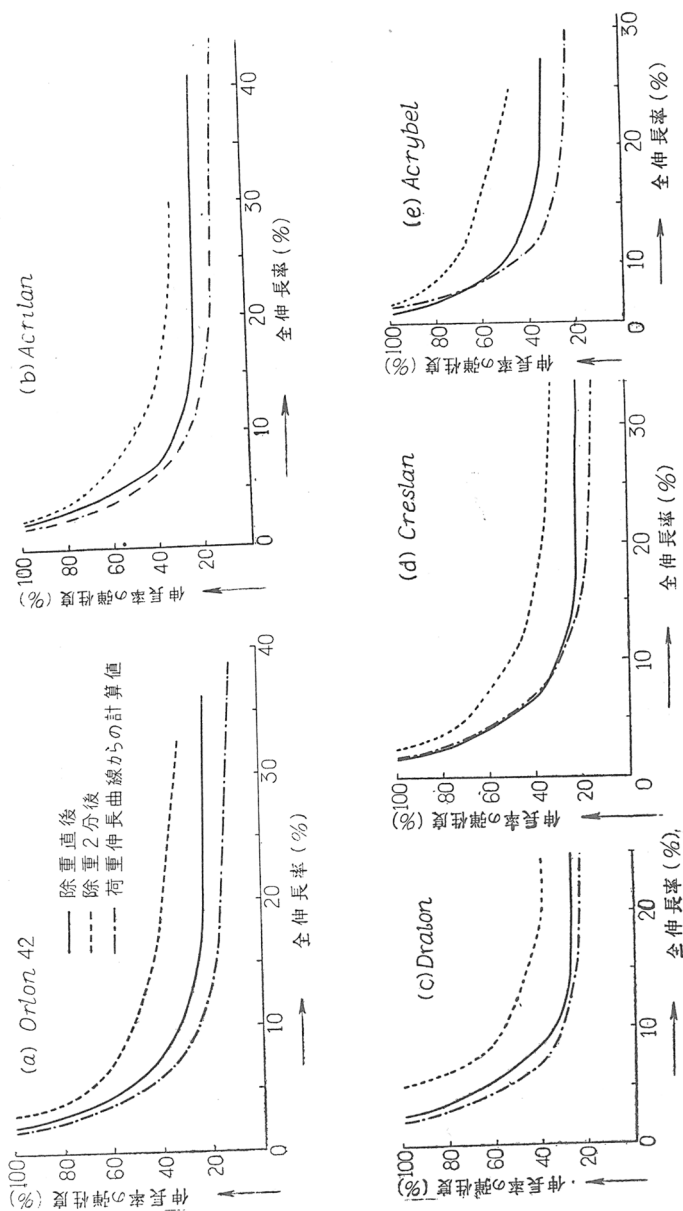
b) Orlon 42

なお著者ら¹⁾が前に提示した方法に従って, 第4図の荷重—伸長率曲線の形状から算出した弾性度曲線を, それぞれの図中に鎖線を以て書き添えた。いずれの場合も除重直後の実測弾性度曲線に大体一致している。

また除重直後の弾性度曲線から全伸長率3および5%の点の弾性度の値を求めて表示したものが第7表である。比較のために同表中に羊毛, ナイ

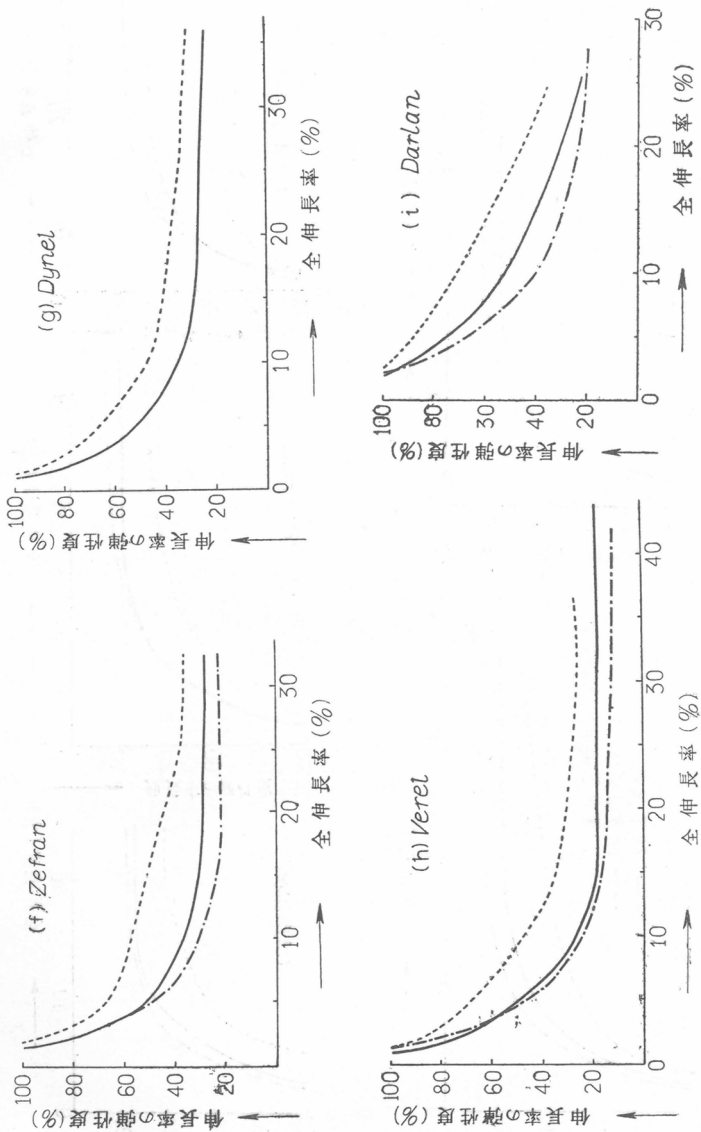


第4図 荷重-伸長率曲線



第5図 伸長率の弾性度

第5図の続き



ロン、デークロンスフに対する著者の測定値を書き加えた。

これらのアクリル系各繊維の弾性度は大体近似している。羊毛，ナイロンにはおよばないが，デークロンに近いものも多く，特に Darlan の弾性は大きく，第7表の値は米誌の報じる如くデークロンを凌駕していることが注目される。

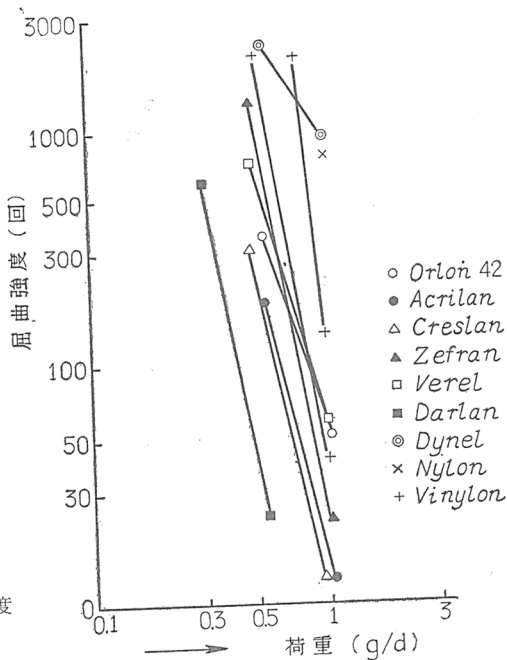
第7表 低伸長率部における伸長率の弾性度(%)
(除重直後)

全伸長率 (%)	3	5	全伸長率 (%)	3	5
Orlon 42	78	55	Zefran	69	52
Dynel	65	52	Verel	64	50
Acrilan	84	57	Darlan	90	75
Dralon	89	65	羊 毛	100	100
Acrybel	65	51	ナイロン	100	100
Creslan	71	52	デークロン (スフ)	85	64

4. 屈曲強度

Henning 式試験機により各繊維の屈曲強度を測定した結果は第6図の如くである。比較のためにナイロンおよびビニロン(強度 4.37 g/d, 4.24g/d の2種，繊度はいずれも約1.5 デニール，伸度は約25%)について同時に測定を行った結果を併示した。

第6図 屈曲強度

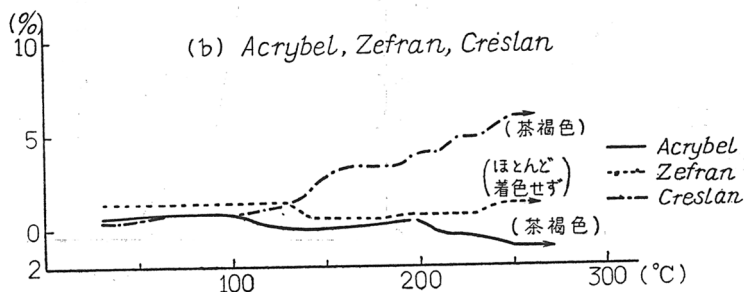
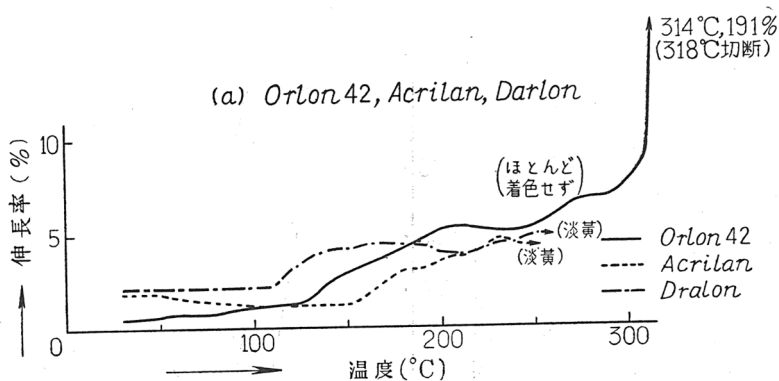


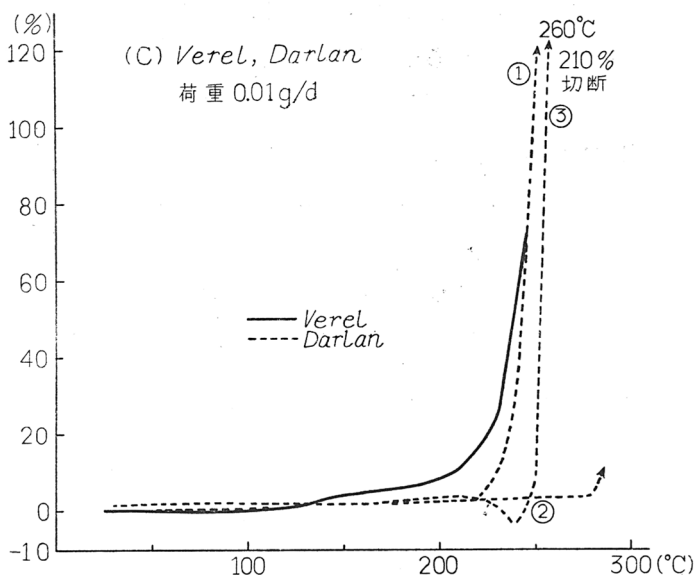
測定値の偏差大きく、供試本数も充分でないので細かい差違は断定し難いが、多くのニトリル繊維は大体類似の傾向を示すが、Dynel は他繊維と傾向を異にし、1 g/d 附近の荷重における屈曲強度の値はナイロンに匹敵する高値を示し、また直線の傾斜が他の諸繊維に比し荷重軸に対し緩やかである。このような傾向は別の機会に Dynel の別の試料についても認められた²⁾。Darlan は強度が低いともあろうかと思われるが同一荷重下の屈曲強度は他の諸繊維より低い。

7. 高温空気における性質

(a) 一定荷重下、空気中加熱による長さの変化

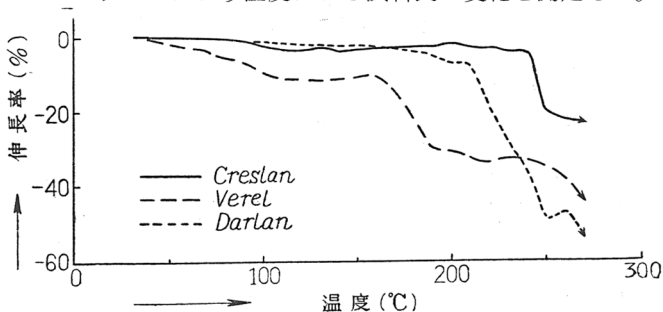
単繊維を10本ほど束ねてセニメーターのクランプ間に取り付け、周囲をニクロム線を巻いた硝子管で包囲し、一定荷重 0.01 g/d の下に徐々に温度を上昇して長さの変化を測定した。それらの結果を第7図(a)~(c)に示す。





第7図 一定荷重下 (0.01 g/d) 空気中加熱による長さの変化

Orlon, Acrilan, Dralon, Acrybel, Zefran, Creslan は 250°C に達しても長さの変化は僅小である。これに対し Verel, Darlan は 200°C をこえると相当大きい伸長を示した。それ故に Verel, Darlan 等についてさらに検討を行うために、融点測定用硝子管内の寒暖計の水銀部附近に繊維束を零に近い微小荷重(小さい紙片)をかけて吊し、試料の背後に置いたステンレススチールのスケールにより温度による試料長の変化を測定した。



第8図 空気中加熱による長さの変化(無荷重)

Creslan についても行ったが、それらの結果は第 8 図の如くである。

Creslan は 240°C 附近からやや著しく収縮し、Verel および Darlan はそれぞれ 150°C、200°C 付近から収縮が激しくなることが認められた。

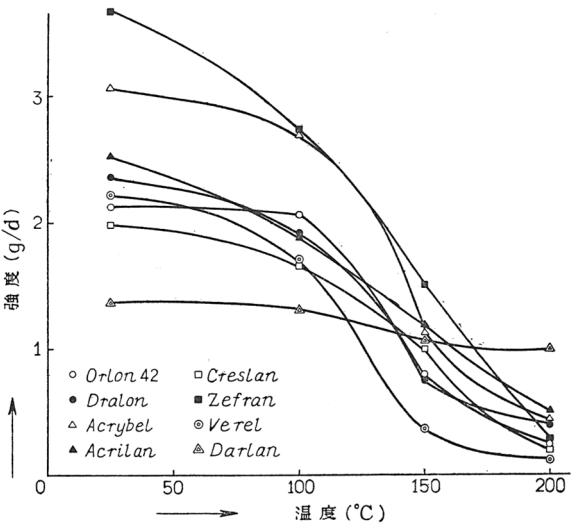
第 8 表 アクリル系合成繊維の高温空気中における強伸度，ヤング率

	測定 温度 (°C)	Orlon 42	Dralon	Acrybel	Zefran	Acrilan	Creslan	Verel	Darlan
強 度 (g/d)	室温	2.13	2.36	3.06	3.69	2.53	1.99	2.22	1.37
	100	2.05	1.91	2.69	2.73	1.88	1.66	1.69	1.31
	150	0.79	0.75	1.12	1.51	1.18	1.00	0.36	1.06
	200	0.24	0.39	0.44	0.28	0.51	0.20	0.11	1.00
伸 度 (%)	室温	38.6	26.8	27.5	38.0	44.6	44.3	51.9	30.0
	100	49.5	49.1	27.4	36.6	51.1	46.9	71.5	27.6
	150	111.5	93.8	47.6	51.8	96.8	182.1	179.6	34.8
	200	156.2	145.0	110.9	52.1	224.8	319.1	188.3	62.6
ヤング率 (kg/mm ²)	室温	501	415	468	408	496	398	379	261
	100	195	221	247	238	226	165	131	175
	150	25	27	42	51	47	35	31	94
	200	6	8	17	18	7	2	1.2	69

(b) 高温空気中における強伸度，ヤング率

次にセニメーター
を使用し、前項同様
にして試料周囲の空
気を加熱して、各温
度における荷重－伸
長率曲線を求め、こ
れから強伸度および
ヤング率を算出した。

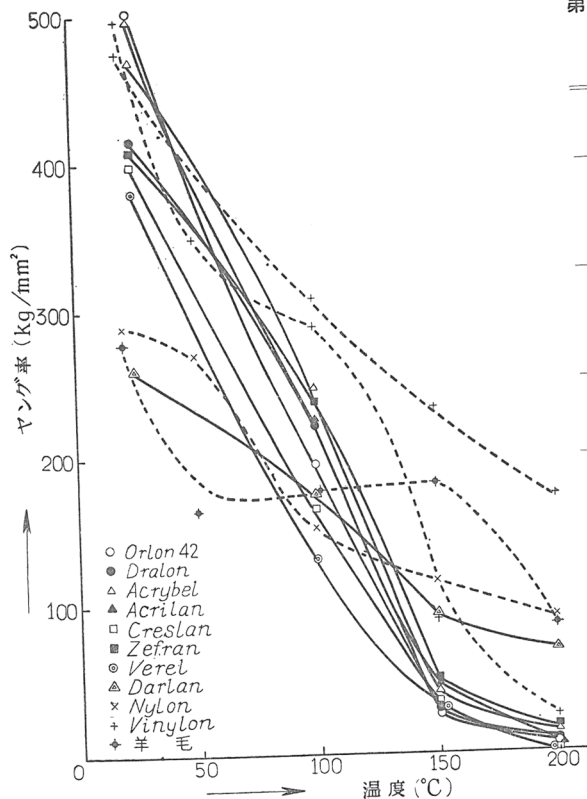
それらの結果は第
8 表および第 9、10
図の如くである。



第 9 図 高温空気中における強度

大多数の繊維は 100°C をこえると強度を急激に低下しており、 200°C では 0.5 g/d 以下となる。

ヤング率も 150°C まではほぼ直線的に激しく低下し、その傾向は比較のために第10図に併示したナイロン、ビニロン、羊毛より激しく、 200°C における値は 20 kg/mm^2 以下となり、Creslan, Verel では $1\sim 2\text{ kg/mm}^2$ にまで低下する。



第10図 高温空気中におけるヤング率

第9表 耐熱水性 (森)
硝子封管中 130°C
水中 1 hr, 無荷重

試料	収縮率 (%)
Orlon 42	11.1
Acrilan	-1.0
Dralon	6.5
Acrybel	4.1
Creslan	22.3
Zefran	3.8
Verel	72.4
Darlan	17.5

この間にあってひとり、特異性を示すものは Darlan であって、その強度、ヤング率の温度による変化が飛び離れて少いことは注目に値する興味

ある現象である。

伸度は Creslan, Verel では 150°C において既に 180%に達し、 200°C においては大部分のものは100%以上の値を示す。ここにおいても Darlan および Zefran の伸度の変化が少ないことが注目される。

8. 熱 水 中 の 収 縮

耐熱水性を検討するために、桜田研究室森昇博士に依頼し、硝子封管中で 130°C 水中に無荷重下に 1 時間おきに取出して乾燥後試料長を測定し、処理前の長さに対する収縮率を求めた結果は第 9 表の如くである。

Verel の収縮は特に大きく、Creslan, Darlan も 20%前後の収縮を示した。その他のものの収縮はあまり大きくない。

以上、海外の諸種のアクリル系合成繊維の諸性質について著者らの試験結果を述べたが、そのほか耐日光性、耐摩擦性等についても目下検討を行っており、後日報告したい。

また、わが国のアクリル系合成繊維の二、三についても試験を行ったが、これらについての結果の報告は今回は差控えたい。

総 括

1. 海外のアクリロニトリル系合成繊維数種 (Orlon, Acrilan, Dralon, Acrybel, Creslan, Zefran, Verel, Dynel) について顕微鏡的、X線の試験を行い、また種々の機械的性質、熱的性質を測定、比較した。

2. Orlon 42, Dralon, Acrybel, Verel, Darlan は断面の形状は繭形であり、Acrilan, Creslan, Zefran は円形に近い。

3. 上記各繊維の表面を電子顕微鏡により観察した。

4. X線の試験により Orlon 42, Zefran, Creslan, Dralon, Acrybel, Acrilan は基本的に同一の結晶格子を有し、Dynel, Verel, Darlan の3者は基本的に結晶格子が上の 6 者と異ることが認められた。

5. X線計数管法により各繊維の結晶化度を求めた。Dynel の結晶化度は Orlon その他よりやや低く、Verel, Darlan の結晶化度は Dynel よりさらに低い。

6. 室温における強伸度，結節強度，ヤング率，伸長率の弾性度，屈曲強度等を測定した。各繊維は大体似た性質を示すが，Darlan は強度，ヤング率が小さく，弾性が優れている。Dynel の屈曲強度は他繊維と趣きを異にしている。

7. 空気中加熱による繊維長の変化を測定した。Orlon 42, Acrilan, Dralon, Acrybel, Zefran, Creslan は小荷重下では 250°C 付近の温度に達しても長さの変化は少い。Verel および Darlan は上記 6 者より低い温度でかなり大きく長さを変化する。

8. 室温， 100 ， 150 ， 200°C の空気中において荷重-伸長率曲線を求め，各温度における強伸度，ヤング率を算出した。いずれも高温における強度，ヤング率の低下は大きい，Darlan だけは温度による変化が他に比して少い。

9. 130°C の水中における繊維長の変化を測定した。Verel の収縮は特に大きく，Creslan, Darlan の収縮も他に比して大きい。

終りに御指導を頂いた桜田教授，実験の一部を煩わした桜田研究室岡田晃氏，森昇氏，ならびに本報告中の繊維試料を頂いた各社の方々に厚く感謝の意を表する。

文 献

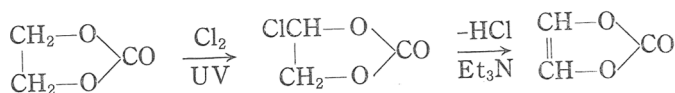
- 1) 桜田，辻，化纖講演集，**10**，**11**，180 (1954)
- 2) 辻，ポリビニルアルコール，385 (桜田編，高分子学会，1955)

ビニレンカーボネートの重合および共重合

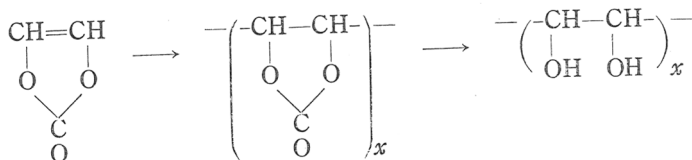
繊維化学教室 林 晃 一 郎

要旨——ビニレンカーボネートの重合反応をモノマーの濃度，触媒の濃度および反応温度を変えて研究した。このモノマーの α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN と略す)を開始剤とした重合速度は同条件の酢酸ビニルの重合速度よりずっと小さい。それはこのモノマーが対称的構造を有することと反応時における立体障害によるものと思われる。溶液重合速度は溶剤の種類により大いに異り，酢酸ビニル，メタクリル酸メチルのそれと比較して連鎖移動およびクロスターミネーションにより説明された。そのうち特にエチルベンゾエート中における場合には部分的に degradative chain transfer が認められた。さらに酢酸ビニル，塩化ビニル，スチレン，メタクリル酸メチル，ビニルピロリドン，無水マレイン酸との共重合が行われ，このモノマーの反応性 Q および極性 e をそれぞれ 0.012, -0.6 と見出した。酢酸ビニルおよびメタクリル酸メチルとの共重合速度においてはクロスターミネーションが大きな役割をはたすことが見出された。ポリビニレンカーボネートの極限粘度および浸透圧的分子量測定の結果 Mark-Kuhn の $[\eta] = KM^a$ の式における K および a をそれぞれ 1.89×10^{-3} , 0.5 とそれぞれ決定した。このポリマーを加水分解することにより水に不溶性のポリビニレンアルコール $(\text{CHOH})_x$ を得た。一方，酢酸ビニルとの共重合により得られた重合物を加水分解して $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ 型の水にとける重合物を得，その水に対する溶解性をしらべた。

M. Newman¹⁾²⁾ らはエチレンカーボネートを塩素化して得られたモノクロールエチレンカーボネートの脱塩酸によりビニレンカーボネートを得た。そして，この化合物が過酸化ベンゾイルなどの触媒により重合することを見出した。筆者は，このモノマーが対称構造を持ちながら酢酸ビニル



と同じくビニル基の二重結合につながる置換基がエーテル性酸素 $-\text{O}-$ で二重結合にあたる置換基の共鳴効果が小で、その Radical が比較的反応性に富むため AIBN や紫外光で単独重合すること、およびできたポリマーを鹼化することにより得られるポリビニレンアルコールの溶液論的性質に興味をもち、このモノマーの重合動力学、共重合反応およびポリビニレンカーボネートの性質について若干の実験を行った。



§ 1. 実 験

a. ビニレンカーボネートの合成

Newman¹⁾²⁾ らの方法にしたがい、300 g のエチレンカーボネート（ライト化学社製品）を 65°C で 26 時間紫外光の下で塩素化を行った。反応後、真空蒸溜により未反応のエチレンカーボネート、ジクロールエチレンカーボネートよりモノクロールカーボネートを分離した。収率 64.3% (b.p. $83^\circ\sim 84^\circ\text{C}/4.4\text{mmHg}$, n_{D}^{25} : 1.4532, Cl% 29.0) 次で 60g のモノクロールエチレンカーボネートを 200cc の乾燥エーテルにとかし、それに 50.6g のトリエチルアミン（ライト化学社製品）を 100 cc の乾燥エーテルに溶かした溶液を攪拌下に約 8 時間かけて滴下し、さらに 12 時間エーテルを沸騰しながら反応を続けた後、不溶性部分を傾瀉し、溶液の部分を精溜し、

b. p. $76-78^\circ/37\text{ mm Hg}$ で無色の液体であるビニレンカーボネートを得た、収率 48.2%。

b. 酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン、ビニルピロリドンおよび各種溶剤は使用直前に常法により洗滌したる後、40 段の精溜塔により窒素気流中で蒸溜した。

第1表 ビニレンカーボネートの重合

温度 $t^{\circ}\text{C}$	(M) mole/l	(S) (M)	重合時間 min	収率%	(η)	DP	溶 剤
70°	15.3	0	45	10.1	0.321	318	—
70°	13.73	0.09	143	12.9	0.133	55	アセトン
70°	11.95	0.21	223	13.7	0.119	46	
70°	5.02	1.72	313	18.5	0.077	20	
70°	4.15	2.37	359	15.0	0.075	19	
70°	3.02	3.41	313	12.6	0.064	—	アセトン
80°	3.02	3.41	200	16.8	0.058	—	
90°	3.02	3.41	158	19.0	0.050	—	
70°	10.1	0.436	58	10.4	0.262	183	エチレン カーボネ ート
70°	6.2	1.34	88	17.5	0.205	125	
70°	5.1	1.88	91	16.0	0.190	106	

c. AIBN はイーストマン-コダック社製品を再結晶した物を用いた。

d. 無水マレイン酸はクロロホルムにより再結晶したものを減圧蒸溜した。

e. 塩化ビニルは固形荷性ソーダーの上を通過させ微量混在する塩酸および水を除去した。

f. 重合速度および共重合速度はディラトメーター法により、モノマーおよび溶剤は 10^{-4}mmHg 程度の真空にて、紫外光線で予備重合を行った後、液体空気を使用してディラトメーターに流し込み重合を行った。重合によるビニレンカーボネートモノマーの収縮は 70°C で 22.1 % であった。

g. 酢酸ビニルとの共重合物は乾燥エーテルに沈澱、アセトンに溶かし、石油エーテルに再沈澱し 40°C で 48 時間乾燥した。共重合物の組成分析は赤外分光分析法によった。この場合、ビニレンカーボネートの $>\text{C}=\text{O}$ 吸収 (5.46μ) は重合により (5.53μ) に移動するため酢酸ビニルの $>\text{C}=\text{O}$ 吸収 (5.77μ) を用いた。

h. スチレン、メタクリル酸メチル、塩化ビニルとの共重合物は沈澱剤にメタノール、溶剤にアセトンを用い、スチレンは 14.30μ 、メタクリル

酸メチルは 5.77μ の赤外吸収により分析，塩化ビニルとの共重合物は Wurzschnitt³⁹の方法による塩素分析法により分析した。

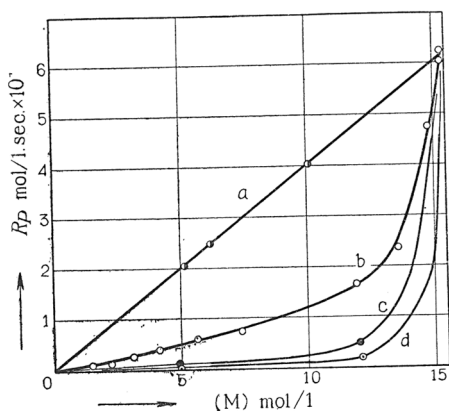
i. ビニルピロリドンとの共重合物は沈澱剤として乾燥エーテル，溶剤として乾燥アセトンを用いて共重合物の精製を繰り返し，五酸化燐上で恒量になるまで減圧乾燥した後，キエルダール法による窒素分析により組成を決定した。

j. 粘度は 25°C で Desreux により改良された Ubbelohde 型の粘度計を用い，また浸透圧測定には 25°C で Fuoss-Mead 型の浸透圧計（ゲッチング・メンブラン使用）を用いた。

