

京 都 大 学

日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講 演 集

第 26 集

昭 和 44 年 10 月







京 都 大 学

日 本 化 学 繊 維 研 究 所

講 演 集

第 2 6 集

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 26

(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan; Vol. 26)

October 1969

昭 和 4 4 年 1 0 月





財団法人 日本化学繊維研究所 講演集 第26集

〔第26回講演会：日時・昭和43年10月31日 / 場所・綿業クラブ講堂（大阪市東区備後町）〕

目 次

- ポリ塩化ビニル繊維に対するアクリロニトリルのグラフト重合……………( 1 )  
日本原子力研究所 桜田 一郎  
大阪研究所  
京都大学化学研究所 ○細野 正夫
- ポリエステル繊維に対する親水性ポリマーのグラフト重合……………(13)  
日本原子力研究所 桜田 一郎  
大阪研究所  
○岡田 紀夫
- 高分子イソシアヌル酸エステルについて……………(31)  
福井 謙一  
京都大学工学部 ○谷本文男  
石油化学教室  
北野 尚男
- カチオン機構とアニオン機構の共存重合……………(73)  
京都大学工学部 ○岡村 誠三  
高分子化学教室  
塩田 哲也
- 交互重合体による新しい合成ゴム……………(83)  
京都大学工学部 古川 淳二  
合成化学教室
- 高分子溶融体に関する研究……………(99)  
京都大学工学部 西島 安則  
高分子化学教室
- 金属の強さと繊維の強さ……………(105)  
京都大学工学部 堀尾 正雄  
高分子化学教室



# ポリ塩化ビニル繊維に対するアクリロニトリルのグラフト重合

桜田 一郎\* 細野 正夫\*\*

## 1. 緒 言

ポリ塩化ビニル (PVC) 繊維は充分高い強度を持ち、熱セット性を供え、しかも耐炎性をもっている。加うるに強大なポリ塩化ビニル工業を背景に持ち、生産コストは合成繊維中最も低い。この意味においては非常に優秀な合成繊維ということができよう。しかし周知のように耐熱性が充分でないという欠点をもっている。このためにこの繊維の年間の生産量の増加は必ずしもはなばなくないようである。

PVC 繊維は普通60~70°Cで、収縮温度の高いものでも90~100°Cで収縮を開始する。PVCの耐熱性を向上させることは単に繊維としてのみでなく他の用途からも希望されるところで、低温重合あるいは後塩素化により20~30°Cの向上は可能であり、これらの繊維化も試みられているが、まだ本格的に工業化されるに至っていない。耐熱性を向上させようとする他の試みとしては塩化ビニルとアクリロニトリル (AN) の共重合物をつくり、これを繊維化することである。これは米国のUCC社により開発され、1947年にVinyon Nなる名称で商品化された。このものはフィラメント系であったが、その後ステープルのみが製造されることになりDynelと呼ばれた。日本のカネカロンはほぼこれに相当する合成繊維である。Dynelもカネカロンもその組成は、ほぼ塩化ビニル6：アクリロニトリル4であるが、便宜上アクリル系繊維と呼ばれている。これらの繊維の耐熱性は普通のPVC繊維に比して数十度高く、ポリプロピレン繊維のそれとほぼ同じである。

さきに岡田・鳥飼・桜田ら<sup>1)2)</sup>はPVC繊維へのANの放射線化学的グラフト重合に関し研究し、繊維を緊張下でグラフト重合し、グラフト重合率50%以上の繊維をつくり、これを緊張下あるいは、僅かに緩和させた状態で160~180°Cで空气中で熱処理すると、熱収縮性の極めて少ない繊維のえられることを明らかにした。次に坂口・桜田<sup>3)</sup>は放射線を使わずにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル(BPO)などの触媒をPVC繊維に含浸させ、後これを純ANあるいはAN溶液などと接触させ加熱することにより、かなりの程度にグラフト反応の起こることを明らかにした。更についで種々のPVC繊維を試料として、触媒法によるANのPVC繊維へのグラフト重合に関し詳細に研究し、この場合にも、グラフト反応後に熱処理を行なうと極めて熱収縮性の高い繊維がえられることを見出している<sup>4)</sup>。

本報告はこれらの研究に続いて行なわれた研究結果の概要を簡単にのべようとするものである。

さて繊維の改質のためにグラフト重合を行なうことについては、数多くの研究報告、発明、特許がある。改質の目的が染色性の向上や表面の親和性の改善などにあるときは、グラフト率は10%程度のものが希望されることが多い。この場合にはグラフト反応による強度の低下は余り問題にならない。しかし本研究のようにPVC繊維の耐熱性向上のためにANをグラフトするような場合には100%程度のグラフト率のものが希望され、このようにグラフト率が高い場

\* 日本原子力研究所 大阪研究所      \*\* 京都大学化学研究所

合にはグラフト反応による強度低下が大きい問題となってくる。

グラフト反応による繊維の強度低下の理由は以下のものであると考えられる。すなわち繊維にグラフトした高分子化合物は多くの場合に繊維状配列をとっていない。したがってそれは繊維の強力には殆んど寄与せず、単に繊維の重量のみが増加するにすぎない。結果として繊維の強力はグラフト反応により余り変化しないが、重量増加のため織度が大きくなり、ために強度が低下することになる。

そこでこの強度の低下を避けようとするれば、グラフトした高分子にも繊維状配列をとらせる必要がある。このための好都合な手段は延伸である。延伸することを前提とする限り原料たる PVC 繊維は未延伸系であることが望ましい。原料 PVC 繊維が充分延伸されているような場合には、グラフト反応の操作の際に繊維が著しく収縮することが認められ、あとの操作が困難となる。またかりに緊張により定長下でグラフト反応を行なったとしても、反応後グラフトされたポリアクリロニトリル (PAN) に十分に繊維状配列をとらせるほどに延伸することは困難であろうと考えられる。

本研究は未延伸の PVC 繊維にグラフト反応を行ない、グラフト後延伸して、充分の強度と耐熱性をもつ繊維をうることを目的として行なわれたものである。

本研究のもう1つの目的は放射線グラフトと触媒法グラフトの得失を比較することであった。工業的応用という立場からすると、ある化学反応を行なうのに放射線化学的方法と触媒法が同じ効果があり、しかもコストに大差がなければ触媒法を採用しようというのが今日の一般的な傾向である。したがって本研究のようにプロダクトを目標に研究を行なうとすれば、基礎的研究として両方法の得失を一応明らかにしておく必要があるからである。

## 2. 実 験

### 2.1 PVC 原繊維

帝人 K.K から提供された未延伸のテビロンフィラメント (織度 27.5 den.) を使用した。

### 2.2 グラフト重合法

触媒法、放射線化学法などいろいろ詳細に研究したが、代表的な方法は次に説明する如くである。ここで述べる方法は試験試料を作製する時に採用した方法であり、グラフト収率をあげる目的のための研究ではいうまでもなく、モノマー使用量ははるかに少ない。また前照射法によるグラフト重合も可能であるが、同時照射法に比べて 100 倍も多くの線量を必要とし、繊維の劣化の心配もあったので、この方法については深く立入った研究は行っていない。(これについては別に報告を予定している)

触媒法 1. 原繊維を取り扱いに便利のようにガラス棒に軽く巻き (これは必ずしも必要でない)、これをベンゼン 1 : 石油ベンゼン 1 の混液に、触媒 AIBN 1 % を添加して 30 分ないし 1 時間浸漬する (浸漬中繊維の収縮は起こらない)。浸漬後約 1.3 倍に圧搾し、重合管に入れ、これに 8 % AN の水溶液 (界面活性剤としてノイゲン YX0.5 % を添加したもの) を反応液として加え、軽く脱泡したのち封管し、主として 40°C でグラフト反応を行なった。グラフト率は反応時間、重合管中の空気量の簡単なコントロール、窒素置換などによって調節した。なお AN の使用量は多くの場合に原繊維 1 g に対し 3 ~ 5 g であった。所定の条件でグラフトしたものはメタノール浸漬後水洗し (棒からとりはずして) 60 % の塩化亜鉛水溶液に約 3 日間浸漬し、AN のホモポリマーを除き、水洗したのち風乾し、常温で減圧乾燥したのち秤量してグラフト率を求め、性能試験に供した。



グラフト重合反応には、多くの場合に数時間から24時間を費した。工業的实施には長くとも20～30分でグラフト反応が終ることが望ましいと思われるが、それは充分可能である。

触媒法 2. グラフト反応の実施法などは触媒法 1 と同じであるが、触媒液として、純ベンゼンに 1% の AIBN を溶解した液を使用した。

放射線法 1. 原繊維をガラス棒に軽く巻いたものを重合管にいれ純 AN を加え、軽く脱泡したのち窒素置換し封管する。これに線量率  $0.5 \sim 3.2 \times 10^4$  (r/hr) の Co-60 からのガンマ線を照射する。照射は室温で行ない、総線量は  $0.1 \sim 1 \times 10^6$  (r) 程度であった。グラフト反応後の取扱いは触媒法の場合と同様である。

放射線法 2. グラフト反応液として AN 2 : 石油ベンゼン 1 の混合物を使用した点が放射線法 1 と異なっている。

共グラフト重合. 純 AN をグラフト反応に用いる代わりに、AN と酢酸ビニル (VAC) あるいは、AN とメタクリル酸メチル (MMA) の混合物を使用し、放射線法によってグラフトした。

### 2.3 グラフト繊維の延伸

種々のグラフト率の繊維を試料とし、次のような条件下で延伸を行ない、その条件下における最大延伸倍率を求めた。(装置の関係上12倍以上の延伸はできなかった)

延 伸 媒 体	延 伸 温 度 (°C)
空 気	50,100,150,170
水	80,100
水-ジメチルホルムアミド	20~100
水-ジメチルアセトアミド	80~90
水-ジメチルズルホオキシド	80~90
ベンゼン-ジメチルホルムアミド	50,80
トルエン-ジメチルホルムアミド	50,80
水-塩化亜鉛 (30,50%)	50~100

### 2.4 延伸繊維の熱処理

主として100°Cの水中で30分間行なったが、空気中で170°Cあるいは190°Cで5分間処理の実験も行なわれた。

### 2.5 強、伸度および熱収縮性の測定

研究室で行なわれている常法によった。

## 3. 実 験 結 果

### 3.1 グラフト重合反応

グラフト重合反応の例を触媒法 1 および 2, 放射線法 1 および 2 について第 1 ~ 4 表に示した。表の数値から実験の再現性も一応うかがい知ることができる。この種のグラフト実験としては良好ということができよう。重量増加率と記載されているのは塩化亜鉛水溶液抽出前の繊維の重量増加率のことで、繊維に付着していない AN のホモポリマー量はこの計算には考慮されていない。

重合反応温度は特に触媒法の場合には、より高温にすれば重合速度はより大きくなるが、えられた繊維の性能に好ましい影響を与えないのでその例は示さなかった。放射線による照射も室温で行なった例のみを示した。

第1表 触媒法1によるグラフト重合反応例

番 号	反応温度 ℃	反応時間 時	重量増加率 %	グラフト率 %	繊維の織度 den
原 織 維	—	—	—	0	27.5
1	60	5	29	27	34.5
2	〃	〃	31	29	34.0
3	40	20	72	60	44.0
4	〃	22	85	74	47.0
5	〃	〃	94	78	45.7
6	〃	46	127	112	57.5
7*	〃	20	145	123	57.8

\*反応は窒素気中で行なわれた。

第2表 触媒法2によるグラフト重合反応例 (反応温度 40℃)

番 号	反応管内 の 気 体	反応時間 時	重量増加率 %	グラフト率 %	繊維の織度 den
1	空 気	4	16	13	30.6
2	〃	7	54	46	—
3	〃	16	105	93	55.0
4	窒 素	4	45	41	38.6
5	〃	5	57	51	41.0
6	〃	〃	66	59	43.2
7	〃	6.5	83	76	49.6
8	〃	〃	76	70	46.0
9	〃	7	89	80	49.2
10	〃	〃	91	83	—
11	〃	16	135	122	—
12	〃	16	140	126	61.0

第3表 放射線法1によるグラフト重合反応例

番 号	線量 $10^4r$	重量増加率 %	グラフト率 %	繊維の織度 den
1	4.1	28.8	19.0	32.6
2	〃	50.8	41.1	38.9
3	6.9	57.0	46.0	41.0
4	9.1	—	78.5	47.8
5	9.6	70.0	52.0	41.6
6	〃	—	50.3	41.0
7	12.8	—	67.4	46.5
8	〃	—	73.2	46.6
9	16.0	116	97.0	55.0
10	19.1	135	116	58.0
11	〃	129	108	56.2
12	63.8	—	186	79.8

第4表 放射線法2によるグラフト重合反応例

番号	線量10 <sup>4</sup> *	重量増加率 %	グラフト率 %	繊維の織度 den
1	8.3	4.6	0.4	—
2	11.0	27.9	15.7	—
3	13.8	41.0	27.6	35.1
4	16.5	43.0	35.3	37.0
5	22.1	88.0	65.5	46.8
6	24.8	159	112	72.0
7	27.6	165	130	91.0
8	38.7	—	183	108
9	11	—	212	123
10	44.2	—	163	102
11	49.2	—	158	98
12	50.3	—	245	129
13	66.3	261	189	112
14	〃	—	292	121
15	123	—	352	147

