

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 16 集

昭 和 34 年 9 月

京 都 大 学

日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 16 集

昭 和 34 年 9 月

日本化学繊維研究所

第 16 回 講 演 集

日時 昭和 33 年 10 月 1 日

場所 綿業クラブ (大阪市東区備後町二丁目)

目 次

開 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事長	平 沢 興	
同一組成よりなる固体高分子の共重合系 と混合系の温度分散特性の比較	化学研究所	廉 成 根	… 1
エマルジョン混合紡糸によるポリビニル アルコール系合成繊維の製造	化学研究所	辻 和 一郎 北 丸 竜 越 智 通 高 栄 昇 森	… 23
ポリビニルアルコールの酸化反応ならびに 酸化生成物の二、三の性質	大日本紡績 化学研究所	岡 村 誠 三 本 山 卓 彦	… 43
セルロース繊維の膨潤性低下処理	繊維化学教室	桜 田 一 郎 坂 口 康 義	… 63
化学処理木綿の諸性質	化学研究所	辻 和 一郎 北 丸 竜 今 井 政 三	… 121
放射線照射による低重合度パルプ製造に関する研究	繊維化学教室	今 村 力 造 山 下 未 雄 水 上 秀 也	… 131
光増感重合反応に関する基礎的研究 リボフラビン色素の増感によるアクリル アマイドの水溶液重合	繊維化学教室	西 島 安 則	… 141
有機金属化合物による重合反応に関する研究	工業化学教室	古 川 淳 三 鶴 田 禎 三	… 159
縮合系高分子化合物の合成研究 【別刷配布】	工業化学教室	小 田 良 平	… 171
印度およびパキスタン産竹より溶解用パルプの製造	化学研究所	尾 正 雄 堀 通 博 高 藤 萬	… 187
閉 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事	伊 藤 萬 助	

同一組成よりなる固体高分子の共重合系と 混合系の温度分散特性の比較

化学研究所 廉 成 根

緒 言

ポリビニルアルコール (以下 PVA と略記) の部分酢化物,¹⁾ あるいは、カルボニール化物は,²⁾ 酢化度, CO 基含有率の相違によって, 温度分散性が異り, そのガラス化転移温度 (T_g) は, 組成によって著しい影響をうける。このような PVA 誘導体は通常の非晶性共重合体, すなわち, Mark³⁾ の定義する normal copolymer, あるいは, Buckedahl⁴⁾ のいう homogeneous copolymer の中に入れることは, 厳密な意味では不適当である。何故なれば PVA は結晶性高分子であるからである。しかし, 導入された酢酸基, CO 基がある組成以上になると, これらの PVA 誘導体は著しく結晶性を低下し, homogeneous copolymer として取扱われることがわかった。⁵⁾ 一般に homogeneous copolymer の組成とガラス化転移温度に関する報文は, 数多く, 温度分散式は単一分散を示し, 組成と T_g との関係式は, Gordon-Taylor^{5),6),7)} または, Nielsen, Schmieder^{8),9),10)} らによる表現方法で示される。他方, block または graft copolymer (heterogeneous copolymer) は, normal copolymer とは異った温度分散特性, すなわち, 多分散性を示し, T_g 組成による変化も homogeneous ほど鋭敏ではないが, 組成成分の間の親和性が特に T_g の変化に影響を与える要因となる。⁴⁾ 高分子の混合系として, 高分子-可塑剤についての温度分散研究は, 数多く知られている。しかし高分子-高分子, 高分子-充填剤系の温度分散に関する報文は少い^{4),11),12),13)}。特に高分子-高分子混合系 (polyblends) の温度分散性についての研究は, polymer alloy および混合紡糸など実用上からも甚だ興味ある問題と思われる。一般に homogeneous cop-

olymer は組成分子が、真溶液にみられる如き分子状に混合しているものと思われる⁷⁾。これに対し高分子-高分子混合系においては、組成高分子が分子状ではなく相状に混合している⁴⁾。両組成間の親和性によって混合状態が異なるであろうことは推測できる。二種の高分子に共通な溶剤で溶液をつくったとき、濃度の低い間は分子状に混合しているが、溶剤が蒸発して次第に濃度が高くなるにつれて、二つの高分子の溶解性の差が現われ、一方の組成高分子が他方より溶解性が悪くなると、その高分子の Chain は丸まり、同種分子鎖を取込んで粒状となり、ついには、より溶解性のよい高分子相の間に相混合のまま固化する。もし組成高分子間の親和性が全然ないとき、例えばポリアクリル酸アミド-PVA の如きは、固化したとき、完全相分離のため各成分単独皮膜の貼合わせとなる。高分子-高分子混合系で、親和性が存在するときは、巨視的な完全な二相分離は生じないで、phase dispersion をつくりうる。これに対して normal copolymer は分子状混合と考えられる。今までの報文において、同一組成からなる normal copolymer, block または graft copolymer と、これらの混合物との温度分散特性を比較したものは極く稀である。著者⁵⁾らはさきに、PVA の部分酢化物について、その組成と T_g との関係を明らかにしたが、本実験においては、PVA-PVAc (ポリ酢酸ビニル) 混合系、さらに、P. E. G. (ポリエチレングライコール)-VAc (酢酸ビニル) block copolymer, 同鹼化物である P. E. G.-VA (ビニルアルコール) block copolymer と、同一組成の P. E. G.-PVAc, P. E. G.-PVA 混合系について、温度分散特性を調べかつ比較検討することが目的である。

1. 試料の調製

a) PVA-PVAc 混合物皮膜の作成

PVA は 2,2 アゾイソブチロニトリル 0.1% (対モノマー重量比), 酢酸エチル 30%, 60°C において溶液重合し、重合率 48% で得た $\bar{P}=1520$ の PVAc をアルカリ鹼化してつくった $\bar{P}=1100$ のものである。一方、これと混合させた PVAc は、エマルジョンとして市販されているポリゾ

ール SH-5 である。このエマルジョンは乳化重合機構から考えて、乳液中には純 PVAc の他に、若干の PVA-VAc graft および PVA 単独が混入していると考えられるが、その混入量は極く少く、大部分 PVAc と考えてよい。PVA と PVAc の混合率は、既に温度分散性を明らかにした PVA の部分酢化物と比較のため第 1 表の如くした。なお、酢酸含有率 40 モル% のものは、エマルジョンとの混合の際相分離を起すため、これ以上の酢酸含有率の混合はできなかった。PVA は 10% 水溶液とし、PVAc のエマルジョンに加えて後、水銀上のガラス板上に流延、乾燥固化したもので皮膜の厚さ 0.1~0.15 mm のものである。

第 1 表 PVA-PVAc 混合皮膜の組成

試料番号	混 合 率 (重量比) PVA : PVAc	酢 酸 基 含 有 率 (モル%) 計 算 値	計算比重値
1	12 1	4.13	1.284
2	5 1	9.3	1.265
3	2.5 1	17.0	1.258
4	1 1	33.8	1.235

b) P. E. G.-VAc グラフト共重合物の作成

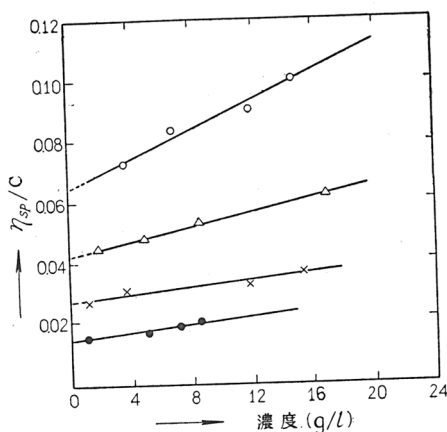
さきに本山¹⁴⁾ らは種々の重合度のポリエチレングリコール存在下に、VAc の重合を行い生成した PVAc の重合度から連鎖移動恒数を求め、P. E. G. の末端 OH 基への移動恒数として 0.005~0.006, 中間の $-(CH_2-CH_2-O)-$ 鎖への移動恒数として 0.0015~0.0019 を得て、グラフト共重合は主として -OH 基の隣りの炭素に植付けられる可能性を示した。したがって生成ポリマーはグラフトよりもブロック共重合体と考えられる。ポリエチレングリコールの分子式は $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$ で示され、水およびメタノールに可溶である、したがって、P. E. G.-VAc グラフト共重合体をつくりうるとすれば、これらの共重合体と、一方 P. E. G.-PVAc 混合物 (ともにメタノール可溶) との比較ができるとともに、P. E. G.-VAc 共重合体の鹼化物と、P. E. G.-PVA 混合物 (共に水溶性) との比較も可能となり、同一組成の共重合体と混合体の比較ができるだろうとの想定のもと

に P. E. G. を選んだ。P. E. G. への VAc のグラフト重合においては、VAc は市販品を水洗後、乾燥、蒸溜し、さらに AIBN を加えて部分重合後、蒸溜を 2 回繰返したものを使用した。P. E. G. は Carbowax 6000 (m. p.=53~55°C, 比重 1.206, 重合度 136) の U. C. C. 社製品を用いた。重合方法は、P. E. G. を触媒 AIBN とともに VAc に溶解し、シール後 60°C で反応を行った。第 2 表は各種試料の重合条件を示したものである。

第 2 表 ポリエチレングリコールと VAc の重合条件

試料番号	P. E. G. (g)	VAc (g)	触媒 (AIBN) (g)	温度 (°C)	時間 (hrs)	共重合体中の(モル%) 酢酸基含有率
1	2	10	0.2	60	48	64.8
2	1	10	0.1	60	48	72
3	0.5	10	0.05	60	48	90

生成ポリマーは水中で長時間煮沸し、P. E. G. 未反応単独ポリマーおよび生成ポリマー中の水可溶性部分を洗滌除去した。残留ポリマー中には P. E. G.-VAc グラフト共重合体および若干の PVAc 単独ポリマーの混入が考えられるが、PVAc のみを分離することは困難であるため、そのまま



第 1 図 P. E. G.-VAc グラフト共重合物の濃度と η_{sp}/c 関係

含有酢酸基 ○ 90モル, △ 72モル,
× 64.8モル%, ● P. E. G. のみ

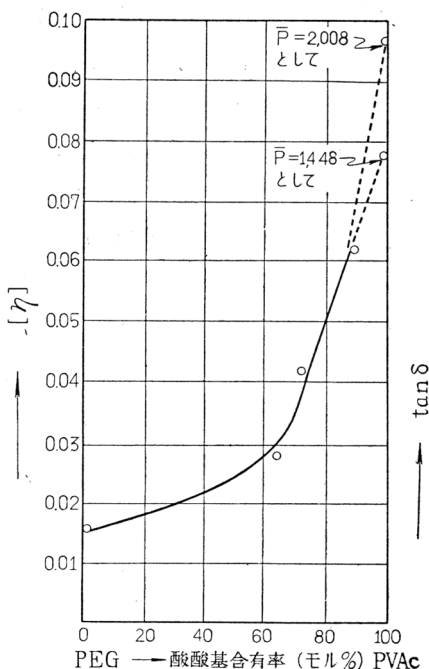
生成ポリマーは乾燥後、アセトン溶媒を用い、 η_{sp}/c と濃度関係を測定した。第 1 図はその結果であり、第 2 図は生成ポリマー中の酢酸基を定量し、 $[\eta]_{30^\circ\text{C}}$ と酢酸含有率との関係を示した。

c) ポリエチレングリコール-ビニルアルコール共重合物の作成

P. E. G.-VAc の b) 生成ポリマーを 5% メタノール

溶液にして、理論量より過剰な NaOH 水溶液を添加して鹼化を行い、室温で約 1 カ月間、セロファン透析膜により、NaOH および酢曹を洗滌除去し、乾燥後、水溶液中で中島¹⁵⁾らの式によって重合度を決定した(第 3 表)。

以上 P. E. G.-VAc グラフト共重合物は 10% メタノール溶液とし、同鹼化物 P. E. G.-VA グラフト共重合物は 10% 水溶液として、水銀上のガラス板に流延してつくった皮膜の厚さはそれぞれ 0.2 mm と 0.25 mm 程度であり、室温減圧 (1 mm 以下)



第 2 図 P. E. G.-VAc グラフト共重合物の $[\eta]$ と酢酸基含有率との関係

第 3 表 P. E. G.-VAc グラフトポリマー鹼化物の重合度

試料番号	P. E. G.-VAc グラフトポリマー	$\eta_{sp}/C_{30^\circ C}$	$\bar{P}$ (PVA として)	鹼化物 (モル%)
1'	1	0.0482	678	64.8
2'	2	0.0562	855	72
3'	3	0.0712	1226	90

乾燥一昼夜後、CaCl₂ デシケーター中に保存した。

d) P. E. G.-PVAc 混合物および P. E. G. のアセチル化物と PVAc 混合物の作成

P. E. G. (Carbowax 600) の 10%, PVAc ($\bar{P}=1520$) 50% のメタノール溶液の混合により、含有酢酸率は共重合物と同じくするために、64.8 モル, 72 モル, 90 モル % の三種の組成にした。混合溶液から皮膜を作

る条件は、メタノール蒸発による濃縮の過程に起るとされる拡散による相分離の効果を低下させ、乾燥速度を高めるために 40°C で水銀上のガラス面上に流延して行った。生成混合皮膜は、空気に接した面はガラスに接した面に比し P. E. G. の表面析出がより多くみられた。この視象は両ポリマーの親和性が完全でない証拠である。しかし、できた混合皮膜を水中に浸漬し、P. E. G. を溶解除去したとき、皮膜には、空隙を形成し、顕微鏡観察の結果、PVAc の相中に P. E. G. が粒状に分散していると考えられる組織がみられた。なお、親和性の向上による混合をよくする目的で、P. E. G. をアセチルクロライドで末端の OH 基をアチセル化したものと PVAc とを混合したところよい混合性の皮膜ができることがわかった。そのときの両者の混合比は、P. E. G.-PVAc のときと同じである。

e) P. E. G.-PVA 混合物の作成

P. E. G. 10% 水溶液と PVA ($\bar{P}=1100$) 5% 水溶液の混合溶液をつくり、PVA の含有率を共重合物と同じくするために、64.8, 72, 90モル%にした。これらの混合溶液は、乾燥中に起る相分離を抑える目的でガラス板上に流延する前に、濃縮した。これは拡散を起りにくすると共に皮膜形成速度を早めるためでもある。また P. E. G. のアセチル化物と PVA 混合物は PVAc の場合とは逆に、かえって相分離を起し易いことがわかったので、測定試料としては P. E. G.-PVA のみを皮膜にした。

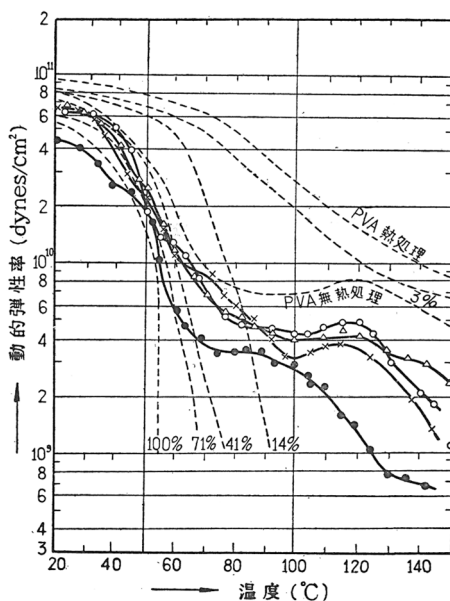
2. 測定方法とその結果

各種試料皮膜の温度分散性の測定のために用いた方法は、著者らの既に報告した¹⁶⁾電子管方式による振動リード法であり、動的弾性率、 $\tan \delta$ の計算は堀尾、小野木¹⁷⁾らの式に従った。測定温度は 10~160°C、周波数は 100 ± 10 CPS の範囲である。

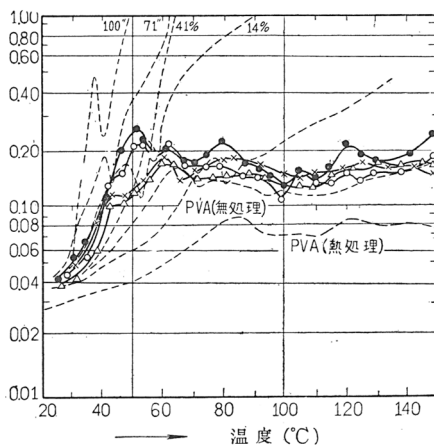
a) PVA-PVAc 混合皮膜の温度分散特性

第 3 図は PVA-PVAc 混合無熱処理皮膜の動的弾性率、第 4 図は $\tan \delta$ についての温度分散特性関係曲線を示したものである。点線は、すでに報告した¹⁴⁾ PVA 部分酢化物に対する関係曲線であり、部分酢化物は該当条

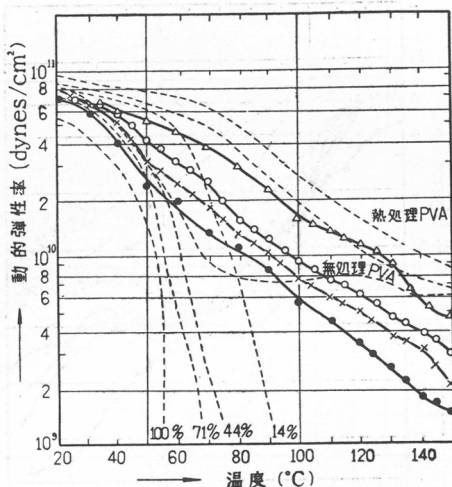
件で熱処理をしたものであるが、酢化度の相違により、 $\tan \delta$ の極大を示す温度 T_g は大きく変化し、温度分散は単一分散である。これに対し、混合皮膜においては多分散性を示し、PVAcに相当する分散の山が 40°C に現われ、PVA の相転移に相当すると考えられる 60°C 附近の山が別々に認められ、 40°C 附近の $\tan \delta$ の山の高さは PVAc の含有率の増加につれて大きくなる。しかも、ガラス転移温度 60°C 以上の温度領域において、混合物は部分酢化物に比し、大きな弾性率を保っており、 $\tan \delta$ の値は極めて小さく、むしろ PVA 単独物に似ている。しかし温混合物は、 100°C 以上の領域で酢酸含有率の影響が現われあきらかに純 PVA よりは耐熱性が劣るが、同一酢化度の部分酢化物に比し大きな耐熱性を示していることがわかる。第 5, 6 図



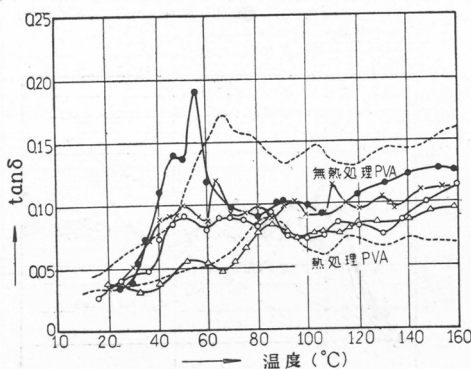
第 3 図 PVA-PVAc 混合無熱処理物の動的弾性率-温度関係
含有酢酸基 $\triangle$ 4.13モル, $\circ$ 9.3モル, $\times$ 17モル, $\bullet$ 33.8モル%, ...部分酢化物



第 4 図 PVA-PVAc 混合物の $\tan \delta$ -温度関係
混合比, 含有酢酸基 $\bullet$ 33.8モル, $\times$ 17モル, $\circ$ 9.3モル, $\triangle$ 4.13モル



第5図 PVA-PVAc 混合熱処理物の動的弾性率-温度関係
PVAc 含有率 $\triangle$ 4.13モル, $\circ$ 9.3モル, $\times$ 17モル, $\bullet$ 33.8モル%, ... 各種部分酢化物

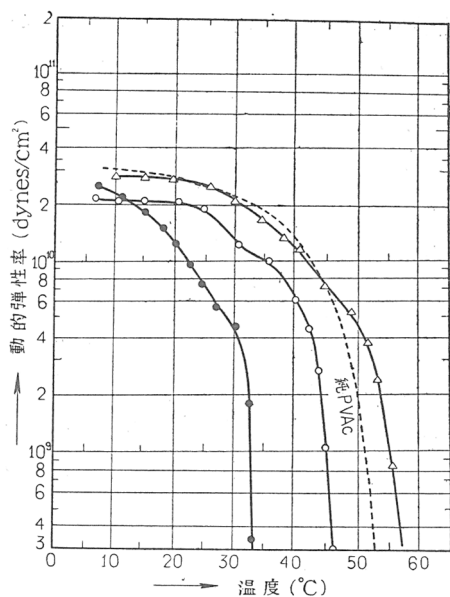


第6図 PVA-PVAc 混合熱処理物の $\tan \delta$ -温度関係
PVAc 含有率 $\triangle$ 4.13モル, $\circ$ 9.3モル, $\times$ 17モル, $\bullet$ 33.8モル%

は PVA に PVAc が混入されたときの熱処理効果の影響を示したもので PVA の分散に相当する 40°C 附近の $\tan \delta$ の山の位置は変わらないが, PVA の分散に相当する分散の位置, すなわち熱処理 PVA にみられる 85°C 附近の $\tan \delta$ の山の位置は酢酸含有率の増加と共に低温側へ移り, 熱処理効果は, 酢酸含有率の少ないときはかなり効果を現わすが, 酢酸含有率の大きくなるにつれて, 次第に減少する。40°C 附近の $\tan \delta$ の山は, 酢酸含有率の増大によりその位置は変わらないが, $\tan \delta$ の値は次第に高くなっている。

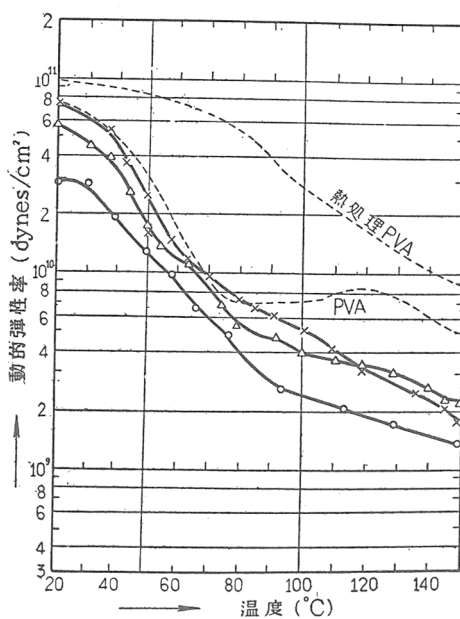
b) P.E.G.-VAc グラフト共重合物皮膜の温度分散特性

第7, 8 図は P.E.G.-VAc グラフト共重合皮膜の動的弾性率および $\tan \delta$ の温度分散曲線で, 分散様式は単分散を示し, ガラス転移温度 T_g は酢酸基 64.8 モル % (本測定試料中 P.E.G. 組成の最も多いもの) で 27°C 前後



第7図 P. E. G.-VAc. グラフト共
重合物の動的弾性率-温度関係
含有酢酸基 ● 64.8 モル,
○ 72 モル, △ 90 モル%, ...
...PVAc

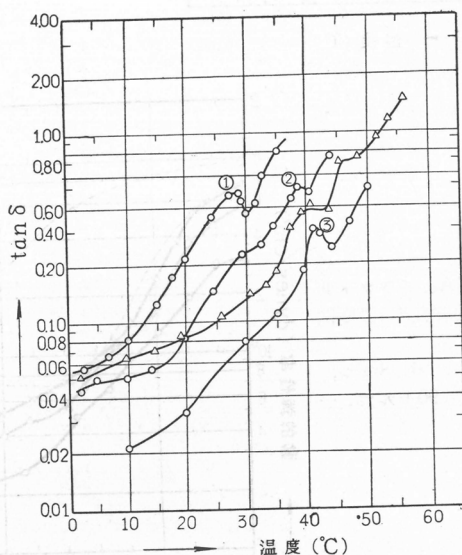
第8図 P. E. G.-VAc. グラフト共
重合物の動的弾性率-温度関
係
含有酢酸基 × 64.8 モル,
○ 72 モル, △ 90 モル%, ...
...PVAc



までの低下がみられ、PVAc 単独ポリマーの T_g は 38°C 前後であるから、酢酸基含有率の減少、すなわち、P. E. G. 含有率の増加とともに、 T_g は低下しており、 $\tan \delta$ の分散領域における高さは大きくなる。

c) P. E. G.-VA グラフト共重合物の温度分散特性

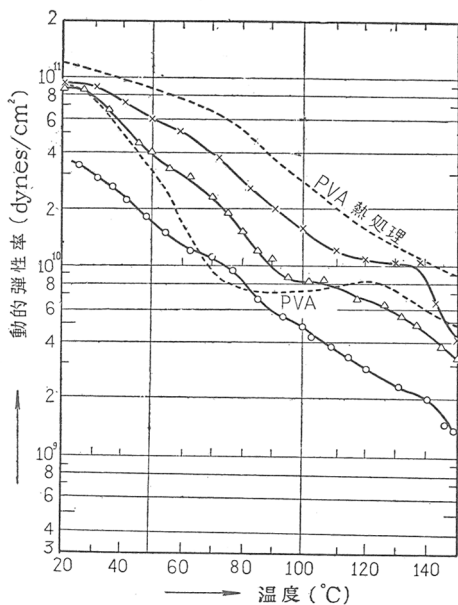
第 9, 10 図は P. E. G.-VA グラフト共重合物の動的弾性率の温度分散について、無処理および熱処理物に対する関係曲線を示したものであり、第 11 図は、 $\tan \delta$ の温度分散曲線で無処理と熱処理は、二つのグループに分けられ、熱処理効果のあることを示している。P. E. G. 含有率が増加すると、無処理の場合、分散領域における $\tan \delta$ の山の高さは次第に大きくなるが、 $\tan \delta$ の山の位置は、共重合物でありながら大きく変化しない。熱処理のときの分散領域の $\tan \delta$ の山の位置は、同じく P. E. G. の含有率の



第 9 図 P. E. G.-VAc グラフト共重合物の $\tan \delta$ -温度

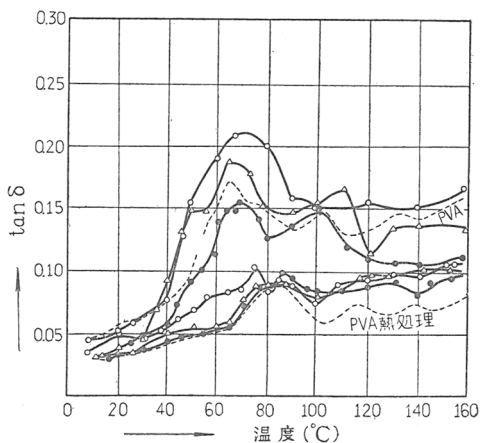
関係

含有酢酸基 ① 64.8 モル, ② 72 モル, ③ 90
モル%, △ 純 PVAc



第10図 P.E.G.-PVAc グラフト共
重合物熱処理物の動的弾性率
-温度関係
鹼化度 ○ 64.8 モル, △72
モル, × 90モル%

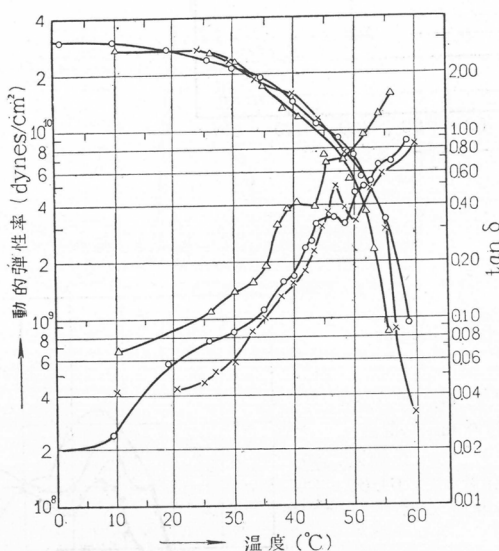
第11図 PVA-P. E. G. グラフ
ト共重合物の $\tan \delta$ -温度
関係
PVA 含有率 ○ 64.8
△ 72, ● 90モル%



大きいものほど、若干低温側へ移る。組成による大きな相違は熱処理時の、動的弾性率の値の高温領域における変化においてみられる。

d) P. E. G.-PVAc 混合物および P. E. G. のアセチル化物と PVAc 混合皮膜の温度分散特性

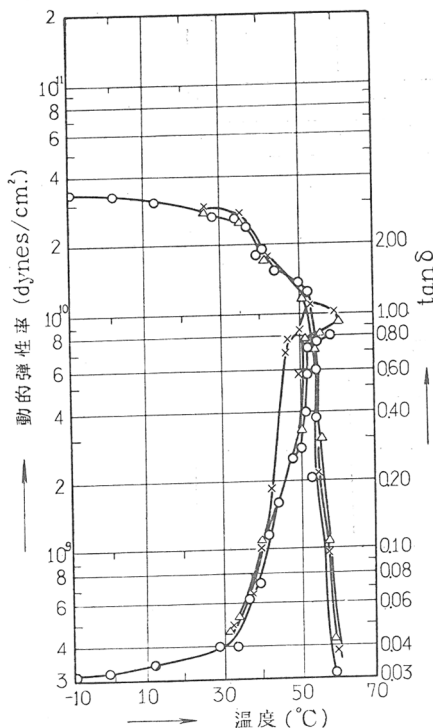
第12図は P. E. G.-PVAc 混合皮膜について、その動的弾性率、 $\tan \delta$ の温度分散性を示したもので、 $\tan \delta$ の分散の山の位置は、僅かに、P. E. G. の含有率の大きいものほど、低温側へずれるが、組成による変化は極めて少い。第13図は、アセチル化 P. E. G. と PVAc 混合皮膜の動的弾性率および $\tan \delta$ の温度分散性を示し、組成による分散領域の変化はほとんどみられない。



第12図 PVAc-P. E. G. 混合物の動的弾性率および $\tan \delta$ -温度関係 PVAc 含有率 Δ 64.8モル, $\circ$ 72モル, $\times$ 90モル%

e) P. E. G.-PVA 混合皮膜の温度分散特性

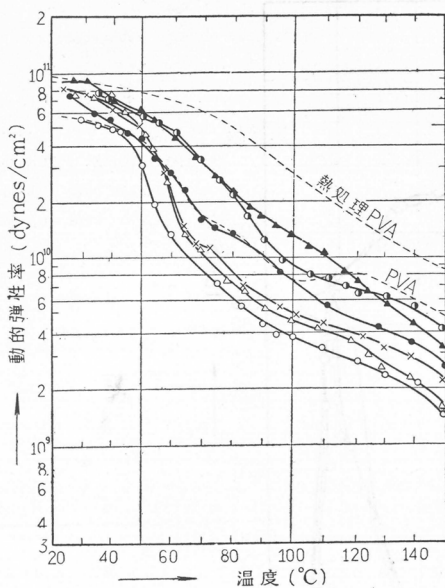
第14図は P. E. G.-PVA 混合皮膜の無処理および熱処理物の動的弾性率の温度分散曲線を示し、熱処理効果は僅かに現われるに過ぎない。第15,



第13図 アセチル化 P. E. G. と PVAc 混合物の粘弾性と温度関係
PVAc 含有率 $\triangle$ 64.8モル, $\circ$ 72モル, $\times$ 90モル%

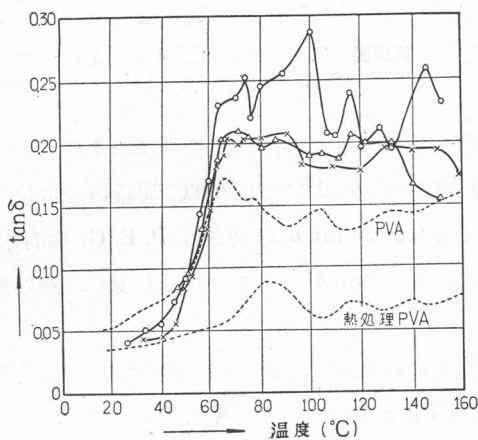
16図は無処理および熱処理物の $\tan \delta$ についての温度分散曲線を示しており、無処理物においては 60°C 附近の分散位置は組成の変化によりほとんど変わらないが $\tan \delta$ の高さは P. E. G. 含有率の大きいものほど高い。熱処理による $\tan \delta$ の高さの低下も少く、熱処理効果の少ないことを示している。

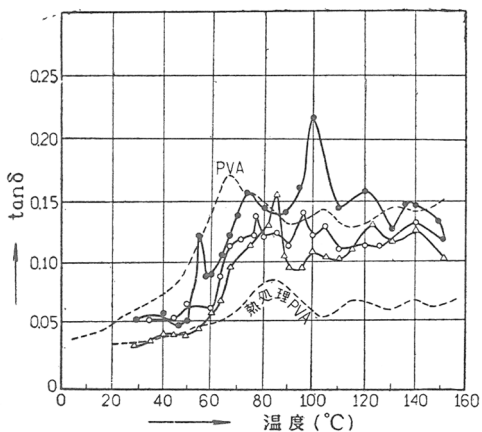
以上の結果から、同一組成からなる各種共重合物と混合物のガラス転移温度 T_g と組成の容積分率との関係を示したのが第17図である。P. E. G. の T_g は、その融点 (T_m) 約 53°C の値をとり、 $T_g = \frac{3}{2} T_m$ の経験則から計算した値として、 -50°C 附近にあるとした。PVA の部分酢化物にお



第14図 PVA-P. E. G. 混合物の粘弾性と温度関係
 無熱処理，鹼化価 ○ 64.8モル，△ 72モル，× 90モル
 同熱処理物 ● 64.8モル，▲ 72モル，◐ 90モル%

第15図 PVA-P. E. G. 混合無熱処理物の $\tan \delta$ -温度関係
 PVA 含有率 ○ 65モル，× 72モル，△ 90モル%

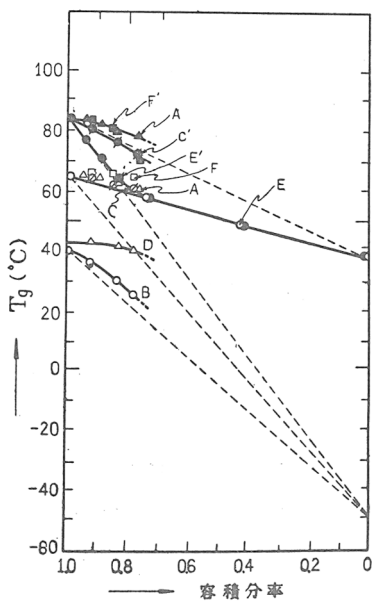




第16図 PVA-P. E. G. 混合熱
処理物の $\tan \delta$ -温度関係
PVA 含有率 ● 65 モル
%, Δ 72 モル%, ○ 90
モル%

第17図 同一組成の各種共重合物と
混合物における組成とガラス
転移温度関係

- | | |
|---------------------|------------------|
| △-A PVA-PVAc 混合物 | △-D PEG-PVAc 混合物 |
| △-A' 同上 熱処理物 | ○-E PVA 部分酢化物 |
| ○-B PEG-VAc グラフト共重合 | ●-E' 同上 熱処理物 |
| ■-C PEG-VA グラフト共重合 | □-F PEG-PVA 混合物 |
| ■-C' 同上 熱処理物 | ■-F' 同上 熱処理物 |



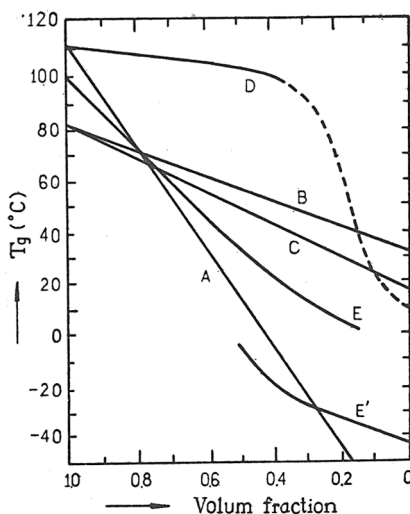
いては、組成と T_g が直線関係 (E) を示し、通常共重合物に似た関係を示しているが、熱処理により、ビニルアルコール含有率の大きい部分では T_g は (E') 曲線の如く、直線 (E) よりはずれる。また、PVA-PVAc (A), P. E. G.-PVA (F), P. E. G.-PVAc (D) などの混合物は、それぞれの同一組成の共重合物 (E), (C), (B) に比し、組成による T_g の変化が鋭敏でない。なお P. E. G.-VAc (B), P. E. G.-VA (C) などのグラフト共重合物の T_g と組成関係曲線は、いわゆる normal copolymer にみられる直線関係より若干はずれることがわかる。

3. 考 察

PVA はテトラフロロエチレン¹⁸⁾ およびポリエチレン¹⁹⁾ の如く、結晶性ポリマーにみられる特有の多分散温度特性を示しており、動的弾性率は温度の上昇とともに、いくつかの階段的な低下をたどりこれに対応し、 $\tan \delta$ はいくつかの山の一つ一つに対する分子論的意味づけは、低温側から、末端基、側鎖、分岐、主鎖の回転、主鎖のセグメント運動、結晶内回転、微結晶の融解などに対応するものであらうと説明されるが、どの分散位置が分子のどの部分の運動に対応するかを定義づけることは甚だ困難である。Wolf, Schmieder¹⁸⁾ らは、結晶性ポリマーにおける多分散の物理的意義づけとして、単一分散を示す非晶性ポリマーにはみられない、分子の内部張力の度合の大きい結晶部分、あるいは結晶部分と結晶部分に足場をもつ、分子内張力の比較的中程度のもの、さらに分子の一端のみが結晶部分に足場をもつ分子、両端が結晶部分に関係なく、非晶部分内に存在する場合など、分子の部分の引張られている分子内張力の度合の分布相違が多分散の原因であるとする考え方がある。PVA が熱処理によって分子内張力に変化をもたらし、その温度分散性を変えるだろうということは想像できるし、事実、PVA の T_g は熱処理によって高温部へ移り、 $\tan \delta$ の値は低下する。このことは分子運動の状態変化を示すものと考えられる。すなわち、結晶性ポリマーは、単独でも heterogeneous であると考えられる。

第17図にみられる如く、混合物、グラフト共重合物の T_g と組成の関係曲

線は, homogeneous copolymer にみられる直線関係からはずれる。第18図は¹⁰⁾, 同様な関係曲線を示したもので, homogeneous copolymer では, その組成と T_g との間には直線関係が成立していることが同じく認められるが, (D) 曲線, すなわち, heterogeneous な系である。



第18図 Glass-transition temperature as a function of concentration of component.

- A. Styrene-isobutylene copolymer
- B. Vinyl chloride-vinyl acetate copolymer
- C. Vinyl chloride-methacrylate copolymer
- D. Polystyrene-(Vinyl styrene-butadiene copolymer) mixture
- E, E'. Polyvinyl benzoate plasticized with benzoyl benzoate

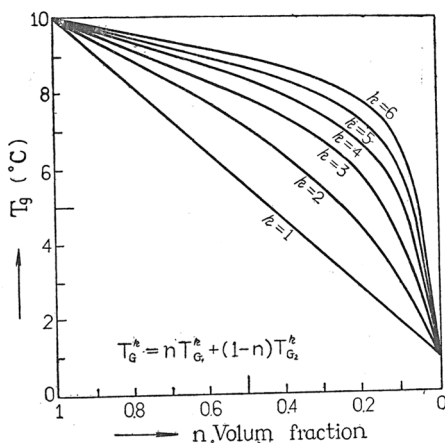
ポリスチレン-(ビニルスチレン-ブタジエン共重合)混合物は, 組成による T_g の変化は, 直線性を示さない。この挙動は, 第17図の混合系, グラフト共重合系にみられる挙動と相似している。このような組成と T_g との関係の直線性からのずれの度合を heterogeneity と定義する。従来, 古くから混合系に経験的によく用いられた混合則,²⁰⁾ $\epsilon^k = \sum_i \theta_i \epsilon_i^k$, θ_i は容積分率で, $\sum_i \theta_i = 1$ である。 ϵ を密度 ρ で表わしたときは, $k=1$ となり, $\rho = \sum_i \theta_i \rho_i$ で表わすことができる。いま固体高分子系 (homogeneous でも

heterogeneous 系でもよい) におけるガラス転移温度 T_g を混合則の ε に代入すれば (組成と ρ , および T_g の関係曲線は似た傾向を示すことが知られている¹²⁾)

$$T_g^k = \sum \theta_i T_{gi}^k \quad \text{となり, 二成分系のとき}$$

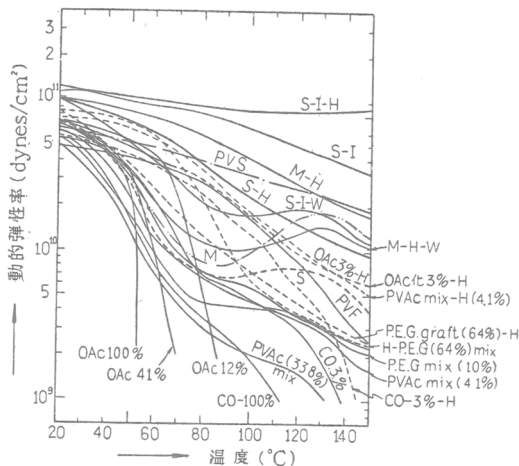
$$T_g^k = \theta_1 T_{g1}^k + (1-\theta_1) T_{g2}^k \quad \text{となる。} k=1 \text{ としたときは}$$

$T_G^{AB} = nT_G^A + (1-n)T_G^B$ なる従来^{8),9)} homogeneous copolymer で用いられた組成とガラス転移温度の関係式と全く一致する式がえられる。 k を変化したときの組成と T_g の関係曲線計算値は, 第19図の如く示され, k 値の増加と共に, 直線関係からのずれが大きくなり, すなわち, k

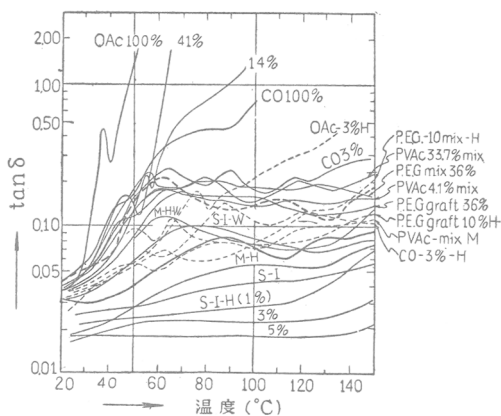


第19図 不均一度を表わすための組成とガラス転移温度計算曲線

値をもって系の heterogeneity (不均一度) を表わすことが考えられる。PVA 誘導体について著者らがえた動的弾性率, $\tan \delta$ の温度分散性を総合的に示したものが第20, 21図である。これらの結果から, 耐熱性の大きいものとして, 架橋結合処理 PVA, すなわち, 硼酸浸漬物 (S-I, S-I-H), 硼酸混合処理 (S-M, S-M-H),²¹⁾ ビニロン (PVS)²²⁾ があり, いずれも, 動的弾性率の温度上昇による低下は極めて少く, $\tan \delta$ の値も小さい。測定温度範囲 (20~160°C) では分散は認められないものもある。次に耐熱性



第20図 PVA 誘導体の動的弾性率の温度分散性



第21図 PVA 誘導体の $\tan \delta$ の温度分散性の比較

の小さいものとして、部分酢化 PVA (OAc 化 PVA), カルボニール化物 (CO-PVA) があり、いずれも著しい PVA の結晶性の低下をもたらすことがわかる。グラフト共重合物は、混合物、純 PVA に比して、高温部における耐熱性は若干低下しているが、ホルマール化物 (PVF) 程度までは、

熱処理により向上せしめることは可能である。これらのグラフト共重合物、混合物は、中間的耐熱性の位置を占めている。以上の考察から今後のPVA 繊維の改良方向が結論されるのではないかとの見通しが立てられる。すなわち、従来の改良方法としてとられた、ビニロン S は、耐熱性の向上の観点からなされたもので、架橋物にみられる伸度の低下と、結節強度の低下を伴った。一方ノニルアルデヒドの如き長い分子鎖を有するアルデヒドによるアセタール化 PVA は、ゴム状弾性により、弾性度は大きくなるかも知れないが、高温部における耐熱性を低下させる。²³⁾ しかし、不均一系と考えられる PVA のグラフト共重合物、混合物は、均一系共重合物に比し、耐熱性も高温部では PVA に若干劣るものの、かなりの熱処理効果を有し、混合物の選び方により、熱処理効果はさらに上昇できる可能性があると思われる。故に PVA 繊維の耐熱性、親染性、弾性度の観点から、これら不均一系 PVA による品質改良法は、今後とも注目されてよいものと結論する。

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。なお試料調製に便宜と助言を頂いた本山卓彦博士に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 廉, 岡田: 化繊講演集, **13**, 1 (1956).
- 2) 廉: 未発表
- 3) Mark: Text. Research. J., **23**, 294 (1953).
- 4) Buckedahl: J. Polymer Sci., **15**, 1 (1955).
- 5) 廉: 高分子化学, **15**, 18 (1958).
- 6) Gordon, Taylor: J. Appl. Chem., **2**, 495 (1952).
- 7) Wood: J. Polymer Sci., **28**, 319 (1958).
- 8) Nielsen: J. Polymer Sci., **6**, 661 (1951).
- 9) Schmieder: Kolloid-Z., **134**, 149 (1954).
- 10) Eirich: Rheology, **Vol. 2**, p. 166 (1958).
- 11) Buckedahl: J. Appl. phys., **21**, 482 (1950).
- 12) 野原: 高分子化学, **13**, 527 (1955).
- 13) 増田, 井上: 高分子化学, **14**, 483 (1957).

- 14) 本山 : 未発表
- 15) 中島 : 高分子化学, **6**, 460 (1949).
- 16) 岡田, 廉 : 応用物理, **25**, 125 (1956).
- 17) 堀尾, 小野木 : J. Appl. Phys., **22**, 977 (1951).
- 18) Wolf, Schmieder : Simposio. Interna. de Chem. Macromol., (Milano-Torino)
p. 751 (1954).
- 19) Willbourn : Trans. Faraday Soc., **54**, 615 (1958).
- 20) Zwikker : Physical properties of solid materials (London), p. 49 (1953).
- 21) 廉 : 化繊講演集, **15**, 1 (1958).
- 22) 廉 : 化繊講演集, **12**, 1 (1955).
- 23) Andrews, Crozier : J. Polymer Sci., **8**, 225 (1952).

