

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 19 集

昭 和 37 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 19 集

昭 和 37 年 9 月

日本化学繊維研究所

第19回講演集

日 時 昭和36年10月4日(水曜日)

場 所 織業クラブ(大阪市東区備後町三丁目)

目 次

開会の辞

日本化学繊維研究所理事長 平沢 興

モーメント法による分子量分布の推定法

化 学 研 究 所 細 野 正 夫 … 1

高分子電解質水溶液に対する照射効果

高分子化学教室 桜田一郎
篠 義人 … 11

セルロースに対するブタジエンのグラフト重合

放 高 協 桜田一郎
岡田紀夫 … 21
化 学 研 究 所 木村藤子

ポリビニルアルコール繊維のチタニウムラクテート処理

化 学 研 究 所 辻 和 一 郎
市 場 昭 道 … 35
京女大家政学部 今井政三

芳香族ポリエステル・エーテルにおける核置換基の影響について

高分子化学教室 堀尾正雄
今村力造
清造剛
竹腰徹 … 43

高分子溶液の密度について

化 学 研 究 所 稲垣 博 … 57

結晶性高分子の結晶領域の弾性率

高分子化学教室 桜田一郎
温品恭彦 … 65
伊藤泰助

固 相 重 合

高分子化学教室 岡村誠三 … 81

原稿未受理

高分子の長周期構造について

化 学 研 究 所 小林恵之助

閉会の辞

日本化学繊維研究所理事 伊藤萬輔

モーメント法による分子量分布の推定法

細野正夫*

1. 緒言

以前に桜田、細野らは多成分系の拡散実験から分子量に関するモーメント

$$n\bar{M}^n = \int_{-\infty}^{\infty} M^n f(M) dM \quad (1)$$

M : 分子量 $f(M)$: 分布関数

が測定できることを明らかにし、これらのモーメントを使って、もとの分子量分布関数を推定する方法を示した¹⁾²⁾³⁾。この方法はその後、特に拡散法に限らず、例えば超遠心沈降平衡法によつて分子量分布を求める場合にも有効であり⁴⁾、また一定の高重合反応機構を想定して結果される分子量分布を算定する——ことばを換えれば分子量分布から高重合反応の形式を推測する手掛りとする——ような場合にも有効である⁵⁾ことなど⁶⁾が明らかにされて來た。

ところで、このモーメント法では、もとの分布関数を推定するのに数式的には直交関数系によってそれを級数的に表現するという方法がとられる。したがつてこの級数が収斂する限りにおいて、もとの分布関数に如何ほどでも近似な分布関数を推定することは原理的に可能である。しかし實際には、その手続を行なうにあたつて次のような問題が生じるようと思われる。それは、實験の精度や数値計算の誤差などを考慮するとき、この直交関数系によって表現された無限級数の各項については——これはいくらかのモーメントの組合せによって定められる——最初のいくつかの項に留めねばならないということである。（實験値からモーメントを算出するときに生じる誤差および補正法については文献(2)を参照されたい）

そこで直交関数系によって表現された級数の最初の数項をとった場合に知ろうとする分布関数がどの程度に再現できるかということが問題となつてくるだろう。本報告はこれに対して、いかに答へようとしたものである。

なお拡散法や超遠心沈降速度法などによつて分子量分布を推定しようとする場合には拡散恒数や沈降恒数を分子量に換算する関係式が必要である。ところでこの変換式はそれが全く厳密に均一な試料について求められたものでなければならないということが要請される。しかし實際問題としては、そのように全く厳密に均一な試料をうるということは困難であるかもしれないだろう。余り均一でないかもしれない試料についてえられた変換式から生じる誤差を防ぐにはどうすればよいかということが、そこで問題となつてくるだろう。不均一な試料に関する實験から全く均一なときに成立するであろうと考えられる変換式をうるにはどうすればよいか？ 本報告でその新しい方法を提案する。

2. 直交関数系による分子量分布関数の表現

モーメントが知られているときにその値から分布関数を推定しようとする方法は初め C. V. L. Charlier らにより研究されたが、それを一般的にのべると次のようである。

分布関数を $f(x)$ とし

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \Phi_n(x) \quad (2)$$

* 京都大学化学研究所

なる形に展開したとき $\Phi_n(x)$ には次の性質があるものとする。

- (a) $\Phi_n(x)$ の添字 n はある定められた算法（たとえば微分）を n 回操作することを意味し、
 $\Phi_n(x) = \varphi_n(x) \Phi_0(x)$ なる形に変形できる。 $\Phi_0(x)$ は基準になるある定まった関数とする。
- (b) $\varphi_n(x)$ は x に関する n 次の多項式である。
- (c) a, b を考えている分布関数の下限および上限として

$$\int_a^b \varphi_n(x) \Phi_m(x) dx = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ A_n & n = m \end{cases}$$

なる直交性がある。 $(A_n: \text{恒数})$

このときには(2)式の $\Phi_n(x)$ の係数 a_n は

$$a_n = \frac{1}{A_n} \int_a^b \varphi_n(x) dx \quad (3)$$

となる。ところで $\varphi_n(x)$ は x の n 次の多項式であるから、 a_n は n 次までの $f(x)$ に関するモーメントの和で表現できることになる。これを(2)式について考えればモーメントから分布関数がわかったことになるわけである。

上の条件を満足し、かついま問題としている視野において利用できるような関数としては次の 3 つのものをあげることができるように思われる。

- (a) Gauss 分布関数 :

$$\begin{aligned} \Phi_n(x) &= \frac{d^n}{dx^n} \Phi_0(x) = \varphi_n(x) \Phi_0(x), \quad \Phi_0(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(-x^2/2) \\ \varphi_n(x) &= \text{Hermite 多項式} = H_n(x) \\ &= x^n - \frac{n(n-1)}{2} x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4} x^{n-4} - \dots \dots \text{etc} \end{aligned}$$

$$(a, b) = (-\infty, \infty)$$

このとき分布関数は

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{\sigma} f(t) = \frac{1}{\sigma} \left[\Phi_0(t) - \frac{C_3}{3!} \Phi_3(t) + \frac{C_4}{4!} \Phi_4(t) - \dots \dots \right] \quad (4) \\ t &= (x - m)/\sigma \quad \Phi_0(t) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \exp(-t^2/2) \\ C_3 &= \mu_3/\mu_2^{\frac{3}{2}}, \quad C_4 = (\mu_4/\mu_2^2) - 3 \dots \dots \text{etc} \end{aligned}$$

となる。ここで m は平均値、 σ は標準偏差である。また μ_r は平均値 m の廻りのモーメント

$$\mu_r = \int_{-\infty}^{\infty} (x - m)^r f(x) dx \quad (5)$$

とする。(4)式は Charlier の A 型級数と呼ばれている。

- (b) Laguerre 関数 :

$$\begin{aligned} \Phi_n(x) &= \frac{d^n}{dx^n} (x^{\alpha+n} e^{-x}) = L_n^{\alpha}(x) \Phi_0(x), \quad \Phi_0(x) = x^{\alpha} e^{-x} \\ L_n^{\alpha}(x) &= \text{Laguerre 多項式} = n! \sum_{j=0}^n \binom{\alpha+n}{n-j} \frac{-x^j}{j!} \\ (a, b) &= (0, \infty) \end{aligned}$$

このとき分布函数は

$$\begin{aligned} f(x) &= C_0 \Phi_0(x) + C_1 \Phi_1(x) + C_2 \Phi_2(x) + \dots \dots \quad (6) \\ C_n &= \frac{(-1)^n}{\Gamma(n+\alpha+1)} \sum_{j=0}^n \binom{\alpha+n}{n-j} \frac{(-1)^j \mu_j}{j!} \end{aligned}$$

となる。

- (c) Poisson 分布関数 :

$$\Phi_n(x) = \mathcal{A}_n \psi(x) = \mathcal{A}(\mathcal{A}_{n-1} \psi(x)) = P_n(x) \psi(x), \quad \psi(x) = (e^{-\lambda} \lambda^x) / x!$$

$$P_n(x) = \sum_0^n (-1)^{n-i} \binom{n}{i} \binom{x}{i} i! \alpha^{-i}$$

ここで Δ は階差をとることを意味するものとする。このとき分布関数は

$$f(x) = \varphi(x) + \frac{C_2}{2!} \Delta_2 \varphi(x) - \frac{C_3}{3!} \Delta_3 \varphi(x) + \dots \quad (7)$$

$$\lambda = m \quad C_2 = \mu_2 - \lambda, \quad C_3 = \mu_3 - 3\mu_2 + 2\lambda \quad \dots$$

となる。(7)式は Charlier の B 型級数と呼ばれる。

以上 3 つの関数のうち (a), (b) は変数 x が連続の場合、(あるいは連続と見做しうるような場合) にまた (c) は不連続で正の整数であるような場合に使用される。

分布関数を推定する実際の計算の手続は次の要領で行なう。変数 x を定める。(変数としてどのようなものを選べばよいか? 直接に変数として分子量をとるか、あるいは分子量のある関数を変数にとるかという議論については文献(3)を参照されたい) 次に実測値から適当に定められた変数に応じてそれぞれの次数のモーメントを求める。これらのモーメントを組み合わせて、選ばれた関数 $\Phi_0(x)$ に対応する $\Phi_n(x)$ の係数 a_m を算出する。 $\Phi_n(x)$ は数値表を利用する。

$\Phi_n(x)$ の数値表は、たとえば Gauss 分布関数については、統計科学研究会編：統計数値表 I, 昭18 (河出書房), Poisson 分布関数については北川敏夫：ポアソン分布表, 昭26 (培風館) を利用すると便利である。Laguerre 関数については数値表が見当たらないようである。

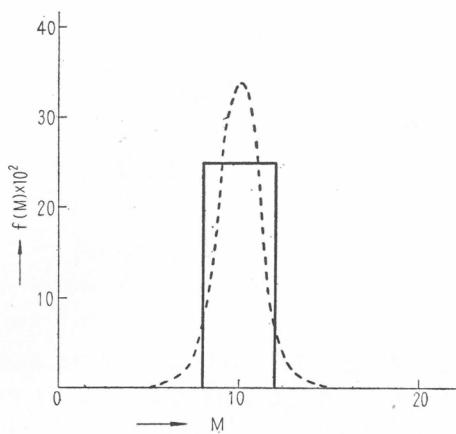
3. Charlier の A 型級数による分子量分布関数の表示

前節で示した直交関数による分布関数の表現は、たとえば(4)(6)(7)式の右辺の無限級数が収斂する限りにおいて、数学的には厳密に正しいものである。しかし実際問題としてはこれらの級数の各項を無限に多くとるというわけにはいかないだろう。計算の手続のはん雑さを避けるためには級数の項数はなるべく少ない方が望ましいし、またモーメントを算出するときの測定誤差などを考えると²⁾ その次数を余り大きくするわけにはいかない。(これは級数の項数を余り多くはとれないこと意味する) そこでこれらの級数の最初の数項をとった場合にそれによって、もとの分布関数がどれだけ再現できるか、あるいはもとの分布関数にどれだけ近似したものがえられるかということが問題となってくるわけである。この報告では Charlier の A 型級数の最初の 3 項をとつた場合に、色々の型の分布関数に対しそれがどの程度近似できるかということを問題とする。

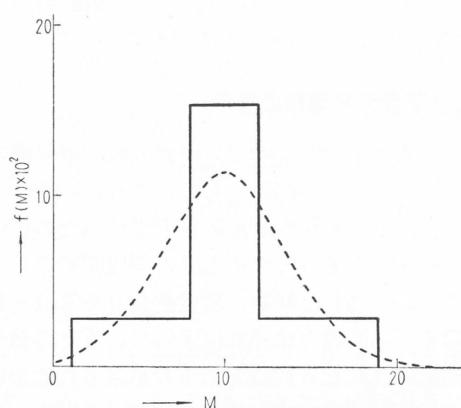
第 1 図 (a), (b), (c), (d), (e), (f) は可なり極端に異なった型の分布関数(実線)に対し、上述の考えに従って Charlier の A 型級数の最初の 3 項で近似した(破線)結果を示したものである。変数はこの場合は直接に分子量をとった。(変数のとり方を変えた例はあとに示す) 理解のために例を第 1 図(a)にとりその計算の手続を示せば次のようにある。

(a) : このものは $f(x) = (\text{const. } 8 \leq x \leq 12)$ であるような分布関数である。(それが図の実線で示されている) 変数 x を直接に分子量と考えることは数値的に見て実際的でないようと思えるが、たとえば $x = M \times 10^{-4}$ (M : 分子量) として見ると現実的となるだろう。しかしこのような M を変数において見ても数値的な関係は同じである。そこで x を直接に分子量 M のように取り扱うことにする。そうするとこの分布(単位は重量とする)では重量平均分子量 $M_w = {}_1\bar{M} = 10$, 数平均分子量 $M_N = {}_{-1}\bar{M} = 9.85$, $M_w/M_N = 1.02$ となる。 M を変数とすると Charlier の A 型級数の 3 項までとるために M に関し、4 次のモーメントまで求めねばならない。それは(1)式の記号に従って ${}_1\bar{M} = 10$, ${}_2\bar{M}^2 = 101.3$, ${}_3\bar{M}^3 = 1040$, ${}_4\bar{M}^4 = 10803$ となる。これより平均値の廻りのモーメントを求める(5)式の記号に従って) $\mu_2 = 4/3$, $\sigma = \sqrt{\mu_2} = 1.16$, $\mu_3 = 0$, $\mu_4 = 3.2$, となり、最終的には(4)式は

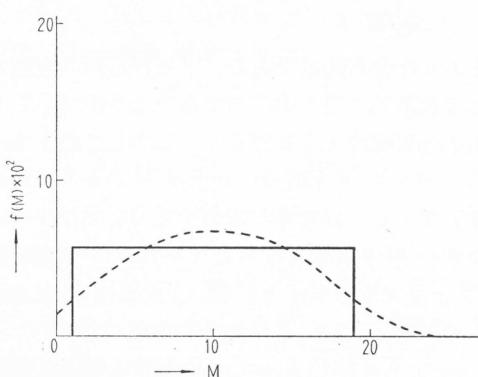
$$f(M) = f(t)/1.16 = \frac{1}{1.16} \left[\Phi_0(t) + 0.05 \Phi_4(t) \right], \quad t = (M - 10)/1.16$$



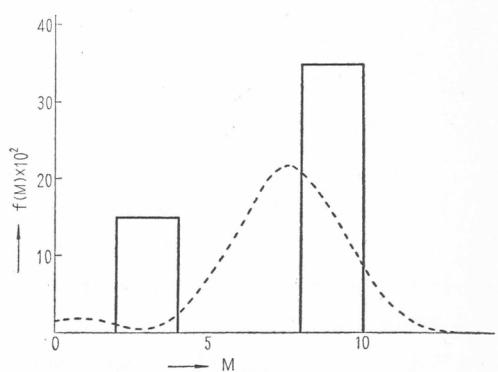
第1図 (a) Charlier の A型級数による分布関数の近似
 $f(M) = \text{const. } 8 \leq M \leq 12 \quad M_W/M_N = 1.02$



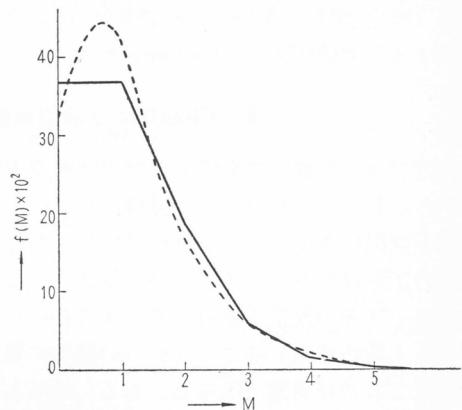
第1図 (b) Charlier の A型級数による分布関数の近似
 $f(M) = \text{const. } 8 \leq M \leq 12 \text{ と } f(M) = \text{const. } 1 \leq M \leq 19 \text{ を } 50:50 \text{ 混合したもの } M_W/M_N = 1.31$



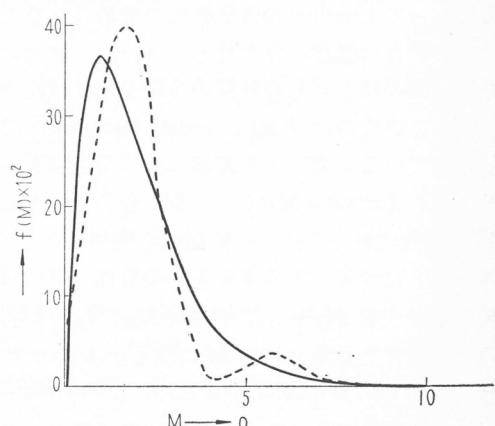
第1図 (c) Charlier の A型級数による分布関数の近似
 $f(M) = \text{const. } 1 \leq M \leq 19 \quad M_W/M_N = 1.61$



第1図 (d) Charlier の A型級数による分布関数の近似
 $f(M) = \text{const. } 2 \leq M \leq 4 \text{ と } f(M) = \text{const. } 8 \leq M \leq 10 \text{ を } 30:70 \text{ 混合したもの } M_W/M_N = 1.33$



第1図 (e) Charlier の A型級数による分布関数の近似
Poisson 分布で $\lambda=1$ としたもの $M_W/M_N = 2.0$



第1図 (f) Charlier の A型級数による分布関数の近似
Schultz 分布で $k=1$ としたもの $M_W/M_N = 2.0$

となる。この式に従った計算の結果が図の破線で示されている。

(B)： このものは $f(M) = \text{const. } 8 \leq M \leq 12$ および $f(M) = \text{const. } 1 \leq M \leq 19$ (単位は重量) であるようなものが50%づつ混合されたときの分布関数である。 $M_w/M_n = 1.31$

(C)： $f(M) = \text{const. } 1 \leq M \leq 19$ (単位は重量) であるような分布関数。 $M_w/M_n = 1.61$

(D)： このものは $f(M) = \text{const. } 2 \leq M \leq 4$ が30%, $f(M) = \text{const. } 8 \leq M \leq 10$ が70%混合されたときの重量単位の分布関数である。 $M_w/M_n = 1.33$

(E)： Poisson 分布関数 (単位を分子数にとる) $e^{-\lambda} \lambda^M / M!$ で $\lambda = 1$ としたものである。 $M_w/M_n = 2.0$

(F)： このものは Schultz の分布関数⁷⁾

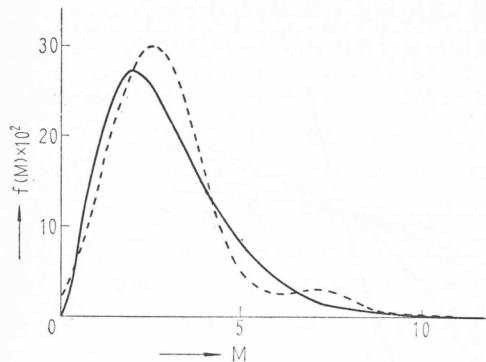
$$f(P) = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P$$

$$= t^k e^{-t} / k! \quad t = (-\ln \alpha) P = t$$

P : 重合度 α : 連鎖の生長、停止速度に関係した恒数 k : 接合度

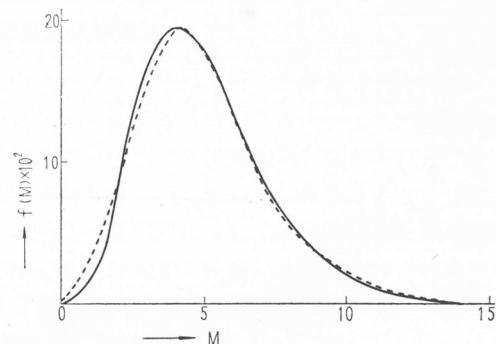
において $k=1$ とした場合の分布関数である。(単位は重量にとる) これは Laguerre 関数に対応している。 $M_w/M_n = 2$

第1図を全般的に見てわかることは、 M_w/M_n が小さく、分布がより均一な場合はもちろんであるが、 M_w/M_n が大きくて分布が連続であるような場合には、分布の形がかなり skew していても、もとの分布関数をほぼ再現しているということであろう。第2図(a)(b) は Schultz の



第2図 (a) Charlier のA型級数による
Schultz 分布の近似

$k=2 \quad M_w/M_n = 1.5$



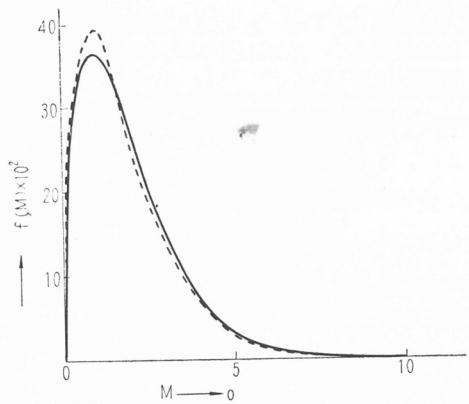
第2図 (b) Charlier のA型級数による
Schultz 分布の近似

$k=4 \quad M_w/M_n = 1.25$

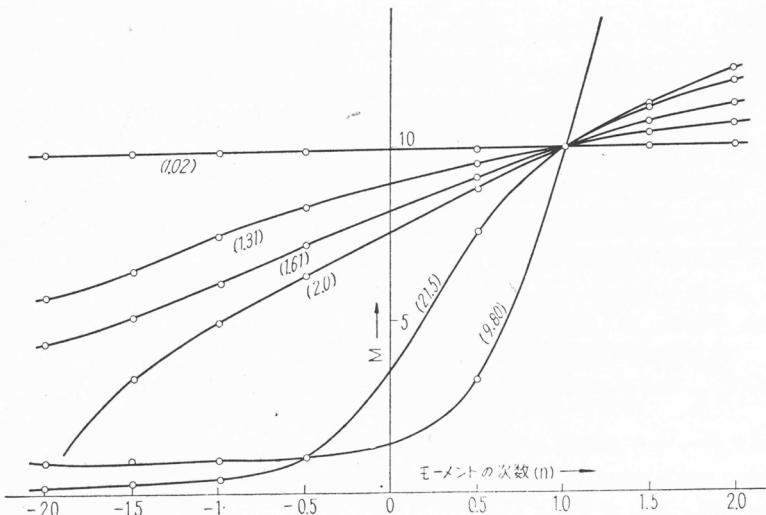
分布関数で k が大きくなり分布がより均一となった場合の近似の状態を示したものである。 M_w/M_n が1.25程度になるともとの分布関数を非常によく再現していることがわかる。Poisson の分布関数についても同様なことが認められた。これらに対して M_w/M_n が余り大きくなても第1図(d)に見られるように分布が不連続な場合には再現性が余りよくない。この傾向は M_w/M_n が大きくなると著しくなるようである。このときには(4)式右辺の第2項、第3項の係数はかなり大きなものになる。これはあとでのべる (n 次) 平均分子量とモーメントの次数 (n) の関係からも明らかにされるように、使用されているモーメントが (それだけでは) 分布関数の特徴を充分につかんでいないことに起因するものと思われる。その議論に入るまえに第1図(f), 第2図(a), (b)についてもう少し詳しく眺めて見よう。(Schultz 型の分布は合成高分子物質の分子量分布関数としてしばしば出会うので重要である) M_w/M_n が比較的小さい場合にはその再現性はか

なり良好であるが、 M_w/M_N が大きくなると（大体の傾向はとらえているけれども）細い点で喰い違いが生じ、この傾向は M_w/M_N が大きくなるにつれて無視しえなくなるように思える。先に著者らはなるべく測定誤差の少くないモーメントを使用するという意味で、変数として $M^{\frac{1}{2}}$ を使い（分子）数についてのモーメントを使用することを提案した³⁾ が試みにこの方法によって $k=1$ の場合の近似を行なってみた。その結果を第3図に示す。図に見られるように近似はきわめて良好である。

これは、何を意味するのであろうか？ Schultz 分布で $x=\sqrt{P} (= \sqrt{M})$ なる変換を行なうと新しい変数 x に対して、この分布の形が Gauss 分布により近づくということも近似がよくなる理由と考えられるが、またこのように変換された変数についてのモーメントが分布関数の特徴をよりよく把んでいるというようを考えることもできるであろう。第4図は重量分布に関する n 次平均分子量とモーメントの次数の関係を図示したものである。(1)式で $n\bar{M}$ は n 次のモーメントに対応する平均値ということができよう。それをいま n 次平均分子量と呼ぶことにする。（そうすると重量平均分子量 M_w は1次の平均分子量に対応し、数平均分子量は-1次の平均分子量に対応することになる） 分



第3図 変数を $M^{\frac{1}{2}}$ にとり分子数についてのモーメントを使用した場合の Schultz 分布に対する近似 ($k=1$)



第4図 重量分布に関する n 次平均分子量とモーメントの次数の関係
(()) の数字は M_w/M_N の値

布関数が(1)式に示されたようにそのモーメントの組み合わせから定められる限りにおいて、この関係図（第4図）は変換された（モーメントという視野から眺めた）分布関数と考えてよいであろう。したがって近似がもとの分布関数の特徴をよくつかんでいるかどうかは、この関係図において、いくつかの選ばれた（ n 次の）平均分子量（それは n 次のモーメントに対応する）がその特徴をよくつかんでいるかどうかということによってきまると考えてよいであろう。第4図を見るに

(n次) 平均分子量は M_w/M_N が比較的小さく、均一な場合には 0 次の次数を中心にして正、負にはほぼ直線的に変化し、0 次付近の傾斜はほぼ M_w/M_N に等しくなっていることが認められる。このような場合には正、負いずれか一方の側のかつ、いくつかの限られた数の平均分子量（したがってそれに対応するモーメント）をとっても、その曲線（n 次平均分子量とモーメントの次数の関係曲線）の特徴をほぼつかんでいるということができる。また M_w/M_N はある意味では分布の状態までも大づかみに表現しているともいえよう。ところが M_w/M_N が大きくなり不均一となってくると、図に見られるように関係曲線は次第に S 型となり、正負いずれか一方の側の限られた数の平均分子量ではその特徴をつかむことができなくなる。0 次付近の傾斜も M_w/M_N に対しあなりかけ離れたものになり、またその値からは分布の概略もほとんど知ることができない。このような場合にはモーメントを求めるときの変数を適当にえらんで関係曲線の特徴をよりよく表現する平均分子量を正負いずれの側からも選ぶということが効果的であることは明らかであるだろう。ところで分子数に関し変数を $M^{\frac{1}{2}}$ とした場合に 1, 2, 3, 4 次のモーメントは重量に関する $-1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$ 次の平均分子量に対応している。（第 3 図に示されたように）変数を $M^{\frac{1}{2}}$ とすると近似がよくなつた理由としてあげることができるように思われる。

以上のことからモーメント法によってもとの分子量分布関数を表現するには、実験の精度の許される範囲内で、できるだけ多くの正負のモーメントを求め、それよりえられる平均分子量とその次数の関係曲線の特徴をよりよく把むように（変数を工夫して）正、負の側から（有限個を）選ぶようにするのがよいといふことがわかる。

4. 不均一な試料に関する分子量、拡散恒数、沈降恒数の測定からモーメントを使って均一な場合のそれらの関係式を推定する試み

拡散実験や超遠心沈降速度法による実験などからモーメント法によって分子量分布を推定するためには拡散恒数や沈降恒数などについてのモーメントを分子量についてのモーメントに変換する必要がある。そのためには全く均一な試料についての（分子量と拡散恒数、あるいは分子量と沈降恒数などの）関係式が必要である。しかし実際には厳密に全く均一な試料をうることは現在のところ困難なようである。そこでいまもし任意に不均一な試料についての実験結果から厳密に全く均一な試料についての関係式がえられるならば、それは大変興味深いことがらのように思われる。モーメントを使用するとそれが可能であることを以下に示そう。

いま厳密に全く均一な場合に X_i （たとえば拡散恒数、沈降恒数）と Y_i （分子量）の間に次の関係が成立したとする。

$$X_i = KY_i^\beta \quad (K, \beta \text{ は恒数}) \quad (8)$$

X のたとえば重量（それを C としよう）についての n 次のモーメントは(1)式の記号法に従うと

$$_n\bar{X}^n = \sum_i C_i X_i^n \quad (\sum C_i = 1) \quad (9)$$

で定義される。(9)式に(8)式を代入すると

$$_n\bar{X}^n = K^n \sum_i C_i Y_i^{n\beta} \quad (10)$$

となる。ところで $\sum C_i Y_i^{n\beta}$ は Y の重量についての $n\beta$ 次のモーメントに他ならない。これを

$$\beta \bar{Y}^{n\beta} = \sum C_i Y_i^{n\beta} \quad (11)$$

のよう記号で示すと(10)式より

$$_n\bar{X} = K \bar{Y}^{n\beta} \quad (12)$$

なる関係がえられる。ここにえられた関係は均一試料について(8)式が成り立つとき、不均一な試料については X の u 次平均値を Y の $n\beta$ 次平均値に対応させると K, β は不変であるということを意味するだろう。ことばを換えていえば不均一な試料についての X の n 次平均値と Y の

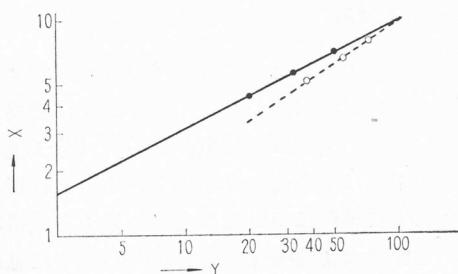
$n\beta$ 次平均値を対応させると全く均一な場合に成立すると考えられる(8)式の恒数 K, β が求まるということである。しかし実際には X の n の値は任意に与えることはできても Y の $n\beta$ の値はいま知りうとしている β が含まれているから未知である。そこで $n \rightarrow 0$, したがって $n\beta \rightarrow 0$, であるような 0 次平均の X, Y を考えて見よう。このような値が存在することは第4図に明らかである。またそれを求めるには 0 次近傍の正負の平均値より内挿すればよい。 n 次平均値と次数 n の関係曲線が次数 0 近傍でほぼ直線的となっていることはこの内挿値が求め易いことを物語っているであろう。ところで(12)式は n の値の如何にかかわらず成立すべきである。

以上により次のことが明らかとなった。すなわち不均一な試料についての X の 0 次平均値と Y の 0 次平均値を対応させるとそれより全く均一な試料について成立すると考えられる(8)式の恒数 K, β を実際に求めることができる。

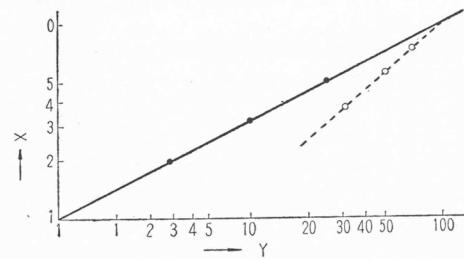
そこでそれが実際にそのようになっているかどうかを知るために次のモデル計算を行なって見た。 X と Y の間に全く均一な場合に

$$X_t = Y_t^{0.5} \quad (13)$$

なる関係があるものとする。(K は簡単のため 1 とした) いま第1の全く均一な試料 (X にある特定の値をとると上式により Y の値が定まる) と第2の全く均一な試料を適当に定めた割合で混合したとすると、その分布関数から 0 次の平均値をそれぞれ推定することができるだろう。その ${}_0 X, {}_0 Y$ は上述の結論からすると(13)式で示される関係を満足する筈である。なお比較のために X, Y の 1 次平均値すなわち重量平均値を対応させて(13)式の関係からどの程度はずれるかを試みた計算をして見た。第5図(a), (b) はその結果を図示したものである。(a) は Y が 10 と



第5図(a) 10と100の混合物の重量平均値と零次平均値の比較
 $X = Y^{0.5}$



第5図(b) 1と100の混合物の重量平均値と零次平均値の比較
 $X = Y^{0.5}$

100のものをそれぞれ 30:70, 50:50, 70:30 の割合で混合したものについてえられた結果であり、(b) は Y が 1 と 100 のものをそれぞれ 30:70, 50:50, 70:30 混合したものについてえられた結果である。図の実線は(13)式の関係を示し、(•) は前述の方法で求めた 0 次の平均値を、(○) は重量平均値を対応させたものである。図から明らかのように 0 次平均値を対応させると(13)式による(対数関係で示された)直線上に乗ることがわかる。これに対し重量平均値を対応させると均一な場合に成立する関係からときに極端にはずれることがわかる。

上の例では混合割合をかえているので分布関数が同じ型のものではなく、不均一性も同じでない。そこで不均一性が同じで、いずれも同じ型の分布関数の場合に重量平均値を対応させるとどうなるかということを調べて見た。 X と Y に均一な場合に(13)式が成立するとし、 Y が Schultz 分布をするものとする。そうすると Y に関する分布関数 $f(Y)$ は

$$f(Y) = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} Y^k \alpha^Y \quad (14)$$

であり(13)式を参照して X に関する分布関数 $g(X)$ は

$$g(X) = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \frac{1}{K^\beta} \left(\frac{X}{K}\right)^{\frac{k+1}{\beta}-1} \alpha^{\frac{1}{\beta}} \quad (15)$$

となる。そうすると X, Y に関する重量平均値の関係は

$$\bar{X}_W = K \left[\frac{\Gamma(k+\beta+1)}{k!(k+1)^\beta} \right] \bar{Y}_W^\beta \quad (16)$$

のようになる。(13)式と比較すると $\Gamma(k+\beta+1)/k!(k+1)^\beta$ の項の有無が異なっている。これが 1 に等しければ(13)式と(16)式は全く一致するわけである。 β および k の異なる値に対して求めた結果を第 1 表に示した。

第 1 表 $\Gamma(k+\beta+1)/k!(k+1)^\beta$ の値

$\beta \backslash k$	1	2	3
0.5	0.940	0.959	0.991
1	1	1	1

$k!(k+1)^\beta$ は 1 から余りかたよらないようである。

表に見られるように β の値が 1 に近づくと当然のことながら $\Gamma(k+\beta+1)/k!(k+1)^\beta$ の値は 1 に近づく。 k によって示される不均一性 ($k=1$ のとき $M_W/M_N=2$ $k=3$ のとき $M_W/M_N=1.4$ となる) もこの程度ならば $\Gamma(k+\beta+1)/k!(k+1)^\beta$ は 1 に近づくことになる。

5. 結 言

モーメント法によって分子量分布関数を表現する場合に測定値の精度などよりしてモーメントの次数をいくらでも大きくするというわけにはいかないのでそれを有限個にとった場合、もとの分布関数をどれだけ再現できるかということを Charlier の A 型級数によって調べた。その結果 M_W/M_N の値が余り大きくないときはこの級数の最初の 3 項によってもとの分布関数をほぼ再現することができるが M_W/M_N の値が大きくなると再現性が悪くなることを認めた。このような場合には実験の精度の許される範囲内で、できるだけ多くの正負のモーメントを求め、それよりえられる平均分子量とその次数の関係曲線の特徴をよりよくとらえるように変数を工夫し、次数の正負の側から有限個をえらぶようにするのがよいことがわかった。

また上の方法を行なうにあたって必要な全く均一な試料についての分子量—拡散恒数、分子量—沈降恒数の関係式を不均一な試料についてえられる実験結果からモーメントを使って推定する方法を提案した。

終りにあたって終始御指導を賜った桜田一郎先生に厚く感謝します。

文 献

- 1) 桜田、細野：高化，8, 361, 374 (1951), ibid, 10, 85, 94 (1953)
ibid., 12, 469 (1955)
- 2) 桜田、細野：高化, 12, 460 (1955)
- 3) 桜田、細野：京大工学研究所彙報 4, 104 (1953)
- 4) 宮沢：分子量および分子量分布委員会1960年11月講演（高分子学会）
- 5) C. M. Bamford & H. Tompa : J. Polymer Sci., 10, 345 (1953), Trans. Farad. Soc. 50, 1097 (1954)
- 6) G. Hardan : J. Polymer Sci., 10, 1 (1953)
- 7) G. V. Schultz : Z. phys. Chem. (B), 43, 25 (1939)