\*線量率は一定でないが、書くのを省略した

### 3.2 繊維の延伸

まず初めに、順序として空気中における熱延伸を行なった。その結果を第5表に示す。(表中の数字は最大延伸倍率を示す)

第5表 グラフト繊維の乾燥熱延伸 (数字はその温度における最大延伸倍率を示す)

試料	グラフト率 %	延伸温度 °C			
		50	100	150	170
原繊維	0	—	5.5	2.0	1.3
触媒法1	29	—	3.9	2.9	2.0
〃	53	1.1	1.5	2.2	1.9
〃	96	—	1.3	1.3	2.0
触媒法2	38	—	5.0	2.5	2.0
〃	85	—	3.5	2.0	2.0
〃	127	—	1.4	1.4	1.5
放射線法1	46	—	4.5	3.0	1.8
〃	73	—	3.0	5.5	3.0
〃	116	—	4.0	6.0	3.5
〃	186	—	6.0	>12	>12
放射線法2	61	—	6.0	3.0	1.8
〃	99	—	5.8	5.0	3.0
〃	159	—	8.0	>12	>12
共グラフト物1*	148	—	6.0	>12	10
共グラフト物2*	210	—	6.0	>12	12

\*1はAN9 : VAC 1, 2はAN9 : MMA 1 のモノマー混合物を使用して得られた共重合物である。

表から明らかなように乾熱延伸も可能であるが、グラフト反応を触媒法で行なったものは高度の延伸が困難であることが分る。放射線法によるグラフト物は特にグラフト率の高い場合に

は延伸は比較的容易である。共グラフト重合体も容易に延伸できる。

次に80および100°Cの水中で延伸を行なった。その結果を第6表に示す。表に示された結果から、乾燥熱延伸よりもはるかに延伸が容易であることがわかる。この場合にも放射線法によってグラフトしたものの方が触媒法のそれよりも延伸が容易であることが認められた。

第6表 グラフト繊維の水中熱延伸（数字はその温度における最大延伸倍率を示す）

試料	グラフト率 %	延伸温度 °C	
		80	100
原繊維	0	8.0	9.5
触媒法 1	27	—	8.0
〃	60	3.5	—
〃	78	—	—
〃	96	3.5	6.5
〃	112	5.0	—
〃	123	4.5	—
触媒法 2	38	7.5	9.5
〃	85	7.0	8.5
〃	125	5.0	6.5
放射線法 1	46	8.0	12
〃	73	7.5	12
〃	116	6.5	12
〃	186	7.0	12
放射線法 2	159	7.0	12
共グラフト物 1	148	9.5	>12
共グラフト物 2	210	10.0	>12

第7表 グラフト繊維の DMF—水系による80~90°Cにおける最大延伸倍率

試料	グラフト率 %	浴の DMF 濃度 (容積 %)						
		25	40	50	60	70	80	90
原繊維	0	>7.0	10.5	11	>12	>12	>12	6.0
触媒法 1	27	—	8.5	11	>12	>12	>12	3.0
〃	60	4.0	7.5	10	>12	>12	>12	—
〃	78	—	—	11	>12	>12	>12	3.5
〃	96	5.5	—	—	>12	>12	>12	—
〃	112	3.5	8.5	9.5	>12	>12	—	—
〃	123	3.0	—	11	>12	>12	>12	2.5
触媒法 2	38	—	—	—	>12	—	—	—
〃	85	—	—	—	>12	—	—	—
〃	125	—	—	—	>12	—	>12	—
放射線法 1	46	—	—	—	>12	—	>12	—
〃	73	—	—	—	>12	—	—	—
〃	116	—	—	—	>12	—	>12	—
〃	186	—	—	—	>12	—	>12	—
放射線法 2	159	—	—	—	>12	—	>12	—
共グラフト物 1	148	—	—	—	>12	—	—	—
共グラフト物 2	210	—	—	—	>12	—	—	—



より低温における延伸の可能性を調べるために PVC と PAN の両者に対する溶剤であるジメチルホルムアミド (DMF) を 1 成分とし、これに水を加えた 2 成分系をつくり、種々の温度で延伸を行なった。80~90°C で延伸した結果を第 7 表に示す。

表の結果から DMF 濃度が 50~80% の間で 10 倍以上の延伸が容易に行ないることがわかる。

DMF-水系における延伸に対する温度の影響は次のようであった。延伸温度を 20°C にすると DMF 濃度が 90% でもほとんど延伸できない。50°C にすると DMF 濃度 80~90% ではグラフト物は 6~9 倍程度まで延伸が可能となる。しかし同じ温度で濃度を 70% 以下にすると殆んど延伸ができなくなる。(そして 80~90°C で延伸すると第 7 表と示された結果となったわけである)

ジメチルアセトアミド-水系, ジメチルスルホオキシド-水系も DMF-水系とほぼ同様な条件で効果的に延伸液として使用できる。塩化亜鉛水溶液については 30 および 50% 濃度で延伸を試みた。この場合には、80~90°C ではかなりの高度の延伸が可能であったが、50°C ではほとんど延伸できなかった。DMF-ベンゼン, DMF-トルエン系で 50 および 80°C で延伸を試みたが、高度延伸の可能な組成はみつからなかった。

(グラフト繊維の延伸についてのより詳細な結果は別に報告を予定している)

### 3.3 延伸繊維の強伸度ならびに耐熱性

延伸繊維を 100°C の水中で定長下で 30 分間熱処理したものについて強伸度測定を行なった。その結果の若干について例示すれば次のようである。第 8 表は触媒法 1 によりえられたグラフ

第 8 表 グラフト繊維の延伸物の強伸度 (1)  
延伸浴: 6. % DMF 水溶液, 温度: 80~90°C

試料	グラフト率 %	延伸倍率	繊維度 den	強力 g	強度 g/den	伸度 %
原繊維	0	5	5.5	15.2	2.8	20.7
		10	2.75	12.7	4.6	13.8
触媒法 1	78	5	9.4	22.0	2.3	15.1
		10	4.7	15.7	3.3	13.1
触媒法 1	112	5	11.5	24.8	2.2	18.3
		10	5.75	17.6	3.1	12.0

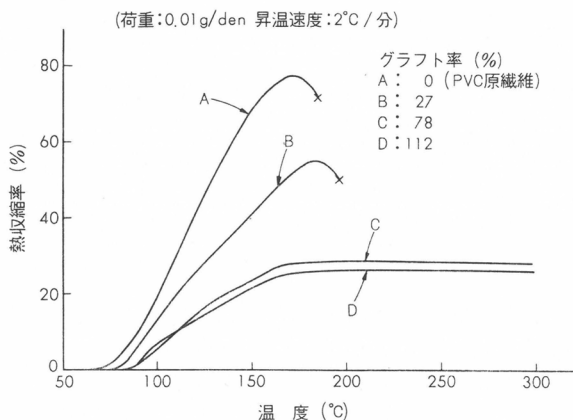
ト繊維を DMF-水系によって 5 倍および 10 倍延伸して測定した結果を、同様にした原繊維のそれとの比較において示したものである。表に見られるように、10 倍延伸物の伸度は幾分低すぎるように思われるが、強度はポリ塩化ビニル系繊維あるいはアクリル系繊維として満足である。第 9 表は触媒法と放射線法によってえられたものの 10 倍延伸試料の強伸度の比較を示した

第 9 表 グラフト繊維の延伸物の強伸度 (2)  
延伸浴: 60% DMF 水溶液; 温度: 80~90°C; 倍率: 10 倍

試料	グラフト率 %	繊維度 den	強力 g	強度 g/den	伸度 %
原繊維	0	2.75	12.7	4.6	13.8
触媒法 1	27	3.45	14.7	4.3	13.5
"	78	4.7	15.7	3.3	13.1
"	112	5.75	17.6	3.1	12.0
放射線法 1	46	4.1	16.4	4.0	13.2
"	73	4.65	19.6	4.2	15.1
"	116	5.8	23.6	4.1	14.3
"	186	8.00	31.8	4.0	14.4

ものである。表に見られるように放射線法によってえられたものの方が強力、伸度ともに高い数値がえられているのが認められる。

第1図は触媒法1によりえられた10倍延伸グラフト繊維の熱収縮性を調べた結果を例示したものである。試料は第9表に示されたものと同じである。図から沸騰水による100℃の熱セット



第1図 沸騰水中で30分間熱処理した10倍延伸グラフト繊維の熱収縮性\*

\*) 試料は第9表の触媒法1に示されたものと同じものである。

た。このように不十分な熱処理によってもANのグラフトにより耐熱性が著しく向上することがわかった。

### 3.4 延伸繊維の熱処理

前項でのべた試料はすべて水中100℃で30分間定長熱処理を行なったものであった。しかし第1図に見られたようにそれでは熱処理条件としては不十分であった。そこで予備的に5倍延伸物について170および190℃で矢張り定長下で5分間乾燥処理をすることを試みた。(定長下処理であるので同じ繊維で比較ができるわけである) 試料はすべて触媒法によりえられたものである。第10表は熱処理しないもの、水中100℃で30分間処理、170℃で5分間乾熱処理および190℃で5分間乾熱処理したものの強伸度の比較を示したものである。

表から水中100℃の熱処理により(熱処理しないものに比較して)伸度は殆んど変わらないが強度は僅かではあるが低下することが認められる。しかし170℃ではかなり強度は低下し、190℃では顕著な低下が認められる。このような処理条件では強度は2.0g/denを割ることが分かる。しかし伸度を見ると(定長下の熱処理であるにかかわらず)かなり明瞭に増加していることが認められる。このことは繊維が本質的には余り劣化していないことを物語っているように

A 第10表 グラフト繊維の熱処理による強伸度の変化

グラフト率 %	織度 den	熱処理 なし			水中30分間処理		
		強力 g	強度 g/d	伸度%	強力 g	強度 g/d	伸度%
0	5.5	18.4	3.3	29.5	17.8	3.2	23.5
40	7.8	23.0	3.0	20.3	19.8	2.5	20.8
60	8.8	20.5	2.3	22.8	—	—	—
74	9.1	23.9	2.6	20.4	20.6	2.3	16.8
112	11.5	26.1	2.3	18.3	23.7	2.1	17.0
123	11.6	29.8	2.6	17.4	27.1	2.4	17.4

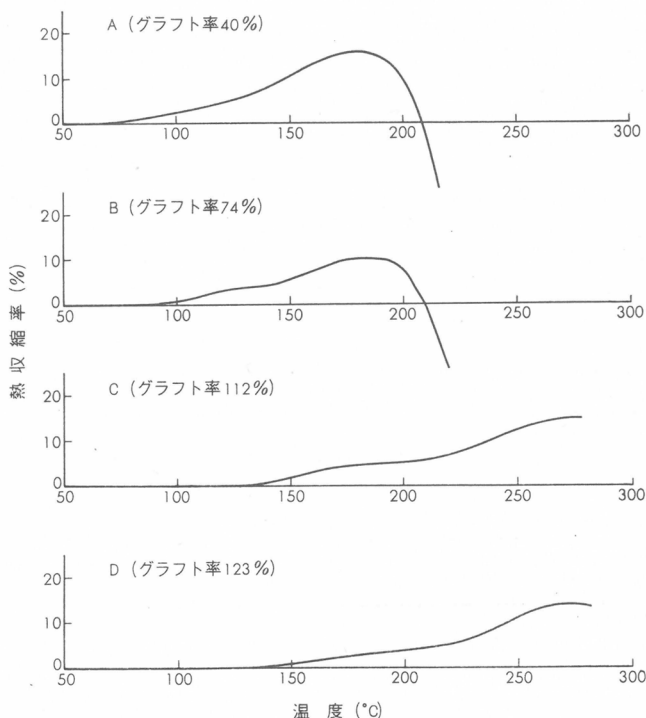
B

グラフト率 %	織度 den	空气中 170°C, 5分			空气中 190°C, 5分		
		強力 g	強度 g/d	伸度%	強力 g	強度 g/d	伸度%
40	7.8	13.7	1.76	35.0	—	—	—
60	8.8	15.3	1.74	35.6	—	—	—
74	9.1	16.7	1.83	32.6	10.8	1.19	35.0
112	11.5	21.4	1.86	28.5	17.0	1.48	33.0
123	11.6	20.6	1.77	29.0	17.1	1.47	22.5

思われる。

乾燥熱処理の適当と思われる条件については、現在のところまだ十分な調査を行っていない。したがって断定的なことはいえないが、第10表の結果からも推察して、適度と思われる伸度を持ち、かつ 3g/den 程度の強度をもつものをうることはさして困難ではないと思われる。市場のPVC繊維については、ステーブルの普通品は強度2.0~2.8g/den、高強力のもので3.3~4.0g/den また共重合繊維のそれは2.2~4.0g/den といわれているから、それに匹敵するものはつくることができるということになる。

