

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所

講 演 集

第 2 1 集

昭 和 3 9 年 9 月

京 都 大 学
日 本 化 学 纖 維 研 究 所
講 演 集

第 2 1 集

昭 和 3 9 年 9 月

講演集第21集

第21回 日時 昭和38年10月7日 (月曜日)

講演会 場所 綿業クラブ (大阪市東区備後町三丁目)

目次

開会の辞	日本化学繊維研究所理事長	平 沢 興	
セルロースの鎖軸方向の結晶弾性率について	高分子化学教室	桜 田 一 郎	1
		伊 藤 泰 輔	
		○ 中 前 勝 彦	
		梶 慶 輔	
繊維への触媒によるグラフト反応	高分子化学教室	坂 口 康 義	9
螢光法による高分子固体の研究 (I) 高分子固体における転移現象の測定	高分子化学教室	西 島 安 則	23
ポリ塩化ビニルの分子構造と分子形態	高分子化学教室	中 島 章 夫	33
β -プロピオラク톤の触媒高重合反応	燃料化学教室	鍵 谷 勤 蔵	43
		左 納 武 謙 一	
		福 井 謙 一	
シクロプロパン環を主鎖に含む高分子化合物の合成研究	合成化学教室	○ 小 田 良 平	67
		庄 野 達 哉	
		堀 尾 正 雄	79
複合繊維について	高分子化学教室		
未受理			
気体炭化水素における分子内ポテンシャルの経験的評価			
——不安定エネルギー理論による有機立体因子の定量化——について	燃料化学教室	○ 新 宮 春 男	
		藤 本 武 彦	
有機金属を触媒とするイオン重合と立体規則性重合	合成化学教室	古 川 淳 二	
繊維構造の再検討	化学研究所	小 林 恵 之 助	
閉会の辞	日本化学繊維研究所常務理事	森 滋	

セルロースの鎖軸方向の結晶弾性率について

桜田一郎* 伊藤泰輔* 中前勝彦* 梶 慶輔*

要 旨

高分子の繊維軸（鎖軸）方向に関する直列模型の妥当性を検討する目的で、セルロースを試料とし、いわゆるミセル間膨潤剤である水を利用して、試料を水膨潤させた状態で結晶弾性率（ E_l ）を測定し、風乾状態における値と比較した。試料の吸湿量の増加にもかかわらず、結晶弾性率（ E_l ）は一定であった。また、セルロースの結晶弾性率（ E_l ）に及ぼす変態の影響を明瞭にするために、天然ラミー（Cell. I型）をマーセル化し Cell. II型の結晶構造に変換しその結晶弾性率（ E_l ）を測定した。

天然ラミー（Cell. I型）	$E_l = 138 \sim 130 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
再生セルロース（Cell. II型）	$E_l = 90 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
マーセル化（Cell. II型）	$E_l = 90 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$
ラミー	

上の結果から Cell. I型と Cell. II型においては、結晶弾性率（ E_l ）の相異することが明らかである。

結晶弾性率（ E_l ）が試料の吸湿量の変化にもかかわらず一定である事実、ならびに微細構造の大きく相異なる再生セルロースとマーセル化ラミーが、同一の結晶弾性率（ E_l ）を有する事実は、直列模型の妥当性を強く支持する結果であると考えられる。

1. 緒 言

結晶性高分子の物性の研究において、結晶構造あるいは結晶中の分子構造と、結晶弾性率との関係を検討することは重要な問題と考えられる。しかしX線法による高分子の結晶弾性率の測定において、われわれがX線的に知り得るのは、結晶領域のひずみである。結晶格子のひずみから弾性率を求めるには、その結晶格子によりささえられている応力を知らねばならないが、結晶領域にかかる応力を測定することは困難な問題であり、現在われわれに可能なことは、試料にかかる応力と試料に仮定された力学模型とから、結晶領域の応力を計算で求めることである。それ故、試料に仮定された力学模型の妥当性は、実験結果に直接的な影響を及ぼすはずである。

われわれは、すでに、繊維構造を与える結晶性高分子について、結晶領域、非晶領域の2相から成る直列模型を仮定することにより、試料内部において応力は均等に加えられているものとして、種々の試料の鎖軸方向およびこれと直角方向の結晶弾性率をX線的に測定した¹⁾。繊維構造を与える試料について、鎖軸方向に関し直列模型を仮定することは、Hessらの微細構造模型²⁾などから考えて、かなり意味をもつものと考えられる。しかし直角方向に関しては上の仮定はかならずしも妥当であるとはいえない。先に、われわれは試料組織や形態を異にしたポリエチレンならびにポリビニルアルコールを試料として、鎖軸方向に関する直列模型の仮定が、かなりの妥当性を有することを確かめた³⁾。

セルロースは親水性の高分子であり、吸湿により試料の弾性率が大きく減少することは、すでによく知られている。

* 高分子化学教室

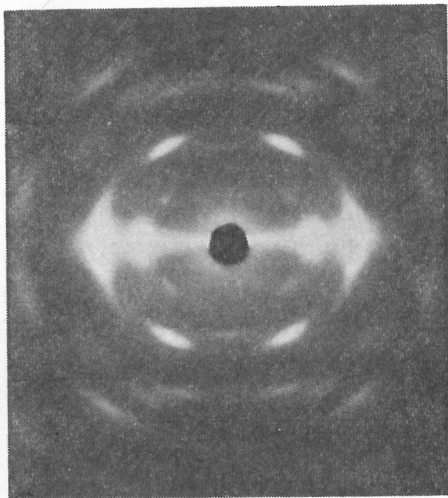
本報告では、まず、鎖軸方向に関する直列模型の妥当性をさらに確かめる目的で、セルロースを試料とし、いわゆるミセル間膨潤剤である水を利用して、非晶領域の弾性率を変えながら結晶弾性率を測定した。結晶弾性率が個々の高分子の結晶構造について、固有の値をとるものと考えれば、このような実験から、試料に仮定した力学模型の妥当性を裏づけることができると考えられる。

次に、セルロースの結晶構造には Cell. I, II, III, IV 等と多数の変態が存在することは、すでによく知られた事実である。最近、英国の J. Mann らは Fortisan H を試料とし X 線写真法により、セルロースの結晶弾性率として $73 \sim 91 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ を報告している⁴⁾。この値は、先に、われわれが報告した天然ラミーを試料としたセルロースの結晶弾性率 $137 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ ¹⁾ と比較して、大きさのオーダーは一致しているが、数値は明らかに小さい。

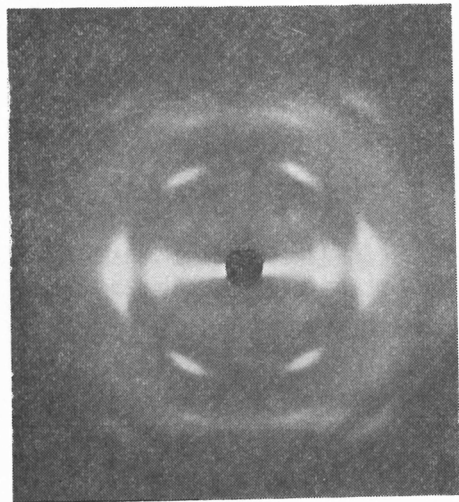
この差が何に基づくものであるかは問題であるが、これらの研究者の用いたセルロースは Cell. II 型であり、われわれが測定に供したのは Cell. I 型である。そこで変態の影響を明瞭にするために、次のような実験を行なうことにした。すなわち、天然ラミーを常法⁵⁾により、繊維構造を保ったままマーセル化し、Cell. II 型の結晶構造に変換し、その結晶弾性率を測定した。さらに、マーセル化ラミーとは、微細構造を大いに異にするが、同様に X 線図的には Cell. II に属する、再生セルロースであるポリノジックについても実験を行なった。

2. 試料

測定に用いた試料は以下に示すものである。



a) R.H. (75~85) %



b) R.H. 100%

試料 1 (天然ラミー)

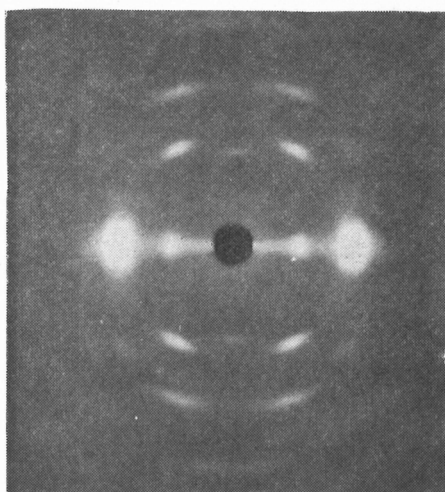
第 1 図 各試料の X 線繊維図形 カメラ距離 39.1mm

試料 1

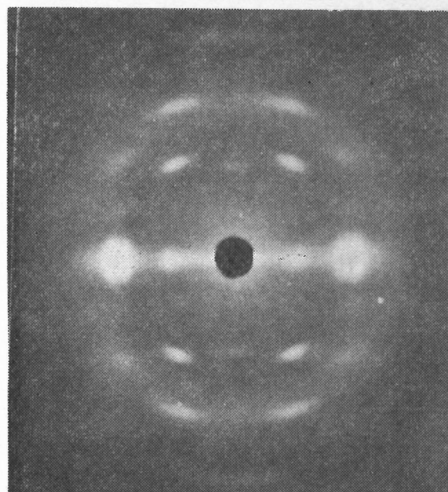
天然ラミー。結晶構造は Cell. I 型である。試料の X 線繊維図形を第 1 図(a), (b)に示す。040 反射による方位方向の強度曲線の半価巾 (H°) は、傾斜角度に関する強度補正を行わない状態で $H=10.8^\circ$ と得られる。(この H° から微結晶の平行度 π は一応 $\pi=0.94$ と得られる)。

試料 2

再生セルロース (東洋紡績 K.K 製ポリノジックで太さは 5 デニールである。) 結晶構造は Cell.

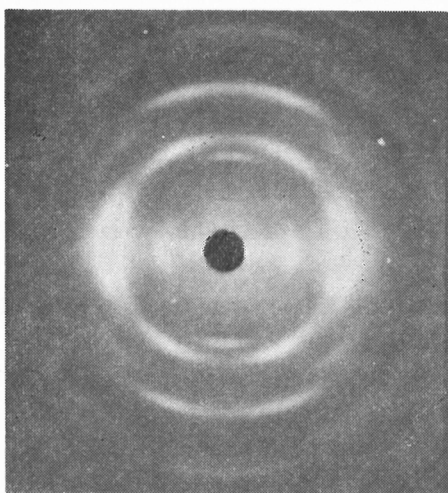


c) R.H. (75~85) %

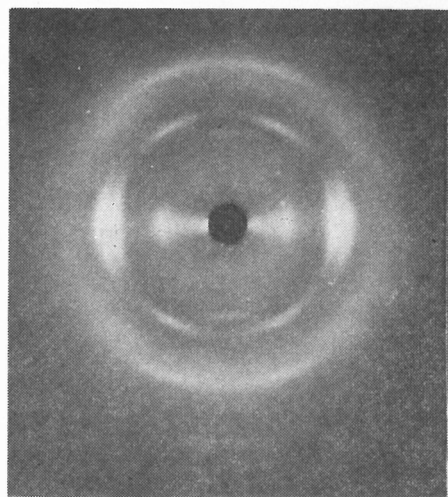


d) R.H. 100%

試料 2 (再生セルロース)



e) R.H. (75~85)%



f) R.H. 100%

試料 3 (マーセル化ラミー)

第1図 (つづき)

II型である。X線繊維図形を第1図 (c), (d), に示す。040 反射から求めた H° は $H=11.8^\circ$ である ($\pi=0.93$)。

試料 3

マーセル化ラミー。試料1を常法により、無緊張下でマーセル化したものである*。結晶構造は Cell. II 型である。X線繊維図形を第1図 (e), (f), に示す。040反射から求めた H は $H=21^\circ$ である ($\pi=0.88$)。第1図 (e), (f), の写真から明らかなように、試料3の微結晶の配列度は、試料1, 2に比較して少し悪化している。

* 注) マーセル化条件⁵⁾

10°Cの17重量% NaOH 水溶液中に、天然ラミーを無緊張下で30分間浸漬する。その後アルカリ性が無くなるまで常温水洗し、風乾する。このマーセル化反応において、試料は約19%の収縮を起した。

第1表に測定時における相対湿度と試料の吸湿量をあげる。

第1表 相対湿度と試料の吸湿量

実 験 条 件	(吸 湿 量) (%)		
	試 料 1	試 料 2	試 料 3
R. H. (55~60)%	7.5	7.3	9.1
R. H. (75~85)%	9.0	13.1	13.3
R. H. 100%	32	53	46

第2表に Cell. I型, Cell II型結晶の格子定数をあげる。

第2表 セルロースの格子定数

	結 晶 系	a(A)	b(A), FIP.	c(A)	$\beta(^{\circ})$	分子鎖1本の占める有効断積 A^2	著 者
Cell. I 型	単斜晶系	8.35	10.3	7.9	84	65.6	Meyer, Misch ⁷⁾
Cell. II型	絶乾状態 単斜晶系	8.14	10.3	9.14	62	65.7	桜田, 淵野 ⁸⁾
	風乾状態 単斜晶系	8.5	10.3	9.24	60	68.0	

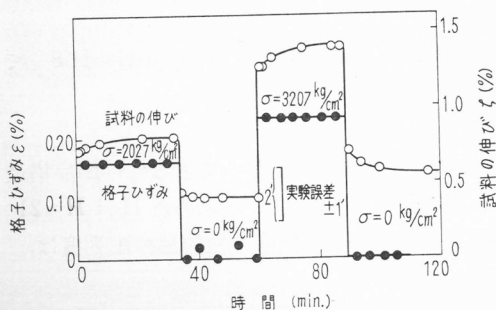
3. 実 験 方 法

実験方法および測定装置に関しては、既報¹⁾のごとくであり詳細は省略する。水膨潤状態 (R. H. 100%) における測定は、毛細管現象を利用し、試料に水を含ませて行なった。第1図から試料のX線繊維図形は吸湿量により、変化しないことがわかる。また040反射に及ぼす吸湿量の影響をディフラクトメーターにより調べたが、040反射角度は吸湿量の増大にもかかわらず一定であった。

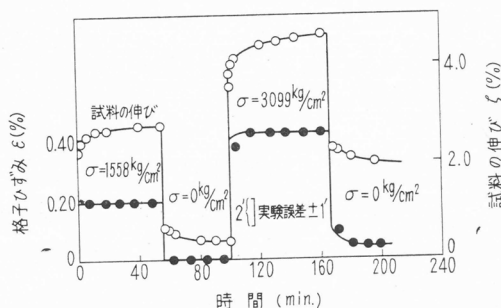
結晶領域の応力は、直列模型に基づき、室内湿度、水膨潤状態のいずれにおいても、絶乾状態の試料の応力に等しいと仮定した。試料の比重としては Hermans らの値⁹⁾を用いた。

測定格子面は(040)面である。 $42\theta=1'$ に対応する格子ひずみ ϵ は $\epsilon=0.046(\%)$ である。反射角度の決定は、走査図形から肉眼的に行なった、干渉山の位置は 2θ に関して $\pm 1'$ の精度で読み取ることができる。

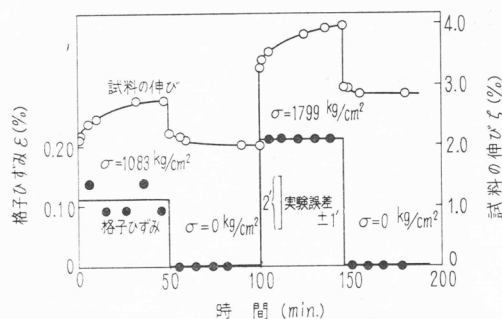
4. 実 験 結 果



第2図 荷重・除重による(040)面の面間隔および試料の伸びの時間的変化,
試料 1 (天然ラミール)



第3図 荷重・除重による(040)面の面間隔および試料の伸びの時間的変化,
試料 2 (ポリノジック)



第4図 荷重・除重による(040)面の面間隔
および試料の伸びの時間的変化
試料3 (マーセル化ラミー)

第2図, 第3図, 第4図に試料1,2,3に関する実験結果を示す。横軸は荷重を加えてからの時間, 縦軸は試料の伸びおよび格子のひずみを示す。各試料について得られた, σ (応力) $\sim \epsilon$ (格子のひずみ) の関係を第3, 4, 5表に示す。

第3表 天然ラミー(試料1)の(040)面の面間隔に対する $\sigma-\epsilon$ の測定結果

a) 測定湿度 R.H. (55~60)%
測定温度 $19 \pm 1^\circ\text{C}$

b) 測定湿度 R.H. (75~85)%
測定温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$

c) 測定湿度 R.H. 100%
測定温度 $28 \pm 2^\circ\text{C}$

σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
1304	0.115
1638	0.115
1831	0.115
2027	0.153
2187	0.170
3207	0.230
3412	0.250
3599	0.243
3599	0.253
4089	0.310

σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
1539	0.138
1891	0.147
2513	0.184
2828	0.230
3035	0.230
3088	0.267
3729	0.291
3823	0.285

σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
1152	0.092
1219	0.107
1504	0.109
1711	0.155
2270	0.180
2960	0.207
2976	0.234
4127	0.276

第4表 ポリノジック(試料2)の(040)面の面間隔に対する $\sigma-\epsilon$ の測定結果

a) 測定湿度 R.H. (75~85)%
測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$

b) 測定湿度 R.H. 100%
測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$

σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
1082	0.090
1416	0.184
1543	0.184
1558	0.184
2028	0.219
2308	0.230
3079	0.322
3099	0.414
3121	0.368

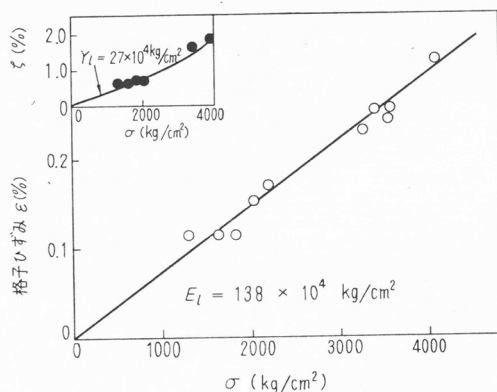
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
1192	0.138
1419	0.184
1522	0.170
2229	0.276
2510	0.276
2627	0.267
2696	0.276

次に第5, 6, 7, 8図に $\sigma-\epsilon$ $\sigma-\zeta$ の関係を図示する。いずれの場合にも $\sigma-\epsilon$ は原点を通る直線で表わすことができる。この直線の勾配から結晶弾性率が得られる。試料の伸び ζ は, 初回荷重試料における荷重60秒後の伸び率を用いた。

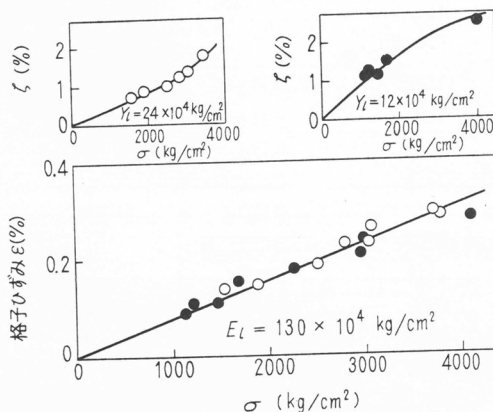
各々の実験条件のもとで得られた結晶弾性率 (E_i), 試料の弾性率 (Y_i) を第6表に総括する。

第5表 マーセル化ラミー（試料3）の(040)面の面間隔
に対する σ - ϵ の測定結果

a) 測定湿度 R.H. (75~85)% 測定温度 $28 \pm 2^\circ\text{C}$		b) 測定湿度 R.H. 100% 測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$	
σ (kg/cm ²)	ϵ (%)	σ (kg/cm ²)	ϵ (%)
809	0.092	658	0.092
835	0.092	712	0.074
837	0.092	918	0.092
1083	0.110	1184	0.138
1203	0.138	1277	0.138
1546	0.184	1554	0.161
1679	0.230	1949	0.230
1783	0.184		
1799	0.207		



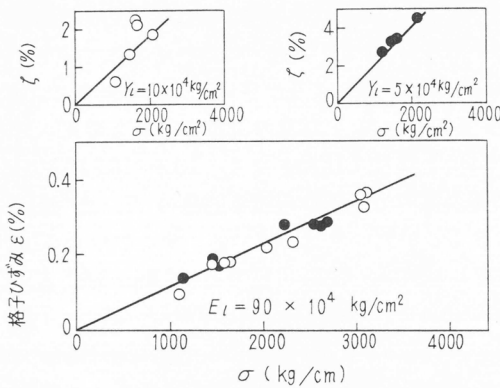
第5図 試料1（天然ラミー）の頂面（040）
に対する応力（ σ ）—格子ひずみ（ ϵ ）
図（および試料の応力（ σ ）—伸び（ ζ ）
図）
測定湿度 R.H. (55~60)%,
測定温度 $19 \pm 1^\circ\text{C}$



第6図 試料1（天然ラミー）の頂面（040）
に対する応力（ σ ）—格子ひずみ（ ϵ ）
図（および試料の応力（ σ ）—伸び（ ζ ）
図）
○測定湿度 R.H. (75~85)%,
測定温度 $22 \pm 2^\circ\text{C}$
●測定湿度 R.H. 100%,
測定温度 $28 \pm 2^\circ\text{C}$

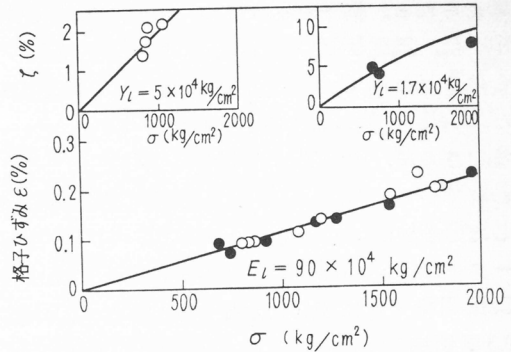
第6表 試料の吸湿量とセルロースの弾性率

試料	測定湿度 R. H. %	測定温度 $^\circ\text{C}$	試料の吸 湿量 (%)	結晶弾性率 E_t (kg/cm ²)	試料の弾性率 Y_t (kg/cm ²)
1 (天然ラミー)	55~60	19 ± 1	7.5	138×10^4	27×10^4
	75~85	22 ± 2	9.0	130×10^4	24×10^4
	100	28 ± 2	32	130×10^4	12×10^4
2 (再生セルロース)	75~85	24 ± 2	13.1	90×10^4	10×10^4
	100	24 ± 2	53	90×10^4	5×10^4
3 (マーセル化ラミー)	75~85	28 ± 2	13.3	90×10^4	5×10^4
	100	24 ± 2	46	90×10^4	1.7×10^4



第7図 試料2 (ポリノジック) の頂面 (040) に対する応力 (σ)—格子ひずみ (ϵ) 図 (および試料の応力 (σ)—伸び (ζ) 図)

- 測定湿度 R.H. (75~85) %, 測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$
- 測定湿度 R.H. 100%, 測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$



第8図 試料3 (マーセル化ラミー) の頂面 (040) に対する応力 (σ)—格子ひずみ (ϵ) 図 (および試料の応力 (σ)—伸び (ζ) 図)

- 測定湿度 R.H. (75~85) %, 測定温度 $28 \pm 2^\circ\text{C}$
- 測定湿度 R.H. 100%, 測定温度 $24 \pm 2^\circ\text{C}$

5. 考 察

はじめに、試料に仮定した力学模型について考えてみよう。模型の2つの極限としては、直列模型と並列模型が考えられる。

直列模型の成立する場合には、結晶領域にかかる応力は、非晶領域の弾性率の大きさによらず、常に絶乾試料の応力に等しくなる。

一方、並列模型の成立する場合には、結晶領域にかかる応力は、結晶領域と非晶領域の弾性率の相対的な大きさに依存する。

第6表からも明らかな如く、吸湿量の増大により、試料の弾性率は大きく低下する。これは、セルロースに対する水の作用から考えて、非晶領域の弾性率が、水の膨潤作用により低下した為と考えられる。第6表によれば、吸湿量の増大により試料の弾性率が大きく低下するにもかかわらず、結晶弾性率はいずれの試料についても、実験誤差内で一定である。この事実は前述の直列模型に基づき矛盾なく説明できる。

ここで注目すべきことは、試料2と試料3の結晶弾性率が同値に得られたことである。この2つの試料はいずれも Cell. II 型の結晶構造を有しているが、その生成過程が大きく相違しており、当然、試料の微細構造も異なるはずである。それにもかかわらず、同じ E_L 値が得られたという事実は、直列模型の妥当性を強く支持する結果であると考えられる。

次に問題となるのは、試料1と試料2, 3の E_L 値の相違である。第6表から明らかなごとく、生成過程の大きく異なる試料2と3が同一の E_L 値を有し、しかも試料1の E_L との間に、実験誤差以上の差異が存在することから、Cell. I 型と Cell. II 型の結晶構造が異なる E_L 値を有していると結論できる。結晶構造の相違は、Cell. I 型では、グルコース面が a 軸上にあるが、Cell. II 型では、ほぼ ac の対角線上にあることである。第2表からも明らかな如く、分子鎖1本の占める有効断面積は、いずれもほぼ等しい、それ故 E_L 値の相違を断面積の効果に帰することはできない。したがって、上の差は、結晶中における分子鎖間力の相異とか、分子内における反発、牽引力の相異とか Cell. II における結晶構造の乱れ、さらにまた、分子鎖の短縮が原因と

考えられる。格子の乱れについては、水は Cell. I型結晶中には侵入し得ないが、Cell. II型結晶中へは、風乾状態で、既に約4%の水が侵入しているという事実がX線的に見いだされている⁸⁾。このことから Cell. II型結晶中での分子鎖間力が Cell. I型のそれより小さいことがわかる。また、Cell. II型のX線繊維図形が多少ディフューズすることから、結晶の乱れの存在も考えられる。さらに、繊維周期 (FIP) については、一般に Cell. I, II型で相異がなく、10.3~10.34Åといわれている。われわれのこれまでの測定から、完全伸長型の分子鎖から成る結晶の E_i は、短縮した分子鎖から成る結晶の E_i の5~12倍の値をとることが見いだされている。ディフラクトメーターにより、040 反射から繊維周期 (FIP) を測定した結果、Cell. I型では 10.34 ± 0.02 Å, Cell. II型では 10.31 ± 0.02 Åと得られた。この測定値によれば、Cell. II型は Cell. I型に比べ、約0.3%短縮していることがわかる。これは小さな短縮率であるが、われわれの測定における最大の格子ひずみが約0.4%であることから、弾性率 E_i には大きく作用するものと考えられる。以上のように定性的には、2つの弾性率 (E_i) の相違を説明することができるが、定量化するにはさらに詳しい検討が必要である。

次に、各報告者によるセルロースの弾性率の測定値ならびに計算値を第7表にあげる。

第7表 セルロースの結晶弾性率に対する、各報告者の測定値および計算値

報 告 者	測 定 方 法	結晶弾性率 E_i (kg/cm ²)
Meyer, Lotmar (1936) ¹⁰⁾	音 響 法	80~110 × 10 ⁴ *
Mann, Gonzalez (1962) ⁴⁾	X 線 写 真 法	73~91 × 10 ⁴ (Cell. II)
本 報 告	X線ディフラクト メーター法	130~138 × 10 ⁴ (Cell. I)
		90 × 10 ⁴ (Cell. II)
Meyer, Lotmar (1936) ¹⁰⁾	計 算	79~123 × 10 ⁴
Lyons (1958) ¹¹⁾	計 算	184 × 10 ⁴
Treloar (1960) ¹²⁾	計 算	58 × 10 ⁴

* 天然亜麻に関する試料の弾性率 (Y_i) である。

第7表によれば、各報告者の値はほぼ近い値を示しており、J. Mann らの値は、測定用試料が再生セルロースであることから予測される如く、われわれの Cell. II型の結晶弾性率とよく一致している。

付記、本研究は昭和38年10月、日本化学繊維研究所講演会 (大阪) で発表したものに、その後の実験を若干付加えたものであることを付記する。(昭和39年5月)

文 献

- 1) 桜田, 温品, 伊藤, 高化, **19**, 285, 292, 300 (1962)
J. Polymer Sci., **57**, 651 (1962)
桜田, 伊藤, 中前, 材料試験, **11**, 683 (1962)
- 2) K. Hess and H. Kiessig, *Z. Phys. Chem.*, **193**, 196 (1944)
- 3) 桜田, 伊藤, 中前, *Makromolek. Chemie*, **75**, 1 (1964)
- 4) J. Mann and L. R. Gonzalez, *Polymer*, **3**, 549 (1962)
- 5) 桜田, 坂口, 木村, 繊維誌, **14**, 810 (1958)
- 6) 呉, 久保, 化学実験学, 物理化学 V. 434, 河出書房 (1943)
- 7) K. H. Meyer and L. Misch, *Helv. Chim. Acta.*, **20**, 232 (1937)
- 8) 桜田, 淵野, *Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **34**, 1164 (1938)
- 9) P. H. Hermans, J. J. Hermans, and D. Vermaas, *J. Polymer Sci.*, **1**, 162 (1946)
- 10) K. H. Meyer and W. Lotmar, *Helv. Chim. Acta.*, **19**, 68 (1935)
- 11) W. J. Lyons, *J. Appl. Phys.*, **30**, 796 (1959)
- 12) L. R. G. Treloar, *Polymer*, **1**, 290 (1960)

繊維への触媒によるグラフト重合

坂 口 康 義*

1. 緒 言

近時、繊維へのグラフト重合に関して多数の研究が行なわれている。著者らは昭和35年度の本講演会などにおいて、放射線によるセルロース繊維への、スチレンのグラフト重合について発表した¹⁾。

セルロースその他の繊維に対するグラフト重合の方法としては、放射線を用いる方法以外に、増感剤の共存下で紫外線を照射する方法、還元性を持つ繊維に対して、第二セリウム塩などを用いる方法、オゾン酸化などにより繊維分子中に過酸化物構造を形成させ、これをグラフト重合の開始点に用いる方法などが発表されている。しかしながら、ラジカル重合の開始剤として一般的に用いられている過硫酸塩、過酸化水素、過酸化ベンゾイル (BPO)、 α, α' -アゾ-ビスイソブチロニトリル (AIBN) などの、グラフト重合に対する触媒効果に関する報告は少ない。

他方かなり以前から、繊維 (主にセルロースとタンパク質) の内部で、ビニルあるいはビニリデンモノマーを重合させる、いわゆる繊維内部重合という観点から、繊維にラジカル重合開始剤の溶液 (主に水溶液) を含浸させ、これをモノマーの溶液または蒸気と接触させる方法が試みられている。しかしながら、これらの研究に用いられているモノマーは、水溶性あるいは低沸点のものが多く、繊維に固定されたポリマー量は一般に低く、かつ当時としては当然のことであるが、どの程度グラフトされているかについては、ほとんど考慮されていない。

既報の同時照射法によるグラフト重合の結果から、ラジカル開始剤を繊維内部に含浸させることができる、この触媒含浸繊維をモノマーとともに加熱することにより、繊維分子中に連鎖移動によりラジカルが生じ、あるいは過酸化物触媒を用いたときは、過酸化物構造が生じ、これらが開始点となって、モノマーが繊維内部に浸入しやすい条件では、グラフト重合の起こる可能性が考えられる。グラフト重合という明確な概念の下に過硫酸カリなどの触媒を用いることは、桜田らによって若干検討されており²⁾、また最近 2, 3 の報告が発表されている。

著者らはセルロース、ポリビニルアルコール、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの各種の繊維に、各種のラジカル重合の開始剤を含浸させ、これらを各種のモノマーと加熱してグラフト重合させる方法について、一連の実験を行ないつつある。今回はモノマーとして疎水性で、ラジカル反応性は小さいが、モノマー反応性の大きいスチレン、および比較的親水性で、ラジカル反応性は大きい、モノマー反応性の小さい酢酸ビニルを用いた実験結果の概要について報告する。

2. 実 験 方 法

繊維を触媒溶液 (断りのない限り、水溶性触媒のときは水溶液、その他の触媒のときはメタノール溶液) に浸漬し (断りのない限り、室温で20分)、取り出して2倍に圧搾し、そのまま、あるいは溶媒を室温で蒸発させてからガラス管に入れた。これに純モノマー、モノマーの溶液あるいはエマルジョンを添加し、そのまま、あるいは簡単な窒素置換後封管し、所定条件で加熱した。

*高分子化学教室

加熱後の繊維は洗浄、乾燥、秤量して重量増加率を求め、溶媒で抽出後秤量して、グラフト率ならびにグラフト効率を求めた。溶媒としては断りのない限り、スチレンの場合はベンゼン、酢酸ビニルの場合にはアセトンを用いた。

3. セルロース繊維へのスチレンのグラフト重合

3.1 触媒溶液を含浸させた綿布と純スチレンとの加熱

まず 100 % の触媒溶液を含浸させた綿布を、そのままあるいは水分を所定量まで蒸発させてから、純スチレン (St) と加熱した。この結果は一括して第 1 表に示した。

第 1 表 触媒溶液を含浸させた綿布と純スチレンとの加熱
布含液率 100% (a. 15%, スチレン量 120% (b. 900%),
窒素中加熱 (c. 空気中加熱)

触 媒 %	KPS 1	1	1 ^a	1	1 ^c	0.2	2	2	2 ^b	2 ^c
加 熱 温 度 °C	50	70	70	90	90	50	70	90	90	90
加 熱 時 間 hr	20	3	3	1	1	20	3	1	1	1
重量増加率 %	119	121	123	106	80	116	95	84	84	32
グラフト率 %	56	46	46	44	30	66	54	58	62	19
グラフト効率 %	47	38	37	42	38	57	66	69	74	59
触 媒 %	KPS 0.05	0.05	APS 1	1	0.2	H ₂ O ₂ 1	AIBN 2	0.5	BPO 1	0.2
加 熱 温 度 °C	70	90	70	90	90	90	9	90	90	90
加 熱 時 間 hr	20	7	7	3	7	1	1	1	1	1
重量増加率 %	122	107	100	75	114	39	122	60	37	19
グラフト率 %	94	64	45	28	45	24	19	12	9	8
グラフト効率 %	77	60	45	37	39	62	16	20	24	24

表からわかるように、過硫酸カリ (KPS) を触媒に用いるとグラフト重合がかなり円滑に起こり、好適条件におけるグラフト効率は同時照射法の場合と同程度である。過硫酸アンモン (APS) および過酸化水素を触媒に用いたときも、グラフト重合はかなり起こっている。AIBN および BPO 触媒を用いたときは、単独重合速度はかなり大きい、グラフト率は低い。これは溶媒がメタノールであるために、触媒溶液が繊維内部に浸入しにくいこと、触媒がモノマー中に溶け出しやすいことなどに基づくと考えられる。布の含液率の影響は 15~100% の範囲では小さく、加熱時のふん囲気の影響は比較的小さく、St 量のある程度以上に増しても、比較的初期におけるグラフト速度はほぼ不変である。このような傾向は既報の同時照射法の場合と同じである。

3.2 触媒溶液を含浸させたビスコースレーヨンと純スチレンとの加熱

次に普通ビスコースレーヨン布および捲縮スフについて、綿布と同様な実験を行なった。この結果は第 2 表に示すとおりである。第 1 表と第 2 表との比較からわかるように、同じ条件においてはレーヨン布は綿布に比べて、グラフト速度と効率の両者が明らかに高く、捲縮スフは両者の中間にある。これは同時照射法と同じ傾向にある。本条件では St が繊維内部に比較的浸入しやすいために、グラフト重合の起こりやすい非晶部分の含量に富む繊維の方が、高いグラフト重合性を示したものと解釈される。過酸化物を形成しえない AIBN 触媒の場合にも、グラフト重合がかなり起こっており、これは連鎖移動に基づくグラフト重合の開始を物語っている。

3.3 触媒を含浸させた乾燥綿布とスチレン-メタノール混合液との加熱

次に綿布に触媒溶液を 100 % 含浸させ、溶媒を蒸発させてから、St-メタノール混合液と加熱した。この結果は第 3 表に示すとおりであり、純 St-と加熱してもグラフト重合がほとんど起こ

第2表 触媒溶液を含浸させた普通ビスコースレーヨンフィラメント布および捲縮スフ(*)と純スチレンとの加熱
繊維含液率 100%, スチレン量 200% (a. 1000%), 空气中加熱(b. 窒素中加熱)

触 媒 %	KPS 1	1*	1	1 ^a	1*	0.2	0.2*
加熱温度 °C	60	60	90	90	90	90	90
加熱時間 hr	3	3	1	1	1	1	1
重量増加率 %	139	127	162	154	142	95	78
グラフト率 %	126	100	136	114	96	79	52
グラフト効率 %	91	79	84	74	68	83	67

触 媒 %	APS 1	0.2	H ₂ O ₂ 1	0.2	AIBN 2	2 ^b	0.5
加熱温度 °C	90	90	90	90	90	90	90
加熱時間 hr	2	2	2	2	1	1	1
重量増加率 %	132	131	137	131	146	135	84
グラフト率 %	75	82	75	82	60	63	37
グラフト効率 %	57	63	55	63	41	47	44