高分子電解質水溶液に対する照射効果

桜 田 一 郎*, 筥 義 人*

1. 緒 言

一般に、高分子に電離性放射線を照射すると、架橋反応、崩壊反応、官能基および二重結合の生成・消滅、分解生成ガスの発生などの化学変化が認められることは周知の通りである。特に、高分子を水とか有機溶媒などに溶解して照射した場合も、特異な反応は起らず、固体照射の場合と同様な変化が生ずることが、最近の報告によって明らかにされた¹⁾。

しかし、その反応速度は、溶媒の存在によってかなり変化する。これは主として次の二つの原因によるものと考えられる。一つは、溶媒分子とか、励起した溶媒分子、溶媒ラジカルと、高分子、励起した高分子、高分子ラジカルとの間に、ラジカルの生成・失活、および励起エネルギーの移動が行なわれるためと、他の一つは、溶媒による高分子セグメントの運動性の増大、溶媒和、希釈効果などによるものである。前者は一般に、直接、放射線が高分子に作用することを直接効果と呼ぶのに対して、間接効果と呼ばれている。しかし、後者をも含めて溶媒の間接効果と呼ぶ場合もある。固体状で照射した場合には、直接効果のみを考慮すればよいが、溶液照射の場合には、直接効果のほかに間接効果をも考慮する必要があるため、照射結果の解析は、非常に複雑になる。ところが、照射溶液が希薄になると、直接効果はほとんど無視することができ、放射線は、間接効果のみによって高分子に作用するものと考えることができる。いま、重量分率で表わした高分子濃度を c とすると、間接効果は、近似的に $\frac{1-c}{c}$ に比例すると考えられ、低濃度の場合には、 $\frac{1-c}{c} \approx \frac{1}{c}$ となる。これは希薄溶液に照射した場合の放射線効果が、高分子濃度に逆比例して増大するということを示しているのにはかならず、この関係は、実験的にも確かめられている²⁾。

ところで水溶液の場合、放射線によって水から生じたラジカル $H\cdot$, $HO\cdot$ は、



通常の有機溶媒から生じたラジカルに比較して、高分子から水素を引き抜いて高分子ラジカルを生成する作用が、



非常に大きいため、放射線による架橋反応は、他の溶液中における場合より、水溶液中における方がはるかに促進される。溶液中に空気が十分に存在する場合には、一般に高分子は崩壊反応を示し、その放射線化学反応式も上に記した式と異なるが、やはり、水溶液の場合に、重合度低下度は最大となる。以上のことから、高分子は、他のいかなる条件下で照射した場合よりも、水溶液で照射した場合に、最大の照射効果を示し、それも濃度が減少するに従って、大きくなることがわかる。

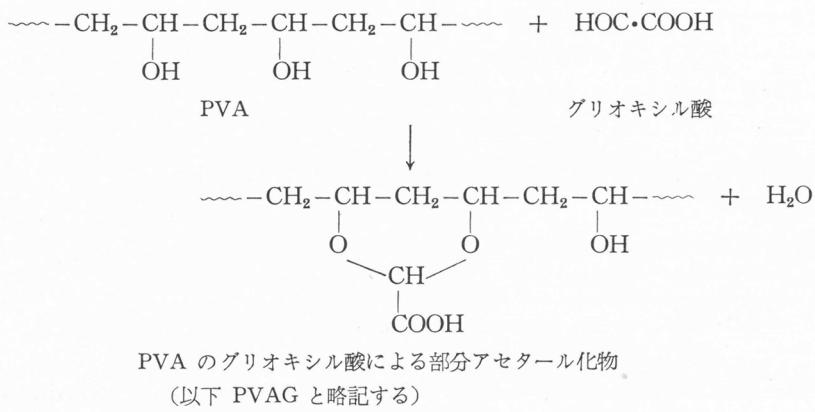
それでは、高分子電解質水溶液に照射した場合には、どのような放射線効果が見られるであろうか。まず第一にいえることは、当然予想されるように、中性高分子水溶液の場合の特徴である顕著な間接効果および濃度依存性などは、そのまま、高分子電解質の場合にも認められ、この点に関しては、中性高分子と同様に取扱っても、差しつかえないということである。ところが、放

* 高分子化学教室

射線によって高分子に何らかの変性を生ずるのに必要な照射線量は、電解質の場合、中性高分子のそれと比較して、非常に低いことが、最近の実験によって明らかにされた³⁾。すなわち、中性高分子水溶液の場合、線量が 10^4 r 以下であると、ほとんど照射変化は認められないのに反し、高分子電解質水溶液の場合には、高分子濃度が非常に低ければ、数 10 r 程度の線量を照射した場合でも、重合度低下などの変化が認められる。この理由としてまず考えられることは、高分子電解質に特有な異常に大きな拡がりとか、水中でイオンに解離していることなどが、放射線効果に何らかのかたちで影響を及ぼしているであろうということである。実際にこのことは、Alexander-Fox がポリメタクリル酸希薄水溶液に X-線を照射した時にえた、拡がりが最大となる中和度 60% 付近のところで、照射による粘度低下も最大になるという結果²⁾ からもうかがうことができる。現在までに発表された報告は、ほとんどが照射を空気の存在下で行なっているために、主として、高分子イオンの崩壊反応を取扱う結果になっているが、溶液中における高分子の架橋反応も、また、ポリマー分子の拡がりと密接に関係しているであろうことは、容易に想像できる。そこで、われわれは、高分子イオンの拡がりが架橋反応に及ぼす影響を検討するために、水溶液中に溶存している空気を除去して、照射を行なった。参考のために、空気中照射も行なったが、それらの結果も含めて、以下に報告する。

2. 試料と照射条件

用いた試料は、次に示す反応によって、PVA をグリオキシル酸で、種々の程度に部分アセタール化したものである。この反応によって、任意の電離基密度をもち、重合度一定の高分子電解質を得ることができる。



アセタール化によって、ポリマーの組成は変化するが、ポリマー分子の拡がりが、照射効果に及ぼす影響を検討しようとする今の場合、ポリマー分子の組成が各試料によって大きく異なるのは、その影響が照射効果にあらわれるおそれがあるため、あまり望ましくない。しかし、PVAG は好都合なことに、アセタール化度が低度な場合でも、十分に高分子強電解質としての特性を示すことが、明らかにされているので⁴⁾、本実験の場合、アセタール化度はできるだけ低度にとした。アセタール化反応は、中島らの方法⁵⁾に準じて行ない、透析およびイオン交換樹脂を用いて、試料を精製した。えられた試料の全カルボキシル基および実際に解離しているカルボキシル基の含有率を第 1 表に示す。なお、原試料 PVA は、未分別物で、その重合度は 1618 である。また、試料のカルボキシル基の解離恒数は、桜田、細野、伊勢らによると、約 2.4~2.6 である⁴⁾。

照射に使用した線源は、京大化研（清水研究室）所属の 2,000 Curies の Co-60 で、その線量

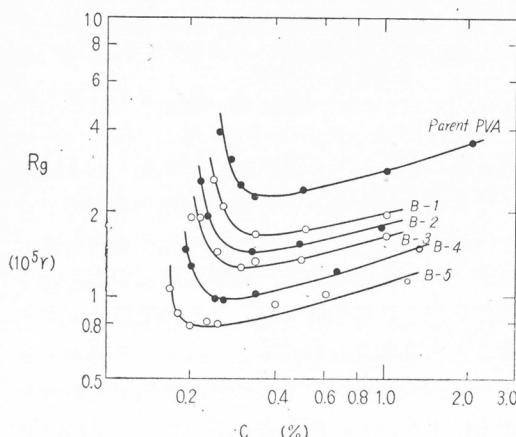
第1表 各試料のカルボキシル基含有率

試 料	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
全カルボキシル基含有率(mol%)	0.382	0.552	0.862	1.68	3.57
解離したカルボキシル基含有率(mol%)	0.277	0.394	0.600	1.13	2.37

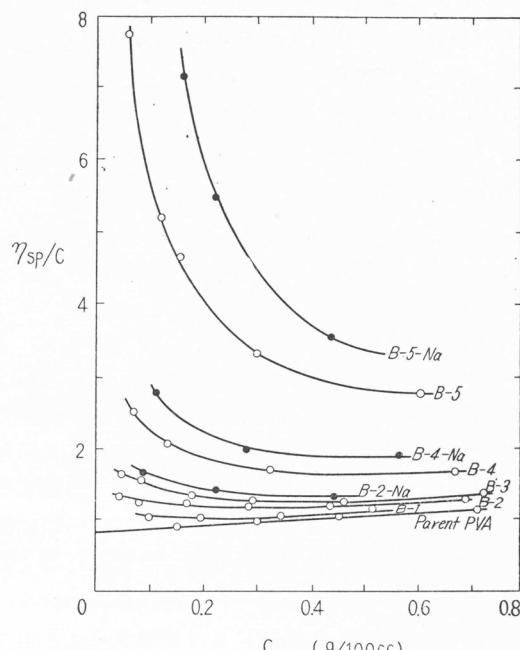
率は $1.55 \times 10^5 \text{ r/hr}$, 照射時の温度は約 30°C であった。照射に用いた容器は、内容積約 10cc の硬質ガラス管で、その中に照射する水溶液を入れ、溶存空気の除去後、封管して照射に供したが、空気の存在下で照射する場合には、活栓なしの三角フラスコを使用した。空気除去下の照射の場合、空気の除去が不充分であると、データのばらつきがかなり大きくなるため、溶存空気の除去は、特に、入念に行なう必要があった。

3. 高分子イオンの拡がりと架橋反応との関係

種々のカルボキシル基含有量を持つ PVAG を、純水中で照射した結果を第1図に示す。なお、照射は、特に述べない限り、空気の除去下で行なった。縦軸に示したゲル化線量とは、照射によって溶液がゲル化するのに必要な最小の線量のことである。このゲル化現象は急激に始まるうえに、ゲルが生成すると、溶液は3次元架橋ポリマーが水によって膨潤したの



第1図 PVAG を水溶液中で照射した場合のゲル化線量 R_g とポリマー濃度 C との関係



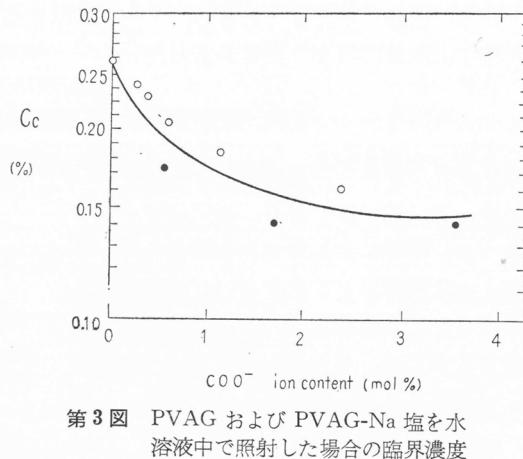
第2図 PVAG および PVAG-Na 塩の水溶液中における還元粘度 (30°C)

○…酸型 (-COOH), ●…塩型 (-COONa)

と全く同じ状態となり、溶液はもはや流動しなくなるため、肉眼によって簡単にゲル化点を知ることができる。第1図のゲル化線量は、このようにして求めた値である。さて、第1図の実験結果を解析するためには、これらの PVAG の照射前における拡がりを知ることが、まず必要であろう。水溶液中における高分子イオンの拡がりは、種々の方法によって推定できるが、溶液の粘度からも、定性的ではあるが、簡単に、拡がりの目安を得ることができる。第2図は、各試料の水溶液における還元粘度を示したもので、図には、試料 B-2, B-4, B-5 の全カルボキシル基を完

全に NaOH で中和したものの測定結果も示している。これらの粘度曲線から、PVAG は、そのカルボキシル基含有率が 0.382 mol % のようにきわめて低い場合でも、高分子電解質としての特性を具えていることがわかる。ところで、第 1, 2 図より明らかのように、試料のカルボキシル基含有率が高くなるほど、ゲル化線量は減少する、換言すれば、水溶液中における PVAG の拡がりが増大するほど、ゲル化は、やすくなる。さらに興味ある事実は、ゲルの生成が認められる最小の濃度——これを、われわれは、臨界濃度と呼んでいる——が、試料の拡がりが増大するに従って、低濃度側へずれるということである。この関係をより一層わかりやすくするために、第 3 図に、臨界濃度を解離したカルボキシル基含有率に対してプロットする。同図に、PVAG の Na-塩の結果も示す。第 3 図によると、試料中のカルボキシル基含有率がある程度高くなると、臨界濃度は一定になる傾向が見られるが、カルボキシル基含有率がさらに高くなると、逆に臨界濃度が増大しあじめることも予想される。前にも述べたように、PVAG では、あまりカルボキシル基含有率の高いところの実験はできないため、次に、ポリアクリル酸を試料として照射したところ、上の予想の正しいことが証明された。何故、試料の解離基密度が、ある程度高くなると、逆にゲル化が抑制されるかということについては、ここではイオン間の静電反発作用が、大きな役割を演じているらしいということを述べるのみにとどめ、その詳細な実験結果および考察は、他の機会に譲る⁶⁾。ところで、第 1 図に見られるように、カルボキシル基含有率が低いところではカルボキシル基含有率が増大するほど、ゲル化が促進され、また、臨界濃度も減少するという結果は、静電反発作用という観点からでは説明困難で、それよりむしろ、たんなる拡がりの変化ということから説明する方が妥当であろう。すなわち、高分子イオンの拡がりが増大するとともに、一つのセグメントが他の異なるポリマーに属するセグメントと接触する可能性は増大することと、ゲルが生成するためにはポリマー間に架橋が形成される必要があり、その架橋はセグメント間の接触確率が大きいほどしやすくなるということを考え合わせると、拡がりが増大するほどゲル化が促進されるという結論が導かれる。また、拡がりが増大するほど、臨界濃度が減少するという結果も、同様にして説明することができる。すなわち、溶液中のポリマー分子が、互いに他から離れて存在していると、架橋は分子内でしか起りえないため、いわゆるマクロゲルは生成しないが、一方、ポリマー分子が互いに重なり合うか、少なくとも、接することができるほど、濃度が高くなると、分子間架橋の生成が可能となる。ところが、この分子間の重なり合いは、分子の拡がりが増大すると、より低濃度においても起りうるようになるため、結果として、拡がりが増大するほど、ゲルの生成が可能となる濃度範囲は拡がるのであろう。逆に、これらのことから、臨界濃度とは、ポリマー分子が相互に接しあじめるところの濃度であるといふことができる。この結論は、非常に重要であると考えられる。

さて、高分子イオンの拡がりが増大したために、臨界濃度が低濃度側へずれたことに関する上述の解釈の妥当性は、拡がりを抑えて照射することによって、確かめることができる。そこで、

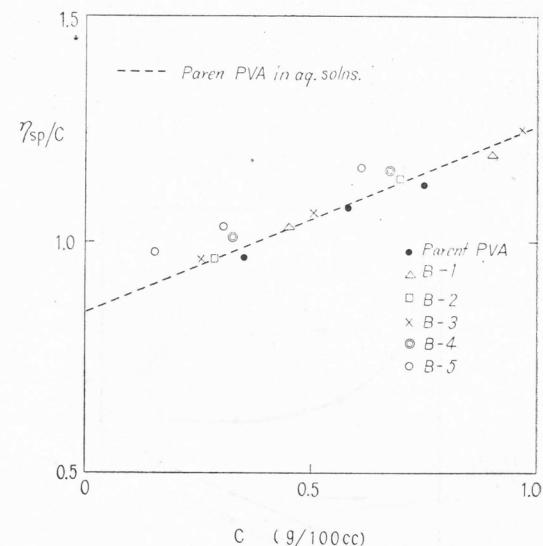


第 3 図 PVAG および PVAG-Na 塩を水溶液中で照射した場合の臨界濃度 C_c と試料の解離したカルボキシル基含有率との関係
 ○…酸型, ●…塩型

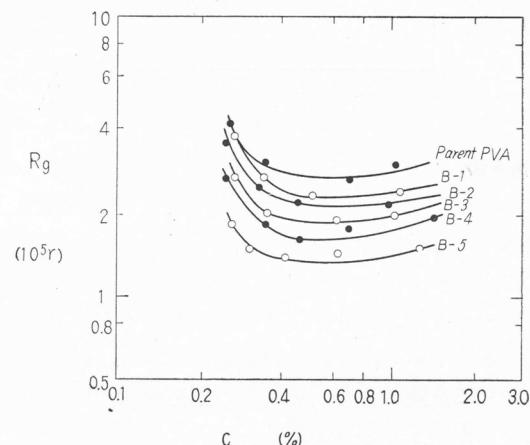
われわれは、次に NaCl を添加して照射を行なったが、その結果を第 4, 5 図に示す。第 4 図は、未照射 PVAG の 0.2N NaCl 水溶液中における粘度を示したもので、第 4 図の縦軸のスケールが、第 2 図の約 5 倍であるということを考慮すると、0.2N の NaCl を添加したことにより、各試料の粘度は、カルボキシル基含有率には無関係に、ほとんど原 PVA の水溶液中における粘度と等しくなり、拡がりが、非常に抑制されていることがわかる。これと同じ条件下で照射した結果を示したのが、第 5 図である。図によると臨界濃度は、試料のカルボキシル基含有量には無関係に、すべて等しくなり、なおかつ原 PVA の水溶液中における臨界濃度に一致している。この結果は、ポリマー分子の拡がりが増大するほど、臨界濃度は減少するという上に述べた結論を裏付けるものであり、また、臨界濃度がポリマーが初めて接触する濃度に等しいということをも支持している。第 5 図は、また、ゲル化は純水中の場合ほど顕著ではないが、明らかに、試料のカルボキシル基含有率が高くなるほど、しやすくなることを示しているが、これが、はたして、何に起因するかは、実のところ、よくわからない。もしも、各試料間に拡がりの差異が認められない場合には、臨界濃度が、すべて一致すると同時に、ポリマー濃度一定のところでは、ゲル化線量も一致するはずである。この原因が、アセタール化度の差に基づくポリマー間の組成の違いによるのではない

かといふことも一応考えられるが、岡村-本山⁷⁾ および松田-林⁸⁾ らが、部分酢化 PVA の水溶液に照射して得た、酢化度が高くなるほどゲル化しにくくなるという結果から考えると、われわれの場合は、まさに、これらと逆の傾向を示しており、組成の違いによるということもあり確からしいとは思えない。ここで、溶液中に存在している Na^+ とか Cl^- などの低分子イオンが、ポリマージジカルとか水から生成した $\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ と反応し、それらを消滅さす可能性のあることも注意しなければならないが、これに関する文献が少ないため、はつきりしたことはわからない。しかし、 Cl^- は溶液の pH が低くない限り、水から生成したラジカルとは反応しないことが知られており⁹⁾、いまの場合、低分子イオンは、ラジカルと反応することはあっても、無視できる程度で、主として、ポリマーイオンの拡がりを抑える方向にのみ働くと考えてよいのであろう。

架橋反応に及ぼす拡がりの影響を、より一層明らかにするために、原 PVA と B-5 の 2 種類の

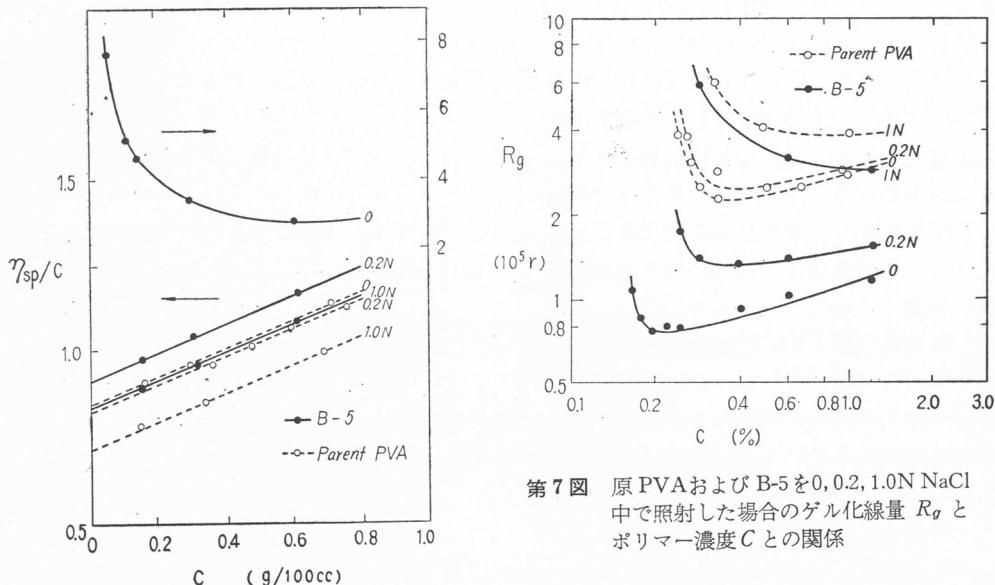


第 4 図 PVAG の 0.2N NaCl 中における還元粘度 (30°C)



第 5 図 PVAG を 0.2N NaCl 中で照射した場合のゲル化線量 R_g とポリマー濃度 C との関係

試料を用い、添加塩濃度をさらに広範囲に変化させて、照射を行なった。すでに図示した原 PVA と B-5 の純水中および 0.2N NaCl 中における結果とともに、これらを 1N NaCl 中で測定した時にえられた粘度およびゲル化線量を、それぞれ、第 6, 7 図に示す。第 6 図によると、原 PVA の 1N NaCl 中における粘度は、添加塩の存在せぬ場合よりも低くなっているが、これ以上、塩を添加すると、ポリマーは沈殿した。第 7 図は、第 1, 5 図の結果と全く同様に、高分子イオン



第 6 図 原 PVA および B-5 の 0, 0.2, 1.0N NaCl 中における還元粘度 (30°C)

0.2N の NaCl を添加しても、拡がりもゲル化線量もほとんど変化しないのに対し、B-5 の場合には、拡がりが減少し、ゲル化線量が増大するという実験事実は、NaCl はラジカルとは反応せず、もっぱら、高分子イオンの拡がりを減少せしめる役割のみを演ずるという推定を強く支持している。しかし、これらの実験だけから、低分子イオンとラジカルとの反応について議論するのには非常に危険であり、それらの反応機構を明らかにするためには、多くの種類の低分子電解質を用いて実験する必要がある。

4. 高分子イオンの拡がりと崩壊反応との関係

上に述べた実験で示したように、空気の除去下で照射を行なうと、ゲルが生成するが、照射時に空気が存在すると、試料の重合度が低下することが知られている。これは主として、次に示す反応によって生じた HO₂• によるものと考えられている。



従って試料のカルボキシル基含有率を適当に変化させて、空気の存在下で照射を行なえば、高分子イオンの拡がりと崩壊反応との関係を、検討することができるわけである。第 8 図は、空気の溶存している 0.3% PVAG 水溶液に、4 × 10⁴ r の線量を照射した時にえられた結果を示したもので、崩壊の程度は、粘度低下率によって表わした。

$$\text{粘度低下率} = \frac{\eta_{sp} - \eta'_{sp}}{\eta_{sp}} \times 100, \%$$

第 7 図 原 PVA および B-5 を 0, 0.2, 1.0N NaCl 中で照射した場合のゲル化線量 R_g とポリマー濃度 C との関係

の拡がりが減少するほど、ゲル化線量が増大することを示している。原 PVA の場合、

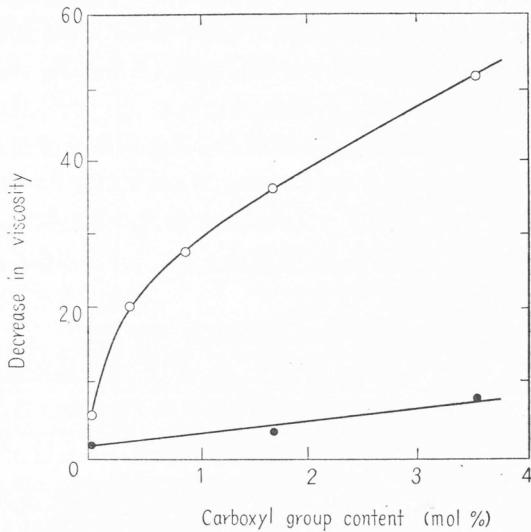
ここで、 η_{sp} , η'_{sp} は、ポリマー濃度 0.3%，温度 30°C で測定した照射前および照射後の比粘度である。第 8 図によると、照射液に添加塩が存在しない場合には、明らかに、試料のカルボキシル基含有率が高くなるほど、粘度低下率は増大しているが、1N の NaCl の共存下で照射を行なうと、ほとんど崩壊は起っていない。これらの実験結果は、崩壊反応も高分子イオンの拡がりと密接に関係していることを物語っている。なお、これらと全く同様な結果が、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸水溶液を空気中照射した時にも見出されていることは、すでに述べた通りである²⁾。

さて、高分子イオンの拡がりが大きいほど、重合度低下ははげしくなるというこれらの結果は、いかにして説明することができるであろうか。一つの解釈として、高分子イオンの拡がりが増大するほど、1コのセグメントあたりに有効な水の量が、多くなるために、換言すれば、ミクロな状態でみたセグメントの濃度が減少するために、間接効果が大きくなり、その結果、崩壊反応が促進されるということもありうるが、われわれは、それらの効果よりも、むしろ、イオン間の静電反発作用の方が、主原因であると考える。すなわち、一般に、一度切断した主鎖末端の一部は、再びもとの通り結合し、結果的には、崩壊は起らないことになるが、残りの切断末端が、互いに離れ去ってしまったり、末端ラジカルが何らかの方法で安定化するために、真の崩壊が起るものと思われる。もし、そうであるならば、イオン間に静電反発力が働く正在する高分子電解質の場合、一度切断した主鎖末端が、再結合する確率は、中性高分子に比較して、非常に少ないため、崩壊反応が顕著になるのであろう。高分子電解質希薄水溶液が、一般に、極く低い線量によっても、著しい照射効果を示すのも、このためであると考えられる。

また別に、主鎖の C-C 結合が、電離基の解離の影響で弱くなったということも考えられるが、われわれの PVAG の場合、解離している部分が、主鎖からかなり遠くの距離に位置しているために、主鎖の C-C 結合の電子密度が、解離のために影響を受けたとは、考えられず、したがつてこの解釈も妥当とは思われない。

5. 高分子イオンの拡がりの計算

ゲル化線量とポリマー濃度との関係曲線から求められる臨界濃度が、上述したように、ポリマーワーク分子が相互に接触しはじめる濃度に対応するとみなすことができるならば、この臨界濃度から容易にポリマーイオンの拡がりを計算できることになる。また、このようにして求められた数値は、他の、例えば、粘度、光散乱などの測定から得られた拡がりと比較検討することもできるわけである。しかし、照射によって高分子の崩壊とか、分子内架橋が分子間架橋と同時に生ずるならば、厳密には、臨界濃度から求めた値と、粘度などから求めた値とは比較することはできない。いまの場合、照射は空気の除去下で行ない、照射溶液も極端な低濃度ではないため、これら



第 8 図 空気の存在下で、PVAG を照射した場合の粘度低下率と試料のカルボキシル基含有率との関係
 ○……添加塩のない状態で照射
 ●……1N NaCl の存在下で照射

の反応は、一応、無視できるものと仮定できる。

そこで、次に、臨界濃度および粘度に関するデータより拡がりを計算し、それらを比較検討してみよう。ここで、極限粘度数から求められる拡がりは、無限希薄溶液における拡がりであるのに対し、ゲル化の臨界濃度から求まる拡がりは、有限濃度における拡がりであるということに一応留意しなければならないが、濃度が0.1~0.3%のように低い場合は、無限希薄の場合と大きな差はないものと考えられる。

いま、臨界濃度を C_c 、試料の分子量を M とすると、高分子イオン1コあたりの溶液の体積は $100M/N_A \cdot C_c$ となる。ただし、 N_A はアボガドロ数、 C_c は g/100cc の単位で表わす。臨界濃度においては、ポリマー分子は、半径 R の球として、最密充填の配列をとつて溶液中に存在しているものと仮定すると、高分子イオン1コが占める溶液の体積は、 $(4\pi/3) R^3/0.74$ となるゆえ、次式が成立する。

$$100M/N_A \cdot C_c = (4\pi/3) R^3/0.74 \quad (1)$$

(1)式を用いて計算した半径を R_c として第2表に示す。

第2表 臨界濃度および粘度のデータから計算したPVAGの拡がり

試 料	NaCl 濃度(N)	C_c (g/100cc)	R_c (Å)	R_E (Å)	R_{OF} (Å)	
					R_{40}	R_{80}
原 PVA	0	0.25	203	99	—	—
	0.2	0.26	200	—	177	201
	1.0	0.30	191	—	173	197
B-1	0	0.23	209	104	—	—
	0.2	0.25	203	—	179	202
B-2	0	0.22	212	110	—	—
	0.2	0.24	206	—	179	202
B-3	0	0.20	219	114	—	—
	0.2	0.24	206	—	179	202
B-4	0	0.18	228	130	—	—
	0.2	0.24	207	—	180	203
B-5	0	0.16	239	172	—	—
	0.2	0.24	208	—	183	208
	1.0	0.28	198	—	178	202

一般に、極限粘度数 $[\eta]$ と、ポリマー分子の末端間距離の自乗平均 \bar{h}^2 との間に、次式が成立し、

$$[\eta] = \frac{\phi (\sqrt{\bar{h}^2})^3}{M} \quad (2)$$

ϕ は多くの鎖状高分子に対し、 2.1×10^{23} となることが、実験的に求められているが、最近、Orofino-Flory は、高分子電解質の場合にも、(2)式が成立し、 $\phi = 0.9 \times 10^{21}$ となることを見出した¹⁰⁾。したがって、この Orofino-Flory の式と、 $\sqrt{\bar{h}^2}$ から高分子イオンの半径 R を算出する Hermans-Overbeek の式¹¹⁾

$$R^2 = \frac{5}{36} NA^2 \left(1 + \frac{(1/\sqrt{\bar{h}^2})^2}{NA^2} \right) \quad (3)$$

を用いて、 $[\eta]$ から高分子イオンの拡がりを計算することができる。ただし、(3)式の N, A は、それぞれ、1 分子中のセグメントの数と、1 コのセグメントの長さである。第 2 表の R_{OF} は、(2), (3)式を用いて計算した値を示したもので、 R_{40}, R_{80} はセグメントの長さを 40 Å および 80 Å と仮定した時の値である。添加塩が存在しない場合には、 $[\eta]$ は求まらず、また、有限濃度における拡がりを粘度のデータから求める方法も確立されていないため、ここでは、やむをえず、臨界濃度における η_{sp}/C を $[\eta]$ と仮定し、Einstein の粘度式を用いて半径を計算した。この値が R_E である。第 2 表によると、 R_{80} は R_e と非常によく一致しているが、 R_E は、かなり小さい。この相違は、主として、 R_E を計算する時に適用したあらい近似法によるものと思われるが、しかし、 R_e は、必ずしも、 R_{OF} とか R_E と完全に一致する必要はない。何故ならば、高分子 1 コあたりの有効な体積は、拡がりを計算する時に拠点としたところの高分子の溶液中における性質が、何であるかによって、当然、変化すると考えられるからである。

6. 結 語

われわれは、主として、高分子イオンの拡がりが架橋反応および崩壊反応に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験を行なったが、ほかに、電導度の変化などに関する詳細な実験結果も報告されている³⁾。しかし、高分子電解質の放射線効果に関する報告は、たんぱくななどの天然高分子を除けば、まだまだ少なく、これから研究に待つところが多いといわねばならない。特に、高分子電解質は、生体高分子モデルという点からも興味深いうえに、非常に低い線量の照射によっても、顕著な放射線効果が認められるということも注目に値する。というのは、高分子電解質こそ、生物に対する放射線変性が 100 r 程度の照射によっても十分認められるのに対し、一般の高分子の場合には、はるかに大きい線量を照射しなければ、変化があらわれないという問題を解く一つの鍵を持っているものと考えられるからである。また、われわれが試みたように、照射効果に関するデータから、高分子イオンの拡がりとか、イオン間の静電反発作用などに関する知見を得ることができることも、非常に興味深い。われわれは、現在、ポリアクリル酸を試料に用いて、高分子イオンの静電反発とか、低分子イオンの影響などを、研究中である。

最後に、本研究にあたり有益な御助言ならびに御討論をいただいた当研究室の中島・坂口両先生に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば、A. Henglein; J. Phys. Chem., **63**, 1852 (1959)
I. Sakurada and Y. Ikada; Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. in press.
- 2) 例えば、P. Alexander and M. Fox; Trans. Faraday Soc., **50**, 605 (1954)
- 3) S. Sugai; J. Phys. Soc. Japan, **14**, 1573 (1959)
- 4) I. Sakurada, M. Hosono and N. Ise; Memoirs of the Faculty of Engineering Kyoto Univ., **59**, 402 (1957)
- 5) 中島, 石田, 桜田; 高化, **14**, 259 (1957)
- 6) 桜田, 筏; 第15回日本化学会年会講演 (1962年)
- 7) 岡村, 本山; 第2回ポリビニルアルコール討論会 (1958年)
- 8) T. Matsuda and C. Lin; Isotopes and Radiation, **4**, 38 (1961)
- 9) J. J. Sworski; J. Am. Chem. Soc., **76**, 4687 (1954)
- 10) J. A. Orofino and P. J. Flory; J. Phys. Chem., **63**, 283 (1959)
- 11) J. J. Hermans and J. Th. G. Overbeek; Rec. trav. chim., **67**, 761 (1948)

セルロースに対するブタジエンのグラフト重合

桜田一郎*, 岡田紀夫*, 木村藤子**

1. 緒 言

従来われわれは木綿、ビスコースレーヨンなどのセルロース繊維に対し主として放射線によるスチレンのグラフト重合について研究して来た¹⁾。今回はモノマーとしてブタジエンを用いた実験結果について報告する。今迄ジエンモノマーの放射線重合に関しては2, 3の研究はあるが、グラフト重合の研究はほとんど行なわれていないようである。

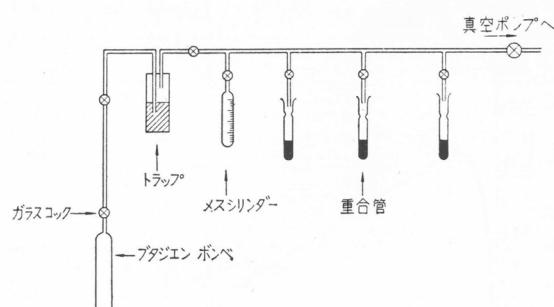
本研究の目的は第一に従来セルロースの改質を目的とするグラフト重合において用いたスチレンはそのポリマーの二次転移温度が室温より高く、スチレンを多量にグラフトすれば硬くなる傾向がみられたが、ブタジエンのごとくその二次転移温度が室温より低い、柔軟なポリマーをグラフトできれば別の性質が期待できるからである。第二にはブタジエンはスチレン、アクリロニトリルなどのビニルモノマーと容易に共重合し、これらはSBR, NBRの名称で合成ゴムとして知られている。従ってこれらをセルロースにグラフト出来れば、共重合の組成等を変えることによって種々の性質を付与できることが期待される。本報告はビスコーススフに対するブタジエン、ブタジエンとスチレン、ブタジエンとアクリロニトリルのグラフト重合に関するものである。

2. 実 験 方 法

試料としては普通タイプのビスコーススフを用いた。纖度は1.5デニール、纖維長51mmで、ベンゼン-エタノールの等量混合物でソックスレー抽出により充分精製して用いた。

ブタジエンは米国 Philips 社製の純度99.0%の市販品を1回減圧蒸留して用いた。溶剤はいづれも市販特級品を1回蒸留して用いた。重合管へのモノマーの仕込みは第1図に示す装置を用いて 10^{-4} mmHgの真空中下に行なった。

グラフト重合は同時照射法と前照射法とについて検討した。同時照射法は酸素の影響を見る実験以外はすべて 10^{-4} mmHgの真空中に30°Cでコバルト60のγ線を照射した。前照射法では試料のセルロースを空気中風乾状態でファンデグラフ静電加速機よりの1.5MeV, 100μAの電子線を断続照射し、照射量3.5Mradを与えた。生成物よりホモポリマーの抽出はベンゼン(ブタジエン、ブタジエンとスチレン)またはジメチルホルムアミド(ブタジエンとアクリロニトリル)で行なった。なおグラフト重合との比較のためにセルロースを加えることなく照射して、ブタジエンの放射線重合をも試みた。