エマルジョン混合紡糸によるポリビニル アルコール系合成繊維の製造

化学研究所 辻 和 一 郎

北 丸 竜 三

越 智 通 信

高 栄 俊

大日本紡績 森 昇

1. 緒 言

ポリビニルアルコール系合成繊維ビニロンはその性能のすぐれていることがすでに市場で立証済みである。しかしビニロンは弾性、熱可塑性、染色性などにおいてはなお不満足でこれらの性質を改良しようとする試みは周知のように数多く行われている。本報告はビニロンの紡糸原液たるポリビニルアルコール水溶液の中にポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニルその他、種々のポリマーのエマルジョンを混合して紡糸を行ない、ビニロンの後処理とほとんど同様な後処理を行ない従来のビニロンの組織中に種々のポリマーを含有させることによって、その性質の向上をはかったものである。

このポリビニルアルコール溶液中に他種ポリマーのエマルジョンを混合して紡糸を行なうことはすでに数年前に岡村教授¹⁾らがポリアクリロニトリルその他のエマルジョンについて行なわれ、エマルジョンの種類によってはこのような紡糸の可能なことはわかっている。ただし岡村教授らの研究は主としてエマルジョンポリマーを主体とする繊維の製造を目的としたもので、各種エマルジョン単独では紡糸できないから便宜上 PVA 水溶液に各種エマルジョンを混合して紡糸を行ない、適当な後処理を行なってエマルジョン粒子の連続化を行なった後に PVA は大部分除去された。また比較的最近に公表された Du Pont 社のエマルジョン紡糸に関する特許²⁾

でもポリテトラフルオロエチレン，ポリアクリロニトリルなどのエマルジョン中に PVA を少量溶解して紡糸するような例がみられるが，これも上の岡村教授らの場合と同じようにエマルジョンポリマーを主体とする繊維の製造が目的で，用いられる PVA はエマルジョンポリマーが繊維の形状を形づくるために一時的にマトリックスとして用いられるにすぎず，使用量も少量で本報の目的と趣きを異にする。

本研究ではポリビニルアルコール水溶液に各種エマルジョンを種々なる割合に混合して，ビニロン製造の諸工程に準じて芒硝飽和水溶液を紡浴として紡糸し，熱延伸，熱処理，ホルマール化処理などの後処理を行ない，得られた繊維の耐熱水性，強伸度，弾性度その他の機械的性質，熱可塑性などの性質を検討した。その結果ポリビニルアルコール水溶液に各種エマルジョンを相当量（PVA とエマルジョンポリマーの重量比が最高 1:1 まで実験を行なった）混合してもエマルジョンが安定であれば順調に紡糸でき，適当な後処理を行なえば，耐熱水性のあるかなりの強度を示す繊維が得られ，これらの繊維は熱可塑性，弾性度などで普通ビニロンよりすぐれていることを認めた。以下実験結果を簡単に記載することにする。

2. 種々のポリマーのエマルジョンを混合した PVA 水溶液の紡糸

まず種々なるポリマーのエマルジョンを PVA 水溶液に混合してもビニロン製造の諸工程に準じて耐熱水性のある繊維を製造することができるかどうかを検討するために各種のエマルジョンを用いて混合紡糸を行ない，まずごく普通の延伸，熱処理，ホルマール化処理を行ない，得られた繊維の性質を簡単に検討した。

用いたエマルジョンはわれわれの作製したポリスチレン，ポリ酢酸ビニル，ポリアクリロニトリルのエマルジョンおよび市販のポリエチレン，ポリ塩化ビニルの 5 種のエマルジョンについて実験を行なった。以下紡糸，後処理，得られた繊維の性質などを簡単に報告する。

a. 紡糸 大部分の実験では各種エマルジョンを濃度 15% として，PVA の 15% 水溶液と温状態で所定の割合に混合したものを紡糸原液とし 40～

50℃ の芒硝飽和水溶液を紡浴に用いて紡糸を行なった。原液粘度はエマルジョン混合率が小さいときは減少し、混合率が大きいと増大するが、混合率 50% (すなわち PVA 純分とエマルジョンポリマー純分が同量) まででは PVA 単独水溶液とはほぼ同様に紡糸できることがわかった。ただエマルジョンの粒子が大きい場合、特に混合率が大きい場合には種々の支障が生じ紡糸困難となった。

b. 後処理 上のようにして得た種々のポリマーのエマルジョン粒子を組織中に含有する PVA 繊維に普通ビニロンの後処理に準じて延伸、熱処理、ホルマール化処理などを行なった。すなわち所定の熱延伸 (180℃) および熱処理 (225℃, 100 秒) を連続装置で行なった後に、ホルムアルデヒド 60 g/l, 硫酸 250 g/l, 芒硝 300 g/l なる組成のホルマール化浴で 70℃, 40 分間無緊張でホルマール化を行なった。エマルジョンポリマー量が PVA の 1/3 ぐらいまでは普通の PVA 繊維と同程度まで熱延伸できたが、エマルジョンポリマー量が PVA の 2/3~1/1 ぐらいになると繊維はもろく、とりあつかいにくくなり熱延伸も 3 段ローラー間で動的に行なうことはむずかしくなった。ホルマールは上述のように無緊張で行なったが、この場合の収縮の程度は一般に純 PVA 繊維の時と大差はなかったが、エマルジョンの種類によっては収縮の大きいものもあった (第 1 表参照)。

c. 繊維の性質 上のようにして得たエマルジョン混合熱処理ホルマール化繊維の耐熱水性、強伸度などを第 1 表に示す。

第 1 表よりみられるようにこれらの繊維は耐熱水性は十分で (ただし実験番号 11, 12, 耐熱水性は不可であるが、これは熱処理が不十分であつたためと思われる) あるが強度は普通ビニロンにくらべてエマルジョン混合率が高い場合には劣っている。時に混合率が第 1 表に示したものより大きい繊維、すなわちエマルジョンポリマーの含有率が PVA に対して 1/3 以上のものは熱延伸しにくく強度も 2 g/d 以下で不満足であった。

これらの繊維の熱可塑性は普通ビニロンにくらべて優秀であったが弾性度その他では普通ビニロンにくらべて特に良い性質を示さなかった。これ

第 1 表

エマルジョン含有 PVA 繊維の性質 (その 1)

実 番 験 号	混合エマルジ ョンの種類	エマルジ ョン 混合比	熱延伸度 (%)	F 化時の 収縮 (%)	水煮沸に よる収縮 (%)	織度 (d)	強度 (g/d)	伸度 (%)
1	混合せず (純PVA)	0	0	6.0	0.2	—	—	—
2	同 上	0	100	6.5	3.6	1.32	5.33	24.3
3	ポリスチレン (非イオン活性 剤入り)	5/95	0	5.5	1.5	—	—	—
4		1/9	0	4.0	0.8	—	—	—
5		1/3	0	7.0	1.5	—	—	—
6	同 上	5/95	100	6.0	5.9	2.13	5.43	23.5
7		1/9	100	8.0	5.1	1.56	5.13	20.1
8		1/3	100	6.0	4.0	2.85	2.65	21.9
9	ポリスチレン (カチオン活性 剤入り)	1/3	100	7.0	4.6	2.22	3.51	23.6
10	ポリスチレン (アニオン活性 剤入り)	1/3	100	26.0	11.2	2.61	2.38	46.5
11	ポリアクリロニ トリル	5/95	70	5.0	45.1	5.34	4.45	28.2
12		1/9	70	1.0	20.7	3.51	5.70	26.8
13		1/3	70	1.0	2.4	4.20	2.82	29.4
14	ポリ酢酸ビニル	1/9	100	8.0	2.1	2.55	4.89	24.6
15		1/5	100	10.0	1.5	2.58	3.21	36.4
16	ポリ塩化ビニル	1/5	90	5.0	5.8	2.11	5.00	26.2
17	ポリエチレン	1/5	60	4.0	4.4	2.50	2.92	25.0

は上の後処理法がビニロン製造のごく普通の条件で行なったためこのよ
うなエマルジョンポリマーを含有する PVA 繊維の後処理法としては最適
とはいえず, そのためにエマルジョンポリマーを含有する効果が十分あら
われなかったためと思われる。事実このような後処理を行なった繊維の断
面を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察してもエマルジョン粒子はそれぞ
れ独立して存在するだけで連続した組織を形づくらず, また延伸方向に伸
びてもいなかった。しかしエマルジョンを相当量 PVA 水溶液に混合して
も順調に紡糸でき, かつその熱処理, ホルマール化繊維は十分な耐熱水性

をもつことを知ったことは大きな収獲で以上の実験を基礎としてつぎに後処理条件をくわしく検討した結果、適当な後処理を行えばエマルジョンポリマーを多量に含有しても強度はおちず弾性度などでも普通ビニロンより優秀な性質を示すことを知った。これらについては以下に述べる。

3. 高度に熱延伸を行なったエマルジョン-PVA 混合繊維の熱処理ホルマール化物の諸性質

前項に述べたように PVA 水溶液中にエマルジョンを相当量混合しても順調に紡糸できる、普通の方法にて熱延伸、熱処理、ホルマール化処理を行なっても耐熱水性はえられるが、その他の性質には特長を示さない。ところが PVA 水溶液に種々のポリマーを混合してこれをガラス板上に流延して作製した皮膜は 180°C において10倍以上の延伸が可能で (純 PVA 皮膜は約15倍延伸可能)、この10倍延伸皮膜の熱処理、ホルマール化物は純 PVA 皮膜の10倍延伸、熱処理、ホルマール化皮膜にくらべて、その強度はわずかしき劣らず、高い弾性度を示し、またその縦断面を顕微鏡で観察すると含有エマルジョンは延伸方向にきれいに伸長されていることがわかった。³⁾これから考えると種々のエマルジョンを含有する PVA 繊維も皮膜の場合のように10倍までは延伸できないとしても、これに近い程度まで高度に熱延伸を行なうことができれば、含有エマルジョン粒子は延伸方向に長く伸ばされ、その結果としてこれらの熱処理、ホルマール化繊維は弾性度その他に特長をあらわすことが期待できる。ところが前項に報告した紡糸実験では常法によって紡糸時に数々のガイドをかけて湿潤延伸を行なって撚きとったために、エマルジョン混合率の小さい場合でも最高 2 倍程度までしか延伸できず、特にエマルジョン混合率の大きい場合には動的に 3 段ローラー間で熱延伸することはまったく困難であった。これは紡糸時に PVA 分子が繊維方向に相当量すでに配列したために熱延伸が困難となるものと思われる。このような点を考えてつぎに紡糸時にガイドをすくなくして PVA 分子の繊維方向への配列をできるだけおさえて紡糸を行なってみた。その結果種々のポリマーのエマルジョンをかなり多量に混合しても、熱延

伸が容易となり、延伸倍率として平均 3 倍以上も行なうことができた。このようにして種々のポリマーのエマルジョンを PVA に対して種々の割合に混合して紡糸を行ない高度に熱延伸を行ない、以下同様に熱処理、ホルマール化処理を行なった繊維について種々の性質を検討するとともに、混合したエマルジョンポリマー粒子が熱延伸などの後処理によってどのような変化を受けているかを電子顕微鏡などを用いて検討した。

a. 機械的性質

第 2 表に上のようにして混合紡糸を行ない、熱処理、熱延伸、ホルマール化を行なった繊維の熱水収縮性および機械的性質を一括して示した。すなわち第 2 表にはポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ハイカーなどのエマルジョンをエマルジョンポリマーと PVA との純分比として 1/5 ないし 1/6 から最高 1/1 まで変えて混合紡糸を行なった繊維の最高熱延伸物の熱処理ホルマール化繊維の諸性質を示した。

熱延伸はエマルジョン混合比が大きくなってもいずれも 3 倍ちかく（第 3 列）行なうことができ、このように大きく熱延伸した場合にはエマルジョン混合比が大きくなっても相当な強度を示している。例えば混合比 1/3 の場合でも PAN の場合には 3.73 g/d, PVAc の場合には 4.33 g/d, PVCl の場合 4.40 g/d, PE の場合には 3.09 g/d, というようになんかの強度を示している。

これらの繊維の耐水性は十分で第 4 列に示した熱水収縮率もこのように高度に延伸を行なった場合でも例外として No. 1（この場合は熱処理の不足かと思われる）をのぞき、大部分 4~6% 以下の数値となっている。

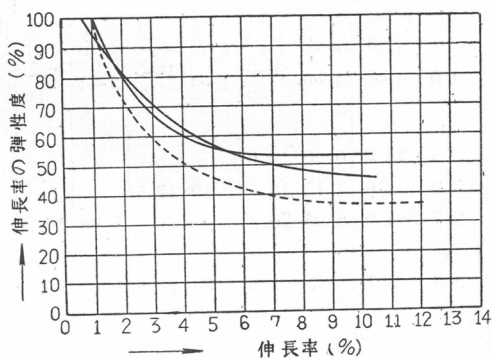
ただし浸潤強度は普通強度の 70~80% を示すが、結節強度はかなり小さい値を示している。ヤング率は混合比の小さい場合には普通ビニロンと大差ないが混合比が大きくなると PAN, PVAc, PVCl, PE いずれの場合もやや小さくなるようである。

伸長率の弾性度は伸長率 3% および 5% における数値を第 2 表の最右

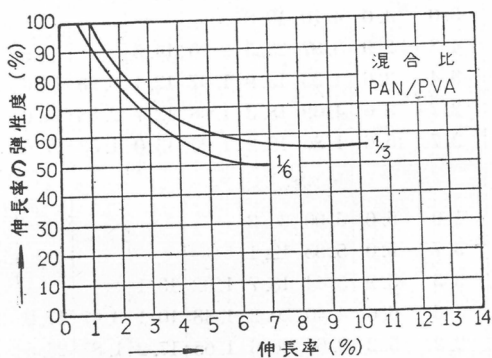
第 2 表 エマルジョン含有 PVA 繊維の性質 (その 2)

実験 番号	エマルジ ョン 混合率	乾熱延 伸率 (倍)	熱水収 縮率 (%)	普通強伸度		結節強伸度		浸潤強伸度		ヤング 率 (kg/ mm ²)	伸長弾性 度 (%)	
				強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)		3 %	5 %
—	0 (ビニロン)	4.0	4~6	4~6	20~ 25	3~4	15~ 20	3~4	25~ 30	300~ 1000	60~ 70	46~ 57
1	PAN/ PVA 1/6	2.5	13.0	6.20	14.9	—	—	—	—	—	—	—
2	1/6	3.0	1.0	4.15	18.7	2.10	17.5	—	—	517	68	53
3	1/5	2.7	4.0	6.25	20.8	—	—	5.08	16.3	—	—	—
4	1/4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	1/3	3.8	3.7	3.73	21.8	2.38	15.4	3.07	20.2	509	73	62
6	1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	PVAc/ PVA 1/5	5.6	4.7	4.65	17.6	—	—	—	—	576	67	57
8	1/5	5.0	4.0	4.70	19.8	—	—	—	—	549	71	56
9	1/4	4.3	2.9	3.87	23.3	2.20	14.5	—	—	458	64	53
10	1/3	3.4	3.6	4.33	15.9	1.97	12.1	3.98	17.0	—	—	—
11	1/2	2.7	3.6	4.09	18.3	1.96	12.7	2.88	14.0	497	64	57
12	1/1	2.7	5.6	1.86	19.2	1.20	15.0	1.53	17.6	354	—	—
13	PVCl/ PVA 1/5	1.9	5.0	5.00	26.2	—	—	—	—	492	—	—
14	1/5	3.7	5.0	5.85	19.1	—	—	—	—	—	75	63
15	1/4	3.3	5.9	5.44	18.7	1.92	13.1	—	—	—	76	61
16	1/3	3.6	6.6	4.40	20.2	1.48	10.1	3.47	17.9	—	78	62
17	1/2	2.2	5.2	2.66	26.6	1.65	17.2	1.87	25.5	386	76	63
18	1/1	2.4	4.9	2.33	26.4	1.25	18.4	1.68	25.6	301	74	61
19	PE/PVA 1/5	1.6	3.0	2.92	25.0	—	—	—	—	481	—	—
20	1/3	2.9	4.3	3.40	15.1	2.80	37.8	—	—	513	81	68
21	1/4	4.0	3.8	3.67	20.6	—	—	—	—	—	64	54
22	1/3	2.9	7.5	3.09	19.9	1.69	10.8	2.32	15.6	—	67	60
23	1/2	2.7	2.1	2.09	19.4	—	—	2.17	16.4	308	74	60
24	1/1	3.0	3.7	2.39	19.1	1.60	16.7	2.09	17.0	267	70	62
25	Hycar/ PVA 1/5	2.3	4.2	4.40	24.1	1.68	11.3	3.13	17.2	409	72	59
26	1/5	4.0	3.9	2.56	23.6	—	—	—	—	—	60	47
27	1/5	2.5	5.0	3.62	23.9	—	—	—	—	458	72	58

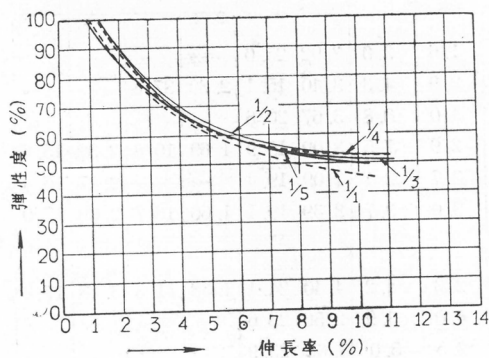
第1図 純 PVA および各種エマルジョン混合 PVA 繊維の伸長率の弾性度
(いずれも延伸熱処理ホルマル化物, 延伸倍率その他は第2表記載)



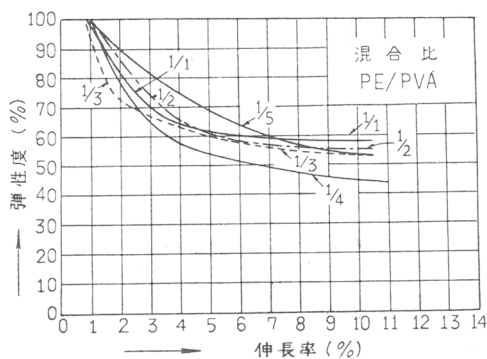
a. 純 PVA 繊維の伸長弾性度 (普通ビニロン)



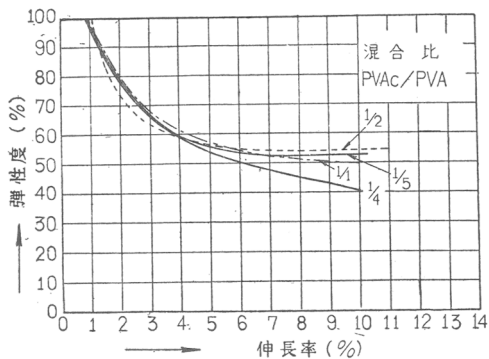
b. PAN エマルジョン含有 PVA 繊維 (第2表 No. 2, No. 5)



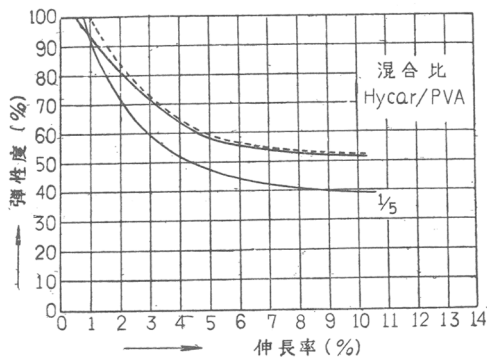
c. PVCl エマルジョン含有 PVA 繊維 (第2表 No. 14, 15, 16, 17, 18)



d. ポリエチレン (PE) エマルジョン含有 PVA 繊維 (第 2 表 No. 20, 21, 22, 23, 24)



e. PVAc エマルジョン含有 PVA 繊維 (第 2 表 No. 7, 9, 11, 12)



f. Hycar エマルジョン含有 PVA 繊維 (第 2 表 No. 25, 26, 27)

列に示し、また伸長率に対して伸長率の弾性度を第1図(a~f)に図示したが、例えば伸長率3%における値をみるに普通ビニロンでは製造条件によってかなり異なるが大体60~70%の間の値であるが、エマルジョンを混合した場合には大体70~80%の間の値を示しかなり弾性度がよくなっているように思われる。エマルジョンの種類による差は十分あきらかでないが、PVCl, PE, PAN などが高い数値を示すようである。

b. 熱固定性

第3表に種々のエマルジョン含有PVA繊維(熱延伸, 熱処理, ホルマル化物)の熱固定性を示す。

熱固定性の測定は厚さ1mm, 巾10mm, 長さ30mmのステンレスチール板に繊維束(約2~3d, 100本)を平行にまきつけ、あらかじめ所定温度に加熱した2枚の金属板の間にはさみ、25gの荷重下で所定温度の熱風循環式熱処理機中で1~2分間熱固定を行なった後、ステンレス板の長さの方向に一辺を切開すれば繊維束は捲き数に応じた多くの二等辺三角形に熱固定される。この二等辺三角形の開角度を繊維束を切開した直後、20分後に測定して180°に対する百分率としてあらわし熱固定性の目安とした。また20分放置後さらに水浸漬、温水浸漬を行ない熱固定状態の変化を観察した。結果を第3表に示す。

第3表よりつぎのことが認められる。熱固定は180°Cで1, 2分間行なったが、切開後室温放置時の熱固定状態は各種エマルジョンを混合した熱処理ホルマル化PVA繊維はエマルジョンを混合しない普通ビニロンにくらべてよく固定されていることが認められ、特に200°C固定の場合にこの傾向があきらかである。ただし比較のために行なったアセート系はこれらにくらべてさらに熱固定性がよかったが、ナイロン糸は普通ビニロンと大差のない値を示した。

つぎに水および温水に浸漬して熱固定状態を観察したが、この場合には各種繊維間の熱固定性の差異がさらにあきらかに認められた。すなわち普通ビニロンは比較的良好に熱固定されるが、80°Cの温水に浸漬するといずれ

第 3 表

エマルジョン混合繊維およびナイロン，アセテート繊維の熱固定性

試料番号	試料種類	固定温度 (°C)	固定時間 (分)	開角度 (%)		水 浸 (15~20°C)	温 水 (80°C)
				切開直後	20分後		
(ビロ ン)	純 PVA 3倍延伸	150	1	22.2	24.4	●→○	×
			2	18.2	19.1	●→○	×
		200	1	23.0	27.7	●→○	×
			2	15.0	18.0	●→○	×
(ナイロ ン)	Nylon 6 ヒラメント ヤーン	150	1	26.0	42.2	●	×
			2	16.1	37.8	●	×
		200	1	15.2	31.9	●	○
			2	16.8	24.7	●	○
(アセテ ート)	Acetate ヒラメント ヤーン	150	1	6.7	6.7	○	○
			2	7.8	7.8	○	○
		200	1	6.7	6.5	○	○
			2	3.5	3.2	○	○
11	エマルジ ョン混合糸 PVAc/ PVA=1/2 2.7倍延伸	150	1	13.2	15.7	●→○	×
			2	9.6	12.5	●→○	×
		200	1	9.9	9.9	●→○	○~○
			2	7.5	8.2	●→○	○~○
17	PVCl/ PVA=1/2 2.2倍延伸	150	1	14.4	13.8	●	×
			2	15.1	14.8	●	×
		200	1	5.1	5.3	●	○
			2	7.8	7.4	●	○
23	PE/ PVA=1/2 2.7倍延伸	150	1	4.8	5.2	●	×
			2	10.5	10.8	●	×
		200	1	12.2	12.5	●	○
			2	9.2	8.9	●	○
5	PAN/ PVA=1/3 3.8倍延伸	150	1	16.6	17.0	●→○	○
			2	15.8	16.8	●→○	○
		200	1	13.2	13.2	●→○	○
			2	10.7	10.7	●	○
27	Hycar1571/ PVA=1/5 2.5倍延伸	150	1	15.5	20.7	●→○	×
			2	17.1	19.3	●→○	×
		200	1	8.4	8.4	●→○	○
			2	8.1	8.4	●→○	○

ただし ●: 全く変化しない ○: 折れ曲りが残留している
 ○: 大体原形に近い ×: 開脚
 ●→○: 浸漬当時●が徐々に○になる

純 PVA およびエマルジョン混合糸はいずれも熱処理，ホルマール化物

も簡単に開脚するが、各種エマルジョンを混合したものは 200°C で熱固定を行なった場合には 80°C の温水に浸漬してもなお折れ曲りがはっきり残留していることが認められた。エマルジョンの種類による特徴はなお十分あきらかでないが、PVAc を混合したものが比較的好く、また PAN の場合には 150°C でもよく熱固定されていることが認められた。ただしこの場合も市販アセテートが一番よく熱固定されていることが認められた。

c. 混合エマルジョン粒子の電子顕微鏡的観察

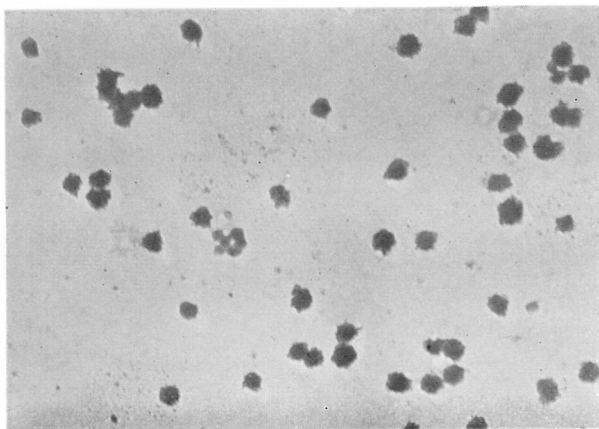
PVA 繊維中に含有されたエマルジョン粒子が一体どのような形状で繊維中に含有されているかということは非常に興味深く重要である。

エマルジョン混合 PVA 繊維は熱処理ホルマール化後は水に溶解しないが熱延伸のみ行ない熱処理ホルマール化を行なわないものを $80^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の温水で溶かすと PVA の部分のみ溶解し、溶解残渣としてエマルジョンポリマーが懸濁状態で残る。この溶解残渣の電子顕微鏡写真が第 2 図および第 3 図の (b) である。第 2 図、第 3 図の (a) はそれぞれ原 PAN、ハイカーエマルジョン粒子であるが、これらの原エマルジョン粒子が混合糸、熱延伸、再溶解などの諸操作によって大きく変形していることがみられる。第 2 図の PAN の場合には PAN 粒子は変形してフィブリル化していることが認められる。第 3 図のハイカーの場合はフィブリル化はしていないが、粒子は数個集まって長くなり棒状粒子となっていることが認められる。

PVAc, PE, PVCi などと同様な観察を行なったが、これらの場合には PAN、ハイカーでみられるような粒子のフィブリル化または伸長はみられなかった。これはこれらの場合には再溶解に要する加熱 ($80\sim 90^{\circ}\text{C}$) のために長く伸びている粒子が再び収縮するためかと思われる。ただしこの場合にも 1 個の粒子は原エマルジョン粒子 1 個よりもかなり大きくなっていることがみられ、すくなくとも原エマルジョンが幾つか集って連続化が多少起っていることが推量された。これは使用した各種エマルジョンポリマーはいずれも熱延伸温度 (180°C) では熔融状態あるいはそれに近い状態で

第2図 PAN エマルジョンおよび PAN エマルジョン含有 PVA 繊維（熱延伸4倍，熱処理ホルマーは行なわず）の溶解残渣の電子顕微鏡写真

a. 原 PAN エマルジョン

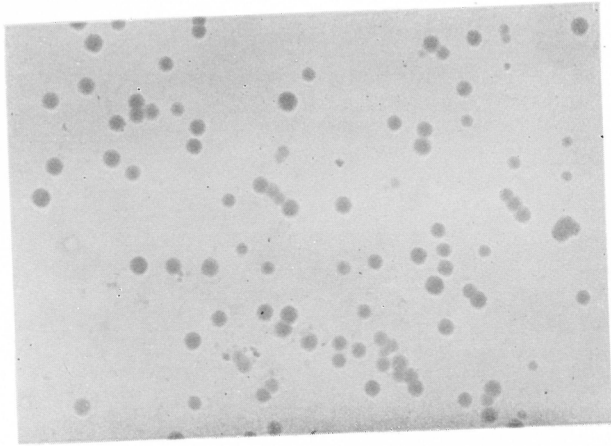


b. 繊維溶解残渣 PAN



第3図 ハイカーエマルジョンおよびハイカーエマルジョン含有 PVA
繊維（熱延伸4倍，熱処理ホルマル化は行なわず）の溶解残渣
の電子顕微鏡写真

a. 原ハイカーエマルジョン



b. 繊維溶解残渣ハイカー



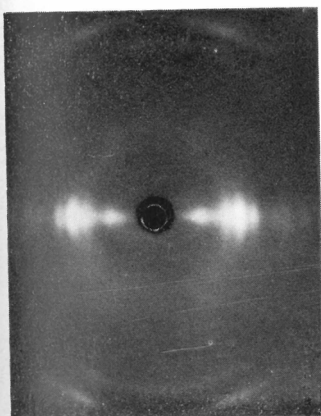
あり、このような状態で高度に延伸されることにより延伸方向に、伸長され、一部連続化するものと考えられる。

d. エマルジョン混合 PVA 繊維の X 線繊維図形

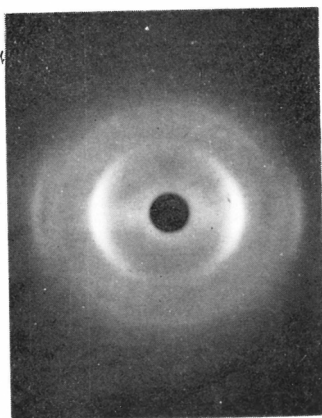
混合エマルジョン粒子の組織中での構造を見るために X 線干渉写真を撮影した。第 4 図の (a) は PAN エマルジョンを PAN 純分として PVA の

第 4 図 PAN エマルジョン混合 PVA 繊維その他の X 線繊維図形

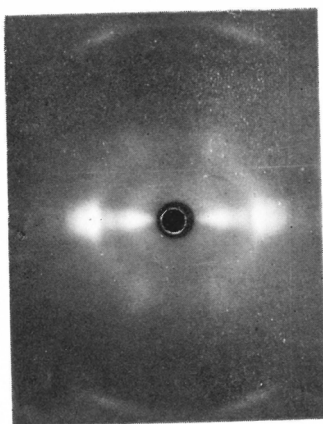
(a) エマルジョン混合 PVA 繊維
PAN/PVA=1/3, 熱延伸 3.8 倍



(b) アクリラン



(c) 高強力ビニロン



1/3 量を混合して紡糸した繊維を 3.8 倍熱延伸 (180°C) し、熱処理 (225°C, 100 秒) したものの X 線繊維図形である。(b), (c) は比較のためにのせたアクリラン、高強力ビニロンの X 線繊維図形である。(a) には (c) の高強力ビニロンの干渉点がほとんどそのままあらわれるが、その他に PAN 特有の干渉である面間隔 $5.14\text{\AA}$ に相当する干渉が赤道線上にはっきりあらわれ、また $2.98\text{\AA}$ に相当する干渉が同じく赤道線上にすこしあらわれているのが認められる。すなわち含有されている PAN は相当結晶しており、繊維方向によく配列していることがわかった。

以上本項においてはエマルジョン混合紡糸を行ない、高度の熱延伸を行なった後に熱処理ホルマル化処理を行なった繊維の性質を検討し、熱固定性、弾性などに二、三の特長を認め、また含有されたエマルジョンポリマーは延伸方向によく伸長され、かなり連続した組織を形づくっていることを認めた。

4. 溶剤延伸を行なったエマルジョン混合 PVA 繊維の熱処理ホルマル化物の諸性質

前項に述べたように各種エマルジョンを混合した PVA 繊維は熱延伸を大きく行なえば混合エマルジョン粒子はよく伸長され、一部分連続化し、その結果かなりの強力を保ちながら熱固定性、弾性などに特長をあらわすが、このエマルジョン粒子の伸長連続化に対して有効ないま一つの方法として熱延伸のかわりにエマルジョン粒子の溶剤中で延伸を行なうことが考えられる。すなわちエマルジョン粒子の溶剤中にエマルジョン混合 PVA 繊維を浸漬すればエマルジョン粒子は膨潤状態となり、この状態で高度の延伸を行なえば熱延伸の場合と同様にエマルジョン粒子は延伸方向に伸長され、連続化が期待できる。このような意味で PAN, PVCl, PVAc, PE エマルジョンをエマルジョンポリマーと PVA との純分比としてそれぞれ 1/2.2, 1/1, 1/2, 1/1 混合して紡糸を行なった PVA 繊維を手動延伸機でそれぞれジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、ニトロベンゼン、キシレン中で 90°C で 4 倍延伸を行ない、さらに熱延伸を 1.5 倍

第 4 表

溶剤延伸エマルジョン含有 PVA 繊維の性質

実験 番号	エマルジョン の種類および 混 合 比	延 伸 浴 の 種 類	熱水煮沸 による 収縮 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	結節 強度 (g/d)	結節 伸度 (%)	伸長率の弾 性度 (%)	
								伸長率 3%	伸長率 5%
1	PE/PVA 1/1	キシレン	0.6	3.30	15.9	2.06	13.6	77	64
2	PAN/PVA 1/2.2	ジメチルホル ムアミド	0.5	2.99	22.1	1.57	11.5	71	60
3	PVCl/PVA 1/1	メチルイソブ チルケトン	0.5	2.53	21.2	1.18	14.1	80	64
4	PVAc/PVA 1/2	ニトロベンゼ ン	0.4	3.81	15.4	1.91	11.2	71	58

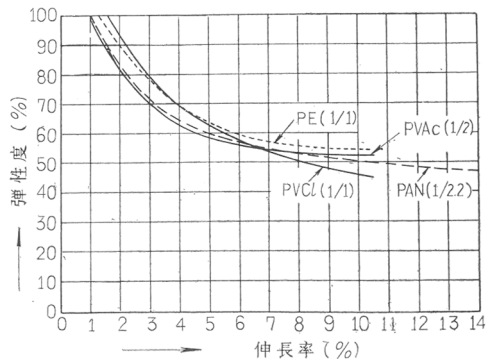
紡糸風乾後の繊維を各種溶剤中で 90°C で 4 倍延伸後、溶剤をベンゼンで洗滌風乾後、全延伸倍率 6 倍まで常法により熱延伸を行ない、以下常法により熱処理（緊張）、ホルマル化（無緊張）を行なった。

（総延伸倍率 6.0 倍）行なった後に常法により、熱処理、ホルマル化を行ない、得られる諸繊維の諸性質を検討した、実験結果を第 4 表に示す。

第 4 表にみられるようにこれらの方法で後処理を行なったものは一般に耐熱水性よく、例えば 100°C 1 時間の水煮沸によっても 0.4~0.6% しか収縮しない、また普通強度はかなりの値を示すが結節強度は普通強度の約 50% の値しか示さない。弾性度は第 5 図に伸長率に対して伸長率の弾性度

を図示したが、例えば伸長率 3% における弾性度をみてもいずれも 70~80% の弾性度を示し、普通ビニロンにくらべてかなり弾性度がよくなっていることが認められる。

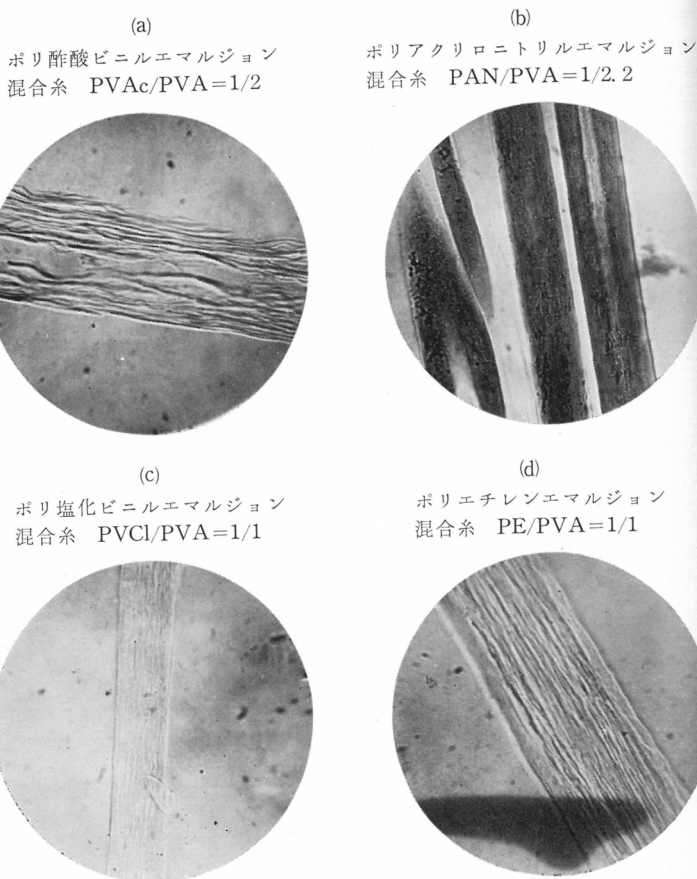
またこれらの繊維の縦断面の光学顕微鏡写真を第 6 図に示したが、混合したエマルジョン粒子は



第 5 図 エマルジョン含有繊維の弾性度 (溶剤延伸)

註 () 中はエマルジョンポリマーと PVA との純分比を表わす。試料はすべて第 4 表記載のものである。

第6図 エマルジョン混合紡糸繊維の縦断面 (溶剤延伸4倍, 熱延伸1.5倍, 熱処理ホルマール化)



よく延伸方向に伸長されていることが認められる。すなわち熱延伸のかわりに溶剤延伸を行なってもエマルジョン粒子はよく伸び、弾性度などに同様に特長をあらわすことがわかった。ただし結節強度の低下は溶剤延伸の場合の方がより大きいようである。熱延伸と溶剤延伸とではどちらがよく混合エマルジョン粒子を伸長し、連続化し得るかということは、なおあきらかではなく今後の検討を要すると思われる。

5. 結 論

ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ハイカー（ブタジエン-アクリロニトリル共重合体）などのエマルジョンを PVA 水溶液に相当量混合しても、PVA 水溶液単独の場合と同様にほぼ順調に紡糸することができ、さらに高度の熱延伸または溶剤延伸を行ない、熱処理、ホルマール化を行なえば普通ビニロンとほとんど同様に耐熱水性のあるかなりの強度をもつ繊維を製造することができ、これらの繊維は結節強度はすこし弱い熱固定性、弾性などで特長を示すことを知った。本報で検討した繊維の性質は耐熱水性、熱固定性、強伸度、ヤング率、弾性度などのみであったが、これらの繊維はその他の性質でも種々の特長を示すことが期待できる。例えば織布とした場合の触感、染色性などは混合するエマルジョンの種類によって各々異なると考えられ、これらについては今後詳細に検討する必要があるだろう。また紡糸、後処理方法についてもなお検討の余地があると思われる。

終りに御指導をたまわった桜田先生および顕微鏡写真、X線写真などの撮影をしていただいた平林助教授、玉村秀氏、岡田晃氏にあつく感謝の意を表します。

文 献

- 1) 岡村誠三，山下隆男：日本化学繊維研究所講演集，**12**，60（昭30）。
- 2) Du Pont 社：B. P.，767，015：出願 22/11/1952，公示 30/1/1957。
- 3) 繊維学会誌予定

ポリビニルアルコールの酸化反応ならびに 酸化生成物の二、三の性質

繊維化学教室 岡村 誠三
本山 卓彦

要旨： ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を酢酸ウラニルによって光酸化し、カーボニル基を導入した。この方法は従来の酸化剤に比し重合度を低下させること少く、能率よく酸化できることを知り、PVA を全部酸化した $(\text{CH}_2-\text{CO})_n$ (ポリケテン) を合成して、その性質をしらべた。またカーボニルが3%程度入っている部分カーボニル化 PVA の吸収スペクトルの測定から、相隣って置換されているカーボニル基は *conjugated che-late* 構造 (半ケト, 半エノル) をとることを推察した。またカーボニル化度3%の PVA の化学反応により $\text{C}=\text{O}$ を NH_2 に変えることができた。これは PVA にアミノ基を導入する方法として有効である。普通 PVA を酸化すると上の如くケトン基が入るが、ビニルアルコールとアリルアルコールの共重合物を酸化するとアルデヒド基を含むポリマーが生成する。このものは反応性に富み、容易に不溶化することが認められた。

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) を酸化して蓚酸などの低分子化合物の生成が認められたのは、古く Hermann, Staudinger などによってであり、その後多くの人々によって PVA の酸化が行われた。PVA は第二級アルコールであるから、このアルコール基のみを酸化すればポリケトン $\left(\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\right)_n$ が得られるはずであるが、 $\text{C}=\text{O}$ 生成とともに主鎖の切断が起り上のポリマーは得られていない。一方この化合物はケテン $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ の重合によってつくられるように思われるが、周知のようにケテンの重合では環状のダイマーかテトラマーが得られるだけである。われわれはウラ

ニル塩を用いる光酸化によってポリケテンの合成に成功したのでその性質をしらべ、かつ重合度を低下させないで数パーセントのカーボニル基を主鎖に導入した PVA の構造を吸収スペクトルによって研究した。またビニルアルコールとアリルアルコールとの共重合物の酸化によって主鎖にアルデヒド基の入ったポリマーについても検討した。これらの結果をとりまとめて報告する。

第 1 表は種々の研究者によって行われた PVA の酸化反応の結果を示す。表でみられるように酸化によって $C=O$ が生成する以外に 分裂などの副反応がともなっている。

第 1 表 ポリビニルアルコールの酸化

酸 化 剤	反 応	文 献
$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$	分 裂	1)
Br_2	臭素化と酸化	2)
HIO_4 , $Pb(CH_3COO)_4$	1, 2 グリコールの切断	3) 4)
$NaOH$ +空気	分 裂	5)
クロルサクシノイミド	分裂と $C=O$ 生成	6)
H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$	分裂と $C=O$ 生成	7)
空 気 中 加 熱	$C=O$, $C=C$ 生成	8)
ガンマ線照射	分裂と $C=O$ 生成	9) 10)

2. ポリケテンの生成

(a) 光酸化による $C=O$ 生成

$\bar{P}=1460$, 完全鹼化 PVA 水溶液に酢酸ウラニルと少量の酢酸を混合し、真空中で封管にした状態で高圧水銀灯により $3650\text{\AA}$ 以上の光を照射する。ウラニル塩の黄色は還元されて緑色のウラン塩になる。この場合、酢酸は反応に直接関係しないが、酢酸を加えて酸性にしておかなくては、還元されて生成したウラン塩は酸化ウランとなり、黒色のコロイド状で分散するので分離が困難である。

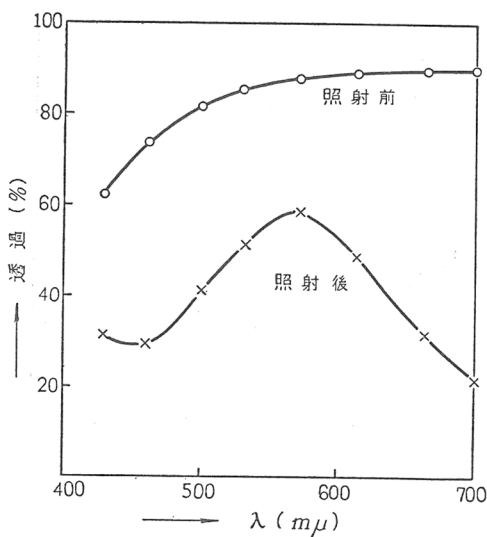
PVA と酢酸ウラニルのモル比が $1:0.2$ 以下では 10 時間の光照射でほぼ反応が完成する。生成物をメタノールで沈澱、洗滌して乾燥した。PVA

と酢酸ウラニルとのモル比を変化して反応させ、生成物の $C=O$ 、水中における $[\eta]$ を測定した結果を第2図に示す。酸化 PVA はメタノールで再沈澱をくりかえし、ウランが存在しないことをチオグリコール酸法でたしかめた。

図よりみると酢酸ウラニルの使用量の増加とともに $C=O$ が直線的に増加しており、添加した酢酸ウラニルのほとんど全部は PVA の酸化に使われていることがわかった。 $[\eta]$ は $C=O$ 15モル%程度まではほとんど変化していない。

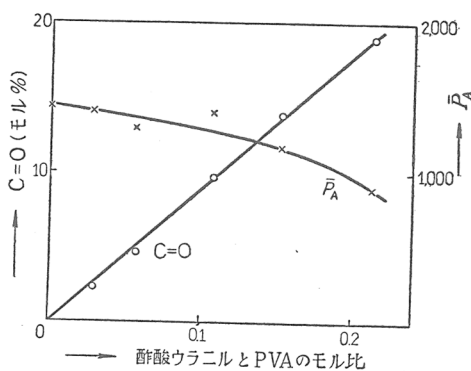
酢酸ウラニルによる光酸化を他の酸化法と比べてみると著しい特徴は粘度を低下させないで多量の $C=O$ が定量的に生ずることである。第3図に他の酸化法と比較して示したように、他の酸化法であれば $C=O$ 生

成と共に分裂が起り、事実上 $C=O$ 2モル%程度までしか得られないのに対し、酢酸ウラニル法では20%まで容易に得られる。

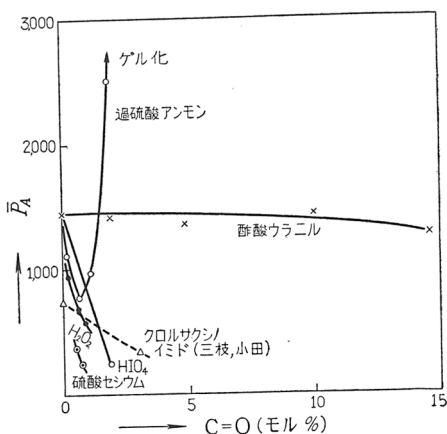


第1図 PVA, 酢酸ウラニル混合物水溶液に対する光照射による吸収スペクトルの変化

反応条件: 2% PVA 水溶液 5 cc, PVA の 1/10 当量の酢酸ウラニルを溶解した酢酸水溶液 (1: 4) 5 cc 混合, 減圧で封じ 30°C で10時間紫外線照射

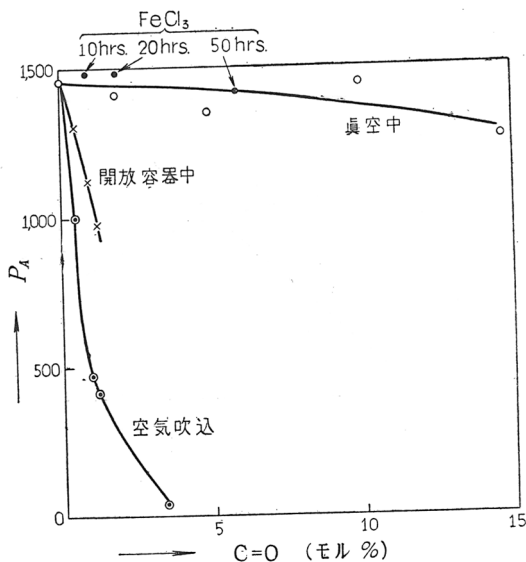


第2図 酢酸ウラニルによるPVAの酸化 (30°C) $C=O$, 重合度変化



第3図 各種酸化法による重合度低下と C=O 生成

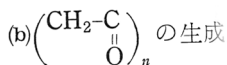
ルの代りに塩化第二鉄を用いても光酸化が可能である。しかしこのときは低圧水銀灯で $2537\text{\AA}$ の光を照射し、石英の容器を用いなければならず、



第4図 雰囲気の影響

上の方法では PVA、酢酸、酢酸ウラニルの混合物を真空中でシールして照射したのであるが、空気存在で光をあてると分裂が起る。空気を吹込みながら光をあてると分裂が著しく大きくなる。したがって重合度を低下させないで、C=O を導入することには空気が存在しないことが必要である。なお酢酸ウラニル

かつ時間が長くなる(第4図)。



PVA 10% 水溶液に酢酸ウラニル水溶液をまぜ、少量の酢酸を添加して試験管に入れ、真空中でシールして光照射した。PVA と酢酸ウラニルのモル比を 1:1.2 とし、酢酸ウラニルの還元によって PVA が完全に酸化さ

れるようにした。反応温度は 30°C ，反応時間は50時間である。反応後透析し，さらにイオン交換樹脂によってウラニル塩を除き，濃縮，減圧乾燥した。

生成物は褐色の固体で，Ripper 法による $\text{C}=\text{O}$ は 99.0 モル%，酢化法による OH は 0.2% である。残りはおそらく $\text{C}=\text{C}$ などであろう。生成物の 30°C における $[\eta]$ は 0.018 で，PVA の粘度式で計算すると $\bar{P}=130$ になる。

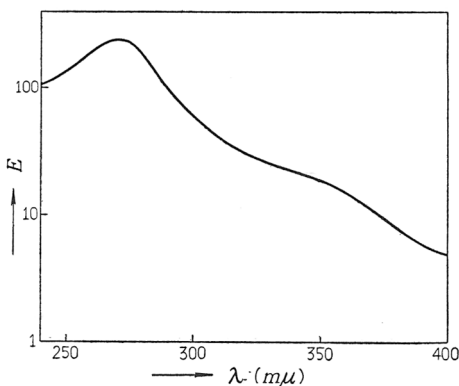
(c) ポリケテンの性質

前項の実験で得たポリケテンの性質をしらべた。

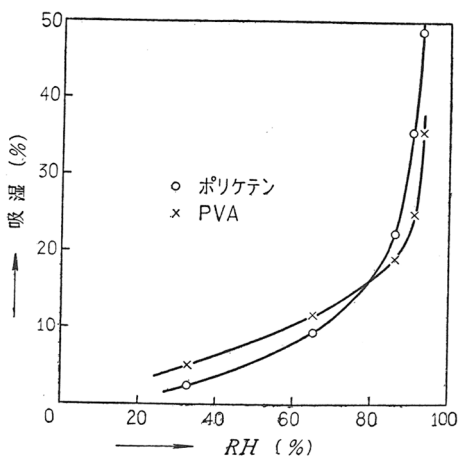
1. 溶解性 アルコール，アセトン，酢酸エチル，石油エーテル，ベンゼンなどに不溶であるが，水，酢酸，蟻酸，クレゾール，ジメチルホルムアミドには可溶であった。皮膜を 200°C で10分間処理しても（熔融する）冷水可溶である。