さてこのような乾燥熱処理を行なったグラフト繊維の熱収縮性であるが、170°Cで処理したもの（第10表Bに誌した試料）について例示すれば第2図A,B,C,Dのようである。測定条件



第2図 170°Cで5分間乾燥熱処理した5倍延伸グラフト繊維の熱収縮性

は荷重 0.01g/den 昇温速度 2°C/分であった。図に見られるようにAのグラフト率40%のもので純PVC繊維よりは格段に優秀であるが、C、Dのようにグラフト率が100%程度になると100°Cでは全く収縮せず、150°Cにおいて2%程度収縮し、200°Cにおいても6%程度の収縮にすぎない。したがって熱収縮という観点から見たこのグラフト繊維の耐熱性はダイネル、カネカロ

ンを凌ぎ、オーロンなどと同じであるということになる。

上述の試料について20,50,100,150,200℃で強伸度を測定した。(原料であるPVC繊維の5倍延伸物は170℃の熱処理で全部切断するので原繊維との比較はできなかった)その結果を第11表に示す。表から強度におよぼす温度の影響は100℃までは比較的少なく、どのグラフト率

第11表 170℃で5分間乾熱処理した5倍延伸グラフト繊維の高温における強伸度

グラフト率 %		40	60	74	112	123
織度 den		7.8	8.8	9.1	11.5	11.6
20℃で測定	強力 g	13.7	15.3	16.7	21.4	20.6
	強度 g/d	1.76	1.74	1.83	1.86	1.77
	伸度 %	35.0	35.6	32.5	28.5	29.0
50℃で測定	強力 g	11.2	14.3	14.0	17.0	16.4
	強度 g/d	1.45	1.63	1.53	1.51	1.41
	伸度 %	42.7	43.3	58.1	57.7	70.3
100℃で測定	強力 g	9.0	8.4	11.6	14.4	13.4
	強度 g/d	1.15	0.96	1.28	1.25	1.16
	伸度 %	44.6	31.6	44.6	54.4	75.1
150℃で測定	強力 g	3.2	3.3	3.4	5.6	6.1
	強度 g/d	0.41	0.37	0.37	0.49	0.53
	伸度 %	73.6	46.2	54.0	70.0	107
200℃で測定	強力 g	—	1.2	2.0	2.2	2.0
	強度 g/d	—	0.14	0.22	0.19	0.17
	伸度 %	—	22.6	37.5	150	>200

の試料もほぼ1g/denかそれを越える強度を持っている。150℃においても0.4~0.5g/denの強度をもち、200℃でもなお0.2g/den程度の強度を示す。ポリプロピレン繊維が165~173℃で熔融して液体になることを考えると、ここにえられたグラフト繊維の耐熱性は相当高いと考えてよいようである。

### 3.5 グラフト収率

グラフト反応を工業的に実施する場合にはグラフト効率、グラフト収率などが問題となる。これらの値は次のように定義される。

$$\text{グラフト効率} = \frac{\text{グラフト重合した総モノマー量}}{\text{重合した総モノマー量}} \times 100 (\%)$$

$$\text{グラフト収率} = \frac{\text{グラフト重合した総モノマー量}}{\text{使用した総モノマー量}} \times 100 (\%)$$

ここでグラフト重合した総モノマー量の意味が問題となる。普通はグラフト反応後、繊維をホモポリマーの溶剤で充分抽出したのちの増加重量をそれは意味している。ところが実際にはこのような簡単な抽出法では一般に真のグラフトしたモノマー量は求まらない。(このことはポリビニルアルコールにいろいろなモノマーでグラフトし、このグラフト物に対し真のグラフト率を求めた桜田、筏、山岡<sup>5)</sup>らの実験から明らかである。)したがって、それはみかけの値である。しかし繊維の改質がここでは問題となっているのであるから、必ずしも真の値は必要ではない。むしろみかけの値の方が実際的である。そこで慣用に従いみかけの値を使用することにした。



さて始めに誌した触媒法 1.2 の特徴とするところは反応液として 8% AN 水溶液が使用されている。ために触媒は繊維内のみに存在せざるをえない。結果として反応液中のホモポリマーの生成が僅少であるということである。この方法ではグラフト効率は経験的に言ってほぼ 80~90%程度と推定される。これに対し本研究で採用されている放射線法は同時照射法である。この方法は触媒法のように触媒分解温度を考慮する必要はないという利点を持っている。しかし他方、ホモポリマーの生成が多量でグラフト収率が甚しく低いのではないかという疑問が生じる。そこで原 PVC 繊維単位重量あたりに使用するモノマー量を加減し、放射線を同時照射してモノマーを十分に重合させ、これに対するグラフト率とグラフト収率を調べるという実験を試みた。これから所要のグラフト率をうるためには——グラフト反応が均一に行なわれねばならないという前提のもとで——最小限どの程度のモノマーが必要で、そのときグラフト収率はどの程度のものになるかということが分るわけである。実験の結果を第12表に示す。表の数値

第12表 グラフト反応におけるグラフト収率

反応系	グラフト系反応	下記のグラフト率の場合のグラフト収率			繊維の開織性	繊維の外観
		50	100	150		
1	触媒法 放射線	95	45	—	優 優	乳白色 無色透明
		99	70	47		
2	触媒法 放射線	96	78	(40)	良 優	白色 無色透明
		100	90	63		
3	触媒法 放射線	99	74	(37)	良 優	白色 無色透明
		100	99	81		
4	触媒法 放射線	96	80	42	可 良	乳白色 無色透明
		100	95	76		

はグラフト率50,100,150%を希望するとき、どのようなグラフト収率でグラフト繊維をうるることができるかということを示したものである。比較のため同一の反応系を用い、触媒法により同一の操作でグラフト反応を行なった場合に、どの程度のグラフト収率がえられるかを調べた結果を示した。

表で反応系 1 は AN 1 : 石油ベンゼン 1, 反応系 2 は AN 1 : リグロイン 1, 反応系 3 は AN 5 : ケロシン 4 : ベンゼン 1, 反応系 4 は AN 2 : 石油ベンゼン 1 の反応液を使用した。比較のため行なった触媒法はまずベンゼン 3 : 石油ベンゼン 1 の液に 1% AIBN を添加したものに PVC 原繊維を室温で約 1 時間浸漬し、ほぼ 1.5 倍に圧搾したのち室温で風乾し、これに反応液を加えて 60°C で反応させた。操作の詳細はたとえば放射線法 1 と同様である。表にはまたグラフト繊維を実際に製造する際に重要な意味をもつ繊維の開織性、繊維の外観もかかげてある。

表の結果から適当な反応系を選ぶと、グラフト率 100% のグラフト繊維を 90% 以上のグラフト収率でえられることがわかる。このときグラフト繊維の開織性は極めて良好で、繊維の外観は無色透明である。同じ反応系での触媒法との比較は表に見られるように放射線法の方が勝っている。また触媒法 1.2 からえられるグラフト繊維（前述のようにこの方法ではグラフト収率は 80~90% であった）の開織性は良好であるが、繊維の外観は乳白色ないし白色であった。グラフト率 100% 程度のものをうることに着目するならば、放射線法はまたこれらの方法よりもすぐれているということができよう。（より詳細な結果については別に報告する予定である）

#### 4. 総 括

未延伸のポリ塩化ビニル繊維へアクリルニトリルをグラフトし、その後で延伸、熱処理することにより、充分の強伸度を持ち、しかも耐熱性のすぐれた繊維をうることができた。グラフト反応は放射線法ならびに触媒法により行ない、いずれの場合とも上述の結果をえた。しかし以下にのべるような点において放射線化学的方法の方が優れていることを認めた。

1. いずれの延伸条件下においても放射線法によりえられたグラフト繊維の方がより容易に高度の延伸が可能であった。

2. 同一グラフト率、同一延伸倍率の場合に放射線法によるものの方がよりすぐれた強伸度を持つ繊維がえられる。この差はグラフト率が100%以上になるとより顕著に認められるようになる。

(本報告ではこの点について充分な説明が不足している。詳細なデータは別に報告を予定している)

3. 放射線同時照射法によりグラフト率100%の繊維をグラフト収率90~100%でうるということが分った。これは触媒法による場合よりもすぐれている。

4. 触法によりグラフトされた繊維は一般に白色不透明、あるいは乳白色の繊維を与えるが、放射線法による場合には一般に無色透明の繊維がえられる。

本研究の実施にあたり、日本原子力研究所大阪研究所の岡田紀夫博士の全面的な御協力を得たことを感謝する。

#### 文 献

- 1) 岡田・鳥飼・桜田：放高協年報 **5** 61 (1963—1964)
- 2) 岡田・桜田：放高協年報 **6** 57 (1964—1965)
- 3) 坂口・桜田：織学誌 **21** 141 (1965)
- 4) 坂口・桜田：織学誌 投稿中
- 5) たとえば I. Sakurada, Y. Ikada and T. Yamaoka: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **46** 13 (1968)

# ポリエステル繊維に対する 親水性モノマーのグラフト重合

桜田 一郎\* 岡田 紀夫\*

## 1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維は機械的性質, 熱的性質にすぐれ, とくにその熱セット性は wash and wear 性などすぐれた実用的性質を生み出しているが, その反面, 疎水性であるために吸湿性が小さく, 染色が困難であり, 帯電しやすく, また油性の汚物により汚れやすいという欠点をもっている。PET 繊維の長所である熱セット性, 機械的性質をそことなく, 親水性を与えることができれば, 一つの理想的な合成繊維に到達しうるのである。本研究は, この目標に対する第一歩として行なった PET 繊維の親水性化を目的とするグラフト重合による改質に関するものである。

従来 PET に対するグラフト重合の研究で発表されたものは放射線法, 化学的方法を含めて数多くはない。放射線法によるグラフト重合に関しては, PET は分子構造中にベンゼン核を含むために, 放射線に対して安定であり<sup>1)-6)</sup>, 他的高分子に比較して放射線照射によるラジカル生成の G 値が低く<sup>3)-7)</sup>, したがってグラフト重合しにくいと考えられていた。

PET がグラフトし難い今一つの理由は, PET それ自体がきわめて高結晶性の物質であり, 多くの研究では結晶性の高い PET 試料へグラフト重合が試みられていたことにあると思われる。このため, PET へのグラフト重合に関してはいろいろな膨潤剤を用いて反応をおこさせる方法が工夫され, 提案されている。たとえば, マイラーフィルムに対するスチレンのグラフト重合で, ピリジンを用いること<sup>8)</sup>, PET 繊維に対するスチレン等の種々のモノマーのグラフト重合において, ギ酸, 酢酸等の酸, ジメチルホルムアミド, 塩化エチレン等の極性溶媒の使用<sup>7)-10)</sup>, メタノールとアセトン等の混合溶媒の使用<sup>11)</sup>, モノクロルベンゼン, フェノール等ベンゼンの 1 置換体, 2 置換体などを金属塩などの重合抑制剤と組合わせて使用する方法などが提案されている<sup>12)</sup>。

この研究ではモノマーの繊維内への浸入を容易にするため, 主として, 紡糸後, 延伸, 熱処理を行っていない, ほとんど非晶状態のままの PET 繊維を用いて, 放射線法ならびに本研究の過程において, われわれの発見した新しいグラフト重合開始系を用いる, 4-ビニルピリジン (4-VP), ならびにアクリル酸 (AA) などのグラフト重合によるポリエステル繊維の親水性化の試みについて述べる。なお, 延伸, 熱処理 PET 繊維についても実験を行ない, かなり高度のグラフト物を得ることができたが, それについても簡単に触れることにする。

## 2. 放射線による未延伸ポリエステル繊維へのグラフト重合

### 2.1 実験方法

#### 1) 試料

未延伸, 未熱処理の PET 繊維は某化繊会社に依頼して作成された次の二種を用いた。

\* 日本原子力研究所 大阪研究所

試料記号 EA: 艶消剤として  $\text{TiO}_2$  0.45%を含む。5.5d×100本

試料記号 FA: 艶消剤を含まず。10d×18本

組成はいずれも純ポリエチレンテレフタレートであり、触媒として  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{aq.}$  を用いて重合した、 $[\eta] = 0.60 \sim 0.62$  で重合度は約 100のものであるとのことである。

各試料は室温の蒸留水で洗滌、室温で減圧乾燥して実験に供した。これはベンゼン等の有機溶剤で洗滌すると、未延伸、未熱処理繊維の場合結晶化がおこるからである<sup>13)</sup>。実験に供した4-VP, AA等は常法にしたがって精製した。その他の試薬はとくに記載しないかぎり、市販特級品をそのまま用いた。