第1図 ブタジエンを重合管へ仕込むための装置

* 日本放射線高分子研究協会大阪研究所

**京都大学化学研究所

3. 実験結果

3.1 ブタジエンの放射線重合

ブタジエンの放射線重合に関する研究は A. Chapiro²⁾ のが最初であり、 γ 線による線量率 1000r/min, 20°C における重合速度はステレンのそれの 1/15~1/20 であるという簡単な報告がある。その他 Brown ら³⁾ の尿素、チオ尿素による包接化合物を電子線照射し、1,4 トランス結合のみのポリブタジエンを得たという報告、祖父江、田畠ら⁴⁾、Anderson⁵⁾ の低温で γ 線を照射してイオン重合がおこるという報告がある。ここではブタジエンのグラフト重合を調べるために 30°C における塊状重合およびメタノール溶液重合について検討した。第 2 図には照射量と重合率の関係を示した。これから重合速度を求めると、ブタジエンの塊状重合速度は $8.5 \times 10^3 \text{ r/hr}$ で

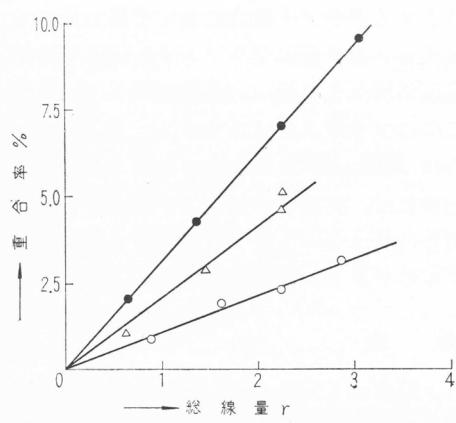
0.00975% / hr である。これはステレンの 0.113% / hr⁶⁾ に比べ約 1/12 でありかなりおそい。メタノール溶液重合を行なうとブタジエン : メタノール = 1 : 1 で 0.0187% / hr であり塊状重合速度の約 2 倍となり、1 : 2 では約 3 倍となる。

第 3 図にはブタジエン、メタノールの組成と一定照射量による重合率の関係を示した。メタノールで希釈すると重合速度はほぼ直線的に増大することがわかる。これはメタノール溶液重合ではメタノールから生じたラジカルによる開始反応あるいはメタノールからブタジエンへの励起エネルギー移動による開始反応が著しくおこっていることを示すものと思われる。

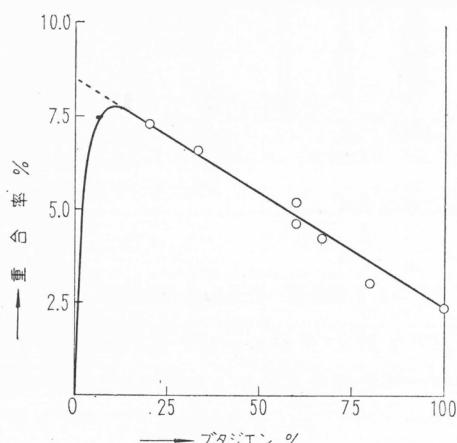
3.2 ブタジエンのグラフト重合

3.2.1 同時照射によるグラフト重合

まず、重合の溶媒として 2,3 検討したが、メタノールが最も好適であると思われたので以下の実験では、大部分メタノールを溶媒として用いた。まずブタジエンとメタノールの組成とグラフト重合速度の関係を検討した。第 1 表に実験結果を示す。ブタジエン単独では全くグラフト重合はおこ



第 2 図 ブタジエンの放射線重合
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r/hr}$
重合液組成 ブタジエン : メタノール
○ブタジエンのみ
△ 1 : 1
● 1 : 2



第 3 図 ブタジエンの放射線重合に及ぼすブタジエン、メタノール組成の影響
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r hr}$, 総線量 $2.1 \times 10^6 \text{ r}$

第 1 表 ブタジエン・メタノールの組成の影響

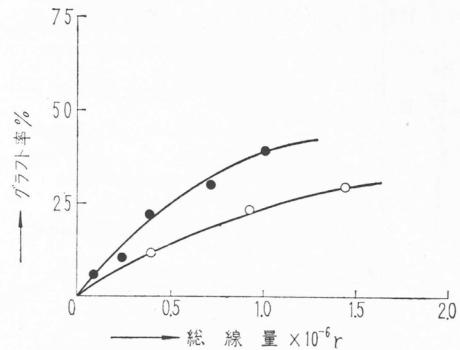
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r hr}$, 総線量 $9.4 \times 10^5 \text{ r}$

重合液組成 ブタジエン : メタノール	グラフト率 %
100 : 0	- 2.2
80 : 20	26.9
67 : 33	27.2
50 : 50	34.3
33 : 67	34.3
20 : 80	22.7

らないことは従来の実験と同様である。最も好適な組成はほぼ50:50でありこれはスチレンの場合と同様である。次に照射量とグラフト率の関係を二つの線量率で調べた。第2表、第4図に実

第2表 線量率および総線量の影響
重合液 ブタジエン・メタノール (33:67)

線量率 r/hr	総線量 r	グラフト率 %
8.5×10^3	4.0×10^5	10.6
8.5×10^3	9.3×10^5	23.0
8.5×10^3	14.3×10^5	29.1
8.5×10^3	35.0×10^5	94.2
3.7×10^3	0.78×10^5	4.4
3.7×10^3	2.4×10^5	9.8
3.7×10^3	4.0×10^5	21.5
3.7×10^3	7.0×10^5	30.5
3.7×10^3	10.2×10^5	38.4



第4図 ビスコーススフへのブタジエンのグラフト重合における線量率および総線量の影響
線量率○: 8.5×10^3 r/hr, ●: 3.7×10^3 r hr
重合液組成 ブタジエン, メタノール(33:67)

験結果を示す。照射量の増大するに応じてグラフト率は増加し、同一線量では低線量率の方が高いグラフト率が得られる。ブタジエンホモポリマーの副生は極めてわずかであった。スチレンのグラフト重合と比べるとグラフト速度はかなりおそらく 1/100~1/500 程度であるが、繊維の崩壊が著しくならない線量で100%程度のグラフト率を得ることは容易である。

次に水膨潤試料をブタジエンモノマーに浸漬して照射した。水膨潤度は150%程度であった。第5図に示すようにブタジエン-メタノール (50:50) の場合の約5倍のグラフト重合速度が得られることがわかった。

3.2.2 前照射によるグラフト重合

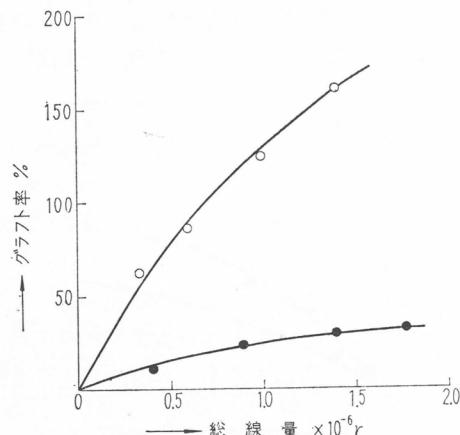
まず試料を風乾状態で空気中でファンデグラフ静電加速機よりの 1.5 MeV, 100 μA の電子線で照射し、3.5 Mrad の照射量を与える。これをメタノール、ブタジエンの混合液に浸漬して真空下に 50°C で加熱し、グラフト重合を行なった。最初に溶媒の種類および 2, 3 組成、重合時間

第3表 溶媒の種類、重合液組成、重合時間の影響

重合温度 50°C

溶媒	重合液組成		重合時間 hr	グラフト率 %
	ブタジエン:溶媒			
メタノール	67:33		24	12.8
	50:50		24	36.1
	50:50		76	46.5
	33:67		24	17.1
	33:67		48	35.0
	33:67		72	35.5
	33:67		120	43.6
	33:67		168	50.8
エタノール	67:33		24	12.8
	50:50		120	34.6
水	67:33		24	27.9
	50:50		120	67.0

を変えて実験し、これらの影響を調べた。結果を第3表に示す。また重合時間とグラフト率の関係を第6図に示した。この場合にもグラフト重合速度はかなりおそいが、数日間で50%程度のグラフト率が得られることがわかった。重合液の組成を 3 種にかけて実験したが、同時照射の場合と同じくブタジエンとメタノールが50:50の組成で最も有利であると思われる結果が得られた。

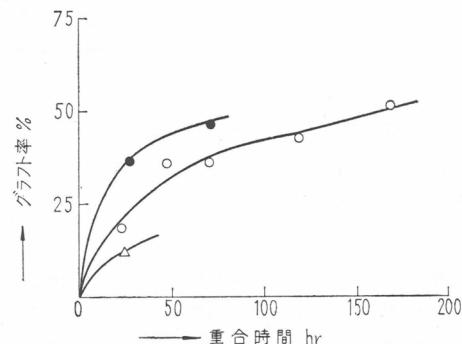


第5図 ビスコーススフへのブタジエンのグラフト重合

線量率 $8.5 \times 10^3 \text{r}/\text{hr}$

○：水膨潤試料をブタジエンモノマー中で照射

●：乾燥試料をブタジエン、メタノール
(50:50)液に浸漬して照射



第6図 前照射法によるビスコーススフへのブタジエンのグラフト重合

前照射量3.5Mrad 重合温度50°C

重合液組成ブタジエン：メタノール
○33:67, ●50:50, △67:33

3.3 ブタジエンとスチレンのグラフト重合

次にモノマーとしてブタジエンとスチレンを同時にグラフト重合することを試みた。

3.3.1 同時照射によるグラフト重合

まずブタジエン、スチレン、メタノール(20:40:40)の重合液を用いて $8.5 \times 10^3 \text{r}/\text{hr}$ と $3.7 \times 10^3 \text{r}/\text{hr}$ の二つの線量率でグラフト重合を行ない、照射線量とグラフト率の関係を調べ第4表の

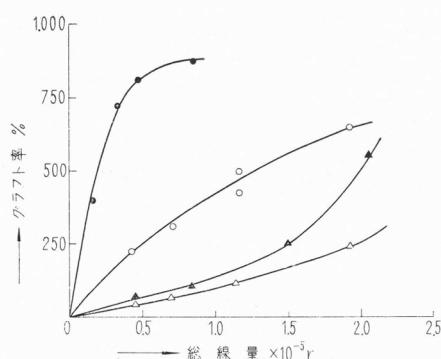
第4表 ブタジエン、スチレンならびにスチレンのグラフト重合

線量率 r/hr	総線量 r	グラフト率 %	
		ブタジエン-スチレン ^{a)}	スチレン ^{b)}
8.5×10^3	2.2×10^5	37.3	235
//	3.5×10^5	64.6	312
//	5.8×10^5	115	427
//	5.8×10^5	—	504
//	9.6×10^5	246	655
//	14.8×10^5	602	—
3.7×10^3	0.66×10^5	—	403
//	1.6×10^5	—	731
//	2.3×10^5	57.6	819
//	4.2×10^5	83.3	877
//	7.6×10^5	247	—
//	10.3×10^5	551	—

a) 重合液組成 ブタジエン:スチレン:メタノール = 20:40:40

b) 重合液組成 スチレン:メタノール = 50:50

結果を得た。このさいスチレンと同時にブタジエンのグラフト重合がおこっていることは赤外吸収測定より確認された。第4表にはまたモノマーとしてスチレン単独の場合すなわちスチレン・メタノール(50:50)を用いた場合の結果をも示した。これらはまた第7図にも示した。当然予想されることであるがモノマーとしてブタジエン単独の場合よりもスチレンが共存するとグラフト



第7図 ビスコーススフへのブタジエンとスチレンならびにスチレンのグラフト重合
 ●: 重合液スチレン, メタノール(50:50)
 線量率 $3.7 \times 10^3 \text{ r}/\text{hr}$
 ○: 重合液スチレン, メタノール(50:50)
 線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r}/\text{hr}$
 ▲: 重合液ブタジエン, スチレン, メタノール(20:40:40) 線量率 $3.7 \times 10^3 \text{ r}/\text{hr}$
 △: 重合液ブタジエン, スチレン, メタノール(20:40:40) 線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r}/\text{hr}$

なお空気のグラフト重合に及ぼす影響をみるために脱気回数1回ずなわち $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mmHg}$ 程度の真空中で実験したが脱気回数4回の 10^{-4} mmHg の真空中に比べ初期に誘導期が幾分あらわれる程度で、グラフト重合速度にはほとんど影響がみられなかった。

次にモノマー（ブタジエン＋スチレン）とメタノールの組成化を50:50と一定にしてモノマーのブタジエンとスチレンの組成を変えて実験した。第5表には $1.36 \times 10^6 \text{ r}$ 照射した場合のモノマー組成とグラフト率の関係を示す。表より明らかのようにモノマー中ブタジエン量が15%の組成で著しく高いグラフト率が得られる。得られた生成物は写真1に示すようにこのような高グラフ

第5表 ブタジエン, スチレンのグラフト重合に及ぼすモノマー組成の影響 (1)

重合液組成 ブタジエン+スチレン:メタノール = 50:50

線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r}/\text{hr}$, 総線量 $1.36 \times 10^6 \text{ r}$

ブタジエン:スチレン 容 量 比	グ ラ フ ト 率
100:0	41.3
80:20	67.8
60:40	128
50:50	235
40:60	314
15:85	8210
0:100	800

重合速度はかなり増大している。またスチレンの場合には反応が進む程グラフト重合速度は低下する傾向があるが、ブタジエン・スチレンの場合にはある程度反応が進むとグラフト重合が加速せられる傾向がみられる。

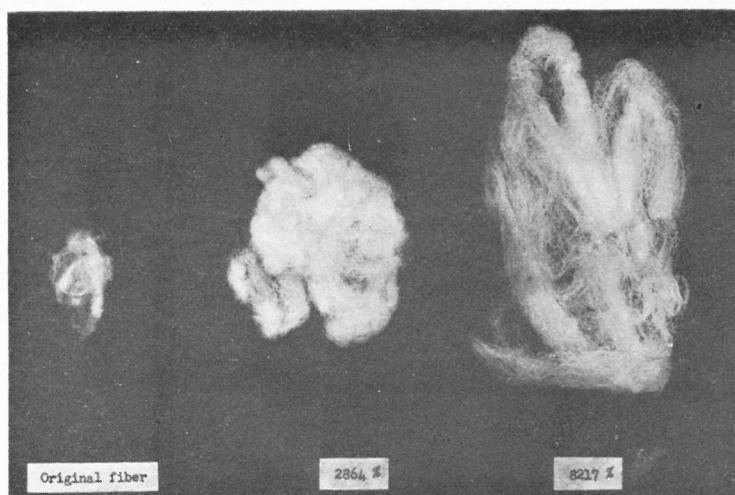
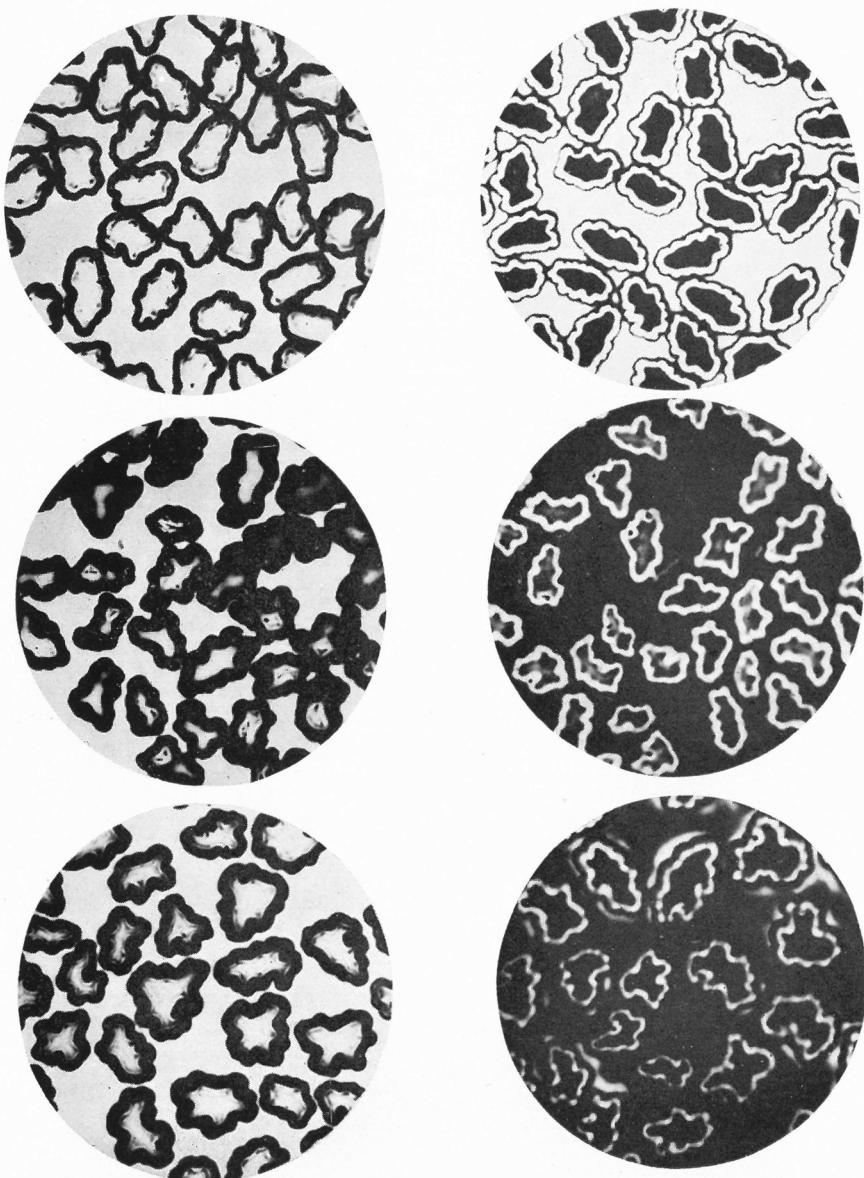


写真1 ブタジエン-スチレングラフトビスコーススフ

右: グラフト率8217%, 中: グラフト率2864%

左: 原纖維



1

2

3

写真2(1) ブタジエンおよびブタジエン-スチレングラフトビスコーススプの断面
 左側 Azin Brilliant Blue 6 B スキン染色 右側 Oxamine Blue 4 R コーー染色
 グラフト条件 重合液組成 ブタジエン+スチレン:メタノール=50:50
 線量率 $8.5 \times 10^3 \text{r}/\text{hr}$, 総線量 $1.36 \times 10^6 \text{r}$

No.	ブタジエン/ブタジエ ン+スチレン (%)	グラフト率(%)	倍率	No.	ブタジエン/ブタジエ ン+スチレン (%)	グラフト率(%)	倍率
1	—	原試料	420	7	30	461	420
2	100	34.3	420	8	25	557	420
3	80	67.8	420	9	20	4,417	420
4	60	128	420	10	8	9,081	350
5	50	235	420	11	0	1,000	420
6	40	314	420				

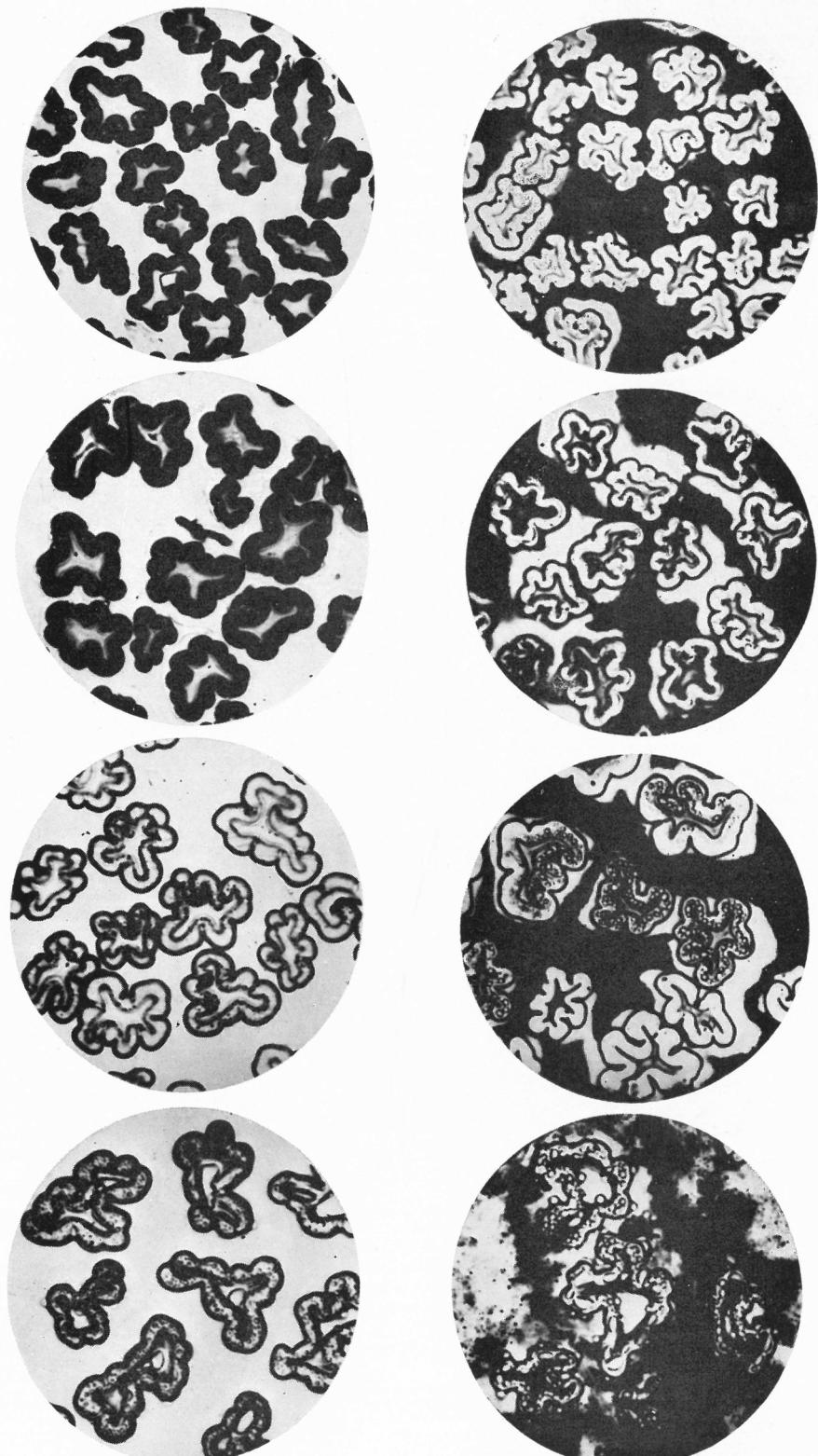


写真2(2) ブタジエンおよびブタジエン-スチレングラフトビスコーススフの断面

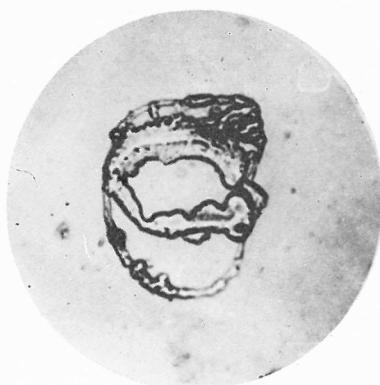
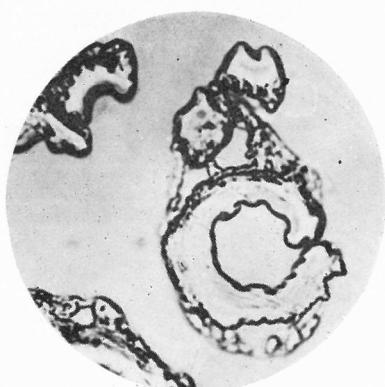
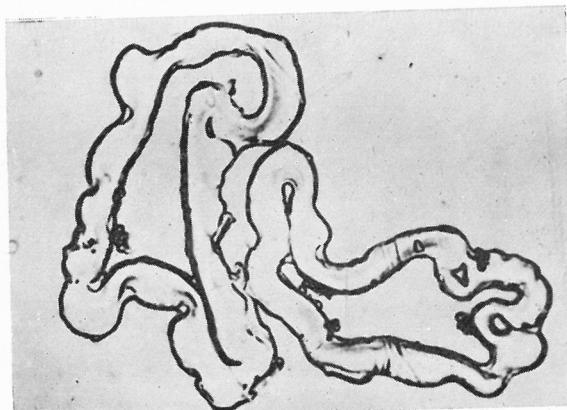
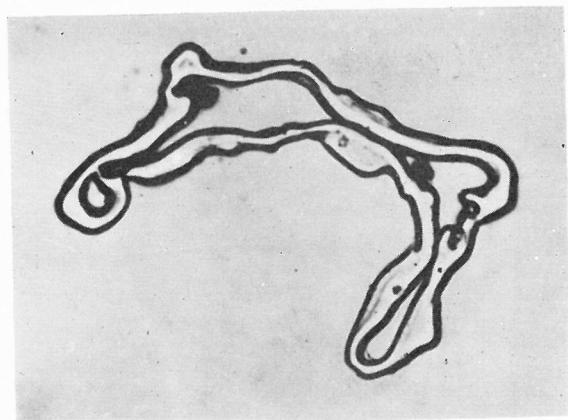
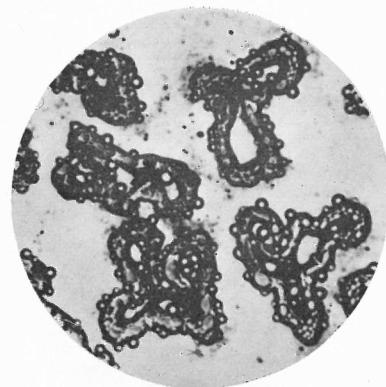
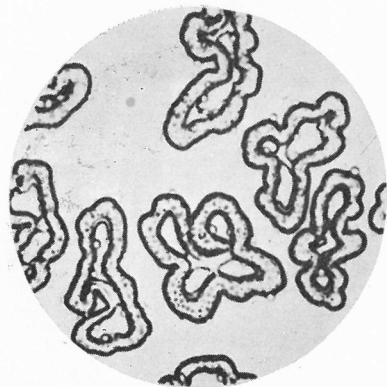


写真2(3) プタジエンおよびブタジエン-スチレングラフトビスコースの断面

ト率であるにもかかわらず明らかに纖維状を保っている。また種々のグラフト条件で得られたグラフト纖維の顕微鏡による断面観察の結果を写真2に示した。かなり大量のグラフト重合がおこっている場合にもスキン層とコア一部の区別が明らかに存在することが認められる。

モノマー中ブタジエンの少ない組成で著しく高いグラフト率が得られたので、ブタジエンの少ない組成についてさらに詳しく調べた。実験はステレン・メタノール(50:50)の混合液に少量のブタジエンを添加し、その量を変えて得られるグラフト率との関係を検討した。実験結果を第6表、第8図に示す。極大グラフト率が得られるブタジエン組成は4~14%である。この場合得

第6表 ブタジエン、ステレンのグラフト重合に及ぼすモノマー組成の影響 (2)

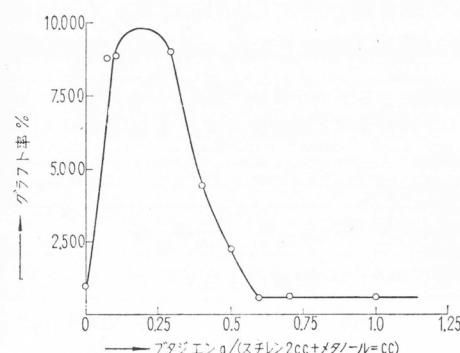
重合液組成 ステレン 2cc (1.81g), ブタジエン xg , メタノール 2cc (1.58g)
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{r/hr}$, 総線量 $1.36 \times 10^6 \text{r}$

ブタジエン xg	ブタジエン/ブタジエン+ステレン %	グラフト率 %
0	0	957
0.075	4	8770
0.11	6	8860
0.30	14	9080
0.40	18	4420
0.50	22	2320
0.60	25	557
0.70	28	647
1.00	36	602

第7表 ブタジエン、ステレンの放射線共重合に及ぼすモノマー組成の影響

重合液組成 ブタジエン+ステレン:メタノール = 50:50
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{r/hr}$, 総線量 $1.34 \times 10^6 \text{r}$

ブタジエン/ブタジエン+ステレン %	重合率 %
0	43.6
8.3	18.8
9.5	17.2
11.7	15.2
25.4	15.0
36.5	7.1
46.5	5.8
81.1	4.0
100	3.7



第8図 ビスコーススプルへのブタジエン-ステレンのグラフト重合におけるモノマー組成の影響

線量率 $8.5 \times 10^3 \text{r/hr}$, 総線量 $1.36 \times 10^6 \text{r}$

られたグラフト率より仕込んだモノマーの約90%がグラフトしたことになるから、この10,000%程度という値は仕込みモノマー量によって規制されたものと考えられる。実際モノマー量を2倍にするとグラフト率は20,000%にも達する。

次にこのような高グラフト率がどうして得られるかを明らかにするために、セルロースの存在しない系でブタジエンとステレンのメタノール溶液放射線共重合を行なった。結果は第7表に示すとおり放射線を用いない普通の共重合と同様、ブタジエンを少量添加すると重合速度は著しく

低下し、以後ブタジエン量の増加と共に重合速度は低下し、ブタジエンの少ないモノマー組成で重合速度が大きくなるという現象は認められなかった。したがってグラフト重合における加速効果はビスコーススフの共存があつておこる現象であると思われる。

上記のグラフト重合の実験結果はかなりの照射、すなわちγ線を7日間照射した後に得られた結果であるので、次に重合の経過、とくに重合の初期はどうなっているかを検討した。実験結果は第9図にモノマーとしてステレン単独の場合と共にブタジエンがモノマー中約8%ならびに20%(重量%)の結果を示した。重合の初期では明らかにステレン単独の方がグラフト重合速度が大きいが、 $6.0 \times 10^5 \text{ r}$ 程度の照射量でグラフト率1,000%の一定値に達し、それ以上は増加しない。ブタジエンが少量共存する系では重合の初期では反応は抑制されているが、グラフト率1,000%程度になると著しくグラフト重合が加速され、急激に10,000%程度のグラフト率に達する。ブタジエンが20%の場合にも、程度は少ないと同様にある程度グラフト反応が進んで加速効果が働く傾向が認められる。

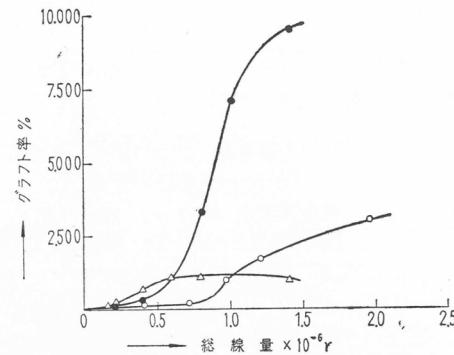
ブタジエンの存在する系では重合はほとんど繊維内でおこり液相に生成するホモポリマーは極めてわずかであった。

3.3.2 前照射によるグラフト重合

ブタジエン、ステレン、メタノール(20:40:40)の混合液を用いて前照射によるグラフト重合を行なった。前照射中はブタジエンのグラフト重合の場合と同様である。第8表に実験結果を示す。さらに空気の影響を見るために脱気回数4回および1回の結果をも示した。なお比較のためにステレン、メタノール(50:50)によるステレン単独のグラフト重合の結果をも記載した。前照射法ではブタジエン-ステレンのグラフト重合はわずかの空気の存在によって、重合の初期には当然予想されるように抑制作用を受けるが、ある程度反応が進むとむしろ加速効果が認められた。

次に前照射法においても、同時照射法の場合と同様少量のブタジエンの添加で高グラフト率が得られるかどうかを検討し

た。実験結果を第9表に示す。表より明らかなようにブタジエン添加量の最も少ない14%におい



第9図 ビスコーススフへのブタジエンとステレンならびにステレンのグラフト重合
線量率 $8.5 \times 10^3 \text{ r/hr}$,
モノマー組成 [ブタジエン/(ブタジエン+ステレン)] ○: 20%, ●: 8%, △: 0%

第8表 前照射法によるブタジエン、ステレンならびにステレンのグラフト重合

重合温度 50°C		
1. 脱気回数 4回		
重合時間 hr	グラフト率 %	
	ブタジエン、ステレン ^{a)}	ステレン ^{b)}
24	29.5	102
48	43.6	238
72	35.5	—
120	53.4	—
2. 脱気回数 1回		
24	6.5	57.8
48	38.5	106
72	117	—
120	151	—

a) 重合液組成 ブタジエン:ステレン:メタノール=20:40:40

b) 重合液組成 ステレン:メタノール=50:50

第9表 前照射法によるブタジエン、スチレンのグラフト重合に及ぼすモノマー組成の影響

重合液組成 スチレン 2cc (1.81g), ブタジエン x g, メタノール
2cc (1.58g), 重合温度 50°C, 重合時間 168hr

ブタジエン x g	ブタジエン/ ブタジエン+スチレン %	グラフト率 %	備考
0	0	366	
0.29	14	343	{多量のポップコーンポリマーが生成
0.51	22	68.7	
0.62	26	41.0	
0.73	29	37.7	
0.85	32	40.6	
0.93	34	26.2	
1.51	46	36.0	
2.38	57	35.3	
	64	31.7	

ても、グラフト率が大きくなる傾向はみられなかった。その代りにこの場合には大量のホモポリマーを生成した。他の場合にはホモポリマーの生成はほとんど全くみられなかった。このポリマーは重合管中に嵩高く、最初の重合液容量の約2.5倍に形成し、不規則な形状をもち、ベンゼン中で加熱しても全く不溶であり、ブタジエンで高度に架橋されていて、いわゆるポップコーンポリマーであると考えられる。このさい全重合率は97.5%であった。なおセルロースの共存しない同じ組成のスチレンのブタジエン・メタノール液を50°Cで同様に加熱したが重合率は0.86%にすぎなかった。また未照射のセルロースを共存させた場合には8.1%のベンゼン不溶性のポリマーが得られた。従ってポップコーンポリマーの形成はブタジエンの成分がわずかで少量のセルロースが共存し、しかもセルロースが照射されているときに著しく加速されることを明らかである。

3.4 ブタジエンとアクリロニトリルのグラフト重合

アクリロニトリルはブタジエンと容易に共重合することが知られている。しかしセルロースに対しアクリロニトリルは放射線では20~30%程度しかグラフト重合しない。そこでこの二つのモノマーを混合してグラフト重合を試みた。重合液の組成はモノマー(ブタジエン+アクリロニトリル) : メタノールは50:50であり、モノマーの組成を変えて一定照射量を与えたさいに得られるグラフト率を調べた。実験結果を第10表に示す。アクリロニトリル単独では重合速度は非常に速い。グラフト重合で

第10表 ブタジエン、アクリロニトリルのグラフト重合に及ぼすモノマー組成の影響

重合液組成 ブタジエン+アクリロニトリル:メタノール = 50:50, 線量率 8.5×10^3 r/hr

ブタジエン/ ブタジエン+ アクリロニトリル %	総線量 r	グラフト率 %
0	2.1×10^5	16.1
0	9.9×10^5	ゲル化
10.9	2.1×10^5	103
10.7	5.9×10^5	6,790
7.5	9.9×10^5	ゲル化
19.5	9.9×10^5	ゲル化
30.2	9.9×10^5	2.71
43.6	9.9×10^5	10,600
49.5	9.9×10^5	9,330
63.6	9.9×10^5	13,000
64.5	9.9×10^5	9,110
73.2	9.9×10^5	2,350
88.3	9.9×10^5	197
100	9.9×10^5	72.5