2. 外観 褐色のもろい固体であって容易に粉末になる。吸収スペクトルは第5図に示すようである。 30°C における比重は 1.15

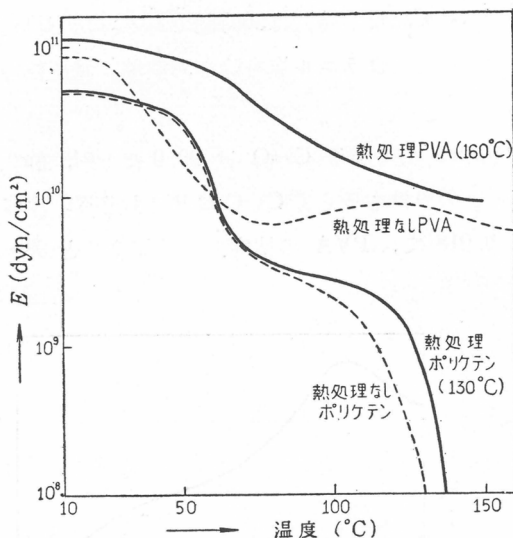
3. 吸湿性 25°C における吸湿は第6図のようである。PVA と大差がないが，高湿度で PVA よりやや吸



第5図 ポリケテンの吸収スペクトル(水中)



第6図 吸湿性



第7図 ポリケテンの動的弾性係数

湿度が多く、低湿度では逆にやや少ない。

4. 弾性係数 振動リード法によって求められた動的弾性係数は第7図のようである。低温部はPVAとあまり変わらないが、100°C以上では弾性係数が著しく低下して熔融する。熱処理効果はほとんど認められない。

5. X線による観察 ポリケテン皮膜のX線写真はPVAの写真によく類似しているが、非常に diffuse している。比重や粘弾性の結果とあわせて結晶性がPVAに比して著しく悪いことがわかる。ポリケテンの干渉を原料PVAおよびポリケテンと同一 $[\eta]$ を有する低重合度PVAと比較した結果は次のようである。

	原料 PVA	比較 PVA	ポリケテン
	$\bar{P}=1460, [\eta]=0.079$	$\bar{P}=150, [\eta]=0.019$	$[\eta]=0.018$
R ₁	sch. 8.46Å	sch. 8.18Å	sch. 8.09Å
R ₂	s. st. 4.52Å	s. st. 4.50Å	s. st. 4.41Å
R ₃	sch. 3.85Å	st. 3.80Å	—
R ₄	m. sch. 2.41Å	m. sch. 2.41Å	—
R ₅	sch. 2.19Å	sch. 2.19Å	—

3. カルボニル化ポリビニルアルコールの吸収スペクトル

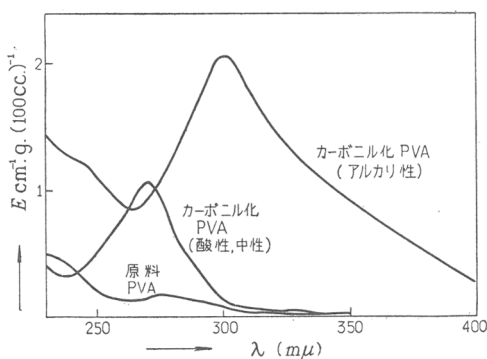
さきに述べた方法によりカルボニル化度 3.0 モル% の PVA をつくった。このものは白色の固体であって、カウンターでしらべたところウラは存在していない。このように主鎖のところどころにカルボニル基を含

PVA の吸収スペクトルをしらべ、構造についての知見を得ようとするものである。

(a) 紫外線吸収スペクトル

原料 PVA とカーボニル化 PVA との紫外線吸収スペクトルを第 8 図に示した。図によりわかるようにカーボニル化 PVA では $\text{C}=\text{O}$ に基く吸収が大きくなっている。しかしその位置は若干低波長側にずれている ($280\text{ m}\mu \rightarrow 270\text{ m}\mu$)。カーボニル化 PVA の大きい特徴はアルカリ性になると着色し、吸収の極大が長波

長側にずれる ($300\text{ m}\mu$)。普通 PVA ではこのようなことは認められない。しかし過硫酸アンモンを触媒として乳化重合したポリ酢酸ビニルエマルジョンをそのまま、鹼化すると、得られた PVA はアルカリによって吸収極

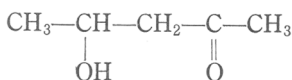


第 8 図 カーボニル化 PVA の紫外線吸収スペクトル

大が $300\text{ m}\mu$ に移動する。おそらく過硫酸アンモンの反応によってカーボニル化 PVA が生成したためであろう。

(b) モデル低分子物の紫外線吸収

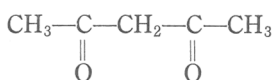
カーボニル化 PVA のモデル低分子物として次の 2 種をえらんで考察する。



pentane-2 ol-4 one

$$\lambda_{\max} = 280\text{ m}\mu$$

$$\epsilon = 63$$



acetyl acetone

$$\lambda_{\max} = 270\text{ m}\mu$$

$$\epsilon = 5, 100$$

前者は Clarke¹¹⁾ 後者はわれわれの測定値である。この値を用いてカー

ボニル化 PVA の吸収強度を計算してみる。

実験に用いた PVA のカーボニル化度は 3.0 モル% であるからこれが pentane—2 ol—4 one 構造をもっている場合

$$E_{max} = 0.4 \quad \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot (100 \text{ cc})^{-1}$$

となる。この値は実測値に比して小さすぎる。

一方、カーボニル化が at random に起こるとき乱数表を用いてしらべると、置換された 3% のカルボニル基のうち 1/27 が隣り合せて存在することになる。隣り合せて置換された C=O の吸収がアセチルアセトンに等しいとすれば

$$E_{max} = 0.66 \quad \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot (100 \text{ cc})^{-1}$$

となる。第 8 図でカーボニル化 PVA の吸収極大は

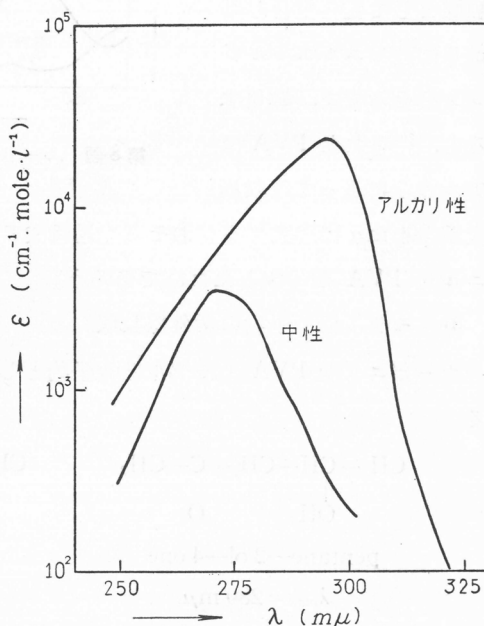
$$E_{max} = 1.04 \quad \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot (100 \text{ cc})^{-1}$$

となり、acetyl acetone の吸収と pentane—2 ol—4 one の吸収の和に近い。また

$$\lambda_{max} = 270 \text{ m}\mu$$

というのも acetyl acetone と一致する。

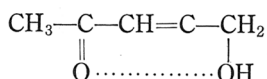
さらに acetyl acetone の水溶液の吸収スペクトルを中性とアルカリ性としてしらべると第 9 図のようで、中性で 270 m μ であったピークがアルカリ性になると 295 m μ に移動する。このことはカーボニル化 PVA が中性で



第 9 図 アセチルアセトンの紫外線吸収 (水中)

270 m μ , アルカリ性で 300 m μ になるのと一致する。以上のことからカーボニル化 PVA の 270 m μ における吸収極大の大部分はカーボニル基が隣接して置換されたアセチルアセトンの構造に基づくことがわかる。

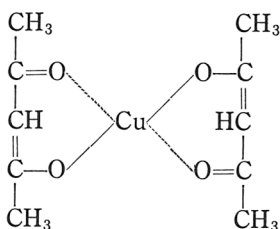
アセチルアセトンの赤外吸収¹²⁾ ラマンスペクトル¹³⁾ の研究によれば、次のような半エノル，半ケトンの conjugated chelate 構造をとっていることが示されている。



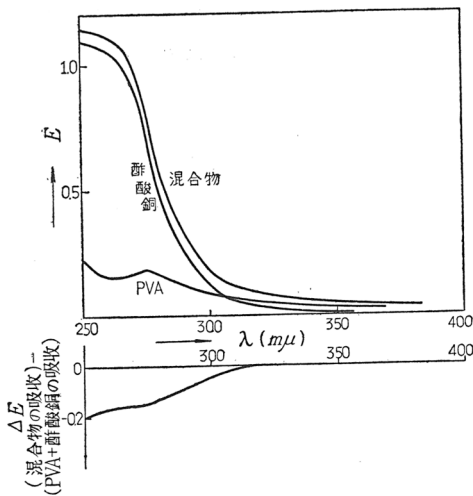
上述のカーボニル化 PVA とアセチルアセトンとの類似性から，カーボニル化 PVA においても conjugated chelate 構造をとっている可能性がある。この点については次の chelate complex のスペクトルとあわせて考える。

(c) 銅キレートの生成

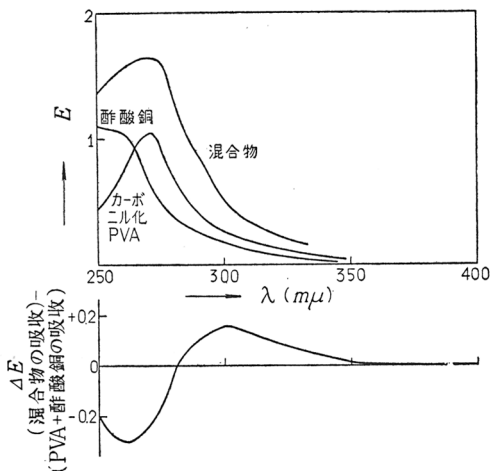
アセチルアセトンは次のように水に不溶の銅キレートをつくる。



そこでカーボニル化 PVA が銅キレートをつくるかどうかということが，カーボニル化 PVA が conjugated chelate 構造をとるかという有力な手がかりとなる。PVA と銅とのコンプレックスを単離して溶液のスペクトルをしらべるのが理想的であるけれども，PVA と銅塩との混合物を沈澱させたものは水に難溶であって，完全には溶解しない。そこでやむなく PVA 水溶液と酢酸銅溶液とを混合したままで吸収スペクトルをしらべた（紫外部の吸収の差が大きいので以下紫外部のみを示す）。すなわち 1 % の PVA, 0.1 % の酢酸銅を含む水溶液の吸収スペクトルと比較した。結果を第10, 11図に示した。



第10図 PVA と酢酸銅混液の吸収スペクトル



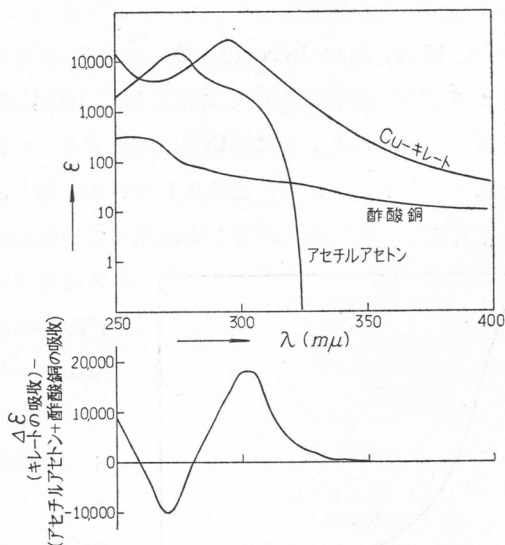
第11図 カーボニル化 PVA と酢酸銅との混液の吸収スペクトル

普通 PVA では $300\text{ m}\mu$ 以上では混合物の吸収と単独の吸収の和とはほとんど等しい。齊藤¹⁴⁾ も PVA と銅とのコンプレックス生成はアルカリ性でなければ起らないことを認めている。

カーボニル化 PVA では混合によって $300\text{ m}\mu$ に極大のある物質が生成していることがわかる。このことはカーボニル化 PVA の $270\text{ m}\mu$ 極大が、銅キレート生成によって $300\text{ m}\mu$ に移動することを示している。

次にアセチルアセトンの銅キレートの吸収スペクトルを第12図に示した。いずれもエタノール溶液について測定した。図にみられるようにアセチルアセトンの $270\text{ m}\mu$ の吸収極大は銅キレート

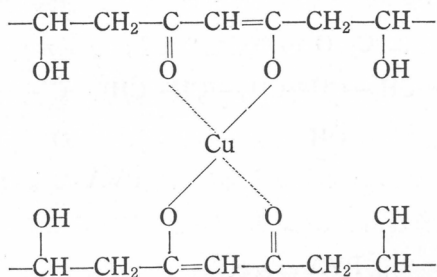
生成によって $300\text{ m}\mu$ に移動している。このことは第11図の結果と定性的に一致している。ただカーボニル化 PVA では過剰の Cu が存在していることと、溶剤が水であることがアセチルアセトンの場合と相違してい



第12図 アセチルアセトン-銅の吸収スペクトル(エタノール中)

る。

以上よりカーボニル化 PVA においても、アセチルアセトンの場合のように次のような銅コンプレックスが生成するものと考えられる。

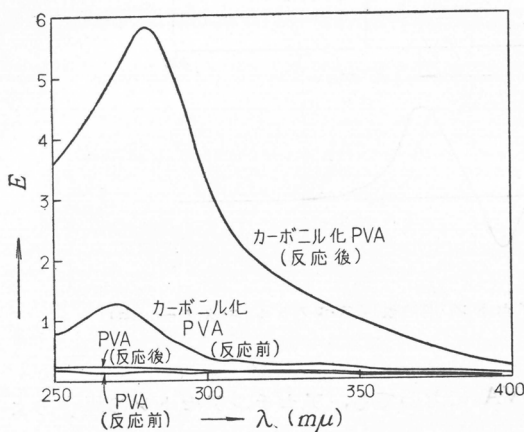


(d) カーボニル化ポリビニルアルコールのラジカル反応

CO に隣る CH_2 は活性であってラジカルに対して種々の反応を行う。カーボニル化 PVA は分子中に活性メチレンを多く有しているから普通 PVA よりもラジカル反応を受け易いはずである。ラジカル源としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、減圧中で PVA がどのように変化する

かをしらべた。

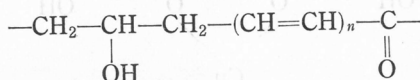
PVA 0.3 g を水 15 cc, 酢酸 15 cc の混液に溶解し、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を溶解した後、減圧で封管として 100°C で 8 時間反応させた。反応前後の吸収スペクトルは第13図のようであり、普通 PVA は反応によって吸収スペクトルがほとんど変化しないのに対し、カーボニル化 PVA は黄色く着色し、吸収極大が著しく増加している。



第13図 PVA に対するラジカル作用

この場合カーボニル化 PVA の吸収極大 270 mμ がアゾビスイソブチロニトリルの作用によって 280 mμ に移動する。この吸収が普通 PVA の C=O の現われる位置と一致していること、反応前後のカーボニル基のモル%にはほとんど変化がない

ことから、この反応は C=O の増加ではなく、ラジカル作用によって



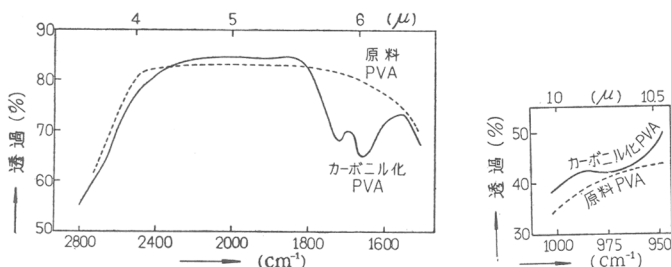
の生成を意味すると考えられる。松本¹⁵⁾ は PVA の末端の C=O が 280 mμ に極大を有する理由として、C=O と共役する二重結合の存在をあげているが、カーボニル化 PVA の吸収極大がラジカル反応によって 280 mμ に移動する理由も同様に考えられる。

酢酸ビニルの乳化重合で過硫酸塩を触媒にしたとき、エマルジョンから得られた皮膜が着色することが認められるが、その原因として保護コロイドに用いた PVA と過硫酸塩との間で上の反応が起るためであろう。

(e) 赤外吸収スペクトル

置換度 3% のカーボニル化 PVA の赤外吸収スペクトルは純 PVA のスペクトルに類似している。異っているところは次のようである。皮膜の厚さは約 10μ である。

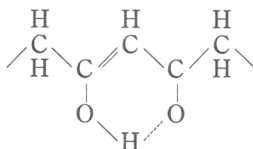
1. 純 PVA では $1500\text{ cm}^{-1}\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の間にわたって特定吸収は認められないが、カーボニル化 PVA では 1655 cm^{-1} と 1705 cm^{-1} の吸収が出現する。これは熱処理した PVA や部分鹼化 PVA でも認められているもので、 $\text{C}=\text{O}$ に基づくものと思われる。



第14図 カーボニル化 PVA の赤外吸収

2. カーボニル化 PVA では 965 cm^{-1} における吸収が明瞭な肩として認められる。これは原料 PVA では認められなかったところで、trans 構造の存在を示している。なおカーボニル化 PVA のエノル型が trans であることは、第 8 図の紫外線吸収スペクトルで cis-band が現れないことから予想できることである。

上の種々の実験からカーボニル化 PVA には次の構造が存在し、吸収スペクトルに大きい影響を与えていることがわかった。



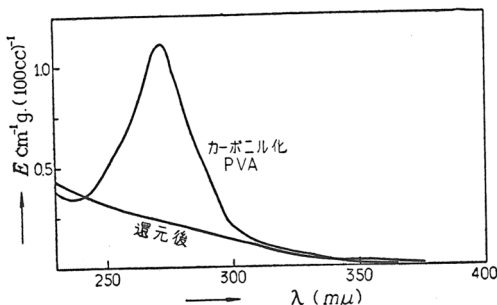
4. カーボニル化ポリビニルアルコールの化学反応

カーボニル化 PVA は種々の化学反応を行うが、ここでは PVA のアミノ化を中心とする化学反応について述べる。用いたカーボニル化 PVA

は前項のスペクトルの研究に用いたのと同じ、カーボニル化度 33% のものである。

(a) 還元

ポリビニルアルコール中の末端カーボニル基は水溶液中でナトリウムボロハイドレートで還元されることは既に報告されている。¹⁶⁾ 本研究のように主鎖にカーボニルを含むものも同様に還元される。カーボニル化 PVA

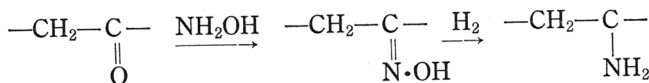


第15図 カーボニル化 PVA の還元

3% 水溶液に計算量の3倍のナトリウムボロハイドレートを加えると室温で還元される。還元前後の紫外線吸収スペクトルは第15図のようでカーボニルが完全に還元されることがわかる。

(b) アミノ化

次の反応によってケトンをアミノ基に変えた。



カーボニル化 PVA 3% 溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを計算量の3倍添加，室温に一夜放置，ついで生成した塩酸を中和，しばらく放置してアルコール中に注加して沈澱させる。減圧乾燥して窒素をデュマ法で定量する。

オキシム化度 3.2 モル% (Nの%より)

オキシム化 PVA 5% 水溶液に触媒として白金黒を添加し，水素で常圧還元する。オキシム化 PVA は理論量の1.2倍の水素を吸収した。後濾過し，濾液をメタノール中に注加して沈澱，沈澱物を乾燥，窒素分析を行った。

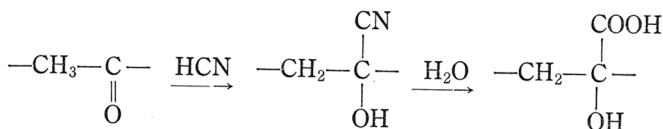
アミノ基 2.8 モル% (Nの%より)

アミノ化 PVA はカチオン性の高分子電解質の挙動を示し，ポリアクリル

酸の添加で鋭敏に沈澱し、水溶液は電解質特有の濃度-粘度曲線を示す。

(c) カルボキシルの生成

次の反応によりシアンヒドリンの加水分解により、カルボキシル基を生成させた。



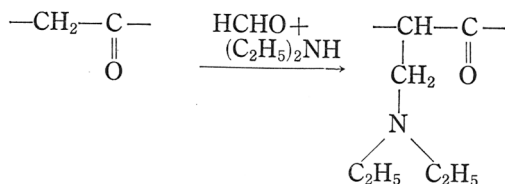
カーボニル化 PVA 3% 水溶液に計算量の 5 倍のシアンカリを加え氷冷しつつ塩酸を滴下する。約 5 時間反応後、室温にもどし、アルコール中に注加沈澱、アルコールで洗い乾燥。

シアンヒドリン 2.9 モル% (Nの%より)

シアンヒドリンの 3% 水溶液に塩酸を加えて 1 N とし、100°C で 5 時間かかって加水分解、アルコールに沈澱、乾燥。生成物には未だ窒素が認められた (シアンヒドリンとして 0.11 モル%) が大部分は加水分解されたようである。生成物はアニオン性の高分子電解質の挙動を示し、前述のアミノ化 PVA やポリビニルアミンの添加で鋭敏に沈澱し、水溶液は電解質特有の濃度-粘度曲線を示す。

(d) Mannich 反応

次の反応によりマンニッヒベースを合成した。

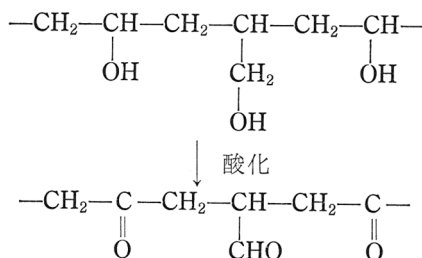


カーボニル化 PVA の 5% 水溶液にホルマリン、ジエチルアミンをおのおの計算量の 3 倍添加、室温で 5 時間攪拌する。のちアルコール中に沈澱させて、洗滌、乾燥。

ベース生成 2.0 モル% (Nの%より)

5. アルデヒド基を含むポリマーの合成

前述のカーボニル化 PVA はケトン基のみを含むものであったが、原料として PVA の代りにビニルアルコールとアリルアルコールとの共重合物 (PAA) を用い、これを酸化すれば次のようにアルデヒドを含む高分子が生成する。



アルデヒド基が末端に 2 個存在する PVA は桜田、高橋¹⁷⁾により、PVA を過沃素酸で切断して合成され、反応性に富むことが認められ、また Izard¹⁸⁾ はアリリデンジアセレートと酢酸ビニルとの共重合物を鹼化して、アルデヒド基が分子の所々に入ったポリマーをつくっている。アルデヒド基はケトン基よりも反応性が大きいために、上のポリマーも特徴ある性質を示すと考えられる。

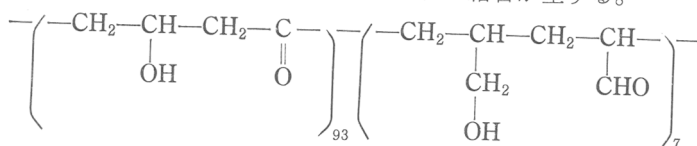
(a) 合成

酢酸ビニルと酢酸アリルとの共重合は桜田、高橋の報告¹⁹⁾を参照して行った。ただし比較的重合度の高い試料を得るために室温の光重合によった。酢酸ビニル 50 g, 酢酸アリル 4.4 g (モル比 93:7), アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を混合し、試験管に入れ減圧下で熔封する。これに高圧水銀灯から紫外線を照射し 20°C で重合させた。重合率約 50% のところで封を開き、石油エーテルに注加して沈澱、乾燥した。このポリマーをメタノールの 20% 溶液とし、1/2 当量の苛性ソーダ鹼化した。生成したビニルアルコール、アリルアルコール共重合物は残存酢酸基 0.1% 以下であり、PVA の粘度式をそのまま用いて計算した重合度は 1,030 であった。

この共重合物を酢酸ウラニルによって光酸化した。共重合物 10 g を水 50 cc に溶解し、別に酢酸ウラニル 12 g を水 50 cc, 酢酸 20 cc の混液に溶解し、両者をまぜて試験管に入れ、減圧下で熔封した。高圧水銀灯により50時間紫外線を照射し、開管し、液を濃縮して分離するウラン塩を除き、濾液をメタノール中で沈澱させる。メタノールでよく洗滌後、水に溶解し、カチオン交換樹脂でウラニルを除き、濃縮後沈澱させた。

(b) 分析

酢酸ビニル (M_1) と酢酸アリル (M_2) のモノマー反応性比は $r_1=1.0$, $r_2=0.70$ ²⁰⁾ であってよく類似している。したがって上のように重合率 50% で停止した共重合物でも、ポリマー中の酢酸ビニルと酢酸アリルとのモル比はほぼモノマーの仕込比に等しく、93:7 と考えて差支えないと思われる。したがってこれを酸化した場合次の4種の結合が生ずる。



このものの分析は次のようにして行った。

ニトロフェニルヒドラゾンの紫外線吸収から全カーボニルが求められる。また Ruch²¹⁾ 法によってアルデヒド基が求められる。一方酢酸ビニルと酢酸アリルとのモル比は 93:7 であるから、これから分子中のケトン基とアルデヒド基のモル%がわかる。測定の結果

ケトン基 7.4 モル%

アルデヒド基 0.81 モル%

であり、1分子中に

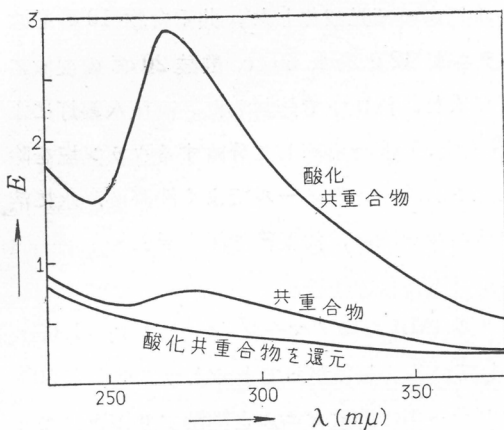
ケトン基 76 個

アルデヒド基 8.4 個

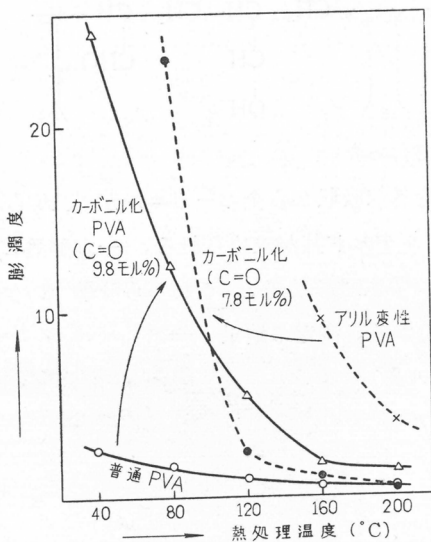
を含んでいる。

(c) 性質

水溶液の吸収スペクトルを第16図に示した。大体において酸化 PVA に



第16図 ビニルアルコール・アリルアルコールの共重合物およびその酸化物の吸収スペクトル



第17図 カーボニル化による膨潤度変化 (30°C, 水中)

類似しており、還元するとカーボニル基が消失する (ナトリウムボロハイドレートで還元)。

アルデヒド基を含むポリマーはケトン基を含むものよりはるかに活性であり、簡単に不溶化することが期待される。第17図は酸化物皮膜を種々の程度に熱処理して 30°C 水中の膨潤度を測定したものである。図よりみると普通 PVA では酸化してケトン基を入れれば膨潤度は増加するが、アリルアルコールとの共重合 PVA を酸化してケトン基とともにアルデヒド基を入れたものは、もとの共重合体よりも膨潤度は低下している。これはケトンとアルデヒドとの反応

性の相異に基づくとして理解される。

上の処理は酸を含有しない状態で行ったものであるが、酸が存在すれば

不溶化が起る。皮膜を酸に浸漬しただけでもアセタール化して不溶になるが、ここでは桜田、高橋の報告を参照してビニル基の1モル%硫酸を加えて皮膜をつくり、膨潤溶解性を検討した。結果は第2表に示したように、硫酸によりアセタール化が起り、100°Cの水にも不溶になった。また普通PVAとの混合物も同様の処理で不溶化した。これに比べるとケトン基を含むPVAは不溶のなり方がアルデヒドを含むものに比べてはるかに小であった。アルデヒドを含む酸化共重合体の性質は一般に過沃素酸で分解したPVAに類似している。

第2表 アルデヒド基を含むポリマーの膨潤溶解性

	30°C 水 中		100°C 水中 溶 解 度
	膨 潤 度	溶 解 度	
普通 PVA	2.42	0.05	溶 解
同酸化 PVA ($C=O$ 9.8 モル%)	24.8	0.27	〃
普通 PVA (硫酸含有)	2.10	0.06	〃
同酸化 PVA (硫酸含有)	11.0	0.14	〃
ビニルアルコール・アリアルコ ール共重合物	溶	解	〃
同酸化物	溶	解	〃
ビニルアルコール・アリアルコ ール共重合物 (硫酸含有)	溶	解	〃
同 酸 化 物 (硫酸含有)	0.71	0.05	0.15
普通 PVA と アルデヒドを 含むポリマー との混合 (硫酸含有)	90 : 10	1.55	0.05
	80 : 20	1.20	0.05
	50 : 50	0.93	0.05
			0.30

終りにポリケテンの物性を測定して頂いた、桜田研究室の岡田晃博士、
藤成根氏にお礼を申し上げる。

文 献

- 1) 岡村、川崎：工化., **45**, 1107 (1942).
- 2) C. S. Marvel, C. E. Denoon : J. Am. Chem. Soc., **60**, 1045 (1938).
- 3) P. J. Flory, F. S. Leutner : J. Polymer Sci., **3**, 880 (1948).

- 4) 桜田, 高橋: 化纖講演集., **14**, 37 (1957).
- 5) 曾根: 高分子化学, **5**, 54 (1948).
- 6) 三枝, 小田: 工化., **57**, 950 (1954).
- 7) 岡村, 本山: 未発表.
- 8) 浮田, 宇佐, 小南: 高分子化学, **11**, 300 (1954).
- 9) 松本, 他: 第2回日本アイソトープ会議 (1958).
- 10) 岡村, 本山: 未発表.
- 11) J. T. Clarke and E. R. Blout: J. Polymer Sci., **1**, 419 (1946).
- 12) R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff and R. R. Brattain: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1068 (1949).
- 13) K. W. F. Kohlrausch and A. Pongratz: Ber., **67**, 1465 (1934).
- 14) 斉藤, 奥山: Kolloid-Z., **139**, 150 (1954).
- 15) 松本, 今井, 上総: 高分子化学, **15**, 255 (1958).
- 16) 白石: 高分子化学, **15**, 265 (1958).
- 17) 桜田, 高橋: 化纖講演集, **14**, 37 (1957).
- 18) E. F. Izard: Ind. Eng. Chem., **42**, 2108 (1950).
- 19) 高橋, 桜田: 高分子化学, **13**, 449 (1956).
- 20) 桜田, 高橋: 高分子化学, **11**, 344 (1954).
- 21) J. E. Ruch: Analyt. Chem., **28**, 69 (1956).

セルロース繊維の膨潤性低下処理

繊維化学教室 桜 田 一 郎

坂 口 康 義

I. 緒 言

セルロース繊維の吸水性が大きいことは一面望ましい性質であるが、他面水による収縮率が大きいこと、皺が寄りやすいこと、ビスコース繊維においては湿潤強力が低いことなどの望ましくない性質の原因となる。それゆえ、従来セルロース繊維の吸水性を適度に低下させることが種々試みられており、とくに近年ビスコース繊維の吸水率を強力低下を伴うことなく低下させ、同時に弾性的性質を向上させ得る操作の比較的簡単な処理方法が強く要望されている。また繊維以外にセルロース紙の水収縮率の低下ならびに湿潤強力の上昇処理も注目されている。

セルロース繊維の吸水性が高いことはセルロース分子中の水酸基に基づき、水は主として繊維の非晶部分に浸入する。それゆえにこの繊維の吸水性を低下させる方法としては原理的に次のものが考えられる。(a) 非晶部に存在するセルロース鎖間に、結晶化その他により水により切断されにくい副原子価架橋を形成させる。(d) 非晶部分に存在するセルロース鎖間に主原子価架橋を形成させる。これにはセルロース鎖自体に含まれている水酸基その他の官能基間に直接架橋を形成させる方法、適当な処理を行なってセルロース鎖に新たに官能基あるいはラジカルをつくり、これらを利用して直接架橋を形成させる方法、ホルムアルデヒドのような架橋剤を別にして架橋を形成させる方法が考えられる。(c) 酢化などのように、非晶部分に存在するセルロース鎖の水酸基を化学的に疎水性基により置換する。(d) 樹脂加工その他により、繊維の非晶部分または表面に水の浸入しにくい樹脂などを固着させる。

これらの処理の中 (c) および (d) に関してはすでに多数の研究が行なわれているが、今後検討しなければならない問題も残されている。(a) および (b) に関しても従来研究が行われているが、系統的な詳細な報告は少ない。著者らはこのようなセルロース繊維の副原子価および主原子価架橋について、従来の結果を参照しながら、系統的に研究を行って、どのような処理をどのような条件で行うと吸水性を顕著に低下させまた機械的性質を向上させることができるかを明らかにし、さらにこれらの処理に伴う繊維の微細構造ならびに化学構造の変化を明らかにしようと試みた。研究を続行中であるが、セルロース繊維の吸水性低下に重点を置いて現在までに行った実験結果について述べる。

II. 乾燥熱処理

前述のように、セルロース繊維の吸水性低下処理としてはまず結晶化が考えられる。結晶化を進めるためには一般に非晶部に存在するセルロース鎖の運動性を適度に高めて、近接セルロース鎖の水酸基を相互に配列しやすくさせることが必要であると考えられる。このような手段としては第1に、ポリビニルアルコールやナイロン繊維において行なわれている乾燥処理が考えられる。ビスコースレーヨンを乾燥熱処理を行って吸水性を低下させることはかなり以前より試みられており、近年においても研究が行われている。¹⁾ しかしながら処理条件の詳細な検討は行われていないので、精製した普通ビスコースレーヨン繊維ならびに木綿繊維を各種条件で乾燥処理を行って、吸水性の変化その他について調べた。

1. 流動パラフィン浴による乾燥熱処理

風乾あるいは 100°C で乾燥した繊維を、無緊張あるいは枠に張り一定試料長に保ち（以下緊張処理と呼ぶ。）、流動パラフィン浴中で温度ならびに時間を変更して熱処理を行った。処理後は石油エーテル洗、メタノール洗、水洗を行って十分精製した。これらの繊維を 25°C の水に 1 hr 浸漬して余分の水分を濾紙で拭き取ったときの重量増加より、吸水率（吸水量の乾燥繊維重量に対する%）を求めた。また若干の処理繊維については、

水と 1 hr 煮沸後の 25℃ における吸水率を測定した。さらに処理繊維の損傷と着色の程度を肉眼で定性的に調べた。これに関する実験結果は一括して第 1 表に示した。

第 1 表 流動パラフィン浴による乾燥熱処理

i. 風乾レーヨン (含水率約10%)

処理温度, °C	未処理	130	150	175	200	200	200	200
処理時間, min		30	30	30	5	10	10	20
緊張の有無		+	—	—	—	—	+	—
吸水率, %	73	69	65	60	68	64	60 (64)	59
処理温度, °C	200	230	230	230	230	230	230	
処理時間, min	20	2	5	10	10	20	30	
緊張の有無	+	—	—	—	+	—	—	
吸水率, %	59	56 (60)	52 (56)	50 (53)	50 (56)	44 (47)	45 (50)	

(括弧内に示した吸水率は水と煮沸後の値、以下の表においても同じ。)

ii. 100℃ 乾燥レーヨン

処理温度, °C	150	150	175	200	200	200	200	200	200
処理時間, min	30	30	30	5	5	10	20	20	30
緊張の有無	—	+	—	—	+	—	—	+	—
吸水率, %	64	66	60 (64)	71	72	62	56	61	56
処理温度, °C	200	200	230	230	230	255	255	255	
処理時間, min	45	45	5	10	20	1	3	5	
緊張の有無	—	+	—	+	—	—	—	—	
吸水率, %	54 (58)	55 (59)	57	51 (53)	45 (44)	66	59	57 (60)	

iii. 100℃ 乾燥木綿

処理温度, °C	未処理	150	150	200	200	230	230	230	255	255	255
処理時間, min		20	20	20	20	10	20	20	1	3	5
緊張の有無		—	+	—	+	—	—	+	—	—	—
吸水率, %	43	42	43	42	40	38	37	38	41	43	41

第 1 表のレーヨンに関する実験結果から次のことが認められる。処理温度が一定のときは、時間の増加に伴って吸水性ははじめ急激に低下して次第にはぼ一定値に近づく。吸水率の低下は一般に処理温度の高いほど大き

いが、255℃では230℃よりもむしろ小さい。これらの事実は各温度に対して結晶化平衡が存在すること、結晶化好適温度が存在すること、高温では繊維の着色から推定されるように何らかの化学的变化が起ってこれが結晶化を妨げること、などに基づくものと考えられる。原料レーヨンの含水率および処理時の緊張の影響は小さい。本処理においては繊維収縮の傾向が小さいために、一定試料長に保って処理を行なったのでは緊張効果が現われないことが考えられる。この点を確かめるためにレーヨンを大気中で5%延伸し、この延伸を保ったまま200℃で20 min 熱処理を行った。このような処理繊維の吸水率は約59%であり、未延伸繊維の相当処理物とはほぼ同一であった。200℃で約20 min あるいは230℃で5-10 min 熱処理を行った吸水率55%程度のレーヨンは、見かけの損傷および着色が少ない。処理繊維の吸水率は水煮沸によりわずかに増大する程度である。木綿の吸水率は230℃の処理によりやや低下する程度で、一般に明瞭な低下は認められない。木綿はレーヨンに比べて非晶化度が顕著に低い。が、これ以上結晶化は進みにくいものと思われる。

2. 空气中における乾燥熱処理

次に処理時の雰囲気の影響を見る目的で空气中で熱処理を行った。すなわち繊維を細口の開放ガラス管に入れ、これを油浴に浸漬して熱処理を行った。実験の条件と結果は第2表のようである。この表と第1表との比較から明らかなように、同一条件下におけるパラフィン浴処理と比べると、処理時間の短いときは吸水率の低下度が小さいが、着色度も小さい。処理時間を長くすると、吸水率は流動パラフィン浴処理の場合と同程度にまで低下する。これらの事実から本処理と流動パラフィン浴処理の場合の吸水

第2表 空气中における乾燥熱処理
風乾レーヨン；無緊張処理，*印のみ緊張処理

処理温度，℃	未処理	150	200	200	200	200*	230	230
処理時間，min		20	10	20	40	40	10	20
吸水率，%	73	71	68	65	58(60)	60	58	53

率低下の挙動の差異は、直接空気の影響によるものではなく、主として繊維の温度が所定温度に達するのより時間を要することに基づくと考えられる。

3. レーヨンの乾燥熱処理による強，伸度の変化

若干の処理レーヨンの強，伸度を測定した。測定試料長は 10 mm であり，測定本数は各試料について 30 本である。湿潤強，伸度は水に 2 min 浸漬後の値である。以後に述べる強，伸度の測定条件もすべてこれと同一である。実験結果を一括して示すと第 3 表のとおりである。この表から明らかなように，強力は 200℃ の処理によってはあまり変化ないが，230℃ の処理によっては著しく低下している。伸度は両試料ともかなり低下している。

第 3 表 レーヨンの乾燥熱処理による強，伸度の変化
流動パラフィン浴による無緊張処理物
測定温度 約 31℃，相対湿度 約 64%

試 料	強 力			伸 度 %	
	乾, g	湿, g	湿/乾	乾	湿
未 処 理 物	4.44	2.23	0.50	15.5	18.7
200℃, 20 min 処理物	3.61	2.23	0.58	10.6	11.5
230℃, 20 min 処理物	1.70	0.72	0.42	9.7	8.6

本処理において結晶化がどの程度起っているかについては現在検討を行なっているが，後述するように主価架橋は吸水率低下にあまり寄与しないと考えられる。また従来の研究者の多くは乾燥処理の際 X 線的に結晶と認められない，いわゆる結節点が形成され则认为しているが，次に述べる水蒸気処理および加水分解処理などとの比較から，ある程度結晶化が起りこれが吸水性の低下に寄与していると推定される。

III. 水蒸気処理

セルロース繊維に結晶化を進める方法としては，Ⅱにおいて述べた乾燥熱処理の他に，適度に水分を含ませた状態で比較的低温で熱処理すること

が考えられる。このような処理に関しては従来若干の研究が行なわれており、適当条件で処理を行うとレーヨンの吸水率がかなり顕著に低下することが認められているが、詳細な報告は少ない。この際、含水繊維を封管中で加熱する方法と、²⁾ 別につくった水蒸気を繊維に接触させる方法³⁾ とが用いられているが、後者の方が処理条件の規定が容易であるので主としてこの方法について実験を行った。

1. 不飽和水蒸気処理

まず不飽和の高温水蒸気により処理を行った。すなわち 100°C の飽和水蒸気を開放下で加熱蛇管を通じてより高温にし、これを風乾繊維に通じて、その後 100°C で約 1 hr 乾燥を行った。処理条件と処理繊維の吸水率との関係を一括すると第 4 表のとおりである。

第 4 表 不飽和水蒸気処理 (レーヨン, *印のみ木綿)

処理温度, °C	未処理	135	135	155	155	155	175	175	未処理*	135*	175*
処理時間, min	10	30	5	10	30	10	30	30	30	10	
吸水率, %	73	78	76	—	80	—	69	65	43	40	40
	61	58	63	56	57	56	(65)	54	—	40	38

第 4 表から次のことがわかる。レーヨンを無緊張処理すると、吸水率は 175°C ではやや低下するが 155°C 以下ではむしろ増大の傾向を示す。しかしながら緊張処理を行なうと、155°C 以下でも吸水率は 55—60% に低下する。このように処理時の影響が顕著であり、また 155°C 程度で吸水率が大きく低下する点が乾燥熱処理と異なり。ある程度長時間処理後の吸水率は 135~175°C の温度範囲ではほぼ同一であり、この点も乾燥処理と異なる。処理温度を高めると水蒸気の濃度が同時に低下し、これら両効果によってこのような結果を来すと考えられる。処理レーヨンは水煮沸により吸水率がかなり増大するが、未処理レーヨンよりはなお明瞭に低い。木綿の吸水率は本処理によってもわずかに低下する程度である。

2. 飽和水蒸気処理

次に 100°C 以上の飽和水蒸気により処理を行った。すなわち底に水を貯

えた小ガラス管に繊維を吊して封入し、これを油浴に浸漬して加熱を行った。まず無緊張処理について若干の実験を行ったが、1. と同様に 130—150°C で 20 min 程度処理を行ってもレーヨンの吸水率は 65% 以下には低下しなかったので、主として緊張処理について実験を行った。レーヨンに関する実験結果を一括して示すと第5表のとおりである。原料レーヨンとしては主として風乾物を用いたが、これを水に浸漬後約 1.7 倍に圧搾した含水物についても若干の実験を行った。

第5表 レーヨンの緊張飽和水蒸気処理
風乾繊維, * 印のみ70%含水繊維; 処理後 100°C で乾燥

処理温度, °C	未処理	100	115	115	130	130*	130	130	130*	130
処理時間, min		60	20	60	5	5	10	20	20	40
吸水率, %	73	66	62	67	59	65	56	54(60)	59	56(64)
処理温度, °C	145	145	145	145*	145	160	160	160*		
処理時間, min	5	10	20	20	40	10	20	20		
吸水率, %	61	59	53(58)	65	57	59(64)	64(66)	71		

第5表から次のことが認められる。130—145°C で 20 min 程度処理を行うと、見かけの損傷と着色をほとんど伴うことがなく吸水率は約 55% まで低下する。処理温度が一定のときは、時間の増加に伴って吸水率ははじめ急激に低下してその後はほぼ一定値にとどまる。この様子は乾燥熱処理の場合と同じである。100—115°C で処理を行ったのでは吸水率の低下は少ない。また処理温度 160°C のときには 145°C の場合よりも吸水率の低下度がむしろ小さい。さらに温度を高めてオートクレーブ中で 200°C, 10 min 処理すると（昇、降温にかなりの時間を要する。）、乾燥前の吸水率は 100% 程度と未処理レーヨンよりもかなり大きい値を示す。この際繊維はかなり損傷を受けるが、V. において述べるようにレーヨンを 100°C で加水分解する場合には著しく損傷を受ける条件でも吸水率は低下している。飽和水蒸気処理の場合には温度上昇に伴って、乾燥熱処理あるいは不飽和水蒸気処理の場合よりもセルロース鎖の運動性がより大きく増すために、比較的低温度に結晶化の好適範囲があるものと思われる。70% 含水

レーヨンは風乾レーヨンよりも吸水率低下度が小さい。風乾レーヨンを 145°C, 10 min 飽和水蒸気処理, 100°C 乾燥後同一処理を繰返して行ったものの吸水率は約 55% であり, 再処理による明瞭な影響は認められない。本処理レーヨンの吸水率は水煮沸により乾燥処理物よりも一般に大きく増加するが, 原料レーヨンの吸水率よりはなお明瞭にいい。なお詳細は略すが, 木綿の吸水率は本処理によってもわずかに低下する程度である。

次に本処理によるレーヨンの吸水率の顕著な低下は, 飽和水蒸気処理のみによって起っているのか, あるいはその後の加熱乾燥を行うことによって始めて起るのかを明らかにするために, 130—145°C で 20 min 飽和水蒸気処理後未乾燥レーヨンの吸水率を測定した。この値は 65% 程度であり, 未処理物よりはかなり低いが後乾燥物よりは明瞭に高く, 結晶化は水蒸気処理と後乾燥の両工程を通じて起るものと推定される。このように考えると, 処理繊維の吸水率は飽和水蒸気処理後の乾燥条件により影響されることが予想される。この点を確認する目的で前述と同一条件で飽和水蒸気処理後, P_2O_5 デシケーター中で室温で 5 日間乾燥, または繊維含有水分をメタノールついでベンゼンで置換してから 100°C で乾燥を行った。これらのレーヨンの吸水率は約 65% であり未乾燥繊維と同程度である。ただしこのような乾燥繊維および未乾燥繊維の吸水性は, 水煮沸によりほとんど増大しない。

3. 含水繊維の封管中における加熱処理

次に緒言において述べた第 1 の方法について若干の実験を行った。すなわち乾燥レーヨン 0.25 g を水に浸漬, 圧搾, 所定含水率まで乾燥後, 内容約 15 ml のガラス管に封入して油浴中で加熱, 100°C 乾燥を行った。処理条件と処理繊維の吸水率との関係は第 6 表に示すとおりである。130—160°C の温度範囲では含水率 10—25% のときに吸水率がもっとも顕著に低下する。このような傾向は Preston らの熱処理温度 125°C における結果と同様である。矢沢らは 190°C で加熱処理を行って, 含水率約 5% 以上では含水率の低いほど吸水率の低下度が大きいという結果を得てい

る。含水率の影響が本実験結果と相違する事実は、結晶化に好適の含水率が温度により変化する、すなわち高温ほど低含水率に移動すると考えることにより理解できる。

第6表 含水レーヨンの封管中加熱処理（緊張処理）

纖維含水率，%	未処理	≒5	〃	10-15	〃	20-25	〃	30~40	〃	〃	50-60	〃	
処理温度，℃		130	160	130	160	130	160	100	130	160	130	160	
処理時間，min		20	20	20	20	20	20	30	20	20	20	20	
吸水率，%		73	69	66	61	61	61	59	69	67	67	71	73

4. 飽和水蒸気処理と乾燥熱処理の併用処理

前述のようにレーヨンを 200℃ 程度で乾燥熱処理あるいは 140℃ 程度で緊張飽和水蒸気処理を行うと、吸水率は各 55% 程度に低下する。しかしながらこれら再処理繊維の微細構造は相互に異なることが考えられ、したがって一方の処理を行って後、他方の処理を行うと結晶化がさらに進行して吸水率がより低下する可能性が予想される。このような考えに基いて実験を行った。