§ 2. 重 合 速 度

a) モノマー濃度の影響

第 1 図および第 1 表に温度 70°C ，開始剤[AIBN]:0.094mole における，



第 1 図 ビニレンカーボネートの重合速度
溶剤

- a. エチレンカーボネート
- b. アセトン
- c. ベンゼン
- d. メチルベンゾエート

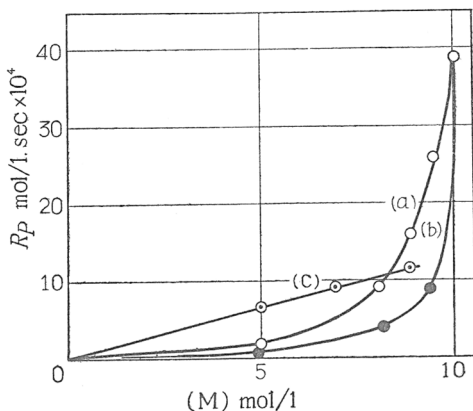
エチレンカーボネート，アセトン，ベンゼン，メチルベンゾエート中のビニレンカーボネートの重合速度をモノマー濃度の函数として示した。

図からわかるようにエチレンカーボネート中では重合速度はモノマー濃度の 1 乗に比例し単なる稀釈剤として働くが，他の三者はメチルベンゾエート，ベンゼン，アセトンの順で強く重合をさまたげている。

溶剤の重合速度におよぼす影響として Schulz⁴⁹, Mark⁵⁰ らは開始剤とモノマーのコンプレックスを考え，Matheson¹⁶⁰ はケージ効果を Evans⁷⁹ ら

は開始効率 f を導入して説明しているが、最もよく知られている例は酢酸ビニルのベンゼン中の重合において、ごく少量のベンゼンが酢酸ビニルの重合速度を小にすることである⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。酢酸ビニルよりも反応性の小さいビニレンカーボネートが容易にベンゼンやアセトンによって、その重合速度を減少させられることがわかる。

第2図から、ベンゼンおよびメチルベンゾエートは酢酸ビニルの重合速度を減少させるが、メタクリル酸メチルのように反応性の大きいモノマーにはその重合速度を有効に減少させないことがわかる。Stockmeyer¹³⁾ は C¹⁴⁾ の

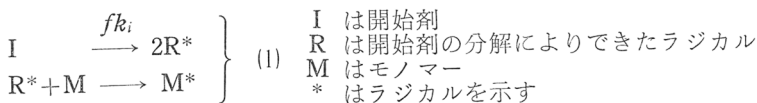


第2図 70°C., (AIBN): 0.01mole/l

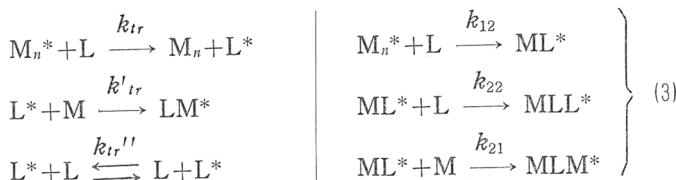
- a. 酢酸ビニル-ベンゼン
- b. 酢酸ビニル-メチルベンゾエート
- c. メタクリル酸メチル-メチルベンゾエート

入ったベンゼンを用いて酢酸ビニルとベンゼンとの共重合であるという結果を得ているが、一般式として、重合反応は次の四つの場合で示される。

(1) 開始反応



(3) 連鎖移動反応

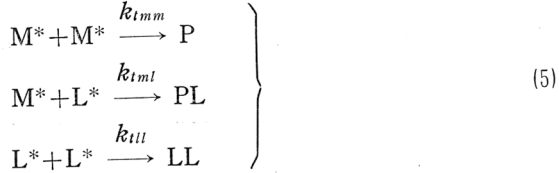


二つの場合を含めて

$$\left. \begin{aligned} k_{ml} &= (k_{lr} + k_{l2}) \\ k_{lm} &= (k_{lr}' + k_{2l}) \\ k_{ll} &= (k_{lr}'' + k_{22}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

L はモノマー，溶剤，連鎖移動剤，禁止剤などを一般的に示す。

(4) 停止反応



以上の結果，全重合速度は

$$R_p = \frac{\sqrt{fk_i(I)}(M) \left\{ k_p + k_{ml} \frac{(L)}{(M)} \right\}}{\left\{ k_{tmm} + k_{tml} \frac{(L)}{(M)} \left(\frac{k_{ml}}{k_{lm}} \right) + k_{lll} \frac{(L)^2}{(M)^2} \left(\frac{k_{ml}}{k_{lm}} \right)^2 \right\}^{1/2}} \quad (6)$$

で表わされる。

ここに $(L)=0$ の場合として

$$R_{p0} = \sqrt{fk_i(I)} \frac{k_p}{k_{tmm}^{1/2}} (M_0) \quad (7)$$

を得る。

(6) 式を次の如く置き換えることによって(8)式を得る。

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{k_{ml}}{k_p}, \quad C' = \frac{k_{ml}}{k_{lm}} \\ \Phi &= \frac{k_{tml}}{2(k_{tmm}k_{tml})^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$R_p = R_{p0} \frac{(M)}{(M_0)} \frac{\left\{ 1 + C \frac{(L)}{(M)} \right\}}{\left\{ 1 + 2\Phi C \left(\frac{k_{lll}}{k_{tmm}} \right)^{1/2} \frac{(L)}{(M)} + C'^2 \left(\frac{k_{lll}}{k_{tmm}} \right) \frac{(L)^2}{(M)^2} \right\}^{1/2}} \quad (9)$$

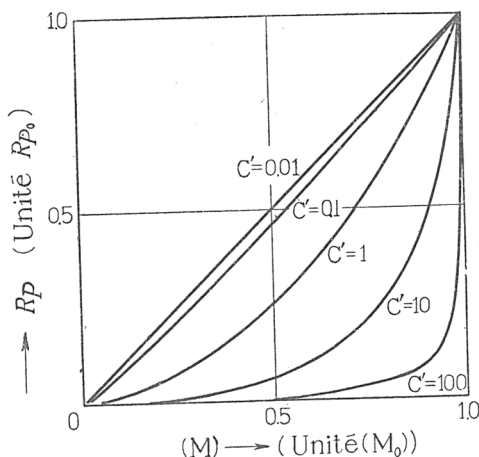
ここに

。C は連鎖移動恒数

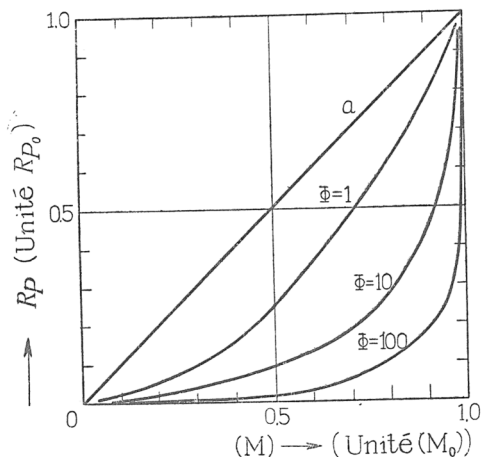
。 C' は Burnett¹⁴⁾ による L^* の安定性を示す恒数で、 C' の大きいほど L は M^* と反応しやすく、 L^* は M と反応しにくくて、 L が M の重合をそがいすることを示す。

。 Φ は共重合速度式の場合と同じくクロスターミネーションを示す恒数である。

第3図および第4図は $C=0.01$, $(L_0)=(M_0)\frac{k_{III}}{k_{Imm}}=1$ とした場合、重合速度 R_p を Φ および C' の関数として表わした図でクロスターミネーションおよび L^* の定安性が重合速度に大きな影響を与えていることがわかる。



第3図



第4図

重合速度 R_p が (M) の何乗に比例するかを知るため(9)式を (M) で対数微分して(10)式を得る。

$$\frac{\partial \ln R_p}{\partial \ln (M)} = 1 - C \frac{(L_0)}{(M) + C(L)} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{a(L_0)(M) + 2b(L_0)^2 - 2b(L_0)^2(M)/(M_0)}{(M)^2 + a(L)(M) + b(L)^2} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} a &= 2\Phi \left(\frac{k_{tll}}{k_{tmm}} \right)^{1/2} \frac{k_{mi}}{k_{lm}} \\ b &= \frac{k_{tll}}{k_{tmm}} \left(\frac{k_{mi}}{k_{lm}} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

二つの極限值として

i) (M) → (M₀) すなわち極く少量の (L) が存在する場合

$$\frac{\partial \ln R_p}{\partial \ln (M)} = 1 - C \frac{(L_0)}{(M_0)} + \frac{a}{2} \frac{(L_0)}{(M_0)} \quad (12)$$

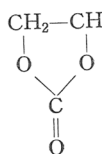
ii) (M) → 0 すなわちモノマー濃度が非常に小さい場合

$$\frac{\partial \ln R_p}{\partial \ln (M)} = 1 \quad (13)$$

すなわち重合速度 R_p のモノマー濃度 (M) に関する次数は(12式の価(それはCおよびaにより左右される)から1までの間を変動することがわかる。

次に L* 安定性を具体的に考えた場合(1)(2)(3)(4)の順で共鳴構造が多くなり、そのラジカルがより安定であることが、第1図にかかげた四者の減速作用の大小を説明している。

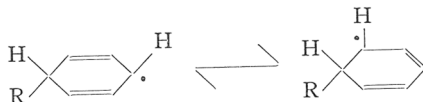
(1) エチレンカーボネート



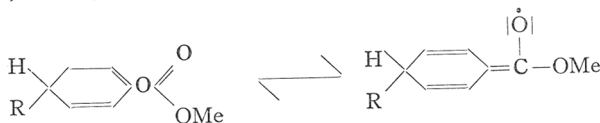
(2) アセトン



(3) ベンゼン

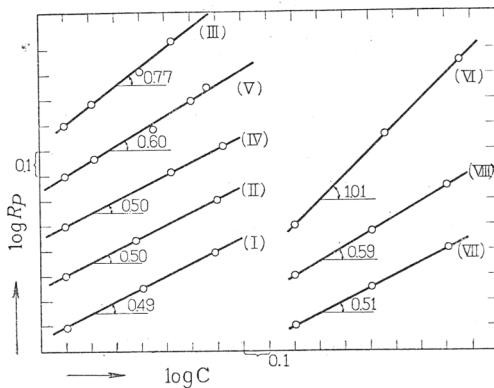


(4) メチルベンゾエート



b) 開始剤濃度の影響

第5図は重合速度におよぼす開始剤濃度の影響を求めたもので、ビニレ



第5図

- (1) ビニレンカーボネート-アセトン 70°C, (M) : 4.15 mole/l
- (2) ビニレンカーボネート-アセトン 70°C, (M) : 14.7 mole/l
- (3) ビニレンカーボネート-エチルベンゾエート 77°C, (M) : 3.41 mole/l
- (4) 酢酸ビニル-ベンゼン 50°C, (M) : 9.80 mole/l
- (5) 酢酸ビニル-エチルベンゾエート 50°C, (M) : 1.503 mole/l
- (6) 酢酸ビニル-ニトロベンゼン (0.88 mole%) 70°C
- (7) メタクリル酸メチル-ニトロベンゼン (0.88 mole%) 70°C
- (8) スチレン-ニトロベンゼン (0.88 mole%) 70°C

ンカーボネートのアセトン中における重合速度 (I, II) は高モノマー濃度においても低モノマー濃度においても開始剤濃度の平方根に比例しているが、重合をより強く抑制するエチルベンゾエート中 (III) においては 0.77 乗と大きな指数を示して、部分的に degradative chain transfer が起りもはや前述の動力学が適用されないことがわかる。これと比較して酢酸ビニルのベンゼン中における重合 (IV) は平方根に比例しているが、エチルベンゼン中の重合では指数は 6.0 よりも小さいが、やはり degradative chain transfer を示している。そこで、典型的な禁止剤、抑制剤であるニトロベンゼンを 1% たらす酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、スチレンに加えた場合、最も反応性の小さい酢酸ビニルモノマー (VI) では指数 1.01 と全く degradative chain transfer を示すのに対して、より反応性に富むスチレン (VIII)、メタクリル酸メチル (VII) では 0.59, 0.51 と通常の値を示している。

Scanlan¹⁵⁾ はラジカル L^* がモノマーと反応するか、連鎖停止をしてしまうかをパラメーター q で (13) 式の如く示した。

$$q = \frac{k_{lm}(L^*)(M)}{k_{lm}(L^*)(M) + k_{ll}(L^*)^2 + k_{tlm}(L^*)(M^*)} \quad (13)$$

$$= \frac{k_{lm}(M)}{k_{lm}(M) + k_{ll}(L^*) + k_{tlm}(M^*)}$$

この q により重合速度の開始剤濃度に関する次数 $\frac{\ln R_p}{\ln R_i}$ は (14) 式で示される。

$$\frac{\ln R_p}{\ln R_i} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + (1 - q) \left(1 - \frac{R_p}{R_{p0}} \right) \right\} \quad (14)$$

R_i は開始反応速度 R_{p0} は純モノマーの重合速度

(14)式において $q=1$ すなわち通常の連鎖移動反応においては $\frac{\ln R_p}{\ln R_i} = \frac{1}{2}$ となり、 $q=0$ すなわち degradative chain transfer の場合には ($R_p \ll R_{p0}$ となり) $\ln R_p / \ln R_i = 1$ となる。

第 5 図の結果から q を求めれば第 2 表の如くなる。

第 2 表

a) メタクリル酸メチルとの共重合

(AIBN) = 0.024mole/l, $[M_1] + [M_2]$
= 4.23mole/l, 70°C, アセトン溶液

b) スチレンとの共重合

(AIBN) = 0.014mole/l, $(M_1) + (M_2)$
= 4.90mole/l, 85°C, トルエン溶液

モノマー中における ビニレンカーボ ネートのモル分率 (M_2)	共重合物中における ビニレンカーボ ネートのモル分率 (m_2)	収 率 (モル%)
1.000	1.000	14.4
0.850	0.077	12.9
0.712	0.017	22.1
0.500	0.01	24.6
0.326	0	24.0

(M_2)	(m_2)	収 率 (モル%)
0.890	0.130	2.9
0.545	0.022	21.5

以上を総括すると、溶液重合反応速度は(9)式および(11)式における各恒数の値により次の如く分類できる。

1) 理想溶剤 (エチレンカーボネート中の重合の如し) の場合

$$a, b, c = 0 \quad R_p = k(I)^{1/2}(M)$$

2) 理想的連鎖移動反応の場合

$$\left. \begin{array}{l} C' \ll 1 \text{ (すなわち } k_{lm} \gg k_{ml}) \\ a, b \rightarrow 0 \\ c \neq 0 \end{array} \right\} R_p = k(I)^{1/2}(M) \left\{ 1 + C \frac{(L)}{(M)} \right\}$$

3) 一般の場合

$$a, b, c \neq 0 \quad R_p = k(I)^{1/2}(M)^n \quad n \geq 1$$

4) 部分的にデグラデーションのある場合 (その程度は q により示される)

$$k_{lm}(L^*)(M) \neq k_{ml}(M^*)(L) \quad R_p = k(I)^m(M)^n \quad 1 > m > 1/2$$

5) 全デグラデーションの場合

$$\begin{aligned} k_{lm} &= 0 \quad (q=0) \\ R_p &= \frac{2fk_p k_i}{k_{ml}} \frac{(M)}{(L)} (I) = k(I)^{1.0}(M)^n \end{aligned} \quad (15)$$

アリルモノマー等の重合の場合には $(L) = (M)$ であるから、

$$R_p = k(I)^{1.0} \quad (16)$$

となる。

c. 重合温度の影響

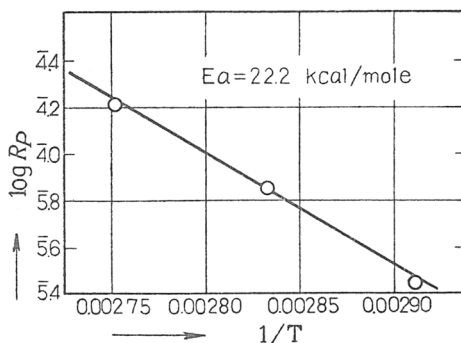
70°C, 80°C, 90°C において、アセトン溶液, $(M) = 3.02 \text{ mole/l}$, $(\text{AIBN}) = 0.094 \text{ mole/l}$ の条件でビニレンカーボネートの重合を行いアレニウスの式

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

より活性化エネルギー E_a および係数 A をそれぞれ 22.2 kcal/mole, 3.0×10^{-9} と定めた (第6図) 参照。

§ 3. 共重合反応

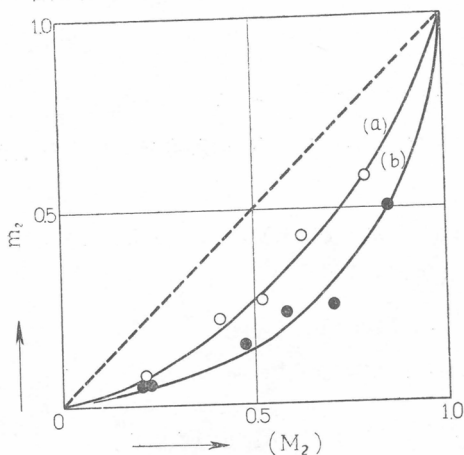
ビニレンカーボネートの共重合を酢酸ビニ



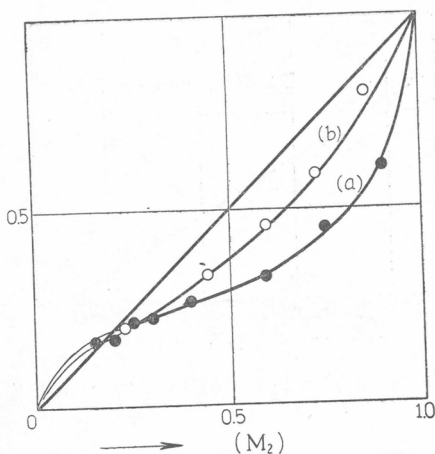
第6図 $(M) : 3.02 \text{ mole/l}$, $(\text{AIBN}) : 0.094 \text{ mole/l}$
アセトン溶液

ル、塩化ビニル、メタクリル酸メチル、スチレン、無水マレイン酸、ビニルピロリドンと行った。

第7図は、a) 酢酸ビニル (M_1) と b) 塩化ビニル (M_1) との共重合にお



第7図 a. 酢酸ビニル (M_1)-ビニレンカーボネート (M_2) 70°C., (AIBN)=0.024 mole/l, (M_1)+(M_2)=4.23mole/l, アセトン溶液
b. 塩化ビニル (M_1)-ビニレンカーボネート (M_2) 80°C., (AIBN)=0.036mole/l, (M_1)+(M_2)=8.4~10.4 mole/l



第8図 a. ビニルピロリドン(M_1)-ビニレンカーボネート (M_2) 60°C., (AIBN)=0.037 mole/l, (M_1)+(M_2)=5.77 mole/l, アセトン溶液
b. ビニルピロリドン(M_1)-酢酸ビニル (M_2) 70°C., (AIBN)=0.012mole/l, (M_1)+(M_2)=5.77 mole/l, アセトン溶液

けるモノマーとポリマーの組成の関係を示す。

この結果 a) $r_1=3.0$
 $r_2=0.27$, b) $r_1=5.2$
 $r_2=0.09$ を得た。

第8図は a) ビニルピロリドン (M_1)-ビニレンカーボネート (M_2) b) ビニルピロリドン (M_1)-酢酸ビニル (M_2) の共重合におけるモノマーとポリマーとの組成の関係を示す。

この結果 a) $r_1=0.7$
 $r_2=0.4$ b) $r_1=0.44$
 $r_2=0.38$ を得た。この場合 b) はビニルピロリドンの Q および e を求めるためである。

スチレンおよびメタクリル酸メチルとは第2表の如くほとんど共重合しなかった。

無水マレイン酸とは両モノマーが環状構造を有し立体障害の大なるため共重合せず一部炭酸ガスを発生してモノマーの分解を認めた(第3表参照)。

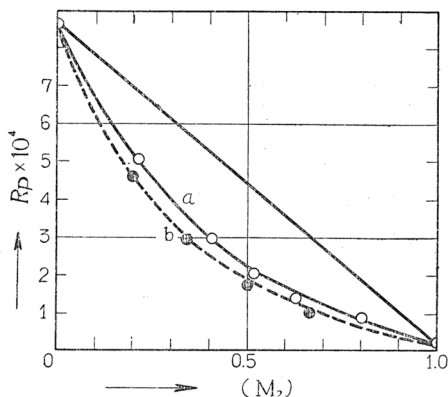
第3表 無水マレイン酸との共重合反応における炭酸ガスの発生

(M ₂)	(M ₁) + (M ₂) mole/l	温 度 °C	溶 剤	時 間 min	(AIBN) mole/l	CO ₂ 分解 (%)
0.50	0.93	56	アセトン	240	0	2.9
0.50	1.28	56	アセトン	240	0.10	0.9
0.50	1.37	80	ベンゼン	180	0.016	5.0
0.50	1.37	80	ベンゼン	450	0.016	13.3

第4表 ビニレンカーボネートの反応性および極性

ビニレンカーボネート		共 モ ノ マ ー		
Q	e		Q	e
0.008	-0.76	酢酸ビニル	0.028	-0.3
0.004	-0.66	塩化ビニル	0.024	-0.2
0.010	-0.46	塩化ビニル	0.074	-0.4
0.025	-0.51	ビニルピロリドン	0.110	-1.64
(0.020)	(0.06)	ビニルピロリドン	(0.048)	(-1.07)*
0.012	-0.60	平 均 値		

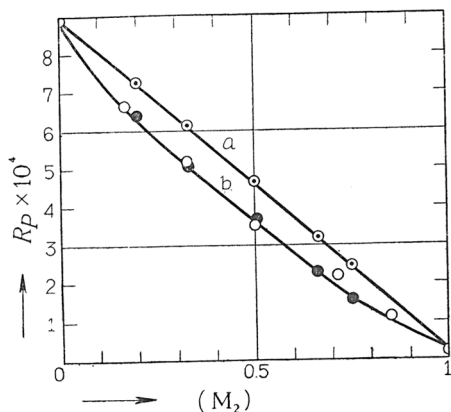
※ Bretienbach の結果による。



第9図 酢酸ビニル(M₁)-ビニレンカーボネート(M₂)共重合速度
—○— 実測値
—●— $\phi=1$ としての計算値

第4表は得られた r_1, r_2 の値より(17)式によりビニレンカーボネートの反応性 Q と極性 e を求めたもので、小さい Q 値はこのモノマーが対称性を有することおよび環状構造を有することによるものと思われる。平均値として $Q=0.012$, $e=-0.60$ を得た。

第9図および第10図はメタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルとの共重合速度を示す。



第10図 メタクリル酸メチル (M_1) - ビニレンカーボネート (M_2) 共重合速度
 —○— $\Phi=1$ としての計算値
 —●— $\Phi=100$ としての計算値
 —○— 実測値

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= Q_1/Q_2 \exp\{-e_1(e_1-e_2)\} \\ r_2 &= Q_2/Q_1 \exp\{-e_2(e_2-e_1)\} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$-\frac{d([M_1]+[M_2])}{dt} = (R_i^{1/2}/\delta_1) (M_1) \frac{\left\{ r_1 + 2 \frac{(M_2)}{(M_1)} + r_2 \frac{(M_2)^2}{(M_1)^2} \right\}}{\left\{ r_1^2 + 2\Phi r_1 r_2 \delta_2/\delta_1 \frac{(M_2)}{(M_1)} + (r_2 \delta_2/\delta_1)^2 \frac{(M_2)^2}{(M_1)^2} \right\}^{1/2}} \quad (18)$$

(18)式におけるクロスターミネーションの係数 Φ はメタクリル酸メチルの場合は ~ 100 ，酢酸ビニルの場合は ~ 1 であるが，これはビニレンカーボネートと酢酸ビニルは同じ極性を有しメタクリル酸メチルとビニレンカーボネートと反対の極性を有することから理解することができる。

(註)

$$e_{\text{MMA}} = +0.4 \quad e_{\text{VAC}} = -0.3 \quad e_{\text{VC}} = -0.6$$

$$\Phi = \frac{k_{112}}{2(k_{111} \cdot k_{122})^{1/2}}$$

$$k_{112} = 2p_1 p_2 e^{-\epsilon_{12}}$$

$$k_{111} = p_1^2 e^{-\epsilon_{11}}$$

$$k_{122} = p_2^2 e^{-\epsilon_{22}}$$

$$\therefore \Phi = e^{1/2(\epsilon_{11} - \epsilon_{22})^2}$$

§ 4. 重 合 物

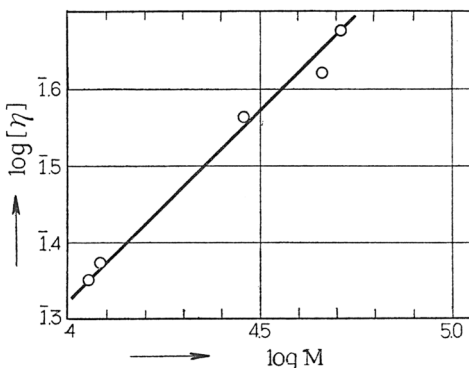
a. 分子量と粘度

数種のポリビニレンカーボネートの 25°C, アセトン溶液中の極限粘度 $[\eta]$ および 25°C, アセトン溶液の浸透圧を測定し, 第 11 図 および 第 5 表 に示す如き $[\eta]$ と分子量との関係から, Mark-Kuhn 関係式 $[\eta] = KM^a$ の恒数 K および a をそれぞれ $K = 1.89 \times 10^{-3}$, $a = 0.50$ と定めた。

b. ポリビニレンカーボネートの加水分解

イ) アルカリによる加水分解

アルカリ中において加水分解は非常に速く行われ動力学的にこれを追うことは困難である。第 6 表における実験は $\text{NaOH}/\text{PVC} = 2 \text{ mole/lmole}$, アセトン水溶液 (1:1) 中で行われた。同時にエチレンカーボネート



第 11 図

第 5 表

ポリマー	分子量	平均重合度	極限粘度	
NO.	MW	$\overline{DP}$	$[\eta]$	
p-1	44500	520	0.420	未分別
p-2	50000	580	0.470	分 別
p-3	27800	320	0.367	〃
p-4	12100	140	0.236	未分別
p-5	11200	130	0.223	〃