は 5.0×10^4 rでグラフト率は11.8%に達するが、それ以上照射してもホモポリマーが形成し、さらにこれが架橋してジメチルホルムアミドに不溶になるのみで、グラフト重合はほとんど進まない。ブタジエン20%程度までは、本実験の照射量では架橋がおこり、したがってジメチルホルムアミドに不溶であってグラフトポリマーはとり出すことが出来なかったが、グラフト率は500%以下と推察される。ブタジエン-アクリロニトリルの場合にはほぼ等量比付近でグラフト率は著しく大きくなり10,000%にも達した。得られた生成物はブタジエン-スチレンの場合と同様明らかに写真3に示すように纖維状を保っている。

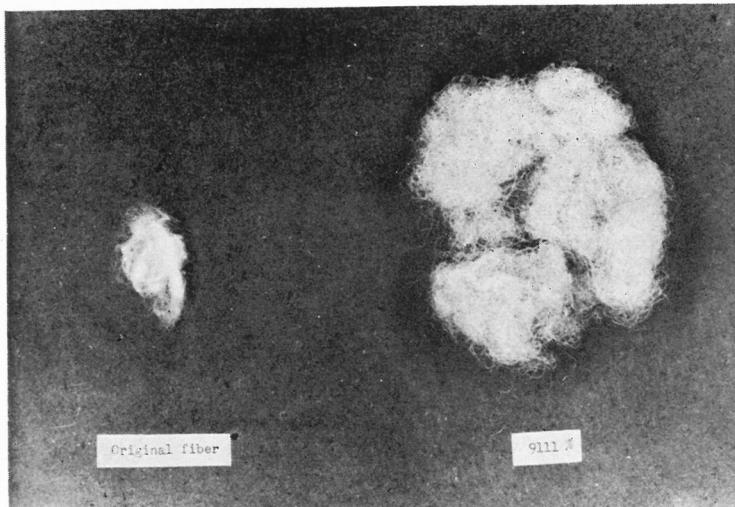


写真3 ブタジエン-アクリロニトリルグラフトビスコーススフ、
右 グラフト率9,111%，左 原纖維

4. 総 括

放射線によるブタジエンの重合、ビスコーススフへのブタジエン、ブタジエンとスチレン、ブタジエンとアクリロニトリルのグラフト重合を行ない次の結果が得られた。

1. ブタジエンの放射線重合速度是非常におそくスチレンの1/12である。また重合速度はメタノールを添加するとその添加量に比例して増大する。

2. ブタジエンのビスコーススフへの同時照射によるグラフト重合速度はスチレンのそれの1/100~1/500であるが、セルロースの崩壊をわずかにとどめて50~100%のグラフト率を得ることは容易である。前照射法でも同様にブタジエンをグラフト重合することが出来た。

3. 同時照射法によりブタジエンとスチレンを同時にセルロースへグラフト重合出来た。グラフト速度、達しうるグラフト率はモノマー組成によって大きく影響されモノマー中ブタジエン成分が4~15%の組成で10,000%程度に達する高いグラフト率を得ることが出来た。ブタジエンとアクリロニトリルの場合にも同様に高いグラフト率が得られたが、モノマーの組成は等量比付近が好適であった。かくして得られた生成物はもとの纖維構造を保っていることが認められた。

4. 前照射法によるブタジエン-スチレンのグラフト重合においてはこのような高いグラフト率は得られず、その代りブタジエン成分の少ない組成ではホモ重合が著しく促進せられ、ポップコーンポリマーが形成した。

なおこれらグラフト重合の挙動はセルロースの構造に著しく影響を受けるのでこれらの点について研究中である。ブタジエングラフトセルロースの性質は別の機会に発表したい。

付記 本研究の頭初において用いたブタジエンは京大化研古川研究室、三枝講師より恵与されたものであり、深く感謝する。また顕微鏡断面写真をとって頂いた東邦レーション繊維研究所に対し深謝する。

文 献

- 1) 桜田, 坂口, 木村, 岡田, 林部: 日本化学会第18回講演集, No. 18, 33 (1961)
- 2) A. Chapiro : A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press., (1960) p. 387 に掲載
- 3) J. F. Brown, Jr and D. M. White : J. A. C. S., **82**, 5671, 5678 (1960)
- 4) 祖父江, 田畠, 小田, : 工化, **64**, 380 (1961)
- 5) W. S. Anderson : J. Chem. Phys., **63**, 766 (1959)
- 6) 桜田, 岡田, 畠山: 日本化学会第14年会講演, 1961年4月

ポリビニルアルコール纖維のチタニウムラクテート処理

辻 和一郎*, 今井政三**, 市場昭道*

1. 緒 言

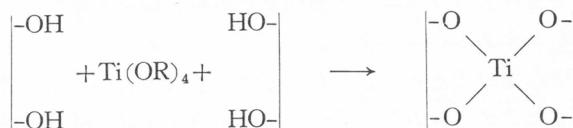
前にわれわれは熱処理ポリビニルアルコール纖維を硼酸あるいは硼砂水溶液に浸漬、風乾すると強度、ヤング率、降伏点、高温における機械的性質を著しく向上する興味ある結果を見出した¹⁾。しかしながらこの効果は処理後の水洗によって完全に失われることが実用上の広い応用を妨げる。

従って次にはこれに継続した一貫の研究としてポリビニルアルコールと架橋結合を形成するといわれるチタニウム化合物によるポリビニルアルコール纖維の処理について研究を行ない、硼酸などによる処理効果との比較、考察を行なった。

チタン化合物は水酸基を持つ化合物と種々興味ある反応を行なうことが知られている²⁾。チタン酸エステル特に低級アルコールエ斯特ルは高沸点アルコールと反応してアルコーリシス(エ斯特ル変換)を行なう。



1935年に I. G. の O. Bayer および J. Nelles はアセテートレーヨンの艶消しの研究において、酢酸纖維素の溶液がチタニウムブチレートを加えることによってゲル化して紡糸できなくなることを見出し、これはチタン酸エ斯特ルと酢酸纖維素中の残存水酸基との反応による架橋に起因すると考えた。

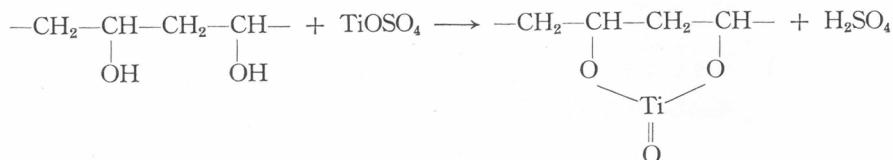


Langkammerer³⁾はデンプン、セルロースのチタン化に塩基性チタニアセテート HO-CH₂COOH • 2Ti(OH)₄ を用いた。

また Signaigo⁴⁾はチタン塩水溶液にポリビニルアルコールフィルムあるいは纖維を浸漬して反応させ、ポリビニルアルコールが水に不溶性になることを認めた。

たとえば高粘度ポリビニルアルコールフィルムをあらかじめ室温の水に15~60分浸漬後、チタニルサルフェート (TiOSO₄•2H₂O) の 24.5% 水溶液に15分浸漬するとチタン含量 18%，透明な、沸とう水に不溶のフィルムが得られる。チタン含量 1 ~ 2 % の場合でも沸とう水に対し不溶であるといわれる。

そのフィルムは数百% の延伸を行なうことができ、高度の分子間架橋結合は存在しないものと考えられ、次のような分子内架橋結合の存在が提示されている。

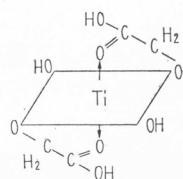


* 京都大学化学研究所 ** 京都女子大学家政学部

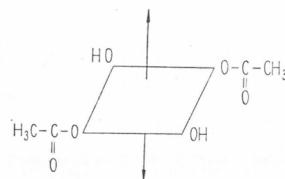
田辺氏等⁵⁾は熱処理ポリビニルアルコール繊維を硫酸15%, ホルムアルデヒド5%, チタニルサルフェート2%を含有する水溶液に60°Cで5分浸漬し, ホルマール化度20モル%で, チタンを0.6%含有し沸とう水に耐える繊維を得た。この繊維の染料吸収性はホルマール化あるいはチタン化それぞれ単独の場合より遙かに大きいといわれる。

チタンは4価の主原子価の他に2価の副原子価を持ち, これによりリング形成いわゆるキレートをつくることができ, これは水に安定である。

たとえばグリコール酸とチタンからできるチタニウムグリコレートは水に対して安定であるが, 酢酸とチタンはキレートをつくらず, 従ってチタニウムアセテートは容易に加水分解される。



チタニウムグリコレート

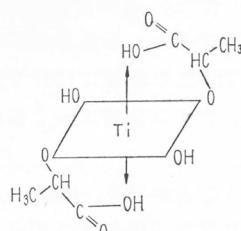


チタニウムアセテート

チタニウムキレートはポリビニルアルコール, セルロース, エポキシ樹脂, アルキドなどの水酸基を持つ高分子化合物と架橋結合をつくることができる。どのような形の架橋結合が生成されるかは未だ不明確であり, チタンが単に2個のポリマー分子と coordinate bonding をつくることもあり, また主原子価結合をつくることもあり得るし, またポリマー分子上の基と新しいキレートつくって(transchelation) 架橋結合を生成することもあり得るとされている。

ポリビニルアルコールをチタニウムラクテートで架橋する場合乳酸が遊離し, チタンによるポリビニルアルコールの架橋が生成するものと考えられている。チタニウムキレートは安定な化合物であり, このような架橋結合は安定であると考えられるので水に対し不安定な硼酸による架橋と異なる意味で興味がある。またチタニウムラクテートはきわめて安定な酸性水溶液を与えるので処理に対して好都合である。このような意味においてポリビニルアルコール繊維のチタニウムラクテート処理を行ない, その性質を硼酸処理の場合と比較して検討を行なった。

なおチタニウムラクテートの構造は次の如く考えられている。



チタニウムラクテート

2. ポリビニルアルコール繊維のチタニウムラクテート処理 および処理繊維の热水収縮性

チタニウムラクテートは日本曹達株式会社の好意による同社製品を使用し (TiO_2 30.99%), ポリビニルアルコール繊維としては重合度1700, 残存酢酸基0.11モル%のポリビニルアルコールを

常法により湿式紡糸し、湿熱延伸1.27倍、乾熱延伸6.3倍、全延伸率8.0倍として、225～230°Cで熱処理を施したものと主として使用した。

先ずチタン処理浴として

チタニウムラクテート 20g/l

硫酸 200g/l

の水溶液をもって60°Cにおいて無緊張で40分処理を行ない水洗、乾燥した。処理繊維を沸とう水中に1時間浸漬、乾燥した場合の収縮率は約3%であつて、充分な耐熱性が与えられていることが知られた。

なお弱熱処理ポリビニルアルコール繊維を同様な条件で処理を行なつたが、熱水に耐えるものは得られなかつたので、以下いずれも上記条件の熱処理繊維を試料として使用した。

次にチタン処理の時間および温度が処理繊維の沸とう水中1時間浸漬(無荷重下)による収縮率におよぼす影響について検討を行なつた。処理浴温度60°Cおよび70°Cにおいて10～40分の処理を行なつた結果は第1表の如くである。

第1表 チタン処理の温度および時間と処理繊維の沸とう水収縮率との関係

チ タ ン 処 理		沸とう水 収 縮 率 (%)			平 均
温 度 (°C)	時 間 (min)				
60	10	29.4,	14.7,	8.0	18.0
		10.9,	27.0		
	20	8.5,	8.9,	5.8	7.5
		7.4,	7.0		
	30	5.7,	7.8,	5.8	6.3
		7.3,	5.2		
	40	6.6,	5.8,	7.0	5.9
		5.5,	4.7		
	70	5.6,	4.7,	4.3	5.0
		4.7,	6.0		
		4.0,	3.9,	4.8	4.6
		6.4,	4.1		
	30	2.9,	2.9,	2.0	3.1
		3.8,	3.9		
	40	1.6,	3.1,	3.0	2.5
		3.0,	2.1		

第1表の結果を見るといずれも沸とう水に不溶になつておらず、処理時間の増大、処理温度の上昇と共に沸とう水収縮率を減少している。特に70°Cにおいて10分の処理により沸とう水収縮率5%と充分な耐熱性を得ることは現行のビニロン製造工程においてホルマール化に同一温度において30～40分を要するのに比し時間的にまたホルムアルデヒドの発散が無いことなどの点において利点と考えられる。

なおチタン処理による繊維の重量増加について検討を行なつたが、前記組成の浴中で70°Cにおいて60分処理した場合の重量増加の一例は2.82%であった。この際白試験として前記組成からチタニウムラクテートだけを除いて硫酸浴で同一の温度、時間の処理を行なつたが繊維の重量変

化は認められなかった。

更に別に 70°Cにおいて 60分以上の種々の時間処理を行ない重量変化を測定したが、それらの結果は第2表に示す如く、60分以上処理時間を長くしても重量増加は増大せず少なくとも 70°Cにおいては処理時間を60分以上にしても効果は期待できないものと考えられる。

第2表 チタン処理時間が処理による繊維の重量増加に及ぼす影響(チタン処理温度70°C)

処理時間(min)	重量増加(%)
60	2.57
90	2.58
120	2.21
180	2.59
240	1.48

3. チタン化繊維の機械的性質

以上チタニウムラクテート処理によってポリビニルアルコール繊維が沸とう水に対し耐えることがわかったが、次に処理繊維の機械的性質について検討を行ない、熱処理繊維および熱処理後ホルマール化を行なった普通ビニロンと比較し、また硼酸処理の場合と比較考察を行なった。チタニウムラクテートによる処理を60°Cにおいて40分行なったものをチタン化試料として用いた。

先ず室温空気中および室温ならびに 95°Cの水中において測定した荷重一伸長率曲線から算出した強伸度、ヤング率の数値を第3表に示す。

室温における強度がホルマール化に比してやや低下している他にはチタン化による変化は少ない。95°Cの水中における強伸度、ヤング率がホルマール化と変わらないことが注目される。

第3表 チタン処理ポリビニルアルコール繊維の乾、湿強伸度、ヤング率およびホルマール化繊維等との比較

試料	測定条件	繊度(d)	強力(g)	強度(g/d)	伸度(%)	ヤング率(kg/mm ²)
熱処理	室温(22°C)乾	3.07	24.47	7.97	17.1	674
	〃湿	〃	19.14	6.23	17.4	235
熱処理後 ホルマール化	室温 乾	3.72	24.78	6.65	18.3	512
	〃湿	〃	20.96	5.63	18.4	197
	95°C湿	〃	2.62	0.70	55.5	45
チタン化	室温 乾	3.78	21.09	5.58	17.6	374
	〃湿	〃	16.72	4.43	16.4	122
	95°C湿	〃	3.01	0.80	53.7	40

4. チタン化繊維の高温空気中における普通および結節強伸度

次にチタン化繊維の 20~200°Cの空気中における普通および結節強伸度を K. S. 式セニメーターを利用して測定した。得られた結果は第4表および第5表の如くである。

第4表 チタン化ポリビニルアルコール繊維等の普通強伸度の高温空気中における変化

試料	熱処理(3.07d)	ホルマール化(3.72d)	チタン化(3.72d)			
温度(°C)	強度(g/d)	伸度(%)	強度(g/d)	伸度(%)	強度(g/d)	伸度(%)
20	7.34	16.7	7.04	17.0	6.38	17.4
100	7.39	19.3	5.99	18.5	5.49	18.8
150	6.30	18.1	5.61	19.5	5.37	19.4
200	4.49	17.4	3.69	18.1	3.84	19.1

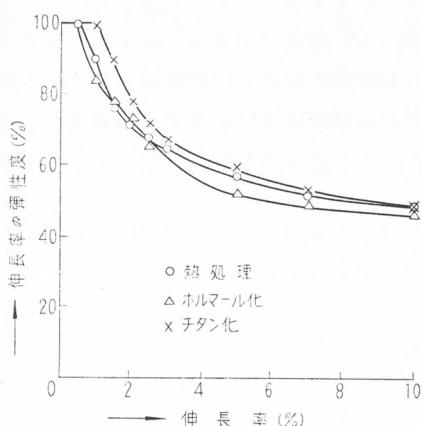
第5表 チタン化ポリビニルアルコール繊維等の結節強伸度の高温空気中における変化

試 料	熱 处 理		ホルマール化		チ タン 化	
	温 度 (°C)	結 节 強 度 (g/d)	結 节 伸 度 (%)	結 节 強 度 (g/d)	結 节 伸 度 (%)	結 节 強 度 (g/d)
20	3.53	12.1	2.49	10.6	2.33	11.7
100	3.68	17.2	2.70	16.0	2.95	16.5
150	3.42	15.9	3.20	17.6	2.88	17.8
200	3.41	18.3	2.56	16.8	2.25	18.3

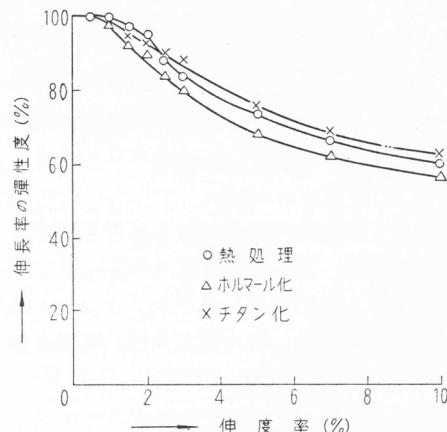
これらの結果から見られるようにチタン化繊維の普通および結節強伸度の温度による変化は熱処理および熱処理後ホルマール化繊維とほとんど変りはない。

5. チタン化ポリビニルアルコール繊維の伸長率の弾性度

次にチタン化繊維の伸長率の弾性度を測定したが、その結果を第1図に示す。



第1図 伸張率の弾性度
(a) 除重直後



第1図 (b) 除重 2分後

第1図の結果を見るとチタン化繊維は熱処理特にホルマール化繊維に比し弾性度が大きいことが認められるが、顕著な相違ともいえない。

6. チタン化ポリビニルアルコール繊維の耐光性

繊維内部にチタンが含有された場合、光による強度的性質の低下を増大することが懸念されるので次にこの点について検討を行なった。

試料としては上記のものより延伸倍率の低いものを70°Cで3時間処理してチタン化し、增量3.89%としたものを使用した。

試料単繊維を1本づつ紙枠に並べて貼り、これを直射日光にあてた。日光照射は昭和36年5月～7月の期間において晴天時ののみを選んで行なったものである。日光照射時間と強伸度の関係を熱処理およびホルマール化繊維と比較して第6表に示す。

第6表の結果を見るとチタン化繊維の日光照射による強度低下はやはり最も大きいようである。ポリビニルチタネートを光に対し安定化するためには重亜硫酸ソーダ、メルカプタン、有機

第6表 チタン化ポリビニルアルコール繊維の日光照射による強伸度の変化

照 射 時 間 (hr)	熱 处 理 (1.31d)		ホルマール化 (1.87d)		チ タン 化 (1.69d)	
	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)
0	2.19	84.7	1.77	58.8	1.87	61.3
30	2.16	82.0	1.81	52.9	1.33	49.5
50	2.04	71.1	1.52	56.3	1.04	41.2
100	1.91	67.2	1.24	53.9	0.78	28.1

ダイサルファイド等を処理時に併用するとの記載も見られる⁴⁾。

ただし本実験は単繊維を1本づつ並べて照射したきわめて苛酷な条件の試験であるから、織物を衣料として用いる場合などにはさして懸念する必要は無いかも知れないが、特殊な目的に対しでは注意を要する点であろう。

7. チタン化ポリビニルアルコール繊維の吸湿性および染色性

前記のように熱処理ポリビニルアルコール繊維をチタニウムラクテートで処理することにより耐熱水性が容易に得られるが、その場合の重量増加は約2.5%程度(第2表)の少量であり、反応機構は未だ明確ではないが、ポリビニルアルコールのOH基の反応度は通常のホルマール化の場合よりかなり少ないと推察され、従って水分吸収および直接染料に対する染着性がホルマール化による普通ビニロンより大きいことが予想される。この点を確かめるために以下の実験を行なった。

これまでの実験ではチタン化は熱処理ポリビニルアルコール繊維約1gづつを試料として処理を行なったが、次には約10gを試料として下記の如くチタン化を行なった。

試料：熱処理ポリビニルアルコール繊維
 延伸：湿式2倍、乾熱2倍
 热処理：230°C, 100秒
 チタン化：チタニウムラクテート 20g/l
 硫酸 200g/l
 70°C, 20min, 無緊張処理

処理繊維の沸とう水中の収縮率は3.1%であった。

比較のために常法によるホルマール化を行ない、これらの繊維の強伸度、RH 65%における水分含有率を測定した結果は第7表に示す如くであり、予想の如く水分含有率はホルマール化繊維よりもかなり大きく、木綿の値に近いことは興味深い。

第7表 チタン化およびホルマール化ポリビニルアルコール繊維の強伸度および水分含有率

処 理	繊 度 (d)	強 力 (g)	強 度 (g/d)	伸 度 (%)	水 分 含 有 率 (%)
チ タン 化	1.89	7.15	3.78	31.3	7.2
ホルマール化	1.60	7.04	4.40	25.1	4.2

染色性は直接染料 Congo Red につき、染料1%，食塩20%，浴比1:30, 80°Cにおける1時間の染色において、チタン化試料は約93%の吸尽率であり、ホルマール化試料の2倍以上の染着性を示し、染色性が大きいことが明らかとなった。

8. チタン処理と硼酸処理ポリビニルアルコール繊維の性質の比較

以上チタニウムラクテートで処理した熱処理ポリビニルアルコール繊維の諸性質について記述したが、これを前記の硼酸処理の場合と比較すると種々の点において異なることが注目される。その主なる点を挙げ、併せて処理の機構について考察する。

先ず硼酸処理によっては繊維の強度を若干増大し、伸度を低下し、特にヤング率を2000～3000 kg/mm²と大きく増大することがきわめて特長的な効果であったが、チタン処理の場合はこれに反して強度、ヤング率はむしろ幾分低下の傾向を示し、伸度はほとんど変化しない。

また硼酸処理により強度、ヤング率の高温における低下が著しく小になりきわめて大きい耐熱性の向上を示すが、チタン化によっては強度の温度による低下の傾向はほとんど変化されない。

このような点から硼酸処理の場合には耐熱性の大きい強い分子間架橋結合の生成が考えられるが、チタン処理の場合には耐水性の向上の点から何等かの化学結合の生成は確かであるが、強度的性質の変化等から考えると分子間架橋結合の生成は考え難く、架橋結合であるとしてもホルマール化の場合の如く分子内架橋であろうと考えられるが如何なる形の化学結合であるかはこれだけの実験からは断定することはできない。

しかしながら硼酸処理による架橋結合は室温の水により容易に破壊されるきわめて水に不安定な結合であるのに対し、チタン処理による結合は熱水に対しても安定であることが対照的である。

以上チタニウムラクテートによるポリビニルアルコール繊維の処理について述べたが、熱処理ポリビニルアルコール繊維を処理する場合、短時間の処理で、比較的小量の重量増加によって耐熱水性が与えられることが知られた。機械的、熱的性質の上にはまだ特筆すべき処理効果は見出されていないが、通常のビニロン（熱処理後ホルマール化）に比し吸湿吸水性の増大、これに関連して染色性の向上、帶電性の減少などの実用的に価値ある効果も期待されるので、更に今後研究を進める予定である。

9. 総括

1. 热処理ポリビニルアルコール繊維のチタニウムラクテート処理により、比較的短時間（たとえば70°C, 10分）の処理によって沸とう水に充分耐える繊維を得ることができた。
2. 処理繊維の機械的性質、機械的性質の高温における変化の傾向は普通ビニロン（熱処理後ホルマール化）と余り変わらない。
3. 処理繊維の弾性は普通ビニロンに比しやや良好である。
4. 処理繊維の耐光性は低下の傾向が認められる。
5. 吸湿性、直接染料に対する染着性は普通ビニロンに比してかなり大きい。

文 献

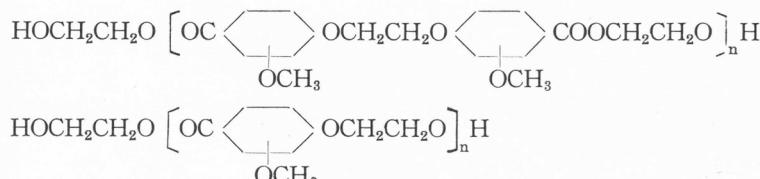
- 1) 遠和一郎、今井政三：本講演集, **10**, **11**, 1 (1954)
- 2) F. Schmidt: Angew. Chem., **64**, 536 (1952)
- 3) Langkammerer: 米特許 2,453,520; 2,489,651 (Sept. 28, 1946)
- 4) F. K. Signaigo: 米特許 2,518,193 (Aug. 8, 1950)
- 5) 田辺、那須野、大杉：日特許 220,651 (Dec. 6, 1955)

芳香族ポリエスチル・エーテルにおける 核置換基の影響について

堀尾正雄, 今村力造, 清造 剛, 竹腰 徹

1. 緒 言

本報告は下記のような化学構造をもつ芳香族ポリエスチル・エーテルについて、側鎖としてのメトキシル基の影響を主課題として研究したものである。



ただし、バニリン酸を原料として誘導されるもの（フェノキシ核の2の位置に OCH_3 基がつく）については、パルプ廃液中に含まれるリグニン利用の問題と関連して研究されており、筆者らもすでに2,3の報告¹⁾を行なっている。また *p*-オキシ安息香酸を原料として誘導されるもの（フェノキシ核に側鎖のないもの）は、上記バニリン酸を原料とする研究において筆者らは常に比較物質として用い、合成繊維として優れた適性をもつことを注意してきた。なおフェノキシ核の2, 2'の位置に OCH_3 基をもつ縮合物は、シリング酸を原料として誘導されるが、実用的価値は認められないにしても、研究対象としては興味ある物質と考えられる。

さて研究に際し、モノマーの性質への影響、エステル交換反応への影響、ポリマーの熱的性質および結晶性への影響、アルカリ加水分解抵抗性などの諸点を検討の対象としたが、さらに実用的見地からポリエチレンテレフタレートとの比較も適宜行なった。

2. モノマーの合成

各種モノマーの合成経路を一括して示すと、下記の通りであり、次頁上に各モノマーの合成法の概略を記す。

(1) 出発物質

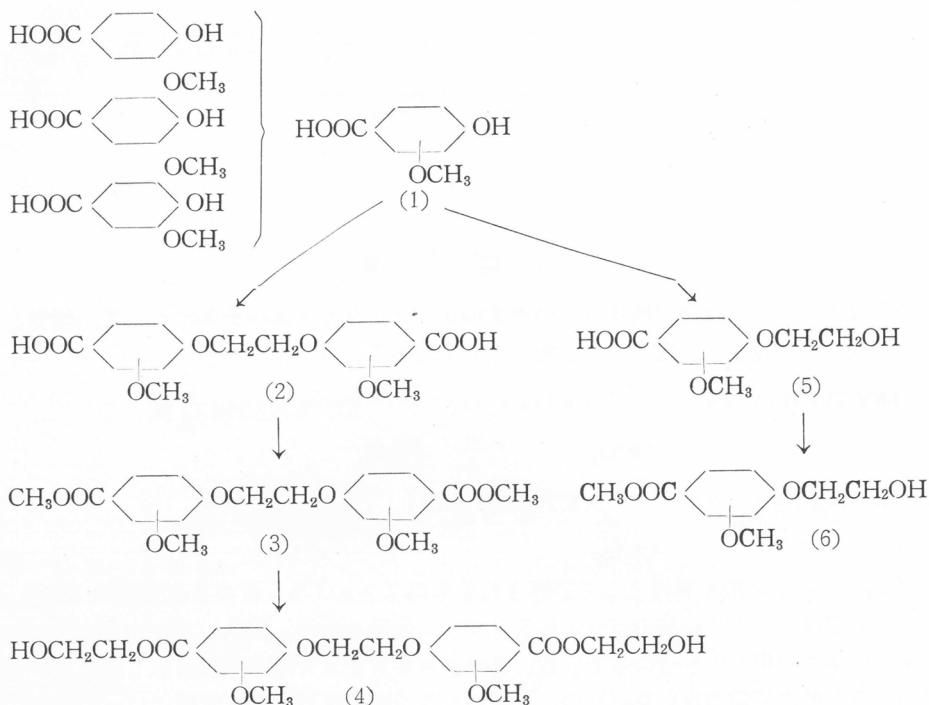
p-オキシ安息香酸は市販品を水から再結晶した。バニリン酸はPearlの方法²⁾によりバニリンを酸化銀で酸化して合成した。またシリング酸は没食子酸をジメチル硫酸でメチル化してトリメチル没食子酸にかえ³⁾、これに濃硫酸を作用させて⁴⁾合成した。

(2) 二塩基酸

前報に記載した方法⁵⁾により合成した。

(3) 二塩基酸ジメチルエステル

バニリン酸型およびシリング酸型二塩基酸は、これを粉碎してメタノール-硫酸(4:1モル比)に分散させて還流下に反応させ、生成物は水洗乾燥後ベンゼンから再結晶させ精製した。*p*-オキシ安息香酸型二塩基酸はこの方法では非常にエステル化され難いため加圧法を用いた。すなわち二塩基酸0.1モル、メタノール2モルおよび硫酸0.3~0.5gをオートクレーブに入れ、160°Cで3時間加熱してエステル化させた。



(4) 二塩基酸ビスヒドロキシエチルエステル

この製法は4.に記述するエステル交換反応により得られたエチレングリコール溶液を多量の水に投入し、析出した結晶を濾別して約30%のメタノール水溶液から再結晶した。

(5) オキシ酸

出発物質の酸1モル、カセイソーダ2モル、水300~500ccの溶液に70~75°Cで約5時間にわたってエチレンクロルヒドリンを攪拌しながら滴々加え、更に5時間反応させた。生成物は二酸化イオウで酸性にして沈殿させ、これを濾別して熱水で3回再結晶を行なった。

(6) オキシ酸メチルエステル

メタノールの塩酸飽和液2l当りヒドロキシエチルエーテル300~500gを溶解させ、室温で4日放置して、これを30°C以下の温度で減圧下にメタノールおよび塩酸を留去し、水を加えて析出する結晶を濾別し、水およびベンゼンから再結晶して精製した。

3. モノマーへの影響

3.1. 融点

合成した各モノマーの融点を第1表に総括して示した。

一般的に見てメトキシル基の導入により分子の充テン性は阻げられ、またバニリン酸型では分子の対称性も乱されるから、融点は低下するものと予想され、(1)(2)ではこの傾向が認められる。しかし(3)(4)(5)(6)では逆に融点は低下の傾向を示しており、これらの分子においてはメトキシル基の存在による分子のタフミ性の低下効果がより強く作用しているものと解される。

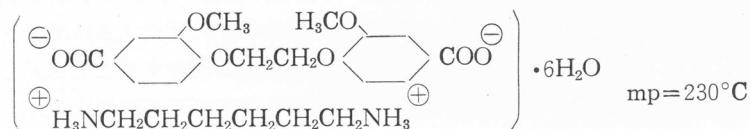
3.2. 結晶水

二塩基酸ビスヒドロキシエチルエステル(4)を30%メタノール水溶液から再結晶させた場合に、バニリン酸型の結晶のみ1/2分子の結晶水を含んでいることが認められた。これと類似の傾向はバニリン酸型の下記のナイロン塩においても観察されており、バニリン酸型にのみこのような現

第1表 モノマーの融点(°C)

モノマーの構造	<i>p</i> -オキシ安息香酸型	バニリン酸型	シリング酸型
(1) HOOC OH OCH ₃	214~215	205~208	203~205
(2) HOOC COOH OCH ₃ OCH ₃	>310	278~281	—
(3) CH ₃ OOC COOCH ₃ OCH ₃ OCH ₃	161	182	185
(4) HOCH ₂ CH ₂ OOC COOCH ₂ CH ₂ OH OCH ₃ OCH ₃	140	166	157
(5) HOOC OCH ₂ CH ₂ OH OCH ₃	182	198~201	190~195
(6) CH ₃ OOC OCH ₂ CH ₂ OH OCH ₃	68	84	81

象のみられることは興味深い。



3.3. 結晶の複屈折

二塩基酸ジメチルエステル(3)および二塩基酸ビスヒドロキシエチルエステル(4)は、ゆるやかに結晶化させるとかなり大きな透明の結晶が得られるが、この結晶を十字偏光子を用いて偏光顕微鏡下で観察したところ、*p*-オキシ安息香酸型およびシリング酸型では結晶軸が偏光子の振動方向と45°の角度をなすとき光輝がみられた。ところがバニリン酸型では逆に45°付近の角度で消光が起ることが見出された。この結晶構造における相違は非対称性のメトキシル基の存在に起因するものと思われるが、詳細な報告は後日に譲る。

3.4. 溶解性および反応性

モノマーの溶解性や反応性もメトキシル基の存在によりかなりの影響が認められた。例えば前述の二塩基酸のメチル化反応における反応性の相違などその例であるが詳細は省略し、一例として次にエステル交換反応への影響について記述する。

4. エステル交換反応への影響

4.1. 実験方法

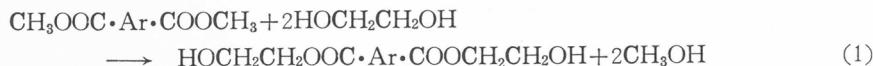
実験に使用した装置は Griehl ら⁶⁾がポリエチレンテレフタレート合成反応の動力学的研究に用いた装置を若干改造したもので、反応液中に精製窒素ガスを通じて生成するメタノールの留出を助けるとともに、高温における試料の酸化を防いだ。試料の二塩基酸ジメチル 0.200 モルとエチレングリコール 1.000 モルをパイレックス製フラスコに入れ、測定温度に達すると粉碎した酢酸亜鉛触媒を投入して、反応の進行にともない留出するメタノールとエチレングリコールをメスシ

リンダーに受けて測定し, 予め求めたメタノール-エチレングリコール系の屈折率から真のメタノール量を算出した。

4.2. 結果と考察

190°Cでの測定結果を第1図に示したが, メトキシル置換基の数が増すと反応速度は著しく低下する傾向がみられる。

ジメチルエステルとグリコールとのエステル交換反応は次式で表わされる。



Griehlらの研究によると, ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応の速度はグリコールの濃度には無関係で, ジメチルエステルの濃度 $[A]$ と触媒の濃度 $[cat]$ のみに依存し, 次の速度式で表わされる。

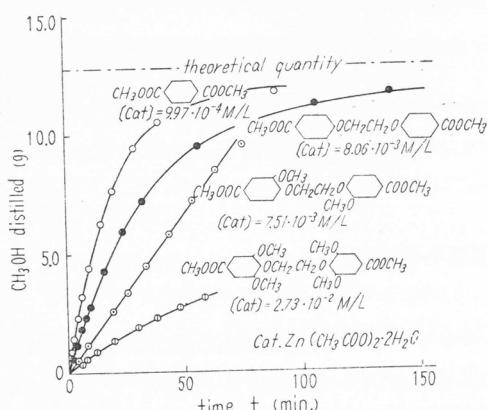
$$\frac{d[A]}{dt} = -K [cat] \cdot [A] \quad (2)$$

ここで K は速度定数である。この式を積分すると(3)式が得られる。

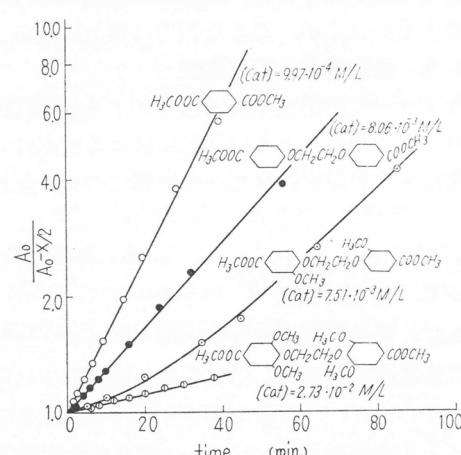
$$\ln \frac{A_0}{A_0 - X/2} = K [cat] \cdot t \quad (3)$$