まず風乾レーヨンを飽和水蒸気処理を行い、そのままあるいは 100℃ で予備乾燥を行ってから流動パラフィン浴により乾燥熱処理を行った。これ

第7表 レーヨンの飽和水蒸気処理後の乾燥熱処理

緊張処理，*印のみ無緊張処理

水蒸気処理温度,℃	未	100	130	130	130	130	130	130	
水蒸気処理時間,min	処	20	20	20	5	20	20	20	
予備乾燥の有無	理	—	—	+	—	—	—	+	
乾燥熱処理温度,℃		200	150	150	200	200	200	200	
乾燥熱処理時間,min		20	30	30	5	5	20	20	
吸水率, %		73	55	62	60	60	42(44)	44(48)	44(44)

水蒸気処理温度,℃	130*	145*	145*	160	160	160	160	160*
水蒸気処理時間,min	20	20	20	20	20	20	20	20
予備乾燥の有無	—	—	—	—	+	—	+	—
乾燥熱処理温度,℃	200	200	200	150	150	200	200	200
乾燥熱処理時間,min	20	20	20	30	30	20	20	20
吸水率, %	65	50	65	56	55	48(52)	46(45)	56

に関する実験結果は一括して第7表に示した。

第7表から次のことがわかる。緊張下で 130—160°C で飽和水蒸気処理後 200°C で乾燥熱処理を行うと、吸水率は約 45% と両処理単独の場合よりもさらに大きく低下する。このような処理レーヨンは水煮沸により吸水率がわずかに増大する程度であり、かつ比較のおだやかな条件で処理されたものは見かけの損傷と着色度も小さい。無緊張処理あるいは 150°C の乾燥熱処理によつては吸水率はあまり大きくは低下しない。予備乾燥の影響は小さい。

次には前述とは逆の順序で、まず流動パラフィン浴により熱処理、洗浄、風乾してから、飽和水蒸気処理、100°C 乾燥を行った。これに関する実験結果は第8表に示すようであり、緊張下で 200°C で乾燥熱処理後 160°C で飽和水蒸気処理を行うと吸水率は 45% 程度にまで低下する。乾燥熱処理レーヨンを未処理レーヨンに対しては顕著な効果が得られる 130—140°C 飽和水蒸気処理を行っても、吸水率低下の効果は得られにくい。この点前述の飽和水蒸気処理物の乾燥熱処理の場合と異なる。吸水率 50% 以下の処理レーヨンは水煮沸に伴う吸水率の増加がやや大きく、また水蒸気処理後未乾燥物の吸水率は 55% 程度の値を示す。このような挙動は単独水蒸気処理のそれにてている。このような事実より、吸水率が同程度に低下したレーヨンでも乾燥熱処理物の水蒸気処理物の微細構造は相互に異なるものと考えられる。

第8表 レーヨンの乾燥熱処理後の飽和水蒸気処理
乾燥熱処理温度 200°C, *印のみ 150°C; 水蒸気処理時間 20 min

乾燥熱処理時間, min	未	5	5	10	10	20	20	20	20	20*
水蒸気処理温度, °C	処	160	160	130	160	140	140	160	160	160
処理時の緊張	理	—	+	+	+	—	+	—	+	+
吸水率, %	73	63	54(58)	62	45(55)	60	57	51(54)	46(51)	55

さらに木綿について乾燥熱処理と飽和水蒸気処理の併用処理を行った。結果の詳細は略すがレーヨンと同様の条件で処理を行っても吸水率はわず

かに低下するに過ぎなかった。

5. レーヨンの飽和水蒸気処理による強、伸度の変化

緊張飽和水蒸気処理を行った若干のレーヨンの強、伸度を測定した。結果は第9表に示すとおり、適当条件で処理を行うと湿強力が顕著に増加するのみならず乾強力も明瞭に増大する。伸度は乾、湿ともやや低下している。

第9表 レーヨンの緊張飽和水蒸気処理による強、伸度の変化

測定温度 約 170°C, 相対湿度 約 60%

試 料	強 力			伸 度 %	
	乾, g	湿, g	湿/乾	乾	湿
未 処 理 物	4.41	1.80	0.41	17.1	19.4
130°C, 20 min 処理物	4.37	1.85	0.42	14.0	14.6
145°C, 20 min 処理物	4.89	2.66	0.54	13.8	15.7

6. レーヨンの飽和水蒸気処理による結晶化度の変化

風乾レーヨンの飽和水蒸気処理による吸水率の低下は主として結晶化に基づくものと考えられるが、この点を明らかにする目的で処理に伴う結晶化度の変化を既報⁴⁾のX線カウンター法により測定した。この結果は第10表のとおりであり、吸水率の低下と平行して結晶化度が向上している。

第10表 レーヨンの飽和水蒸気処理による結晶化度の変化

測定時の繊維吸湿率はいずれの試料も 10.5%

試 料	吸水率 %	結晶化度 (風乾)	配列度 %
未 処 理 物	73	0.44 _g	77.7
緊張下 145°C で 20min 処理後、未乾燥物	65	0.45 _g	80.0
同上を 100°C で 乾燥 後、風 乾 物	57	0.46 _g	81.1

なお吸水率低下に主価架橋の生成が寄与していることも一概には否定できないが、反応機構の点および後述の事実からこの可能性は少ないと推定される。また水蒸気処理時と後乾燥時の結晶化の様子が相違することが考えられる。

IV. 膨潤剤処理

既述においてセルロース繊維とくにビスコースレーヨンの吸水率は乾燥熱処理あるいは水蒸気処理を行うことにより顕著に低下することを認め、これは主として結晶化に基づくものと考えた。結晶化を進めるためにはまずセルロース鎖の運動性を適度に高めることが必要であるが、この目的をより低温で達成させる方法としては繊維を膨潤剤に浸漬することが考えられる。ただしこの場合には温度を高めたときと異なり、処理時における非晶部分のセルロース鎖相互の平均距離が大きいために、結晶化度の比較的高い試料では一般に結晶よりもむしろ非晶化の傾向が大きいと思われる。しかしながらこの状態を経て後熱処理その他の適当な処理を行うと、この間に結晶化が進みやすいことが予想される。このような考えに基づき、水および NaOH 水溶液処理により繊維の吸水性を低下させることを試みた。

1. 水処理

著者の1人桜田らは各種セルロース繊維を室温の水に浸漬、風乾を行い、このような処理中に結晶化度はほとんど変化しないことを認めている⁵⁾。詳細は略すが、著者らは繊維の吸水率もこのような処理によりほとんど変化しないことを認めた。

次に高温の水で熱処理を行って吸水率を低下させることができるかどうかを調べた。レーヨンの熱水処理については矢沢らによって若干の実験が行われており、150°C 以上で処理すると強伸度の顕著な低下を伴うが吸水率がやや低下することが認められている。⁶⁾ 風乾レーヨンおよび木綿を熱水処理し、未乾燥状態ならびに100°Cで乾燥後の吸水率を測定した結果は第11表のとおりである。この表から明らかなように、両繊維とも100—150°Cの熱水で処理を行っても乾燥前および乾燥後の吸水率は未処理繊維のそれとほぼ同一である。処理繊維の損傷と着色はいずれも少なく、このような条件で処理を行っても結晶化あるいは非晶化はほとんど起っていないものと思われる。200°Cで処理後未乾燥レーヨン（昇、降温にかなりの時間を要している。）は損傷と着色度が大きく、吸水率は未処理レーヨン

よりも顕著に大きく非晶化が起ったものと考えられる。このように熱水処理によっては吸水率を低下させることはできなかった。

第11表 熱水処理 (封管中で 60 min 処理, *印のみオートクレーブ中で 10 min 処理)

原料繊維 処理温度, °C 処理時の緊張	レーヨン	//	//	//	//	//	//	//*	木綿	//	//
	未処理	100	100	131	130	150	150	200	未処理	100	130
	—	+	—	+	—	+	—	—	—	+	+
乾燥前の吸水率, %	73	71	73	73	72	72	73	110	—	—	—
乾燥後の吸水率, %	71	72	70	75	71	71	71	—	43	45	44

2. 木綿のアルカリ処理

天然セルロース繊維をマーセル化すると結晶の変態と結晶化度の低下が起ることはよく知られている事実である。しかしながら NaOH 水溶液浸漬, 水洗繊維は乾燥を行うと水および酢酸膨潤度が顕著に低下し, 乾燥工程中に結晶化および結接点の形成が起るものと考えられる。⁷⁾ マーセル化乾燥繊維は未処理繊維に比べて非晶化度は約 2 倍も大きい吸水率はやや大きい程度であり, この事実から両繊維の結晶部分の分布状態がかなり相違するものと思われる。このように考えると, アルカリ処理水洗後に高温熱処理などを行うと, 原料繊維に比べてたとえ結晶化度は低くても吸水率が低くなり, さらにまた原料繊維の直接熱処理物よりも吸水率が低下する可能性が期待される。このような考えに基づいて, 木綿をアルカリ処理水洗後, 乾燥熱処理あるいは飽和水蒸気処理を行った。

木綿を室温の NaOH 水溶液に 30 min 浸漬, 水洗, 希酢酸洗, 水洗後, 風乾あるいは 100°C で予備乾燥を行ってから流動パラフィン浴により熱処理を行った結果は第12表のとおりである。

この表から明らかなように, アルカリ処理木綿は 200°C で乾燥熱処理を行うと未処理木綿と異なり吸水率がかなり低下する。しかしながら吸水率は原料木綿のそれと同程度またはやや低い程度であり, 期待したような結果は得られなかった。ただしこのような処理木綿は未処理木綿に比べて結

第12表 木綿のアルカリ処理後の乾燥熱処理 (200°C, 20 min)

NaOH 濃度, %	未	10	10	10	10	13	17	17	17	17
水洗後の乾燥条件	処	なし	風乾	80°C	80°C	風乾	なし	風乾	80°C	80°C
乾燥熱処理の有無	理	—	+	—	+	+	—	+	—	+
緊張処理物の吸水率, %	43	59	38	48	39	38	75	38	48	41
無緊張処理物の吸水率, %		64	40	53	41	44	90	48	57	45

晶化度はかなり低いと考えられるのに吸水率がほぼ同一であるという事実は興味深く、処理木綿には未処理木綿に比べて比較的小さい結晶がより多数存在しているものと思われる。

次に前と同様に木綿をアルカリ処理、水洗後、ただちにあるいは乾燥してから、Ⅲに述べた方法により飽和水蒸気処理、80°C 後乾燥を行って吸水率の変化を調べた。この結果は第13表に示すように第12表の結果とほぼ同じである。

第13表 木綿のアルカリ処理後の飽和水蒸気処理 (20 min)

NaOH 濃度, %	未	10	10	17	17	17	17	17
水洗後の乾燥条件	処	風乾	80°C	なし	風乾	80°C	80°C	80°C
水蒸気処理温度, °C	理	130	130	130	130	130	145	160
緊張処理物の吸水率, %	43	—	—	—	41	42	39	39
無緊張処理物の吸水率, %		48	46	61	45	43	46	46

3. レーヨンのアルカリ処理による吸水性の変化

従来の若干の報告において、レーヨンを数%の NaOH 水溶液に室温で浸漬、室温で水洗、乾燥を行うと、より高濃度のアルカリに対する溶解性、加水分解後のアルカリ溶解性、加水分解速度、沃素吸着量が低下することなどが認められており、このような処理により結晶化が起ると考えられている。⁸⁾ また Hermans らは X 線的研究によりアルカリ処理に伴う溶解減量を考慮に入れた結晶部分の原試料に対する重量%を求め、この値は前述の処理条件ではわずかに上昇するだけであるが、18% NaOH に浸漬後大量の沸騰水に投入し、精製、乾燥を行なうと10%程度増大するこ

とを認めている。⁹⁾ 繊維の吸水率は結晶化度以外に結晶部分の分布状態によっても支配されるが、アルカリ処理により真に結晶化がかなりの程度に起るのであれば、適当な条件で処理を行なうことによりレーヨンの吸水率を顕著に低下させ得ることが期待される。このような考えに基づいて、普通レーヨンのアルカリ処理による吸水率の変化について検討を行なった。

風乾レーヨンを種々の濃度の NaOH 水溶液に 20°C で約 5 min 浸漬、水洗、希酢酸洗、水洗後、未乾燥物および 80°C 乾燥物の吸水率を測定した結果は第14表のとおりである。この表から明らかなように、吸水率はアルカリ処理後未乾燥状態では顕著に増大しており、これを乾燥すると著しく低下するが原料繊維よりはなお大きい。緊張の影響は一般に小さく、アルカリ濃度の高いときは 15% 程度の繊維の溶出が起っている。またアルカリ浸漬、水洗後；室温の水または希酸に数日浸漬；風乾；飽和水蒸気または CaCl₂ デシケーター中に数日放置、してから 80°C で乾燥を行った。結果の詳細は略すが、このような処理を行っても吸水率を原料レーヨン以下に低下させることができなかった。

第14表 レーヨンのアルカリ処理

NaOH 濃度, %	0	2	2	5	5	7.5	7.5	10	10	18	18*
乾燥の有無	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+
緊張処理物の吸水率, %	72	82	79	94	80	106	82	147	87	84	77
無緊張処理物の吸水率, %	-	-	-	93	80	-	-	144	86	84	76

(*印はアルカリ浸漬後大量の水と煮沸)

次にはレーヨンをアルカリ浸漬、水洗、80°C で乾燥後、乾燥熱処理あるいは飽和水蒸気処理を行った。これらの処理による吸水率の変化は第15表に示すとおりであり、適当条件では吸水率は 65% 程度にまで低下するが、原料レーヨンを直接相当熱処理を行ったものほどには低くならない。

4. レーヨンのアルカリ処理による結晶化度の変化
3. の実験結果から、少くも本実験に用いた普通レーヨンはアルカリ処理

第15表 レーヨンのアルカリ処理後の熱処理 (20 min)

NaOH 濃度, %	未	5	10	10	10	18	5	5	10	10	10	
熱処理の種類	処	乾	乾	乾	乾	乾	氷	氷	氷	氷	氷	
熱処理温度, °C	理	200	150	200	200	200	130	130	130	130	145	
処理時の緊張		—	+	—	+	—	—	+	—	+	+	
吸水率, %		73	70	79	63	68	65	75	64	72	68	67

(乾・乾燥熱処理；水・飽和水蒸気処理)

を行ってもそれほど結晶化は起らないものと推定される。この点を確認る目的でアルカリ処理によるレーヨンの結晶化度の変化をX線カウンター法により測定した。また処理による繊維減量を重クロム酸酸化法により定量し、この値と処理繊維の結晶化度より、減量は非晶部分の溶出に基づくと仮定して原試料に対する結晶部分の分率を算出した。この結果は第16表に示すとおりであり、処理により結晶化度は少し増大しているが、原試料に対する結晶部分の分率はほとんど変化がない。

第16表 レーヨンのアルカリ処理による結晶化度の変化

レーヨン→NaOH 浸漬 (無緊張, 6 %, 25°C, 5 min)→水洗→100°C 乾燥→風乾

試料	吸水率 %	吸湿率 %	減量 %	結晶化度 (風乾) %	原試料に対する 結晶部分の分率 %	配列度 %
未処理物	73	10.7	0.0	0.42 ₁	0.44 ₉	77.7
処理物	74	10.3	2.1	0.43 ₄	0.45 ₁	70.5

さらに原試料として前述以外の 2, 3 のレーヨンをういてアルカリ処理を行なった。結果の詳細は略すが、実験範囲では吸水率が明瞭に低下する条件を認めることができなかった。しかしながら結晶化、したがって吸水率変化の様子が原料レーヨンの微細構造ならびに化学構造 (たとえばアルカリにより切断されやすい主鎖結合の存在) により相違することはなお十分考えられることである。処理の途中の各工程における結晶の消長については直接測定を行わなかったが、吸水率の変化より一般にアルカリ処理時にはある程度非晶化が起り、その後の水洗、乾燥工程中に結晶化が起っているものと思われる。また第14表* 印の処理レーヨンの結晶化度は測定し

なかったが、このレーヨンにおいても Hermans らの研究と同様にかんりの結晶化が起っていると仮定すると、原料レーヨンに比べて吸水率はむしろ高いから結晶部分の数は少なくその大きさが大きいことになる。

V. 加水分解処理

比較的低温で膨潤度の比較的低い状態で結晶化を進める方法としては、セルロース分子の主鎖を適度に切断することが考えられる。ビスコースレーヨンなどを加水分解すると結晶化が起ることが、従来各種の研究から推定されており、¹⁰⁾またX線的研究によって確められている。¹¹⁾加水分解時あるいはその後の乾燥のどの工程においてどの程度の結晶化が起るかは明確にされていないが、結晶化は分解を低度に行うだけでかなり進むものと推定される。それゆえ適当条件で加水分解処理を行うことにより、強力の下を伴うことなくレーヨンなどの吸水率を低下できることが期待される。この点に関しては従来ほとんど研究が行われていないので実験を行なった。

1. 加水分解単独処理

風乾レーヨンをまず無緊張下で硫酸を触媒に用いて加水分解を行い、水洗直後ならびに 100°C 乾燥後の吸水率を測定した。これらの結果は第17表に示すとおりであり、100°C で 60 min 分解を行うと吸水率は 60% 以下に低下するが、繊維の損傷が著しい。吸水率は分解後未乾燥状態ですでに若干低下しているが、その後の乾燥によりさらに低下している。

第17表 レーヨンの無緊張加水分解処理

硫酸濃度 0.4N, 分解温度 95—100°C

分解時間, min	未処理	5	10	20	30	60
乾燥前の吸水率, %	73	72	—	67	66	68
乾燥後の吸水率, %		72	69	63	62	58

次に緊張下で同様の処理を行って吸水率の変化を調べた。実験の条件と結果を一括すると第18表に示すとおりであり、若干の処理繊維については水と煮沸後の吸水率も測定した。

第18表 緊張加水分解処理（レーヨン，*印のみ木綿）

硫酸濃度，N	未	4	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	0.4
分解温度，℃	処	20	60	80	100	100	100	100
分解時間，min	理	10	30	10	10	2	3.5	5
吸水率，%		73	72	62	63	61	64	60
								54(59)
硫酸濃度，N	0.4	0.4	0.4**	1.0	1.0	未*	0.4*	1.0*
分解温度，℃	100	100	100	100	100	処	100	100
分解時間，min	10	20	2	1	2	理	5	2
吸水率，%	57	54(60)	56(65)	61	56(63)	43	37-41	39

(**印は表記の条件で再処理を行ったもの。)

第18表から次のことが認められる。緊張処理の場合には、0.4 N 硫酸により 100℃ で 5 min あるいは 1.0 N 硫酸より 100℃ で 2 min 程度の見かけの損傷の少ない低度の分解処理によって、レーヨンの吸水率は 55% 程度にまで低下する。分解処理をある程度以上に強く行っても、繊維の損傷が増すだけで吸水率はそれ以上はほとんど低下しない。また吸水率が 55% 程度に低下する条件で処理を行ったレーヨンでも、分解、水洗後未乾燥状態における吸水率は 65% 程度であり、吸水率の低下は分解とその後の乾燥の両工程を通じて起っている。処理レーヨンの吸水率は水煮沸により一般にかなり増大するが、適当条件における処理物の吸水率は原料レーヨンよりもなお明瞭に低い。なお木綿の吸水率は本処理によってもわずかに低下する程度である。

次にレーヨンを加水分解、水洗後若干異なる条件で乾燥を行った。結果の詳細は略すが、乾燥条件を 100℃；130℃；風乾後 100℃；と変更しても、乾燥処理繊維の吸水率はほぼ同一の 55—60% を示す。また CaCl₂ デシケーター中で室温乾燥物、および抱有水分をメタノールについてベンゼンにより置換後 100℃ 乾燥物の吸水率は約 65% であり、分解水洗後直接 100℃ 乾燥物よりは明瞭に高い。ただしこれらのレーヨンは水煮沸により吸水率がほとんど増大しない。このように処理条件が繊維の吸水率に及ぼす影響ならびに処理繊維の沸騰水安定性は、前述の水蒸気処理とよくにて

いる。

以上の実験では加水分解の触媒として硫酸を用いたが、次に塩酸を触媒として若干の実験を行った。結果の詳細は略すが、硫酸触媒の場合と比較して大差は認められなかった。ただし吸水率の低下度がやや小さく、その代りに処理繊維の熱水安定性がやや大きい傾向が認められた。

2. アルカリ処理後の加水分解処理

IV. において述べたように、レーヨンをアルカリ処理すると吸水率はやや増大するが、その後さらに加水分解処理を行うことにより吸水率を顕著に低下させることができるかどうかを調べた。結果の詳細は略すが、たとえば緊張下で 10% NaOH により室温で 5 min 処理、水洗、乾燥後、0.4N 硫酸により 100°C で 5 min 加水分解、水洗、乾燥を行うと、吸水率は約 60 % と原料レーヨンよりはかなり低くなる。しかしながら原料レーヨンを直接加水分解処理を行ったときほどには吸水率は低下しなかった。

3. 加水分解処理と乾燥熱処理の併用

加水分解処理と乾燥熱処理を併用して行くと、両処理単独の場合よりも吸水率がさらに顕著に低下することが期待されるので、これに関して若干実験を行った。レーヨンを加水分解後流動パラフィン浴処理あるいは流動パラフィン浴処理後加水分解を行って吸水率の変化を調べた結果を一括して示すと第19表のようである。

第19表 レーヨンの加水分解処理と乾燥熱処理の併用処理

緊張処理 (*印のみ無緊張処理) ; 加水分解処理 0.4NH₂SO₄ により 100°C で分解、水洗、100°C 乾燥 ; 乾燥熱処理 200°C (**印のみ 160°C) で処理、洗浄、風乾。

分解処理の順序	未	前	前	前	前*	前**	後	後**	後	後*
分解時間, min	処	2	5	5	5	5	3	3	5	5
熱処理時間, min	理	20	10	20	20	20	20	20	20	20
吸水率, %	73	48(46)	56	47(48)	60	48	52(58)	61	47(49)	62

第19表から明らかなように、適当条件で加水分解後乾燥熱処理を行うと、沸騰水に安定な吸水率 50% 以下のレーヨンが得られる。乾燥熱処理

後加水分解処理を行っても吸水率 50% 程度のレーヨンが得られるが、処理繊維の耐熱水性が少し劣っている。繊維の損傷と着色度は各単独処理の場合よりも一般にやや大きい。

4. 加水分解処理と飽和水蒸気処理の併用処理

次にはレーヨンに加水分解処理と飽和水蒸気処理を併用して行った。まずレーヨンを緊張下で加水分解、水洗、圧搾後、直接あるいは 100°C で乾燥してから、飽和水蒸気処理、100°C 乾燥を行った。これに関する実験結果は一括して第20表に示した。この表からわかるように、適当条件の処理によりレーヨンの吸水率は 損傷を伴うこと少なく 50% 以下に低下する。加水分解後未乾燥物を水蒸気処理したのでは吸水率の低下は少ない。また水蒸気処理後未乾燥物 (**印) の吸水率は水蒸気処理前よりもむしろ大きく、その後の乾燥により吸水率が顕著に低下している。処理繊維の吸水率は水煮沸によりかなり増大するが、なお 50—55% にとどまる。木綿の吸水率は本処理によっても大して低下しない。なお詳細は略すが、適当条件では無緊張処理によってもレーヨンの吸水率は 55—60% に低下する。

第20表 加水分解後の飽和水蒸気処理

緊張処理；レーヨン，*印のみ木綿；加水分解 0.4N 硫酸，100°C；水蒸気処理後 100°C で乾燥，**印のみ乾燥なし。

加水分解時間,min	未	1	1	3	3	3	3
分解後の乾燥	処	+	+	+	+	+	+
水蒸気処理温度, °C	理	130	160	100	130	145	145
水蒸気処理時間,min		20	20	20	20	10	20
吸水率, %	73	51	55(59)	54	46(53)	60	47(54)
加水分解時間,min	3	3	3*	5	5	5**	5
分解後の乾燥	—	+	+	+	+	+	—
水蒸気処理温度, °C	145	160	145	130	130	130	130
水蒸気処理時間,min	20	20	20	10	20	20	20
吸水率, %	60	48(52)	38	49(55)	47	59	61

次に前述とは逆の順序で、レーヨンをさきに飽和水蒸気処理した後、加水分解処理を行った。結果の詳細は略すが、適当条件下の処理によりレー

ヨンの吸水率は 50% 以下に低下した。ただしこれらの処理レーヨンも水と煮沸すると吸水率は 55% 程度まで増大する。

5. レーヨンの加水分解処理による強、伸度の変化

加水分解処理および加水分解後飽和水蒸気処理を行った若干のレーヨンの強伸度を第 9 表と同一条件で測定した。結果は第 21 表に示すとおりで、適当条件で処理を行うと乾、湿強力がともに顕著に向上している。伸度は一般にかなり低下している。

第 21 表 レーヨンの加水分解処理による強、伸度の変化

処理(1). 緊張加水分解 ($0.4\text{NH}_2\text{SO}_4$, 100°C , 3 min)→水洗→ 100°C 乾燥→風乾
処理(2). 処理物(1)→緊張飽和水蒸気処理 (130°C , 20 min)→ 100°C 乾燥→風乾

試 料	強 力			伸 度 %	
	乾 g	湿 g	湿/乾	乾	湿
未 処 理 物	4.41	1.80	0.41	17.1	19.4
処 理 物 (1)	5.92	2.80	0.49	12.4	13.2
処 理 物 (2)	4.34	—	—	15.2	—

6. レーヨンの加水分解処理およびその後の飽和水蒸気処理による結晶化度の変化

前述のように適当条件下で加水分解処理を行うとレーヨンの吸水率が顕著に低下し、これは主として結晶化に基づくものと考えられる。処理の各段階において結晶化が実際にどの程度起っているかを確める目的で、レーヨンの処理に伴う結晶化度の変化を既述の X 線カウンター法により測定した。その結果は第 22 表に示すとおりであり、結晶化度はこれらの処理によりかなり増加しており、吸水率の低下とはほぼ平行して結晶化度と配列度の上昇が起っている。

以上のように適当条件で II, III, V 処理を行うと、結晶化が起って吸水率が低下する。この際同程度結晶化が起った試料でも、吸水率は処理条件により異なる。また処理条件により、緊張の吸水率低下に及ぼす影響、処理繊維の熱水安定性などが相異している。これらの事実から、既存結晶部

第22表 レーヨンの加水分解処理およびその後の飽和水蒸気処理による結晶化度の変化

- (1) 原試料； (2) 加水分解 (緊張 0.4N 硫酸, 100°C, 5 min)→水洗；
 (3) (2) を 100°C 乾燥→風乾； (4) (3) を飽和水蒸気処理 (145°C, 20 min)；
 (5) (4) を 100°C 乾燥→風乾

試 料	1	2	3	4	5
吸 水 率, %	73	65	55	60	50
結晶化度(風乾)	0.42 ₁	0.44 ₈	0.45 ₈	0.45 ₀	0.46 ₁
配 列 度, %	77.2	81.5	81.7	80.2	81.0

(測定時の繊維含水率は2を除いて 10.5%。2は測定時の含水率と 10.5%の差だけの水の干渉を差し引く。処理による減量は約 0.1%で無視できる。)

分が成長しているか新たに小結晶部分が生成しているか、あるいは同時に既存結晶部分の非晶化が起っているかというような結晶化の様子は、処理条件により必ずしも同一ではないと思われる。この点に関してはさらに今後の研究が必要である。

VI. 酸, 塩類含浸後の熱処理

セルロース繊維の吸水性を低下させる操作の簡単な処理の1つとしては、前述以外にしゅう酸などの酸を含浸させて後、乾燥熱処理する方法が2, 3報告されており、またクラフト紙などを同様に処理すると耐水性が向上することが述べられている。⁴⁾¹²⁾ このような処理においては、一般に加水分解処理と熱処理とが同時に行われていることになり、当然結晶化が起ることが予想される。また酸などの触媒作用により、セルロース鎖の官能基間に脱水反応が起って主原子価架橋が形成される可能性が考えられ、さらにその他の化学変化が起ってこれが吸水性変化に寄与することも考えられる。含浸化合物の種類、処理条件の吸水率に及ぼす影響に関する詳細な報告はあまり発表されていないので、著者らはレーヨンならびに木綿に各種酸および塩を含浸させて後、乾燥熱処理あるいは飽和水蒸気処理を行って、吸水率の変化その他を調べた。

1. しゅう酸含浸後の乾燥熱処理

まず従来行なわれているように繊維にしゅう酸を含浸させて後乾燥熱処

理を行った。すなわち繊維を緊張または無緊張下で各種濃度のしゅう酸水溶液に室温で 30 min 浸漬、圧搾（レーヨン 1.8 倍、木綿 1.5 倍）し、そのままあるいは風乾してから細口開放ガラス管に入れ、これを油浴に浸漬して熱処理、水洗を行った。処理条件と処理繊維の吸水率との関係を一括すると第23表のようである。

第23表 しゅう酸含浸繊維の乾燥熱処理
レーヨン, **印のみ木綿

しゅう酸濃度, %	未	0.5*	0.5*	0.1*	0.5*	0.5	0.5	0.5	0.5
含浸後の風乾	処	+	+	—	+	—	—	+	+
処理時の緊張	理	—	+	+	—	—	+	—	+
熱処理温度, °C		70	70	100	100	100	100	100	100
熱処理時間, min		30	30	30	10	30	30	30	30
吸水率, %		73	66	73	60(62)	57(57)	62	53(53)	62 60(59)
しゅう酸濃度, %	0.1*	0.1	0.1*	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05*	0.05
含浸後の風乾	—	—	+	—	—	+	+	+	—
処理時の緊張	—	+	+	—	+	—	+	—	+
熱処理温度, °C	130	130	130	130	130	130	130	150	150
熱処理時間, min	20	20	20	20	20	20	20	10	30
吸水率, %	56	58	53(54)	54	48(49)	54	54	60	52
しゅう酸濃度, %	0.001	0.01	0.01	0.1	0.1	未**	0.5**	0.5**	0.05**
含浸後の風乾	+	—	+	+	+	処	—	—	+
処理時の緊張	—	+	—	—	—	理	+	+	—
熱処理温度, °C	200	200	200	200	200		100	130	150
熱処理時間, min	15	15	15	5	15		30	20	15
吸水率, %	60	53	55	57	40	43	41	41	39

(* 印の処理繊維は見かけの損傷が少ない。)

第23表からわかるように、レーヨンの吸水率は直接熱処理の場合よりも低温において明瞭に低下し、100—130°C でも吸水率 55~60% の損傷の少ないものが得られる。200°C 程度で熱処理を行う場合には、繊維の損傷少なく吸水率を直接熱処理の場合よりも明瞭に低下させることはむずかしい。しゅう酸溶液含浸後の風乾および処理時の緊張の影響は一般に小さい。処理レーヨンは水煮沸により吸水率はほとんど変化せず、この点単な

る乾燥熱処理物あるいは酸水溶液中で加水分解後 100°C 程度で乾燥を行ったものと異なる。木綿の吸水率は本処理によってもわずかに低下する程度である。

2. レーヨンのしゅう酸含浸後の乾燥熱処理による結晶化度の変化

著者の1人桜田らはスフ布にしゅう酸を含浸後乾燥熱処理を行うと、吸水率が顕著に低下し、結晶化度が明瞭に上昇することを認めている。⁴⁾ ただし処理による重量損失が測定されていないので、真に結晶化がどの程度起っているかは確言することはできない。それゆえレーヨンを前述と同様な処理を行って、結晶化度ならびに繊維減量を既述と同一方法により測定した。これらの値から減量は非晶部分の溶出に基づくと仮定して原試料に対する結晶部分の分率を算出した。これに関する処理条件と測定結果は第24表に示すとおりである。

第24表 レーヨンのしゅう酸含浸後の乾燥熱処理による結晶化度の変化

無緊張、しゅう酸溶液浸漬 (0.5%, 20°C, 30 min) → 2倍に圧搾 → 熱処理 (130°C, 20 min) → 水洗 → 100°C 乾燥 → 風乾

試料	吸水率 %	吸湿率 %	減量 %	結晶化度 (風乾)	原試料に対する 結晶部分の分率	配列度 %
未処理物	73	10.7	0.0	0.42 ₁	0.44 ₉	77.7
処理物	51	9.9	2.2	0.43 ₈	0.45 ₄	71.5

この表からわかるように、本処理によりレーヨンの結晶化度は明瞭に増大しており、原試料に対する結晶部分の分率もわずかながら増大している。本処理による吸水率低下の機構に関しては検討を続けているが、本実験および後述の実験結果より、結晶化とともに主価架橋の形成も寄与していると推定される。

3. 各種酸含浸後の乾燥熱処理

次にレーヨンにしゅう酸以外の数種の有機酸を含浸させて後乾燥熱処理を行った。結果の詳細は略すが、アジピン酸あるいは酒石酸を用いるとしゅう酸の場合とほぼ同様な結果が得られる。安息香酸は前述の酸よりも吸水率低下効果が小さいが、繊維を損傷する傾向も小さい。さらに無機の強酸

である硫酸を用いて同様の処理を行った。この結果は第25表に示すとおりであり、一般にはしゅう酸を用いた場合と同様である。ただし 0.01 N 硫酸を含浸後 200°C, 20 min 熱処理を行なうと、吸水率は約 30% と顕著に低下する。この処理レーヨンは真黒に着色しているが、見かけの損傷はよりおだやかな条件で処理を行なったものよりもむしろ小さい。また熱水に安定であり、さらに 20% 硫酸で 100°C で 30 min 処理しても外観は大して変化しない。この処理の際、何らかの化学変化がかなりの程度に起り、これが吸水率の低下に大きく寄与しているものと考えられる。この繊維は見かけの損傷はわずかであるが、実際に乾強力を測定すると約 1 g であり原料レーヨンの約 4 g よりも顕著に低い。また乾、湿伸度は 13.3, 25.5% であり原料レーヨンの相当値 15.6, 18.6% と大差がない。この事実より吸水低下の主原因が強固な主原子価架橋であるとは考えにくい。吸水率低下の主原因としては炭化水素のような疎水性構造の生成が考えられるが、この点については現在検討を続けている。なおこの繊維は通常の方法によっては、見かけの損傷と吸水率増加を伴うことなく漂白することが困難である。

第25表 硫酸含浸レーヨンの乾燥熱処理
無緊張処理、硫酸含浸後風乾を行う。

硫酸濃度, N	未	0.001	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.10
熱処理温度, °C	処	100	150	200	100	150	200	200	100	150
熱処理時間, min	理	30	20	10	30	20	5	20	30	30
吸水率, %	73	66	62	60	67	52	65	31 (33)	—	45
損傷度	○	○	○	△	○	×	○	△	×	△

(○, △, × は各損傷度が小, 中, 大であることを示す。以後の表においても同じ。)

4. 塩類含浸繊維の乾燥熱処理

次には前述と同様の方法によりレーヨンに各種タイプの塩類を含浸させて後乾燥熱処理を行った。これに関する実験結果は第26表のとおりであり、一般に強酸と弱塩基からできた塩は酸と同様に吸水率低下を助長してい

る。 Na_2SO_4 、 CH_3COONa は熱処理効果をむしろ妨げており、これは Na_2SO_4 などが物理的に結晶化を妨げることによると思われる。適当濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などを含浸後 200°C 程度で熱処理を行うと、吸水率 30% 程度と著しく着色はしているが見かけの損傷の比較的少ない繊維が得られる。この様子は硫酸含浸後熱処理の場合と同様である。

第26表 塩類含浸レーヨンの乾燥熱処理
無緊張処理 (*印のみ緊張処理; 熱処理時間 20min)

塩の種類	未	NH_4NO_3	NH_4Cl	〃	〃	〃*	〃	$(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$	〃
塩濃度, %	処	4	5	0.1	1	1	4	15	1
熱処理温度, $^{\circ}\text{C}$	理	200	150	200	200	200	200	100	150
吸水率, %	73	51	56	62	47	27(30)	46(45)	60(63)	58
損傷度	○	×	△	×	×	○	○	○	△
塩の種類	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	〃	〃	〃*	〃	〃	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	〃	〃
塩濃度, %	15	0.1	1	1	3	5	5	0.1	1
熱処理温度, $^{\circ}\text{C}$	150	200	200	200	200	200	150	200	200
吸水率, %	56(56)	58	39	45	31(36)	30	63	64	49
損傷度	△	×	×	×	○	△	△	△	×
塩の種類	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	MgCl_2	〃	〃	〃	ZnSO_4	〃	〃	Na_2SO_4
塩濃度, %	10	1	5	1	3	1	5	1	1
熱処理温度, $^{\circ}\text{C}$	200	150	150	200	200	150	150	200	150
吸水率, %	30(32)	61	61	50	—	55	56	50	67
損傷度	○	△	×	×	×	△	×	×	○
塩の種類	Na_2SO_4	〃	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	〃	〃	CH_3COONa	〃	〃	〃
塩濃度, %	1	5	10	1	5	5	1	5	5
熱処理温度, $^{\circ}\text{C}$	200	200	150	200	200	150	200	200	200
吸水率, %	63	67	62	59	49(47)	68	70	64	64
損傷度	○	○	○	△	△	○	○	○	○

このように樹脂加工の触媒に用いられているような無機塩類は、そのみを含浸させて乾燥熱処理を行っても一般にレーヨンの吸水率をかなり低下させる。また直接含浸水溶液の pH の影響を見る目的で、くえん酸-第二リン酸ソーダ緩衝液を含浸後熱処理を行なった。結果の詳細は略すが、緩衝液の pH が 7~5 のときは単なる熱処理と大差ないが、pH が 4~3 の

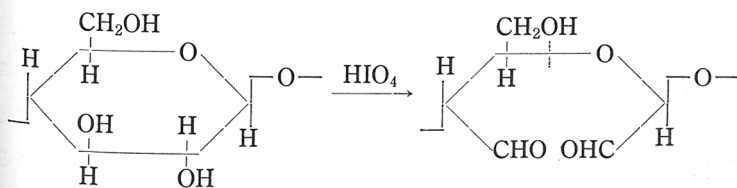
ときは 100°C , 30 分の熱処理により吸水率が 60% 程度にまで低下することを認めた。なお木綿の吸水率はレーヨンの吸水率が 30% 程度に低下するような条件で処理を行なうと 30% 程度に低下するが、原料繊維の吸水率の低い割にあまり低下しない。

5. 酸および塩類含浸繊維の飽和水蒸気処理

次にレーヨンに既述の各種酸または塩を含浸させ風乾してから、緊張下および無緊張下で $100\text{--}145^{\circ}\text{C}$ で飽和水蒸気処理を行った。結果の詳細は略すが、酸などを含浸させると吸水率の低下は一般に少し助長されるが繊維の損傷度が増し、繊維の損傷を伴うこと少なく単なる飽和水蒸気処理よりも吸水率を顕著に低下させることができる条件を見出すことができなかった。

VII. 過沃素酸処理

今まで述べてきた処理においては、セルロース繊維の吸水性の低下は多くの場合結晶化に基づくと考えられる。ある場合には結晶化以外の架橋その他の化学変化が吸水率低下に寄与していると考えられるが、架橋の化学構造は明らかでない。セルロース鎖の官能基間に直接主原子価架橋を形成させることにより繊維の吸水率を低下させる 1 方法としては過沃素酸処理が考えられる。セルロースを過沃素酸により酸化処理を行うと、第 1 図に示すようにグルコース環が開いて 2 個の CHO 基が生ずることはよく知られている事実である。¹³⁾ それゆえこのような酸化繊維を作って後これを適当に後処理すると分子間アセタール結合が形成されることが期待される。このような考えに基いて澱粉の不溶化あるいはポリビニルアルコール繊維の耐熱水性を向上させる試みが最近行われているが、セルロース繊維に関



第 1 図

する研究はほとんど発表されていないので、セルロース繊維の過沃素酸処理について実験を行った。

1. 過沃素酸水溶液処理

HIO_4 は酸化剤であると同時に酸である。それゆえその水溶液によって適当条件で処理を行なうと、セルロースの酸化による $-\text{CHO}$ 基の生成と分子間アセタール化が同時に起こることが期待される。このような考えに基づき、風乾繊維を HIO_4 水溶液中で所定条件で処理、水洗を行ない、未乾燥状態および 100°C で乾燥後の吸水率を測定した。また若干の処理繊維については水と煮沸後の吸水率も測定した。実験結果を一括して示すと第27表に示すとおりであり、 0.18 mole/l HIO_4 水溶液を繊維の40倍量用いた場合にグルコース単位当りの HIO_4 使用量は 1 mole となる。

第27表 レーヨンの HIO_4 水溶液処理
浴比40倍； HIO_4 濃度 0.18 mole/l ；無緊張処理，*印のみ緊張処理

HIO_4 処理温度， $^\circ\text{C}$	未処理	25	25	50	50*	50	75
HIO_4 処理時間，min		10	30	10	10	30	10
乾燥前の吸水率，%		—	75	78	—	—	—
乾燥後の吸水率，%	73	63	60	59	64	61	63
水煮沸後の吸水率，%		—	60	59	—	—	—

この表から明らかなように、繊維をあまり損傷させない条件（たとえば 50°C ，10 min）で処理を行うことにより、乾燥後の吸水率を60%程度に低下させることができる。処理時の緊張の影響は明瞭には認められず、また処理繊維は熱水に安定である。このような挙動はV.で述べた単なる加水分解処理の場合と異なり、本処理による吸水率の低下は予想したように主として分子間アセタールの形成によるものと考えられる。しかしながら酸化処理後未乾燥繊維の吸水率は原料繊維よりもむしろやや大きい。このことより HIO_4 溶液浸漬時には $-\text{CHO}$ 基が生じても分子間アセタール化は起りにくく、架橋反応はその後の熱乾燥中に主として起きるものと思われる。

2. 過沃素酸水溶液処理後の硫酸処理

前述のように HIO_4 溶液浸漬中には分子間アセタール化が起りにくいと考えられるが、この理由の1つとして酸濃度および温度があまり高くないために分子間アセタール化に限らずアセタール化自体が進みにくいことが考えられる。それゆえ HIO_4 溶液処理、水洗後、アセタール化を促進する目的で硫酸水溶液により高温で処理、水洗、 100°C 乾燥を行った。実験結果の一部を示すと第28表のとおりであり、硫酸後処理を行うと繊維の損傷度はかなり増すが吸水率は後処理を行わない場合よりもわずかに低下する程度である。また硫酸処理後未乾燥繊維の吸水率は原料レーヨンと同程度に大きい。これらの事実から水溶液に浸漬された状態では、繊維の膨潤度が大き過ぎるために分子間アセタール化が起りにくいものと思われる。

第28表 レーヨンの過沃素酸溶液処理後の硫酸処理

無緊張処理, *印のみ緊張処理; HIO_4 濃度 0.18 mole/l ; 硫酸後処理 0.4 N , 100°C , 5 min

HIO_4 処理温度, $^\circ\text{C}$	未処理	25	25	25	50	50*	50
HIO_4 処理時間, min		20	60	120	10	10	30
乾燥前の吸水率, %	73	74	71	—	76	—	84
乾燥後の吸水率, %		63	59	57(60)	55(54)	61	54(55)

3. 過沃素酸溶液処理、水洗後の飽和水蒸気処理

前述の結果などから、分子間アセタール化は膨潤度があまり大きくなく、セルロース鎖の運動性が適度に大きく、適当な pH で起りやすいものと予想される。はじめの2要求を満す処理の1つとしては水蒸気処理が考えられ、またアセタール化は高温では中性付近でもある程度進むことが予想される。このような考えに基づき、繊維を HIO_4 水溶液で処理、風乾後、III. に述べた方法にしたがって飽和水蒸気処理、 100°C 乾燥を行って吸水率の変化を調べた。これに関する結果は一括して第29表に示した。

第29表から次のことが認められる。この方法によると予想どおりレーヨンの吸水率を45~50%に、木綿のそれを35%程度に比較的容易に低下させることができる。かつ本処理繊維は一般に水と煮沸しても吸水率はほとんど増大しない。 HIO_4 溶液処理の際、吸水率は処理時間の増加に伴って

第29表 過沃素酸溶液処理, 水洗後の飽和水蒸気処理

レーヨン, a 印のみ木綿; 無緊張処理, b 印のみ緊張処理; 水蒸気処理時間
20 min, c 印のみ 40 min

HIO ₄ 濃度, mole/l	未	0.006	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018 ^b	0.018	0.18	0.18 ^b
HIO ₄ 処理温度, °C	処	10	10	25	25	25	25	25	25	25
HIO ₄ 処理時間, min	理	1200	1200	30	30	120	120	1200	10	10
水蒸気処理温度, °C		140	140	130	160	145	145	145	130	130
吸 水 率, %		73	60	48	55	56	59	56	53	55
									50(53)	
HIO ₄ 濃度, mole/l	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18 ^b	0.18 ^c	0.18	0.006	0.018	
HIO ₄ 処理温度, °C	25	25	25	25	25	25	25	50	50	
HIO ₄ 処理時間, min	10	30	30	30	30	30	90	30	10	
水蒸気処理温度, °C	160	100	130	145	145	145	145	130	130	
吸 水 率, %	48	63	46(44)	47	51	49	49	55(58)	55	
HIO ₄ 濃度, mole/l	0.018	0.18	0.18	0.18	未 ^a	0.018 ^a	0.18 ^a	0.018 ^a	0.18 ^a	
HIO ₄ 処理温度, °C	50	50	50	50	処	25	25	50	50	
HIO ₄ 処理時間, min	30	5	10	30	理	30	30	30	10	
水蒸気処理温度, °C	145	130	130	130		140	140	140	140	
吸 水 率, %	56	44(44)	46	47(49)	43	34(36)	34	36(35)	36	

はじめて急激に低下して次第にほぼ一定値に近づく。処理温度を高めると吸水率の低下速度は上昇するが、比較的長時間処理後のほぼ一定値に達したときの吸水率は温度により大差がない。HIO₄ 濃度の増加に伴って吸水率ははじめ顕著に低下するが、ある程度以上に濃度を高めてもそれ以上あまり低下しない。水蒸気処理温度は 140°C 程度が適当である。100°C では吸水率の低下が少なく、160°C では 140°C の場合に比べて吸水率の低下は同程度であるが繊維の損傷が大きい。処理時の緊張の影響は小さく、緊張下の方が吸水率の低下がむしろ少ない。0.018 mole/l 程度の HIO₄ 溶液で室温附近で処理あるいは 50°C で短時間処理を行なったものは見かけの着色と損傷はほとんどない。HIO₄ 溶液処理, 水洗直後のものは一般に損傷は少なく、その後の水蒸気処理により損傷が大きくなる傾向が認められる。既述のように原料繊維はここに用いたのと同様な条件で水蒸気処理を行ってもほとんど損傷を受けないことから、酸化処理を行ったためにセルロース鎖が切断されやすくなったものと思われる。酸化の進行に伴っ

て、架橋に寄与し得るアルデヒド基は増加するが、生成アルデヒドの一部は副反応に消費されること、架橋に寄与する水酸基が減少すること、結晶化が起りにくくなりまた結晶部分が酸化をうけること、主鎖切断が起りやすくなることなどの理由によって、酸化をある程度以上進めても吸水率はあまり変化しないものと思われる。

前述の考えによると、分子間アセタール化、したがって吸水率の低下は主として水蒸気処理時に起り、その後の熱乾燥中にはほとんど起らないことになる。このことを確める目的で若干の実験を行い、詳細は略すが予想どおりの結果を得た。また前述のようにレーヨンを HIO_4 溶液処理、水洗後、直接高温の水蒸気処理を行うと主鎖切断の傾向が大きいと考えられるが、水洗後まず 100°C 程度で乾燥を行って生成アルデヒド基の一部をアセタールに変えて後水蒸気処理を行うと、直接水蒸気処理を行ったときに比べて主鎖の切断、したがって損傷を伴うこと少なく吸水率を同程度低下させ得ることが期待される。詳細は略すが、これに関して実験の結果はほぼ予想どおりの結果を得た。

以上の実験では HIO_4 溶液処理を日光の下で行った。酸化反応が光より影響されることが考えられるので、つぎには暗所で HIO_4 溶液処理を行った。結果の詳細は略すが、既述の結果と明瞭な差異は認められなかった。さらに酸化剤溶液の pH の影響を見る目的で、 HIO_4 の代りに NaIO_4 を用いて同様の処理を行った。これに関する実験結果は第30表に示すとおりである。適当条件ではレーヨンの吸水率は 50% 以下に低下するが、 HIO_4 を用いた場合に比べて吸水率低下ならびに損傷度到大差は認められなかった。

