

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 1 7 集

昭 和 3 5 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 1 7 集

昭 和 35 年 9 月

日本化学繊維研究所

第 17 回 講 演 集

日 時 昭和34年10月 5 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	
高分子物質の組成とガラス転移温度に関する考察	化学研究所	廉 成 根	… 1
電子顕微鏡による繊維の電子線回折について	化学研究所	平 林 清 玉 村 秀	…11
螢光分子の回転拡散による高分子溶液ならびに 固体の内部構造の研究 (I)	繊維化学教室	西 島 安 則	…29
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 (II)	化学研究所	北 丸 竜 三 越 智 通 信 高 栄 俊 辻 和 一 郎	…39
バニリン酸繊維に関する研究	繊維化学教室	堀 尾 正 雄 今 村 力 造 清 造 剛 黒 田 浩 次	…51
ラジカル重合の禁止と遅延について	繊維化学教室	岡 村 誠 三 字 野 虹 児	…63
重合触媒の最近の研究	工業化学教室	古 川 淳 二	…71
原 稿 未 受 理			
高分子固体の内部構造に関する研究 (II)	化学研究所	小 林 恵 之 助	
石油化学工業における酸化反応について	燃料化学教室	新 宮 春 男	
閉 会 の 辞	日本化学繊維研究所理事	伊 藤 万 助	

高分子物質の組成とガラス転移温度に関する考察

化学研究所 廉 成 根

要旨 高分子物質のガラス転移、特に可塑剤-高分子系、非晶性共重合系については、組成とガラス転移温度との間に直線性が成立するということがいわれてきた^{1)~3)}。また、このような均一系と考えられる高分子の組成とガラス転移温度についての関係式としては、2, 3の^{4)~6)}報告がある。不均一系高分子においては同一組成を有しても系の不均一度によってガラス温度は異ってくる。このような事実をビニルアルコール-酢酸ビニル 2 成分からなり均一性を異にする共重合体について実験的に認めた。その結果不均一系共重合体に対しては組成とガラス温度の関係式の中に系の不均一性を表わす係数の導入が必要となることを認め次式の如き関係式を導いた。

$$\{n(k-1)+1\}T_g^{-1}=nkT_{g1}^{-1}+(1-n)T_{g2}^{-1}$$

n ; 容積分率, T_g, T_{g1}, T_{g2} は共重合物, および各単独ポリマーのガラス温度, $k=D_1/D_2$, D_1, D_2 は各単独ポリマー生成 unit の凝集エネルギー密度を示す。

結 言

固体高分子の温度分散特性は一般に次のように表わしうと考える。

第 1 表

	系番号	系	相 状	温度分散性	主 な 測 定 例
均一系	1	非晶性高分子	分子混合	単一分散	
	2	非晶性高分子 共重合物	分子混合 (真溶液状)	単一分散 Single dispersion	M. Gordon, J. S. Taylor ; J. Appl. Chem., 2, 495 (1952) L. E. Nielsen ; J. Polymer. Sci., 6, 661 (1951) K. Wolf, K. Schmieder ; Koll.-Z., 134, 149 (1953) J. G. Fox ; Bull. Am. Phys. Soc., 1, No. 3, 123 (1956) 廉 ; 高分子化学, 15, 18 (1958)
	3	非晶性高分子 可 塑 剤	"	"	K. Wolf, K. Schmieder ; Koll.-Z., 127, 65 (1952)
不均一系	4	グラフトまたは ブロック共 重合物	相混合 Phase disper- sion	多分散	Y. Shinohara ; J. Appl. Polymer Sci., 1, 251 (1959) 廉 ; 化繊講演集, 16, 1 (1959)
	5	結 晶 性 高分子および その共重合物	"	多分散 Multiple dispersion	K. Wolf, K. Schmieddr ; Koll.-Z., 134, 149 (1953) 石塚ら ; 高分子化学, 17, 143 (1960) L. A. Wood, Kline ; J. Colloid. Sci., 12, 363 (1957) L. E. Nielsen ; J. Polymer Sci., 42, 357 (1960) N. G. McCrum ; J. Polymer Sci., 27, 555 (1958) ibid, 34, 355 (1959) 植松・松平 ; 高分子化学, 17, 305 (1960) 廉 ; 高分子第 8 次年次大会 (1959) 野原 ; 高分子化学, 15, 1 (1958)
	6	高分子-高分 子混合物	"	"	R. Buchdahl, L. E. Nielsen ; J. Polymer Sci., 15, 1 (1955) 野原 ; 高分子化学, 12, 47 (1955) 廉 ; 化繊講演集, 16, 1 (1959)
	7	高 分 子 - 充 填 剤	"	"	小山・井上・小畠 ; 高分子化学, 17, 355 (1960) 野原 ; 高分子化学, 12, 47 (1955)

第 1 表中の均一 2 成分系についての組成とガラス転移温度の関係式として, Nielsen, Wolf, Schmieder らは T_g と組成がほぼ直線関係にあることから $T_g=nT_{g1}+(1-n)T_{g2}$, n は容量分率で示し, Fox らは $T_g^{-1}=w_1T_{g1}^{-1}+(1-w_1)T_{g2}^{-1}$ w_1 ; 重量分率で示した。他方上に述べた関係式すなわち, 組成と T_g の他に係数をかけて求めた Gordon, Taylor の式がある

$$C_2=(\theta-\theta_1)/[k(\theta_2-\theta)+(\theta-\theta_1)] \quad \text{ここで} \quad k=(2\beta_R-2\beta_G)/(\beta_R-\beta_G)=\Delta_2\beta/\Delta_1\beta$$

C_2 ; 共重合体中の第 2 成分の重量分率, θ ; C_2 なる組成共重合体のガラス転移温度, θ_1 ; 第 1

成分単独ポリマーのガラス転移温度, θ_2 ; 第2成分単独ポリマーのガラス転移温度,

${}_1\beta_G(=\frac{d_1V_G}{dt})$, ${}_2\beta_G(=\frac{d_2V_G}{dt})$ 以上は第1および第2成分単独のガラス転移温度以下, すなわち,

ガラス状態におけるそれぞれの体膨張係数, ${}_1\beta_R(=\frac{d_1V_R}{dt})$, ${}_2\beta_R(=\frac{d_2V_R}{dt})$; ガラス転移温度以上
すなわち, ゴム状態における, それぞれの成分の体膨張係数を表わす。Wood は $A_1C_1(\theta_1-\theta)+A_2C_2(\theta_2-\theta)=0$ なる式で表わし, $k=A_2/A_1$ で本質的には Gordon-Taylor の式と同じである。

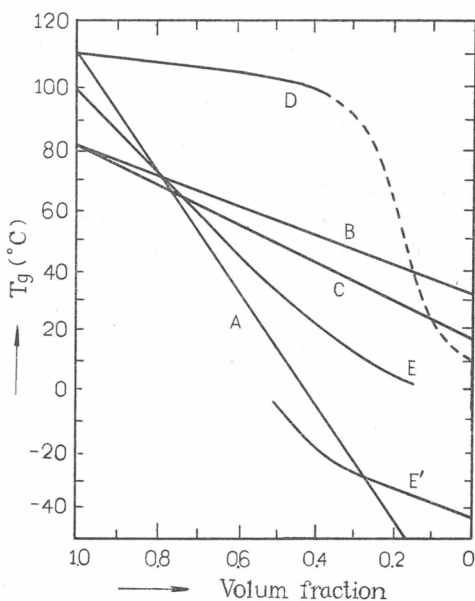
一方 Dimarzio, Gibbs らは $M_A(\alpha_A/W_A)(T_2-T_{2A})+M_B(\alpha_B/W_B)(T_2-T_{2B})=0$ M_A : A成分の重量組成分率, W_A ; A成分モノマー unit の分子量, α_A ; A成分 unit モノマーの flexible な結合の数, T_2 , T_{2A} , T_{2B} は共重合物およびそれぞれの単独ポリマーのガラス温度 (絶対温度) である。

Dimarzio らの関係式は, 成分組成と各単独ポリマーの T_g の他に, モノマーの化学構造から α_A , α_B が算出されるので, Gordon-Taylor, Wood らの場合の如く, 別に膨張係数を実測することなしに, T_g を得ることができると述べている。本実験の目的は, 上述の各種関係式が不均一系共重合物に対しても適用できるものか否かをビニルアルコール-酢酸ビニル2成分不均一系共重合体として, PVA の均一酢化⁷⁾, PVA のフィルム状不均一系酢化, および酢化 PVA フィルムの再溶解生成物, PVA と PVAc のエマルジョンとの混合物⁸⁾, PVA 水溶液および部分酢化 PVA 水溶液を保護コロイドとする酢酸ビニルの放射線重合によるグラフト共重合物について組成と T_g の関係を吟味しようとするのが目的である。なお, 従来の不均一系における組成と

T_g との関係で直線性を示さない実験例としては第1図⁹⁾に示されるポリスチレン- (スチレン-ブタジエン共重合物) 混合系Dでみられ, または γ -線照射によるナイロンへのメチルメタクリレートのグラフト物およびアクリル酸のグラフト物¹⁰⁾にもみられる。 T_g ではないが組成の不均一性に基づく T_m (融点) と組成についても第2図でわかるように同一組成をもっても系の均一度が異なるときは異なった T_m を示すことがわかる。

Edger¹²⁾ らは第2図のエチレングライコールの組成の小さい範囲で測定し直線性を示すものとしたが, 後に Charch¹³⁾ らによって直線性のないことがわかった。著者⁸⁾ は既に不均一系高分子の T_g と組成の関係式として

$T^k = nT_{g1}^k + (1-n)T_{g2}^k$ とした第3図の如きものを示したことがあるが, 本文ではこの関係式の吟味も行いたい。



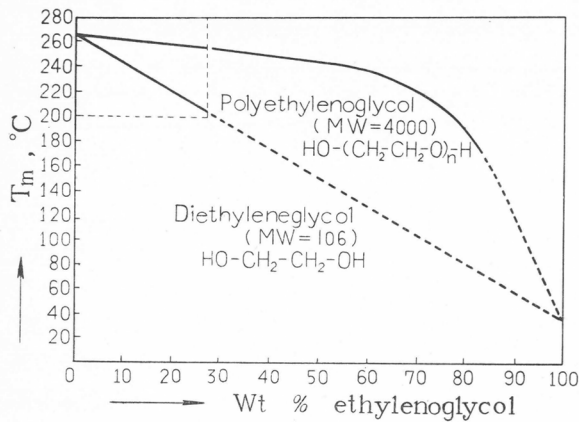
第1図

実験および結果と考察

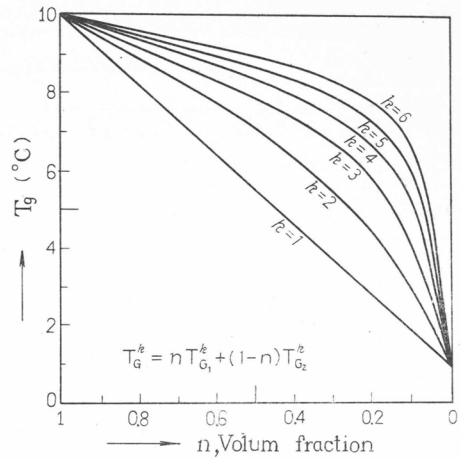
ビニルアルコール-酢酸ビニル2成分系の不均一性に基づく温度分散特性

1. 試料の調製

ビニルアルコール-酢酸ビニル2成分系ポリマーの不均一性に基づく温度分散特性および T_g を調べるための共重合物生成条件は次のようなものである。



第2図 modified terephthalate with polyethyleneglycol の組成と融点
W. H. Charch, J. C. Shivers; Tex. Res. J, 29, 536 (1959)
Edger, Hill; J. Polymer Sci., 8, 1 (1952)



第3図

- A. 均一系で部分酢化および完全酢化した PVA
B. PVA 水溶液に PVAc エマルジョンを混合したもの
C. PVA および部分酢化 PVA の水溶液を保護コロイドとする酢酸ビニルの放射線によるグラフト共重合物
D. PVA のフィルム状気相酢化物
E. PVA のフィルム状気相酢化物の再溶解生成物
(A), (B), の生成条件および測定結果については既報のとおりである^{7),8)}。
(C), の試料生成条件は第2表に示す^{13),14)}。

第2表 PVA-VAc グラフトポリマーの生成条件および性質

試料番号	A-7	C-5	A-2	E-5
PVA 濃度 Wt/Wt	3	0.5205	3	0.45
PVA 残酢, モル %	10.83	10.83	0	0
PVA 重合度	1280	1280	2000	2000
VAc/PVA 水溶液	1/9	1/9	1/9	1/9
照射温度, °C	20±1	20±1	20±1	20±1
重合方法	静置	静置	静置	静置
Dose rate, r/hr	4.36×10 ⁴	4.36×10 ⁴	4.36×10 ⁴	4.36×10 ⁴
雰囲気	窒素ガス置換	"	"	"
重合時間, 分	120	120	120	120
エマルジョン濃度, %	11.22	8.78	9.14	9.72
重合率, %	86.44	80.13	71.26	91.61
グラフトポリマー %	100	100	37.71	57.32
$f_A = \left(\frac{\text{PVAc と結合した PVA}}{\text{添加 PVA}} \right)$	1.0	1.0	0.71	1.0
グラフト率 (グラフトポリマー/結合 PVA)	4.60	29.2	1.89	12.25
鹸化 ポリマー中の酢酸基, モル %	完全に溶解せず 63.9	" 75.7	完全に溶解 31.4	" 68.9

膨 潤 度	一 回 目	水		0.63	0.44	0.68	0.71
		アセトン		8.84	8.73	1.84	6.29
	二 回 目	水		0.59	0.58	0.73	0.62
		アセトン		6.81	7.36	1.42	5.95
膨潤面積比 アセトン/水				3.04	4.03	1.23	3.34
アセトン膨潤時の相状				透 明	〃	白 化	白 化
比 重 D_{30}				1.2083	1.2166	1.2194	1.2173

(D)の生成条件

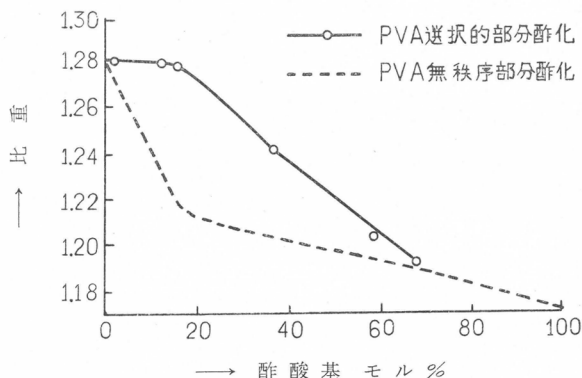
試料分別 PVA $P=1680$, 皮膜 (厚み 0.3mm), 0.1N- H_2SO_4 に15分浸漬, 室温風乾30分後, 容量 10l のデシケーター底部に無水酢酸を入れ密閉して1昼夜放置し, 容器内を無水酢酸の蒸気で飽和させる。その中へ予め稀硫酸に浸漬, 風乾した上記のフィルムを入れ, 容器全体を温度調節器 (60°C) 中に入れて放置, 一定時間経過後, 試料を取出す。この方法は桜田, 中島, 滝田¹⁵⁾らの方法である。

試料番号	PVA, g	反応時間 (hrs)	酢酸基 (mol %)	比 重 (D_{30})
A-2	1	2	21.21	1.2755
A-4	1	4	33.02	1.2536
A-12	1	12	60.43	1.2032

なお, 参考のために桜田らの酢化条件 (60°C) と生成物の酢酸基の結果を引用して示すと

試料番号	PVA, g	反応時間 (hrs)	酢酸基 (モル%)
S-11	3	2	2.49
S-12	3	3	12.20
S-13	3	4	15.83
S-14	3	8	38.36
S-15	1	2	59.70
S-16	3	11	68.72

以上のフィルム状酢化によって得られる PVA の選択的部分酢化物と均一系酢化による PVA 無秩序部分酢化物の比重の組成依存性は, 桜田, 平林, 曾根¹⁶⁾らの結果および上記¹⁵⁾の文献値から



第4図 酢化条件を異にした PVA 酢化物の比重

らの引用は第4図に示され同一組成でも系の不均一性により異った比重を示すことがわかる。

(E)の試料は(D)の熱水による再溶解生成皮膜で(D)に比し比重の低下が明らかにみられる。

試料番号	比重 D_{30}
A-2-S	1.2579
A-4-S	1.1984

比重測定法は石油エーテル-四塩化炭素混合溶液を用いた¹⁶⁾ 30°C の値である。

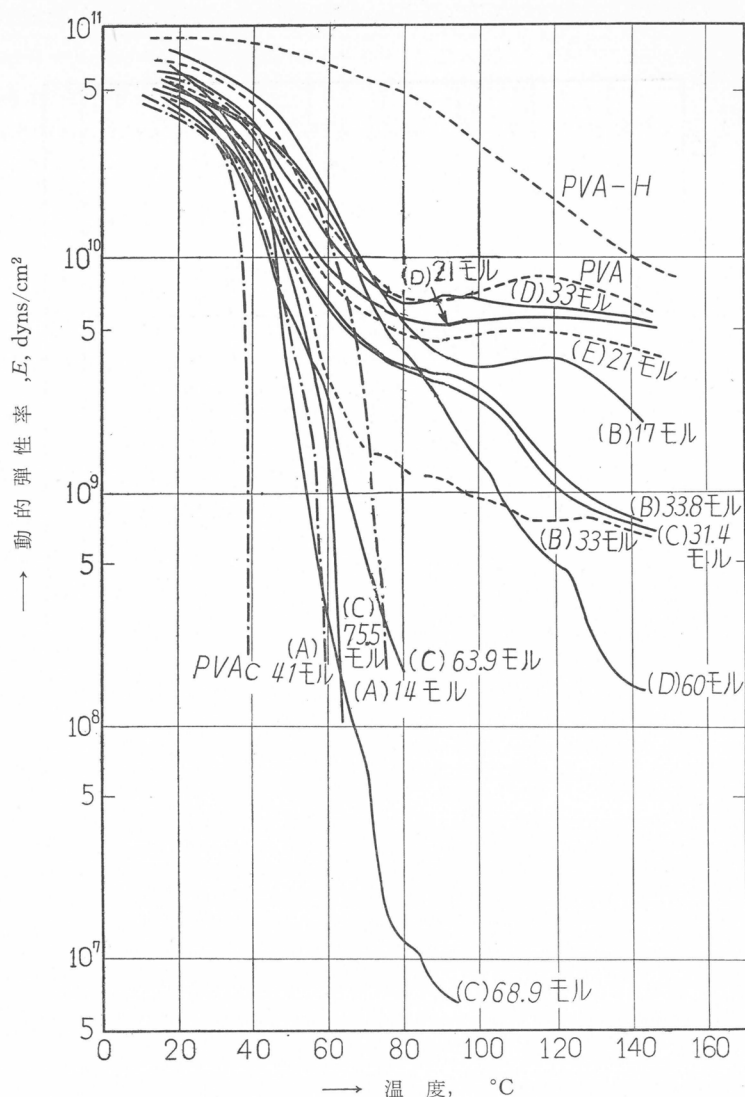
2. 不均一性を異にするビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体および混合物の温度分散特性

(1) 測定方法

電子管式振動リード法¹⁷⁾により動的弾性率および $\tan \delta$ ¹⁸⁾ の温度依存より分散特性を論ずる, 試料の厚み 0.35~0.1mm, 巾 0.5cm, 長さ 4~0.5cm, 測定温度 10~155°C, 周波数 100±10 cps., R. H 60% 以下

(2) 測定結果

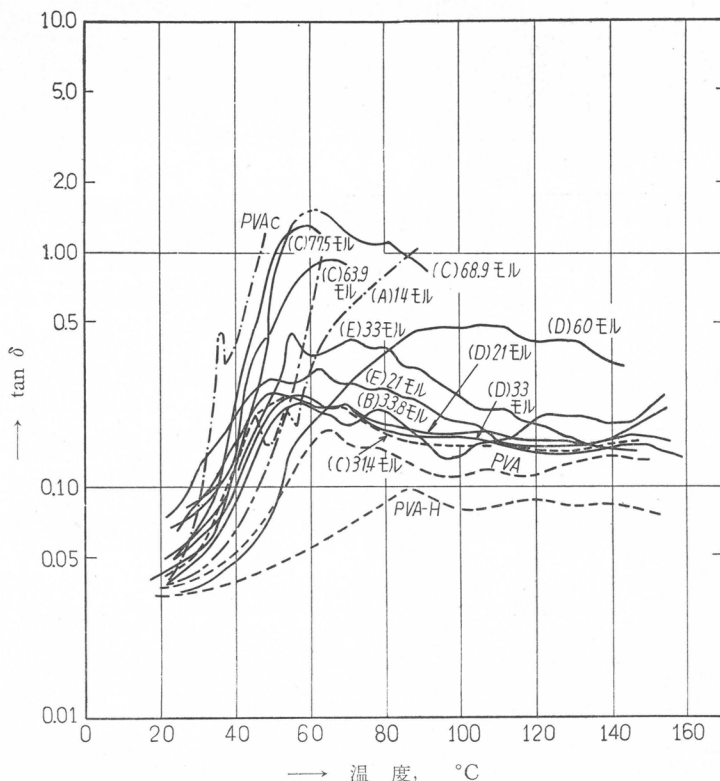
第5図は動的弾性率 (E , dyns/cm²) と温度 (°C) との関係曲線である。



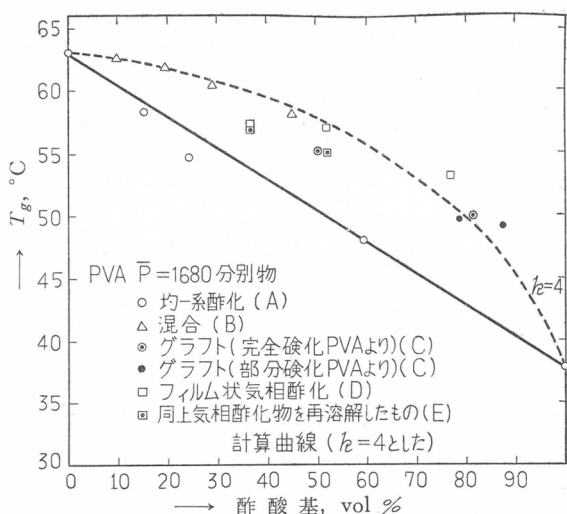
第5図 系の均一性を異にする PVA-PVAc 共重合物の動的弾性率-温度関係

(A) 試料である均一系部分酢化および完全酢化 PVA は含有酢酸基14モル%以上においては E の温度上昇に伴う低下が著しく, T_g 以上の温度領域における E の値は $\sim 10^7$ dyns/cm² と小さい, これらの試料については, 藤野, 河合, 堀野¹⁹⁾らの X線図的研究結果があり非晶性を示すことを報告している。 E の温度分散性からも非晶性挙動と解釈できる。同様な E の温度分散性は (C) の PVA および部分酢化 PVA の水溶液を保護コロイドとする酢酸ビニルの放射線によるグラフト共重合体中60モル%以上の含有酢酸基を有する試料でもみられる。これらに反し, 含有酢酸基の少ない (A), (C) および (B), (D), (E) の試料は T_g 以上の温度領域においても $\sim 10^8$ dynes/cm² 以上の E 値を保ち, E の温度上昇に伴う低下の度合も小さい。120°C 付近で E の山がみられる現象が原料 PVA, 気相酢化 PVA, 混合 PVA で認められる。また (D) と (E) の温度分散性にみられる相

違は酢化度が20モル%ではあまりみられないが、30モル%以上では顕著に現われ、再溶解生成皮膜の T_g における E の温度依存性は大きい、より高温部における E の値は含有酢酸基に比例した値を保有する。なお (A), (B) についての測定値は既に報告した結果を比較のため引用したものである。



第6図 系の均一性を異にする PVA-PVAc 共重合物の $\tan \delta$ -温度関係



第7図 ビニルアルコール-ビニルアセテート系共重合物の不均一性に基づく T_g と組成関係

第6図は $\tan \delta$ -温度関係曲線を示し、含有酢酸基の多い(A)および(C)試料では $\tan \delta$ の値は大きく、(A)では単一分散を示し、 $\tan \delta$ のピークは鋭い、(C)での多分散性はあまり明確ではない、これらに反して含有酢酸基の少ない(A)、(C)および(B)、(D)、(E)の試料の $\tan \delta$ の温度分散では、 $\tan \delta$ のピークは巾広く、山の高さも酢酸基の減少につれて低下し、多分散性がみられる。PVA (α) および PVAc (γ) 単独ポリマーに相当する $\tan \delta$ のピークの中間に位置し、組成により変動する分散のピーク (β) を T_g として、ビニルアルコール-酢酸ビニル2成分系からなる不均一系共重合物の組成と T_g 関係をプロットすると第7図の如く示

され(A)以外の試料はいずれも直線性を示さないことが明らかとなった。

3. 2成分からなる不均一系高分子の組成と T_g 関係式の誘導法

野原²⁰⁾は2成分の不均一混合系について次の(1), (2)なる関係式を導いた。

$$\log E = \varphi_a \log E_a + \varphi_b \log E_b \quad (1)$$

$$\log \eta = \varphi_a \log \eta_a + \varphi_b \log \eta_b \quad (2)$$

ここで $\varphi_a + \varphi_b = 1.0$, φ_a, φ_b は各成分の容量分率を表わす。いまガラス転移領域における緩和時間が単一タイムスケール τ で表わしうるとすれば

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (3) \quad \text{また} \quad \tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT_g} \quad (4)$$

$$(1) \sim (4) \text{より} \quad \frac{\Delta E}{T_g} = n \frac{\Delta E_1}{T_{g1}} + (1-n) \frac{\Delta E_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

ただし n ; 容量分率

$$\Delta E = n \Delta E_1 + (1-n) \Delta E_2 \quad (6)$$

$$E; \text{凝集エネルギー}, \quad V; \text{分子容とすると, 凝集エネルギー密度} \quad D = \frac{E}{V} \quad (7)$$

$$\Delta E \propto D \text{ として,} \quad k = \frac{D_1}{D_2} \quad (8)$$

(5)に(6), (8)を代入

$$\{n(k-1)+1\} T_g^{-1} = n \cdot k \cdot T_{g1}^{-1} + (1-n) T_{g2}^{-1} \quad (9)$$

第8図に(9)式の計算曲線を示した。

4. 考察

(9)式は不均一混合系についての組成と T_g との関係を示すことになる。えられた式をいままでの均一系2成分共重合物に対する各種の組成と T_g 関係式と対比させて考察する。

まず Gordon-Taylor の式と対比してみると, 変形された同式は

$$\{n(k-1)+1\} T_g = n \cdot k \cdot T_{g1} + (1-n) T_{g2} \quad (10)$$

となる。 $k = \Delta(\beta_2)/\Delta(\beta_1)$,

n ; 重量分率 すなわち(9)と(10)式は T_g が逆数関係にあること, (9)における k はそれぞれの単独ポリマーの凝集エネルギー密度の比であるのに対し(10)

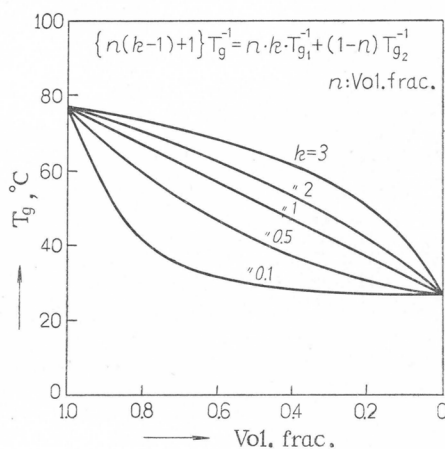
式の k は T_g の上下温度領域における各成分単独ポリマーの体膨張係数の差の比で表わされていること, その他の式の形は同じ表現をもつ。著者の(9)式の k は各成分モノマー unit の凝集エネルギー密度の比をとっているが, 厳密な立場をとれば, 凝集エネルギー密度の分布函数の比をとるべきものであるが, 分布函数を決めることは不可能である。(9), (10)式の $k=1$ とおいたとき, (9)式は $T_g^{-1} = n \cdot T_{g1}^{-1} + (1-n) T_{g2}^{-1}$ となり, この関係式は, 均一系共重合物についての Fox の式となる。ただし Fox の式の n は重量分率である。(10)式は $T_g = n T_{g1} + (1-n) T_{g2}$ となり, Nielsen らの式と同じであるが, Nielsen の n は容量分率を示している。(9)式を Wood の

$$A_1 C_1 (\theta_1 - \theta) + A_2 C_2 (\theta_2 - \theta) = 0 \quad (11)$$

Dimarzio, Gibbs らの

$$M_A (\alpha_A / W_A) (T_2 - T_{2A}) + M_B (\alpha_B / W_B) (T_2 - T_{2B}) = 0 \quad (12)$$

と対比させてみると, (9)式は変形して



第8図 不均一度を考慮した2成分系高分子の組成と T_g 計算曲線

$$n(k \cdot T_{g2})(T_g - T_{g1}) + (1-n)(k \cdot T_{g1})(T_g - T_{g2}) \quad (9)'$$

$T_g \propto D$ とおけば

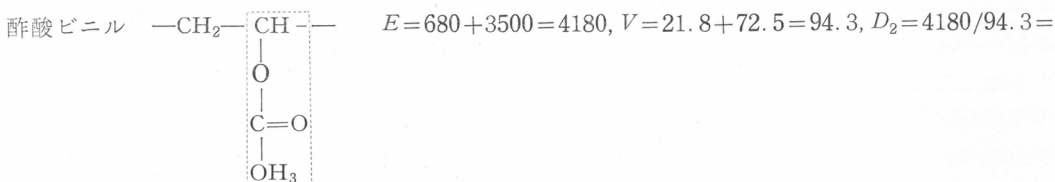
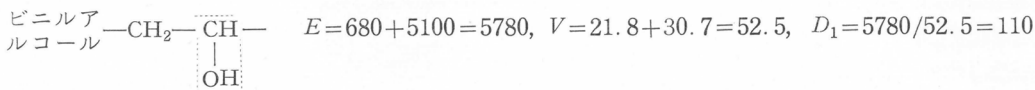
$$n \cdot D_1(T_g - T_{g1}) + (1-n)D_2(T_g - T_{g2}) = 0 \quad (13)$$

となる。

すなわち (11) の Wood, (12) の Dimarzio, Gibbs, (13) の著者の式を対比してみると, (11) の組成は重量分率, (12), (13) は容量分率を表わし, その他の係数は (11) の $A_{1,2}$ は Gordon-Taylor の k と同質のガラス転移の上下温度領域における各成分単独ポリマーの体膨張係数の差の比を補正したものであり, (12) 式の $\alpha_{A, B}$ は各成分単独ポリマーのモノマー unit の flexible bond の数であり, (13) 式の $D_{1,2}$ は各モノマー unit の凝集エネルギー密度を表わし, 3 つの式は同一形式で示される。上述の如く厳密な意味では (13) の $D_{1,2}$ はポリマー, ポリマーの相互作用を考慮した $f(D_1), f(D_2)$ をとるべきものである。第 7 図でえられたビニルアルコール-酢酸ビニル 2 成分系共重合物について T_g と組成の実測関係と凝集エネルギー分子容 (第 3 表) から算出した。

第 3 表 各種グループの凝集エネルギーと分子容

グループ	凝集エネルギー (E)	分子容 (V)	グループ	凝集エネルギー (E)	分子容 (V)
-CH ₂ -	680	21.8	-O-	1000	7.3
-CH ₃	1700	27.8	-CO-O-	2900	28.9
-C ₆ H ₄ -	3900	83.9	-CO-O-CO-	3900	50.5
-C ₆ H ₅	5400	89.9	-OH	5800	14.9
-CH=CH-	1700	32.0	-COOH	5600	36.5
-C(CH ₃)=CH-	2400	53.8	-CHOH-	5100	30.7
-CH=CH ₂	2700	37.8	-CH(COOCH ₃)	3500	72.5
-C≡CH	2750	—	-CH(OCOCH ₃)	3500	72.5
-CH(CH ₃)-	1360	42.8	-S-	2200	—
-CH(C ₆ H ₅)	4300	105.7	-SH-	3380	—
-CF ₂ -	760	34.0	-NH ₂	3100	—
-CF ₃	1800	46.1	-NH-	1500	14.6
-CHCl-	2360	37.6	-CONH-	8500	36.2
-Cl	2800	21.8	-CONH ₂ -	8500	42.2
-Br	3100	30.5	-CO	2660	21.6



44.4, $k=D_1/D_2=2.47$ を用いて計算すると実測値を説明することができない。 $k=4$ のとき計算曲線と実測値は一致する。この原因として考えられることは, モノマーの分子構造式を各グループに分解して, 凝集エネルギーと分子容を算出した値が, たとえば酢酸ビニルに対して凝集エネルギー密度 44.4 がえられているが, Small²¹⁾ の実測値 90 とは大きく異なることを示している事実

があげられ算出 k 値自身が不正確であるためと考える。この場合、実測値の T_g と組成関係を表わす $k=4$ をもって両成分からなる共重合体の不均一度とすることが考えられる。PVA の酢酸基の導入の仕方によって共重合分子の中の結晶配位の因子であるビニルアルコール unit の繰返しの長さの分布が温度分散性の相異を示すものと考え、均一系酢化物においては、ビニルアルコール unit の繰返しの長さは小さく、その分布は、巾広いものと考えられるのに対し、PVA のフィルム状酢化物、混合物においてはビニルアルコールの繰返しの長さが大きく、しかも、その分布が巾の狭いもので、結晶性に基づく温度分散を示すものと解する。このような考え方は、Nielsen²²⁾ のいう isotacticity を説明するための分子鎖中の stereo-block の長さおよびその分布と対応して考えられる。粘弾性の温度分散測定とともに X 線図的研究を伴用してはじめて系の不均一性を明らかにすることが可能と考える。結晶性単一ポリマーの isotacticity と同様に 2 成分系共重合物の温度分散性、とりわけ T_g は系の不均一性を考慮すべきもので従来の組成と T_g のみの関係式は非晶性共重合物についてのみ適用できるものである。

本研究は桜田教授の御指導のもとに行われたもので深甚なる謝意を表明申しあげる。なお放射線によるグラフト共重合物、PVA のフィルム状酢化物についての温度分散に関する実験は、講演後に追加実験した結果を集録した。グラフト共重合物を提供して頂いた岡村研究室の諸氏に御礼申しあげる。

文 献

- 1) Nielsen ; J. Polymer Sci., 6, 661 (1951)
- 2) Wolf, Schmieder ; Kolloid-Z., 134, 149 (1954)
- 3) Fox ; Bull. Am. Phys. Soc., 1, 123 (1956)
- 4) Gordon, Taylor ; J. Appl. Chem., 2, 495 (1952)
- 5) Wood ; J. Polymer Sci., 28, 319 (1958)
- 6) Dimarzio, Gibbs ; J. Polymer Sci., 40, 121 (1959)
- 7) 廉 ; 高分子化学, 15, 18 (1958)
- 8) 廉 ; 化繊講演集, 16, 1 (1959)
- 9) Eirich 著 ; Rheology, Vol. 2, 176 (1958)
- 10) Shinohara ; J. Appl. Polymer Sci., 1, 251 (1959)
- 11) Charch, Shivers ; Tex. Res. J., 29, 536 (1959)
- 12) Edger, Hill ; J. Polymer Sci., 8, 1 (1952)
- 13) 岡村ら ; 未発表
- 14) 廉, 八木 ; 第 9 次高分子年会 (於大阪 1960)
- 15) 桜田, 中島, 滝田 ; 高分子化学, 12, 15 (1955)
- 16) 曾根, 平林, 桜田 ; 高分子化学, 10, 277 (1953)
- 17) 廉, 岡田 ; 化繊講演集, 13, 1 (1956)
- 18) 堀尾, 小野木 ; J. Appl. Phys., 22, 977 (1951)
- 19) 藤野, 河合, 堀野 ; 高分子化学投稿中
- 20) 野原 ; 高分子化学, 12, 527 (1955)
- 21) Small ; J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- 22) Nielsen ; J. Appl. Polymer Sci., 2, 351 (1959)
- 23) Nielsen ; J. Polymer Sci., 42, 357 (1960)