第3表 触媒を含浸させた乾燥綿布とスチレン-メタノール混合液との加熱
スチレン量 100~120%, 加熱時間 3hrs (a. 2hrs), 窒素中加熱 (b. 空气中加熱)

触 媒 %	KPS 1	1	1	1	1	1 ^b	1 ^a	1 ^a	1 ^a	1 ^a
メタノール vol%	3	10	50	3	10	10	0	10	30	70
加熱温度 °C	70	70	70	90	90	90	90	90	90	90
重量増加率 %	10	64	46	24	100	119	14	80	71	54
グラフト率 %	3	29	27	13	36	41	0	55	46	39
グラフト効率 %	—	45	58	38	36	34	0	69	65	72

触 媒 %	AIBN 1	1	1	1	1	0.2	0.2	0.2	0.2	
メタノール vol%	3	10	50	3	10	3	10	30	50	
加熱温度 °C	70	70	70	90	90	90	90	90	90	
重量増加率 %	30	91	75	90	95	37	48	66	49	
グラフト率 %	2	42	29	3	36	4	17	20	17	
グラフト効率 %	7	46	39	3	38	11	35	30	35	

第4表 過硫酸カリを含浸させた乾燥スチレングラフト綿布と、純スチレンとの加熱
触媒 1%; スチレン量 200%; 加熱 空气中, 60°C, 20hrs

第1回グラフト率 %	21	33	45	53
第2回重量増加率 % *	51	65	68	88
第2回グラフト率 % *	15	30	28	33
第2回グラフト効率 % *	29	46	41	38

* 第1回グラフト重合前の原布重量に対する値

らないが、適当な組成の St-メタノール混合液と加熱すると、3.1 の場合と同程度円滑にグラフト重合が進む。これは同時照射法の場合と同じ傾向にあり、メタノールの効果は、主として繊維膨潤作用に基づくものと考えられる。第4表に示すように、予め St をグラフトさせた、St が浸入しやすいと考えられる綿布は、触媒を含浸、乾燥後純 St と加熱しても、グラフト重合がかなり円滑に起こる事実もこの考えを支持している。

3.4 触媒を含浸させた乾燥ビスコースレーヨンと、スチレン-メタノール混合液との加熱

次にビスコースレーヨンをういて、3.3と同様な実験を行なった。この結果は第5表に示すとおりであり、St-メタノール混合液を添加した場合は、グラフト重合が円滑に起こっている。KP S 触媒のときは、木綿よりもグラフト重合が起こりやすいが、AIBN 触媒のときは逆の傾向が認められる。既報のように¹⁾³⁾、多くの有機液体は乾燥レーヨンの非晶部分よりも、木綿のそれに浸しやすと考えられる。このために、単独重合を起こしやすい AIBN 触媒を用いたときは、レーヨンの方が非晶化度が高いにもかかわらず、グラフト重合が起こりにくいものと考えられる。

第5表 触媒を含浸させた乾燥レーヨンフィラメント布および捲縮スフ(*)と
スチレン-メタノール混合液との加熱
スチレン量 200%; 加熱 空气中, 90°C, 1hr

触 媒 %	KPS 2	2	2	2*	2*	2*	AIBN 1	1	1
メタノール vol%	0	10	50	0	10	50	0	10	50
重量増加率 %	2	125	137	9	128	135	93	89	62
グラフト率 %	0	75	101	0	85	96	2	15	13
グラフト効率 %	—	60	74	—	66	71	2	17	21

3.5 触媒溶液を含浸させた綿布とスチレンエマルジョンとの加熱

実際的な見地からも、モノマーエマルジョンを用いるグラフト重合は興味があるが、繊維あるいは皮膜にモノマーエマルジョンを添加して、グラフト重合させた報告は少ない⁴⁾。それゆえ、綿布と種々の組成を持つ St エマルジョンとの加熱によるグラフト重合について検討した。

まず非イオン活性剤であるポリエチレングリコール・オレイルエーテル PE (G-O) および、ラウリルエーテル (PEG-L) を乳化剤として含む St エマルジョンを用いて実験した。この結果は第6表に示すとおりである。この表には布に含浸させたと同じ量の触媒溶液と、St エマルジョンの混合物を加熱したときの単独重合率も示した。グラフト率は乳化剤濃度に依存し、実験範囲では高濃度の方が高い。単独重合速度も乳化剤の上昇に伴って増大している。

第6表 触媒水溶液を含浸させた綿布と、非イオン乳化剤を含むスチレンエマルジョンとの加熱
布含液率 100%; エマルジョン濃度 20vol%; スチレン量 140%; 加熱
空气中, 90°C, 3hrs (*60°C, 5 hrs)

乳 化 剤 %	PEG-O0.1	0.5	0.5*	2	2*	2	3	0.1	0.5
触 媒 %	KPS 1	1	1	0.2	1	1	1	H ₂ O ₂ 1	1
重量増加率 %	9	41	34	43	72	58	41	15	47
グラフト率 %	4	29	23	34	47	38	25	11	36
単独重合率 %	6	—	16	45	—	40	—	7	21
乳 化 剤 %	PEG-O 2	2	PEG-L 0.1	0.5	2	0.1	0.5	0.5	2
触 媒 %	H ₂ O ₂ 0.2	1	KPS 1	1	1	H ₂ O ₂ 1	0.3	1	1
重量増加率 %	47	59	52	43	65	55	83	75	67
グラフト率 %	37	45	23	22	25	33	44	47	41
単独重合率 %	33	38	10	22	42	21	27	28	42

次にカチオン活性剤であるラウリルピリジニウムクロライド (LPC), セチルピリジニウムブロマイド (CPB), ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド (LMAC), およびアニオン活性剤であるラウリル硫酸ソーダ (LS) を乳化剤とする、St エマルジョンを用いて実験を行なった。

この結果は第7表に示すとおりである。非イオン乳化剤の場合と異なり、LPC においてはその濃度が0.5%のとき、他の乳化剤においては0.1%濃度のときにグラフト率が最も高い。この場合も、単独重合速度は乳化剤濃度の上昇に伴って増大している。

第7表 触媒水溶液を含浸させた綿布と、カチオンまたはアニオン乳化剤を含むスチレンエマルジョンとの加熱
実験条件は第6表と同じ

乳 化 剤 % 触 媒 %	LPC 0.1 KPS 1	0.2 1	2 1	0.1 H ₂ O ₂ 1	0.5 1	2 1	CPB 0.1 KPS 1	2 1	
重量増加率 %	18	97	7	28	63	20	60	5	
グラフト率 %	10	63	2	22	37	13	17	2	
単独重合率 %	3	34	77	19	40	85	55	94	

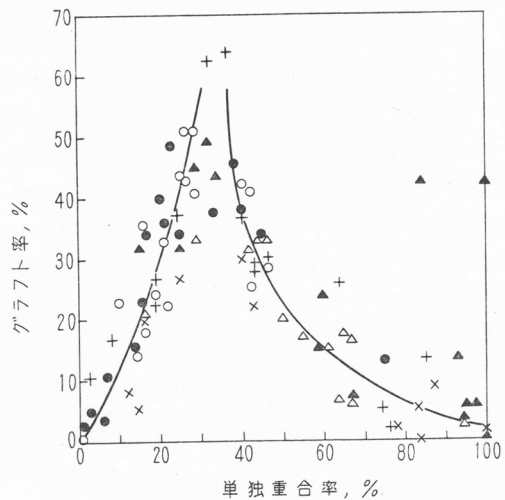
乳 化 剤 % 触 媒 %	CPB 0.1 H ₂ O ₂ 1	0.5 1	2 1	LMAC 0.1 KPS 1	0.5 1	0.1 H ₂ O ₂ 1	0.5 1	LS 0.1 H ₂ O ₂ 1	0.5 1
重量増加率 %	64	36	0	58	21	62	28	29	8
グラフト率 %	33	17	0	49	8	45	14	92	2
単独重合率 %	45	67	99	32	67	29	93	28	100

第6, 7表から、ある中間の単独重合速度を示す条件において、グラフト重合がもっとよく進む傾向が認められるので、90°Cで3時間加熱を行なった場合のグラフト率と、単独重合率との関係を第1図にプロットした。若干の例外を除いて、すべての点は山を持つほぼ同一の曲線上にのる。単独重合速度が低すぎる条件では、セルロースラジカルの生成速度が低く、単独重合速度が高すぎる条件では、この重合が圧倒的に起こるために、このような結果を生じたものと解釈される。したがって、エマルジョン中の St の分散状態は直接グラフト重合の挙動に大きい影響を与えていないと考えられる。

なおエマルジョンの St 濃度を10~33 vol %の範囲で変更しても、グラフト率は多くの場合大して変化しなかった。また AIBN および BPO を触媒に用いたときは、一般にグラフト率は低いが、たとえば0.2% AIBN 溶液を含浸させた綿布を2% PEG-L を含む St エマルジョンと90°Cで3時間加熱すると、30%程度のグラフト率が得られた。

3.6 触媒溶液を含浸させたビスコースレーヨンとスチレンエマルジョンとの加熱

次に普通ビスコースレーヨンフィラメント布を原試料に用いて、3.5 同様な実験を行なった。この結果は第8表に示すとおりであり、一般にグラフト率は綿布の場合よりもかなり高い。所定の重合条件における両繊維のグラフト率の間には、重合条件はほぼ無関係に平行関係が認められ、したがって St-エマルジョンは、一般にセルロース繊維の内部に比較的浸入しやすいものと思われる。なお捲縮ビスコーススフは既述の場合と同様に、綿布とレーヨンフィラメント布との



第1図 スチレンエマルジョンの単独重合率と綿布へのグラフト率との関係
● PEG-O, ○ PEG-L, × LS
+ LPC, △ CPB, ▲ LMAC

中間のグラフト率を示した。

4. セルロース繊維への酢酸ビニルのグラフト重合

次にセルロース繊維への酢酸ビニル (VAc) のグラフト重合を試みた。従来固体ポリマーへ VAc を円滑にグラフト重合させたという報告は少ない。桜田らは放射線を用いるポリビニルアルコールへの VAc のグラフト重合は、St よりもずっと起こりにくいことを認めている⁵⁾。

第8表 触媒水溶液を含浸させた普通レーヨンフィラメント布と、
スチレンエマルジョンとの加熱
触媒濃度 1%，他の実験条件は第6表と同じ

乳 化 剤 % 触 媒	PEG-O 0.1 H ₂ O ₂	0.5 KPS	0.5 H ₂ O ₂	2 KPS	2 H ₂ O ₂	PEG-L 0.1 KPS	0.1 H ₂ O ₂	0.5 KPS	0.5 H ₂ O ₂
重量増加率 %	26	54	86	100	140	102	118	109	112
グラフト率 %	24	40	78	92	120	65	89	76	87

乳 化 剤 % 触 媒	LPC 0.1 H ₂ O ₂	0.5 H ₂ O ₂	2 H ₂ O ₂	CPB 0.1 H ₂ O ₂	0.5 H ₂ O ₂	LMAC 0.1 KPS	0.5 KPS	LS 0.1 H ₂ O ₂	0.5 H ₂ O ₂
重量増加率 %	61	101	60	101	73	138	37	87	45
グラフト率 %	54	83	40	84	53	76	18	52	26

鳥飼らは放射線を用いるポリプロピレンへの VAc のグラフト重合が、水を共存させると円滑に進むことを報告している⁶⁾。

4.1 触媒溶液を含浸させたセルロース繊維と純酢酸ビニルとの加熱

まず2種のセルロース繊維に触媒溶液を含浸させ、これを純 VAc と加熱した。この結果は第9表のとおりであり、St の場合に比べてグラフト率は一般にかなり低い。これは VAc の方が St よりも、連鎖移動性と単独重合性が大いことによると考えられる。St の場合と同様に、レーヨンの方が綿布よりもグラフト重合性が大い。KPS 触媒の場合は、St のときと異なり、触媒濃度と加熱温度の高い方がグラフト率がむしろ高い。H₂O₂, AIBN, BPO 触媒の場合は、St のときと同様にグラフト重合性が、KPS 触媒の場合よりも劣るが、この傾向は VAc のときとよく大きい。これは H₂O₂ の VAc に対する大きい連鎖移動性、VAc の大きい単独重合性により理解できる。なお加熱時のふんい気の影響は少なく、VAc 添加量のある程度以上に増しても、初期グラフト速度はあまり変らない。このような傾向は St の場合と同じである。

第9表 触媒溶液を含浸させた綿布および普通レーヨンフィラメント布と、
純酢酸ビニルとの加熱

布含液率 100%；VAc量 約200%；加熱 空气中，90℃，1hr (*60℃，20hrs)

触媒 %											
触媒 %	KPS 2*	0.5	2	APS 2*	2	H ₂ O ₂ 1	4	AIBN 1	BPO 0.5		
重量増加率 %	綿 レ	178	147	167	167	170	21	0	105	195	
		201	176	197	171	164	114	134	113	181	
グラフト率 %	綿 レ	36	35	67	34	57	2	0	2	2	
		99	98	140	55	83	42	2	4	1	
グラフト効率%	綿 レ	20	24	40	20	34	—	—	2	1	
		49	56	71	32	51	37	1	4	1	

4.2 触媒を含浸させた乾燥セルロース繊維と酢酸ビニル-有機液体混合液との加熱

次に繊維に触媒溶液を含浸させ、溶媒を蒸発させてから、VAc の溶液と加熱した。溶媒とし

では St の場合に、グラフト重合促進効果が明らかに認められた、メタノール、酢酸、PVAc の非溶媒である石油ベンジンおよびリグロインを用いた。この結果は第10表に示すとおりであり、いずれの場合にも、グラフト率は St のときよりもはるかに低く、KPS 触媒のときは重量増加率も低い。この理由としては VAc が St よりも繊維内部に浸入しにくいことは考えにくい。詳細は略すが、予め20~70%の VAc をグラフトさせた繊維に、1% KPS 水溶液を含浸、乾燥後、純 VAc と加熱しても、St の場合と異なり第2回グラフト重合はほとんど起こらなかった。

第10表 触媒溶液を含浸させた乾燥レーヨン布と酢酸ビニル溶液との加熱
VAc量 200%； 加熱 空气中，90°C，1hr

触媒 溶媒 % vol%	KPS 2 なし	メタノール10	50	酢酸30	リグロイン30	AIBN 1 なし	メタノール50
重量増加率 %	3	8	13	1	7	184	141
グラフト率 %	2	5	8	—	6	0	4

このように実験範囲では水が共存しないと、VAc のグラフト重合がきわめて起こりにくい。VAc の加水分解によって生じるアセトアルデヒドは、グラフト重合を促進しないで、阻害することを認めた。布の表面に不溶性の PVAc が固着することが、時々認められたことなどから、水と過硫酸塩などの触媒の共存下において起こる VAc ポリマーの橋かけが、グラフト重合の促進に大きい役割りを演じているのではないかと推定される。

5. ポリビニルアルコール繊維へのスチレンのグラフト重合

セルロースと同様に親水性の高分子アルコールであるポリビニルアルコール (PVA) 繊維へのスチレンのグラフト重合に関しては、従来若干の研究が行なわれているが^{7)~10)}、繊維に触媒を含浸させ、これをモノマーと加熱する方法についてはほとんど報告がない。PVA 繊維としては紡糸、洗浄、乾燥された未熱処理繊維、これを無緊張下で空气中で180°Cで20分、あるいは225°Cで10分間熱処理したものを用いた。

5.1 触媒溶液を含浸させた PVA 繊維と純スチレンとの加熱

まず触媒溶液を含浸させた繊維を、純 St と加熱してグラフト重合を試みた。180°C 熱処理繊維に対する結果は第11表に示すとおりであり、適当な条件ではグラフト重合がきわめて円滑に起こっている。触媒溶液中のメタノールの割合が増すと、グラフト重合が起こりにくくなる傾向が認められる。

第11表 触媒溶液を含浸させたポリビニルアルコール繊維 (180°C，20分熱処理物)
と純スチレンとの加熱
繊維含水率 100%；スチレン量 190%；加熱 空气中，60°C，20hr(*70hr)

触媒 %	KPS0.3*	3	APS 1	1	H ₂ O ₂ 0.3	0.3*	1	AIBN 1	1
触媒溶液の溶媒** vol%	W 100	〃	W 100	W 15 M 85	W 100	W 50 M 50	W 3 M 97	W 15 M 85	M 100
重量増加率 %	174	177	174	175	189	186	143	170	160
グラフト率 %	132	160	137	145	178	151	73	96	29
グラフト効率 %	76	90	70	83	90	81	50	56	18

** W 水，M メタノール

次に若干の条件下で、熱処理温度の異なる繊維に対するグラフト率を比較した。未熱処理繊維は室温の水に著しく収縮するので、含水率の低い触媒溶液を含浸させた。実験結果は第12表に示すとおりで、触媒溶液の含水率があまり低い場合は、比較的長時間重合後のグラフト率は、

繊維の熱処理条件にあまり依存しない。しかし触媒溶液の含水率の低いときは、熱処理温度の高い繊維の方が、グラフト重合を明らかに起こしにくい場合がある。含水率が低くなると、触媒溶液が繊維内部に浸入しにくくなるために、このような結果を来したものと考えられる。なお触媒の種類と濃度、加熱時のふんい気と温度の影響はセルロース-St 系とほぼ同じである。

第12表 触媒溶液を含浸させた熱処理条件の異なる、ポリビニルアルコール
繊維と純スチレンとの加熱
繊維含液率 100%, スチレン量 180%, 空气中加熱

触 媒 %	触媒溶液の 溶媒 vol%	加 熱 温 度 °C	加熱時間 hr	下記温度 (°C) で熱処理した繊維に対する グラフト率 %		
				未熱処理	180	225
KPS 3	W 100	60	20	—	160	159
APS 1	W15-M85	60	20	164	145	—
1	〃	90	3	121*	145	—
3	〃	60	20	140	164	166
3	〃	90	3	105**	99	93
H ₂ O ₂ 0.3	W1-M99	60	20	122	6	—
1	W 100	60	20	—	149	123
1	W15-M85	60	20	140	—	118
1	W3-M97	60	20	105	73	—
3	W7-M93	60	20	92	29	—
AIBN 1	M100	60	20	106	29	—
1	〃	90	3	36	21	—
1	W15-M85	60	20	99	96	94
BPO 0.2	M 100	60	40	84	—	88

* 加熱 2hrs, ** 加熱 1hr

5.2 触媒を含浸させた乾燥 PVA 繊維と純スチレン-メタノール混合液との加熱

次に繊維に触媒溶液を含浸させ、溶媒を蒸発させてから、純 St または St-メタノール混合液と加熱した。この結果は第13表に示すとおりである。適当条件下では、5.1 の場合と同程度の効率をもってグラフト重合が起こっている。セルロースの場合と同様に、純 St と加熱したのではグラフト重合は起こりにくい。

第13表 触媒を含浸させた乾燥ポリビニルアルコール繊維とスチレン-
メタノール混合液との加熱
スチレン量 200%; 加熱 空气中, 60°C, 20hrs (*40hrs)

繊維の熱処理	なし	なし	なし	なし	180°C*	180°C*	180°C*	180°C*
触 媒 %	APS 3	APS 3	H ₂ O ₂ 1	H ₂ O ₂ 1	APS 3	H ₂ O ₂ 3	AIBN 1	BPO 0.2
メタノールの vol%	0	20	0	20	30	30	30	30
重量増加率 %	12	149	27	149	183	171	190	185
グラフト率 %	2	142	0	118	139	130	87	105
グラフト効率 %	—	95	0	79	75	76	46	58

5.3 触媒溶液を含浸させた PVA 繊維とスチレンエマルジョンとの加熱

次に180°C熱処理繊維に触媒水溶液を含浸させ、これを異なる乳化剤を含む St エマルジョンと加熱した。この結果は第14表に示すとおりであり、2% PEG-O を含むエマルジョンの場合は、グラフト重合がかなり円滑に起こっている。

第14表 触媒水溶液を含浸させたポリビニルアルコール繊維 (180°C熱処理物)
と、スチレンエマルジョンとの加熱
繊維含液率 100% ; エマルジョン濃度 20vol% ; スチレン量 180% ;
加熱 空气中, 60°C, 40hrs

乳 化 剤 % 触 媒*	PEG-O 2 K	2 H	0.5 K	0.5 H	PEG-L 2 K	2 H	LPC 0.5 K	0.5 H
重量増加率 %	143	165	30	78	11	28	68	13
グラフト率 %	111	111	15	54	7	7	26	5

* K. $K_2S_2O_8$ 1%, H. H_2O_2 0.5%

5.4 セルロース繊維へのグラフト重合との比較

以上のように, PVA 繊維への St のグラフト重合の挙動は, セルロース繊維への St のそれとほぼ同じである。ただし, 触媒溶液含浸繊維の場合, 触媒濃度と温度を高めると, セルロースは一般にグラフト重合性が低下するが, PVA では過硫酸塩濃度の影響が小さい。また PEG-L, LPC を含むエマルジョンによるグラフト重合は, セルロースの場合よりも明らかに起こりにくく, これは両繊維内部へのエマルジョン浸入の難易に基づくものと思われる。

6. ポリビニルアルコール繊維への酢酸ビニルのグラフト重合

次に PVA 繊維への VAc のグラフト重合について検討した。

6.1 触媒溶液を含浸させた PVA 繊維と純酢酸ビニルとの加熱

触媒溶液を含浸させた 180°C 熱処理繊維を, 純 VAc と加熱した結果は第 15 表に示すとおりである。一般にグラフト効率は St の場合よりも低く, 触媒溶液のメタノール含有率が高くなると, グラフト重合は著しく抑制される。これらの事実はセルロース-VAc 系と同様であり, VAc の高いラジカル反応性と単独重合性により理解できる。しかし, 好適条件では十分に高いグラフト率が得られる。

第15表 触媒溶液を含浸させたポリビニルアルコール繊維 (180°C熱処理物)
と純酢酸ビニルとの加熱
繊維含液率 100% ; VAc量 180% ; 加熱 空气中, 60°C

含浸触媒 % メタノール 溶液 vol%	KPS 0.3	3	APS 3	3	3	H_2O_2 0.3	0.3	3	AIBN 1	BPO 1
	0	0	0	50	85	0	50	0	100	100
加熱時間 hr	40	〃	20	〃	〃	70	〃	〃	20	〃
重量増加率 %	118	184	155	187	169	169	44	178	146	91
グラフト率 %	35	69	117	50	19	88	10	48	0	5
グラフト効率 %	30	38	75	27	11	52	23	28	0	5

次に熱処理条件の異なる繊維への, グラフト重合の結果を比較して第16表に示した。熱処理のグラフト重合に及ぼす影響は, St の場合よりも明らかに大きい。VAc は単独重合性が大きいから, 熱処理温度が高くなり, 繊維内部に触媒溶液およびモノマーが浸入しにくくなると, 単独重合が St の場合よりも, 優先的に起こりやすくなるために, このような結果を生じたものと考えられる。

6.2 触媒を含浸させた乾燥PVA繊維と酢酸ビニル-メタノール混合液との加熱

次に繊維に触媒溶液を含浸させ, 溶媒を蒸発させて後, VAc-メタノール混合液と加熱した。この結果は第17表のとおりである。純 VAc あるいは VAc 8-メタノール 2 混合液を添加しても, グラフト重合は進みにくい。これは St の場合と異なり, セルロース-VAc 系と同じ傾向にあ

第16表 触媒溶液を含浸させた熱処理温度の異なるポリビニルアルコール
繊維と純酢酸ビニルとの加熱
繊維含液率 100% ; VAc量 180% ; 加熱 空气中, 60°C

触 媒 溶 液	加熱時間 hr	重 量 増 加 率 %			グ ラ フ ト 率 %		
		熱処理なし	180°	225°	熱処理なし	180°	225°
PKS 3%, 水	40	—	184	176	—	69	30
APS 3%, 水	20	—	155	170	—	117	36
APS 3%, 水15-M85	20	163	169	170	42	19	6

る。しかし、過硫酸塩を触媒とし、VAc 7-メタノール 3 混合液を添加したときは、加熱時に繊維のほとんどが混合液に透明に溶解した。またこれに石油エーテルを加えてポリマーを沈殿させ、洗浄、乾燥した後の重量増加率は50%程度であるが、乾燥物はアセトン抽出によって大部分が溶出し、この方法によるとグラフト率が負の値になった。このようなアセトンにほぼ溶解する生成物の本性については、検討中であるが、真のグラフト共重合物であると考えられる。

第17表 触媒を含浸させた乾燥ポリビニルアルコール繊維と酢酸ビニル
メタノール混合液との加熱
VAc量 180% ; 加熱 空气中, 60°C

触 媒 %	触媒溶液のメタ ノール vol%	VAc溶液のメタ ノール vol%	加熱時間 hr	重量増加率 %	グラフト率 %
(未熱処理繊維)					
APS 3	85	0	20	6	—
〃	〃	20	20	45	9
* 〃	〃	30	40	50	-62
(180°C 熱処理繊維)					
KPS 3	0	30	17	13	10
* 〃	〃	〃	40	35	-100
* APS 3	〃	〃	17	48	-100
* 〃	〃	〃	40	56	-81
* 〃	85	〃	40	64	-52

* 繊維が加熱中にほぼ透明に溶解した。

なお、触媒溶液を含浸させた PVA 繊維を、VAc エマルジョンと加熱したが、セルロースの場合と同様に、St に比べて一般にグラフト重合は起こりにくかった。

以上のように、VAc は適当条件下では PVA 繊維にかなりグラフト重合するが、St に比べて一般にグラフト重合しにくい。同様な傾向はセルロースの場合にも認められたところであり、PVA-VAc 系のグラフト挙動は、一般にセルロース-VAc 系に似ている。

7. ナイロン繊維へのスチレンのグラフト重合

セルロース、PVA に引き続いて、これらよりずっと疎水性であり、化学構造も著しく異なるナイロン繊維へのグラフト重合を検討した。放射線を用いるナイロンへのグラフト重合に関しては、従来かなりの報告がある。桜田らはナイロン皮膜へのスチレンの同時照射法によるグラフト重合を試み、メタノールなどを共存させると、グラフト重合が円滑に起こることを認めている¹¹⁾。

各種の触媒溶液を含浸させたナイロン布を純 St と加熱した結果は第18表に示すとおりである。適当条件ではグラフト重合が円滑に起こっている。各種の因子のグラフト挙動に及ぼす影響は、セルロース、PVA 繊維の場合とほぼ同じである。また詳細は略すが、KPS 水溶液を含浸後水

第18表 触媒溶液を含浸させたナイロン布と純スチレンとの加熱
布含液率 100%, スチレン量 200%, 空气中で加熱

触 媒 %	KPS 0.2	2	1	H ₂ O ₂ 1	1	AIBN 1	1	BPO 1
加 熱 温 度 °C	60	60	90	60	90	60	90	60
加 熱 時 間 hr	70	20	0.5	20	3	20	1	20
重量増加率 %	200	165	163	153	200	200	200	200
グラフト率 %	153	135	134	98	102	135	100	81
グラフト効率 %	77	80	81	64	51	68	50	41

分を蒸発させた布と, St-メタノール混合液と加熱しても, グラフト重合は円滑に進んだ。

8. ナイロン布への酢酸ビニルのグラフト重合

次に各種の触媒溶液と含浸させたナイロン布を, 純 VAc と加熱した。この結果は第19表に示すとおりである。他の繊維の場合と同様に, 一般に St に比べてグラフト重合が起こりにくい, 適当条件下ではグラフト重合がかなり円滑に起こっている。グラフト挙動に及ぼす諸因子の影響は, 既述の繊維の場合とほぼ同じである。

第19表 触媒溶液を含浸させたナイロン布と純酢酸ビニルとの加熱
布含液率 100%, VAc量 200%, 空气中で加熱

触 媒 %	KPS 1	〃	APS 1	H ₂ O ₂ 0.5	〃	AIBN 1	〃	BPO 1
加 熱 温 度 °C	60	90	90	60	90	60	90	90
加 熱 時 間 hr	70	1	1	70	1	70	1	1
重量増加率 %	153	193	200	31	100	200	200	165
グラフト率 %	57	82	110	10	20	1	1	0
グラフト効率 %	37	42	55	32	20	1	1	0

9. ポリ塩化ビニル繊維へのスチレンのグラフト重合

ナイロンよりも疎水性がさらに大きい, ポリ塩化ビニル繊維への St のグラフト重合を検討した。この繊維は純 St 中では, とくに高温において著しく収縮した。またグラフト繊維はベンゼンにかなり溶けるので, ホモポリマーは四塩化炭素を用いて抽出した。触媒溶液を含浸させた繊維を, 純 St または St 溶液と加熱した結果は, 第20表に示すとおりである。

第20表からわかるように, 純 St を添加したときはいずれの触媒を用いたときも, グラフト重合がかなり起こっている。St-メタノール混合液を添加したときは, グラフト重合は前者よりやや起こりにくく, St-石油ベンジン混合液を添加したときは, グラフト重合がさらにやや起こりにくい。APS および H₂O₂ 溶液の溶媒中の水と, メタノールの割合を変えても, グラフト率は大差がない。既述の繊維の場合は, AIBN 触媒のときは水溶性触媒のときよりもグラフト重合がかなり進みにくかったが, 今の場合は AIBN 触媒のときに, グラフト重合がむしろよく進んでいる。これはポリ塩化ビニル繊維の内部に, メタノールが水と同程度容易に浸入できることなどによると考えられる。

次に KPS, APS の水溶液, H₂O₂, AIBN のメタノール溶液を含浸後, 溶媒を蒸発させた繊維を, 純 St または St 溶液と加熱した。この結果は第21表に示すとおりである。既述の繊維においては, 純 St と加熱しても, グラフト重合は進みにくかったが, 今の場合はグラフト重合がかなり円滑に起こっている。これはポリ塩化ビニル繊維の St に対する親和性が, 既述の繊維より

第20表 触媒溶液を含浸させたポリ塩化ビニル繊維と、純スチレンおよび
スチレン溶液との加熱
繊維含液率 100%；スチレン量 200%；加熱 空气中，60°C (*30°C)

含浸液の 触媒 %	含浸液のメタ ノール vol%	St溶液の溶媒** vol %	加熱時間 day	重量増加率 %	グラフト率 %	グラフト効 率 %
* KPS 2	0	0	13	118	80	70
* H ₂ O ₂ 1	0	〃	〃	178	51	29
* AIBN 1	100	〃	〃	164	74	39
KPS 0.5	0	〃	3	186	103	55
H ₂ O ₂ 0.3	0	〃	〃	187	113	60
H ₂ O ₂ 1	96	〃	〃	162	87	54
APS 1	0	〃	〃	189	79	74
APS 1	50	〃	〃	190	88	46
APS 1	80	〃	〃	191	75	39
AIBN 0.3	100	〃	〃	184	139	76
BPO 1	100	〃	〃	67	46	69
KPS 2	0	M 50	2	155	36	23
APS 0.5	0	〃	〃	107	49	45
H ₂ O ₂ 0.3	0	〃	〃	160	76	48
AIBN 1	100	〃	〃	173	106	61
APS 1	0	PB 33	〃	152	56	37
H ₂ O ₂ 1	0	〃	〃	57	27	47
AIBN 1	100	〃	〃	188	65	35

** M メタノール, PB 石油ベンジン

第21表 触媒を含浸させた乾燥ポリ塩化ビニル繊維と、スチレン溶液との加熱
触媒 1%；スチレン量 200%；加熱 空气中，60°C, 70hrs

触 媒	APS	〃	〃	H ₂ O ₂	〃	AIBN	〃	〃
St溶液の溶媒 vol%	なし	M 50	PB 33	なし	PB 33	なし	M 50	PB 33
重量増加率 %	79	108	41	171	56	182	182	189
グラフト率 %	38	42	17	133	20	102	110	81
グラフト効率 %	48	39	41	78	36	56	60	43

も大きいことによると考えられる。また第20表の結果と同様に、触媒として AIBN を用いたときにグラフト重合がよく進んでいる。

10. ポリ塩化ビニル繊維への酢酸ビニルのグラフト重合

次にポリ塩化ビニル繊維への VAc のグラフト重合を試みた。触媒の種類と濃度および溶媒組成の異なる各種の触媒溶液に繊維を室温で20分～3日、あるいは60°Cで1日浸漬し、100%含液率に圧搾後、純 VAc と30°Cで300時間、または VAc 1-メタノール1（容積比）混合液と60°Cで70時間、あるいは VAc 2-石油ベンジン1（容積比）混合液と60°Cで70時間加熱した。多くの場合に高い重量増加率が得られたが、グラフト率は最高10%程度に過ぎなかった。

次に触媒溶液を含浸させ、溶媒を蒸発させた繊維を VAc-石油ベンジン混合液と加熱した。この結果は第22表に示すとおりであり、触媒として AIBN または BPO を用いたときは、30%程度のグラフト率が得られた。詳細は略すが、触媒溶液の溶媒組成、浸漬時間の影響は一般に小さかった。また AIBN 触媒の場合でも、VAc-メタノール混合液と加熱したのでは、グラフト重合はほとんど起こらなかった。VAc はポリ塩化ビニルに対する親和性が比較的大きいために、乾燥

繊維中に浸入しやすく、繊維にメタノールが抱有されていると、これの連鎖移動性のために、グラフト重合がかえって進まないものと思われる。

第22表 触媒を含浸させた乾燥ポリ塩化ビニル繊維と酢酸ビニル-石油ベンジン
(容積比で2:1) 混合液との加熱
VAc量 200%; 加熱 空气中, 60°C, 70hrs

触 媒 %	KPS 1	APS 1	AIBN 0.3	1	BPO 0.3	1
重量増加率 %	0	4	148	147	183	185
グラフト率 %	—	—	25	33	35	28

11. ポリエステル繊維へのスチレンおよび酢酸ビニルのグラフト重合

ポリ塩化ビニルよりも、さらに疎水性であるテトロン布への St のグラフト重合を検討した。触媒溶液を含浸させた布を純 St と加熱した結果は第23表のとおりである。

第23表 触媒溶液を含浸させたテトロン布と純スチレンとの加熱
触媒溶液浸漬 室温, 20分 (*1日); 布含液率 100%;
スチレン量 250%; 空气中加熱

触 媒 %	APS 1	1*	1	1	1*	H ₂ O ₂ 1	1*	1	1
触媒溶液のM, vol%	0	0	50	90	90	0	0	97	0
加熱温度 °C	60	60	60	60	60	60	60	60	90
加熱時間 hr	70	70	70	70	70	20	20	20	3
重量増加率 %	82	202	172	208	254	191	154	241	190
グラフト率 %	5	15	19	81	119	68	63	69	90

触 媒 %	H ₂ O ₂ 0.2	3	3*	AIBN 0.3	1	1*	1	1*	BPO 1
触媒溶液の M, vol%	0	0	90	100	100	100	100	ベンゼン	100
加熱温度 °C	60	60	60	60	60	60	90	69	60
加熱時間 hr	70	20	20	40	40	40	5	40	40
重量増加率 %	235	214	250	250	240	208	195	266	269
グラフト率 %	105	105	67	105	67	56	53	7	34

APS 水溶液を用いた場合は、布をこの溶液に長時間浸漬させたときでもグラフト重合は進みにくい。しかしメタノール含有率の高い溶液を用いると、これに短時間浸漬した布でも、かなり円滑にグラフト重合を起こす。これは PVA 繊維の場合と逆の傾向にある。テトロン繊維の内部には、触媒の水溶液よりもメタノール溶液の方が浸入しやすいために、このような結果を来すものと考えられる。H₂O₂ 触媒のときは、その水溶液に短時間浸漬した布でも、かなり円滑にグラフト重合を起こしている。H₂O₂ は APS に比べて分子量が低いことなどの理由によって、テトロン繊維の内部に浸入しやすいために、異なる挙動を示したものと思われる。AIBN 触媒の場合、メタノール溶液を用いると、グラフト重合がかなり進むが、ベンゼン溶液を用いたときはグラフト重合は進みにくい。

詳細は略すが、APS の水-メタノール溶液を含浸後、溶媒を蒸発させた布を、St 7-メタノール 3 混合液と加熱すると、40~50%のグラフト率が得られた。この際、純 St と加熱してもグラフト重合は起こりにくかった。また H₂O₂ あるいは AIBN を含浸させた乾燥布を、純 St または St-メタノール混合液と加熱しても、グラフト重合は進みにくかった。

さらにテトロン布への VAc のグラフト重合も試みた。触媒溶液の組成、浸漬条件、モノマー

溶液あるいはエマルジョンの組成，加熱条件を種々変更して実験を行なったが，実験範囲では5%程度以上のグラフト率は得られなかった。

12. 結 言

以上において，各種の繊維に一般的なラジカル重合の開始剤を含浸させ，これを st または VAc と加熱するというグラフト重合法を検討した。その結果，触媒を真に繊維内部に含浸させることができ，モノマーを繊維の内部に容易に浸入させることができると，いずれの繊維についても，かなり円滑にグラフト重合を行ないうることを認めた。適当条件では $AIBN$ 触媒を用いても，グラフト重合が円滑に起こる事実は，少なくともこの場合には連鎖移動機構により，グラフト重合が開始されることを示している。触媒溶液については，それが繊維内部に浸入しやすいこと，触媒がモノマーにあまり溶出しやすすくないこと，ポリマーラジカルに対する連鎖移動性が小さいことなどを，考慮して選ぶことが必要である。モノマーとしては，ラジカルの連鎖移動性と単独重合性の小さい St の方が， VAc よりもグラフト重合を起こしやすい。疎水性の高い St が親水性の繊維に容易にグラフト重合する事実から，条件さえ選べば繊維とモノマーの親和性が小さいということは，グラフト重合を進める上に大きい障害とはならないと考えられる。