第30表 NaIO_4 溶液処理、水洗後の飽和水蒸気処理
レーヨン；無緊張処理；水蒸気処理 140°C , 20 min

HIO_4 濃 度, %	未	0.018	0.045	0.018	0.045
HIO_4 処理温度, $^\circ\text{C}$	処	25	25	50	50
HIO_4 処理時間, min	理	30	30	15	15
吸 水 率, %	73	67	56	65	48

4. 過沃素酸溶液処理, 水洗後の乾燥熱処理

3. においては繊維を HIO_4 溶液処理, 水洗, 風乾後飽和水蒸気処理を行った。この飽和水蒸気処理の代りに高温で乾燥熱処理を行っても, 分子間アセタール化が促進されて吸水率が顕著に低下することが期待されるので, これに関して実験を行った。結果の詳細は略すが, $0.18 \text{ mole/l HIO}_4$ 溶液により 25°C で $10\text{--}40 \text{ min}$ 処理後 200°C で 20 min 乾燥熱処理を行うと, 熱水に安定な吸水率 50% 以下のレーヨンが得られる。

5. 過沃素酸含浸繊維の熱処理

3. および 4. において繊維を HIO_4 溶液処理後水洗してから熱処理を行った。この際吸水率を短時間内に 50% 以下に低下させるためには比較的多量の HIO_4 が必要である。 HIO_4 を含浸させた状態で熱処理を行うと, 熱処理中にも酸化が進みまた酸化剤がアセタール化を促進し, さらに酸化により生じたアルデヒド基がアセタール化前に副反応により消費される傾向が小さくなるなどの理由によって, より少量の HIO_4 を用いて吸水率を顕著に低下させることができるのではないかと予想される。このような考えに基づいて以下の実験を行った。

まずレーヨンを緊張または無緊張下で HIO_4 溶液に 25°C で 30 min 浸漬, 1.8 倍に圧搾, 風乾後, 飽和水蒸気処理, 水洗, 100°C 乾燥を行った。これに関する実験結果は第31表に示すとおりであり, 予想どおりに 0.0035 mol/l の溶液で処理を行っても (浴比40倍, グルコース残基あたりの HIO_4 の使用モル数 $1/50$) 吸水率は 50% 程度に低下する。これと同程度の濃度の硫酸を含浸させて水蒸気処理を行ったのでは, このよう顕著な吸水率の低下は認められない。この場合にも無緊張処理の方が緊張処理よりも吸水率低下度が大きい傾向が認められる。しかしながら処理繊維はいずれも著るしく損傷を受けている。それゆえ HIO_4 の代りに NaIO_4 を用いて同様の処理を行った。この結果も第31表に示したが, この場合には吸水率は顕著には低下しにくい。

さらに NaIO_4 を前述の方法により含浸後, 無緊張下で 200°C , 20 min

第31表 過沃素酸含浸レーヨンの飽和水蒸気処理
水蒸気処理条件 130°C, 20 min

含 浸 化 合 物	未処理 HIO ₄ // // // H ₂ SO ₄ NaIO ₄ //							
同 上 濃 度, mole/l	0.09	0.018	0.0035	0.001	0.005	0.02	0.005	
無緊張処理物の吸水率, %	73	41	45	48	61	57	60(62)	72
緊張処理物の吸水率, %	47	45	54	—	—	—	—	—

乾燥熱処理を行った。NaIO₄ 濃度 0.005, 0.02 mole/l の場合の処理レーヨンの吸水率は各 60, 54% であり, 単なる熱処理の場合と明瞭な差異は認められなかった。

6. レーヨンの過沃素酸処理による強, 伸度の変化

3. に述べた方法により若干の条件で過沃素酸処理を行ったレーヨンの強伸度を第9表と同一条件で測定した。この結果は第32表に示すとおりであり, 処理により乾強力はほとんど変化していないが湿強力は明瞭に増加し, 伸度は乾, 湿ともかなり低下している。

第32表 レーヨンの過沃素酸処理による強, 伸度の変化

HIO₄ 溶液処理 (無緊張, 0.018 mole/l, 25°C, 30 min) → 水洗 → 風乾 → 飽和水蒸気処理 (20 min, (1) 130°C, (2) 145°C) → 100°C 乾燥 → 風乾

試 料	強 力			伸 度 %	
	乾, g	湿, g	湿/乾	乾	湿
未 処 理 物	4.41	1.80	0.41	17.1	19.4
処 理 物 (1)	4.19	2.08	0.50	12.2	12.9
処 理 物 (2)	4.39	2.20	0.51	10.0	11.1

7. 繊維含有アルデヒド基の定量

3. において述べたように, 繊維を HIO₄ 溶液で処理するとアルデヒド基が生じ, これがその後の飽和水蒸気処理に分子間アセタールを形成するものと考えられる。次にはこの処理の諸工程を通じて繊維含有 CHO 基量を実際にどのように変化しているかを明らかにするために, この量を塩酸ヒドロキシルアミン法によって定量した。これに関する実験の条件と結果は第33表に示した。

第33表 HIO₄ 処理時の繊維含有アルデヒド基量の変化

レーヨン；HIO₄ 溶液処理条件 0.18 mol/l, 25°C, 30 min；飽和水蒸気処理条件 140°C, 20 min

処 理 段 階	未処 理	HIO ₄ 溶液処 理, 水洗後	左を 風乾後	左を水蒸 気処理後	左を100°C で乾燥後
CHO 含有量, 10 ⁻⁴ mole/ g 繊維	0.20	1.55	1.72	1.44	1.30
CHO 含有量, 全 OH 基 に対するモル%	0.11	0.84	0.93	0.77	0.70

第33表からわかるように、CHO 含有量は HIO₄ 溶液処理により 1 モル % 程度増加している。吸水率は水蒸気処理の段階において約 75% から約 45% まで顕著に低下するが、この過程中的 CHO 含有量の低下はたかだか 0.2 モル%, すなわちグルコース残基 150—200 個当り 1 個に過ぎない。この程度の分子間アセタールの生成のみによっては吸水率の顕著な低下を理解しにくいように思われる。この処理の際結晶化も吸水率低下にある程度寄与していると考えられるが、これ以外に HIO₄ 溶液処理時に生成した CHO 基の一部が分子内アセタールを形成し(グルコース環が開いているために、この可能性が考えられる。), これが水蒸気処理により分子間アセタールに転化して吸水率低下を来していることも考えられる。この点に関しては検討中であるが、HIO₄ 消費量より副反応は起らないと仮定して算出した乾燥前の処理繊維の CHO 含有量は、実測した遊離 CHO 含有量よりも一般にかなり大きく、前述の可能性が考えられる。

VIII. 過沃素酸以外の酸化剤による処理

VII. において適当条件で HIO₄ 処理を行うことにより、損傷を伴うことなくレーヨンの吸水率を 50% 以下に木綿のそれを 35% 程度に低下させることができることを認めた。セルロースの酸化機構は HIO₄, N₂O₄ などを用いた場合を除き一般に複雑であり、いまだ明らかではない。しかしながら HIO₄ 以外の適当な酸化剤で処理を行っても CHO 基が生成することが期待され、またこの際ケトン基あるいはカルボキシル基が生じてもこれらが主価架橋の形式に関与する可能性も考えられる。このような考えに基づ

いて一般的な数種の酸化剤を用いて HIO_4 の場合と同様な方法により処理を行った。

1. 重クロム酸カリ処理

セルロースを重クロム酸カリで処理するとアルデヒド基が比較的多量に生成することが認められているので、¹³⁾ まずこの酸化剤を用いて VII. 3 に述べた方法により処理を行った。すなわち繊維を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ と硫酸を含む水溶液で処理、水洗、風乾、飽和水蒸気処理、 100°C 乾燥を行った。実験結果を一括すると第34表のとおりである。

第34表 重クロム酸カリ溶液処理、水洗後の飽和水蒸気処理

レーヨン、a 印のみ木綿；無緊張処理、b 印のみ緊張処理；浴比40倍；水蒸気処理 145°C 、20 min；c 印は処理繊維の見かけの着色と損傷が少ないことを示す。

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 濃度, mole/l	未	0.008 ^c	0.02 ^c	0.02	0.02 ^b	0.02	0.2 ^c	0.2	0.2	0.2	0.2	0.008 ^c
H_2SO_4 濃度, mole/l	処	0.05	0.08	0.08	0.08	0.02	0.8	0.8	0.8	0.08	0.08	0.05
酸化剤処理温度, $^\circ\text{C}$	理	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	25
酸化剤処理時間, min		120	30	120	120	120	10	120	120	120	120	120
吸水率, %		73	55	55	51(53)	61	67	51	51(51)	46(48)	62	51

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 濃度, mole/l	0.02	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2 ^b	0.2	0.008 ^c	0.02	0.02 ^a	0.2 ^a
H_2SO_4 濃度, mole/l	0.08	0.08	0.08	0.02	0.8	0.8	0.8	0.05	0.08	0.08	0.08
酸化剤処理温度, $^\circ\text{C}$	25	25	25	25	25	25	25	50	50	5	25
酸化剤処理時間, min	30	120	1200	180	30	30	120	30	30	120	60
吸水率, %	64	47(48)	48(45)	62	48	61	56	53(55)	45	39	34

第34表より次のことがわかる。適当条件で $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 処理を行うと、吸水率は HIO_4 処理の場合と同程度にまで低下する。かつ処理繊維は熱水に安定であり、これらの事実から $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 処理によっても主価架橋が形成されるものと考えられる。酸化剤処理時の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 濃度、温度、時間、緊張の吸水率に及ぼす影響は HIO_4 処理の場合とほぼ同じである。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 濃度が高くても H_2SO_4 濃度をある程度高めないと吸水率低下効果が小さい。詳細は略すが、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液処理、水洗直後の吸水率は原料繊維よりも一般にやや大きく、吸水率は水蒸気処理により顕著に低下しその後の乾燥によってはほとんど低下しない。これらの挙動も HIO_4 処理と同じ

である。また $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の分解触媒として H_2SO_4 の代りにしゅう酸を用いて実験を行った。結果の詳細は略すが、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ 約 0.01 mol/l としゅう酸約 0.1 mole/l を含む水溶液により $5-25^\circ\text{C}$ で 2 hr 程度処理、水洗後 145°C で 20 min 飽和水蒸気処理を行うと、レーヨンの吸水率は損傷を伴うこと少なく 50% 近くまで低下する。処理条件の吸水率、損傷度に及ぼす影響は H_2SO_4 触媒の場合と同様であり、明瞭な特徴は認められなかった。

次には前述と同一の方法によりレーヨンを酸化剤処理、水洗、 60°C 乾燥後、飽和水蒸気処理の代りに乾燥熱処理を行った。結果の詳細は略すが、第35表に示したような条件で酸化剤処理後 200°C で 20 min 程度乾燥熱処理を行うと、熱水に安定な吸水率 50% 以下の繊維が得られる。これと同様な条件で酸化剤処理後 100°C で 60 min 乾燥を行ったのでは、吸水率は 65% 程度にしか低下しない。これらの様子も HIO_4 処理と同様である。

2. 過酸化水素処理

過酸化水素は、すぐれた漂白作用を有する酸化剤である。それゆえ繊維を H_2O_2 により適当条件で処理を行うと、吸水率の低下と漂白の両効果が同時に期待されるのでこの処理に関して実験を行った。

まず H_2O_2 と分解触媒である NaOH を含む水溶液により処理、水洗、風乾後、 145°C で 20 min 、飽和水蒸気処理を行った。結果の詳細は略すが、 H_2O_2 濃度約 0.1 mole/l 、 NaOH 濃度 $0.002-0.1 \text{ mole/l}$ 、温度 $25-80^\circ\text{C}$ 、時間 $1-40 \text{ hr}$ と条件を広範囲に変更して処理を行なったが、レーヨンの吸水率はたかだか 65% 程度にしか低下しなかった。酸化反応の様子は一般に反応液の pH によって大きく影響される。酸は一般に H_2O_2 の分解を抑制するが、酒石酸は分解を促進することが認められているので、 NaOH の代りに酒石酸を触媒に用いて同様の処理を行った。結果の詳細は略すが、レーヨンをたとえば無緊張下で H_2O_2 0.1 mole/l と酒石酸 0.1 mole/l を含む水溶液中で 70°C で 1 hr 処理、水洗、風乾後 145°C で 20

min 飽和水蒸気処理を行うと、熱水に安定な吸水率 55% 程度の繊維が得られる。吸水率 50% 程度以下のレーヨンは、実験範囲では得ることができなかった。 H_2O_2 溶液処理直後のものは原料レーヨンよりも白いが、水蒸気処理によりやや着色し、最終処理繊維の着色度は原料繊維と同程度あるいはそれ以上である。

次に酸化剤溶液処理、水洗、60°C 乾燥後、飽和水蒸気処理の代りに乾燥処理を行った。詳細は略すが NaOH を触媒に用いたのでは、原料レーヨンを直接相当条件で乾燥熱処理を行った場合よりも吸水率の低下はむしろ少ない。しかしながら酒石酸触媒を用いて処理後 200°C で乾燥熱処理を行うと、第35表に示すように損傷の少ない熱水に安定な吸水率 50% あるいはそれ以下のレーヨンが得られる。処理繊維の着色度は原料繊維よりも少し大きい。なお H_2O_2 処理の場合においても、一般に無緊張処理の方が緊張処理よりも吸水率の低下度が大きい傾向が認められる。

第35表 レーヨンの過酸化水素-酒石酸溶液処理、水洗後の乾燥熱処理
無緊張処理、*印のみ緊張処理； H_2O_2 濃度 = 酒石酸濃度；**印は処理繊維の損傷が小さい。

H ₂ O ₂ 濃度, mole/l	未	0.1	1**	1	0.1	0.1	0.1**	0.1*	1.0	
H ₂ O ₂ 処理温度, °C	処	20	20	20	70	70	70	70	70	
H ₂ O ₂ 処理時間, hr	理	20	2	20	1	1	1	1	1	
熱 処 理 温 度, °C		200	200	200	150	200	200	200	200	
熱 処 理 時 間, min		20	20	20	30	10	20	20	20	
吸 水 率, %		73	56	50(53)	45(47)	57	58(55)	47(51)	63	50(49)

3. その他の酸化剤処理

HIO_4 と分子構造のにている HClO_4 または NaClO_4 の水溶液により、その濃度、温度、時間を種々変更して処理、水洗、風乾後、145°C で 20 min 飽和水蒸気処理または 200°C で 20 min 乾燥熱処理を行った。詳細は略すが、レーヨンを無緊張下で後飽和水蒸気処理を行ったときは、吸水率は約 65% と単なる飽和水蒸気処理と同程度しか低下しなかった。また後乾燥熱処理を行っても、吸水率は 55% 程度以下には低下しなかった。

次に酸化還元電位などの電気化学的性質が HIO_4 ににている $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ により H_2SO_4 を触媒を用いて処理を行った。詳細は略すが結果は HClO_4 処理とほぼ同様であり、顕著な吸水率の低下は認められなかった。

次には漂白作用の大きい NaClO_2 により硫酸を触媒として処理を行った。結果の詳細は略すが、 NaClO_2 0.01—0.1 mole/l と H_2SO_4 0.01—0.1 mole/l を含む水溶液により 20°C で 20 hr あるいは 50°C で 1 hr 処理、水洗、風乾後、 140°C で 20 min 飽和水蒸気処理または 200°C で 20 min 乾燥熱処理を行うと、熱水に安定な吸水率 45—50% のレーヨンが得られる。しかしながらこのような繊維はいずれもかなり損傷、着色しており、この傾向は後飽和水蒸気処理物においてとくに大きい。実験範囲では損傷を伴うこと少なくレーヨンの吸水率を 50% 程度以下に低下させ得る条件を見出すことはできなかった。

さらに酸化作用の大きい KMnO_4 により H_2SO_4 を触媒に用いて処理を行った。結果の詳細は略すが本処理によっては一般に吸水率が低下しにくい。処理条件によっては吸水率 60% 程度のレーヨンが得られるが、このような繊維は著るしく損傷をうけている。また場合によっては単なる熱処理の場合よりも吸水率低下度が明瞭に小さい。 KMnO_4 のような強力な酸化剤を用いると酸化により主として COOH 基が生じ、これは熱処理条件では主原子価架橋形成に関与せず、かえって結晶化を妨げることが考えられる。

4. 各種酸化剤含浸繊維の熱処理

VI.において各種酸あるいは塩類含浸繊維の熱処理、VII.5においては HIO_4 または NaIO_4 含浸繊維の熱処理について述べた。ここでは $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 NaClO_2 、 KMnO_4 を用いて同様の実験を行った。すなわちレーヨンを無緊張下でこれらの酸化剤の水溶液に室温で 30 min 浸漬、1.8 倍に圧搾、風乾後、乾燥熱処理を行った。結果の詳細は略して要点のみを示すと次のとおりである。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01 mole/l 程度を含浸後 200°C で 20 min 熱処理を行うと、損傷の少ない熱水に安定な吸水率 50% 程度の繊

維が得られる。ただし着色度がやや大きい。 0.002 mole/l 程度の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を含浸後同様に熱処理を行うと、熱水に安定な吸水率約 45% のレーヨンが得られる。ただし繊維の損傷度はやや大きく、3. の結果を考えあわせると、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ は酸化剤としてではなく、VI. において述べたように酸性化合物として吸水率低下を助長しているように思われる。 NaClO_2 $0.01\text{--}0.1 \text{ mole/l}$ を含浸後同様に熱処理を行っても、吸水率は単なる熱処理と同程度にしか低下しない。また KMnO_4 $0.01\text{--}0.1 \text{ mole/l}$ を含浸後同様な熱処理を行うと、単なる熱処理の場合よりも吸水率低下が少ない。さらにレーヨンに前述の酸化剤を含浸後 140°C で 20 min 飽和水蒸気処理を行った。結果の詳細は略すが、単なる水蒸気よりも吸水率が顕著に低下するような条件はほとんど認めることができなかった。

以上の各種酸化剤による処理の際、どのような官能基がどの程度生じたかは測定を行わなかった。しかしながら酸化反応に関する従来の結果を参照して考えると、セルロース鎖の架橋に対してアルデヒド基は有効であるが、カルボキシル基はあまり有効でないように思われる。セルロースのエステル化が少量の水の共存により著しく妨害されることが酢化反応などにおいて認められており、この事実も前述の考えを支持している。

IX. アセタール化

IIIX. までにおいて、セルロース繊維を結晶化あるいはセルロース鎖の官能基間に直接主価架橋が形成され则认为される条件で処理を行って、吸水率を低下させようと試みた。次には架橋剤としてアルデヒドを作用させて、セルロース鎖間にアセタール架橋を形成させることによって吸水率を低下させることに関して実験を行った。

セルロース繊維にホルムアルデヒドと酸性触媒を含浸させて後乾燥熱処理（ベーキング法処理）を行って吸水率の低下、弾性度の向上などの効果を得ることに關しては、古くから現在にいたるまでかなりの研究が行われている。¹⁴⁾ Pacsu らはこの処理の際ほとんど分子間アセタール化 $\text{Cellulose--O--CH}_2\text{--O--Cellulose}$ のみが起こると述べている。他方、谷口¹⁵⁾ らはホ

ムアルデヒドと硫酸を比較的高濃度に含む水溶液を約 200% 含浸させた繊維を封管中で長時間加熱を行ない、半アセタール $\text{Cellulose-O-CH}_2\text{-OH}$ にはほぼ近い組成を得ている。また近年ホルムアルデヒド以外にアセトアルデヒド、グリオキザールその他の多価アルデヒドによるベーキング法処理などについても若干の報告が発表されている。¹⁶⁾ 既報の結果から、アセタール化速度ならびにアルデヒドの結合の様子したがって吸水率は、反応時の繊維の膨潤度により大きく影響されるように思われる。またモノアルデヒドと多価アルデヒドを用いたときとで、処理繊維の吸水率その他の性質に顕著な差異が現われるかどうかとも明確にされていない。このような点を明らかにする目的で実験を行った。

1. ホルムアルデヒド水溶液による処理

まず繊維を膨潤度の大きい状態でホルマル化を行う目的で、ホルムアルデヒドのみあるいはこれと少量の硫酸を含む水溶液中で処理、冷水および熱水による洗浄、 100°C 乾燥を行った。処理繊維は硫酸分解法による常法により結合アルデヒド量を定量し、この値からアルデヒドはすべて半アセタールの形で結合していると仮定してアセタール化度モル% (原料繊維の水酸基 100 個の中反応をうけたものの数) を算出した。正常なアセタールと仮定すると、アセタール化度は前述の値の約 2 倍となる。反応条件と処理繊維のアセタール化度、吸水率、見かけの損傷度との関係は第36表に示すとおりである。

第36表より次のことが認められる。水溶液中で反応を行なうと、適当条件では損傷を伴うことは少なく比較的速かにアセタール化度 5 mole % 程度のレーヨンが得られる。アセタール化速度はレーヨンの方が木綿よりもかなり大きい。反応速度は当然予想されるように HCHO 濃度、 H_2SO_4 濃度、温度の上昇に伴って増大している。 140°C では無触媒でも反応はかなり進むが、使用した HCHO は弱酸性であり繊維の着色は少ないが損傷は大きい。しかしながら処理繊維の吸水率は一般は未処理繊維よりもやや大きく、本処理条件では分子間アセタール化はほとんど起っていないも維

第36表 ホルムアルデヒド水溶液による処理
レーヨン, *印のみ木綿; 無緊張処理, **印のみ緊張処理

HCHO 濃度, %	未	0	10	36	36	36**	36	36
H ₂ SO ₄ 濃度, N	処	0.05	0.04	0	0.04	0.04	0.04	0.10
処 理 温 度, °C	理	100	100	100	100	100	100	100
処 理 時 間, min		30	30	30	30	30	120	30
結 合 HCHO 量, %		0.0	0.0	0.5	÷1	2.3	2.3	2.8
アセタール化度, mole %		0.0	0.0	0.8	÷2	4.2	4.2	5.1
吸 水 率, %		73	73	76	76	83	87	85
損 傷 度		○	○	○	○	○	○	△
HCHO 濃度, %		36	10	36	未*	36*	10*	36*
H ₂ SO ₄ 濃度, N		0.40	0	0	処	0.04	0	0
処 理 温 度, °C		100	140	140	理	100	140	140
処 理 時 間, min		30	20	20		30	20	20
結 合 HCHO 量, %		3.3	1.0	2.7	0.0	0.9	0.9	1.3
アセタール化度, mole %		6.2	1.8	4.9	0.0	1.5	1.5	2.1
吸 水 率, %		—	—	—	43	40	—	—
損 傷 度		×	×	×	○	○	×	×

ルのと思われる。

次には HCHO が半アセタール (a) あるいは分子内アセタール (b) のいずれの形で結合しているかが問題となる。従来一般に(b)は存在しないと考
えられているが、この点は明確にされていない。もし(b)が存在し得ないの
であれば、長鎖のジアルデヒドを用いて長い架橋を形成させることは期待
できないことになる。1 モルの HCHO の付加に伴う繊維の重量増加は
(a)では 30 g, (b)では 12 g とかなり異なる。それゆえレーヨンを溶液法によ
りホルマル化を行って重量増加と結合 HCHO 量を測定して、これより
HCHO の結合様式を推定しようと試みた。実験結果は第37表に示すよう
であり、この際繊維の損傷に伴う損失量は測定しなかったがこの量はわず
かであると考えられる。この表から明らかなように、重量増加の実測値は
半アセタールと仮定したときの計算値とほぼ一致しており、分子内アセタ
ールはほとんど存在していないと考えられる。

第37表 溶液法ホルマール化物における分子内アセタールの存在の検討

レーヨン, 無緊張処理, HCHO 36%, 100°C, 30 min

H ₂ SO ₄ 濃度, N	0.04	0.04	0.4	0.4
結合 HCHO 量, %	2.0	2.4	2.5	3.3
計算重量増加, % (アセタール)	0.8	1.0	1.0	1.3
計算重量増加, % (半アセタール)	2.0	2.4	2.5	3.3
実測重量増加, %	1.6	3.1	3.2	3.6

2. ホルムアルデヒドによるベーキング法処理

次には1.と比較のため, ベーキング法によりホルマール化を行った。すなわち繊維を HCHO のみあるいはこれと (COOH)₂ を含む水溶液に室温で 30 min 浸漬, 圧搾 (レーヨン約 1.8 倍, 木綿 約 1.5 倍) 後, ただちにあるいは予備乾燥 (室温で約 2 hr) してから, 油浴に浸漬した細口開放ガラス管中で熱処理, 水洗, 100°C 乾燥を行った。これに関する結果は第38表に示すとおりであり, この表におけるアセタール化度は両アセタール

第38表 ホルムアルデヒドによるベーキング法処理

レーヨン, a 印のみ木綿; 無緊張処理, b 印のみ緊張処理; 熱処理条件 200°C, 20 min, c 印のみ 150°C, 20 min

HCHO 濃度, %	未	0	0	5	20	5	5	5 ^c	10
(COOH) ₂ 濃度, N	処	0	0.1	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1
予備乾燥の有無	理	+	+	+	+	-	+	-	-
アセタール化度, mole %	0.0	0.0	0.0	0.7	1.2	1.3	1.3	-	2.4
吸水率, %	73	60	55	62	49(49)	45(44)	45	64	42(43)
損傷度	○	○	×	○	○	○	△	△	△
HCHO 濃度, %	10	10 ^b	20	20	20 ^b	20 ^c	未 ^a	10 ^a	20 ^a
(COOH) ₂ 濃度, N	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	処	0.1	0.1
予備乾燥の有無	+	-	-	+	-	-	理	-	-
アセタール化度, mole %	-	2.0	-	2.2	3.2	-	0.0	1.4	2.3
吸水率, %	47	44	40(40)	37(40)	36	42	43	31(30)	37
損傷度	○	○	○	○	○	○	○	○	○

と仮定して求めた値である。表には示さなかったが、繊維の着色度はいずれも小さい。

第38表から次のことが認められる。この処理方法によるとアセタール化はわずかしこ進まないが、見かけの着色と損傷を伴うこと少なく、レーヨンの吸水率は約40%、木綿のそれは約30%にまで低下する。処理繊維は水煮沸を行っても吸水率はほとんど増加せず、主として分子間アセタール化が起っているものと思われる。予備乾燥および緊張の影響は明瞭に認められない。なお興味あることに、 $(\text{COOH})_2$ のみを含浸させて熱処理を行った場合に比べると、とくに HCHO 濃度の高いときには繊維の損傷が明瞭に小さくてかつ吸水率の低下が顕著に大きい。

3. ホルムアルデヒド水溶液の蒸気による処理

前述の結果から、アセタール化速度ならびに分子間アセタール化の起りやすさは繊維の膨潤状態により大きく支配されていると考えられる。それゆえ次に前の2方法の中間の膨潤状態でアセタール化を行った。すなわち繊維を直接；あるいは触媒水溶液に室温で30 min 浸漬，圧搾，風乾後；オートクレーブ中でホルムアルデヒド水溶液の蒸気と接触させた。これに関する実験の条件と結果は一括して第39表に示した。この際オートクレーブの昇温と降温にかなりの時間を要するので、実際の反応時間は表に示した値よりも長い。

第39表から次のことが認められる。この方法によると溶液法に比べて、アセタール化度は低いが吸水率は顕著に低下する。またベーキング法処理よりは吸水率低下度は小さい。処理時の緊張の影響は小さく、酸を含浸させて単なる飽和水蒸気処理を行ったときよりも吸水率低下度は明瞭に大きくかつ損傷が少ない。これらの事実から、本処理による吸水率低下の主原因は分子間アセタールの形成であると考えられる。アルデヒド濃度の低い方がアセタール化度の低い割に吸水率の低下が大きい。なお本処理は溶液法およびベーキング法に比べて、繊維の着色度がやや大きい傾向が認められる。

第39表 ホルムアルデヒド水溶液の蒸気による処理

無緊張処理, *印のみ緊張処理

i. レーヨン

HCHO 濃度, %	未	36	36	0	0	0	10
触媒濃度, N	処	0	H ₂ SO ₄ 0.04	0	(COOH) ₂ 0.002	(COOH) ₂ 0.01	0
処理温度, °C	理	100	100	140	140	140	140
処理時間, min		20	20	20	20	20	20
結合 HCHO 量, %	0.0	0.5	1.7	0.0	0.0	0.0	0.2
アセタール化度, モル% (半アセタール)	0.0	0.9	3.2	0.0	0.0	0.0	0.4
アセタール化度, モル% (両アセタール)	0.0	1.7	6.1	0.0	0.0	0.0	0.7
吸水率, %	73	72	56	67	66	—	55
損傷度	○	○	△	○	△	×	○

HCHO 濃度, %	10*	10	10*	36	36	36
触媒濃度, N	0	(COOH) ₂ 0.01	(COOH) ₂ 0.11	0	(COOH) ₂ 0.001	(COOH) ₂ 0.01
処理温度, °C	140	140	140	140	140	140
処理時間, min	20	20	20	20	20	20
結合 HCHO 量, %	0.3	0.4	0.5	0.9	1.0	0.8
アセタール化度, モル% (半アセタール)	0.5	0.7	0.9	1.5	1.9	1.4
アセタール化度, モル% (両アセタール)	1.0	1.3	1.8	2.7	3.3	2.6
吸水率, %	60	46(48)	45	60(62)	54(51)	54(55)
損傷度	○	△	△	△	○	○

ii. 木綿

HCHO 濃度, %	未	36	36	10	10	36	36	36
触媒濃度, N	処	0	H ₂ SO ₄ 0.04	0	(COOH) ₂ 0.01	0	(COOH) ₂ 0.001	(COOH) ₂ 0.01
処理温度, °C	理	100	111	140	140	140	140	140
処理時間, min		20	20	20	20	20	20	20
結合 HCHO 量, %	0.0	0.4	1.0	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7
アセタール化度, モル% (半アセタール)	0.0	0.6	1.8	0.4	0.4	1.2	1.2	1.2
アセタール化度, モル% (両アセタール)	0.0	1.2	3.4	0.7	0.7	2.3	2.3	2.3
吸水率, %	43	45	32(37)	40	34	39	40	33(35)
損傷度	○	○	△	○	○	△	△	△

4. 溶液法ホルマール化繊維の熱処理

1. において述べたように溶液法ホルマール化繊維においては、 HCHO の大部分は半アセタール- OCH_2OH の形で結合していると考えられる。この半アセタールに属する OH 基は原料セルロースの OH 基と反応性が異なり、たとえば膨潤度の低い状態で熱処理を行うと分子間アセタール化を起すことが期待される。このような考えに基づき、溶液法ホルマール化レーヨンを熱処理して吸水率の変化などを調べた。これらの結果は第40表に示すとおりである。

第40表 溶液法ホルマール化レーヨンの熱処理

〔ホルマリン処理〕 無緊張; HCHO 36%; H_2SO_4 0.04N; 100°C ; (A) 30 min, (B) 120 min
 〔熱 処 理〕 (a) 空气中で 200°C , 20 min; (b) 流動パラフィン中で 200°C , 20 min; (c) 140°C , 20 min 飽和水蒸気処理; (d) 0.01N しゅう酸含浸後 c と同一処理

ホルマリン処理条件	A	〃	〃	〃	B	〃	〃	〃	〃
熱 処 理 条 件	なし	a	b	c	なし	a	b	c	d
吸 水 率, %	84	63	64	77	85	61	58	75	51
結合 HCHO 量, %	1.9	—	—	—	2.8	2.5	3.0	—	0.8

(半アセタールと仮定したアセタール化度モル%は $A=3.5$, $B=5.1$)

この表から明らかなように、(a)または(b)処理を行うと結合 HCHO 量の変化をほとんど伴うことなく吸水率は60%程度に低下する。未処理レーヨンを同一条件で熱処理すると吸水率は約60%に低下するが、これは主として結晶化に基づくと考えられる。今の場合には結晶化は考えにくく、吸水率低下の主要原因は予想したようなアセタール架橋の生成であると考えられる。(c)処理によっては吸水率は少し低下するだけである。(d)処理を行うと吸水率は顕著に低下するが、脱アセタール化もかなり起っており、かつ繊維の損傷も大きい。

5. アセトアルデヒド処理

次にアセトアルデヒドを用いてホルムアルデヒドの場合と同様に各種方法によって処理を行い、同様の方法でアセタール化度の分析その他を行っ

た。これらの結果は一括して第41表に示した。

第41表 アセトアルデヒドによる処理

レーヨン, *印のみ木綿; 無緊張処理; 処理法, (a) 溶液法, (b) 蒸気法, (c) ベーキング法

処 理 法	a	a	a	b	b	b*	b*	c	c	c
アルデヒド濃度, %	40	10	40	40	40	40	40	10	40	40
触媒濃度, N	H ₂ SO ₄ 0.04	H ₂ SO ₄ 0.1	H ₂ SO ₄ 0.04	(COOH) ₂ 0	(COOH) ₂ 0.01	(COOH) ₂ 0	(COOH) ₂ 0.01	(COOH) ₂ 0.1	(COOH) ₂ 0	(COOH) ₂ 0.1
処理温度, °C	70	100	140	140	140	140	140	200	200	200
処理時間, min	30	30	20	20	20	20	20	20	20	20
結合アルデヒド量, %	≒0	≒0	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	≒0	≒0	≒0
吸水率, %	70	71	—	59(56)	49	42	38	59	52(54)	51
損傷度	○	○	×	○	×	○	×	△	○	△

この表より明らかなように、アセタール化は一般にはなはだ進みにくく、結合アルデヒド量は実験範囲ではたかだか 0.3% 程度である。反応条件が異なるが、ポリビニルアルコールではアセトアルデヒドの方がホルムアルデヒドよりも反応が進みやすいことが認められており、また主として分子内アセタール化が起ると考えられている。使用したアルデヒドがやや酸性であるので細かい議論はできないが、(b)あるいは(c)処理を行うとアルデヒドの存在しない状態で相当処理を行った場合よりは吸水率の低下が大きく、わずかに形成された分子間アセタール架橋が吸水率低下に寄与しているように思われる。なお触媒酸の共存下で処理を行った場合の繊維損傷度は、ホルムアルデヒド処理物のそれよりも一般に大きい。

6. グリオキザールによる処理

モノアルデヒド処理につづいて、ジアルデヒドであるグリオキザール OHC・CHO を用いて各種方法によってレーヨンの処理を行った。使用した (CHO)₂ 溶液は酸性がかなり強く、たとえば 10% 溶液の pH は約 1.5 である。処理は既述の溶液法、蒸気法ならびにベーキング法により行った。詳細は略すが、溶液法処理後冷水洗した繊維は場合によりかなり大きいアルデヒド結合量を示すが、これらの繊維を水と煮沸するとアルデヒド

結合量は顕著に低下しかつ吸水率がやや増大する。最近 Head はこれと同様な事実を認めており、これは不安定な半アセタール $-O\cdot CHO\cdot CHO$ あるいはグリオキザールの低重合度ポリマーの生成に基づくものと考えている。それゆえ処理繊維のアセタール化度および吸水率は、処理、水洗後水と煮沸を行ったものについて測定した。繊維に結合している遊離 CHO 基は VII. と同じく塩酸ヒドロキシラミン法により定量した。詳細は略すが、この値はたかだか 1×10^{-4} mole/g 繊維、すなわちセルロースの OH 基あたり 0.005 個であった。またアセタールも含めた全結合アルデヒド量を高温塩酸ヒドロキシラミン法により定量しようと試みた。詳細は略すが、この実験結果の再現性は悪く信頼の置ける値は得られなかったが、全結合アルデヒドモル数は前述の遊離アルデヒドモル数のたかだか 3 倍程度であった。処理条件と吸水率などとの関係を一括して示すと第 42 表のとおりである。

第 42 表 レーヨンのグリオキザール処理

無緊張処理、a 印のみ緊張緊理；b 印は繊維損傷が大きい。

i. 水溶液による処理

(CHO) ₂ 濃度, %	未	5	5 ^a	10	10 ^b	10 ^{a, b}	15
H ₂ SO ₄ 濃度, N	処	0.04	0.04	0.2	0.2	0.2	0.4
処 理 温 度, °C	理	90	90	70	100	100	70
処 理 時 間, hr		3	3	3	3	3	3
吸 水 率, %		73	70	66	70	65	66

ii. 蒸気による処理 (オートクレーブ中で 20 min 処理)

(CHO) ₂ 濃度, %	0	0	0	5 ^b	5	10	10	10 ^a
触 媒 濃 度, N	0	しゅう酸 0.002	酒石酸 0.002	しゅう酸 0.002	酒石酸 0.002	0	しゅう酸 0.01	しゅう酸 0.01
処 理 温 度, °C	140	140	140	140	140	120	120	120
吸 水 率, %	65	67	60	50	52	68	56	57

iii. ベーキング法処理 (200°C, 20 min ; c 印のみ 150°C, 20 min)

(CHO) ₂ 濃度, %	0	0 ^b	3	3	3 ^a	3 ^c	10	10	10	10 ^c
(COOH) ₂ 濃度, N	0	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0	0.1	pH=6	0
吸 水 率, %	60	55	49	40	46	70	42	43	50	70

第42表より次のことが認められる。レーヨンの吸水率はグリオキザール水溶液処理によっても少し低下しているが、単なる加水分解処理によっても吸水率はこの程度は低下するので、分子間アセタール化はほとんど起っていないと思われる。蒸気処理およびベーキング法処理を行うと、吸水率はアルデヒドの共存しない状態で相当処理を行った場合よりもかなり大きく低下し、若干の分子間アセタール架橋が形成されてこれが吸水率低下に寄与しているものと思われる。以上のように吸水率低下という点からは、ホルムアルデヒド処理に比べて明瞭な差異は認められない。

X. レーヨン布の各種処理

前述の実験においては原試料としてすべて単繊維を用いた。次にはレーヨン布を枠に張って一定試料長に保ったまま、レーヨン繊維の吸水率をかなり顕著に低下させることができ若干の条件で繊維の場合と同様な方法で処理を行った。このような処理布の 20°C における吸水率、ならびに水と 1 hr 煮沸後 100°C で乾燥を行ったときの収縮率（収縮長の原試料長に對する %）を測定した結果を一括して示すと第43表のとおりである。この際

第43表 レーヨン布の各種処理

試料 番号	処 理 条 件	吸水率 %	水収縮率 %		皺回復度 %		引裂強 度, g
			経	緯	経	緯	
1	未 処 理	90	7	14	42	45	840
2	乾 燥 熱 処 理 (200°C, 20 min)	71	0	8	46	47	770
3	飽和水蒸気処理 (150°C, 20 min)	65	0	10	40	47	1130
4	加水分解処理 (0.4NH ₂ SO ₄ , 90°C, 5 min)	78	0	10	—	41	1170
5	0.1% (COOH) ₂ 含浸→乾燥熱処理 (100°C, 20 min)	52	3	5	40	43	—
6	3% (NH ₄) ₂ SO ₄ 含浸→乾燥熱処理 (200°C, 20 min)	54	0	8	75	77	170
7	HIO ₄ 処理 (0.18M, 25°C, 30 min) →水洗→飽和水蒸気処理(130°C, 30 min)	59	0	7	—	62	770
8	0.01N(COOH) ₂ 含浸→HCHO 蒸気処理 (36%, 140°C, 10 min)	52	0	7	—	62	—

第44表 各種処理レーヨンの吸水率の硫酸およびNaOH浸漬による変化

(カッコ内はレーヨン布, 他はレーヨン単繊維に対する吸水率)

試料 (1) 未処理; (2) 乾燥熱処理 (無緊張, 200°C, 20 min); (3) 乾燥熱処理 (無緊張, 230°C, 20 min); (4) 飽和水蒸気処理 (緊張, 140°C, 20 min); (5) 加水分解処理 (緊張, 0.4NH₂SO₄, 100°C, 5 min); (6) 0.1% (COOH)₂ 含浸後乾燥熱処理 (100°C, 30 min); (7) 0.01NH₂SO₄ 含浸後乾燥熱処理 (200°C, 20min); (8) 3% (NH₄)₂SO₄ 含浸後乾燥熱処理 (200°C, 20min); (9) HIO₄ 処理 (0.2M, 25°C, 30 min) 後飽和蒸気処理 (140°C, 20 min); (10) HIO₄ 処理 (0.2M, 25°C, 30 min) 後乾燥熱処理 (200°C, 20min); (11) K₂Cr₂O₇ 処理 (0.02M, H₂SO₄ 0.16N, 5°C, 30 min) 処理後飽和水蒸気処理 (140°C, 20 min); (12) HCHO によるベーキング法処理 (HCHO 20%, (COOH)₂ 0.1N, 200°C, 20 min); (13) HCHO 水溶液の蒸気による処理 (HCHO 36%, (COOH)₂ 0.1%, 140°C, 20min); (14) HCHO 水溶液による処理 (HCHO 36%, H₂SO₄ 0.04N, 100°C, 60 min) 後乾燥熱処理 (200°C, 20 min)

試料 番号	浸漬前の吸 水率, %	酸浸漬後の 吸水率, %	アルカリ浸漬後 の吸水率, %	ZnCl ₂ 浸漬後 の吸水率, %
1	73 (92)	74	76 (98)	76 (99)
2	58 (67)	60	64 (70)	69
3	48 (51)	53	63 (61)	(59)
4	55 (63)	56	65 (69)	74 (74)
5	57	61	70	74
6	56 (59)	56	59 (72)	(77)
7	27	36	75	—
8	30 (38)	30	60 (93)	37 (44)
9	50 (55)	52	68 (68)	57 (60)
10	50	53	65	—
11	55	56	69	—
12	40	40	45	—
13	50 (60)	48	50 (60)	—
14	58 (68)	60	63 (67)	62

増大している。(13) および (14) は酸とアルカリの両者に安定であり, この
事実は両試料の吸水率低下の主原因はアセタール架橋の生成であるという
既述の考えに一致する。

NaOH 浸漬による吸水率増加の理由としては次のものが考えられる。(a)
非晶化が起る。すなわち吸水率低下処理の際に小結晶が形成されており,
これが破壊される。あるいは吸水率低下処理の際に主鎖の切断または既存

処理効果の評価をしやすいように、水収縮率のとくに大きい布を原試料に用いた。この表から明らかなように、レーヨン布の吸水率および水収縮率はこれらの処理によりかなり顕著に低下している。この表には皺回復度（モンサント変形型；500 g を 5 分荷重，除重 2 分後の値；相対湿度 60%；温度 25°C）および引裂強度（梯型試験）の測定結果も示した。

原布 (1) と比較して、吸水性の低下が主として結晶化に基づくと考えられる試料 (2), (3), (4) および (5) は、皺回復度はほぼ同じであるが引裂強度はむしろ高い。主価架橋が形成されたと考えられる試料 (7), (8) は (1) に比べて皺回復度がかかなり高く、かつ (7) の引裂強度は (1) より少し低い程度である。主鎖の化学構造がかかなりの変化を受けたと考えられる試料 (6) は皺回復度が著るしく向上している。この試料の引裂強度は低い、既述の単繊維に関する実験結果から引張り強力も大きく低下しているものと思われる。

XI. 各種処理レーヨンの酸，アルカリ，塩類水溶液に対する安定性

前述したように、セルロース繊維、とくにビスコースレーヨンの吸水率は適当な処理によって顕著に低下させることができる。これらの処理繊維の吸水率は水煮沸によりほとんど変化しないかやや増加する程度である。処理繊維の吸水率が酸，アルカリ，塩類水溶液に浸漬することによりどのように変化するかを調べることは、実際的な目的および処理による吸水率低下の主要原因を明らかにするために必要なことであると考えられるので、この点について実験を行なった。

1. 希酸および希アルカリに対する挙動

各種処理レーヨンを 0.1 N H_2SO_4 または 0.1 N NaOH に室温で 20 hr 浸漬，水洗を行なって，この浸漬処理による吸水率の変化を調べた。これに関する実験結果は一括して第44表に示した。

この表から次のことが認められる。処理レーヨンはいずれも H_2SO_4 浸漬によって吸水率がほとんど変化しないかわずかに増大する程度である。しかしながら NaOH 浸漬により，(13) と (14) を除く試料は吸水率がかなり

結晶の大きさの減少が起り、原料繊維にはじめから存在していた結晶部分が非晶化されやすくなっている。(b) 吸水率低下処理の際に形成された主価架橋が切断される。(c) 吸水率低下処理の際に主鎖の化学構造が変化をうけており、主鎖がアルカリにより容易に切断される。(d) 吸水率低下処理の際にセルロース鎖中に COOH が形成されており、これがアルカリに浸漬することにより COO^-Na^+ に変化する。もちろんこれらの理由は相互にまったく独立的なものではなく、たとえば (c) が起ると (a) が促進されることが予想される。 COOH 基が生成している可能性の考えられる試料、(3), (7), (9), (10) をアルカリ浸漬、水洗後 $\text{N}/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ に浸漬、水洗を行なったが、吸水率はアルカリ浸漬、水洗後のそれとほぼ同一であった。したがって一般に (d) がアルカリ浸漬による吸水率増加の主原因ではないと考えられる。

2. ZnCl_2 水溶液に対する挙動

1. において述べた NaOH 浸漬による吸水率増加の主原因が (a) であるならば、このような処理レーオンを酸性の膨潤剤である ZnCl_2 水溶液に浸漬しても吸水率は NaOH 浸漬の場合とほぼ同様に増加することが期待される。他方前述の主原因が (b) あるいは (c) である場合には、 ZnCl_2 溶液浸漬に伴う吸水率の増加は NaOH 浸漬のときよりは明瞭に小さいことが期待される。このような点を明らかにする目的で各種処理レーオンを室温の 10% ZnCl_2 水溶液に 20 hr 浸漬、水洗を行なって、この浸漬に伴う吸水率の変化を調べた。これに関する実験結果は第44表に示した。

この表から次のことがわかる。試料 (2), (3), (4), (5), (6) の吸水率は ZnCl_2 浸漬によっても NaOH 浸漬の場合と同程度に増大し、したがってこれらの試料の吸水率低下には比較的不安定な結晶の生成がかなり寄与していると思われる。このような結果は既述の考えと一致している。試料 (8), (9) の ZnCl_2 浸漬に伴う吸水率増加は NaOH 浸漬に伴うそれよりも明瞭に小さく、したがって両試料のアルカリに対する挙動は主として (b) または (c) の理由に基づくと考えられる。試料 (9) の吸水率低下の主原因は既述

のようにアセタール架橋であると思われるが、この架橋が希アルカリにより簡単に切断されるとは考えにくい。 HIO_4 により酸化を行なったままの遊離の基を含むセルロースの主鎖（第1図の点線）がアルカリによりきわめて切断されやすいことはよく知られている事実である。既述のように試料(9)はなお遊離の CHO 基を含んでおり、このために主鎖がアルカリにより切断されやすいものと考えられる。試料(8)も主鎖構造が変化をうけてアルカリにより切断されやすくなっていることが、アルカリ浸漬に伴なう吸水率増加の主原因であると考えられる。

3. 過沃素酸処理レーヨンの耐アルカリ性について

既述のように HIO_4 処理レーヨンは望ましい物理的性質を有するが、希 NaOH に弱い。 $1\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ で 70°C で1時間処理する程度では吸水率の増加はわずかであり見かけの損傷も少ないが、耐アルカリ性を向上させることはより望ましいと考えられる。このような方法としては次のものが考えられる。(a) 残存する遊離の CHO 基を化学的に他の構造に変える。(b) 前述の機構によると、アルカリ処理により生ずるセルロース鎖の切断末端はすべて CHO 基をもつことになる。この分子末端の CHO 基は分子の中央部のそれよりも運動性が大きいためアセタール架橋をより形成しやすいことが期待される。それゆえアルカリ浸漬、水洗後さらに熱処理を行う。(c)(b)と同じ考えに基づき、原料レーヨンを HIO_4 溶液処理後熱処理前にアルカリ処理を行なって、それから熱処理を行なう。結果の詳細は略すが、(a)の考えに基づき若干の実験を行なったがとくに望ましい結果が得られなかった。(b)の方法によると、吸水率が約50%で $\text{N}/10 \text{NaOH}$ 浸漬によりわずかしき増大しない繊維が得られたが、やや損傷をうけている。(c)法によっては吸水率に関して望ましい結果が得られず、かつ繊維の損傷が比較的大きかった。