の加水分解も比較の意味において行ったが, 共に速く加水分解された。

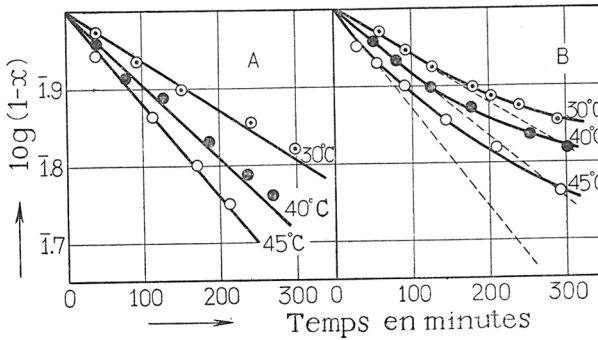
ロ) 酸による加水分解

硫酸による加水分解反応を 30°, 40°, 45°C で行いエチレンカーボネートの

第 6 表

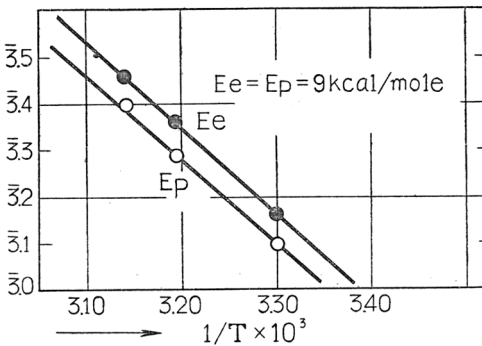
エチレンカーボネート				ポリビニレンカーボネート	
5.7mole/l $\times 10^{-3}$ 170°C		4.6 mole/l $\times 10^{-3}$ 30°C		4.6mole/l $\times 10^{-3}$ 3°C	
加水分解 %	反応時間 分	加水分解 %	反応時間 分	加水分解 %	反応時間 分
94.8	5	56.5	6	75.1	3
99.3	10	81.2	12	85.0	8
102.0	33	85.3	17	101.0	14
		91.2	28	108.9	30
		96.6	44		

それと比較した。カーボネートの濃度は 0.013mole/l で硫酸は 0.936 mole /l 溶媒は 14.2 % の水を含むアセトンを用いた。



第 12 図 硫酸による加水分解速度

A エチレンカーボネート B ポリビニレンカーボネート



第 13 図

第12図に示す如く、初速度は両者でほぼ同じであるが、立体障害のためにポリマーの加水分解速度は反応の進行と共に減少する。

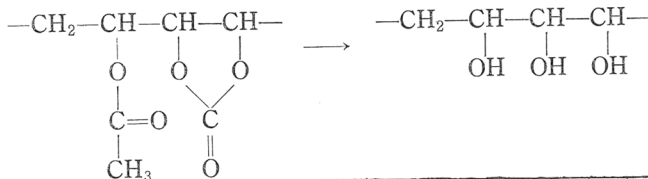
第13図に示すように加水分解反応の活性化熱は共に小さく、9Kcal

/mole 位であった。

c. ポリビニレンアルコール

ポリビニレンカーボネートの加水分解によって得られたポリビニレンアルコールは電気透析による精製の後も水に不溶であり、同時にジメチルホルムアミド、および銅アンモニア試薬にも不溶であった。赤外分光分析の結果はポリビニアルコールの吸収と同じ位置に、より強い吸収を示し、特に強い水素結合を示す。

次いで酢酸ビニルとビニレンカーボネートの共重合（紫外光線による光共重合）したものを加水分解することにより、—OH 基の含有量がポリビニルアルコールとポリビニレンアルコールとの間にあるポリマーを作り、—OH 基の含有量と水に対する溶解性を、粘度および浸透圧を測定することにより観測した。

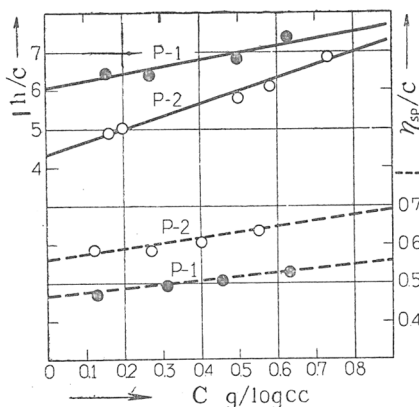


第7表および第14図に示す結果は、共重合物のうちビニレンカーボネートの多い共重合物を鹼化して得られたものほど水に対する溶解性が悪いことを示している。

第7表中、ハギンスの k' およびフローリーの χ_1 はそれぞれ(19式および(20)式のそれを示す。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (19)$$

$$\pi/c = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \frac{d_1}{d_2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) c \quad (20)$$



第 14 図

ポリマーの比重は 1.3 を使用した²¹⁾。

第 7 表

共重合物中のカー ボネートのモル分 率	$[\eta]$ 25°C 水	k'	分 子 量 (浸透圧法) 水 25°	z_1
0.342	0.473	0.41	41200	0.478
0.082	0.562	0.54	58300	0.461
0 (22)	1.22	0.41	74100	0.469
0	0.79	0.52	34400	—
0	0.42	0.65	13500	—

終りに本実験はベルギー国ルーバン大学化学教室において行われたもので直接指導を頂きましたシュメッツ教授および御援助を頂きました，桜田岡村両教授と日本化学繊維研究所各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Newman and R. Addor: J. A. C. S., **75**, 1263 (1953)
- 2) M. Newman and R. Addor: J. A. C. S., **77**, 3789 (1955)
- 3) Wurtzschmitt: Mikrochim. Acta., **36-37**, 769 (1951)
- 4) G. V. Schulz and E. Huseman: Z. Physik. chem., **B39**, 246 (1938)
G.V. Schulz, A. Dinglinger, and E. Huseman: Z. Physik. Chem., **43**, 385 (1939)
- 5) H. Mark and D. Joefowitz: Polymer Bull., **1**, 140 (1945)
- 6) M. S. Matheson: J. Chem. Phys., **13**, 584 (1945)
- 7) M. G. Evans: J. Chem. Soc., (1947) 266 etc.
- 8) A. Conix and G. Smets: J. Polym. Sci., **10**, 525 (1953)
- 9) S. Kamenskaya and S. Medvedev: Acta. physicochim., **13**, 565 (1940)
- 10) G. M. Burnett and H. W. Melville: Dis. Faraday. Soc., **2**, 327 (1947)
- 11) L. Küchler: Makromol. Chem., **2**, 176 (1948)
- 12) G. Van Paesschen: Thèse de Licenier Université de Louvain (1952)
- 13) Stockmeyer: J. A. C. S., **75**, 2278 (1953)
- 14) G. M. Burnett and L. D. Loan: Trans. Faraday Soc., **51**, 226 (1955)
- 15) J. Scanlan: Trans. Faraday Soc., **50**, 756 (1954); **51**, 95 (1955)
- 16) H. W. Melville et al.: J. Polym. Sci., **2**, 229 (1947)
- 17) C. Walling: J. A. C. S., **71**, 1930 (1949)
- 18) J. L. Bolland: Trans. Faraday Soc., **44**, 671, 673 (1948)
- 19) M. L. Huggins: J. A. C. S., **64**, 2716 (1942)
- 20) P. J. Flory: J. A. C. S., **65**, 372 (1943)
- 21) C. E. Schildknecht: Vinyl and Related Polymers (1952) John wiley & sons.
Inc. New York p. 351
- 22) H. A. Dieu: J. Polym. Sci., **12**, 417 (1954)

紡糸液のレオロジー的性質二、三について

繊維化学教室 小野木重治

1. 緒 言

繊維形成能をもつ高分子物質の濃厚溶液あるいは融解物である紡糸液のレオロジー的性質は、学術的に興味あるばかりでなく、化繊工業における紡糸工程と関連して実際的にも重要な問題である。それゆえにわれわれは、数年前からポリビニルアルコール (PVA) 濃厚溶液およびビスコースの粘弾性その他について研究を行ってきた¹⁻⁴⁾。ここでは、それらの紡糸液について最近に得られた二、三の研究結果について報告したいと思う。その一つは PVA 濃厚溶液の粘弾性測定値と分子論との比較について、いま一つは塩類溶液を添加されたビスコースのレオロジー的性質についてである。

2. PVA 濃厚溶液の粘弾性測定値の分子論との比較

さきにわれわれは、重合度を異にする4種のPVA濃厚溶液について可聴周波以下の領域における粘弾性を測定し、主として濃度、温度および重合度の影響について検討した^{1,4)}。温度および重合度の影響は、他の無定形高分子の濃厚溶液におけるとほとんど同じ特徴を示すが、濃度の影響は多少趣きを異にする。すなわち、典型的な無定形高分子であるポリイソブチレンとか三硝酸繊維素の溶液については、ある臨界濃度以上の濃度において零せん断粘度* η_0 が濃度の5乗に比例するという経験則が見出されているが、われわれの綿密な測定結果によれば、PVAの η_0 は濃度の約6乗に比例する。また粘弾性あるいは定常流粘度の測定結果に対して濃度に関する換算変数の方法を適用する場合にも、PVA溶液に対する換算変数は他の高分子溶液の場合のように濃度の単純な函数とはならない。これら

* zero shear viscosity; せん断速度を0に外挿したときの見掛けの粘度

の事実は、溶液中の PVA 分子相互間に上記の他の高分子に比べて非常に強い相互作用あるいはからみ合いの存在するであろうことを示唆するものと思われ、可聴周波領域における粘弾性測定の結果の解析からも推察されたところである。われわれはさらに進んで、これらの相互作用あるいはからみ合いの強さがどの程度のものであるかを半定量的にでも知ろうと企て、粘弾性の測定結果と分子論との比較を行った。

Rouse⁵² および Bueche⁶² の粘弾性に関する最近の分子論は、分子量分布が均一であって、しかも分子相互間からみ合いの存在しない稀薄溶液に対して立てられたものであって、任意のパラメーターを全然含まないにもかかわらず、実験結果をよく説明することが実証されている⁷²。しかしこれらの理論は、さらに濃厚な溶液に対しても少くとも近似的には適用していけないという根本的な理由をもたないので、例えばポリイソブチレンのデカリン濃厚溶液についての粘弾性測定値をこれらの理論と比較し、両者がかなりよく一致することが報告されている⁸³。

上述の PVA 濃厚溶液に強い相互作用あるいはからみ合いが実際に存在するならば、PVA 分子の単量体を一定速度で引きずり出すときの平均の摩擦係数は分子論から予期されるより大きい値にならねばならない。したがって高分子のセグメント（あるいは submolecule）全体が流れの方向に運動するときの最長の緩和時間も理論値より長くなるはずである。換算すれば、理論の要求する最長緩和時間の値そのままを使って粘弾性の理論値を求めれば、実験値との間に相違を生ずるはずである。この相違の程度から相互作用あるいはからみ合いの程度を知ることができる。

Bueche の理論によれば、分子の最長緩和時間 τ_B が

$$\tau_B = 12\eta_0 / \pi^2 nRT \quad (1)$$

によって与えられる。ただし η_0 は溶液の零せん断粘度、 n は単位体積当りのモル数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。Rouse の最長緩和時間 τ_R はこの τ_B の 1/2 である。いま単位体積当りのグラム数で表わした濃度を c 、分子量を M で表わし、上式の n を c/M で置換すると、 τ_B お

よび τ_R は次のように書ける。

$$\tau_B = 12\eta_0 M / \pi^2 c RT, \quad (2)$$

$$\tau_R = 6\eta_0 M / \pi^2 c RT \quad (3)$$

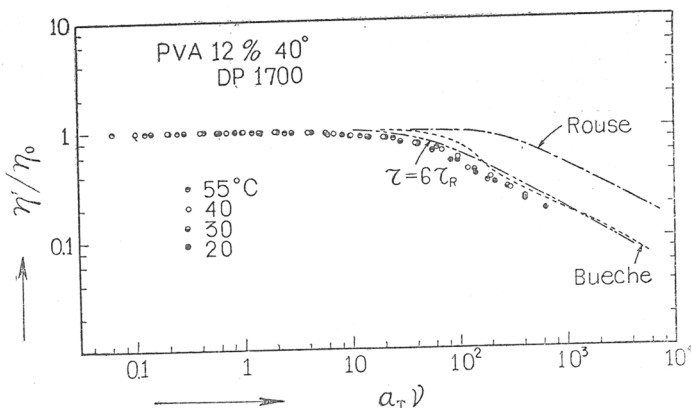
さきに粘弾性測定を行った粘度平均分子量 8.72×10^4 の PVA 試料の 12% および 15% 溶液について、 40°C における最長緩和時間を上の式から計算した。その結果は次のとおりである。

$$12\% \text{ 溶液} \quad \tau_R = 3.4 \times 10^{-4} \text{ sec.} \quad \tau_B = 6.8 \times 10^{-4} \text{ sec.}$$

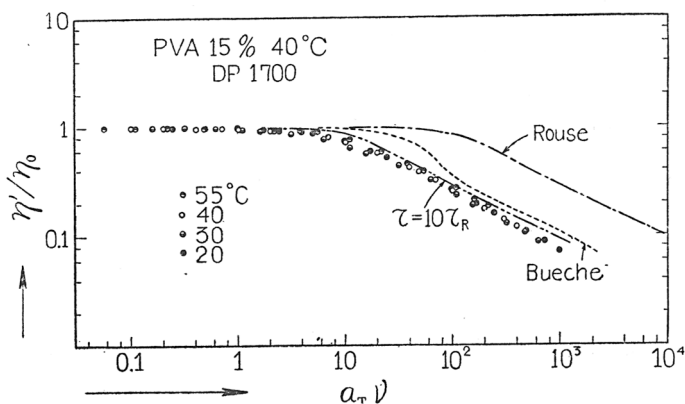
$$15\% \text{ " } \quad \tau_R = 8.2 \times 10^{-4} \text{ sec.} \quad \tau_B = 16.4 \times 10^{-4} \text{ sec.}$$

これらの値を使い、Rouse および Bueche の理論に従って、動的粘性 η' と η_0 との比および動的剛性率 G' の周波数依存性を求めることができる。第 1 図および第 2 図には、それぞれ 12% および 15% 溶液の η'/η_0 の周波数依存性のデーターを理論値と比較した。これらの図の動的粘性は 40°C に換算されており、横軸は換算周波数（換算係数 a_T と周波数との積）である。一方、第 3 図は G' の周波数依存性のデーターを Rouse の理論値と比較したものである。

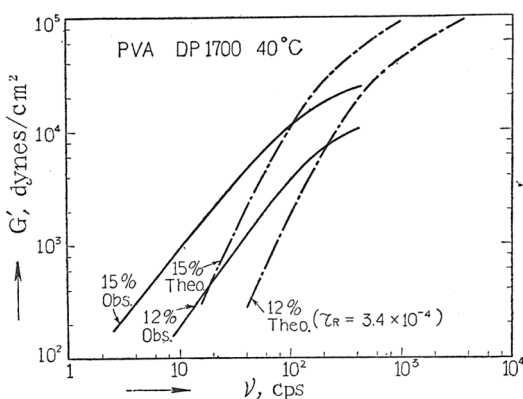
Bueche の粘性曲線は、特に 12% 溶液に対してかなり良好な一致を示すが、 $\omega\tau = 1$ の近傍において奇妙な変曲がみられる。Rouse の粘性曲線は、



第 1 図 $DP=1700$ をもつ PVA の 12% 溶液の 40°C における動的粘性の理論値との比較



第2図 $DP=1700$ をもつ PVA の15%溶液の 40°C における動的粘性の理論値との比較



第3図 $DP=1700$ をもつ PVA の12%および15%溶液の 40°C における動的剛性率の理論値 (Rouse) との比較

形は実験曲線に似ているが、位置が右方へずれている。この位置のずれは、最長緩和時間に対して上に使用した値より大きい値を仮定すれば減少する。たとえば12%溶液に対して $\tau = 6\tau_R$, 15%溶液に対して $\tau = 10\tau_R$ を仮

定すれば、理論曲線と実験曲線とはほとんど完全に一致する。

第3図の Rouse の剛性率曲線は実験曲線と比べて、形だけでなく位置もずれている。しかし位置の相違は粘性曲線の場合に比べれば少い。

一般に粘性の理論曲線と実験曲線との位置の相違は、濃度が高くなるほど大きく、また理論の要求するより大きい緩和時間を仮定すれば小さくなる。これらの事実は、濃厚溶液中の高分子が稀薄溶液に対する分子論から

予期されるより大きい内部摩擦を受けることを示唆するもので、溶液の濃度が高まるにつれて Ferry ら⁹⁾ の想定したような高分子間の交錯あるいは強い分子間相互作用が重要な役割を演ずるものといえる。

動的粘性および剛性率の実験曲線と理論曲線との形の相違は、主として試料の多分散性に関連するものと考えられる。分子量分布が動的粘性 η' および剛性率 G' の周波数依存性に影響を及ぼすことは、われわれの以前の研究結果からも明らかである²⁾。すなわち、粘度平均分子量の最も高い PVA 試料と最低の試料とを混合した試料の溶液について測定された η' および G' の周波数依存性は、類似の平均分子量をもつ単一試料のそれと著しく異なる。しかも η' の周波数依存性と G' の周波数依存性とは分子量分布によって逆の影響を受ける。例えば混合試料の η' の周波数依存性が相当する単一試料の場合に比べて急であるときには、混合試料の G' の周波数依存性は逆にゆるく、またその逆もいえる。第 1 図および第 2 図に示した η' の実験曲線が高周波数側で理論曲線よりいくぶん急に低下し、逆に第 3 図の G' の実験曲線が理論曲線よりゆるやかに上昇しているのは、このような分子量分布の影響であって、これと全く類似の影響は定常流粘度のせん断速度依存性にも当然現われるであろう。

以上で PVA 濃厚溶液の粘弾性測定値と分子論との比較を終り、次には以前のビスコースの粘弾性に関する研究と関連して、塩類溶液を加えられたビスコースのレオロジー的性質について簡単に報告する。

3. 塩類溶液を加えられたビスコースのレオロジー的性質

ビスコースレーヨンあるいはセロファン工業において紡糸あるいは製膜に最も適した点を判断するために、今日では一般に落球粘度および熟成度の試験が行われる。熟成度試験の慣用法はホッテンロート価 (H. N.) の測定であるが、この測定にはかなりの技術を要するばかりでなく、結果に個人誤差の導入される危険が多い。したがって熟成度を自動的かつ高精度に測定できる試験機が製作されるならば、その益するところは極めて大きい。われわれはこのような目的に合う試験機の試作を行い、最近かなり満足な

またこの試験機を使用してビスコースに塩類溶液を滴下したときのレオロジ的性質を測定している間に、二、三の全く新しい知見を得ることができた。これらの知見は試験機の今後の改良に役立つばかりでなく、それ自身非常に興味深いものである。

本試験機は、容器中に入れたビスコースまたはその稀薄液を一定速度で回転する攪拌翼で攪拌しながらこれに塩類溶液を滴下し、生ずるトルクの変化を自動的に記録するものである。第4図は本機の機能を明らかにする



試料ビスコースあるいはその稀釈液（ビスコース 20 g を水 30 g で稀釈した液）を容器中に入れ、同期電動機によって攪拌翼を一定速度（約 300r. p. m.）で回転させながらビュ

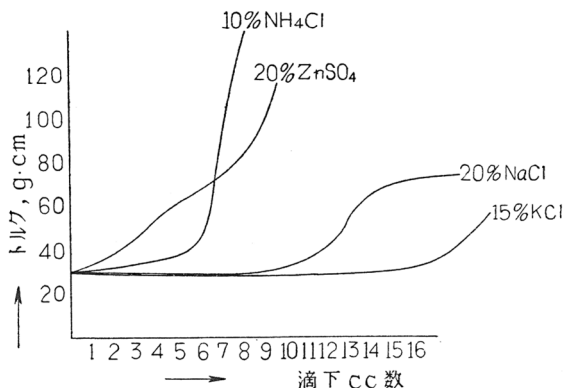
第4図 熟成度試験機の配置図

ーレットから一定速度で塩類溶液を滴下する。溶液の滴下につれて試料液体の稠度が変化し、攪拌に要する回転力も変化する。試料の攪拌によって生ずるトルクのために、容器はトルクに応じた角度だけ回転する。このトルクはトーションワイヤーに伝達され、差動変圧器によって電流変化に変えられ、増巾されたのち電流計に指示されるか、記録計に記録される。なおトルクが一定の大きさに達したときに塩類溶液の滴下を自動的に停止させる考案も施されている。

熟成度の自動測定が満足に行えるためには、塩類溶液をある量まで添加

したときにトルクが急激に増大することが望ましい。同一ビスコースを使用しても、塩の種類が異なれば、塩類溶液の滴下 cc 数とトルクとの関係曲線（これを凝固曲線と呼ぶことにする）の形は著しく異なる。第5図は熟成の進んだビスコースについて得られた凝固曲線の例を示したものである。

図の NH_4Cl および ZnSO_4 溶液による凝固曲線はビスコース稀釈液について、 NaCl および KCl 溶液による曲線はビスコース自身について得られた曲線である。 ZnSO_4 は



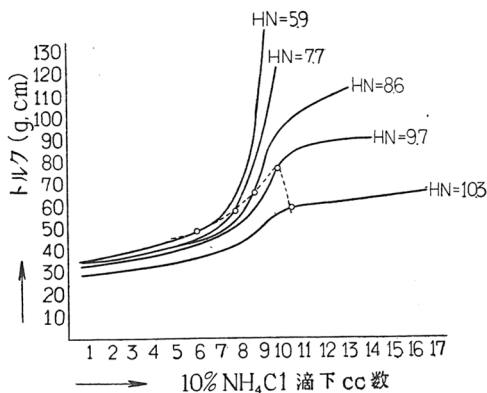
第5図 種々の塩類溶液による凝固曲線

ビスコースに対する凝固能が非常に大きく、溶液の滴下点において迅速な部分的凝固を起し、均一な凝固が望めない。逆に NaCl および KCl の凝固能は小さいため、初期においては稀釈効果が現われて曲線はいくぶん低下する。トルクが最も顕著に増加するのは NH_4Cl 溶液であって、熟成度をトルク変化によ

て測定する目的に対しては、これが最適の凝固剤であるように思われる。

しかし、トルクが急激に増大する点は必ずしも常法で測定される H. N. とは一致しない。

第6図は熟成の進行に



第6図 熟成の進行による凝固曲線の変化

よる凝固曲線の変化を示したもので、曲線上の点は常法に従って測定した H. N. を示している。この図から明らかなように、熟成の進行とともに凝固曲線の形は変化し、常法による H. N. (曲線上の点) は溶液滴下量の少ない方向へ移動するが、その点に相当するトルクの値は熟成初期における小さい値から一たん増大したのち再び低下する。しかもトルクとの間にはなら単純な関係が存在しない。このような結果からすれば、常法による H. N. の測定は単に稠度(したがってトルク)が急激に変化する点を測定しているものでないことは明らかである。それにもかかわらず H. N. がかなりの精度で一定の値として測定されることは、 NH_4Cl を加えられたビスコースに特異な挙動の存在していることを示唆している。われわれはこの特異な挙動がチクソトロピー (thixotropy) ではないかと考え、次にこれを実験的に確かめた。

3.3 NH_4Cl 溶液を加えられたビスコースにおけるチクソトロピー

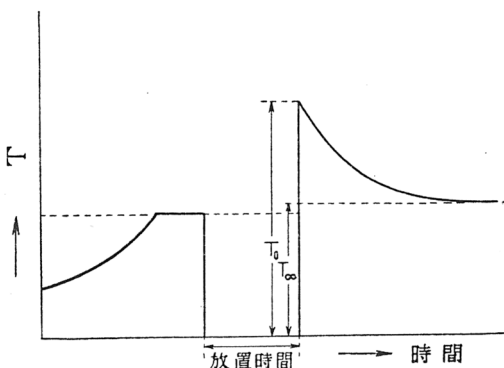
ビスコースがごく僅かながらチクソトロピー性であることは、落球粘度の測定に当って最初に落下する球の速度が2回目以後の球の速度より小さいなどの経験的事実、および滬過によって粘度が低下するという実験的事実¹⁰⁾などから明らかであるが、その程度は非常に小さいか、あるいはチクソトロピー的に破壊した構造の再生には長時間を要する。換言すれば、短時間の内に観測されるようなチクソトロピーはほとんど認められない。しかし、ビスコースに塩類溶液、特に NH_4Cl 溶液を加えるときには、極めて顕著なチクソトロピーの発現することを見出した。

ビスコースにその H. N. 付近まで 10% NH_4Cl 溶液を加えたのち、液の滴下を止めて攪拌だけ続ける。溶液の滴下を止めれば、トルクはほとんど同時に一定の平衡値に達し、暫くはほとんど増加しない*。このようにトルクが平衡に達したところで攪拌をとめて一定時間放置したのち再び攪拌を開始すると、トルクは以前に比べて甚だしく大きい値 (T_0) になる。

*ただし塩を加えられたビスコースの熟成は急速に進むので、溶液の滴下停止後2分ほど経過すれば、さらに溶液を加えなくてもトルクの増加するのが認められる。

攪拌を続けるに従ってトルクは次第に減少し、終には攪拌停止当時の値よりやや大きい値 (T_{∞}) に漸近する。前述のとおり NH_4Cl を加えたビスコースの熟成は速かに起り、そのため粘度が増大するので、平衡トルク T_{∞} は攪拌停止時のトルクに比べて多少大きくなるわけである。 T_0 と T_{∞} との差 ΔT は液を放置した間に生じたチクソトロピー性構造の破壊に必要なトルク、すなわちチクソトロピーによるトルク増加とみなすことができる。以上のトルク変化を図に示すと次のようになる。

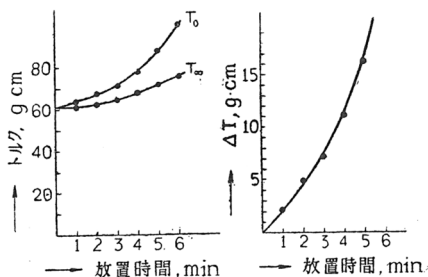
H. N., 7.7 のビスコースに 8.2 cc の 10% NH_4Cl 溶液を加えた液について、上述の T_0 , T_{∞} が放置時間によっていかに変化するかを検討した結果が第 8 図(a)である。図から明らかのように、 T_0 , T_{∞}



第 7 図 チクソトロピーによるトルクの変化

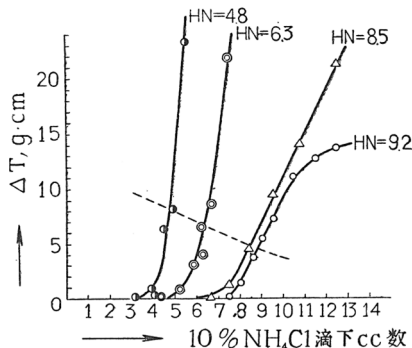
はともに放置時間が長くなるにつれて増大するが T_0 の増加率の方がはるかに大きい。したがって両者の差である ΔT と放置時間との関係は第 8 図(b) に示したようになる。すなわちチクソトロピーは放置時間が長くなるに従って顕著になる。

以上の結果から NH_4Cl を加えられたビスコースが顕著なチクソトロピーを示すことが明らかになったが、常法の H. N. の測定がこのチクソトロピー性と密接に関連しているであろうとの観点から、熟成度の異なったビスコースに



第 8 図 放置時間とトルクとの関係
(a) T_0 および T_{∞} との関係 (b) ΔT との関係

ついて NH_4Cl の添加量と放置時間 1 分としたときの ΔT との関係求めた。第 9 図はその結果である。ビスコースの H. N. は 9.2 から 4.8



第 9 図 熟成度の異なるビスコースにおける ΔT と NH_4Cl 溶液添加量との関係

までの 4 種である。この図から明らかなように、 NH_4Cl 溶液の添加量の少ない間はほとんどチクソトロピー性が認められないが、ある一定量すなわち H. N. 近くまで NH_4Cl 溶液が添加されると、急にチクソトロピーが発現する。しかし、その傾向はビスコースの熟成が進むに従って明瞭になる。このよう

な結果は、若いビスコースの H. N. の正確な決定が非常に困難であるのに反し、古いビスコースでは正確に決定し易いという経験的事実ともよく一致している。

以上の結果から考えて、ビスコースの H. N. の測定は、ビスコースが NH_4Cl 溶液を加えられて、顕著にチクソトロピー性になる点を測定しているものと結論することができる。ビスコースが完全に凝固して強固なゲル状態に達する以前の段階として、このようなかなり安定なチクソトロピー性構造を作り得るという事実は非常に興味深いものである。