電子顕微鏡による繊維の電子線回折について

化学研究所 平林 清, 玉村 秀

1927年 G. P. Thomson¹⁾ 氏らによって電子の波動性が実証されてから既に30年である。その間 H. Mark (米), J. J. Trillat (仏) さらにアイソタクチックポリマーで注目をあびた G. Natta (伊), わが国では柿木教授らの輝かしい業績が高分子薄膜について示されたが繊維については現在まで全くその報告がない。その理由は多々あるであろうがわれわれは最も簡単に(1)回折装置の不備と(2)試料超薄切片の製作の困難の二点を特に取りあげる。最近における電子顕微鏡技術の進歩はそのことを如実に実証している。例えば電子線回折専用装置で三酢あるいは三硝化繊維素薄膜を試料として明瞭な単結晶回折図形をとらえながらこれを電子顕微鏡的に結像せしめ得なかったために高分子単結晶の発見は1957年の Till (米), Keller (英), Fischer (独) のアイソタクチック (低圧) ポリエチレンの時代にまで延引されたのであった。従って電子線回折は高分子物質についてはX線回折以上には新しい発見には寄与し得ないであろうというような見通しが一般的となっておった。しかしながら微視的構造ならびに巨視的構造において一応均一だと考えられる高分子皮膜において電子線回折法がX線法とほとんど同等の結果しか与え得ないという事実の中にこそ電子顕微鏡による電子線回折法の発展のモーメントが存在する。構造的に明瞭な不均一性を持った繊維さらに進んで巨視的には均一であっても分子的に不均一性の予想される合成繊維を対象とする場合にはこのことは特に重要な意味をもってくるであろう。

先年、本化繊講演会において小林助教授らは種々の繊維素系繊維について電子顕微鏡による諸繊維の電子線回折像を得ようと試みたが二、三本の極めてボンヤリした amorphous halo しかみることができなかったのである。当時の古写真を今引っぱり出してくるまでもなく、繊維のレプリカ写真像はともかくとして繊維切片の像は繊維の透過写真像ではなくて、ことごとく電子線の“影絵”写真像に近いものであったことを想い出すだけで充分である。氏はこのような不備を一掃し電子顕微鏡による透過電子線回折を確保するために超高圧電子顕微鏡の製作に発足しその成果の一部はおそらく本日の講演会においても発表されると思う。

私たちは第13回化繊講演会において、ビニロン繊維を用いその超薄切片の電子顕微鏡像について報告したが、その際の超薄切片像からも明らかにみられるとおり電顕の加速電圧5万ボルト程度の普通の加速電圧でも充分電子線が試料を透過し撮影されていることを知ったのである。アッペ氏流に言えばこのことは取りも直さず第一レンズの焦点面には立体的ではあるが、既に電子線回折像が結ばれておったということになる。問題は従ってその回折点を結像することなしに何とかして写真乾板上に持ってくるように工夫すれば原理的には可能であるということになる。このことは超高圧 (35万ボルト) 方式を必ずしも否定するのではなくて、普通に使われている常用電子顕微鏡でもその一部を改装することによって電子顕微鏡と電子線回折を併用し得るということであって、このような見通しに従ってここに一応の結果を得たのでこれを報告する。

実験装置

上述のような目的にそうために今まで使用してきた三段レンズ電子顕微鏡 明石 Tronscope-50 を下記の諸点に注目して若干改装して電子線回折を併用し得るようにした。その要点は第一段の対物レンズによって生じた回折像を第二段の対眼レンズで結像せず二段目のレンズ (中間レンズ)

をスイッチオフしておくか、あるいは中間レンズはむしろ第一レンズの縮少像を第三レンズの下面で結像するように焦点を調整しておいて第三段目のレンズは単に回折像の拡大にのみ使用し、回折されている試料部分を電顕像のその点と一致せしめるために中間レンズの主焦点面に微動調整し得る制限視野絞りを任意に挿入できるようにした最も普通の電顕併用式電子回折装置であった(第1図参照)。特に注意をはらった点を以下説明を加えて例記する。

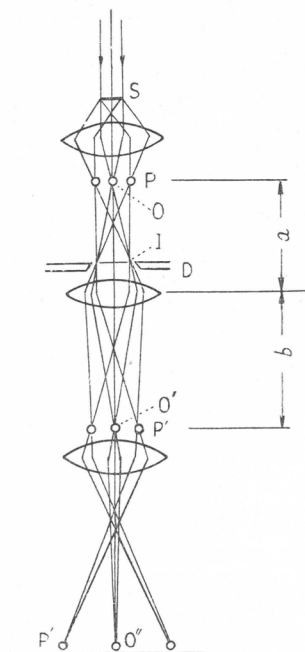
(1) 電源電圧安定装置の新設。

既に古く R. D. Preston 氏²⁾は単細胞藻類バローニヤのフィブラー薄層を用い多数の干渉点をもった繊維素の電子線回折像を得ているが、その干渉点は若干のピンボケがみられた。著者ら

はこのボケは試料の昇温による熱運動のためであると説明しているがその干渉点を拡大してよく観察すると干渉点のボケは図の上下にのみ起っていることがハッキリわかる。試料の熱運動に起因するとすればそのボケが方向性を持っているという事実とは一致しない。電源電圧の変動は大きく電子流の波長に影響し色収差を生じ、あるいはその他のレンズ収差の誘因となる。電圧と電子線の波長との関係は指数函数的に変化するので超高圧の場合はとも角として、常用の 5~7 万ボルトあたりではひどく影響し、ついには原子間隔さえ測定不能になるであろうことは充分予想できる。しかしながら使用電流は幸にも非常に微量なのでわれわれは従来の共振式電圧安定装置を廃して電子管方式を採用した。これによって共振式安定器の如く長時間の連続安定化は基本的には困難ではあるが安定の精度は極めて高度に確保することができた。

(2) Electron Emitter の改装。

従来の電顕用のエレクトロンエミッターの多くはコイルしたタングステン線を電熱的に加熱して熱電子を放出する様式が一般的

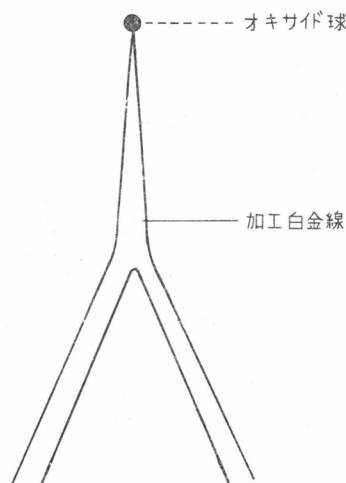


第1図 明石 Tronscope の

電子線回折用改装要点

- S: 試料
- P: 第1回折像
- P': 第2回折像
- D: 制限視野しぼり
- P'': 乾板上の回折点

であったが、鮮鋭な回折点を得るためには“点光源”を得ることが望ましいのでタングステン線を廃して加熱台として白金線を第2図の如くしてその先端部に極めて少量のストロンチウムオキシaidを付着せしめてこれを電子発射装置とした。オキシaidの接着には若干の技術を要するがオキシaidに少量の硝酸繊維素を混用して溶剤でペースト状にした

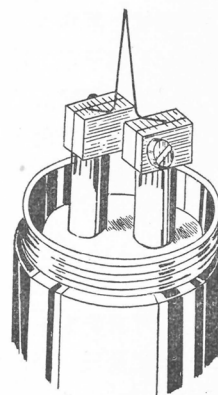


第2図 電子源 (エレクトロンエミッター) の説明図

A. エミッター白金線の拡大図
(BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3) ニトロ

加熱
セルローズ混和 $\rightarrow$ (SrO , BaO , CaO) となる (左図)

B. 電子銃におけるエミッターの取り付け装置 (右図)



ものをビノキュラー下で装着すれば少し注意してやれば誰れにでも簡単に取りつけられる。これによって一応実用的な点光源が実現された。

(3) Beam condenser の廃止。

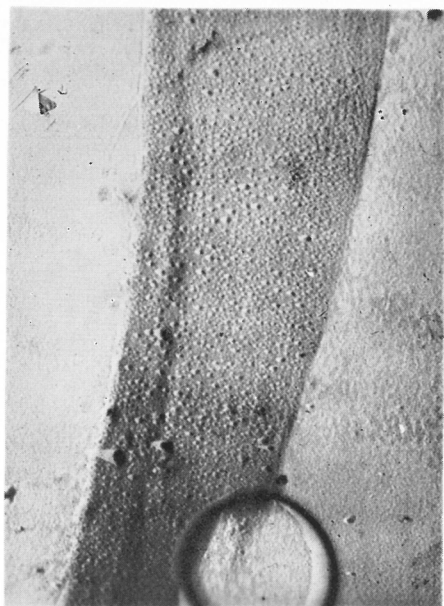
光学顕微鏡において昔の単式顕微鏡と近代の複式顕微鏡の差異は集光装置の差異だけだとさえいわれている電子顕微鏡においても電子流集束装置の有無は像の明暗、コントラスト、分解能などに大きく影響を与える。特に Electron emitter が点光源でない場合は重要である。しかしながら有機物、特に高分子物における電子線との劇しい相互作用—試料昇温、イオン化、試料分解反応—などを顧慮すれば熱電子を集束して試料にあてることはできるだけさけたい。しかも実用的な点光源が一応具体化している段階ではむしろ、コンデンサーは廃止されるべきである。現にポリエチレンで極めて美しい電子線回折像を撮っている Keller³⁾ 氏らはどうしてもコンデンサーを使用しなければ並行ビームが得られないようにできている電顕ならば回折像を撮る時にはコンデンサーのピントは試料位置から out focus (ピントをずらす) すべきであるときえ強調している。放射線高分子の研究が進展してきた現段階では如何に微量とはいえ熱電子を超高圧で加速したものを集束して試料上にたたきつけば高分子試料がどのような化学的影響を受けるであろうかということは想像するまでもなく明瞭である。われわれは像の明るさは電子線回折像の正確性のために犠牲にしなければならない。われわれは Beam condenser を廃止した。なお電子線回折専用機については Natta 氏⁴⁾、柿木氏⁵⁾らは Beam condenser を廃止することにより極めて良好な結果を報告している。

(4) 小口径陽極絞りの挿入—試料上の電子流密度の制限。

電顕の試料支持台は径 2 mm 程度の白金網あるいは銅小板に 50 ないし 100 コの径 $10\text{--}5\mu\phi$ の小孔を持ったシートメッシュが使用されている。この小孔からのぞいている試料部分が電顕像として観察される。高分子試料の熱伝導性が不明なので電子線による試料の昇温が問題になる場合の温度上昇の実測値はすべてこのシートメッシュの温度が測定されている。従って理論的にもまた実際上にもこのシートメッシュの小孔上に落ちてくる電子流密度が一番大きくひびいてくる。この電子流密度をできるだけ制限するために、さらに点光源よりの電子の並行性を高めるために、陽極絞りを挿入する。一般には $10\text{--}5\mu\phi$ の絞りが使用されているが、この場合にはうんと径の小さい $3.0\text{--}2.5\mu\phi$ の絞りを挿入し、かつビーム電流を著しくおとしそのままでは像の存在がやっとみえる程度に照度を少なくし試料上の電子流密度が高々 $10\mu\text{A}$ ($0.0001\text{A}/\text{cm}^2$) 程度になるよう制限する。この $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ なる上限値は放高研 (大阪) の 35 万ボルトのファンデグラーフを用い種々の電子流密度でもって種々の高分子物質を照射しその物質の温度上昇の時間的変化を追求した結果ビニル系高分子は $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の照射では最高 45°C までしか昇温せず、これに直接扇風機で風をおくれば直ちに室温にまで低下するという事実からも無理なく推定できる。陽極絞りは必要に応じて容易に任意の口径の絞りと機械的に取り変え得る。

(5) 試料保護用ビームシャッターの利用。

試料が皮膜あるいは皮膜状の拡がりを持っている場合は先に述べた試料台シートメッシュの任意の小孔を選んで回折図形を撮ることができるがエマルジョン粒子や繊維の超薄切片となると適当と思われる部分がまず電顕的に探し求められねばならない。そのために相当の時間が必要である。この時間的経過のうちに切片なり試料は現実には電子線に曝射されている。Keller 氏³⁾らは加速電圧 10 万ボルトの電顕で高分子試料を照射した場合少くとも約 10 コのエレクトロン攻撃によって 1 コの原子が影響を受け得ると計算している。従って試料を探し求めている間の時間的経過の内容は回折図形の鮮鋭さに如何に大きく影響するかということが想像され得るであろう。第 3



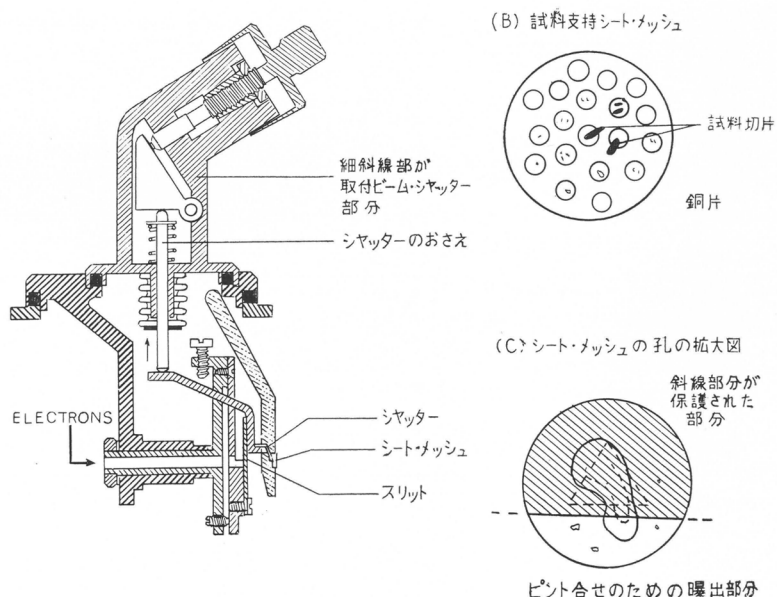
第3図 電子線照射による
ビスコース繊維切片の変化

図は照射によるビスコース繊維切片の変化の一例である。試料切片を電顕内で探し求め存在位置を確認した後、このシートメッシュを電顕より取り出し、これに真空蒸着室内で SiO_2 を蒸着せしめたものであって多数の気泡が試料面上に生じていることがわかる。気泡の内容が水素か酸素かあるいは水分かはわからないがとに角試料は黒焼きというような温度変化以前に大きく化学構造的に変化を起しているであろうことは容易に想像できる。このような試料探しの過程に受けるであろうところの電子線傷害を最小限度に食い止めるために本学上田助教授によって考案された試料保護用ビームシャッターを利用した。ビームシャッターは第4図(a)の如く簡単に Tronscope-50 型に装着でき図 (b, c) の如く一部を犠牲にしてこれにピントを合わせた後電子回折用にスイッチ転換し、ビームの少しもあたっていない部分について回折図形を撮るといった順序に従って以下実験を行った。さらに

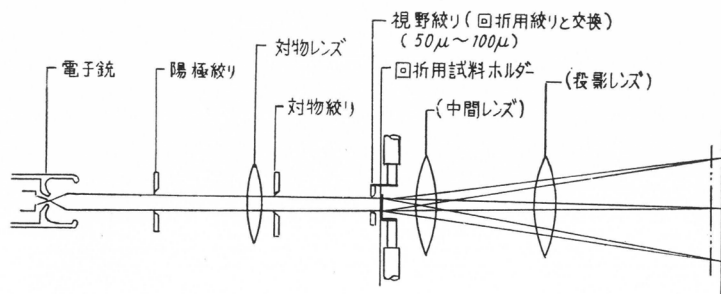
目的試料以外の部分から混入する回折をさけるために第5図に示すとおり中間レンズの前方に可動の制限視野絞りを取りつけた、これによって繊維であれば例えばスキン部のみ、あるいはコア部分のみの回折図形あるいは回折像を別々に撮ることができた。制限視野絞りは従ってビームシャッターとは異なり既に試料を透過、照明したビームを制限するのであるから試料変化の保護あるいは保守とは自ら意味合いが違ふことをここに注意する。

上述の如き改装点

を考慮して全体の系の略図をかくと第5図の如く示すことができる。その他、若干の細かい部分の改装は実験結果を述べる際に追加することとする。



第4図 試料保護用ビームシャッター説明図



第5図 ビームシャッターと区別するための視野しぼりの挿入場所を示す (Tronscope 50 の略図)

実験結果

(1) エマルジョン重合による高分子粒子の電子線回折。

繊維切片の回折像を得る前に試料の厚さがどの程度までは回折が可能かということを知るために種々の合成高分子エマルジョンを試料支持膜用ポリビニルホルマール薄膜上にのせたものについてその回折像を撮影した。

(a) ポリエチレンエマルジョン。

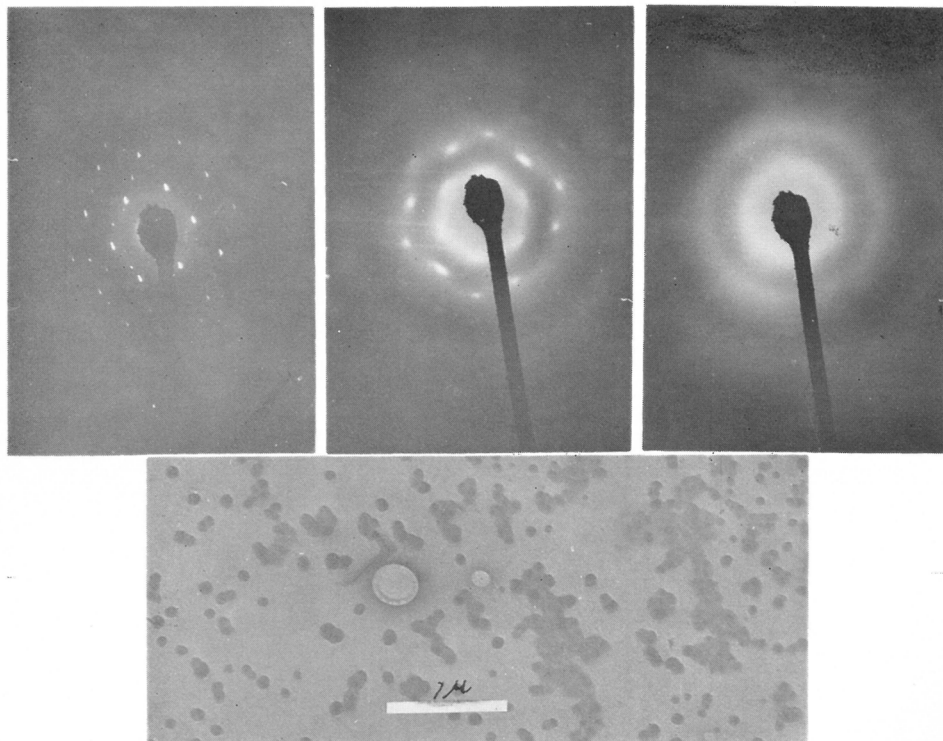
低圧法ポリエチレン (Marlex 50) についてはその単結晶⁹⁾あるいはスヘルライトの一部について極めて美しい電子回折像が多数撮影されているが結晶性が低いと考えられている高压ポリエチレンエマルジョンについては未だ何の報告もない。われわれはエマルジョン紡糸 (辻, 北丸氏報

第6図 ポリエチレンエマルジョンの電子回折像と照射時間による変化

(A) 直 後

(B) 1 分 後

(C) 2 分 後



告) に使用したと同じポリエチレンエマルジョンを試料として第6図に示すような低分子パラフィンと同様な電子回折像を得た。試料エマルジョンは図の下方に示されているとおり径 $250\text{\AA}$ — $300\text{\AA}$ の割合いに均一な粒子である。試料支持膜 (PVF) の厚さを加算するとかなり試料厚さは厚いものと考えられる。ビームシャッターを開いた直後はシャープな回折像が得られるが次第に鮮鋭性は低下し, ついに2分後には図の如き amorphous halo となる。注目すべき点は1分間後に生じた amorphous ring と2分間照射後の ring とは明らかに面間隔の異った像である。すなわちこの短時間の間に如何にはげしい構造変化が起ったかということがわかる。

(b) ポリメタクリル酸エステルエマルジョン。

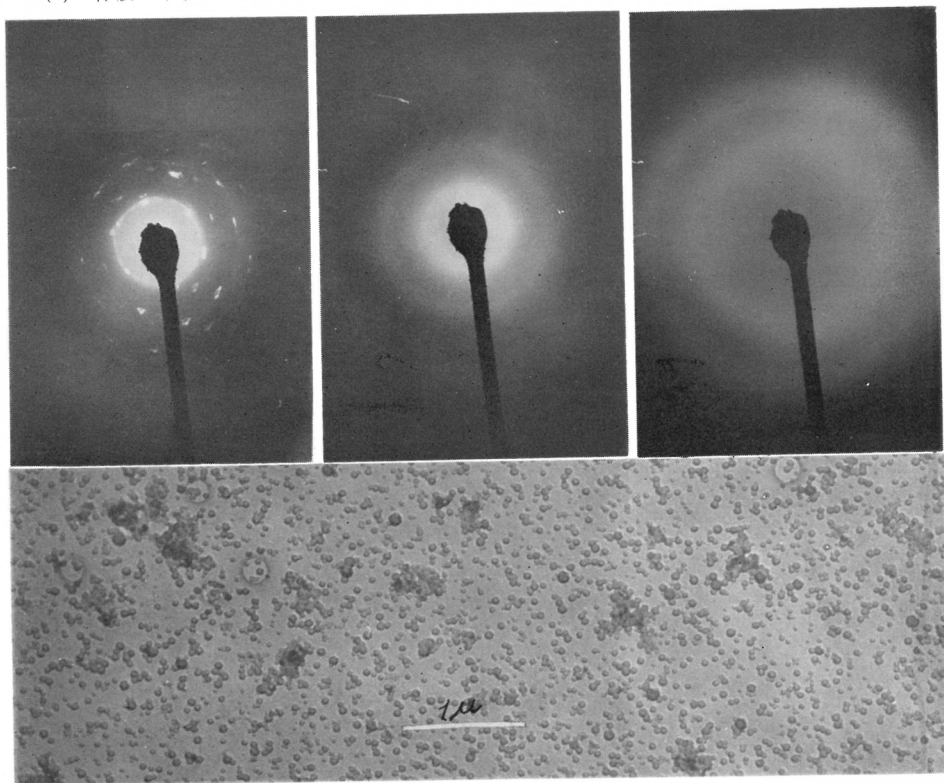
粒子径のポリエチレンに比較してやや小さいポリメタクリレートエマルジョン (第7図) につ

第7図 ポリメタクリル酸メチル (PMMA) エマルジョンの制限視野電子回折像

(a) 保護シャッター開, 直後

(b) 1分間後

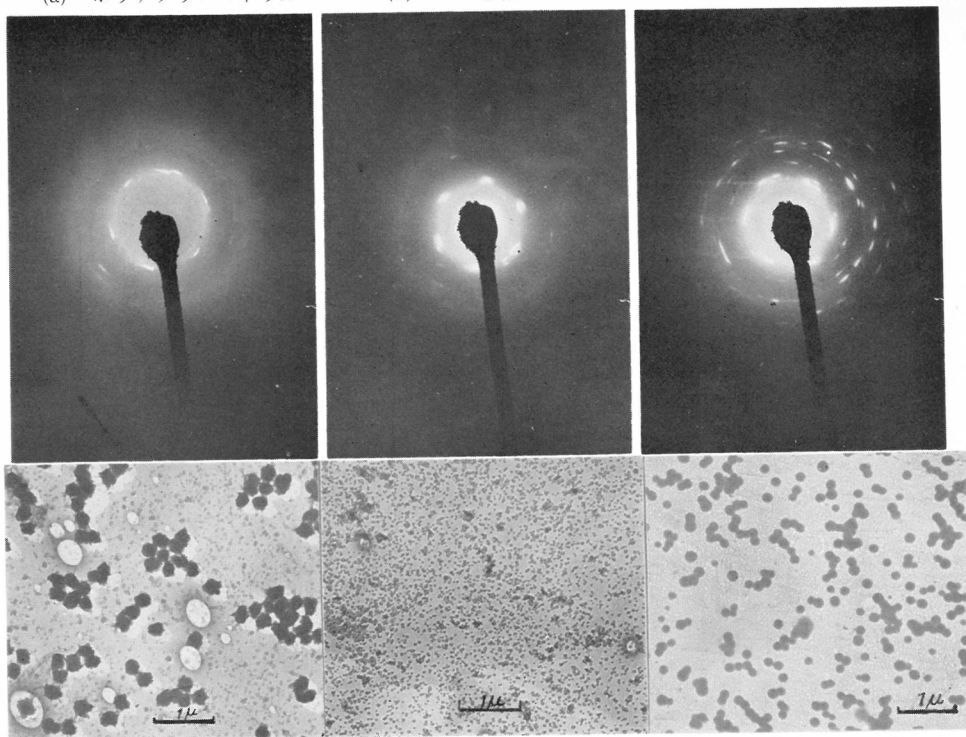
(c) 2分間曝出後



いて同様の実験を行った。ポリエチレンエマルジョンと同じくビームシャッターを開いた直後ではスポットの図形が得られたが1分~2分間照射後には amorphous ring に移行した。試料の厚さ=粒子径は約半分ほどに小さいにもかかわらず同じ時間的経過のうちにほとんど同じようなカーボンの図形に変化する点から考えると試料の厚さにのみ関係すると考えられる昇温効果よりも電子ビームによる物質の化学変化の方が重点的に考慮されねばならないことがわかる。さらに、物質の同定を行うために別の試料台上に予め既知の金ゾル結晶をのせたメッシュを準備しておきエマルジョン試料の回折像を撮影直後標準としての金ゾル回折像を撮りこれをもって乾板—試料間距離 ($D\lambda$) として常法によりブラッグ式によって原子間距離を算出したところ Coumoulos⁷⁾ 氏 (1943) がメタクリレートの薄膜から得た面間隔 ($d_1=6.6$, $d_2=2.8$, $d_3=2.2$, $d_4=1.2\text{\AA}$) と全く一

第8図 種々のエマルジョンの電子回折 (制限視野)

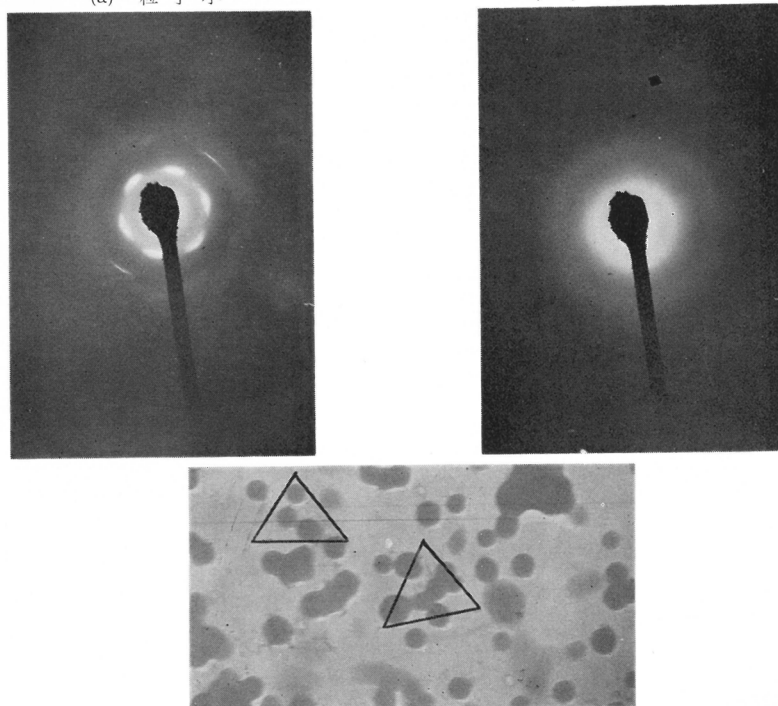
(a) ポリアクリロニトリル (b) ポリ塩化ビニル (c) Hycar ゴムラテックス (1571)



第9図 エマルジョン粒子径を異にする

ポリゾール SH-3 (酢ビエマルジョン) の電子回折像

(a) 粒子小 (b) 粒子大



致することを認めた。

(c) その他のエマルジョン。

ポリエチレン, ポリメタクリレート以外の(a)ポリアクリロニトリル, (b)ポリ塩化ビニル, (c) Hycar ゴムラテックス (1571) などのエマルジョンについても全く同様のスポット図形が得られた。第8図にビームシャッターを開いた直後のそれぞれの回折図とその時の粒子を示した。

(d) ポリ酢酸ビニルエマルジョン。

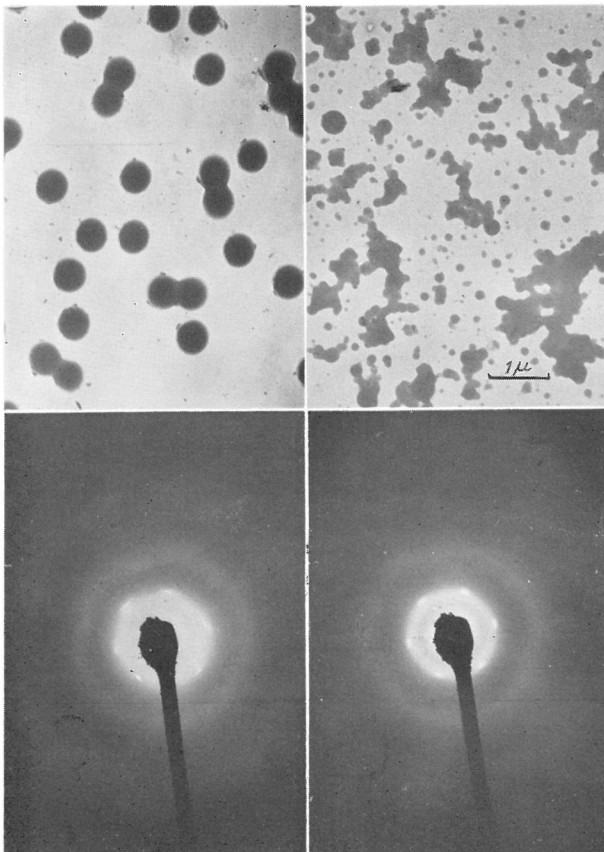
上述の如きエマルジョン粒子に比較してはるかに大きい粒子径を持つポリ酢酸ビニル (1500~700Å) にいたっては事情は若干異ってくる。第9図は市販酢ビエマルジョン (分散剤 PVA) ポリゾール SH-3 の電子回折像である。

粒子径のやや小さい部分を制限視野でとらえたものが(a)図であって粒子径が 1,000Å 以上の場合は(b)図である。粒子径も 1,000Å に近づくと非晶図形となることが明らかに對比される。

さらにこれらのエマルジョンは重合の際に若干の分散剤と微量ではあるが重合触媒剤が加えられているのが普通である。従ってここに得られた結晶状のスポット図形はこれらの分散剤や触媒残渣がポリマー上に収着したもの, あるいは試料支持膜上に分散結晶化したものが偶然とらえられて出てきたのかも知れない。そのような目的物以外の夾雑物の影響をのぞくために, 分散剤を

第10図 ポリゾール (酢ビエマルジョン) の電子回折におよぼす共存物の影響

(A) 無分散剤重合エマルジョン (B) 無触媒重合(放射線重合)エマルジョン



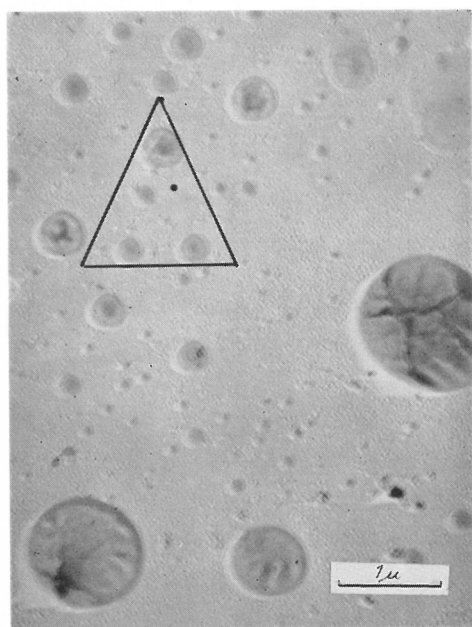
使用せずにエマルジョン重合した酢ビエマルジョン(第10図A)と無触媒で放射線(γ線)重合した酢ビエマルジョン(第10図B)を撮影した, 全く同様の面間隔を持った結晶状スポットが得られた。これらの特殊エマルジョンの重合は岡村研究室稲垣, 八木氏らによって調整されその詳細については別途に報告されることと思われるがこれらの実験を通じて電子線回折図上に表われる主要スポットには分散剤や触媒残渣などの夾雑物の影響はほとんど考慮に入れる余地がないということが明瞭となった。さらに念のため使用した分散剤のみの回折像および触媒のみの回折像を撮影したが全然, 別個の像を与えることを確かめ, 決定的には各スポットの距離から変形ブラッグ式に従ってその面間隔を測定したところ, 従来のX線データーおよび電子線回折データーと全く一致する値を得たのではや夾雑物云々の問題は一蹴することができた。

高分子エマルジョンに関する上述の実験結果から電子線回折像のシャ

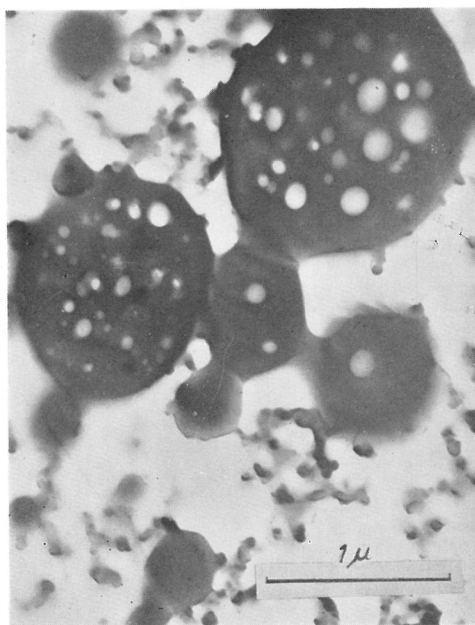
ープネスには第一に試料の厚さ、第2に電子線照射の時間が一番大きく響いてくることを知った。さらに重要なことは従来X線回折などによれば乳化重合物は完全に amorphous 状態にあるものと考えられていたが乳化重合物粒子中にも結晶状態に近い規則性ある分子の ordering が小部分であるかも知れないが、若干は存在するであろうことを知った。既に古く本山氏らはポリ酢酸ビニルエマルジョンよりの皮膜と溶液または塊状重合 PVAc の皮膜の物理化学的な性質を比較検討し、その著しい差異を指摘しているが、その要因を皮膜形成の“履歴性”といったような概念的なものに置き換える代りにもっと具体的な内容が与えられ初めたといえることができるであろう。さらに、このような結晶状回折図形の出現が粒子の大きさ（試料の厚さ）に大きく依存しているということは単に乳化重合の動力学的研究から Hartly 氏が古く推定した球形ミセル説がここに初めて立証されたというだけでなく乳化重合粒子中の形態的な微細構造の存在例えば繊維におけるスキン層とコア部分の如き形態特異性の存在を予想される。第11図は乳化重合物ではな