ここで A_0 はジメチルエステルの最初のモル数, X は留出したメタノールのモル数である。 $\log [A_0/(A_0 - X/2)]$ は反応中触媒の濃度が一定ならば反応時間 t に比例するはずであるが, 第2図の結果はバニリン酸型ジメチルエステルを除いてはこの事実の成立することを示しており, 1次反応であることが確認される。しかしバニリン酸型ジメチルエステルにおいては第3図に示したようにメタノールの留出量は反応時間に比例しており, この直線の傾斜から得られる $(A_0 - A)/t$ を触媒濃度に対してプロットした第4図から明らかなように, バニリン酸型ジメチルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応は触媒濃度のみに依存する零次反応である。

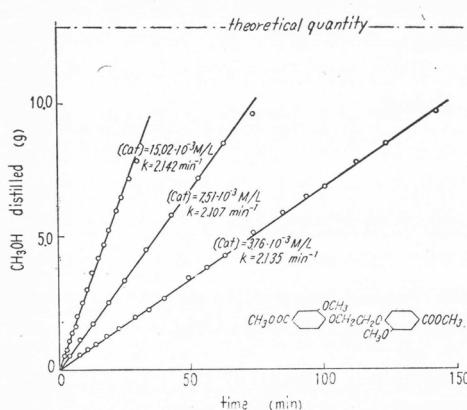
これらのエステル交換反応の条件および得られた速度式の次数と速度定数を第2表に総括して示した。



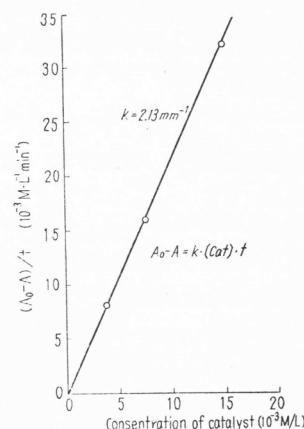
第1図 種々のジメチルエステルとエチレングリコールとの190°Cにおけるエステル交換反応



第2図 $\log [A_0/(A_0 - X/2)]$ と反応時間



第3図 バニリン酸型二塩基酸ジメチルエステルとエチレングリコールとのエストル交換反応における触媒量の影響

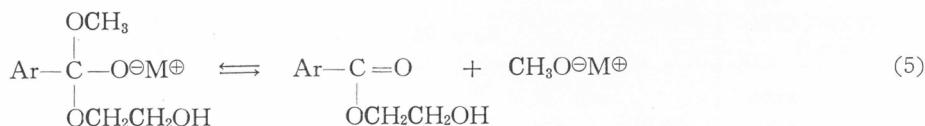
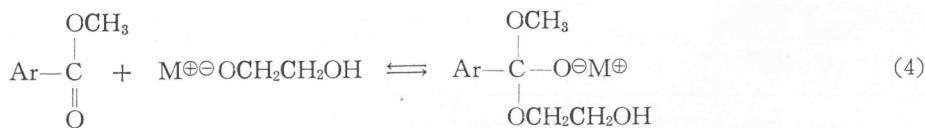


第4図 $(A_0 - A)/t$ と触媒濃度との関係 (バニリン酸型)

第2表 190°Cにおけるエストル交換反応の条件と速度定数

Dimethyl esters	Molar ratio glycol/ester	Molar ratio catalyst/ester	Conc. of catalyst M/L	Order of reaction	Rate const.
CH ₃ OOC-C(=O)-C ₆ H ₄ -COOCH ₃	5.00	5·10 ⁻⁴	9.97·10 ⁻⁴	1	45.6 L·M ⁻¹ ·min ⁻¹
CH ₃ OOC-C(=O)-C ₆ H ₄ -OCH ₂ CH ₂ O-C(=O)-COOCH ₃	5.00	5·10 ⁻³	8.06·10 ⁻³	1	3.10 L·M ⁻¹ ·min ⁻¹
CH ₃ OOC-C(=O)-C ₆ H ₄ -OCH ₂ CH ₂ O-C(=O)-COOCH ₃	5.00	5·10 ⁻³	7.51·10 ⁻³	0	2.11 L·M ⁻¹ ·min ⁻¹
CH ₃ OOC-C(=O)-C ₆ H ₄ -OCH ₂ CH ₂ O-C(=O)-COOCH ₃	5.00	2·10 ⁻²	2.73·10 ⁻²	1 (?)	0.21 L·M ⁻¹ ·min ⁻¹

なお反応機構に基づき若干の検討を加えてみよう。すなわちエストル交換反応の機構は次式で表わされているが⁷⁾,

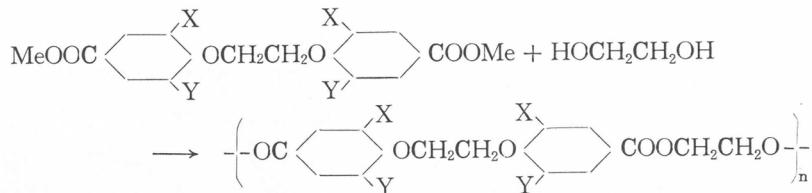


上式の内(6)式は不可逆かつ迅速な反応であるから、反応の律速段階としては(5)あるいは(4)式を考えればよい。ただし反応速度がジメチルエステルの濃度に依存するジメチルテレフタレートや α -オキシ安息香酸型ジメチルエステルにおいては、律速段階は(4)式であると思われる。またバニリン酸においては反応速度はジメチルエステルの濃度に依存しないから、その律速段階は(5)式に従

うと思われるが, 非対称的なベンゼン核置換基を有するバニリン酸型ジメチルエステルのみこのような特異な挙動をとることは注目すべき結果である。

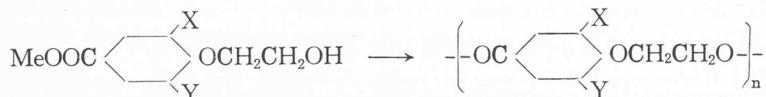
5. ポリマーの合成

5. 1. 二塩基酸型ポリエスチル・エーテル



型	エチレン グリコール モル比	触媒 (酢酸亜鉛) モル比	縮合条件			mp °C	[η]	性状
			°C	mmHg	hr			
p-オキシ安息 香酸型 (X = H) (Y = H)	5.0	5×10^{-3}	190	760	3	236	0.60	白色結晶性固体 非常に強靭
			280	0.1	6			
バニリン酸型 (X = OCH ₃) (Y = H)	5.0	5×10^{-3}	190	760	3	200	0.60	殆ど無色の透明な 固体 非常に強靭
			275	0.1	6			
シリング酸型 (X = OCH ₃) (Y = OCH ₃)	5.0	5×10^{-3}	190	760	3	130 ~135	0.28	琥珀色の透明な固 体 やや脆い
			270	0.1	8			

5. 2. オキシ酸型ポリエスチル・エーテル



型	触媒 (酢酸亜鉛) モル比	縮合条件			mp °C	[η]	性状
		°C	mmHg	hr			
p-オキシ安息 香酸型 (X = H) (Y = H)	2.5×10^{-3}	200 →270	760	4	208 ~209	0.61	白色不透明 固体 強靭
		275	0.1	10			
バニリン酸型 (X = OCH ₃) (Y = H)	2.5×10^{-3}	200 →270	760	4	243 ~247	—	やや琥珀色 結晶性固体 脆い
		275	0.1	25			
シリング酸型 (X = OCH ₃) (Y = OCH ₃)	3×10^{-3}	200	760	1	140 ~145	0.17	琥珀色 透明固体 やや脆い
		250	760	2			
		275	0.1	20			

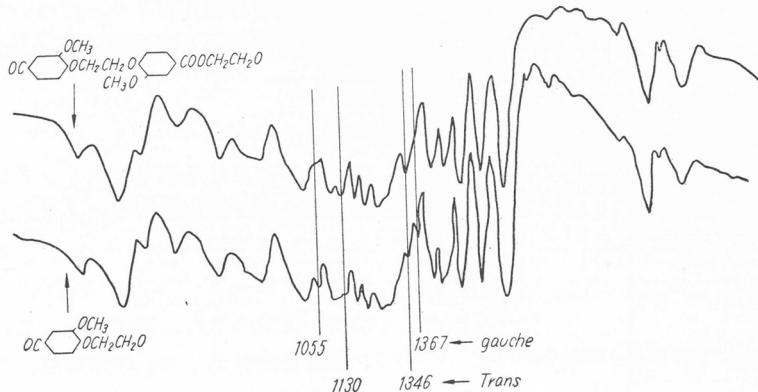
6. 縮合反応への影響

(バニリン酸型オキシ酸縮合物の性状)

5.において記述したポリマーの合成において、バニリン酸型のオキシ酸型ポリエスチル・エー

テルは縮合に際して定量的なメタノールの留出を惹起し、且つ縮合物は高融点、通常の有機溶剤に対して不溶性である。従って生成物は一見高度に縮合しているとの印象をうけるが、それにもかかわらず、溶融時の粘度は非常に低く、また縮合物は曳糸性を示さず、簡単に粉末状に碎けるなどの現象がみられた。縮合条件を種々かえても、このような現象は同様に観察される。すなわち生成物は十分な縮合度に達していないことが推定されるが、この点をさらに検討した。

ところでポリエチレンテレフタレートの重合に際して一部環状オリゴマーが形成され、これらの環状物は高融点であり、且つ通常の有機溶剤に対して安定であることが報告されている⁸⁾。また赤外線吸収スペクトルによる研究から、エチレングリコール残基が線状オリゴマーではトランス形態(1127と1340cm⁻¹)、環状オリゴマーではゴーシュ形態(1040と1370cm⁻¹)を取ることが明らかにされている⁹⁾。従って本研究の場合も赤外線吸収スペクトルをとて検討することにより、さらに詳しい知見が得られることが期待されるが、バニリン酸型のオキシ酸型縮合物および二塩基酸型縮合物の結晶性粉末試料の赤外線吸収スペクトルは第5図の通りである。二塩基酸型



第5図 赤外線吸収スペクトルの比較

縮合物はトランス形態に属する1130と1346cm⁻¹の吸収が優勢であるに対して、オキシ酸型は結晶性試料であるにもかかわらずゴーシュ形態に属する1055と1367cm⁻¹の吸収が強く現われております、このことからバニリン酸型のオキシ酸型縮合物が環状化合物を形成しているとの推定が可能となる。バニリン酸型縮合物のみがこのような環状物を形成する原因としては、非対称なメトキシル基の側鎖により、分子が立体障害を受けてメトキシル基のある側と反対側に屈曲し、これにより環状物形成に都合のよい形態をとるためではないかと思われる。しかしバニリン酸型縮合物の末端基定量の結果では、構造単位分子40～100個当たり1個のカルボキシル末端基が存在していると推定され、このことから環状物が生成するというものの、その縮合物中には線状縮合物もかなり存在していると解せざるを得ない。

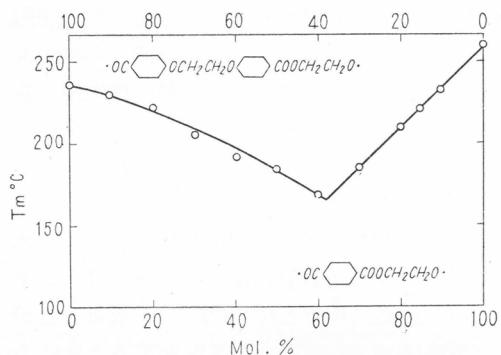
7. ポリマーの熱的性質への影響

7.1. 融 点

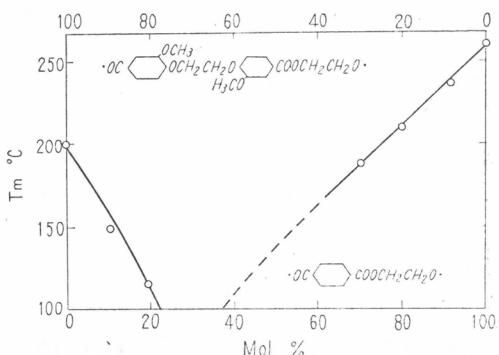
第6図および第7図に、*p*-オキシ安息香酸およびバニリン酸よりの二塩基酸型ポリエスチル・エーテルとポリエチレンテレフタレートとのコポリマーについて測定した融点と組成の関係を示した。

Floryの理論¹⁰⁾によれば、コポリマーの融点と組成との間には次式の関係が成立する。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = - \frac{R}{\Delta H} \ln X \quad (7)$$



第6図 コポリマーの融点と組成との関係

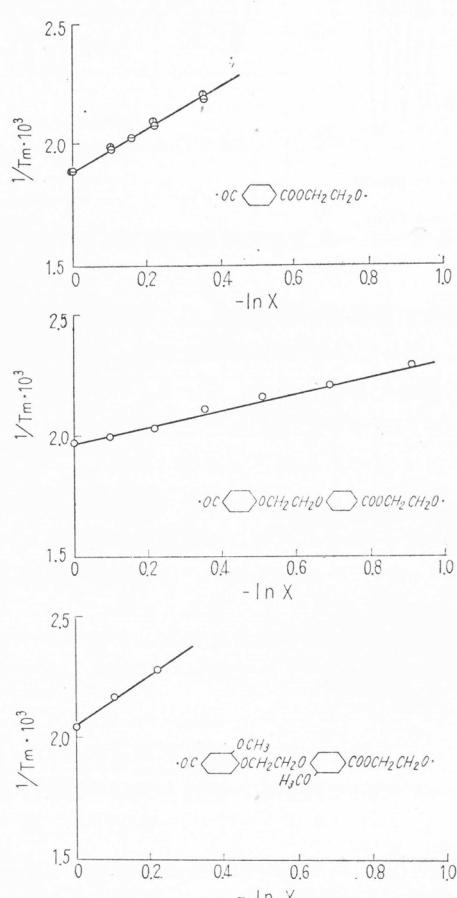


第7図 コポリマーの融点と組成との関係

ここで T_m および T_m^0 はそれぞれコポリマーおよびホモポリマーの融点, ΔH は反復単位の融解熱, X は結晶性成分のモル分率である。この式の関係を各成分ポリマーについて再プロットしたのが第8図である。これらの図からそれぞれのポリマーにつき融解熱 ΔH を求め、また

$$\Delta H / \Delta S = T_m \quad (8)$$

の関係を用いて融解エントロピー ΔS を求めて第3表に示した。

第8図 $1/T_m$ と $1nX$ との関係

この表におけるポリエチレンテレフタレートの ΔH の値は Edgar ら¹¹⁾によりポリエチレンテレフタレート-セバケートおよびポリエチレンテレフタレート-アジベートのコポリエステルについて求められた値と一致している。*p*-オキシ安息香酸型ポリマーの融解熱はこのポリマーの反復単位の長さを考慮しても非常に高い値である。これに対してバニリン酸型ポリマーの値は非常に低く、このことはメトキシル基のかさばりにより分子の充てん性が阻害されたことに起因するものと解される。しかしこのポリマーは融解熱の低さに比して高い融点を有しており、これはメトキシル基のかさばりが分子のタフミ性や回転性を低下させるためと思われる。このことは次の転移温度の高さからも裏付けられよう。

7.2. 転移温度

前報の方法⁵⁾により各ポリマーの転移温度を測定し、その結果を第4表に示した。なおポリ酸無水物についての測定結果も比較に供したが、いずれもバニリン酸型は *p*-オキシ安息香酸型に較べて転移温度が高く、メトキシル基の側鎖は分子の動きを阻害しているものと思われる。なおシリンガ酸型ポリマーの転移温度は逆に低くなっているが、この原因に関しては8.で

第3表 ポリマーの融解熱と融解エントロピーの比較

ポリエスチル(反復単位)	T_m (°C)	ΔH (cal/unit)	ΔS (cal/deg·unit)
OC  COOCH ₂ CH ₂ O	257	2200	4.1
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COOCH ₂ CH ₂ O	236	6300	12.3
OC  OCH ₃ H ₃ CO'	200	1900	4.0

第4表 転移温度の比較

試料ポリマーの反復単位	転移温度 °C	
	無定形試料	結晶性試料
OC  OCH ₂ CH ₂ O	68	80
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COOCH ₂ CH ₂ O	55	78
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COOCH ₂ CH ₂ O H ₃ CO'	81	90
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COOCH ₂ CH ₂ O OCH ₃ H ₃ CO'	65	—
OC  OCH ₂ CH ₂ O	47	80
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COO	89	—
OC  OCH ₂ CH ₂ O  COO H ₃ CO'	112.5	—

ポリマーの結晶化速度および比重と関連せしめて検討した。

8. ポリマーの結晶化速度への影響

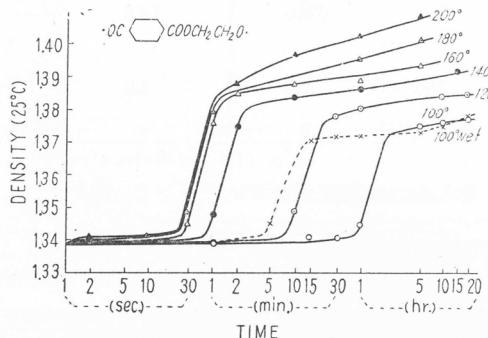
8.1. 実験方法

各ポリマーから径 1 mm 前後の非晶性のテグスを造り、これを減圧乾燥後ガラス管に封入して乾熱処理用試料とした。これを所定温度の油浴中で所定時間熱処理を行なった後急冷し、その比重を密度勾配管により塩化亜鉛水溶液を用いて 25°C で測定した。また湿熱処理は試料を直接沸騰水中に入れて行なった（後記の結晶化曲線中 100° wet で示した）。

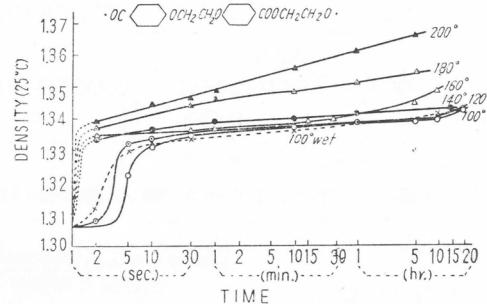
8.2. 結果と考察

第9図、第10図、第11図および第12図にそれぞれポリエチレンテレフタレート、p-オキシ安息香酸型二塩基酸ポリマー、バニリン酸型二塩基酸ポリマーおよびp-オキシ安息香酸型オキシ酸ポリマーについて測定した結晶化曲線を示した。いずれの曲線も一定の結晶化誘導期間を経て後急速に結晶化が起り、その後いわゆる第二結晶化が起つて徐々に各温度における平衡値へと近づいていく。その場合融点より 20~30°C 低い温度までは処理温度の高い程誘導期間は短かく、最終

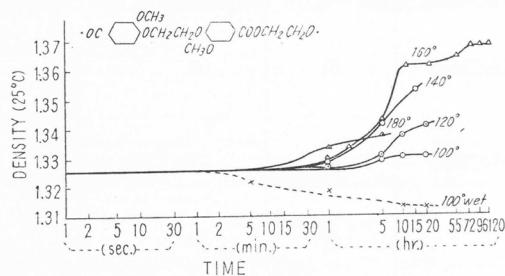
到達比重も大きくなっている。また湿熱処理は同温度の乾熱処理よりも結晶化を速める傾向がある。ただし第11図のバニリン酸型ポリマーにおいては、湿熱処理により比重の減少が認められるが、これは試料内部に多数の小さい空隙 (Void) が生じたためであり、バニリン酸型にのみこのような特異な現象が観察されたことは興味深い。



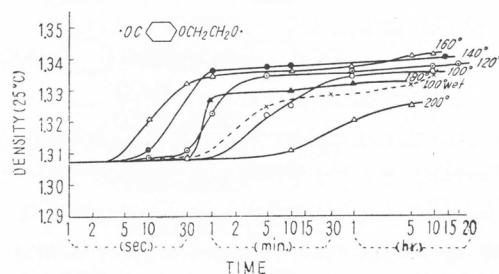
第9図 結晶化曲線



第10図 結晶化曲線

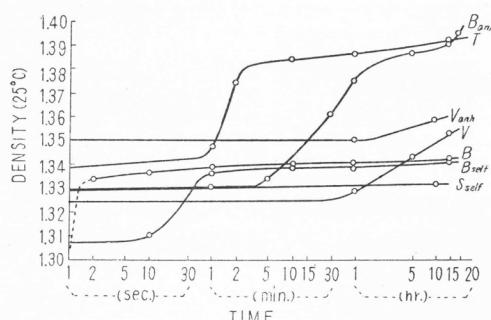


第11図 結晶化曲線



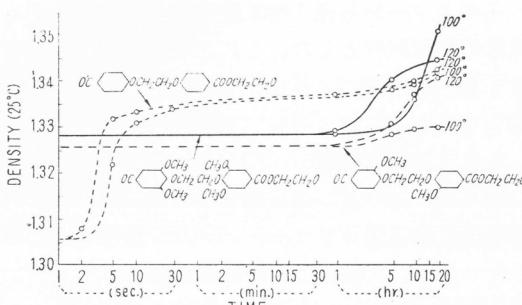
第12図 結晶化曲線

第13図に乾熱 140°Cにおける各ポリマーの結晶化曲線の比較を示し、また第14図に二塩基酸型の各ポリマーの比較を示したが、これらの結晶化曲線の比較から、メトキシル側鎖が結晶化速度を顕著に遅延させていることは明瞭である。また主鎖の結合形態も結晶化速度に影響をおよぼしており、エステル結合や酸無水物結合は結晶化には不利に作用しているものと考えられる。



第13図 乾熱 140°C での各結晶化曲線の比較

図中 B: *p*-オキシ安息香酸型, V: バニリン酸型, S: シリンガ酸型, self: オキシ酸型ポリマー, anh: ポリ酸無水物, suffix のないものは二塩基酸型のポリマー (Tのみポリエチレンテレフタレート) を示す



第14図 二塩基酸型ポリマーの結晶化曲線の比較

転移温度と結晶化速度も密接な関連を有しており、一般に結晶化速度の遅いものは転移温度(第4表)が高くなっている。しかしシリング酸型ポリマーは転移温度が低いにもかかわらず結晶化速度が遅い。この理由は次のように考えられる。第14図の二塩基酸型ポリマーにおいて、 α -オキシ安息香酸型：バニリン酸型：シリング酸型の分子量の比は1:1.18:1.37であるが、無定型試料の比重の比は1:1.015:1.017である。比重の差が分子量の比の差よりも小さいことは、メトキシル基の導入によって分子間距離が広げられたことを意味するものと思われるが、バニリン酸型とシリング酸型の比重の差が特に小さいことは、シリング酸型においてはベンゼン核に対し両端にメトキシル側鎖が出張っているために、分子間距離が非常に離れた分子配列を取り、そのために分子の動きが容易となって転移温度が低くなったと推定される。しかしこのような分子間距離の拡大は分子の充てん性を阻害するから、シリング酸型の場合は転移温度が低くても結晶化し難いという現象を呈することになるのであろうと考えられる。

9. ポリマーのアルカリ加水分解反応への影響

9.1. 実験方法

各ポリマーをメチルナフタレンに加熱溶解して、メタノール中で沈殿させて粉末状試料を作り、これを1/2N KOHの50%メタノール溶液中で20°Cで所定時間加水分解を行ない、分解による試料ポリマーの重量減少の時間的変化を追跡した。

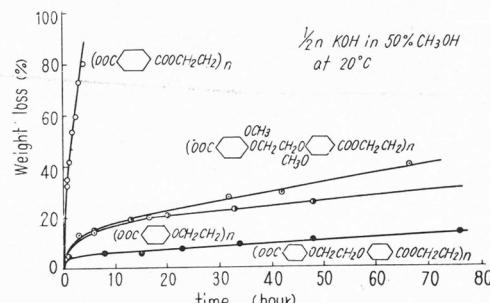
9.2. 結果と考察

各ポリマーについての実験結果から、加水分解時間と重量損失の関係をプロットして第15図に示した。本実験におけるごとき不均一系の反応においては、アルカリ加水分解速度は試料の表面積によって大きく支配されるから、この結果を定量的に取扱うことは無意味と思われるが、得られた結果は定性的な比較には充分と思われる程度にポリマーの種類によって明瞭な相違が見られる。ポリマーの半量を加水分解するに要する時間はポリエチレンテレフタレートで約1時間、バニリン酸型二塩基酸ポリマーでは100時間、そして α -オキシ安息香酸型二塩基酸ポリマーでは600時間であった。後二者のポリマーに関するこの結果は注目すべきものであり、このことはフェノキシ核をもつポリエステル・エーテルが加水分解に対して非常に強い抵抗性を有していることを実証するものであり、実用的な見地からも興味深い。

またバニリン酸型ポリマーが α -オキシ安息香酸型ポリマーよりも加水分解速度が速い結果が得られているが、これはHammett則¹²⁾により安息香酸に対するメタ位置のメトキシル置換基が反応性を高める作用を有することから説明されよう。しかし同様の反応機構に従うと思われるエステル交換反応においては、逆に α -オキシ安息香酸型ポリマーの方が反応速度が速かったことは注目すべき結果である。この相違の原因は恐らく測定温度の相違によるこれら二つのポリマーの活性化エネルギーの差異によるものと考えられるが、そうした研究結果も他種のポリマーについて報告されている。

10. 繊維の性質への影響

ここでは前報⁵⁾の結果を参照してメトキシル基と繊維の性質との関係を総括した。



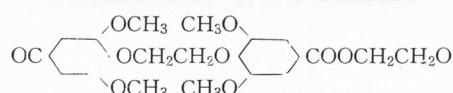
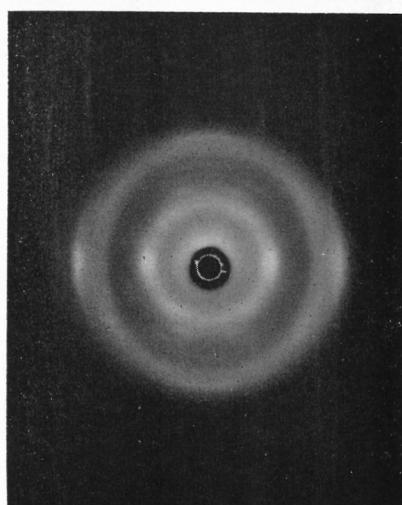
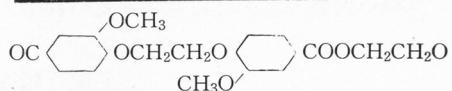
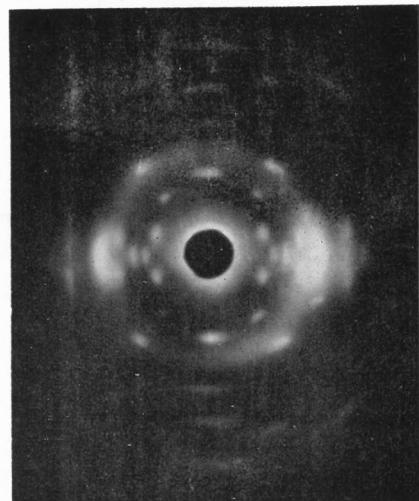
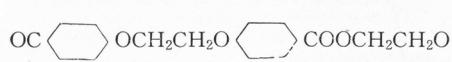
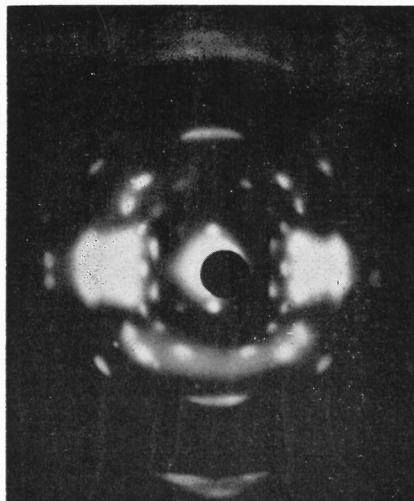
第15図 ポリマーのアルカリ加水分解時間と重量損失との関係

10. 1. 紡糸および延伸

紡糸工程においては、メトキシル基の有無による操作の難易は特に見出せなかった。これに対し延伸工程においてはメトキシル基の影響はかなり顕著である。すなわち、メトキシル基を有するポリマーよりの紡出糸は室温においては非常に伸びにくく、また転移温度が高いためにかなり高温で延伸を行なうことが必要であり、一般に延伸は困難であった。

10. 2. 強伸度

メトキシル基を有する纖維はメトキシル基のない纖維に較べて一般に強伸度的性質は劣っており、またヤング率も低いが、結節強度比は優っている。しかし強伸度曲線の形にはメトキシル基



第16図 X線纖維図の比較

の有無による特別な相違はみられなかった。

10.3. 染色性

メトキシル基の存在は染色に際しては非常に有利に作用するが、この原因はメトキシル基の側鎖が纖維の分子間隔を広げ、また結晶性を低下させることにより染色空位が拡げられ、染料分子の拡散が助長されたためと思われる。この染色性におけるバニリン酸型纖維の長所はポリエチレンテレフタレート纖維の改質への利用など実用的な見地からも重要である。

10.4. 結晶性

メトキシル基が纖維の結晶性を著しく阻害することは前述の結晶化速度の測定結果からも当然予想されるところであるが、しかしバニリン酸型よりの二塩基酸型ポリエステル纖維がメトキシル基の側鎖を有するにもかかわらず適当な熱処理によって高結晶高配列の纖維となりうることは前報した⁵⁾。シリング酸よりの二塩基酸型ポリエステル・エーテル纖維からも同様の結晶化処理によって配列性および結晶性はかなり劣るがX線纖維図が得られている（第16図参照）。

文 献

- 1) 堀尾, 今村, 清造, 大江: 日化会第12年会講演要旨集136頁 (1959年)
堀尾, 今村, 清造, 黒田: 日化会第12年会講演要旨集136頁 (1959年)
堀尾, 今村, 清造, 黒田: 日本化学纖維研究所講演集第17集51頁 (1960年)
- 2) I. A. Pearl: J. Am. Chem. Soc., **68**, 429, 1100 (1946)
- 3) Organic Synthesis, Coll., **1**, 537.
- 4) Bradley & Robinson: J. Chem. Soc., 1553 (1928)
- 5) 堀尾, 今村, 清造, 黒田: 日本化学纖維研究所講演集第17集, 51頁 (1960年)
- 6) W. Griehl & G. Schnock: Faserforsch. u. Textiltech., **8**, 408 (1957)
- 7) J. P. Hammett: "Physical Organic Chemistry", 356.
- 8) S. D. Ross et al: J. Polymer Sci., **13**, 406 (1954)
- 9) D. Grime & I. M. Ward: Trans, Faraday Soc., **54**, 959 (1958)
- 10) P. J. Flory: J. Chem. Phys., **17**, 223 (1949)
- 11) O. B. Edgar & R. Hill: J. Polymer Sci., **8**, 1 (1952)
- 12) J. P. Hammett: "Physical Organic Chemistry" 184.

高分子溶液の密度について

稻垣 博

1. はしがき

溶液の密度から算出される見掛けの比容または分子容については、古くから幾多の研究が行なわれておる、特にアミノ酸、蛋白質については構成原子または原子団当たりの見掛け比容の間に近似的な加算則の成り立つことが知られている。本報告では、これらの歴史的展望と最近の研究によってえられた鎖状高分子の見掛け比容について実験事実を総括し、これらを統一的に説明しようとして展開された小畠と稻垣による統計熱力学的理論を概説する。最後の節では、この理論にもとづいて、見掛け比容が高分子の化学構造と密切な関連にあることを指摘し、物理量としての2義、高分子物性研究への適用について2、3の考察を述べる。

2. 見掛け比容の定義とその加算則

二成分溶液組成とその密度 d が知られたとき、溶質の比容 v_{12} は

$$1/d = v_{12} = g_1 \bar{v}_1 + g_2 \bar{v}_2 \quad (1)$$

で与えられる。ここに、 \bar{v}_1 と \bar{v}_2 および g_1 と g_2 は、それぞれ、溶媒と溶質についての偏比容および重量分率である。また溶液中における溶媒の偏比容を純粋溶媒の比容、即ち $v_{10}=1d_0$ で置換え、 v_1 と v_1^0 の差を溶質の比容におしこめると

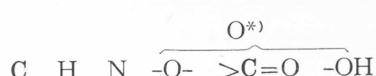
$$v_{12} = g_1 v_1^0 + g_2 v_2^* \quad (2)$$

となって、見掛けの比容 v_2^* が定義される。一般に \bar{v}_2 と v_2^* との関係は

$$\bar{v}_2 = v_2^* + g_1 g_2 \frac{\partial v_2^*}{\partial g_2} \quad (3)$$

である。約 1% の水溶液では $g_1 \approx 1$, $g_2 \approx 0.01$ また $\partial v_2^* / \partial g_2 \approx 10^{-2}$ 程度であるから、 \bar{v}_2 と v_2^* の差は高々 10^{-4} となり、実質的には \bar{v}_2 と v_2^* を同一視してもそんなに悪い近似とはならない。低分子物を対象とするときは、往々にしてこれらの量に分子量 M をかけた値、分子容 V_2 または見掛けの分子容 V_2^* が使用される。

見掛けの分子容については、主としてアミノ酸や蛋白質の分子構造を研究する一つの方法として古くから面白い事実が知られている。このような研究の基礎的知識は既に 1800 年代の終りに Traube によって整理され、分子を構成する各原子あたりの原子容が次のごとく決定された¹⁾。即ち



g 当りの原子容(cc) 9.9 3.1 1.5 0.4 2.3 5.5

*) 酸素については 3 種の結合について異なった値を与えている。

上記の原子容をつかって、g 当りの原子団(cc) に対して、 $-\text{NH}_2-$ に 7.7, $-\text{CH}_2-$ に 16.1 および COOH に 18.9 を与えている。さらに、これらの値を算術的に加算して一番簡単な α -アミノ酸であるグリシン $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ の分子容を計算すると 42.7 cc となって実測値 43.5 cc とよく一致している。

1930年代に入って Cohn らは多くのアミノ酸、アミン、アミドについて Traube 則と実験値との比較を行なった結果、メチレン基を25°Cで16.3ccと仮定すると、HとCOOH, HとNH₂またはHとHなどの末端基対の占める容積が一定となることを見出した。またメチレン基の占める容積については脂肪酸などの単分子膜の研究およびX線解析の結果にもとづいて積極的な証明を与えていた²⁾。

3. 電縮効果

2.に述べた v_2^* もしくは V_2^* の加算性はその分子が非解離性とみられる化合物では成立しない。このことは古く1800年代 Ostwald³⁾, Drude と Nernst⁴⁾により認められていた実験事実をもとに、Weber⁵⁾や Cohn ら⁶⁾によってさらに定量的議論がなされてきた。たとえば、グリシンは $^+H_3NCH_2COO^-$ のごとく、いわゆる dipolarion (Zwitter ion) の形で、そしてその異性体であるグリコールアミド $CH_2OHCONH_2$ は非解離の状態で溶解している。前者の V_2^* は 43.5cc でこれは Cohn らの加算則²⁾と一致するが、他方、後者については 56.2 cc なる値が実測されている。この両者の差 12.7 cc は α -アミノ酸に特有なものであり、 β, γ, ϵ -アミノ酸と -CH₂- 基の増加、即ち ^+H_3N と COO⁻ の距離の増加と共にこの差は大きくなり、遂には 18~20cc 程度の値に収斂する傾向を示す。 α -アラニンと β -アラニンの V_2^* の差もこの規則性にもとづく。これらの事実は二つの電荷が溶媒である水分子を強く配位し、そのため溶質分子の V_2^* を見掛け上小さくするいわゆる電縮効果によって説明されるものである⁷⁾。