終りに臨み、終始御指導を賜わっている堀尾正雄教授，研究に協力された浜名伊佐夫，林美樹而君，熟成度試験機の試作に対して御援助頂いた岩本製作所の諸氏に深甚な謝意を表明する。

文 献

- 1) 小野木，浜名，平井，合成纖維論文集，p. 129 (1956)
- 2) 小野木，平井，寺崎，近藤，工化.，**61**，589 (1958)
- 3) 平井，近藤，寺崎，小野木，工化.，**61**，596 (1958)
- 4) S. Onogi, I. Hamana, H. Hirai, J. Appl. Phys. in press.
- 5) P. E. Rouse, Jr., J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953)

- 6) F. Bueche, J. Chem. Phys., **22**, 603 (1954)
- 7) P. E. Rouse, Jr., K. Sittel, J. Appl. Phys., **24**, 690 (1953)
- 8) T. W. DeWitt, H. Markovitz, F. J. Padden, Jr., L. J. Zapas, J. Colloid Sci., **10**, 174 (1955)
- 9) J. D. Ferry, I. Jordan, W. W. Evans, M. F. Johnson, J. Polymer Sci., **14**, 261 (1954)
- 10) T. Bergeke, T. Ouchterlong, Svensk Papperstidn., **49**, 470 (1946)

アニオン重合について

工業化学教室 古川 淳 二

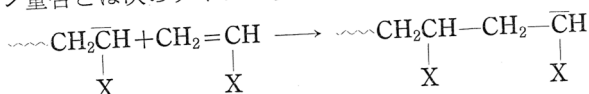
鶴田 楨 二

まえがき

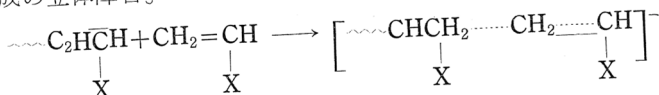
イオン重合のうち、カチオン重合はフッ化硼素、塩化アルミニウムなどのルイス酸を用いるビニルエーテル、イソブチレン、スチレンの重合があり、工業的にもイソブチレンの重合によるブチルゴムの製造に応用されている。またアニオン重合はナトリウムによるブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエンの重合に応用されたのは古いことである。イオン重合が特に注目されているのはチーグラー触媒 ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) または Natta 触媒 ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$ または TiCl_2) により、スチレン、プロピレンから d 型または l 型の立体特性ポリマーが得られたこと、また、枝分れのないポリエチレンが得られた事実である。チーグラー触媒はさらにイソプレンの重合に応用されて天然ゴムと同一構造のシス 1,4 ポリイソプレンの合成をも可能ならしめている。Natta¹⁾は最近「立体特性を与える触媒は週期律表 I, II, III 族の元素のアルキル、または水素化合物と遷移金属化合物 (IV_a, V_a, VI_a, VII_a, VIII_a) の組合せによる広般な種類にまたがって存在する」と示唆しているが、さらに「優秀な立体特性を与えるものは、このうちの特種なものに限られる」とのべている如く、その反応機構や立体特性の生れる原因はほとんど不明である。筆者らの研究室²⁾でも以前アルキルハライドやアラルキルハライドと、銅、鉄、アルミニウム、亜鉛などの金属粉とでアクリル酸やスチレンの重合に成功したこともあり、広く有機金属化合物の重合開始能を再検討するのが有益と考え、研究に着手したので、その結果をここでのべてみるつもりである。

I. ビニルモノマーのイオン重合性

アニオン重合とは次のタイプですすむ重合である。

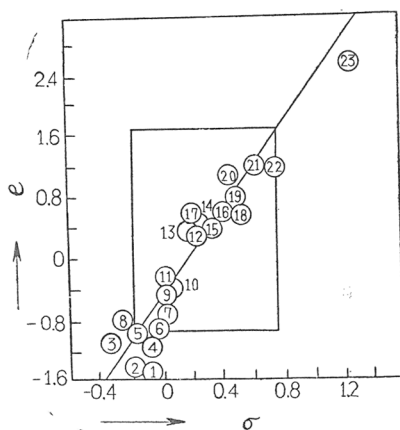


すなわち、生長中の炭素アニオンがビニル化合物に逐次付加してゆく反応と考えられる。この反応性を左右する原因としては次の錯合体形成において四つが考えられる。(1) アニオンとモノマーの結合エネルギー、(2) アニオンよりモノマーへの電子移動、(3) モノマーの結合の開きやすさ、(4) 錯合体形成の立体障害。



これらの原因のうち、(2)(3)以外は大体ラジカル重合と同様に考えられる。特長は(2)(3)であって、すなわち、イオンよりモノマーへの電子移動が大きく寄与することと、触媒系が次にのべる如く反対イオンの作用を受け、反対イオンと炭素アニオンとがペアをなし、強い立体障害をうけることである。ラジカル重合では付加による共役エネルギーの変化が支配的であることは、共役エネルギー寄与を計算した局在化法⁵¹ やラジカル・モノマー間の接近による寄与を計算した摂動法⁴² より大体反応性を推察できるのもこのためである。しかし、イオン重合では電子移動の難易が強く影響するらしい。笹野、麻田、諸熊、古川⁵² は最近これらモノマーの還元電位をポーラログラフで測定したが、還元電位の低いほどアニオン重合しやすいという結果が得られた。この結果、ビニルモノマーの共役エネルギーの大小よりも、モノマーがイオンより電子を受入れる能力がアニオン重合の反応性をきめているようである。モノマーの電子を受け入れる能力をポーラログラフでさらに詳しく調べてゆけば面白い結果が得られると思われるが、この傾向を知るのにはラジカル共重合におけるモノマーの相対反応性より計算された Q, e 法の e の値が参考になると思われる。もっとも、 Q, e 法の e の値はラジカル重合の場合の尺度であって、アニオン重合では違

た尺度となるはずであるが、一応アニオン重合、カチオン重合反応性と平行関係があると思われる。第1図⁶⁾は e の値とハメット則の ρ の値〔芳香族についている同じ置換基の電子吸引性(＋の場合)および電子放出性(－の場合)〕との関係図であるが、ラジカル重合がおこるのは e 値が -1 から $+1.8$ 位までで、 -1 以下はカチオン重合、 $+1.8$ 以上はアニオン重合が行われる。しかし、後のべるチーグラー触媒 ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4$) の如く金属アルキルとルイス酸の組合せでは、エチレン

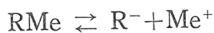


第1図

($e=0$), スチレン ($e=-0.8$)でもアニオン重合が可能になっており、ラジカル重合の範囲はそのままであるが、イオン重合の範囲はかなり拡大されつつある。ただ、チーグラー触媒のような強力な触媒を用いると塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等は置換基が犯され副反応を伴い、低重合物か、または着色したポリマーしかできない欠点があるから、これらの極性モノマーに対しては適度の活性をもった触媒の研究が必要となる。

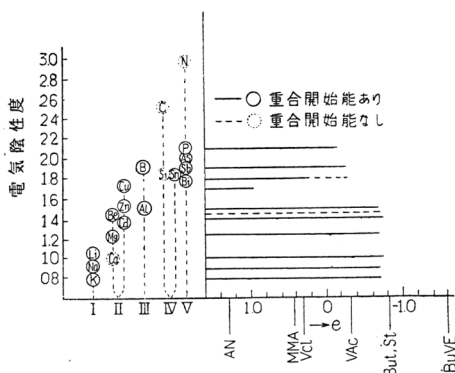
II. 金属アルキルの性質と触媒活性

一般に金属アルキル (RMe) はイオン性が強く次の如くに解離する。



この点からいうと電子を放出しやすい金属ほどアルキルアニオンを放出しやすく、アニオン重合しやすいことになる。この電子の放出性の尺度としては金属のイオン化エネルギー、電気陰性度(小さいほど電子を放出しやすい)、仕事函数などがある。しかし、これらには相関性がある、その本性は同じ原因に由来していると思われる。(Mulliken によると電気陰性度はイオン化エネルギーと電子親和力の算術平均に等しい)。イオン化エネ

ルギーについては別に論じたので⁷⁾、ここでは電気陰性度よりみて整理してみよう。第2図は週期律表の各族と電気陰性度との関係図と、各々の重

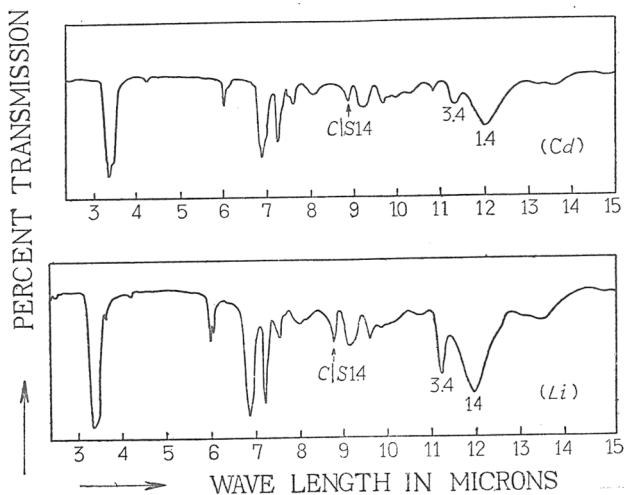


第2図

合性の関係図を対比したものである。この図によると第I族のK, Na, Liは電気陰性度が0.8~1.0の間にあり、著しい重合開始能をもつが、極性モノマーの場合には TiCl_4 を用いて調節できるが⁸⁾、副反応を伴い実際には用いられない。第II族のCa, Mg, Be, Cd, Zn, Cuのうち、Mg, Be, Znのアルキルがエチレンの重合に利用される⁹⁾。極性モノマーに対する反応性は未だ知られていなかったが、筆者の室で調べたところではやはり相当の副反応を伴うようである。Hg¹⁰⁾については極性モノマーの重合に成功した例があるが、その他のモノマーに対する活性はほとんどないようである。Cuについては以前、筆者の研究室で調べたことがある²⁾。もっとも、このときはアルキル銅が安定にはできないので、金属銅とハロゲン化アルキルの混合物を触媒としたが、アクリル系以外重合開始速度が小さく、活性が小さいようである。ところが、ここに興味があるのはCdであって、⁷⁾ 電気陰性度よりみるとCd(1.5)はZn(1.5)と同じであるが、アルキルカドミウムは極性モノマーの重合にも充分用い得るが、¹¹⁾ 適当な共触媒の存在でエチレン、ブタジエン、イソプレンを容易に重合させることがわかった¹²⁾。これによりシス1,4ポリイソプレンも得られることがわかり、Li, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — TiCl_4 について第3番目の合成天然ゴムの合成触媒が見出された(第3図)。また、ブタジエンのポリマーとしては完全な1,4トランスのものが得られるが、これはポリエチレンに似ている。条件によっては1,4シスポリブタジエン

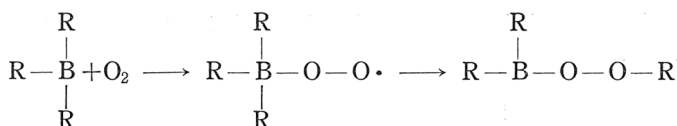
に近づけ得ることもわかった。アルキルカドミウムはAl, Zn, Mg のアル

キルほど燃えやすくはなく、水分に対しても反応性が Al, Zn, Mg より小さく取扱いが著しく楽であるのは一つの利点である。次に第Ⅲ族の元素としては、B, Al, Ga¹³⁾, In¹³⁾, Tl などである

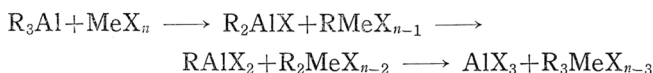


第3図 京大法による合成天然ゴム

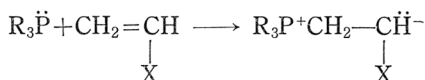
が、このうち Al はチーグラーによりその触媒作用が見出され、また Natta によりプロピレン、スチレンの立体特性重合、アメリカにおける合成天然ゴムの重合に利用された最も有名なものである。しかし、極性ビニルモノマーの重合には成功していない。Al 以外はほとんど研究がないが、アルキルホウ素については最近ソ連の G. S. Kolesnikov ら¹⁴⁾、古川、鶴田、井上⁷⁾¹¹⁾ および電通研の芦刈氏¹⁵⁾ により独立に重合触媒能が見出された。ソ連の報告では Bu_3B-BF_3 触媒がアクリロニトリルの重合に有効なことを見出し、古川、鶴田らは Et_3B がアクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリレートに有効なことを、および少量の酸素やモリブデン、タンゲステンなどの金属酸化物が共触媒となることを見出した¹¹⁾。芦刈氏は Bu_3B よりスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニルの単独およびブロック共重合を見出している。しかし、この重合はアニオン重合よりもラジカル重合に近いようで、ポリマーの立体特性については不明である。また、酸素の助触媒作用については次のようなプロセスによる過酸化ホウ素誘導体が中間体となっている可能性もある。



筆者の研究室では種々のホウ素酸誘導体をつくり研究しているが、そのなかにはトリアルキルホウ素よりも、さらに強力な触媒があることもわかってきたが、これについては別の機会にのべたい。第IV属以上は非金属および遷移金属の部類に入るので様子が大部変わってくる。アルキル珪素は極めて安定で触媒作用はない。また、遷移金属のアルキル金属は不安定で取り出すことはむずかしい。Ti, V, Cr, Ni 等はハライドの形で共触媒として添加されるが、このとき、これらの有機金属化合物および有機金属ハライドができる可能性がある。



しかし、このときは次にのべるように $\text{R}_3\text{Al}\cdot\text{MeX}_n$ のコンプレックスができていと考えた方がよいと思われる。金属アルキル単独で安定に取り出すことができるのは Sn, Bi, Sb, As, P であるが、このうち R_3P については Horner の研究がある¹⁶⁾。



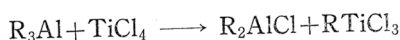
しかし、筆者の研究室でも追試したが、重合度が低くあまりよい結果は得られていない。また、Sb については竹田氏ら¹⁷⁾ がスチレン重合の可能性を最近報告されたが、筆者らの研究では活性が弱く、他のビニルモノマーも重合するが R_2Cd などに比べるとはるかに劣ることがわかった¹¹⁾。Bi のアルキルも重合性をもつことがわかったが活性は弱かった¹¹⁾。

以上の結果、金属アルキルとしては I, II, III 族のうちで電気陰性度が 1.6 以下のものがアニオン重合性があること、電気陰性度が 0.8~1.3 の K, Na, Li, Ca, Mg などは極性ビニルモノマーには副反応を伴うのでその方面には不適當であること、アルキルカドミウムは Na, Mg, Zn, Al の

化合物に比べて酸素および水分に対する反応性が小さいにもかかわらず重合開始能が極めてすぐれていること、また立体特性を与える性質もすぐれていることなどがわかった。

III. 共触媒について

チーグラールおよびナッタによる業績は単独トリアルキルアルミニウムの触媒作用の発見だけでなく、これと TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2 との組合せによる共触媒の発見である。トリエチルアルミニウムだけではエチレンの重合性は極めて小さく実用にならない。チタンハライドの共用によりエチレンプロピレンなどの重合が可能になる。チタンハライドの作用については未だ定った説明がなく、たとえば Eirich, Mark¹⁸⁾ は次の反応により有効な R_2AlX ができるためとのべている。



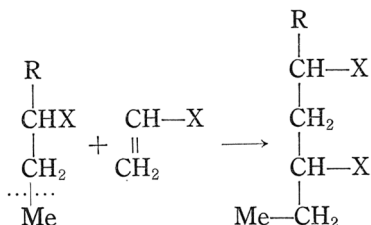
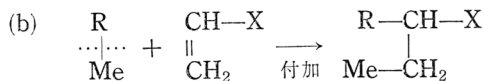
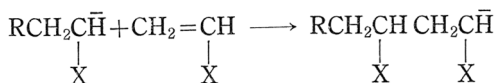
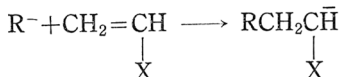
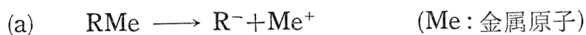
しかし、 R_2AlCl を別に合成してもエチレンの常圧重合はできない。

Natta¹⁹⁾ はジシクロペンタジエニルチタンニクロライドとトリエチルアルミニウムより $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ なる青色の結晶を得、これがエチレンの重合触媒となることを見出し、結局トリエチルアルミニウムと TiCl_3 または TiCl_2 との錯塩が有効なことを見出した。また、プロピレンの重合速度が TiCl_3 の量に比例すること、 TiCl_3 をボールミルで粉細しておくと同反応誘導期がなくなること等をのべ、上記の機構の正しいことを説明している²⁰⁾。筆者らの考えでは $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ と TiCl_4 が錯塩となり、前者が電子供与体またはルイス塩基として働き、後者が電子受容体またはルイス酸として働く酸—塩基触媒反応、または Push-Pull 反応であること、さらに立体特性および反応の持続性よりみて $\cdots\cdots\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdots\cdots$ の如き巨大錯塩が有効なことをのべたが⁷⁾、これは次の立体特性のところで考えてみたい。このようにみると、この触媒は単なるアニオン重合触媒ではなく、有機金属化合物とルイス酸の組合せによって極性が小さくなってもしルイス酸の助触媒作用により著しく加速されるものと考えられる。筆者の研究室でも多くのルイス酸を検討したが、 TiCl_4 は最も有効なものの一つ

である。アルキルナトリウムに TiCl_4 や $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を組合せると、そのアニオン重合性を広い範囲に調節できることもわかった⁸⁾。 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を多くすると反応性は e の値の小さいものに有利に移ってゆく。これはアルキル金属とルイス酸が別々に働いているのではなくその協同作用によるものである。このような錯塩触媒によりエチレン、プロピレンのような無極性のモノマーの重合が可能になったものというべきであろう。しかし、アルキル金属の種類によるとチタンは有効でない。たとえばアルキルホウ素によるアクリロニトリルの重合では BF_3 やその他のものがよく¹⁴⁾、触媒の特異性があるようである。これらの結果の詳細は別に報告する。

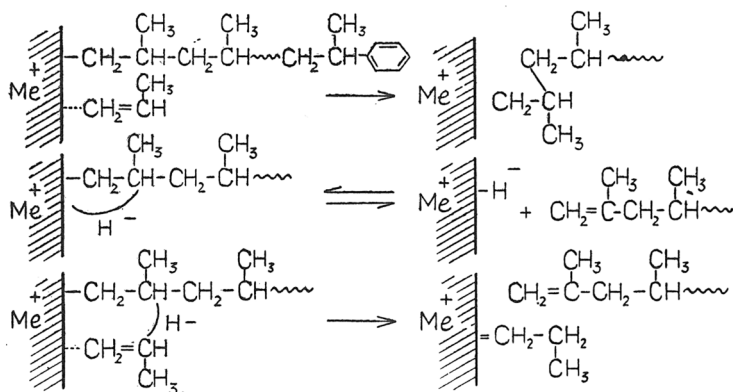
IV. 立体特性と触媒の反応機構

有機金属化合物による重合としては、(a) カルボアニオンによる階段的重合と、(b) 有機金属化合物のオレフィンへの逐次付加の二つの形式が考えられる。



(a) の型ではラジカル重合と形式的には同じで、カルボアニオンの性質だけで定まるから触媒の特異性、ことに立体特性の説明はむずかしい。(b) の

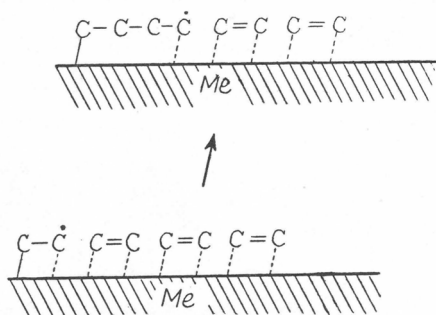
型はアルキル金属が金属とアルキル基の二つに分れると同時にオレフィンに付加してゆく型で、チーグラーが古くより指摘している所である²¹⁾。チーグラーはフェニルイソプロピルカリウムやリチウムとテトラフェニルエチレンやブタジエンとの付加化合物を検出して、この考えを確かめている。この形式は立体特性の説明にも有効である。Natta²⁰⁾ は触媒としてトリフェニルアルミニウムを用いてプロピレンの重合を試み、分子端についたフェニル基が第3級炭素についていることより、プロピレンの α 炭素への付加を考えている。また、他の分子端がビニリデン型のオレフィン構造であることより、水素アニオンの脱離が停止反応であることも確めた。また、金属ハイドライドが同様に触媒作用をもつこと、重合の進行と共に末端基がフェニルでなく水素であるポリマーが増えることより、水素アニオンの他のモノマーへの移動による停止を考え、結局第4図のような機構を



第4図

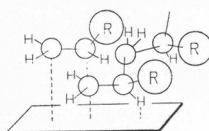
証明した。しかし、立体特性を考えるには、ポリマーの端と触媒との結合形式をさらに詳しく考える必要があるものと思われる。立体特性が与えられるためにはポリマーおよびモノマーが特異な形で触媒表面に結合、または吸着している必要がある。Friedlander²²⁾ は第5図のような四点吸着を考えている。しかし、この型ではポリマーの両端が固定しているだけであ

るから、その間の結合は相当回転しているわけで、立体特性は出てこないはずである。筆者はポリマーの分子端の他、分子端より一つ手前の結合が固定されて自由回転が制限されること、および付加しようとするモノマー

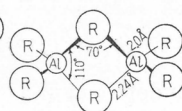


第5図

がこれに対して特別の位置をとる必要があると考え、次のような機構を呈案した⁷⁾。すなわち、d, lの立体特性が生ずるためには端から2番目の β 炭素についての置換基と、モノマーの置換基の相互位置が定まる必要があり、これが触媒面上でおこるとする。ポリマーの端から2番目の β 炭素の置換基を固定する作用として、その置換基と触媒との吸着作用が考えられるが、プロピレンの重合におけるメチル基などが特に吸着がよいとは考えられない。筆者はむしろ、 β 炭素についての水素が触媒面へ吸着し、一種のハイドライドを形成していると考えた。これは β 炭素の水素がアニオンとして金属へ移動しやすいこと、金属アルキルの他、金属ハイドライドも有効なことよりみて理由のあることと考えられる。このようにすれば第6図の如き配置となり、これに付加すべきモノマーが乗りかかって反応するとすれば、メチル基について *gauche* 型の構造が立体的に障害の少ない配置となり結合が形成されるとイソタクチックポリマーが与えられることになる。しかし、このような機構ですすむためには、触媒の表面構造とくに触



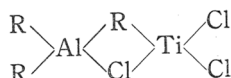
第6図



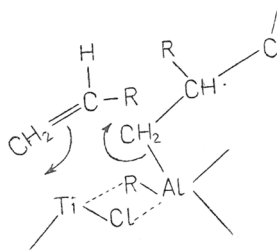
第7図

媒を構成している原子の原子間隔と原子価の方向が問題になる。ところで、現在まで知られている立体特性触媒とし

てはあまり多くはなく、イソプレンに対するリチウム触媒、イソプレン、スチレン、プロピレンに対するアルミニウム触媒が主である。マグネシウム、亜鉛のアルキルはエチレンの重合に用いられているが、他のモノマーに対する立体特性はまだわからなかった。しかし、調べてみるとやはり相当あることがわかった²³⁾。ところが、アルキルカドミウムがさらにより触媒であることがわかった。Li, Al, Mg のアルキルでは、これらが半結合(half bonding)をつくりやすいことが特長で、二量体または多量体となりやすい性質をもっている²⁴⁾(第7図)。重合中のカルボアニオンがこの構造をとるとすれば、 β 炭素の水素はちょうど Mg や Al の原子価の位置に来ることになる。しかし、モノマーがこれらの錯塩に化学吸着するためにはアルキルアルミニウム単独では能力が小さいように思われる。もし、 TiCl_3 を加えて



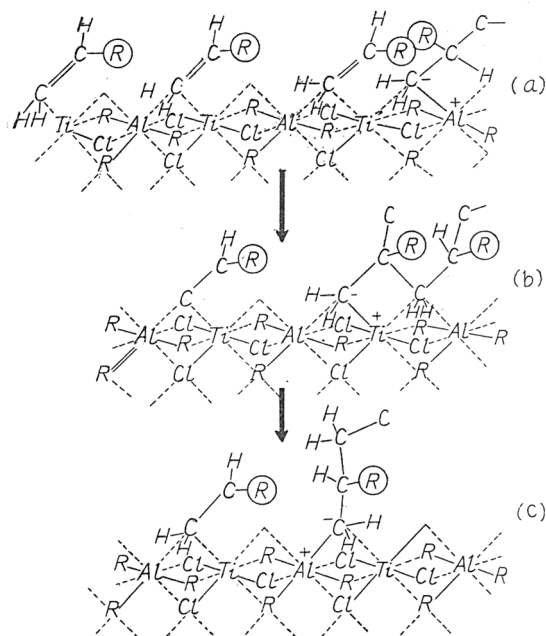
のような錯塩ができると Ti がモノマーを引きつけて非常に反応しやすくなることが理解できる(第8図)。Al と Ti の錯塩の構造はよくわからないが、結晶固体になると次のような構造またはこれに近い構造も無理ではないと思われる(第9図)。この反応で、最初 (a) の如くアルミニウムのアルキルを形成していたポリマー端は、モノマーとの結合により (b) の如くチタンのアルキル



第8図

ルに変るが、これが (c) の段階で再びアルミニウムのアルキルになってゆく。この変化は、アルミニウムとチタンの形成する原子価方向よりみて可能である。この考えでゆくと、アルミニウムが電子供給体、チタンが電子受容体であるが、チタンの電子受容力があまりに強いと (b) より (c) への変化がむずかしい。結局、チタンのような遷移金属が選ばれた理由は、電子

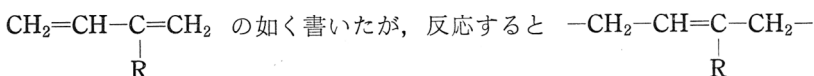
受容と供給が中間で不安定なアルキル金属を形成し、(a) より (b) および(b) より (c) のどちらの反応も起し得る作用があるためと思われる。アルキル



第9図

アルミニウムのようないわゆる半結合(または三中心結合)によるダイマーまたは多量体構造では、正四面体構造の原子価方向をもつため触媒表面はジグザグ方向の残余原子価をもっているものと考えられ、これにポリマー末端およびモノマーを配置すると先にのべたような機構が可能になる。ポリマーの末端の β 炭素についた水素はアルミニウムとハイドライドを形成しやすい配置にすることがわかる(第10図)。モノマーはこれと *gauche* の位置に来た (a) の構造がとられやすく、(b) の位置には来にくい。(a) ではイソタクチックポリマーを与え、(b) ではシンジオタクチック構造となる。次に Li, Al さらに筆者らの見出した Cd のアルキルによるジエンの重合について考えてみる。いずれも半結合による錯塩を形成し、触媒表面では

ジグザグ方向の残余原子価をもっていると考えると、これに都合のよい配置は第11図の如くなる。(この図ではモノマーのジオレフィン



の形になるから、遷移状態ではその中間の構造をとると考えられる)。(a)

はポリマー側もモノマー側もシス型で、できるポリマーはシス

・シス型となり 1, 4 重合が可能である。(c) はポリマー側もモノ

マー側もトランス型であるがこのときは 1, 4 結合にあずかる

炭素は遠くに離れており、1, 4

付加はできない。(b) はポリマー側がトランス、モノマー側が

シス型で付加する場合である。このときは 1, 4 付加が可能である。このときできるポリマーは

シス型のように見えるが、モノマーが附加する際モノマー側の 2, 3 単結合

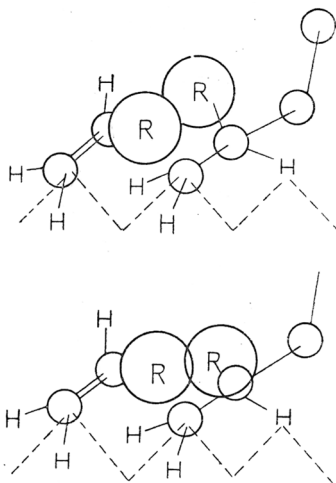
が二重結合に変るときに自由回転が可能であるから、トランス型になり得る。次の段階では触媒面にトランスの位置にきて、結局トランス型ポリ