第11図 PVA の希薄水溶液の凝固乳濁粒子

A. 乳濁液の表面

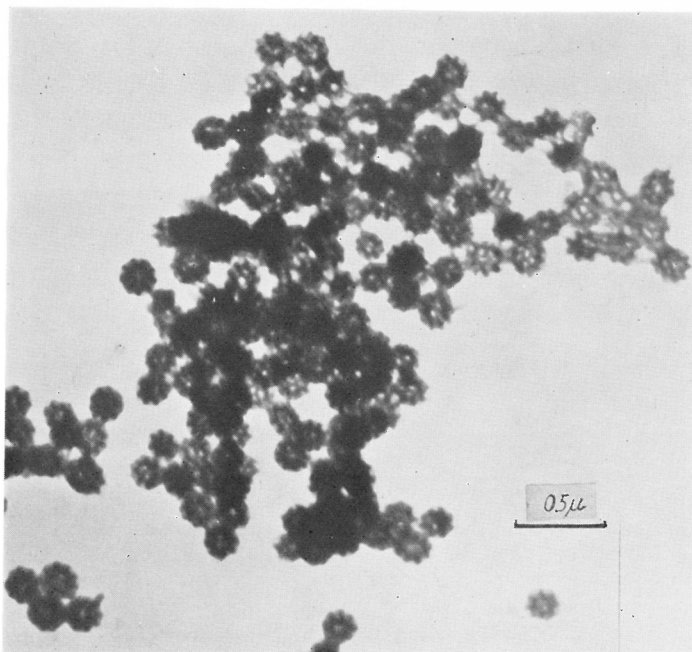


B. 乳濁液粒子の超薄切片



く普通の PVA 水溶液を芒硝液中で振盪凝固せしめた乳濁液粒子ではあるが、粒子の外観(A)にくらべてその超薄切片像(B)が如何に二次的な複雑性を持っているかを示すために挿入した。これに対して第12図は古くアメリカにおいて低圧乳化重合したポリエチレンエマルジョンの超薄切片像である。このような高分子エマルジョンの超薄切片像は写真としては必ずしも美しいものではないが、所詮、超高圧電子顕微鏡といえども企図し得ざるところであろう。試料粒子の径が約 $300\text{\AA}$ であるから、これが三枚におろされているとすれば本切片の厚さは少くとも $150\text{\AA}$ — $200\text{\AA}$ の厚さに切断されていることになり超薄切片技術の進歩を雄弁に物語るものといえることができる。ほとんど同じ重合度のものでも乳化条件を異にすればほとんど透明な乳化液と極めて高い乳白度のエマルジョンを得られることから乳化重合粒子も光の波長以下の微小粒子の集合体であろうということが考えられてはいたが、その想像が美事に実証されたものとしてその意義は大きい。これ

第12図 ポリエチレンエマルジョンの超薄切片（内部構造）像
×30,000



アメリカ製ポリエチレンエマルジョン (1950)

三井化学目黒研究所提供

らは電子顕微鏡における試料の超薄切片主義の勝利の記録であって、試料がさらに繊維にまで進むに従ってこのことはさらに強く主張されるであろう。いずれにしても、乳化重合粒子は多かれ少なかれ幾個かの複数の素粒子の集合体から成り、その素粒子中では高分子は一応“折れ畳み”の構造かあるいはランダムコイルではなく規則性をもったコイルをなして配位しているであろうことが回折図形から容易に想像できる。おそらくこのような配位は Emulsion の素粒子を球形に保とうとする水力学的力の方向に沿って主鎖の一部が配向したものと考えても無理は少ないように思われる。

(2) エマルジョン紡糸繊維の電子線回折。

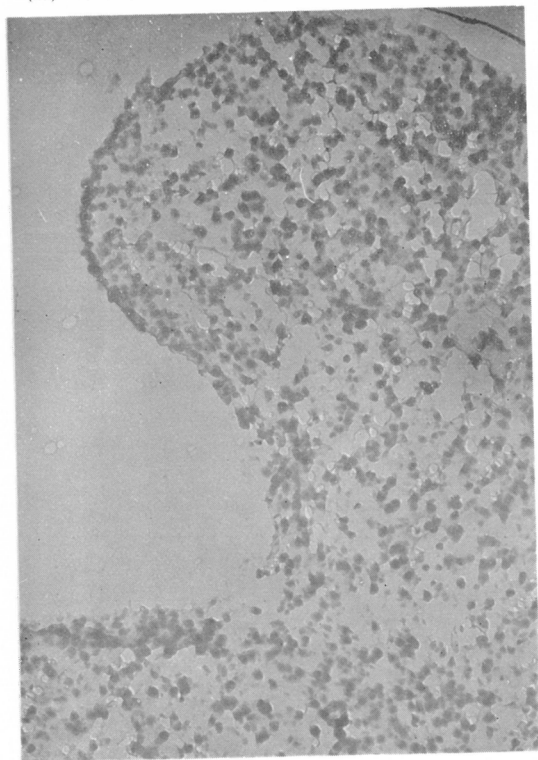
既に古く油脂その他低分子エマルジョンをビスコースに混合紡糸するいわゆる化繊式中空ビスコース繊維があるが、上述の如き構造を持った PVA とは全く相溶性のない高分子エマルジョンが紡出された場合、それは一体どのような過程でもって繊維に形成されてゆくかということは極めて興味ある問題である。その詳細は“エマルジョン紡糸繊維”として別に辻、北丸氏⁸²らによって報告されることと思うのでここでは電子線回折に関係した一、二の例について述べる。

エマルジョン濃度の低い場合。

この場合は第13図 (a, b) に示すように粒子は極めて良い分散を示してほとんど均一な分布を持っている繊維表面のレプリカ像だけでは繊維内の分布はわからないので (a) 図はその横断面である。いずれもシャドーイングをしていない——ディフラクションを取る必要があるから——が粒子はかなり明瞭にとれている。重要なことは、まず第一に各粒子のディメンションが原料エマルジョン——電子線回折にすでに用いた材料と全く同一である (c) 図——の粒子径よりいずれもはる

第13図 低濃度エマルジョン紡糸繊維の切断面

(A) アクリロニトリルエマルジョン繊維の横断面

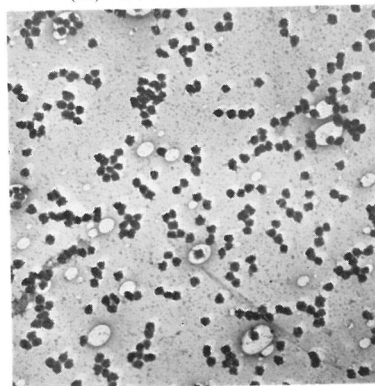


(B) 同上電子回折図



(C) 原料エマルジョン (アクリロニトリル)

(A) と同一倍率にて示す



かに大きくなっている，ということ，すなわち PVA が凝固する際に PVA の相外に圧出されたエマルジョン粒子は明らかに二次的な集塊を形成し得るということである。第2にこの粒子集合体は辻，北丸氏らの報告中にみられるとおり多かれ少なかれ繊維方向に引き延されているということである。第3にこれら切片の切断方向に全く無関係にその制限視野電子線回折像はいずれも結晶性リングあるいは amorphous halo のみであって一つもスポット状の干渉をみることができなかった。これは取りもなおさず粒子集塊の二次的複雑性を物語るものと思う。

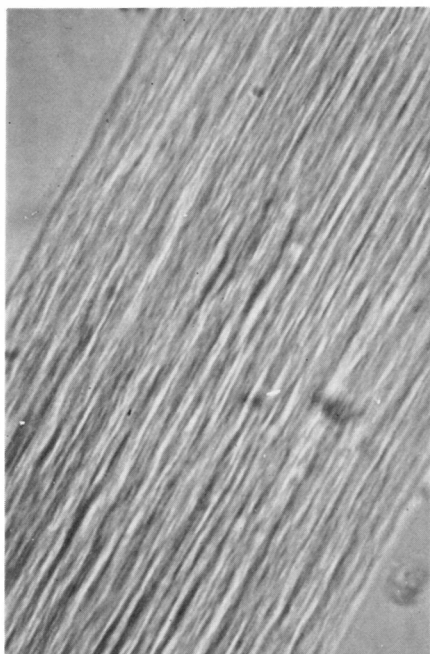
エマルジョン濃度の高い場合。

以上の処見に基いて，エマルジョン濃度を高めることによって第14図の如き乳化粒子の連続したフィブリン状組織体が得られた図は光学顕微鏡像であって(A)は P. E. エマルジョン紡糸 (基質は PVA) 繊維の縦断切片であり(B)は PVA の部分を温水で抽出，除去したポリエチレンのフィブラーバンドである。(A)切片は PVA の定方位配列によって複屈折を示すが(B)の如くフィブラーバンドすなわちポリエチレン粒子の連続体のみでは複屈折がみられなかった。そこでこのままで電子線回折を撮つても集合体の大きさ (厚さ) から考えても当然無定形図形のみしか期待できないのでこのように抽出フィブラーバンドのみをミキサーにかけて細分しその細分された一片を求めて電子線回折に供したのが第15図である。図の中央にその細分化フィブリンを示したが

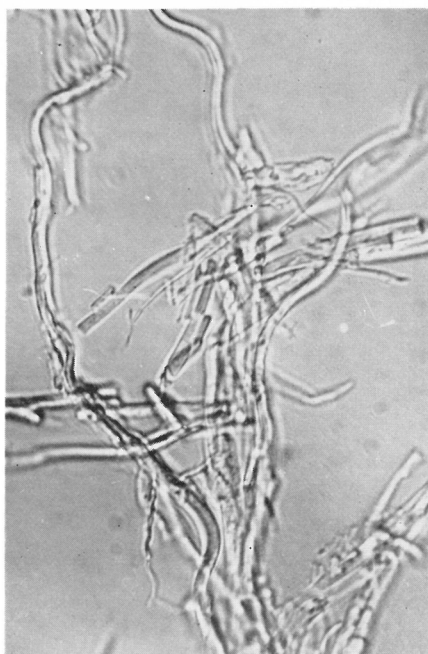
第14図 ポリエチレンエマルジョン紡糸繊維のフィブリル化

A. PVA 溶出前 (横断面)

B. PVA 溶出後のポリエチレンフィブリル



(複屈折あり)

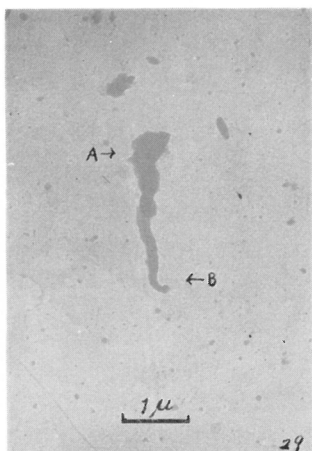


(複屈折を認めず)

第15図 延伸 (変形) ポリエチレンエマルジョンとその電子線回折

(A)

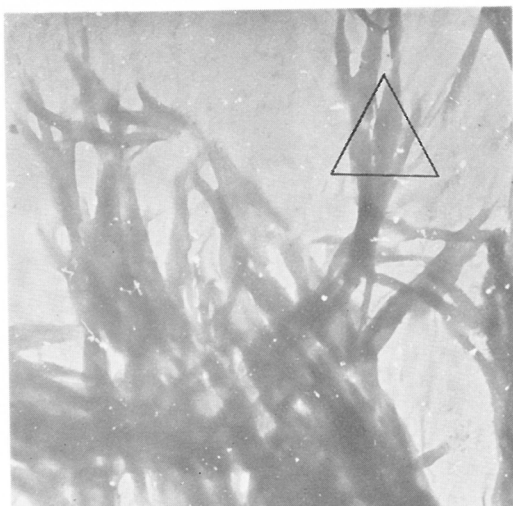
(B)



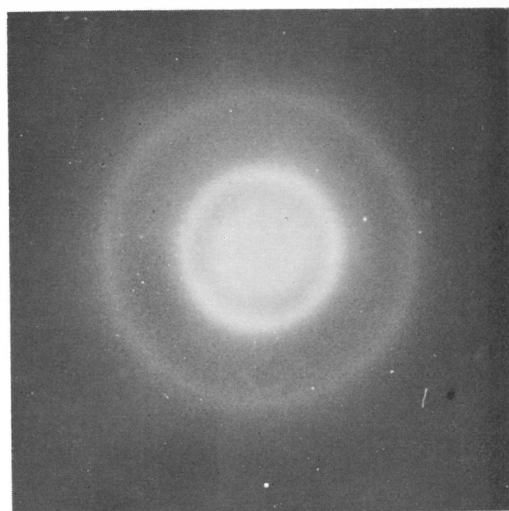
フィブリルのやや太い部分は(A)の如く結晶性の無方位リング, やや細い部分を制限視野回折すれば(B)図の如く元のポリエチレンエマルジョンに類似したスポット図形が観察された。全く同じようにポリアクリロニトリルエマルジョンをPVAと混合紡糸した場合のポリアクリロニトリルフィブラーバンドについてもみられた。第16図はその一例を示す。この状態の繊維を熱延伸, 熱処理, ホルマール化処理した不溶化エマルジョン紡糸繊維ではX線図的にはPVAの繊維図

第16図 延伸 PAN/PVA (水煮)

(A)



(B)

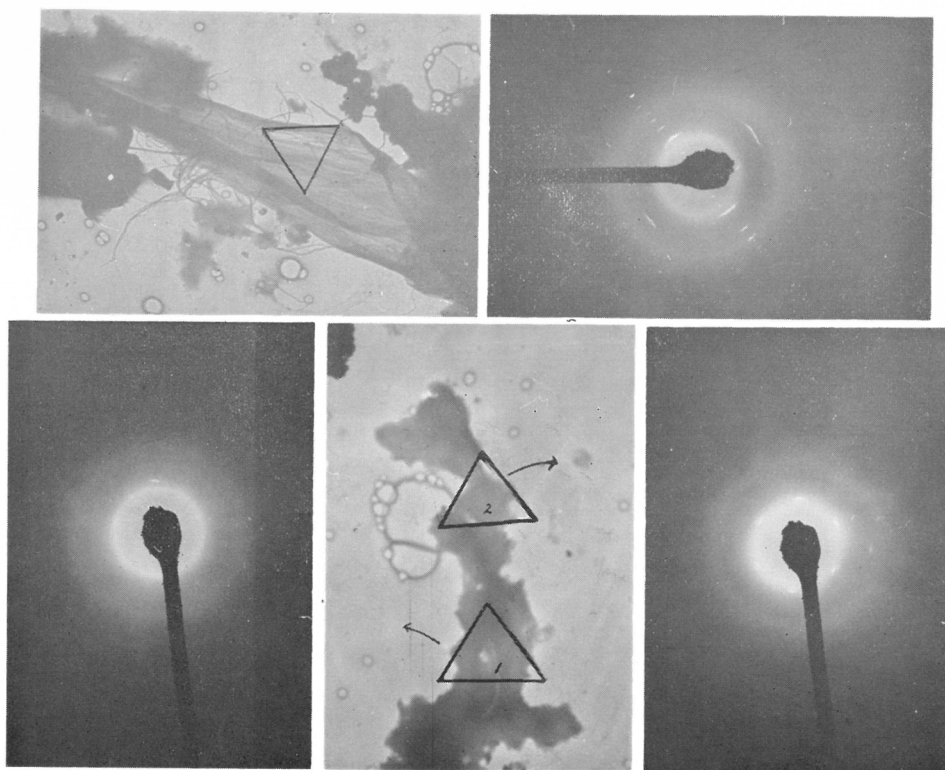


形上にスーパーポーズして明瞭にアクリロニトリルの繊維図形が得られるが、その具体的な有様はフィブラーバンドの混合紡糸繊維 (Fibular-blended Fiber) であって全く新しい型の合成繊維といえることができる。このような完成したエマルジョン紡糸繊維をとって、その超薄電顕用切片をつくれば繊維内における各成分の分布が電顕像とその制限視野電子回折図形から確認できるはずであるが重複をさける意味でここでは割愛する。

(3) ビニロンの電子線回折。

既に緒論において述べたとおり、繊維はそのままでは電子線回折を行うことはできない。繊維は現段階では二つの方法で細分化することができる。その一つはミキサーなどを利用してフィブリル化し、そのフィブリルないしフィブラーバンドを得る方法であり、もう一つは超薄切片 (Ultramicrotome) 方法である。従来繊維の電子線回折像だとして示されたものはほとんど例外なしに前者の方法によるフィブリルの電子線回折像であった。第17図にこのようなミキサーによるフィブリル化ビニロンの回折像を示す。同時にミキサー中に生じたところのフィブリル化しない塊状集束部分おそらくコア部分？では下方の図の如く方向性のないリング図形か、時として上述のエマルジョン粒子にみられたような“図形”が出現した。フィブリル部分の回折像は明瞭な繊維図形である点は興味深い。しかしながらこのような方法ではX線的方法以上に一步も出ることはできない。折角電子顕微鏡を使いながら経験と想像をつなぎ合わせることによってX線的データと同じことしか得られないというのではもの足りない。何故ならば繊維は衆知のとおり、種々の形態的特徴を持っており、問題はそれらの形態的微小構造の特性と細部の構造を如何にして明瞭にし得るかにあるからである。ここにおいて、繊維の電子線回折にとっては超薄切片法が絶対的な重量をもって登場する。繊維物質の超薄切片の困難性から逃避するために電子線の透過性の高い超高圧電子顕微鏡適用の主張者達も近い将来においては必ず超薄切片機を要求するにいたるであろう必然性がある。われわれは、放射線高分子大阪研究室の L. K. B. 製セストランド型超薄マイクロトームの性能試験の意味をかねてビニロンの超薄切片の試作に着手した。セストランド型超薄切片機マイクロトームは試料支持台がプリーで回転するいわゆる試料回転方式の切片機であって従来この方法では生物試料はともかくとして、とうてい繊維の如き強い弾性体の超薄切片は理論的にもまた実際上にも切断不可能だと批判されていたので果して 200Å 前後の厚さで切

第17図 フィブрил化ビニロンの電子回折像



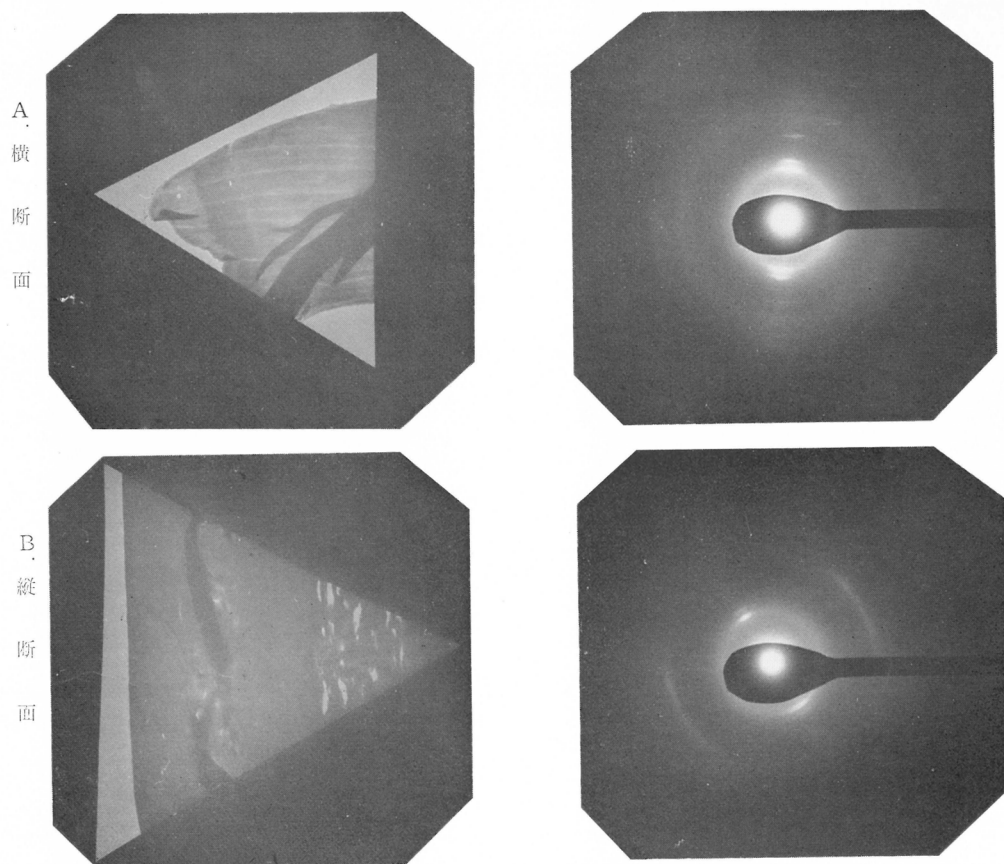
れるか切れないかを切片の電子線回折によって確かめようとするところにも目的の一部があった。試料は高槻試験工場で紡糸した PVA 繊維をその中間処理方法に従って 6 つの段階に分け、それらを常法に従って (N-ブチルおよびメチル) メタクリレートの混合重合物に包埋し、包埋試料はクーラーと固形炭酸で冷却しつつ切片をつくった。紡糸直後、延伸、熱処理、ホルマル化処理など 6 段階の試料繊維はことごとく横断ならびに縦断され、切片の電顕像とその像中のスキン部とコア部とを制限視野器でわけて、それぞれの電子回折像を撮影した。所要時間約 7 日で 60 数枚の電子回折写真を得ることができた。その一部を第18図に示す。このようにして得られた結果を集約すると次のようになる。

(i) どの試料についてもコア部分の制限視野回折はことごとくリング図形であった。このリング図形は試料支持膜のみの回折図と異り、極めてシャープであって X 線図の無方位結晶図形に類似している (第19図参照)。かつその面間隔は第 1 表の如く若干ホルマル膜とは異なる。

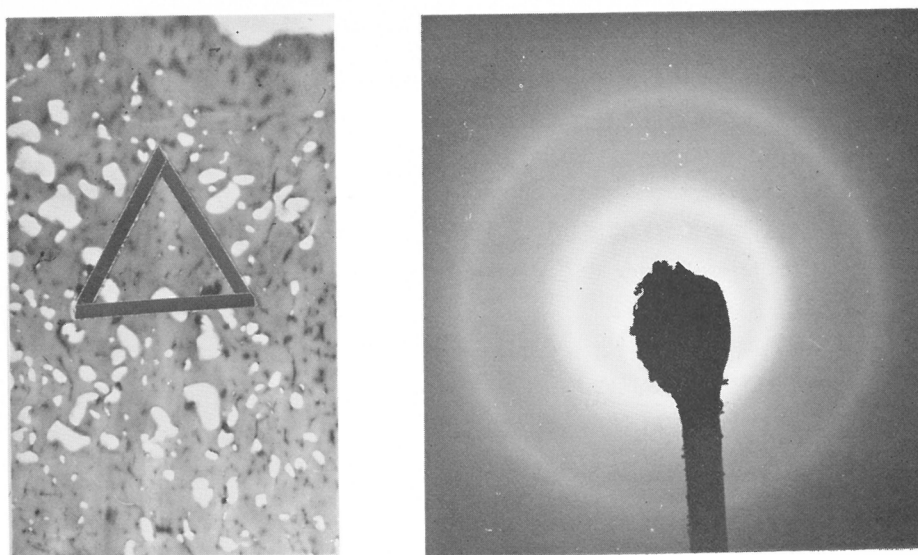
第1表 Core 部分の ring の d 値と皮膜の比較

PVA 皮膜		ビ ニ ロ ン	
Distler and Pinsker (1950)		ホルマル皮膜	ビニロン切片(Core)
R_1	4.54	4.52	4.37
R_2	2.23	2.18	2.23
R_3	1.70	2.00	2.19
R_4	1.26	1.24	1.25

第18図 ビニロンの制限視野電子線回折 (1)
スキン部分



第19図 ビニロンの制限視野電子線回折 (2)
コア部分



(ii) Skin 部には干渉点の多少の程度の差はあるが明瞭な半月形の繊維図形が現われた。かつ期待以上にこの繊維図形は横断切片にも縦断切片にも共に出現した。試料の回転装置がないのでハッキリしたことはいえないが試料はいろいろな角度から視野内に出現する。そしていずれの場合も繊維図形なので結局一軸のまわりに回転したことで同一結果になるので簡単のためこれらは単純繊維構造をとっていると考えることができる。

(iii) Skin 部において求められたこれらの干渉点と同時に別の支持台上の金結晶から求めた $D\lambda$ から面間隔を計算したところ第2表の如き平均値が得られた。

第2表 Skin 部の干渉点よりの d 値と X 線のデーターの比較

P V A 繊維				Vinyon	
X 線 $\text{\AA}$		電 子 線		横	縦
		横	縦		
$A_3 \begin{pmatrix} 101 \\ 10\bar{1} \end{pmatrix}$	4.60	4.54	4.37	4.02	4.03
$A_5 (200)$	3.90	3.88		3.18	3.51
$A_7 (002)$	2.75	2.73		2.56	2.53
$A_{10} \begin{pmatrix} 202 \\ 20\bar{2} \end{pmatrix}$	2.28	2.24	2.23	2.05	2.03
$A_{11} \begin{pmatrix} 401 \\ 003 \\ 40\bar{1} \end{pmatrix}$	1.83	1.75		1.81	1.17
$A_{12} (004)$	1.39	—	1.25	1.70	
$I (110)$	2.40	—		2.03	
$I_2 \begin{pmatrix} 111 \\ 11\bar{1} \end{pmatrix}$	2.20	2.18	2.21	1.61	
—		—	1.17	1.17	

従来の X 線図的結果からいえば熱処理 P V A 繊維の面間隔は数十パーセントのホルマル化によつては変化を受けないといわれてきたが、第2表からもわかるとおり P V A 繊維においては電子線回折よりの値は X 線図的結果とよく一致するが熱処理ホルマル化繊維すなわち、ビニロンにおいてはかなり異った値が得られた。ホルマル化が充分に進んだ部分のみが採取されたのか、測定誤差によるのか現在のところ不明である。種々ホルマル化度を異にした試料についても少し研究しなければならない。

(iv) 全体からみて横断切片の方が縦断切片より鮮明で数多くの干渉点がみられた。すなわち P V A 繊維においては lateral order の方が longitudinal order よりも高い配位にあるのではなからうかと考えられる。

(v) P V A 繊維の縦断面切片から時として層線にあたる四点図形を示すものが数個あった。電子線回折図から繊維週期を求める式によって、

$$\gamma_0 = \lambda L / h_0 \quad \begin{array}{l} \gamma_0 : \text{繊維週期} \\ \lambda : \text{波長}, \quad L : \text{電子工学的距離} \\ h_0 : \text{層線間距離 (乾板上)} \end{array}$$

繊維週期を求めると $\gamma_0 = 2.46 \sim 2.49$ を得た。

この値はX線図よりの繊維周期 2.52 よりやや小さい。あるいは縦断切片が正しく繊維軸に並行して切断されず、多少斜に切られたために生じたのかも知れない。(iv) の事実と考えあわせれば如何に縦断切片の製作が困難であるかがわかる。

(vi) 電子線はX線にくらべて、はるかに分解能が高いので例えば電子回折像の最内部にある強度の最も高い干渉は(101)と(10 $\bar{1}$)の重なりであり、X線図的には、よほど細いスリットを使わなければ分離しないが、本機の電子回折乾板を光学的に約20倍に引き延すとA₃点は、ほとんど等強度の二点に完全に分離することができた。

結晶性高分子を下手に紡糸すると特に熔融紡糸では繊維の失透白濁が生ずる。その原因には種々あるが、そのうち繊維の機械的性質に悪い影響を与え、中間処理によってはなかなか取り除かれないものにいわゆるスフェルライトの形成がある。スフェルライトの微細構造に関する電子線回折については若干の報告があるが、そのうち従来のX線のデータと矛盾して解釈に困る二、三の点がある。例えば、その栗いが状の結晶形態とそのフィブリル状結晶帯内における分子配位と繊維における分子配位の差異である。しかしながら上述の如き実験結果からみればスフェルライトにおける、このような配列が如何に特殊的なものであったかということがハッキリ理解できると思う。このような研究を通じて繊維の微細構造に関する従来の模型図はさらに積極的な基礎を持つことができたと思ふ。

本研究に器具の貸与その他技術的援助を下された明石製作所に感謝致します。

文 献

- 1) G. P. Thomson : Nature, **119**, 890 (1927) ; 繊維文献集, 第1巻, 487 頁 (昭12) 柿木教授訳注参照
- 2) R. D. Preston and W. T. Astbury : Nature, **173**, 203 (1954) ; **174**, 76 (1954)
- 3) A. Keller : J. Polymer Sci., **36**, 361 (1959) 特に 362—363 頁参照.
- 4) G. Natta, et al : Gazz. chim. Ital., **65**, 182 (1935) ; Monatsh Chem., **66**, 64 (1935)
- 5) J. Kakinoki : Proc. phys-math. Soc. Japan, **22**, 1017 (1940) ; 高分子実験学講座, 第2巻, 153頁参照
- 6) R. Eppe, E. W. Fischer and H. A. Stuart : J. Polymer Sci., **34**, 721 (1959)
A. Keller : Makromol. Chem., **34**, 1 (1959) など
- 7) C. D. Coumoulos : Proc. Roy. Soc., A, **182**, 166 (1943)
- 8) 辻, 北丸 : 日本化学繊維研究所講演集, **17**, 39 (1960)

螢光分子の回転拡散による高分子溶液ならびに 固体の内部構造の研究 (I)

繊維化学教室 西 島 安 則

緒 論

高分子溶液および固体についての諸問題を理解するためには、そのマクロな性質の探求と平行して、それらの内部構造を反映する何か新しいミクロな性質の追求が必要であろう。高分子の稀薄溶液の物理化学的性質の測定はその溶液中の独立した個々の高分子の大きさや拡がりについて相当詳しい知見を提供するが、高分子の最も特徴的な諸性質はいうまでもなく高分子が普通自然界に存在する状態、あるいは高分子工業において一般に取扱われているような形、すなわち、その濃厚溶液、熔融物、また固体の状態で発揮されるものであり、このような状態においては単に個々の分子が大きな拡がりを持っているということによって特徴づけられる稀薄溶液の延長としてその性質を把握しようとしても、何ら本質的な問題の解明はできない。個々の高分子の拡がりの間、あるいは、高分子鎖間の相互作用、さらにそのような相互作用下での高分子の局所的な運動の状態などをできるだけ直接的に表現するような方法で内部構造を追求することが重要な課題となる。

この目的のための一つの新しい視角からの観察量として、著者は以前に溶液の内部粘度 (local viscosity) なる量を定義した。具体的なこの内部粘度の測定法としては、高分子溶液中の低分子のミクロ拡散の測定¹⁾、および、高分子媒体中に分散させた特殊な螢光分子の分子内回転の測定²⁾の二つをすでに提案した。前者は特に高分子の濃厚溶液、後者は高分子固体の内部構造について新しい興味ある知見を与えうることを確認した。これらについてはすでにこの講演会にて報告した³⁾。

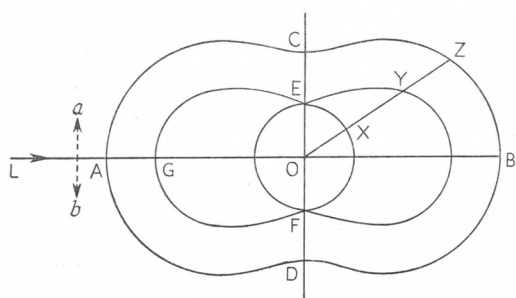
その後、これらの方法で得られた内部構造についての知見をより定量的な形で高分子鎖セグメントの運動や、そのまわりにある媒体分子の運動に関係づけ、さらに高分子溶液や熔融物から固体への転換、あるいは高分子固体の熱や溶媒などに対する挙動を連続的に観察する方法について種々試みてきた。この報告ではこれらの目的をよく満足すると思われる一つの方法として、螢光の偏光度より螢光分子の回転拡散を測定するという方法の導入について述べる。この方法の原理は、高分子を含む系内に分散させた螢光分子を偏光で励起し、その系より発する螢光の偏光度を測定することによって、それら螢光分子の life-time (普通 10^{-9} 秒程度) 内の分子の回転運動の状態を知ろうとするものである。この測定に必要な螢光分子の濃度はたかだか 10^{-5} mole/l 程度であるため高分子の集合状態など系に及ぼす影響は全くとみなされ、また変化しつつある系についても外部より連続的に瞬間・瞬間の状態を測定することができる。螢光分子の回転拡散は、螢光分子自身の形や大きさと、その分散している媒体の局所的な状態によって決定される。例えば、高分子溶液中に分散された螢光分子は、もし高分子鎖と全く相互作用のない場合には、その回転拡散はその分子の大きさに相当する局所部分における溶媒の運動を反映すると考えられる。一方、何かの方法で螢光分子を直接高分子鎖に結合させた場合は螢光分子の運動はその life-time に相当する time-scale における高分子セグメントの溶液中での運動を反映していると考えて差支えない。同様の考察は螢光分子を高分子熔融物あるいは高分子固体中に分散させた場合にもできよう。この方法では、螢光分子が溶液、熔融物あるいは固体内に分散する状態をあらかじめ規定

することによって相対的に内部構造の諸状態とその変化過程を追跡することが可能となる。

螢光の偏光⁴⁾

螢光分子は一般に光学的にみて多少とも分子内に異方性があり、分子内に固定された軸に沿って electronic oscillation が選択的に起ると考えられる。一般的なモデルとして、分子内に一つの emitting oscillator, F, と一つの absorbing oscillator, A, を想定し、これら両 oscillator は異った振動数を持つが互に couple している場合が取り扱われている。励起光のエネルギーはまず A によって吸収され、その後、F によって再放射される。最も単純な場合として考えられるのは完全に異方性な場合、いいかえれば、これら両方の oscillator がそれぞれ linear oscillator であり、しかも、その両軸が分子内で全く一致している場合である。一般に emission と absorption の両 process が同一の electronic transition に属する時は A と F の両軸は一致しているとみなされる。

今、この最も単純な場合について螢光の偏光度を考えてみよう。溶液の中に上に述べたような同一軸上に一致した二つの linear oscillator, F と A, を持つような螢光分子が分散しているとき、それらの軸はすべての方向に統計的に等しく分布しているとみなされる。この溶液にその螢光分子の A に相当する波長の plane-polarized light を照射すると、この入射光の electric vector と A 軸の一致している分子は最も高い probability で入射光のエネルギーを吸収し、A 軸が入射光の electric vector と直角の分子は全く吸収しない。その間の配位を取っている分子では前記の最高の probability に $\cos^2\alpha$ の factor を乗じた割合で入射光を吸収することになる。ここに角 α は入射光の electric vector と分子内の A 軸のなす角である。そこでもし螢光分子が凍結状態にあって、A で光を吸収して、それに軸の一致している F で螢光を re-emit する期間中全く静止していたとすると、螢光分子はその軸と入射光の electric vector とのなす角によって、丁度その vector axis のまわりに $\cos^2\alpha$ の polar curve を回転してできる曲面で決まるような強度の角度分布を持つ螢光を発することになる。これをあらゆる方向に分布している全螢