4. 蛋白質の見掛け比容

アミノ酸が縮合したと考えられる蛋白質にあっては、その構成アミノ酸の v_2^* が実測されているから、蛋白質の v_2^* は

$$v_2^* = \sum_i v_{2i}^* w_i / \sum_i w_i \quad (4)$$

によって与えられるはずである。ここに v_{2i}^* および w_i は、それぞれ、各構成アミノ酸の v_2^* および重量である。しかし蛋白質に関する v_2^* の精密測定の結果によると、等電点において電縮効果を無視して与えた構成アミノ酸の実測比容 v_2^* をつかい、かつまた各アミノ酸成分について電縮効果としてイオン対当り 18.0 cc を仮定して(4)式に代入しても、なおかつ実測値より低い値が算出され、その差は 3% 程度である⁸⁾。この差は、特に血清アルブミンなどが低い pH 範囲では unfolding するという実験結果⁹⁾にもとづいて並行的に論議された。すなわち、分子形態が極度に変化することによって溶媒分子の溶質分子領域内に浸透する可能性が変化し、これにもとづいて v_2^* が変化するものと考えられる。換言すれば、分子がひろがることによって溶質へ溶媒分子が近づきやすくなるのである。この効果を Charlwood は排除体積効果とよんで、

$$\Delta^{ex} = [v_2^*]^{obs} - \{[v_2^*]^{calc} - \Delta^{el}\} \quad (5)$$

で定義した⁸⁾。ここに Δ^{ex} , Δ^{el} はそれぞれ上記の効果および電縮効果にもとづく容積変化である。

5. 鎮状高分子の見掛け比容

鎮状高分子の v_2^* の研究は主として超遠心法による分子量決定に際して必要な Archimedes 因子をもとめる目的で行なわれてきた。ポリスチレン溶液については Rosen¹⁰⁾により、またポリメタクリル酸エステル溶液については Schulz¹¹⁾らによって研究されたが、特に Schulz と Hoffmann は、これらの系について非常に詳細な測定を行なった¹²⁾。それによると

i) v_2^* は一般に次の如き分子量依存性をもつ。すなわち

$$v_2^* = v_2^* (M_2 \rightarrow \infty) + K/M_2 \quad (6)$$

ここに M_2 は分子量、 K は常数である（第1表参照）。

- ii) v_2^* は溶媒の種類をかえてもあまり大きく変化しない（第2表参照）。
- iii) ポリスチレンとポリメチルメタクリル酸メチルの v_2^* を同じ溶媒で測定したとき、これら二つの値の比または差は溶媒にかかわらずほぼ一定である（第2表参照）。
- これらの知見の中で、特に興味あることは第1表にみられるごとく(6)式中のKが重合条件、主

第1表 Schulz-Hoffmann による(6)式のK¹²⁾

高分子	開始剤	重合系溶媒	K
Polymethyl-methacrylat	Bz ₂ O ₂	Benzol	+39.4
	Bz ₂ O ₂	Äthylacetat	+39.3
	Bz ₂ O ₂	Dioxan	+39.5
	AIBN	Benzol	+50
Polystyrol	Bz ₂ O ₂	Benzol	-23
	Bz ₂ O ₂	Äthylacetat	-23
	AIBN	Äthylacetat	-10
	H ₂ SO ₄ /CCl ₄	Äthylacetat	+10

Bz₂O₂ : Benzoylperoxyd; AIBN : Azo-bis-isobuttersäurenitril

第2表 溶媒による $-(\mathfrak{B}_{11}^0/m_2)$ の変化 (Schulz-Hoffmann による)

溶媒	$v_2^*(M_2 \rightarrow \infty) = -(\mathfrak{B}_{11}^0/m_2)$		差	比
	PMM	PST		
o-Dichlorbenzol	0.8187	0.9289	0.1102	1.135
Dioxan	0.8181	0.9270	0.1089	1.133
Chlorbenzol	0.8118	0.9207	0.1089	1.134
m-Xylol	0.8101	0.9260	0.1159	1.143
Tetrahydrofuran	0.8085	0.9260	0.1017	1.145
Butylacetat	0.8080	0.9162	0.1082	1.134
Toluol	0.8070	0.9169	0.1099	1.136
Benzol	0.8069	0.9175	0.1106	1.137
Tetrachlorkohlenstoff	0.8039	0.9087	0.1048	1.130
Diäthylketon	0.8015	0.9106	0.1091	1.136
Methyläthylketon	0.7993	0.9078	0.1085	1.136
Äthylacetat	0.7963	0.9132	0.1169	1.147
Aceton	0.7947	0.8990	0.1043	1.131
Chloroform	0.7942	0.9110	0.1168	1.147

として使用した開始剤の種類によって正にも負にもなることである。この事実は後節において理論的に説明される。さらに ii) と iii) の事実は Cohn らの v_2^* に関する加算則と本質的な関連性をもつものと思われる。

他方、稻垣と寺本は2種の纖維素誘導体の v_2^* に関する精密測定を行ない、加算則の問題を検討した¹³⁾。すなわち、置換度0.51の纖維素グリコール酸ソーダ（以下CMC）について、食塩添加の純水溶液から約0.1%添加までの範囲にわたり、またメチル纖維素（以下MC）のメチル化度1.26のものについて v_2^* を測定し、これと(4)式による計算値との比較を行なった。計算値をもとめるに際しては、例えば CMC の場合、次のとき仮想的反応を想定し、化合によって生ずる容積変化を低分子の v_2^* から推定し、それらの加算を試みた。まずCMCの生成反応を



とする。ここで m/n はエーテル化度 α を与えるものである。次に d-グルコース間及び d-グルコースと酢酸ソーダ間での 2 種のエーテル結合の生成について



反応(a), (b), (c)によって生ずる容積変化(容積缺損)をそれぞれ A , A_1 および A_2 とすれば、 A_1 が纖維素への重縮合に際しても変化しないという仮定のもとで、

$$A = (n-1)A_1 + m A_2 \quad (d)$$

とかけるであろう。 A_1 と A_2 は反応(b), (c)に現われる各低分子の v_2^* をつかって計算しうるから A が求まり、かくして CMC についての v_2^* が算出される。

第3表はその結果を示すもので、同時に中西と倉田¹⁴⁾によって測定されたポリビニルアルコール(以下 PVA とかく)の v_2^* とその計算値が列記されている。ここで興味のあることは

第3表 繊維素誘導体とポリビニルアルコールの v_2^* ¹³⁾

高 分 子	溶 媒	v_2^*	
		実 測 値	計 算 値
CMC	純 水	0.506 ₄	0.545
	0.0050% NaCl	0.505 ₆	
	0.0583% NaCl	0.510 ₀	
	0.1005% NaCl	0.512 ₅	
Methylcellulose	純 水	0.735 ₀	0.70 - 0.75*)
PVA**)	純 水	0.755	0.743

*) A_2 の評価による差は 0.05 cc/g でその中間値大体 0.73～0.74 が妥当と思われる

**) 中西一倉田の測定による¹⁴⁾

- i) CMC の v_2^* は添加塩濃度と共に若干増加する傾向にある
 - ii) CMC の v_2^* は計算値にくらべて非常に低い値を示す
 - iii) MC および PVA のような中性高分子にあっては計算値とほぼ一致する
- という 3 つの点であろう。これらは次節において理論的研究結果を基礎にして詳細に説明される。

6. 統計熱力学的理論

溶液密度に関する熱力学的取扱いは古く Tammann¹⁵⁾により、さらに Hildebrand¹⁶⁾, Scatchard¹⁷⁾によって試みられたが、小島と稻垣は多成分系に関する McMillan-Mayer の一般論¹⁸⁾を基礎としてこの問題を整理した¹⁹⁾。

今一定圧力のもとにある 2 成分系溶液とその溶媒を考えよう。ここで溶液は純粋溶媒がおかれていると同じ圧力下にある—この際、蒸気圧は勿論無視できる量である—から、溶液中における溶媒の活動度は溶質のそれに応じて一定量変化しているはずである。このような活動度の変化によって密度の変化が現われる。したがって溶媒の活動度の変化を知ればよいわけであるが、それはある規準状態(逃散能 z で表わす)での系の圧力 $P(z)$ と溶質の存在しているときの圧力 $P(z^0+y)$ に関する McMillan-Mayer の一般式〔原報¹⁸⁾ (83) 式参照〕をつかって誘導される。すなわち

$$P(z^0+y) - P(z^0) = kT [c + Y_0 - \sum_{n,\nu} (n+\nu-1) B^0 \nu_n Y_0^\nu c^n] \quad (7)$$

密度の測定条件、すなわち一定圧力であることを考慮に入れると

$$P(z^0) = P(z^0) \quad (8)$$

であって、これは(7)式の右辺を0とおくことに対応する。かくして溶媒の活動度の変化 Y_0 は B_{vn} と濃度 c の関数として与えられる。記号の詳細は原報¹⁸⁾にゆずることにするが、ここに B_{vn}^0 は(7)式のビリアル展開の係数であって、規準状態（常に0で示す）における分子分布関数によって与えられるものである。

以上の計算を基礎とすると溶液密度に対する表式として

$$d = d^0 \left\{ 1 + \frac{1}{\rho_1^0} \left[\frac{M_2}{M_1} - \rho_1^0 B_{11}^0 - 2\rho_1^0 B_{20}^0 - 1 \right] c + O(c^2) \right\} \quad (9)$$

をうる。ここで ρ_1^0 は分子数 / cc で表わした溶媒の密度、 M_2 と M_1 はそれぞれ溶質と溶媒の分子量、 B_{11} は McMillan-Mayer 流の表示法をつかったときの溶質分子と溶媒分子に関する第2ビリアル係数またはクラスター積分、 B_{20} は溶媒分子間でのそれである。

(1) 式にしたがって(9)式の逆数をつくれば、これは v_{12} を濃度 c の展開形式で表わしたことになる。さらに見掛け比容を導入するため濃度 c を重量分率 g_1 と g_2 に書換える操作を行なうと

$$v_2^* = \frac{M_1}{M_2 d^0} (2\rho_1^0 B_{20}^0 + 1 - \rho_1^0 B_{11}^0) \quad (10)$$

がえられる。 B_{20}^0 は溶媒の等温圧縮率 κ_1^0 と

$$\kappa_1^0 k T = (2\rho_1^0 B_{20}^0 + 1) / \rho_1^0 \quad (11)$$

で結ばれ²⁰⁾、かくて(10)式は

$$v_2^* = \frac{1}{M_2} (\kappa_1^0 k T - B_{11}^0) \quad (12)$$

に帰する。

B_{11}^0 に対していわゆる Zimm 近似²¹⁾を導入する。すなわち鎖をセグメントに分割し、各セグメント溶媒分子間の第2ビリアル係数を \mathfrak{B}_{11}^0 とかくと

$$B_{11}^0 = N \mathfrak{B}_{11}^0 \quad (13)$$

ここに N は鎖を構成するセグメントの数である。(13)式および(12)式から

$$v_2^* = - \frac{\mathfrak{B}_{11}^0}{m_2} + \frac{\kappa_1^0 k T}{M_2} \quad (14)$$

ここに、 $m_2 = M_2/N$ である。(14)式は Schulz-Hoffmann の実験式(6)を説明するかのごとくみえるが、第1表より明らかに $K (= \kappa_1^0 k T)$ は実験的には正とも負ともなっており、 κ_1^0 の物理的意味と一致しない。そればかりか、その絶対値のオーダーも実験を説明するにはあまりにも低い。われわれはこの矛盾を避ける一つの方法として、末端基分子と溶媒分子間の第2ビリアル係数が鎖中のセグメントにおけるそれと異なると仮定し、 \mathfrak{B}_E^0 を導入する。すなわち

$$B_{11} = 2\mathfrak{B}_E^0 + (N-2)\mathfrak{B}_{11}^0 \quad (15)$$

この仮定は重合反応の動力学的研究からえられている知見からむしろ支持されるものと考えられる。(15)式によって(12)式中の K は

$$K = \kappa_1^0 k T - 2(\mathfrak{B}_E^0 - \mathfrak{B}_{11}^0) \quad (16)$$

となり、重合に際しての開始剤切片の挙動を考慮に入れるならば、 K の変化が定性的に説明され、またその絶対値のオーダーについても矛盾しない結果となる。

(14)式の右辺第1項 $-(\mathfrak{B}_{11}^0/m_2)$ は(6)式との対比から $v_2^*(M_2 \rightarrow \infty)$ に相等することがわかる。 \mathfrak{B}_{11}^0 は定義によって負であるから、第1項は常に正であり、最初設定された Zimm モデルによって高分子セグメントが溶媒分子の中で示す自由体積を与えていているとみられる。また中性高分子の v_2^* が第2表に示されているごとく、その溶媒によってほとんど変化しないという事実は、 \mathfrak{B}_{11} が少

なくとも第1近似的にはセグメントの剛体球モデルによって取扱われる可能性を物語っていると思われる。しかし、溶質が遠達性の平均力ポテンシャルを示すならば、この近似は勿論やぶられ、(4)式による加算性は成立しなくなる。これが電縮効果とよばれているものである。第3表に示した CMC の v_2^* が計算値と大巾に異なる理由は、まさにこの効果によって説明されるものであろうし、その添加塩濃度依存性は(5)式で定義された排除体積効果と電縮効果の「かね合い」によるものと思われる。

以上述べたごとく、高分子の v_2^* が(4)式で与えられる単純な加算則からはずれる原因として次の3つの点が挙げられよう。

- i) 末端基の影響
- ii) セグメントの示す平均力ポテンシャルの性質
- iii) 排除体積効果

Traube は古く低分子物質の v_2^* または V_2^* について、末端効果を“Covolumen”効果とよんだが¹⁾、(12)ないしは(14)式の立場からは、以上の3つの問題点は溶質と溶媒間での相互作用係数 B_{11} の物理的解釈によって凡て説明されたのであり、したがって、われわれはこのような3つの効果を総合的にながめた意味での“gesamtes Covolumen”という概念を提唱した¹³⁾。

7. 溶液物性研究のための物理量としての見掛け比容

最後に高分子の溶液物性研究の立場から、 v_2^* 測定の意義とそれが生むであろうと思われる新しい知見についての予想を具体的に記述しておきたい。高分子の v_2^* はもし高分子の分子量が充分大きければ、分子量に無関係な量となり、主として鎖員の化学構造と一義的に結びつけられるものである。したがって、もし鎖に沿って異なった化学構造、例えば異種モノマーの共重合体、異性体的な共重合体——heterotacticity——および分岐点などが存在すれば、それによって v_2^* に変化が現われるであろう。しかも、heterotacticity が各鎖をばらばらにした溶液の状態で測定されうるという可能性は、この尺度が従来、固態における集合的性質にもとづいて論議されていたことを思い起こすとき、確かに重要なものであることがうなづける。事実、Buchdahlらは超遠心法による密度勾配法²²⁾を利用して、isotactic なポリスチレンと atactic なものが、その偏比容において異なり、前者が後者より大であることをみとめている²³⁾。同様な原理は分岐度の高い鎖状高分子の分離にも応用されている²⁴⁾。さらに Charlwood の意味での排除体積効果は生体高分子や合成ポリペプチドの helix-random coil 転換に際しても現われると予想され、鎖の光学的性質や形態因子などの直接的測定とともに重要な物理量となろう。

次に、異種モノマーからなる共重合体の v_2^* がその結合様式についての知見を与えるはずのものであることも上記の理論より予想され、この点に関しては現在、我々のところで研究が進められている。すなわち、分子量が充分大なるとき、共重合体の組成による v_2^* の変化は、恐らくある一つのモノマー・シーケンスが他のそれに移行する接続点のモノマー対、例えば

.....AAABBBBBAABB.....

において、AB または BA のような部分が同種のモノマー・シーケンスとことなった v_2^* への寄与を示すことによって説明されると思われる。特に A 及び B なるモノマーと溶媒分子間の相互作用が近達力のものであるとき、 δ_{11} は A のシーケンスでは A のホモポリマーにそして B では B のそれに特徴的なものであろう。したがって組成変化にともなう v_2^* の変化は主として AB 対の現われる確率に直接的に関連する。この確率は共重合体の重合理論によって既に導びかれているから²⁵⁾、 v_2^* と組成の関係の実験結果は重合理論の検討を可能にするであろう。組成変化に伴つて与えられた溶媒中での高分子鎖自体の「ひろがり」の変化が v_2^* の変化に結びついているとい

う考察²⁶⁾は多分当をえていないのではないかと思われる。『ひろがり』が v_2^* に寄与するのは、Charlwood の意味での排除体積効果によるところが大であって、しかもこれは極端な鎖の形態変化、例えば高分子電解質における変化や蛋白質分子の unfolding などにおいても高々数パーセント程度のものであるからである。それと同時に、 v_2^* が溶媒にあまり依らず一定であることも考えあわせられるからである。

以上述べたごとく、 v_2^* の測定は高分子の化学構造と密切な関係にあるにもかかわらず、従来あまりその本来の意味では顧みられなかった物理量である。しかし、溶液密度の測定精度は衆知のごとく非常に高く浮標法を最良な条件下で適用すれば、小数点以下 6 衡の精度を克服するのもそんなに困難ではない¹⁸⁾。特に超遠心機を利用する密度勾配法によれば、その相対的な精度——溶媒と溶液の密度差という意味で——はさらに高められる。このような理由から、この物理量が将来提起すると思われる新しい知見はまだまだ多くあるといつても決して過言ではないであろう。

文 献

- 1) J. Traube: Samml. Chem. u. Chem.-Tech. Vorträge, **4**, 255 (1899)
- 2) E. J. Cohn, T. L. McMeekin, J. T. Edsall, M. H. Blanchard: J. Amer. Chem. Soc., **56**, 784 (1934)
- 3) W. Ostwald: J. prak. Chem., **18**, 353 (1878)
- 4) Drude, Nernst: Z. physik. Chem., **15**, 79 (1894)
- 5) Weber, Nachmannsohn: Biochem. Z., **204**, 215 (1929); Weber, ibid., **218**, 1 (1930)
- 6) E. J. Cohn, T. L. McMeekin, J. T. Edsall, M. H. Blanchard: J. Biol. Chem., **100**, Proc. xxviii (1933)
- 7) 例えは、J. T. Edsall, "The Proteins" Vol. IB, Academic Press Inc., New York (1953) p. 565-569
- 8) P. A. Charlwood: J. Amer. Chem. Soc., **79**, 776 (1957)
- 9) M. E. Reichmann, P. A. Charlwood: Can. J. Chem., **32**, 1092 (1954) および C. Tanford ら: J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6421 (1955)
- 10) B. Rosen: J. Polymer Sci. **17**, 559 (1955)
- 11) G. Meyerhoff, G. V. Schulz: Makromolek. Chem., **7**, 294 (1952)
- 12) G. V. Schulz, M. Hoffmann: ibid., **23**, 220 (1957)
- 13) H. Inagaki, A. Teramoto: ibid., **47**, 185 (1961)
- 14) K. Nakanishi, M. Kurata: Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 152 (1960)
- 15) G. Tammann, "Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und den Eigenschaften der Lösungen", Hamburg u. Leipzig (1907)
- 16) J. H. Hildebrand: J. Amer. Chem. Soc., **51**, 66 (1929); G. N. Lewis, M. Randall: "Thermodynamics", McGraw-Hill Co., New York (1923)
- 17) G. Scatchard: Trans. Faraday Soc., **33**, 160 (1937)
- 18) W. G. McMillan, J. E. Mayer: J. Chem. Phys., **13**, 276 (1945)
- 19) Y. Kobatake, H. Inagaki: Makromolek. Chem., **40**, 118 (1960)
- 20) L. S. Orstein, F. Zernicke: Physik. Z., **27**, 261 (1926)
- 21) B. H. Zimm: J. Chem. Phys., **14**, 164 (1946)
- 22) M. Meselson, F. W. Stahl, J. Vinograd: Proceed. Natl. Acad. Sci., **43**, 581 (1957)
- 23) R. Buchdahl, H. A. Ende, L. H. Peebles, Jr.: J. Phys. Chem., **65**, 1468 (1962)
- 24) L. H. Peebles, Jr.: J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5603 (1958)
- 25) F. R. Mayo, C. Walling: Chem. Rev., **46**, 191 (1950)
- 26) 中島, 外林, 横田: 高化, **14**, 566 (1957)

結晶性高分子の結晶領域の弾性率

桜田一郎, 温品恭彦, 伊藤泰輔

1. 緒 言

X線の反射を利用して結晶内部の応力状態あるいはその弹性的性質を研究することは、金属の分野では広く行なわれている。最近(1958), 米国イーストマンコダック Co. の W. J. Dulmage および L. E. Contois は、これを高分子物質の結晶に応用した実験報告¹⁾を行なった。これらの著者は、高度に配向を与えた種々のポリエステルフィルムにつき、X線的に結晶領域の分子鎖の方向の弾性率を測定し、結晶が引き伸ばされた構造の分子鎖からなるポリエチレンテレフタレートでは、 $140 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の高い弾性率が得られるのに対し、結晶中で分子鎖が折りたたまれていると考えられる試料、すなわち、実測纖維周期が完全に引き伸ばされた化学構造から計算した値よりも小さな値を示す試料では、上よりもはるかに低い弾性率の値 $4 \sim 7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ が得られるという興味ある結果を得た。

高分子物質の結晶領域が分子鎖の方向に応力を加えられると、結晶を構成する分子主鎖は、主として結合伸長機構 (bond-stretching mechanism), 結合角変形機構 (bond-angle deformation mechanism), および鎖が短縮された構造をとる場合には、さらに結合の内部回転機構 (internal free rotation mechanism) の三つの機構により変形し、引き伸ばされるものと考えられる。Dulmage らの実験結果は、従って、分子鎖の変形に内部回転機構が関与すると、結晶の弾性率がいちじるしく低下することを示すものと考えられる。このことは、上に示した三つの変形機構に要するエネルギーが、結合の内部回転によるものが最も小さいと評価されている他の事実²⁾とよく一致する。

結晶弾性率は、高分子物質の重要な性質の一つであり、Dulmage らが行なったような実験を、種々の結晶性高分子物質に拡張することは有意義と考えられる。特に結晶中で分子鎖がらせん構造をとる立体規則性高分子については、どのような結晶弾性率の値が得られるだろうか。

以上の議論から、われわれは、高分子物質の結晶領域における弾性率を X 線的に測定する目的のもとに測定装置を試作し、下記のような結晶性高分子を試料として実測を行なった。

ポリエチレン (PE), ポリビニルアルコール (PVA),
 アイソタクチック ポリプロピレン (PP), ポリオキシメチレン (POM)
 ポリエチレン テレフタレート (PET), ポリ塩化ビニリデン (PVCl₂)
 セルロース (Cell.)

2. 実験方法ならびに試料

2. 1. 測定の原理

結晶領域における分子鎖方向の引張り応力 σ と、応力による結晶領域の単位長さあたりの伸び ϵ を測定し、これらの間に比例関係が得られれば、結晶弾性率 E は次の定義に従って求められる。

$$\sigma = E \epsilon \quad (1)$$

高分子物質の場合、結晶（結晶領域、微結晶）の大きさは、たかだか数十～数百Åであり、試料は、結晶領域、非晶領域の2相から構成される。著者らの実験に供する試料は、熱延伸・熱固定により配向を与えたモノフィラメントもしくは纖維であり、試料中で微結晶は、C軸（分子鎖の方向）を纖維軸方向として配位している。試料には滑車と分銅とにより応力が加えられる。微結晶の配向が完全であるものとすると、このような試料のモデルとして、結晶領域、非晶領域交互よりなる無限に長いミセルが互に平行に束ねられた構造を仮定することができる。これは力学的には、それぞれ結晶、非晶の各領域を代表するスプリングを直列に結いた模型（series model）に相当する。このような模型に従うと、応力により各微結晶は均等に引き伸ばされるから、微結晶中で各鎖が均一に引き伸ばされるものとすれば、微結晶の伸び ϵ は結晶格子の伸びに等しく、格子の面間隔をX線の反射角度より測定すれば次式のように求められる。

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (2)$$

ここに d_0 は、纖維軸（分子鎖）に垂直な格子面（頂面）の応力ゼロにおける面間隔を示し、 Δd は応力によるその増加を示す。また応力 σ は、series model から試料の応力に等しいから、これは、実測中の試料の平均の長さ、重量および比重から試料の断面積を計算し、これと試料に加えた荷重とから求めることができる。第1表には、本報告において、 ϵ の測定に利用した各試料の格子面を示した。

第1表 結晶弾性率の測定に利用した各試料の格子面

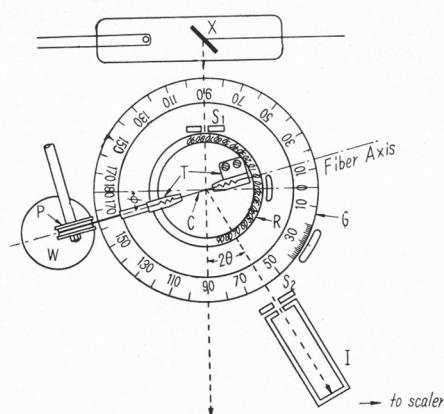
試 料	纖維周期 Å	格子面	Bragg 角 θ	2θ	文 献
ポリエチレン	2.534	(002)	37°26'	74°51'	C. W. Bunn (1939) ³
ポリビニルアルコール	2.52	(002)	37°40'	75°21'	桜田・淵野・岡田 (1950) ⁴
ポリプロピレン	6.50	(003)	21°7'	42°13'	G. Natta (1955) ⁵
ポリオキシメチレン	17.30	(009)	23°37'	47°14'	E. Sauter (1933) ⁶
ポリエチレン テレフタレート	10.75	(105)	21°19'	42°37'	C. W. Bunn et al. (1954) ⁷
ポリ塩化ビニリデン	4.68	(002)	19°13'	38°26'	成田・奥田 (1959) ⁸
セルロース	10.3	(004)	17°24'	34°48'	K.H. Meyer, L. Misch (1937) ⁹

第1表において、PPの(003)面およびPETの(105)面は、他の試料と異なり、纖維軸に對し垂直ではなく、それぞれ9°20'および9°46'傾いているが、これらの面間隔の変化率は、纖維軸に垂直な格子面の面間隔の変化率に等しいことが、簡単な考察から得られる。

2.2. 測定装置および測定誤差

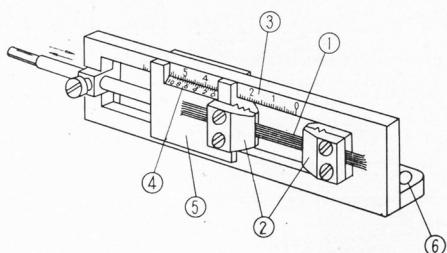
測定装置は、X線ディフラクトメーターと、これに装着できる試料を傾斜させるための回転台、試料延伸器および滑車装置などからなる。第1図および第2図は、上よりみた装置の概要および試作延伸器を示す。測定は、試料の纖維軸をX線ビームに対し Bragg 角 θ だけ傾斜*させた後、滑車と分銅とにより試料を一定の荷重下に保ちながら、頂面反射を、X線ビームと試料の纖維軸を含む面内を回転する計数管で受け自記録することにより行なった。試料のモノフィラメントあるいは纖維は平行に並べて帶状とし、第2図に示すように延伸器のクランプにとりつけた。クランプの一方は延伸器に固定されているが、他方はコロにより延伸器内部を可動で、分銅による荷重を直接試料に伝達できる。試料の長さは、延伸器に目盛られた主尺および副尺により、

* PPの(003)およびPETの(105)は、傾斜角度が Bragg 角の場合には、反射が子午線近傍の4点干涉として得られるので、これらが子午線上に一致するように、傾斜角度を調整した。



第1図 測定装置の概要

X: X線管 P: 滑車
I: G.M.管 W: 分銅
S₁, S₂: スリット系 G: ゴニオメーター
C: 試料 T: 延伸器の引張り
R: 延伸器を取り付け, 繊維軸を傾斜させる
り clamp 台



第2図 試料延伸器 (引張り器)

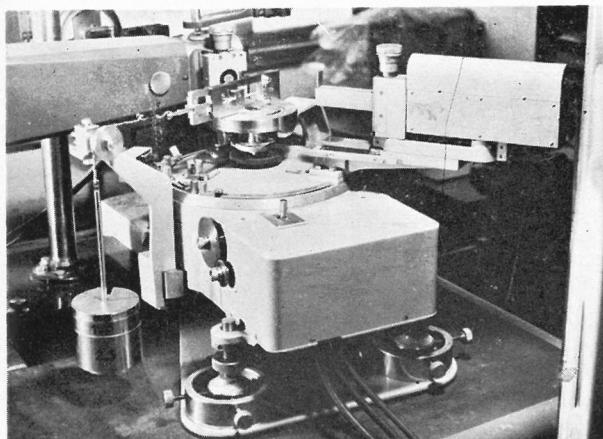
- ①試料 (繊維, モノフィラメント)
- ②クランプ
- ③主 尺
- ④副 尺
- ⑤スライド
- ⑥取り付け孔

0.03mm まで読みとり可能である。試料の初長は35mm を用いた。著者らのこれらの測定方法の一つの特徴は、Dulmage らが試料の延伸を固定して測定を行なったのに対し試料を一定の荷重下に保ち測定を行なったことである。第3, 第4 図は実測中の装置を示している。

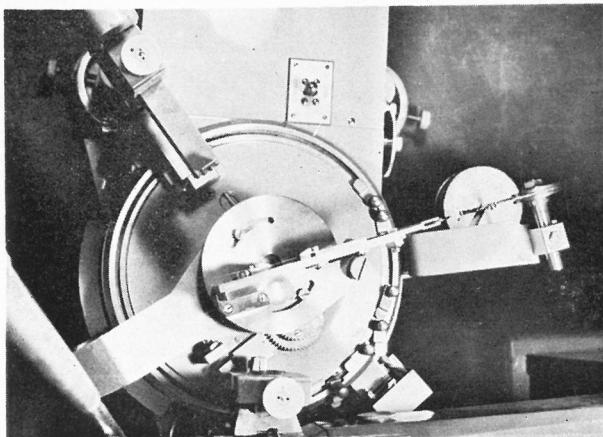
測定には島津 GX-1 型 X 線ディフラクトメーターを使用し、Ni-ハクでフィルターして得た Cu-K α 線 (40kV, 16mA, 線型焦点) により、次に示す条件で走査を行なった。

透過法(第1図), 第1スリット 発散角度 0.50°, 受光スリット 0.25mm 両開き, full scale 500 c.p.s., time const. 1 sec., 走査範囲 1° (2θ), チャート速度 $2\theta = 1^\circ$ につき 40mm, 走査速度 $2\theta = 1^\circ$ につき 10 mins. 測定温度 : 室温

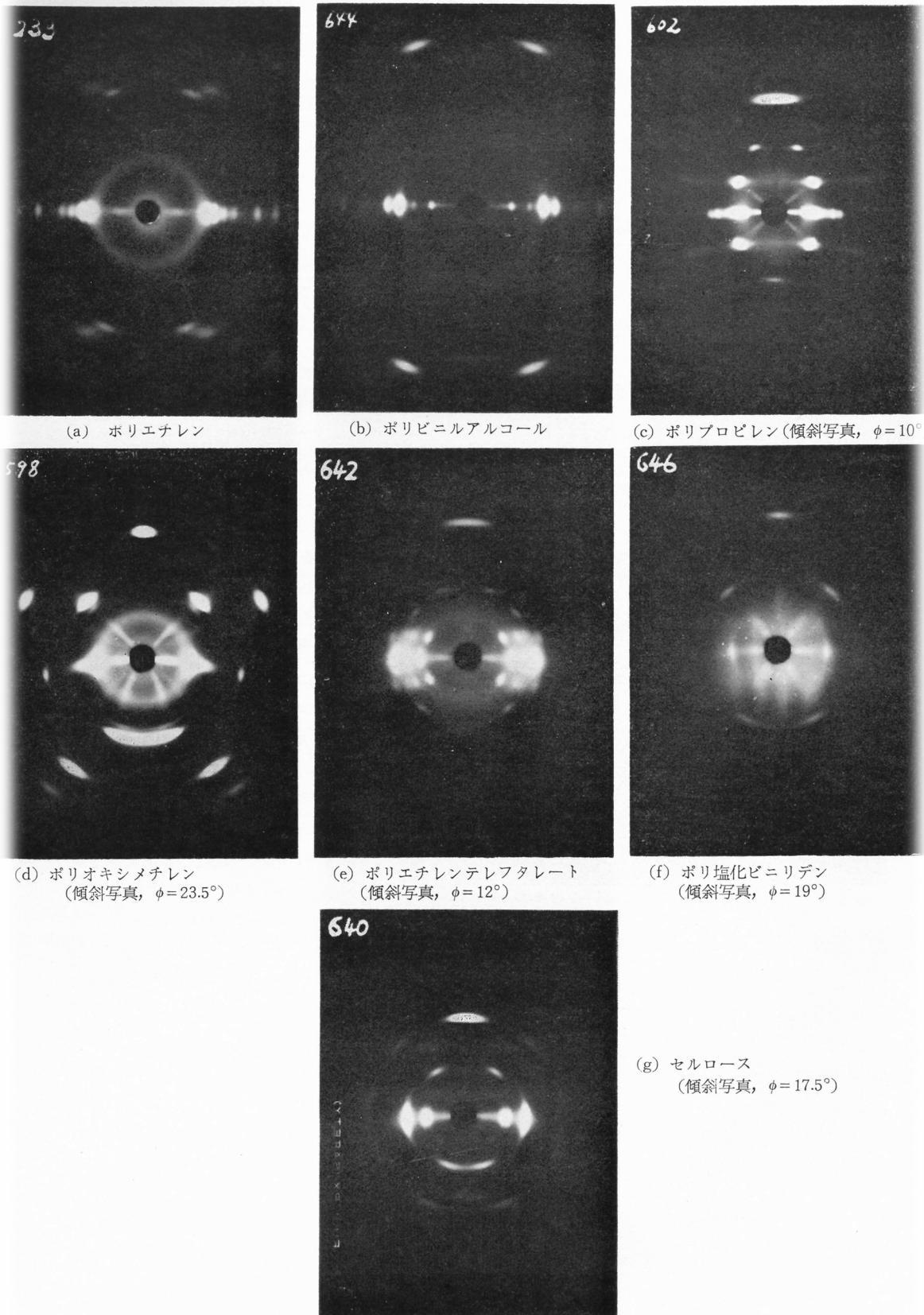
反射角度の決定は、走査図に得られた頂面反射の干渉山の頂上の位置を肉眼的に読みとることにより行なった。位置は、 2θ に関し $\pm 1'$ の精度で読みとることができる。この読みとりの誤差を、各試料の反射角度における ϵ の値に直すと第2表の通りである。



第3図 実測中の装置の概観。測定は定荷重下に行なわれる



第4図 上方よりみた装置の概観



第5図 各試料のX線纖維図

2.3. 試 料

各試料は次に示すものを使用した。

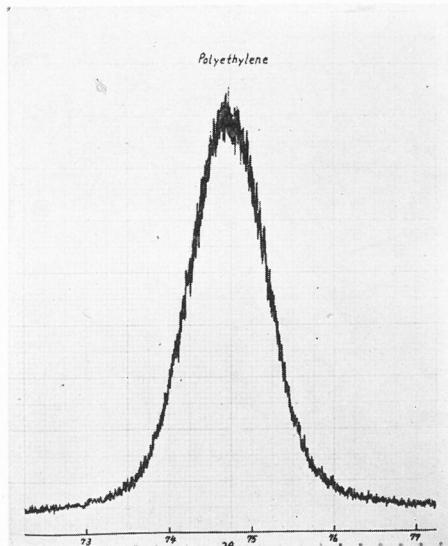
2.3.1. PE

Ziegler 型の低圧法 PE (Hizex Zp. 165) を原料とする紡糸により得られたモノフィラメントを、95°Cで6倍に延伸し、そのまま同じ温度で熱固定した。試料の太さは150デニールである。試料の浮沈法（エタノール-水系）による比重は0.9408、またX線法による結晶化度は0.70である。試料のX線図を第5図(a)

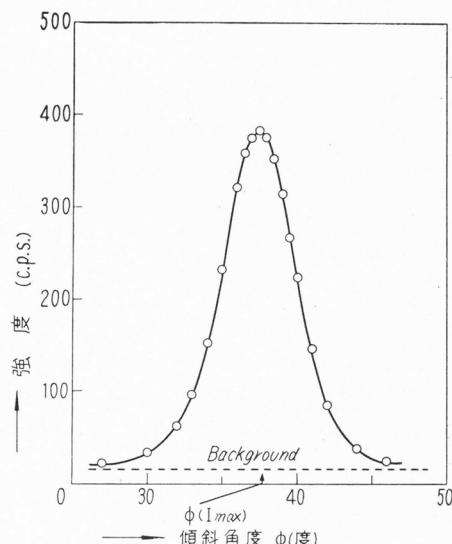
(前頁)に示す¹⁰⁾。第6図は、さきに示した走査条件(走査範囲をのぞく)において得られた(002)の干渉图形を示す。図より半価幅(B)の値1°05'が得られる。次に第7図は、種々の傾斜角度