## 2) グラフト重合

PET 繊維約100mgをとり、直径1cmのアンプルに入れる。これに4-VPあるいは4-VP・AAの乳化水溶液を添加した。非イオン界面活性剤 polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Nissan Nonion LT-221)を乳化剤として用い、溶液に対し0.5%を添加した。重合液の量は繊維に対し40倍量を用いた。繊維試料に重合液を添加した後、窒素ガスを反応系に2分間通じて空気を追い出し、窒素置換してから封管し、温度50°CでCo-60よりの線量率  $1.1 \times 10^4 \text{R/hr}$  の $\gamma$ 線を照射してグラフト重合を行なった。グラフト反応後、非グラフトポリマー生成の状態、繊維の膠着状態を観察のち、非グラフトポリマーは50°Cの水およびエタノールで洗滌して除去し、重量増加をもつてグラフト率とした。

### 2.2 4-ビニルピリジンのグラフト重合

PET 繊維への4-VPのグラフト重合に関しては二、三の簡単な報告がある。Haulton, Thomas<sup>14)</sup>はテリレンに対し前照射法による4-VPのグラフト重合を試み、酸性染料に対する染色性の付与を報告している。またZielinski<sup>15)</sup>らは同時照射法によるPET 繊維への4-VPのグラフト重合による親水性化を試みている。いずれも満足すべき染料親和性を得るには、グラフト率は10~15%必要であることを報告している。

われわれは2-ビニルピリジン(2-VP)、2-VPとスチレンとの二成分モノマー、4-VP、4-VPとスチレンの二成分モノマーの乳化水溶液を用いる同時照射法によるグラフト重合を試みたが、2-VPの場合はグラフト率が低くなく、充分な親水性、染色性が得られず、4-VP、4-VP・スチレンの場合は親水性が充分な程度にグラフト重合を行なうと、繊維間に膠着がおこり、良好な状態でグラフト繊維をとり出すことができなかつた。しかしPET 繊維に4-VPをグラフト重合するさいに、少量のAAを添加することにより非グラフトポリマーの副生にもとづく繊維間の膠着を防止し、良好な状態でポリエステル繊維をとり出すことができることを見出した。

第1表に  $6.6 \times 10^4 \text{R}$  照射した場合の4-VPとAAのモノマー組成、グラフト率、グラフト繊維の開織性に関する実験結果を示す。AAの添加がない場合には、非グラフトポリマーにより、繊維間に著しい膠着がおこる。この膠着は水で1日、エタノールで7日間抽出操作を行なうことによっても除去できなかった。これに対しAAを添加した場合には、簡単な水洗のみで非グラフトポリマーを除去することができた。AA単独の場合はホモポリマーの形成が多く、膠着が著しかった。なお、4-VPにAAを添加した場合、溶液は赤ないし赤桃色に着色することが認められた。しかしながら、水洗後、グラフト繊維に着色はおこらなかつた。第1表にはまた乳化水溶液のpHを示す。4-VPのみの場合は液のpHは8.8でかなり高い塩基性であるが、AAが20モル%前後で中性となる。それ故ポリエステル繊維の加水分解等による劣化を少なくするという別の利点もある。

次に4-VPに少量のAAを添加した系における総線量とグラフト率の関係を第1図に示す。グラフト反応の初期では4-VPのみの系の方が、AAを添加した系よりも僅かながらグラフト反

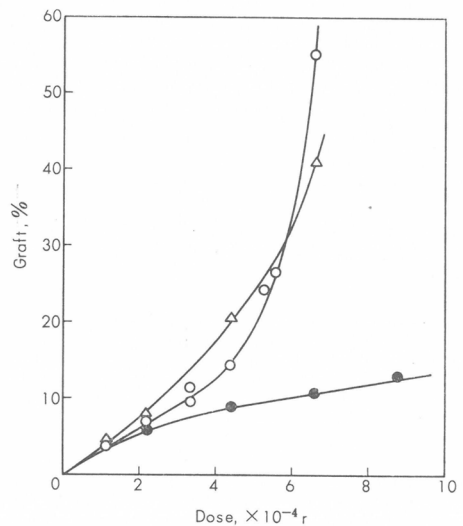
第1表 非晶性ポリエステル繊維 (FA) への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合  
 ポリエステル繊維0.1g, 総モノマー濃度10%のエマルジョン (0.5%の乳化剤を含む)  
 4 ml, 線量率 $1.1 \times 10^4$ R/hr, 照射温度 $50^\circ\text{C}$ , 総線量  $6.6 \times 10^4$ R

モノマー組成 4-VP/AA, モル比	エマルジョンの pH	グラフト率 %	グラフト繊維の開繊維 <sup>a)</sup>
100/0	8.8	43.4	C
94/6	—	52.6	B
88/12	7.2	47.6	A
83/17	—	26.8	A
78/22	6.9	21.9	A
60/40	6.2	2.1	A
49/51	—	2.0	A
39/61	5.8	2.6	A
30/70	—	4.8	A
22/78	—	8.1	A
14/86	—	17.8	A
7/93	—	28.4	A
0/100	2.2	6.7	C

a) A 非常に良好, B 良好, C 不良

応速度が大きい。しかしながら、照射量が増大し、たとえば  $6.6 \times 10^4$ R では 4-VP/AA = 85/15 (モル比) の組成の方が、4-VP 単独の場合よりも高いグラフト率が得られる。AA を添加しない場合は、溶液中にホモポリマーを多量に生成し、繊維中の 4-VP の濃度は減少するであろう。AA を添加した場合には 4-VP と AA との間に塩が形成され、塩はグラフト反応を起し難いと考えられるが、繊維内には分子量の低い 4-VP が優先的に浸入し、グラフト反応に寄与するであろう。このため少量の AA を添加した場合には、4-VP 単独の場合よりもむしろ高いグラフト率に達しうる。しかし、AA の添加量が多くなると、4-VP のますます多くの量が AA と塩を形成し、従ってグラフト重合速度、達しうるグラフト率は減少するものと思われる。

第2表には 4-VP に少量の AA を添加した系によるグラフト重合に及ばず温度の影響を示した。第1表とほぼ同一条件下に行なわれた  $50^\circ\text{C}$  の  $6.6 \times 10^4$ R の照射量に対する結果を除いては、一般に AA の添加量が多くなる程、グラフト率が低下する傾向がみられる。重合温度の影響は 4-VP 単独のモノマーの場合は比較的小さく、AA を少量添加した系では 10, 30,  $50^\circ\text{C}$  と重合温度が高くなるにつれてグラフト率が大きくなり、 $80^\circ\text{C}$  では多くの場合  $50^\circ\text{C}$  よりも小さくなることが認められる。なお 4-VP・AA 系によるグラフト重合反応の場合には多少の AA も共グラフト重合しているが、今回はその点には



第1図 非晶性ポリエステル繊維 (FA) への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合 ( $\Delta$ )4-VP/AAモル比100/0; ( $\circ$ ) 85/15; ( $\bullet$ )72/28; 総モノマー濃度10%のエマルジョンによる重合, 線量率  $1.1 \times 10^4$  R/hr, 照射温度 $50^\circ\text{C}$

**第2表** 非晶性ポリエステル繊維 (EA) への4-ビニルピリジンのグラフト重合におよぼす照射温度, 総線量, アクリル酸添加量等の効果  
線量率  $1.1 \times 10^4 \text{R/hr}$

総線量 R	AA添加量 <sup>a)</sup> ml	モノマー組成 4-VP/AA モル比	グラフト率, %			
			照射温度, °C			
			10	30	50	80
$4.4 \times 10^4$	0	100/0	16.6	20.4	20.8	13.3
	0.1	88/12	11.2	15.4	14.1	4.2
	0.2	78/22	5.1	7.8	10.2	5.9
$6.6 \times 10^4$	0	100/0	44.1	38.7	43.4	50.6
	0.1	88/12	14.8	20.3	47.6	6.9
	0.2	78/22	8.8	9.1	21.9	11.2

a) 4-VP の10%エマルジョン 10ml に添加した AA の容量

深くは立入らないことにする。

次に重合性の AA の代りに非重合性の塩酸, 硫酸等無機酸あるいはギ酸, 酢酸等の有機酸の添加の影響を調べた。実験に用いたポリエステル繊維は EA である。4-VP の10%乳化水溶液 10ml に添加した 1 規定 (N) の塩酸, 硫酸, ギ酸あるいは酢酸の ml 数と  $6.6 \times 10^4 \text{R}$  照射した際のグラフト率との関係を調べた。実験結果を第3表に示す。いずれの場合にもともに酸 2ml の

**第3表** 非晶性ポリエステル繊維 (EA) への4-ビニルピリジンのグラフト重合に及ぼす種々の酸添加の効果  
線量率  $1.1 \times 10^4 \text{R/hr}$ , 総線量  $6.6 \times 10^4 \text{R}$ , 照射温度  $50^\circ \text{C}$

酸添加量 <sup>a)</sup> ml	モノマー組成 4-VP/AA モル比	グラフト率, %			
		添加した酸の種類			
		塩酸	硫酸	ギ酸	酢酸
0	100/0	13.7	13.7	13.7	13.7
1	91/9	18.9	16.9	20.4	24.8
2	83/17	40.3	39.1	39.1	44.2
3	77/23	19.1	2.9	16.9	20.3
5	66/34	2.6	1.2	2.9	2.4
7	59/41	0.9	—	1.2	1.5
10	50/50	0.9	1.1	1.1	1.6

a) 4-VP の10%エマルジョン 10ml に添加した 1N の各種酸の溶液の容積

添加でグラフト繊維の膠着が防止でき, グラフト率は最も高い値が得られる。この場合の液の pH は 6.3~6.6 であり, ほぼ中性である。その他硝酸, 燐酸, ホウ酸, プロピオン酸, シュウ酸, クエン酸, 安息香酸についても検討した。酸の種類によって得られるグラフト率には差異がみられたが, いずれの場合にも繊維の膠着はほとんどおこらなかった。理由は AA の添加の場合と同様である。

### 2.3 アクリル酸のグラフト重合

PET 繊維に AA あるいはメタクリル酸 (MAA) をグラフト重合することにより親水性化をはかる試みはいくつかなされている<sup>16-21)</sup>。AA あるいは MAA のグラフト重合における問題点

は、ホモポリマーができやすく、とくに水溶液で照射する場合にはホモポリマーの形成が容易であるのみならず、水に不溶性のゲルを作り、繊維間に膠着をおこすことである。

われわれは AA, MAA の水溶液系グラフト重合において少量のピリジンを追加することにより、非グラフトポリマーの副生をおさえ、繊維間の膠着を防止できるばかりでなく、グラフト反応を加速できることを見出した。AA に対する実験結果を第 2 図に示す。使用した重合液

は AA+ピリジン：水：乳化剤=10：90

：0.5 (容積比) である。ピリジンは水

に溶解しないので乳化剤を添加した。図

にはグラフト率を AA とピリジンの組成

(モル分率に換算) の関数として示して

ある。比較のために PET 繊維の存在し

ない系における AA の重合の結果をも示

した。AA の重合はピリジンの 0.1 モル

分率以上の添加により著しく抑制される

ことがわかる。またピリジンの添加で

グラフト繊維の膠着を防止することが

できた。第 2 図から明らかなように、ピリ

ジンのモル分率が 0.1 から 0.5 までほとん

どピリジンの添加量に比例して AA の重

合速度が減少し、ピリジンが 0.6 以上

では重合率は 0 である。この組成にお

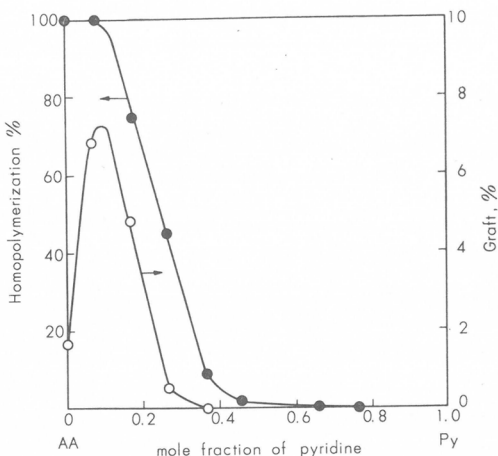
いて AA 水溶液の pH は 2.4 から AA：ピリ

ジン=5：5 までほぼピリジンのモル分

率に比例して 5.2 まで増大する。一方

グラフト反応の方はピリジンの添加により最初

促進せられ、0.1 モル分率の点における極大



第 2 図 非晶性ポリエステル繊維 (FA) へのアクリル酸のグラフト重合に及ぼすピリジン添加の効果

比較のためにポリエステル繊維の共存しない系におけるアクリル酸のホモ重合の結果をも示した。線量率  $1.1 \times 10^4 \text{R/hr}$ , 総線量  $2.2 \times 10^4 \text{R}$ , 照射温度  $50^\circ\text{C}$ , (○) グラフト重合 (●) ホモ重合

促進せられ、0.1 モル分率の点における極大を通して減少する。その理由として次のようなことが考えられる。第一に 4-VP・AA の場合に説明したように、この場合にもピリジン-AA の塩は重合し難く、また繊維内へ浸入しにくいことである。従って、ピリジンの添加量が少ない間は、繊維内部における重合反応速度は液相ほどは低下していないこと、第二にピリジンを追加しない場合は液相でのホモ重合が盛んであり、モノマーが消費され、従ってモノマーが繊維内へ充分供給されず、グラフト反応は進まないが、ピリジンの添加により、ホモ重合がおさえられ、繊維内へモノマーの供給が円滑になることなどである。