前述以外に，ポリプロピレン繊維への St および， VAc のグラフト重合も試みている。現在のところ好結果は得られていないが，これは主として，触媒を繊維に含浸させにくいことに基づくと考えられ，この点についてさらに検討している。またアクリロニトリルなどの St , VAc 以外のモノマーの，各種繊維へのグラフト重合についても実験しつつある。

付記：本研究は終始桜田教授の御指導の下に行なったものであり，深く感謝する。また実験に熱心に協力された酒井保伊，土屋明子の両君，および原料繊維を提供された諸会社に感謝する。

文 献

- 1) 桜田一郎，坂口康義，木村藤子，岡田紀夫，林部良彦，化繊研講演集，18, 19 (1961)
桜田一郎，岡田紀夫，木村藤子，織学誌，18, 687, 633, 698 (1962)
桜田一郎，坂口康義，織学誌，18, 834, 838, 919, 924 (1962)
- 2) 日本放射線高分子研究協会，日本特許，願 34-3926 (1959)
- 3) 桜田一郎，坂口康義，織学誌，13, 13, 297 (1957)，14, 810 (1958)
- 4) 鳥飼貞男，向山鋭次，高化，19, 337 (1962)
- 5) 桜田一郎，岡田紀夫，久語栄子，同位体と放射線，2, 316 (1959)
- 6) 鳥飼貞男，向山鋭次，高化 19, 206 (1962)
- 7) 日本放射線高分子研究協会，日本特許，願 34-34243 (1959)
- 8) 桜田一郎，岡田紀夫，久語栄子，同位体と放射線，2, 296, 581 (1959)，3, 316, 379, 406 (1960)
- 9) 川上博，森昇，川嶋憲治，井浦重信，織学誌，17, 100 (1961)
- 10) 松林寛治，織学誌，17, 498 (1961)
- 11) 桜田一郎，岡田紀夫，鳥飼貞男，高化，18, 550 (1961)

螢光法による高分子固体の研究 (I)

高分子固体における転移現象の測定

西 島 安 則*

1. 緒 論

高分子固体の内部構造を見ると、そこには、短い範囲での高分子主鎖の部分、主鎖に結合している残基や側鎖、高分子鎖全体、あるいはさらに微細構造における結晶部分や、非結晶部分といった高分子鎖のある特定の状態での集合体など、大小様々の構成要素が考えられる。これらの要素はそれぞれの緩和時間の領域において、各々がある決った運動の mode をもっており、それらが一つの ensemble として全体の性質を構成している。

高分子固体の性質を温度の函数として測定する場合、いわゆるガラス転移点や融点のほかにも、最近になっていくつかの新しい転移現象が見出されるようになってきた。このことは、その内部構造におけるいろいろの運動の mode の ensemble のあり方が、この分野での初期の研究段階において考えられていたものよりも、さらに複雑なことを示すものである。そこで、高分子固体の物性をよりよく理解する上で、系中のそれぞれの構成要素のもつ運動の mode が、全体としての性質の中で、どのような役割を演じているかを明らかにすることが重要な研究課題となってきた。そのためには、まずそれぞれの構成要素の挙動を抽出して測定できるような方法がさらに数多く開発され、それらによって得られる測定結果が総合的に検討されることが必要である。

このような観点から、われわれは高分子系の内部構造と、その転換の有様を観測するために、螢光を応用することについての仕事を進めてきた¹⁾。この方法は高分子を含む系中に螢光分子を観測子として導入し、その系から発する螢光の性質から、螢光分子のまわりのミクロな領域の状態を知ろうとするものである。

したがってこの方法の特徴としてまず挙げられることは、観測子たる螢光分子を高分子系の任意の局所に配置できることである。たとえば、螢光分子を高分子主鎖に直接結合させた場合には²⁾、高分子の溶液、固体および熔融体における分子鎖のミクロブラウン運動を測定することができる³⁾。また、結晶性の高分子の溶液や熔融体中に、螢光分子を分散させて固化すれば、螢光の性質は、その高分子固体の非結晶部分の挙動を反映することになる。さらに、高分子鎖の特定の基に配位して結合する螢光分子を用いれば⁴⁾、その高分子固体の変形に伴う高分子鎖の配向に関する知見を得ることができる。

次に、この方法の今一つの本質的な特徴は、螢光分子を観測子として、高分子系の中の特定の構成要素に配置するのみでなく、その部分での決まった緩和時間の領域に属する運動のみを抽出して観測することである。このことは、螢光分子が光を吸収して励起状態となり、ついで螢光を発光して基底状態にもどるまでの時間、すなわち固有の励起状態の life time をもつことによるが、いかえれば、高分子系中に派遣された螢光分子は、そのまわりのミクロな領域での現象を、この life time を測定規準時間として観測し、その結果を螢光というシグナルをもって、系外に報告することになる。したがって、この螢光法によって抽出される現象は、用いる螢光分子の life time によってその緩和時間の範囲が限定される。普通の有機螢光分子の life time は

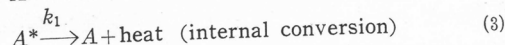
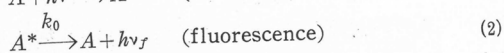
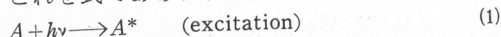
* 高分子化学教室

$10^{-10} \sim 10^{-7}$ sec. の範囲にあるので、正確に測定できる運動の緩和時間の範囲は $10^{-11} \sim 10^{-5}$ sec. である。高分子鎖セグメントの運動は、溶液、固体および熔融体を通じて、通常の温度範囲ではこの緩和時間の範囲にある。このことは、蛍光法が、特に鎖状高分子の系については、すべての相にわたって、その内部構造の観察に適した方法であることを示している¹⁾。

蛍光測定の実際については後に詳しく述べるが、測定に必要な系中の蛍光分子濃度は $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mole/l 程度のごく低い濃度である。普通の光電子増倍管による測光装置（たとえば、光電式光散乱光度計）に散乱あるいは透過光を遮断して、蛍光のみを透過するような適当なフィルターを付けることによって容易に測定できる。この蛍光法によって、希薄溶液中での高分子のミクロブラウン運動や、濃厚溶液の local viscosity⁵⁾ を測定した結果については、すでにこの講演会においても報告した⁶⁾⁷⁾。この報告では、蛍光法を高分子固体の研究に応用した場合の一つとして、高分子固体における転移現象、特に多重転移、についての測定について述べる。

2. 測 定 の 原 理

基底状態 (ground state) にある蛍光分子 (A) が光を吸収すると、その分子は励起状態 (A^*) になる。この吸収したエネルギーを放出する一つの道は、発光、すなわち、蛍光 (fluorescence) を発して元の基底状態に戻ることである。この蛍光の波長は普通には、はじめに吸収した励起光の波長よりも長い、たとえば青色の光を吸収して黄色の蛍光を発する。今一つのエネルギー放散の道は、無輻射遷移 (radiationless transition) と呼ばれるもので、エネルギーは熱として蛍光分子のまわりの媒体中に放散される。この分子内での無輻射遷移は、基底状態での高い振動準位へのエネルギー移動を経て起こる、いわゆる、内部転換 (internal conversion) によることが圧倒的に多い。これを式であらわすと、



吸収された励起エネルギーの放散が、この(2)か(3)のいずれかの過程によってのみ起こる場合には、それらの過程の起こる確率はそれぞれの速度定数、 k_0 および k_1 に比例する。いまもし、(3)で与えられる無輻射遷移が全く起こらないとすると、吸収されたエネルギーは全部(2)によって蛍光として放出されるが、このときの励起状態の life time (τ_0) はつぎのように与えられる。すなわち、

$$\tau_0 = 1/k_0 \quad (4)$$

しかし、エネルギーの一部が(3)によっても放出されるとすると、蛍光分子が励起状態に留まる時間は当然短くなり、その life time (τ_1) はつぎようになる。

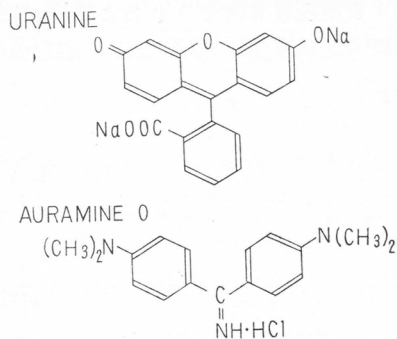
$$\tau_1 = 1/(k_0 + k_1) \quad (5)$$

蛍光の収率 (ϕ)、すなわち、吸収されたエネルギーのうち蛍光として発光されるエネルギーの割合は、 τ_1 と τ_0 の比で与えられるので、

$$\phi = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{k_0}{k_0 + k_1} \quad (6)$$

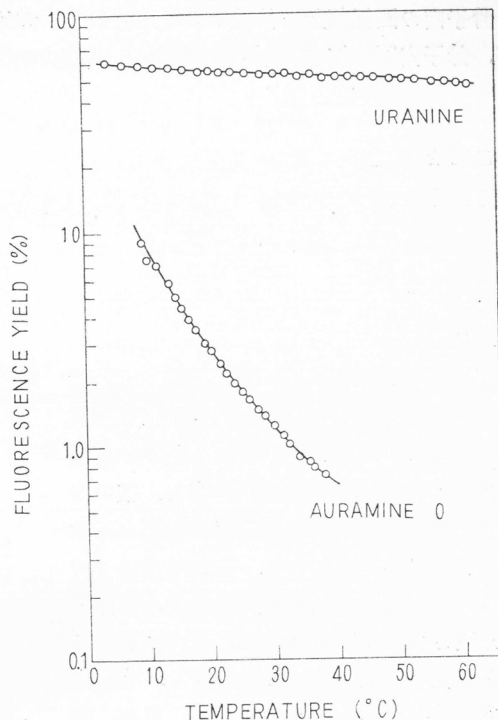
内部転換の速度定数 k_1 が大きいほど蛍光の収率は低下し、励起状態の life time は短くなる。

たとえば、第1図の上を示した Uranine (C. I. 45350) の分子のように、固定された平面構造をもった一般の蛍光性有機化合物では、この分子内の無輻射遷移の起こる確率は、ほとんど媒体の温度や粘度によって影響されず、したがって、蛍光の強度はほぼ一定である。しかし、これとは逆に、第1図の下に示した Auramine O (C. I. 41000) の分子のように、分子内で回転が可能な構造をもつものは、蛍光の強度が媒体の温度や粘度によって大きく左右される⁸⁾。すなわち、



第1図 Uranine と Auramine O
の構造式

通常の粘度の低い媒体中ではほとんど螢光を發しないで、吸収されたエネルギーは大部分無輻射遷移によって熱として發散されるが、媒体の粘度が高くなった時、あるいは低温の時は強い螢光を發する。この両者の特徴を示すため、第2図では、Uranine と Auramine O をそれぞれグリセリン中に溶解して、螢光収率を測定した結果を溶液の温度に対してプロットした。Uranine



第2図 Uranine および Auramine O のグリセリン
溶液の螢光収率と温度の関係

溶液の方は螢光の収率が60%付近ではほぼ一定の値を示すが、一方、Auramine O の溶液では、40°Cでの螢光収率は10°Cでのそれに較べて1/10以下となり、温度の上昇、粘度の低下に伴って急激な螢光強度の減少が見られる。

螢光を發するための一つの必要条件が、分子の平面構造であることから推して、Auramine O のように分子内回転が可能な分子においては、通常の内部転換の他に、励起状態にある分子の内部回転によって、平面構造からはずれることによって支配される今一つの無輻射遷移を考えねばならない。この種の分子内回転で支配される遷移の速度定数を k_2 とすれば、(5)および(6)の代りに、平均の life time (τ_2) および螢光収率 (ϕ') に対して次の式が与えられる。

$$\tau_2 = \frac{1}{k_0 + k_1 + k_2} \quad (7)$$

$$\phi' = \frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{k_0}{k_0 + k_1 + k_2} \quad (8)$$

分子内の回転拡散の緩和時間を ρ_{in} とすれば、

$$k_2 = \frac{a}{\rho_{in}} \quad (9)$$

ここに、 a は比例定数である。分子内回転のない場合 ($k_2=0$) の螢光収率 (ϕ) に対する分子内回転のある場合の螢光収率 (ϕ') の比は、(6)、(8)および(9)より、

$$\frac{\phi'}{\phi} = \frac{1}{1 + a \left(\frac{\tau_1}{\rho_{in}} \right)} \quad (10)$$

となる⁹⁾。分子内回転の緩和時間 (ρ_{in}) が life time (τ_1) に較べて非常に大きい時は $\phi' = \phi$ となるが、逆に回転が速くて緩和時間 (ρ_{in}) が life time (τ_1) に比して非常に小さくなれば、 $\phi' \ll \phi$ となり、終には全く螢光を發しなくなることが(10)に示されている。

分子内の回転部分を体積 v_{in} の球として、媒体の粘度および温度をそれぞれ η および T とすれば、分子内回転拡散の緩和時間 (ρ_{in}) は次式で与えられる。

$$\frac{1}{\rho_{in}} = \frac{kT}{3v_{in}\eta} \quad (11)$$

ここに k は Boltzmann 定数である。

この Einstein-Stokes の式を (10) に代入して整理すれば、

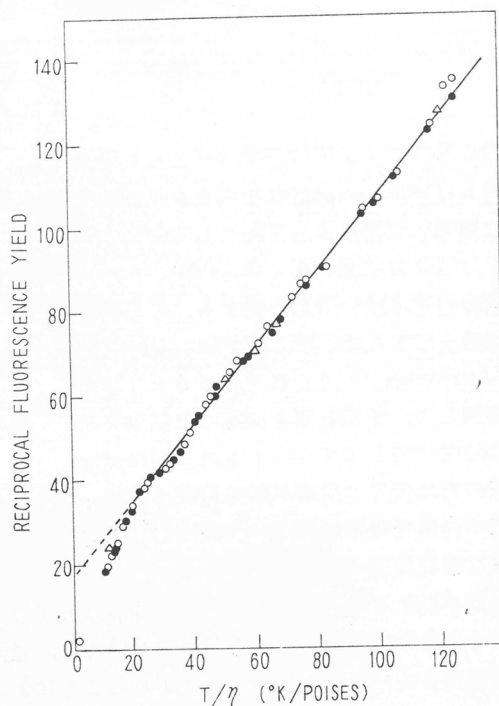
$$\frac{\phi}{\phi'} = 1 + \frac{ak}{3v_{in}} \left(\frac{T}{\eta} \right) \tau_1 \quad (12)$$

となり、均一な媒体中に Auramine O のような、分子内回転の可能な蛍光分子を溶解した場合、その蛍光収率の逆数は、媒体の絶対温度と粘度の比 (T/η) に対して直線関係が成立つことを示す。この理論的關係は第3図に示すように、Auramine O を種々の割合のグリセリン-水混合液に溶解し、広い温度範囲にわたって、蛍光収率を測定した結果によって実証された⁸⁾。媒体が低分子の場合には、この関係を応用すれば、媒体中に分散された Auramine O より発する蛍光の強度を測定することによって、連続的に系の粘度を知ることができる。また、粘度と温度との関係が予め知られている媒体中では、蛍光強度の分布から、流動媒体中の温度分布などを測定することも可能である。高分子濃厚溶液中では、蛍光強度は local viscosity を示し、したがって溶液中での分子鎖のからみ合いの指標となる。

高分子固体にこのような蛍光分子を分散させると、蛍光分子は高分子鎖の部分によって囲まれているため、蛍光の強度はまわりの高分子鎖部分の運動の状態を鋭敏に反映する。前に述べたように、この場合に蛍光の強度に影響を及ぼすような運動の緩和時間の領域は、 $10^{-11} \sim 10^{-5}$ sec. であるので、高分子固体中では、分子鎖セグメントの運動から、主鎖に結合している残基の回転の運動に至る、いろいろの運動の mode を捕捉することができるはずである。

最近になって見出されつつあるいわゆる高分子固体における多重転移の現象は、固体の内部構造にある種々の構成要素のもつ運動の mode の移りかわりを示すものと考えられる¹⁰⁾。ガラス状態から熔融状態まで広い温度の範囲にわたって、連続的にこの蛍光法によって内部状態の転換を追跡することは、非常に興味あることである。また、それらの転移現象を内部構造との関連によって正しく理解するためには、高分子鎖の分子構造を系統的に変化した場合、すなわち、重合法を変えることによって立体規則性を変化したり、あるいは、共重合体を用いるなどの場合について、測定を行なうことが望ましい。

現在ここに述べた原理を応用して、系統的に内部構造と多重転移の現象との関連について実験を進めているが、この報告では、その予備実験として、2,3 の典型的な高分子について行なった



第3図 Auramine O のグリセリン-水混合液中での蛍光収率の逆数と溶液の絶対温度と粘度の比 (T/η) の関係

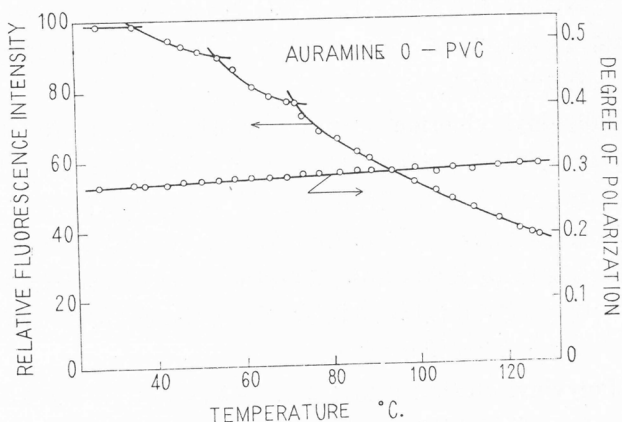
測定の結果を述べる。もちろん、この螢光法も他のいくつかの測定法、たとえば、動的粘弾性、赤外線吸収、核磁気共鳴吸収などと並行して用いることによって、その意義を増すものである。

3. 測定の方法と結果

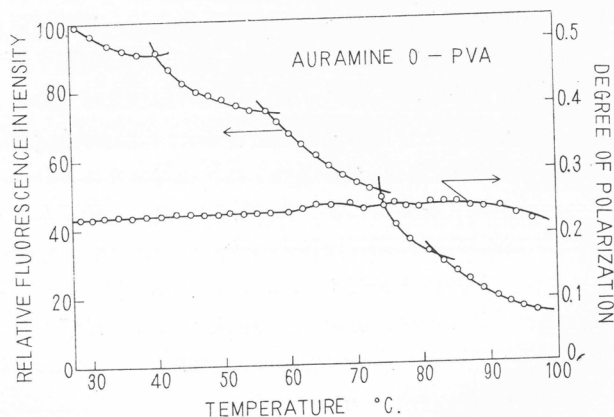
試料の調製は、測定しようとする高分子の溶液あるいは溶融体の中に、Auramine O を分散させて適当な形に成形する。この場合の最終の Auramine O の濃度を、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mole 程度になるようにするが、その濃度の正確な値を求める必要はない。幸い Auramine O は非常に広い範囲の溶媒や、高分子溶融体中に分散するので、ほとんどの高分子に対してはそのまま用いることができる。さらにこの螢光分子を遊離塩基の形にすれば、より広い範囲の高分子に対して用いることができる。高分子試料がすでに着色している場合や、また、Auramine O の励起波長と同じ範囲の光を吸収して、螢光を発する場合などでは、測定の波長の範囲を変えねばならないが、この Auramine O と同様の螢光挙動を示すものとして、Acid Fuchsin, Pinacyanol その他があり、いずれも分子内の回転が可能である¹¹⁾。

Auramine O の場合、その吸収の長波長側の極大値は $430m\mu$ にあるため、励起光としては水銀の輝線、 $436m\mu$ を用いればよい。また、この螢光分子の螢光スペクトルの最大値は $520m\mu$ にあるので、螢光測光部には $500m\mu$ より短い波長の光を遮断するフィルター（たとえば、黄色のゼラチンフィルター）を付ける。色ガラスのカットフィルターで特に黄色や橙色のものは、強い螢光を発することがよくあるため注意を要する。

普通の高圧水銀灯（たとえば、東芝水銀ランプ SHL-100）に、前記の輝線を通す干渉フィルターを付けたものを励起光源として、Auramine O を入れた高分子試料を照射し、発する螢光を黄色ゼラチンフィルターを通して光電子増倍管（たとえば、RCA 931-A）に受け、光電流を適当な検流計で測定する。このような螢光測光装置は、乾電池を光電子増倍管の高圧電源として使用すれば、小型の携帯用の装置として組込むこともできるので、たとえば、ある工程中での高分子物の熱処理効果の測定や、成形時の温度変化の測定などにも容易に応用することができる。



第4図 Polyvinyl chloride 中に分散した Auramine O の螢光強度と螢光の偏光度の温度との関係



第5図 Polyvinyl alcohol 中に分散した Auramine O の螢光強度と螢光の偏光度の温度との関係

ここには、例として Polyvinyl chloride, Polyvinyl alcohol および, Polystyrene の中に Auramine O を入れた試料について、その蛍光強度を試料の温度の函数として測定した結果を、それぞれ第4図、第5図および第6図に示した。それぞれの場合蛍光強度の温度による変化は、第2図に示したグリセリン溶液の場合のように単調な減少を示さず、いくつかの変曲点を示している¹⁾。

4. 考 察

測定の実理において述べたことから明らかなように、蛍光強度を試料温度に対してプロットした時に現われる変曲点は、蛍光分子のまわりの高分子固体の内部構造における、運動の mode の変換を示している。いいかえれば、これらの変曲点に相当する温度で、何らかの転移現象が起こったことになる。

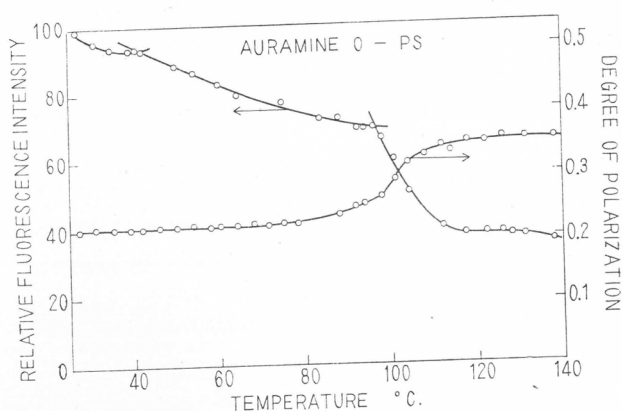
Polyvinyl chloride について、第4図に見られる70°C近傍の変曲点は、他の方法による測定結果と照合しても解るように、いわゆるガラス転移点に相当する。ここに示した試料は53°Cで重合したものであるが、低温重合(-15°C)による試料ではこの変曲点は明らかに高温側に移動し、80°C付近に現われることが確かめられた。この測定温度の範囲でも、このほかに55°C付近と40°C付近に変曲点が見られるが、この多重転移現象が内部構造の何に起因するかは、まだ確かめられていない。さらに慎重に調製した重合物と、系統的な共重合体による測定から、これらの点が明らかになることが期待される。

Polyvinyl alcohol の場合にも、第5図に示されるように、明らかな多重転移の現象が見られる。40°C, 55°C, 75°C, さらに、80°C付近に転移点があるが、これらが、内部構造における水素結合のあり方と関連していることが、赤外線吸収の結果と比較することによって明らかとなってきた¹²⁾。

Polystyrene では、第6図に示されるように、40°C付近と95°C付近に転移が見られるが、この低温側の転移は styrene の benzene 環の運動に起因するものと考えられる。95°C付近の著しい変化は軟化点に相当し、高分子鎖の部分が運動をはじめたことを示している。

以上は、蛍光分子の内部回転の度合いと、蛍光の強度の関係を応用して、内部回転を支配している高分子固体の内部状態を探ろうとする試みであるが、Auramine O のような分子の回転運動には、これまで注目してきた内部回転と共に、分子全体としての媒体中での回転が考えられる。前者の分子内での回転は蛍光の強度を決めるが、分子全体の励起状態の life time の間での回転は蛍光の偏光度を支配する。このことは、蛍光強度と共に蛍光の偏光度を測定すれば、媒体たる高分子固体の内部状態が分子内回転に及ぼす影響の他に、分子全体としての回転に及ぼす影響も求められることを意味する。そこで最後に、この分子内回転の緩和時間(ρ_{im})と分子全体としての回転の緩和時間(ρ_{ex})の両者を蛍光の強度と蛍光の偏光度(degree of polarization)から求める方法について、理論的な考察を試みることにしたい。

高分子固体中に分散された蛍光分子が三次元的に完全無配向であるとし、この系を線偏光で励



第6図 Polystyrene 中に分散した Auramine O の蛍光強度と蛍光の偏光度と温度との関係

起すれば、たまたまその分子の吸収軸が励起光の電気ベクトルの方向と一致している螢光分子は、最大の確率で入射光を吸収して励起状態となるが、吸収軸が励起光の電気ベクトルに対して、直角に配位している螢光分子は全く光を吸収しない。その中間の配位をとっている分子は、励起光の電気ベクトルと吸収軸のなす角の $\cos^2$ に比例する確率をもって光を吸収して励起状態となる。一旦励起された螢光分子が発光する時には、その分子内の発光軸の方向と一致した電気ベクトルの方向をもった偏光の螢光を放射する。したがって系から放射される螢光は、一般に部分偏光である。偏光の度合いを表わす偏光度 (p) は一般につきのように定義されている。

$$p = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (13)$$

ここに $I_{\parallel}$ と $I_{\perp}$ はそれぞれ励起光の電気ベクトルに平行および垂直な電気ベクトルをもった螢光の偏光成分の強度を示す。実際の測定では、前に述べた光源と試料の間に偏光板を置き、励起光を線偏光とし、螢光測光装置の前に別の偏光板を置いて、これの軸を光源側の偏光板の軸方向に対して、平行および垂直の両位置になるように回転して、それぞれの位置での螢光強度を $I_{\parallel}$ および $I_{\perp}$ とする。このように2つの偏光成分に分けて螢光を測定した場合、いま取扱っている三次元的無配向の系では螢光の強度 (I_f) は

$$I_f = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \quad (14)$$

で与えられる。

一般に励起光の波長を、長波長側の吸収のピークに一致させると、螢光分子内の吸収軸と発光軸は、同一方向に一致していると考えて差支えない。このような条件の下では、螢光分子がその励起状態の life time の間静止している時に、螢光は最高の偏光度 (p_0) を示し、その値は理論的に $p_0 = 0.5$ となる。もし、螢光分子がその励起状態の life time の間に媒体中で回転運動をすれば、光を吸収した時の配位に対して、螢光を放射する時の分子配位が乱れるために、螢光の偏光度 (p) は減少し、回転運動が激しくなる程、螢光は自然光 ($p=0$) に近くなる。励起状態の life time を(5)で示されたように τ_1 として、その間の分子全体の回転運動の度合いを示す量として、回転の緩和時間 (ρ_{ex}) を用いると、上記の事情は次の式で表現することができる。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{1 + b \left(\frac{\tau_1}{\rho_{ex}} \right)} \quad (15)$$

ここに b は比例定数である²⁾。この式は形の上では(10)と全く同じである。分子全体の回転の緩和時間 (ρ_{ex}) は、(11)で ρ_{in} に対して示したと全く同様に表わすことができる。ただし、この場合の回転体の体積は、分子全体を包含する球で置き換え v_{ex} となる。この関係を代入すれば、ちょうど、(10)から(12)を導いたと同様に(15)は次のようになる。

$$\frac{p_0}{p} = 1 + \frac{bk}{3v_{ex}} \left(\frac{T}{\eta} \right) \tau_1 \quad (16)$$

これは、螢光の偏光度 (p) の逆数を媒体の絶対温度と粘度の比 (T/η) に対してプロットすれば直線関係の成り立つことを示している。ただし、ここまでの螢光の偏光度の取扱いは、分子内の回転のない場合、すなわち、前に示した Uranine 分子のように螢光の強度が、媒体の粘度や温度によって変化しない場合について成り立つものである。

Auramine O のように分子全体の回転と共に分子内でも回転が起こり、この後者が螢光強度ひいては励起状態の life time に影響を及ぼす場合には、もう少し事情は複雑となる。このような場合には、螢光分子の励起状態の life time は(15)や(16)で用いた τ_1 の代りに、(7)で定義した τ_2 を用いねばならない。すなわち、分子内での回転の度合はその螢光分子の励起状態の life time を決めるが、螢光の偏光度は、その分子内回転によって短縮された life time (τ_2) の間での分子全体の回転の度合によって支配される。媒体の粘度が高くなって分子全体の回転が抑制される

と、その緩和時間 (ρ_{ex}) は長くなるが、それと同時に分子内での回転を抑制されるので励起状態の life time (τ_2) も長くなり、(τ_2/ρ_{ex}) の比によって支配される蛍光の偏光度への効果は定性的には互に相殺されることになる。

分子内回転を伴う場合の蛍光の偏光度を p' とすると、上に述べたことから、(15)は次のように書き換えられる。

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{1}{1 + b \left(\frac{\tau_2}{\rho_{ex}} \right)} \quad (17)$$

一方、(6), (8)および(10)より、

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\phi'}{\phi} = \frac{1}{1 + a \left(\frac{\tau_1}{\rho_{in}} \right)} \quad (18)$$

となるので、この関係を(17)の τ_2 に代入すれば、

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{1 + a \left(\frac{\tau_1}{\rho_{in}} \right)}{1 + a \left(\frac{\tau_1}{\rho_{in}} \right) + b \left(\frac{\tau_1}{\rho_{ex}} \right)} \quad (19)$$

となる¹⁾。ここに p_0 は蛍光分子が媒体中で全く静止している場合の蛍光の偏光度であり、 p' は分子内および分子全体の回転運動が、両方とも起こっている場合の蛍光の偏光度を示す。 ρ_{in} が非常に大きい時、すなわち、分子内の回転が強く抑制された場合には、(19)はもちろん(15)に還元される。 ρ_{in} が非常に小さい時、すなわち、分子内回転が盛んになると p' は p_0 に近くなる。

Auramine O のグリセリン溶液の蛍光を、広い温度範囲にわたって測定すると、蛍光の強度は第2図に示したように、温度の上昇に伴って急激に減少するにもかかわらず、その偏光度はほとんど一定の値を示す。これは低分子の媒体の場合には、媒体の温度や粘度が ρ_{in} と ρ_{ex} に及ぼす影響がほとんど等しく、蛍光の偏光度に対してはその効果が打消し合うことを示す。一方、高分子固体中での蛍光の偏光度の温度に対する変化は、第4図、第5図、および第6図にプロットしてあるが、特に polystyrene の場合に軟化点付近での偏光度の変化が目立っている。これは、軟化点近傍で polystyrene の内部状態が大きく変換し、その前と後では、蛍光分子のまわりのミクロな領域の状態が、分子内回転と分子全体の回転に寄与する割合が、著しく相違していることを示している。ここでは、polystyrene の benzene 環の運動が支配的であった低温部の状態から、高分子鎖の部分の運動が開始される高温部の内部状態への移行を示していると考えてよいであろう。

このような考察をさらに定量的な形で進めるためには、蛍光の強度と偏光度の両測定値から、その状態下での分子内回転と分子全体の回転の両方の緩和時間 (ρ_{in} および ρ_{ex}) を求められるようにする必要がある。

ρ_{in} については、(18)を書き換えれば、

$$\rho_{in} = a\tau_1 \left(\frac{\phi'}{\phi - \phi'} \right) \quad (20)$$

として求めることができる。また、 ρ_{ex} については、(17)に(18)で示される $\tau_2 = (\phi'/\phi)\tau_1$ の関係を代入して整理すれば、

$$\rho_{ex} = b\tau_1 \left(\frac{p'}{p_0 - p'} \right) \left(\frac{\phi'}{\phi} \right) \quad (21)$$

となる。これらの式において定数 $a\tau_1$ および $b\tau_1$ は、粘度と温度の関係が詳しく判っている低分子媒体 (たとえばグリセリン-水系) 中で、蛍光の強度と偏光度の測定を正確に行ない、それぞれ $(\phi'/\phi - \phi')$ および $(p'/p_0 - p')$ (ϕ'/ϕ) の値を (T/η) に対してプロットした時に得られる直線の傾斜から、適当に v_{in} と v_{ex} とを評価して用いれば、求めることができるはずである。

これらの定数をあらかじめ決めておけば、高分子固体中での螢光の強度と偏光度の測定から定量的に内部構造での回転の緩和時間を求めることができる。また、(20)と(21)の比をとれば

$$\frac{\rho_{in}}{\rho_{ex}} = \frac{a}{b} \frac{\left(\frac{p_0}{p'} - 1\right)}{\left(1 - \frac{\phi'}{\phi}\right)} \quad (22)$$

となり、分子内回転と分子全体の回転の緩和時間に対する媒体の寄与の比較が容易にできる。

5. 結 論

ここに示した測定例はまだ予備実験の域を出ないが、螢光法が高分子固体の内部構造と、その転換についての研究手段として極めて有効であることを立証していると考えられる。螢光分子の分子内回転と分子全体の回転が螢光の強度と偏光度にどの様に現われるかを詳しく検討した結果、この方法が高分子固体内のミクロな領域での運動の緩和時間の定量的測定に適していることが確かめられた。今後、さらに他の内部構造の測定法と並行して仕事を進め、高分子固体内での複雑な緩和現象と、内部構造における諸構成要素の運動との結びつきを究明したい。

文 献

- 1) 西島安則, 高分子, **13**, 80, 166, 238 (1964)
- 2) Y. Nishijima; "Studies on the Internal Structure of Polymer Solutions and Solids", Kyoto University, Thesis (1961)
- 3) Y. Nishijima, A. Teramoto, *Rep. Progr. in Polymer Phys., Japan*, **4**, 1 (1961)
- 4) R. F. Steiner, H. Edelhofer, *Chem. Revs.*, **62**, 457 (1962)
- 5) Y. Nishijima, G. Oster, *J. Polymer Sci.*, **19**, 337 (1956)
- 6) 西島安則, 日本化学繊維研究所講演集, **17**, 29 (1960)
- 7) Y. Nishijima, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials", (ed. H. Kallman and G. S. Spruch), 235 John Wiley and Sons, New York (1962)
- 8) G. Oster, Y. Nishijima, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1581 (1956)
- 9) G. Oster, Y. Nishijima, *Forts. Hochpolymer Forsch.*, **3**, 313 (1963)
- 10) R. F. Boyer, *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1303 (1963)
- 11) G. Oster, Y. Nishijima, "Newer Methods in Polymer Characterization", (ed. B. Ke), 207 John Wiley and Sons, New York, 207 (1963)
- 12) E. V. Anufrieva, M. V. Volkenshtein, T. V. Razgovarova, *Opt. i Spektroskopiya* **7**, 505 (1959)

ポリ塩化ビニルの分子構造と分子形態

中 島 章 夫*

1. 緒 言

ポリ塩化ビニルは大量に生産されている代表的ビニルポリマーで、その用途も繊維、皮膜、成形物など極めて広範囲である。とりわけ繊維の性能の改良を目標として、この材料の固体の性質たとえば結晶化度、ガラス転移温度、融点などの物性と、分子の構造的な因子、さらに重合の条件との相関性を論議することは重要な課題である。固体の分子構造については、主として結晶領域に関してはX線により、また鎖中におけるモノマー配置の立体規則性については、赤外吸収法によりかなりの研究成果が発表されている。またばらばらにした個々の分子を用いてする構造研究には、溶液に対する高分解能核磁気共鳴法や赤外法の利用があげられる。赤外法、核磁気共鳴法ではいずれも鎖部分の内部回転による空間配座 (conformation) の仕方から、モノマーの立体配置 (configuration) を推定しようとするもので、双方はいずれも鎖の局部構造を対象としている。ここで留意されるべきは鎖の conformation は温度に依存するが、鎖の立体規則性は当然のことであるが温度に無関係である。一コの分子鎖全体としての形態は、いわゆるフローリー溶媒 (不関性溶媒) 中で分子鎖のひろがり (unperturbed dimension) を評価することによって論議されるが、これはもちろん鎖の局所構造の集成として与えられるわけである。