第2表 2θ の測定誤差±1'に対応する ϵ の測定誤差

試 料	2θ	$\Delta\epsilon$
PE	74°51'	± 0.00019
PVA	75°21'	± 0.00019
PP	42°13'	± 0.00038
POM	47°14'	± 0.00033
PET	42°37'	± 0.00037
PVCl ₂	38°26'	± 0.00042
Cell.	34°48'	± 0.00046



第6図 ポリエチレンの(002)頂面反射に対する走査曲線



第7図 種々の傾斜角度におけるポリエチレンの(002)反射強度

ϕ における子午線上の(002)反射の強度(第6図の干渉山頂上の強度)を、傾斜角度に対し目盛ったもので、この図は試料の配向を直接示すものと考えられ、半価幅(H)5°30'から、次式¹¹⁾により求められる試料の平行度 π は、0.97である。

$$\pi = (180^\circ - H^\circ) / 180^\circ \quad (3)$$

以上の結果から、試料の配向はほぼ満足である。

2.3.2. PVA

三菱レーヨン K. K. において試製された乾式紡糸法によるPVA 繊維(5デニール)を、緊張下にじゅうぶん水洗し、風乾後使用した。浮沈法(四塩化炭素-ベンゼン系)による比重(ρ_4^{30})1.32から、試料の結晶化度0.68が計算される¹²⁾。試料は実験条件下で4.7%の吸湿を示し、この値は応力の計算に際し考慮した。試料のX線図を、第5図(b)に示す。この試料については、 $B=1^\circ12'$, $H=5^\circ12'$ が得られる。後者より、試料の平行度 $\pi=0.97$ が得られる。これはPEにおけると同じ結果である。

2.3.3. PP

Moplen AS を原料とする太さ約 220 デニールのモノフィラメント（強度 6.2g/d, 伸度 16%）を使用した。デカリン溶液による 135°C での試料の極限粘度数 1.62 より分子量 122,200 が得られる¹³⁾。また浮沈法（エタノール-水系）による比重 (ρ_4^{30}) は 0.898 である。第 5 図 (c) は、纖維軸の傾斜角度 10° において、(003) の反射を子午線上に一致させた場合の図で、すでに述べた通り、測定は試料の傾斜をこの位置に固定して行なった。このとき、干渉の半価巾 $B=1^{\circ}30'$ が得られる。また試料の配向を示す半価巾 (H) は、この実験からは得ることができない。

2.3.4. POM

Derlin 100NC 10 を原料とする紡糸で得られたモノフィラメント（230 デニール）を、150°C で 10 倍延伸し、そのまま同じ温度で 5 分間熱固定したものを試料とした。浮沈法（四塩化炭素-メタノール系）による比重 (ρ_4^{30}) は 1.41 である。第 5 図 (d) は試料を (009) の Bragg 角だけ傾けた場合の X 線図を示し、子午線上に (009) 面による反射がみられる。この反射につき、 $B=1^{\circ}10'$, $H=4^{\circ}20'$ が得られる。後者より計算される微結晶の配向度 π は、0.976 であり、試料の配向は良好である。

2.3.5. PET

東洋レーヨン K. K. において試製された 5 デニールのテトロン糸を使用した。浮沈法（四塩化炭素-メタノール系）による試料の比重 (ρ_4^{30}) は、 1.38 ± 0.05 である。第 5 図 (e) は、纖維軸の傾斜角度 12° において得られた試料の傾斜 X 線図である。子午線上の反射は (105) を示す。この反射について、 $B=1^{\circ}37'$ が得られる。PP の場合におけると同様に、半価巾 H はこの実験からは求められない。

2.3.6. PVCl₂

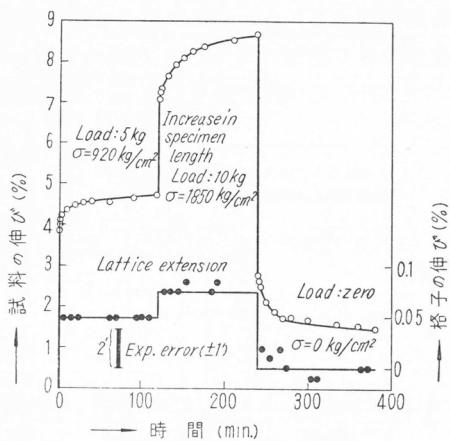
塩化ビニリデン単独のポリマーからは配列の良好な試料が得難いので、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合物（塩化ビニリデン含有率 75%）を熱延伸して得られた太さ約 500 デニールのモノフィラメントを試料とした。浮沈法（二臭化エチレン-四塩化エタン系）による試料の比重 (ρ_4^{30}) は、1.757 である。第 5 図 (f) は、傾斜写真による (002) 反射を示す。この反射に関し、 $B=1^{\circ}50'$, $H=7^{\circ}10'$ が得られる。後者より、試料の平行度は、 $\pi=0.96$ である。

2.3.7. Cell.

市販ラミーを精製して使用した。浮沈法（四塩化炭素-ニトロベンゼン系）による試料の比重 (ρ_4^{30}) は 1.531 である。試料は実験条件において 6.2% の吸湿を示し、この値は応力の計算に際し考慮した。第 5 図 (g) は、傾斜写真における子午線上の頂面反射 (004) を示す。この反射に対し、 $B=0^{\circ}50'$, $H=10^{\circ}50'$ が得られた。後者より試料の平行度は $\pi=0.94$ である。

3. 実験結果ならびに考察

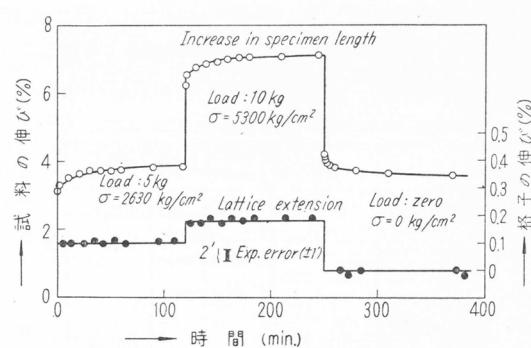
第 8 図は PE に関する実験結果を示し、単糸 35 本に対し、荷重 5kg および 10kg を用いた場合の、時間とともに試料のクリープの状況および結晶格子の変化を示している。格子の伸びの変化率 ϵ は、この場合 % で示し、 $\epsilon=0$ の位置は横軸よりやや上方にとてある。また荷重 10kg は、荷重 5kg を加えてより 2 時間後にさらに荷重 5kg を追加することにより得たものである。図から明らかのように、まず試料の伸びについてみると、荷重直後の弾性伸びに続き、実測中に相当量のクリープによる伸びが観測される。また実験開始後 4 時間ににおける荷重 10kg からの除重により、除重 60 秒後で除重直前の伸びの 32% が、また 2 時間後では 17.5% がそれぞれ回復されずに残される。これに対し、結晶格子の伸び ϵ をみると、PE の場合、格子の弾性率が大きく、従って格子が伸びにくく、図にみるように測定誤差が格子の変化に比べて大きいため、正確さは望めないが、実験のタイムスケールにおいて、荷重・除重いずれの場合にも格子の挙動は弾性的であ



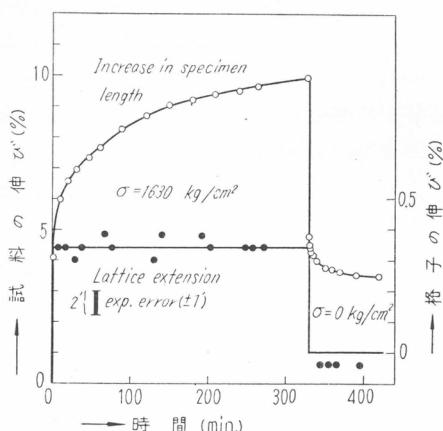
第8図 荷重・除重による(002)頂面々間隔および試料の長さの時間的変化, ポリエチレン

場合には、実測中に試料の伸びは初期の弾性伸びの約1.5倍にも相当する6%のクリープを示すが、格子の伸びは実験誤差内で一定に得られることがわかる。試料の6%のクリープは、6%の応力の増加を意味するが、後述の実験結果から、これに応ずる格子の伸び、すなわち反射角度の変位は約40秒であり、この変化は測定誤差のなかに含まれる(2.2. 参照)。またPOMの場合についてもPPにおけると同様のことといえる。POMの場合、気付かれることは、たとえば応力2620 kg/cm²において試料の伸びは約1.5%を示し、これに対して格子の伸びは0.57%であるから、後者は前者の約1/3であ

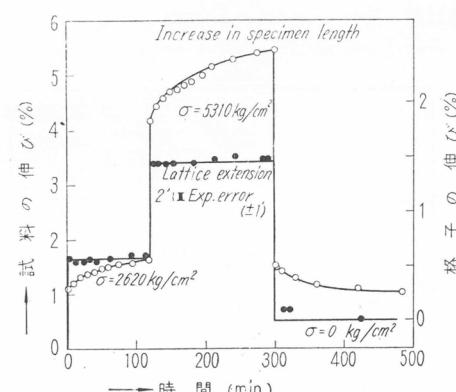
り、一定荷重下の格子の伸びは実験誤差内で一定である。図には、仮に完全な弾性的変化を見込んで、格子の変化を直線により示した。第8図において、たとえば荷重5kgの場合、試料長の変化率はほぼ4.5%の値を示すが、格子の寸法は、その約1/100の0.048%の変化を示すに過ぎないことがわかる。このことから、PEの場合、試料の伸長の挙動を決定するものは、試料の非晶領域であるといふことができる。第9図のPVAの場合の実験結果に関してもPEの場合とほぼ同様のことがいえるが、これらのこととは、格子の伸びの測定誤差が相対的に小さく得られるPP(第10図)およびPOM(第11図)の場合によりいっそうはつきりする。たとえば、PPの



第9図 荷重・除重による(002)頂面々間隔および試料の長さの時間的変化, ポリビニルアルコール

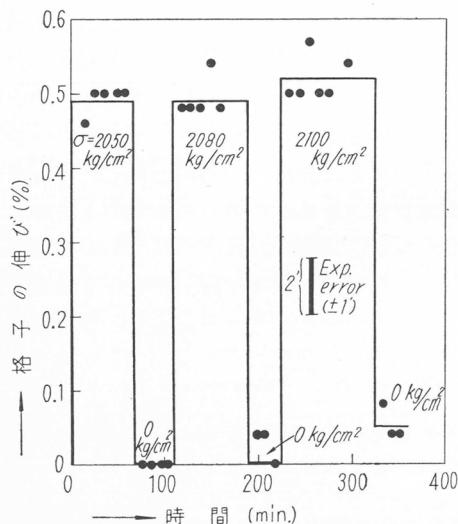


第10図 荷重・除重による(003)面々間隔および試料の長さの時間的変化, ポリプロピレン

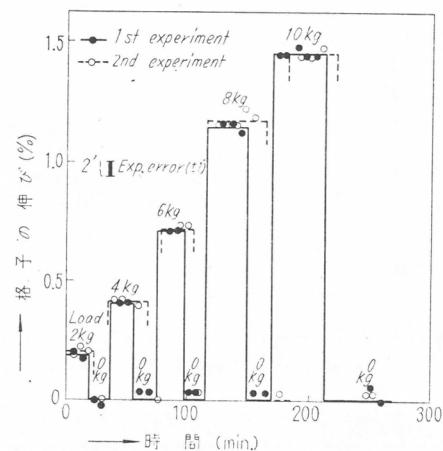


第11図 荷重・除重による(009)面々間隔および試料の長さの時間的変化, ポリオキシメチレン

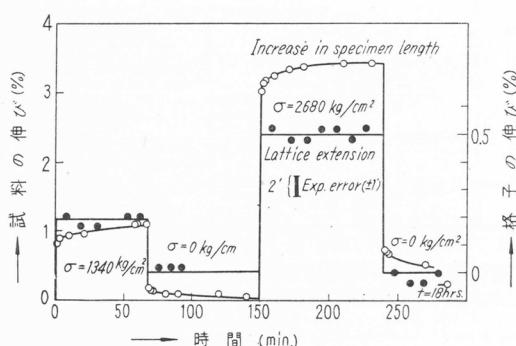
り、このような場合には、先に述べた両者の間に100倍の差がみられたPEの場合とは異なり、試料の伸び挙動に対し、結晶領域の弾性的性質がかなり大きく影響するものと考えられる。PPおよびPOMについてさらにくわしい実験結果を示すと第12、第13図の通りである。第12図は、



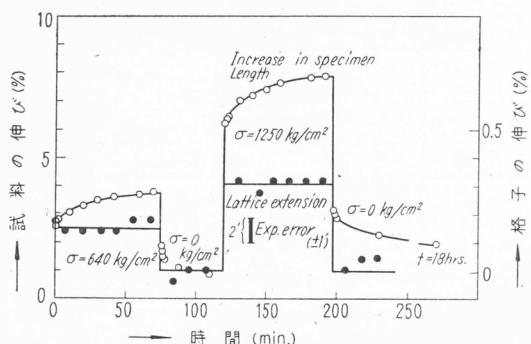
第12図 同一荷重(10kg)により荷重・除重をくり返した場合の格子の伸び変化、ポリプロピレン



第13図 一連の荷重によるポリオキシメチレンの格子の伸び変化。第1回の実験終了後、試料を無荷重下に一夜放置し、さらに第1回と同じ実験をくり返した

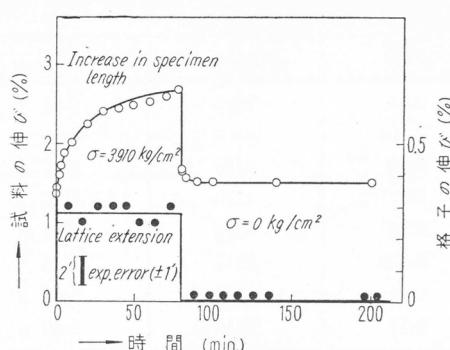


第14図 荷重・除重による(105)面々間隔および試料の長さの時間的変化、ポリエチレンテレフタレート



第15図 荷重・除重による頂面々間隔および試料の長さの時間的変化、ポリ塩化ビニリデン

PPの単糸20本に対し、10kgの荷重・除重のくり返しを行なった場合の格子の伸びの変化を示す。図のごとく、変化は実験誤差内で可逆的に得られる。第3回目の除重において格子の伸びにわずか未回復の部分がみとめられる¹⁴⁾。また第13図はPOMの単糸11本に対し、荷重・除重をくり返しながら、荷重の大きさを変化させた場合(2, 4, 6, 8, 10, 各kg)の格子の伸びの変化を示し、一連の荷重による実験結果と、試料をそのままにして同じ実験を追試した結果との両者を示したものである。図より格子の伸びの変化が実験誤差内で可逆的で、結果の再現性も良好であることがわかる。次に第14、第15、第16の各図は、PET、PVCl₂、Cell.に関する実験結果を示したものである。PETの場合には試料の伸びの変化もかなり弾性的である。またCell.の場合には、応力約4000kg/cm²からの除重により、除重後1時間において、除重直前の試料の伸びの60%が回復されないが、格子の伸びは、除重により実験のタイムスケールで瞬間に回復されることがわかる。



第16図 荷重・除重による頂面間隔および試料の長さの時間的変化、セルロース

た試料に関する測定値も図に加えたが、その他の試料では履歴を受けた測定値を目盛ったものである。

ここに得られた第17、18図および第21～25図について以下少しく考察を進めてみよう。

3.1. ポリエチレンおよびポリビニアルコール

まず第17図のPEの場合についてみると、実測で得られた最大応力は約 $3000\text{ kg}/\text{cm}^2$ である。プロットの乗りにかなりばらつきがみられるが、応力が $1500\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下では、 σ と ϵ の間にほぼ直線関係が満足される。応力が上の値以上になると、プロットは直線からはずれ、格子は見かけ上伸びにくくなる。初期の直線部分より求めた結晶弾性率 E は下のようである。

$$\text{PE: } E = 240 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$$

一方、試料の応力一伸び図より、試料の初期の弾性率(Y) $2.4 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$ が得られる。従ってPEの結晶弾性率は試料の弾性率の100倍である。

これに対し、PVAの場合(第18図)には、最大応力 $5300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ まで実測が可能であった。 σ と ϵ の間には、PEの場合の最大応力に相当する $3000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ までほぼ直線関係が成立し、弾性率はこの部分の傾斜から次のように

以上の実験結果およびここに示さなかった他の実験結果から、結晶領域における分子鎖方向の引張り応力 σ (=試料の引張り応力)と、これに対する結晶格子の伸び ϵ の関係が第3表に示すように得られる。これらから、横軸に応力、縦軸に格子の伸びをとて結晶格子に対する応力一伸び図を示すと、各試料につき第17、18および第21、22、23、24、25の各図が得られる。図には試料に対する応力一伸び図も示してある。試料の伸び(ζ)としては荷重直後60秒の値をもって示し、POMおよびPETの場合には、 ζ にnet elongationの値をとり、応力の履歴を受け

第3表 各試料の結晶格子に対する σ および ϵ の実測結果

(a) PE

$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$	$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$
710	0.035	1800	0.067
920	0.048	1850	0.074
1060	0.043	2390	0.073
1420	0.058	2980	0.097
1750	0.066	2990	0.075

第3表 (b) PVA

$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$	$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$
1035	0.030	2630	0.10
1555	0.057	3105	0.125
2070	0.076	4145	0.15
2080	0.085	5220	0.19
2585	0.105	5300	0.18

第3表 (c) PP

$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$	$\sigma(\text{kg}/\text{cm}^2)$	$\epsilon (\%)$
765	0.20	1630	0.34
780	0.19	2020	0.48
1170	0.27	2050	0.49
1570	0.37	2080	0.49
1590	0.38	2100	0.52

求められる。

$$\text{PVA: } E = 255 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

PVA の場合には、結晶の弾性率は、試料の弾性率 $11 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の 23 倍であることわかる。

以上から、実測された PE および PVA の結晶弾性率の値は、ほぼ $250 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ である。この値は、飽和パラフィン鎖に対する水島一島内の値¹⁶⁾ $347 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ に比べるとかなり低い値であるが、数値のオーダーはほぼ一致しているといえよう。一方、Treloar の計算値¹⁶⁾ $186 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ に比べれば、かなり高い値である*。

PE と PVA とで、結晶の弾性率の値がほぼ一致して得られたことは注目される。この両者の結晶における分子の主鎖の構造は、いずれも平面ジグザグ構造であり、主鎖間のへだたりもほぼ等しい（結晶中の分子鎖 1 本あたりの有効断面積は、PE で 18.24 \AA^2 、PVA では 21.5 \AA^2 である）。しかし分子鎖間の v.d.W. 力については、PVA の場合には側鎖の -OH 基が存在するから、両者では明らかに差異がある。従って、分子鎖間の力の効果は、分子鎖の方向の結晶の弾性率には大きく影響せず、主としてこれを決定するものは、変形に対する主鎖の抵抗であることがわかる。

しかし、PE および PVA の両試料が、ほぼ同じ結晶化度と同じ結晶弾性率を有するにもかかわらず、試料の伸び易さは、前者は後者のほぼ 4.5 倍であることを考えると、分子鎖間の力の効

第 3 表 (d) POM

$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$	$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$
1055	0.21	2620	0.57
1130	0.185	3200	0.71
1140	0.20	3230	0.71
1550	0.27	4290	1.15
2060	0.36	4305	1.17
2150	0.405	5310	1.46
2175	0.41	5400	1.45
2580	0.51	5410	1.45

第 3 表 (e) PET

$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$	$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$
1340	0.16	2675	0.44
1340	0.16	2680	0.44
1340	0.19	2680	0.46
1345	0.20	2680	0.50
1800	0.22	3590	0.50
1875	0.235	3740	0.50

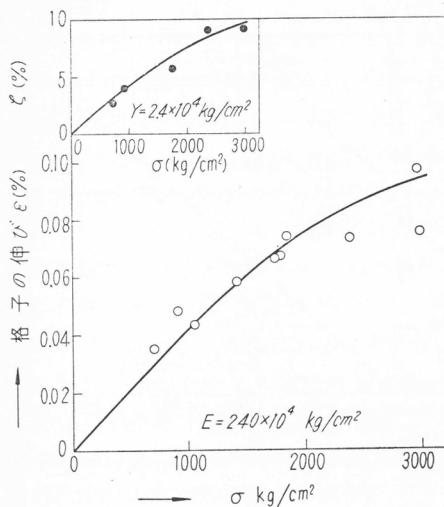
第 3 表 (f) PVC₂

$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$	$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$
640	0.15	1250	0.31
670	0.16	1300	0.31
780	0.18	1305	0.30
795	0.20	1350	0.31
800	0.19	1560	0.38
810	0.215	1570	0.38

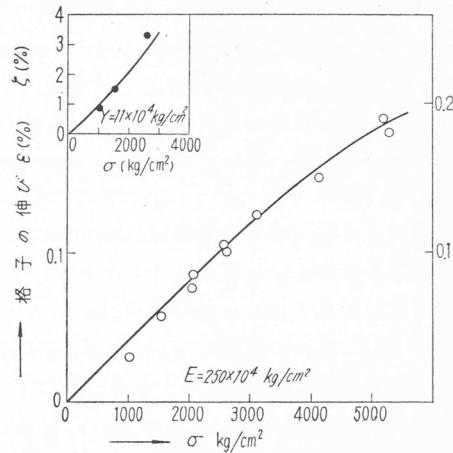
第 3 表 (g) Cell.

$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$	$\sigma (\text{kg/cm}^2)$	$\varepsilon (\%)$
1380	0.115	2870	0.20
1430	0.10	2910	0.22
1520	0.10	2930	0.23
1650	0.095	3260	0.24
2740	0.21	3910	0.28
2750	0.20	4095	0.29

* 比較のために、他の物質の結晶弾性率に例を求めるとき、ダイヤモンド²⁾で、 $550 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、 α -鉄の単結晶¹⁷⁾で、 $135([100]\text{方向}) \sim 290([111]\text{方向}) \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、アルミニウム¹⁷⁾では、 $64([100]\text{方向}) \sim 77([111]\text{方向}) \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の値が示されている。



第17図 ポリエチレンの格子に対する応力-ひずみ図（および試料の応力-伸び図）



第18図 ポリビニルアルコールの格子に対する応力-ひずみ図（および試料の応力-伸び図）

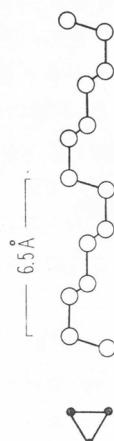
果は、非晶領域の弾性率に対しては顕著な影響を示し、この力の大きなPVAの非晶領域の弾性率は、PEのほぼ4.5倍であろうと考えられる。

第17、18図において、高い応力で σ と ϵ の間に直線関係が失われる点については、結晶を構成する平面シグザグ構造の炭素主鎖の結合伸長あるいは結合角変形のバネ常数自身がこのような特性をもつものと解釈されるが、PVAの場合には、PEの場合の2倍の応力範囲まで直線関係の成立する点を考慮すると、上の説明にはやや無理が感ぜられる。現在、この問題に対しては適当な説明が得られないが、一方では、これは試料の微細組織の問題でもあろう。

3. 2. ポリプロピレンおよびポリオキシメチレン

これらは、いずれも結晶中で分子鎖がらせん構造をとる試料である。Natta¹⁸⁾によれば、PPの分子主鎖は、第19図に示すような3回らせん構造をとる。結合の内部回転角は鎖に沿って一つおきに等しく、それぞれ60°（ゴーシュ結合）および180°（トランス結合）である。

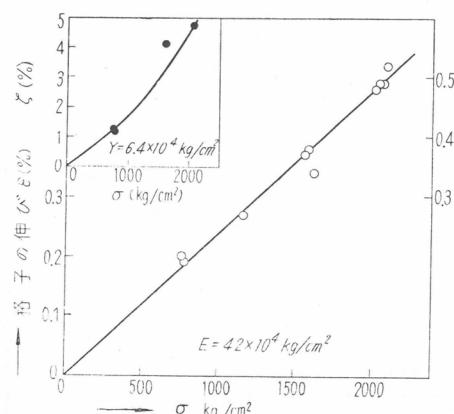
Bunnの命名法¹⁸⁾によれば、このような構造は、(AB)₃型または(AC)₃型と呼ばれる。この構造は、ポリエチレンの完全伸長構造に比べると14%短縮した構造である。一方Huggins¹⁹⁾-田所²⁰⁾によれば、POMの分子主鎖は、結晶において均一な5回らせん構造(第20図)をとり、結合の内部回転角は鎖に沿ってすべて等しく、77°23'²⁰⁾である。POMのらせん構造は、完全伸長構造に比べると17%短縮した構造になっている。まず第21図についてみると、PPの場合には、実験の応力の範囲内で応力と格子の伸びとはほぼ直線関係に得られ、両者の間にはHookeの法則が成立する。直線の勾配から結晶弾性率Eが下のよ



第19図 アイソタクチック ポリプロピレンの結晶における分子骨格のらせん構造



第20図 結晶におけるポリオキシメチレン分子骨格の5回らせん構造



第21図 ポリプロピレンの格子に対する応力一ひずみ図（および試料の応力一伸び図）

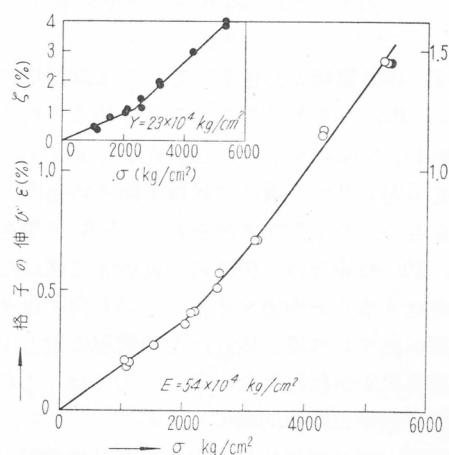
うに得られる。

$$\text{PP: } E = 42 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

一方試料の応力-伸び図からは、初期の試料の弾性率 $Y = 6.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ が得られる。従って PP の結晶の弾性率は、試料の弾性率の 7 倍であることがわかる。次に POM の格子に対する応力-伸び図（第22図）においては、まず応力の約 2500 kg/cm² 付近に、応力と格子の伸びの関係に折れ曲りの点がみとめられる。応力の値がこれ以上になると、直線の勾配が増し、格子は伸び易くなる。実験は応力の値が約 6000 kg/cm² まで可能であった。この間、格子は約 1.5% 引き伸ばされる。初期の直線部分から、POM の結晶弾性率は次のように得られる。

$$\text{POM: } E = 54 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

これに対し、試料の応力-伸び図をみると、格子の場合と全く対応する応力の点に折れ曲りが存在し、かつこの両側における試料の伸びの挙動は、格子の場合とよく対応している。試料と、試料を構成する微結晶の間に、このように平行した関係の得られたことは興味深い。POM の場合、試料の弾性率は $23 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、従って結晶の弾性率は、試料の弾性率の 2.3 倍にすぎず、すでに一度触れたように、結晶の弾性的な挙動が、このように試料の弾性的な挙動に顕著に反映されても不思議ではない。従って、問題は結晶の応力-伸び図における折れ曲りの存在であるといえる。次に述べる PET の場合にもこれと同様の事実がみとめられたが、この種の現象に対しては、結晶内の分子鎖の変形にある種の臨界応力が存在し、この応力以上になると、別の新しい独立した機構が鎖の変形に導入されると考えるか、あるいは、伸長とともに試料の微細組織のなんらかの変化により、応力の 2500 kg/cm² 付近から、荷重による張力がより完全に結晶格子の伸長に吸収され始めると考えれば一応説明されよう。もちろん、後のような考え方の場合、変化の可逆性（第13図）を説明するためには、そのような微細組織の変化も可逆的であることが



第22図 ポリオキシメチレンの格子に対する応力一ひずみ図（および試料の応力一伸び図）

必要である。

実験結果は、このように、PP および POM を試料とする場合、らせん構造の分子鎖よりなる高分子結晶の鎖軸方向の弾性率が、 $40 \sim 50 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の値を有することを示す。これは結晶中で分子鎖が完全に伸長した構造をとる PE や PVA の場合（約 $250 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ）の $1/5$ であるが、Dulmage らが、完全伸長の構造から $15 \sim 20\%$ 短縮した構造の分子鎖からなる数種のポリエチレン試料の結晶について示した値（ $4 \sim 7 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ）に比べると10倍大きな値であることがわかる。これらのポリエチレン試料の上に示した構造の短縮率は、PP および POM の場合とほぼ同じ値であることは注意すべきである。このように同程度の短縮を示す分子鎖からなる高分子結晶の弾性率が、PP および POM と、Dulmage らのポリエチレン試料とで1桁異なる値に得られたことは、おそらく両者における分子鎖の構造様式の根本的な相異にもとづくのではないかと考えられる。Dulmage らの実験における、たとえば 17% の纖維周期の短縮を示し、 $5.6 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の結晶弾性率の値を得られた試料 6G3DT の化学構造をみると、纖維周期は長く（ 23.6\AA ）、1 纖維周期に含まれる化学構造単位は1個で、これが、 $(\text{CH}_2)_3$ および $(\text{CH}_2)_6$ のパラフィン鎖、それぞれ2個のエチル結合およびアミド結合、2個のベンゼン環を含むという複雑な構造であることがわかる。このような化学構造の分子鎖が、結晶中でらせん構造をとる可能性はまずないと判断される。特にパラフィン鎖の部分は、まっ直ぐな平面ジグザグ構造をとるであろう¹⁸⁾。

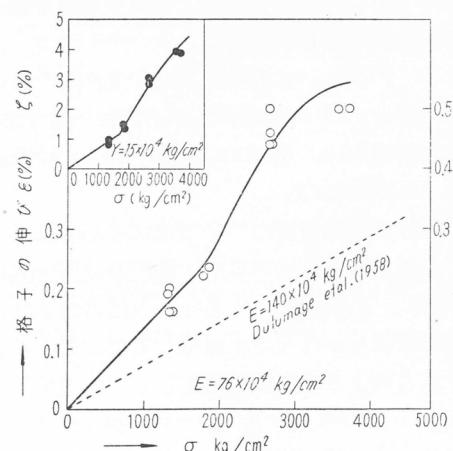
3.3. ポリエチレンテレフタレート

PET の結晶格子の応力-伸び図（第23図）においても、POM におけると同様に、応力約 1800 kg/cm^2 付近に屈曲点が現われる。この応力以下の直線部分から求められる結晶の弾性率は：—

$$\text{PET: } E = 76 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

応力が上の値以上に増加すると、曲線の傾斜が増し、格子の弾性率は低くなるが、さらに 3000 kg/cm^2 以上に増加すると、格子は再び伸びにくくなる。試料の応力-伸び図も、定性的に格子の場合とよく対応している。屈曲点²¹⁾における試料の伸びは 1.20% で、また初期の直線部分から求められる試料の弾性率（Y）は $15.4 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ であり、これは 122 g/d に相当する。結晶の弾性率は試料の弾性率の5倍である。

ここに得られた PET の E の実測値を、他の著者の得た値と比較すると第4表に示すように、著者らの実測値は、他の著者の値のほぼ $1/2$ に近い低い値であることがわかる。実測者はいず



第23図 ポリエチレンテレフタレートの格子に対する応力-ひずみ図（および試料の応力-伸び図）

第4表 PET格子のE値に対する各著者による実測値および計算値

著 者	方 法	E (kg/cm ²)
Dulmage, Contois (1958) ²¹⁾	X-ray diffractometer	140×10^4
是松・増田・栗山 (1960) ²²⁾	X-ray photograph	130×10^4
本 報 告	X-ray diffractometer	76×10^4
Lyons (1958) ²³⁾	Calculated	149×10^4
Treloar (1960) ²⁴⁾	Calculated	124×10^4

X線法を使用しており、このように顕著に異なる E の実測値が示されたことは理解しにくいことである。著者らの実測において気がかりなのは、試料に 5 デニールの細い単糸からなる纖維束を使用している点で、実測状態において、各単糸に均一に応力が加えられたかどうかについては問題があろう。しかしこれを示したように、実測状態におけるこのような纖維束の弾性率として 122 g/d の値が示されたが、この値は、PET 纖維の報告されている弾性率の値としては高い方の値である。また第23図の試料の応力-伸び図の屈曲点における伸び変化の位置が、報告されている位置²¹⁾とほぼ一致する点や、第14図における試料の伸びのかなり完全に近い弾性的な変化などから考えて、上述の各単糸に加わっている応力の均一性はほぼ良好であるとみてさしつかえないであろう。

PET の結晶弾性率の値 $76 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ は、ポリエチレンの値のほぼ 1/3 である。Bunn の結晶構造⁷⁾によると、結晶において、PET 分子は、完全伸長からわずかに (1.5%) 短縮した、ほぼ平面に近い構造をとるが、全体の構造は、ポリエチレンのジグザグ鎖の 4 倍に近い大きな波からなるジグザグ型である。このため、応力により、構造の各頂点に位置する原子に働くトルクが大きく得られることが、PET の結晶弾性率として、上に示したような低い値の得られた一つの原因ではないかと考えられる。結晶における PET 分子の 1 本あたりの有効断面積は、 20.5 \AA^2 である。

3.4. ポリ塩化ビニリデン

PVCl_2 の場合には、第24図に示すように、応力の値が 1500 kg/cm^2 まで実測が可能であった。結晶弾性率 E の値は：—

$$\text{PVCl}_2: E = 41.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

この値は、PP の結晶弾性率の値に一致する。格子の弾性率は、試料の弾性率 ($2.5 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$) の 16.5倍である。

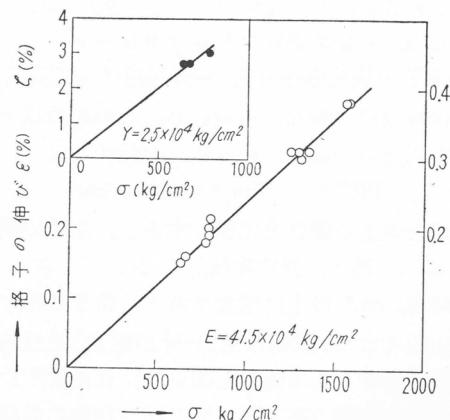
PVCl_2 の纖維周期については古くからほぼ一致した値が得られているが、最近の成田-奥田の値⁸⁾によると 4.68 \AA であり、主鎖の構造は、完全伸長構造から 7.5% 短縮していることがわかる。このような主鎖の構造として、奥田²⁵⁾は、Bunn の ABAC 型¹⁸⁾に近い non-planar 構造を示唆しているが、 PVCl_2 の結晶弾性率の低い値は、その分子鎖の構造によく対応しているといえる。結晶中の PVCl_2 の分子鎖 1 本の有効断面積は 35 \AA^2 であり、PP の場合とほぼ同じであるが、主鎖の短縮率は、前者で 7.5%，後者で 14% であるから、 PVCl_2 の主鎖は、PP に比べて伸び易い短縮の仕方をしているといえよう。

3.5. セルロース

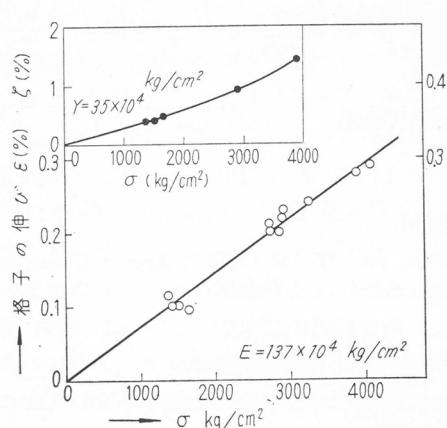
Cell. に対しては、応力が 4000 kg/cm^2 まで実験可能であった（第25図）。 σ と ϵ の間には、この応力の範囲内ではほぼ直線関係が成立する。格子の弾性率は次のようにある。

$$\text{Cell.: } E = 137 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$$

この値は、試料の弾性率 $35 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の 4 倍である。上に得られた Cell. の E の実測値を他の著者の報告した値と比較すると第5表に示す通りである。第5表によれば、Treloar の計算値を除いては、各著者の値はほぼ近い値を示している。Meyer らの値は、種々の天然セルロース試料に関する実測結果のなかで、最高の値の得られた天然亜麻の試料の弾性率である（結晶の弾性率ではない）。Treloar の計算値は、著者自身も述べているごとく、Cell. の E 値としては低