なお AA のグラフト重合の際ピリジンを追加することにより、グラフト反応自体のみでなく、グラフト繊維の性能に対しても好ましい効果を与えることがわかった。すなわちピリジンを添加してグラフト重合を行なうことにより、グラフト繊維の強度の低下を小さくすることができた。

次に重合性のピリジン、すなわち 2-VP あるいは 4-VP の添加についても検討した。10%の AA 水溶液 (0.5%の乳化剤を含む) 10ml に添加した 2-VP, あるいは 4-VP の ml 数とグラフト率の関係を第 4 表に示した。2-VP は繊維の膠着を防ぐにはピリジンよりも有効であった。0.1 ml の 2-VP の添加ではグラフト率は非添加の場合よりも大きくなっている。膠着を防止する効果は 4-VP の場合もグラフト率が同じであれば 2-VP と同程度であった。また、4-VP の方が 2-VP の場合よりも大きいグラフト率が得られた。4-VP を添加した場合でもグラフト率が 20

第4表 非晶性ポリエステル繊維 (EA) へのアクリル酸のグラフト重合に及ぼす 2-ビニルピリジン, あるいは4-ビニルピリジンの添加の効果  
線量率  $1.1 \times 10^4 \text{R/hr}$ , 照射温度  $50^\circ\text{C}$

## 1. 2-ビニルピリジン

ビニルピリジン の添加量 <sup>a)</sup> ml	モノマー組成 AA/VP モル比	総 線 量			
		$2.2 \times 10^4 \text{R}$		$6.6 \times 10^4 \text{R}$	
		グラフト率 %	開 織 性	グラフト率 %	開 織 性
0	100/0	1.7	C	6.7	C
0.1	94/6	4.0	A	13.2	A
0.2	88/12	2.6	A	8.2	A
0.6	72/28	1.9	A	2.5	A
0.8	66/34	2.2	A	3.1	A
1.0	61/39	2.1	A	2.9	A

## 2. 4-ビニルピリジン

0	100/0	1.7	C	6.7	C
0.1	94/6	15.9	B	23.5	C
0.2	88/12	10.0	A	193	C
0.6	73/27	1.7	A	7.6	A
0.8	66/34	0.8	A	3.5	A
1.0	61/39	0.4	A	1.4	A

a) 10% AA 水溶液 (0.5%の乳化剤を含む) 10ml に添加したビニルピリジンの容量。

%以上になると膠着がおこった。

MAAの場合にも, AAの場合よりは効果は少ないが, ピリジン, 2-VP, 4-VP等の添加はグラフト繊維の膠着を防止するのに有効であった。AA あるいは MAA と重合性のピリジンを使用する時には共重合反応がおこり, 表に示したグラフト率は両モノマーの共グラフトによるものである。共グラフト重合については別に報告する。

ピリジン類の他にアクリジン, キノリン, イソキノリン等の AA, MAA のグラフト重合に対する効果を検討した。これらの有機塩基も グラフト 繊維の膠着を 防止するには有効であった。

## 2.4 4-ビニルピリジンとアクリル酸の系のグラフト重合に及ぼす四塩化炭素含浸の効果

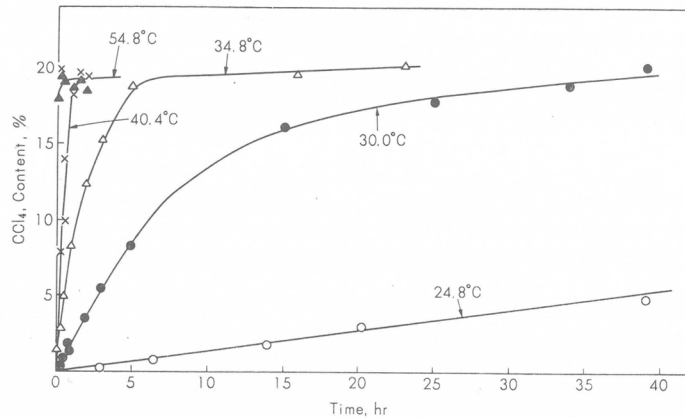
放射線ホモ重合反応において, 例えばスチレンの重合において, 反応系に四塩化炭素を共存させると, 四塩化炭素は放射線に対して敏感であり, 容易に解離してラジカルを作り, 重合反応を促進することが知られている<sup>22)</sup>。しかしながらグラフト重合においては連鎖移動剤として働くため, グラフト鎖の成長を停止させ, 枝ポリマーの鎖長を短くするため, 枝の数が増大しないかぎり, むしろグラフト率を著しく低下させるのが普通の場合である<sup>23), 24)</sup>。

しかしながら, われわれは4-VPを含む系の放射線グラフト重合においては, 四塩化炭素が反応系に存在するとグラフト反応を著しく促進することを見出した。しかも四塩化炭素は非晶性 PET 繊維に対しかなり安定に含浸されることがわかった。

まず最初に四塩化炭素の非晶性 PET 繊維への含浸について述べる。第3図は四塩化炭素に非晶性 PET 繊維を種々の温度で浸漬し, 含浸速度を測定した結果である。実験は次のように行なった。

非晶性 PET 繊維を大過剰の四塩化炭素に種々の温度で所定の時間浸漬する。これをひき上

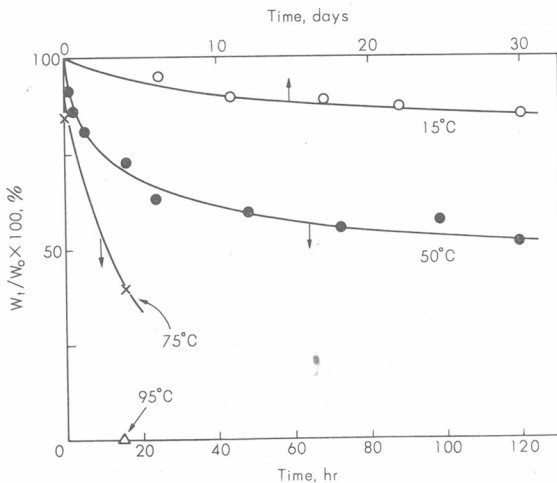




第3図 非晶性ポリエステル繊維 (FA) への各温度における四塩化炭素の含浸

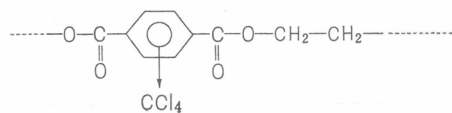
げて20°Cの減圧乾燥器で1時間乾燥し、繊維外部に附着した四塩化炭素を除去して重量を測定し、含浸率を決定した。第3図に示すように、20°C以上の温度では長時間浸漬後の飽和含浸率は、温度とは無関係に18±1%であった。24.8°Cでは含浸速度はおそく、40時間の後にも含浸率は4%程度にすぎない。40°Cでは、含浸速度はかなり大きく、30分の浸漬で飽和含浸率に達した。

次にこのように含浸された四塩化炭素がどの程度安定であるかをみるために脱離について実験した。まず50°Cで1時間四塩化炭素中に浸漬し、繊維重量に対し18±1%の四塩化炭素を含浸せしめる。このさいPET繊維はこの処理により全く結晶化がおこっていないことをX線的に確めた。これを空气中で種々の温度で加熱して、どの程度強固に四塩化炭素が保たれるかを試験した。実験結果を第4図に示す。縦軸の  $W_t/W_0$  において、 $W_0$  は最初の四塩化炭素の含浸率、 $W_t$  は t 時間加熱後のそれである。



第4図 四塩化炭素を含浸した非晶性ポリエステル繊維 (FA) からの各温度における四塩化炭素の脱離

うなπ錯合体を形成していることも考えられる。

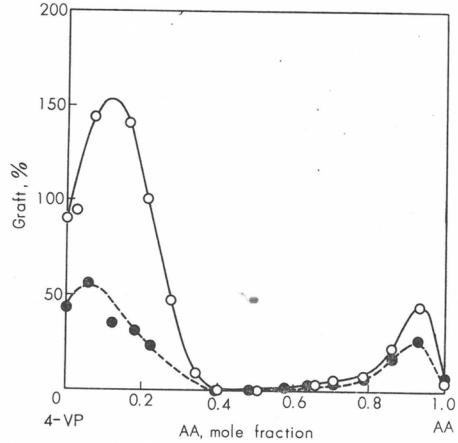


15°Cの空气中に放置した場合は5日の後にも最初の含浸量の85%が残存しており、常温では容易には脱離されないことがわかる。30日間放置した後においても最初の量の80%近くが残っていることが示された。50°Cの場合には5日間の後に50%程度残存していることがわかる。75°Cの場合には15時間でもとの値の40%程度に減少し、95°Cで乾燥した場合には含浸率は0となり、やっと完全に除去できた。

いずれにしても四塩化炭素はかなり強固にPET繊維に抱有され、内部に含浸された四塩化炭素は次のよ

芳香族化合物, 例えば p-キシレンが四塩化炭素, 四臭化炭素と 1 : 1 π 錯合体を作ることは Streiter<sup>25)</sup>によって報告されている。

このようにして PET 繊維に 4 ± 0.5 % の四塩化炭素を含浸させて (40°C, 5 分間の含浸処理) 種々の組成の 4-VP・AA の混合モノマー乳化水溶液を用いて, 50°C で 6.6 × 10<sup>4</sup>R の照射を行なった後のグラフト率と組成との関係を第 5 図の実線で示す。比較のために四塩化炭素を含浸しない PET 繊維に対する結果を点線で示した。4-VP に少量の AA を添加した組成で大きい極大, AA に少量の 4-VP を添加した組成で小さい極大を示し, ほぼ等量組成に近いところではグラフト反応は全くおこらない。このことは四塩化炭素の含有のあるなしにかかわらず同様であるが, 四塩化炭素の含浸によって, グラフト反応が著しく加速されていることがわかる。また 4-VP 単独モノマーの場合には繊維間に膠着がおこること, AA の添加で膠着を防止できることは, 四塩化炭素を含まない系のグラフト重合の場合と同様である。



第 5 図 非晶性ポリエステル繊維 (FA) への 4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合に及ぼすモノマー組成の効果 (○) CCl<sub>4</sub> 4% 含浸繊維へのグラフト, (●) CCl<sub>4</sub> を含浸しない繊維のグラフト, 総モノマー濃度 10% のエマルジョンによるグラフト重合, 線量率 1.1 × 10<sup>4</sup>R/hr, 総線量 6.6 × 10<sup>4</sup>R, 照射温度 50°C

AA の代りに MAA も用いた場合の実験結果を第 5 表に示す。この場合の四塩化炭素の含浸量は 17 ± 1 % であった。表より MAA の場合も AA の場合とほぼ同様の挙動を示すことは明らかである。また AA, MAA の代りに

第 5 表 四塩化炭素を含浸した非晶性ポリエステル繊維への 4-ビニルピリジン・メタクリル酸のグラフト

重合ポリエステル繊維 0.1g 総モノマー濃度 10% のエマルジョン 4 ml, 線量率 1.1 × 10<sup>4</sup>R/hr, 照射温度 50°C  
CCl<sub>4</sub> 含浸率, 繊維重量基準で 17 ± 1%

モノマー混合液			グラフト率, %	
モノマー組成		pH	総線量, R	
容 量 比	4-VP/AA モル比		2.2 × 10 <sup>4</sup>	6.6 × 10 <sup>4</sup>
100/0	100/0	8.8	47.6	90.6
95/5	84/16	7.4	79.6	91.0
90/10	88/12	7.3	136.0	146.5
85/15	83/17	7.0	75.6	89.5
80/20	77/23	6.8	30.1	51.1
75/25	71/29	—	3.3	8.0
70/30	66/34	—	1.7	2.0
60/40	56/44	—	0	1.0
50/50	45/55	—	1.5	5.2
20/80	17/83	—	22.8	20.6
0/100	0/100	2.4	3.6	10.9

マレイン酸、スチレンスルホン酸等重合性酸、あるいは塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸などの非重合性酸を用いても、4-VP 単独の場合よりも高いグラフト率を示すか、あるいはグラフト率をほとんど低下させることなく繊維間の膠着を防止するのに有効であることが認められた。

**2.5 4-ビニルピリジンのグラフト重合に及ぼす種々のハロゲン化合物の含浸効果**

上記実験において PET 繊維に四塩化炭素を含浸させると、放射線による 4-VP あるいは 4-VP と AA のグラフト重合を加速するのみならず、放射線の照射がなくても、グラフト重合を起こすことが見出された。

第 6 表は四塩化炭素を含浸させた PET 繊維を、4-VP に種々の酸を混合したモノマー水溶

**第 6 表** 四塩化炭素を含浸した非晶性ポリエステル繊維への 4-ビニルピリジンのグラフト重合に及ぼす各種酸添加，ならびに  $\gamma$  線照射の効果  
 モノマー混合液 4-VP : 酸 : 水 : 乳化剤 = 9 : 1 : 90 : 0.5  
 グラフト重合 50°C, 2hr  
 CCl<sub>4</sub> 含浸率 繊維重量基準で 18±1%