マーのみができることも可能である。しかし、シス・トランスが交互になったものもできそうである。筆者らの研究のアルキルカドミウムではブタジ

エンの 1, 4 トランスポリマーが 100% に近いものが得られたが、さらに条件によりシス型を多くすることもできる。しかし、シス型は比較的つくり

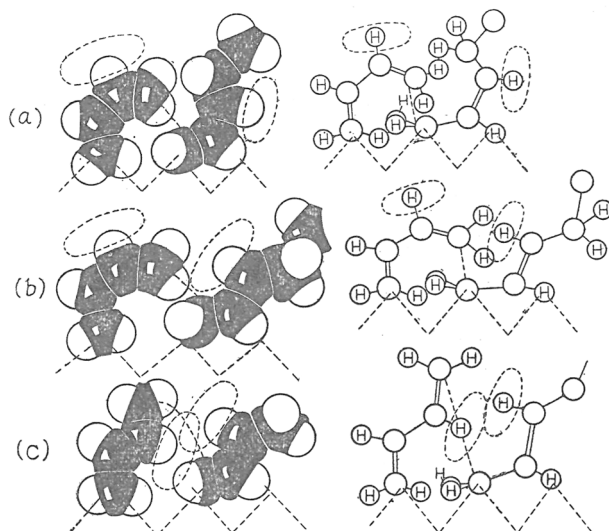
にくいようである。これはリチウムでも同様の結果が知られている。ところが、イソプレンでは逆で、アルキルカドミウムでもリチウムでも 100%

に近いシスポリマーが容易にできることがわかった。これはブタジエンの重合では、(a) (b) いずれも可能であるが(むしろ (b) の方が容易でトラン



第10図

スになりやすい), イソプレンではメチル基の位置障害のために可能なのは (a) 型だけでシスポリイソプレンのみを与えると解釈できよう。(図中,



第11図

点線で書いた置換基はメチル基を示している)。

以上, アニオン重合およびその重合における立体特性につき概要をのべたが, 詳細はすべて別の発表にゆずることにした。なお, この原稿は講演後多くを加筆したものであり, とくにアルキルホウ素, アルキルカドミウム, アルキル亜鉛の結果については新しく書き加えたことを断っておく。この研究は古川, 鶴田, 大西, 三枝, 笹野, 川崎らの共同研究であり, 学生諸氏の協力によってなされたものである。桜田, 小田両教授には特別の支援をいただいております, 厚く感謝したい。また, この研究は日本化学繊維研究所の他, 文部省化学促進研究 (小田教授担当), 文部省試験研究 (古川担当) およびブリジストンタイヤ株式会社の援助により行われたものである。

(32年11月記)

- 1) G. Natta; Chem. & Ind., March 9, 296 (1957)
- 2) 古川, 佐々木, 村上, 高分子化学, 11, 71 (1954); 日特公, 昭 31~7043号
- 3) 笛野, 鶴田, 古川; 日化., 78, 1075; 1080 (1957)
- 4) T. Yonezawa, K. Hayashi, G. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, J. Polym. Sci., 14, 312 (1954); 20, 537 (1956); 米沢, 高分子展望, 14集. 1 (1957)
- 5) 笛野, 麻田, 諸熊, 古川, ポーラログラフ討論会講演要旨集, 35 (1957)
- 6) 古川, 鶴田; 有機反応機構討論会 (1954), 古川, 最新の化学とその応用, 第 8 集, 11 (1956)
- 7) 古川, 鶴田; 高分子神戸常会 (1957 年 6 月); 高分子夏期大学テキスト, 151, (1957 年 7 月); 高分子討論会要旨集 p. 14 (1957 年 11 月); J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue; J. Polym. Sci., 26, 234 (1957)
- 8) 古川, 鶴田, 森本; 工化., 60, 1402 (1957)
- 9) チーグラー他, 日特公, 昭 32—1546
- 10) M. M. Koton; C. A., 48, 8727 (1954)
- 11) 鶴田, 古川; 高分子討論会要旨集, p. 14 (1957 年 11 月); J. Furukawa, T. Tsuruta; J. Polym. Sci., 28, 227 (1958)
- 12) 未発表
- 13) チーグラー他, B. P., 713, 081 (1954)
- 14) G. S. Kolesnikov, L. S. Fedorova; 科学技術トピック速報, 369(1957 年 6 月)
- 15) 芦刈, 高分子討論会要旨集, p. 10 (1957 年 11 月)
- 16) Horner; Ann., 591, 108 (1955)
- 17) 竹田他; 高分子年会 (1957 年 5 月)
- 18) Eirich, Mark; J. Colloid Sci., 11, 748 (1956)
- 19) G. Natta; J. Am. Chem. Soc., 79, 2975 (1957)
- 20) G. Natta; Angew. Chem., 69, 213 (1957)
- 21) K. Ziegler; Chem. Zeitg., 62, 125 (1938); Ann., 567, 43 (1950)
- 22) この文献に紹介, A. V. Tobolsky; Am. Scientist, 45, 34 (1957)
- 23) 未発表
- 24) Rochow, "The Chemistry of Organometallic Compounds" John Wiley & Sons, Inc., Publishers, (1957); G. E. Coates, "Organometallic Compounds", Methuen, London (1956)

高分子の糸条形成に関する研究

(1) 溶液の内部構造と凝固物の組織

繊維化学教室 西 島 安 則

緒 論

すべての天然および化学（人造ならびに合成）繊維には普遍的に鎖状高分子が数十本集束されたいわゆるミセル・ストリングが存在し、これがその繊維としての性質を具えるための要素的構造であることが電子顕微鏡による観察によって確認されている。特に化学繊維においては、この要素的構造は紡糸の際、すなわち、原液より凝固あるいは固化によって繊維が形成される時にはじめて発達するものであり、その原液たる高分子の濃厚溶液あるいは熔融物中には、ミセル・ストリングとしての分散体がみられないことも証明されている。

従って、化学繊維の紡糸とは、これを微視的に見れば、原液中の鎖状高分子の分子間相互作用が、紡糸の瞬間に急激に強調されることによって、まず分子鎖の分布およびその配位の転換が起り、いわゆる網目構造が形成され、さらに分子鎖間力の発達によって近接した分子鎖が集束されミセル・ストリングが形成されることと理解できる。このミセル・ストリングの形成をわれわれは糸条形成と呼んでいる。この糸条形成の要因としては、まず、個々の高分子鎖が、集束によってミセル・ストリングを形成する能力のあることがあげられるが、たとえ、糸条形成能を有する高分子でも、その原液中の分散状態ならびに、紡糸時の凝固析出あるいは固化の条件如何によって、糸条形成過程が著しく左右され、微視的にみたミセル・ストリングの集合状態が大きく変化することが認められ、極端な場合にはミセル・ストリングが全く形成されない場合すらある。

純学術的分野においても、また、工業的応用面においても、この高分子の糸条形成の解明には数多くの研究が進められてきた。例えば、糸条形成

の条件と形成された高分子物の巨視的性質ならびに微細構造との関連を求める仕事は、現在までに行われてきた化学繊維に関する研究の最も基本的な課題の一つである。しかしながら、これらの知見の集積が単にある限られた条件下での純現象論的結論を与えるに過ぎず、糸条形成過程の本質を分子論的に追求するに至らなかったことを認めざるを得ない。

糸条形成の現象が、その原液たる高分子濃厚溶液あるいは熔融物中の高分子鎖間の相互作用の極端な発達によって決定されるものである以上、その原液中の微視的な内部構造の定量的観察なくして、問題の本質に論及することは不可能である。例えば、高分子濃厚溶液の曳糸性なるものが、この糸条形成と密接な関係にあるかの如き印象を与え、この両者の相関についての研究が進められたこともあったが、巨視的にみて糸状の流れを与えするという曳糸性と、その中の微視的な高分子鎖の相互作用の変化およびそれによる高分子鎖の配位との関連を求めることは勿論無理なことであった。同様のことは、高分子濃厚溶液あるいはその熔融物の粘弾性的測定結果より、その内部の高分子鎖によって構成されつつある組織について推論する場合にもいうことができる。

われわれはこの研究方法における断層を埋めるために、新たに、高分子溶液中のミクロな内部構造の変化を広い濃度範囲にわたって定量的に測定する手段を考案し、これによって、この報告に述べる高分子溶液の内部粘度なる量を定義することを試みた。極く稀薄溶液での極限粘度、光散乱等の測定によって得られた溶液中の個々の高分子に関する知見と、極く濃厚溶液に至る広い濃度範囲にわたる内部粘度の測定とを総合することによって、はじめて、高分子の溶解状態を理解することができたが、これをさらに、それらの溶液より種々の条件下で凝固析出させて得られた高分子鎖組織を電子顕微鏡によって観察し、われわれの糸条形成過程についての理解と推論に矛盾の全くないことを確認することができた。

従って、これらの新しい研究方法は糸条形成の本質の追求あるいは、高分子濃厚溶液の構造解明の途に少くとも一步を拓いたものと信じる。

この報告では、まず高分子溶液における内部粘度の測定法を紹介し、得られた結果より高分子溶液の内部構造の発達について述べ、それらの溶液より凝固析出された高分子鎖組織の電子顕微鏡による観察と対応せしめることによって、高分子溶液よりの糸条形成について考察を進める。高分子熔融物よりの糸条形成すなわち、熔融紡糸の基本的問題についても同様の研究を進めているが、このことについては他の機会にゆずることとする。

高分子溶液の内部粘度

鎖状高分子の極く稀薄な溶液では、高分子は溶媒中におのおの独立に存在しており各分子は平均としてその系によって決まるような分子鎖の分布と拡がりを持っていると考えられる。この状態での溶液中の高分子の拡がり、粘度、光散乱あるいは沈降速度等の総合的な測定によって相当詳しく知ることができる。しかし、高分子の濃度が高くなるにつれて、普通1%前後で、個々の高分子の持っている拡がりの範囲が互に接近し、その拡がりの間に顕著な相互作用が生じ、前に述べたような方法で溶解状態を測定した場合、稀薄溶液に対して適用できるような形では、その溶解状態の理論的記述ができなくなる。ここでは、溶液中の高分子間でこのような相互作用が顕著になってくる濃度以上の溶液を濃厚溶液と呼ぶことにする。

従って、広い濃度範囲にわたる高分子溶液の研究において最も重要なことは、溶液中の高分子の拡がり間の相互作用の解明であることはいうまでもないが、その相互作用が極く微弱な準稀薄溶液の場合には、適当な新しい項を導入することによって、稀薄溶液論を展開する方法で、ある程度、溶液の状態を記述することも可能である。しかしながら、高分子の拡がりの範囲が非常に接近し、さらにはその間に重なり合いが生じた場合、これらの溶液の諸性質は単なる稀薄溶液の延長として修正された形では記述できず、全く新しい因子が支配的な役割を演ずるようになることは容易に考えられる。このために稀薄溶液の状態解明に役立った種々の測定法は、それを濃厚溶液に適用した場合はほとんどその意味を失い、新しい視角からの観察が要求される。

この溶液内の高分子鎖の分布およびその相互作用を何かの形で表現することは、その溶液の巨視的な諸性質の観察のみからは不可能であろう。例えば、高分子溶液の粘度を通常の巨視的方法で広い濃度範囲にわたって測定すれば、ある濃度以上で急激な見かけの粘度上昇がみられ、これが溶液中の高分子鎖間のからみ合い等による顕著な相互作用に原因することは想像に難くないが、直接的にこの巨視的な現象と溶液内部の微視的な鎖間の問題を関係づけることはできない。一般に、一つの構造の持つ諸性質の本質を理解するためには、その構造を種々の尺度で観察する必要がある。例えば、ここに一つのゲル構造を考えると、巨視的な尺度では、ゲル組織全体としての力学的性質を示すが、微視的な尺度では、例えばゲル中のイオンの運動の如きは、純溶媒中のそれとほとんど変りない。今もしイオンの大きさから段々に大きな粒子のゲル中での運動を観察することができれば、ゲルの内部構造の本質を相当詳しく理解することができるであろう。

高分子溶液の内部の状態すなわち、溶液内の高分子鎖の分布およびそれらの間に働く相互作用を知るには、まずその構造の形成単位であると考えられる高分子鎖セグメント一つの大きさに相当するような尺度から出発して順次大きな尺度での諸性質を考察してゆくのが妥当であろう。このような観点に立つ時、われわれはいくつかの測定し得る量を考えることができるが、ここでは一つの指標として内部粘度という量について考えることにする。これは一つの溶液の内部で、ある大きさの粒子が運動する場合、その粒子の運動に対する流体力学的抵抗を便宜上比粘度の形で表わすものである。要するに、高分子溶液の場合は、溶液中で運動している粒子が、その溶液中に存在する高分子鎖によって純溶媒中での運動に較べてどれだけ束縛されるかを示すものである。従って、ここにいう内部粘度なる量はその運動を観察する粒子の大きさによって決まるような尺度でみた場合の溶液中の高分子鎖の分布に関係する量を与える。今、適当な大きさの粒子——例えば、セグメント一つの拡がりに相当するような大きさの粒子——に対する内部粘度を高分子の濃度の函数としてみた場合、それは、濃度の増加に

伴う高分子鎖による溶液中の構造形成の過程を示す指標になる。また、一方、同一濃度の高分子溶液の溶媒組成を変化しつつ、内部粘度を測ったとすれば、それは溶媒組成による個々の高分子鎖の拡がりの変化とそれに伴う内部構造の転換を示す目安を与えるであろう。

内部粘度の測定法

〔I〕 ミクロ拡散測定¹⁾

一般にある粒子が媒体中を拡散する場合、その拡散恒数 D は、熱力学的因子と流体力学的因子の比として、次の式で表わされる。

$$D = RT/f \quad (1)$$

ここに R はガス恒数、 T はその系の絶対温度で、 f は拡散する粒子の媒体より受ける抵抗を示す。特に、その粒子が球形の場合、 D は Einstein-Stokes の法則により簡単に次の式で示される。

$$D = RT/6\pi\eta Nr \quad (2)$$

ここに N は Avogadro 数、 η は拡散粒子のまわりの媒体粘度で、 r はその粒子の半径である。

もし、拡散粒子の濃度が十分に低く媒体が低分子の純溶媒の場合、(2)の η は単純にその溶媒の粘度で表現できるが、この媒体が高分子溶液の場合問題は複雑になる。拡散粒子が十分に小さく、また、溶液中の高分子濃度が非常に低い場合、その中を拡散する粒子に対する抵抗に寄与する η は純溶媒のみとみなして大きな誤差はないが、高分子の濃度がある程度高くなり、あるいは、拡散粒子が大きな場合には、高分子溶液中を拡散する粒子に対する流体力学的抵抗は、純溶媒の粘度から求められる値よりは大きくなる。しかし、それは媒体たる高分子溶液の巨視的な粘度をそのまま当てはめて得られる抵抗よりはかなり小さい値を示す。

この拡散恒数に表われる流体力学的抵抗として有効な媒体の粘度は、すなわち、拡散粒子の大きさに対応する尺度でその媒体をみた場合の媒体の内部粘度に他ならない。従って、ある小さな球形粒子の純溶媒中の拡散恒数を D_0 とし、その溶媒に高分子を溶解した場合、同じ粒子の拡散恒数が

D_p になったとすれば,

$$\frac{D_o}{D_p} = \frac{\eta_p}{\eta_o} = \eta_{int} \quad (3)$$

となり, ここに η_p および η_o はそれぞれ高分子溶液と純溶媒の内部粘度であり, その比として与えられる η_{int} は, その高分子溶液の比内部粘度ともいうべき量である。

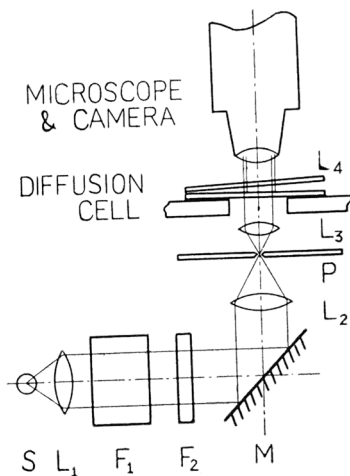
具体的には, 例えば, 濃度 C の高分子水溶液を二つの部分に分け, 片方の溶液に適当量の砂糖を溶解し, 他方の砂糖を加えてない方の溶液との間に適当な方法で境界面を作ると, 溶液中の高分子は境界面の両側で同一濃度であるが, 砂糖の分子は境界面の片側にのみ存在することになる。従って時間の経過と共に砂糖の分子は, 濃度 C の高分子溶液中を通して, 境界面の両側の砂糖濃度の差を次第に少くするように拡散する。このような状態で測定した砂糖分子の拡散恒数を純水中のそれと比較すれば, (3)式によって, 簡単に濃度 C のこの高分子水溶液中の砂糖分子に相当する尺度における比内部粘度が求められる。この内部粘度の測定を種々の高分子濃度について行えば, 濃度の増加に伴う溶液の内部粘度の変化を知ることができる。

現在, 最も一般に用いられている拡散測定装置は, 溶液の屈折率の増加が, 溶質の濃度に比例することを応用した光学的測定装置で, 拡散セルの中で明確な境界面を作り, その境界面の前後数 cm の範囲での濃度変化の状態を適当な時間毎に測定するが, 測定は普通相当長時間にわたり, 多くの場合数十時間を要して, 高分子溶液の場合, 数日間におよぶこともしばしばある。高分子溶液の内部粘度を上述べたような方法で, 広い濃度範囲にわたって測定する場合, 各濃度における測定はできるだけ短時間に行えることが望ましい, 特に濃厚溶液では多くの場合溶液の放置によって内部構造に顕著な変化が起る。また, この刻々に変化する溶解状態の把握こそ高分子鎖間の相互作用の究明には必要なことである。次に実験操作上の問題であるが, 従来の拡散セルの機構では, 極く稀薄溶液をのぞいては,

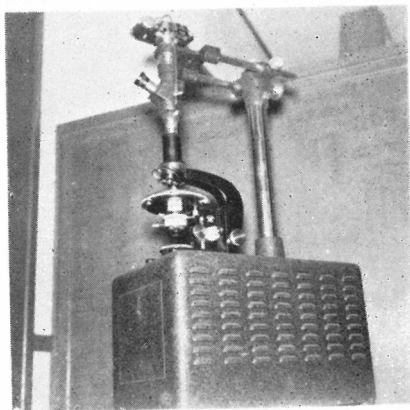
溶液の粘度が高いため、溶液を拡散セルの中に導入し、境界面を形成することはほとんど不可能である。以上の測定に要する時間の問題および、実験操作上の困難性から、広い濃度範囲にわたる高分子溶液の内部粘度を拡散法によって測定するには、従来の拡散装置は適用できず、これらの問題を解決する新しい拡散装置の考案が要求される。

Brown 運動の理論によれば、偏位の二乗の平均は観測時間に比例する。すなわち、もしも、拡散の測定を顕微鏡下で倍率 50 で行えば、測定に要する時間は、従来の測定装置（大体倍率 1）の場合の 2,500 分の 1 でよいことになる。従って、今まで測定に数日を要していたような拡散系でもミクロ拡散装置では数分で測定を完了する。これで測定時間の問題は解決するが、次に顕微鏡下で、従来の測定装置に匹敵する精度を得るため、光の重複反射による干渉を利用して、境界面附近の溶液の屈折率の変化を測定することにした。拡散セルとしては、特に、粘稠な高分子濃厚溶液をも容易に取扱えるように、極めて簡単化し、金、白金あるいはアルミニウムの蒸着によって半鏡面（反射率約 80 %）とした二枚のガラス・スライドを用いて顕微鏡の試料台上に光学楔を作ることに成功した。いわゆる Fabry-Perot type の干渉縞を得るため

の光学系を第 1 図に、なお装置全体の外観は第 2 図に示す。第 1 図に示すように、高圧水銀灯光源 S より光束は、レンズ系 L_1 , L_2 , および L_3 とフィルター F_1 , F_2 それとピンホール P を含む光学系によって単色平行光となり、光学楔たる拡散セルに入り第 3 図に一例を示すような干渉縞を作る。明瞭な Fabry-Perot type の干渉縞を作



第 1 図 ミクロ拡散装置光学系



第2図 ミクロ拡散装置

が、要するに各干渉縞は楔内の光学的距離の等しい位置を結ぶ一種の等高線を示し、一つの縞とそれに隣り合う縞との間には一定の光学的距離の差がある。

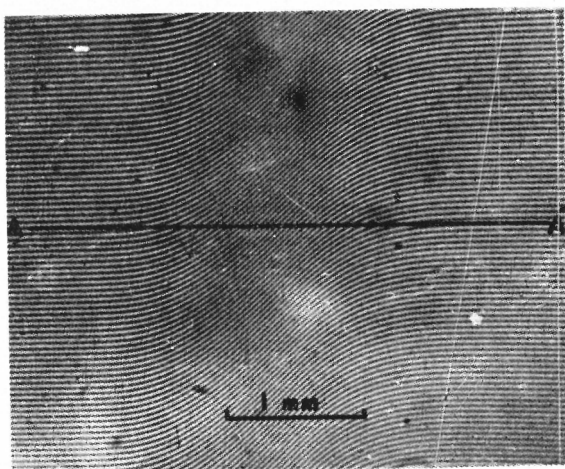
従って、第3図に示すように、

得られた干渉縞の平行直線部分に平行に引いた規準線 A-A' は、この楔内の幾何学的距離の等しい位置を示し、この規準線 A-A' を横切る干渉縞の頻度は A-A' 上の屈折率の勾配を示すことになる。

拡散測定の実験操作は極めて簡単で、今一枚の半鏡面ガラス・スライドを蒸着面を上にして試料台上に置き、拡散を測定しようとする二つの溶液

るために光軸と楔のなす角は相当微妙に調節することが望ましいため、この光学系の各レンズおよびピンホールは独立に微動調節できるよう設計され、さらに顕微鏡の試料台自身光軸に対して微動偏角装置が取付けてある。

光学楔内の重複反射による干渉縞の理論の詳細は省略する



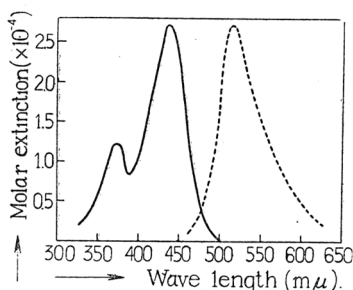
第3図 10%砂糖水溶液と純水との境界面における干渉縞。境界面形成後3分

を一滴ずつ適当な間隔をおいてそのスライド上に落とし、このスライドの一方の端に一枚ないし二枚のカバーガラスを置き第二の半鏡面ガラス・スライドを楔を作るように蒸着面を下にしてその上に静かに置けば、溶液の滴は二枚のスライドの間に挟まれて押し広げられて、終に二滴間に明確な境界面を作って接触するに至る。ここで、一定時間毎——普通 1 分毎——に干渉縞の変化を撮影し、実験は 5 分ないし 10 分後に完了する。撮影された各時間毎の干渉縞について、前に述べたように、その境界面を横切る規準線を引き、その規準線上の屈折率勾配、いいかえれば、濃度勾配を求める。濃度勾配曲線より普通の方法——例えば、面積法、モーメント法、あるいは Boltzmann 法——によって拡散恒数を計算する。

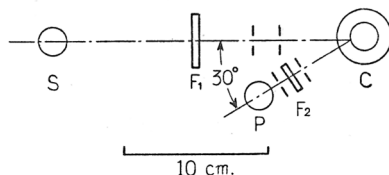
〔II〕 螢光法による分子内廻転の測定²⁾

一般に diphenyl-あるいは triphenylmethane 系の染料は普通の溶媒中に分散した場合螢光を発しないが、一方、その分子内の二つの環状部分が固定された形になっている染料（例えば xanthene 染料）は強い螢光を発することが知られている。このことよりある種の分子が螢光を発するための一つの必要条件は、分子自身がその内部廻転を束縛されたような固い構造を持っているということであると考えられる。またある種の diphenyl-および triphenylmethane 系の染料は、普通の溶媒中では螢光を発しないが、それらを非常に粘度の高い溶媒中に分散させると螢光が出てくるとも見出されている。これらの事実より、螢光を消す機構の一つは、その分子内の廻転と密接な関係を持っていることが想像されるが、もしも、分子内の廻転と、螢光の強さが直接関連づけられるならば、これらの分子の螢光の強さを測定することによってその分子内の廻転の度合、いいかえれば、その廻転を束縛している媒体の内部粘度を測定することが可能であろう。この場合は、分子内の廻転部分の大きさに相当する尺度での媒体の内部粘度で、特に通常の方法では測定できないような非常に粘度の高い高分子固体内あるいは溶液や熔融物より固体への転移を連続的に測定することも考えられる。

以上のような観点から、この螢光の強さと分子の内部廻転との関連性についての基礎的裏付けをするため、数多くの diphenyl-および triphenyl-methane 系の染料について媒体の粘度と螢光の強さの関係を調べたが、ここでは、それら染料の一つの典型的な例として、Auramine O (tetramethyl-diaminodiphenylketimine hydrochloride) の場合について述べる。



第4図 Auramine O の吸収スペクトル(実線)および螢光スペクトル(点線)



第5図 螢光測定装置光学系

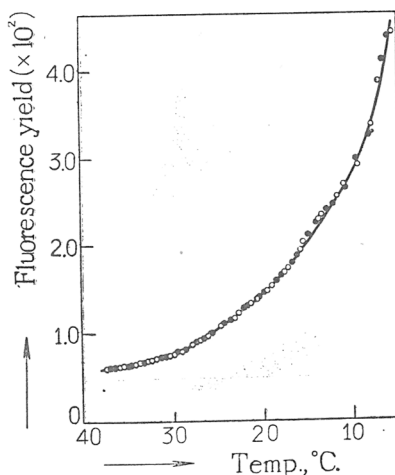
単色光フィルター F_1 を入れ、二次電子増倍光電管 P の前に、螢光スペクトルの極大に相当する単色フィルター F_2 を置き、セル C 中にある染料を分散した試料より発する螢光のみを二次電子増倍光電管によって測定する。多くの場合、試料内での吸収、反射あるいは散乱等の光学的に複雑な因子を除くため、入射光の光軸と螢光の測定する部分の光軸のなす角をできるだけ小さくし、主として表面における螢光を測定するようにした。染料濃度はこの場合 10^{-5} mol. 以下ならば、濃度による螢光の消光は認められない。

予備実験の一つとして、グリセリンに Auramine O を溶解し、溶液の温

まず、この染料の吸収ならびに螢光のスペクトルを第4図に示す。吸収スペクトルには二つの極大点がみられるが、都合のよいことには、この二つの波長が水銀灯の輝線 $365\text{ m}\mu$ および $436\text{ m}\mu$ にそれぞれ一致している。螢光のスペクトルは、これら、いずれの波長で励起した場合も全く同一である。

螢光の測定は、普通の二次電子増倍光電管を使った光散乱測定装置を用い第5図に示すように光源 S からの入射光側に測定しようとする染料の吸収の極大に相当する

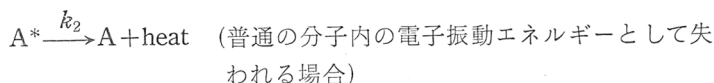
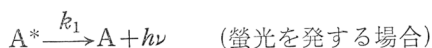
度を徐々に変化しながら蛍光の強さを測定した結果を第6図に示す。この図の測定点中、黒点は436 mμ の波長の光、白丸は365 mμ の波長の光で励起した場合を示し、蛍光の収率はいずれの波長の場合にも全く同様に、温度の低下とともに急激に増加している。グリセリンのような低分子の液体では、その内部粘度は巨視的な方法で測定した粘度と同一とみなすことができるので、この蛍光測定を行った溶液