第1図 螢光の偏光強度

螢光の偏光強度をみると、OX はこの紙面に垂直な electric vector を持つ成分の螢光強度に相当し、OY は vector が紙面内にあるような成分の強度、そして OZ は $OX+OY$ で螢光のこの方向での全強度を示す。このような条件の下で AB を含み紙面に垂直な面内で O より発する螢光を観察すれば、vector が $a \leftrightarrow b$ と平行な螢光の強度、 $I_{//}$ 、と vector が $a \leftrightarrow b$ に垂直な螢光強度、 $I_{\perp}$ 、の比 $I_{//}/I_{\perp}$ は3/1となる。偏光度 (degree of polarization), p , は次式で定義される。

$$p = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad (1)$$

このような条件の下では $p=0.5$ となる。このように分子が静止していると仮定した時の p を一

光分子について積分すれば第1図に示すような螢光の偏光強度を示す。この図では L よりの入射光はその electric vector が $a \leftrightarrow b$ に平行な plane-polarized light で、O にある溶液中に分散された螢光分子に吸収される。この点を中心として画かれた三つの曲線、すなわち、円 EXF, 曲線 EYFG, および曲線 CZBDA はいずれも $a \leftrightarrow b$ に平行な CD 軸のまわりに回転して三次元曲面を形成するものである。例えば、一つの方法 OXYZ における

般に p_0 で表わすが、この 0.5 の値は空間のあらゆる方向に配位している蛍光分子の集団を plane-polarized liget で励起した時の蛍光の偏光度としては理論的に最大の値である。

蛍光分子の回転拡散と蛍光の偏光度

前節の取扱いは蛍光分子が媒体中に凍結された状態、すなわち、蛍光分子が入射光を吸収し蛍光を re-emit している間全く静止していると仮定したものであるが、溶液あるいは固体中に分散された蛍光分子は多かれ少なかれそこにある溶媒分子、あるいは固体中の高分子鎖セグメントと共に、それらの Brownian movement によって決まるような回転拡散を光の吸収から蛍光を発している期間内（多くの場合 10^{-9} 秒といった極く短い時間であるが）に行っているため蛍光分子が光を吸収した瞬間にとっていた配位は蛍光を発するまでに変化する。この回転拡散が激しいほど蛍光の偏光強度は第 1 図に示したような角度分布よりも均らされて偏光角度に無関係な強度の分布に近くなる。従って p の値は減少して零に近くなる。同一の蛍光分子を用いて種々な媒体中での蛍光の偏光強度を入射光の electric vector に対する偏光面の角度の函数として測定すれば、その蛍光分子の媒体中の回転拡散の度合を求めることが可能となる。

球形粒子が粘度、 η 、の媒体中で回転拡散している時、 Δt なる極めて短い時間内に角度 Δr 回転したとすると、その回転角の二乗平均 $\overline{\Delta r^2}$ は Einstein と Smoluchowski の理論によれば次の式で与えられる。

$$\overline{\Delta r^2} = \frac{1}{3} \frac{RT}{\eta V} \Delta t \quad (2)$$

ここに、 V はその媒体中で回転している粒子の有効体積で、溶媒和している場合には粒子そのものの体積より幾分大きくなることが考えられる。 R および T はそれぞれ気体定数と絶対温度である。蛍光の偏光度によって測定する場合は蛍光の life-time, τ 、内での蛍光分子の回転が問題になるのでこの Δt の代りに τ を代入すればよい。この場合(1)式で与えられる p の値が、分子が全く静止したと仮定した時の p_0 の値からどれだけ減少するかという depolarization の度合は次式でこの回転拡散と関係づけることができる。

$$p = p_0 \frac{1}{1 + \left(1 - \frac{1}{3} p_0\right) \frac{RT}{\eta V \tau}} \quad (3)$$

この式は書き換えると、

$$\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{3}\right) = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \left(1 + \frac{RT}{\eta V} \cdot \tau\right) \quad (4)$$

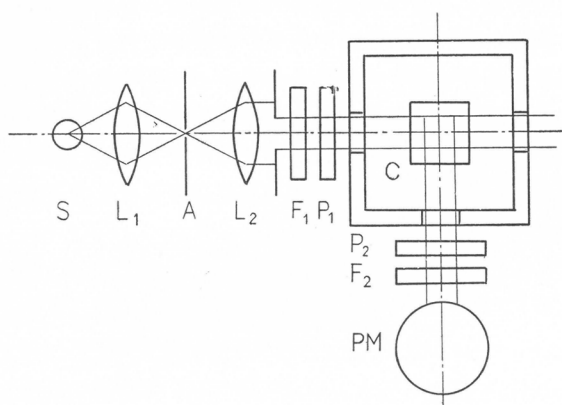
となる。従って、もし蛍光分子がこの理論の条件に合うような理想的な回転拡散をし、また、 V と τ が媒体や温度によって変化しなければ、 $1/p$ を T/η に対してプロットすれば直線となり $T/\eta = 0$ の軸を $1/p_0$ で切ることになる。

媒体が低分子の溶液の場合 この回転拡散の流体力学的抵抗因子の粘度、 η はその純溶媒のマクロの粘度と等しいとみて差支えない。従って、もし溶媒和の変化などによって V が著しく変化しなければ、 p の T/η に対する測定から、 τ がわかっておれば V が、また、 V が推定できれば τ が決定される。しかしながら、媒体が高分子溶液やゲル、あるいは高分子固体のように高分子を含む系の場合にはこの流体力学的抵抗因子となる有効な η の値はその系の内部構造によって決まるミクロな尺度での局所的な粘度、すなわち local viscosity であって、それは純溶媒の粘度でもなければ、溶液などの示すマクロな意味での粘度でもない。このことが、緒論に述べた他の方法と共に、この蛍光の偏光度 p の測定が高分子を含む系の内部構造を反映する有効な一つの方法となる所以である。すなわち、蛍光の偏光度 p を粘度および温度のわかった種々な低分子溶液

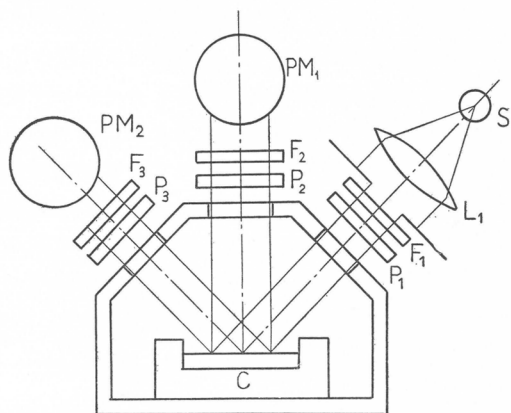
(例えばグリセリン-水混合液, あるいは種々のアルコール混合液など) で測定し, $1/\rho$ と T/η の関係を正確に求めておけば, 同一の蛍光分子を高分子を含む系に分散させ ρ を測れば, その測定温度での, 蛍光分子の回転拡散における有効体積に相当するようなミクロな尺度での系の local viscosity が求められる。

測定方法ならびに予備実験

装置の概略を第2図および第3図に示す。第2図に示したものは主として溶液中の蛍光分子の



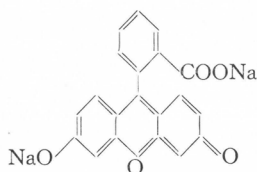
第2図 蛍光分子の回転拡散測定装置 (I)

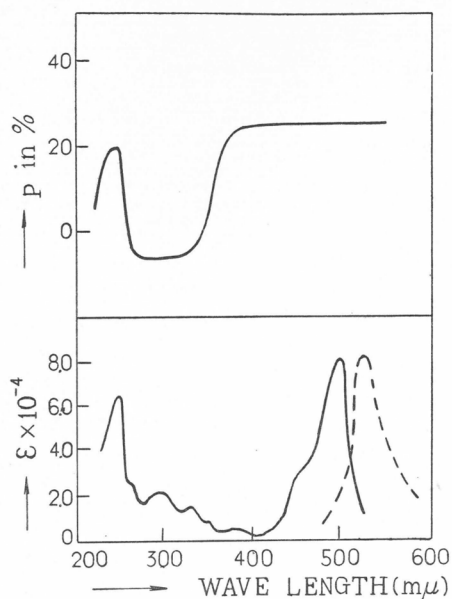


第3図 蛍光分子の回転拡散測定装置 (II)

回転拡散を, 第3図に示したものは熔融物および固体中のそれを測定するように設計されたものである。共に原理的には全く同一の光学系よりなっていて, 光源Sよりの光は適当な光学系, すなわち第2図では L_1 , Aおよび L_2 , また第3図では L_1 によってまず平行光となる。次に試料セルCに分散している蛍光分子の吸収の極大値に近い単色光フィルター F_1 を通り, さらに, 偏光板 P_1 によって plane-polarized light となる。あとの取扱いを簡単にするため, この P_1 の偏光面 (electric vector の方向) をこの紙面に垂直とする。この偏光入射光により励起されたC内の蛍光分子から発する蛍光強度は光電子増倍管 PM (第3図では PM_1) によって測定されるが入射散乱光などを除くため入射光の波長の光は全く通さず, それよりも波長の長い蛍光のみを通すような蛍光フィルター F_2 を PM の前におく。蛍光の偏光度は偏光板 P_2 を測光軸のまわりに回転するように取り付け, それに P_1 の偏光面とこの P_2 の偏光面とのなす角度を目盛っておく。ここでは, P_2 の偏光面が紙面に垂直な場合を $\theta=0^\circ$, 紙面に平行な場合を $\theta=90^\circ$ とする。従って, $\theta=0^\circ$ および 90° のとき PM にて測られる蛍光の強さはそれぞれ $I_{//}$ および $I_{\perp}$ となる。

次に一例として, 蛍光分子ウラニン (Uranine, Fluorescein Sodium) の場合に行った予備実験について述べる。この蛍光分子の構造は次のようであるが, 極めて容易に水に溶解し黄色の溶液となり, 強い蛍光を発する。あとに述べるようにこの測定の目的に合致する幾多の利点を備えた分子であり, 溶媒として水を用いる場合は主としてウラニンを蛍光分子として使った。

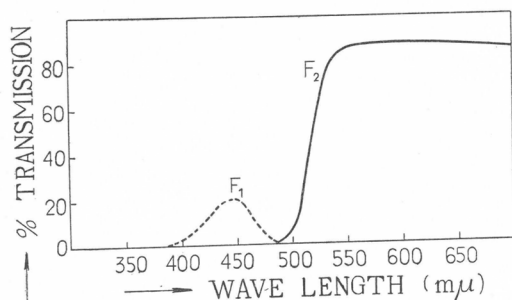




第4図 蛍光分子ウラニンの吸収および
 蛍光のスペクトルと蛍光の偏光度, p ,
 と励起波長の関係

ウラニン水溶液の吸収スペクトルは第4図の下段に実線で示すように, $490\text{m}\mu$ 付近に極大値のある一つのピークを示し, 蛍光のスペクトルは同図に点線で示すように $520\text{m}\mu$ 付近に極大値を持ち, 上記のピークの大体 mirror symmetry となる形を示している。このことはこの二つのピークが同一の electronic transition に対応し, この二つのピークに関する限り前に述べたように吸収と蛍光の A および F の両 oscillator は分子内の同一軸上に重なっていると考えて差支えない。第4図上段にウラニンのグリセリン溶液中で測定された蛍光の偏光度, p の値を励起光の波長の函数としてプロットしてあるが, 上記のピーク付近の波長では p は正の最大値を示しておりこのことを裏づけている。このウラニン溶液の吸収ならびに蛍光のスペクトルは溶媒が高分子水溶液, グリセリン水溶液, あるいは水-アルコール混合液などでもほとんど変化しないことを認めたので, 前記装置に取りつけるフィルター F_1 および F_2 を

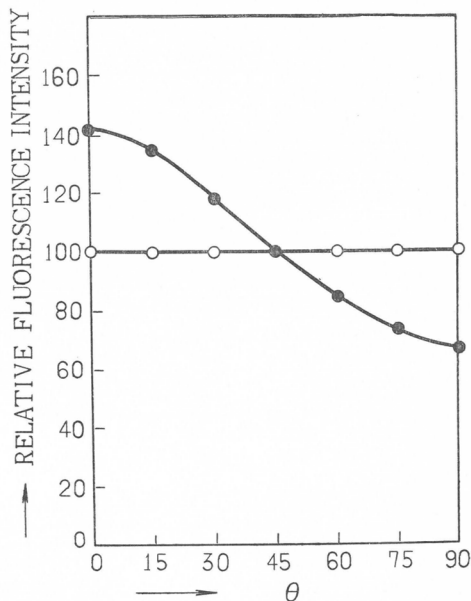
第5図に示すような透過率特性を持つ色ガラスフィルターとした。 F_1 の透過率曲線の最大値に相当する波長はウラニンの溶液の吸収の極大値を示



第5図 励起光フィルター, F_1 , ならびに蛍光
 フィルター F_2 , の透過率曲線

す波長よりも幾分短波長側にずれているが, これは蛍光の測光々学系へ入射散乱光が入るのを防ぐため, これが蛍光の偏光度測定に全く差支えないことは第4図上段に示した p の曲線からも明らかである。勿論, 入射光側に適当なモノクロメーターを用いて, 光源のスペクトルを考慮して最も有効な入射光波長を自由に選択できるようにするのが望ましい。

第6図はウラニンの水溶液およびグリセリン溶液より発する蛍光の強さを, これまでに述べた方法によって偏光板 P_1 および P_2 の偏光面のなす角 θ の函数として求めたものである。従って

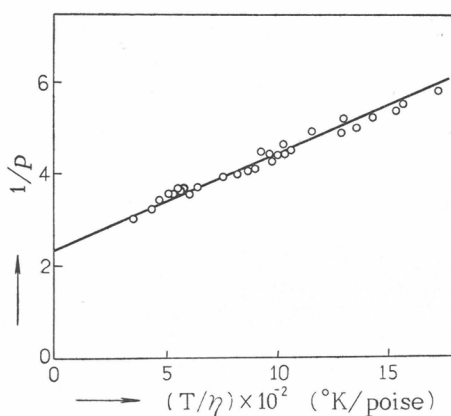


第6図 ウラニンの水溶液およびグリセリン
 溶液よりの蛍光の偏光強度。
 ○は水溶液, ●はグリセリン溶液

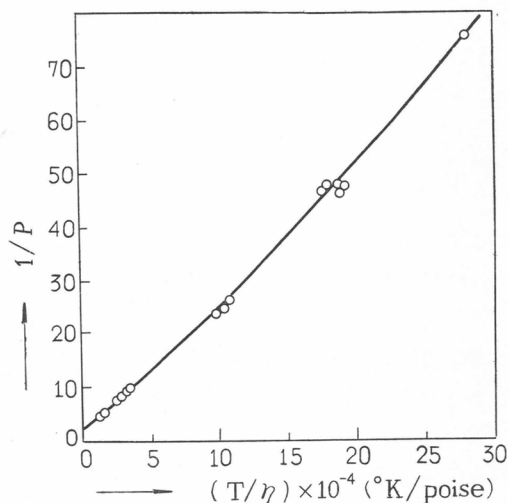
$\theta=0^\circ$ および $\theta=90^\circ$ における蛍光の強さはそれぞれ $I_{//}$ と $I_{\perp}$ に相当する。この図では水溶液の場合を (○) で、グリセリン溶液の場合を (●) で表わしているが、ウランの濃度はいずれの場合も 10^{-6}mole/l で測定温度は 25°C である。すでに述べたように、水溶液の場合は蛍光分子の回転拡散における媒体の抵抗が少く、蛍光分子が励起されて蛍光を発するまでにその分子内の軸の配向はほとんど乱される。この図で水溶液の場合は蛍光の強度が θ にほとんど無関係に一定の値を示している。これに反して、グリセリン中では媒体の粘度が高く、ウラン分子の回転拡散は相当に押えられ、蛍光分子の励起された時の配位は蛍光の life-time の間にも相当残存し、蛍光強度は従って強く θ に依存している。

ここで注意せねばならぬことは、上に述べた推論が成り立つ一つの重要な条件として蛍光の life-time が媒体の種類によって変わらぬということである。(3) 式から明らかなように、もし life-time, τ , が短くなれば当然 ρ の値は大きくなり見掛け上回転拡散がおそくなったと同様の結果が観察される。蛍光分子の選択の際に、使用すべき媒体中で直接 life-time を測定するか、あるいは、今までの文献によって、できるだけ life-time の一定の分子を選ぶと都合がよい。幸いウランは、水、グリセリン、アルコールなどの溶液における life-time が一定で 5×10^{-9} 秒程度であることが知られている。従って、特に quencher となるような物質が共存しないような系では、ウラン分子はこの実験の目的には都合のよい性質を具えている。

次に(4)式から期待される $1/\rho$ と T/η の間の直線関係を確かめるため、種々な割合に混ぜたグリセリン-水混合物にウランを溶解し (濃度は 10^{-6}mole/l 以下)、種々な温度で $I_{//}$ および $I_{\perp}$ を測定し(1)式によって ρ を求めた。この場合粘度 η には、前に述べた理由から、その混合溶液のマクロの粘度をそのまま適用した。その結果を T/η が $1.5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{K/poise}$ 程度までの比較的小さ



第7図 ウラン溶液の蛍光における $1/\rho$ と T/η の関係



第8図 ウラン溶液の蛍光における $1/\rho$ と T/η の関係

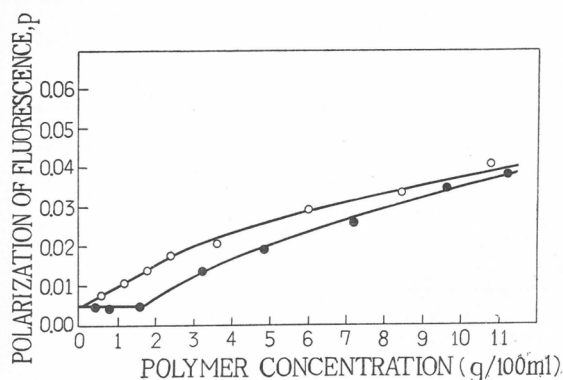
い範囲でプロットしたものを第7図に示す。この範囲では極めて良い直線性を示している。しかし T/η のさらに広い範囲すなわち $3.0 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{K/poise}$ 程度までをプロットすると第8図に示すように T/η の大きな値に対しては $1/\rho$ は直線より上方にずれる傾向にある。この直線性よりの偏倚については種々の議論があるが、ここでは一応この第7図および第8図に示したような実験的に得られた曲線によって $1/\rho$ と T/η の変換を行うこととした。すなわち高分子溶液中な

ど種々な媒体中にウランを分散させその蛍光の偏光度, p , の値から図によりそれに対応する T/η を求め, これをウラン分子の回転拡散の状態を示す指標とした。高分子固体中にウラン分子を分散させた場合については, この T/η の物理的意味が薄弱となり, 何か, 緩和時間の形でウラン分子の媒体中での運動を規定することが望ましいが, この報告では p の値そのものを一つの指標とした。

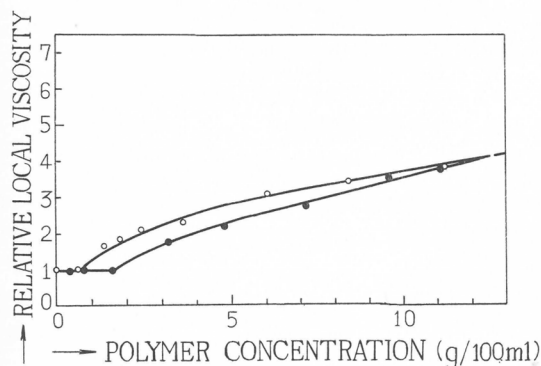
なお第7図に示した結果より (3) 式を用いて, τ を 5×10^{-9} 秒としてウランの分子の有効な大きさを求めると, 球としての半径が $5.5 \text{ \AA}$ となり, 前に示した構造式よりみて合理的な値を与えている。

高分子溶液中でのウラン分子の回転拡散

高分子溶液中での高分子鎖の拡がりの間の相互作用を示す一つの指標となる local viscosity の測定にこの方法が適用されることを確認するため, 水溶性の高分子としてポリアクリルアミドおよびポリビニルアルコールを用い, それらの水溶液にウランを溶解し, その蛍光の偏光度, p , を高分子濃度の関数として求めた。これらの場合ウラン分子と高分子鎖との溶液中での特異な相互作用はなく, 蛍光のスペクトルやその life-time にも何らの変化は認められない。従って, 偏光度, p , の変化は高分子溶液中に遊離して分散しているウラン分子の回転拡散の状態を示すものであり, 溶液中の高分子鎖の分布状態をウラン分子の回転体積の尺度で反映するものである。

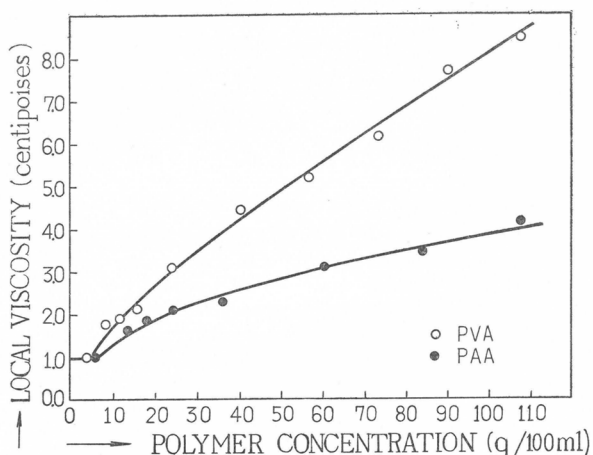


第9図 ポリアクリルアミド水溶液中に溶解したウランの蛍光の偏光度とその高分子濃度との関係。分子量は○が 1.3×10^5 , ●が 7×10^4 。



第10図 第9図の結果より求めたポリアミド水溶液の local viscosity。

のである。第9図に一例として分子量の異った二種類のポリアクリルアミドの分別試料の溶液について行った p の値を示す。ここに (○) で示される曲線は分子量が 1.3×10^5 , (●) は分子量が 7×10^4 の高分子溶液についての結果である。この p の値から第7図および第8図によって local viscosity を求め高分子濃度に対してプロットしたものを第10図に示す。前の報告³⁾で高分子溶液中の低分子のミクロ拡散の結果について詳しく説明したように, この場合も, 溶液中の個々の高分子の拡がりによって決まるような臨界濃度以下では local viscosity は純溶媒の粘度に等しく, この臨界濃度に達した時に急激に上昇する。この臨界濃度は溶液中の高分子の拡がりの間に顕著な相互作用が生じる濃度とみなされるが, この例に示される系では高い分子量の溶液に対しては約 0.5 g/100ml , 低い方の分子量のものに対しては約 1.7 g/100ml となっている。その臨界濃度を越すと高分子の拡がりの間に重なり合いが生じて local viscosity は徐々に上昇するが, 重なり合いがある程度以上発達すると, 溶

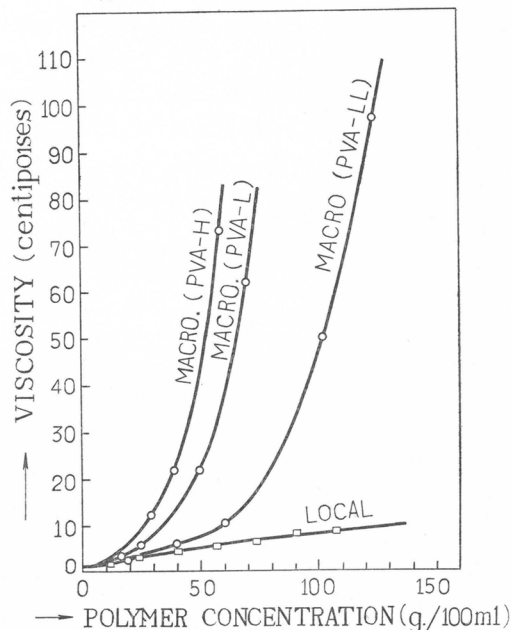


第11図 ポリアミド水溶液 (●) とポリビニルアルコール水溶液 (○) の local viscosity.

比較のため、このポリアクリルアミド水溶液 (●) とポリビニルアルコール水溶液 (○) の両者について高分子濃度に対してプロットした。この両高分子間の顕著な相異は溶液の内部構造の何に起因するかは、この結果のみでは結論できない。

巨視的な高分子溶液粘度とこの方法で求めた local viscosity の関係を一例としてポリビニルアルコールの三つの分別試料 (重合度はそれぞれ、340, 770, および 1680) について第12図に示した。この図の尺度では local viscosity の各分別試料に対する相異は極めて僅かなため便宜上一つの曲線 (□) にて表わした。

第12図 ポリビニルアルコール分別試料 (重合度340, 770および1680) の水溶液のマクロな溶液粘度 (○) とそれらの溶液の示す local viscosity (□)。

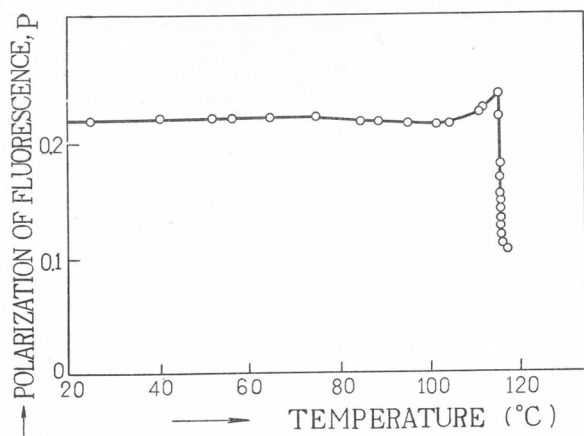


高分子固体中でのウラン分子の回転拡散

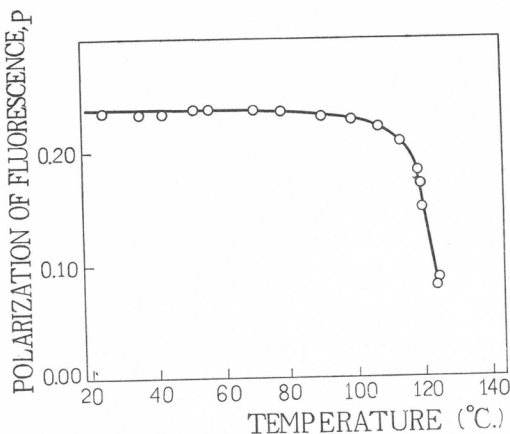
高分子固体中にウラン分子を分散させた場合、ウラン分子の蛍光の life-time に相当するような time scale で高分子媒体の緩和現象が溶液の場合と同様に蛍光の偏光度, ρ , から観察できる。ポリアクリルアミドおよびポリビニルアルコールを高分子試料として、その水溶液にウラン分子を溶解し、減圧乾燥してフィルムを調製した。この場合、固体内の蛍光分子間の相互作用による複雑な現象を防ぐためには、乾燥後の蛍光分子濃度を 10^{-3} mole/l 以下にする必要がある。これ以下の濃度では偏光度, ρ , はほとんど蛍光分子の濃度に関係で、ただ高分子媒体の状態によってのみ左右される。一例として、これらフィルムの蛍光の偏光度を温度の函数として、第13図にポリアクリルアミド、第14図にポリビニルアルコールの場合を示した。両高

液の内部は高分子鎖で一様に満され、ミクロな尺度でみた場合個々の高分子の拡がりとは問題でなくなり local viscosity は分子量に無関係な値を与える。この例では、濃度約 10 g/100ml 以上でその傾向がみられ、このあたりの濃度で local viscosity は純溶媒の粘度の約4倍に達する。

この濃厚溶液における local viscosity は当然、高分子鎖の溶液中の拡がりの状態によって左右されると考えられる。従って、高分子鎖の屈曲性、溶媒との相互作用などによって特有の値を示すと考えられる。第11図には同様の方法で求めた local viscosity を



第13図 ポリアクリルアミドフィルム中に分散しているウランの蛍光の偏光度



第14図 ポリビニルアルコールフィルム中に分散しているウランの蛍光の偏光度

分子ともいわれる結晶性高分子の部類に属しているが、このウラン分子は当然そのフィルム中の非晶部分に分散されていると考えられる。偏光度, p , は従って、高分子固体の非晶部分にある高分子鎖セグメントの運動を反映しているとみるべきである。結果の詳細な検討はこのフィルムの他の物理的諸性質と共に総合的に行うべきであるが p の値はフィルムのガラス転移点近傍で明らかに変化し、また融点以前において極めて興味ある挙動を示す。

この他、高分子フィルムについて溶媒の吸着現象、変形による内部構造の配向過程などについて予備的な実験を行ったが、いずれの場合についても非晶部分の高分子鎖の挙動を反映することが明らかとなった。結晶性高分子の場合、他の諸性質特に X 線の小角散乱などの観察と平行して内部構造を追求することは極めて有意義なものと信ずる。

結 論

以上極く予備的な実験例をあげて蛍光分子を高分子を含む系に分散させてその蛍光の偏光度から系の内部構造をミクロな尺度で観察することの可能性について述べた。適当な蛍光分子を選ぶことにより溶液、固体、熔融物あるいはそれらの間の転移現象を連続的に追求することができる。

なお緒論でも述べたように高分子を含む媒体中での蛍光分子の回転拡散は、その蛍光分子の媒体に対する相互作用の如何によってその反映する対象が決まる。高分子を含む系の内部構造をさらに的確に表現するためには、上に述べたような遊離の蛍光分子の運動のみならず高分子鎖に直接結合して高分子鎖と共に挙動するような形で蛍光分子を導入することが望ましい。最近ある種の重合方法において、重合反応に蛍光分子を共存させることにより、高分子生成時にその鎖上に蛍光基を導入することの可能なことを見出した。この蛍光性高分子を用いて希薄溶液中に独立した高分子鎖セグメントの挙動とその分子鎖長の関係、さらに濃度の増加に伴って生ずる高分子鎖セグメントの運動の束縛などについて興味ある知見を得た。この実験結果については次の機会に報告する。

文 献

- 1) Y. Nishijima and G. Oster ; J. Polymer Sci., **19**, 337 (1957).
- 2) G. Oster and Y. Nishijima ; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1581 (1956).
- 3) 西島安則 ; 日本化学繊維研究所講演集, **15**, 115 (1958).
- 4) 基礎的な取扱いについては, P. Pringsheim, "Fluorescence and Phosphorescence," Interscience Publishers, New York (1949) ; T. Förster, "Fluoreszenz Organischer Verbindungen," Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen (1951) ; E. J. Bowen and F. Wokes, "Fluorescence of Solutions," Longmans, Green Co., London (1953) など参照。

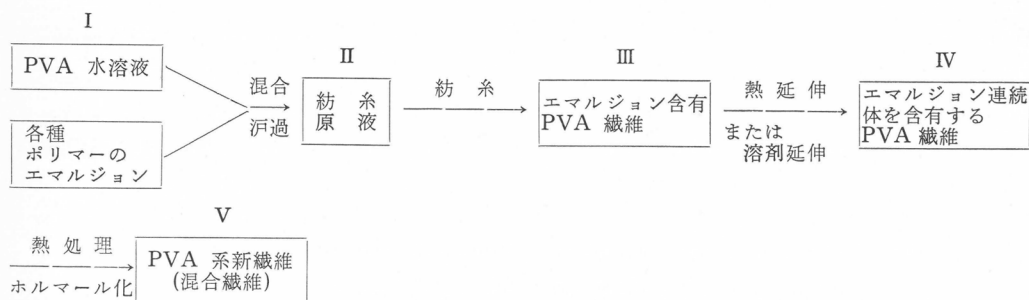
エマルジョン混合紡糸によるポリビニルアルコール系合成繊維の製造 (II)

化学研究所 北丸竜三, 越智通信, 高 栄俊, 辻和一郎

1. 緒 言

前回¹⁾においてポリアクリロニトリル (PAN), ポリ塩化ビニル (PVC), ポリエチレン (PE), ポリ酢酸ビニル (PVAc), ポリスチレン (PSt) 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ほぼ同様な操作によって芒硝飽和水溶液を紡浴として順調に紡糸することができ, さらに熱延伸または溶剤延伸, 熱処理, ホルマール化をおこなえば普通ビニロンとほとんど同様に耐熱水性があり, かなりの強度をもつ繊維を製造することができ, これらの繊維は熱固定性, 弾性などで特長をしめすことを報告した。

このエマルジョン混合紡糸による PVA 系新合成繊維の製造工程を図式的にしめせばつぎのとおりである。



上の諸工程において I → II はつぎの紡糸工程の可否を決定する重要な工程であり, 混合紡糸原液が安定で適当な濃度, 粘度をもつように混合エマルジョン種類の選択および混合法をとくに注意する必要がある。これらの点に注意すればエマルジョン種類および混合率はきわめて広範囲にかえることができる。たとえば著者らの実験においてポリ酢酸ビニル, ポリアクリロニトリル, ポリ塩化ビニルまたはその共重合体, ポリエチレン, ポリスチレンなどは重合法および乳化剤, 乳化方法を適当にえらぶことにより混合率を広範囲に (たとえば PVA に対して 0~300%) かえ, 多種多様な混合紡糸繊維をつくることができた。これらのことより未検討の各種ポリマーのエマルジョンも同様に混合紡糸できることが推量される。

II → III の工程は前工程が適切であれば通常のビニロン製造工程にならって芒硝飽和水溶液を紡浴としてきわめて容易に湿式紡糸することができ, また同じく芒硝飽和水溶液中で適宜 2 浴延伸が可能である。

III → IV の工程は混合エマルジョンポリマーの最終含有状態を決定する重要な工程であり, この工程において PVA 分子が繊維方向に配列するとともに含有エマルジョン粒子は延伸方向に応力をうけ変形し, 含有量の多い場合には連続体を形成するとかんがえられる。

IV → V の工程は繊維に耐熱水性をあたえる工程であり, 上の諸工程をへて PVA とエマルジョンポリマーとの混合よりなる PVA 系新合成繊維が形成されるわけである。

1) 日本化学繊維研究所 第16回講演会 (昭和33年10月), 同研究所講演集, 16, 23~41 (1959)

かくしてつくられた繊維は PVA 結晶領域相, 無定形ホルマール化 PVA 領域相およびエマルジョンポリマー相(結晶性ポリマーの場合はさらに結晶領域および非結晶領域の二相にわかれる)などの多くの成分相よりなる複雑な構造をもつ多成分多相な繊維とかがえられる。

今回は前回にひきつづき PVA と種々のポリマーのエマルジョンとの混合紡糸を種々の条件下でおこない, えられた繊維の微細構造とくに混合エマルジョンポリマーの含有状態を検討するとともに機械的性質, 熱的性質そのほか広範囲な性質の検討をおこなった結果を簡単に記述する。

2. エマルジョン混合紡糸および後処理

エマルジョン混合紡糸方法は前回に述べたとおりであり, エマルジョン混合 PVA 水溶液を紡糸原液として芒硝飽和水溶液中へ紡出するものである。PAN, PVCl, PE, PVAc, PSt などの各種エマルジョンを混合紡糸した結果, PVA 水溶液との混合紡糸原液さえ安定であれば濃度を適当にかえることによって広い混合率範囲できわめて順調に紡出することができた。

一般に原液中の PVA 濃度が 8~10% 以上であれば紡糸は容易であり, 実験範囲では PAN および PVCl ではエマルジョン混合率 100% (エマルジョンポリマーの PVA 純分に対する百分率) まで, PE, PVAc PVdCl では混合率 200% まで順調に紡糸することができた。この混合可能範囲はエマルジョンの乳化剤その他を改良することによってさらに大きくひろげることができるとおもわれる。