酸の種類	$\gamma$ 線照射 <sup>a)</sup>	グラフト率, %	酸の種類	$\gamma$ 線照射 <sup>a)</sup>	グラフト率, %
アクリル酸	あり	51.5	酢酸	あり	18.0
	なし	42.4		なし	8.4
メタクリル酸	あり	32.2	シュウ酸	あり	39.7
	なし	31.3		なし	20.3
マレイン酸	あり	14.6	塩酸	あり	21.8
	なし	4.3		なし	11.4
イタコン酸	あり	25.9	硫酸	あり	18.9
	なし	18.8		なし	8.6
ギ酸	あり	41.3	燐酸	あり	25.1
	なし	33.1		なし	22.1

a) 線量率 1.1×10<sup>4</sup>R/hr

液中に浸漬し、50°Cで $\gamma$ 線の照射なしに2時間加熱した場合と、 $\gamma$ 線の照射下に50°Cで2時間加熱した場合の結果を示す。4-VP に組み合わせる酸の種類により、得られるグラフト率は異なるが、 $\gamma$ 線の照射がなくてもグラフト反応がおこること、同時に $\gamma$ 線の照射を行なうことによりグラフト反応がさらに促進されることは明らかである。なお第 6 表の実験において酸が液体の場合は 4-VP 9ml に対し酸 1ml を添加し、マレイン酸、イタコン酸、シュウ酸等固体の場合は 4-VP 9ml に対し酸 1g を添加した組成を用いた。

次に四塩化炭素と類似の構造の四臭化炭素について実験した。この場合も四塩化炭素と同程度にグラフト重合が起こることが明らかにされた。四臭化炭素は常温では固体であるから10%ベンゼン溶液として PET に含浸した。すなわち PET 繊維を50°Cで16時間10%ベンゼン溶液に浸漬し、繊維をひきあげて15°Cで5.5時間風乾する。四臭化炭素・ベンゼン溶液が繊維重量に対し約12%含浸された。この試料に対し4-VP・AA (9 : 1) の10%乳化水溶液を用いて $\gamma$ 線なしで、あるいは $\gamma$ 線の照射下に50°Cに加熱した。実験結果を第 7 表に示す。比較のために四臭化炭素を含まないベンゼンのみで PET 繊維を処理した場合についても検討した。表より四臭化炭素は4-VP・AAのグラフト重合を起こさせること、 $\gamma$ 線照射の併用はグラフト反応をさらに加速することがわかる。

**第7表** 非晶性ポリエステル繊維 (EA) への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合に及ぼす四臭化炭素, ならびに $\gamma$ 線照射の効果  
モノマー混合液 4-VP:AA:水:乳化剤=9:1:90:0.5  
(容積比), グラフト温度 50°C

CB <sub>4</sub> -ベンゼン溶液含浸率の%	重合時間 hr	CB <sub>4</sub> 含浸	$\gamma$ 線照射 <sup>b)</sup>	グラフト率 %
12.3	2	あり	あり	45.2
11.9	6	あり	あり	79.8
12.0	2	あり	なし	26.5
11.8	6	あり	なし	42.2
4.5c)	6	なし	あり	20.5
4.4c)	6	なし	なし	0

a) 繊維重量基準の10% CB<sub>4</sub> ベンゼン溶液の含浸率

b) 線量率 1.1×10<sup>4</sup>R/hr

c) ベンゼンのみの含浸率

同様な方法で PET 繊維に六塩化エタンを含浸させたものに対するグラフト重合についても検討した。実験結果を第8表に示す。この場合も六塩化エタンは 4-VP・AA 系のグラフト反応を実現するのに有効であることがわかる。なお六塩化エタンを用いた場合非グラフトポリマーの生成量は最も少なかった。

**第8表** 非晶性ポリエステル繊維 (EA) への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合に及ぼす六塩化エタン, ならびに $\gamma$ 線照射の効果  
モノマー混合液組成, グラフト温度等は第7表に同じ。

C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ベンゼン溶液含浸率%	重合時間 hr	$\gamma$ 線照射 <sup>a)</sup>	グラフト率 %
6.6	2	あり	79.2
6.9	6	あり	111.0
9.2	2	なし	50.3
9.6	6	なし	93.4

a) 線量率 1.1×10<sup>4</sup>R/hr

**第9表** 各種ハロゲン化合物による非晶性ポリエステル繊維 (EA) への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合の試み  
モノマー混合液の組成は第7表に同じ  
グラフト重合50°C, 6 hr

ハロゲン化合物	ハロゲン化合物含浸率, %	グラフト率, %
ジクロロ酢酸 <sup>a)</sup>	12.2	3.2
トリクロロ酢酸	39.0	-3.1
塩化メチレン	-3.6	-2.4
クロロホルム	0.8	-3.2
塩化エチレン	1.7	-0.1
1.1.2.2四塩化エタン	8.1	-3.8
トリクロロエチレン	3.2	0.6
テトラクロロエチレン	12.1	2.7
n-ブチルクロライド	4.9	1.5
n-ブチルブロマイド	7.3	3.4
クロロベンゼン	3.6	1.2

a) 10%メタノール溶液を使用

上記いわゆる完全ハロゲン化合物の他に種々のハロゲン化合物、すなわちジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン、1,1,2,2四塩化エタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、n-ブチルクロライド、n-ブチルブロマイド、クロロベンゼンについて、 $\gamma$ 線の照射なしにグラフト反応を起こすか否かについて検討した。実験結果を第9表に示す。含浸条件は四臭化炭素-ベンゼン溶液の場合と同じく50°C、16時間である。含浸率はハロゲン化合物の種類によりかなり異なるが、50°C 6時間の加熱によるグラフト操作によって得られるグラフト率は-3~+3%でほとんどグラフト重合はおこっていなかった。負の値を示しているのは原料の非晶性ポリエステルが少量溶解したことにもとづくものである。

以上の実験より4-VPに少量の酸を添加した系において、グラフト反応を開始させるのに有効なハロゲン化合物は完全ハロゲン化合物であると結論できる。

四塩化炭素がビニルカルバゾール<sup>26)</sup>や1-ビニル2-メチルイミダゾール<sup>27)</sup>の重合を開始することが知られている。また、四塩化炭素とイミダゾールの系がアクリロニトリルの重合を開始することも報告されている<sup>28)</sup>。四塩化炭素によるグラフト重合もこれらの重合反応と機構的に関連があるものと思われる。

### 3. 四塩化炭素による未延伸ポリエステル繊維へのグラフト重合

以上の実験で放射線を用いずに、また何ら特別の開始剤なしに、四塩化炭素の存在によって4-VP、あるいは4-VPに少量のAA等の酸を添加した系でグラフト反応が起こることがわかったので、四塩化炭素を含浸したPET繊維へのグラフト重合について実験した。

#### 3.1 実験方法

前節に示した未延伸の非晶性PET繊維(FA)を用い、その約0.15gをとり、四塩化炭素に40°Cで16時間浸漬し、室温まで冷却し、液からひき上げ、5分間室内に開放放置後、グラフト実験を行なった。このような処理で18±1%の四塩化炭素が含浸される。ただしこの大きさ

**第10表** 四塩化炭素による非晶性ポリエステル繊維(FA)への4-ビニルピリジン・アクリル酸のグラフト重合  
 ポリエステル繊維 0.15g, 総モノマー濃度5%のエマルジョン 6ml, 重合時間 3hr  
 CCl<sub>4</sub> 含浸率 18±1%

モノマー組成		グラフト率, %	
4-VP/AA		重合温度	
容積比	モル比	40°C	60°C
100/0	100/0	66.6	75.2
90/10	85/15	35.0	62.1
80/20	72/28	—	16.8
70/30	60/40	2.6	2.3
60/40	50/50	—	2.4
50/50	40/60	2.2	2.5
40/60	30/70	—	2.7
30/70	22/78	—	2.7
20/80	14/86	—	2.5
10/90	7/93	2.5	3.1
0/100	0/100	2.6	3.3

の含浸率を得るのに、必ずしもこのように長時間浸漬する必要がないことは前節に述べた通りである。

グラフト反応はモノマーの乳化水溶液を用い、窒素気中で封管して行なった。0.15gの繊維をかるくガラス棒に巻き6mlすなわち40倍量の水溶液を作用させた。グラフト率の決定は放射線の場合に述べたとおりである。

### 3.2 4-ビニルピリジン・アクリル酸系によるグラフト重合

4-VPとAAとを混合したモノマー系を用い40および60°Cでグラフト重合の実験を行なった。総モノマー濃度5%、重合時間は3時間である。実験結果を第10表に示す。この表からわかるようにグラフト反応はいずれの温度においても、順調に進行する。4-VPにAAを9:1(容積比)の割合で添加すると、グラフト率はそれほど低下しなかったが、非グラフトポリマーの生成は顕著に抑制され開繊性のよいグラフト繊維が得られた。それ以上AAを添加するとグラフト反応は急激におこりにくくなり、純AAになって幾分高いグラフト率を示した。

## 4. 四塩化炭素による延伸ポリエステル繊維へのグラフト重合

延伸され、結晶化した市場にあるようなPET繊維は、未延伸の場合のように四塩化炭素を含浸させることは困難である。というのは、未延伸繊維の場合には、四塩化炭素に40°Cで浸漬し、濾紙でよくぬぐい、空气中に開放して5分間放置すると、約18%の含液量を示し、この含液量はその後長時間の放置により僅かしか減少しないことは既述のごとくであるが、延伸繊維の場合には、5分間の空气中開放放置により含液量は1%以下に減少した。そこで、四塩化炭素に浸漬し、ひき上げて濾紙で軽くぬぐり、開放放置することなく、付着四塩化炭素量が約20%のものを、未延伸繊維の場合と同様の方法で、4-VP・AA(9:1)の混合物を用い60°Cで3時間反応させたが、グラフト率は5%に過ぎなかった。

次に、四塩化炭素のより多くを繊維内へ浸入させる目的で、PET繊維に対し、四塩化炭素より膨潤力の大きい、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどと四塩化炭素の2成分系液体による含浸を試み、この場合には今までの実験で最高値32.5%のグラフト率に達することができた。これはほぼ満足すべき結果であると思われる。

次に、未延伸繊維を出発物に用い、これに普通の方法で18%の四塩化炭素を含浸させ、含浸した繊維を空气中で25~50°Cの温度で5~8倍に延伸した。このような操作で四塩化炭素を14~18%含有したポリエステル繊維が得られる。しかもこの繊維は、未延伸繊維の場合と同様に容易に70%程度のグラフトが可能であった。

延伸繊維、未延伸繊維に対する四塩化炭素によるグラフトに関しては別に詳細に報告する予定である。

## 5. グラフトポリエステル繊維の性質

### 5.1 グラフトポリエステル繊維の機械的性質

PET繊維にアクリル酸を放射線を用いて13.1%あるいは34.6%グラフトした後、80°Cの水中で5倍または10倍に延伸したものについて、室温における乾および湿の強伸度を測定した。未グラフト繊維の8倍および12倍延伸物、グラフト繊維の未延伸物に対する結果と共に第11表に示した。延伸条件の80°Cの水中というのは必ずしもこれが最も効果的な条件というわけではない。表から明らかなように10倍延伸により13.1%グラフトの試料も、34.6%グラフトの試料も

**第11表** アクリル酸をグラフトしたポリエステル繊維の強伸度に及ぼす延伸の効果  
非晶性ポリエステル繊維にグラフト重合を行ない、その後延伸した。

グラフト率 %	延伸倍率	織度 d	強度, g/d		伸度, %	
			乾	湿	乾	湿
0	8	1.31	5.60		73.2	
0	12	0.88	4.88		57.7	
13.1	1	10.21	0.36	0.35	9.5	12.3
〃	5	2.04	3.75	2.79	91.0	80.0
〃	10	1.02	9.18	8.76	26.7	28.6
34.6	1	11.94	0.58		234	>500
〃	5	2.39	4.10	3.26	82.0	101
〃	10	1.19	8.94	8.00	30.9	27.0

共に約 9g/d の乾強度が得られる。またアクリル酸のように親水性のモノマーをグラフトしたのにもかかわらず、湿強度は乾強度より僅かに低下しているのにすぎない。グラフト後の延伸が、強度の性質を向上するのにいかに有効であるかがよくわかる。

延伸した PET 繊維に 4-VP・AA (9 : 1) をグラフトした試料の強伸度の測定結果を第12表に示した。この場合は乾および湿の強伸度共に、32.5%のグラフト率においても、原繊維の