以下には重合温度の関数として、ポリ塩化ビニルの分子構造と、分子鎖の形態の関連について論述する。

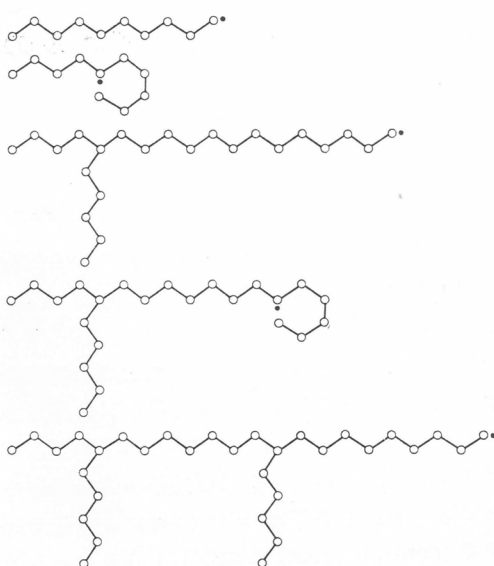
2. ポリ塩化ビニルの分子構造について

ポリ塩化ビニル (PVC) の固体の性質たとえば結晶化度¹⁾、ガラス転移温度²⁾、融点²⁾ は重合温度が低い程大で、それに応じて固体の機械的性質³⁾ も、重合温度の関数として変化することが知られているが、このような重合温度による性質の相違が、ポリマーの分子構造におけるどのような因子に関連するかを考えると、これには(1)重合度、(2)単量体の結合様式、(3)立体規則性、(4)分岐、などをあげることができる。まず(1)の因子については Reding ら²⁾ が重合度の著しく異なった試料 (重合温度 40°C)、 $P=200$ のものと $P=4000$ のものについてガラス転移温度を測定し、この重合度の範囲では重合度による依存性がないことを指摘している。(2)の因子については Marvel ら⁴⁾ が実験を行い、普通のポリ塩化ビニル (重合温度約 50°C) において、head-to-tail 結合の存在分率が圧倒的に大で head-to-head, tail-to-tail 結合は極めてわずかであることを指摘しているが、低温重合物においてはさらに head-to-tail 結合の分率が大きであろうと考えられる。したがってここでは(3)ならびに(4)の因子について論議する。

分岐に関しては Cotman⁵⁾、George ら⁶⁾、Bovey ら⁷⁾ の研究が知られている。Cotman はポリ塩化ビニルをリチウムアルミニウムハイドライドで還元し、得られたポリエチレン中の CH_3 、 CH_2 を赤外で定量した結果約 50°C で重合した普通 PVC では、約50モノマー単位当たり1コの分岐があることを見出し、George らは -40°C で重合した PVC では、識別できる分岐は検出されなかったと報告している。Boveyらによればこの分岐は高圧法ポリエチレンで見られるように、backbiting によって生じた短い枝であろうと推測される。桜田教授⁸⁾ も指摘されているように、塩化ビニルの重合において過渡的6員環の形成による、分子内連鎖移動を考慮すると、第

* 高分子化学教室

1図のように炭素数が5程度の短い枝が、高温重合物で存在するということになる。Bovey らによれば、より高温重合物におけるより低い結晶化度は、このような短い分岐の存在によると説明される。すなわち Bovey らはフリーラジカル重合により、 α -重水素化塩化ビニルから得たポリマー、50°Cでブチルアルデヒド存在下に重合した α -重水素化塩化ビニル、BPO 触媒で 50°C で重合した普通 PVC の3種類のものについて、クロロベンゼン溶液 150°C で高分解能 NMR 測定を行ない、これら3つの試料の立体規則性はいずれも低く、それらはいずれも同じ程度であり、かつ PVC 鎖中における isot-配置の活性化エンタルピーが、synd-配置のそれより 200 cal 以上は大きくないと指摘している。この数値は Fordham ら¹⁾の数値 600 cal よりはるかに



第1図 重合過程における短い分岐の生成

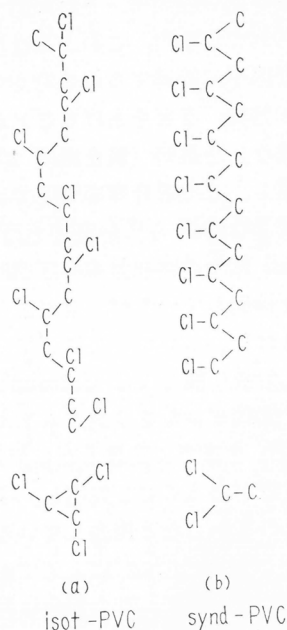
低い。また坂口氏⁹⁾はポリビニルアルコールに関する研究において、アタクチック試料の結晶性の相違が、タクチシティーに基づくより、むしろ短い分岐の存在に基づくとは指摘している。

これに対し重合温度ないし重合条件が、タクチシティーに影響を与えるという実験結果は、島内氏¹⁰⁾、Krimm¹¹⁾、Germar¹²⁾、Fordham ら¹³⁾によって指摘されている。島内らは C-Cl 伸縮振動 (635 cm^{-1} , 690 cm^{-1}) から、Germar らは CH_2 のはさみ振動 (1434 cm^{-1} , 1428 cm^{-1}) から、また Fordham らは isot-配置と synd-配置の、活性化ポテンシャルエネルギーの理論計算から、PVC ならびにモデル化合物に対する赤外の結果をもとに、立体規則性と鎖部分の conformation

の関係を検討し、PVC鎖は基本的によりシンジオタクチックで、この傾向は重合温度が低い程大であることを指摘している。シンジオタクチックPVCの鎖構造は第2図(b)に示した通りである。アイソタクチック PVC はまだ合成されていないが、モデル分子の安定形から考えれば、第2図(a)のようなTGの3回らせん構造になると推定される。Germar ら¹²⁾によれば、+30°C から -70°C の間の各温度で重合した試料の synd 分率は、0.5から0.85の間で変化することが報告されている。また Burleigh ら¹⁴⁾は、重合温度を低くしなくてもブチルアルデヒドを添加することにより、高度にシンジオタクチックな PVC が得られることを報告した。この結果は前述 Bovey の同じ試料に関する結果と、全然相反するものである。

以上に述べた各研究者の PVC 構造に関する見解を、一括して第1表に示す。

立体規則性の効果が、より支配的であるということをサポートする実験結果を拾ってみると、前述したように -40°C 重合物においては、分岐の存在は認められていない。したがって -40°C 以下の温度で重合したポリマーには、一応枝の存在は考えられないの

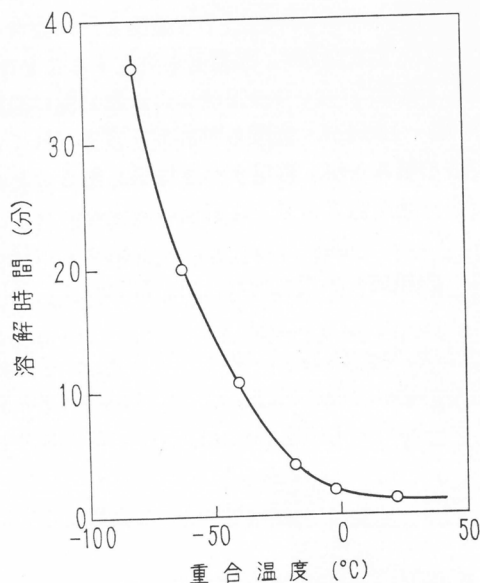


第2図

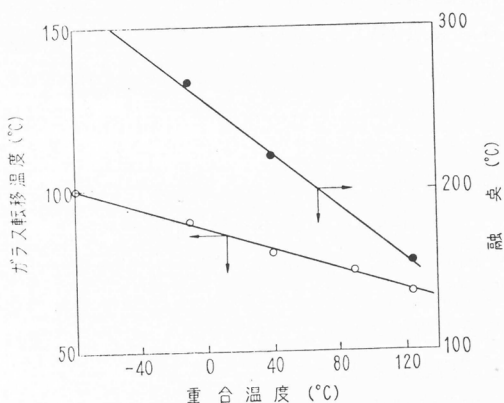
第1表 PVC の構造に関する見解

報告者	測定方法	普通 PVC	低温 PVC	BA-PVC
Natta ら ¹⁵⁾	X 線	synd		
島内ら ¹⁰⁾	赤 外	低度 synd	高度 synd	
Krimm ら ¹¹⁾	赤 外	低度 synd	高度 synd	
Reding ら ²⁾	X線, ガラス転移点, 融点	低度 synd	高度 synd	
Fordham ¹³⁾	ポテンシャルエネルギー	synd		
Germa ら ¹²⁾	赤外, 核磁気	低度 synd	高度 synd	
Rosen ら ¹⁶⁾	赤 外, X 線			高度 synd
Johnsen ¹⁷⁾	核 磁 気*	低度 synd		
Bovey ⁷⁾	核 磁 気*	{ 低度 synd 分岐あり	{ 低度 synd 分岐なし	{ 低度 synd 分岐なし
Cotman ⁵⁾	Li-Al-hydride 還元	分岐あり	分岐なし	
George ⁶⁾	〃	分岐あり	分岐なし	

* Chlorobenzene 150±5°C 溶液



第3図 重合温度を異にするポリ塩化ビニルのシクロヘキサノン (127°C) への溶解所要時間¹⁸⁾



第4図 ポリ塩化ビニルの重合温度と、ガラス転移温度、融点²⁾の関係

であるが、ポリマーの溶解性¹⁸⁾、ガラス転移温度²⁾、融点²⁾は第3,4図に示したように -40°C 以下においてもなお著しく変化しているのである。また分岐がガラス転移温度に、そのように大きい効果を与えるかどうかということも、説明が困難である。PVC 結晶に関する Reding らの結果も注目に値する。Reding らは普通 PVC と -20°C 重合 PVC の2種のものを、注意深く配向ならびにアニーリングし、それらのX線図が普通 PVC では第一層線が根拠であるに反し、-20°C 重合物では第一層線がダブルットになり、さらに第2層線がでること、また赤道干渉はいずれも5つのスポットで著しい相違がないことから、横方向ではこの2つの試料は同程度に配列が完全であるが、鎖軸方向においては普通 PVC はクリスタリットが完全でなく、低温重合物ではこの方向のパッキングが、はるかに完全であることを見出ししている。これは前者では synd 配置の

連続性が悪いのに比し、後者ではこの度合が増加しているものと解釈され、前者ではクリスタリットは薄いシート状、後者ではむしろ多面体状で、融点はこのようなクリスタリットのジメンションの相違を反映していると説明できるであろう。

以上 PVC の構造に関する 2 つの因子については、現在までのところ決定的な結論は得られていないのである。次にはこれら構造上の問題を考慮して分子鎖のひろがりについて言及する。

3. ポリ塩化ビニルの分子鎖の形態について

前述した分子構造における、分岐ならびに立体規則性の効果は、分子鎖の unperturbed dimension に反映することが期待されるわけで、分岐分子の回転半径に関しては、幾つかの模型について理論的な計算が行なわれ、また立体規則性の効果は鎖の内部回転に対する拘束の程度、いいかえれば鎖の屈曲性ということを通して、定量的に取扱えるわけである。synd ならびに isot PVC の固体構造に対して考えられている conformation が、多かれ少なかれ不関性溶媒中でも反映していると考え、synd-sequence の unperturbed dimension は isot のそれより大で、分子の syndiotacticity が大である程大きいひろがり期待されるわけである。

実験的にこのひろがりを求める直接的な方法は、⑩溶媒を見出してその溶媒中でひろがりを選定することである。ポリ塩化ビニルは比較的に大きい極性のために、溶液中で凝集または会合を起こしやすく、通常用いられる沈殿温度-濃度に関する相平衡実験から、⑩温度を決定することは、特に低温重合物に対しては困難といわねばならない。事実現在までこの方法による⑩温度の決定は、普通 PVC に対しベンジルアルコールを用い⑩(°C)=155.4が、佐藤ら¹⁹⁾により報告されているにすぎない。著者らも数種の溶媒を用いてこの方法を試みたが、満足すべき結果を得ることができなかった。そこで本研究²⁰⁾では、一定温度で溶媒-非溶媒混合系で沈殿点の測定を行ない、沈殿点におけるポリマー濃度 $(C_p)_{Tr}$ と非溶媒濃度 $(C_F)_{Tr}$ の関係曲線から、その温度における⑩溶媒組成を見出すという Elias²¹⁾の方法を用いて、⑩組成の決定を行なった。Elias によれば

$$\log(C_F)_{Tr} = K_1 - k \log(C_P)_{Tr} \quad (1)$$

の関係が成立し $(K_1, k$ は恒数)、 $(C_P)_{Tr}=1$ に外挿した $\log(C_F)_{Tr}$ の値は、分子量、分子量分布に無関係に一定値を与え、これからえられる非溶媒濃度が、その温度における混合溶媒系の⑩組成を与えることが指摘されている。この値がポリマーのたとえば立体化学構造に依存することも期待されるわけである。

本研究で用いた試料は、第 2 表に示したごとく +50°C から -15°C の間で、重合温度を異にする 6 つの原試料を分別して用いた。

第 2 表 ポリ塩化ビニル試料

記 号	重合温度 (°C)	重 合 度	分別区分の数
AF	50	1460	10
DF	20	2760	7
EF	20	4580	7
IF	10	3120	10
BF	-15	1280	9
HF	-15	3580	9

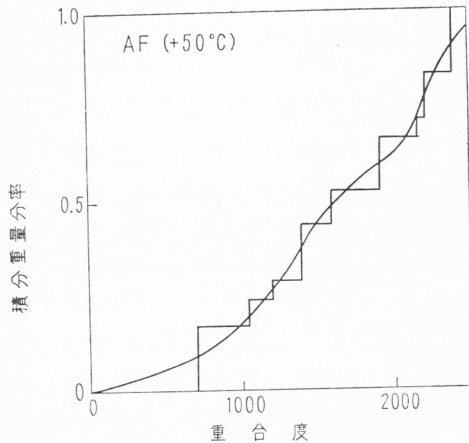
分別物の分子量 M は極限粘度数 $[\eta]$ から評価した。朝比奈は -15°C から 50°C の間で重合した PVC の良溶媒テトラヒドロフラン溶液 30°C の $[\eta]$ と M の関係が、重合温度によらないことを指摘し³⁾、光散乱法で求めた分子量が 35,000~320,000 の範囲で

$$[\eta] = 6.38 \times 10^{-4} M^{0.65} \quad (2)$$

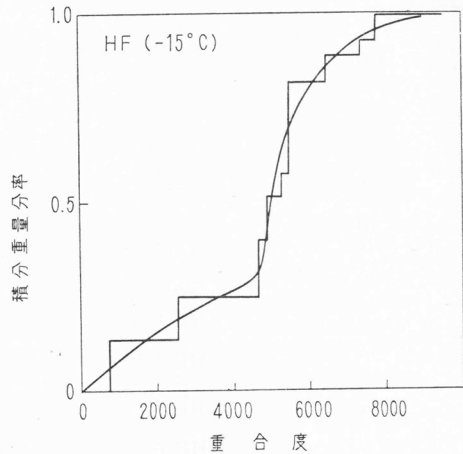
が成立することを報告²²⁾している。本報では重合温度に無関係に、(2)式にしたがって PVC 分別

物の分子量を算出した。

分別——テトラヒドロフランを溶媒とし、水を沈殿剤として30°Cで行なった。分子量分布曲線はすべての原試料について決定したが、ここではそのうち +50°C 重合物と、-15°C 重合物の結果を代表的に図示する（第5図、第6図）。AF (50°C 重合物) ではすべての分別段階で、透



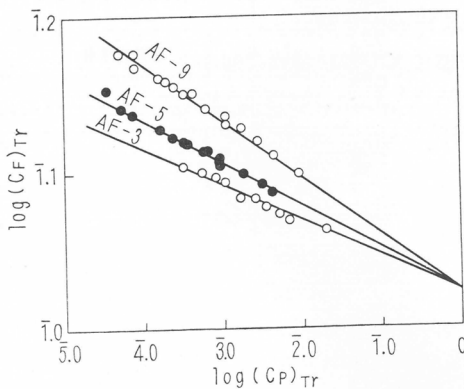
第5図 ポリ塩化ビニル 50°C 重合物 (AF) の重合度分布



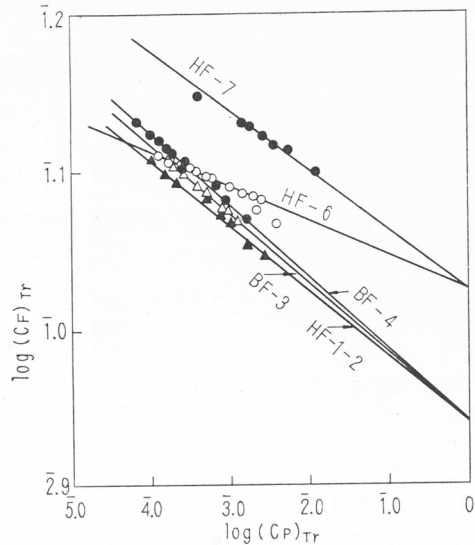
第6図 ポリ塩化ビニル -15°C 重合物 (HF) の重合度分布

明な液-液の相分離が行なわれたが、HF (-15°C) の高重合度部分は、細かい粉末状ゲルとなって分離が困難であった。得られた分子量分布曲線は、いずれも2つの極大をもち、高重合度部分の分率は重合温度が低くなる程大きくなる傾向がある。低温重合物の高重合度領域のフラクションは、後述するように低重合度フラクションと性質を異にし、⑩組成がより沈殿剤含率大である。朝比奈³⁾ は -15°C 重合物の高重合度フラクションが、低重合度フラクションより密度が大で、また結晶化度も大であることを報告しているが、このことについては後に再び言及する。

⑩溶媒の決定——THF を溶媒とし、水を沈殿剤とし 30°C において Elias の方法によって⑩組成を求めた。代表的結果を第7、8図に示し、結果の総括は第3表に示した。



第7図 ポリ塩化ビニル (20°C 重合物) のテトラヒドロフラン-水系における沈殿点の沈殿剤濃度 $(C_F)_{Tr}$ とポリマー濃度 $(C_P)_{Tr}$ の関係 (30°C).



第8図 ポリ塩化ビニル (10°C 重合物) のテトラヒドロフラン-水系における、沈殿点の沈殿剤濃度 $(C_F)_{Tr}$ とポリマー濃度 $(C_P)_{Tr}$ の関係 (30°C).

第3表 各種 PVC の THF-水系 30°C における⑩組成

重合温度(°C)	分 別 試 料	重 合 度	$[\log(C_F)_{Tr}]_{CP=1}$	⑩組成 THF: 水 (V/V)
+50	AF-3	2220	$\bar{1}.024$	100/11.9
	AF-5	1620		
	AF-9	710		
+20	EF-4	3700	$\bar{1}.000$	100/11.1
	EF-5	1820		
	EF-6	400		
	DF-4	2870		
+10	IF-2	4720	$\bar{2}.986$	100/10.7
	IF-3	5120		
	IF-5	5310		
	IF-6	4480	$\bar{1}.000$	100/11.1
	IF-7	2890		
	IF-8	2080	$\bar{1}.024$	100/11.9
	IF-9	820		
-15	HF-1-2	4660	$\bar{2}.940$	100/9.5
	BF-3	1910		
	BF-4	1840		
	HF-6	2630	$\bar{1}.024$	100/11.9
	HF-7	760		

第3表より明らかなことは、⑩組成は PVC の重合温度に依存するのみでなく、個々の分別物の分子構造における相違に依存するかも知れないと推定されることである。IF 系 (10°C) の高重合度フラクション (IF-2, 3, 5) の⑩組成は、最も低い水含率であるが、低重合度フラクションのそれは最も高い水含率で、中程度のものはこれらの中に位する。同様のことは -15°C 重合物についてもいえる。特に低温重合物では分岐は識別できないと考えられるから、高重合度フラクションと低重合度フラクションの相違は、立体規則性に基づくものと推定される。

⑩溶媒中の $[\eta]$ —THF-水系 30°C の⑩溶媒中における極限粘度数 $[\eta]_0$ の測定値を第4表に、 $[\eta]_0$ — M のプロットを第9図に示す。

第4表 ⑩点における極限粘度数 $[\eta]_0$

試 料	$M \times 10^{-4}$	$[\eta]_0$ (dl/g)	⑩組成 (THF: 水)
AF-2	15.0	0.91	100/11.9
AF-5	10.1	0.76	
AF-6	8.6	0.71	
AF-9	4.3	0.49	
IF-8	13.0	0.89	
IF-9	5.1	0.51	
EF-2-1	48.7	2.06	100/11.1
EF-2-2	39.8	1.85	
EF-3	36.3	1.79	
EF-4	23.1	1.30	
EF-5	11.4	0.88	
DF-4	17.9	1.18	
IF-7	18.1	1.17	
HF-1-2	29.1	1.82	100/9.5
HF-3-1	45.9	2.22	
HF-3-2	34.4	1.98	
HF-4	48.4	2.30	
HF-5	30.8	1.92	

線状ポリマーの $[\eta]_0$ と M の間には

$$[\eta]_0 = KM^{1/2}$$

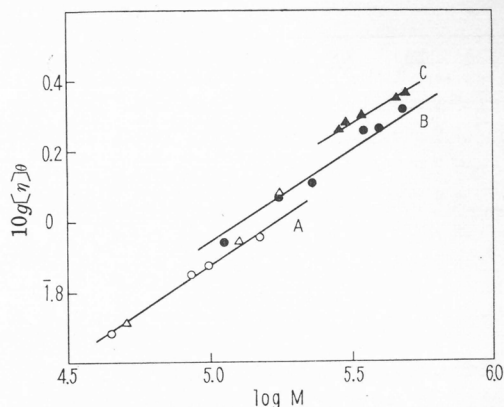
の関係が成立することが理論的に知られているが、実験結果は第9図に示したようにこの関係を満足している。 K が求めれば

$$K = \Phi \langle R_0^2 \rangle / M^{3/2}$$

より非摂動鎖の鎖端間距離の2乗平均 $\langle R_0^2 \rangle$ が評価できるわけで、 $\Phi = 2.1 \times 10^{21}$ として $\langle R_0^2 \rangle$ を求め、これを重合度 P 当りに直した数値を第5表に記した。また鎖のすべての主鎖ボン드가、自由回転すると仮定した場合のひろがりを $\langle R_0^2 \rangle_f$ として示すと、 $\langle R_0^2 \rangle_f$ は主鎖中の炭素数 n 、ボンダ長 l 、ボンダ角 θ に関して

$$\langle R_0^2 \rangle_f = nl^2 \{ (1 - \cos \theta) / (1 + \cos \theta) \}$$

で与えられ、 $\langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f$ は鎖の内部回転の拘束の程度を、定性的に与えるわけである。



第9図 ポリ塩化ビニルの Θ 溶媒中の極限粘度数と分子量の関係 (30°).

○ 50°C 重合物, ● 20°C 重合物,
△ 10°C 重合物, ▲ -15°C 重合物

第5表 Θ 溶媒中における PVC 鎖のひろがり

重合温度 (°C)	測定温度 (°C)	$K \times 10^3$	$[\langle R_0^2 \rangle / P]^{1/2}$ (Å)	$[\langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f]^{1/2}$
50	30	2.11	7.94	2.58
20	"	2.51	8.37	2.72
10	"	2.51 (IF-7)	8.37	2.72
10	"	2.11 (IF-8,9)	7.94	2.58
-15	"	3.35	9.25	3.00
40(佐藤ら ¹⁹⁾)	155.4	1.56	7.16	2.32

表の結果を総括すると、分子の unperturbed dimension は重合温度が低い程大で、しかも低重合物では高重合度側のひろがりは、低重合度側フラクションのそれより大である。高重合度フラクションは前述したように、より高い密度と結晶化度を示すことが知られているがこのことと、ここにえられたひろがりに関する結果を合せ考えると、低温重合体におけるより大きい分子鎖のひろがりは、分子鎖の立体規則構造と関連すると推定される。塩素原子間、塩素原子-CH₂基間の空間障害の効果、ならびに塩素基の存在に基づく双極子相互作用の効果을考慮して、synd PVC には前述したように trans-trans の引伸された conformation が安定であることが指摘されているが、 $\langle R_0^2 \rangle$ に関しても、このような効果が反映すると考えることは無理のないことであり、分子がより synd である程 $\langle R_0^2 \rangle$ がより大であると期待できる。重合温度が低い程ひろがりが大であるという本研究の結果は、重合温度が低い程鎖がより synd であるという実験結果から、合理的に説明できるわけである。

第6表には数種のビニルポリマー、その他に関するひろがりを比較したが、普通 PVC に関する値は 30°C 付近のポリ酢酸ビニル、ポリスチレンの値より若干大であるが、ビニルポリマーグループとして合理的な値である。低温重合物のそれはかなり大である。

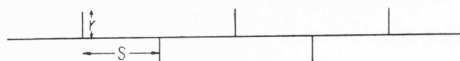
分岐分子としての試算——以上は立体規則性に注目した考察であるが、次には分岐分子としてのひろがりを試算してみる。

第6表 非摂動鎖のひろがりの比較

高 分 子	⑥ (°C)	$[\langle R_0^2 \rangle / \langle R_0^2 \rangle_f]^{1/2}$	報 告 者
ポリエチレン	125	1.56	小寺ら ²³⁾
ポリプロピレン (atac)	125	1.8~1.9	Krigbaumら ²⁴⁾
ポリビニルアルコール	30	2.15	中島 ²⁵⁾
ポリ酢酸ビニル	26.5	2.28	内藤 ²⁶⁾
ポリスチレン (atac)	25	2.44	Flory ²⁷⁾
ポリ塩化ビニル (50°C重合)	155.4	2.32	佐藤ら ¹⁹⁾
〃 (〃)	30	2.58	本研究 ²⁰⁾

前述したように短い枝が存在するとして、第10図に示したようなモデルについて Kramer²⁸⁾の理論から、分岐分子の unperturbed radius of gyration $\langle S_0^2 \rangle_b$ と、同分子量の非分岐線状分子の対応する量 $\langle S_0^2 \rangle_l$ との比、

$$g = \frac{\langle S_0^2 \rangle_b}{\langle S_0^2 \rangle_l}$$



第10図 分岐分子としてのモデル

を試算してみる。いま N を1分子中の単位の総数、 r を枝の長さ (単位の数)、 S を分枝点間の長さ (単位の数)、 k を枝の数とすると g は次で与えられる。

$$g = \frac{b}{N^3} \left\{ 2 \sum_{i=1}^S i (N-i) + k \sum_{i=1}^{i=r} i (N-i) \right. \\ \left. + \sum_{P=1}^{P=k-1} \sum_{i=Pr+PS+P}^{i=Pr+PS+P+S} i (N-i) \right\}$$

第7表には、このようにして計算した数値を示した。さらに第8表には、 -15°C 重合物が一応分岐を含まないものと仮定して、それに対するひろがりの比を示したものである。

第7表 分岐分子の g , 計算値

S	k	r	N	$g (= \langle S_0^2 \rangle_b / \langle S_0^2 \rangle_l)$
50	19	3	1060	0.948
50	19	6	1114	0.900
50	19	10	1190	0.879

第8表 30°C の⑥溶媒中における PVC 鎖のひろがり

重合温度 (°C)	$\langle R_0^2 \rangle_t / \langle R_0^2 \rangle_{-15}$
50	0.74
20	0.82
10	0.82
-15	1.00

過渡的6員環を仮定すれば、枝の長さはモノマー単位で約3であるが、そのような枝が50モノマー単位当たり、1つあるとした場合の g は0.948で、この数値から考えるとこのような枝の鎖ひろがりに与える効果は、極めて小さいといわねばならない。これに対し、 50°C 重合物の $\langle R_0^2 \rangle_t$ と -15°C のそれとの比は0.74でかなり大きい値である。

4. 分岐の定量²⁹⁾

LiAlH₄ による PVC の還元は 2 段階で行なった。まず、PVC 0.5~1.5g を 60~70ml の THF に溶解し、これに LiAlH₄ の THF 溶液 (LiAlH₄ 25g, THF 500ml) 15~35ml を加え N₂ 中で封管し、70°C で 240 時間第 1 段の反応を行なう。第 2 段の還元は第 1 段の還元物 0.8~1.0g をデカリン 80~100ml に溶解し、これに LiAlH₄ の THF 溶液 25~30ml を加えて N₂ 中で封管、100°C で 120 時間反応を行なわせた。最終反応物は、バイルスラインテストで 100%還元されたことを確めた。

次いでこのようにしてえられたポリエチレンについて、赤外吸収によって CH₃ 基と CH₂ 基の定量を行ない、これから分岐の量を算出した。Slowinski ら³⁰⁾ は 1370cm⁻¹ (CH₂ 基) と 1378 cm⁻¹ (CH₃ 基) の光学密度の比と、メチル基含率 (CH₃/100CH₂) の間に直線関係が成立することを指摘し、C₅₈H₁₁₈, C₃₆H₄₇, C₂₈H₅₈ などのパラフィンについて、検量曲線を報告しているが、本研究ではこの方法にしたがって分岐の定量を行なった。Slowinski らによれば、固体フィルムのパンド強度は結晶性分量に依存するから、赤外吸収は溶融状態で測定されるべきことが言及されており、本報では赤外吸収は 150°C で測定した。結果は第 9 表に示す。

第 9 表 分岐の定量

試料	重合温度	重合度 $\bar{P}_n$	CH ₃ /100 CH ₂
H	+90°C	380	0.27
Geon 103EP	+50°C程度	1200	0.20
AF7	+50°C	1200	0.20
DF6	+20°C	1200	0.15
X	-15°C	4700	0.05
S	-75°C	1700	0

第 9 表の結果から、低温重合物における分岐はほとんど無視できる程度であることがわかる。+50°C 重合物についてみても、第 9 表の数値は前述 Cotman らの結果よりもかなり低い。

要 約

以上分子構造における立体規則性と、分岐の効果を中心に PVC の形態を論議してきたわけであるが、立体規則性の因子がより支配的であるとする根拠には、(a)重合温度が -40°C 以下でもなおガラス転移温度、融点、溶解性が変化する。(b) PVC が重合条件にかかわらず立体規則性が低いとする Bovey の見解は、高温 (150°C) における溶液の NMR の実験結果に基づいている。(c)低温重合物は高重合度フラクションと、低重合度フラクションで性質を異にし、高重合度フラクションは低重合度フラクションに比し、(1)①溶媒の沈殿剤組成が低い、(2)密度、結晶化度が高い、(3)重合度当りの鎖のひろがり大きい。特に(c)(3)の結果を分岐の効果から説明しようとする、高重合度フラクションの方が分岐の密度が少ないということになり、これは理解が困難である。(d)短い枝の存在を考慮して計算した g 値は、実験結果から推定されるそれよりかなり大である。などの項目をあげることができるが、実験的に高温重合体では分岐の存在が確認されているのであり、分岐の結晶化度その他に与える効果ももちろん否定するものではないが、低温重合物における結晶化度その他の上昇は、シンジオタクティシティの増加によるものとして、理解することは不合理でないと考えられる。

文 献

- 1) J. W. L. Fordham, P. H. Burleigh, and C. L. Sturm, *J. Polymer Sci.*, **41**, 73 (1959)
- 2) F. P. Reding, E. R. Walter, and F. J. Welch, *J. Polymer Sci.*, **56**, 225 (1962)
- 3) 朝比奈光雄, 学位論文 “低温重合ポリ塩化ビニルの性質” (1960)
- 4) C. S. Marvel, J. H. Sample, and M. F. Roy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 3241 (1939)
- 5) J. J. Cotman, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **57**, 417 (1953)
- 6) M. R. H. George, J. Grisenthwaite, R. F. Hunter, *Chem & Ind. (London)*, **1958**, 1114
- 7) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, *Chem. & Ind. (London)*, **1962**, 1826
- 8) 桜田一郎, 樹脂加工, **12**, 382, (1963)
- 9) 坂口康義, 高分子学会第12回年次大会, 東京 (1963. 5)
- 10) 島内武彦, 土屋莊次, 水島三一郎, 高分子, **8**, 202 (1959)
- 11) S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, and A. R. Berens, *J. Polymer Sci., Part A*, **1**, 2621 (1963)
- 12) H. Germar, K. H. Hellwege, and U. Johnsen, *Makromol. Chem.*, **60**, 106 (1963)
- 13) J. W. L. Fordham, *J. Polymer Sci.*, **39**, 321 (1959)
- 14) H. Burleigh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 749 (1960)
- 15) G. Natta and P. Corradini, *J. Polymer Sci.*, **20**, 251 (1956)
- 16) I. Rosen, P. H. Burleigh, and J. F. Gillespie, *J. Polymer Sci.*, **54**, 31 (1961)
- 17) U. Johnsen, *J. Polymer Sci.*, **54**, S 7 (1961)
- 18) G. Talamini, and G. Vidotto, *Makromol. Chem.*, **53**, 21 (1962)
- 19) M. Sato, Y. Okiishi, and M. Asahina, *Polymer Letters*, **1**, 233 (1963)
- 20) 桜田一郎, 中島章夫, 加藤克彦, 第12回高分子討論会, 名古屋 (1963. 11. 5)
- 21) H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, **33**, 140 (1959), **50**, 1 (1961), H. G. Elias et al, *J. Polymer Sci.*, **46**, 264 (1960)
- 22) 佐藤正喜, 興石義雄, 朝比奈光雄, 高分子学会第11回年次大会, 名古屋 (1962. 5)
- 23) 小寺明ら, 第8回高分子討論会, 東京 (1959. 11)
- 24) W. R. Krigbaum, J. E. Kurz, and P. Smith, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1984 (1961)
- 25) 中島章夫, 第3回 PVA 討論会, 大阪 (1963. 10. 5)
- 26) 内藤龍之介, 高化, **16**, 7 (1959)
- 27) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press. N. Y. (1953) p. 618
- 28) H. A. Kramer, *J. Chem. Phys.*, **14**, 415 (1946)
- 29) 中島章夫, 浜田文将, 林誠一, 高分子学会研究発表会, 神戸 (1964. 7. 11)
- 30) E. J. Slowinski, H. Walter, P. L. Miller, *J. Polymer Sci.*, **19**, 353 (1956)

β -プロピオラク톤の触媒高重合反応

鍵 谷 勤*, 左 納 武 蔵*, 福 井 謙 一*

1. 緒 論

筆者らは、触媒高重合反応の速度論や、触媒の作用機構に関する一連の研究を行なっている。今回は遷移金属のリン酸塩触媒の重合能を調べているうちに発見した、主として弱塩基と総称される一連の触媒による β -プロピオラク톤の高重合反応について研究した。

β -プロピオラク톤は、酸や塩基の存在によって容易に開環して、低分子量重合体が生成することは古くから知られている。しかし、フィルム形成能のあるような高重合体は得られていなかったのである。本研究においては、各種のリン酸塩が、このモノマーの高重合用触媒となること、さらに有機含窒素化合物特に第3級アミンや、ピリジンが非常に有効な触媒となることを発見した。また、生成ポリマーが結晶性高重合体であり、処理条件によって異なる構造を有するポリマーとなることを発見した。この反応の速度論的および活性種の内容や、成長反応に関する詳細な研究を行なった結果について、以下順次報告する。

1. 各種触媒による β -プロピオラク톤高重合反応

1.1 緒 言

酸およびアルカリ触媒によって、 β -プロピオラク톤が開環重合して、ポリエステルを生成することは古くから知られている¹⁾。これらの触媒を用いて合成した重合体の重合度は低く、詳しい研究は行なわれなかった。最近、低温の固相における γ 線照射によって、高結晶性の高重合体²⁾、有機金属化合物触媒による重合の研究も行なわれている³⁾。

従来、酸、アルカリ触媒による重合では、あまり高重合体が得られなかったが、最近アルカリ触媒でも重合条件によっては、高重合体を生成し得ることが報告されている⁴⁾。著者らは酸性触媒として各種の固体酸類を、塩基性触媒としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ならびに有機含窒素化合物類を用い、その触媒作用について研究を行なった。本報では、その代表的化合物を選び、高重合体生成の可能性について調べた。その結果、アルカリ型重合では逐次重合反応の傾向が認められ、反応の条件によっては、高重合体が容易に得られることが明らかとなった。また金属リン酸塩を使用した場合には、容易に極限粘度が3以上の高重合体が得られた。これらの高重合体の物性を研究した結果、重合体はその処理条件によって、2種の顕著に異なる赤外線スペクトルを与えることを見出した。

以下、各種触媒による重合反応と生成物の性質についてのべる。

1.2 実験の方法

触媒として用いたアルカリ金属塩や、アルカリ土類金属塩は市販品をそのまま用いた。なお、結晶水を有するものは130°Cで5時間焼成後に使用した。Ti, Zr, V のリン酸塩は既知の方法で調製した⁵⁾。アミン類、ピリジン類は市販品を精製蒸留したものをを用いた。モノマーは使用前に蒸留し、19mmHg で58°Cの留分を使用した。重合は内径18mmの硬質ガラスの試験管をのぼして製作した封管中で行なった。容器をよく乾燥し、窒素気流中で所定量の触媒およびモノマーを仕込んで封管し、所定温度の恒温槽中に静置して反応させた。反応終了後に生成物をクロロホル

* 燃料化学教室

ムに溶解し、不溶部分はろ過または遠心分離法で除き、溶液をエーテル中に注入してポリマーを析出させた。沈殿したポリマーを分離し、エーテル洗浄後、減圧下50°Cで乾燥した。

生成ポリマーは35°Cのクロロホルム溶液の粘度を、ウベローデ型粘度計を用いて測定した。また低重合度の試料はラスト法で分子量を測定し、 $[\eta]$ と $\bar{M}$ の関係を求めた。高重合体はフィルムを調製し、赤外線スペクトルならびにX線回折の測定や、示差熱解析を行なった。