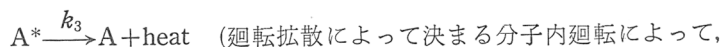
第6図 Auramine O のグリセリン溶液中での蛍光収率

について廻転粘度計 (Brookfield) 粘度計を用いて蛍光測定と同様の温度範囲にわたって粘度を測定した。前に述べたように、もし、この蛍光の消光機構の一つが、分子内の廻転によって支配されるならば、第6図に示される蛍光収率の温度変化は各温度における媒体の内部粘度とその温度における分子の部分の熱運動の両者によって決まる廻転拡散によって解析されるはずである。

今、光の吸収によって励起された染料分子を A^* で表わし、その励起状態にある分子が、元の基底状態の分子 A に転移する場合に考えられる経路は次の三とおりである、すなわち



それと最後に

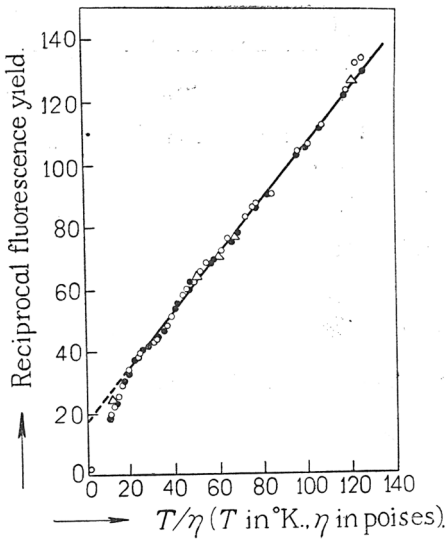


分子全体が螢光を発することができないようなよじれた形になる場合)

この仮定に基いて、この各経路に対応する速度恒数 (k_1 , k_2 そして k_3) に光化学的検討を加えると次のような理論式によって、螢光の収率が媒体の温度と粘度の函数として表わされる。

$$1/\Phi = A + B(T/\eta) \quad (4)$$

ここに、 Φ は螢光収率で、 A と B は上記の第一と第二の経路に対する速度恒数を含む比例定数であり、 T および η はそれぞれ媒体の絶対温度と内部粘度である。この(4)式に基いて第6図に示した螢光収率の逆数を (T/η)



第7図 Auramine O の螢光収率とその媒体の温度と粘度との関係

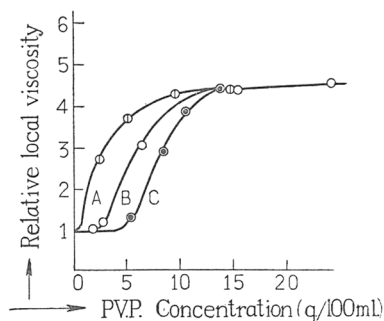
η) に対してプロットした結果を第7図に示す。(4)式より理論的に予想されたように、実測値はすべて理論直線上に一致している。

従って適当な diphenyl-あるいは triphenylmethane 系のように、分子の構造が内部廻転を可能にしている染料を選び、予備実験として、この Auramine O の場合に示したような螢光収率の逆数との直線関係を求めておけば、その染料を測定しようとする高

分子溶液、熔融物あるいは固体の中に分散させ、その螢光の強さの測定によって内部粘度を求めることができる。この方法は、高分子溶液や熔融物からの固体への転移の連続的観察に有効に用いられるのみならず、また、高分子固体の変形その他による内部歪等、内部構造の局所的变化の観察にも応用できる。

高分子溶液の内部構造と糸条形成の機構¹³⁾⁴⁾

上に述べたような内部粘度の測定法を高分子溶液に適用することによって、溶液中の高分子鎖間の相互作用あるいはからみ合いの度合を測定することができるが、ここに、まず、個々の高分子の溶液中での拡がり間の相互作用が、濃度の増加に伴って、如何に発達し溶液の内部構造を形成するに至るかを示す一例をマイクロ拡散法によって求めた結果について考察しよう。高分子として polyvinylpyrrolidone(PVP)の三つの分別試料を用いた、各試料の分子量はそれぞれ A: 5.6×10^5 , B: 5.0×10^4 そして C: 7.8×10^3 である。この各 PVP 試料を蒸留水に溶解し、その溶液濃度が純溶媒より 25g/100 ml, までの広い範囲にわたって、溶液中加入した砂糖分子のマイクロ拡散を測定し、その結果より前述のように内部粘度を求め濃度の函数としてプロットしたのが第 8 図である。各曲線は比内部粘度が 1 の所すなわち、砂糖分子が純水中を拡散するのと同じ拡散恒数を示す状態より出発し、それぞれの分子量いかえれば、溶液中での各分子の拡がりに対応すると考えられる臨界濃度まで横軸に平行に進む、この



第 8 図 ミクロ拡散法によって求められた PVP 水溶液の内部粘度

の部分では、溶液中の高分子鎖はその拡がりの間に未だ顕著な相互作用がなく、砂糖分子のような小さな粒子がその間を拡散する場合、丁度純水中を拡散しているのと同じ速さで何ら束縛を受けずに動き得るものと考えて差支えない。しかし高分子の濃度がその臨界点に達すると内部粘度は急激に増大する。これはこの濃度で溶液中の高分子鎖の拡がりの間に重なり合いが生じ、全体として一つの網目構造を形成しはじめるため、砂糖の分子はその網目の中を通過して拡散するため、まわりにある高分子鎖のためその運動に顕著な抵抗を受けるようになる。この臨界濃度は従って、溶液中の

高分子鎖の拡がりに直接関係づけられるものと考えられる。稀薄溶液中での各高分子の拡がりは種々な物理化学的方法で推定できる。例えば、極限粘度 $[\eta]$ の測定をした場合、その値は、もしも高分子鎖を自由に屈曲できる鎖であるとすれば、次の式で拡がりに関係づけることができる。すなわち

$$[\eta] = \Phi [(\bar{s}^2)^{3/2}/M] \quad (5)$$

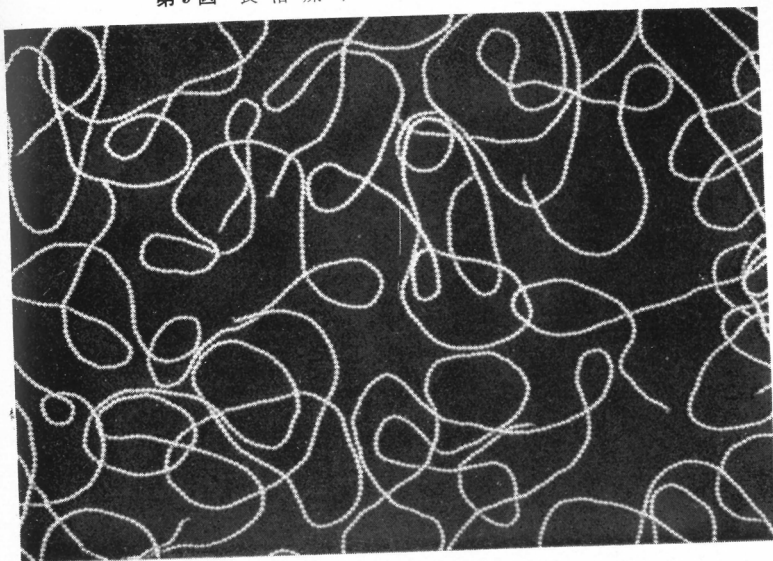
ここに、 $(\bar{s}^2)^{3/2}$ は、重心のまわりのセグメントの分布によって表現された一個の高分子の溶液中の拡がりの体積に対応する量で、 M はその分子量、そして、 Φ は定数で 5.32×10^{22} の値を持っている。マイクロ拡散測定によって得られた臨界濃度 C_c が溶液中の高分子鎖の拡がりの体積の間に重なり合いのできはじめる濃度とすれば、極限粘度 $[\eta]$ とこの C_c の間に直接的関連が求められる。この場合理論的に、

$$C_c = K/[\eta] \quad (6)$$

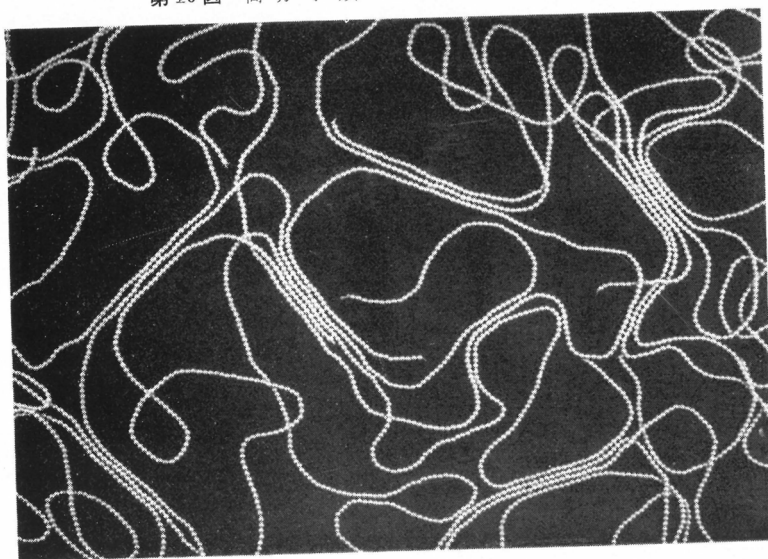
なる関係が求められ、この比例定数 K は測定にかかってくる重なり合いの度合に関係した値を示す。この実験の場合、各分別試料についてこの定数の値は一定で $(1.56/\sqrt{3})$ の値を示す。それぞれの試料の臨界濃度から急激に増大した内部粘度は、やがてさらに高い濃度に達するとその上昇が次第に少くなり一つの飽和値に達する。興味のあることは、このような高濃度では、もはや各高分子の分子量には無関係に、ただ、その分子鎖の種類と溶媒との系によって決まる値を示すことである。これは、極度に発達した網目構造の中では、その構成要素である各鎖の元の長さは、もはやその網目の性質には直接関与せず、ただ網目を作っている鎖の屈曲性や溶媒和の状態等によって内部構造が決まることを示すものであろう。

以上内部粘度の測定より、溶液内の高分子鎖の拡がりと、内部構造の発達過程を考察したが、次に、このような溶液内の構造から糸条が形成される機構を考えてみよう。溶液の濃度が、その高分子に相当する臨界濃度を十分こえると、溶液内には第9図の模型で示されるような網目が形成されていると考えられる。今、この溶液が、急激に沈澱剤の中に投入される

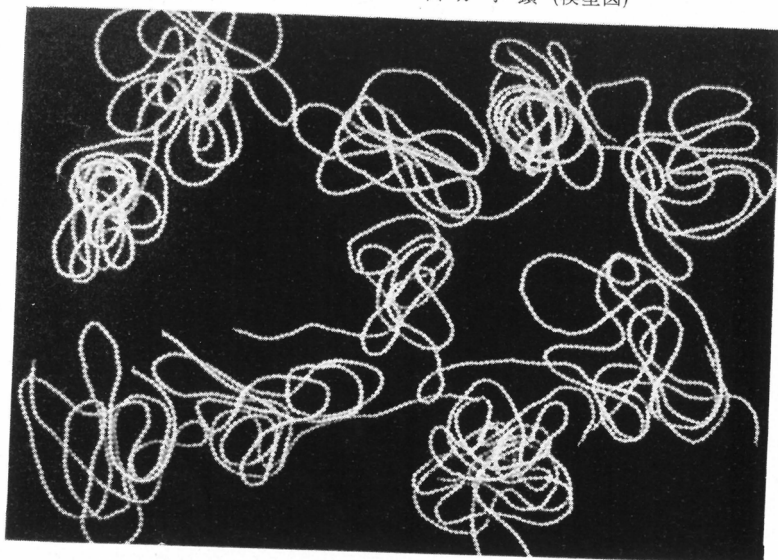
第9図 良溶媒中の高分子鎖 (模型図)



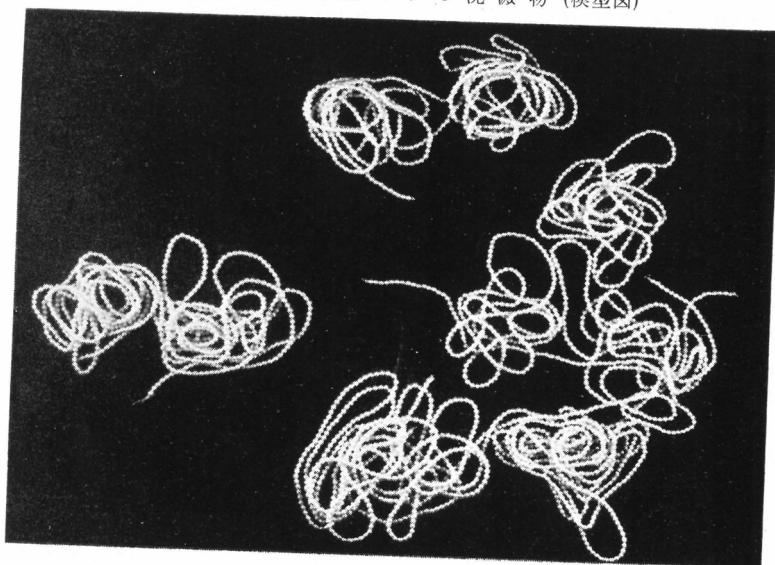
第10図 高分子鎖の糸条形成 (模型図)



第11図 貧溶媒中の高分子鎖 (模型図)



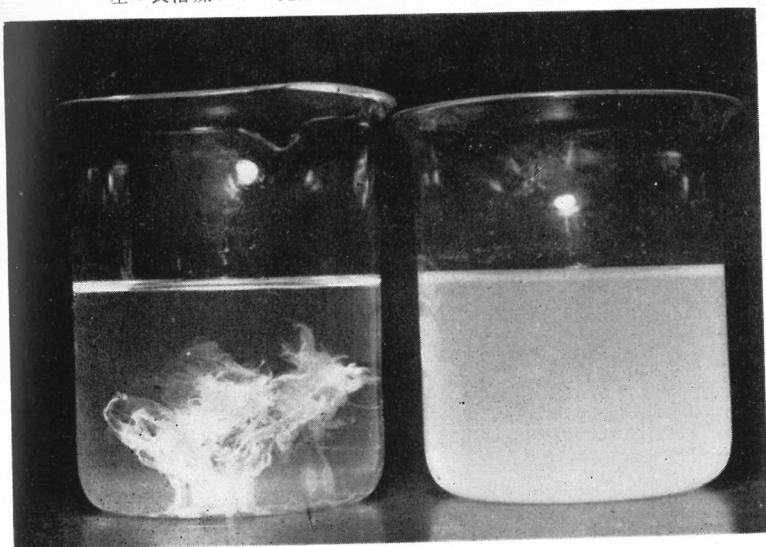
第12図 貧溶媒よりの沈澱物 (模型図)



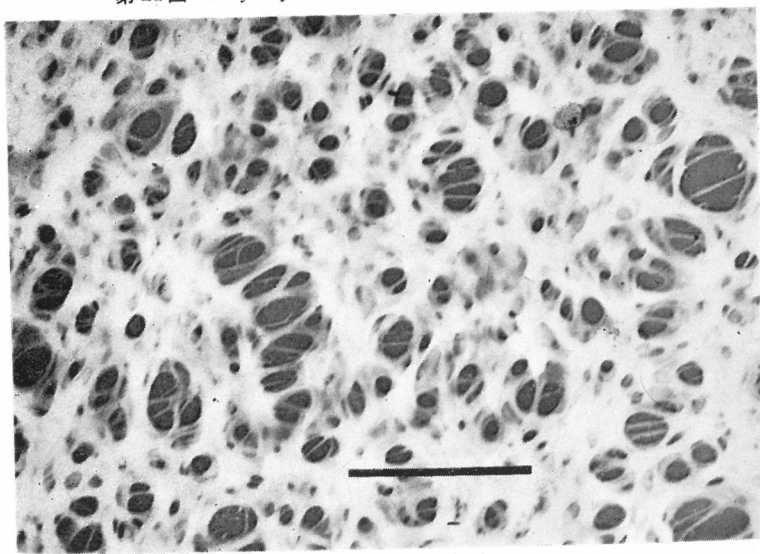
第13図 Polyacrylamide の凝固物

左：良溶媒よりの沈澱

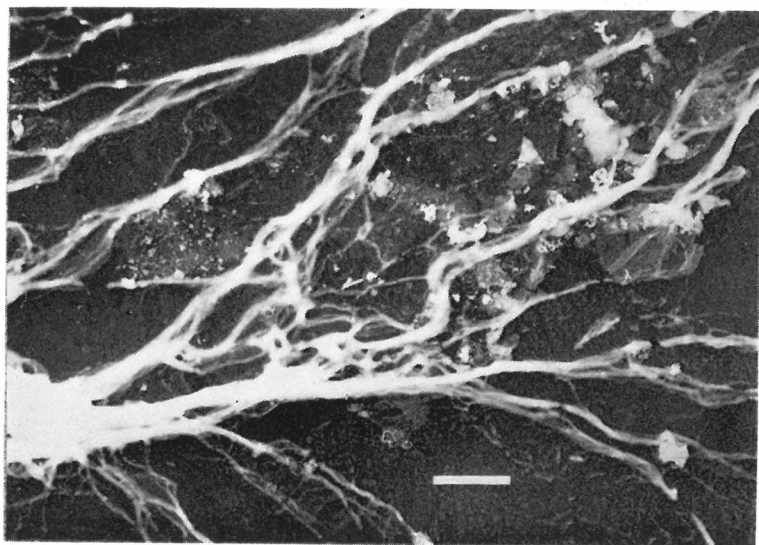
右：貧溶媒よりの沈澱



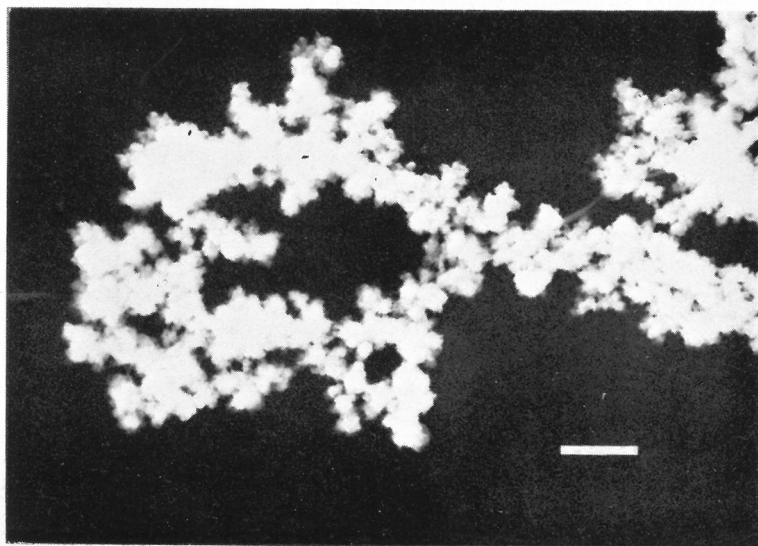
第14図 Polyacrylamide の凝固組織の電子顕微鏡写真



第 15 図 Polyacrylamide の凝固組織の電子顕微鏡写真



第 16 図 Polyacrylamide の凝固組織の電子顕微鏡写真



と、高分子と溶媒の相互作用が弱くなり、逆に高分子鎖と高分子鎖の相互作用が急激に増大する。従って、近接高分子鎖間に網目構造の結目ともいふべき点ができる。鎖のある個所にこの結合点ができると、その結合点に続く次の鎖の部分は互に引き寄せられ、次の結合点を作る。このように一つの結合点から順次鎖に沿って結合が進み、丁度ジッパーを閉じるようにして、いわゆる結晶部分が形成される。一つの結晶の生長は他の方面より伸びてきた別の結晶との間に鎖の過不足を生じた時、非晶部分を残して止まる。第10図に、このような機構によって形成されると想像できる糸条の内部組織を模型で示す。

このような観点に立つ時、高分子の糸条形成に必要な種々の条件が考えられるが、まず、高分子は溶液中で十分に拡がっており、その拡がりの間に適当な重なり合いのあることが第一にあげねばならぬ条件であろう。もし、高分子鎖が溶液中で十分に拡がっておらず、また、十分な分子間の重なりのない場合、第11図に示されるように、鎖間の近接点は、分子間よりも同一分子内に多く存在する。従って、この溶液を沈澱剤中に投入した場合、同一分子内に結合点ができ、しかも、結合点間の距離があまりに近過ぎるため、結晶の生長は不可能になり、各高分子鎖は、小さく固まって第12図の如き粒状沈澱となり、糸条の形成はみられない。

この糸条形成機構を実験的に証明するため、種々の高分子溶液について、その凝固沈澱の過程を観察し、さらにその沈澱物の微細構造を電子顕微鏡を用いて追求したが、ここに、その一例として polyacrylamide の溶液の沈澱を示す。acrylamide をまず純水良溶媒中で重合せしめ、その水溶液を沈澱剤たるメタノール中に投入すると、第13図の左側のビーカー中にみられるような美しい糸条形成物が得られた。一方、acrylamide を水-メタノール混合溶媒（貧溶媒）中で重合せしめ、それをメタノール中に投入すると第13図の右のビーカー中のような懸濁物が得られた。この左側のビーカー中では、良溶媒である水の中に分散して十分拡がった polyacrylamide が、丁度、第9図より第10図に示されたような糸条形成をなしたことが容

易に想像されるが、この沈澱物を電子顕微鏡で観察すると第14図のように、形成された網目が見られ、この網目構造を超音波でほぐした場合、第15図のような美しいミセル・ストリングが形成されていることが観察される。第13図の右側のビーカーでは、貧溶媒中で十分な拡がりを持っていない高分子溶液が、丁度、第11図より第12図の転移によって示されるような凝固によって小さい粒状沈澱を作ったと考えられるが、この沈澱物を電子顕微鏡で観察すると、第16図に示すように、各分子が分子内で鎖間の結合ができ粒状にかたまり、それがいくつか集合して懸濁していることが認められた。この粒状懸濁物は、これを一度良溶媒中に分散させて、再沈澱させれば、第14図および第15図に示したと同様の糸条形成がみられることも確認された。

文 献

- 1) Y. Nishijima and G. Oster; J. Polymer Sci., **19**, 337 (1957)
- 2) G. Oster and Y. Nishijima; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1581 (1956)
- 3) Y. Nishijima and G. Oster; J. Polymer Sci., **23**, 99 (1957)
- 4) Y. Nishijima and K. Kobayashi, to be published.

高分子糸条形成に関する研究

(2) 凝固物における結晶の発達

化学研究所 小林 恵之助

黒川 正隆

緒 論

高分子糸条形成に関する一連の研究の第1部においては、主として高分子濃厚溶液の内部構造とその凝固物の微細構造との関連より、糸条形成の分子論的機構を考察したが、この第2部では、その凝固物中の高分子結晶の発達の様相について微細構造的見地より議論を進めることとする。第1部で述べたように、高分子の糸条形成の第一過程は高分子鎖の集束によるいわゆるミセル・ストリングの形成であるが、このミセル・ストリングはさらに二次的に集合して各凝固物を特徴づけている微細構造を形づくる。このことは一面ミセル・ストリングの各クリスタリットが、あたかも低分子結晶における各分子の如き役割を演じているとも考えられる。いいかえれば、高分子凝固物中にみられる球晶的構造やあるいはまた、フィブリル構造といわれるものも、本質においては、等しく高分子鎖の集束によってできたミセル・ストリングを構成因子とする一つの網目構造と考えられ、光学顕微鏡や電子顕微鏡下にみられる特徴的なこれらの構造は、単にその網目構造の二次的集合形態の差によつて生じたに過ぎないものとして理解することができる。従つて、これらの球晶やフィブリルの形成は、決してその高分子特有の結晶形態ではなく、凝固や固化の条件によって、あるいは、その後の処理によつて、容易に変換し得る性質のものである。ただ、各高分子について普通凝固や固化の条件を自由に大きな範囲で変えることができない場合が多く、大体において、与えられた高分子について決まる限られた条件下の凝固過程では、あたかも、その高分子の特徴的構造であるかの如き、決まった結晶形態を形成する場合が多い。

現在までに行われてきた凝固物の諸性質とその微細構造との関連に関する数多くの研究が示すように、凝固物たる高分子の繊維やフィルムの諸性質は、この二次的なミセル・ストリングの集合状態やあるいはさらに高次のそれらの配向によつて大きく左右されるものである。第1部で述べた凝固機構の分子論考察につづいて、その分子鎖の集束たるミセル・ストリングの二次的な集合状態が高分子鎖の性質や凝固あるいは固化の条件によつて、さらにまた、その後の諸処理によつてどのように決まるかを考察することはこの分野の研究において最も重要な課題の一つである。

以下数種の高分子凝固物および固化物について、そのミセル・ストリングの集合状態を電子顕微鏡による観察、マイクロ電子廻折およびX線の小角散乱の測定等によって追究してきた結果を述べる。

繊 維 素

天然繊維素は、その巾が $80 \text{ \AA}$ 程度のミセル・ストリングを形成し、それが二次的に集合してフィブリル構造を形づくっている。しかし第1図に示されているように、このフィブリル中の各ミセル・ストリングは全く独立に生成発達したものであり、よくいわれている巾 $250 \text{ \AA}$ 程度のいわゆるミクロ・フィブリルなる微細構造の構成単位を考えることはできない。ミセル・ストリング中のミセルの長さは比較的広い分布を持っており、繊維の崩壊によつて短くなる。すなわち、精製綿ではミセル長の平均は約 $750 \text{ \AA}$ で、マーセル化によつて約 $500 \text{ \AA}$ になり、さらに、アルカリ繊維素の老成によつて $300 \text{ \AA}$ 程度にまで短くすることができる。これらの処理による繊維素の平均分子鎖長の変化は、勿論このミセル長の変化よりも急激である。前に述べたようにフィブリル中の各ミセル・ストリングは独立しているため一つのストリング中のミセルはそれに隣接ストリング中のミセルとは何ら関係なく、従って一本のフィブリル中のミセルの配位にそのフィブリルを横に貫通するような規則性は全くなく、この意味ではフィブリルについて長周期性なるものを考えることはできない。

第 1 圖



再生繊維素の場合も、天然のものと同様のフィブリル構造が凝固再生の過程で形成される。しかし、そのミセル・ストリング中のミセル長は天然物のそれよりもはるかに短い。この場合にもフィブリルを横に貫通するようなミセル配位の規則性はみられない。

ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびナイロン

これらの高分子は溶液から凝固させた場合にも、また熔融物を固化した場合にもいわゆる“球晶構造”を作り易い。この球晶はその厚さが $200 \text{ \AA}$ 以下の薄膜よりなっており、多くの場合、この薄膜が重なりあって電子顕微鏡下では丁度段々畑を俯瞰したような様相を呈する。第2図、第3図および第4図はポリエチレン、第5図はポリエチレンテレフタレートの球晶の一部の電子顕微鏡写真である。その厚さより、これらの薄膜は単ミセル膜ともいうべきもので、ミセル・ストリングが二次的に面状に集合したものと考えられる。そこで、この膜面内の分子鎖の配位をポリエチレンの場合について、超高压電子顕微鏡 (350 KV) を用いてマイクロ電子廻折によって解析したが、多くの場合結晶の b 軸と c 軸が膜面内に横たわっていると考えて矛盾のない廻折像を与える。なお、非常に稀な場合ではあるが、丁度石鹼ミセルのように C 軸が膜面に垂直の場合も見出された。

適当な条件下で球晶を生長させた場合、または、凝固後に適当な熱処理をほどこした場合、第2図にみられるように、この薄膜の集団がある位置で垂直に立ち上り、そこを扇の要としたような形で拡がり、ある長さ生長した所でまた、新たな要を形成することがしばしばみられる。この生長形式が球晶の中心よりあらゆる方向に同様の周期で繰返されると、よく光学顕微鏡で観察される球晶内の同心円が形成される。この同心円は偏光顕微鏡でも普通光学顕微鏡でも観察されるもので、最近までにその起源について数多くの仮説がなされている。例えば球晶中の分子がらせん状の配位構造を持っていると考え、あるいはまた、低分子物の球晶との類似より階段生長を考える等されてきたが、これらのどの仮説も球晶の光学的性質のある部分を説明できるとしてもすべての性質を満足に記述することは不可