**第12表** 4-ビニルピリジン・アクリル酸をグラフトした延伸ポリエステル繊維の性質  
延伸繊維に対し 4-VP-AA (9 : 1) のモノマー混合液を用いてグラフト重合を行った。

a ひっぱり強伸度

グラフト率 %	織度 d	強度, g/a		伸度, %	
		乾	湿	乾	湿
0	2.16	4.18	4.16	57	64
18.2	2.55	3.77	3.77	62	62
32.5	2.85	3.81	3.76	61	67

b 伸度率の弾性度

グラフト率 %	3%伸長時, %		6%伸長時, %	
	乾	湿	乾	湿
0	85.2	78.1	73.6	72.8
18.2	82.2	80.0	67.2	64.2
32.5	81.4	77.6	59.7	59.3

強度に比べて僅かに低下するにすぎないことがわかった。またグラフト繊維においても乾と湿の強度にほとんど差異は認められない。弾性度はグラフトしても3%伸長ではほとんど低下しない。しかし伸長率が多くなる程、弾性度の低下は増大する。

次に4-VP・アクリロニトリル (AN) 系を用いてグラフトした繊維についての実験結果を第13表に示す。試料は四塩化炭素を用いて未延伸 PET 繊維に対してグラフト反応を行なった後、延伸したものである。グラフト率は85.9%である。このようにならぬ高いグラフト率の試料でも10倍延伸することにより強度は乾湿共に 4g/d 以上の値が得られている。弾性度はそのままの試料ではあまり高い値を示さないが、延伸後さらに緊張下に 180℃ のシリコンオイル中で5分間熱処理することにより、普通のポリエステル繊維と同じ程度まで向上することがわかった。強度は熱処理により僅かに低下を示す。

**第13表** 4-ビニルピリジン・アクリロニトリルをグラフトしたポリエステル繊維の性質に及ぼす延伸の効果  
非晶性繊維に対し、4-VP・AN (6:4) のモノマー混合液を用いてグラフト重合を行ない、その後延伸したもの。  
グラフト率 85.9%

## a ひっぱり強伸度

延伸倍率	織度 d	強度, g/d		伸度, %	
		乾	湿	乾	湿
1	20.0	0.33	—	15.8	>500
5	4.0	2.47	2.26	68.5	82.6
10	2.0	5.69	4.53	34.2	39.2
10 <sup>a)</sup>	2.0	4.42	4.17	29.5	27.8

## b 伸長率の弾性度

延伸倍率	3%伸長時, %		6%伸長時, %	
	乾	湿	乾	湿
10	74.8	64.1	51.8	48.2
10 <sup>a)</sup>	88.1	69.6	59.9	56.2

b) 延伸後180°C 5分間シリコンオイル中で熱処理を行なったもの。

## 5.2 グラフトポリエステル繊維の熱収縮性

PET 繊維の特長の一つはその熱的性質がすぐれていることである。すなわち熱セット性が良好であり、熱収縮が200°C程度の温度に至るまで少ないことである。そこで未延伸PET繊維にスチレン、4-VP・スチレン(8:2, モノマーの容積比)、4-VP・AA(9:1)、4-VP・AN(6:4)をそれぞれ52.0, 89.8, 80.0, 85.9%グラフトしたものを80°Cの水中で10倍に延伸したもの、これをさらに200°Cのシリコンオイル中で緊張下に5分間熱処理したものを、加熱による熱収縮について検討した。実験は繊維に0.01g/dの荷重をかけ、2°C/分の昇温速度で温度を上げ、繊維長をカセットメーターで読みとることによって行なった。10倍延伸したのみの試料、これをさらに熱処理した試料についての実験結果を第14表に示す。延伸したの

**第14表** 各種モノマーをグラフトし、10倍に延伸したポリエステル繊維の熱収縮性

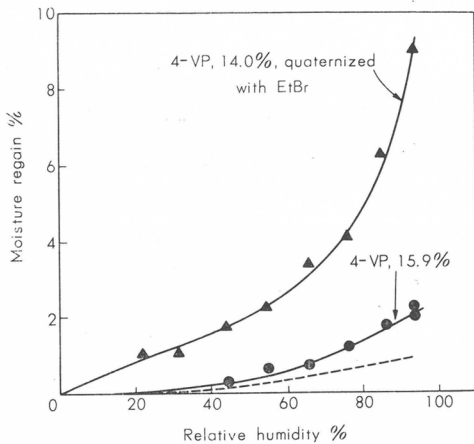
モノマー系	グラフト率 %	下記の温度における熱収縮率, %		
		100°C	150°C	200°C
a 熱処理前				
未グラフト	0	8	8	8
スチレン	52.0	8	8	8
4-VP-ST	89.8	5	21	21
4-VP-AA	80.0	4	18	22
4-VP-AN	85.9	2.5	23	29
b 200°C, 5分間熱処理後				
未グラフト	0	0	0	2
スチレン	52.0	0	0	2
4-VP-ST	89.8	0	0	3
4-VP-AA	80.0	0	1	5
4-VP-AN	85.9	0	0	2



みの試料は 200°C までの温度でかなり収縮を示し、熱処理を行なうことによりグラフト試料に対して、200°C においてもほとんど未グラフト試料と同程度の僅かな収縮率におさえることができることがわかった。

5.3 グラフトポリエステル繊維の吸湿性

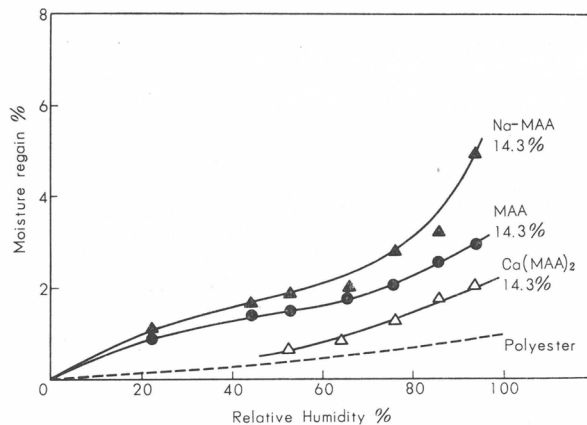
4-VP, AA, あるいは MAA をグラフトした PET 繊維の吸湿性を調べた。第 6 図は 4-



第 6 図 4-ビニルピリジングラフトポリエステル繊維の吸湿性, 20°C  
 (○) 15.9%グラフト, (△) 14.0%グラフト後エチルブロマイドで四級化, --- 未グラフト繊維

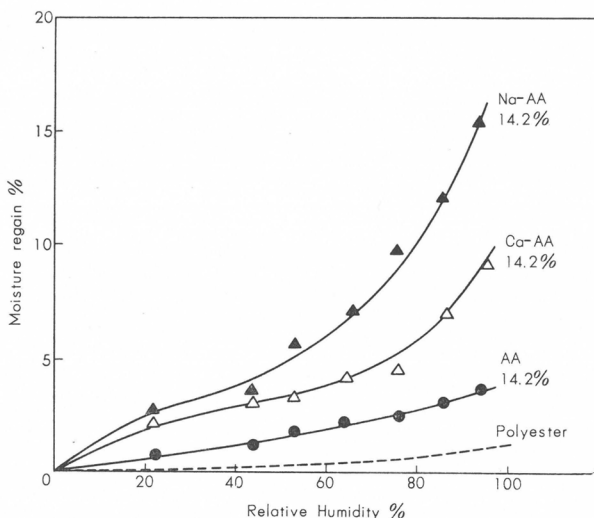
VP を 15.9% グラフトした繊維および 4-VP を 14.0% グラフトして、さらに臭化エチルで四級化した繊維の各相対湿度における吸湿性を示したものである。実験に供した試料は未延伸の PET 繊維へ 4-VP : AA = 9 : 1 の組成のモノマー液を用いて調製したもので、グラフト後に延伸、熱処理などは行っていない。四級化は 20% 臭化エチル-ニトロメタン溶液で窒素雰囲気下で 50°C で 5 日間処理することによって行なった。吸湿量の測定は 20°C においてまず乾燥状態から次第に相対湿度を高くしてゆくやり方で重量法により測定した。同一湿度の条件に、平衡吸湿率に達するまで 2~4 日間放置した。4-VP を 15% グラフトした場合、90% R. H. のもとでは、吸湿率は 2.0%, 臭化エチルで四級化した試料では 8.0% に達している。なお図中の点線は原ポリエステル繊維の吸湿性を示す。

AA あるいは MAA をグラフトした繊維の吸湿性を調べた。グラフト後さらに 10% 炭酸ソーダ水溶液、または酢酸カルシウム水溶液で 80°C で 1 時間処理してそれぞれ Na 塩あるいは Ca 塩の形に変えたものについても吸湿性を調べた。グラフト率 14% 程度のものについての結果を示す。第 7 図は MAA グラフト場合である。20°C, 90% R. H. における吸湿率は Na 塩で 5% でありもっとも高く、酸の形で 3%, Ca 塩では 2% となっている。これに対し原ポリエステル繊維は 0.8% にすぎない。



第 7 図 メタクリル酸グラフトポリエステル繊維の吸湿性, 20°C

第8図はAAグラフトの場合である。4-VP, MAAグラフトの場合に比べて大きい吸湿率が得られている。例えば90% R. H. の条件のもとではNa塩で15.5%, Ca塩で8.1%, 酸の形のままで3%の吸湿率である。AAのNaの形のグラフトが吸湿性を高めるのに有効である。



第8図 アクリル酸グラフトポリエステル繊維の吸湿性, 20°C

なお予備的にグラフト繊維の染色性について検討した。4-VP・AA (9 : 1) をグラフトした試料はグラフト率4%以上で酸性染料 Brilliant Scarlet 3R, 塩基性染料 Crystal Violet, 直接染料 Congo Red に対してよく染まるようになる。分散染料 Kayalon Fast Brown に対しても原繊維に比べ染色性の向上がみられた。AAグラフト試料に対してはグラフト率4%以上で塩基性染料 Crystal Violet に対し濃色に染まることを見出された。しかしながら, グラフト繊維の耐光堅牢度はまだ充分とはいえない。このことに関してはなお研究を続けている。

## 6. 総 括

ポリエチレンテレフタレート (PET) の主として未延伸繊維を原料として放射線同時照射法, ならびに四塩化炭素を開始剤とする方法で4-ビニルピリジン, アクリル酸等の親水性モノマーのグラフト重合を行なった。グラフト繊維ならびにさらにグラフト後延伸, 熱処理を行ない得られた繊維の機械的性質, 熱的性質, 吸湿性を検討して次の結果を得た。

1. 非晶性PET繊維に対する4-ビニルピリジンの水溶液系のグラフト重合において少量のアクリル酸, メタクリル酸等の重合性酸の添加は非グラフトポリマーの生成をおさえ, 繊維の膠着を防止するのに有効である。アクリル酸等重合性酸の代わりに非重合性のギ酸, 酢酸等の有機酸, あるいは塩酸, 硫酸等の無機酸の添加も重合性酸と同様な効果がみられた。

2. PET 繊維のアクリル酸水溶液を用いるグラフト重合において, アクリル酸単独の水溶液を用いるとゲル状のホモポリマーを形成し, 繊維間に著しい膠着をおこすが, 少量のピリジン, 2-ビニルピリジン, 4-ビニルピリジンなどの添加によりグラフト繊維を開織性良好な状態で得られるのみでなく, 非添加に比べ高いグラフト率のグラフト繊維を得ることができること

が明らかにされた。

3. 4-ビニルピリジン, アクリル酸の水溶液を用いるグラフト重合において PET 繊維に四塩化炭素を含浸させることにより放射線同時照射によるグラフト反応を加速するのみならず, 放射線の照射なしでもグラフト反応をおこしうることが見出された。

4. 四塩化炭素以外に四臭化炭素, 六塩化エタンなどの完全ハロゲン化物は4-ビニルピリジン, 4-ビニルピリジンとその他のビニルモノマーのグラフト反応を開始しうることが見出された。

5. 非晶性 PET 繊維に対し, これを30~50°Cで四塩化炭素に浸漬することにより最大の20%までの四塩化炭素を繊維に抱有せしめることができる。四塩化炭素はかなり強固に PET 繊維に抱有せられることがわかった。

6. 延伸, 熱処理を行なった結晶性 PET 繊維に対してはクロロホルム, ジメチルホルムアミドなどの適当な膨潤剤と共に四塩化炭素を含浸抱有せしめることにより, あるいは未延伸 PET 繊維に四塩化炭素を抱有させた後, 延伸した繊維に対し, 4-VP, 4-VP を含有する二成分系モノマー系をグラフト重合することができた。

7. グラフト後延伸熱処理をすることにより, PET 繊維と同程度の機械的性質, 熱安定性をもったグラフト繊維を得ることができた。

8. 4-ビニルピリジン, アクリル酸, メタクリル酸等のグラフトした繊維の吸湿性が検討された。4-ビニルピリジンをグラフト後臭化エチル等で四級化することにより, あるいはアクリル酸, メタクリル酸をグラフト後 Na 塩の形にすることにより, 吸湿性を著しく向上できることが見出された。

本研究は日本原子力研究所大阪研究所, 同志社大学工学部高分子化学教室において行なわれた。本研究に参加, 実験に協力された鈴木康夫, 幸寺加名子, 岸良子, 土屋明子, 藤田佐佳江の諸氏に感謝する。