芒硝飽和水溶液を紡浴(第1浴)として紡出後, 同じく芒硝飽和水溶液中にて2浴延伸をおこない, 乾燥, 熱延伸, 熱処理, ホルマール化をおこなった。紡出より熱処理まで当研究室の連続紡糸機にておこなうことも容易であった。この場合は紡出, 2浴延伸, 湿熱処理, 水洗, 乾燥, 熱延伸, 熱処理の順でおこなうわけで水洗, 乾燥過程で膠着をふせぐためには PVA 単独水溶液を紡糸する場合よりも第1浴の温度を高くする必要がある。最適第1浴温度は混合エマルジョン種類および混合率, 濃度, 粘度その他によってことなるが一般に 55~65°C の範囲であり, 第2浴温度は 60°C, 湿熱処理浴温度は 70°C ぐらいが最適であるようにおもわれた。

2浴延伸および熱延伸は最終混合繊維の抗張的性質を良くする上に重要であり, 混合エマルジョン粒子は後述のように主として熱延伸過程によって伸長連続化あるいはフィブリル化される。

前回に述べたように溶剤延伸によってより有効に混合エマルジョン粒子は伸長連続化されるが熱延伸のみで普通の目的には十分とおもわれたので今回は溶剤延伸はおこなわなかった。

3. エマルジョン混合紡糸繊維の性質

前項で述べたようにエマルジョン混合 PVA 水溶液を紡糸後, 延伸, 熱処理, ホルマール化処理をおこなうことによって性能のすぐれた繊維をうることができる。これらの繊維の諸性質は前回にも一部報告したが今回はエマルジョン混合率をより広範囲にかえ, 製造条件との関連下に種々の性質を検討した。

a. 抗張的性質

第1表に PAN, PVCl, PE, PVdCl, PVAc エマルジョンと PVA との混合紡糸繊維の抗張的性質を一括してしめた。すなわち広範囲なエマルジョン混合率において湿式および乾式延伸率(熱延伸率), 無緊張ホルマール化時の収縮率(F化収縮率), 水煮沸による収縮率(60分煮沸), 普通強伸度, 湿潤および結節強伸度, ヤング率, 弾性度などを一括表示した。

種々のエマルジョンにおいて混合率がかなり大きい場合, たとえばエマルジョンポリマーの PVA に対する比が 1/1 というような高混合率の場合でもなお相当な抗張的性質をしめすことがみられる。また一般にエマルジョン混合紡糸繊維は伸長率の弾性度が大きいことがみられる。混合エマルジョン粒子は後述の顕微鏡的観察によってもあきらかなように熱延伸過程において繊維

方向に伸長され、一部連続化されるものとおもわれる。たとえば PAN あるいは PVCl エマルジョンの混合率のたかい場合 (PAN または PVCl/PVA>1) は熱延伸をおこなただけで以後の熱処理、ホルマル化をおこなわなくても水煮沸によって溶解せず、静置状態ではエマルジョンポリマーを繊維状にのこすことがみとめられ、エマルジョンポリマー粒子が熱延伸過程でかなり連続化されることが推量できる。

第1表にみられるようにエマルジョン混合 PVA 繊維は優秀な抗張的性質をしめすが、これら

第1表 各種エマルジョン混合紡糸繊維の諸性質

実験 番号	エマルジョン 混 合 率	延伸率		F 化 収縮率 (%)	水煮沸 収縮率 (%)	繊維 度 (d)	普通強伸度		湿潤強伸度		結節強伸度		普通ヤ ング率 (kg/mm ²)	伸長率の 弾性度 %	
		湿式 (倍) ^a	乾式 (倍)				強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)	強度 (g/d)	伸度 (%)		at 3%	at 5%
1	PAN/PVA $\frac{1}{6}$	1.0	3.0	1.0	1.0	2.31	3.90	18.7	—	—	2.10	17.5	517	68	53
2	$\frac{1}{5}$	G	2.7	4.0	4.0	1.48	6.25	20.8	5.08	16.3	—	—	—	—	—
3	$\frac{1}{3}$	G	3.8	4.5	3.7	1.48	3.73	21.8	3.07	20.2	2.38	15.4	—	73	62
4	$\frac{1}{2}$	1.27	7.1	2.0	4.0	2.29	5.41	15.4	—	—	—	—	625	78	66
5	$\frac{1}{1.5}$	1.27	7.1	2.2	6.8	2.57	8.05	15.8	—	—	—	—	728	70	62
6 ^{b)}	$\frac{1}{1}$	1.27	4.8	3.3	3.8	5.46	3.13	13.8	—	—	—	—	535	—	—
7	PVCl/PVA $\frac{1}{6}$	G	1.9	5.0	5.0	2.11	5.00	26.2	—	—	—	—	492	—	—
8	$\frac{1}{5}$	G	3.7	5.5	5.0	1.31	5.85	19.1	—	—	—	—	—	75	63
9	$\frac{1}{4}$	G	3.3	5.0	5.9	1.41	5.44	18.7	—	—	1.92	13.1	—	77	62
10	$\frac{1}{3}$	G	3.6	8.0	6.6	1.52	4.40	20.2	3.47	17.9	1.48	10.8	—	78	62
11	$\frac{1}{2}$	G	2.2	4.0	5.2	2.48	2.66	26.6	1.87	25.5	1.65	17.2	386	76	63
12 ^{b)}	$\frac{1}{1}$	G	2.4	4.5	4.9	3.23	2.33	26.4	1.68	25.0	1.25	18.4	370	74	61
13	PE/PVA $\frac{1}{6}$	G	1.6	3.0	4.0	2.50	2.92	25.0	—	—	—	—	—	—	—
14	$\frac{1}{5}$	1.0	2.9	3.0	4.3	1.97	3.40	15.1	—	—	2.80	37.8	481	81	68
15	$\frac{1}{4}$	1.0	4.0	2.5	3.8	3.04	3.67	20.6	—	—	—	—	513	64	54
16	$\frac{1}{3}$	G	2.9	4.5	7.5	1.45	3.09	19.9	2.32	15.6	1.69	10.8	—	67	60
17	$\frac{1}{2}$	G	2.7	4.5	2.1	1.38	2.09	19.4	2.17	16.4	—	—	308	74	60
18	$\frac{1}{1}$	G	3.0	3.5	3.7	2.01	2.39	19.1	2.09	17.0	1.60	16.7	290	70	62
19	$\frac{1}{1}$	1.27	3.0	—	4.0	7.65	1.22	18.3	—	—	—	—	153	—	—
20	PVdCl/PVA $\frac{1}{6}$	1.27	7.0	5.0	6.0	2.75	6.89	19.1	5.30	17.1	1.71	9.5	607	75	64
21	$\frac{1}{4}$	1.27	6.2	4.0	3.4	3.18	5.17	18.8	4.32	21.7	1.42	8.6	517	73	63
22	$\frac{1}{3}$	1.27	7.0	5.0	5.2	2.70	5.99	15.0	4.58	15.7	1.44	8.9	584	75	62
23	$\frac{1}{2}$	1.27	7.0	5.5	5.3	3.97	4.07	16.6	3.60	21.2	1.29	9.5	476	78	61
24 ^{b)}	$\frac{1}{1}$	1.27	5.9	13.1	5.6	5.46	2.27	31.1	1.97	33.2	0.94	18.3	181	75	59
25 ^{b)}	$\frac{1}{1}$	1.27	4.5	24.0	4.3	7.27	1.25	51.2	—	—	—	—	160	—	—
26	PVAc/PVA $\frac{1}{6}$	G	3.0	2.5	5.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	$\frac{1}{5}$	1.2	5.5	2.5	4.7	2.07	4.65	17.6	—	—	—	—	576	67	57
28	$\frac{1}{4}$	1.2	5.0	2.5	4.0	2.15	4.70	19.8	—	—	—	—	549	71	56
29	$\frac{1}{3}$	G	1.6	3.5	3.0	2.29	3.20	23.3	—	—	—	—	—	—	—
30	$\frac{1}{2}$	1.4	4.3	2.5	2.9	2.45	3.87	23.3	—	—	2.20	14.5	458	64	53
31	$\frac{1}{3}$	G	3.4	3.0	3.6	2.53	4.33	15.9	3.98	17.0	1.97	12.1	—	69	61
32	$\frac{1}{2}$	G	2.7	4.5	3.6	2.51	4.09	18.3	2.88	14.0	1.96	12.5	497	64	57
33	$\frac{1}{1}$	G	2.7	4.5	5.6	4.94	1.86	19.2	1.53	17.6	1.20	15.0	354	68	58
34	$\frac{1}{1}$	1.0	4.8	—	2.5	5.45	2.75	24.0	—	—	1.03	11.4	530	70	56
	PVA 単独 (普通ビニロン)						6.0~ 8.0	20~25	5.0~ 6.0		3.0~ 4.0		300~ 1000	60~ 70	46~ 57

a) Gはガイドで延伸した。

b) 熱延伸後の繊維 (熱処理、ホルマル化を省略したばあい) を水煮沸して PVA 成分を溶出しても溶解残渣としてのおおののエマルジョンポリマーを繊維状にのこす。

の抗張的性質は紡糸、延伸工程によって大きく影響される。第2表にエマルジョン種類として PE および PVAc をもちい、湿式延伸率および乾式延伸率を種々かえた場合の抗張的性質をしめた。第2表において紡糸条件中、湿式延伸は紡糸と連続して芒硝飽和水溶液 (60°C) 中でおこない、まきとり乾燥後、乾式延伸 (180°C)、熱処理 (225°C, 100秒) を緊張連続しておこなった。

第2表より湿式延伸倍率および乾式延伸倍率の個々の値によっては抗張的性質は決定されず、この両者の積すなわち総延伸倍率によって主として決定されることがわかる。

抗張的性質に対して混合エマルジョンポリマーが大きく寄与していれば、混合エマルジョンポリマーは上に述べたように熱延伸によって大きな変形をうけるわけであるから熱延伸倍率によ

第2表 エマルジョン混合紡糸繊維の抗張的性質におよぼす湿式および乾式延伸度の影響

実験 番号	試料種類		紡糸条件延伸率(%)			強度 (g/d)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/mm ²)
			湿式	乾式	総計			
1	PE/PVA	$\frac{1}{5}$	1.27	3.0	3.8	2.49	27.1	383
2			2.0	2.0	4.0	3.13	25.0	439
3			2.0	2.5	5.0	3.87	23.6	568
4		$\frac{1}{4}$	1.0	4.0	4.0	3.67	20.6	513
5		$\frac{1}{3}$	1.27	3.0	3.8	2.23	24.6	303
6			2.0	2.0	4.0	2.77	24.8	397
7			2.0	2.5	5.0	2.88	23.1	253
8		$\frac{1}{2}$	1.27	3.0	3.8	2.03	24.1	278
9			2.0	2.0	4.0	2.24	21.1	390
10			2.0	2.5	5.0	2.41	20.0	368
11		$\frac{2}{1}$	1.27	3.0	3.8	1.22	18.3	153
12	PVAc/PVA	$\frac{1}{3}$	1.27	5.16	6.6	4.68	18.2	547
13			2.0	3.8	7.6	3.96	23.7	459
14		$\frac{1}{2}$	1.27	3.0	3.8	3.37	26.4	376
15			2.0	3.0	6.0	3.81	22.0	403
16		$\frac{1}{1}$	1.27	4.5	5.7	2.77	21.9	312
17			2.0	3.2	6.4	2.88	19.7	319
18		$\frac{2}{1}$	1.0	4.8	4.8	2.75	24.0	530

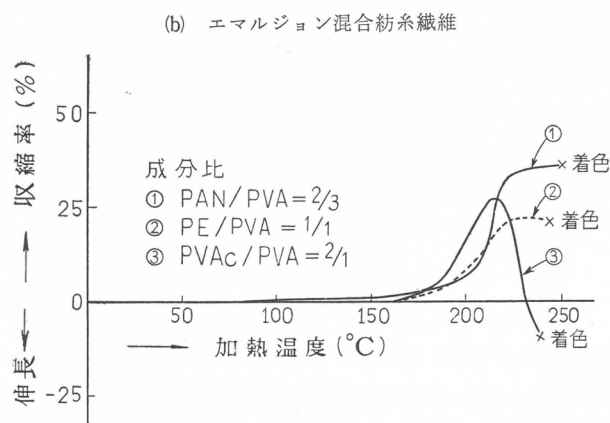
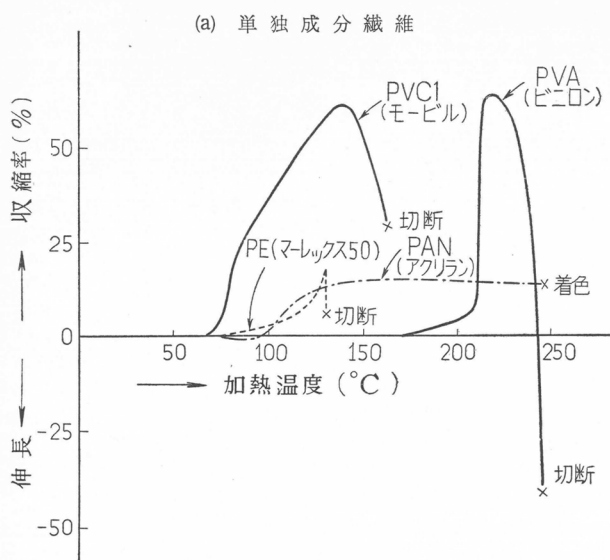
て抗張的性質は大きくかわるはずである。ところが抗張的性質は熱延伸率がある程度以上であれば総延伸率によって主として決定されるから抗張的性質にたいしてはエマルジョンポリマーはほとんど寄与せず、抗張的性質は主として PAN 成分によってさええられているとおもわれる。

以上は抗張的性質として主として普通強度、ヤング率について考察したわけであるが、さきに述べたように伸長率の弾性度は各種エマルジョンを混合することによって相当な向上をしめす。ただしこの場合も、エマルジョン混合率および熱延伸倍率がある程度以上であれば混合率および熱延伸率によって大きく影響されず、主として紡糸条件、とくに総延伸倍率によって伸長率の弾性度は決定されるようである。

b. 耐熱的性質 (空气中加熱による長さの変化)

つぎに繊維として重要な性質である耐熱的性質として微荷重下の空气中加熱による長さの変化を観察した。すなわちエマルジョン混合繊維として純分比 PAN/PVA=2/3, PVAc/PVA=2/1, PE/PVA=1/1 の3種の繊維を 0.01 g/d の荷重下で 2°C/分の加熱速度で室温より順次昇温し長さの変化を移動望遠鏡で測定した。第1図(b)に測定結果をしめす。また第1図(a)には比較のため PVC1 繊維 (モービル), PAN 繊維 (アクリラン), PE 繊維 (マーレックス 50) および普通ビニロンに対する測定結果をしめした。

第1図(a)よりみられるように普通ビニロンは 160~170°C にいたるまで大きな長さの変化はみとめられず 160~170°C から徐々に収縮しはじめ 220°C 付近になってはじめて大きな収縮をしめすのに反して PVC1 繊維では 70°C 付近から大きな収縮をしめし, PE, PAN 繊維でも 100°C 付近から顕著な収縮をしめす。とくに PE 繊維では 130°C で切断するというようにいずれも耐



第1図 種々の単独成分繊維およびエマルジョン混合紡糸繊維の空气中加熱による長さの変化
(加熱速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 荷重 $0.01\text{g}/\text{d}$)

熱性が非常にわるく軟化温度のひくいことをしめしている。

混合紡糸繊維はこれらの耐熱性の非常にわるい PE, PVCl, PAN あるいはさらに軟化温度のひくい PVAc のようなポリマーを多量含有しているわけであるから、その耐熱性がわるい心配がある。

ところが第1図(b)にみられるように PAN, PE, PVAc の混合率のたかい場合でも $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ まで収縮はわずかでむしろ普通ビニロンの場合にちかい結果をしめしている。たとえば(b)図 No. 3 でみられるように PVAc/PVA = 2/1 のように PVAc の含量の方が PVA 含量より多い場合でも 180°C 付近まで大きな収縮をしめしていない。

このように PVAc, PE のように軟化温度の非常にひくいポリマー成分を多量含有するにもかかわらずたかい軟化温度をもつことは一見おどろくべきことである。

この現象は PVA 中に種々のエマルジョンポリマーが混合されてもこれらエマルジョンポリマーは PVA とまったく相溶性をもたず異質なものであるために PVA 分子の結晶形成をまったく阻害せず、紡糸および

後処理過程において PVA 分子およびエマルジョンポリマー分子はそれぞれ別個に同種の分子が凝集または結晶化して相分離をおこしたような極端な不均一組織を形成しているためとかがえられる。

このような不均一組織をもつことが本法による混合紡糸繊維の特長であり、従来の共重合ポリマーよりなる繊維あるいは性質の類似したポリマー同志の混合紡糸によるいわば混溶繊維とことなるところである。本法では各成分ポリマーの特性を相殺することなく比較的自由に混合しうるもので実際問題として軟化温度、結晶化能を低下させないから抗張的性質をそこなわないで種々の特性をもたすことができるものとおもわれ興味ぶかい。

c. 熱固定性

エマルジョン混合紡糸繊維は普通ビニロンにくらべて熱固定性がすぐれていることはすでに前回に述べたが今回はエマルジョン混合率のより広範囲にわたって熱固定性を測定し、市販のナイロン、アセテート、ビニロンなどと比較検討した。

熱固定性の測定法は前回とまったく同様であるから詳細は省略するが要するに所定条件で2等辺三角形状に熱固定した繊維束の開角度の 180° にたいする百分率で熱固定性を判定するもので、この開角度(%)が小さいほど熱固定性がよいわけである。また室温および 80°C の水に浸漬した場合の熱固定状況を定性的に観察した。結果を第3表にしめす。

第3表 種々の熱固定性 (熱固定は所定温度で各1分)

試 験 種 類			固 定 温 度 ($^\circ\text{C}$)	回 復 度 (%)		水 浸 15~20 $^\circ\text{C}$	温 水 浸 80 $^\circ\text{C}$
				切 断 直 後	20 分 後		
単 独 繊 維	ビ ニ ロ ン		150	22	24	◎	×
			200	23	28	◎	×
	ナ イ ロ ン		150	26	42	◎	×
			200	15	32	◎	○
	ア セ テ ー ト		150	7	7	◎	◎
			200	7	7	◎	◎
エ マ ル ジ ョ ン 混 合 紡 糸	PAN/PVA	$\frac{1}{3}$	150	17	17	◎	○
			200	13	13	◎	○
		$\frac{1}{2}$	150	13	15	◎	○
			200	9	9	◎	◎ ~ ○
		$\frac{1}{1}$	150	16	18	◎	○
			200	8	8	◎	◎ ~ ○
	PVCl/PVA	$\frac{1}{2}$	150	14	14	◎	×
			200	5	5	◎	○
		$\frac{1}{1}$	150	7	8	◎	○
			200	5	5	◎	◎ ~ ○
	PE/PVA	$\frac{1}{2}$	150	5	5	◎	×
			200	12	13	◎	○
		$\frac{1}{1}$	150	8	8	◎	◎ ~ ○
			200	6	7	◎	◎ ~ ○
	PVAc/PVA	$\frac{1}{2}$	150	13	16	◎	×
			200	10	10	◎	○
		$\frac{1}{1}$	150	6	6	◎	○
			200	5	5	◎	○

◎~原形を保つ ◎~ほとんど原形を保つ ○~折れ曲り残存 ×~開脚する

第3表より PAN, PVCl, PE, PVAc などのエマルジョンを PVA にたいしてポリマー純分として約半量混合すれば熱固定性は顕著に向上し、とくに PVA と等量まで混合すれば市販アセテート繊維に匹敵するぐらいの熱固定性をしめすことがみられる。

d. 染色性

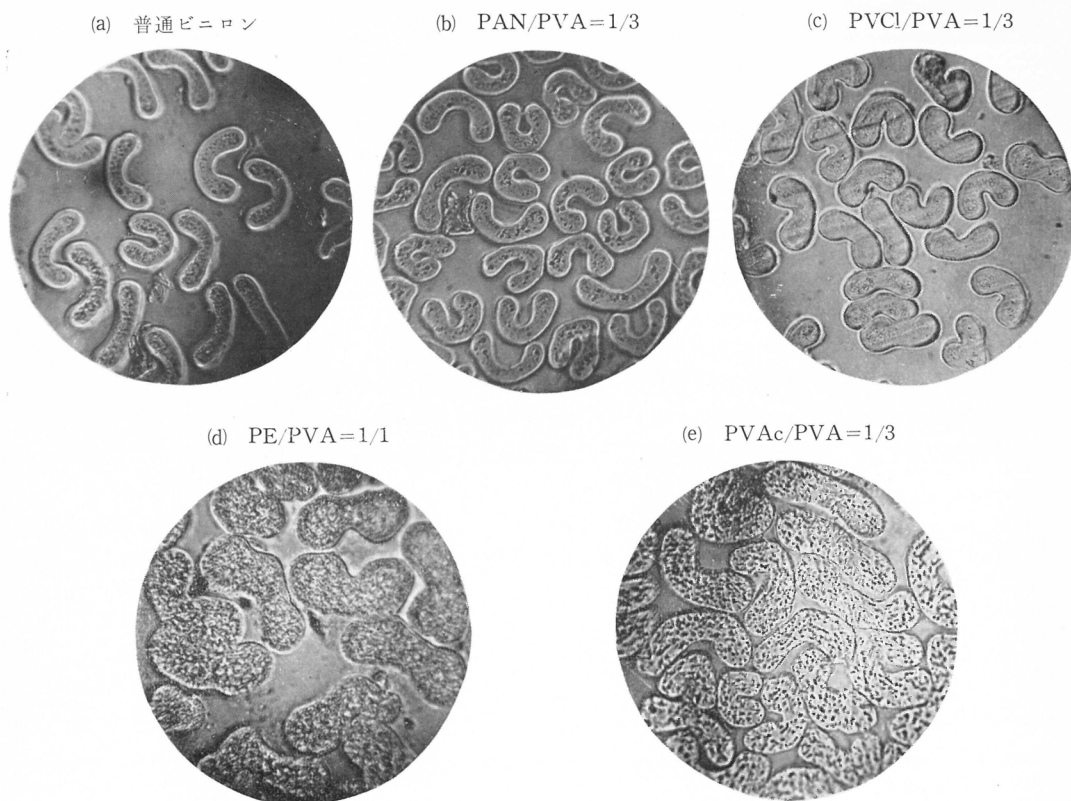
つぎに実用繊維の重要な性質として染色性を検討した。すなわち普通ビニロンおよび混合比 PAN/PVA=1/3, PVCl/PVA=1/3, PVAc/PVA=1/3, Hycar 1571/PVA=1/5, PE/PVA=1/1 の各種エマルジョン混合繊維を直接染料 Congo Red および分散染料1-アミノ、4-ハイドロオキシアンスラキノンにて染色状況を定性的に観察した。

染色方法の詳細は省略するが Congo Red に対する染色性は普通ビニロンにくらべエマルジョン混合紡糸繊維はいずれもあざやかによくそまることがみとめられた。

1-アミノ、4-ハイドロオキシアンスラキノンにも普通ビニロンと同程度以上にいずれもよくそまるが、この場合は普通ビニロンの場合も同様であるが染色繊維を長時間放置すると染料の表面移行がおこり接触物を汚染色するきらいがあった。

このエマルジョン混合紡糸繊維が直接染料、分散染料によりそまる原因は第2図の各種混合繊維の横断面顕微鏡写真よりみられるように混合紡糸繊維にはスキン層がほとんど存在しないで全体が普通ビニロン繊維のコア部のような粗な構造をしているためとかんがえられる。

第2図 エマルジョン混合紡糸繊維の横断面 (光学顕微鏡, 1,500 倍)



4. エマルジョン混合紡糸繊維の微細構造

エマルジョン混合紡糸繊維の諸性質は各成分ポリマーの固有性質および成分比によって決定されることは当然であるが、成分ポリマーの分子配向、結晶構造あるいは顕微鏡的微細構造などによってもその性質が大きく左右されるものとおもわれる。このような意味で各種混合紡糸繊維の横断面、縦断面その他を光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡にて観察し、これら混合繊維の微細構造とくに含有エマルジョンポリマーの形状を観察した。

a. エマルジョン混合紡糸繊維の横断面および縦断面

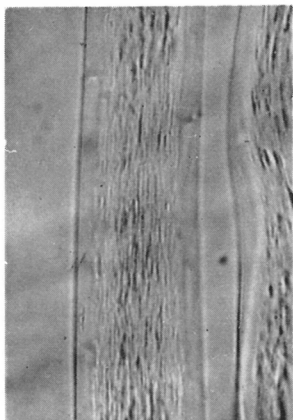
普通ビニロンおよび混合比 $\text{PAN/PVA}=1/3$, $\text{PVCl/PVA}=1/3$, $\text{PE/PVA}=1/1$, $\text{PVAc/PVA}=1/3$ の各種エマルジョン混合紡糸繊維の横断面および縦断面の顕微鏡写真を第2図(a), (b), (c), (d), (e) および第3図(a), (b), (c), (d), (e) にしめた。

第2図(d), (e)のPEおよびPVAc混合繊維の横断面をみると混合エマルジョンポリマーが断面方向に内外部を通じてほぼ均等に分布し、かつスキン層が存在しないことがみられる。第3図(d), (e)の縦断面をみると含有PEおよびPVAcは繊維方向に長く伸長され、連続化されて一様に分布しているようである。

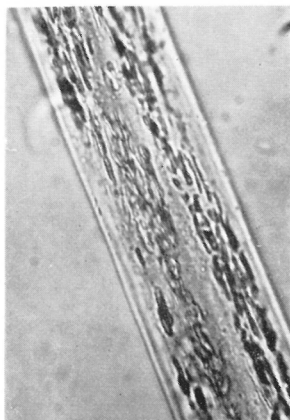
PE, PVAc以外のものについてはエマルジョン粒子の伸長連続化その他を明瞭に識別できないが、PE, PVAcの場合のように理想的に伸長連続化がおこっていないものとおもわれる。ただしこの場合もビニロンの場合に一般にみとめられるスキン層はほとんどみとめられない。このスキン層が存在せずエマルジョンポリマーが組織全体にわたって均等に分布しているためにさき

第3図 エマルジョン混合紡糸繊維の縦断面 (光学顕微鏡, 500倍)

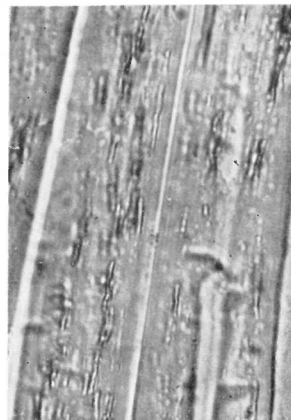
(a) 普通ビニロン



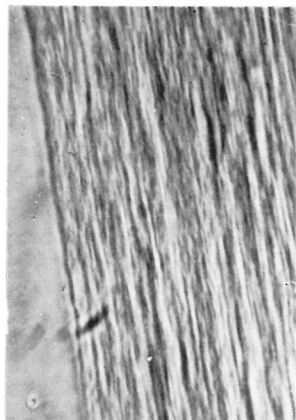
(b) PAN/PVA=1/3



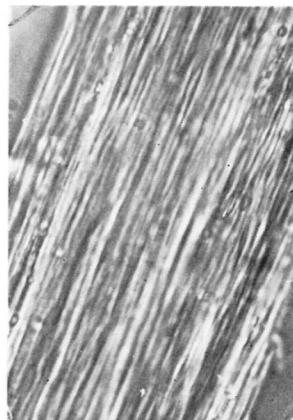
(c) PVCl/PVA=1/3



(d) PE/PVA=1/1

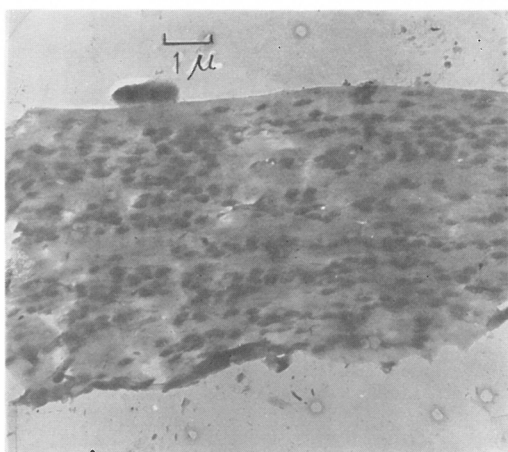


(e) PVAc/PVA=1/3

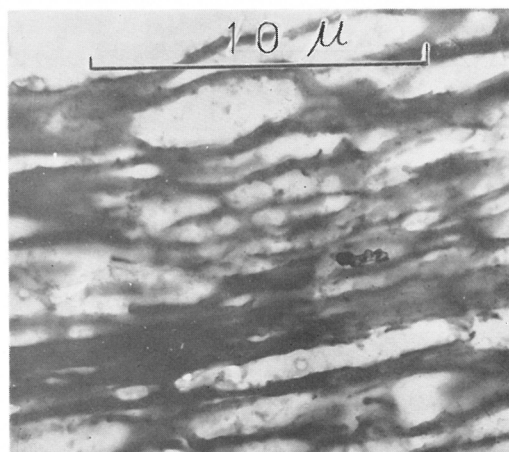


第4図 エマルジョン混合紡糸繊維縦断面

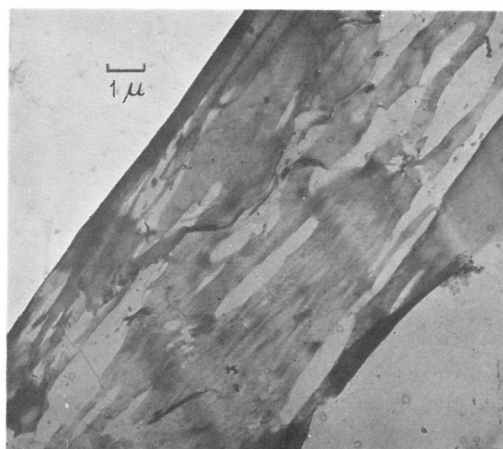
(a) PAN/PVA=1/3



(b) PE/PVA=1/1



(c) PVAc/PVA=1/3



にのべた直接染料，分散染料に対する染色性が向上しているものとかがえられる。

つぎに縦断面の微細構造をより詳細に観察するために電子顕微鏡写真を撮影した。第4図 (a), (b), (c) にしめす。

第4図 (b), (c) を第3図 (d), (e) に対比して観察すれば PE または PVAc エマルジョン粒子は PVA とともによく伸長連続化された構造をもつことがよりたしかに推量される。

(a) の AN エマルジョンでは粒子の伸長は多少みられるがその程度は PE, PVAc の場合にくらべてすくなく連続化もなお不十分であるとおもわれる。

しかし PAN その他の場合でも多少の粒子伸長はみとめられ、さきにものべたように PAN, PVCl, PVdCl の場合には PVA に対して等量ちかく混合したものは紡糸後、熱延伸だけをおこない以後の熱処理、ホルマル化をおこなわなくても水煮沸によって溶解せずそれぞれ PAN または PVCl, PVdCl などのエマルジョンポリマーのフィブリルをのこす (次項参照)。したがってこれらの場合には完全に連続化はおこっていないが大部分の粒子はフィブリル状に伸長され、これらフィブリルが互にからみあい、また PVA によってよく接着されているために水煮沸によってもこのフィブリル相互の接着にあずかる PVA は完全に溶出されずフィブリル相互のからみあいもなかなかほぐれないから水煮沸によっても繊維状をたもつものとおもわれる。

b. エマルジョン混合紡糸繊維の溶解残渣

前項においては混合紡糸繊維の断面を直接顕微鏡にて観察することによって混合エマルジョン粒子の含有状態を検討したが、もしエマルジョンポリマー成分を変化させることなく成分を溶出することができるならば、その溶解残渣を顕微鏡にて観察することによってエマルジョンポリマーの繊維内形状を直接みることができる。

前回にてもエマルジョン紡糸後、熱延伸をおこなっただけで熱処理、ホルマル化をおこなわない混合繊維を水煮沸することによって大部分の PVA を溶出し、溶解残渣を顕微鏡にて観察することによって PAN および Hycar エマルジョン粒子が紡糸、熱延伸によって伸長またはフィブリル化していることを見事に立証したが、PVAc, PE などでは粒子が伸長またはフィブリル化している状態をつかむことができなかった。これは PE, PVAc などでは軟化温度がひくいいため水煮沸によって PVA 成分を溶出するときにエマルジョンポリマーが変化されるためとかがえられた。したがって PE, PVAc などではよりひくい温度で PVA 成分を溶出することがのぞ

まれる。

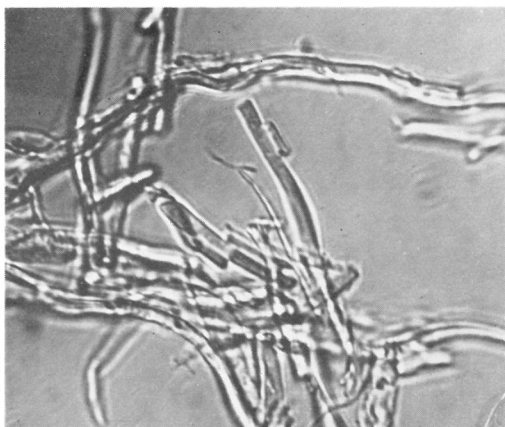
今回はこのような意味で PVA 成分をより低温で溶解するための溶剤として蟻酸をもちいて PVA 成分を溶出し、その溶解残渣を顕微鏡にて観察した。

すなわち熱延伸をおこなったのみで以後の熱処理、ホルマル化をおこなわない PE エマルジョン混合 PVA 繊維を室温で蟻酸に浸漬すれば PVA 成分は蟻酸エステルとなって溶出し、PE 成分を残渣としてのこす。この溶解残渣の顕微鏡写真を第 5 図にしめす。第 5 図により PE 成分はフィブリル状によく伸長され、連続化されていることがわかる。

第 5 図 PE エマルジョン混合紡糸繊維の蟻酸溶解残渣 (光学顕微鏡)



(a)



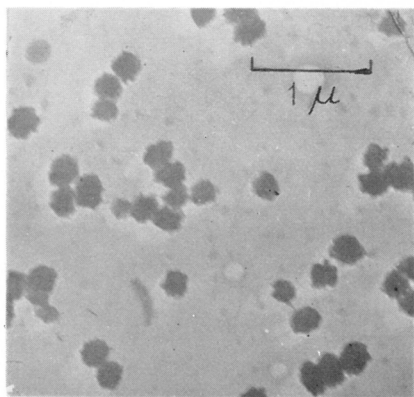
(b)

しかしこの PE の場合あるいは PVAc の場合は混合粒子はよく伸長連続化され、フィブリル状になっているが、いずれも非結晶状態である。これに反し PAN などでは伸長連続化の程度はすくないがある程度結晶しているとかがえられる (化繊講演集, 16, 37 頁参照)。

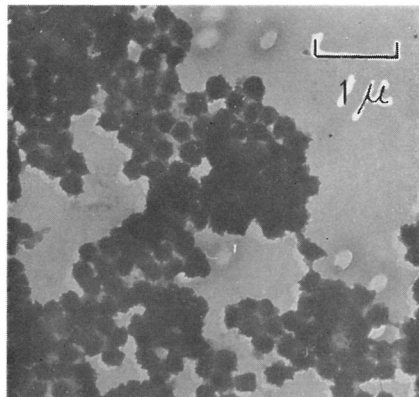
c. 混合エマルジョン粒子の紡糸, 延伸過程における形状変化

エマルジョン混合紡糸繊維の断面の観察, 熱延伸後 (熱処理, ホルマル化前) の繊維の PVA 溶解残渣の観察などによって混合エマルジョンは最終段階においてはエマルジョン種類によって程度の差はあるがいずれも伸長, フィブリル化されかなり連続化されていることがわかったが,