1. 3 実験結果と考察

1. 3. 1 各種触媒の重合活性

1. 3. 1. 1 アルカリ金属、アルカリ土類金属化合物の重合活性

強アルカリ (例えば KOH 等) によって、 β -プロピオラク톤の重合が、室温でも起こることは古くから知られているが、一般のアルカリ、アルカリ土類金属塩を用いた重合についての報告はわずかしかない。著者らはまず各種弱酸の強塩基性塩を選び、触媒の種類と重合活性、ならびに生成ポリマーの極限粘度との関係を調べた。重合活性は1モルの触媒当り、1時間に重合したモノマーのモル数で定義し、平均反応速度 ($\bar{R}_P$) で表わすことにした。実験結果を第1表に示す。

第1表 アルカリ金属およびアルカリ土類金属化合物触媒による β -プロピオラク톤の重合
モノマー量: 0.57g, 反応温度 20~28°C

実験番号	触 媒	反応時間	収 量 (g)	M_P/C *	平均反応速 度 ($\bar{R}_P$) (hr ⁻¹)	$[\eta]$	$M \times 10^{-3}$	dM/dt (1/hr)
1	K ₃ PO ₄ (10)	1	0.17	50	2.08	0.21	7.5	312
2	Na ₂ SiO ₃ (2)	10	0.29	371	1.55	0.77	44.1	184
3	KH(AsO ₂) ₂ (10)	3	0.24	84.6	1.18	0.25	9.4	130
4	Na ₃ PO ₄ (10)	3	0.22	49.5	0.69	0.45	20.9	290
5	KCN (10)	1	0.17	15.4	0.64	0.27	10.4	433
6	Na ₂ SiO ₃ (10)	3	0.16	40.9	0.57	0.86	50	693
7	Ba(OH) ₂ (10)	7	0.33	78.4	0.47	—	—	—
8	Na ₂ SiO ₃ (50)	3	0.43	22.0	0.31	0.34	14.3	198
9	Na ₂ BiO ₃ (10)	22	0.38	148	0.28	0.15	4.9	9
10	KNO ₃ (10)	10	0.20	28.1	0.23	0.46	21.6	90
11	K ₂ CO ₃ (10)	3	0.08	15.3	0.21	0.30	12.2	169
12	NaCN (10)	2	0.10	6.8	0.21	0.14	4.2	88
13	Na ₂ CO ₃ (10)	3	0.10	14.7	0.20	0.39	17.5	243
14	CH ₃ COONa (10)	3	0.12	13.7	0.17	0.19	6.6	92
15	HCOONa (10)	4	0.11	10.4	0.11	0.53	26.0	270
16	Ca(OH) ₂ (10)	10	0.13	13.5	0.11	0.07	1.0	4
17	CaO (10)	10	0.16	12.5	0.10	0.08	1.4	6
18	(COONa) ₂ (10)	30	0.50	93.0	0.07	1.21	79.2	110
19	Na ₂ MnO ₄ (10)	25	0.11	31.5	0.05	0.11	3.1	5
20	Na ₂ WO ₄ (10)	25	0.07	28.6	0.05	0.12	3.6	6
21	NaNO ₂ (10)	7	0.05	4.8	0.03	—	—	—
22	NaNO ₃ (10)	10	0.05	5.9	0.03	—	—	—
23	MgO (10)	30	0.15	8.4	0.01	—	—	—

* M_P : 重合したモノマー量 (mol), C : 触媒量 (mole)

** R_P : 単位時間当たりの M_P/C

*** カッコ内数字は触媒量 (mg)

一般に無機酸のアルカリ塩は重合活性が大きく、有機酸のアルカリ塩は小さく、酸残基が同じである場合には、Na 塩よりもK塩の活性が大きい。またアルカリ土類金属の酸化物および水酸

化物の活性は極めて小さい。有機酸のアルカリ塩の重合活性は非常に小さいが、例えばシュウ酸ナトリウムの場合には、従来得られていない高重合体が生成する。

モノマー消費反応速度は触媒 1 モル 当りの活性点数と、成長速度の積で表わされるものと考えて次式で定義する。

$$\bar{R}_P = \frac{\alpha}{m} C_0 \cdot \frac{d\bar{M}}{dt}$$

ここに $\bar{R}_P$ はモノマー消費反応速度（この場合には平均反応速度を採用）を、 C_0 は使用した触媒のモル数を、 α は触媒 1 モル 当りの活性点数すなわち触媒有効係数を、 $d\bar{M}/dt$ は分子量増加速度を、 m はモノマーの分子量をそれぞれ表わす。後述するごとく、 α の値は触媒の種類によらずほぼ 0.1 程度である。その結果から、2,3 の例外を除き、平均速度の差異は成長速度の差にもとづくものと推論される。

一方、生成ポリマーの分子量を重合時間で除して、分子量増加速度と定義すると、その順序はリン酸塩＞青酸塩＞ケイ酸塩＞炭酸塩＞有機酸塩の順序になっている。この事実は触媒の解離定数が大きいほど成長速度が大きいことを示しているようにみえる。

触媒量当りの重合モノマー量の値と、生成重合体の極限粘度を点綴して第 1 図に示した。

第 1 図の結果から触媒当りの重合モノマー量が大なる程、生成重合体の極限粘度も大きいという、相関関係があることは明らかである。この事実から大部分の塩類によるβ-プロピオラクトンの重合は、逐次重合反応であることが推察される。また第 1 図の直線の勾配と後述する粘度と分子量の関係から、触媒有効係数 α を求めると、大部分の触媒の α は 0.1 ± 0.3 程度であるが、0.7 程度のももあることがわかる。これらの触媒の α 値について規則性は認められず、不純物の影響によっても変わるものと推察される。

1.3.1.2 金属リン酸塩の重合活性

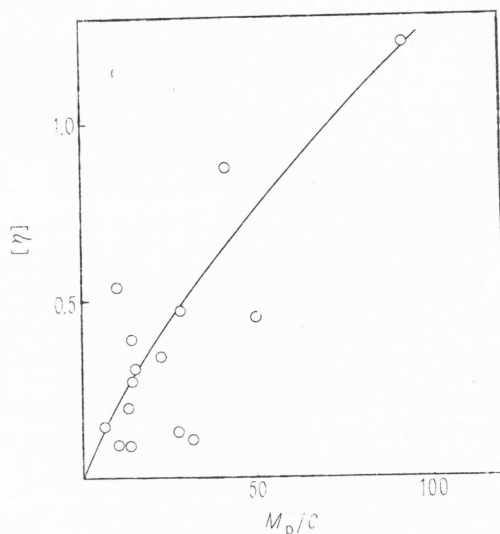
周期律表第Ⅲ～Ⅷ族の金属リン酸塩のあるものは、固体酸として特異な作用を示す。既に報じたごとく、チタン、ジルコニウムのリン酸塩は、エチレンオキシドの重合触媒となり、かなり高重合体を与えている⁶⁾。金属リン酸塩

類は焼成温度によって、酸性度や表面積などの物理的性質が変化し、その触媒作用も変動する。ここでは、300～500℃焼成のものを用いて実験を行なった結果を、第 2 表に示した。

チタンリン酸塩を用いた場合、特に $[\eta]$ の大きなポリマーが得られた。平均反応速度はアルカリ金属化合物の場合より小さいが、 M_P/C が同じ値における重合体の極限粘度は、はるかに大きい。著者らの定義した触媒有効係数を推算すると、アルカリ塩の約 1/10 であり、これらのリン酸塩が会合しているものと推察される。分子量増加速度すなわち成長速度は、アルカリ塩を用いた場合と同程度である。

1.3.1.3 有機含窒素化合物の重合活性

一方、有機塩基類特に含窒素塩基を有する化合物について、その重合触媒作用を検討した。本報では第 1, 第 2, 第 3 アミノ基、第 4 アンモニウム基を有する化合物および、ピリジン核を有する



第 1 図 生成ポリマーの収量と極限粘度の関係

第2表 金属リン酸塩触媒による β -プロピオラク톤の重合
反応温度: $10\sim 30^{\circ}\text{C}$

反応温度 : 10-250℃

実験 番号	触 媒		モノマ ー量 (g)	反応時 間 (day)	収量 (g)	M_P/C	平均反応 速度($\bar{R}_P$) (hr ⁻¹)	$[\eta]$	$\bar{M} \times 10^{-3}$	$d\bar{M}/dt$ (1/hr)	
	種	類									量(g)
1	チタンリン酸塩	(300)	0.002	1.14	115	0.33	501	0.18	3.28	300	109
2	〃		0.01	1.14	37	0.83	848	0.39	3.59	340	380
3	〃		0.05	1.14	37	0.96	81	0.09	1.97	150	40.6
4	〃		0.1	2.28	15	1.88	78.9	0.22	2.10	165	458
5	ジルコニウムリン酸塩	(300)	0.1	2.28	30	1.22	44.9	0.06	0.85	49.5	68.8
6	バナジウムリン酸塩	(500)	0.01	0.57	20	0.34	76.5	0.16	0.10	2.8	5.84
7	リ ン 酸 鉛		0.01	0.57	230	0.47	530	0.10	2.50	210	37.0

() 内は焼成温度, 焼成時間はいずれも 5hr.

第3表 各種アミン類触媒による β -プロピオラク톤の重合

第3表 各種アミン類触媒によるトリエチルアミンの重合

実験 番号	触 媒		モノマ ー量 (g)	反応 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応 時間 (day)	収量 M_P (g)	M_P/C モル比	平均反応 速度($\bar{R}_P$) (1/hr)	$[\eta]$	$\bar{M} \times 10^{-3}$	$d\bar{M}/dt$ (1/hr)
	種	類 量 (mg)									
1	トリエチルアミン	10	4.59	35	2	2.47	347	7.2	0.13	4	832
2	ジエチルアミン	10	4.59	35	2	1.68	170	3.5	0.07	1.4	292
3	ベタイン水和物	10	1.14	0	3.5	1.13	184	2.19	0.37	16.3	194
4	イソプロピルアミン	10	0.57	20~25	3	0.46	112	1.6	0.14	4.4	611
5	ヨウ化テトラエチル アンモニウム	10	2.29	0	50	21.2	457	0.39	0.10	2.8	23
6	ジメチルアニリン	5	0.57	20~25	16	0.39	131	0.34	0.11	3.1	807
7	エチルアミン	10	3.45	27	21	2.57	161	0.32	0.36	15.	306
8	ピペリジン	10	2.29	0	45	2.15	254	0.23	0.12	43.6	33
9	α -フェニル エチルアミン	10	1.14	28	14	0.99	166	0.30	0.225	8.3	247
10	モルフォリン	10	2.29	28	8	1.63	198	<1	0.08	2.0	104
11	アニリン	10	1.14	28	40	—	—	—	—	—	—
12	β -アラニン	10	1.14	28	30	—	—	—	—	—	—

化合物を触媒とした場合についてのべる。第3表にアミノ基およびアンモニウム基を有する各種化合物を使用した場合を示した。

トリエチルアミン, ジエチルアミン, ベタイン水和物等の重合活性はアルカリ塩の数倍にも達する。各級アミン類の分子量増加速度をエチルアミン系列について調べると, 次の順序であることが明らかとなった。

トリエチルアミン > ジエチルアミン $\cong$ エチルアミン

α -フェニルエチルアミンは, フェニル基がついているが, エチルアミンとほぼ同程度である。これらの脂肪族アミンの塩基性を, その解離定数で比較すると次の順になる。

ジエチルアミン > イソプロピルアミン > エチルアミン

ジエチルアミンとトリエチルアミンの順が, 入れかわっているほかは, 一応この順となっている。ピペリジン, モルフォリンのごとき環式アミン, N, N-ジメチルアニリンのごとき芳香族アミンも重合活性を有するが, 塩基性の小さいアニリンの活性は, 行なった実験条件下ではほとんどなかった。また両性電解質の β -アラニンは活性が認められなかったのに反し, よく似た構造のベタインは, 低温でもかなり大きな活性を有する。

一方、分子量増加速度は一般に脂肪族アミンを用いた場合の方が大きい。このことは塩基の解離定数の大きさと関係があるように思われる。

第4表にはピリジンおよび、ピリジン誘導体類を用いた場合の結果を示した。

第4表 各種ピリジン類触媒による β-プロピオラク톤の重合

実験 番号	触 媒		モノマ ー量 (g)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (day)	収量 M_P (g)	M_P/C モル比	平均反応 速度($\bar{R}_P$) (hr ⁻¹)	$[\eta]$	$\bar{M} \times 10^{-3}$	$d\bar{M}/dt$ (1/hr)
	種	類 (mg)									
1	キ ニ ジ ン	10	2.29	0	9	1.89	824	3.8	0.21	7.5	833
2	キ ノ リ ン	16	3.43	0	6	2.96	331	2.3	0.65	34.8	242
3	α-ピ コ リ ン	10	2.29	0	5	2.03	262	2.18	0.73	39.8	332
4	ピリジンフタル酸塩	10	1.14	0	25	0.79	179	0.30	0.73	4.0	668
5	2, 4, 6- コ リ ジ ン	10	2.29	0	10	2.19	395	1.65	0.77	43.0	179
6	ピ リ ジ ン	10	2.29	0	7	2.07	227	1.35	0.80	45.2	268
7	2, 6-ル チ ジ ン	10	2.29	0	9	1.91	284	1.31	1.13	71.9	332
8	2-アミノピリジン	10	2.29	0	10	1.94	253	1.05	0.49	21.3	888
9	ブ ル シ ン	10	1.14	0	20	0.92	504	1.05	0.10	2.8	58
10	ピ リ ジ ン	10	2.29	25	4.0	2.34	400	4.1	0.27	10.1	105
11	ニコチン酸	10	2.29	25	5.3	2.17	371	3.3	0.19	6.5	510
12	イソニコチン酸	10	2.29	25	7.1	2.18	372	1.9	0.60	31	182
13	ピ コ リ ン 酸	10	2.29	25	8.0	1.69	289	1.4	0.11	3.1	161
14	8-ヒドロキシキノリン	10	1.14	25	5	1.14	230	1.9	0.48	22.8	190
15	ピリジンシュウ酸塩	10	0.57	10	6.7	0.55	156	0.96	0.38	16.5	103

まずピリジンとそのアルキル誘導体について比較すると、一般にアミン触媒の場合より高活性で、分子量増加速度も大きいことがわかる。反応温度が低いということを考えると、アルカリ金属塩や、チタンリン酸塩より高活性であると推論される。

ピリジン、α-ピコリン、2, 6-ルチジン、2, 4, 6-コリジンを比較すると、α-ピコリンが最も高活性である。ピリジン核にメチル置換基が入っても、活性には大きな影響を受けないと判断される。カルボン酸基の各種誘導体を触媒とした場合を比較すると、いずれもピリジンの塩基性は脂肪族アミンよりはるかに小さいが、触媒活性が大きい点は興味深い。おそらく窒素の求核反応性が直接の原因であり、外見上の塩基性は同種の化合物系列では問題となるが、2次的要因であろうと考えられる。キノリンやアルカロイド類もかなりの活性が認められた。またピリジンの有機酸塩類は、ピリジン自身より活性は劣るが重合能を示し、比較的高重合体を得られた。これらの塩類の効果については、定量的な研究を行なって報告する。第1図の結果によれば、明らかにアルカリ塩触媒の場合には触媒の種類によらず、重合したモノマー量が多い程生成重合体の分子量が大きいように見える。第2表および第3表の結果も、一般に分子量は小さいが同じ傾向があるようである。実測したクロロホルム中の粘度と、ラスト法で測定した重合体の分子量との間の関係(後述)式を用いて、数平均分子量を求め、全測定値について重合モノマー量と、分子量の関係を点綴して第2図に示した。ただし不溶性リン酸塩触媒を用いた場合の結果は、生成重合体の分子量が極端に大きすぎるので図にのせなかった。

第2図の結果からいずれの場合にも、原点を通る直線関係が成立することおよび、大別して3本の直線で表わし得ることがわかる。この事実は本重合反応が逐次重合反応であり、連鎖移動反応の少ないことを意味しているものと考えられる。このような逐次重合系は著者らによって金属-ルイス酸系触媒によるエチレンの重合、MgR₂触媒によるエチレンオキシドの重合、四塩化スズ触媒による1, 3-ジオキソラン重合においても観測されている。典型的なアニオン重合やカチオン

重合において、このような逐次重合系があることに注目し、著者らは触媒重合反応の速度論について再検討を行ない、これを一般的に取扱って別に報告した⁷⁾。この取扱い方法によって、重合鎖を生成する触媒の有効係数を次式で定義した。

$$\alpha = \frac{m}{\bar{M}} \frac{M_P}{C}$$

ここに m および $\bar{M}$ は、モノマーおよび重合体の分子量を、 M_P および C は、重合したモノマーおよび触媒量 (mol) をそれぞれ表わす。

第2図の直線の勾配からそれぞれの α の値を求めると、水酸化物と2, 3の塩の場合を除いたアルカリ金属塩類の α は、ほぼ0.05~0.1, 有機アミン類の α はほぼ0.5~1.9, ピリジン類の α は3~7程度であることがわかる。

用いた触媒の α 値の差異については、目下の所定量的知見はない。有機窒素化合物の α 値がほとんど1であるのは活性点生成が定量的に起こったためであり、同一触媒を用いた場合でも、反応の条件によって α 値が増大

するのは、一部連鎖移動も起こったものと推察される。また、アルカリ塩類の α がほぼ0.1程度であるのは、その溶解度が小さいことによるか、あるいは固体表面上の重合反応であり、その表面積によるものと思われる。不溶性リン酸塩触媒によって極めて高重合体を得られたことは興味あることである。すでにのべたように、第2表から求めたリン酸塩の α 値は、0.04~0.10程度である。今触媒1g当りの重合体のモル数を求めるとほぼ $1 \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ となる。この触媒は明らかに固体酸であり、その酸性度を測定すると重合体のモル数とほぼ一致している。このことから

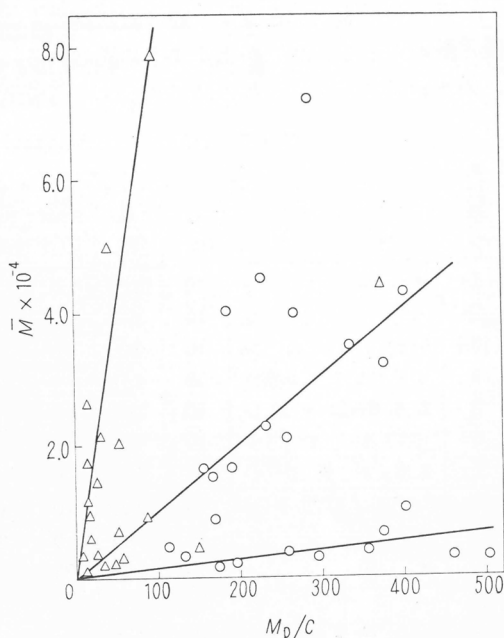
リン酸触媒による重合は、触媒の表面の酸点にモノマーが吸着して開環し、移動反応がない逐次重合によって高重合体を得られたものと推察される。

1. 3. 2. 高重合体の性質

従来、 β -プロピオラク톤は高重合体を得られていなかったため、その固体構造についての研究はほとんどない。著者らは前述の方法によって、 β -プロピオラク톤高重合体を得ることができた。以下2, 3の知見を報告する。

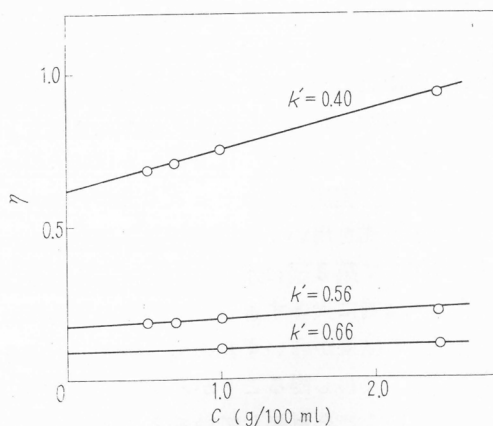
1. 3. 3. 物理的性質

ポリマーの軟化点は 80°C 前後であり、 110°C 以下では完全に熔融する。このポリマーは



第2図 各種触媒による重合における M_P/C と $\bar{M}$ の関係

- △ アルカリおよびアルカリ土類金属化合物触媒
- 含窒素有機化合物触媒



第3図 生成ポリマーの濃度と溶液粘度の関係
温度、 35°C 、クロロホルム溶液

冷クロロホルムに可溶であり、エーテル類にはほとんど溶けない。35°Cのクロロホルム溶液の粘度測定を行なった。還元粘度と濃度の関係を第3図に示した。

第3図から明らかなごとく、 $[\eta]$ が小さいほど k' が大きくなっていることがわかる。これはポリエチレンオキシドの場合について得られた Thomas ら⁸⁾の結果と似ている。 $[\eta]$ が2以上のポリマーの k' は0.4程度でほぼ一定である。次にクロロホルム溶液の極限粘度($[\eta]$)と、平均分子量との間の関係を調べた。 $\bar{M}$ はラスト法によって測定した。得られた結果を第5表に示す。

第5表 生成ポリマーの極限粘度と分子量の関係

$[\eta]$: 35°Cのクロロホルム溶液で測定

$\bar{M}$: ラスト法で測定

$[\eta]$	0.06	0.06	0.11	0.11	0.11	0.14	0.14	0.18	0.18	0.18	0.225
$\bar{M} \times 10^{-3}$	1.50	1.50	2.65	3.40	3.40	4.40	4.95	6.10	6.10	4.75	9.25

測定法の性質上、 $[\eta] > 0.2$ 以上の高重合体は測定できなかったが、第5表の結果を用いて、最小二乗法を用いて両者の関係を求めると次式を得た。

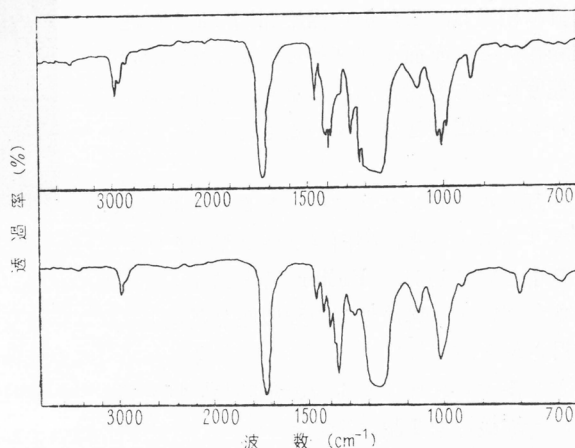
$$[\eta] = 2.74 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.74}$$

以後この式を用いて $\bar{M}$ の値を算出することにする。

$[\eta]$ が0.5程度の高重合体はフィルム形成能力があり、 $[\eta] = 1$ 以上のものは繊維形成能も有し、かつ生成フィルムは冷延伸可能で、かなり強靱であることがわかった。

1.3.3.2 赤外線スペクトル

β-プロピオラクトンポリマーの赤外線スペクトルを測定すると、触媒や重合条件ならびにポリマーの処理条件によって異なる2種のスペクトルが得られた。その代表的なものを第4図に示す。なお特徴吸収を第6表に列挙した。



第4図 2種のポリ β-プロピオラクトンの赤外吸収スペクトル

第4図および第6表の結果から明

第6表 ポリ β-プロピオラクトンの2種の赤外線スペクトル

波 数 (cm^{-1})	1421	2405	1390	1375	1340	1220	1015	1005	995	930	800
(I) 型	—	m	m	m	—	m	m	m	m	w	w
(II) 型	w	—	w	—	m	—	—	w	—	—	m

らかなとおり、2種類のポリマーの赤外線スペクトルの差異は、1405~1375 cm^{-1} と1220~995 cm^{-1} に3重の吸収があるものと、1422 cm^{-1} と1340 cm^{-1} に吸収がある点にある。前者をI型、後者をII型と呼ぶことにする。チタンリン酸塩触媒によるポリマーをクロロホルムにとかし、エーテル沈殿させて得たものを再びクロロホルムにとかして、ガラス面上で蒸発製膜したものの構造はI型であった。同じ操作を沈殿剤としてメタノールを用いて行なった場合には、II型が得られた。両者共に分子量は変化していなく、ともにエステル基にもとづく強いC=OおよびC-O-C

の吸収があり、ポリエステルであることに変わりはない。著者らは当初⁹⁾、この差はポリマー末端がカルボキシル基であるか、エステル基であるかによると考えたが、後で岡村ら¹⁰⁾によりアルカリ触媒によるポリマーもⅠ型であることや、放射線重合体でⅡ型が得られる¹¹⁾などの事実から、末端基の影響によらぬことが明らかになった。その後、各種の触媒によるポリマーを調べた結果、触媒の種類、ポリマー精製条件、製膜条件、赤外線スペクトルを溶液法で調べるか、KBr法で調べるかなどによっても変化することが明らかとなりつつある。また、X線回折図も、Ⅰ、Ⅱ型に応じて顕著に変化することから、同質多形現象であると考えられる。この点に関しては古川ら¹²⁾によって詳細に検討された。後報でのべるが、ピリジン触媒を用いた塊状重合の進行状態における赤外線スペクトルは、Ⅰ型の吸収を示すことが明らかとなった。

1.3.3.3. X線回折図と示差熱解析図

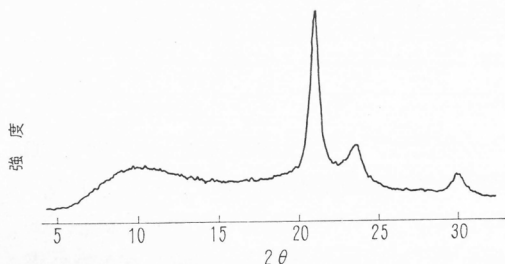
厚さ約0.8mmのフィルムを調製し、約500%，延長したもののX線回折写真を第5図に示す。この図から明らかなように、明瞭なFiber Patternである。

また、粉末試料のディフラクトメーターによる回折図を第6図に示す。明瞭な結晶性ピークが観測され、 $2\theta = 21.0^\circ$ は写真の層線の回折に相当し、これから繊維周期は約4.2Åと推算される。平面ジグザグモデルでは、約4.8Å程度になると考えられるから、若干回転してヘリカル構造となっているものと推察される。

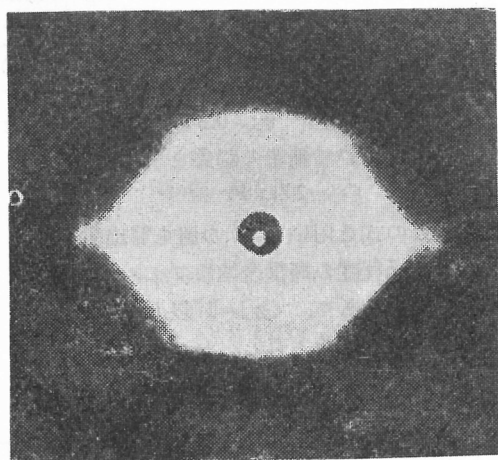
一方、エチレングリコールとコハク酸の縮合ポリエステルも、平面ジグザグ型の仮定値より小さいことが、Fullerら¹³⁾によって報告されている。構造単位の類似性に関連して注目される。

ポリβ-プロピオラク톤の示差熱解析を行った結果を第7図に示した。

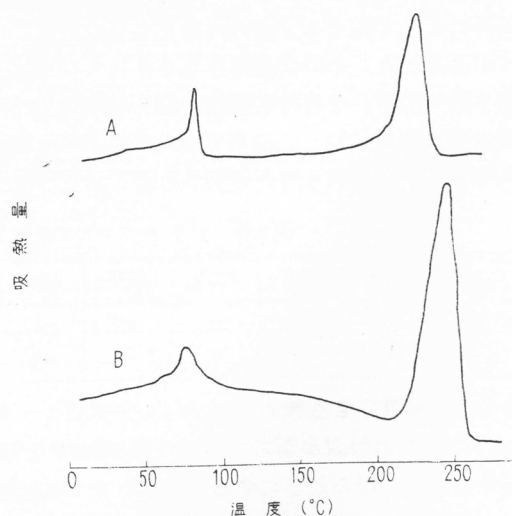
第7図の結果から、ポリマーの分子量が大きいものと小さいものとでは少し様子が異なる。すなわち、生成ポリマーの極限粘度が、



第6図 ポリβ-プロピオラクトン粉末試料のX線回折図



第5図 ポリβ-プロピオラクトン冷延伸フィルムのX線回折写真
 $d=40\text{mm}$, 30kV , 15mA , 45min



第7図 ポリβ-プロピオラク톤の示差熱解析
A: $[\eta]=0.09$, B: $[\eta]=0.80$

0.09のポリマーは85°Cおよび230°Cに鋭敏な吸熱を示すが、極限粘度が0.80のものは、75°Cおよび230~250°Cに幅広い吸熱がある。前者は融点に後者は熱分解温度に対応するものと考えられる。熱分解温度がポリマーの極限粘度が高いほど、高温に移動することはホルムアルデヒドポリマーと類似している。アルカリ触媒による岡村らの研究結果によると、ポリ β-プロピオラク톤の融点は、ポリマーの極限粘度の増加に比例して上昇し、約0.1以上ではその融点が110°Cの一定値を示す⁴⁾。

第7図における重合度が高い方が融点は低い事実は、非常に興味あることである。このポリマーが重合条件や処理条件によって異なる IR スペクトルを与えるということと関係があるものと考えられる。

1.4 結 言

以上、主として弱アルカリ型の各種触媒による β-プロピオラク톤の高重合反応に関する研究を行なった結果、塩基型触媒が一般に高重合体を与えるよい触媒となることを見出した。また、本重合系が移動や停止反応のほとんどない逐次重合系であることがわかった。得られたポリマーの赤外線スペクトルを調べると、重合条件や処理条件によって異なる2種のポリマーを生成する。また、このポリマーはX線的に結晶性であることなどが明らかになった。

2. ピリジン触媒による β-プロピオラク톤の高重合反応

2.1 緒 言

すでに報告したように、各種の弱酸の塩類や有機含窒素化合物は、β-プロピオラク톤高重合反応の有効な触媒となり、容易に極限粘度が3.0以上の結晶性ポリ β-プロピオラク톤が生成する。これらの触媒を用いた場合には、生成ポリマーの分子量は、重合収量が大きい程大きいという事実から、本重合系が連鎖移動反応の少ない逐次重合反応であると推論した。

本報においては、有機含窒素化合物として、特に有効なものの1つであるピリジン触媒を用いて、塊状ならびに溶液重合を行なった結果についてのべる。

2.2 実験の方法

触媒として用いたピリジンは、市販品をカセイカリで脱水後に蒸留したものである。モノマーは市販品を精留し、19mmHgで58°Cの留分をアンフルに分取し、-78°Cで冷却保存せるものを順次使用した。溶媒類は市販品をそれぞれ常法により精製して用いた。

重合は内径18mmφの硬質ガラス試験管をのぼして製作した封管中で行なった。試験管はよく洗滌後に充分乾燥し、窒素気流下でモノマーおよび必要な溶媒を仕込み、これを-78°Cに冷却して触媒を仕込んで封管する。所定温度の恒温槽に浸漬し、静置重合を行なった。反応終了後に生成物をクロロホルムに溶解し、溶液をエーテル中に注入してポリマーを析出せしめた。ポリマーを分離してエーテル洗滌後に50°Cで減圧乾燥を行なった。

得られたポリマーの分子量は、35°Cのクロロホルム溶液の極限粘度を測定し、前報で得た次式を用いて算出した。

$$[\eta] = 2.74 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.74}$$

2.3 実験結果と考察

2.3.1 溶液重合における重合速度、生成ポリマーの分子量ならびに触媒有効係数

2.3.1.1 重合速度および生成ポリマーの分子量におよぼすモノマー/触媒モル比の影響

前報でのべたように、この重合系においては、生成ポリマーの分子量は重合収量が大きい程大きいという一般的な傾向を観測した。そこでまず、一定温度の重合において、モノマーおよび触媒の添加量を変化せしめた場合の重合を調べることにした。結果を第7表に示した。

第7表 ピリジン触媒による β -プロピオラク톤の塊状重合における、
モノマーおよび触媒添加量の影響 重合温度：0°C

実験番号	モノマー量 (g)	触媒量 (mg)	M/C^*	固化所要時間 (hr)	重合時間 (hr)	ポリマー収量 (g)	M_P/C^{**}	$\bar{R}_P^{***}$	$\bar{M} \times 10^{-3}$
1	0.29	10	32.0	< 1.5	44	0.25	27.4	0.623	2.50
2	0.58	"	63.8	1.5	44	0.44	48.0	1.09	4.10
3	1.14	"	125	6.5	44	1.10	120.0	2.73	10.0
4	2.29	"	252	92.0	166	2.07	226.0	1.36	45.0
5	4.58	"	505	312.0	332	3.84	420.0	1.27	96.0
6	9.17	"	1001	—	1300	3.97	435.0	0.334	106.0
7	4.58	"	505	—	160	3.74	408.0	2.56	76.0
8	"	20	253	—	33	3.30	181.0	7.15	10.9
9	"	50	101	—	9.7	3.34	73.0	7.53	2.5
10	"	100	50.5	—	9.7	3.37	29.0	3.00	1.7

* M および C は仕込みのモノマーおよび触媒のモル数

** M_P は重合モノマーのモル数

*** R_P は単位時間当りの M_P/C

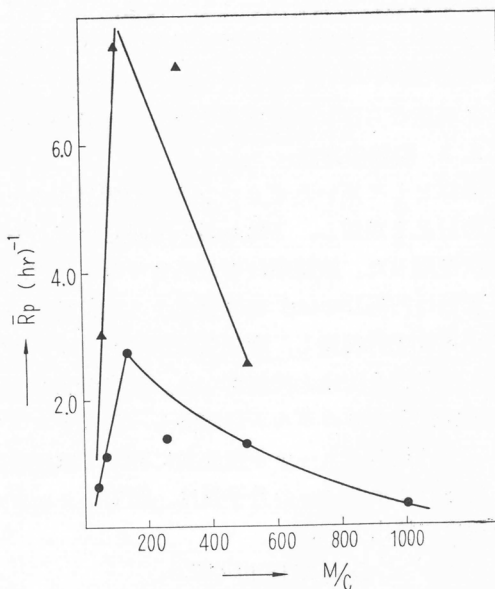
第7表の結果から、見掛け上全系が固化するまでの所要時間は、仕込んだモノマーと触媒の比 (M/C) が大きい程大きく、その依存度は2次以上であるように見える。また、ポリマー収量は M/C が大きい程大きい。しかし、近似的に単位触媒量当り重合したモノマーのモル数を重合時間で除して平均重合速度 ($\bar{R}_P$) と定義して、仕込みの組成 (M/C) に対して点綴すると第8図のようになる。

2本の曲線が一致しないのは、行なった条件の差異にもとづく平均速度のちがいが出たものであり、触媒およびモノマー量を変えたいずれの場合についても、 M/C が増すと重合速度が増し、ある値以上になると急に減少する傾向があることがわかる。 M/C が小さい領域では、重合速度はモノマー量が多い程大きい。 M/C の小さい領域、すなわち、重合収量が小さい領域では、低分子量体が測定にかからないため、 M/C が大きい程速度が大きく観測されたものと考えられる。

この重合系は、ある一定重合時間後に系が白濁してポリマーが析出するという特徴がある。重合開始後、系が白濁するまでの時間も M/C が大きい程大きい。また、このように重合速度が M/C が大きい程小さくなるのは、このモノマーはポリマーをよく溶かすので、系の粘度増加あるいは成長鎖の活量の変化によるものと考えられる。

一方、生成ポリマーの分子量と重合収量との関係を第9図に示した。

この結果から明らかなように、前報でのべた本重合系の一般的な特徴、すなわち生成ポリマーの分子量が重合収量と共に増大するという関係は、触媒量およびモノマー量を変えた場合にも確



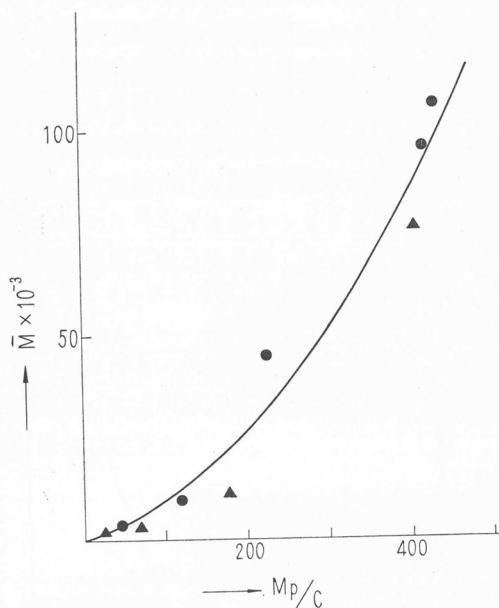
第8図 平均重合速度におよぼす仕込組成の影響

●; 触媒量を変えた実験
▲; モノマー量を変えた実験

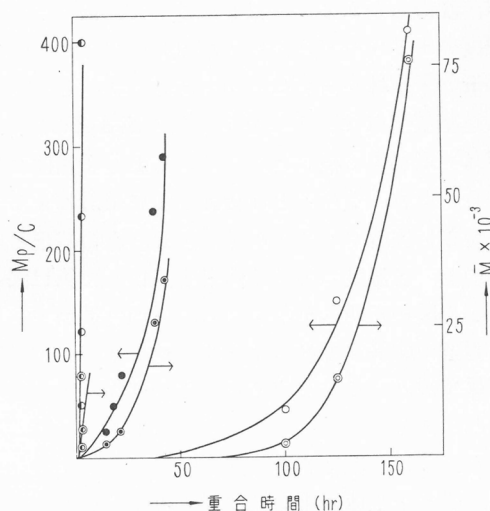
かめられた。生成ポリマーの極限粘度と平均分子量との間の関係は、分子量が 1×10^4 程度という比較的分子量の低いものについて得られたものであるから、第8図の関係が実際には比例関係にあるか否かについては明確ではない。もし、粘度と分子量の関係式的全領域について満足されるとすれば、重合収量の増加と共に平均のポリマー鎖数は減少することになるのであるが、低分子量体の粘度におよぼす寄与が小さくなるために、上方に凹になった可能性もあるのである。