第24図 ポリ塩化ビニリデンの格子に対する応力-ひずみ図（および試料の応力-伸び図）



第25図 セルロースの格子に対する応力一ひずみ図(および試料の応力一伸び図)

過ぎるようである。

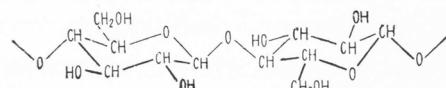
結晶における Cell. 分子は, Meyer-Misch の模型²⁹によれば, 椅子型のグルコース環が酸素橋により結合された完全伸長構造をとるが(第26図), Jones²⁹は, グルコース環の両端の炭素原子は環を結ぶ酸素橋のO原子のつくる平面からはずれた位置をとっていると述べている。著者らの得た Cell. のE値 $137 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ は, PE の平面ジグザグ炭素鎖に対するE値 $240 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ の半分である。しかし Cell. の分子鎖の有効断面積は 32 Å^2 で, これは PE の場合 (18.24 Å^2) の2倍に近い値であることは注意すべきである。

最後に, われわれの取扱った延伸された結晶

第5表 Cell. 格子のE値に対する各著者による実測値および計算値

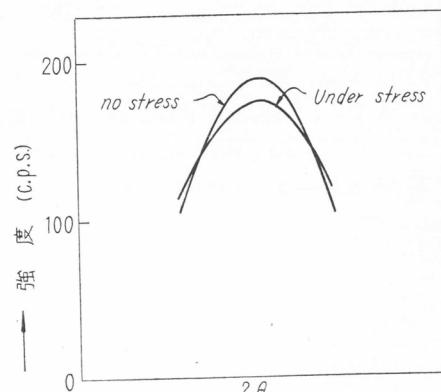
著 者	方 法	E(kg/cm ²)
Meyer, Lotmar (1936) ²⁶⁾	Velocity of longitudinal propagation of sound	$80 \sim 110 \times 10^4$
本 報 告	X-ray diffractometer	137×10^4
Meyer, Lotmar (1936) ²⁶⁾	Calculated	$79 \sim 123 \times 10^4$
Lyons (1958) ²⁷⁾	Calculated	184×10^4
Treloar (1960) ²⁸⁾	Calculated	58×10^4

性高分子物質, すなわち, いわゆる配向した Polycrystalline 系に対しては, 理想的には 2.1. に述べたような構造モデルが適用できるものと考えられるが, 実際の試料では, 各微結晶の間で等しい応力が加えられているとは考えにくく, 均一性は, 微結晶の形体あるいは結晶領域から非晶領域への移行部分の状況などにより顕著に左右されるものと思われる。これらすべてを最も端的に表現しうるものは, 応力を加える前後における干渉山の鋭さの変化であろうと考えられる。実測した結果では, 多くの試料の場合, 最大応力においても干渉山の鋭さにはあまり変化がみとめられず, これによって, 試料の各微結晶について均一な応力状態が得られているものと信ぜられる。しかし, PP の場合などでは, 第27図に示すように, 応力により干渉山の形にかなりの変化がみとめられた。このことから, 応力と結晶の格子の伸びの関係を示す第21図によれば, 各プロットは直線に乗っているが, こ



第26図 結晶におけるセルロースの分子鎖の構造

また微結晶個々についてみても, 断面の応力の



第27図 ポリプロピレンにおける応力による干渉山の形状の変化(位置の移動は図には含まれていない)

の図には相当程度平均された意味が含まれているものと想像される。

文 献

- 1) W. J. Dulmage, L. E. Contois; *J. Polym. Sci.*, **28**, 275 (1958)
- 2) たとえば、島内武彦；高分子，**9**, 462 (1960)
- 3) C. W. Bunn; *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939)
- 4) 桜田一郎, 清野桂六, 岡田晃; 化研報告, **23**, 78 (1950)
- 5) G. Natta; *Makromol. Chem.*, **16**, 213 (1955); *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955); *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 6) E. Sauter: *Z. physik. Chem.*, **B21**, 186 (1933)
- 7) R. de P. Daubeny, C. W. Bunn; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 226**, 531 (1954)
- 8) S. Narita, K. Okuda; *J. Polym. Sci.*, **38**, 270 (1959)
- 9) K. H. Meyer, L. Misch; *Helv. Chim. Acta*, **20**, 232 (1937)
- 10) PE に関する試料および以上の諸データーは、すべて当研究室よりすでに発表されたものである。桜田一郎, 温品恭彦, 木村藤子: 高化, **15**, 728 (1958)
- 11) 吳祐吉, 久保輝一郎: “化学実験学”第1部, 物理化学V, 434頁, 河出書房 (1943)
- 12) 桜田一郎, 温品恭彦, 曾根康夫: 高化, **12**, 506 (1955)
- 13) J. B. Kinsinger, R. E. Hughes; *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959)
- 14) この未回復部分は、10kg の荷重により、第2回目から第3回目へかけて、分光器のセッティングにわずか狂いを生じたことによるものではないかと考えられる。第3回目の荷重における格子の伸びもやや大きく得られている
- 15) S. Mizushima, T. Simanouti; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1320 (1949)
- 16) L. R. G. Treloar; *Polymer*, **1**, 95 (1960)
- 17) B. D. Cullity “Elements of X-ray Diffraction” の日本語版 (幸田・松村訳), 454頁, アグネ書店 (1961)
- 18) C. W. Bunn; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 180**, 67 (1942)
- 19) M. L. Huggins; *J. Chem. Phys.*, **13**, 37 (1945)
- 20) H. Tadokoro, T. Yasumoto, S. Murahashi, I. Nitta; *J. Polym. Sci.*, **44**, 266 (1960)
- 21) PET 試料の応力-伸び図における屈曲点の存在については、たとえば R. Hill 編 “Fibres from Synthetic Polymers” (1953), 436頁にも述べられている。
- 22) 是松幹雄, 増田坦, 栗山捨三; 織学誌, **16**, 388 (1960)
- 23) W. J. Lyons; *J. Appl. Phys.*, **29**, 1429 (1958)
- 24) L. R. G. Treloar; *Polymer*, **1**, 279 (1960)
- 25) 奥田謙介: 高分子学会第10回年次大会, 東京大学, 1961年5月
- 26) K. H. Meyer, W. Lotmar; *Helv. Chim. Acta*, **19**, 68 (1935)
- 27) W. J. Lyons; *J. Appl. Phys.*, **30**, 796 (1959)
- 28) L. R. G. Treloar; *Polymer*, **1**, 290 (1960)
- 29) D. W. Jones; *J. Polym. Sci.*, **32**, 371 (1958)

固 相 重 合

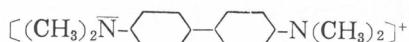
岡 村 誠 三

1. 序

固態のモノマーが固態のままで重合してポリマーになる反応についてはかなり古くから実験結果の報告はあった。部分的に発熱を伴う心配もあり、実際に反応している部分が真の固態かどうかについてはかなり疑問がある。したがってあまり本質的には問題にされていなかった。ところが最近になって融点の非常に高い固態のモノマーがその融点よりも非常に低い温度で、しかも非常に徐々に重合する場合でも固態の状態を保ったまま反応が進行する実例も数多く報告されるようになった。そのために再度注目されてきたわけである。加うるに放射線による重合反応では重合の開始が固態全体に亘って均質に起るので反応動力学的な取り扱いも可能となり、固態反応の動力学としても注目されるようになった。またラジカルやイオンの挙動を推察する他の物理化学的な手段も発達したので研究の進度も増してきた。ここでは最近特に注目されている放射線による固相重合を中心として概説しよう。

2. 固相の特異性

化学反応が固態中で進行するといろいろの特異性のあらわれることが予想される。古くから生物学の方面では粘性の高い反応の場の特異性が注目されている。放射線反応としてもたとえば S. Augenstine, G. Augenstine, R. Lippincott¹⁾ はトリプシンの放射線照射による脱活性化が、無添加の場合 0.5×10^4 r のものが 1% 程度の寒天を添加して剛体媒質にすると 12×10^4 r まで 24 倍も鈍化することを報告している。この反応の化学機構は不明であるが M. Day, G. Stein²⁾ によると放射線による $\text{KI} \xrightarrow{\gamma} \text{I}_2$ の反応は 1% 程度の寒天の添加で約 60% 促進されることを報告している。また G. N. Lewis, D. Lipkin³⁾ はエーテル 5 部、イソペンタン 5 部、アルコール 2 部の所謂 EPA-Rigid Solution 中に溶解した tetramethylbenzidine 等が紫外線照射でイオン化およびラジカル生成をおこすことを見出している。生成するイオン・ラジカルは次式であらわされ、



化学的に生成するイオン・ラジカルと吸収スペクトル (6,500 および 5,500 Å 付近) が全く一致する。これらの分子のガスとしての普通のイオン化電圧 8~12 eV がこの様な系では 3~5 eV まで低下しているわけでこの差は Rigid Medium に使用した Acceptor 分子への電子捕捉エネルギーに当るわけであるが、単なる Solvation か Medium の Rigidity が作用しているかが重要であり、もし後者が優先していれば、今後の光化学にとっても放射線化学にとっても固相反応の意義はきわめて重要視されねばなるまい。

3. 固態での運動

物理的には分子運動の止っている固態内で化学反応が可能とすれば、化学的には原子団の運動が考えられねばならない。この方面では最近核磁気共鳴吸収 (N.M.R.) に関する研究が幾多の知見を与えてある。たとえば M. Dole⁴⁾ はある学会の議論の中でポリプロピレンに関する N.M.R. の測定結果を紹介している。すなわちアイソタクチックなポリプロピレンは液態ヘリウム温度 (-269°C) では 6 本、液態窒素 (-196°C) で 9 本であるが -140°C に至り 17 本に分かれる。多分

低温で固定されていたメチル基の運動が -200°C 付近から -150°C 付近への加温で急に回転し始めるためと解釈している。ガラス転移温度とか結晶融点などよりもはるかに低温部にこの様な意味の幾つかの転移温度が存在することとなる。C. M. Huggins, L. E. Pierre, A. M. Bueche⁶⁾ は、ポリエチレンを 2 次転移点以下で長時間 anneal して結晶の寸法が変化することからある種の translational motion も可能であると考えた。固態の状態は勿論温度ばかりでなくたとえばその温度にもたらした時間によって、すなわち急冷と徐冷とで大いに異なる。S. Matheson, Smaller⁶⁾ は電子スピン共鳴吸収法(ESR)で、また Ghomley, Stewart⁷⁾ は紫外吸収スペクトル法で、それぞれ氷中に放射線照射で trap された水素原子を調べ、徐冷の方が急冷の結晶よりも、はるかに多量を貯え得ることを報告している。なお M. Ebert, Wood⁸⁾ のある学会での議論によるとある種の細胞は -72°C で放射線照射を受けるさい、徐冷した方が、鈍化するといっている。細胞内のタンパク質の分子形態も異なることが考えられなお酸素などの第 3 物質の共存し方なども異なるので主原因が何であるかはなかなか判定しにくいことではあるが、固態反応と関連する重要問題には違いない。

4. 固態へのエネルギーの蓄積

固態に放射線を照射するといろいろの形でエネルギーの蓄積がおこる。後でこれを重合反応に応用することも可能で従来の報告ではラジカルの形で貯えられ、後重合ないし前照射法によるグラフト重合などに利用されている。放射線照射で knock off された電子が再び正孔と中和する時にリン光を発する現象があり固態の配列が規則正しい場合にリン光を発するまでの経過時間はかなり長い。この現象を初めて定量的に取り扱ったのは H. Linschitz, M. G. Berry, D. Schweitzer⁹⁾ であった(1954)。筆者等も最近、液態窒素の温度で γ 線照射した(10^7 r 程度) 固態アセトンが室温に昇温する途中で近紫外の緑色のリン光を発する現象を認めたが、液態ヘリウムの温度では β 線ですでに E. M. Hörl¹⁰⁾ が同じ現象を報告していた。筆者が高分子の固態でこの現象のあることを知ったのは T. Westermark¹¹⁾ からであった。彼は KI やポリスチレンについて蓄積されたエネルギー量を Fricke dosimetry や Scintillation counter によって測定し蓄積効率の計算にまで進みつつある。A. Charlesby¹²⁾ も学会の議論の中でポリスチレンに関する自身の実験を述べている。このエネルギーの蓄積が医学と結び付いて最近重要な議論に進展しつつある。すなわち R. T. Bayley, L. Holzapfel, J. Lehmann¹³⁾ はケイ肺の人が X 線照射を受けて悪化する現象と石英中に X 線照射で蓄積されたエネルギーが $4,000\text{\AA}$ 付近の短かい波長の光となって放出する現象との関連性を考えている。この点では Westermark も若干近似した考え方を持っているようである。1960 年秋の国際固体触媒会議で M. Haissinsky¹⁴⁾ は固体触媒に対する放射線効果の総説を行なった中で電子トラップや格子欠陥の生成による酸化、還元ないし異性化反応に対する触媒作用の変化が今後の研究に重要であると強調している。具体的には金属酸化物の触媒作用等が学術上も工業上も重要であろう。

5. 半導性固態の作用

金属酸化物の放射線効果が最初にはっきりした形で報告されたのは A. Charlesby, R. Worrall, S. H. Pinner¹⁵⁾ による ZnO 中のイソブチレンの放射線重合についてであった(1958)。イソブチレンはカチオン重合するモノマーとして知られていて、このさい ZnO は電子捕促の作用を営みカチオンの寿命を延長する役目をはたす。その後放射線によるカチオン重合が注目されてこの実験も追試されたが、M. Magat¹⁶⁾ も述べているように ZnO の重合加速作用はイソブチレンに限る特異現象であって他のビニル・モノマーでは認められていない。イソブチレンの重合における特異現象である O_2^- による減速作用が ZnO で中和されて見かけ上加速されたように現われるのか

も知れない。その後 J. Preve と R. Montarnal¹⁷⁾ は ZnO, NiO あるいは ZnS などの共存で石炭酸生成量が約 2 倍以上も増加する現象をベンゼン・水の放射線反応で見出し、水酸基ラジカルの酸化反応加速として注目された。放高協大阪研究所では¹⁸⁾, γ -Al₂O₃ の共存で低温放射線重合のおこることをスチレン、メタクリル酸メチル共重合で確かめた。

なおクロロフィルの光合成反応における半導体理論と関連して A. Terenin 等¹⁹⁾ はサフラニン T を ZnO に吸着させて各種波長による光電効果を測定して一種のスペクトルを得て電荷移動機構の考察を行なっている。上述の放射線反応における半導体表面と反応基質との間の電子移動を研究することは今後の重要な課題であろう。なお B. A. Kargin, B. A. Kabanov, B. P. Zubov²⁰⁾ によるメタクリル酸メチル蒸気と Mg 蒸気との混合物を -100°C の冷金属表面で重合させる方法は特殊な固態重合として注目される方法である。従来ラジカル重合ではシンジオタクチックな構造を、イオン重合でアイソタクチックな構造が得られるという常識があったにかかわらず、この共凝縮法による重合は E.S.R. 法でラジカルが検出されているにかかわらず、得られるポリメタクリル酸メチルはアイソタクチックな構造である点が注目される。アセトアルデヒドの冷却重合の機構²¹⁾ などと考え合わせて固態重合の 1 つの新しい研究課題であろう。

6. 固 態 重 合

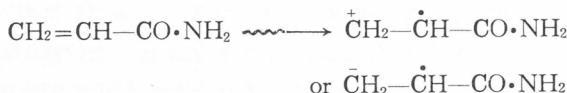
固態の中でもしつかりした格子をもつ結晶のモノマーがあまり形を崩さないで重合する例を拾つて見るとラジカル重合およびイオン重合それにかなり古くからあるが、固態でも重合するというかなり古い報告はさておき、最近ではイオン重合らしいものがかなり殖えている。固態での共重合という形式も考えにくいが固溶体の形でいざれ問題になるので簡単に溶媒の影響について溶液低温重合にも触れておく。

1) ラジカル重合

固態重合として最初に放射線重合の特徴がうまく使われたのは吸着ないしアダクト重合である。まず Brawn ら²²⁾ は尿素とブタジエンとのアダクトを作り β 線を照射してそのままの形で重合させると *cis*-1-4 のポリブタジエンが得られることを知り、極度の排列重合の例として報告した。その後桜田教授ら²³⁾ も塩化ビニルの尿素アダクトの放射線重合を行い結晶性の高いポリ塩化ビニルを得た。ラジカル固態重合が最も詳しく研究されているのはアクリルアマイド（融点 84 °C）²⁴⁾ であるがアクリルアマイドは過酸化ベンゾイル・ヘキサン溶液中に結晶を分散させという方法で普通のラジカル触媒によっても固態重合を行わせることができる²⁵⁾。アクリルアマイドの放射線重合については R. Schulz, A. Henglein, H. E. von Steinwehr, H. V. Bambar²⁶⁾ は重合後モノマーを抽出し去ると残りのポリマーは無定形で得られることからモノマー結晶がそのまま重合するものでないことを述べている。その後の多くの研究もポリマー結晶が得られた実例ではなく、かりにかなり立体規則性の良いポリマーが得られる可能性はあるとしても、そのまで結晶状のしかもモノマーの結晶における排列に近い排列をとったままで重合することは望みにくいうようである。最近になっていくつかの固相ラジカル重合の実験例が報告された。R. H. Wiley, D. J. Parish²⁷⁾ は Diethyl fumarate の -52°C における γ 線固相重合を試み 1, 2 置換モノマーも特殊な形態では重合の可能性があることを示して注目されている。また C. H. Bamford, A. D. Jenkins²⁸⁾ はメタクリル酸の結晶に紫外線を照射して固相でラジカル重合を試み 0.01wt % 程度の水分の共存が重合を加速することを見出している。なお C. H. Bamford²⁹⁾ によりメタクリル酸の固態は Tesla-coil 内の放電で重合することが見出されている。放電、超音波、短波、紫外線等の作用と類似していることは今後の課題となるであろう。A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. Dienes, D. J. Metz³⁰⁾ は古くからアクリルアマイドの放射線重

合を研究し低温では重合しないが、照射後10ないし60°C位に加温すると固態のままで(融点84°C)重合することを見出した。その後重合成長の末端付近は重合熱のために溶融しているおそれがあるとして見かけ上の固相重合は反応機構的には大きい意味をもたないという見解も行われたが、W. Burlant, A. Adicoff³¹⁾の研究によるアクリル酸バリウムの固相重合などは融点(約300°C)以下250°Cも低い固相であり、また重合速度もかなりおそいところで実験が行なわれているのでおそらく真の意味の固態のままで反応が進んでいると考えざるを得ない。

最近T. A. Fadner, H. Morawetz³²⁾はアクリルアマイドの結晶状態での重合を詳細に取り扱い重合機構についてはE.S.R.測定からラジカルの存在を確認しているが簡単に普通のラジカル重合とは考えず次のようなイオン・ラジカルの存在を否定していない。

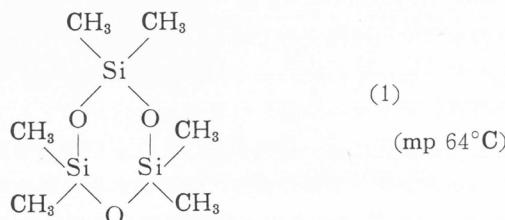


また重合速度を生成ポリマーの分子量で割つて平均の開始速度を求め $G_{\text{開始}}$ として0.5ないし0.8の値を得た。このように開始のG値が小さいのは結晶状態では再結合が激しいためであるとし、また急冷で微結晶を作ると格子欠陥が多く生成するためか $G_{\text{開始}}$ の値が2倍程度増大する。

またプロピオンアミドを加えて混晶を作って放射線重合を行つたところ、重合速度は50%添加でもほとんど不变で重合度のみ急激に低下した。計算されたプロピオンアミドの連鎖移動定数は液体重合の場合の100倍も大きいことがわかり生長末端が移動剤分子に接近し易いためと解釈している。なお丁寧に低温で徐々に重合させてもまたメタクリル酸について固相重合を試みたところでもポリマー結晶は得られなかった。Morawetzらの考えによると格子欠陥と活性化格子点との相互作用で重合が開始し、重合は格子によって支配されるという機構であれば、重合したまま結晶を保持しない場合でも一たん溶解後あとで結晶化処理を行なつたりすれば立体規則性のポリマーが得られる場合もあってよいことになるが、F. A. Boveyらと協同研究で調べているようであるが未だ成功していない。

2). イオン重合

筆者の考えではこの意味で興味あるのは放射線によるイオン固態重合である。M. Magat¹⁶⁾が指摘したようにイオン重合しかないと考えられている hexamethylcyclotrisiloxane (1) が固相で放射線低温重合したという E. J. Lawton, W. T. Gruff, J. S. Balwit³³⁾ の研究は固相イオン重合の可能性を開いたものといふことができる(1956)。



重合速度は融点下数度のところが大であつてそれより高温でも低温でも小さくなる。その後、祖父江教授、田畠氏ら³⁴⁾は-200°C程度の低温でのアクリロニトリルの固相重合を行ない、 γ 線照射による重合が0.4kcal/mol程度の小さい活性化熱で進行していること、誘導期が認められないことさらにラジカル捕促剤の共存で重合速度が変わることなどから放射線イオン重合がおこっていることを推定された。

その後、A. ChapiroとV. Stannett³⁵⁾は-78°CにおけるX線によるスチレンの固相重合を行

ない次のような結果からこの重合がイオン重合おそらくアニオン重合であろうと推定した。

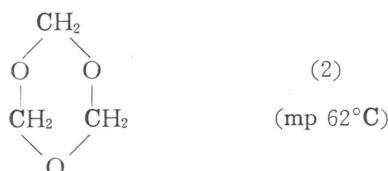
添 加 物	濃 度 (%)	重合速度 (%/hr)
な し	—	0.17
DPPH	1	0.165
Benzoquinone	1	0.30
〃	5	0.36

なお最近 Chapiro は固相重合では後重合に注意する必要のあることを強調し非常に (1mm 程度が望ましい) 薄いモノマー固態で X 線照射による研究を続けている。この方法で照射を終了してただちに溶解してポリマーを分離することが可能となった。この方法で従来の固相重合の実験結果の誤りが大部改正されるだろうと Chapiro はいっている。ただし固相ラジカル重合と異なり固相イオン重合の場合にも後重合が相当に問題になるかどうかは今後の吟味を待たねばならない。また M. Magat, Chachaty³⁶⁾ は -100°C 以下 -196°C までのホルムアルデヒドの固相 γ 線重合を研究し重合速度と重合温度との間に興味ある関係を見出した。すなわち -100°C から -160°C までは重合温度の低下に伴って重合速度は徐々に増大し -160°C で極大値を示し -160°C 以下に温度が下ると重合速度は急激に低下する。-160°C という温度の物理的な意味については触れられていないが反応という意味でのある種の運動の停止する温度と考えると -160°C と融点である -100°C との間は純液態から純固態に移る特殊な転移範囲であると考えることもできる。この間では重合機構も液態のそれ (おそらくラジカル機構) から固態のそれ (おそらくイオン機構) への移り変りの範囲であり、見かけ上の活性化熱が負に見出されても自然のことと思われる。

この解釈は後述の筆者等の実験結果から想像した拡張解釈であるが、筆者が Magat 研究室で討論した結果強い反対意見はなくこの線に沿っての今後の研究が両研究室で行なわれる予定である。その後、Wiley, Gensheimer³⁷⁾ は Ethylene Sulfonamide の、また M. Magat³⁸⁾ は Isobutene の重合を低温で γ 線照射で行ない固態重合を観察している。

筆者等は上述の点から放射線固相イオン重合が i) 後重合がラジカル重合の場合ほど激しくないと考えられる点と ii) 排列した結晶のままで重合して排列結晶ポリマーを得る可能性がラジカル重合の場合よりも多い点、その理由の 1 つであり i) の後重合を待つ必要のないことが原因なのであるが、iii) として低温度でかなりの重合速度が得られる点とこの 3 点を考えて興味深い研究課題であると思っている。なお結晶状重合で最も重要であり、かつ現在のところ皆目わかつていないので重合に都合のよいモノマー結晶中の分子の排列のし方である。歴史的に最も早く固相イオン重合に成功した例が前述の hexamethyl cyclotrisiloxane でありこれが (1) に示したような環状化合物である点に注目すると、あるいは環状モノマーが結晶排列としてはいずれにしても重合し易い形に近いのではないかとも想像される。この 2 つの方針から生れてくる方向は環状モノマーの放射線固相イオン重合という課題であり、この方向に現在研究が続行されつつある。現在までにわかった 2, 3 の点を列挙して見る。

まず (1) に類似した形で K. Hayashi および Y. Nakamura³⁹⁾ は Trioxane (2) の固相 γ 線重合を試みた。



$4.4 \times 10^5 \text{ r}$ での重合率を比較すると液態 (80°C) では 1 %, 55°C および 50°C (固態) でそれぞれ 22% および 16% が得られ (1) の場合と同じ傾向が見出された。徐々に重合を進めれば生成ポリ

マーのX線図もかなりよく結晶化している。また Y. Kitanishi よび K. Hayashi⁴⁰⁾ は同じ趣旨から 4 員環の β -propiolactone (3) の固相 γ 線重合を行なった。



まずモノマーを徐冷して長さ数mmの完全な針状結晶を作りあまり強くない γ 線量率で低温で重合させ、モノマーを除いてそのまでX線解析図を撮って見ると排列したポリマーの結晶図形が得られた。この場合生成するポリエステルは $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-)_n-$ の形であり簡単な

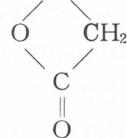
ためか纖維周期が求めにくい。そこで次には⁴¹⁾ケテンダイマーである Diketene (4) についてやはり同様な γ 線固相重合を行なった。



この場合にも徐冷で長い完全なモノマー結晶を作り低温で固相イオン重合を行なうと生成するポリマーはそのまま排列した結晶化図形がX線解析像として得られた。この場合にはイオン重合で



の形のポリエステルが得られるが、高温で液態で重合させると $-(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-)_n-$ の形の 1 種のビニルポリマーが得られる。



なおフランやチオフェンなどの 5 員環やエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどの 3 員環の放射線固相重合も試みている。このような方法で固態結晶モノマーから分子排列をあまり乱すことなく重合させて固態結晶ポリマーが得られるとすると、今後はその様な真の意味での固相重合の反応機構の特徴を擰える必要がある。ここでラジカル重合でなくイオン重合にかなりの意味を持たせて考えているが、放射線重合でラジカルとイオンとの反応機構の区別がどうしてつけられるかは固相重合にとっても大きい問題である。現在のところ固相重合では共重合という手段はその不均一組成の故をもって使用できないが、反応機構の区別という意味から若干の意味もあるので次に共重合の問題に触れておこう。

低温放射線重合がラジカル機構で進んでいるか、イオン機構で進んでいるかを判定する手段の 1 つとしてスチレンのようなカチオン重合し易いモノマーと、メタクリル酸メチルのようなアニオン重合し易いモノマーとの 1 : 1 の混合モノマーを共重合せしめ、初期生成共重合物の組成分析からスチレン成分の多い場合はカチオン機構が、またメタクリル酸メチル成分の多い場合はアニオン機構が、さらに等モルに近い場合にはラジカル機構が起っているように判断する場合が多い。ところが特に放射線固相重合の立場から低温の実験をしていると相の変化のためにこの関係が乱れることもあり⁴²⁾、またカチオン重合し易いとかアニオン重合を進め易い溶剤があるので⁴³⁾、溶剤によっても共重合組成は変化するので⁴⁴⁾この判定には大いに注意する必要がある。

7. 結語

固相重合という表題のもとにここでは完全に放射線固相重合にしかも主として放射線低温固相

イオン重合に限って述べたきらいがある。他の手段によるラジカル固相重合も無いわけではないが、固態という特徴があまり発揮されていないという点で興味はやや弱い感じがある。ただし放射線によるイオン重合という課題は重合に関与しているイオン種が触媒イオン重合の場合のそれと同じであるか違うものかという根本問題を未解決に残したままで先きへ先きへと進んでいるきらいがある。ラジカル重合の場合に放射線高分子化学が E.S.R. という研究手段でラジカルという活性分子種の解明に役立っているように、たとえば固相のイオン重合という新しい反応形態に何か適当な物理的な手段（例えば電気伝導度）が応用されて今度はイオンという活性分子種の性格がはっきりしてくれれば、学問的に固相重合の果す役割は、工業的におもしろい応用が考えられる以上に大きいのではないかと考えられる。

文 献

固相の特異性

- 1) S. Augenstein et al., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1211 (1960)
- 2) M. Day et al, *Nucleonics*, **8**, 34 (1951)
- 3) G. N. Lewis et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2801 (1942)

固態での運動

- 4) M. Dole et al, *Comp. Effect of Rad.* (1960)
- 5) A. M. Bueche et al, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1304 (1960)
- 6) S. Matheson et al, *J. Chem. Phys.*, **23**, 521 (1955)
- 7) Ghomley et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2934 (1956)
- 8) M. Ebert et al, *Comp. Effect of Rad.* (1960)

固態での Stored Energy

- 9) H. Linschitz et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5833 (1954)
- 10) E. M. Hörl, *J. Chem. Phys.*, **31**, 564 (1958)
- 11) T. Westermark, *Risø Report*, No. 16 (1960)
- 12) A. Charlesby, *Comp. Effect Rad.* (1960)
- 13) R. T. Bayley et al, *Naturw.*, **20**, 464 (1960)
- 14) M. Haissinsky et al, *Conf.* (1960)

Semi-conductor の作用

- 15) A. Charlesby et al, *Int. J. Appl. Rad.*, **4**, 84 (1958)
- 16) M. Magat, *Wiesbaden Conf.* (1959)
- 17) J. Preve et al, *J. Chim. phys.* 1959, 1667
- 18) Natori, Hayashi, Nakamura, *I. R.*, **3**, 417 (1959)
- 19) A. Terenin et al, *Disc. Faraday Soc.*, **27**, 83 (1960)
- 20) B. A. Kargin et al, *Bisko. Soed.*, **2**, 303 (1960)
- 21) *Moscow Symposium* (1960. 6)

Solid State Polymerization, Radical Mechanism

- 22) Brawn, *I. Eng. News* (1958)
- 23) 桜田, 南部, 日化 (1958)
- 24) R. B. Mesrobian et al, *J. Chem. Phys.*, **22**, 565 (1954)
- 25) 竹脇君, 卒業論文 (1955)
- 26) A. Henglein et al, *Angew. Chem.*, **67**, 232 (1955)
- 27) R. H. Wiley et al, *J. Polymer Sci.*, **45**, 503 (1960)
- 28) C. H. Bamford et al, *Nature*, **186**, 713 (1960)
- 29) C. H. Bamford et al, *Nature*, **186**, 714 (1960)

- 30) H. Morawetz et al, *J. Polymer Sci.*, **45**, 475 (1960)
- 31) W. Burlant et al, *J. Polymer Sci.*, **27**, 269 (1958)
- 32) T. A. Fadner et al, *J. Polymer Sci.*, **45**, 475 (1960)

Ionic Mechanism

- 33) Lawton et al, *J. Polymer Sci.*, **19**, 355 (1956)
- 34) H. Sobue et al, *J. Polymer Sci.*, **43**, 459 (1960)
- 35) A. Chapiro et al, *J. Chim. Phys.*, **57**, 35 (1960)
- 36) M. Magat et al, *Moscow Symp.*, 1960 Set II p, 427
- 37) Wiley et al, *J. Polymer Sci.*, **42**, 119 (1960)
- 38) M. Magat, *Makromol. Chem.* (1960)
- 39) Hayashi, Nakamura, *I. R.*, **3**, 416 (1959)
- 40) Kitanishi, Hayashi, *I. R.* (1960)
- 41) Kitanishi, Hayashi, *I. R.*, **3**, 346 (1959)

Copolymerization

- 42) Natori, Hayashi, *I. R.*, **4** (1960)
- 43) Y. Tsuda, *J. Polymer Sci.* in press (1961)
- 44) C. G. Overberger, *ACS. Meeting* (1960)

財団法人 日本化学繊維研究所寄付行為

昭和11年 8月13日	認可
昭和14年 8月22日	改正
昭和15年 8月 2日	改正
昭和19年 3月20日	改正
昭和28年 9月 4日	改正

第1章 総 則

第1条 この法人は、財団法人日本化学繊維研究所と称する。

第2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2章 目的及び事業

第3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、学術の進歩と産業の発展を図ることを目的とする。

第4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。

1. 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
2. 化学繊維に関する研究及び調査
3. 研究結果の発表会の開催及び研究成果の刊行
4. 化学繊維に有効な発明をした者に対する発明奨励金の交付
5. その他前条の目的を達成するために必要な事業

第3章 資産及び会計

第5条 この法人の資産は、次の通りである。

1. この法人設立当初伊藤万助の寄付にかかる金20万円
2. 資産から生ずる果実
3. 事業に伴う収入
4. 寄付金品及び補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産及び運用財産の2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、寄付金品であって、寄付者の指定あるものは、その指定に従う。

第7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8条 基本財産は、消費し、又は担保に供してはならない。但し、この法人の事業遂行上やむを得ない事由があるときは、理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けて、その一部に限り、処分することができる。

第9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10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11条 この法人の決算は、会計年度終了後2ヵ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1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12条 収支予算で定めるものを除く外、新たに義務の負担をし、又は権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、且つ、文部大臣の承認を受けなければならない。

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

第13条 この法人の会計年度は、毎年4月1日
に始まり翌年3月31日に終る。

第4章 役員及び職員

第14条 この法人には、次の役員を置く。
理事 11名以上17名以内（内理事長1名 常務理事3名）

監事 3名以上5名以内

第15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16条 理事のうちに理事長1名、常務理事3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17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18条 監事は、民法第59条の職務を行う。

第19条 この法人の役員の任期は、3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20条 役員は、有給とすることができます。

第21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22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19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23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5章 会議

第24条 理事会は、毎年2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3分の1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25条 理事会は、理事現在数の3分の2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26条 評議員会は、この寄付行為に定めてあるものの外、次の事項を審議する。

1. 予算及び決算についての事項
2. 不動産の買入れ又は基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の業務に関し理事長において必要と認めた事項

評議員会には、第24条及び前条を準用する、この場合において第24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27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長及び出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 贊助会員

第28条 この法人の目的事業を贊助する者は、理事会の議決を経て贊助会員とする。
贊助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を贊助し、特

- に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者
2. 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7章 寄付行為の変更並びに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの3分の2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30条 この法人の解散は、理事現在数及び評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、且つ、文部大臣の許可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3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8章 補 則

第32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	平沢 興	京都大学総長
常務理事	桜田 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 実	京都大学事務局長
理事	伊藤 万助	伊藤万株式会社取締役会長
理事	永田 俊一	三菱レイヨン株式会社取締役
理事	有沢 幸夫	興国人絹パルプ株式会社専務取締役
理事	高木 竹男	東邦レーヨン株式会社取締役
理事	弓削 森勝	鐘淵紡績株式会社取締役
理事	小林 治男	東洋レーヨン株式会社研究部長
理事	藪田 炳三	東洋紡績株式会社監査役
理事	米田 豊	帝人株式会社専務取締役
理事	渡辺 市郎	倉敷レイヨン株式会社取締役
監事	浅野 清重	京都大学事務局経理部長
監事	中沢 五郎	旭化成工業株式会社常務取締役
監事	伊藤 寛	伊藤万株式会社取締役社長

日本化学繊維研究所 第19回 講演集

昭和37年9月25日 印刷
昭和37年9月30日 発行

財団法人日本化学繊維研究所
編集兼発行者 平沢興

発行所 財團法人 日本化学繊維研究所
京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所 松崎印刷株式会社
京都市下京区油小路松原上ル

製本・洛陽製本