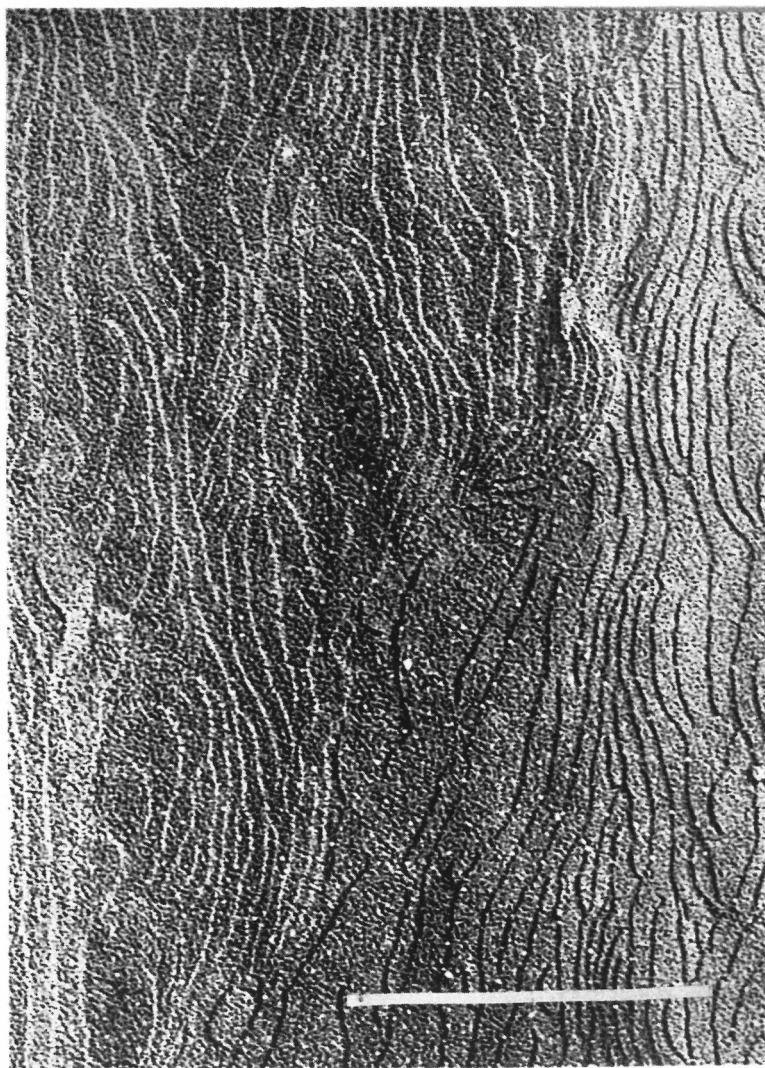
第 2 図



第 3 图



第 4 图



第 5 図



能であつた。ここに前述のように、球晶が単ミセル薄膜で構成され、その集団の立ち上りによつてできる扇の要が球晶の中心より周期的に生成して同心円を形成することが見出され、すべての球晶の光学的性質を説明することができた。二次的集合状態たる薄膜構造は、冷延伸によって他の集合状態であるフィブリル構造に容易に転換し、それは再び熱処理によつて薄膜構造にもどる。

ナイロン6の場合について、温度による高分子鎖の集合状態の変化を加熱中に試料のレプリカを取る方法で電子顕微鏡下で詳しく観察したが、微細構造の構成要素たるミセル・ストリングは試料の融点に至るまで存在していることが確められた。さらにX線の小角散乱法によつてミセル・ストリング中のミセルの平均長の変化を追跡したが、ミセルは熔融寸前まで長く生長してゆくことが見出された。これは加熱に伴って、短いミセルの崩壊が起り、そのため部分的にストリング中の分子鎖が自由に運動し得ることとなり、未だ残存している比較的長いミセルの発達を促すと考えることで説明される。

結 論

以上、高分子糸条形成に関する一連の研究の第一段階として、第1部では、高分子溶液あるいは熔融物中の高分子鎖が糸条形成過程に如何に集束されて第一次構成要素たるミセル・ストリングを形成するかを、溶液の内部構造の物理化学的測定と凝固物の微細構造の観察とより考察した。第2部においては、そのミセル・ストリングが二次的に如何に集合し、それぞれの凝固物を特徴づける微細構造を形成しているか、また、その二次的集合形式は種々の条件下で如何に転換し得るかを、電子顕微鏡による観察と、X線小角散乱およびマイクロ電子廻折による測定によって追求した。

高分子の糸条形成過程はフィブリル状あるいは球晶状とその最終的構造は種々の条件によつて異なるが、本質的に溶液あるいは熔融物中の高分子鎖間の相互作用の急激な変化に伴う分子鎖の集束によるミセル・ストリングの形成である。ミセル・ストリングが二次的に集合してミセル薄膜あるいは

はフィブリルを形成し、それらがさらに各種の配位をとり、高分子物の諸性質を決定する広い範囲にわたる微細構造の変化を与える。

付 記

小林恵之助氏が国際電子顕微鏡学会出席のため渡欧中につき、この報告の第2部は同氏が上記学会に発表の

“Super-Micellar Structures of High Polymers.”

by K. Kobayashi, Y. Nishijima, S. Goto and M. Kurokawa

の原稿にもとづいて作成した。

西 島 安 則

Co⁶⁰ 200 キュリーを線源とする γ 線照射実験装置

化学研究所 桜 田 一 郎
岡 村 誠 三
稲 垣 寛

高槻市古曽部の京都大学化学研究所内に設置した日本化学繊維研究所の Co⁶⁰ 200 キュリーを線源とする γ 線照射装置の設計，工事経過および線量の測定結果等について報告する。

設 計

本装置の使用目的は放射線高分子化学の研究のためであるが，これを大別すると高分子物質に対する照射反応と放射線照射による重合反応の2つになる。高分子物質に対する照射反応においてもポリエチレンの場合のごとく温度により架橋反応速度が変化することが既に報告されているが¹⁾，特に放射線重合反応においては温度が反応速度，重合度等に敏感に変化を与える。

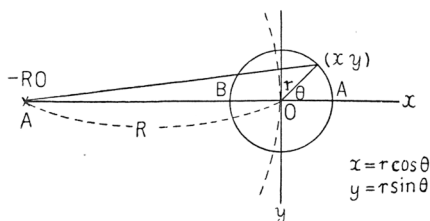
このため本装置は照射室内の温度を -20°C より $+80^{\circ}\text{C}$ まで 20°C おきに6段階に $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の誤差範囲内で調節できるようにした。また線量率は線源と試料との距離の2乗に逆比例して変化するので同一試料でも線源に近い側と遠い側とでは相当大きな線量率の差が認められるから線源の周囲を試料が自転することにより同一試料に対する線量率の差を少くし，公転することによって試料相互間の照射線量の差をなくするように設計した。

(I) 試料自転式と固定式と

の線量率分布の差

(i) 自転している場合：第

1 図の如く線源の周囲を試験管に入った試料が自転する場合について計算する。試料の



第 1 図

中心をOとし、その半径を r 、試料の中心から線源までの距離を R とすれば
試料の周囲の任意の一点 (x, y) の線量率は

$$I_{xy} = k\{(R+x)^2 + y^2\}^{-1} = k(R^2 + r^2 + 2Rr\cos\theta)^{-1}$$

(x, y) が原点Oを中心として等速円運動をすれば、 I_{xy} の平均 I_r は

$$\begin{aligned} I_r &= \frac{\int_0^{2\pi} I_{xy} d\theta}{\int_0^{2\pi} d\theta} = \frac{k}{2\pi} \int_0^{2\pi} (R^2 + r^2 + 2Rr\cos\theta)^{-1} d\theta \\ &= \frac{k}{2\pi(R^2 + r^2)} \int_0^{2\pi} \left(1 + \frac{2Rr}{R^2 + r^2} \cos\theta\right)^{-1} d\theta \end{aligned}$$

ここで $\frac{2Rr}{R^2 + r^2} = a$, $\tan \frac{\theta}{2} = t$, $\cos\theta = \frac{1-t^2}{1+t^2}$, $d\theta = \frac{2dt}{1+t^2}$ とおく

$$\begin{aligned} I_r &= \frac{k}{\pi(R^2 + r^2)} \left\{ \int_0^{+\infty} \frac{dt}{\left(1 + a \frac{1-t^2}{1+t^2}\right)(1+t^2)} + \int_{-\infty}^0 \frac{dt}{\left(1 + a \frac{1-t^2}{1+t^2}\right)(1+t^2)} \right\} \\ &= \frac{k}{\pi(R^2 + r^2)} \left\{ \int_0^{+\infty} \frac{dt}{(1+a) + (1-a)t^2} + \int_{-\infty}^0 \frac{dt}{(1+a) + (1-a)t^2} \right\} \\ &= \frac{k}{(1-a)(R^2 + r^2)\pi} \left(\frac{1-a}{1+a}\right)^{1/2} \left\{ \left[\tan^{-1} \frac{1-a}{1+a} t \right]_0^{+\infty} + \left[\tan^{-1} \frac{1-a}{1+a} t \right]_{-\infty}^0 \right\} \\ &= \frac{k}{(1-a)^{1/2}(1+a)^{1/2}(R^2 + r^2)} = \frac{k}{(R+r)(R-r)} = \frac{k}{R^2} \frac{1}{1 - \frac{r^2}{R^2}} \quad \dots(1) \end{aligned}$$

(ii) 静止している場合： x 軸上の I_{xy} を I_x とすると

$$I_x = \frac{k}{(R+x)^2} = \frac{k}{R^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{r}{R}\right)^2} \dots\dots\dots(2)$$

試料管の半径 r と線源から試料の中心までの距離 R との比を変えて(1)および(2)に代入し、自転と静止の際の試料管にあたる線量率の比を求めれば第1表のごとくである。

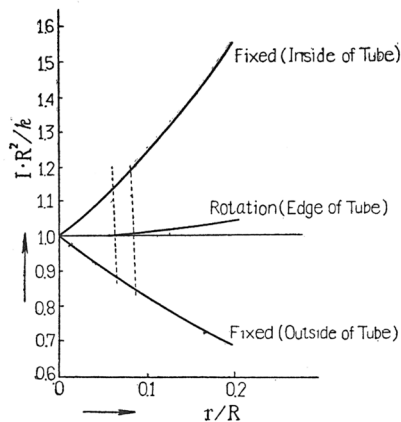
これより試料を固定する場合は線源より相当遠く距離をとっても試料管の線源に近い側と遠い側とでは大きな線量率の差があることがわかる。一例として Co^{60} 200 キュリーが点源としてあり、それから 6 cm の距離に直径 1.0 cm の試験管を立てた場合に、試料を固定すれば試料管の中心で

第1表 被照射管を回転した場合および静止した場合の照射線量率

r/R	静止した場合 $I_x R^2/k$		回転した場合 $I_r R^2/k$
	B 点 ($-r$)	A 点 (r)	被照射管の外辺 (回転するA点)
0	1,0000	1,0000	1,0000
1/100	1,0203	0,9803	1,0001
1/50	1,0412	0,9612	1,0004
1/20	1,1080	0,9070	1,0025
1/16	1,1415	0,8857	1,0040
1/12	1,1890	0,8525	1,0070
1/10	1,2346	0,8264	1,0101
1/5	1,5625	0,6944	1,0417
1/2	4,0000	0,4444	1,3333
2/3	9,0000	0,3600	1,8000
1	∞	0,2500	∞

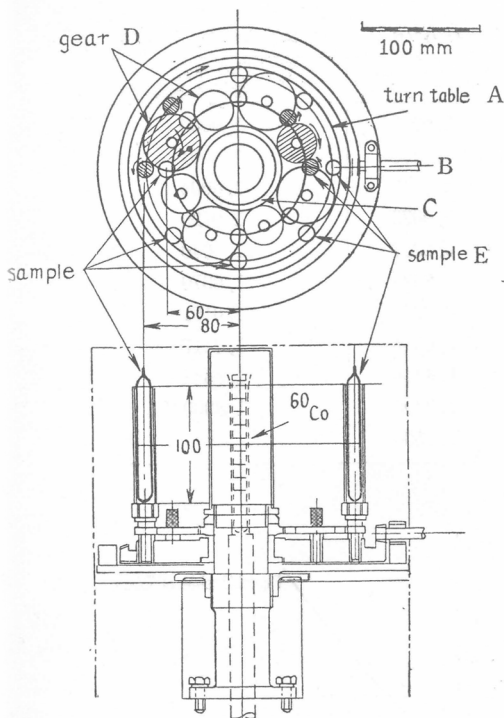
は $7.22 \times 10^4 \text{r/hr}$ で、線源に最も近いところでは $8.58 \times 10^4 \text{r/hr}$ 遠いところでは $6.15 \times 10^4 \text{r/hr}$ となり約 17% の差があるのに比べ、回転式では外縁で $7.28 \times 10^4 \text{r/hr}$ となり、1%以下の差しか認められない。 r/R と照射線量率との関係を第2図に掲げた。

また本装置では試料相互間の照射線量の差をなくすために試料は線源の周囲を自転しつつ公転するように設計した。

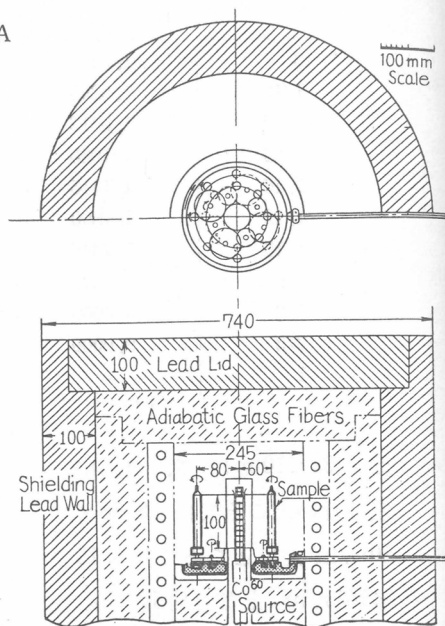


第2図 自転式と固定式の線量分布の差
 r : 試料の半径
 R : 線源と試料との距離

自公転装置の構造を第3図に示した。回転盤Aは容器の外部から入っているシャフトBの傘型プーリーにより回転される。線源の周囲に固定した歯車があり、固定している線源の周囲に大きい伝導歯車Cがあり、公転し



第3図 試料管自回転装置



第4図 照射箱内部

ている回転路上の大きい伝導歯車DはCにそつてその周囲を回転し、これにより試料を入れた管Eが回転される。

また照射箱の内部を第4図に掲げた。

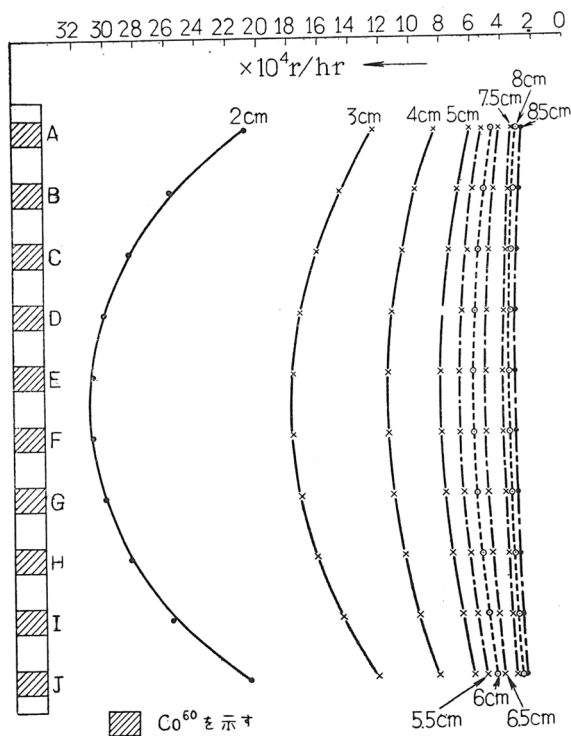
(2) 試料の上下の線量率の差

線量率は線源からの距離の2乗に逆比例するから強力な線量率の場を得るためには線源としては点源の方がよいが、均一な線量率の場を得るためには線源を広範囲に配置する必要がある。

線源の Co^{60} は米国の M. T. R 原子炉 (Idaho Falls, Idaho) で照射したもので直径 10 mm, 厚さ 1 mm の円盤状を呈し1個当り20キュリーのもの10個を使用した。線源の容器は線源を水平にしてきっちり入るような

内径を有する厚さ 0.5 mm のステレンスのくりぬきの円筒で Co^{60} の間に
 間隔を保つために厚さ 9 mm の鉄製円筒を入れた。線源の配列方法として
 はより均一な場を得るためには中央部の間隔を広くとるとよいが、 Co^{60} の
 全部が均一であることが保証できず、またホットケープ内で 1 個ずつ Co^{60}
 のキュリー数を測定することが困難とのことであったので一応次式により
 試料の上下方向における線量率の変化を計算して線源からの距離が 6 cm
 および 8 cm の距離では高さ 8 cm までは 20 % 以内の線量率の変化にと
 どまることがわかったので等間隔に配列した。

第 5 図は線源の配置図を示す。次に A, B, C, D, …… J, の 10 個の線源
 が等間隔に垂直にならび、A より水平な点 0 までの線源からの距離をそれ



第 5 図 10 cm おきに線源をつんだときの各部分における線量率の差

ぞれ $a, b, c, d, \dots, j$, とすれば, 点 0 の線量率は各点からの線量率の集計として, 便宜上次式で計算される。

$$Ar = \frac{1}{a^2}r + \frac{1}{b^2}r + \frac{1}{c^2}r + \frac{1}{d^2}r + \frac{1}{e^2}r + \frac{1}{f^2}r + \frac{1}{g^2}r + \frac{1}{h^2}r + \frac{1}{i^2}r + \frac{1}{j^2}r + \dots \dots \dots (3)$$

r : 20 キュリー の線源より単位距離における線量率

$$\text{これより } b = \sqrt{a^2 + (A \cdot B)^2}, c = \sqrt{a^2 + (2A \cdot B)^2}, d = \sqrt{a^2 + (3A \cdot B)^2} \dots \dots \dots (4)$$

(4)を(3)式に代入して実数を入れて計算した結果は第 2 表のとおりである。
 この場合の条件としては線源を点源とみなし, バックスキャタリングや自己吸収はないものとして取扱った。

第 2 表 被照射物の縦方向における線量率の変化

線源よりの距離 (cm)		1	2	3	4	5	6	7	8
線	A	51.3	21.0	12.4	8.5	6.2	4.7	3.7	3.0
	B	63.9	25.9	14.7	9.7	6.9	5.2	4.1	3.3
	C	69.1	28.5	16.4	10.7	7.5	5.6	4.3	3.4
量	D	70.8	30.2	17.4	11.3	8.0	5.9	4.5	3.6
	E	71.6	30.9	17.8	11.7	8.2	6.0	4.6	3.6
	F	71.6	30.9	17.8	11.7	8.2	6.0	4.6	3.6
率	G	70.8	30.2	17.4	11.3	8.0	5.9	4.5	3.6
	H	69.1	28.5	16.4	10.7	7.5	5.6	4.3	3.4
	I	63.9	25.9	14.7	9.7	6.9	5.2	4.1	3.3
×10 ⁴	J	51.3	21.0	12.4	8.5	6.2	4.7	3.7	3.0
r/h									

(3) 遮蔽壁の厚さの算定

コンクリート遮蔽壁の外側では漏洩線量率が放射線非管理区域の 0.18 mr/h 以下になるように設計目標を決めた。

照射室の有効直径を 25cm とし, 冷却および加熱用の蛇管の空間を 5cm ずつ, 断熱剤を入れた壁の厚さを 10 cm とし, 経費の関係から鉛の壁の厚さを 10 cm とした円筒状の照射箱を設計した。Co⁶⁰ 200キュリーを点源とした場合の外壁よりの漏洩線量を計算すれば

$$I_x = 0.52 \frac{CE}{A^2} B e^{-\mu x} \dots\dots\dots(5)$$

(5)式に A : 線源からの距離 (0.375m), C : 線源のキュリー数 (200 キュリー) E : γ 線のエネルギー (2.5 MeV), μ : 鉛の吸収係数 (0.68 cm^{-1}) B : 再生係数 (5 と仮定する) を代入すれば

$$I_x = 10.1 \text{ r/h と なる。}$$

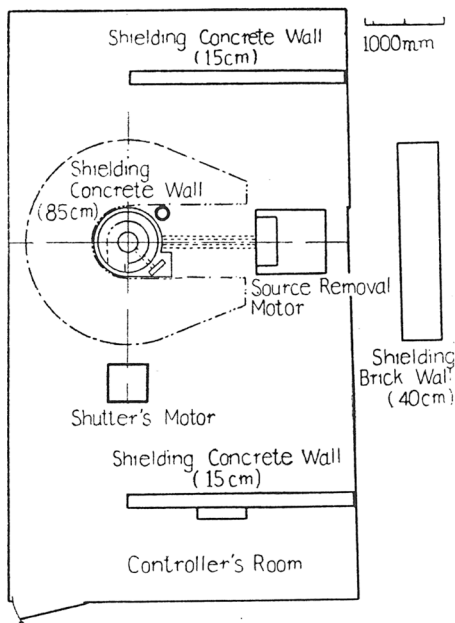
鉛外壁とコンクリート壁との間に 7.5 cm の空間をおくので、コンクリート壁の内側にあたる線量率は 0.182 r/h となり、これを普通のコンクリート壁 (比重 2.3) で遮蔽して漏洩線量を 0.18 mr/h 以下にするために必要な壁の厚さは

$$x = \frac{1}{0.434 \mu} \log_{10} \frac{I_o}{I_x} \dots\dots\dots(6)$$

(6)式に x : 必要なコンクリートの厚さ, μ : コンクリートの線吸収係数 (0.13 cm^{-1}), I_o : 0.18 r/h , I_x : $0.18 \times 10^{-3} \text{ r/h}$ を代入すれば

$$x = 65 \text{ cm}$$

再生係数の補正を行うために、近似的に 25 % の 16 cm を加え、必要の厚さは 81 cm となったので安全をみて 85cm に決定した。通路のためにコンクリート壁のない部分および薄くなった部分の遮蔽のため第 6 図に示すように巾 40 cm および 15 cm の煉瓦の遮蔽壁を設置した。なお防壁の高さは、いずれも人体を充分保護するために 1.5m とした。

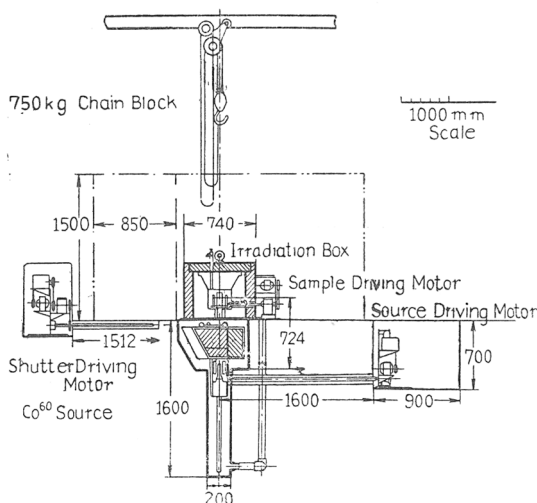


第 6 図 遮 蔽 壁

シャッターの厚さは格納時の線源の中心から地表までの距離を 55cm と
して地表への漏洩線量を準管理区域の 0.625 mr/h 以下になるように(5)式
より計算し 35 cm に決定した。

照射装置の説明

(1) 線源移動装置： 照射装置全体の断面図は第 7 図の通りであって、



第 7 図 照射装置の断面図

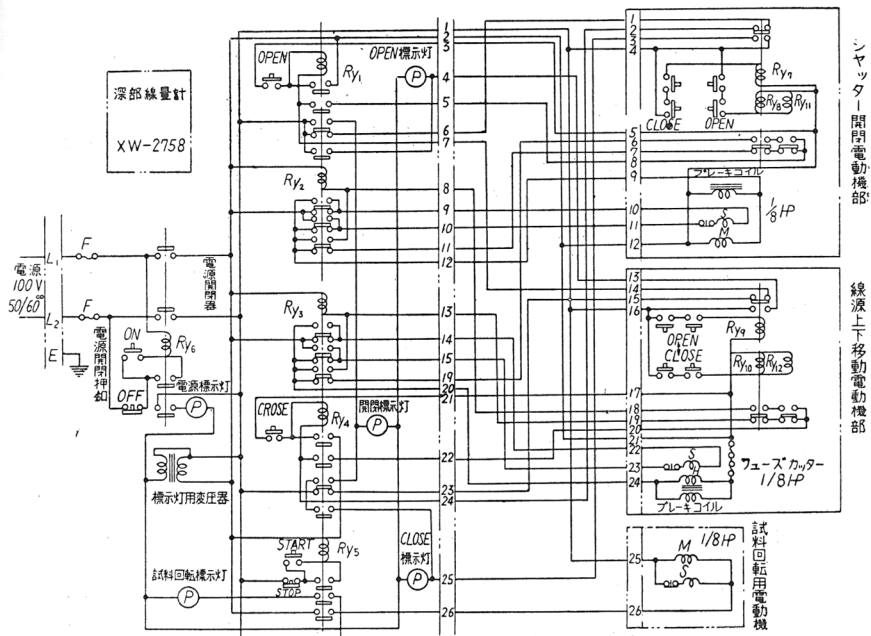
線源移動型に属する。装置は地面上の鉛防壁を有する照射箱と地下 1.6m に達する鉄製円筒を埋めこんだ格納部とに分れる。格納時は Co^{60} は地表下 55cm にあり鉛製のシャッターで遮蔽されている。照射開始の際は図の左の電動機により線源の上部にあたるシ

ャッターが開き、つづいて右の地下にある電動機により線源は地上にある鉛製の照射箱中に押し上げられる。照射終了時には、この逆に線源が下降してシャッターを閉じる。この運動はリレーで一作動で連結されている。

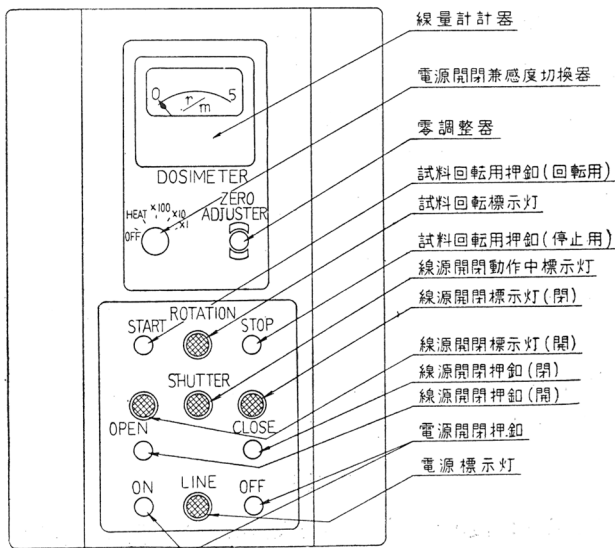
線源の格納時には照射箱内でも漏洩線量は規定以下で安全であるので上部のチェーンブロックを使用して蓋を開いて試料の出し入れ等の操作ができる。

試料の自公転は照射箱外にある電動機によりシャフトを通じて内部の円盤が回転する。作業はシャッターの開閉に 15 秒を、線源の移動に 60 秒を要する。また試料の自転は 1 分間に 11 回転、公転は 2 回転の割合である。