この図から、前報で述べた触媒の有効係数は約1程度であることがわかる。すなわち1分子のピリジンは1コの活性点となっていると結論できる。

2.3.1.2 重合収量および生成ポリマーの分子量におよぼす重合温度および重合時間の影響



第9図 生成ポリマーの分子量と重合収量との関係
●; 触媒量を変えた実験
▲; モノマー量を変えた実験



第10図 重合収量および生成ポリマーの分子量におよぼす重合時間の影響
重合収量; ○ 0°C, ● 15°C, ◎ 35°C
分子量; ◎ 0°C, ● 15°C, ○ 35°C

第8表 ピリジン触媒によるβ-プロピオラク톤の塊状重合における
重合温度および重合時間の影響
触媒: ピリジン10mg, モノマー: 4.58g, $M/C=505$

実験番号	重合温度 °C	重合時間 hr	収量 M_P/C	$M \times 10^{-3}$
11	0	100	43	2.5
12	"	125	150	15
13	"	160	410	76
14	15	14	27	1.4
15	"	18	50	2.8
16	"	21	82	5.6
17	"	38	234	26
18	"	42	292	34
19	35	0.5	55	1.4
20	"	1	120	2.1
21	"	2	230	6.6
22	"	4	400	16.0

塊状重合における重合収量および、生成ポリマーの重合度におよぼす重合時間の影響を、各重合温度において調べた結果を第8表に示す。

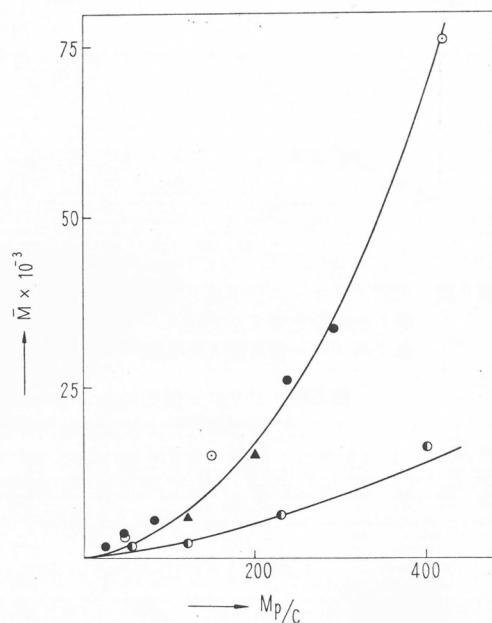
第8表から、いずれの温度の場合にも生成ポリマーの分子量は、重合時間の増加に伴って増大していることがわかる。重合収量および生成ポリマーの分子量の変化を第4図に綜括する。

第10図から、各重合温度の場合共に、重合収量および生成ポリマーの分子量は重合時間の増加と共に、上方に凹の曲線を書いて増加していることがわかる。

低温度の場合を比較すると、35°Cの場合にはあまり加速効果は顕著ではない。重合収量が急速に増大する時期を第10図から調べると、 M_p/C の値が約20~80である。速度が加速的に増大することは、触媒とモノマーの反応による活性点生成反応がおそいことによるものと考えられるが、沈殿したポリマー量を測定して、収量を求めるという筆者らの実験では、 M_p/C が20~100程度のポリマーではかなり溶剤にとけるので、収量を過小評価している可能性が大きい。ここでは低分子量体が分析にかからぬために、このようなことが起こったと推察しておくことにする。仕込組成 (M/C) の影響を調べた第8図の結果も、明らかに M/C が100以下の条件では速度は M/C 増加する程大きい。これも低分子量体が観測にかからないためであるとして満足に説明される。なお、このことは後述する膨張計による重合実験の結果ともよく一致する。

つぎに生成ポリマーの分子量と、重合収量との関係についてのべる。第8表に得られた結果に基づき、各温度における両者を点綴して第11図に示した。

この図から明らかなように、低温度領域では両者の関係は温度によらず、約1本の曲線関係で表わすことができる。この曲線が上方に凹であることについてはすでに前項でものべたように、粘度式の不適合性によるものか、低分子量体の平均値に対する寄与が小さいためかについては明らかではない。しかし、いずれにしても生成ポリマーがゆっくり成長していることおよび、低温度領域では触媒の有効係数が約1程度であることは間違いないところである。35°Cにおける α を概算すると5~10という値を得る。すなわち、入れた触媒よりも活性点が数倍以上も多いことになる。しかし、重合収量と共に、生成ポリマーの分子量が増大していることを考慮すれば、連鎖移動反応がかなり多く起こっていると考ええるよりも、別な種類の活性点が生成していることが考えられる。このことは35°Cの速度式がかなり異なるということと対応するものである。



第11図 重合収量 (M_p/c) と生成ポリマーの分子量の関係
○ ; 0°C, ● 15°C, ▲ 25°C, ◐ 35°C

2. 3. 2 溶液重合における重合速度、生成ポリマーの分子量ならびに触媒有効係数

2. 3. 2. 1 モノマー逐次補給型重合

トルエンはポリマーの良溶媒であるのでトルエン溶媒を用い、予め4本のアンプルに原料を封入し、ある時間後に1本だけ開封し、残りのアンプルに一定量のモノマーを補給して、重合を継続させるという方法の実験を行なった結果を第9表に示した。

第9表 トルエン溶液重合におけるモノマー逐次補給型重合実験
 重合条件 重合温度 35°C, トルエン 4ml, ピリジン 50mg,
 毎回のモノマ補給量 1.14g

実験番号	モノマー量 g	重合時間 hr	重合収量 g	M_P/C	$\bar{M} \times 10^{-3}$	α
23	1.14	2.6	0.53	12	1.3	0.67
24	2.29	9.6	1.53	33	1.7	1.40
25	3.43	22.6	2.92	64	4.0	1.15
26	4.58	34.6	3.84	84	7.5	0.81

平均 1.01

第9表の結果から明らかなように、モノマー量の多い程重合速度は低下していることおよび、この溶液重合の場合にもモノマーを多く添加する程分子量の大きなポリマーが得られることがわかる。すなわち、本重合系は溶液重合の場合にも逐次重合反応である。しかも著者らの定義した触媒有効係数 α は約1.0であり、この値は同温度の塊状重合の結果と非常に異なる。塊状重合で観測された活性点の増大現象が、溶液重合では観測されぬということは非常に興味あるところであり、別な過程で生成したピリジン以外の、たとえばモノマーの変質によって生成した活性点が系の粘度増加のために、ピリジンから生成した活性点と同じ挙動をしているものと推察される。

2.3.2.2 重合速度、触媒有効係数におよぼす溶媒の種類の影響

上述のように、溶液重合は塊状重合の場合と少し異なった結果を示している。このことは溶媒がただ単なる不活性媒体として、モノマーや触媒の希釈に役立っているのみではなく、開始や成長過程に実質的影響を与えていることを物語るものである。第10表には、添加溶媒の種類を変えた場合の結果を示した。

第10表 ピリジン触媒による β-プロピオラク톤重合における添加溶媒の影響
 ピリジン 50mg, モノマー 1.43g, 溶媒 3.75ml. 重合温度 0°C,
 重合時間 24hr.

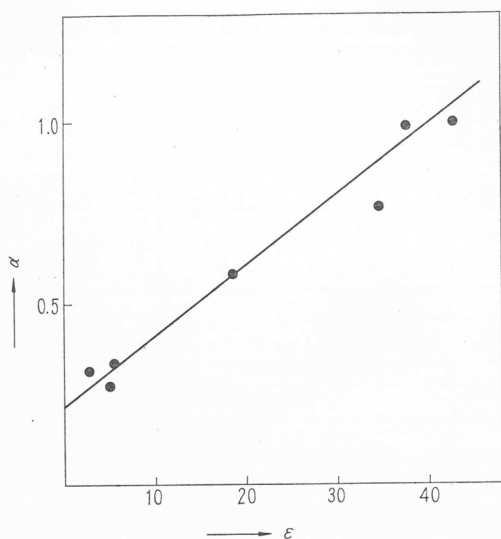
実験番号	溶 媒	溶媒の誘電率	重合収量 g	M_P/C	$\bar{M} \times 10^{-3}$	α
27	ト ル エ ン	2.38	0.85	17	4.00	0.31
28	エチル エーテル	4.34	0.85	17	4.60	0.27
29	クロロベンゼン	5.62	1.16	23	5.00	0.33
30	シクロヘキサノン	18.2	1.20	24	3.00	0.58
31	ニトロベンゼン	34.3	1.43	30	2.80	0.77
32	アセトニトリル	37.5	1.39	28	2.05	0.98

第10表の結果は、重合収量は溶媒の誘電率が大きい方が大きいこと、および生成ポリマーの分子量に基づき触媒有効係数を算出すると、明らかに α は誘電率の大きい溶媒を用いる程大きい。重合収量については明確ではないので、 α を誘電率に対して点綴すると第12図を得る。

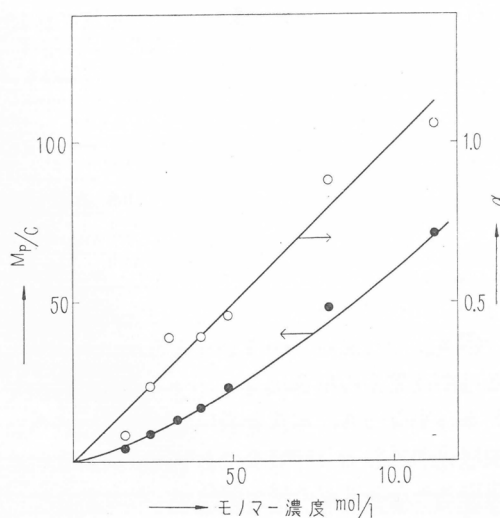
この結果から、溶液重合における触媒の有効係数 (α) は、使用する溶媒の誘電率に比例して増大することがわかる。このことは活性点は溶媒が関与して生成するが、その化学的性質によるものではなく、系の誘電率によって変る平衡反応によって生成することを示している。β-プロピオラク톤の誘電率を常法によって測定すると約42という値を得た。このことは第12図の直線が原点を通らぬことと対応する。すなわち、トルエンの場合でもモノマーの誘電率が大きいために、 α が大きな値を示したものと考えられる。

2.3.2.3 トルエン溶液重合におけるモノマー濃度の影響

ピリジン触媒による β-プロピオラク톤の重合においては、活性点の生成および成長反応は、



第12図 溶液重合における溶媒の誘電率(ϵ)と触媒有効係数(α)の関係



第13図 トルエン溶液重合における重合収量および触媒有効係数におよぼすモノマー濃度の影響

第11表 トルエン溶液重合におけるモノマー濃度の影響
触媒 ピリジン 50mg, 全容積 5ml, 重合温度 0°C, 重合時間 24hr.

実験番号	モノマー ml	トルエン ml	(M) mol/l	収 量 g	M_P/C	$\bar{M} \times 10^{-3}$	α
33	0.50	4.50	1.6	0.17	3.5	1.7	0.07
34	0.75	4.25	2.4	0.36	7.3	2.4	0.22
35	1.00	4.00	3.2	0.62	12.5	2.4	0.38
36	1.25	3.75	4.0	0.82	16.7	3.2	0.38
37	1.50	3.50	4.8	1.10	22.3	3.6	0.45
38	2.50	2.50	8.0	2.40	48.7	4.0	0.88
39	3.50	1.50	11.2	3.49	70.7	4.8	1.06

溶媒の種類によってかなり大きな影響を受けていることがわかったので、トルエン溶媒を用いた場合にモノマー濃度を変えて重合の変化を観測した。得られた結果を第5表に示した。

この結果からも明らかであるように、重合収量および触媒有効係数はモノマー濃度が大きい程大きい。いまこの関係を点綴すると第13図のようになる。

すなわち、触媒有効係数はモノマー濃度に比例して増大する。この関係は溶媒の種類を変えて得られた結果と全く一致する。この事実、活性点が系の誘電率に依存する平衡反応によって生成するとする機構を支持する1つの根拠となる。また、重合収量もモノマー濃度が大きい程大きいとその傾向は上方に凹の曲線を描いている。この事実は重合収量の小さい領域では低分子量体が観測にかかってこなかったためと推察される。

2.4 結 言

以上、ピリジン触媒による β -プロピオラク톤の重合反応に関して研究を行なった結果、一般に重合速度は重合の進行に伴って減少し、溶液および塊状重合のいずれの場合にも生成ポリマーの分子量は重合収量が高い程大きい逐次重合反応であることを確かめた。触媒の有効係数は1程度であることがわかった。塊状重合の場合には35°Cでは、ピリジン以外の物質から生成する活性点があることおよびトルエン溶液重合ではこのことが起こらぬことが推察された。重合収

量は重合時間と共に急速に増大するが、重合初期に生成する低分子量体が測定にかからぬためであると推論した。活性点生成に関して、触媒有効係数はモノマー濃度の一次に比例するが、これは溶液の誘電率に起因することを各種の溶媒を用いて確かめた。この結果から活性点生成は誘電率によって決まる平衡反応によって生成すると考えた。

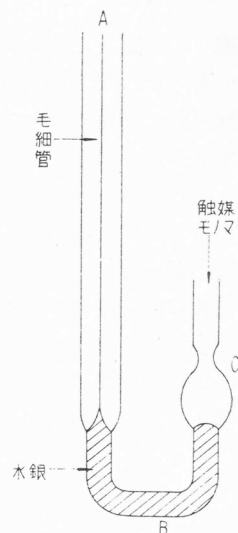
3. ピリジン触媒による β -プロピオラク톤重合反応の機構

3.1 緒言

前報でのべように、ピリジン触媒による β -プロピオラク톤の高重合反応においては、活性点生成に、モノマーおよび系の誘電率が影響し、重合速度が加速的に増加し、やがて再び減少する。本報においてはこれらの内容および本重合反応の機構を解明する目的で、膨張計を用いて塊状および溶液重合反応を追跡して速度論的解析を行ない、モノマーと触媒の作用および、重合の経時変化を赤外線スペクトルで観測して、重合反応の微細構造を追求した結果について報告する。

3.2 実験の方法

重合速度の追跡は直径 1mm の毛細管と、約 4ml の内容積の球状部を有する第14図のごとき U 字型の膨張計を製作する。これに精製した水銀を球状部の付根まで注入する。球状部がかくれるまでドライアイス-メタノール浴中に浸漬して冷却する。つぎに所定量の触媒とモノマーを入れる。このときモノマーの液面は、C 部の少し下になるようにする。ハンドバーナーを用いて C 部を毛細管状に引き延ばし、少し温めて水銀が液状になってから A 端より窒素圧をかけて、モノマー液面を調整しながら球の中にガスが残らないように封じる。これを所定温度の恒温槽に浸漬し、反応に伴う水銀面の高さの変化を記録する。毛細管部の容積については、予め検量曲線を作っておき補正を行なった。モノマー、ポリマーの比容の差と実測容積収縮率から転化率を計算した。別に同一反応条件で封管重合を行なったが全く同様の結果が得られ、水銀の影響は認められなかった。用いた試薬であるピリジン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどは、KOH 上で乾燥後精留し、それぞれ定沸点主留分を使用した。トルエン、クロロホルムもそれぞれナトリウム、五酸化リンを用いて乾燥し、蒸留して用いた。モノマーは使用直前にその都度蒸留して定沸点部分を使用した。

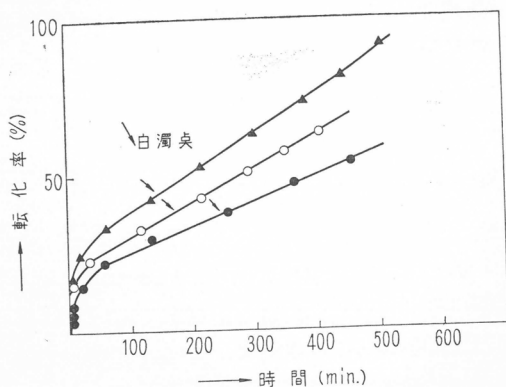


第14図 膨張計による重合速度測定装置

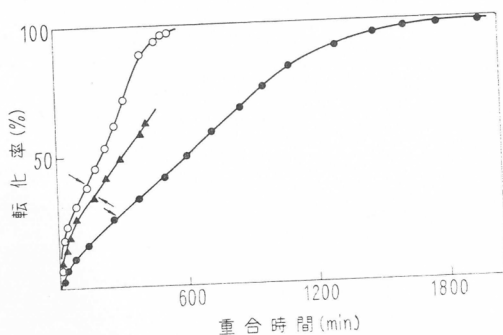
3.3 実験結果と考察

3.3.1 膨張計による重合速度の測定

まず、モノマー量を一定にし、ピリジン量を変えて重合温度 25°C、35°C、ならびに 40°C の場合について測定を行なった。モノマーのポリマーへの転化率と重合時間の関係を第15図および第16図に示す。第15図、第16図の結果から明らかなように、いずれの場合も初期に急激な容積収縮があり、後にはゆるやかになる。初期の反応は高温ほど顕著である。なお反応の進行とともに系は白濁し、さらに重合をつづけると白色ポリマーが析出して沈積し始める。最後には全体がゲル状となって固化し、各所に隙間ができて水銀が入り込む。したがって反応を三段階に分ることができる。すなわち(1)初期均一反応段階、(2)固体ポリマー析出不均一反応段階、(3)ゲル状固化段階の三段階である。大体において(1)は初期の上に凸の曲線部分に相当し、(2)は中期の直線部分、(3)は後期に転化速度の低下する部分が相当する。前報までの方法、すなわち生成ポリマーを沈殿法で

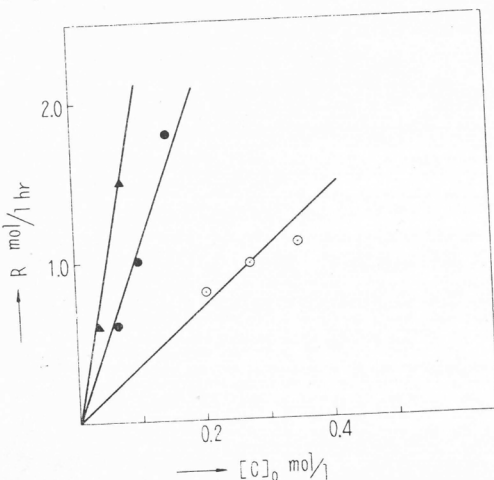


第15図 膨張計によるβ-プロピオラクトン塊状重合の実験結果
重合温度 25°C
○; モノマー量 4.92g 触媒 67mg
●; // 4.81g // 90mg
▲; // 4.81g // 112mg

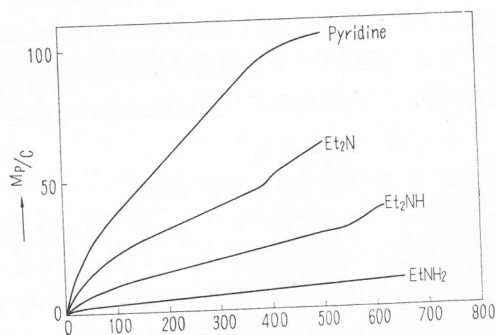


第16図 膨張計によるβ-プロピオラクトン塊状重合の実験結果
重合温度 35°C
○ モノマー量 4.45g 触媒量 22mg
● 5.14g 22mg
▲ 4.98g 34mg
矢印は白濁点

分離して測定した重合収量と重合時間の関係は、重合初期に誘導期間に相当する低速度を示す領域があった。重合速度はしたがって、加速度的に増大するように観測されたのである。ところが膨張計で測定すると、明らかに初期から重合が起こっている。むしろ初期速度は非常に大きいのである。この事実是一般に高重合体量を観測する従来法に対して重要な提案を行なうものである。すなわち、本重合の場合には初期に生成した低分子量体は観測にかからず、このため誘導期があるように観測されたものと考えられる。上の図からほぼ $M_p/C=20\sim40$ 程度まで転化した時に中期に移行するという傾向がある。中期の速度が初期の値よりも大きいのは、系の粘度増加のために、速度は重合収量の増加に伴って減少するが、ポリマーが析出すると系の粘度はむしろ減少し、そのため速度は上昇するのであろう。しかもこの値が一定であることは、固体が析出している状態では重合が進行しても、もはや系の粘度が変らぬために一定速度を示しているものと考えられる。中期の直線部分は一番長いので反応を定量的に表現する期間として採用し、近似



第17図 β-プロピオラクトン塊状重合における定常速度におよぼす触媒濃度の影響
重合温度 ○ 25°C, ● 35°C, ▲ 40°C

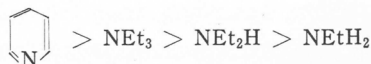


第18図 各種アミンを用いた場合のβ-プロピオラクツンの塊状重合
重合温度 35°C, モノマー量 4.5g
触媒量 1×10^{-3} モル

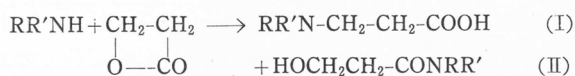
的にその勾配を求めて定常速度 R とする。 R を触媒濃度に対して点綴すると第17図を得る。第17図の結果から、定常速度は触媒濃度の一次に比例することがわかる。すなわち、

$$R = k [C]$$

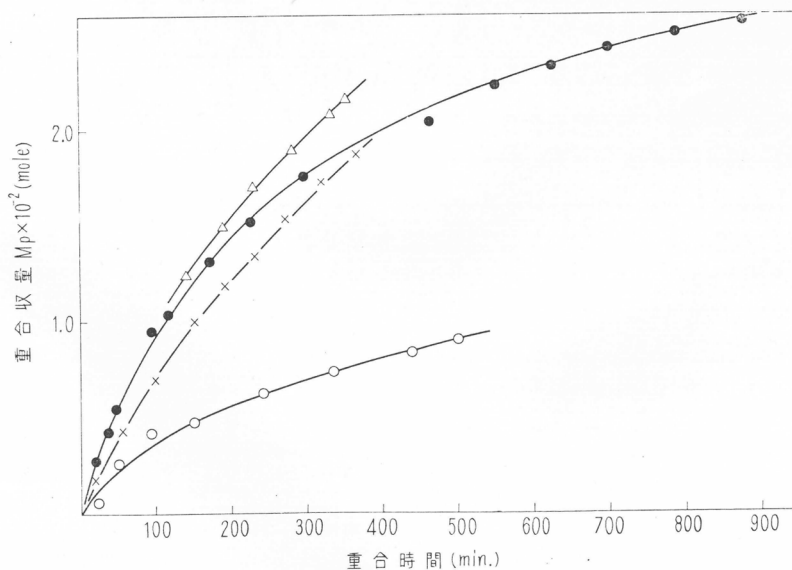
定常期においては、白色のポリマーは析出しているので異相系となっている。つぎに膨張計を用いた実験において、各種の脂肪族アミンを触媒とした場合について測定を行なった結果を第18図に示す。第18図の結果から、いずれの触媒の場合にも重合の機構が異なると考えられる3つの期間が観測された。第18図から触媒量当りの定常速度を求めて比較すると、重合活性の順序はつぎのようになる。



一方、アミン類と β-プロピラオクトンの反応は、Gresham らの研究によると、第1級、第2級アミンからは N-置換 β-アラニンまたは N-置換 β-ヒドロキシプロピオン酸アミド (II) を生成する。



両者の生成割合は、アミンの種類、反応温度、溶媒、添加順序などによって変化する。一方、3級アミンではベタインのみが生成すると述べられている。したがって、もし (I), (II) いずれか一方のみに重合活性があり、他方が不活性またはわずかしき活性がないとすれば、第1, 2級アミンでは両者の生成割合によって活性が変動する可能性がある。第3級アミンではこのようなことはなく一定の活性を示す。上の結果からベタイン型化合物を形成し、このものが活性点となっているものと推察される。第15図および第16図の期間(1)の意味を考える目的で、ポリマーの良溶媒であるクロロホルムを用いた溶液重合を、膨張計を用いて測定した結果を第19図に示した。



第19図 膨張計による β-プロピラオクトンの溶液重合の実験結果

溶媒；クロロホルム，重合温度；35°C，全容積 5ml.

モノマー濃度 ● 20 vol%，● 40 vol%，△ 60 vol%，× 80 vol%

第18図を第15図および第16図と比較すると、著しく異なることがわかる。すなわち、塊状では機構が異なると予想される3つの段階が確実に観測されたが、溶液重合では全く一般の均一系の反応と同じ傾向である。この事実は塊状重合における第1段階は、実質的に溶液重合と同じであり、第2段階でポリマーの析出による速度の増加と、その値が一定となるという塊状重合の特徴があらわれるのである。第3段階における速度減少は再びゲル化が起こることによるものである。

第18図の結果から、溶液重合の場合にはモノマー濃度が大きい程速度が増大するという一般的な傾向があるが、塊状に近いような高濃度領域では塊状と同じように速度が逆に減少することがわかる。また、重合速度はモノマー濃度が実質的に変化しないと考えられるような条件下でも重合時間と共に変化している。この事実は前報で討論した重合速度が系の状態変化するすなわち、粘度増加あるいは成長鎖の活量の変化について問題を提出することになる。このことについてはつぎにのべる。

3.3.2 重合速度におよぼすモノマー初濃度の影響および重合の進行に伴う重合速度の低下

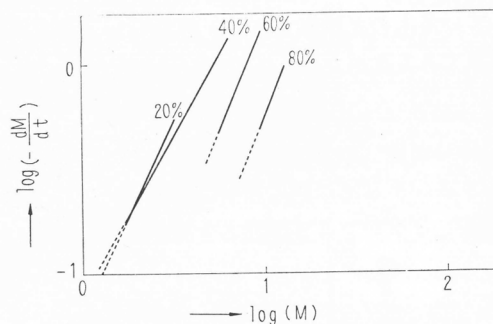
塊状重合における初期均一反応および、中期不均一反応段階について検討し、反応次数をまず求めることにした。塊状重合の場合には、重合速度がモノマー濃度のみの関数と考えて、転化率 $-dM/dt$ と $\log(M)$ をプロットすると、初期均一反応部分は非常に傾斜の大きい直線となり、中期は水平の直線状となる。すなわち $[M]$ に関せず $-dM/dt$ は一定となる。これから計算すると $[M]$ に関する次数 n の値は初期では甚だ大きく4~5程度となり、中期では0となることになる。これを溶液重合の場合と比較するとつぎのようになる。

第20図の結果から、溶液重合の場合には重合の全領域についてほぼ一定の関係があることがわかる。その関係は、重合速度のモノマー濃度依存指数が、モノマー初濃度が増加する程大きい。同様の実験をポリマーを溶かさないトルエン溶液中で行なうと、ポリマーは直ちに析出する。トルエン系の場合には、モノマー濃度が20%の場合に次数は7.3、50%の場合には4.1と低下する傾向を示している。これらの値はクロロホルムの場合と比較するとはるかに大きい。このことは塊状重合の結果とよく一致する。

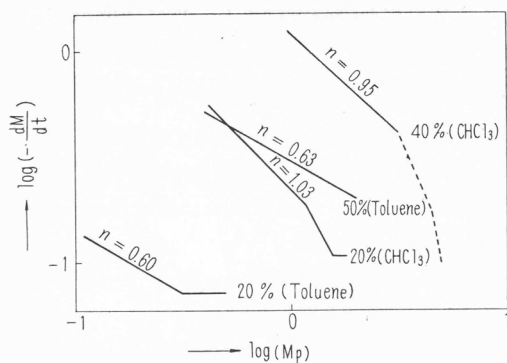
以上の事実は本重合系においては、重合速度をモノマー濃度のみの関数として表わそうとすることが誤りであることを指摘していると思われる。すなわち、本重合系では逐次重合反応

であり、重合鎖の数が一定である。したがって重合速度は成長速度と重合鎖数の積に等しい。したがって重合速度の減少は、成長速度の減少であると考えられる。そこで重合速度を重合鎖の長さの関数として表わすことにした。得られた結果を第21図および第22図に示す。第21図および第22図の結果から、いずれの場合にも重合速度を生成ポリマー量の関数として表わし得ることがわかる。これらの事実に基づき、重合速度をモノマー濃度および生成ポリマー量の関数としてそれぞれの次数を定義して求めた結果を第12表に示した。

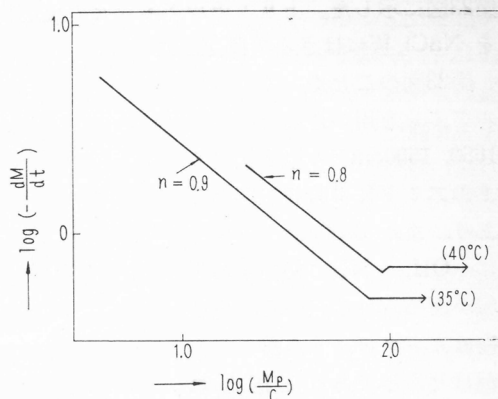
これらの結果から、重合速度を生成ポリマー量の関数として表わす方がよいことがわかる。す



第20図 ピリジン触媒による β -プロピオラクトン溶液重合における重合速度のモノマー初濃度による変化および重合経過に伴う変化
溶媒；クロロホルムピリジン 12mg,
全容積 5ml. 重合温度；35°C



第21図 ピリジン触媒によるβ-プロピオラク
トン溶液重合における重合速度にお
よぼす生成ポリマー量の影響
全容量 5ml. 触媒 0.012g 重合温度 35°C



第22図 ピリジン触媒によるβ-プロピオラク
トン塊状重合における重合速度にお
よぼす生成ポリマー量の影響

なわち

$$R_P = \frac{dM_P}{dt} = \frac{k}{M_P^\beta}$$

このように表わすことによって、重合速度を異状に高いモノマー濃度依存指数の関数として表わすことの不都合を除くことができる。このことは、系の状態変化に基づく反応速度の変化を高重合反応に適用するという意味において重要であると考えられる。上記βの値は第12表の結果からほぼ0.5~1.0に変化し、この値は明らかに使用する溶媒によって異なる。この事実は系の粘度と密接な関係があることを意味している。すなわち、βの値は

クロロホルム>モノマー>トルエン

の順序であり、この順序はポリβ-プロピオラクトンの溶解性と非常によく一致する。このことはさらに良溶媒の場合には、モノマー濃度が小さい程βは大きく、不良溶媒の場合にはむしろモノマー濃度が高い程、β値が大きいこととよく一致する。また沈殿してくる塊状系では、実質的に0となることもよく理解される。従来、2分子反応において構成分子量と、付加速度の関係は研究されているが、その大きさが少し大きくなると一定値となる。しかし、高重合反応のような場合には、ポリマーの実容積や活量は非常に異なり、特にポリマーの良溶媒を用いた場合には、活量は溶媒和によっていちじるしく変化することは、十分考え得ることである。筆者らはこのβの値を重合鎖の活量係数と名付けた。この考え方によって、本重合反応の速度論的実験結果はほぼ満足された。

3.3.3 重合初期過程の赤外線スペクトルの研究

次の重合反応の微細構造を調べる目的で、各種アミンとモノマーの作用を赤外線スペクトルで調べることにした。まず、試験管にアミンを取り、メタノール-ドライアイス浴で-78°Cに冷却し、その上に等モルのβ-プロピオラクトンを徐々に加える。ゆっくり昇温し、反応が終了してから過剰のアミンを減圧で除去する。この場合に溶媒は使用しない。生成物の赤外線スペクトルを

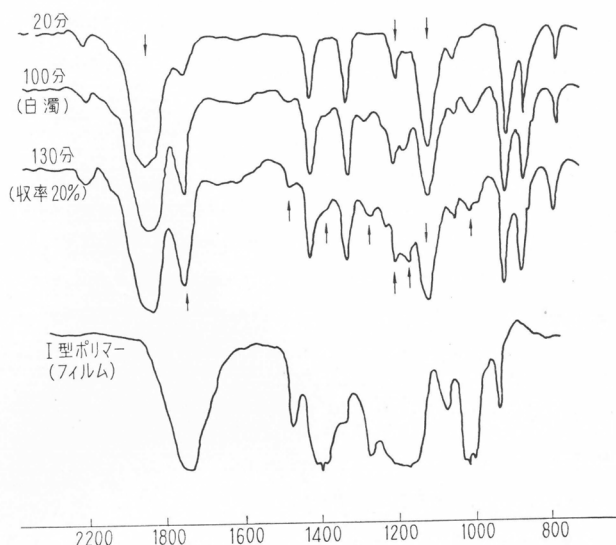
第12表 ピリジン触媒によるβ-プロピオラク
トンの重合反応条件と反応次数の関係

モノマー濃度	$R_P = k(M)^n$ 反応次数 n	$R_P = k/M_P^\beta$ 反応次数 β
溶液重合20%		
クロロホルム溶液	1.9	0.95
40% "	1.8	1.03
60% "	2.3	0.78
80% "	2.5	0.47
20% トルエン溶液	4.1	0.60
50% "	7.3	0.63
塊状重合 (初期一均一相)	4~5	0.8~0.9
(中期一不均一相)	0	0

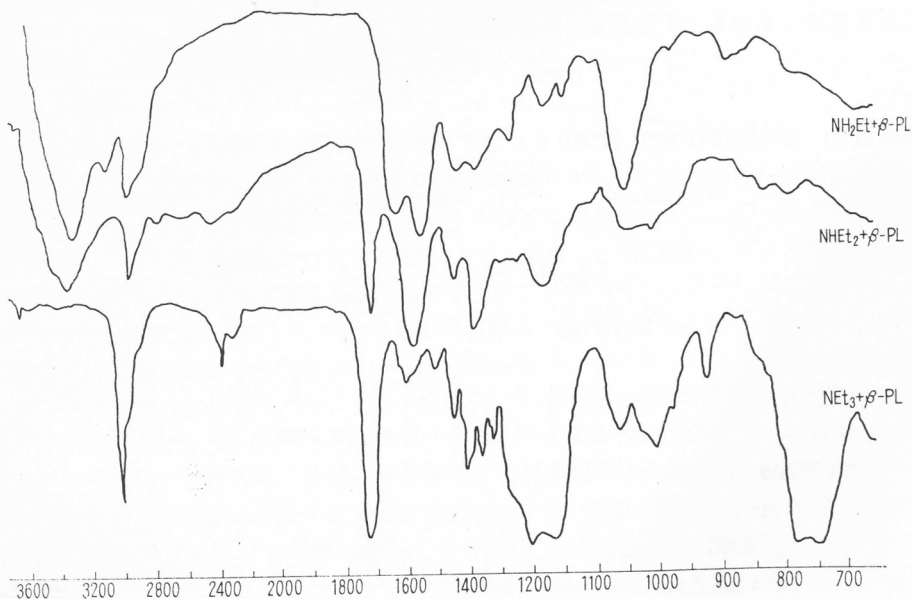
第23図に示した。トリエチルアミンとの反応物は、クロロホルム溶液で測定し、他は生成液状物を NaCl 板にはさんで測定した。

第23図のごとく、モノエチルアミンを用いた場合には、 $1650, 1560\text{cm}^{-1}$ の第2級アミドのアミドI, II吸収が顕著であり、また 3300cm^{-1} は付近に—OH, —NHに相当する吸収が認められる点から、生成物はヒドロアクリル酸アミドがほとんどであると思われる。エステルにもとづく吸収はなく、ポリマーは生成していないとみてよい。ジエチルアミンでは、アミドが生成しておれば第3級アミドであるから、 1650cm^{-1} 付近の吸収が存在するはずだがほとんどなく、しかも COO^- と思われる 1600cm^{-1} の吸収が著しい。

さらに 2500cm^{-1} 付近に NH^+ によると思われる巾広い吸収がある。またエステル $\text{C}=\text{O}$ によると思われる 1750cm^{-1} 付近の吸収がかなり強い。このことから主として β -アラニン型化合物が生成し、且つ、一部重合がすでに起こったものと見られる。トリエチルアミンではバタインができることはすでに報告した。ここでも一応、 1600cm^{-1} 付近に吸収が認められるがポリマーに基づく 1730cm^{-1} と、 1200cm^{-1} 付近の吸収が極めて顕著である。これらの結果から β -アラニン また



第24図 ピリジン触媒による β -プロピオラクトン塊状重合における混合系の赤外線スペクトルの経時変化
ピリジン 10mg, モノマー 2.3g, 重合温度 20°C