XII. 各種処理レーヨンの繊維状酢化

前述のように、本研究において得られた各種処理レーヨンの吸水率低下は結晶化、あるいは主鎖の化学構造の変化に基づくと考えられ、それぞれ

の処理に対する吸水率低下の主原因を推定してきた。主価架橋の存否を確認することは一般に簡単でない。従来この目的に銅安溶液に対する溶解性を測定する方法が用いられているが、前述のようにたとえ主価架橋が形成されていてもこの架橋あるいは主鎖がアルカリにより切断されやすい場合には、期待する結果が得られないと考えられる。著者らは主価架橋の存在を推定する一方法として繊維状酢化について検討を行なった。

前述のように各種処理レーヨンは室温の希酸に安定であるので、もし主価架橋が存在しているとすれば、これは酢化反応中に容易には切断されないと考えられる。レーヨン自体の結晶領域などには酢化浴は大へん浸入しにくいと考えられるが、結晶領域も比較的容易に酢化されることより、酢化の進行に伴って酢化浴が結晶領域に浸入しやすくなるものと思われる。また著者らは加水分解処理を行なったレーヨンは原料レーヨンに比べて、結晶化度は高いが膨潤前処理後の酢化速度は大差ないことを認めている。¹⁷⁾ これらの事実から、処理レーヨンの吸水率低下が主として結晶化に基づく場合にはその酢化速度は原料繊維と大差ないものと予想される。他方吸水率低下が主として主価架橋に基づく繊維では、架橋が長時間にわたり酢化に伴う繊維の膨潤を妨げるために、酢化速度が原料繊維のそれよりも明瞭に低くなることが期待される。まず非晶部分に存在する主価架橋が液体の結晶部分への浸入を顕著に妨げるかどうかを確かめる目的で、木綿に主価架橋が形成されることがほぼ確かであるベーキング法ホルマル化を行ない、これらの試料を各種濃度の NaOH 水溶液に 20°C で 30 min 浸漬、水洗後の吸水率を測定して、NaOH 濃度と吸水率との関係を原料木綿のそれと比較した。結果の詳細は略すが、原料木綿においては NaOH 濃度の変化に伴う吸水率の変化は非晶化度の変化とほぼ平行的であり、したがって吸水率の変化は非晶化度の変化の尺度として採用できると考えられる。原料木綿（吸水率 43%）においては NaOH 濃度の増加に伴って吸水率ははじめから増大する。他方吸水率 34% のベーキング法ホルマル化物の吸水率は、NaOH 濃度約 8% まではほとんど変化せず、NaOH 濃度

がそれ以上になるとはじめて明瞭に増大する。また吸水率 29% のベーキング法ホルマール化木綿の吸水率は、NaOH 濃度約 13% まではほとんど変化しない。これらの事実は前述の考えを支持している。

次に各種処理レーヨンを水で膨潤前処理し、抱有水分を酢酸により十分置換してから、無水酢酸、硫酸（ズルホ酢酸として使用）、希釈剤よりなる浴中で常法により繊維状酢化を行なった。これに関する実験の条件と結果は一括して第45表に示した。

第45表から次のことがわかる。主価架橋が形成されていることがほぼ確実と思われる試料 12 は、予想どおりに原料レーヨン (1) よりも酢化速度

第45表 各種処理レーヨンの液相法繊維状酢化

(i) 酢化浴の容積組成，無水酢酸 15+トリクロルエチレン 85+硫酸 0.23, 25°C

試料 番号	吸水率 %	(下記時間 (hr) 反応後の酢化度, モル%)					
		1/6	1/3	1/2	3/4	1.5	24
1	73	43	63	70	85	94	—
2	58	25	52	—	80	95	—
4	57	32	50	58	70	85	—
5	57	—	50	62	74	—	—
6	57	10	24	30	25	51	90
8	35	—	—	10	—	15	50
9	50	10	—	—	33	45	70
12	45	10	—	20	—	10	39
14	55	11	—	38	—	47	94
15	80	74	—	94	—	—	—

(ii) 酢化浴の容積組成，無水酢酸 20+ベンゼン 80+硫酸 0.23, 25°C

試料番号		1	2	4	5	6	8	9	14
酢化度 モル%	1/3 hr	47	25	31	47	16	—	15	15
	1 hr	79	63	67	67	42	15	27	28
	2.5 hr	95	94	77	—	60	26	40	54
	20 hr	—	—	—	—	—	53	62	—

(試料番号は第44表と同じ。No15 は無緊張下 6% NaOH, 20°C, 5 min 処理，水洗，100°C 乾燥レーヨン。)

が著るしくおそい。また酢化速度を (1) のそれに比べると、主として結晶化が起っていると考えてきた試料 (2), (4), (5) はやや低い程度で大差なく、主価架橋が形成されていると考えた試料 (9), (14) は明瞭に低い。試料 (6) は酢化速度の点から見ると主価架橋も形成されていると思われ、既述の結果と考えあわせて結晶化と主価架橋の両者が吸水率の低下に寄与していると推定される。試料 (8) は酢化速度が大へんおそく、これは化学構造がかなり変化していることに基づくと考えられる。試料 (9) は N/10 NaOH に浸漬すると既述のように吸水率が著るしく増大するが、このアルカリ浸漬後第45表 (ii) と同一条件で酢化を行なうと、0.5, 1.0, 1.5 hr 後の酢化度はそれぞれ 52, 62, 86 モル% を示し、酢化速度はアルカリ浸漬を行なわない場合よりもずっと大きい。これらの事実はアルカリ浸漬により主鎖が切断されると考えることにより理解できる。試料 (2), (4) もアルカリ浸漬により吸水率がかなり増大するが、この浸漬処理を行なっても酢化速度はわずかしかなり変化しない。この事実は吸水率低下処理時に結晶化が起り、その後のアルカリ浸漬時に非晶化が起ると考えることにより理解できる。また試料 (8) はアルカリ浸漬により吸水率は顕著に増加するが、アルカリ浸漬後第45表 (ii) と同一条件で 0.5, 1.0, 1.5 hr 酢化を行なったときの酢化度は各 20, 28, 36% であり、アルカリ浸漬を行なわない場合よりも少し大きい程度である。この試料は膨潤性を高めても、化学構造自体がかなり変化しているために酢化されにくいものと思われる。なおアルカリ処理を行なった試料 (15) は酢化速度がきわめて大きい。さらに乾燥繊維を直接 100°C の氷酢酸で膨潤前処理後酸化を行なうと、原料レーヨンでは反応がきわめて進みにくい、(15) は比較的円滑に酸化され、たとえば第45表 (i) と同一条件で 1 hr 反応を行なうと酢化度は 80% 程度に達する。この試料は原料レーヨンに比べて、吸水率はやや高い程度であるが、微細構造はかなり異なるものと思われる。

XIII. 結 語

以上の結果を要約すると次のとおりである。セルロース繊維および布を

結晶化あるいは主原子架橋の形成により吸水性を低下させる目的で、乾燥熱収理、水蒸気処理、膨潤剤処理、加水分解処理、酸または塩類含浸後の熱処理、過沃素酸その他の酸化剤処理、アルデヒド処理を行なった。これらの処理を適当条件で行なうと、損傷を伴うこと少なくレーヨンの吸水率と水収縮率は著頭に低下し、木綿のそれもかなり低下する。処理繊維のあるものは強力が明瞭に向上しており、また処理布のあるものは引裂強力の低下を伴うこと少なく皺回復度が著しく向上している。さらに処理に伴う結晶化度の変化、処理繊維の熱水、酸、アルカリおよび塩類水溶液に対する挙動、繊維状酢化速度などについて調べ、各種処理に伴う繊維の化学構造ならびに微細構造の変化を検討した。

本研究はセルロース繊維の吸水性低下に重点をおいて行なったが、セルロース繊維に対して強く要望されている今一つの点は緒言において述べたように弾性度の向上である。弾性度向上の機構および方法に関しては従来種々の研究が行なわれているが、結晶化その他の副原子価架橋を含めた広義の架橋処理は、弾性度向上のもっとも有効な方法の一つであると考えられる。本研究結果から、セルロース繊維の架橋の様子は処理時における非晶部分のセルロース鎖の状態、すなわち原料繊維の種類、緊張、膨潤度、温度などにより一般に大きく影響されることが認められる。従来の多くのセルロース繊維の処理において、このような処理条件の影響は必ずしも十分に検討が行なわれていない。したがってたとえば、同一の架橋剤を用いても、このような観点から処理条件を検討することによってより望ましい効果が得られることが期待される。架橋処理は、ひとりセルロース繊維に限らず繊維一般について、今後さらに研究を進めなければならない学術的にも実際的にも重要な問題であると考えられる。

本研究に対して北丸竜三、温品恭彦、田中洋子、武田典久の諸君から多大の協力を得たことを感謝する。

文 献

- 1) A. J. Stamm ら: Ind. Eng. Chem., **29**, 832 (1937); F. Feubel ら; Melliland

- Textileber., **29**, 233 (1948); K. Lauer ら: Kolloid-Z., **116**, 28 (1950); J. M. Preston ら: J. Soc. Dyers. Colourist., **67**, 169 (1951); 向山ら: 工化., **60**, 934 (1957); 祖父江ら: 工化., **60**, 620 (1957); 吉野ら: 工化., **61**, 116 (1958); その他.
- 2) J. M. Preston ら: J. Soc. Dyers. Colourist., **67**, 169 (1951); **68**, 511 (1952); 矢沢ら: 工化., **57**, 513 (1954); 向山ら: 工化., **60**, 934 (1957); その他.
 - 3) E. Hubert ら: Kolloid-Z., **98**, 173 (1943); J. Sodomka ら: Faserforschung, **6**, 351 (1955); 向山ら: 工化., **60**, 934 (1957); その他.
 - 4) 桜田, 温品: 化繊研講演集., **13**, 143 (1956).
 - 5) 桜田, 温品: 高分子学会年次大会 (June, 1957); 高分子講演会 (神戸, June, 1957).
 - 6) 矢沢ら: 工化., **57**, 513 (1954).
 - 7) 桜田, 岡村, 工化., **41**, 129 (1938); 桜田, 坂口, 木村: 織学誌., **14**, 810, 896 (1958).
 - 8) 前田ら: 織学誌., **4**, 38, 40 (1948); A. Pakshver ら: J. Appl. Chem. (USSR), **23**, 50 (1950); W. E. Roseveare: Ind. Eng. Chem., **44**, 168 (1955); 万木: 織学誌., **12**, 96 (1956); 桑島ら: 東レ集報., **12**, 55 (1957); 中井: 織学誌., **15**, 85 (1959); 加藤ら: 高分子化学, **16**, 75 (1959).
 - 9) P. H. Hermans ら: Nature, **165**, 228 (1950); Makromol. Chem., **6**, 25 (1951); J. Polymer Sci., **6**, 533 (1951).
 - 10) R. F. Nickerson ら: Ind. Eng. Chem., **39**, 1907 (1947); F. C. Brener ら: J. Amer. Chem. Soc., **70**, 877 (1948); J. A. Housmon: Textile Res. J., **19**, 152 (1949); M. L. Nelson ら: J. Polymer Sci., **4**, 317 (1949); 万木ら: 織学誌., **6**, 383 (1950); W. E. Roseveare ら: Ind. Eng. Chem., **44**, 68 (1952); 前田: 織学誌., **12**, 6 (1956); 白土: 工化., **60**, 203 (1957).
 - 11) P. H. Hermans ら: J. Polymer Sci., **4**, 317 (1949); 祖父江ら: 工化., **60**, 327 (1957).
 - 12) K. Lauer ら: Kolloid-Z., **116**, 31 (1950); 吉野ら: 織学誌., **10**, 249 (1954); 金丸ら: 工化., **60**, 624 (1957); Chem. & Eng. News, 51 (Sept. 22, 1958).
 - 13) E. Ott ら編: 「Cellulose and Cellulose Derivatives」 **1**, 140 (1954); その他
 - 14) X. Eschaliér: J. Soc. Chem. Ind., **26**, 821 (1907); I. J. Grundfest ら: Textile Res. J., **18**, 643 (1948); D. D. Gagliardi: Textile Res. J., **20**, 188 (1950); C. F. Goldthwait: Textile Res. J., **21**, 55 (1951); E. Pacsu ら: Textile Res. J., **22**, 12 (1952); 松崎: 織学誌., **10**, 177, 180 (1954); A. C. Nuessle ら: Textile Res. J., **25**, 24 (1955); E. M. Kärholm ら: Textile Res. J., **25**, 756 (1955); H. W. Woo ら: Textile Res. J., **26**, 745, 761 (1957); その他.

- 15) 谷口, 細野 : 工化., **46**, 1105 (1943).
- 16) J. Epelberg : Amer. Dyest. Repr., **35**, 343 (1946) ; W. G. Cameron ら : Amer. Dyest. Repr., **38**, 575 (1949) ; P. B. Stam : Amer. Dyest. Repr., **44**, 251 (1955) ; F. S. H. Head : J. Textile Instit., **49**, T 345 (1958) ; J. B. Irvin ら : Textile Res. J., **28**, 148 (1958) ; D. Hurwitz ら : Textile. Res. J., **28**, 257 (1958) ; その他.
- 17) 桜田, 坂口, 田中 : 織学誌., **14**, 900 (1958).

化学処理木綿の諸性質

化学研究所 辻 和一郎

北 丸 竜 三

今 井 政 三

木綿に繊維状で化学処理を施して新しい特性を与えようとする研究は近時米国において特に大規模な研究が行なわれ、一部は工業化の域に達している¹⁾。わが国においても斯界の関心が高まり、われわれも日本綿業技術研究所の委託を受けて、桜田教授、岡村教授他数氏から成る研究班を組織して広汎な共同研究を行っているが²⁾、ここには今までの研究によって知られた各種化学処理木綿の特性を主として記述する。酢化あるいはシアノエチル化木綿が耐熱、耐腐蝕、耐酸性などに著しくすぐれることは既に米国において認められている所であるが、われわれはさらに広く一般衣料としての特性を見出すことに主眼を置いて研究を進めた。

1. 酢 化

米国においては酢化は過塩素酸を触媒とし、氷酢酸を稀釈剤として行なわれているが、われわれは種々の酢化条件を比較検討した結果³⁾、過塩素酸は酢化反応速度は大きいが酢化浴の安定性に問題があるようであり、この点硫酸触媒の方が使用し易い。ただし硫酸はあらかじめ無水酢酸と共に95°Cで5~10分ほど加熱してスルフォ酢酸としておくと遊離酸による繊維の損傷が避けられ、酢化速度も大きい。

稀釈剤として氷酢酸を用いると一般に反応速度が小さく、酢化度が高くなると綿布の収縮、損傷が大となる。ベンゼンを用いることもできるわけであるが、われわれは不燃性の点を考えて主としてトリクレンを稀釈剤として使用した。

また氷酢酸で前処理を行った綿布を硫酸触媒の無水酢酸溶液に浸漬、圧

搾して密閉空气中で加熱する方法（パッキング法と仮称）によって1分以下の反応時間で酢化度 20~30 モル% に達することができることを知った⁴⁾。この方法は稀釈剤も用いず有利な点が多い。

同一酢化度であっても酢化条件の相違により処理布の性質には細かい点では相違を生じるが、酢化度約 30 モル% の酢化木綿の一般的特性をあげると次の如くである。

酢化木綿の特性（酢化度約 30 モル%）

- (1) 布の触感が手厚くなる
- (2) 耐熱性、耐腐蝕性、耐酸性大
- (3) 吸水、吸湿性低下（30℃ 水、5 分浸漬吸水率、綿布 110%→酢化布 70%；RH 65% における吸湿率、綿布 7%→酢化布 3~4%）
- (4) 熱セット性、寸法安定性大
- (5) 濡れ難く、乾きが速い
- (6) 汚れ難く、汚れがとれ易い
- (7) 比重小（綿布 1.54→酢化布 1.40）
- (8) シリコン樹脂加工の耐洗濯性が綿布より大きい
- (9) ある種のインダンスレン染色綿布を酢化すると耐日光脆化性が著しく改良される
- (10) 電気絶縁性増大
- (11) 部分酢化綿繊維を紡績、織布すると羊毛様風合を持つ布を得る可能性がある
- (12) 綿糸を酢化して織布するとかたい特殊風合の布が得られる

2. シアノエチル化

木綿にアルカリの存在でアクリロニトリルを作用させるとシアノエチル化される。米国およびわれわれの研究班における群馬大学根岸教授の研究により認められたエーテル化度約 15~20 モル% のシアノエチル化綿布の主要特性をあげると次の如くである。

シアノエチル化綿布の特性（反応度 15~20 モル%）

- (1) 強力やや増大
- (2) 耐皺性かなり増大 (綿布 40%→シアノエチル化綿布 55~60%)
- (3) 耐摩擦性 (平面摩擦, ひだ摩擦) 向上
- (4) 耐熱, 耐酸, 耐腐蝕性大
- (5) 吸湿性低下 (綿布 8%→シアノエチル化綿布 5%)
- (6) 比重小 (綿布 1.55→シアノエチル化綿布 1.45)
- (7) 広範囲の種類の染料に対する染着性の向上
- (8) 熱セット性向上
- (9) シアノエチル化綿の後化学反応によりさらに改質の可能性あり (たとえばカーバモイルエチル化, アミノエチル化など)

酢化あるいはシアノエチル化綿の耐熱性が向上することは著しい特長であり, 加熱による着色, 強力低下が綿布より著しく少いが, 第1表に示す如く加熱後の湿潤強力の低下が少いことが特に注目される。

後述のカーボキシメチル化綿布はこの点では特長を示さず綿布と変わらない。

第1表 各種化学処理綿布の耐熱性 (経糸の強伸度)

試料	150°C 加熱 時間 (hr)	乾		湿	
		強力 (g)	伸度 (%)	強力 (g)	伸度 (%)
無処理	0	186	14.7	170	15.5
	12	120	3.7	85	4.7
酢化 (30モル%)	0	186	6.7	168	7.4
	12	161	6.0	168	7.0
シアノエチル化 (11モル%)	0	223	11.3	271	11.7
	12	216	9.6	217	10.0
カーボキシメチル化 (6モル%)	0	212	13.2	251	14.0
	12	105	9.2	87	8.4

3. 非結晶化

木綿の高い結晶化度を大きく低下することは木綿の強度的性質を低下す

ることなくある種の性質を大きく改変することが期待される興味ある問題である。その方法としては木綿を膨潤して結晶化度を低下し、次にその膨潤剤を除去する際の再結晶化を妨げることである。これに対しエチルアミン、メチルアミンの如き低級アルキルアミンが用いられるが経済的その他に問題がある。われわれは木綿を苛性ソーダ水溶液に浸漬膨潤し、次にこれを無水酢酸に浸漬する方法を検討した。これにより苛性ソーダが除去され、軽度の酢化が起り再結晶化が妨げられ、たとえば 15 モル% 程度の酢化が起っているにもかかわらず吸湿性はマーセル化綿より大きく、直接染料によりマーセル化綿より濃く染色され、非結晶化されていることが推定される。この方法により非結晶化された綿布について現在までに認められた特性は次の如くである。

非結晶化綿布の特性（マーセル化、無水酢酸浸漬）

- (1) 強力、伸度増大
- (2) 吸湿性はマーセル化綿よりも増大
- (3) 直接染料による染着性はマーセル化綿よりも大
- (4) 糸の伸長率、弾性度向上
- (5) すぐれた光沢、外観

無緊張下に上の方法で非結晶化した綿布の性質の一部を第 2 表に示す。

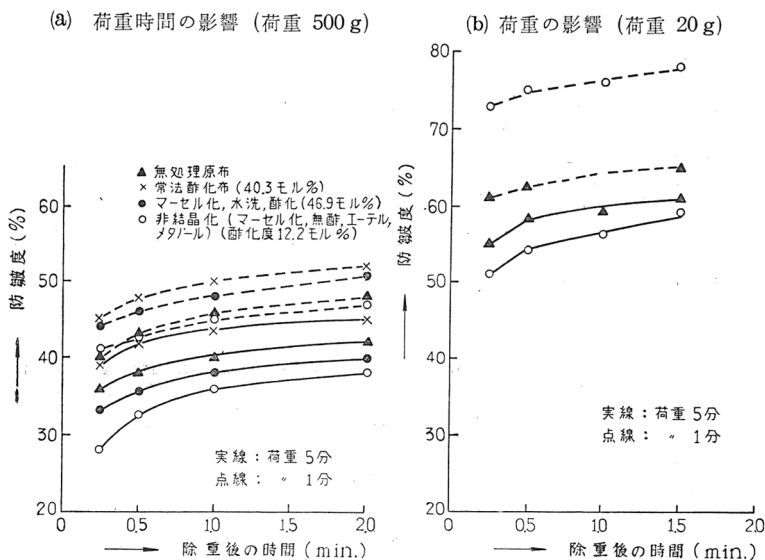
第 2 表 無緊張非結晶化綿布の性質

処 理 方 法	酢化度 (モル%)	吸湿率(%) (RH 65%)	強力 (g) (経糸 1 本 当り)	伸 度 (%)	かた さ ^{a)}	防皺度 (%)
無 処 理 綿 布	0	~7	240~300	15~17	3.7	40.4
マ ー セ ル 化	0	8.8	—	—	2.1	47.7
常 法 酢 化	40.3	3.7	238	14.4	—	—
アルカリ、無酢、エーテル、メタノール浸漬 ^{b)}	15.0	10.3	—	—	2.9	47.5
アルカリ、無酢、浸漬、水洗、風乾	11.6	—	372	34.6	—	—

a) Clark Softness Tester による L³W の値

b) 18% NaOH 浸漬後無水酢酸に浸漬、次にエーテル、メタノール洗滌

防黴度は常法の如く荷重 500 g, 荷重時間 5 分とした測定値は第 2 表の如く, 無処理布と大差無いが, 荷重 20 g, 荷重時間 1 分とした場合の防黴度は無処理布よりはるかに大きい値を示す (第 1 図)。



第 1 図 各種化学処理綿布の防黴度に及ぼす試験条件の影響

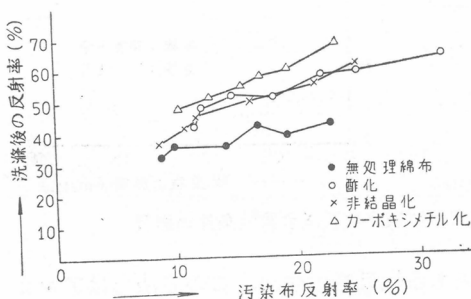
非結晶化布は上の如く種々興味ある性質を示すが, この方法ではアルカリ浸漬後綿布に含有される水のために多量の無水酢酸が消費される点が工業的には不利であるのでさらに他の方法を研究中である。

4. カーボキシメチル化

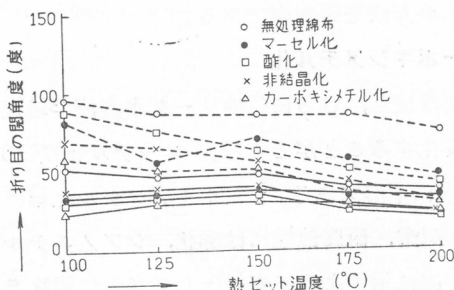
木綿をモノクロル酢酸水溶液に浸漬し, さらに苛性ソーダ水溶液で処理することによりカーボキシメチル化することができる。エーテル化度 10 モル% 以下の程度にとどめると水に不溶である。カーボキシメチル化綿は前に第 1 表で示したように耐熱, 耐酸, 耐腐蝕性には酢化, シアノエチル化綿のような特長を示さないが, 次に示すように衣料として多くの興味ある特性を持っていることが認められた。

カーボキシメチル化綿布の特性 (反応度約 3~6 モル%)

- (1) 強力，引裂強力増大
- (2) 布の触感が手厚くなる
- (3) 永久糊付の感じを持つ
- (4) 汚れが除去し易い
- (5) 洗濯後の小じわが少い
- (6) アイロンがかけ易く，熱セット性が良い
- (7) 汗による変色が少い
- (8) 吸湿，吸水性が大きい
- (9) 塩基性染料その他によりマーセル化綿より濃厚鮮明に染色される
- (10) 樹脂加工に対し興味ある特性を示す
- (11) カチオン交換性を持つ



第2図 化学処理綿布の汚れの洗濯性



第3図 化学処理綿布の熱セット性 (試料布を RH 100% デシケーター中に放置後，4 ポンドのアイロンを1分間あてる)

汚れが除去し易いことを示す実験の1例を第2図に示す。カーボンブラックの四塩化炭素分散液に流動パラフィン，牛脂を溶解した液中に布を浸漬して種々の程度に汚染したものを0.3% マルセル石鹼水溶液で40°Cで30分洗濯したものの反射率を測定した。無処理綿布に比べて酢化，非結晶化布，特にカーボキシメチル化布の汚れが落ち易いことが示されている。

カーボキシメチル化綿布は吸水性が大きいので熱セット性には期待が持てない

のではないかと思われたが、小さいテストピースを二つ折りにしアイロンで折り目をつけ、これを水につけて折り目の開角度を測定した結果では無処理綿布、マーセル化綿布よりもはるかに開角度小さく熱セット性が良い結果が得られた（第3図）。

汗による変色（黄化）が少ないことはカーボキシメチル化綿布と無処理綿布を半分ずつ縫合してつくった肌着を着用、洗濯を繰返した結果認められた興味ある特性であり、その差違は肉眼的にも明らかであるが、第3表の如く反射率の測定値の差も明らかである。

第3表 着用試験による変色（数値は反射率％）

試料		ブルー フィルター	グリーン フィルター	レッド フィルター
着用前	無処理綿布	82.0	82.3	84.8
	カーボキシメチル化布	78.3	80.4	83.9
着用後	無処理綿布	57.5	63.8	69.6
	カーボキシメチル化布	60.2	68.7	73.8

カーボキシメチル化綿布は分子中に COOH 基を持つから触媒を使用せずに樹脂加工を行い得ることは米国における研究で認められているが、われわれの検討によれば尿素あるいはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂加工において無触媒で十分な防皺度に達することができるが、これは約 60°C 以下のソーピングには耐えるが、さらに高温のソーピングでは樹脂は脱落して防皺度は無処理綿布と同程度にまで低下することが知られた。おそらく触媒作用が少く樹脂の縮合度が低く高温のソーピングに耐えないものと考えられる。ジメチロールエチレン尿素その他反応型樹脂についてさらに検討を行っている。

ともかくカーボキシメチル化綿は衣料として多くの興味ある特性を持っているように思われるので着用試験により検討を続けている。

5. 化学処理綿布の染色性

各種化学処理綿布の染色性についてはわれわれの研究班においては今井

および京都工芸繊維大学田中教授の下において詳細な検討が行なわれているが、ここでは特に興味ある特色を示すカーボキシメチル化および非結晶化綿に関する研究結果の一部をあげる。

エーテル化度 3.0 モル% のカーボキシメチル化綿布 (-COOH の形) および苛性ソーダ、無水酢酸による非結晶化綿布 (酢化度 7.1 モル%) および比較のため無処理綿布 (精練漂白金巾)、マーセル化綿布を試料とし各種染料でおのおの同一条件で染色しその染着性を肉眼にて判定し無処理綿布のそれと比較した結果は第 4 表の如くである。ただし表中で無処理綿布と同程度の場合を ± で表わし、それより濃色に染着した場合を + とし、+ の数の多いものほど濃色に染まることを示す。

カーボキシメチル化および非結晶化綿布は一般に無処理綿布およびマーセル化綿布よりも染着性が大きい場合が多いことが認められる。

またこれらの染色布を用いて日光、洗濯、汗、摩擦堅牢度試験を行った

第 4 表 化学処理綿布の染着性

染 料		マーセル 化	カーボキシ メチル化	非結晶化
直 接	Diacotton Copper Blue BB	++	+	++
	Diacotton Congo Red	+	++	++
	Nippon Orange GG conc	±	±	±
	Chlorantine Fast Green 5GLL	+	±	++
	Chlorantine Fast Orange 2GL	+	±	+
塩 基 性	Methylene Blue conc	±	+++	+
	Rhodamine BH conc	+	±	++
イ ス レ ン ダ ン	Indanthrene Red Brown G	+	++	++
	Mikethrene Blue RSK	+	++	++
ナ イ フル ト	Variamine Blue B salt	±	+	±
	Scarlet GG salt	±	+	±
酸 化	Aniline Black	±	±	±
硫 化	Sulphur Red Brown 6R	+	+	++
ア ア ル ン シ	Alcian Blue 8GX	±	+++	±

結果は無処理綿布と大差無い結果が得られた。

第4表でもみられるように前述の方法による非結晶化綿布はかなりの酢化度を有するにもかかわらず分散染料ではほとんど染まらず、直接染料によって無処理綿布、マーセル化綿布より良く染まることは興味深い。第5表は田中教授により得られた結果で Sirius 染料で同一濃度に染める染色条件を示す。

第5表 Sirius 染料で同一濃度に染める染色条件 (田中教授)

試料	無処理綿布	マーセル化綿布	非結晶化綿布 (酢化度 13.7 モル%)
染料濃度(%)	3	1	0.5
無水芒硝(%)	30	10	5

(浴比 60, 97~98°C, 1 hr ; ソーピング浴比 30, 60°C, 15 min)

耐光堅牢度も非結晶化綿布は良い結果を示した (第6表)。

第6表 耐光堅牢度 (田中教授)

(島津フェードテスター, 40°C, 25 hr, ブリュースケールと対照)

染料	無処理綿布	マーセル化 綿布	非結晶化綿布
Sirius supra Green BB	2	2	6
// // Orange F3G	5~6	5~6	5~6
// // Blue FFRL	4	4	5
// // Yellow RT	4	4	4
// right Blue F3GL	3	3	5
// supra Yellow FFRL	3	3	5
// // Blue 6G	3~4	3~4	5~6

カーボキシメチル化綿は分子中に COOH を含有しカチオン交換性を持つことを利用し、塩化クロム溶液などに浸漬して媒染々料によって染色することを試みた。

酸性媒染々料：カーボキシメチル化綿布を塩化クロム 10% 水溶液に 30 分間下漬処理、水洗
 Chrome Brilliant Violet, Chrome Brilliant Blue, Chrome Yellow, Alizarinrot

染料 3%, 芒硝 20%, 浴比 50; 常温から 30 分で 95°C とし,
30 分後被染物を引上げて水洗, ソーピング

媒染々料: 塩化クロム 10% 水溶液に 30 分下漬処理, Alizarine 4%;

助剤 沈降性炭酸カルシウム 0.5%, 常温から 30 分で 95°C
とし, 1 時間後引上げて水洗, ソーピング

これらの方法で羊毛を重クロム酸カリ媒染で染色したほど濃色ではない
がかなりの濃さに染まることを認めた。

なお種々の染料で染色した綿布に酢化, カーボキシメチル化, シアノエ
チル化などの化学処理を行い各種堅牢度に及ぼす影響についても目下詳細
に検討を行っている。

6. 総 括

- 1) 酢化, シアノエチル化, カーボキシメチル化, 非結晶化などの化学
処理を施した木綿の特性について述べた。
- 2) カーボキシメチル化綿, 非結晶化綿は特に衣料として興味ある多く
の特性を持つように考えられる。
- 3) カーボキシメチル化綿, 非結晶化綿は直接, 塩基性, インダンスレ
ンその他の染料に対してすぐれた染着性を示す。

本研究は日本綿業技術研究所の委託を受けて行なわれたもので, 同研究
所ならびに担当会社として特に御協力を頂いた東洋紡績株式会社および桜
田教授を始め共同研究班各位に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. H. Fisher: Text. Res. J., **25**, 1 (1955); **28**, 769 (1958); 辻: 染色工業, **22**,
651, 717 (1959); **23**, 235 (1957).
- 2) 桜田, 田中, 岡村, 辻, 根岸, 平林, 北丸, 坂口, 本山, 今井: 日本綿業技術
研究所研究報告, No. 14 (1956); No. 20 (1957); No. 34 (1959).
- 3) 辻, 北丸, 本山: 繊維学会誌投稿中
- 4) 辻, 北丸, 坂口, 木村: 同上

放射線照射による低重合度パルプ製造に関する研究

繊維化学教室 今 村 力 造

山 下 末 雄

水 上 秀 也

1. 緒 言

レーヨンパルプの重合度は通常 700~900 程度であり、これを原料として紡糸に適当な粘度のビスコースを製造するには、パルプをマーセル化したのちいわゆる老成を行いその重合度を 300~450 程度に低下させなければならない。いま仮に重合度が 300~450 程度のパルプを製造してこれを原料とすれば、現行のビスコース製造工程から老成工程を省略しうるのみならず、また直接硫化してビスコースを製造するといった新方式の採用も有望となる。従って、この種の研究は学術的のみならず工業的にも重要であり、加水分解や酸化によるなどの方法が試みられてきた。しかしこれらの方法では解重合が重合度分布よりみて不均一となる。また処理に際しての損失も大きい。これに対して筆者らは高エネルギー X 線あるいは γ 線の照射による方法の有用なことを確めえたのでその大要をここに報告する。

2. 放射線による繊維素解重合反応に関する基礎的研究

繊維素に対する高エネルギー放射線の作用を取扱った研究はすでに 2, 3 報あったが、筆者らの興味を特に惹いたのはその中の J. F. Saeman および M. A. Millett¹⁾ の報告である。すなわち酸化あるいは加水分解などの方法による場合には、木材パルプは綿リンターなどより速やかに解重合することはよく知られているが、この報告によると、高エネルギー放射線の場合には同一照射線量で木材パルプも綿リンターも同程度に解重合するようである。このことは繊維素分子鎖が結晶領域、非晶領域のいずれの部分においても均一に裂断することを前提としなければ理解し難く、従って高

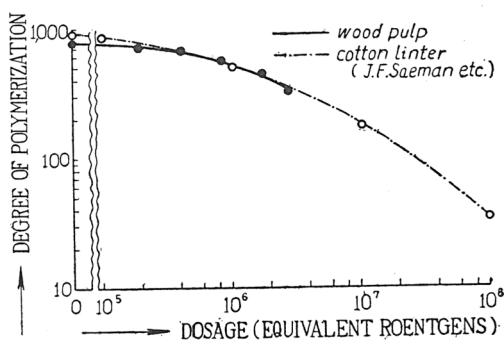
エネルギー放射線を用いると均一に繊維素を解重合させることが予想される。

筆者らが放射線による低重合度パルプ製造の研究を企図したのはこのような予想に立脚するものであり、当初 100 万電子ボルトの共鳴振動型 X 線装置より発生する高エネルギー X 線を用いて研究を行った。

第 1 表は市販レーヨンパルプを試料として行った照射実験のデータであり、第 1 図はデータ中の照射線量と重合度の関係をプロットしたものである。ただし、パルプの重合度低下は照射中止の後もその程度は僅かで

第 1 表 パルプの照射結果
照射時間 (hr)

	未照射	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
照射線量 (r)	—	1.91	3.96	8.23	1.76	2.66
	—	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$
重合度 (P)	775 (P ₀)	708	678	556	4.51	335
P ₀ /P	—	1.09	1.14	1.39	1.72	2.31
一分子当りの裂断個数 (S)	—	0.2	0.4	0.9	1.7	3.2
S/G	—	1.05	1.01	1.09	0.99	1.10
	—	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$	$\times 10^{-6}$
α -繊維素含有率 %	91.7	91.1	90.4	89.9	87.7	85.5
銅 価	1.43	1.49	1.64	2.08	2.10	2.86



第 1 図 照射によるパルプの重合度低下

あるが持続される——
いわゆる after effect
——から、重合度の測定は約 2 週間後に行った。

これらの結果から放射線による繊維素の解重合反応を動力学的に検討してみよう。繊維

素のような鎖状高分子が解重合する場合、結鎖の裂断確率がいずれの結合についても同一であると仮定すると、桜田-岡村²⁾の計算により粘度法で測定される裂断前の重合度 p_0 と、一分子毎に s 個の裂断が起った後の重合度 p との間には次の関係が成立する。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2}{s}(s-1+e^{-s})$$

この式を用い、第1表中に示した p および p_0 の値から算出される s の値は同表中に記載のとおりである。さて、繊維素の放射線照射による解重合反応が見かけ上一分子反応であると仮定すると次式が成立する。ただし N は全結鎖数であり $N \gg s$ である。

$$\frac{ds}{dt} = K(N-s) = KN$$

$$s = K't$$

放射線量 G は照射時間に比例するから、 s/G が一定値をとればこの裂断は見掛け上一分子反応であると推定されるが、この関係がほぼ満足されていることは第1表にみられるとおりである。

なお繊維素 1 g 中の全結鎖数は

$$N_0 = \frac{1}{162}(6.03 \times 10^{23}) = 3.72 \times 10^{21}$$

であるから、試料 1 g 中の全鎖状高分子数は

$$N = \frac{1}{162} \times (6.03 \times 10^{23}) \times \frac{1}{775} = 4.80 \div 10^{18}$$

となる。放射線 1 r が試料 1 g に与えるエネルギー E は $5.5 \times 10^{13} \text{ eV}$

第2表 エネルギー収率

放射線量 (r) (G)	分裂に際し吸収された エネルギー (eV) ($E \times G$)	1 個の分裂に吸収された エネルギー (eV) ($E \times G / N \times S$)
1.91×10^5	1.05×10^{19}	10.9
3.96×10^5	2.17×10^{19}	11.4
8.23×10^6	4.53×10^{19}	10.5
1.71×10^6	9.41×10^{19}	11.5
2.66×10^6	1.46×10^{20}	9.5

——有機化合物にほぼ共通——であるから、エネルギー収率、すなわち1個の結合の分裂に吸収されるエネルギーを算出すると第2表に示すように約 11eV となる。この値は別の方法で算出した Charlesby³⁾ の 9eV という値とほぼ一致する。

3. 照射パルプの品質

放射線の照射によって低重合度のパルプを製造しえても、それが溶解用パルプとして使用可能なためには少くとも α -繊維素含有率、銅価などの化学分析値が保証される一方、以上の結果から均一に解重合されているとは予想されるが、なおその重合度分布がアルカリ繊維素として老成した場合と同程度に均一であることが確認されていなければならない。これらの点を高エネルギー放射線による繊維素崩壊の基礎的現象と対比しながら以下に検討した。

α -繊維素含有率に関しては、第1表にみられるように、 α -繊維素含有率 91.7% のパルプを試料としてこれに放射線を照射してその重合度を 400 程度とすると 87% 程度となる。従ってこのような型の原料パルプを用いた場合、 $0.5 \times 10^6 r$ の照射に対し α -繊維素含有率は約 1% 低下するものと見積もられ、原料パルプの α -繊維素含有率が 94% 程度であれば、照射パルプのそれを 90% 程度に止めうると予想されるが、そうした実績もえている。ただし、 α -繊維素含有率 87% 程度の照射パルプといえども、照射の後に 2~6% 程度の苛性ソーダ溶液で処理すれば、数% 以内の損失で、 α -繊維素含有率 90~94% となしうることは第3表にみられるとおりである。なお照射後アルカリ処理すれば前記の after effect は消滅し、また次に述べるパルプの銅価を低下させるという副次的な効果もある。

繊維素の崩壊に伴う変質の指標として通常銅価が測定されるが、放射線照射したパルプのこの値は、第1表にみられるように、照射線量の増加とともに漸増する。このような銅価の増大する原因を明らかにしようとして、再生繊維素皮膜に同様に放射線照射してその赤外線吸収スペクトルを検出した。第2図に示したスペクトルにみられるように乾燥状態では 5.82μ

第3表 照射パルプのアルカリ処理
(試料 α -繊維素含有率=87.7%, $DP=451$)
NaOH 濃度 (20°C~1 hr)

	1 %	2 %	4 %	6 %
収 率 %	99.0	97.7	94.6	92.4
α -繊維素含有率%	87.5	89.6	91.6	93.4
DP	408	395	366	344
α -繊維素収率* %	98.9	99.5	98.8	98.6

* 元のパルプの α -繊維素含有率を 100%として算出。

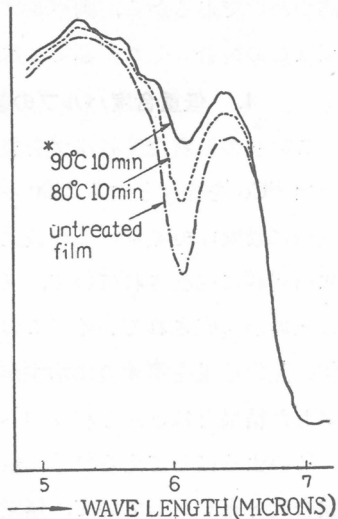
の波長に吸収が新たに出現する。

G. Herzberg⁴⁾の研究によると、カーボニル基は水分の存在では水和してジオールとなって吸収を消失し、水分を除去すると再びカーボニル基に戻る。この知見よりすれば、放射線の照射により生成する官能基は主としてカーボニル基であることが推定されるが、最近 F. A. Blouin および J. C. Arthur⁵⁾も化学的測定法によってこのことを示し、カーボニル基とカーボキシル基の生成比率を 20:1 と報じている。

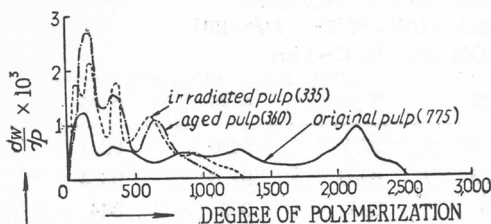
緒言に述べたような理由から、照射パルプの重合度分布の均一性を確める

ことは重要である。原料パルプを同一とし、一方は通常のビスコース化工程をたどってその老成工程で重合度を 360 に低下させ、他方は放射線照射によって重合度を 335 に低下させて両者の重合度分布を比較した。第3図はこの結果を示すものである。

この比較からわかるように、低重合度部分を除けば、これらの重合度分布の均一性はほぼ同等とみなしうる。ただし、老成パルプに低重合度部分の少いのは、アルカリ浸漬に際しかかる低重合度部分が溶出することに起



第2図 照射繊維素皮膜の赤外線吸収スペクトル ($2.66 \times 10^6 r$)
* 乾燥状態を示す



第3図 重合度分布

持つわけであるから、両パルプの重合度分布にみられる低重合度部分の多寡はこの場合大した問題ではない。

4. 低重合度パルプの製造ならびにそのビスコース化試験

この種の低重合度パルプを製造するに際し、現在筆者らの使用しているのは ^{60}Co を線源とする 2400 キュリーの放射線照射装置（京都大学化学研究所に設置）である。この装置には 100 キュリーのペンシル型 ^{60}Co が 24 本円筒状に配置されていて、その内部に $2.4 \times 10^5 \text{r/hr}$ のほぼ均一な強さの線場が形成されている。この線場にパルプを置いて照射した場合のパルプの照射結果を第4表に示すが、第1表にみられる高エネルギーX線を照射した結果とほとんど相違がみとめられない。

このようにしてえられる低重合度パルプは老成パルプと非常に近似した重合度分布を有していて、無老成パルプとして使用するのに理想の型のものであることが予想されるが、なお放射線照射により繊維分子間架橋を生

第4表 パルプの γ 線照射結果
照射時間 (hr)

	未照射	4	6	8	19	30
照射線量	—	1.04×10^5	1.56×10^5	2.08×10^5	4.94×10^5	7.8×10^5
重合度	775	486	450	400	266	200
S/G	—	1.57×10^{-6}	1.27×10^{-6}	1.16×10^{-6}	0.92×10^{-6}	0.85×10^{-6}
銅 価	1.43	—	2.00	—	—	5.47

ずるなどのことが絶無とはいえず，こうした因子が何らかの形でビスコースの挙動に悪影響を及ぼさないとも限らない。これらの点に考慮を払い，無老成でビスコースとして用いる場合の最適照射線量を見出そうとし，照射線量の異なる一連のパルプのビスコース化試験を行った。第5表に示した実験結果にみられるように，照射パルプを原料とするビスコースは

第5表 照射パルプおよび老成パルプのビスコース化試験

1) 条件

浸漬 18% NaOH, 18°C~1 hr, 圧搾 2.7~2.8 倍
 解砕 室温, 1.5 hr
 CS₂ 添加量 35% (対繊維素)
 ビスコース組成 繊維素: NaOH=8:6
 硫化 25°C~4 hr, 溶解 18°C~4 hr
 熟成 20°C

2) 照射パルプ

照射時間 (hr)

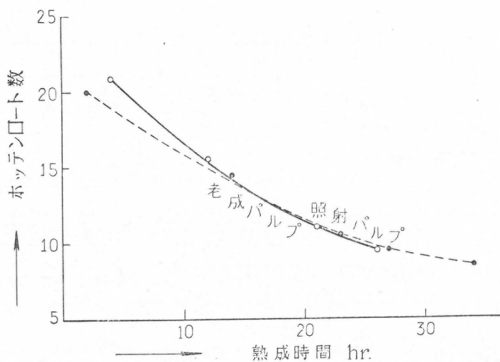
	1	6	8	19
照射線量, r	1.04×10^5	1.56×10^5	2.08×10^5	4.94×10^5
照射パルプ重合度	486	450	400	266
再生繊維素重合度 (解砕後)	380	350	277	199
硫化直後の r -価 ホッテンロート数10 における	67.8	66.0	66.4	62.0
熟成時間, hr	24	24	23	28
落球粘度, sec	116.2	60.0	17.7	4.0

3) 老成パルプ

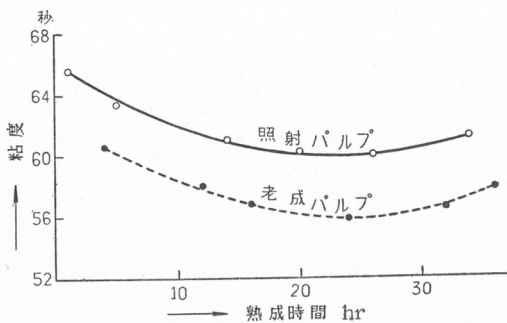
老成時間 (hr)

	20	45	65	85
再生繊維素重合度 (老成後)	451	355	297	265
硫化直後の r -価 ホッテンロート数10 における	—	62.1	67.1	65.4
熟成時間, hr	24	24	27	24
落球粘度, sec	229.0	55.8	18.8	15.2

普通法で造ったビスコースに比較して何ら異った挙動を示さない。第4図および第5図はビスコース熟成中の熟成度および粘度の変化を示すものであるが、ここでも両者の間に特に変わったことは認められない。なおこの結果から現在工業的に用いられている程度のビスコース粘度をえるためには、大体6時間 ($1.5 \times 10^6 r$) 照射したパルプを用いればよいことがわかる。



第4図 熟成中の熟成度変化



第5図 熟成中の粘度変化

上述の実験で照射パルプが無老成パルプとして充分使用しうることが認められたが、このパルプを用いてビスコースを製造するに際し考えられる方式は次のとおりである。すなわち通常ビスコース製造法から老成工程を省略したA方式、および直接硫化法を適用するB方式である。B方式こそ望ましい方法であるが、

- A. アルカリ浸漬—圧搾、解砕—硫化、溶解—熟成
- B. 直接硫化—熟成

この方法に関する実験結果の報告は別の機会にゆずり、上述したA方式で行ったビスコース化試験、紡糸条件および紡糸試験の結果を第6表、第7表および第8表に示す。

いずれの方法によっても大体似通った粘度のビスコースがえられ、糸質試験の結果をみると、照射パルプを用いた方が若干強度を上昇することがわかる。この興味ある結果は次のような理由によるものであろう。すなわち、普通のビスコー

ス化工程ではパルプ中の低重合度部分はアルカリ浸漬工程で一部溶出するが、次の老成工程で繊維素の崩壊により再び増量する。これに反して照射による低重合度パルプを原料とした場合は、その中の低重合度部分がアルカリ浸漬で溶出する

第6表 ビスコース化試験

	照射パルプ ($DP=430$)	普通レイヨンパ プ ($DP=790$)
浸 漬	20°C, 2 hr	20°C, 2 hr
浸 漬 用 NaOH	18%	18%
圧搾倍率 (対風乾 パルプ)	2.65倍	2.58倍
老 成	ナシ	28°C, 24 hr
CS ₂ (対 繊 維 素)	36%	36%
硫 化	27°C, 2 hr	27°C, 2 hr
溶 解	20°C, 3 hr	20°C, 3 hr
ビスコース組成	8 : 6	8 : 6
熟 成	22°C, 25 hr	22°C, 28 hr
ホッテンロート数	12	12.5
粘 度	37"	32"

第7表 紡糸条件

第 1 浴 組 成	H ₂ SO ₄ 130g/l, ZnSO ₄ 16g/l, Na ₂ SO ₄ 370g/l, 浴長 65 cm, 温度 50°C
第 2 浴 組 成	熱湯 100°C
Draft	50%

第8表 糸質試験

	照射パルプ	普通パルプ
重 合 度	279	270
繊 度 (d)	1.79	1.79
強 度 { 乾	2.92	2.76
g/d { 湿	1.96	1.89
変 動 率 { 乾	7.6	10.4
(%) { 湿	7.9	10.6
伸 度 { 乾	16.4	14.2
(%) { 湿	17.1	16.7

ことは前者と同様であるが、老成工程が省略されるので低重合度部分の増量はない。このことは第9表によっても明らかであるが、このようなアルカリ繊維素中の α -繊維素含有量の差がそのまま照射パルプから造った糸の強度増加に役立っているものと思われる。

第9表 アルカリ繊維素の分析結果

	普通バルブ		照射バルブ	
	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-纖維素} = 91.7\% \\ \beta\text{-} \quad \quad = 4.5\% \\ DP \quad \quad = 790 \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-纖維素} = 88.7\% \\ \beta\text{-} \quad \quad = 8.3\% \\ DP \quad \quad = 425 \end{array} \right.$	
アルカリ浸漬, 圧搾, 解砕後				
溶出ヘミセルロース%	3.9		5.6	
$\alpha\text{-纖維素} \%$	95.5		91.4	
$\beta\text{-} \quad \quad \%$	4.7		6.4	
$D \quad P$	805		355	
老成1日後				
$\alpha\text{-纖維素} \%$	91.1			
$\beta\text{-} \quad \quad \%$	6.4			
$D \quad P$	401			
老成2日後				
$\alpha\text{-纖維素} \%$	89.3			
$\beta\text{-} \quad \quad \%$	8.0			
$D \quad P$	360			

文 献

- 1) J. F. Saeman and M. A. Millett: I. E. C., **44**, 2848 (1952).
- 2) 桜田, 岡村: 工化., **45**, 1101 (昭17).
- 3) A. Charlesby: J. Polymer Sci., **15**, 263 (1955).
- 4) G. Herzberg: "Infrared and Ramans Spectra" New York (1951).
- 5) F. A. Blouin and J. C. Arthur: Text. Res. J., **28**, 198 (1958).