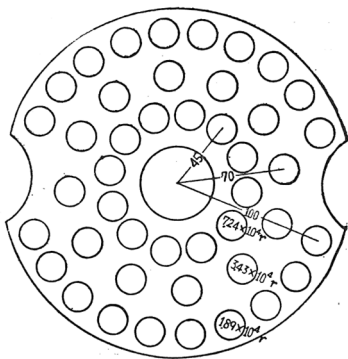
本装置の結線図は第 8 図の通りで、制御盤は第 9 図のごとくである。



第8図 照射装置の遠隔運転装置結線図



第9図 制御器盤面図



第10図 固定式照射枠

を満足できるように設計した。

装置は (1) 恒温槽 (蛇管式) (2) ブライン自動冷却装置 (3) 水自動加熱装置 (4) 冷凍機 (5) 制御器 (6) 除湿装置の6つの部分よりなり (1)は照射室内部の断熱層の内側に置き、(2)(3)はコンクリートの防壁上に、(4)は床上に、(5)は制御盤室の線源移動の制御装置の隣に、(6)は床上のはなれた場所に置きパイプで乾燥空気を地下の源線貯蔵部の下方より送り上部より抜きとり、循環させて冷却時に水滴が附着するのを防止する。

温度の調節は外気に比して高温を目標とするときは(3)の水槽中で目標温度よりやや高い一定の温水を自動調節式で作ри、これをポンプで(3)から(1)へ循環させる。目標値に達する制御は自動電磁弁の2位置開閉によって行ふ。外気に比して目標温度が低温である場合は(4)によりやや低温のブラインを作り同様に電磁弁にて制御しつつ蛇管内を流し照射室内の温度を調節する。

このほか、付属設備として照射箱の蓋より挿入して制御盤上で読みとることができる線量率計も備えている。

工事および据着の概要

(1) 基礎工事：設置場処が既設の木造モルタル張りの平屋で、かつ狭隘(4.5×7.5 m)であること、70cm 掘ると水が湧出してくる低湿地である

また回転式の照射装置を使用しない場合は第10図の如き固定式の照射枠を用い同時に44本の試料を照射することができる。

(2) 恒温装置： 恒温装置の目的は照射室内部を $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲で -20°C , 0°C , 20°C , 40°C , 60°C , 80°C の6段階に温度を調節できるようにするため外温を夏季 30°C 、冬季で 5°C として上記条件

ことの2点で基礎工事は相当困難であった。この工事中、特に注意したことは防水と強い基礎を作ることであった。

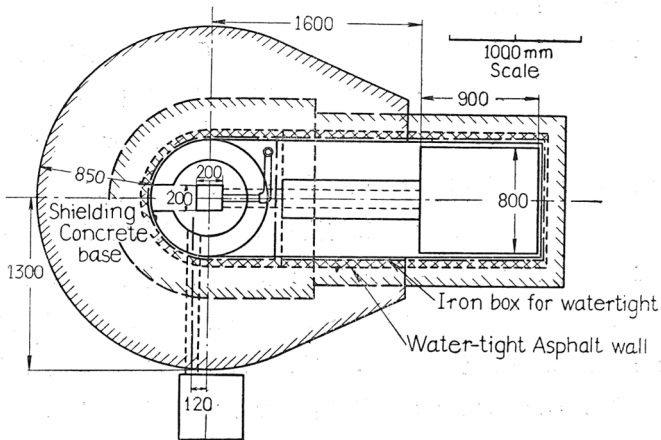
基礎工事は地下 2.5 m まで掘った後、2 m 四方の地盤に直径約 15 cm で長さ 3 m の松杭を 28 本打って 15 t/m^2 以上の圧力に充分耐えられるような基礎を作った。基礎工事の断面図は第 12 図の如くで、杭の上に 30 cm の栗石を敷き、その上にコンクリートの槽を作り、その内側にアスファルト紙 5 層合せの防水を施し、さらに熔接した鉄槽を入れて完全防水を行った。次にこの上にコンクリートを流した後、線源格納用の鉄筒を入れ、巾 85 cm、高さ 150 cm のコンクリートの遮蔽壁を作った。遮蔽壁は普通の骨材を使用したがい少し堅目にねり、空隙のできないように振動を与えつつ打った。また塗りつぎはできるだけ避けたが、是非必要とした場合は隙間のできないようにつぎ目を山形にした。またコンクリートの収縮によるひび割れをなくするため鉄筋を使用し、養生も充分注意して行った。

基礎工事および防護壁は 1 時中止の時期も入れて昭和 31 年 5 月より約 6 ケ月を要した。

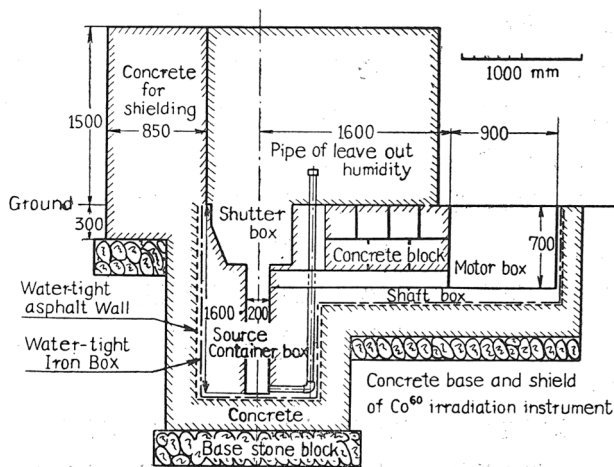
(2) 機器および線源：機器は 31 年 7 月東芝放射線株式会社が発注し、12 月に富士工場で第一次の検収を行い、線源移動部分の据着は 32 年 1 月に終った。その後、恒温装置の製作ならびに組立が遅れ、据着試運転を繰返して、この目的を達することができたのは 32 年 3 月である。

その間 32 年 2 月に線源の Co^{60} は放射性同位元素協会のホットラボで同協会より検収した。 Co^{60} のキュリー数はホットラボ内で線源から 1 m の距離にビクトリン型線量計を置き 30 分間の線量を測定した。バックスキャタリングを考慮に入れないで同協会で常時検定している方法で 210 キュリーであった。

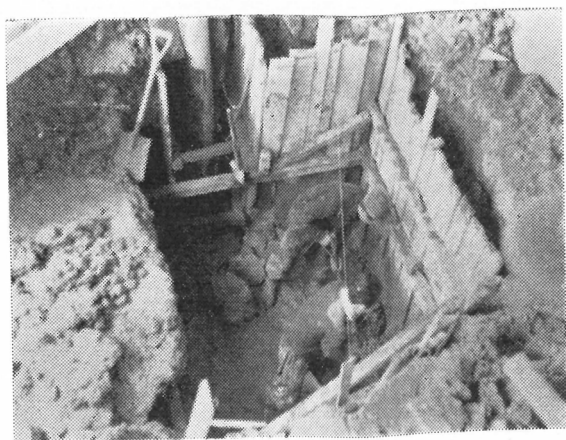
基礎工事および装置の写真を第 11 図より第 30 図までに掲げた。線源を入れたカプセルの蓋の固定には写真の如く特に注意を払い鉛をパッキングに用いマニプレーターの能力一杯に締付けた。



第11图 基础工事平面图



第12图 基础工事断面图

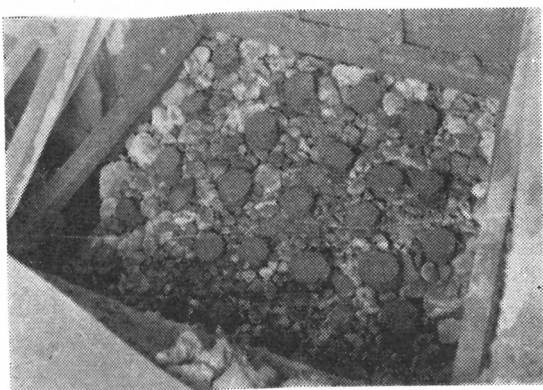


第13図

基礎工事，掘起し
作業

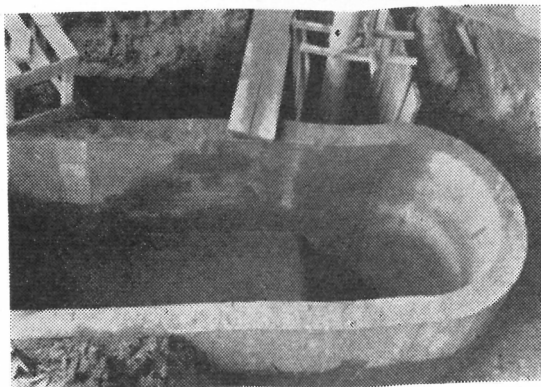
第14図

基礎工事，杵打終
了時



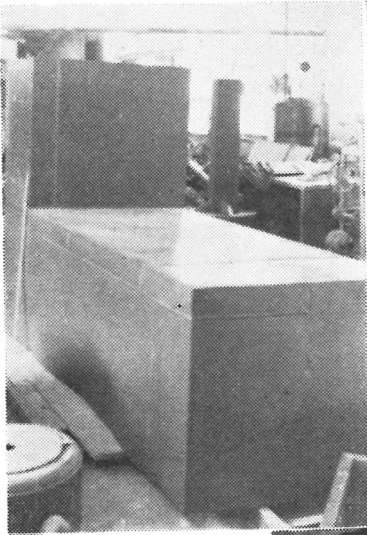
第15図

基礎工事，コンクリ
ート杵打ち



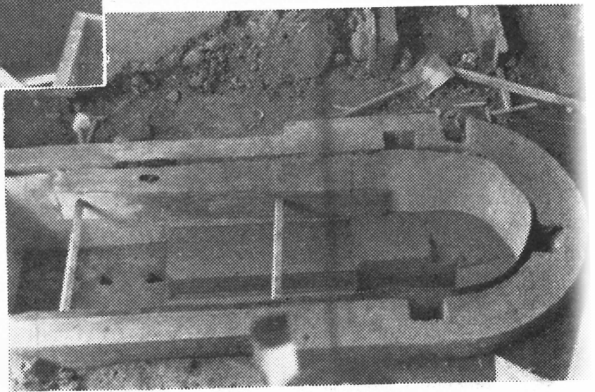


第16図 基礎工事アスファルト防水作業

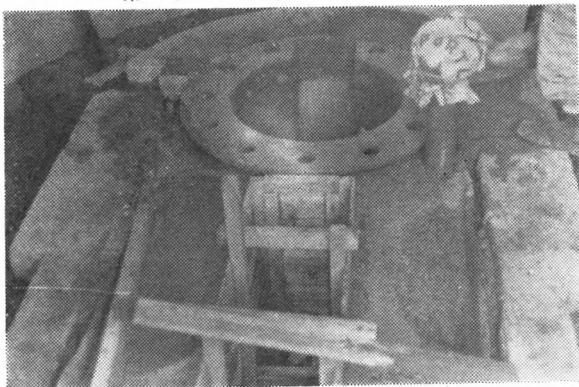


第17図 防水用鉄錐

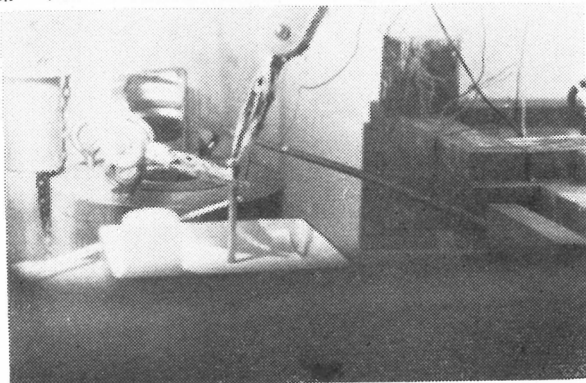
第18図 基礎工事終了



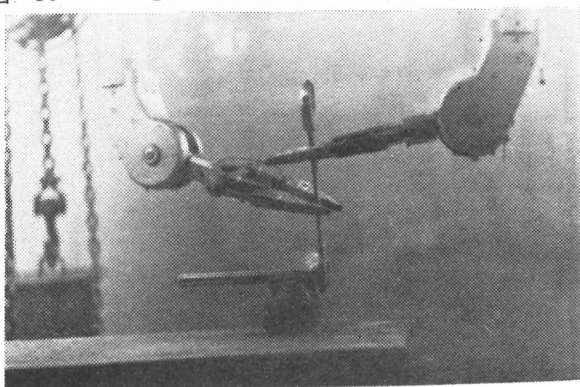
第19図 線源格納筒据着後



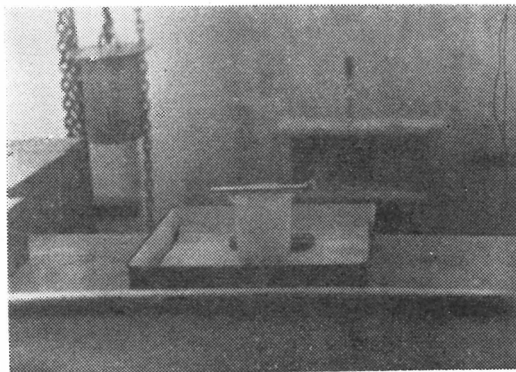
第20図 Co^{60} をカプセルに入れ縮付作業 (科研ホットラボ内)



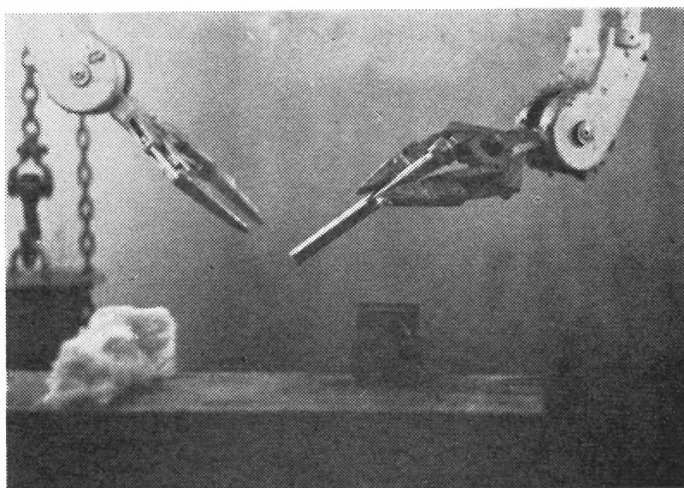
第21図 Co^{60} 200 C をカプセルに入れ万力で縮付中 (科研ホットラボ内)



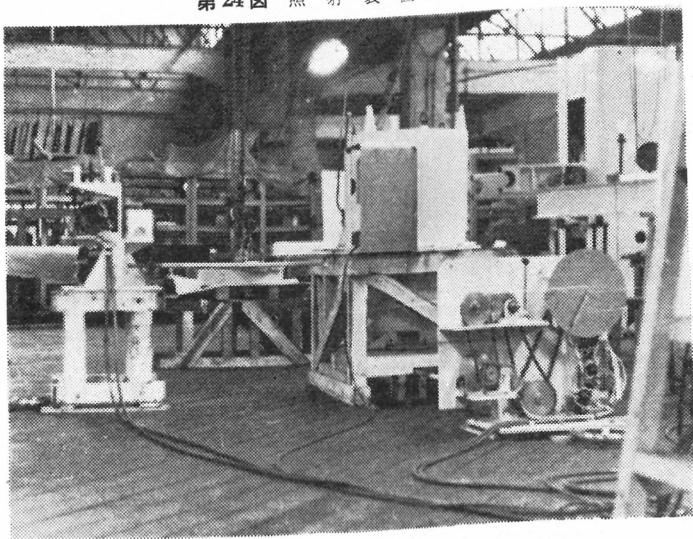
第 22 図 線源の線量率の測定



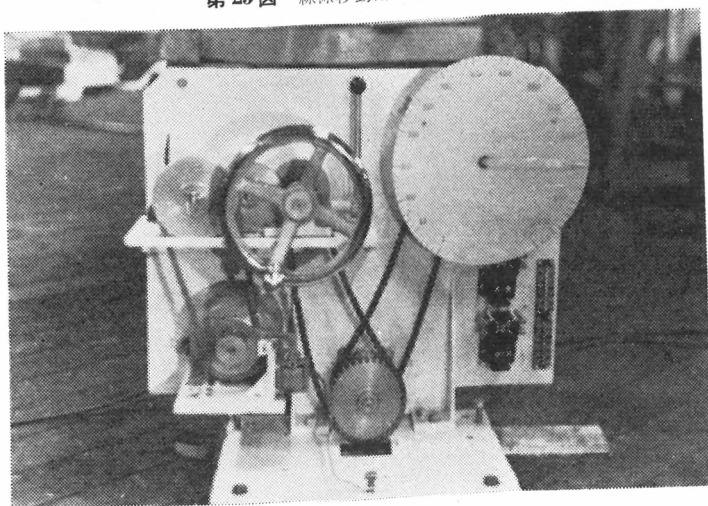
第 23 図 Co^{60} の容器 (ステンレススチールくりぬき 0.5mm 厚)



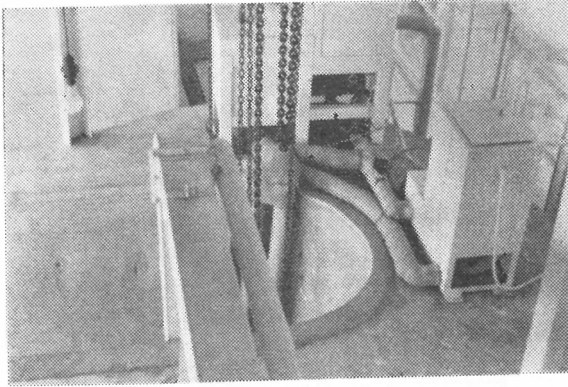
第24図 照射装置一式



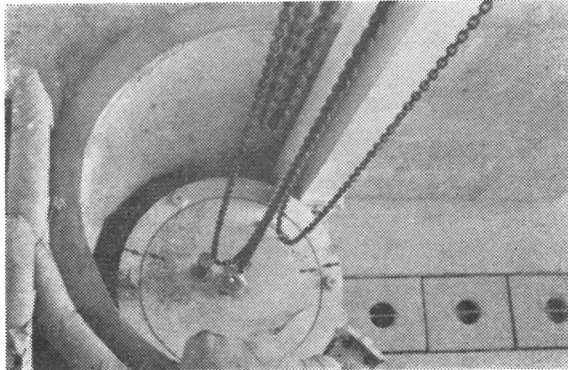
第25図 線源移動用モーター部分



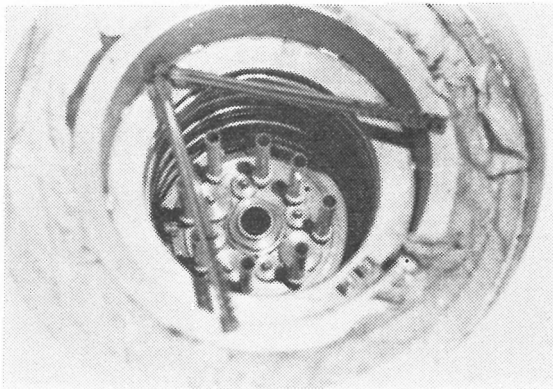
第26図 温度調節用加熱および冷却槽



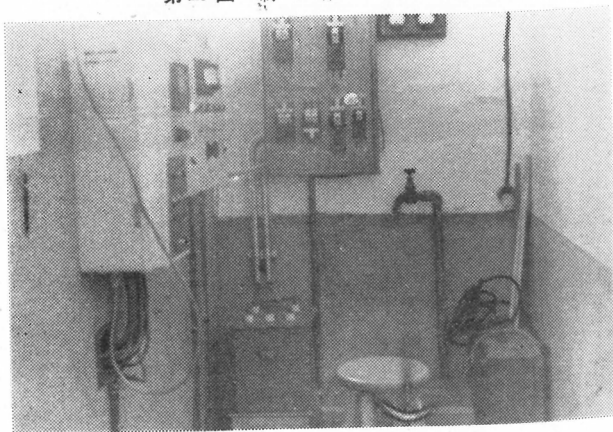
第27図 照射箱をコンクリート遮蔽壁上より撮影



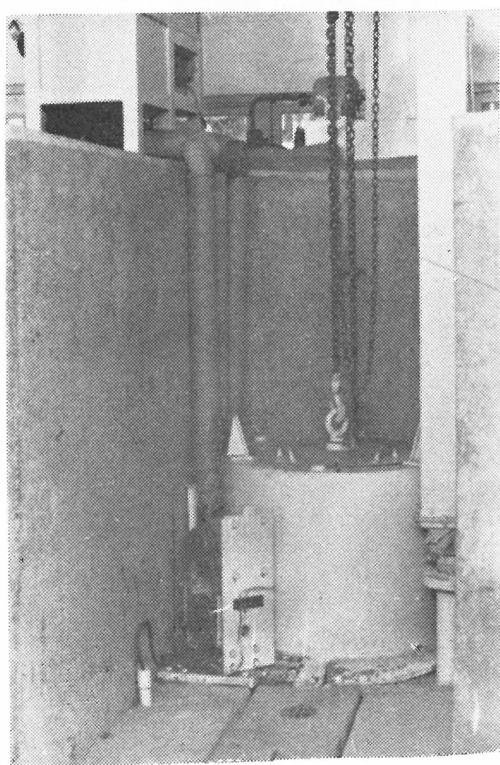
第28図 照射箱内部



第29図 制 禦 部 分

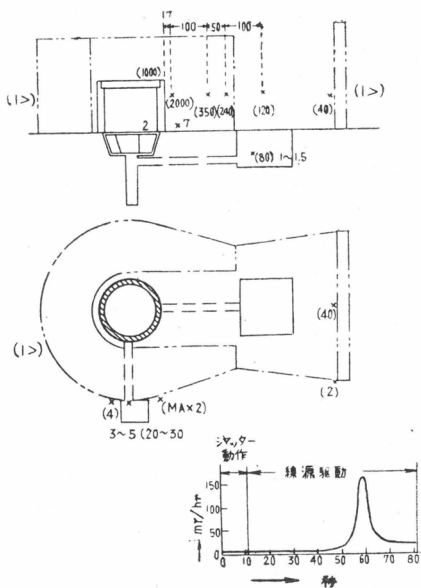


第30図 照 射 箱



完成後の漏洩線量，照射線量，温度調節の状況

(1) 漏洩線量：線量率計（神戸工業 DR-2 型）を用いて線源格納時および照射時の漏洩線量を測定した結果を第31図に示す。

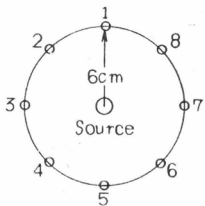


第31図 漏洩線量分布図 mr/hr
() 内は照射時の値

量ぎりぎりの部分があるが、これも線源移動用シャフトの穴よりのリークと考えられるが鉛板を敷く予定である。

(2) 照射線量

第1鉄塩水溶液の酸化を比色法により測定し、線量率を求めた²⁾。



第 32 図 各方向別の線量率の測定

これより格納時には地表のい
ずれの場所でも安全であり、照
射時にはコンクリート防護壁の
外では予定通り安全であること
がわかった。ただシャッター駆
動用シャフトの穴からのリーク
で穴の近くの一小部分では線源
の移動中にこの穴の真正面を通
る数秒間に図の如く最高150mr
の漏洩線量が認められるが、操
作盤室では1mr以下であり、
また漏洩の範囲が狭いので線源
が移動中にこの部分に近づかな
ければ十分に保護ができる。ま
た、照射箱の近くで管理区域線

(i) 平面の方向における線量率の差
第32図の如く線源より 6 cm の距離
に等間隔で 8 コの試料を置きその各々
について線量率の測定を行った。第 3
表はこの結果である。この結果、測定
誤差以内で各点の線量率が均一である

ことがわかった。

(ii) 被照射管の上下の線量率の差
被照射管の高さによる線量率の差は
設計の場合に一応計算したが、測定液
の高さを変えて実測した結果は第4表
のとおりである。

これより液の高さ 8 cm まではほぼ
均一な線量率を示すことがわかった。

次に第10図の如き固定枠において液
高を 5 cm, 10cm と変えた場合の線量
率の測定結果は第5表の如くである。

第3表 平面上の方向別による線量
率の測定結果 (液高 8 cm)

試料番号	線量率 ($\times 10^4 \text{ r/h}$)
1	4.48
2	4.58
3	4.59
4	4.52
5	4.46
6	4.37
7	4.42
8	4.46

第4表 被照射物の高さ と 照射線量率の測定結果

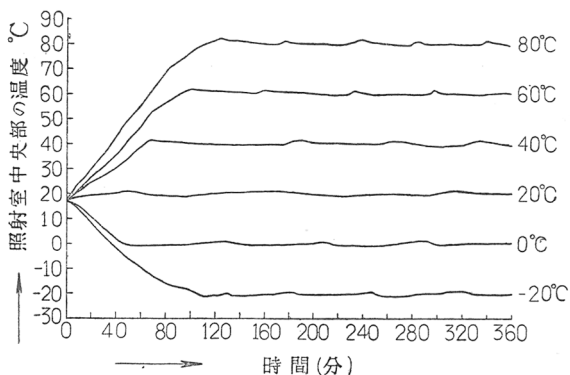
型 式 線 源 からの 距離 液の高さ cm		線 量 率 ($\times 10^4 \text{ r/h}$)			
		回 転 式		固 定 式	
		6	8	6	8
2		4.78	3.27	4.78	3.26
4		5.17	3.18	4.96	3.24
6		4.93	3.08	5.02	3.10
8		4.69	3.01	4.48	2.99
10		4.33	2.81	4.36	2.72

第5表 固定枠における線源からの距離と線量率

線源からの距離 液の高さ cm		線 量 率 ($\times 10^4 \text{ r/h}$)		
		4.5	7	10
5		7.94	3.62	2.22
10		6.78	3.43	1.96

(3) 温度調節

指示温度を -20°C , 0°C , 20°C , 40°C , 60°C , 80°C に調節した場合の照



第 33 図 照射箱内の温度調節実験結果

射箱中央部の温度変化を測定した結果を第33図に示す。これより室温から2時間以内に目標とする温度に到達し、その温度差は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に止まることが

わかった。なお照射箱内部の温度差が上下で認められたので蓋の内側に電気扇を取付けた。

結 語

Co^{60} 200 キュリーを線源とする γ 線照射装置は11ヶ月を要して昭和32年3月に完成したが、本装置の設計ならびに工事概要について述べた。本装置の特長とする自公転および温度調節装置は当初の設計通り動くことを認め、また遮蔽壁も完全にその効果を発揮していることがわかった。本装置建設のために助力を頂いた東京芝浦電気工業株式会社富士工場 牧野純夫氏、当研究室の佐伯三郎氏に感謝する。

文 献

- 1) R. M. Black; Nature, No 4528, 305 (1956)
- 2) Hardwick; Can. J. Chem., 30, 17 (1952)

種	藪	米	渡	本	伊	江	
村	田	田	辺	田	藤	崎	
功	爲		市	要	治		
太	三	豊	郎	太	郎	栄	
郎				郎			
東洋レーヨン株式会社	東洋紡績株式会社取締役副社長	帝国人造絹絲株式会社専務取締役	倉敷レイヨン株式会社取締役	京都大学会計課	伊藤万株式会社	旭化成工業株式会社監査役	

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。

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
平澤興	櫻田一郎	堀尾正雄	森滋	横田実	伊藤萬助	岩波模一	白岩太一郎	高木竹男	玉川琢治	
京都大学総長	京都大学教授	京都大学教授	大日本紡績株式会社取締役副社長	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常務取締役	興国人絹パルプ株式会社	東邦レーヨン株式会社取締役副社長	鐘淵紡績株式会社常務取締役	

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、特に功労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。

第五条 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

第六条 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。

第七条 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。

第八条 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。

第九条 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って支弁する。

第十条 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。

財団法人日本化学繊維研究所寄付行為

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

第一章 総 則

第一条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第二条 この法人は、事務所を京都市左京区吉田町京都大学内に置く。

第二章 目的及び事業

第三条 この法人は、化学繊維工業に関し、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目的とする。

第四条 この法人は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。

- 一、化学繊維に関する研究者及び団体に対する研究資金の交付
- 二、化学繊維に関する研究及び調査
- 三、研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
- 四、化学繊維に有要な発明をした者に対する発明奨励金の交付
- 五、その他前条の目的を達成するために必要な事業

第三章 資産及び会計

日本化学纖維研究所 第15回講演集

昭和33年 9月20日 印刷

昭和33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

平 沢 興

発 行 所 財団法人

日本化学纖維研究所

京都市左京区吉田京都大学内

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・高 橋 製 本