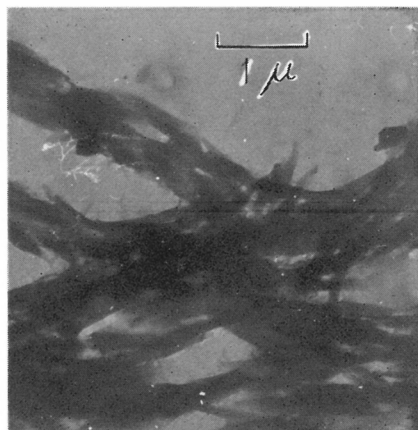
第 6 図 PAN エマルジョン混合紡糸繊維中に含有される PAN 粒子の各過程による形状 (電子顕微鏡)



(a) 原 PAN エマルジョン



(b) 紡糸, 湿式延伸 (2 倍) 後の混合繊維の水煮沸による溶解残渣



(c) 紡糸, 湿式延伸 (2 倍), 乾熱延伸 (3 倍)
後の混合繊維の水煮沸による溶解残渣

このエマルジョン粒子の形状変化が繊維形成のどの過程でおこっているかという問題は興味あることである。

この問題を解明するために PAN エマルジョン混合の場合について紡糸湿式延伸後の繊維およびさらにこれを熱延伸した繊維の水煮沸溶解残渣 (PVA 溶出) を電子顕微鏡にて検討した。結果を第 6 図 (a), (b), (c) にしめす。

第 6 図(a)は原 PAN エマルジョン粒子であり, これが(c)においてみられるように熱延伸後には伸長, フィブリル化され一部には連続化がみられるのに反し, (b)の紡糸湿式延伸後ではエマルジョン粒子はまったく変化をうけていないことがみられる。

したがって湿式延伸過程では PAN エマルジョン粒子はまったく変形をうけず, 熱延伸過程によって伸長, フィブリル化がおこることがわかる。

これは湿式延伸過程では温度が比較的ひくい (60°C) ためにたとえ高度に延伸してもエマルジョン粒子はかたくまったく変化をうけないのに反し, 熱延伸過程では高温 (180°C) でありエマルジョン粒子は熔融にちかい状態にあるため, 延伸によって伸長フィブリル化されるものであろう。これは PAN の場合であるがその他のエマルジョンの場合も事情は大体同様であるとおもわれる。

5. 結 語

エマルジョン混合紡糸法によれば PVA 中に PVCl, PAN, PE, PVAc など PVA とまったく性格の異なる種々なポリマーを比較的自由的な割合に混合した繊維を容易につくることができ, 適当な後処理をほどこせばこれらの混合紡糸繊維は相当な抗張的性質をもち, 弾性, 熱固定性, 染色性などに特長をしめすことをのべた。

従来の各成分ポリマーを共通溶剤に混溶した原液から紡糸をおこなう混合紡糸法では性質の類似したポリマー同志しか混合紡糸できなかったのに反して, 本法では性格のまったくことなったポリマー間の混合紡糸が比較的自由的におこなうことができ, 一般に紡糸原液はきわめて安定で紡糸もきわめて容易である。

また本法でえられる混合紡糸繊維の各成分間たとえば PVA と PVCl, PAN, PE その他の間にはまったく相溶性がないために相互の結晶化, フィブリル化をまったく阻害しないために各成分のフィブリルが互にからみあった構造をもっているものとおもわれる。PVA 中に PE, PVAc,

PVCl のようなきわめて軟化温度のひくいポリマーを多量に含有させてもその軟化温度の低下がすくないのは主として上のような理由であり, 軟化温度をほとんど低下させることなく種々な熱可塑性ポリマーを含有させ熱固定性その他の性質向上をはかることができ興味ぶかい。

またこのことは逆にかんがえると軟化点がきわめてひくい材料として用途のかぎられている PE, PVCl のようなポリマー, あるいは繊維としてまったくなりたない PVAc のような低軟化温度ポリマーでも PVA を混合 (たとえば半量または等量) することにより十分軟化温度のたかい繊維とすることができ, これら熱可塑性ポリマーの新分野を開拓するものとしても興味ぶかい。

また本研究では PVA と PE, PVAc, PAN その他の熱可塑性ポリマーとの混合をおこなったわけであるが, 本法によれば各種エマルジョンポリマー間の混合紡糸も当然可能なことが容易に推量され, 多種多様な性質を有する多くの新合成繊維の製造が示唆され, 今後の研究がまたれる。

おわりに本研究にあたって終始御懇篤な御指導, 御鞭達をたまわった桜田教授にあつく感謝します。

また顕微鏡観察などには平林助教授, 玉村秀氏の御協力をえ, その他, 草深国雄君, 石津江礼子嬢, 藤田佐佳枝嬢らの諸氏の協力をえたことを感謝します。

バニリン酸繊維に関する研究

繊維化学教室 堀尾正雄, 今村力造, 清造 剛, 黒田浩次

I. 緒 言

リグニン利用の一環としてパルプ廃液からバニリンを製造する試みはすでに工業的に成功して量産されるようになったが、香料としてのバニリンの需要には限度があるため、近來バニリンの利用面を新しく開拓しようとする研究が盛んに行われるようになった。

バニリンから合成繊維を製造する研究もその一方面であり、アメリカにおいても力を入れているが^{1,2)}、わが国でも同様の研究が進められている³⁾。しかしこれらの研究ではバニリンを原料として糸状の縮合物を造ることに主眼がおかれ、得られた縮合物の合成繊維製造時の特異な挙動についてはほとんど報告されていない。ちなみに、バニリンにはそのベンゾール核に側鎖としてメトオキシ基があり、糸状の高分子となし得ても、この側鎖のために、分子鎖の配列あるいは結晶化が阻害される懸念があるとされている。

このような見解に立脚し、本研究では、Bock らにより報告されている型の縮合物¹⁾、すなわちバニリン酸二分子と臭化エチレンより得られる二塩基酸をエチレングリコールと縮合させて造ったポリエステルの熔融紡糸、熱延伸、加熱後処理に際しての挙動、ならびに得られた糸の結晶性、機械的性質、染色性などを追究した。研究の対称としてこの型の縮合物を選んだ理由は、他の型の縮合物に比べて良好な結晶性を示すことを予備的研究によって確めた結果である。なお側鎖の影響を明確にするため、パラオキシ安息香酸を原料として調製したメトオキシ基をもたない同型のポリマーを比較に供した。

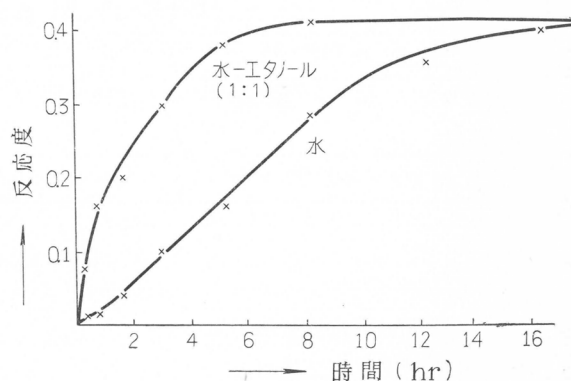
II. ポリエステルの合成

1. バニリン酸

出発物質であるバニリン酸の製造は Pearl⁴⁾ の方法によった。ただしこの方法は酸化銀を触媒とする方法であり、著者らの結果では収率は 90~95%, mp 205~208°C, 水から再結晶して精製した。この反応に使用した酸化銀は反応後還元されて銀として析出するから、これを硝酸に溶かして硝酸銀として回収し再使用した。なお触媒には過マンガン酸カリも使用できるが、著者らの行った実験の結果では収率60%程度であった。

2. 1,2-ビス (2-メトオキシ-4-カルボキシフェノキシ) エタン

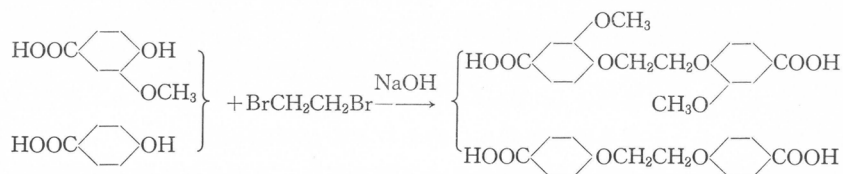
バニリン酸 1 モル, カセイソーダ 2 モルを 1000ml の水に溶かし, 臭化エチレン 0.5 モルを加えて 72~75°C で 20~22 時間攪拌加熱し, さらにアルカリ 0.5 モルを加えて 4 時間還流加熱する。冷却後二酸化イオウで酸性にし, 析出せる白色沈澱を濾別して熱水および熱エタノールで未反応物を抽出し, 不溶性白色粉末をうる。mp 278~281°C., 収率 65~75%。臭化エチレンが水に難溶性であるため, この反応は比較的



第 1 図

長時間を要するから, 本研究では水-エタノール (1:1 vol.) 系溶媒を用いて反応時間の短縮を計って好結果を得た。第1図には反応溶液のアルカリ消費量から求めた反応度と反応時間の関係を示す。

パラオキシ安息香酸からも同様の方法で二塩基酸を造ったが, mp 310°C 以上, 収率70%であった。



3. ビスヒドロキシエチルエステル

上記のように合成した二塩基酸を 6~7 モル倍量のエチレングリコールと48時間還流加熱を行い, 冷却後水に投入して析出する白色沈澱を濾別し, エチレングリコールの25%水溶液で再結晶し精製した。mp 159~162°C, 収率 70%。パラオキシ安息香酸型の二塩基酸からも同様の方法でエステルを合成したが, 生成物はエチレングリコール水溶液に熱時でも難溶性であるから, 再結晶にはエチレングリコールを用いた。mp 138~140°C, 収率 70%。

4. 縮 合

減圧下に 280°C 付近の温度で加熱すると, ビスヒドロキシエチルエステルは脱エチレングリコール反応により高縮合物を与える。縮合は枝管のついたガラス製円筒状フラスコ中で行ったが, ポリエステルは高温では微量の酸素の存在でも酸化分解を起し着色するから, 充分な窒素置換が必要である。ただし置換用窒素は 170°C に保った活性化銅⁵⁾ あるいは Fieser solution⁶⁾ 中を通すことにより酸素の除去を行い, さらにシリカゲルおよび無水磷酸で充分乾燥して使用に供した。

縮合経過: 室温から1時間で 120° に昇温しこの間に窒素置換を3回行い, ついで減圧 (0.01 mmHg 前後) にして2時間ほど試料の乾燥を行ったのち2時間半を要して 280° に昇温し, この温度で所要時間縮合させた。縮合中の真空度は 0.01~0.03mmHg であり, 真空度の向上と真空ポンプの保護のために縮合管と真空ポンプの間にドライアイス-メタノールで冷却したトラップを取りつけた。

縮合時間と粘度の関係を第1表に示した。極限粘度の測定はオストワルド型粘度計を用いフェ

第1表 縮 合 時 間 と 粘 度

縮 合 時 間 (hr)	1	2	5	20	40
パ ニ リ ン 酸 型	0.25	0.33	0.51 (0.23)	0.60 (0.48)	— (0.57)
安 息 香 酸 型	0.30	0.33	0.49	0.60	—

() *m*-クレゾール中での測定値

ノール-四塩化エタン (1:1 wt.) 中で 20°C で行った。脱エチレングリコールによるエステル交換反応はこの表にみられるごとく極めて緩慢であって, ポリエステルをこのように長時間高温に保つことは熱分解や架橋反応などの好ましからざる副反応を伴う懸念がある。従ってポリエステル化を促進するために通常行われる窒素による攪拌あるいは触媒の使用が望ましいが, 窒素をゆるやかに通じながら縮合させた場合は, 本研究では 280°, 10時間縮合させることにより $[\eta]=0$.

70 の縮合物を得た。また触媒（酢酸亜鉛，三酸化アンチモン）を使用した場合は縮合速度はさ
らにはやめられ，大体3時間前後の縮合で $[\eta]=0.5\sim0.7$ の縮合物が得られることがわかった。

縮合反応終了後縮合物は 280° から1時間で 150° に降温してのち常温で自然冷却させた。バ
ニリン酸型の場合，得られる縮合物はわずかながら琥珀色に着色した* 透明な固体であり，反応
管のガラス壁に強く固着する。一方パラオキシ安息香酸型の縮合物は降温中に結晶化が起り白色
不透明固体となり，ガラス壁に対する付着性を示さない。

ポリエステル融点はバニリン酸型が 200°C ，安息香酸型は $225\sim230^{\circ}\text{C}$ である。

III. 熔融紡糸および熱延伸

1. 熔 融 紡 糸

使用した熔融紡糸機はステンレス製のもので，内容量 20cc，単ホールでノズル径 $3.3\times10^{-2}\text{cm}$ ，
本体を銅ブロック中に入れ電熱加熱を行う。紡糸温度はバニリン酸型 $220\sim230^{\circ}\text{C}$ ，安息香酸型
 $255\sim265^{\circ}\text{C}$ ，背圧 $3\sim5\text{kg/cm}^2$ ，巻取速度は $25\sim35\text{m/min}$ である。

2. 熱 延 伸

延伸は回転速度の異なる二本のローラーの間に 80°C に保った湯浴を置いて行った。ローラー
の回転速度比は無段変速機により $1.5\sim7$ 倍に変え得る。

延伸に伴う複屈折の変化を第2表に示す。複屈折の測定は Berek Compensator を使用し，
50%グリセリン水溶液中で行った。 $\frac{F}{d}$ は延伸比が増大するに従って両者とも増加しており，延伸
に伴って分子の配列が向上していることが認められる。

第2表 延伸に伴う複屈折の変化

延 伸 比	バニリン酸型	安息香酸型
0	5.4×10^{-4}	2.0×10^{-3}
3.5	0.059	0.22
7	0.12	0.25

IV. 繊維の強伸度的性質

第3表に延伸比と強伸度の関係を示した。延伸によって次第に繊維の配列が良くなり，それに
伴って強度も増大していくことは一般の合成繊維にみられるとおりであるが，この表で注目す
べきことはバニリン酸型の未延伸糸の伸度が非常に低いことである。これは分子中に存在するメ
トオキシ基に起因するものと思われるが，常温付近でのバニリン酸型紡出糸のこのような伸びに
くさは，バニリン酸型の転移温度の高さに関連するように考えられるが，これに関しては後述する。

註) * ポリマーの着色防止には縮合時の徹底的な酸素の除去のほかに，二塩基酸あるいはビスヒドロキシエチ
ルエステルの精製が必要である。前者の精製はアンモニア水溶液に熱時溶解させて再結晶させ，得られ
たアンモニウム塩を酸により分解再生させる方法を用いた。ビスヒドロキシエチルエステルの精製はエ
タノールによる再結晶で行ったが，このような方法で精製したモノマーを使用しても未だ若干の着色が
認められた。モノマーの精製には二塩基酸のジメチルエステルをつくり，これとエチレングリコールと
より脱メタノールでビスヒドロキシエチルエステルをつくるか，あるいはそのまま縮合を進めてポリエ
ステルにする方が有利である。ジメチルエステルは二塩基酸とメタノールを硫酸と共に，加熱すること
により得られる。生成物はベンゼンにより再結晶（活性炭使用）して精製し，板状の結晶が得られた。
ジメチルエステルの収率および融点はバニリン酸型で 75%， 182°C ，安息香酸型で 80%， 161°C であ
る。これを過剰のエチレングリコールとエステル交換反応触媒の存在下に $180\sim200^{\circ}\text{C}$ に加熱してビス
ヒドロキシエチルエステルあるいはポリエステルオリゴマーをつくり，さらに過剰のエチレングリコー
ルを溜去して 280°C で縮合を行うとポリエステルが得られる。このようにしてつくられたポリエステ
ルは無色で全然着色が認められなかった。

安息香酸型では7倍延伸糸の補正強度が特に高く出ているが、これは結晶化の影響が現われているためであろう。

第3表 強 伸 度 測 定 結 果

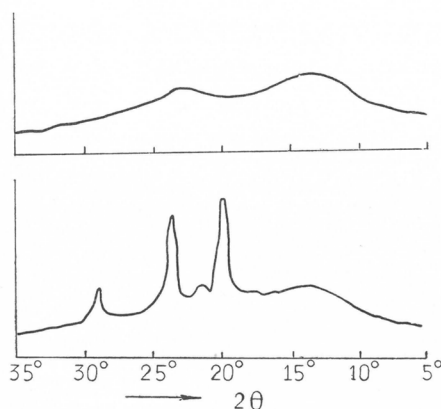
	縮合時間 (hr)	延 伸 比	繊 度 (den.)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	補正強度* (g/d)
バ ニ リ ン 酸 型	22	0	100	0.8	4.7	0.84
		3.5	28.6	2.9	61.1	4.67
		7	17.0	3.0	6.6	3.20
	40	0	46.8	0.9	3.7	0.93
		2	24.5	1.7	174	4.66
		3	18.1	2.2	99	4.38
		6	9.7	2.9	50	4.35
		7	6.8	3.3	34	4.42
	22	0	39	1.0	359	4.59
		3.5	12.6	3.8	22	4.64
		7	9.2	5.9	8.3	6.39

$$* \text{補正強度} = \text{強度} \times \frac{100 + \text{残留伸度}(\%) }{100}$$

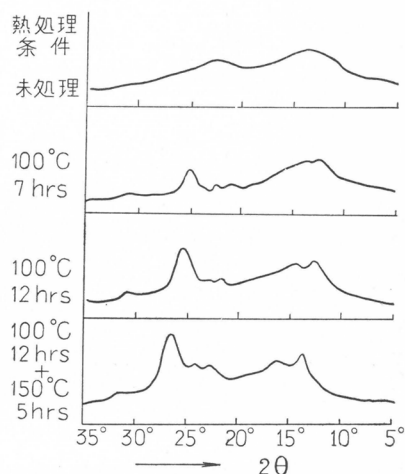
V. 結晶性と熱処理効果

1. ポリマーの結晶性と熱処理効果

縮合反応終了後取り出されたポリエステルブロックは前述せるごとくバニリン酸型では透明な



第2図 バニリン酸型 (上) および安息香酸型 (下) ポリマーブロックのX線回折計曲線

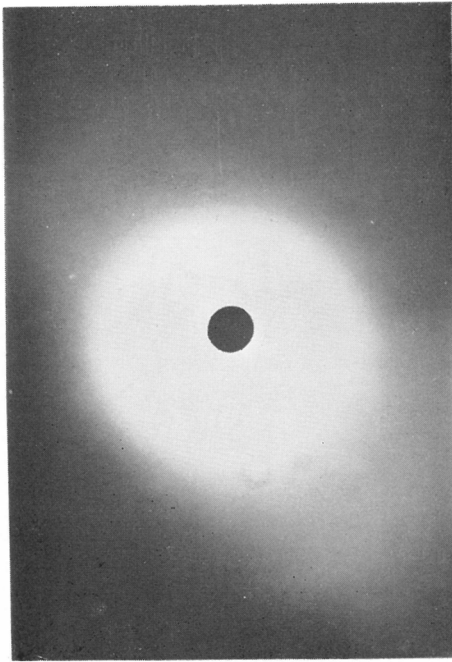


第3図 バニリン酸型ポリマーブロックの熱処理によるX線回折計曲線の変化

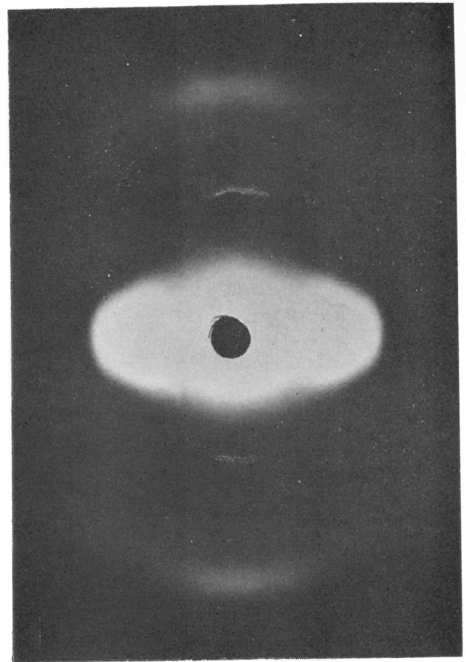
固体、安息香酸型は不透明な固体である。これらのポリマーブロックのX線撮影の結果を第2図に示す。安息香酸型は結晶性でありバニリン酸型は無定形であることは回折像にみられるとおりであるが、このような相違はベンゼン核につくメトキシ基の有無に起因しよう。すなわち、バニリン酸型はメトキシ基の側鎖のために分子鎖の規則正しい配列が妨げられて結晶構造をつくりにくいものと考えられる。しかし結晶化の問題は結晶化温度領域内の保持時間および結晶化速度にも関連しているから、以下にこれらの条件を考慮して一連の実験を行った。

バニリン酸型ブロックを沸騰水中およびシリコン油浴 (150°C) 中で熱処理したもののX線回折

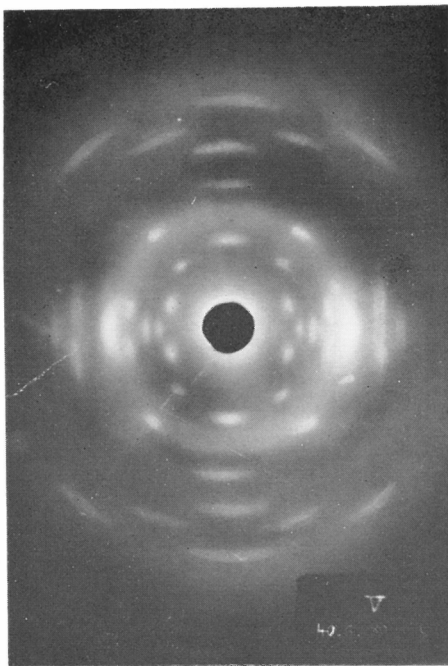
第4図 X 線 図



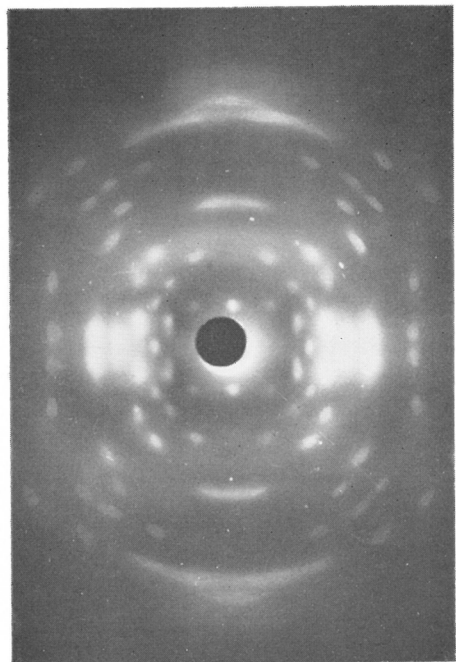
パニリン酸型, 6倍延伸糸



安息香酸型, 6倍延伸糸



パニリン酸型, 延伸熱処理糸



安息香酸型, 延伸熱処理糸

計曲線を第3図に示す。この結果より明らかなことはバニリン酸型でも結晶化が起るが、その速度は安息香酸型にくらべると非常に遅いことであり、得られた糸の後処理に関しては特にこの点に注意した。

2. 繊維の結晶性と熱処理効果

第4図上段に6倍延伸糸のX線図を示したが、安息香酸型は熱延伸処理によってもある程度結晶化が起っており、バニリン酸型ではほとんど結晶性が認められない。この両タイプの6倍延伸糸を針金の両端を曲げて造った枠に巻きつけて80°Cの湯浴中で30分熱処理して得られたX線図が第4図下段である。この結果は、バニリン酸型繊維もまた適当な結晶化処理によつては高結晶、高配列となることを示す点で重要である。

第4表はバニリン酸型6倍延伸糸の熱処理条件と結晶化の関係を示したものである。湿熱処理と乾熱処理とを比較すると、湿熱処理の方がより低温で結晶化が起っている。このような結晶化に対する水の促進作用は一般の繊維に関しても認められており、水の膨潤作用による効果と考えられている。このことはフェノールなどの膨潤剤の添加により結晶化の促進作用が強められることからもうかがえる。

第4表 熱 処 理 と 結 晶 化

熱処理条件		時間 (min)	2	5	10	15	30
湿	水	70°		—		+	
		80°	+	++		++ +	++ ++
		90°	++	++ +			
熱	フル エ水 ノ溶 液	2% 70°		++			
		2% 80°	++ +				
		5% 70°		++			
乾	80~85°				—		
	98~102°				+		
	115~125°				++ +		
	150~160°				++ ++		

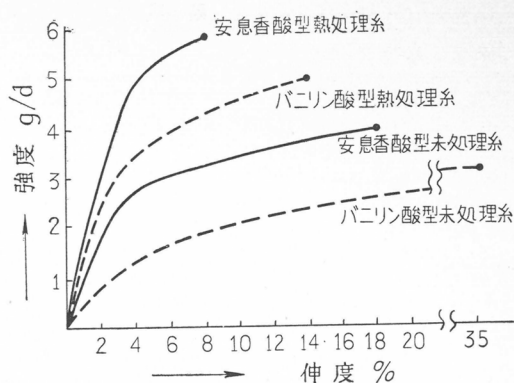
3. 熱処理と繊維の強伸度的性質

第5表に熱処理による繊維の強伸度的性質の変化を示した。また第5図は熱処理に伴う強伸

第5表 熱処理による強伸度的性質の変化

	バニリン酸型		安息香酸型	
	未 処 理	熱 処 理	未 処 理	熱 処 理
繊 度 (den.)	10.2	11.4	10.0	7.0
強 度 (g/d)	3.1	5.0	4.0	5.8
伸 度 (%)	35.0	14.0	18.0	8.0
補正強度 (g/d)	4.2	5.7	4.7	6.3
ヤング率 (dynes/cm ²)	3.3×10^{10}	8.9×10^{10}	8.7×10^{10}	17.5×10^{10}
結節強度比	~1	0.9	0.85	0.54

度曲線の変化を比較したものである。熱処理による結晶性の向上に伴って補正強度は35%前後増大しており、ヤング率も飛躍的に増大している。バニリン酸型の方が安息香酸型よりも増大の程度がより大きく、熱処理の効果がより大であると思われる。バニリン酸型の結節強度比の大なることおよび熱処理によるその低下の小なることも興味あるデータである。



第5図 強伸度曲線の比較

VI. 共重合物ならびに共熔融物の製造と性質

バニリン酸型と安息香酸型の両成分を共重合ならびに共熔融させて、得られる糸の結晶性その他の力学的および化学的性質の変化を追究することは、メトオキシ基の影響をさらに解明するのに役立つことはいうまでもない。また共重合させることによりバニリン酸繊維の有用性を高め得ることも考えられるので以下の研究を行った。

1. 共重合ならびに共熔融の方法

(1)共縮合：1, 2-ビス (2-メトオキシ-4-カルボキシフェノキシ) エタンビスヒドロキシエチルエステルおよび1, 2-ビス (4-カルボキシフェノキシ) エタンビスヒドロキシエチルエステル，すなわちバニリン酸型モノマーおよび安息香酸型モノマーをモル比 1 : 1 に混合して，II. の4に記述せる縮合経過により20時間縮合を行った。

(2)ブロック縮合：バニリン酸型モノマーの初期縮合物および安息香酸型モノマーの初期縮合物をそれぞれ別個に粉碎し，第6表に示した縮合時間や混合割合により混合し，縮合時間の合計が20時間になるように縮合を行った。

第6表 ブロック混合割合および縮合時間

バニリン酸型 安息香酸型	1 hr 縮 合 物 [η]=0.25	5 hrs 縮 合 物 [η]=0.51
	モ ル 比 1 : 1 19 hrs 縮合	モ ル 比 1 : 1 19 hrs 縮合
1 hr 縮 合 物 [η]=0.30		モ ル 比 (B : V) 3 : 1 1 : 1 各 15hrs 縮合 1 : 3
5 hrs 縮 合 物 [η]=0.49	—	

(3)共熔融：バニリン酸型単独20時間縮合物 [η]=0.60，および安息香酸型単独20時間縮合物 [η]=0.60 をそれぞれ別個に粉碎したのち，両者をモル比 1 : 1 に混合して熔融した。

2. 紡糸と延伸

熔融紡糸装置および延伸装置は III. で述べたものを用いた。紡糸条件を第7表に，延伸条件を第8表に示した。また延伸に伴う複屈折の変化を第9表に示した。

3. 強伸度の性質

得られた共重合繊維の強伸度測定結果を第10表に総括し，また第6図に熱処理前，第7図に熱処理後の各共重合繊維の強伸度曲線の比較を示した。

第7表 紡 糸 条 件

	温度 °C	圧力 kg/cm ²	巻取速度 m/min
(1) 共 縮 合	270~300	3	14.4~19.0
(3) 共 熔 融	250~270	4.5	29
(2) ブロック縮合 (5hrs—5hrs)			
{ (B3 : V1)	250	12	10
{ (B1 : V1)	280	11	10
{ (B1 : V3)	320	12	7
(B1hr—V5hrs)			
(B1 : V1)	280	13	9
(B1hr—V1hr)			
(B1 : V1)	230	9	9

第8表 延 伸 条 件

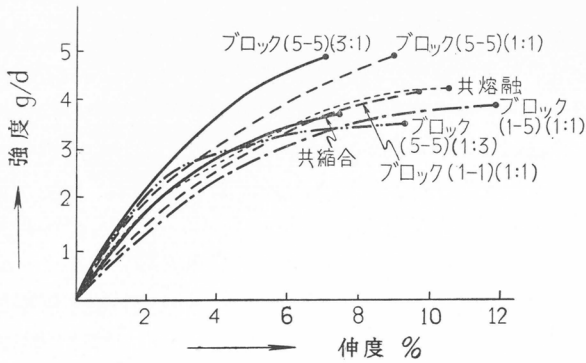
	温度 °C	延伸比
(1) 共 縮 合	80	6
(3) 共 熔 融	80	6
(2) ブロック縮合		
{ (B3 : V1)	85	6
(5hrs—5hrs) { (B1 : V1)	80	6
{ (B1 : V3)	75	4
(B1h—V5hrs) (B1 : V1)	75	5
(B1hr—V1hr) (B1 : V1)	70	6

第9表 延伸と複屈折変化

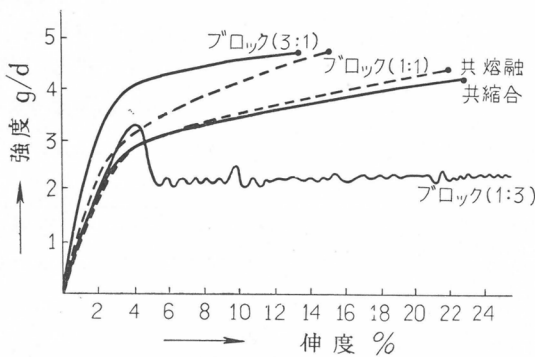
延 伸 比	共 縮 合	共 融	ブロック (5hrs—5hrs) (1 : 1)
0	4×10^{-3}	4×10^{-3}	1.3×10^{-3}
3	0.12	0.12	0.14
6	0.24	—	—

第10表 強 伸 度 測 定 結 果

		共縮合 B1 : V1	共熔融 B1 : V1	ブロック (5hrs—5hrs)			ブロック (1hr—1hr) B1 : V1	ブロック (B1hr— V5hrs) B1 : V1
				B3 : V1	B1 : V1	B1 : V3		
未 処 理 糸	織 度 (den.)	10.3	12.8	7.91	9.11	19.3	4.84	6.13
	強 度 (g/d)	3.69	4.10	4.71	4.73	3.40	3.83	3.52
	伸 度 (%)	6.04	10.9	7.30	9.30	9.48	9.6	12.0
	補正強度 ヤング率 (dynes/cm ²)	3.91	4.55	5.05	5.17	3.72	4.20	3.94
	結 節 強 度 比	11.0×10^{10}	11.0×10^{10}	11.6×10^{10}	10.6×10^{10}	6.1×10^{10}	10.3×10^{10}	10.2×10^{10}
熱 処 理 糸	結 節 強 度 比	~1	0.82	—	0.88	—	0.80	0.80
	織 度 (den.)	11.5	8.33	7.72	4.41	—	—	—
	強 度 (g/d)	4.27	4.50	4.81	4.83	—	—	—
	伸 度 (%)	22.8	21.8	13.3	14.8	—	—	—
	補正強度 ヤング率 (dynes/cm ²)	5.25	5.49	5.45	5.55	—	—	—
結 節 強 度 比		12.9×10^{10}	6.5×10^{10}	14.7×10^{10}	8.7×10^{10}	—	—	—
		0.53	0.83	—	~1	—	—	—



第6図 強伸度曲線の比較 (熱処理前)



第7図 強伸度曲線の比較 (熱処理後)

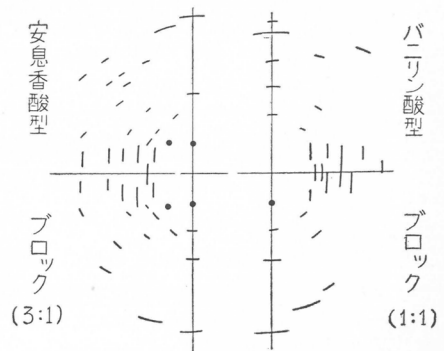
重合方法の相違 (共縮合, 共熔融, ブロック) による共重合繊維の差異は, 強度的にはブロック (5hrs-5hr) が最強で次に共融, ブロック (1hr-1hr), (1hr-5hrs), 共縮合の順になっている。ブロック (1hr-1hrs), (1hr-5hrs) や共縮合が強度的にバニリン酸型単独の場合よりも劣る理由は, 分子中のメトオキシ基の側鎖の位置が非常にランダムになり, 分子の規則性, 対称性が著しく乱されるためであると思われる。これに反し, ブロック (5hrs-5hrs) の (B3 : V1) (B1 : V1) の混合のものはある程度の長さを持った分子同志の結合で構成されていると考えられるから, 規則性も保たれ, また強度的にすぐれた安息香酸型の寄与もあって良好な強度を保持するものと推定される。ブロックでもバニリン酸型の割合の多いもの (B1 : V3) が強度が弱くなっているのは, バニリン酸型の寄与がより大きくなることに起因するものと思われる。

る。ヤング率には重合方法の相違による差はあまり認められないが, バニリン酸型の割合が多くなると低下するのは強度の場合と同様である。

熱処理は各共重合繊維について既述の方法で沸騰水中で30分行った。共重合繊維は熱処理によって伸度増大の傾向を示すため補正強度としては単独の場合同様かなり向上しているといえる。しかしこのような現象は, 繊維が紡糸や延伸の工程でうける歪みの状態や熱的履歴にも関連しているから, 詳しい論議はさけここでは現象の記述のみにとどめる。

4. X 線 図

共重合繊維ならびに共熔融繊維を熱処理すると, いずれも結晶性のX線繊維図を与えるが, その干渉点はバニリン酸型と安息香酸型との混在した形をとっており, その結晶構造は両者の混晶の形をとっていると推定される。第8図にその代表例としてブロック (5hrs-5hrs) の (B1 : V1) および (B3 : V1) のX線図を, それぞれバニリン酸型単独および安息香酸型単独のX線図と比較して模式的に示した。ブロック (B1 : V1) のX線図はバニリン酸型単独のそれとかなり近似しているが, 安息香酸型の割合の方が多いブロック (B3 : V1) のX線図は安息香酸型単独のそれにより近くなっている。