光増感重合反応に関する基礎的研究

リボフラビン色素の増感による

アクリルアマイドの水溶液重合

繊維化学教室 西 島 安 則

緒 論

ビニル単量体が紫外線の直接照射によって重合することはかなり以前より知られていたが、¹⁾²⁾³⁾ その後、多くの研究者によってこの光重合反応に対する種々の増感剤が試みられてきた。⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ 近年になって、適当な増感色素を用いれば、可視光の照射によってもビニル単量体を重合させることが見出され、色素による増感機構についての数多くの研究が進められた。¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ しかし、その増感機構は一般に光化学的にみてきわめて複雑であり、さらに重合系の如何、すなわち、単量体と増感剤の組合せや溶媒の種類によっても相当様相が異なり、まだ多くは推測の域を出ないような状態である。

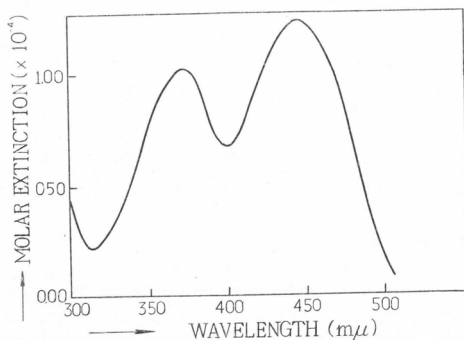
著者らはさきにリボフラビン系の色素がある種のビニル単量体の水溶液重合にきわめて有効な増感作用を示すことに着目し、その重合開始機構ならびに重合反応の動力学を詳細に検討してきた。この種の重合方法によれば、適当な条件の下ではきわめて短時間（例えば数十分の一秒）の照射によっても非常に効率よく重合が進行し、また、その重合物の分子量も数千程度の低重合度のものから数千万に達する高重合度のものに至るまで任意に調節が可能であることを確認することができた。単に学術的に興味ある新しい重合方法としてのみでなく、化学繊維の製造、あるいは、天然繊維の改質に対して全く新しい数多くの可能性をもたらす重合方法の一つとして、ここに光増感重合反応の基礎的諸問題についての研究結果を、特にリボフラビン色素を増感剤としたアクリルアマイド単量体の水溶液重合の場

合について述べる。

I. 実 験

a. 試料

単量体のアクリルアミド (American Cyanamid 社製) はクロロホルムより再結晶して用いた。融点 $84.5^{\circ} \pm 0.3^{\circ}\text{C}.$ 。



第1図 リボフラビン色素増感剤 (Riboflavin-5'-phosphate sodium) 水溶液の吸収スペクトル。

増感剤として用いたりボフラビン色素 (Riboflavin-5'-Phosphate Sodium, 東京化成社製) は市販のものをそのまま使用した。その水溶液の可視部の光吸収スペクトルは第1図に示すように、375 mμ と 445 mμ に二つの極大値を示している。なおこの色素の吸収ス

ペクトルはその水溶液中にアクリルアミド単量体を共存させた場合にも著しい変化は認められない。

b. 誘導期間および重合速度の測定

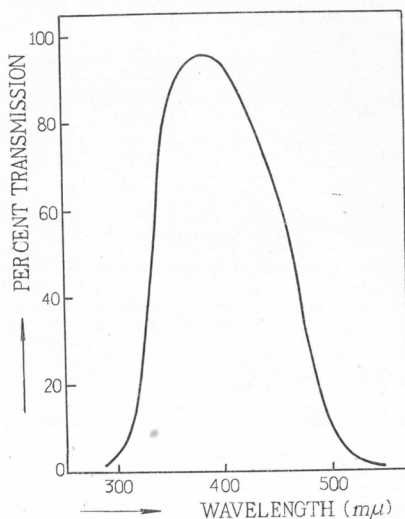
この光増感重合反応は可視光の照射によって進行するので光源としては普通のタングステン電灯を使用することもできるが、一連の実験における光源の安定性および増感剤の光吸収の極大値での有効な光源強度のことを考慮して、この報告に述べるすべての実験では超高圧水銀灯 (マツダ SHL-100, 100 W) を使用した。なお紫外部や近紫外部の照射による重合開始機構への複雑な影響が予想されるため、第2図に示すような光透過率曲線をもつコバルトガラスのフィルターを使用し、光源の短波長部分を除いた。照射強度を変える場合は、光源と重合セルの距離を適当に調節し重合セルの位置で光電管を用いて照射光強度を測定した。

誘導期間および重合速度の測定は重合条件の如何によって次に述べる三

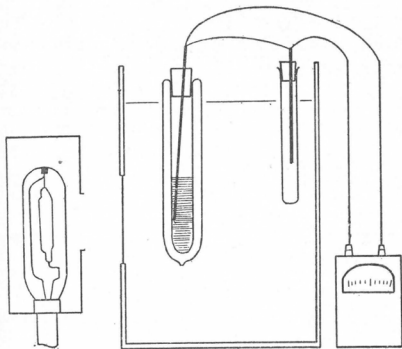
つの方法を適宜併用して行った。

(1) 重合熱の測定

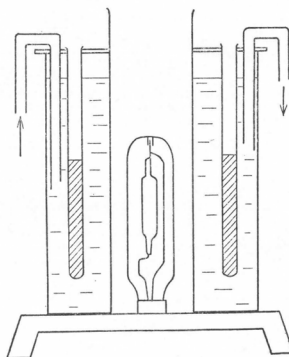
重合熱による重合系の温度上昇を直接測定するもので、重合系の温度が時々刻々変化するため重合速度の測定には適当でないが、誘導期間の長さの測定には有効である。その装置の概略を第3図に示す。測定しようとする重合溶液は容量約 10 ml の Dewar Flask 型の試験管に入れ、照射中の温度上昇を、特に熱容量を小さくするように設



第2図 コバルトガラスフィルターの光透過率曲線。



第3図 重合熱測定装置の概略。



第4図 重量法による重合速度測定装置の概略。

計された熱電対またはサーミスター温度計で測定した。

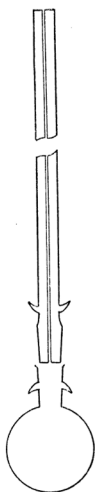
(2) 重合物の重量測定

重合物の重量を適当な時間毎に測定して重合曲線を求める場合は第4図に示すように光源のまわりの同心円（半径約 5 cm）上に 12 本の試験管

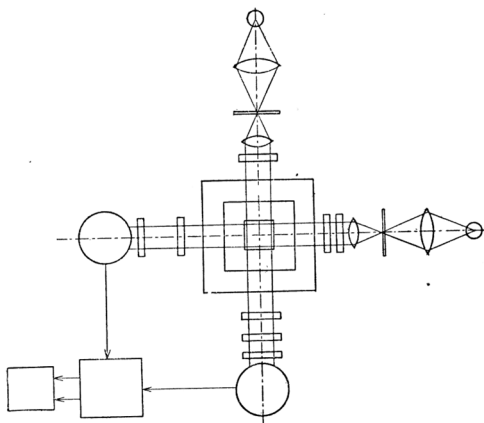
(容量各 4 ml) を配置し, $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ に調節された恒温槽より恒温水を循環させながら照射し, 適当な時間毎 (例えば 1 分毎) にこの試験管を 1 本ずつ抜き取り, 試料を直ちにヒドロキノンを含むメタノール中に投入し, 重合物の沈澱をミクロガラスフィルターで分別乾燥して重量を測定した。

(3) デリマトメトリー

重合溶液全体に均一な光の照射ができるように, 第 5 図に示すような太鼓型の容器 (直径約 5 cm 厚さ約 1 cm) をもつデリマトメーターを使用した。恒温槽は $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ に調節し, 重合熱による重合溶液の温度上昇を考慮して特に重合速度の低い場合の測定に多く用いた。



第 5 図 光増感重合反応用の
デリマトメーター。



第 6 図 光増感重合反応用の光化学測定装置の
概略。

c. 増感剤の光化学測定

重合開始前あるいは重合終了後の重合溶液の光吸収スペクトルは, Beckman 型光電式分光器にて測定した。

増感剤の重合開始機構における役割を追求するためには, 重合溶液を照射中連続的に溶液の光吸収の変化および蛍光強度の変化を測定することが

のぞましいので特に第 6 図に示すような光化学測定装置を設計製作した。この装置の光学系は恒温槽の中央に置かれた正直角柱型の重合セルを直交した二つの光軸が貫通するよう設計されている。両光軸とも光源よりの光束はコンデンサーレンズ、ピンホールおよびコリメーターレンズによって平行光とされ、重合セルの前および後に設置された金属干渉フィルターを通る。この金属干渉フィルターは目的に応じてその透過波長を $365\text{ m}\mu$, $436\text{ m}\mu$, $546\text{ m}\mu$ および $579\text{ m}\mu$ と変えられるようターレットに取りつけられている。それぞれの光軸の最終点に光電子増倍管があり光電流は増倍管を経て光度計のメーターで読む。一方の光軸の光源は超高压水銀灯（マツダ SHL-100）を用い、他方は光の強度を自由に調節できるように $6\text{ V } 30\text{ W}$ のヘッドライト用タングステン電灯を使用した。重合開始時における増感剤の褪色過程を測定する場合は、水銀灯の光軸を通して重合セル中の溶液を照射中にそれと直交する光軸でタングステン電灯を光源として $436\text{ m}\mu$ の波長における光吸収の変化を測定するが、この場合増感色素の螢光による誤差は重合セルの前後にある干渉フィルターを共に $436\text{ m}\mu$ 用のものとすることによって十分に除くことができる。螢光の強度変化を求める場合は、前と同様に水銀灯の光軸で $365\text{ m}\mu$ あるいは $436\text{ m}\mu$ の波長で照射しつつ、それと直交する光電子増倍管を用いて $579\text{ m}\mu$ 用の干渉フィルターを通過する螢光の強度を測定する。勿論この螢光測定の場合はタングステン電灯の前のシャッターは閉じておく。これらの光化学的測定を重合反応の測定と平行して行う場合はこの装置の重合セルを Dewar Flask 型のものに取り替えて重合熱測定を行うか、あるいは、ディラトメーターをこの装置に取りつけて測定する。

d. 分子量測定

重合物のポリアクリルアミドの分子量は常法によってその水溶液の極限粘度より求めた。極限粘度と分子量の関係は $[\eta] = 3.73 \times 10^{-4} M^{0.66}$ を適用した。¹⁷⁾

II. 結果と考察

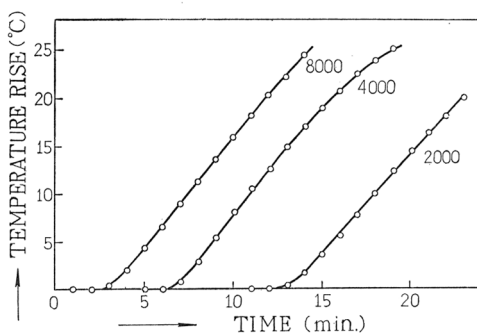
まずこの光増感重合の機構の概観的知見をうるため、前述の諸方法によって誘導期間および重合速度におよぼす諸条件の影響を検討し、さらにその結果にもとづいて光化学的な測定などを進め、この重合の開始機構について考察した。

以下、アクリルアミド単量体およびリポフラビン色素増感剤をそれぞれ単に単量体および増感剤と記す。溶媒は特に示さない場合はすべて水である。

a. 誘導期間

(1) 吸収光量と誘導期間の関係

重合熱測定およびディラトメトリーによって、一定の単量体濃度について照射光強度および増感剤濃度をそれぞれ変化して誘導期間を測定した。一例として、単量体濃度 2.82 mole/L 、増感剤濃度 $1.95 \times 10^{-5} \text{ mole/L}$ の場合について照射光強度を変化したときの重合曲線を第7図に示す。各曲



第7図 照射光強度と誘導期間の関係。単量体濃度： 2.82 mole/L ，増感剤濃度： $1.95 \times 10^{-5} \text{ mole/L}$ ，照射光強度の相対値は各曲線に記入した数字で示す。

線に記入した照射光強度は光電管で測定した相対値である。他の増感剤濃度についても同様の測定を行いその結果を第1表にまとめた。重合溶液によって吸収された光量はこの測定に用いた条件では近似的に増感剤濃度と照射光強度の積に比例す

る。このようにして求めた吸収光量と誘導期間の長さを第8図に示すように対数グラフにプロットすれば、増感剤濃度および照射光強度の両者をそれぞれ独立に変化したにもかかわらず、誘導期間の長さは一定の単量体濃度では吸収光量に逆比例することを示している。この重合系では誘導期間

第 1 表

ABSORBED INTENSITY AND INDUCTION PERIOD

EXP. NO.	SENSITIZER CONC. (mole/l.)	LIGHT INTENSITY (arbitrary)	ABSORBED INTENSITY (arbitrary)	INDUCTION PERIOD (min.)
1	3.89×10^{-5}	8000	16.0	1.0
2	"	6000	12.0	2.0
3	"	5000	10.0	2.5
4	"	2000	4.0	7.0
5	1.95×10^{-5}	8000	8.0	3.0
6	"	6500	6.5	4.0
7	"	4000	4.0	6.5
8	"	2000	2.0	13.0
9	0.97×10^{-5}	8000	4.0	6.0
10	"	4000	2.0	10.5
11	"	2000	1.0	24.0

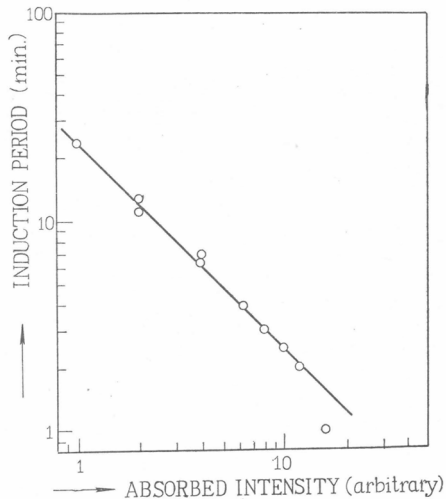
MONOMER CONCENTRATION : 2.82 mole/l.

の長さは主として系中の酸素量によって決まると考えられる、従ってこの結果は増感剤の存在下での系内の酸素消費速度は吸収光量に比例することを示す。

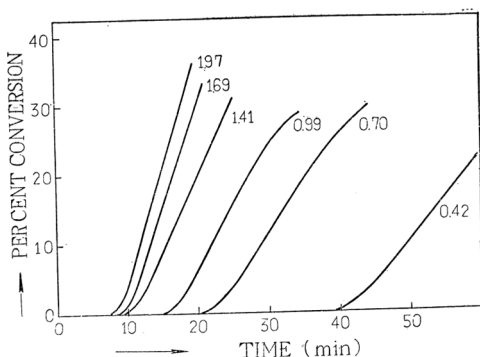
(2) 単量体濃度と誘導期間の関係

他の条件を一定にして単量体濃度を 1.97 mole/l. より 0.28 mole/l. まで変化した場合にディラトメトリーによつて得られた重合曲線群の一部

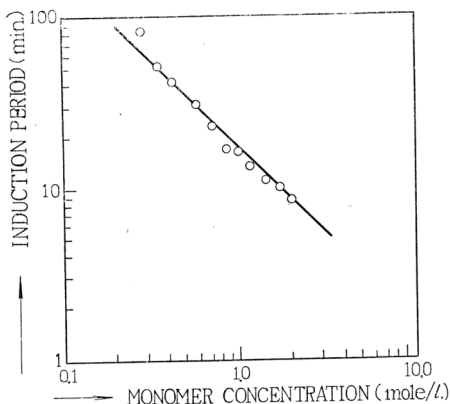
を第 9 図に示す。誘導期間は単量体濃度の増加にともなつて短縮されるがその結果を第 2 表にまとめる。誘導期間の長さと単量体濃度の関係は対数



第 8 図 吸収光量と誘導期間の関係。測定温度： 20°C.



第9図 単量体濃度を変化した場合の重合曲線。
増感剤濃度： 0.97×10^{-5} mole/l., 重合温度：
 30°C ., 単量体濃度は mole/l. にて各曲線に
記入した数字で示す。



第10図 単量体濃度と誘導期間の関係。測定温度：
 30°C 。

グラフにプロットした第10図に明らかなように逆比例関係を示し、単量体分子が何かの形で重合の開始機構に関与していることを暗示するものと考えられる。

(3) 重合温度と誘導期間の関係

上に述べた誘導期間に対する吸収光量および単量体濃度の影響についての知見から、この誘導期間中にこれらの諸因子の果たす役割について種々推測されるが、そのうち最も妥当と考えられるのは、増感剤による単量体の光増感酸化反応であろう。この推論の一つの裏付けを得る目的でまずこの反応の活性化エネルギー

を求めるために誘導期間と重合温度の関係を測定した。

重合溶液に一定量の酸素を溶解し、それを真空型のディラトメーター中に封入して種々の重合温度について誘導期間を測定したが、単量体濃度 0.7 mole/l., 増感剤濃度 9.7×10^{-6} mole/l. の場合についての結果を第3表にまとめる。常法に従って誘導期間の逆数の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすれば第11図に示すように活性化エネルギーとして 6.3 Kcal/

第 2 表
MONOMER CONCENTRATION AND
INDUCTION PERIOD

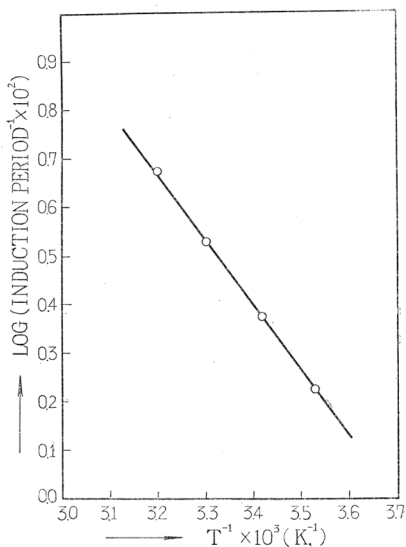
EXP. NO.	MONOMER CONCENTRATION (mole/l.)	INDUCTION PERIOD (min.)
1	0.28	83.0
2	0.35	52.0
3	0.42	42.0
4	0.56	31.5
5	0.70	23.0
6	0.84	17.0
7	0.99	16.5
8	1.13	13.3
9	1.41	11.2
10	1.69	10.0
11	1.97	8.8

SENSITIZER CONCENTRATION: 0.97×10^{-5} mole/l.

第 3 表
TEMPERATURE AND
INDUCTION PERIOD

TEMP. (°C.)	INDUCTION PERIOD (min.)
10	60.0
20	42.8
30	29.8
40	21.4

MONOMER CONCENTRA-
TION: 0.7 mole/l.
SENSITIZER CONCENTRA-
TION: 9.7×10^{-6} mole/l.



第11図 重合温度と誘導期間の関係。単
量体濃度: 0.7 mole/l., 増感剤濃
度: 9.7×10^{-6} mole/l., 得られた
見かけの活性化エネルギー: 6.3
Kcal/mole.

mole が得られる。この値は光増感酸化反応の活性化エネルギーとしては妥当なものであり、他の増感色素であるエオシンやウラニンによる光増感酸化反応について求められている活性化エネルギーと近い値を示している。¹⁸⁾

b. 重合速度

(1) 単量体濃度と重合速度の関係

単量体濃度を広い範囲にわたって変化した場合に得られた重合曲線は前に第9図に示したが、この直線部分の傾斜より求めた重合速度を第4表にまとめる。この重合速度と単量体濃度の関係は対数グラフにプロットした第12図に示されるように、この測定 of 単量体濃度の範囲内 (0.28 mole/l. より 1.97 mole/l.) では、 $R_p \propto [M]^{3/2}$ の関係によく一致している、ここに $[M]$ は単量体濃度を示す。これは定常状態の仮定が成り立つとした場合、前述の誘導期間の測定結果と同様に、単量体が重合開始機構に関与していることを暗示するものである。第4表に各単量体濃度で得られた重合

第4表
MONOMER CONCENTRATION AND RATE
OF POLYMERIZATION

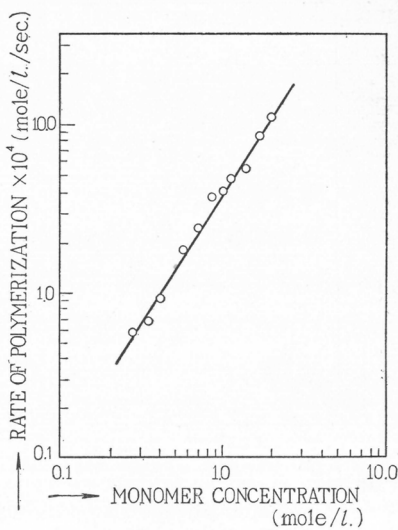
EXP. NO.	MONOMER CONC. (mole/l.)	PATE $\times 10^4$ (mole/l./sec.)	INTRINSIC VISCOSITY (100 ml./g)	MOLECULAR WEIGHT
1	0.28	0.56	3.26	9.2×10^5
2	0.35	0.65		
3	0.42	0.89		
4	0.56	1.78	3.53	1.1×10^6
5	0.70	2.44		
6	0.84	3.70	3.90	1.3×10^6
7	0.99	3.95		
8	1.13	4.76	4.63	1.6×10^6
9	1.41	5.32	5.73	2.2×10^6
10	1.69	8.50		
11	1.97	11.10	8.20	3.8×10^6

SENSITIZER CONCENTRATION: 9.7×10^{-6} mole/l.
TEMPERATURE: $30^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$.

物の水溶液の極限粘度およびそれより前述の粘度式により求めた分子量を示したが、分子量はこの濃度範囲では大体単量体濃度の0.5乗に比例している。しかし単量体濃度がさらに高くなると急激な重合速度の加速にともなって分子量の増大が認められ上に述べた関係は成立しない。

(2) 重合温度と重合速度の関係

第5表に単量体濃度 0.7mole/l. 増感剤濃度 9.7×10^{-6} mole/l. の場合温度を 10°C より 40°C まで変えてディラトメトリーによって求めた重合速度を示す。常法にしたがって重合速度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットした第13図に示されるように重合の全活性化エネルギーは 7.8 Kcal/mole である。この値は通常の触媒重合や熱重合のそれに比して相当低いが、一方高エネルギー放射線の照射による重合や紫外線照射による光重合に較べるとかなり高い値を示している。¹⁹⁾ 同じ単量体のレドッ

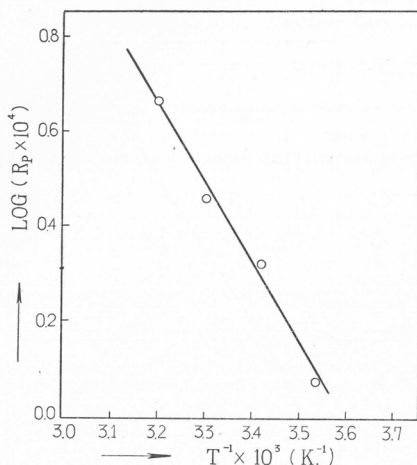


第12図 単量体濃度と重合速度の関係。
増感剤濃度： 0.97×10^{-5} mole/l.,
重合温度： 30°C.

第5表
TEMPERATURE AND RATE
OF POLYMERIZATION

TEMPERATURE (°C.)	RATE (mole/l./sec.) $\times 10^4$
10.0	1.17
20.0	2.01
30.0	2.85
40.0	4.60

MONOMER CONCENTRATION:
0.70 mole/l.
SENSITIZER CONCENTRATION:
 9.7×10^{-6} mole/l.



第13図 重合温度と重合速度の関係。単量体濃度：0.7 mole/l., 増感剤濃度： 0.97×10^{-5} mole/l., 得られた見かけの全活性化エネルギー：7.8 Kcal/mole.

クス重合の場合に測定された活性化エネルギーがやはり7 Kcal/mole 程度であることを考慮すれば、²⁰⁾ 断定はできないとしてもこの活性化エネルギーの測定値からはこの重合の開始機構にレドックス反応が支配的な役割を演じている可能性が相当に大きいことが予測される。

(3) 増感剤濃度と重合速度の関係

単量体濃度が 2.82, 1.41, および 0.70 mole/l. の三種に

第 6 表

SENSITIZER CONCENTRATION AND RATE OF POLYMERIZATION

SENSITIZER CONC. (mole/l.)	RATE OF POLYMERIZATION (mole/l. /sec.) $\times 10^4$		
	I	II	III
1.95×10^{-4}	3.55	1.61	—
9.70×10^{-5}	11.5	3.81	0.50
4.86×10^{-5}	—	—	1.39
3.89×10^{-5}	28.7	7.39	—
1.95×10^{-5}	31.9	8.50	2.57
9.70×10^{-6}	32.8	9.06	2.74
3.89×10^{-6}	32.8	7.06	2.70
1.95×10^{-6}	—	—	2.21
9.70×10^{-7}	24.8	3.16	—

MONOMER CONCENTRATIONS:

I 2.82 mole/l.

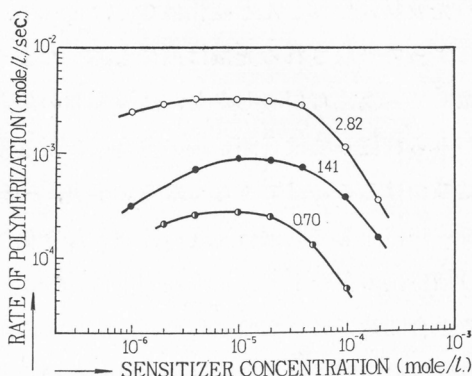
II 1.41 mole/l.

III 0.70 mole/l.

TEMPERATURE: 30.0°C.

ついてそれぞれ増感剤濃度を 9.70×10^{-7} mole/l. より 1.95×10^{-4} mole/l. にわたる広い範囲に変化させ 重合速度を測定した結果を第6表にまとめる。この結果を対数グラフにプロットしたものを第14図に示す、各曲線に記入した数字は mole/l. で表わした単量体濃度である。この重合機構における増感剤の挙動はかなり

複雑なことが予想されるが、その重合速度におよぼす影響も第14図にみられるようにこの増感剤があたかも重合の抑制作用をも有しているかの様相を呈している。すなわち、増感剤濃度が 1×10^{-5} mole/l. 程度までは増感剤濃度の増加に伴って重合速度は増加してい

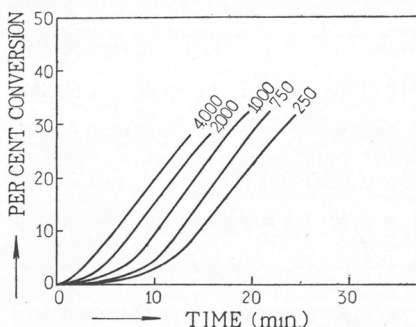


第14図 増感剤濃度と重合速度の関係。測定温度：30°C., 各曲線に記入した数字は単量体濃度を mole/l. にて表わす。

るが、増感剤濃度が 2×10^{-5} mole/l. を越えるあたりから重合速度は逆に低下しはじめ増感剤濃度が 1×10^{-4} mole/l. 程度に達すると重合速度の低下は著しい。この測定を行った単量体濃度の範囲ではいずれも大体 2×10^{-5} mole/l. 附近に増感剤の最適濃度がある。このような光増感重合反応における増感剤の示す極めて複雑な挙動は他の場合についてもしばしば見出されているが、これは単に増感剤自身あるいはその励起された分子が重合の連鎖移動あるいは停止反応に関与しているとしてのみでは説明できない。重合系中の励起された増感剤の局所的濃度が増感剤濃度が高い場合は特に問題になる。すなわちその吸収によって励起された増感剤分子が重合を開始するに至るまでに励起分子の局所的濃度の高い所では不活性化される可能性が多い。重合物の重量とその平均分子量より増感剤分子当りの重合開始効率が計算されるが、この場合増感剤濃度が 1×10^{-4} mole/l. の附近でこの効率が急激に減小することが認められた。

(4) 照射光強度と重合速度の関係

前に照射光強度と誘導期間の関係述べたが、照射光強度の重合速度におよぼす影響は通常の光重合とは全く異った興味ある様相を呈する。この光増感重合では後に詳しく述べるように誘導期間中は重合系の増感剤による光吸収にはほとんど変化はなく、従って、誘導期間中単位時間にその系によって吸収される光量は前にも述べたように照射光強度に比例すると見做して差支えない。しかし、誘導期間の終点附近にて急激な増感剤の褪色がみられ従って重合開始後の重合系による吸収光量は照射光強度と簡単に結びつけることはできなくなる。事実、一旦重合がはじまれば、光の照射を一時停止しても重合速度には顕著な変化はみられない。これらのことより増感剤の存在下では誘導期間中に系によって吸収された光量為何かの形で重合開始に必要な要素の形成に関与するが、重合進行中は系による光の吸収は直接的には重合速度に関係しないことが予想される。第15図は単量体濃度 1.41 mole/l. 、増感剤濃度 $9.7 \times 10^{-6} \text{ mole/l.}$ で一定に保ち照射光強度を広い範囲にわたって変えた場合の重合曲線群を示す、各曲線に記入した



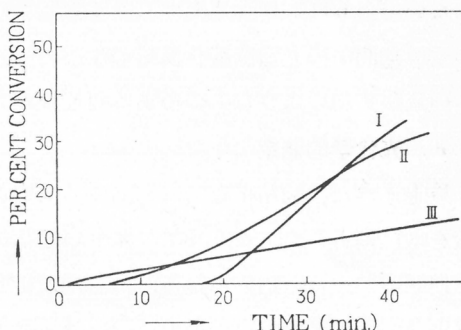
第15図 照射光強度の影響。単量体濃度: 1.41 mole/l. 、増感剤濃度: $0.97 \times 10^{-5} \text{ mole/l.}$ 、測定温度: 30°C. 、各重合曲線に記入した数字は照射光の相対強度を示す。また時間軸は重合開始の時刻を零点としてある。

た数字は照射光の相対強度である。ただしこれらの重合曲線は便宜上重合開始のみられた時刻を時間軸の零点にしてある。重合曲線の直線部分はこの測定の照射光強度の範囲内では事実上平行で、定常状態の重合速度は照射光強度に無関係であることを示す。しかし、興味あるのは重合曲線の前駆的曲線部分で、照射光強度の比較的高い場合は誘導期間終点よりほとんど直ちに直線的に重合は進行するが、照射光強度の低い場合は

顕著な曲線部分を示している。例えばこの図の相対照射光強度 250 の場合重合率が 5% 程度に達するまで重合速度は次第に上昇し、重合率が 5% を越えてはじめて一定の重合速度を示している。照射光強度の低い場合、増感剤が光を吸収して重合開始に必要な要素を形成する反応が遅いため重合速度はこの重合開始機構中の反応速度によって制約を受けていることが暗示される。従って照射光強度が非常に低い場合には、重合速度は照射光強度によって影響されるが、照射光強度が十分高ければ重合速度は照射光強度には無関係となり、重合系の初期条件のみに支配される。

(5) 重合系内の初期酸素含有量と重合速度の関係

重合系の初期条件を決定する今一つの重要な因子である酸素の含有量と重合速度の関係を第16図に示す。この三つの重合曲線はいずれも単量体濃度：0.7 mole/l., 増感剤濃度： 9.7×10^{-6} mole/l. であるが、曲線 I は空気中で調製しそのままディラトメーターに封入し、曲線 II および III はそれぞれ 1 分間および 10 分間上記の重合溶液中に窒素ガスを送込んだ後にディラトメーターに封入したものである。



第16図 重合系内の初期酸素含有量と重合速度の関係。単量体濃度：0.7 mole/l., 増感剤濃度： 9.7×10^{-6} mole/l., 重合温度：30°C., 曲線 I は空気中で重合溶液を調製したもの。曲線 II および III はそれぞれ 1 分間および 10 分間上記の重合溶液中に窒素ガスを送込んだ後にディラトメーターに封入したものである。

記重合溶液調製後窒素ガスを溶液中に通した場合に得られたものである。前に述べたように誘導期間は系中の酸素含有量の減少にともなって顕著に短縮されるが、興味あるのはこれらの曲線に示された重合速度の変化である。すなわち酸素の含有量の減少にともなって重合速度の著しい低下がみられ、極端な場合系内に全く酸素のないときは照射によって直ちに増感色素の褪色がみられるが重合は全然開始されない。このことは前に述べた

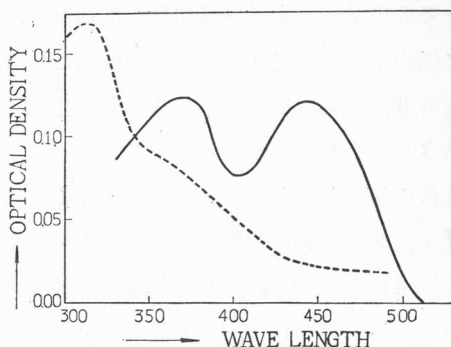
ように、重合速度が誘導期間中に起っている重合開始に必要な要素の生成反応によって支配されていることを示し、その反応の一つは系内の酸素による単量体の光増感酸化反応であると考えて矛盾なく説明できる。酸素の存在下で重合溶液をその誘導期間より少し短かい時間照射した後重合系中の残存酸素を除去し、再び照射した場合には直ちに増感色素の褪色にともなって重合が開始されるという事実もこのことを裏付けるものである。さらにまた、上に述べたように酸素の存在下で誘導期間中照射した重合溶液を今度は暗所で 60°C. に加熱すれば直ちに重合が開始され、この場合は勿論増感色素の褪色はみられない。単量体と増感剤の混合水溶液は光を照射しない場合 60°C. に加熱しても全く熱重合がみられない事実からして、この誘導期間中の光増感酸化反応の生成物は熱安定性の低い、例えば、単量体の過酸化物のようなものである可能性が大きい。

c. 光化学的測定

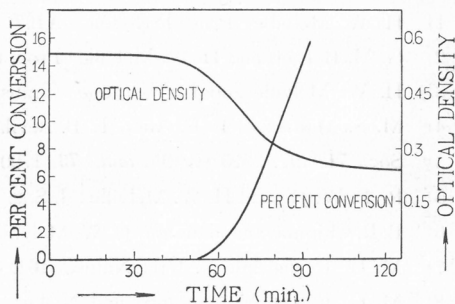
以上述べた実験結果とそれに対する考察によって、このリボフラビン色素を増感剤としたアクリルアミド単量体の水溶液光重合においては、誘導期間中に重合系内の単量体、増感剤および酸素の三者が光の照射によって重合開始に必要な因子の形成をし、誘導期間の終点において増感剤の顕著な褪色をともなった重合開始がみられることが明らかとなった。この重合開始後の褪色は非可逆的なもので照射光強度がある程度以上高い場合は重合速度は光の強度に無関係な速度に達する。この誘導期間中および重合開始時における重合系内の諸要素間に進行している光化学反応を解明する第一歩として行った重合系の光吸収スペクトルおよび増感剤の褪色過程の測定結果を示す。第17図は Beckman 型分光光度計にて測定した重合溶液の光吸収スペクトルで、実線は光照射前、点線は重合開始後のそれを示す。重合開始後にみられるこの顕著な光吸収スペクトルの変化は非可逆的なものであり、増感剤の還元型への転移による可逆的なスペクトルの変化ではない。

この光吸収スペクトルの変化の過程を重合の進行過程と並行して測定し

た一例を第18図に示す。これは第6図に示した光化学測定装置を使用し、測定用セルの代りに特に設計したディラトメーターを用いて重合進行にともなう増感剤の435 m μ の波長における光吸収の変化を測定したものである。誘導期間中には吸収率の変化はほとんど認められず、重合開始の直前より褪色がはじまる。この前述の前駆的重合期間は重合系の褪色にともなって重合速度は次第に増加し、重合系の褪色が終了してある一定の吸収率を示すに至る時より重合曲線は一定の重合速度を示す直線部分となり今まで述べてきた推論を現象的に裏付けている。



第17図 重合系の光吸収曲線。実線は光照射前の重合溶液の吸収曲線。点線は重合開始後の光吸収曲線。単量体濃度：2.82 mole/l., 増感剤濃度： 7.8×10^{-6} mole/l.



第18図 重合の進行過程と増感剤の褪色。測定波長は436 m μ 。

結 論

リボフラビン色素を増感剤としたアクリルアミド単量体の水溶液増感重合の過程を支配していると考えられる諸要素の役割についての測定結果を列举し、この重合機構についての推論を進めた。この増感機構は光化学的にみて極めて複雑であり、現在進行しつつある光化学的研究の結果を待たずにはさらに本質的な問題の解明は不可能である。しかし上記の結果から最も可能であると考えられる機構としては、誘導期間中に増感剤の存在

下での単量体の光増感酸化反応が進行し、重合系中の酸素が消費された後に増感剤自体の光化学的变化が開始されこの増感剤の光化学反応生成物と誘導期間中に生成した単量体の酸化生成物との間にラジカル生成反応が開始され重合が進行するということが考えられる。この機構では単量体と増感剤の組合わせが非常に重要な因子となることが考えられるが、事実同じリボフラビン色素を増感剤としてもアクリロニトリルの水溶液重合はほとんど進行しないが、これに極く少量のアクリルアミド単量体を加えると重合は容易に進行し、ポリアクリロニトリルに非常に近い性質を示す重合物が得られる。この場合、添加したアクリルアミド単量体は一種の増感助剤としてラジカル生成反応を進行させる役割を果していることが想像される。

文 献

- 1) H. W. Melville: Proc. Roy. Soc., **A167**, 99 (1937); *ibid.*, **A 168**, 511 (1938).
- 2) G. M. Burnett and H. W. Melville: Proc. Roy. Soc., **A189**, 456, 481, 494 (1947).
- 3) H. W. Melville and L. Valentine: Trans. Faraday Soc., **46**, 210 (1950).
- 4) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua and E. J. Hart: J. Am. Chem. Soc., **71**, 497, 2610 (1949); *ibid.*, **73**, 1700, 5395 (1951).
- 5) R. B. Whyte and H. W. Melville: J. Soc. Dyers and Colourists, **65**, 703 (1949).
- 6) B. R. Chinmayanandam and H. W. Melville: Trans. Faraday Soc., **50**, 73 (1954).
- 7) M. G. Evans and N. Uri: Nature, **164**, 404 (1949).
- 8) M. G. Evans, M. Santappa and N. Uri: J. Polymer Sci., **7**, 243 (1951).
- 9) M. G. Evans, P. George and N. Uri: Trans. Faraday Soc., **45**, 230 (1949).
- 10) N. G. C. Bates and N. Uri: J. Am. Chem. Soc., **75**, 2754 (1953).
- 11) C. H. Bamford and M. J. B. Dewar: J. Soc. Dyers and Colourists, **65**, 674 (1949).
- 12) K. Uebereiter and G. Sorge: Z. Elektrochem., **57**, 795 (1953).
- 13) H. Miyama: J. Chem. Soc. Japan, **76**, 1013, 1361 (1955); *ibid.*, **77**, 691 (1956).
- 14) M. Koizumi and A. Watanabe: Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 136, 141 (1955).
- 15) G. Oster: Nature, **173**, 300 (1954).
- 16) G. K. Oster, G. Oster and G. Prati: J. Am. Chem. Soc., **79**, 595 (1957).
- 17) "Polyacrylamide", New Product Bulletin, American Cyanamid Co., N. Y. (1955).
- 18) M. Koizumi and Imamura: Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 117 (1955).
- 19) F. S. Dainton *et al.*: Trans. Faraday Soc., **53**, 476, 489, 499, 666 (1959).
- 20) T. J. Suen, Y. Jen and J. V. Lockwood: J. Polymer Sci., **31**, 481 (1958).