第25図 各種アミン類と β -プロピオラクトンの等量混合物の赤外線スペクトル

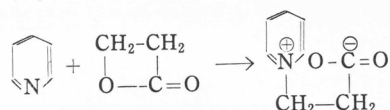
は β-プロピオラク톤の反応物が、ほとんどアミド型になるものと考え、ピリジン触媒を用いた場合の塊状重合における混合系の赤外線スペクトルの経時変化を調べた結果を第24図に示した。すなわち、ピリジンを触媒とし、20°Cで塊状重合を試み、20分、100分、130分とにおいて反応混合物を採取し、赤外線スペクトルを測定した。図中、下向きの矢印は、モノマー、上向きの矢印はポリマーの吸収帯を示している。20分後のチャートに、既にポリマーのエステル吸収 (1170 cm⁻¹) が微弱ながら現われている。この吸収はモノマーではなく、一応重合が始まっているものと思われる。このとき、系は透明で全く肉眼的な変化はない。多分既に低分子量のポリマーがわずかに生じているが、モノマーに可溶と思われる。100分後も試料調製時は全く透明で変化がなかったが、測定の途中で白濁が認められた。光のエステル吸収帯は強くなり、1740cm⁻¹ 辺の C=O の吸収も強くなっている。その他各所にポリマーの吸収が現われてきた。130分後はこの傾向はさらに著しくなっている。1000cm⁻¹ 付近の吸収の形から、このポリマーは既に I 型³⁾ の構造を有すると思われる。

3.3.4 ピリジン触媒によるβ-プロピオラク톤高重合反応機構

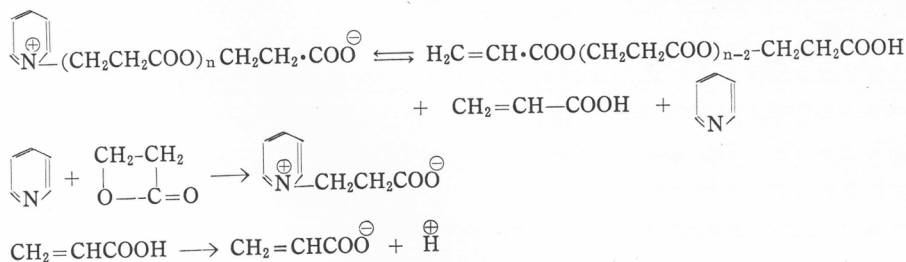
以上の実験事実にもとづき、本重合反応の素反応および機構について考察を行なう。

3.3.4.1 開始反応および初期段階

重合の開始は、第1級、第2級アミンではN-置換 β-アラニン、第3級アミンおよびピリジンではベタインの生成によって起こる。N-置換 β-アラニンも両性電解質であり、反応系内で両性イオンとして存在すると考えれば、ベタインと同様に考えることができる。すなわち、

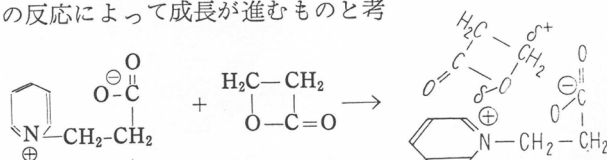


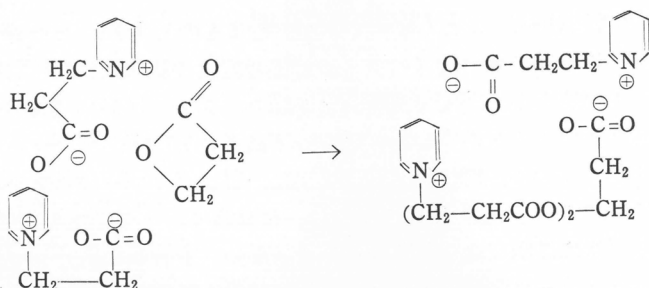
この反応は塊状重合の場合には、ほとんど定量的に進むが、一般には用いる溶媒の種類によって異なる。しかし、差異は溶媒の化学反応性によるのではなく、ただ、誘電率の大きさのみによるのである。このことはアルキル炭素-酸素開裂の起こり易さが、溶媒の誘電率によって異なることを意味し、誘電分極の程度がこの平衡反応の定数を決めているものと推論される。なお、塊状重合の場合に、35°Cでは鎖数が非常に多く観測されたが、これは例えばつぎの反応によって別種の活性種を生成し、このものが高粘度系で逐次的に重合するものと考えられる。



3.3.4.2 成長段階

成長段階におけるモノマー消費速度は、実質的に分子量増加速度に等しいことがこの系では確かめられている。そして例えばつぎの反応によって成長が進むものと考えられる。

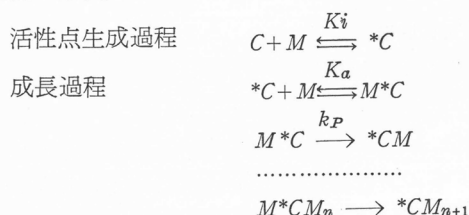




本重合系においては、失活や連鎖移動反応が実質的に無視しうるという特徴がある。故にこれらについては取りあげない。

3.3.4.3 反応速度式と重合度式

上記の素反応にもとづき、モノマー消費速度および重合度を表わす式を導入する。



上式において M^*C は、活性点近傍に配位した状態を表わすものとする。活性点生成反応およびモノマーの配位した反応は平衡にあるものとする。

$$\begin{aligned}
 [{}^*C] &= \frac{K_i[M][C]_0}{1 + K_i[M]} \\
 R_P = \frac{dM_P}{dt} &= \frac{k_P[M^*C]}{M_P^\beta} = \frac{k_P K_i K_a [C]_0 [M]^2}{M_P^\beta \{1 + K_i[M] + K_i K_a [M]^2\}}
 \end{aligned}$$

生成ポリマーの分子数式はつきのごとく与えられる。

$$\bar{M} = \frac{\int R_P dt}{\alpha[C]} = \frac{M_P}{\alpha[C]_0}$$

これらの速度式および重合度式は、全実験事実をほぼ定量的に表現するものであり、提出した機構が支持されるものとする。

3.4 結 言

以上、ピリジン触媒による β -プロピオラク톤の高重合反応を、膨張計および初期過程の赤外線スペクトル分析を用いて研究した結果、第3級アミンがベタイン化合物を形成して、最も有効な触媒となること、初期誘導期と考えられていた過程でも、低分子量体が生成していること、重合の進行と共に速度が減少するが、速度をモノマー濃度の関数として表わすことが不都合であることを確め、重合収量の関数として表わすべきことを提案した。成長鎖の活量は成長鎖の長さのごとき系の状態変化の関数を考えた。また、初期過程を赤外線スペクトルで調べ、ベタイン型化合物ができ、これによってI型ポリマーが生成してくることを確めた。これらの結果にもとづき、素反応および速度式や、重合度式を誘導して、設定した素反応が正しいことを論証した。

結 論

論

以上、 β -プロピオラク톤の触媒高重合反応を研究した結果、各種のリン酸塩や脂肪族あるいは芳香族アミンが、特に高重合体を与える有効な触媒となることを発見した。これら、触媒を用いた場合に生成するポリマーはX線的に結晶性であり、処理条件によって異なる2つの赤外線ス

ペクトルを与えることおよび分子量は数万以上の高重合体の容易に得られることがわかった。さらにピリジン触媒を用いて定量的な研究を行なった結果、本重合系は重合鎖増加反応や、活性点失活反応がほとんどなく、成長反応のおそい逐次重合系であることがわかった。活性点は、モノマーとの作用で生成するベタイン型化合物であることを、初期重合系の赤外線スペクトルで確認した。また、活性点生成量は溶媒の種類によっていちじるしく異なるが、溶媒の化学的性質によるのではなく、系の誘電率によって誘起されたモノマーの分極による、ベタイン生成反応の平衡定数の大小によるものと考えられた。成長反応によって I 型ポリマーが生成するが、その速度は重合鎖が大きくなる程小さくなると考える解法によって定量的に説明された。

文

献

- 1) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 998 (1948)
- 2) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishi, *Isotopes and Radiation*, **3**, 510 (1960)
- 3) S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **48**, 229 (1961)
- 4) 岡村, 東村, 田中, 工化, **65**, 707 (1962)
- 5) 鍵谷, 清水, 左納, 工化, **66**, 841 (1963)
- 6) 鍵谷, 左納, 清水, 福井, 工化, **66**, 1893 (1963)
- 7) 鍵谷, 八田, 福井, 高分子化学, **22**, 730 (1963)
- 8) D. K. Thomas, A. Charlesby, *J. Polymer Sci.*, **42**, 195 (1960)
- 9) 福井, 鍵谷, 清水, 左納, 高分子討論会講演集 (1961) p. 115
- 10) S. Okamura, T. Higashimura, A. Tanaka, R. Kato, Y. Kikuchi, *Makromol. Chem.*, **54**, 226 (1962)
- 11) S. Okamura, K. Higashimura, Y. Kitanishi, M. Nishi, *Isotopes and Radiation*, **3**, 510 (1960)
- 12) 古川, 三枝, 鶴田, 和才, 日本化学会第15年会講演要旨集 (1962) p. 156
- 13) C. S. Fuller, C. L. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 344 (1937)

Syntheses of Some Polymers Containing Cyclopropane Rings in the Main Chain

By RYOHEI ODA, TATSUYA SHONO, AKIRA OKU, HIROYOSHI TAKAO,
TAKESHI MORIKAWA, and RYO-ICHI OKAYAMA

Part I

The syntheses of aliphatic polyesters, polyamides, and polyurethanes have long been studied by a great number of researchers and there are many literatures in this field. In these polymers, if the length of the sequence of methylene group in the main chain is short, good polymer properties can not be expected. However, the properties of polymers having cycloaliphatic rings in the main chain are generally better than those with straight aliphatic chain. In this sense, the syntheses of a series of polymers containing the smallest aliphatic ring, *i.e.*, cyclopropane ring in the main chain seems interesting. In this paper polyesters, polyamides, and polyurethanes were synthesized using 1,2-cyclopropane dicarboxylic acids or, 1,2-dimethylol-cyclopropane as a monomer component.

a) Syntheses of Dicarboxylic Acids and of 1,2-Dimethylol-cyclopropane

1,2-Cyclopropane dicarboxylic acid and its homologs were synthesized according to the method of McCoy¹⁾ as described below.

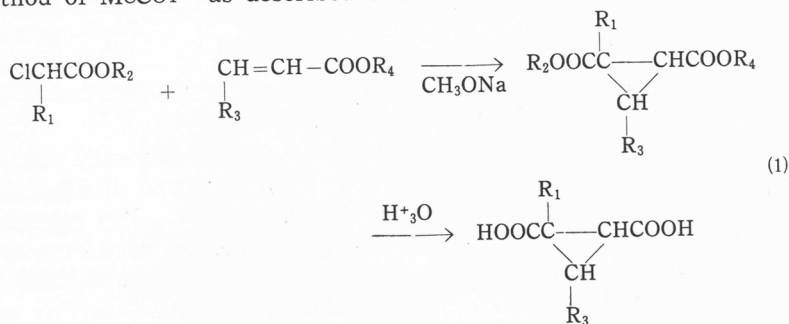


Table 1 Yields and physical data of the prepared dicarboxylic acids I

	Ester ^{a)}		Acid ^{a)}
	Yield (%)	b.p. (°C./mm. Hg)	m.p. (°C.)
R ₁ =H; R ₂ =C ₂ H ₅ ; R ₃ =H; R ₄ =CH ₃	42.5	90-100/10	116-120
R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =CH ₃ ; R ₃ =H; R ₄ =CH ₃	70	120-125/40	118-125
R ₁ =H; R ₂ =C ₂ H ₅ ; R ₃ =CH ₃ ; R ₄ =C ₂ H ₅	28	92-96/5	—

a) Mixtures of steric isomers.

Some methods of the separation of *cis* and *trans* isomers of 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid have been reported^{1,2)}.

Recrystallization method is one of them, in which the *cis* isomer is recrystallized from nitromethane and the *trans* isomer from water. However, it was confirmed that the separation by this method is not so sharp.

Another method is to convert the *cis* isomer into the *trans* isomer by heating with potassium hydroxide or sulfuric acid. For example, with potassium hydroxide as catalyst the yield of the *trans* isomer was 80%. This method is suitable to obtain the *trans* isomer, which was proved to

be superior as the component of polymer to the *cis* isomer. But, in the case of methyl substituted 1,2-cyclopropane dicarboxylic acids this method is not effective. We devised a method which was more effective for the separation of the *cis* and *trans* isomers of 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid and its homologs.

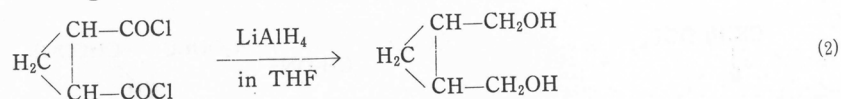
In our method, the mixture of the *cis* and *trans* isomers was treated with thionyl chloride, where the *cis* acid was converted into the acid anhydride and the *trans* one into the acid chloride. The ratios of the yields of the two isomers, thus found, are given in Table 2. In an independent experiment, we confirmed that under the conditions no change between the two isomers occurred. Therefore, the ratio of the yield may be taken to show the actual ratio in the reaction product.

Table 2 Ratios of the yields of the isomeric cyclopropane dicarboxylic acids

	Ratio of yield (%)	b. p. (°C./mm. Hg)	m.p. (°C.)	
1,2-Cyclopropane dicarboxylic acid	<i>Trans</i> 40	82-84/18	(58-60)	C ^{a)}
	<i>Cis</i> 60	135-135.5/15		A ^{b)}
1-Methyl 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid	<i>Trans</i> 20	101-105/28		C
	<i>Cis</i> 80	140-145/28		A
3-Methyl 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid	<i>Trans</i> 50	68/8		C
	<i>Cis</i> 50	—		A

a) C; Acid chloride. b) A; Acid anhydride.

1,2-Dimethylol-cyclopropane was obtained from 1,2-cyclopropane dicarboxylic chloride by reduction using lithium aluminum tetrahydride.



The reduction by lithium aluminum tetrahydride has been generally carried out using ethyl ether as solvent and the reduction of 1,2-cyclopropane dicarboxylic acid dimethyl ester by this method has been reported by BLOMQUIST³⁾. The reported yield of corresponding glycol was 50%. However, for the reduction of 1,2-cyclopropane dicarboxylic chloride tetrahydrofuran (THF) was found to be more suitable as the reaction solvent than ethyl ether, *i.e.*, the yield of the glycol was 85% in THF and 40% in ethyl ether.

b) Syntheses of Polymers by Interfacial Polycondensation Method

Polyamides

The interfacial polycondensation method developed by a research group of Du Pont Co. is the most useful for the synthesis of the polymer having high melting point and low solubility. Polyamides have been generally obtained easily by this method. We used three *trans* acids and one *cis* acid as the acid component and hexamethylene diamine, piperazine and others as amine component. Benzene was employed as organic solvent and sodium lauryl sulfate as emulsifier. The polymerization was performed by agitating the two components at high speed. The results are shown in Table 3.

The polyamides obtained from *trans* acids, particularly from that having no methyl group showed low solubility and high melting point. The polyamides prepared from 3-methyl substituted *trans* acid were tough and stiff and gave good film.

On the other hand the polyamides from 1-methyl-substituted *trans* acid had low melting point and low intrinsic viscosity. These polymers were difficultly soluble in *m*-cresol and in 98% formic acid and insoluble in other common organic solvents. From *cis* acid the polyamides could not be obtained except only one case and even in

Table 3 Preparation of polyamides by interfacial polycondensation

Acid chloride ^{a)}	Diamine	Yield (%)	m.p. (°C.)	$[\eta]^b$ (g./100ml.)
<i>Trans</i> C.....	Ethylene diamine	53	~350	0.43 ^{c)}
<i>Trans</i> C.....	Propylene diamine	10	~310	0.85 ^{c)}
<i>Trans</i> C.....	Hexamethylene diamine	35	~300	1.30
<i>Trans</i> C.....	Piperazine	58	~330	0.55
<i>Cis</i> C.....	Hexamethylene diamine	30	~180	0.37
<i>Trans</i> 1 MC.....	Hexamethylene diamine	40	~115	0.19
<i>Trans</i> 1 MC.....	Piperazine	8	~130	0.30
<i>Trans</i> 3 MC.....	Hexamethylene diamine	71	~270	0.27
<i>Trans</i> 3 MC.....	Piperazine	67	~280	1.38
<i>Trans</i> C+3MC	Hexamethylene diamine	47	~240	0.55
<i>Trans</i> C+3MC	Piperazine	70	~265	0.90

a) C: 1,2-Cyclopropane dicarboxylic chloride. 1 MC: 1-Methyl-substituted C.
3 MC: 3-Methyl-substituted C.

b) Measured in *m*-cresol, unless otherwise mentioned.

c) Measured in 98% formic acid.

Table 4 Preparation of polyesters by interfacial polycondensation

Acid chloride	Dihydroxy compound	Yield (%)	m.p. (°C.)	$[\eta]^a$ (g./100ml.)
<i>Trans</i> C.....	Bisphenol A ^{b)}	90	~180	0.18
<i>Trans</i> C.....	Resorcinol	80	~105	0.13
<i>Trans</i> C.....	Hydroquinone	—	~260	—
<i>Cis</i> C.....	Bisphenol A	73	~120	0.08
<i>Cis</i> C.....	Resorcinol	68	~ 65	0.05
<i>Trans</i> 1 MC.....	Bisphenol A	63	~ 90	0.06
<i>Trans</i> 3 MC.....	Bisphenol A	61	~130	0.12

a) Measured in dioxane.

b) Bisphenol A = $\text{HO}(p)\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}(p)\text{OH}$.

Table 5 Preparation of polyesters by solution polycondensation

Acid chloride	Dihydroxy compound	Yield (%)	m.p. (°C.)	$[\eta]$ (g./100ml.)
<i>Trans</i> C.....	Bisphenol A	85	~145	0.15 ^{a)}
<i>Trans</i> C.....	Resorcinol	65	~105	0.11 ^{a)}
<i>Trans</i> C.....	Hydroquinone	—	~280	—
<i>Cis</i> C.....	Bisphenol A	77	~130	0.08 ^{a)}
<i>Cis</i> C.....	Hydroquinone	75	~160	0.03 ^{b)}
Adipyl chloride.....	<i>Trans</i> Me ^{c)}	—	Oil	—
Isophthaloyl chloride...	<i>Trans</i> Me ^{c)}	—	~100	0.04 ^{c)}
<i>Trans</i> C.....	<i>Trans</i> Me ^{c)}	—	Oil	—
D.M.T. ^{d)}	<i>Trans</i> Me ^{c)}	80	~130	0.25 ^{c)}
D.M.T. ^{d)}	<i>Cis</i> M	50	~130	0.18 ^{c)}

a) Measured in Dioxane. b) In *m*-Cresol. c) In Dimethylformamide.

d) Dimethyl terephthalate. e) 1,2-Dimethylol-cyclopropane.

that case the property of the polymer was not excellent.

Polyester

The yields of polyesters were generally higher than those of polyamides, and the polymer could be obtained even from *cis* acid. However, the polyesters were generally brittle. The dihydroxy compounds employed were bisphenol A, resorcinol and hydroquinone. The results are shown in Table 4.

c) Syntheses of Polyesters by Solution Polycondensation and Ester Inter-change Method

The polyester can be also prepared by heating of the two components, such as dihydroxy compound and acyl chloride, in suitable solvent such as nitrobenzene. This method is applicable to the synthesis of polyester containing aliphatic alcohol component. However, the properties of polyesters obtained by this method were generally not excellent. The results are shown in Table 5. On the other hand, from an ester of aromatic dicarboxylic acid, the polyester can be obtained by the method of ester inter-change. Using this technique, polyester was prepared from dimethyl terephthalate and 1,2-dimethylol-cyclopropane. The results are also shown in Table 5.

d) Polyurethanes

The polyurethanes were synthesized by two different methods. One is usual, that is, heating of equimolecular mixture of two components, such as, diisocyanate and 1,2-dimethylol-cyclopropane in a suitable solvent. We used toluylene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, and hexamethylene diisocyanate as the diisocyanate component. The polymer thus prepared, especially that from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, showed good properties and gave good film.

The other is a method to employ the bis-chloroformate of 1,2-dimethylol-cyclopropane as an intermediate. The polyurethane can be obtained from the bis-chloroformate and appropriate diamine by interfacial polycondensation method. However, good polyurethanes could not be obtained by this method probably because of the impurity in the bis-chloro-formate whose purification by distillation is difficult. The results are shown in Table 6.

Table 6 Preparation of polyurethanes

Diisocyanate or diamine	Dihydroxy compound	Yield (%)	m.p. (°C.)	$[\eta]^a$ (g./100ml.)
D.M.I. ^{b)}	<i>Trans</i> M	100	~290	1.23
D.M.I. ^{b)}	<i>Cis</i> M	100	~230	0.98
Toluylene diisocyanate	<i>Trans</i> M	100	~200	0.35
Toluylene diisocyanate	<i>Cis</i> M	100	~170	0.34
Hexamethylene diisocyanate...	<i>Trans</i> M	100	~165	0.35
Hexamethylene diisocyanate...	<i>Cis</i> M	100	~120	0.25
Hexamethylene diamine.....	<i>Trans</i> M ^{c)}	—	~130	0.16
Hexamethylene diamine.....	<i>Cis</i> M ^{c)}	—	~ 90	0.06
Piperazine	<i>Trans</i> M ^{c)}	—	~100	0.05
Piperazine	<i>Cis</i> M ^{c)}	—	~ 70	0.04

a) Measured in N,N-Dimethylformamide.

b) 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate. c) Via bis-chloroformate.

Experimental

a) Reduction of 1,2-Cyclopropane Dicarboxylic Chloride by LiAlH₄

A solution of 24g. (0.143 mole) of 1,2-cyclopropane dicarboxylic chloride in 100 ml. of THF

was added under stirring to a suspension of 10 g. (0.263 mole) of LiAlH_4 in anhydrous THF during 2 hrs. at 50°C . After the mixture was stirred at 50°C . for additional 1 hr., 30 ml. of water and then 300 ml. of 10% H_2SO_4 were added to decompose the excess LiAlH_4 . The THF layer was salted out, dried by magnesium sulfate and distilled. The *trans* and *cis* 1,2-dimethylol-cyclopropane was distilled at $93^\circ\text{C}/2\text{ mm}$. Hg, the yield being 12.5 g. (85%).

b) Interfacial Polycondensation

Polyamide

Under vigorous stirring an ice-cooled solution of 5.3 g. (0.032 mole) of *trans* 1,2-cyclopropane dicarboxylic chloride in 200 ml. of benzene was added dropwise to a solution of 3.7g. (0.032 mole) of hexamethylene diamine, 7.0g. (0.065 mole) of sodium carbonate and 0.7g. of sodium lauryl sulfate in 120 ml. of water. After addition, the mixture was stirred for additional ten mins. and then the white product was collected on a mortar, filtered, washed, and dried. The polyamide was purified by reprecipitation using 98% formic acid as solvent and water as precipitant.

Polyester

The reaction procedure was analogous to that of polyamide except that chloroform was used as organic solvent and the solution of acid chloride was added to aqueous solution of the dihydroxy component. After reaction was complete, the chloroform layer was separated, washed with water several times and the polyester was obtained by evaporating chloroform under reduced pressure. The polyester was purified by reprecipitation using acetone as solvent and water as precipitant.

c) Synthesis of Polyester by Solution Polycondensation

A solution containing 4.607 g. (0.04184 mole) of recrystallized hydroquinone and 6.983g. (0.04184 mole) of freshly distilled *trans* 1,2-cyclopropane dicarboxylic chloride in 25 ml. of purified nitrobenzene was heated gradually under nitrogen atmosphere. At 110°C . the evolution of hydrogen chloride was observed. The solution became viscous and some white solid began to precipitate when the solution was heated at 150°C . for 1.5 hrs. and at 160°C . for 2.5 hrs. After heating at 170°C . for 4 hrs., the evolution of hydrogen chloride ceased. The polyester was obtained by removing of nitrobenzene under reduced pressure.

d) Polyester by Ester Interchange

The procedure was analogous to that of synthesis of polyethylene terephthalate. A mixture of antimony trioxide and calcium acetate was used as catalyst, and the reaction was carried out at 190°C . for 1 hr., 285°C . for 0.5 hr. at 10 mm. Hg and 285°C . for 5 hrs. at 2 mm. Hg. The polyester was purified by reprecipitation using dioxane as solvent and methanol as precipitant.

e) Synthesis of Polyurethane

α) Under nitrogen atmosphere a solution of 3.48 g. (0.02 mole) of toluylene diisocyanate in 20 ml. of anisole was added with stirring to a boiling solution of 2.04 g. (0.02 mole) of purified 1,2-dimethylol-cyclopropane in 20 ml. of anisole. After refluxing and stirring for 4 hrs. a solution of 0.01 g. of the diisocyanate in 5 ml. of anisole was added further, and the mixture was refluxed for additional 2 hrs. The polyurethane prepared was treated with boiling ethanol, dried, and purified by reprecipitation using N,N-dimethylformamide as solvent and methanol as precipitant.

β) The bis-chloroformate of 1,2-dimethylol-cyclopropane was obtained by the reaction of 1,2-dimethylol-cyclopropane with excess of phosgen under ice cooling. The bis-chloroformate could not be purified by distillation and the crude bis-chloroformate was used in interfacial polycondensation.

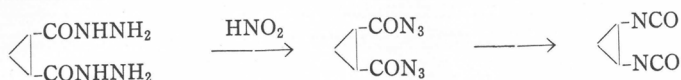
Part II

In this part, the syntheses of polyurethanes, polyureas, polycarbodiimide and polyamines, using 1,2-cyclopropane diisocyanate, 1,2-diaminocyclopropane, 1,2-cyclopropane diacylisocyanate, 1,2-bisaminomethyl-cyclopropane or 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane as a monomer component, are reported.

a) Synthesis of 1,2-Cyclopropane Diisocyanate

The 1,2-cyclopropane diisocyanate was synthesized applying the method of Curtius

as described below.



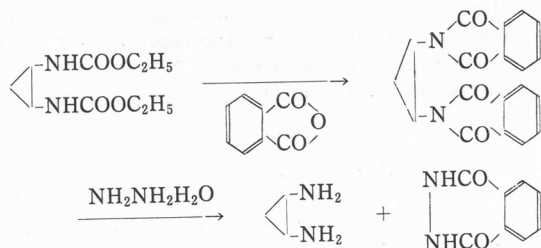
It has been known that in the alkylene diisocyanate, when the numbers of methylene group between the two isocyanate groups are small the diisocyanate becomes very unstable, for example, the ethylene diisocyanate easily changes to white polymer⁴. In the 1,2-cyclopropane diisocyanate, the *trans* isomer was moderately stable and could be purified by distillation, while the *cis* isomer was very unstable and, on heating, turned into polymer-like substance.

Some stereochemical interests were found in the Curtius rearrangement of 1,2-cyclopropane dicarboxylic azide. In the Curtius rearrangement, the optical activity of starting compounds are always retained. However it has been reported that in the case of the rearrangement of geometrical isomers the configurations are not necessarily retained. For instance, both the *trans* and *cis* 1,3-cyclohexane dicarboxylic azides gave the same urethane.

Similar situations have been observed in the rearrangement of some other geometrical isomers, with exception of the 1,2-cyclobutanedicarboxylic acid derivative.^{5),6)} Interestingly, it was found that in the rearrangement of 1,2-cyclopropane dicarboxylic azide studied here the geometrical configuration was retained.

b) Synthesis of 1,2-Diaminocyclopropane

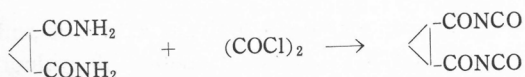
The diaminocyclopropane was first expected to be obtained by direct hydrolysis of the urethane derived from the diisocyanate, but this urethane could be hydrolyzed only under drastic conditions, where the occurrence of the decomposition of diamine was inevitable. The catalyzed hydrogenation of urethane was not suitable to prepare the diamine either. Therefore the *trans* isomer of this diamine was synthesized according to the following reaction scheme.



However, an attempt to prepare the *cis* isomer by the same method was unsuccessful. This would be attributed to the difficulty of the formation of the bisphthalimide compound due to the steric hindrance of *cis* configuration. A very small amount of *cis* diamine could be obtained by hydrolysis of the urethane in aqueous barium hydroxide.

c) Synthesis of 1,2-Cyclopropane Diacylisocyanate

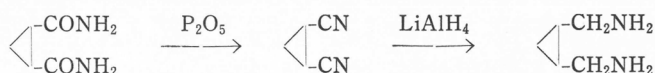
The diacylisocyanate was prepared from the dicarboxamide by treating with oxalyl chloride.



The diacylisocyanate was highly reactive to the atmospheric moisture. The *cis* isomer of the diacylisocyanate was thermally unstable similarly to that of the 1,2-cyclopropane diisocyanate and it was scarcely distilled under reduced pressure without decomposition.

d) Synthesis of 1,2-Bisaminomethyl-cyclopropane

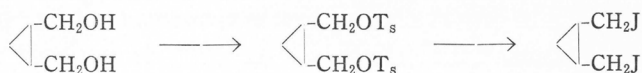
The 1,2-bisaminomethyl-cyclopropane was synthesized according to the usual method of preparing amines.



The dehydration of 1,2-cyclopropane dicarboxamide into the nitrile was performed by using phosphorus pentoxide as dehydrating agent. When phosphorus oxychloride was used, tarry material was the main product. The diamine was obtained by reduction of the nitrile by lithium aluminum hydride. In the Bouveault Blanc type reduction of the nitrile, the diamine was also formed, but the isolation was very difficult. In the synthesis of the dicarboxamide or nitrile, the configuration of *trans* isomer was retained, while some degree of inversion of *cis* isomer to *trans* isomer was observed.

e) Synthesis of 1,2-Bisiodomethyl-cyclopropane

The method of synthesis of the *cis* 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane was reported by Vogel⁷⁾.



The *trans* isomer was also obtained by applying this method.

Table 7 1,2-Disubstituted Cyclopropanes

	b.p. (°C./mm. Hg)	m.p. (°C.)	Yield (%)
1,2-Cyclopropane diisocyanate	<i>Trans</i> 46/4	Diethyl-urethane 66-68	48
	<i>Cis</i> —	Diethyl-urethane 127-128	30
1,2-Diamino-cyclopropane	<i>Trans</i> 80/110	Dipicrate 140	40
1,2-Cyclopropane dicarbonitrile	<i>Trans</i> —	71.5	65
	<i>Cis</i> —	52	22
1,2-Cyclopropane diacylisocyanate	<i>Trans</i> 90/5	Dimethyl-urethane 350	83
	<i>Cis</i> —	Dimethyl-urethane 218	—
1,2-Bisaminomethyl-cyclopropane	<i>Trans</i> 75/27	Dipicrate 207	20
1,2-Bisiodomethyl-cyclopropane	<i>Trans</i> —		88.5

f) Syntheses of Polyurethanes

The polyurethanes were synthesized by usual method, that is, by heating of equimolecular mixture of two components, such as, 1,2-cyclopropane diisocyanate or diacylisocyanate and glycols in anisole under nitrogen atmosphere. As the glycol components, tri-, tetra-, and penta-methyleneglycols and *trans* and *cis* 1,2-dimethylol-cyclopropanes were used. The results are shown in Table 8. In the case of using straight chain glycols, the polyurethanes consisting of longer alkylene chains had better technological properties than that of shorter chains. The *trans* 1,2-dimethylol-cyclopropane gave better polymer than did that of the *cis* isomer. Especially a good film was obtained from the polymer consisting of *trans* 1,2-dimethylol-cyclopropane and 1,2-cyclopropane diisocyanate. Since the anisole was found to be poor solvent to the yielded polymer, the polymerization was carried out also in N-methylpyrrolidone which was a better solvent for the polymer. The obtained polymer, however, was not so good as expected.

g) Syntheses of Polyureas and Polycarbodiimide

The polyureas were prepared by general method using anisole or m-cresol as

Table 8 Polyurethanes

Diisocyanate	Glycol	Yield (%)	m.p. (°C)	$[\eta]$ (g./100ml.) ⁴⁾
<i>Trans</i> IC ¹⁾	Trimethylene glycol	100	~170	0.20 ⁶⁾
"	Tetramethylene glycol	"	~180	0.44 ⁶⁾
"	Pentamethylene glycol	"	~135 ⁷⁾	0.20
"	"	"	~170	0.49
"	<i>Trans</i> M ²⁾	"	~125 ⁷⁾	0.21
"	"	"	~210	1.60 ⁵⁾
"	<i>Cis</i> M ²⁾	"	~175	0.34
<i>Trans</i> AIC ³⁾	Tetramethylene glycol	"	~226	0.17
"	Pentamethylene glycol	"	~250 ⁷⁾	0.11
"	"	"	~215	0.22 ⁸⁾
"	<i>Trans</i> M ²⁾	"	~205	0.33
"	"	"	~245 ⁷⁾	0.15

1) 1,2-Cyclopropane diisocyanate.

2) 1,2-Dimethylol-cyclopropane.

3) 1,2-Cyclopropane diacylisocyanate.

4) Measured in N-methyl-2-pyrrolidon at 30°C. unless otherwise mentioned.

5) Measured in dimethyl sulfoxide.

6) Measured in N, N-dimethylformamide.

7) Polymerized in N-methyl-2-pyrrolidon.

8) η_{sp}/C : C=0.25g/100 ml.

solvent. The used diamines were hexamethylenediamine and piperazine. The polyurea consisting of *cis* component was tried to prepare from the corresponding urethane, because the *cis* diisocyanate could not be isolated as mentioned above. The results are indicated in Table 9.

Campbell reported the syntheses of polycarbodiimides from the diisocyanates by heating with suitable catalyst, such as 1-ethyl-3-methyl-3-phospholene oxide, in inert solvent.⁸⁾ The Campbell method was applied to prepare the polycarbodiimide from 1,2-cyclopropane diisocyanate. The obtained results are also showed in Table 9.

The polymer, thus prepared, was insoluble in any solvent. According to Campbell's report, when a small amount of dimethyl sulfoxide is existent in this polymerization system the formed polymer becomes soluble in some solvents. However, the polymer derived from 1,2-cyclopropane diisocyanate by applying this method was still insoluble.

Table 9 Polyureas and Polycarbodiimide.

Diisocyanate	Diamine	Reaction solvent	Yield (%)	m.p. (°C.)	η_{sp}/C C=0.25g./100ml. 30°C.
<i>Trans</i> IC	Hexamethylene diamine	Anisole	20	~180	0.53 in formic acid
"	Piperazine	m-Cresol	—	~260	0.66 "
<i>Cis</i> Diurethan	"	—	—	~280	insoluble
<i>Trans</i> IC	—	Benzene	—	~240	" ¹⁾
"	—	Benzene+DMSO (9:1)	—	~300	" ¹⁾

1) 1-Ethyl-3-methyl-3-phospholene oxide was used as catalyst.

h) Syntheses of Polyamides

The polyamides were prepared by interfacial polycondensation method as reported

in the previous paper. The used acyl chlorides were *trans* 1,2-cyclopropanedicarboxylic chloride, sebacyl chloride and isophthalyl chloride. The results are given in Table 10. The polyamide obtained from *trans* 1,2-diaminocyclopropane and sebacyl chloride showed good properties and gave good film.

Table 10 Polyamides.

Diamine	Acid chloride	Yield (%)	m.p. (°C.)	η_{sp}/C c=0.25g./100ml. 30°C.
<i>Trans</i> A ¹⁾	<i>Trans</i> C ²⁾	40	~285	0.20 in formic acid
"	Sebacic acid	60	~220	1.65 "
"	Isophthalic acid	50	~250	0.25 "
<i>Trans</i> MA ³⁾	<i>Trans</i> C ²⁾	22	~220	0.34 "
"	Sebacic acid	46	~223	0.42 "
"	Isophthalic acid	36	~220	0.24 "

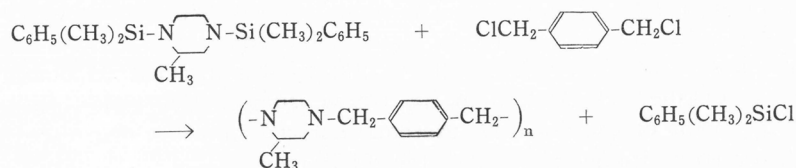
1) 1,2-Diaminocyclopropane.

2) 1,2-Cyclopropane dicarboxylic chloride.

3) 1,2-Bisaminomethyl-cyclopropane.

i) Syntheses of Polyamines

Klebe⁹⁾ reported a novel method for the syntheses of some polyamines according to the following reaction scheme.



This method was applied to prepare a polyamine from 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane. The reduced viscosities (in water, c=0.25 g./100 ml., 30°C.) of obtained polyamines are 0.20 for *trans* isomer and 0.04 for *cis* isomer.

Experimental

a) Synthesis of 1,2-Cyclopropane Diisocyanate.

Under stirring, 31.6g. (0.2 mole) of dimethyl 1,2-cyclopropane dicarboxylate (*trans*, bp₁₆ 82–84°C.; *cis*, bp₁₂ 102°C.) was added dropwise during 1 hr. to 31.6g. (0.51 mole) of 80% hydrazine hydrate at 120°C. After additional heating for 20 mins., the reaction mixture was cooled and the separated dihydrazide was filtered and treated with boiling alcohol during 5 mins. The yields were 95% for *trans* isomer (m. p. 207–211°C.) and 80% for *cis* isomer (m. p. 167–178°C.).