第8図 X 線 図 の 比 較

VII. 染 色 性

バニリン酸繊維がメトオキシ基の側鎖をもつことおよびそれに起因する配向性や結晶性の低下は、繊維の機械的性質には一般に不利に作用していることは前述のとおりである。しかし染色に際しては、これらの欠点は利点となり、染色空位を拡げ、染料分子の拡散を助長すると予想されるが、以下の実験はこのような予想に立脚して行った。

染色試料はバニリン酸型単独、安息香酸型単独およびブロック (5hrs—5hrs, B1: V1) の各6倍延伸糸である。なお比較のために同一装置で紡糸延伸して調製したポリエチレンテレフタレートの6倍延伸糸を供試した。ただし繊維はポリエチレンテレフタレートを含めいずれも同程度(約10デニール)である。染料は1-アミノ-4-ヒドロキシアンスラキノン (分散染料) の 0.01g/l 水溶液を用い、これに中性洗剤としてポリエチレングリコールラウリルエーテル 0.5g/l を添加し、浴比 400:1 で 100°C, 6時間染色を行った。染色した試料は水洗乾燥後フェノール:四塩化エタン (1:1 wt) 混合溶剤に溶解し、光电比色計で比色し染着量を比較した。

第11表に示したごとく、結果はバニリン酸繊維がすぐれた染色性を有することを実証しており、バニリン酸繊維の染色性はポリエチレンテレフタレート繊維のそれに比べて2倍以上である。またバニリン酸型をブロックした繊維も同様の傾向を示す。

第11表 染色性の測定結果

	$\log \frac{I_0}{I}$	ポリエチレンテレフタレート を1にしたときの比
ポリエチレンテレフタレート	0.132	1
安息香酸型	0.204	1.55
ブロック (5hrs—5hrs) (B1: V1)	0.238	1.80
バニリン酸型	0.283	2.14

VIII. 転 移 温 度

転移温度はポリマー分子の動き易さにある程度の目安を与えるものである。そこでメトオキシ基の側鎖が分子あるいはセグメントの易動性に与える影響を考究する目的で、バニリン酸型および安息香酸型のポリマーブロックにつき転移温度を測定した。

測定には柴山科学器械製の自記録式ディラトメーターを使用した。なおポリエチレンテレフタレートについても測定を行い比較に供した。結果を第12表に示す。

第12表 転移温度測定結果

	無定形試料	結 晶 性 試 料	
バニリン酸型	81°	81°	90°
安息香酸型	—	55°	78°
ポリエチレンテレフタレート	68°	69°	80°

ポリエチレンテレフタレートの転移点に関しては、Kolb および Izard⁷⁾ その他により無定形試料で 67~69°, 結晶性試料で 81° と報告されているが、筆者らの測定結果もこれらと一致している。ただし本研究のポリエチレンテレフタレート試料の測定では、上記2個の転移点が結晶性試料で同時に認められるのは、本試料が“Semicrystalline”状態にあることを示すものと考えられる。安息香酸型は非常に結晶化の速度が速く**無定形試料の作成が困難であった。ただし

註) ** 密度勾配管法による比重の測定から求めた結果⁸⁾では、安息香酸型はポリエチレンテレフタレートよりも結晶化し易い。

結晶性試料の自記録曲線を検討すると転移温度として 55° および 78° が認められたが、前者は無定形部分、後者は結晶性部分の転移点を示すものと解される。

測定の結果ではバニリン酸型については、前二者に比較し高い転移温度を示すことが特徴的である。これはメトオキシ基の側鎖が分子やセグメントの動きを阻害しているためと考えられるが、このことはバニリン酸繊維の結晶化の速度の遅いこととも関連するものとみなせよう。またバニリン酸繊維の結晶化領域の下限が 80° 付近にあることや、 80° 以下での冷延伸が困難であることも、バニリン酸型無定形試料の転移温度が 80° 付近に存在することから容易に説明されよう。

IX. バニリン酸繊維のX線解析

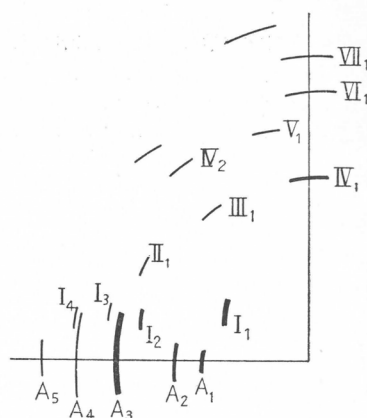
既述のごとくバニリン酸繊維を適当な条件で後熱処理すると、結晶性X線図（第5図）が得られるが、このX線図の干渉点を模式的に表現したのが第9図である。この図上の A_1 A_2 A_3 II_1 III_1 IV_1 をそれぞれ 101, $10\bar{1}$, 002, $12\bar{1}$, $03\bar{1}$, $14\bar{1}$ と面配当して次の自乗式を得た。

$$\frac{1}{d^2} = 0.01493h^2 + 0.00301k^2 + 0.01898l^2 - 0.00548hk \\ - 0.00222kl - 0.00539lh$$

この自乗式から計算した面間隔は第13表のごとく観測した面間隔とかなりよく一致する。自乗式の係数から単位胞の諸元を求めた値を下記する。

$$a = 9.25\text{\AA}, b = 20.55\text{\AA}, c = 7.57\text{\AA}, \alpha = 76^{\circ}22', \beta = 75^{\circ}53', \\ \gamma = 63^{\circ}43'$$

I_1 I_2 II_1 III_1 IV_1 IV_2 V_1 の各干渉点につき Polanyi の層線式を用いて計算した繊維周期は平均 $18.92\text{\AA}$ である。この値はポリエチレンテレフタレートやポリオキシエチレンで求められている値を用いて分子構造より計算した繊維周期 $19.46\text{\AA}$ より短い。ただし、この程



第9図 バニリン酸繊維の干渉点の形式的表現図
(カメラ定数 4.15cm)

第13表 バニリン酸繊維の面間隔、繊維周期および面指数

干 渉 点	面間隔 (obs.) $\text{\AA}$	繊維周期 (obs.) $\text{\AA}$	強度	面 指 数	面間隔 (calc.) $\text{\AA}$
A_1	5,921		St.	101	5,921
A_2	5,044		St.	$10\bar{1}$	5,044
A_3	3,629		V. St.	002	3,629
A_4	3,018		M.	$\begin{cases} 202 \\ 10\bar{2} \end{cases}$	$\begin{cases} 2,961 \\ 3,137 \end{cases}$
A_5	2,689		W.	301	2,703
I_1	6,505	18.03	St.	$\begin{cases} 110 \\ 111 \end{cases}$	$\begin{cases} 6,534 \\ 6,478 \end{cases}$
I_2	4,167	20.20	St.	211	4,161
I_3	3,506		V. W.	$01\bar{2}$	3,463
I_4	2,885		W.	$\begin{cases} 310 \\ 311 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,876 \\ 2,869 \end{cases}$
II_1	4,723	19.31	V. W.	$12\bar{1}$	4,723
III_1	5,038	19.09	M.	031	5,037
IV_1	4,666	18.58	St.	141	4,669
IV_2	3,593	18.55	M.	$04\bar{1}$	3,627
V_1	3,509	18.71	W.	$\begin{cases} 051 \\ 250 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,468 \\ 3,532 \end{cases}$
VI_1	3,066		W.	260	3,111
VII_1	2,566		W.	$\begin{cases} 171 \\ 071 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,550 \\ 2,574 \end{cases}$

度の短縮は脂肪族ポリエステルについてもみられるところであるが, なお単位胞の決定も含めて目下検討中である。

文 献

- 1) L. H. Bock, J. K. Anderson : J. Polymer Sci., **17**, 553 (1955)
- 2) L. H. Bock, J. K. Anderson : J. Polymer Sci., **28**, 121 (1958)
- 3) 例えば栗山, 是松, 池上 : 日本化学会第8年会講演 (1955年)
古野, 鈴木, 岡田 : 日本化学会第9年会講演 (1956年)
高棕, 八浜 : 工業化学雑誌, **61**, 1097 (1958)
- 4) I. A. Pearl : J. Am. Chem. Soc., **68**, 429, 1100 (1946)
- 5) 日本化学会編 : 実験化学講座, 基礎技術II, 66頁, 丸善KK発行
- 6) L. F. Fieser : J. Am. Chem. Soc., **46**, 2639 (1924)
- 7) H. J. Kolb, E. F. Izard ; J. Applied Phys., **20**, 564 (1949)
- 8) 堀尾, 今村, 清造, 黒田 : 日本化学会第13年会講演 (1960年)

ラジカル重合の禁止と遅延について

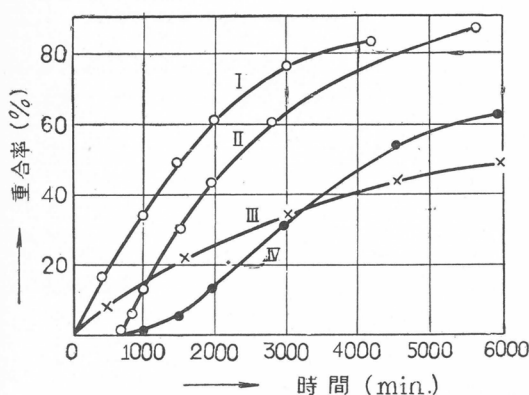
繊維化学教室 岡村誠三, 宇野虹児

緒 言

ラジカル重合反応は典型的な連鎖反応であるから、ごく微量のある種の物質の存在により、反応が加速されたり抑制されたりする。ここでは後者、すなわち重合反応を抑制する物質の作用の仕方を考え、これに関連した二、三の実験を紹介したい。

1. 禁止剤と遅延剤

禁止剤 (Inhibitor), 遅延剤 (Retarder), 停止剤 (Terminator) あるいは抑制剤など種々の呼称があるが、ここでは慣例に従ってつぎのように定義する。すなわち禁止剤とはその物質が存在する間は全く認め得るほどの重合は起らず、ほとんど完全に消費されたのちはじめて重合が起り、しかもその重合速度はその物質が存在しない場合の重合速度に等しいような物質をいう。また遅延剤とは、その物質が存在する間は、重合は起るがその速度はその物質が存在しない場合の速度に比して小さく、ほとんど全部消費されたのちは無添加の場合と同じ速度で重合するような物質をいう。しかしこの定義のような典型的な禁止剤や遅延剤は希で、この両者の作用を併有しているのが普通である。これらの関係を第1図に示す。図は100°Cにおけるスチレンの熱重合反応に

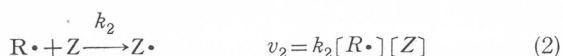
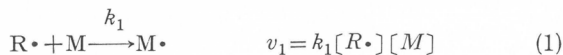


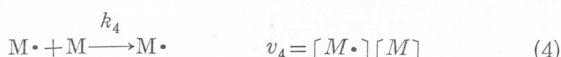
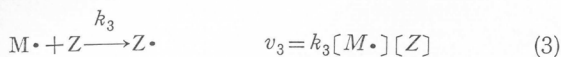
第1図 100°C のスチレンの熱重合に及ぼす種々の添加剤の影響¹⁾

曲線 I 純スチレン
 " II ベンゾキノン 0.1%
 " III ニトロベンゼン 0.5%
 " IV ニトロソベンゼン 0.2%

及ぼす種々の添加剤の影響について示したもので、ベンゾキノン禁止剤、ニトロベンゼンは遅延剤であり、ニトロソベンゼンはこれらの中間の性質をもつことがわかる。禁止剤と遅延剤との中間の性質を示す場合には、二つの場合が考えられる。すなわちラジカルとの反応性があまり大きくなく、濃度の高いところでは重合を禁止するが、濃度が薄くなるにつれて一部重合も起るという場合、およびラジカルとの反応生成物がさらに遅延剤として作用する場合である。後者のような場合は非常に多いはずであるが、一応議論を簡単にするために、一度ラジカルと反応した禁止剤あるいは遅延剤は完全に不活性となり、以後の重合に影響を及ぼさないものと仮定する。

いま、モノマーをM、開始剤あるいは光増感剤の分解により生じたラジカルおよび熱あるいは光によりモノマーから生成したラジカルをまとめてR・、生長中のモノマー型のラジカルをM・、禁止剤あるいは遅延剤（以下一括して停止剤とよぶ）およびそのラジカルをZ、Z・とすれば、下に示すような素反応が考えられる。停止剤Zの重合反応におよぼす作用の仕方は、これら4種の素反応速度の大小によって定まらずである。





すなわち,

(1) 禁止剤として作用する場合:

(i) $v_2 \gg v_1$ 開始ラジカルが全部 Z により脱活性化される。

(ii) $v_3 \gg v_4$ この場合はたとえ $v_1 > v_2$ のような場合でも, 重合度の極めて低いポリマーができるだけで, 見掛け上重合は起らない。

(2) 遅延剤として作用する場合: この場合は重合度にも関係があるからつぎのような場合が考えられる。

(i) v_1 と v_2 が大差なく, $v_4 \gg v_3$ の場合は, 重合に対する有効ラジカル濃度が Z を添加しない場合よりも小さいわけであるから, 重合速度は低下するが重合度は逆に上昇する。勿論 Z が重合の停止反応に関与すれば重合度も低下することもあり得る。

(ii) v_1 と v_2 , v_3 と v_4 がそれぞれ極端には違わないときは, それぞれの差の相対的な大きさにより重合度は高くも低くもなり, また両効果が相殺して不変であることもあり得るが, いずれの場合にも重合速度は低下する。

2. 開始ラジカルおよびモノマーと停止剤との関係

以上の簡単な考察から明らかなように, ある物質の重合反応に対する抑制作用を論ずる場合には, その物質に対する開始ラジカルと生長ラジカルとの反応性を考慮しなければならない。したがって同じ停止剤および開始剤を用いた場合においても, 重合せしめるモノマーが異なるときは, その停止剤の重合に対する作用の仕方も異なるはずである。また同一モノマーに同一停止剤を添加した場合でも, 開始機構あるいは開始剤が異なれば, この場合もまた停止剤の作用の仕方が異なることが予想される。このような観点から従来の結果を要約すると第1表のごとくなる。こ

第1表 停止剤の作用型式 (○禁止; △遅延)

モノマー	停止剤	ラジカル生成	作用型式	文献
スチレン	<i>p</i> -ベンゾキノ	熱	○	2
酢酸ビニル	"	光	○	3
メタクリル酸メチル	"	光	△	4
スチレン	ハイドロキノ	過酸化ベンゾイル	△	5
スチレン	トリニトロベンゼン	過酸化ベンゾイル	○	6
スチレン	"	鉄石鹼	△	"
スチレン	ピクリン酸	過酸化ベンゾイル	○	"
スチレン	"	鉄石鹼	△	"
メタクリル酸メチル	"	鉄石鹼	○	"

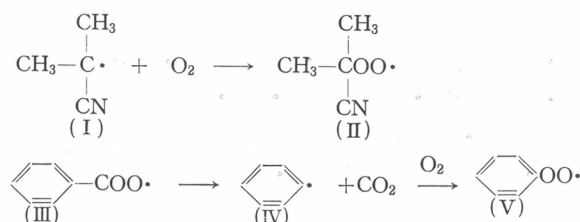
の表を前述の見地から吟味するには開始ラジカルの構造や反応性の点で問題があるが, モノマーや開始ラジカルの相違によって停止剤の重合に対する作用の仕方が異なるということは確からしい。この事実をさらに確認するために, 演者らは以前につぎのような実験を行ったが, 予期した結果は得られなかった。実験はモノマーにスチレン, 開始剤に過酸化ベンゾイル (BPO) と 2-アゾ・ビス・イソブチロニトリル (AIBN) とを選び, 種々の停止剤を添加して塊状重合を行い, 開始剤の相違によって停止剤の作用型式に違いを生ずるかどうかを調べた。詳細は省略するが,

第2表に結果を定性的にまとめた。

第2表 スチレンの接触塊状重合 (50°C.) に及ぼす種々の
停止剤の作用型式 (○禁止; △遅延)

開始剤 抑制剤	BPO	AIBN	備 考
ハイドロキノン	○	○	典 型 的
<i>p</i> -ベンゾキノン	○	○	典 型 的
ピ ク リ ン 酸	○	○	典 型 的
<i>p</i> -ク レ ゾ ール	○+△	○+△	禁止, 遅延作用はともに弱い。
<i>o</i> -ク レ ゾ ール	○+△	○+△	禁止, 遅延作用はともに弱い。

表から明らかなように, 用いた実験条件ならびに停止剤の範囲ではほとんど差異はみられなかった。このことは, BPO および AIBN から生ずる開始ラジカルの, これら停止剤に対する反応性に大差がないことを示すものとも思われるが, 一方当時の重合実験が 30 mmHg 程度の減圧下で行われたことから考えて, AIBN から生成した開始ラジカル (I) にまず酸素が付加して



(II) となり, BPO から生成した開始ラジカル (IV) も (V) となるというような場合を考えると, (II), (III) および (IV) のラジカルはすべて酸素ラジカルとなり, その反応性に大差がなくなることも予想され, もっと厳密に酸素を除去した実験を行ったのち結論を出すべきであろう。

3. 生長ラジカルの種々の停止剤に対する反応性

従来の実験結果を整理すると, 種々の停止剤に対する生長ラジカルの反応性が比較できる。つまり前記の(3)および(4)式の速度定数の比 k_3/k_4 が比較できるわけである。たとえば Flory⁷⁾ によって整理された値を第3表に掲げた。このほか, Kice⁸⁾ もメタクリル酸メチルおよびアクリ

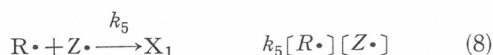
第3表 重合禁止速度定数の比

停 止 剤	k_3/k_4		
	酢酸ビニル (45°C)	スチレン (90°C)	酢酸アリル (80°C)
ベンゾキノン	—	560	50
<i>p</i> -キシロキノン	—	43	—
デュロキノン	90	0.67	4.1
ニトロベンゼン	20	—	—
<i>o</i> -ジニトロベンゼン	95	—	—
<i>m</i> -ジニトロベンゼン	105	—	—
<i>p</i> -ジニトロベンゼン	265	—	—

ル酸メチルについて, ベンゾキノン, クロラニル, イオウ, トリニトロトルエン, *m*-ジニトロベンゼン, *p*-ニトロトルエン, ジフェニルアミンなどに対する k_3/k_4 を求めているが, 生長ラジカルの性質と停止剤の化学構造との間の関係などを考察するにはあまりにも非系統的である。

そこで演者らは停止剤としてニトロベンゼンのモノ置換体を, モノマーとしては Alfrey-Price の e に着目してスチレン (-0.8), メタクリル酸メチル (0.4), アクリル酸エチル (メチル 0.6) を選んで, つぎの動力学式から k_3/k_4 を求めた。

モノマー, 開始剤および停止剤をそれぞれ M , I および Z とし, 開始ラジカルと生長ラジカルとを区別せずこれらを $R\cdot$ としてつぎのような素反応を考える。ここで X_1, X_2 は不活性生成物とする。



$[R\cdot], [Z\cdot]$ について定常状態を仮定すると,

$$d[R\cdot]/dt = 2fk_d[I] - k_3[R\cdot][Z] - k_5[R\cdot][Z\cdot] - k_t[R\cdot]^2 = 0 \quad (10)$$

$$d[Z\cdot]/dt = k_3[R\cdot][Z] - k_5[R\cdot][Z\cdot] = 0 \quad (11)$$

となる。(10), (11)式から $[Z\cdot]$ を消去すると次式が得られる。

$$2k_3[R\cdot][Z] - 2fk_d[I] + k_t[R\cdot]^2 = 0 \quad (12)$$

一方, 重合速度 R_p は

$$R_p = -d[M]/dt = k_4[R\cdot][M]$$

で表わせるから, これを書き換えると次式になる。

$$-d\ln[M]/dt = k_4[R\cdot] \quad (13)$$

(12), (13)式から容易に次式が導かれる。

$$\left(-\frac{d\ln[M]}{dt}\right)^2 = -\frac{(2k_3/k_4)}{(k_t/k_4^2)}[Z]\left(-\frac{d\ln[M]}{dt}\right) + \frac{2fk_d[I]}{(k_t/k_4^2)} \quad (14)$$

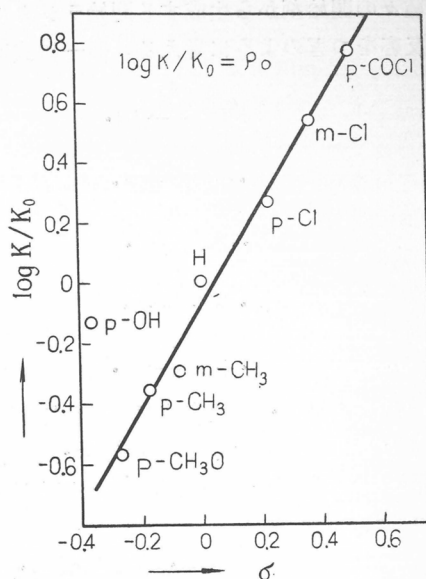
実験は重合の初期をとり, $[I]$ および $[Z]$ は反応中変化しないものとしてそれぞれの初濃度 $[I]_0$ および $[Z]_0$ を用い, 種々 $[Z]_0$ を変えて重合速度を求めた。開始剤には2-アゾ・ビス・イソブチロニトリルを用い, 重合温度は 60°C である。 $[I]_0$ を一定にした一連の実験を行い $(-d\ln[M]/dt)$ を求め, $[Z]_0(-d\ln[M]/dt)$ に対して $(-d\ln[M]/dt)^2$ をプロットすれば, 直線が得られるはずであり, その勾配は $-(2k_3/k_4)/(k_t/k_4^2)$ である。 k_t/k_4^2 は通常の重合反応の解析から得られる k_p^2/k_t の逆数であるから, そのモノマーについての 60°C の値を文献値から求めると $2k_3/k_4$ が算出できる。 $2k_3$ の2の係数は停止剤1分子当りの連鎖停止数を示している。実験は現在なお続行中であるが, スチレンについての結果を第4表にまとめた。ニトロ化合物の他のラジカルとの反応位置については種々議論があり, まだ明確にはなっていないが, 芳香族ニトロ化合物ではベンゼン核のみならず, ニトロ基自身も反応することは確かなようである⁹⁾。そこで実験に用いた停止剤のうち, パラおよびメタ化合物についてハメット則が成立するかどうかを検討した。結果を第2図に示す。

図にみられるように実験の範囲内では一応ハメット則が成立するようで, この結果からはニトロ基が連鎖停止に直接関与していると考えられる。ニトロフェノールは大きく直線からはずれるが, これはヒドロキシル基自身の連鎖停止が影響しているためと思われる。メタクリル酸メチル。

第4表 スチレンの重合におけるニトロベンゼンモノ置換体の禁止反応速度定数の比 (60°C)

置換基	$2k_3/k_4$	$\log (K/K_0)$	σ
H	0.75	0	0
<i>p</i> -Cl	1.3	0.25	0.23
<i>m</i> -Cl	2.6	0.54	0.37
<i>p</i> -CH ₃	0.33	-0.36	-0.19
<i>m</i> -CH ₃	0.38	-0.30	-0.069
<i>p</i> -OCH ₃	0.21	-0.56	-0.27
<i>p</i> -OH	0.55	-0.13	-0.36
<i>p</i> -COCl	4.6	0.78	(0.52)*
<i>o</i> -CH ₃	0.32		
<i>o</i> -OCH ₃	0.48		
<i>o</i> -COCl	1.1		

* *p*-COCl に対する σ 値は第2図から求めた。



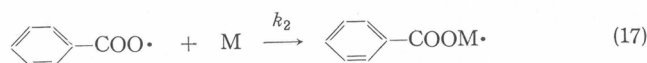
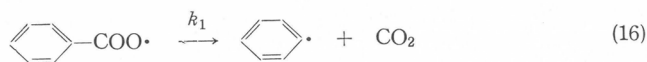
第2図 ニトロベンゼンモノ置換体の Hammett's plot

アクリル酸エチルの結果が出れば、生長ラジカル末端の極性の差による各停止剤に対する反応性の相違が議論できるはずである。

4. 開始ラジカルのモノマーに対する反応性

以上の実験では開始ラジカルと生長ラジカルとを区別しなかったが、実際には反応性に相当差があるはずである。重合反応の解析においても、真の開始反応ともいべき開始ラジカルのモノマーへの付加速度を求めることはあまり試みられていない。しかし Bevington ら¹⁰⁾ はトレーサー技術を用いて、少なくとも過酸化ベンゾイルについては興味ある成果をあげつつある。すなわちベンゼン核に標識した BPO とカルボキシル基の炭素だけを標識した BPO とを用いてスチレンおよびメタクリル酸メチルを重合せしめ、ポリマー中の末端基の数を求めた。それぞれのモノマーについて、核標識 BPO を用いた場合とカルボキシル基標識 BPO を用いた場合との、ポリマーに結合した開始剤切片の数を比較すれば、重合開始ラジカルがベンゾイロキシラジカルである割合 x が求められる。一方動力学的解析により次式が導かれる。ここで k_1 および k_2 はそれぞれ⑩および⑪式の反応速度定数である。したがって $1/[M]$ に対して $1/x$ をプロットすれば

$$1/x = k_1/k_2[M] + 1 \quad (15)$$



ば直線の勾配から k_1/k_2 が求まる。ベンゾイロキシラジカルが炭酸ガスを放つ反応⑩の反応速度が各モノマー中で変わらないと仮定すれば、ベンゾイロキシラジカルの各モノマーへの付加速度定数 k_2 が比較できるわけである。このような実験からスチレンはメタクリル酸メチルの約8倍の反応性を示すことを見出した。

演者ら¹¹⁾は適当な遅延剤を添加して重合を行い、重合速度と遅延剤の消失速度とを測定して、

種々の開始剤から生成する開始ラジカルとモノマーとの反応性を比較することを試みた。まず素反応をつぎのように考える。(19)―(22)式は前記の(1)―(4)式と同じである。



ラジカル $R\cdot$ の生成速度 v_i は定常状態を仮定すると次式で与えられる。ここで f はいわゆる

$$v_i = 2fk_d[I] = k_1[R\cdot][M] + k_2[R\cdot][Z] \quad (23)$$

開始剤効率である。一方、 Z の消失速度 v_z は、 $Z\cdot$ が Z に付加する反応を無視すれば次式で表わされる。

$$v_z = k_2[R\cdot][Z] + k_3[M\cdot][Z] \quad (24)$$

また重合速度 v_p は、 $R\cdot$ および $Z\cdot$ の M への付加による M の消費を無視すれば次式となる。

$$v_p = k_4[M\cdot][M] \quad (25)$$

以上(23), (24)および(25)式より次式が導かれる。ただし、 $a = [Z]/[M]$, $x = k_1/k_2$, $y = k_3/k_4$ である。

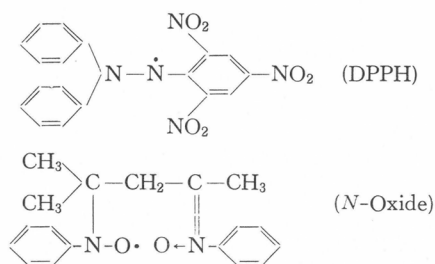
$$\frac{v_z}{[I]a} = \frac{v_p}{[I]} y + \frac{2fk_d}{x+a} \quad (26)$$

したがって $a (= [Z]/[M])$ を一定にして開始剤濃度 $[I]$ を変えて一連の実験を行い、 v_p および v_z を測定して $v_p/[I]$ に対して $v_z/[I]a$ をプロットすれば直線が得られるはずであり、その直線の勾配より $y (= k_3/k_4)$ が求まる。また、 f に適当な値を仮定し、その開始剤のその系における自己分解速度定数 k_d が既知であれば、その直線の縦軸の切片から $x (= k_1/k_2)$ が算出できる。ここで k_2 は開始ラジカルと停止剤との反応速度定数であるから、両者が同一であればモノマーの種類によって変わらないとすれば k_1/k_2 により k_1 が比較できるはずである。また、 a の異った系で同様一連の実験を行い、連立方程式を解けば f が求まるはずである。

このような方法である程度の精度でこれら速度定数の比が求まれば、Bevington らの方法の適用範囲 (アシル過酸化物など特殊な開始剤だけにしか適用できない) に比べて、かなり広範囲の開始剤についてその開始ラジカルの各種モノマーへの反応性を相対的に比較できる利点がある。この方法の実験上の難点は適当な停止剤を選択することにある。すなわち抑制能力が適当で、かなりの濃度範囲で重合速度が測定できるような典型的な遅延剤で、しかも微量定量が可能な化合物であらねばならない。また、そのラジカルとの反応生成物が重合を再開したり抑制したりしないものが望ましい。演者らはこのような条件をある程度満足する物質としてアンスラセンを見出したので、これについて実験を試みつつある。開始剤としては、実験に k_d が必要であるため、誘導分解を起しがたく、したがって種々の溶剤中で分解速度がほとんど変化しないアゾ化合物を選び、2-アゾ・ビス・イソブチロニトリルおよび1-アゾ・ビス・シクロヘキサノールを用いた。また、モノマーとしてはスチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルおよびアクリル酸エチルを用いて実験を行っている。モノマーによってかなり差があることは確かなようであるがラジカルの消滅反応を無視しているところに難点があるようで、目下検討中である。

5. 禁止剤としての安定な遊離ラジカル

これまでの動力学的处理では、停止剤へのラジカルの付加により生じたラジカルはそれら同志の結合反応または不均斉化反応によって安定分子となるか、あるいは再度開始ラジカルまたは生長ラジカルと反応して安定分子となると考えてきた。この場合もし停止剤自身がラジカルであれば事情は大部単純になるはずである。特に停止剤に用いたラジカルが1個あたり1個のラジカルと反応し、生成した安定分子が以後の重合に関与せず、しかも停止剤ラジカルの消失速度が測定できるような場合には、重合系における有効ラジカル（モノマー、溶剤あるいは他のラジカルと反応し得るラジカル）の生成速度を測定することができる。この速度がわかれば、他の典型的な禁止剤1分子当りの連鎖停止数を評価することが可能となる。このような目的あるいは重合の開始速度を求めるために、従来しばしば用いられた安定なラジカルに2,2-Diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) がある。また最近では *N*-(3-*N*-Oxyanilino-1,3-dimethyl butylidene) aniline oxide (*N*-Oxide と略称する) が試用され、重合の禁止剤として用いた場合、DPPH では禁止



期が終わったのちの重合が反応生成物によって抑制されるが、*N*-Oxide はそのような遅延作用を示さないといわれている。しかし、*N*-Oxide は DPPH に比してはるかに不安定で、0°C では比較的安定であるが、室温では 2~3 週間でもかなり分解する。石油エーテルなどの溶液では室温でも比較的安定なようである。Bevington ら¹²⁾は *N*-Oxide を添加したスチレンおよびメタクリル酸メチルの重合を行い、誘導期中に開始剤から生成したラジカルの総数(r)とその間に消費された *N*-Oxide ラジカルの数(i)とを較べている。第5表にスチレンに対して得られた結果を示した。

第5表 スチレンの重合における i/r の値 (60°C)

誘導期 (分)	i/r
290	1.18
464	1.35
585	1.60

表のごとく i/r の値は1より大きく、このことは *N*-Oxide ラジカルが室温でもやや不安定であることから考えて、それ自身の分解が起っていることを示すものと思われる。このように考えれば誘導期が長くなるほど i/r が大きくなることも説明できる。そこで Bevington らはこのラジカルは定量的な実験には使用できないと結論している。演者らもこのラジカルについての実験を行いつつある。たとえば Bevington らは誘導期5時間以上の重合実験を行っているが、われわれは長くとも2時間以内の誘導期しかもたない実験を行い、*N*-Oxide ラジカル自身の分解の影響をできるだけ避けるとともに、ベンゼンなどの溶媒中における *N*-Oxide の分解速度を測定し、重合実験のデータを補正し、ラジカル生成速度の測定などの定量実験に用い得るための基礎データを集めつつある。*N*-Oxide ラジカルの欠点の一つは不安定なこと以外に、光電比色計による定量が困難なことであり、この点についても目下検討中である。

DPPH がラジカル捕捉剤として用いられてきた歴史は *N*-Oxide ラジカルよりはるかに古く、

現在までラジカル生成の確認あるいはその速度の測定に用いられた報告は、はなはだ多い。これらの研究、特に定量的研究については種々疑問がもたれながら、DPPH と他のラジカルとの反応に及ばず諸因子ないしはその反応機構に関する研究はほんの二、三を数えるに過ぎない。われわれも DPPH を重合反応に応用、種々研究を行なううちに定量的な目的には使用困難であることを認めた。たとえば、比較的単純な系として種々の溶媒中で DPPH または DTPH (Di-*p*-tolyl-1-picryl hydrazyl) の存在の下に BPO あるいは AIBN を分解せしめて、DPPH (または DTPH) の消失速度からこれらラジカル源からのラジカル生成速度を算出してみた。一例としてベンゼンとエタノールを溶剤とした結果を第 6 表に示した¹³⁾。

第 6 表 DPPH および DTPH により測定したラジカル生成速度定数 fk_d ($59.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

反 応 系	$fk_d \times 10^6 \text{sec}^{-1}$			
	DPPH		DTPH	
	常 圧	減 圧	常 圧	減 圧
BPO-ベンゼン	1.1	1.8	1.3	1.8
BPO-エタノール	1.6	1.0	1.5	0.9
AIBN-ベンゼン	7.2	3.0	4.2	3.0
AIBN-エタノール	4.0	4.5	4.7	4.4

表の如く、酸素、溶剤、安定ラジカルの三者の影響がかなり顕著に現われている。これらの原因については検討中であるが、一応明らかになったことは、DPPH (または DTPH) とラジカルとの反応生成物が元のヒドラジンである場合には容易に酸化されてヒドラジルラジカルに戻ることである。このような反応が起ると DPPH (または DTPH) のラジカル捕捉の 1:1 の原則が破られるわけで、 fk_d の値は見掛け上小さく評価されることになる。このほか種々の原因が考えられるから、DPPH 類を定量的に利用するためには、相対的比較を目的とする場合においても、なお若干の注意が必要であろう。

以上、停止剤を利用するラジカルの反応性の評価法を二、三述べたが、実測値の非常に細かい差を一般に議論することになるから、実験の再現性ならびに精度が問題であり、また、速度論的な誘導にあたって用いた種々の仮定をよく検討しなければならない。

文 献

- 1) G. V. Schulz, Chem. Ber., **80**, 232 (1947)
- 2) S. G. Foord, J. Chem. Soc., **1947**, 48
- 3) H. W. Melville, J. Chem. Soc., **1947**, 274; Trans. Faraday Soc., **44**, 886 (1948)
- 4) M. H. Mackay & H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **46**, 63 (1950)
- 5) S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1057 (1947)
- 6) 岡村, 宇野, 寺西, 藤原, 高分子化学, **11**, 53 (1954)
- 7) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" (1953) p. 172
- 8) J. L. Kice, J. Polymer Sci., **19**, 123 (1956); J. Am. Chem. Soc., **76**, 6274 (1954)
- 9) 稲本, 有機合成化学協会誌, **16**, 420 (1958)
- 10) J. C. Bevington, Proc. Roy. Soc., London, **239A**, 420 (1957); Trans. Faraday Soc., **53**, 997 (1957)
- 11) 岡村, 宇野, 今井, 日化第12年会報告 (1959)
- 12) J. C. Bevington & N. A. Ghanem, J. Chem. Soc., **1956**, 3506
- 13) 岡村, 宇野ら, 高分子化学, **16**, 422, 426 (1959)