有機金属化合物による重合反応に関する研究

工業化学教室 古 川 淳 二

鶴 田 禎 二

ま え が き

有機金属化合物による重合反応は、Ziegler-Natta 触媒重合と関連し、ここ数年間さかんに研究されつつある領域である。筆者らは日本化学繊維研究所の第15回講演会（1957年10月）において「アニオン重合について」という演題の下に各種有機金属化合物によるオレフィン、ジオレフィンあるいは極性ビニルモノマーの重合反応について、そのときまでに得られた研究結果を基礎として総合的な考察を試み、有機金属化合物の反応性を表わす尺度として、金属元素の電気陰性度が有用であることを指摘した。¹⁾ また、カドミウムアルキルを主剤とする触媒を用いてジオレフィンの立体特異性重合に成功した結果について報告し、あわせて Ziegler-Natta 型触媒による立体特異性重合機構に対する筆者らの考えを提示した。^{1) 2)}

その後、内外における研究の進歩にともない、この方面の知見は急速に広まりつつある。

筆者らの研究室においても、金属化合物を用いる重合反応の研究を続行中である。この中、アルミナその他の固体酸を用いるオレフィンまたはアルキレンオキシドの重合に関してはすでに別の場所で発表した。³⁾ また、アセトアルデヒドの高重合反応については別の機会に発表する予定であるので、⁴⁾ ここでは主として、有機金属化合物による極性ビニルモノマーの重合反応について述べておきたい。

1. 有機ホウ素化合物⁵⁾

トリアルキルホウ素が適当な共触媒の存在のもとに極性ビニル化合物の重合を誘起することについては前回すでに報告したところである。共触媒

としては、酸素、過酸化水素、有機過酸化物、あるいは金属酸化物などが用いられる。これらの酸素化合物がトリアルキルホウ素を酸化して不安定なペルオキシドを形成し、このものが重合開始に働いているものと思われる。第1表には過酸化水素の助触媒作用の一例を掲げておいた。

第1表 酢酸ビニルの重合に対する
過酸化水素の影響*

No.	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{BEt}_3$ (モル比 $\times 10^2$)	重合率(%)
1	50	28.7
2	75	42.6
3	100	9.9
4	125	7.5
5	150	3.6
6	200	4.2
7	300	5.6

* 実験条件：酢酸ビニル 0.107 モル；メタノール 1 ml； BEt_3 2.78×10^{-3} モル； 0°C ；72時間； N_2 下。

トリブチルホウ素と過酸化水素とを混合反応させたものを用いて酢酸ビニルの重合反応をおこなった結果を第2表に示した。この表からわかるとお

第2表 トリブチルホウ素と過酸化
水素との反応時間の影響*

No.	反応時間(分)	重合率(%)
1	0	62.7
2	1	57.0
3	3	42.7
4	5	25.5
5	10	16.2

* 実験条件：酢酸ビニル 0.107 モル； $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 1.07×10^{-3} モル； H_2O_2 5.4×10^{-4} モル； 10°C ；20時間； N_2 下。

重合率は過酸化水素の添加量とともに増加するが、その添加量がトリエチルホウ素に対して等モルの点に達すると、重合率は急激に低下する。これは過剰の過酸化水素のためにトリエチルホウ素の酸化の程度が進みすぎ不活な化合物になってしまったためと思われる。

重合触媒として真にはたらいっている不安定な酸化生成物のおおよその寿命を知る目的で、前もって

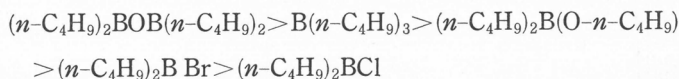
り、上述の反応時間が長いものを触媒として用いたときほど重合率は小さい。

すなわち、重合に有効な中間体は非常に不安定であり、寿命が短いため、重合を誘起させるためにはモノマーの存在においてトリブチルホウ素と酸素化合物とを反応させる必要のあることがわかる。金属酸化物とくに遷移金属酸化物

も共触媒として有効である。たとえばトリアルキルホウ素の濃度を一定とした場合酢酸ビニルの重合率は二酸化マンガンの添加量と平行的である。また、この際生成したポリマーの重合度はトリアルキルホウ素や二酸化マンガンの添加量が増すほど顕著に減少する。これは BR_3 や MnO_2 に対する連鎖移動が顕著に起っていることを示唆するものである。 BR_3 を用いてつくったポリ酢酸ビニルの重合度とそれを脱酢して得たポリビニルアルコールの重合度とは、多くの場合あまり差がない。この事実は、 BR_3 や MnO_2 に対して連鎖移動が起りやすいことと関連させて考えられるのではないかと思う。

有機の過酸化物、たとえばクメンヒドロペルオキシドをトリエチルホウ素とともに常温において塩化ビニルに添加すると重合は爆発的に起こり重合は数分で完結する。したがってこの触媒系を用いると、塩化ビニルの低温重合が可能となる。たとえば、 -65°C で行った塩化ビニルの重合では、テトラヒドロフラン不溶のポリマー（重合度 1870）が得られ、このものはかなりの程度シンジオタクチックな構造をふくむ結晶性ポリマーであることがわかった。

トリアルキルホウ素が酸化されやすいということは、トリエチルホウ素が空気中でもえることから考えても容易に想像がつく。実際、種々の条件に応じて各種の酸化生成物が知られている。筆者らは、それらを別途合成し、各々の重合触媒としての性質をしらべたところ、つぎのような順序になった。

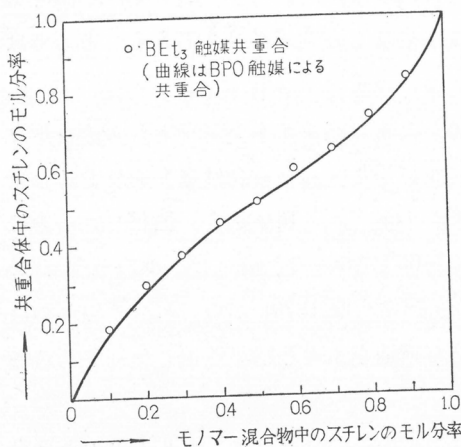


ここに注意すべきは、これらの酸化生成物を触媒とした場合でも、やはり酸素の助触媒作用がみとめられるということである。すなわち、触媒として有効なのはこれらの酸化生成物そのものではなく、これらを生ずるにいたる不安定な中間生成物であろうと思われる。空気中で安定な $\text{BuB}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_2$ や $\text{B}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_3$ にはもはや重合開始能力はなかった。

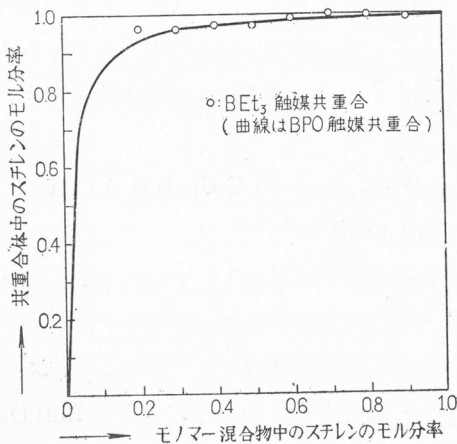
トリフェニルホウ素は空気中ではもえないほど安定であるが、このものには触媒活性はわずかしがなく、上にのべたような標準の条件では酢酸ビニルを重合させることはできない。メタクリル酸メチルやアクリルニトリルに対してかすかな活性があるに止まっている。これに反し、トリシクロヘキシルホウ素の触媒活性は非常に大きく、トリブチルホウ素をしのぐほどである。置換基の大きさから見た場合フェニルもシクロヘキシルも大差

ないものと思われるから、トリフェニルホウ素の不活性は、この物質の共役安定性にもとづくものであろう。トリベンジルホウ素は、メチレン基のためにフェニルとホウ素との間の共役がたち切れている。筆者らのたしかめたところによるとトリベンジルホウ素はやはりいちじるしい触媒活性を持っているのである。

上述のように酸素化合物の助触媒作用が顕著であることから考えて、有機ホウ素化合物による重合反応はラジカル機構で進んでいるとの想像がつく、この点をたしかめるために、スチレンーメタクリル酸メチルおよびスチレンー酢酸ビニルの系について、トリエチル



第1図 スチレンーメタクリル酸メチルの共重合曲線



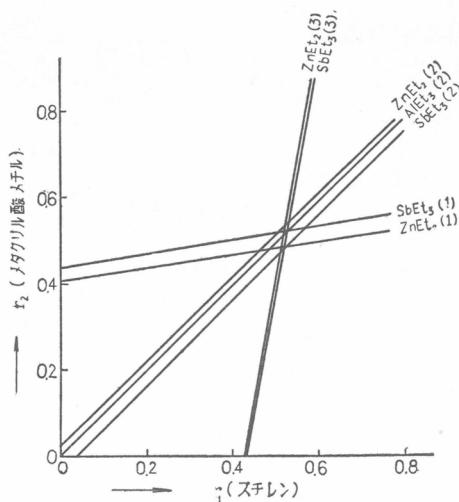
第2図 スチレンー酢酸ビニルの共重合曲線

ホウ素を触媒として共重合実験を行ったところ、第1および2図に示したように、いずれも典型的なラジカル共重合の曲線と一致した。

2. 有機カドミウム化合物 (付. Al, Zn, Sb 化合物)⁶⁾

ジエチルカドミウムと4塩化チタンとの二元系を触媒に用いると、ブタジエンからは1, 4—トランスポリブタジエンが、イソプレンからは1, 4—シスポリイソプレンが収率よく得られることについては前回報告した。¹⁾ここではジエチルカドミウムと酸素化合物との系について述べる。酸素や酸化物は共触媒として有効ではあるが、ホウ素化合物のときは顕著ではない。なお、酸素化合物の重合促進作用はBやCdのほか、Al, Znなどの有機金属化合物を用いるビニル重合においても認められたので、反応機構をたしかめる目的でこれらの金属化合物を用いてメタクリル酸メチルとスチレンとの共重合を行った。実験結果を交点法によって整理すると、モノマー反応性比は第3図に示すように、いずれの場合にもラジカル共重合における値に一致した。

そこで筆者らはこれらの重合反応系に対するラジカル重合の「禁止剤」あるいは「遅延剤」の影響をしらべたところ、ジエチルカドミウムを触媒としたときに、ベンゾキノンやヒドロキノンを追加すると重合率および生成ポリマーの分子量が顕著に増大するという異常現象を見出した。第3表にはp-ベンゾキノンの添加量を種々変えて行った実験の結果を示してある。



第3図 Al, Sb および Zn のアルキル化合物によるスチレンとメタクリル酸メチルの共重合

第3表 ジエチルカドミウムによるメタクリル酸メチルの重合におよぼす *p*-ベンゾキノンの影響*

No.	<i>p</i> -ベンゾキノン/ CdEt ₂ (モル%)	重合率 (%)	分子量×10 ⁻⁴
1	0	2.57	14.4
2	25	32.4	10.9
3	50	51.5	11.8
4	75	29.3	5.5
5	100	13.4	1.8
6	150	1.49	1.4
7	200	0	—
8	300	0	—
9	500	0	—

* メタクリル酸メチル 0.094 モル; CdEt₂ 0.0024 モル; *n*-ヘキサシ 9.75 ml; 30°C, 3時間

この場合もやはり *p*-ベンゾキノンの添加量には最適点があり、ベンゾキノンの過剰な所では重合はまったく禁止される。第4表には各種のキノンやフェノール類の影響をしらべた結果をとりまとめた。これらの中、レゾルシンの特異な挙

動に注意すべきであろう。

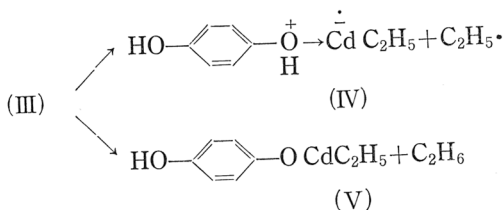
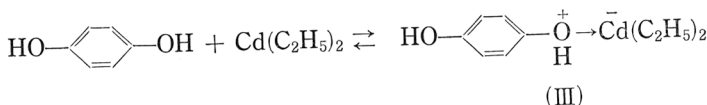
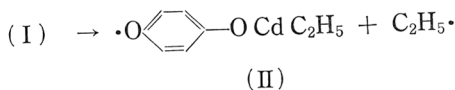
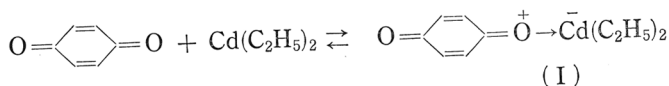
これらの場合の反応機構はまだ明らかではないが、多分つぎのような機

第4表 ジエチルカドミウムによるメタクリル酸メチルの重合におよぼす各種のキノンおよびフェノールの影響*

No.	助 触 媒	重合収率, %	分子量×10 ⁻⁴
1	—	2.79	12.8
2	<i>p</i> -ベンゾキノン	62.6	12.0
3	1, 4-ナフトキノン	61.1	8.0
4	9, 10-アントラキノン	9.49	9.7
5	クロルアニル	14.4	16.5
6	フェノール	11.5	28.0
7	α -ナフトール	10.0	27.5
8	β -ナフトール	14.1	26.0
9	カテコール	30.8	140
10	レゾルシン	100	161
11	ヒドロキノン	36.4	128
12	ヒロガロール	7.40	112
13	1, 4-ナフトヒドロキノン	10.9	16.5

* メタクリル酸メチル 0.10 モル; CdEt₂ 0.0025 モル; 助触媒 0.00125 モル; *n*-ヘキサシ 9.04 ml; 30°C; 3時間。

構を考えることが可能であろう。



なお、この点については目下検討中である。

Zn や Al の有機金属化合物を用いたメタクリル酸メチルの重合に対するキノンおよびヒドロキノンの作用もしらべてみたが、ジエチルカドミウムのときほど顕著なものではなかった。また、トリアルキルホウ素やトリアルキルアンチモン触媒重合に対しては、キノンやヒドロキノンは重合の遅延剤もしくは禁止剤として働くにすぎないことがわかった。

このように、金属元素の相異によって、酸素、酸化物あるいはベンゾキノン、ヒドロキノンなどの共触媒作用にいちじるしい差異がでてくることは興味深い事実であろう。

3. 有機カルシウム化合物⁷⁾

これまで、アルカリ土類金属の金属アルキル化合物の単離は困難とされ、重合触媒としての性質も検討されていない。筆者らは金属カルシウムとジエチル亜鉛との反応によってカルシウムテトラエチル亜鉛 $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ を合成し、このものの重合触媒能をしらべたところ、メタクリル酸メチ

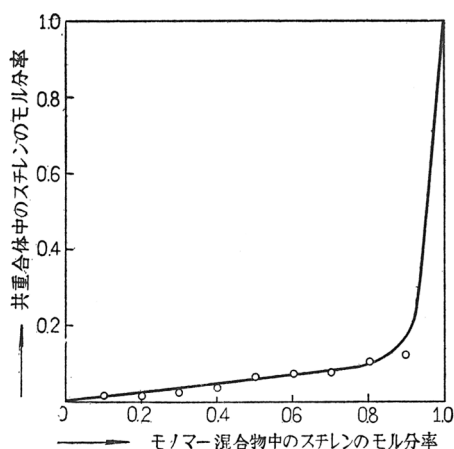
ル、アクリルニトリル、スチレンなどを容易に重合させることがわかった。酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸メチルなどは同じ条件で重合しない。

なお、カルシウムテトラエチル亜鉛を触媒としたビニル重合においては、酸素はむしろ抑制的に働くことがわかった。さらにこの反応系にヒドロキノン、ベンゾキノンなどを添加すると、重合率および生成ポリマーの重合度ともにいちじるしい減少をみた(第5表)。このような挙動は、ホ

第5表 有機カルシウム化合物によるメタクリル酸メチルの重合に対する二、三の添加物の作用*

No.	添 加 物	重合率(%)	重 合 度
1	—	~100	5260
2	ヒドロキノン	71.0	3480
3	ベンゾキノン	4.1	1840
4	ニトロベンゼン	小	—

* メタクリル酸メチル 0.1 モル；触媒，モノマーに対し 2.5%；30°C，3時間，N₂ 下。
添加物，触媒に対し 50%



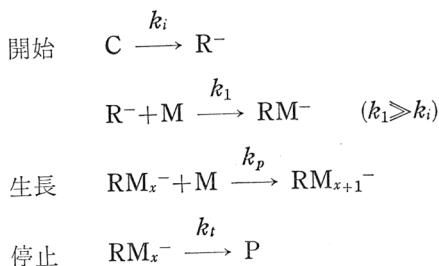
第4図 有機Ca化合物によるスチレン-メタクリル酸メチルの共重合曲線

ウ素あるいはカドミウムの有機金属化合物を触媒として用いた場合といちじるしい対照をみせている。

さらに、この有機カルシウム化合物を用いてスチレン-メタクリル酸メチルの共重合を行った実験の結果を第4図に示す。

図の値から計算したモノマー反応性比は、スチレンをモノマー(I)として、 $r_1=0.31$ ； $r_2=17.1$ である。この値から考えて、有機カルシウム化合物によるビニル重合は典型的な「アニオン重合」であるといえよう。

次に、カルシウムテトラエチル亜鉛によるメタクリル酸メチルのベンゼン溶液中での重合を動力学的に検討したところ、以下の結果を得た。(i) 重合反応の見かけの活性化エネルギー E_{Rp} は 5.7 Kcal/mole となり、これは一般のラジカル重合のそれよりもかなり小であり、従来イオン重合について見出されている値に近い。(ii) 重合速度 R_p はモノマーおよび触媒濃度のそれぞれ 1 次比例する。(iii) 平均重合度 $\bar{P}$ はモノマー濃度の 1 次比例するが触媒濃度には依存しない。これらを説明する機構として次の各素反応が考えられよう。



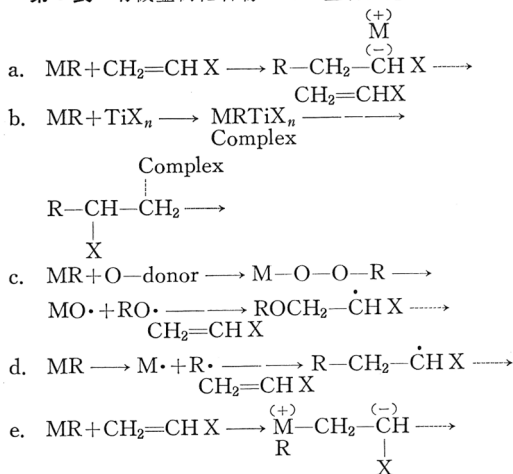
このような機構、および共重合実験の結果から、有機カルシウム化合物によるビニル重合はアニオンの反応であると結論できよう。

なお、この有機カルシウム化合物によってつくったポリスチレンは熱メチルエチルケトンに不溶な部分 13% を含んでおり、この部分の赤外吸収スペクトル、X線回折図および比重から、このものがアイソタクチックポリマーであることがわかった。また、この触媒によって得られたポリメタクリル酸メチルは溶解性、溶液粘度の濃度依存性の点で通常のラジカル重合によるポリマーと異っており、また赤外吸収スペクトルにも若干異常性がみとめられた。

4. 有機金属化合物の重合開始能

現在までに集積された実験結果を基礎として考えると、有機金属（または亜金属）化合物 MR による重合反応は第 6 表に示したとおり 5 種類の型に分類することができる。第 6 表にはまた重合反応の型と触媒の型とを RM の M の電気陰性度 χ を尺度として整理してある。

第6表 有機金属化合物による重合反応の諸型式



Electronegativity	Family number					Reaction type					Cat. type
	I	II	III	IV	V	a.	b.	c.	d.	e.	
0.8	K 0.8	Ba 0.9				⊙	⊙				1
1.0	Li 1.0	Mg 1.2				⊙	⊙	○	?		2
1.2		Zn 1.4						⊙	○		3
1.4			Al 1.5						○		4
1.6			B 1.9							○	5
1.8	Hg 1.9		Pb 1.8		Sb 1.9					○	6
2.0				P 2.1						⊙	

⊙ イオン重合
○ ラジカル重合

型 1 (K, Na, Ba, Ca), $x < 1.0$

MR の結合が非常にイオンのため、反応 a は容易におこるが、d 型反応はおこし得ない。また MR のイオン性のため反応 c のような酸素の割込み反応は非常に起りにくいと思われる。b の反応を起すことはできるが、これらの元素のイオン半径が大にすぎ、また 3 中心結合をつくる能力がないために、生成ポリマーの立体特異性はよくない。

型 2 (Li, Mg), $x = 1.0 \sim 1.25$

MR 結合のイオン性は減少し、共有結合性をかなりもつにいたるが、なお反応 a を起し得る。イオン半径も小さく、3 中心結合をつくりやすいので b 型反応に用いると、すぐれた立体特異性触媒となる。とくに Li 化合物は優秀である。なお、Li や Mg のアルキル化合物は酸素によって $R-O-O-M$ を生ずるので、反応 c を起す可能性がある。

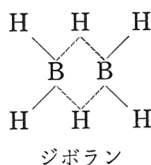
型 3 (Be, Al, Zn, Cd), $x = 1.4 \sim 1.5$

MR は共有結合性がつよく、もはや a 反応を起し得ない。しかし反応 b に用いると、Be, Al はとくにすぐれた立体特異性触媒となる。これはや

はり Be や Al のイオン半径が小さく、また 3 中心結合を非常につくりやすいためである。Cd も b 型反応をおこし、ジエン類の重合においてその優秀な立体特異性が証明されている。これらの MR はまた c 反応をも起こし得、たとえば塩化ビニル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルなどの重合に利用せられた。

型 4 (B), $x=1.8\sim2.0$

B のイオン半径は小さいが電気陰性度が、大にすぎ b 型反応はおこらない。すなわち、型 1~3 の MR_n ではこれにたとえば $TiCl_4$ (液体) を添加するとただちに黒褐色の沈澱を生成する。これは両者の反応によって M—Cl 結合が生ずることにより Ti が 3~2 価に還元され、これと MR_{n-x} とが結晶性固体のコンプレックスをつくって沈澱を生成したものである。B の場合には電気陰性度が大きいために B—Cl 結合が容易には生成せず、上と同様に処理しても b 型のコンプレックスは生成しない。したがって触媒混合液は透明のままである。なお B はジボランのように 3 中心結合をつくりやすいが、この場合橋かけ原子は H である。B はイオン半径が小さいので上記触媒コンプレックスについて考えられているようにアルキル基が B...B 間に割りこむことは立体的に困難であろう。



これも B が b 型反応をおこし得ない一因と考えられる。

一方 B は c 型反応を非常におこし易い。この型の反応を利用すれば各種のビニル化合物を重合させることができる。筆者らの研究によると、塩化ビニルの重合においては、B がもっとも c 型重合をおこしやすいことがわかった。

型 5 (Hg, Pb, Sb, Bi), $x=1.8\sim1.9$

これらの MR は結合エネルギーが小さいことが特徴的である。たとえば第 2 族の Hg では、結合エネルギーは 19 Kcal/mole となっている。この値はすでにラジカル分解を容易におこしうる領域に入っている。このことは過酸化ベンゾイル ($C_6H_5CO-O-O-COC_6H_5$) の中央の O—O 結合エ

エネルギーの値 30 Kcal/mole とくらべれば明らかであろう。第 4 族の Pb では、Pb—C の結合エネルギーのデータは見当たらないが、Sn—H (74 Kcal/mole)；Pb—H (42) と C—Sn (45) とをそれぞれ比較すると、Pb—C も非常に弱い結合であると想像される。これらのことから型 5 の各金属のアルキル化合物は結合に用いられた原子価軌道の種類の如何にかかわらず d 反応をおこしやすいであろう。

なお Hg あるいは Pb のアルキル化合物は少くも室温では酸素と反応しない。これに対し Sb や Bi のアルキル化合物は酸素と反応するが、これらの RM については重合反応に対する酸素の効果はみとめられなかった。これは SbR₃ や BiR₃ が c 型反応ではなく単に R₃MO の生成反応をするにすぎないことによるのであろう。

型 6 (P), $\alpha=2.1$

リンは金属元素ではないが、Sb, Bi と関連して R₃P の挙動は興味がある。トリアルキルホスフィンがビニル化合物のアニオン重合をおこしうがその型式は e 反応として示したように P 原子上の不共有電子がビニル二重結合へおこめられることによって重合が開始されるのであって、a 反応の丁度逆である。

研究に御支援を与えられた桜田、小田両教授に感謝する。また研究費としては日本化学繊維研究所研究費の他文部省化学促進研究（小田教授担当）を当てたことを付記する。

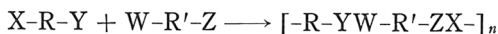
文 献

- 1) 古川淳二、鶴田禎二：日本化学繊維研究所講演集，**15**，99—113 (1958年9月)。
- 2) 古川淳二、鶴田禎二：J. Polymer Sci., **36**，275 (1959)。
- 3) 古川淳二、鶴田禎二、三枝武夫：高分子展望，**15**，7 (1959)；J. Polymer Sci., **36**，541 (1959)。
- 4) 古川淳二、鶴田禎二、三枝武夫：高分子展望，**15**，7 (1959)；日本化学会第12年会講演要旨集，348。
- 5) 古川，鶴田，他：工化., **61**，728；1046；1362 (1958)，**62**，268 (1959)。
- 6) 古川，鶴田，他：工化., **61**，723 (1958)；J. Polymer Sci., **31**，247 (1958)；工化., **61**，1353；1631 (1958)。
- 7) 古川，鶴田，井上，他：J. Polymer Sci., **35**，268 (1959)。

縮合系高分子化合物の合成研究

工業化学教室 小 田 良 平

従来の重縮合系の高分子は 6,6-ナイロン (アジピン酸とヘキサメチレンジアミン), テリレン (テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール) などにおいてみられるように対称性化合物間の重縮合反応により得られたものが多いようである。そこでわれわれは次式で示されるように, 非対称性化合物と対称性化合物の間に, あるいは非対称性化合物相互の間に重縮合を行なわせ, 異なった 2 種の結合を有する高分子の合成を試みた。



ただし

$X, Y, W, Z: -NH_2, -OH, -COOH(Et), -NHCOOEt$ など

$R, R': -(CH_2)_n- (n=4\sim 6), p-C_6H_4$ など

なおこの種の高分子の合成に関しては過去に 2, 3 の断片的な報告があるが, 系統的な研究は全くみられない。

まず原料合成や重縮合を系統的に行なうため, 官能基として $-NH_2$ 基, $-OH$ 基, $-COOH(Et)$ 基, $-NHCOOEt$ 基の 4 種を取りあげ, 基盤目整理法でその組合わせを調べた。第 1 表からわかるように原料化合物として 10 種類の型の化合物が考えられるので, まずこれらで R が $(CH_2)_{4\sim 6}$ のものと $p-C_6H_4$ のものを常法により合成した。次にこれら 10 種の化合物間の縮合の組合わせを考えたのが第 2 表である。表中 $\times$ 印で示したものは通常の条件下では反応が困難と思われるもので, これらと生成高分子が単一結合よりなる場合を除き, 残る 16 個の組合わせについて実際重縮合を行なった。第 3 表はその結果を示すもので, この表では第 2 表の ①~⑩の組合せを, 縮合が上式どおり進んだ場合生成する結合の種類によって, (A)~(F) の 6 個の群に分けて示した。

第 1 表 化合物の種類

	-NH ₂	-OH
-NH ₂	NH ₂ -R-NH ₂	
-OH	NH ₂ -R-OH	HO-R-OH
-COOH(Et)	NH ₂ -R-COOH(Et)	HO-R-COOH(Et)
-NHCOOEt	NH ₂ -R-NHCOOEt	HO-R-NHCOOEt
	-COOH(Et)	-NHCOOEt
-NH ₂		
-OH		
-COOH(Et)	(Et)HOOC-R-COOH(Et)	
-NHCOOEt	(Et)HOOC-R-NHCOOEt	EtOOCNH-R-NHCOOEt

この表からわかるように、(A) (ポリアミド・尿素)、(D) (ポリ尿素・ウレタン) の群では曳糸性、延伸性の良いものが得られたが、(F) (ポリアミド・ウレタン) では曳糸性もいくぶん劣り、(B), (C), (E) のように結合の1つにエステルを含むものは、おおむね曳糸性に乏しいという結果が得られた。これは結晶性に水素結合が大きく関与していることから考えて当然かも知れない。また同種類の組合わせで、R, R' の一方が芳香族になると、ともに脂肪族の場合に比べ、曳糸性が劣る点は単一結合のときに類似している。

ところでこれら組合わせのうちには、反応にあずかる4個の官能基の反応性の差いかんで、必ずしも上式どおり2種の結合が交互に並んだものが得られるとは限らず、配列の不規則なものやブロック重合体、あるいは2種の重合体の混合物になる可能性が十分にある。しかし結果的にみて少なくとも曳糸性の良好な場合は、おおむね規則正しい配列をとっているものと思われる。たとえば(A)の①に対するX線的研究で、この高分子にはポリアミドが混在せず、その構造としては酸アミド尿素結合が1つまたは2つずつ交互に並んだ形が推定されている²³。すなわち縮合が前に示した式ど

第2表 縮合反応の組合わせ

	$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$	$\text{HO-R}'\text{-OH}$	$\text{HOOC-R}'\text{-COOH}$	$\text{EtOOCNH-R}'\text{-NHCOOEt}$	$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-OH}$	$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-COOH}$	$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2\text{-R}'\text{-NHCOOEt}$	$\text{HO-R}'\text{-COOH}$	$\text{HO-R}'\text{-NHCOOEt}$	$\text{HOOC-R}'\text{-NHCOOEt}$
$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$	×									
$\text{HO-R}'\text{-OH}$	×	×								
$\text{HOOC-R}'\text{-COOH}$	ポリ アミド	ポリ エステル	×							
$\text{EtOOCNH-R}'\text{-NHCOOEt}$	ポリ 尿素	ポリ ウレタン	ポリ アミド	×						
$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-OH}$	×	×	③	⑤	×					
$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-COOH}$	×	×	×	⑥	×	ポリ アミド				
$\text{NH}_2\text{-R}'\text{-NHCOOEt}$	×	×	ポリ アミド	×	×	⑨	ポリ 尿素			
$\text{HO-R}'\text{-COOH}$	×	×	×	⑦	×	⑩	⑫	ポリ エステル		
$\text{HO-R}'\text{-NHCOOEt}$	×	×	④	×	×	⑪	⑬	⑮	ポリ ウレタン	
$\text{HOOC-R}'\text{-NHCOOEt}$	①	②	×	×	⑧	×	⑭	×	⑯	ポリ アミド

(A) ポリアミド・尿素

- ① $\text{HOOC-R-NHCOOEt}^* + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-NH}_2$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ◎ mp 210°C
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ —^a
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
- ⑥ $\text{NH}_2\text{-R-COOH} + \text{EtOOCNH-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ ×
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ×

(B) ポリエステル・ウレタン

- ② $\text{HOOC-R-NHCOOEt}^* + \text{HO-R}'\text{-OH}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ △
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ △
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ △

(C) ポリアミド・エステル

- ⑩ $\text{HO-R-COOH}^* + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-COOH}^*$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_5$ △
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ △
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_5$ △
- ④ $\text{HO-R-NHCOOEt} + \text{HOOC-R}'\text{-COOH}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ △
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ ×
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ —^c

(D) ポリ尿素・ウレタン

- ⑬ $\text{HO-R-NHCOOEt} + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ◎ mp 218°C
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ —^b
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○

(E) ポリエステル・尿素

- ⑧ $\text{HOOC-R-NHCOOEt}^* + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-OH}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ —^d
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_5$ ○

(F) ポリアミド・ウレタン

- ⑫ $\text{HO-R-COOH}^* + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ —^b
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
- ⑩ $\text{HOOC-R-NHCOOEt} + \text{HO-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○
 $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$ $\text{R}'=p\text{-C}_6\text{H}_4$ ○
 $\text{R}=p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}'=(\text{CH}_2)_6$ ○

◎ 200°C 付近の融点を有し淡色不透明樹脂状で、曳
 ○ ◎に準ずるもので、曳糸性はいくぶんあるが、延伸
 △ かなりの融点を有するが、ロウ状で曳糸性のないも
 × 反応中に不均一化したり、反応が遅く着色したアメ

(註) * 遊離酸の融点が高い場合、メチルエステルまた
 酸は熱で環化を起しやすいのでエチルエステル
 a. *p*-フェニレンジアミンの酸化が起る。
 b. *N*-カルベトキン-*p*-フェニレンジアミンの自己
 c. *N*-カルベトキン-*p*-アミノフェノールの自己縮

縮合の結果

- ⑨ $\text{NH}_2\text{-R-NHCOOEt} + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-COOH}^*$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\odot$ mp 213°C
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\bigcirc$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\triangle$
- ⑭ $\text{HOOC-R-NHCOOEt} + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_5$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\bigcirc$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_5$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ —^b
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\triangle$
- ⑮ $\text{HO-R-NHCOOEt} + \text{HO-R}'\text{-COOH}^*$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\triangle$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\triangle$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\times$
- ⑧ $\text{NH}_2\text{-R-OH} + \text{HOOC-R}'\text{-COOH}^*$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_4$ $\times$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\triangle$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_4$ $\triangle$
- ⑤ $\text{NH}_2\text{-R-OH} + \text{EtOOCNH-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\bigcirc \sim \odot$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\triangle$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\triangle$
- ⑪ $\text{HO-R-NHCOOEt} + \text{NH}_2\text{-R}'\text{-COOH}^*$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\bigcirc$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_6$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\bigcirc$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_5$ $\triangle$
- ⑦ $\text{HO-R-COOH} + \text{EtOOCNH-R}'\text{-NHCOOEt}$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_5$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\times$
 $\text{R} = (\text{CH}_2)_5$ $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\triangle$
 $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}' = (\text{CH}_2)_6$ $\times$

糸性，延伸性を有するもの
 性に乏しいもの

の
 状態物質でとどまり，十分高分子にならないもの

はエチルエステルを使用した。また ϵ -オキシカプロン
 を用いた。

縮合が起る。
 合が起る。

d. *p*-アミノフェノールの酸化が起る。

おり進んで $[-(\text{CH}_2)_5\text{-NHCONH-}(\text{CH}_2)_6\text{-NHCO-}]_n$ (I) のとき構造を有するのか、あるいはまずジアミンの両 NH_2 基が NHCOOEt と反応して2個の尿素結合を持ったジカルボン酸ができ、これが残りのジアミンと縮合して $[-(\text{CH}_2)_6\text{-NHCO-}(\text{CH}_2)_5\text{-NHCONH-}(\text{CH}_2)_6\text{-NHCONH-}(\text{CH}_2)_5\text{-CONH-}]_n$ (II) のとき構造のものになるのか、その判定はできないが、いずれにしても規則正しい配列のものが得られるということは興味深いことである。一方(A)の⑨では規則正しい配列として (I) に準ずる構造のみが考えられ、これについても目下X線的に検討が進められている。なお(D)の⑬、⑤についても(A)の①、⑨同様のことがいえよう。

また幾多の組合わせのうちには、所期の重縮合が困難な場合がいくらか見受けられた。すなわち組合わせの一方の成分が他と縮合する前に単独自己縮合を起したり、あるいは酸化して反応性を失う場合があり(第3表註参照)、これらは空実験で確かめた。また初期反応物が高融点で不均一化したり、反応が遅く高分子に生長する前に分解が始まり、着色アメ状で止まる場合もある(第3表評価×)。

さらに従来の重付加による高分子は対称性化合物間の反応によるものが多く、たとえばヘキサメチレンジイソシアナートと1,4-ブタンジオールとの重付加やエポキシ樹脂のジアミンによる硬化などがその代表的なものである。付加反応を起しやすい基としてはこれら $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-$ のほかに $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ のとき α , β -不飽和カルボニルがあり、これの付加反応を高分子生成に利用した研究例は最近までみられなかったが、本研究開始後、アクリルアミドの自己重付加が報ぜられているようである。

そこでわれわれは、以上のような付加反応を起しうる基を分子の一端に有し、他端に付加または縮合を起しうる基を有する非対称性化合物を合成し、これらと脂肪族のジアミン、ジオール、アミノアルコールとの重付加または重付加・縮合により2種の結合(Rの中の異原子は数えない)を有する高分子の合成を試みた。



第 4 表 化 合 物 の 種 類

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Y} \rightarrow \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \backslash \text{O} / \end{array}$	$-\text{COOEt}$	$-\text{NH}\cdot\text{COOEt}$ ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)
$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$		$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ $-\text{R}\cdot\text{COCH}=\text{CH}_2$			
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \backslash \text{O} / \end{array}$		(A) $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ $-\text{R}\cdot\text{CH}-\text{CH}_2$ $\backslash \text{O} /$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \backslash \text{O} / \end{array}$ $-\text{R}\cdot\text{CH}-\text{CH}_2$ $\backslash \text{O} /$		
$-\text{COOEt}$		(B) $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ $-\text{R}\cdot\text{COOEt}$	(E) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \backslash \text{O} / \end{array}$ $-\text{R}\cdot\text{COOEt}$		
$-\text{NH}\cdot\text{COOEt}$ $(-\text{N}=\text{C}=\text{O})$		(C) $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ $-\text{R}\cdot\text{NHCOOEt}$	(D) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \backslash \text{O} / \end{array}$ $-\text{R}\cdot\text{NHCOOEt}$	既 述 (第 1 報)	

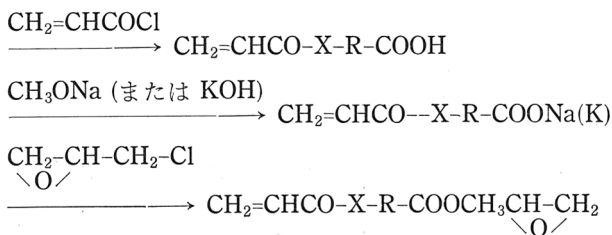
ただし, X, Y: $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{\text{CH}}}-$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}(\text{Et})$,
 $-\text{NHCOOEt}$

Z: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$

R, R': $(\text{CH}_2)_n$, $n=4\sim 6$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$

われわれは系統的に研究をすすめるために, $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \diagdown}{\text{CH}}}-$, $-\text{COOEt}$, $(-\text{N}=\text{C}=\text{O})$ の4種の官能基を第4表のごとく組合わせ, ここに示される (A)~(E) の5種類の型の非対称性化合物を次の方法で合成した。

(A) $\text{HX}-\text{R}-\text{COOH}$

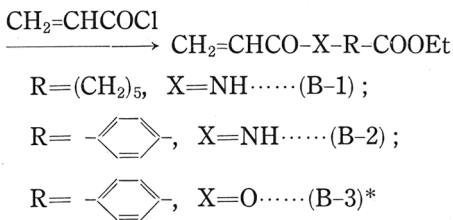


R = $(\text{CH}_2)_5$, X = NH.....(A-1);

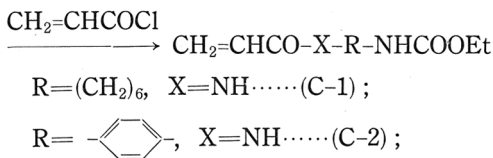
R = $-\text{C}_6\text{H}_4-$, X = NH.....(A-2);

R = $-\text{C}_6\text{H}_4-$, X = O.....(A-3)

(B) $\text{HX}-\text{R}-\text{COOEt}$



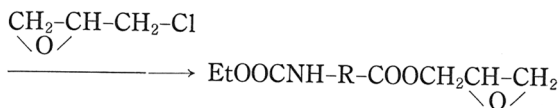
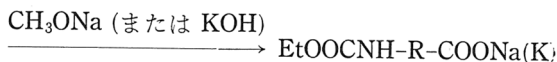
(C) $\text{HX}-\text{R}-\text{NHCOOEt}$



$R=(CH_2)_6$, $X=O\cdots\cdots$ (C-3):

$R=$ , $X=O\cdots\cdots$ (C-4)

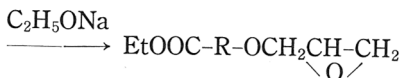
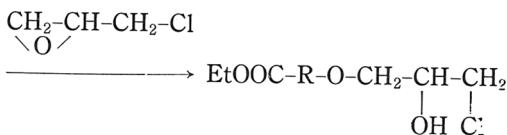
(D) $EtOONH-R-COOH$



$R=(CH_2)_5\cdots\cdots$ (D-1);

$R=$  $\cdots\cdots$ (D-2)

(E) $EtOOC-R-OH$



$R=(CH_2)_5\cdots\cdots$ (E-1);

$R=$  $\cdots\cdots$ (E-2)*

* (B-3) のみメチルエステル

このようにして合成した (A)~(E) のグループの各化合物とヘキサメチレンジアミン, 1,4-ブタンジオール, 6-アミノヘキサノールとの重付加, 重付加・縮合を行なった結果が第5表である。

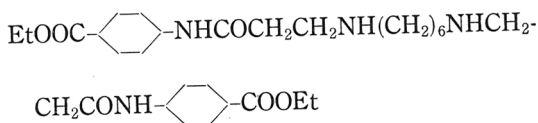
第5表よりみられるように, 芳香族系のものとジアミンとの反応では (A), (B), (C), (D), (E) いずれの群においても一応樹脂様のものが得られるが, (A)~(C) 群では共存する重合防止剤とアルカリの作用で強く着色する場合が多く, (D), (E) 群を含め淡色のものは 3, 4 にとどまった。脂肪族系では (A), (B), (C) のように一方にアクリロイル基のあるものは軟化点低く不良で, エポキシ基を持つ (D), (E) が比較的良好な淡色の樹脂を与えた。一方, ジ

第5表 重付加, 重付加・縮合結果

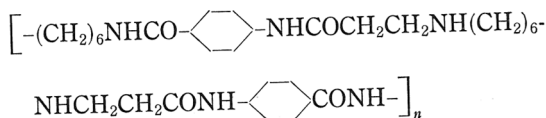
X-R-Y		略号	NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	HO(CH ₂) ₄ OH	NH ₂ (CH ₂) ₆ OH
X, Y	R				
X: CH ₂ =CHCO- Y: -COOCH ₂ CH-CH ₂ \O/ /	-NH(CH ₂) ₅ -	A-1	Δ	×	×
	-NH>	A-2	○ (着色)	×	Δ
	-O>-	A-3	○ (着色)	×	Δ
X: CH ₂ =CHCO- Y: -COOC ₂ H ₅ *	-NH(CH ₂) ₅ -	B-1	Δ	×	
	-NH>-	B-2	◎ mp 約 140°C		Δ
	-O>-	B-3	○ (着色)		
X: CH ₂ =CHCO- Y: -NHCOOC ₂ H ₅	-NH(CH ₂) ₆ -	C-1	○ (着色)		
	-NH>-	C-2	○ mp 約 90°C		
	-O(CH ₂) ₆ -	C-3	×	×	×
	-O>-	C-4	○ (着色)	×	×
X: -NHCOOC ₂ H ₅ Y: -COOCH ₂ CH-CH ₂ \O/ /	-(CH ₂) ₅ -	D-1	◎ mp 約 140°C	×	×
	->-	D-2	◎ mp 約 140°C	×	×
X: -COOC ₂ H ₅ * Y: -OCH ₂ -CH-CH ₂ \O/ /	-(CH ₂) ₅ -	E-1	○	×	
	->-	E-2	○ mp 約 85°C	×	

* B-3, E-2 はエチルエステルのかわりにメチルエステルで淡色で曳糸性を示すか, かなりの硬度つめでは傷がつかないを有するもの。
 ◎: 軟化点が 150°C 付近で淡色で曳糸性を示すが, 着色著しく曳糸性に乏しいもの, あるいは淡色ではあるが軟化点が 100°C ぐらいのもの。
 ○: 軟化点は 150°C 付近であるが, 着色著しく曳糸性に乏しいもの, あるいは淡色ではあるが軟化点が 100°C ぐらいのもの。
 Δ: 曳糸性はあるが, 軟化点の低いもの, あるいはロウ状のもの。
 ×: アメ状物質で高分子子に生長しないもの。

オール、アミノアルコールとの組合わせにおいてはいずれの場合も良好なる結果は得られなかった。また重付加の (A) 群と重付加・縮合の (B), (D) 群とを比較すると後者の方が反応が円滑で、これは多分反応が付加、縮合の 2 段階に分れて進むためであろう。たとえば (B-2) とヘキサメチレンジアミンの反応では、(B-2) のアクリロイル基、すなわち α , β -不飽和カルボニルの β -炭素にジアミンがマイケル型の付加を起してまず次のようなジエステルが生成し、

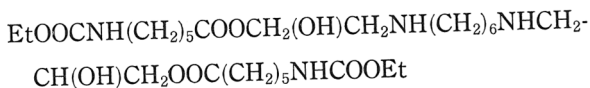


次にこれと残りのジアミンとが縮合反応によって脱アルコールし

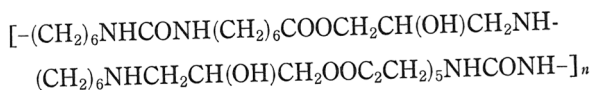


のような高分子に生長するように思われる。

同様に (D-1) とヘキサメチレンジアミンの場合は、(D-1) のエポキシ基がまずジアミンと反応して



のようなジウレタンを生成し、これが残りのジアミンと縮合反応で次のような高分子を与えるのであろう。



この場合は条件によってさらに橋かけも起りうるであろう。

上述のように非対称 2 官能性化合物どうし、または対称、非対称 2 官能性化合物間の重縮合により 2 種の結合を持つ高分子の合成について述べたが、この方法では反応に関与する 4 つの官能基の反応性の差が適当でない

と、生成高分子中に 2 種の結合が規則正しく配列することが困難な場合が多い。一方合成繊維としての可能性からすると当然結合の規則正しい配列が望ましい。今その 1 つとして 2 種の結合が 2 つずつ交互に規則正しく並んだ場合を、酸アミド、エステル、尿素、ウレタンの 4 結合の組合わせについて考えると、次の 6 とおりが可能である。

[I] -(酸アミド)-(酸アミド)-(エステル)-(エステル)-

[II] -(酸アミド)-(酸アミド)-(尿 素)-(尿 素)-

[III] -(酸アミド)-(酸アミド)-(ウレタン)-(ウレタン)-

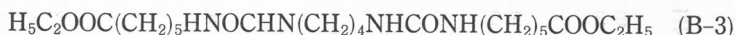
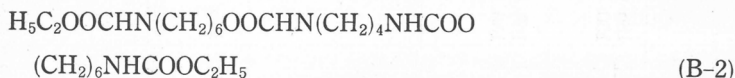
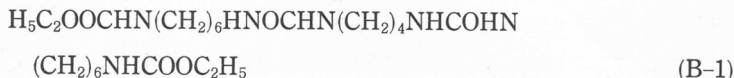
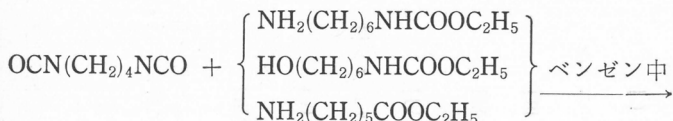
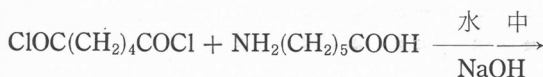
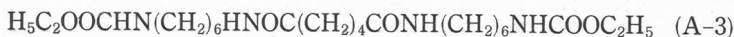
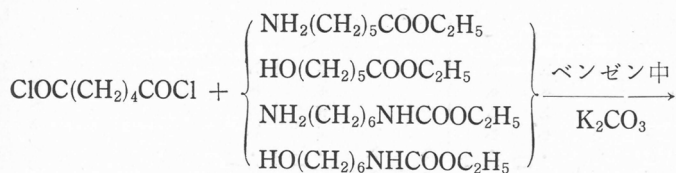
[IV] -(エステル)-(エステル)-(尿 素)-(尿 素)-

[V] -(エステル)-(エステル)-(ウレタン)-(ウレタン)-

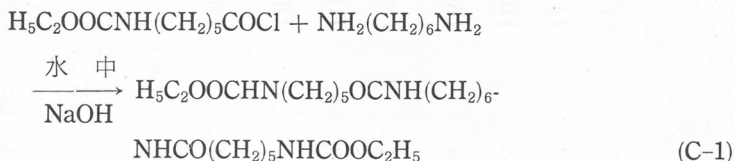
[VI] -(尿 素)-(尿 素)-(ウレタン)-(ウレタン)-

このうち各結合がポリメチレン鎖でつながり、[II], [III], [IV] に相当するものが一部岩倉によって報告されているが、系統的な研究はない。すなわち氏はまずポリメチレンジイソシアナートと ω -アミノ酸、または ω -オキシ酸の反応で分子の中央に 2 個の尿素、またはウレタン結合をもつジカルボン酸 (またはエステル) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{HNOCHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, ($n=4, 6, 8$; $m=4, 5$), $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_m\text{OOCHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$, ($n=4$; $m=4, 5$) をつくり、これとヘキサメチレンジアミンの重縮合で [II], [III] に相当する高分子を、また同様に尿素結合 2 個を含むジオール $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{HNOCHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ をテトラメチレンジイソシアナートと反応させて、[VI] に相当するものを得ている。

われわれはまずアジピン酸からアジピン酸ジクロリド、テトラメチレンジイソシアナートをつくり、これを原料とし、次の過程に従い中央に酸アミド、またはエステル結合を 2 個有するジエステル (ジカルボン酸) (A-1, A'-1, A-2) またはジウレタン (A-3, A-4) を、同様に尿素またはウレタン結合を 2 個有するジウレタン (B-1, B-2) またはジエステル (B-4) を合成した。



また ϵ -アミノカプロン酸から *N*-カルベトキシ- ϵ -アミノカプロン酸クロリドをつくり、これを原料として次式のごとく中央に酸アミド結合 2 個を有するジウレタン (C-1) を合成した。



つぎにこれら長鎖ジエステル、またはジウレタンを炭素数 4 または 6 のジアミン、ジオールと重縮合させ、前記 [I]~[VI] の種々の組合わせをも

第 6 表 重 縮 合 の 結 果

化 合 物 略 号	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{OH}$
A'-1	ポリアミド ◎ $n=4$, mp 約 186°C $n=6$, mp 約 150°C	[I] △ $n=6$	ポリアミド・エステル (3:1) △
A-2	[I] △ $n=6$	ポリエステル △ $n=6$	ポリアミド・エステル (1:3) ×
A-3	[II] ◎ $n=4$, mp 約 165°C $n=6$, mp 約 155°C	[III] ○ $n=6$	ポリアミド・尿素・ウレタン (2:1:1) ○
A-4	[IV] △ $n=6$	[V] △ $n=6$	ポリエステル・尿素・ウレタン (2:1:1) △
B-1	ポリ尿素 ○ $n=6$	[VI] ○~◎ $n=4$ $n=6$	ポリ尿素・ウレタン (3:1) ○
B-3	[VI] ○~◎ $n=6$	ポリウレタン†† ○ $n=6$	ポリ尿素・ウレタン (1:3) △
B-3	[II]††† ◎ $n=6$	[IV] △ $n=6$	ポリアミド・尿素・エステル (1:2:1) △
C-1	[II] ◎ $n=6$, mp 約 145°C	[III] ○ $n=6$	ポリアミド・尿素・ウレタン (2:1:1) ○

◎ 約 150°C 以上の融点を有し、淡色不透明で曳糸性、延伸性を有するもの。

○ ◎ に準ずるもので、融点が低く、曳糸性はあるが、延伸性に乏しいもの。

△ かなりの融点を有するが、ロウ状のもの。

× 反応途中結晶が析出するか、またはアメ状で十分高分子にならないもの。

(註) † $n=6$ の場合は6-ナイロンと 6-6-ナイロンの共縮合体に相当する。

†† ベーロンUに同じ、ただしウレタンの結合方向が異なる。

††† この高分子はすでに岩倉によっても報告されているが、他と比較するため追試した。なお氏は原料としてジカルボン酸を用いているが、われわれはジエステルを用いた。

った高分子をつくり、その曳糸性を定性的に検した。

その結果、曳糸性からみた良否は一応次の順で示されることを知った。

ポリアミド> ポリアミド・尿素 [II]> ポリ尿素・ウレタン [IV]> ポリ尿素
> ポリアミド・ウレタン [III]> ポリウレタン> ポリ尿素・エステル [IV],
ポリアミド・エステル [I], ポリウレタン・エステル [V], ポリエステ
ル。

同様な傾向は第3表中の脂肪族どうしの重縮合でもみられ、メチレン鎖
の炭素数が多少変っても、おそらく大体はこの順序にあるものと思われる。

また第6表には6-アミノヘキサノールとの縮合結果も併記した。この
場合生成高分子は2種または3種の結合を異なった比率で持つことにな
り、縮合が理想的に進んだ場合、たとえば (A-3) とアミノアルコールと
からは -(酸アミド)-(酸アミド)-(尿素)-(ウレタン)-, (B-1) とアミノアル
コールからは -(尿素)-(尿素)-(尿素)-(ウレタン)- のごとき配列をもった高
分子が得られることになる。しかしこれらでは一般に曳糸性が乏しく、
(A'-1)のごとくエステル結合が酸アミド結合3に対し1の比率で入った場
合でも曳糸性がないということは興味深いことと思われる。

以上のように大体もれなく未研究の縮合系高分子化合物の合成を試みた
が、工業的に実施しうるような優れた合成繊維には遭遇しなかった。絶対
とはいえないが、全く新しい形の高分子化合物、または合成繊維はほとん
ど残されてはいないのではなからうか。

しかし R, R' の新しいものをさがす分野はまだ相当残っていると思う。
しかしこれには上述のような機械的整理法は当てはまらない。多くの過去
の事実を知って、それを巧みに応用してゆかなければ新しいものは見出せ
ないであろう。われわれはこの線に沿って今後さらに研究を進めたいと考
えている。



監	監	監	理	理	理	理
事	事	事	事	事	事	事
江	伊	淺	渡	米	藪	星
崎	藤	野	邊	田	田	野
	藤	清	市	豊	爲	孝
榮	郎	重	郎	豊	三	平
東洋レーヨン株式会社取締役 日本エクスラン工業株式会社取締役社長 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 京都大学事務局経理部長 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。

財団法人日本化学繊維研究所役員名簿

理事	理事	理事	理事	理事	理事	常務理事	常務理事	常務理事	理事
堀重三	高木竹男	有澤幸夫	岩波模一	伊藤萬助	横田實	森滋	堀尾正雄	櫻田一郎	平澤興
鐘淵紡績株式会社常務取締役	東邦レーヨン株式会社取締役副社長	興国人絹パルプ株式会社常務取締役	三菱レイヨン株式会社常務取締役	伊藤万株式会社社長	京都大学事務局長	大日本紡績株式会社取締役副社長	京都大学教授	京都大学教授	京都大学総長

第六章 賛助会員

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

賛助会員を分けて次の二種とする。

一、名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあっ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、京都大学学長の職にある者を充てる。

第五條 この法人の資産は、次の通りである。

一、この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金貳拾万円

二、資産から生ずる果実

三、事業に伴う収入

四、寄付金品及び補助金

五、その他の収入

第六條 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の二種とする。

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

但し、寄付金品であつて、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

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

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

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

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

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 16 回 講 演 集

昭和34年 9 月25日 印刷

昭和34年 9 月30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