Anal. Calcd. for C₅H₁₀N₄O₂ C 37.97 H 6.33 N 35.44

Found for *trans* C 38.27 H 6.54 N 35.69

Found for *cis* C 37.72 H 6.54 N 35.58

Under vigorous stirring a solution of 8g. of sodium nitrite in 20 ml. of water was added to a ice-cooled solution of 8g. (0.05 mole) of the above obtained dihydrazide and 12g. of 35% hydrochloric acid in 50 ml. of water at 5°C. After addition, the toluene layer was separated, dried and then heated at 120°C. After the evolution of nitrogen gas ceased, the toluene solution was distilled in vacuo to yield the diisocyanate, boiling point being 46°C./4mm. Hg for *trans* isomer. The yields were 48% for *trans* isomer and 30% for *cis* isomer. Diethyl urethanes were derived from these

diisocyanates; *trans*, m.p. 66–68°C.: *cis*, m.p. 127–128°C.

Anal. Calcd. for $C_9H_{16}N_2O_4$	C 49.99	H 7.46	N 12.96
Found for <i>trans</i>	C 50.34	H 7.70	N 13.56
Found for <i>cis</i>	C 50.08	H 7.44	N 12.99

b) Synthesis of 1,2-Diaminocyclopropane

A mixture of 33g. (0.15 mole) of *trans* diurethane and 97g. (0.66 mole) of phthalic anhydride was heated during 1 hr. at 230–250°C. The reaction mixture was then cooled and washed with aqueous solution of sodium bicarbonate. The yield of the *trans* bis-phthalimide, thus obtained, was 57% and its melting point was 248°C. (recrystallized from dioxane).

Anal. Calcd. for $C_{19}H_{14}N_2O_4$	C 68.67	H 3.63	N 8.43
Found	C 68.94	H 3.78	N 8.73

Forty grams (0.125 mole) of this bisphthalimide was heated with 15.1g. (0.241 mole) of 80% hydrazine hydrate in 120 ml. of ethanol during 40 mins. The reaction mixture was then cooled and filtered. The filtrate was strongly alkalified and extracted with methylene chloride. The methylene chloride layer was distilled at 80°C./110 mm. Hg to obtain the *trans* diamine, the yield being 40%. The dipicrate from this diamine melted at 140°C.

Anal. Calcd. for $C_{15}H_{14}N_8O_{14}$ (dipicrate)	C 33.97	H 2.66	N 21.13
Found	C 33.46	H 2.99	N 20.97

c) Synthesis of 1,2-Cyclopropane Diacylisocyanate

To a suspension of 12.8g. (0.1 mole) of 1,2-cyclopropane-dicarboxamide in 100 ml. of dichloroethane, 32g. (0.25 mole) of oxalylchloride was added and the reaction mixture was refluxed for 6 hrs. The clear solution thus obtained was distilled to obtain the diacylisocyanate. It distilled at 90°C./5mm. Hg (*trans* isomer), the yield being 15g. (83%). The melting point of the dimethyl urethane derived from the diacylisocyanate was above 350°C. for *trans* isomer and 218°C. for *cis* isomer.

Anal. Calcd. for $C_9H_{12}N_2O_6$	C 44.26	H 4.85	N 11.47
Found for <i>trans</i>	C 44.48	H 4.84	N 11.70
Found for <i>cis</i>	C 44.39	H 5.00	N 11.49

d) Synthesis of 1,2-Bisaminomethyl-cyclopropane

To a cooled 750 ml. of 28% aqueous solution of ammonia, 85g. (0.51 mole) of *trans* 1,2-cyclopropane-dicarboxylic chloride was added dropwise under stirring. After being stirred for 1 hr., the separated *trans* 1,2-cyclopropane-dicarboxamide was filtered, washed with ethanol and dried. The yield was 52.5g. (81%), and it melted at 279°C. (recrystallized from water). The *cis* 1,2-cyclopropane-dicarboxamide was prepared by ammonolysis of dicarboxylic ester, the yield being 39%. It melted at 215°C.

Anal. Calcd. for $C_5H_8N_2O_2$	C 46.87	H 6.25	N 21.87
Found for <i>trans</i>	C 46.62	H 6.36	N 21.72
Found for <i>cis</i>	C 47.03	H 6.14	N 22.14

A mixture of 12.8g. (0.1 mole) of the *trans* dicarboxamide and 30g. of phosphorus pentoxide was distilled under reduced pressure (3 mm. Hg) to yield the *trans* dinitrile, m.p. 71.5°C., yield being 6.0g (65%). The *cis* 1,2-cyclopropane-dicarbonitrile was also obtained by the same method, the yield being 22%. It melted at 52°C.

Anal. Calcd. for $C_5H_4N_2$	C 65.20	H 4.35	N 30.42
Found for <i>trans</i>	C 65.42	H 4.49	N 30.63
Found for <i>cis</i>	C 64.94	H 4.45	N 30.55

To a stirred suspension of 8g. (0.21 mole) of $LiAlH_4$ in 300 ml. of dry THF, a solution of 9.2g. (0.1 mole) of the *trans* dinitrile in 150 ml. of dry THF was added dropwise

at 35-45°C. After addition, the reaction mixture was heated at 35-45°C. for additional 2 hrs. and then the excess LiAlH_4 was decomposed by water. After the addition of potassium hydroxide and 20% aqueous solution of sodium potassium tartarate to the reaction mixture, the THF layer was separated and the aqueous layer was extracted twice with THF. The combined THF layer was dried and distilled. The *trans* 1,2-bisaminomethyl-cyclopropane was distilled at 75°C./27 mm. Hg, the yield being 2g. (20%). The dipicrate melted at 207°C. with decomposition.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_{14}$	C 36.71	H 3.46	N 19.74
Found	C 36.51	H 3.24	N 20.04

e) Synthesis of 1,2-Bisiodomethyl-cyclopropane

The *cis* isomer of 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane was prepared according to the method of Vogel. The *trans* isomer was also obtained by using the same method. The ditosylate of *trans* 1,2-bismethylol-cyclopropane was prepared in 77.5% yield, the melting point being 78°C.

Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_6$	C 55.59	H 5.40
Found	C 55.68	H 5.46

The yield of *trans* 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane was 88.5%.

f) Synthesis of Polyurethane

Under nitrogen atmosphere a solution of 0.977g. (0.0079 mole) of *trans* 1,2-cyclopropane diisocyanate in 20 ml. of anisole was added with stirring to a boiling solution of 0.820g. (0.0079 mole) of pentamethylene glycol in 20 ml. of anisole. After refluxing and stirring for 4.5 hrs. the reaction mixture was cooled. The polyurethane prepared was treated with boiling ethanol, [dried and purified by reprecipitation using N,N-dimethylformamide as solvent and methanol as precipitant.

g) Synthesis of Polyurea and Polycarbodiimide.

- 1) During 30 mins. a solution of 0.930g. (0.0075 mole) of *trans* 1,2-cyclopropane diisocyanate in 20 ml. of anisole was added dropwise at 0°C. under nitrogen atmosphere to a solution of 0.871g. (0.0075 mole) of hexamethylenediamine in 30 ml. of anisole. After the reaction mixture was heated at 70°C. for 30 mins. a small amount of the anisole solution of the diisocyanate was added and then the reaction was carried out at 160°C. for 30 mins. The obtained polymer was treated with boiling ethanol, dried and purified by reprecipitation using *m*-cresol as solvent and methanol as precipitant. In the case of using piperazine as diamine component, *m*-cresol was used as solvent.
- 2) Under nitrogen atmosphere a mixture of 1.271g. (0.0148 mole) of piperazine and 3.191g. (0.0148 mole) of *cis* diurethane derived from *cis* diisocyanate was heated at 200°C. during 3 hrs. The formed ethanol was evaporated under reduced pressure. The obtained polymer was insoluble in any solvents.
- 3) A solution of 2.9g. of *trans* 1,2-cyclopropane diisocyanate in 20ml. of dry benzene containing 2 drops of 1-ethyl-3-methyl-3-phospholene oxide as catalyst was allowed to stand at room temperature for 20 mins., and boiled during 2 hrs. The polymer separated from the solution was insoluble in any solvent examined.

h) Synthesis of Polyamide

Under vigorous stirring, a solution of 2.606g. (0.0109 mole) of sebacyl chloride in benzene was added to an ice cooled solution of 0.785g. (0.0109 mole) of *trans* 1,2-diaminocyclopropane, 0.51g. (0.0221 mole) of sodium hydroxide and 0.5g. of sodium lauryl sulfate in 100 ml. of water. After stirring for 10 mins. the polymer was filtered, washed, dried and purified by reprecipitation using 98% formic acid as solvent.

i) Synthesis of Polyamine

A mixture of 4.827g. (0.015 mole) of *trans* 1,2-bisiodomethyl-cyclopropane, 13.453g. (0.015 mole) of bis-N,N'-trimethylsilyl-piperazine and a small amount of ammonium chloride was heated at 150°C. under nitrogen atmosphere. After heating for 1 hr. N-methyl-pyrrolidone was added as solvent and the reaction was continued for additional 4 hrs. The solution was then poured into methanol and the separated polymer was filtered, dried and purified by reprecipitation using water as solvent.

References

- 1) L. L. McCoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 6568.
- 2) E. Buchner und A. Papendieck, *Liebigs Ann. Chem.*, **284** (1895) 212.
- 3) A. T. Blomquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 2012.
- 4) Y. Iwakura, *Chem. High Polymers*, **3**, 121 (1946)
- 5) P. A. S. Smith, *Org. Reaction*, Vol. 3, P. 337 (John Willey & Sons, Inc. 1956)
- 6) E. R. Buchman, A. O. Reims, T. Skei and M. J. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2696 (1942)
- 7) E. Vogel, K-Heinz Ott and K. Gajek, *Ann.*, **644**, 172 (1961)
- 8) T. W. Campbell and K. C. Smeltz, *J. Org. Chem.*, **28**, 2069 (1963)
- 9) J. F. Klebe, *A. C. S. Polymer Reprints*, Vol 4, P. 551, Sept. (1963)

複 合 繊 維 に つ い て

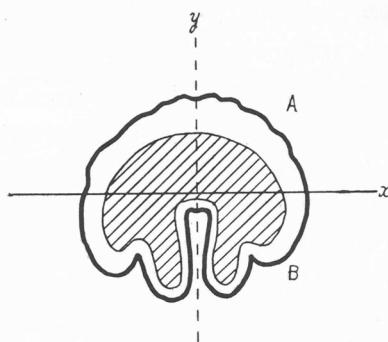
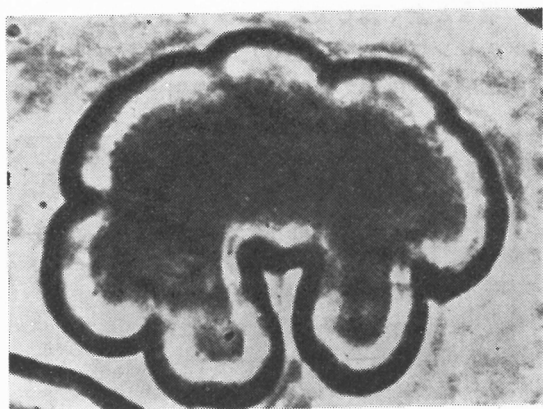
堀 尾 正 雄*

1. 緒 言

この報文は筆者らがこれまでにこなってきた、複合構造を有する繊維の捲縮に関する一連の研究の結果を記したものであるが、詳細については別に報告したので¹⁾、ここではその内容の要約を記すに止める。

2. 捲縮レーヨンステープルの

20数年前に、筆者らはビスコース繊維の二浴緊張紡糸法の研究において、フィラメントが羊毛類似の捲縮を起こすことを見出した。この方式でつくられた捲縮スフの横断面は、第1図に示したように x 軸を境にして、上下のスキン構造と輪廓の形状は非常に異なっているが、 x 軸に垂直



第1図 捲縮レーヨンステープルの横断面

な y 軸に関しては、ほぼ対称である。換言すれば、捲縮繊維は2つの異なった要素が繊維の全長に亘って side-by-side に接合した構造、すなわち“複合構造”を有する。このような複合構造を有するフィラメントが熱浴中で延伸されると、両成分はそれぞれ異なる挙動を示す。厚いスキンをもつAの部分により弾性に富み、薄いスキン層をもつBの部分はより可塑性である。このことがフィラメントが彎曲する原因となり、厚いスキンをもつ側が常に内側に来るように繊維は彎曲する。

つぎに彎曲力が等しい多数の類似フィラメントよりなる系を考えると、その合力 p の確率函数 W は、フィラメントの総数が n の場合、統計的に次式で表わされる。

$$W = \frac{2}{n} \cdot p \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{n}\right)$$

それぞれのフィラメントがランダムな方向に彎曲する場合と、同一方向に彎曲する場合の模式図と、その合力 p を第2図に示したが、フィラメントを振るに要する力は、曲げるに要する力に

* 高分子化学教室

較べてはるかに小さいから、各々のフィラメントは外部からの力によって容易に振れを起こし、系中の全繊維は複合構造に関して同一方向に向くように、それぞれ振られることになる。それ故に彎曲力は $\sqrt{n/2}$ から n に増大する。実際の繊維束における n の値を 2×10^6 とすると彎曲力は1000倍に増大する。ところが n の力で彎曲が起こるとそれに匹敵する抗力が、彎曲部分に隣接した個所に作用するため、その隣接個所は彎曲方向と逆の方向の外力の作用を受ける。この繰返しによってウェーブが形成される。

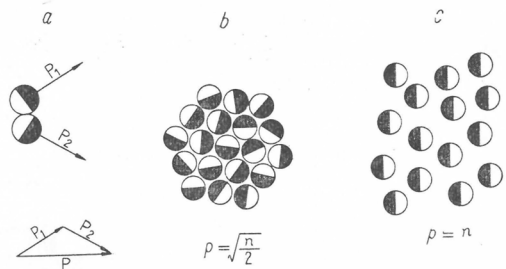
つぎに問題となるのはレーヨンフィラメントに、なぜこのような複合構造が生ずるかの点であるが、これについては紡糸の際の凝固浴の流動力学的挙動により説明することができる。その詳細は筆者らの報文²⁾ を参照されたい。

3. 羊 毛 の 捲 縮³⁾

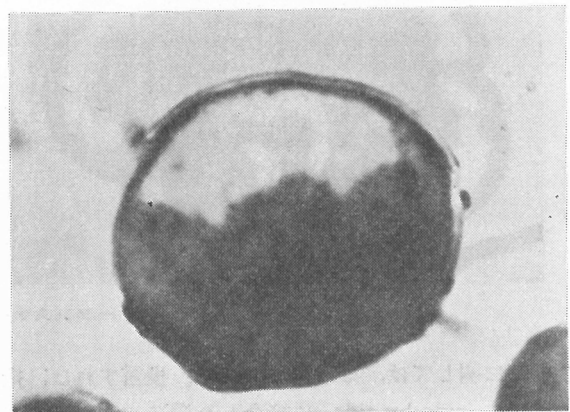
羊毛の捲縮の基本原理解も、さきのレーヨンの場合と全く同じであり、羊毛の複合構造に由来する彎曲力が捲縮形成の主因である。第3図にメチレンブルーで染色した羊毛の断面を示したが、筆者らの研究によると、彎曲部の外側は選択的に塩基性染料で染色され、内側は若干の例外はあるが、酸性および直接染料で染色されることが分った。さらに親酸性の部分（彎曲の内側）は強酸におかされやすく、親塩基性の部分（彎曲の外側）は、アルカリ試薬におかされやすい。親酸性のコルテックスは相対的に塩基性アミノ酸に富み、親塩基性のコルテックスは酸性のアミノ酸に富むと推定される。両コルテックスの等電点や紫外線吸収の相異などからも上記のことが裏づけられる。そこで筆者らは“Acidophilic” および“Basophilic” に因んで彎曲の内側を A-Cortex, 外側を B-Cortex と呼ぶことを提案している（第4図）。

このような複合構造のために羊毛は潜在的に彎曲しようとする性質を有しているが、それが密集して生える場合、繊維表面の鱗片構造と多量のグリースのために繊維は密着して各自の方向に彎曲することができなくなり、さきにレーヨNSTEAPLEで述べたと同じ原理によって、繊維束としてのウェーブが形成される。

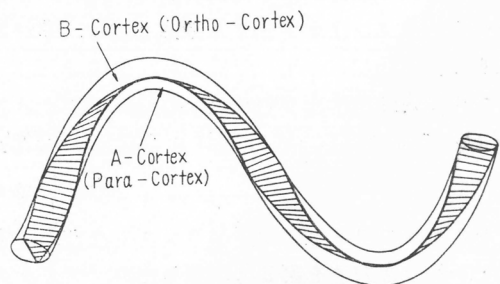
A-Cortex と B-Cortex を分離することは



第2図 マルティフィラメントの彎曲力



第3図 メチレンブルーで染色した羊毛の断面



第4図 羊毛の捲縮模式図

非常に困難であるが、最近筆者らは羊毛を封管中で熱分解すると両者が分離することを見出した。

4. 捲縮の力学

4.1 ジグザグばね

溶融紡糸あるいは乾式紡糸法で製造される人造繊維は、本来捲縮を有しないために、これに対して、機械的に捲縮を付与し熱固定することが工業的に行なわれている。このような方法で得られる捲縮繊維は、第5図に示すようなジグザグばねの形態をもっている。このような平面ジグザグに対しては荷重と伸びとの間に次式が適用される。

$$W = \frac{1}{k \left(\frac{l}{2n} \right)} \frac{\theta - \theta_0}{\cos \theta} \quad (1).$$

ここで W は荷重、 θ_0 は無荷重における要素間の角、 θ は荷重後の角、 n は要素の数、 l はジグザクを完全に引伸ばしたときの長さ、 k は定数である。

要素に働くモーメントを M とすると、 k は $d\theta/dM$ で決定され、またそれは弾性率 E と彎曲の慣性能率 I_x の積 EI_x の逆数に比例する。(1)式はばねを変形させるに要する荷重が、ばねの伸ばされた長さ当りの要素の数と、 EI_x とに比例することを示している。ジグザグばねのばね定数 K は次式で与えられる。

$$K = k \left(\frac{l}{2n} \right) = \frac{\theta - \theta_0}{\cos \theta} / W \quad (2)$$

スチールで造った理想ジグザグばねでの実験の結果では、(2)式の右辺は一定であり、この式の妥当性が示された。またこの式の適用性は平面ジグザグをもつ市販の繊維についても立証された。

4.2 らせんばね

ジグザグばねでは外力に抵抗するのは、要素の接合点の変形のみであるが、らせんばねではばねのすべての部分がこれに関与する。それ故に材質が同じで、 n/l が同じである限り、らせんばねはジグザグばねに比べて外力による変形に対し、より大きい抵抗を示す。

加工された羊毛の捲縮はその潜在的性質により、ほとんどがらせん状の形態をなしている。羊毛の捲縮の勝れた性質は、大いにこの形態因子によるものである。人造繊維においても実用上の観点から、らせんばねの形態をした捲縮を造ることがのぞましい。

らせんばねの荷重-伸長の関係は、ばねの両端における回転がない場合、次式で与えられる。

$$W = \frac{1}{\left(\frac{l}{2\pi n} \right)^2 \frac{m}{EI_x} \cos \theta} \left\{ \frac{m+1}{2} (\theta - \theta_0) - \frac{m-1}{2} (\sin \theta_0 \cos \theta_0 - \sin \theta \cos \theta) \right\} \quad (3)$$

$$EI_x = mGI_p$$

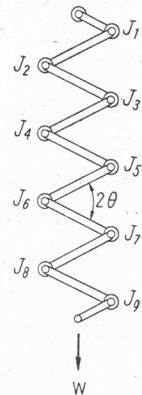
ここで G は剛性率、 I_p は慣性能率である。(3)式の第2項は一般に第1項に較べて無視し得るほど小さいので、次式が与えられる。

$$W = \frac{1}{\frac{2}{m+1} \left(\frac{l}{2\pi n} \right)^2 \frac{m}{EI_x}} \frac{\theta - \theta_0}{\cos \theta} \quad (4)$$

あるいは

$$W = \frac{1}{\frac{2}{m+1} \left(\frac{l}{2\pi n} \right)^2 \frac{1}{EI_p}} \frac{\theta - \theta_0}{\cos \theta} \quad (4').$$

ばね定数 K は



第5図 平面ジグザグばねのモデル

$$K = \frac{2}{m+1} \left(-\frac{l}{2\pi n} \right)^2 \frac{m}{EI_z} \quad (5)$$

あるいは

$$K = \frac{2}{m+1} \left(-\frac{l}{2\pi n} \right)^2 \frac{1}{GI_D} \quad (5')$$

荷重 W が EI_z に比例するのは、ジグザグばねの場合と同じであるが、ジグザグばねでは荷重は伸ばされた長さ当りの要素の数に単に比例するのに対して、らせんばねでは、荷重は伸ばされた長さ当りの巻数の平方に比例する。

(4), (5)式の妥当性は鋼鉄線で造ったモデルばねの実験によって立証され、(5)式から計算された K の値は観測値と全く一致した。同様の実験がナイロン66とナイロン6よりなる複合繊維についても試みられ、(4), (5)式が適用されることが明らかになった。

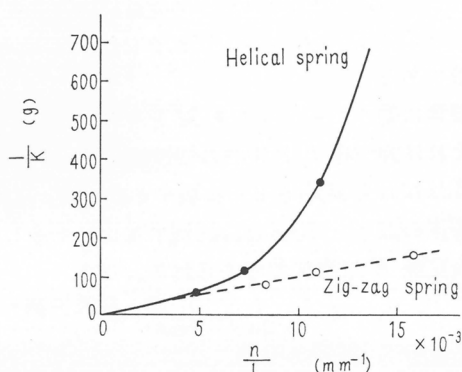
第6図に鋼鉄線で造ったジグザグばねと、らせんばねによる実験の結果を示した。縦軸はばねを一定値伸長するに要する力に対応し、横軸は一定長中のばねの山数に対応する。この図かららせんばねの方がジグザグばねより有利なことが明らかである。従って繊維としてはらせんばね状で巻き方のこまかいものが、のぞましいという結論になる。

5. 熔融紡糸によるらせん繊維の製造

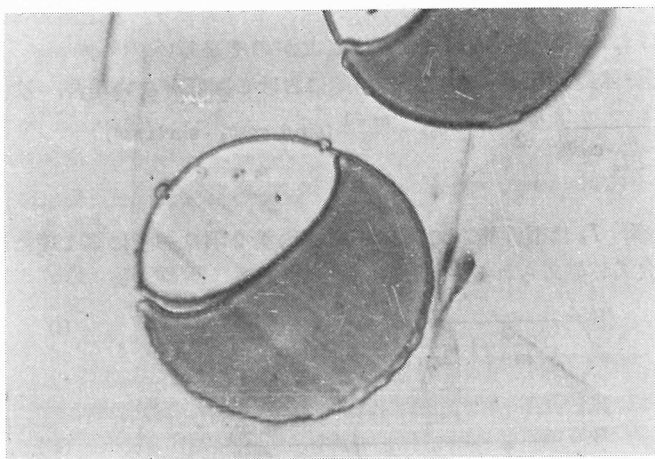
筆者らの複合構造に基づく捲縮理論は、合成繊維の分野においても具現せられており、Du Pont 社の “Orlon Sayelle” がその1例

である⁴⁾。筆者らはまた熔融紡糸により、複合繊維を造るべく試みてきた⁵⁾。第7図は二成分が side-by-side に接合した繊維の横断面の顕微鏡写真であるが、その他に一方の成分が、他成分に偏心的に包含された形の第8図のようなものをも造ったが、後者のタイプは両成分間の接着性が悪く、機械的取扱いにより離れやすいものの組合せに有効である。

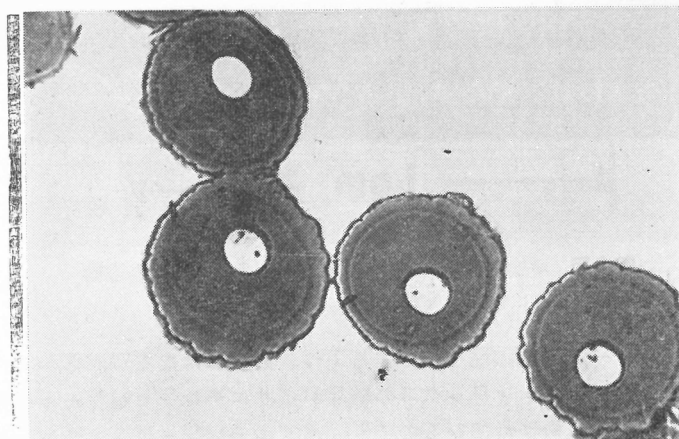
熔融紡糸により造られた複合繊維の大部分は、紡糸あるいは延伸しただけではほとんど捲縮を



第6図 ジグザグばねとらせんばねとの $1/K$ と n/l の関係



第7図 ナイロン6とポリエチレンテレフタレートよりなる複合繊維の横断面 (ナイロン6側が染色されている)



第8図 ナイロン6とポリエチレンテレフタレートよりなる抱合繊維の横断面（ナイロン6が染色されている）

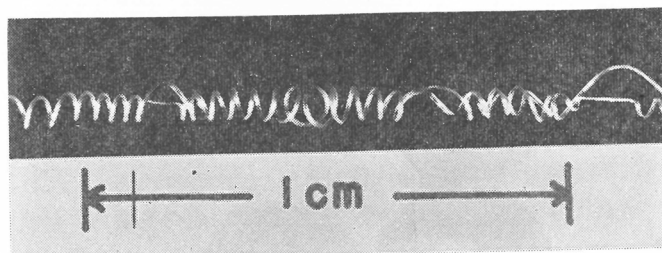
示さないが、延伸時の温度以上に加熱すると、瞬間的にこまかい捲縮を発生する。筆者らの行なった一連の研究の結果、複合構造を持たせるように熔融紡糸を行なうことにより、らせん繊維を造ることができることが分った。

6. 結晶性高分子のエピタキシー

実用的に興味のある種々のポリマーの組合せにより、複合繊維を造る場合、ポリマーの選び方によって紡糸、延伸その他種々な機械的操作により、二成分に分離するものや、相互の接着性が非常に強固で安定なものなど、種々の場合のあることが見出された。例えばポリエチレンとアイソタクチックポリプロピレンの組合せでは、一旦は非常にこまかい捲縮を有する複合繊維ができるが、伸縮を繰返すか、あるいは室温で永く放置しておくで、両者は次第に分離することが認められた。このことからポリマー間の接着性が問題になった。ポリマー分子間の最も強い力は結晶力であろう。また接着現象には二層間の境界面の状態も考慮する必要がある。このような二種類の結晶性物質の界面現象としてエピタキシーがあげられる。これは結晶間に一次元ないし、二次元的な構造の類似性がある場合に起こり得る。例えばパラフィンワックスとポリエチレンの系では、分子のC—C結合は平面ジグザグをなし、両者の結晶構造は非常に類似しているから、パラフィンワックスの分子軸が、ポリエチレン分子の分子軸に平行に配位する。パラフィンワックスの結晶の定方位成長はポリエチレンの球晶の上においても⁶⁾ また延伸されたポリエチレンフィルムの表面においても起こる⁷⁾。ところがアイソタクチックポリプロピレンでは、主鎖のC—C結合は平面ジグザグではなく3回らせんであるためポリエチレンとポリプロピレンは、化学的には非常に類似しているにもかかわらず、エピタキシーは起こらない。両者の接着性もまた弱いことが推定される。

エピタキシーのみから、二種類の結晶性ポリマーの親和性を推量することはできないにしてもポリエチレン-ポリプロピレン、ポリエチレン-ナイロン6、あるいはポリプロピレン-ナイロン6でのパラフィンワックスを介しての実験の結果から、エピタキシーを起こさないと推定される系では、複合熔融紡糸の結果でも繊維が容易に分離を起こすことが認められた（第9図）。

ポリマー同志間のエピタキシーに関しては文献は見当たらないが、筆者らはポリエチレンとポリオキシメチレンとの間にエピタキシーの起こることを見出した。ただし紡糸性のあるポリオキシメチレンが得られないので複合繊維を造る試みには成功していない。



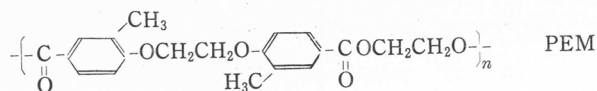
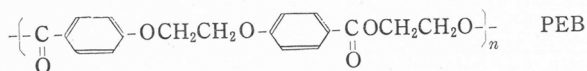
第9図 ポリエチレンとポリプロピレンよりなる複合繊維

エピタキシーはポリマー間の親和性を推定する1つの目安にはなるが、しかしこれに反する結果を与えるものもある。パラフィンワックスの結晶がポリエチレンセバケートの冷延伸シート上で、定方位成長することが報告されているので⁷⁾、ポリエチレン-ポリエチレンセバケートの系において、エピタキシーの起こる可能性が示唆される。しかしこの系の複合熔融紡糸繊維は、予想に反して容易に分離を起こした。

7. ポリマー間の化学的類似性

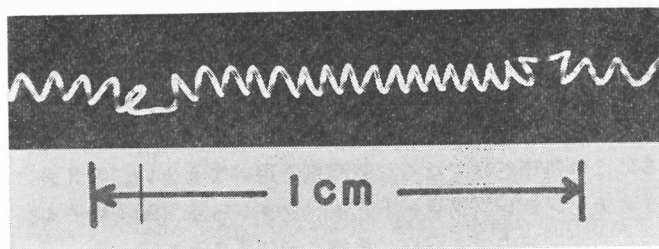
エピタキシーは結晶構造の類似性による親和性の尺度であるが、実際には化学的にも結晶的にも、類似性のある多くのポリマーが存在しており、このようなポリマー間の親和性は、非常に強固であると推測される。その好例としてナイロン66とナイロン6の系が挙げられるが両者は化学的にも結晶構造上も非常に類似しており、複合繊維における両者の接合性も非常に良好であった(第10図)。

このようなポリマー間の親和性を知るために、一連のポリエステルやポリアミドについて研究を行なったが⁸⁾、その要点を記すと、下記の2つの同族列ポリマー、PEBとPEMとでは、共縮合ポリマーの融点はFloryの共重合融点降下式にしたがわず、またX線回折像からも両者は異質同像の結晶を造ることが示された。これは化学構造と結晶構造上の大きい類似性によるものである。

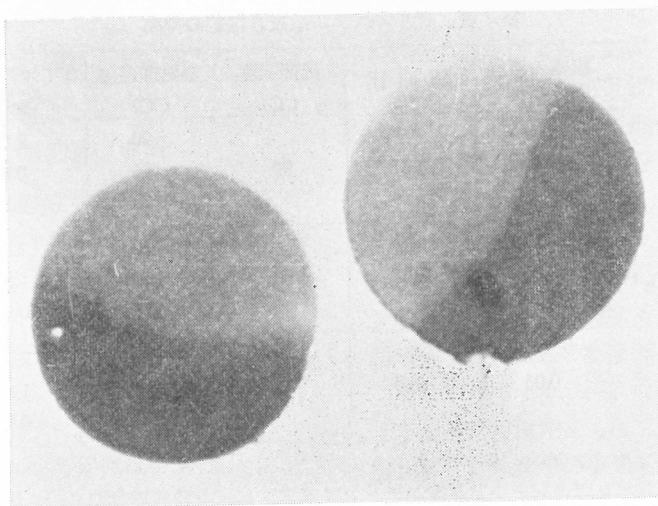


一方PEBとポリエチレンテレフタレート(PET)では、その共縮合物の融点はFloryの式にしたがって降下し、異質同像の結晶を造らないが、化学構造上共通の部分、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、をもちPEBの4単位と、PETの7単位とが同じ長さをもつ。それ故にこれらPEB-PEMおよびPEB-PETの系の親和性は非常に強いものと推定されるが、これらの複合熔融紡糸の結果も、そのことを裏付けるものであった。

強固な接合性を有する捲縮繊維は、また分岐度、重合度、立体規則性などの二次的な化学的ないし、物理的構造上に差異のある同種ポリマー間の組合せによっても造り得た。このようなものの例としては、重合条件の異なるポリマー、重合時間ないし熔融紡糸時の熔融保持時間を異にするポリマー、タクティシティーの異なるポリマー、可塑剤の含量を異にするポリマーなどが挙げられる。



(a)



(b)

第10図 (a) ナイロン6とナイロン66よりなる複合繊維のラセン状捲縮。
(b) Cibaron Violet で染色した横断面（ナイロン6の方が濃く染まっている）

8. 複合繊維の捲縮におよぼす処理条件の影響

複合繊維の捲縮は成分の性質に依存するばかりではなく、繊維の処理条件にも大きく左右される。第1表にナイロン6とナイロン66との複合繊維（両者の比はほぼ1:1）の捲縮におよぼす冷延伸時の延伸比と熱処理温度の影響を示した。捲縮を起こさせる重要な工程の1つは熱処理である。低温で延伸したフィラメントをより高温に保つと縮みを起こすが、成分ポリマーの縮み方に

第1表 ナイロン6-ナイロン66複合繊維の捲縮

延 伸 比	繊維の直径 (mm)	熱 処 理 温 度 (°C)	コイルの直径 (mm)	1 cm当りのコイル数
1 (未延伸)	0.14	180	捲縮せず	捲縮せず
3	0.09	未 処 理	6~10	0.5~1
		100	2~3	3~5
		170	1.0~1.5	10~20
4	0.07	未 処 理	3~4	3~4
		100	2.0~2.5	5~6
		140	1.5~1.7	10~12
		170	0.8~1.0	20~25

相違があると、フィラメントの各部分は彎曲しようとし、その結果らせんばね状の捲縮が発生する。その際延伸比が大きくなるほど、また処理温度が上昇するほど彎曲の度は増して、その結果らせんばねの径は小さくなり、ばねの巻数は多くなる。同様の傾向は第2表に示したように、ポリエステルよりなる複合繊維においても認められる。

捲縮を起こさせるには熱処理だけでなく、膨潤剤を用いてもよい。第3表にポリエチレンテレフタレートと、ポリエチレンテレフタレート-イソフタレート (90:10モル%) 共縮合物との複合繊維が、フェノールの水溶液中でも同様に捲縮を起こすことを示した。

第2表 ポリエステル系複合繊維の捲縮

組 成	繊維の直径 (mm)	延 伸 比	延伸温度 (°C)	熱処理温度 (°C)	コイルの直径 (mm)	1 cm当りの コイル数
PET*	0.08	4.8	80	90	2.0	20
PET-PEI**				100	0.8	60
				170	0.5	110
PET-PEI	0.05	5.6	80	110	2.5	10
PET-PEI+TiO ₂ ***				150	1.5	20
				170	0.8	50
高重合度 PET	0.05	5.0	80	100	2.0	5
低重合度 PET				130	1.2	16
				170	0.9	45

* ポリエチレンテレフタレート

** ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンイソフタレートの共縮合物 (90:10モル%)

*** 上記共縮合物に1%wt. の TiO₂ を混入

第3表 ポリエステル複合繊維の膨潤剤効果

延 伸 比	繊維の直径 (mm)	処 理 媒 体	処 理 温 度 (°C)	コイルの直径 (mm)	1 cm 当りの コイル数
4.8	0.05	空 気	80	1.8~2.2	15~20
		〃	100	0.8~1.2	50~70
		〃	170	0.4~0.5	100~120
		水	100	0.5~0.8	60~80
		5%フェノール 水溶液	25	1.5~1.6	50~70
		〃	80	1.0	80~100
		〃			

文 献

- 1) M. Horio, Memories of the Faculty of Engineering, Kyoto University, **26**, 222 (1964)
- 2) M. Horio, T. Kondo, *Textile Res. J.*, **23**, 137 (1953)
- 3) M. Horio, T. Kondo, *Textile Res. J.*, **23**, 373 (1953)
- 4) M. Hicks, et al, *Textile Res. J.*, **30**, 675 (1960)
- 5) 堀尾, 近土, 今村, 清造, 日本化学会第17年会講演要旨集286頁 (1964)
- 6) J. Willems, I. Willems, *Naturwiss.*, 429 (1956)
- 7) R. B. Richards, *J. Polymer Sci.*, **6**, 397 (1951)
- 8) 清造, 山本, 野町, 今村, 堀尾, 日本化学会第16年会講演要旨集296頁 (1963)

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、學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. 化学繊維に有要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種類とする。

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え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、前任期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る。

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。

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、議長及び出席者表代2名が署名なつ印の上、これを保存する。

第6章 賛 助 会 員

第28条 この法人の目的事業を賛助する者は、理事会の議決を経て賛助会員とする。

賛助会員を分けて次の2種とする。

1. 名誉会員 この法人の事業を賛助し、特

に功労のあった者で理事会の議決を経て推薦されたる者

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ぬ。

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	奥 田 東	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	ニチボー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	永 田 俊 一	三菱レイヨン株式会社取締役
理 事	品 川 曠 一	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	米 勢 雅 雄	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 為 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	大 杉 鉄 郎	倉敷レイヨン株式会社研究部長
監 事	西間木久郎	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

日本化学纖維研究所 第21回講演集

昭和39年9月25日 印刷
昭和39年9月30日 発行

財団法人日本化学纖維研究所
編集兼発行者 奥 田 東

発行所 財団法人 日本化学纖維研究所
京都市左京区吉田 京都大学内

印刷所 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