重合触媒の最近の研究

工業化学教室 古川 淳二

I. α -オレフィンポリマー

チーグラ系触媒はチーグラ・ナッタの研究以来、種々の類似特許が出ているが前者の広範な特許のため、その範囲を出ないものが大部分である。結晶性からみると TiCl_3 と有機金属化合物との組合せ (昭34—2489) か Fe 化合物—有機金属化合物系 (昭34—88) が最もよいのである。有機金属化合物も Be, Al, Mg, Zn, Li のアルキルまたはハロゲンアルキルがよいが、結晶性は $\text{Be} > \text{Al} > \text{Mg}$, Zn の如くイオン半径の小さいものがよい。しかしアミルナトリウム— TiCl_4 系で80%のアイソタクチックポリプロピレンが得られた例もある (A. Zilkha J. Polymer Sci., **45**, 149 (1959))。これらの方法では触媒の分離が問題であるが、機械的除去と溶解除去の2つがあり、結晶性ポリプロピレンは難溶性のため溶液法では多量の溶剤が必要で不利であるので懸濁重合がよいが、このときは触媒の可溶化が問題となる。ジシクロペンタジエニル三塩化チタンの可溶性触媒を用いるハーキリーズ社の方法 (昭34—642) やモノシクロペンタジエニル三塩化チタンを用いる ACC 社法 (J. Polymer Sci., **37**, 554 (1959)) があるがポリマーの結晶性が疑問であろう。

C. E. H. Bawn, R. Symcox (Liverpool) は $\text{AlEt}_3\text{-Ti(OR)}_4$ で可溶性触媒ができるのとべている。—78°C で調整した $\text{TiCl}_4\text{-Al}(i\text{Bu})_3$ 触媒は重合後メタノールに可溶であることが発見されたが工業的に意味があらう (Uelzmann, J. Polymer Sci., **39**, 561 (1959))。

最近の特許ではサンオイル社 (昭35—4789), ハーキリーズ社 (昭35—4787) があるが前者は AlCl_3 + メタルハイドライド + TiCl_4 で反応が始まればチーグラ型触媒に転化すると考えられ、後者はチーグラ型触媒さらに過剰の AlR_3 を加えて Al : Ti の比を大にする方法である。この他サンオイル社 (昭35—3394) で Cu, Ag のアセチライドを用いる特許が出ている。

チーグラ型以外の触媒ではフィリップス社 (昭34—2144) のシリカ・アルミナ, スタンダード社の $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A. A. Harban, J. Polymer Sci., **16**, 158 (1959); H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., **38**, 91 (1959)) 京大の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (日化年会昭和34年於京都大学) CrO_3 , MoO_3 (A. V. Topchievs, J. Polymer Sci., **34**, 129 (1959)) があるがポリプロピレンの結晶性が少く、重合速度が小さいのが欠点であらう。

ポリマーとしてはポリプロピレンが最も有用であるがその他ブテン—1 (Medollia, J. Polymer Sci., **16**, 241 (1954)) などがある。側鎖についての研究もあるが対称性の側鎖をもつものでは融点の極めて高いものもある (J. W. Campbell, A. C. Haver, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 73 (1959))。

非結晶性のゴムやプラスチックを目的とする場合があるが、これもまたむずかしい。有機金属化合物と VCl_4 , VOCl_3 を用いるモンテカチニ社 (昭35—4234) やエチレンに少量 (0.5~0.7%) のプロピレンを共重合させるエッソ社 (昭35—1839) 法がある。

次に製法はわからないがシンジオタクチックのポリプロピレンがNattaのところで得られたと報じている (G. Natta, Makromol. Chem., **35**, 94 (1960))。シンジオタクチックではあるが4回ラセンの構造をもち、特異な物理性を示し工業的にも別な応用が考えられるとのべている。

II. ジオレフィン (J. D. D'IANNI, Advances in

Petroleum Chemistry and Refining Vol. IV の原稿より)

1. ポリイソブレン

cis 1.4 ポリマーは企業化の段階にあるが原料難から時期を待っている。Shell Chemical は5 トン/日 であるが本年は 20000 トン/年 の計画といわれる。触媒は BuLi といわれ、Goodrich (Ameripol SN), Goodyear (Natsyn) はチーグラ触媒、Firestone (Coral Rubber) は Li である。ソ連の SKI は Li 型触媒といわれ 1500~2000 トン/年 のパイロットプラントをもち 1965 年はブナの 1/4 に達するとのことである。

チーグラ型と Li 型とで多少差がある (第 1 表)。

第 1 表

	チーグラ型	Li 型	Heavea
cis 1.4	95 %	93 %	98 %
結 晶 化	slow than N. R (25~50hr)	very slow (-25°C)	
分 子 量	low≈heavea	very high	
素 ね り		必 要	
高 温 時 強 度	大		
レ ジ リ エ ンス		大	
発 熱		小	
強度 (純ゴム)	2500~3500 psi	SKI は 4200	3000~4000
伸 び			700~800
60%モジュラス	300~800		700~1200

2. ポリブタジエン

Phillips 社 (cis-4) は $R_3Al+TiI_4$ を触媒、Montecatini 社は $R_3Al+CoCl_2$ を用いる。そのほかブリジストン社, Polymer Corp., Goodrich-Gulf Chemical (Ameripol CB) 社が cis 1.4 Polybutadiene を出している。

シスポリブタジエンは原料的にみてシスポリイソプレンより工業化に有利である。性質の検討を充分にする必要があるが、耐寒性やリバウンドも天然ゴムよりよく天然ゴムとの 1:1 ブレンドも可能とされているし、加工性さえよければ非常に有望で炭化水素の最後のしかも最優秀の合成ゴムであると Polymer 社の Buckler もいっている。

ブタジエンは通常のチーグラ触媒 ($R_3Al-TiCl_4$) では all trans となる (J. Polymer Sci., **42**, 417 (1960))。筆者が用いた CdR_2-TiCl_4 でもイソプレンがシスになるのに反し、ブタジエンは 98%トランスとなる (Furukawa, Saegusa, J. Polymer Sci., **28**, 450 (1958))。これはガタパーチャに似ているのでゴルフボール皮膜や靴底、電線としても有望であろう。Phillips 社ではポリシブタジエン (20,000 トン/年) の生産に伴い、今回ポリトランスブタジエンの生産を開始するといっている (C & EN., April 11, 1960)。

3. 他のポリダイエン

2-エチル, 2-イソプロピルブタジエンや 2-メチルペンタジエンの Li や BuLi による重合がソ連で研究されているが (C. A., **53**, 1098 (1959)), かなり性質のよいものがある。2-エチルブタジエンポリマーは耐寒性がとくによいようである (第 2 表)。

2, 3 ジメチルブタジエンのチーグラ触媒によるポリマーは m. p. 189—198° で樹脂状である (Ten Fu Yen, J. Polymer Sci., **35**, 534 (1959))。これはシス型であるがトランス型となるとさらに高融点 (260—263°C) となる。

第 2 表

	Plasticity	Vitrification Temp. °C	Strength psi	Elongation %	Permanent set %
Polyisoprene	0.35	-68	3300	1180	14
Polyethylbutadiene	0.56	-76	2800	1220	14
Polyisopropylbutadiene	0.36	-52	1625	1080	16
Polymethylpentadiene	0.66	-28	2800	620	14

III. ビニル化合物

塩化ビニル, 酢酸ビニル, アクリルエステル, ビニルエーテルなどの結晶性ポリマーなどが各所で研究されているが最近この方面の報告が多い。

1. ビニルエーテル

このイソタクチックポリマーは完全なものが得られている。モノマーがカチオン重合性をもっているからイオン重合させ易い。古く Schildknecht が BF_3 でイソタクチックポリマーを得たが, 岡村教授らの詳しい研究により重合条件が明らかになっている。G. Natta ら (Angew. Chem., **71**, 205 (1959)) はチーグラー型触媒によりさらに規則性のよいポリマーを得たが, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 \ll 1$ の条件で行っているからこれもカチオン性の配位重合と思われる。ジベンゾールクロム/ TiCl_4 で -78°C で重合を行なうと結晶性ポリ (ビニルエーテル) が得られる (K. M. Rock, J. Saunders, J. Polymer Sci., **38**, 554 (1959))。

2. アクリルエステル

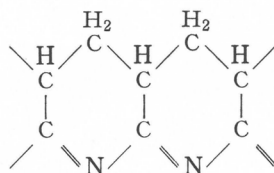
メタクリルエステルは有機金属化合物を用いて規則性ポリマーを与えることが Rohm & Haas 社により発見された。低温で行っているが, これはカルボニル付加を防ぐためと規則性をよくするためであろう。エーテルなどの溶剤によっては構造が変わる (U. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar, Makromol. Chem., **36**, 81 (1959))。

筆者の研究室でも CaZnEt_6 を触媒として結晶性ポリマーを得た (Kawasaki, Furukawa, Tsuruta, Inoue, Makromol. Chem., **36**, 260 (1960))。

アクリレートの方はイオン重合も難しく, 規則性ポリマーも得られていなかったが *t*-ブチルエステルを用いてはじめて規則性ポリマーが得られた (M. Miller, C. E. Rauhut, (A. C. C.), J. Polymer Sci., **38**, 63 (1959))。触媒は Li, BuLi であるが, このときは常温で規則性ポリマーとなる。*t*-ブチル基の立体障害にもとづくものであろう。

アクリロニトリルはイオン重合はほとんど行われていない。これはニトリル基に付加し易いためである。液相中で Li で重合させた例はある (C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, J. Polymer Sci., **34**, 109—120 (1959))。

アルカリで着色するが, これは $\text{C}\equiv\text{N}$ の重合によるシフベースの発色による。



3. 塩化ビニル

-70°C 位の低温で重合させると規則性がますます期待できるが (J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci., **39**, 321 (1959)), 実験的にも確かめられている。このため低温重合の方法として U, V, Zr, Cr, Fe, Co 塩を増感剤とした光重合 (呉羽, 昭 34—2989) や $\text{BR}_3\text{—H}_2\text{O}_2$ を用いる特殊

レドックス法 (古川ら, J. Polymer Sci., **26**, 234 (1957); **28**, 227 (1958); Makromol. Chem., **31**, 122 (1959)), PbEt₄-AgNO₃ 系 (AgEt の生成, ベークライト社, 昭 35—6138) が有効である。結晶性はさすが溶解度は 7—8 % (市販のは 4 %) に減じ, 加工も困難になる。シンジオタクチック構造のためでもしイソタクチックのものができると面白いと思っている。

ところが最近になって興味ある方法が Diamond Alkali 社によって報告された (I. E. N., April 18, 68 (1960); P. H. Burleigh, J. Am. Chem. Soc., **82**, 749 (1960)), すなわちブチルアルデヒドなどのアルデヒドをモノマーに対し 1:1 位用いて 50°C 位で重合させると低重合度ではあるが結晶性シンジオタクチックのよいポリマーが得られた。p-メチルベンズアルデヒドなどの電子供給性の基をもつアルデヒドがよい結晶性を与えるとのべている。電子ドナーとして塩ビ末端とコンプレックスをつくっているのであらう。

シンジオタクチックのものでは塩ビ——尿素アダクト中で放射線重合をやる方法がある (I. E. N., April 28 (1958), 桜田, 南部, 日化., **80**, 307 (1959))。

第 3 表

PbEt₄-AgNO₃ 系触媒による各温度における塩化ビニル重合体の抗張力

温 度 °C	ベークライト “QYSQ” 塩 化 ビ ニ ル 重 合 体	例 2 の 塩 化 ビ ニ ル 重 合 体 (−20°C)	例 21 の 塩 化 ビ ニ ル 重 合 体 (−40°C)
25	300,000 psi	300,000 psi	300,000 psi
60	250,000 "	250,000 "	250,000
100	1500 "	5,000 "	50,000
120	1000 "	2,000 "	7,000
180	400 "	600 "	2,500
200	熔 融*	400 "	2,000
225	熔 融*	熔 融*	1,700

* ここに“熔融”というのは抗張力が 100 psi に減じた温度として定義される。(特公昭35-6138より)

塩化ビニルはイオン重合が極めて困難で成功した例がほとんどない。規則性ポリマーの重合にはこのように配位重合の他に均一系の重合もある。このときはポリマー末端構造の立体配置によるわけで低温にしたり, 末端基への溶剤などの配位などが考えられる。J. W. L. Fordham (Diamond Alkali Co.), (J. Polymer Sci., **39**, 321 (1959)) はこの間の関係を論じ低温ではシンジオとなることを明らかにしている。

$$\frac{k_{syndyo}}{k_{iso}} = \exp\{\Delta S^*/R\} \exp\{-\Delta H^*/RT\}$$

にて ΔH^* は Cl-Cl 間の反撥エネルギーより 1 kcal 位になるとしているから −70°C 位にするとかかなり立体規則性となる。アルデヒドとのコンプレックスができるとすればさらに規則性はよくなるであろう。

IV. ポリアルキレンオキサイド・ポリアルデヒド

オキシラン (CH₂)_nCO のうち, 歪のかかったアルキレンオキサイド $n=2$ やオキサプロパン $n=3$, オキサブタン $n=4$ では重合してポリエーテルを与える。またアルデヒドは $n=1$ に当るがポリアセタールを与える。 $n=5$ 以上は重合しにくいようである。このとき CH₂ の 1 つがアルキル, クロルで置換されたものでは d 型と l 型とがあり, ポリマーも規則性のものが考えられる。置換基のないときは立体特異性はないが結晶性はよい。

1. ポリアルキレンオキサイド (三枝, 石油と石油化学, **4**, 55 (1960); 化学, **14**, 381, 494 (1959))

エチレンオキサイド, プロピレンオキサイドは重合度 1 万以上のものが得られるようになり界

面活性剤だけでなくポリマーとしても興味をもたれるようになってきた。触媒はアルミナ，酸化亜鉛，金属アルコキサイド， FeCl_3 ， AlR_3 ，（ペトロケミカルズ，昭 35—1841）などがよいが，さらに $\text{ZnR}_2\text{-H}_2\text{O}$ （工化.，62，1269（1959）；Makromol. Chem.，32，90（1959））， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnR}_2$ （工化.，

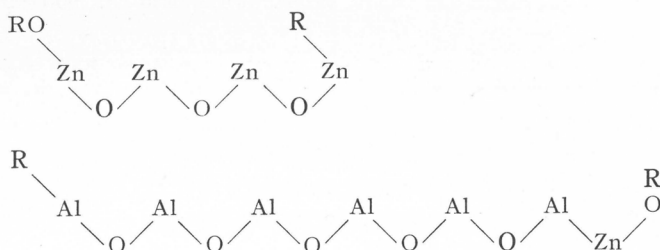
第 4 表 アルキレンオキシドの高重合触媒

	触 媒 系	文 献
I	金属アルコキシド Al(OR)_3 ， Zn(OR)_2 ， Mg(OR)_2	48, 49
II	Complex アルコレート MgAl(OR)_5 ， CaAl(OR)_5	50
III	$\text{Al(OR)}_3\text{-ZnCl}_2$ ， $\text{Al(OR)}_3\text{-FeCl}_2$ ， $\text{Ti(OR)}_4\text{-ZnCl}_2$	49, 51
IV	有機金属化合物 一般式 MeRR'_{x-1} Me: x 価金属 R: 炭化水素基 R': H, 炭化水素基, ハロゲン, アルコキシ, 第二級アミノ基	49, 52 53, 54
V	有機金属化合物—金属塩 $\text{AlEt}_3\text{-FeCl}_3$ ， $\text{AlEt}_3\text{-NaF}$ ， $\text{Al(Bu)}_3\text{-NaF}$ など	50, 54
VI	有機金属化合物—水，アルコール，酸素	55, 56
VII	アルミナ	57
VIII	固体酸—有機金属化合物	55, 58
IX	FeCl_3 とプロピレンオキシドとの complex	49, 59~61
X	Fe(OH)_3 ， $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
XI	Fe(OR)_3 またはその部分加水分解物	56, 63
XII	アルカリ土金属の炭酸塩，酸化物	64

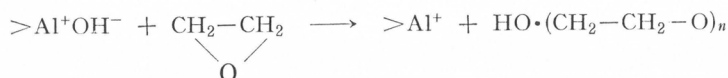
- 48) B. P., 785, 053 (1957); U. S. P., 2, 870, 099 (1957)
- 49) M. Osgan, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 153 (1959)
- 50) B. P., 799, 955 (1958)
- 51) K. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 161 (1959)
- 52) B. P., 785, 229 (1957); 793, 065 (1958); U. S. P., 2, 870, 100 (1959)
- 53) P. E. Ebert, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 157 (1959)
- 54) 神原, 簗野, J. Polymer Sci., 27, 284 (1958)
- 55) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田, 加古川, 川崎, 原田, 工化., 62, 1269 (1959)
古川, 鶴田, 坂田, 三枝, 川崎, Makromol. Chem., 32, 90 (1959)
- 56) R. O. Colclough et al., J. Polymer Sci., 34, 171 (1959)
- 57) G. P., 821, 349 (1951)
- 58) 古川, 三枝, 鶴田, 加古川, J. Polymer Sci., 36, 541 (1959); Makromol. Chem., in press.
- 59) U. S. P., 2, 706, 181 (1955)
- 60) C. C. Price et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 690 (1956)
- 61) ibid., 78, 4787 (1956)
- 62) U. S. P., 2, 706, 182 (1955)
- 63) U. S. P., 2, 861, 962 (1958)
- 64) F. N. Hill et al., Ind. Eng. Chem., 50, 5 (1958)
- 65) H. Staudinger, H. Lohmann, Ann., 505, 41 (1933)
- 66) 古川, 鶴田, 坂田, 三枝, Makromol. Chem., 投稿中。

62, 1269（1959）；Makromol. Chem.，31，25（1959））， $\text{ZnR}_2\text{-NH}_3$ （UCC 社，昭 35—4236），Ca，Br，Sr—アセト酢酸エステル（UCC 社，昭 35—2197）がさらによいことがわかった。筆者らの研

究では $\text{ZnR}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1) ではアルコキサイドができるのではなく, $\text{RO (ZnO)}_p\text{ZnR}$ ($p>1$) のコロイド状触媒ができるものと思われる。これは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnR}_2$ の構造と近似している。



すなわちアルミナ中には $>\text{Al-OH}$ が幾分かあり, これが重合開始点となるが, 逆にこれより H^+ を発生し重合をとめることもある。



アルミナに対する ZnR_2 はこの水酸基をアルコキシまたはアルキルに変えるのであろう。アルコキシは重合開始を行うが停止作用はない。

$-\text{ZnO}-$ や $-\text{Al-O}-$ の結晶部分はオキサイドの配位重合を行うものと思われる。

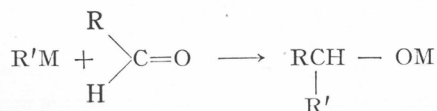
プロピレンオキサイドの場合は 25~30% の結晶部分をふくみ分割することができる。しかし融点は 100°C 以下で, むしろ無定形部分をゴム, プラスチックとして応用する方面が有望になるとされる。ブタジエンオキサイド, スチレンオキサイドも重合するがいまのところ重合度も低くあまり有用とは思われない (工化, 62, 1269 (1959))。フェノキシプロピレンオキサイドよりは m. p. 200°C の結晶性ポリマーが得られている (A. Noshay, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 165 (1959))。プロピレンイミンにも d と l とがあるが l -アラニンより l -プロピレンイミンをつくり光学活性の m. p. $60\text{--}80^\circ\text{C}$ の結晶性ポリマーが得られている (Y. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 81, 4689 (1959))。

2. ポリアルデヒド

ホルムアルデヒドポリマーは Delrin Acetal Resin としてあまりにも有名である。アミン, 有機金属化合物, 金属カルボニルなどが触媒となる。最近放射線による高重合が岡村教授により報告された (化学, 1960年4月号)。末端基をアセチル化やウレタン化することにより熱安定性が極めてよくなっている。

アセトアルデヒドポリマーについては古く Letort の凍結重合 (凍結点, -123°C) があった。筆者の研究室でアルミナを用いる低温重合 (-70°C) が可能になった。いずれもゴム状であるが, 有機金属化合物を用いる方法により結晶性のものが得られるようになった。

このとき活性中間体はアルデヒドに有機金属化合物の付加したいわゆるメヤバインコンプレックスと考えられる。



第 5 表 有機金属化合物によるアルデヒド類の重合

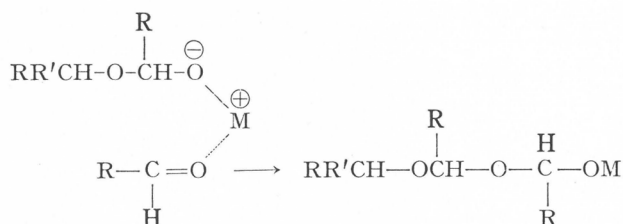
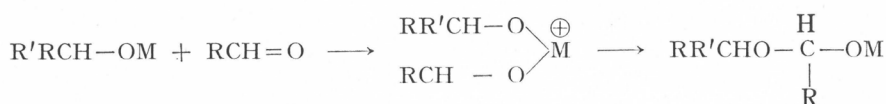
(共通条件) モノマー; 0.25 mole 有機金属化合物; 0.0125 mole, ヘキサン; 30 cc, 蒸留仕込; 1.5 hrs., 重合温度; -78°C , 重合時間; 20 hrs

アルデヒド 触 媒	CH_3CHO				$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$				$\text{Cl}_3\text{CCHO}^{b)}$			
	I	II	III	計	I	II	III	計	I	II	III	計
LiBu	% 5	% 0	% 0	% 5	% 小	% 0	% 0	% 小	% —	% 0	% 25	% 25 ^{d)}
ZnEt ₂	0	33 ^{a)}	12	45	0	4	27	31	0	0	45	45 ^{e)}
CdEt ₂	—	—	—	0	1	1	5	7	0	小	23	23
BBu ₃	38	0	0	38	—	—	—	0	—	—	—	0
AlEt ₃	11	0	14	25	0	0	43	43	0	0	3	3 ^{c)}
SnEt ₄	—	—	—	0	—	—	—	0	—	—	—	0
EtMgBr (Et ₂ O 中)	3	0	23	26								
ZnEt ₂ +H ₂ O	5	6	21	32	0	0	45	45	0	0	14	14
LiAlH ₄ (Et ₂ O 中)	0	0	2	2		0	12	12		0	9	9

a) $[\eta]=0.92$ in CHCl_3 at 25°C , amorphous polymer に対する式 $[\eta]=5.36 \times 10^{-4} M^{0.65}$ から $M=9.5 \times 10^4$

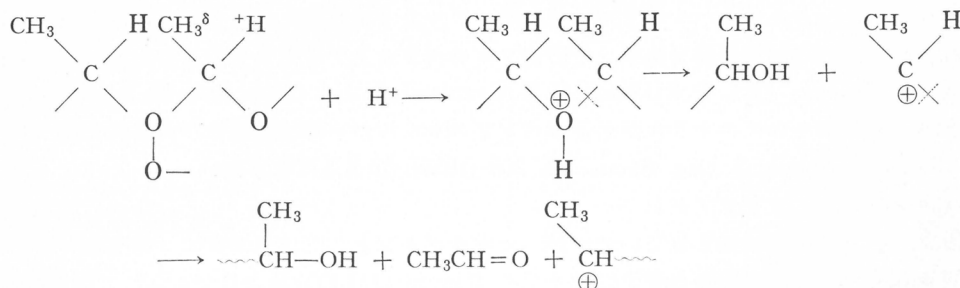
b) モノマー 0.125 mole 触媒 0.00625 mole c) トルエン中

d) トルエン中では 8% e) モノマー 0.02 mole, 触媒 0.0125 mole



故にメヤバインコンプレックスの代りに一般の金属アルコレートも活性であると考えるので、これらを調べたところ、活性は少し弱いがやはり重合させることがわかった (三枝, 古川ら, 高分子年次大会, 昭和35年5月, 大阪)。金属と相手のアルデヒドによって活性, 結晶性が異なるが (第6表), α -オレフィンの重合における Natta らの研究と比較すれば興味がある。

ポリアセトアルデヒドは熱安定性, 耐加水分解性が小さいのが欠点であるが, これは電子密度の大きいアセタール酸素へのプロトンーションによると思われる。



第 6 表 金属アルコキシドによるアルデヒド類の重合

(共通条件) モノマー: 0.25 mole, 触媒: 0.0125 mole

溶媒: *n*-ヘキサン 20 ml, 重合方法: 蒸溜仕込法重合温度: -78°C , 重合時間: 20 hrs

	モノマー 触 媒	CH ₃ CHO				C ₂ H ₅ CHO*			
		I %	II %	III %	合計 %	I	II	III	合計
I	LiOC ₂ H ₅ NaOC ₂ H ₅ Cu(OC ₂ H ₅) ₂ AgOC ₂ H ₅	少量 少 少	0 0 0	0 0 0	少量 少量 少量				
II	Mg(OC ₂ H ₅) ₂ Ca(OC ₂ H ₅) ₂ Zn(OC ₂ H ₅) ₂ Cd(OC ₂ H ₅) ₂	1.7 1.7 4.8	3.0 0 5.0	8.4 0 9.3	13.1 1.7 19.1	0	0	20.1	20.1
III	B(OC ₂ H ₅) ₃ Al(OC ₃ H ₇) ₃	14	25	15	54				
IV	Si(OC ₂ H ₅) ₄ Ti(OC ₂ H ₅) ₄ Zr(OC ₂ H ₅) ₄ Sn(OC ₂ H ₅) ₄	0 4.5	0 0.9	0 5.5	0 11				
V	VO(OC ₂ H ₅) ₄ Sb(OC ₂ H ₅) ₃	少	0	0	少量				
VI	Cr(OC ₂ H ₅) ₃	少	0	0	少量				
VII	Mn(OC ₂ H ₅) ₂	少	0	0	少量				
VIII	Fe(OC ₂ H ₅) ₃ Co(OC ₂ H ₅) ₂ Ni(OC ₂ H ₅) ₂	0	少	22	22	0	0.32	36.6	36.9
Complex アルコ キシド	[Al(OC ₂ H ₅) ₄] ₂ Mg [Al(OC ₂ H ₅) ₄] ₂ Co [Al(OC ₂ H ₅) ₄] ₂ Ni								
F.C. C.	FeCl ₃ AlCl ₃	少 少	0 0	0 0	少 少				
	KOH	少	0	0	少				

I: メタノール可溶部

II: メタノール不溶, クロロホルム可溶部

III: メタノール, クロロホルム不溶部

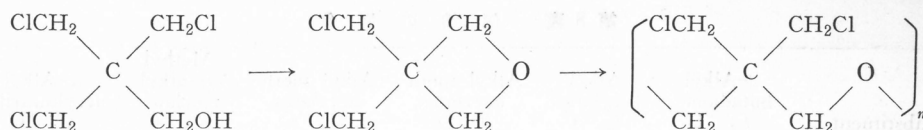
*溶媒: *n*-ヘキサン 30 ml

置換基がメチルの代りにエチル基になったプロピオンアルデヒドポリマーはやや安定, トリクロロメチル基となったクロラールポリマーは, 酸, アルカリには安定となるが, 融点が高いため加工に耐える温度以前で分解を起す。その他フェニルアセトアルデヒドの重合もあるが3量体位しか得られていない (J. L. E. Erickson, G. N. Grammer, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5466 (1958))。

アルデヒドに似たものにニトリルがあるがベンズニトリルから環状3量体が得られた例 (J. J. Ritter, R. D. Anderson, J. Org. Chem., **24**, 208 (1959)) があるにすぎない。

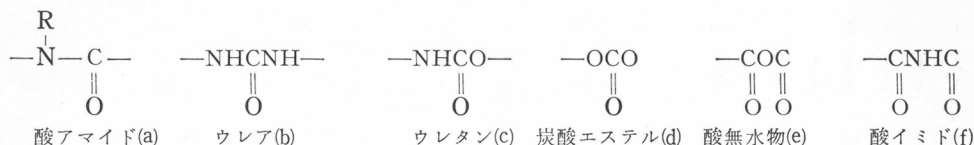
3. オキサプロパン, オキサブタン

オキサプロパンの重合は知られていないが, オキサブタンとしてはペンタエリスリトールクロロヒドリンより得られるものから安定なポリマー Penton が UCC 社よりつくられている。

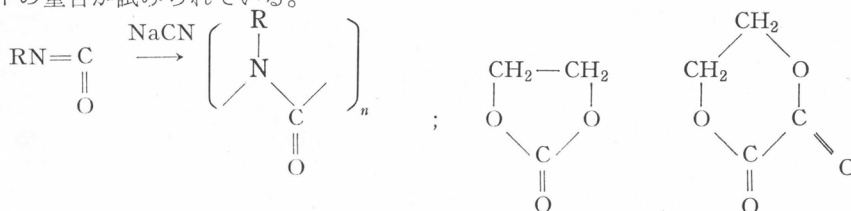


V. その他の重合

ヘテロ原子を2つ以上ふくむものは不安定となるのであまり知られていないがカルボニル基のような電氣的陰性の基とならぶ N, O 化合物は安定である。



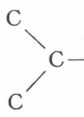
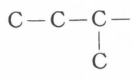
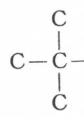
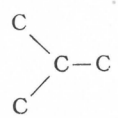
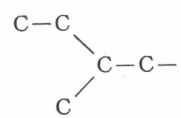
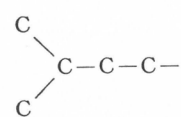
この重合を行なうには原料として環状物を用いるが 5~6 員環で安定で重合しない場合がある (H. K. Hall, A. K. Schneider, J. Am. Chem. Soc., 80, 6409 (1958)), 特殊なものとしてイソシアナートより 1-ナイロンの製造 (V. E. Shashoua, W. Sweny, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., 82, 866 (1960)) があるがポリマーの安定性はよくない。その他, エチレンカーボネートやオキサレートとの重合が試みられている。



第 7 表 結晶性ポリマー一覧表

ポリマー	重合触媒	構造	融点	安定性	文献
ポリエチレン	AlR ₃ -TiX ₄	iso synd	?		Natta
ポリプロピレン	AlR ₃ -TiCl ₃ ?				"
ポリブテン	(別表) AlR ₃ +excess TiCl ₄ フルオレン Li RMgX	iso iso synd	>	安定	Natta
ポリ-αオレフィン					Rohm-Haas
ポリビニルエーテル					"
ポリメタクリレート					ACC
ポリアクリレート (t-Bu)	アルデヒド中ラジカル ? 有機金属アルコキサイド " " R ₂ Zn+ア " + 水 "	synd ?			Diamond Alkali
ポリ塩化ビニル					du Pont(デルリン)
ポリ酢酸ビニル					京大
ポリホルムアルデヒド					"
ポリアセトアルデヒド					"
ポリプロピオンアルデヒド					"
ポリクロラール					UCC
ポリエチレンオキサイド					京大
ポリプロピレンオキサイド					"
ポリオキサプタン (ジクロロメチル)					Hercules(Penton)
ポリイソシアナート		1-ポリアミド			du Pont

第 8 表 側鎖の影響

Substituent	2-Alkyl butadiene, $T_g, ^\circ\text{C}$	Alkyl acrylates, $T_b, ^\circ\text{C}$	Alkyl meth- acrylates, $T_b, ^\circ\text{C}$	Alkyl meth- acrylates, $T_s, ^\circ\text{C}$	Methyl α -alkyl acrylates, $T_s, ^\circ\text{C}$	α -Alkyl acrylonitrile, $T_s, ^\circ\text{C}$
C—	-67	5	90	125	125	115
C—C	-70	-25	50	60	60	110
C—C—C	—	—	36	38	57	60
C—C—C—C	—	-60	16	33	—	—
C—C—C—C—C	-55	—	-5	—	—	—
C—C—C—C—C—C	-83	-60	—	—	12	15
	-47	0	—	95	—	—
	—	-10	—	62	—	—
	20	>25	—	—	—	—
	—	-24	54	70	65	55
	—	-32	—	—	—	—
	—	-45	—	—	—	—
	—	>25	—	—	—	—

(J. W. Campbell, A. C. Haver, Jr (du Pont), J. Appl. Polymer Sci., 1, 73 (1959))

あ と が き

結晶性ポリマーにはナイロン、テレフタル酸エステルなど縮合系のもので極めて結晶性のものがあるが、ここでは重合系のもので研究に止めた。

最後に結晶性ポリマーを列挙すると第7表のようになる(前頁)。

第8表は側鎖の影響を示したものである。なお昨年講演後のデータも補足したことを断っておく(35.7.20)。

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

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。

第六章 賛助会員

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

賛助会員を分けて次の二種とする。

一、名誉会員 この法人の事業を賛助し、特に功労のあつた者で理事会の議決を経て推薦されたる者

二、維持会員 この法人の目的事業を賛助する者で理事会の議決を経て推薦された者

維持会員は、毎年度維持会費を納めるものとする。

第七章 寄付行為の変更並びに解散

第二十九条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おの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ぬ。

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。

付則

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

理事長	平澤 興	京都大学総長
常務理事	櫻田 一郎	京都大学教授
常務理事	堀尾 正雄	京都大学教授
常務理事	森 滋	大日本紡績株式会社取締役副社長
理事	横田 實	京都大学事務局長
理事	伊藤 萬助	伊藤万株式会社取締役会長
理事	岩波 模一	三菱レイヨン株式会社専務取締役
理事	有澤 幸夫	興国人絹パルプ株式会社専務取締役
理事	高木 竹男	東邦レイヨン株式会社取締役副社長
理事	堀 重三	鐘淵紡績株式会社専務取締役
理事	星野 孝平	東洋レイヨン株式会社取締役
理事	藪田 爲三	日本エクスラン工業株式会社取締役社長
理事	米田 豊	帝国人造絹糸株式会社専務取締役
理事	渡邊 市郎	倉敷レイヨン株式会社取締役
理事	浅野 清重	京都大学事務局経理部長
監事	江崎 榮	旭化成工業株式会社監査役
監事	伊藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

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。

常務理事は、理事の互選で定める。

理事長は、この法人の事務を総理し、この法人を代表する。

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

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

第十七条 理事は、理事会を組織し、この法人の業務を議決し執行する。

第十八条 監事は、民法第五十九条の職務を行う。

第十九条 この法人の役員の任期は、三年とする。但し、再任を妨げない。

補欠による役員の任期は、前任者の残任期間とする。

役員は、その任期満了後でも後任者が、就任するまでは、なお、

その職務を行う。

第二十条 役員は、有給とすることができる。

第二十一条 この法人の事務を処理するため、書記その他の職員を置く。

職員は理事長が任免する。

職員は有給とする。

第二十二条 この法人には、評議員若干名を置く。

評議員は、維持会員の推薦する個人並びに名誉会員のうちから理事長が委嘱する。

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

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

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
昭和十五年八月二十二日 改正
昭和十九年三月二十日 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発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

第五条 この法人の資産は、次の通りである。

- 一、この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金貳拾万円
- 二、資産から生ずる果実
- 三、事業に伴う収入
- 四、寄付金品及び補助金
- 五、その他の収入

第六条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の二種とす

る。

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

運用財産は、基本財産以外の財産とする。

但し、寄付金品であつて、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第七条 この法人の基本財産のうち現金は、理事会の議決によって、確実な有価証券を購入するか、又は確実な信託銀行に信託するか、あるいは定期預金として理事長が保管する。

第八条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむを得ない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができ。

第九条 この法人の事業遂行に要する費用は、資産から生ずる果実、及び事業に伴う収入等その他運用財産をもって支弁する。

第十条 この法人の事業計画及びこれに伴う収支予算は、毎会計年度開始前理事長が編成し、理事会の議決を経て文部大臣に報告しなければならない。

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、

日本化学纖維研究所 第17回講演集

昭和35年9月25日 印刷
昭和35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