#### 引用文献

- 1) K. Little, *Nature*, **173**, 1075 (1954)
- 2) A. Charlesby, *Nature*, **173**, 680 (1954)
- 3) H. Sobue, Y. Tabata, and M. Hiraoka, *J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Soc.*, **64**, 372 (1961).
- 4) D. T. Turner, G. F. Pezdirts and G. D. Sands, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 252 (1966)
- 5) O. Testzler and H. A. Rutherford et. al., *Text. Res. J.*, **28**, 131, 456 (1958).
- 6) A. Armstrong and H. Rutherford, *Text. Res. J.*, **33**, 264 (1963).
- 7) K. Araki, D. Campbell and D. T. Turner, *Polymer Letter*, **3**, 993 (1965).
- 8) D. S. Ballantine and A. Gline, *Proceedings of 4th Conference on Radioisotopes, Japan*, 2-72 (1963).
- 9) T. Hoshino, K. Araki and Y. Takahashi, *Reprint of 15th Annual Meeting of Japan Chemical Society*, p. 113 (1962).
- 10) K. Araki, and T. Kujirai, *Preprint of 16th Annual Meeting of Japan Chemical Society*, p. 77 (1963).
- 11) Y. Hayashibe, *Preprint of 16th Annual Meeting of Japan Chemical Society*, p. 77 (1963).
- 12) *Japan Pat.*, 1967-11472

- 13) R. P. Sheldon, *Polymer*, **3**, 27 (1962)
- 14) M. R. Houlton and J. K. Thomas, *Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **8**, 25 (1961)
- 15) W. Zielinski, T. Achmatowicz and A. Rabalewski, *Pat. PRL-49401*
- 16) K. Araki and K. Otsubo, *Annual Report of JARRP*, **2**, 457 (1964).
- 17) M. Gotoda, T. Ueno, T. Kuraji, and H. Udagawa, *Preprint of 18th Annual Meeting of Japan Chemical Society*, p. 415 (1965).
- 18) T. Matsuda, K. Nunome, Y. Sakai, T. Yamakita and A. Maeda, *Proceedings of the 5th Conference on Radioisotopes, Japan*, p. 347 (1961).
- 19) R. Roberts and J. K. Thomas, *J. Soc. Dye. Col.*, **76**, 342 (1960).
- 20) E. E. Magat, I. K. Miller, D. Turner and J. Zimmerman, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 615 (1964)
- 21) W. Zielinski, T. Achmatowicz and A. Robalewski, *Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry*, p. 649 (1966)
- 22) A. Chapiro, *J. chim. phys.*, **47**, 747, 764 (1950)
- 23) R. Y. M. Huang, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 325 (1966)
- 24) R. F. Stamm, E. F. Hosterman, C. D. Felton, and C. C. H. Chen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 753 (1963).
- 25) F. J. Streiter and D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, **37**, 161 (1962)
- 26) A. Chapiro, *J. chim. phys.*, **59**, 993 (1962)
- 27) M. Imoto, K. Takemoto, and H. Sutoh, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **40**, 413 (1967)
- 28) M. Imoto, T. Otsuki, N. Ueda, S. Takara, and H. Azuma, *Makromol. Chem.*, **110**, 37 (1967)

# 高分子イソシアヌル酸エステルについて

福井謙一\*, 谷本文男\*, 北野尚男\*

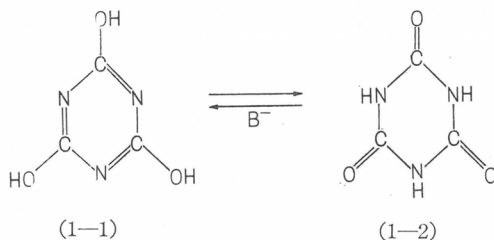
## 1. イソシアヌル酸エステル

### 1.1 概 要

シアヌル酸誘導体およびイソシアヌル酸誘導体の研究は、他のトリアジン系化合物、たとえばメラミン誘導体などにくらべておくれしており、くわしい研究が発表されるようになったのは主として1957年以降である。とくにここ数年来、尿素の利用法の一つとして、この系統の化合物の研究は各国で盛んに行なわれており、工業的用途も二・三提案されている。本稿では高分子のイソシアヌル酸エステルを中心に、著者らの行なった研究の結果をまとめて報告することにする。

まずシアヌル酸およびイソシアヌル酸エステルの区別から簡単に説明することにする。シアヌル酸の構造および結晶形については、今までにも多くの物理学的研究がなされているが、シアヌル酸 (1-1) とイソシアヌル酸 (1-2) とは図のようにたがいに異性体の関係にある<sup>1)</sup>。水溶液中における (1-1) と (1-2) との間には平衡関係があり、その割合は 1:20 であるとされている<sup>2)</sup>。

またこの (1-1) と (1-2) との割合は、水溶液の pH と密接な関係があり、アルカリ性においてはエノール型に相当する (1-1) の寄与が大きくなるとされている。

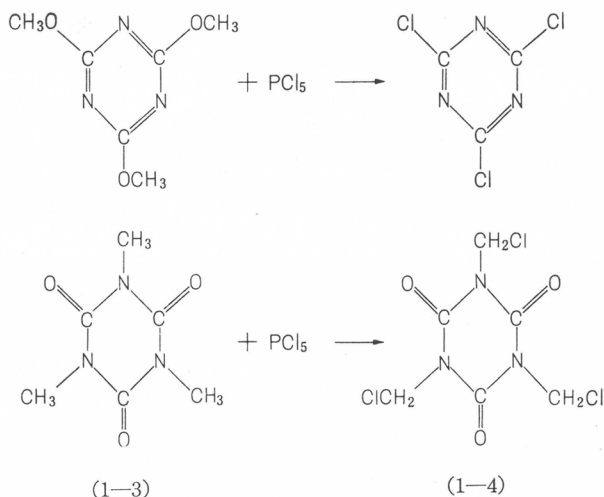


そのほかに結晶状態におけるシアヌル酸の構造<sup>3),4)</sup> に関しても多くの報告があるが、たとえば Kohlrausch<sup>5)</sup> らは赤外線吸収スペクトルの測定によって、 $1739\text{-}^{-1}\text{cm}$  にカルボニル基の特性吸収の見られるところから、結晶状態においてもイソシアヌル酸構造の寄与があることを認めている。さらにシアヌル酸のトリアジン環<sup>6)</sup> が平面構造であることは、シアヌル酸<sup>7)</sup> およびトリ塩化イソシアール<sup>8)</sup> について明らかにされており、外観的には類縁の化合物であるシアメリド<sup>9)</sup> と似ているが、構造上<sup>4)</sup> は全く別のものである。

つぎにシアヌル酸エステルとイソシアヌル酸エステル性質について説明すると、まず強アルカリ性で両者を加水分解<sup>2)</sup> すると前者はシアヌル酸アルカリとアルコールとなり、後者はアミンと炭酸アルカリとに分かれる。さらに強酸性で加水分解<sup>1),2)</sup> を行なうと前者はシアヌル酸とアルコールとに速かに分かれ、後者は殆んど変化しない。またたとえば、シアヌル酸トリメチルと5塩化リンとを反応させると塩化シアヌルが生成し (1-3)、他方イソシアヌル酸トリメ

\* 京都大学工学部石油化学教室

チルと5塩化燐とを反応させるとイソシアヌル酸トリス(クロルメチル)が得られる<sup>10),11),12)</sup>(1-4)。



このようにイソシアヌル酸エステルはシアヌル酸エステルにくらべて、化学的安定性が優れており、このような構造を分子中に有する高分子化合物が得られれば、高分子の化学的、熱的安定性を向上させる目的にかなり寄与するものと期待される。以下このイソシアヌル酸エステルの生成等に関する従来の研究についてのべることにする。

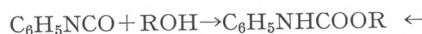
### 1.2 イソシアヌル酸エステルの重合

イソシアヌル酸メチルの加熱重合によってイソシアヌル酸トリメチルのえられることは、Hartley<sup>14)</sup>らによって報告されている。シアヌ誘導体は一般に3量体化しやすい傾向を有し、シアヌ酸および塩化シアヌは簡単に重合してシアヌル酸および塩化シアヌルになる。またシアヌ酸エステルが生成すると考えられる反応を行なうと、必ずシアヌル酸エステルがえられるのである。

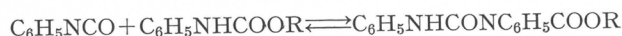
一方シアヌ酸エステルの異性体であるイソシアヌル酸エステルも反応性に富む化合物であり、とくに多くの活性水素原子を有する化合物とは容易に反応することが知られている<sup>15),16),17)</sup>。重合性はシアヌ酸エステルほど大ではないが、適当な条件下では3量体化してイソシアヌル酸エステルを形成することについてもHartley以後種々報告されている。イソシアヌル酸フェニルのような芳香族エステルは塩基性の強い触媒を用いることによって、容易に2量体化するものであり、この場合に反応温度を高くすると、3量体化したイソシアヌル酸トリフェニルがえられる<sup>13),17)</sup>。

これに対して、イソシアヌル酸アルキルは2量体を形成し難く、直接的に3量体がえられる。3量体化反応の触媒としてはトリアルキルホスフィン<sup>11),18)</sup>がよく知られており、このほかピリジン、脂肪族第3級アミン、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ナトリウムアルコールなどが用いられてきた<sup>18)-23)</sup>。このような触媒を用いないで反応中間体を触媒とする例としては、イソシアヌル酸フェニルとアルコールとを第3級アミンの存在のもとで反応させると、つぎに示す(1-5) (I)~(IV)の反応を経てイソシアヌル酸トリフェニルが生成するという報告<sup>15)</sup>がある。

(I) カルバニル酸エステル生成

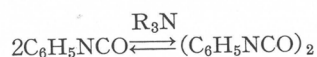


(II) アロファン酸エステル生成

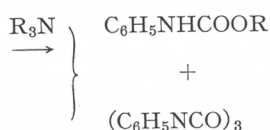


(1-5)

(III) イソシアヌ酸エステル二量体生成



(IV) イソシアヌル酸トリフェニル生成



しかしながら、脂肪族炭化水素残基を有するものについては、たとえばイソシアヌ酸メチルのような低級エステルの3量体化反応<sup>15)-20)</sup> についての研究が若干行なわれているのみである。これらの中でエステルの重合反応の差を示す興味ある実験が Juenge<sup>21)</sup> らによって行なわれている。その結果を示すとつぎのようになる。

(1) イソシアヌ酸アリル2モルとイソシアヌ酸エチル1モルとから、イソシアヌル酸トリエチル6%、イソシアヌル酸ジエチルアリル20%、イソシアヌル酸エチルジアリル35%、イソシアヌル酸トリアリル22%がえられている。

(2) イソシアヌ酸n-ブチル2モルとイソシアヌ酸ビニル1モルとから、イソシアヌル酸トリビニル16%、イソシアヌル酸トニル48%、イソシアヌル酸ジブチルビニル11%、イソシアヌル酸トリブチル19%、がえられている。

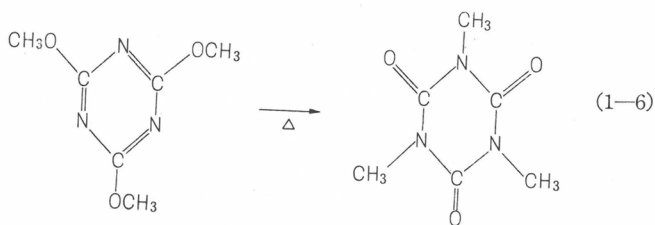
またイソシアヌ酸エステルの3量体化の触媒として、少し変わったものが Herbstman<sup>27)</sup> らによって報告されている。すなわちアシル化トリアルキルアンチモン、酸化トリアルキルアンチモン、酸化トリアルキルヒ素がイソシアヌ酸アルキルおよびイソシアヌ酸フェニルの3量体化に有効であるとしているが、従来の塩基性重合触媒の範囲に入れて考えることもできる。一方、このような重合反応をジイソシアヌ酸エステルに適用して、3量体化のくり返しによる高重合物の生成を試みる方法については Jones<sup>28)</sup> らによって発表されているが、それは極く簡単に、芳香族炭化水素残基を有するイソシアヌ酸エステルを用いて行なわれているにすぎない。もともとジイソシアヌ酸エステルの重合反応についての研究はウレタン化反応に関連して以前にも行なわれたことがあるが、断片的に特許に記載されている程度のもが多い。たとえば、Tate<sup>24)</sup> らは1,6-ジイソシアナト-n-ヘキサンの重合によって、不溶の重合物の生成をみとめ、Hintzenstern,<sup>29)</sup> Burkus<sup>30)</sup> らはジメチルホルムアミド中でジイソシアヌ酸エステルが同じように重合することを述べている。さらに Britain<sup>31)</sup> は、ウレタン化の際の重合反応の停止の一方法として、ジイソシアヌ酸トリレンの過剰量を用いて、ポリウレタンのプレポリマーを生成させ、つぎにこれに塩基とか鉛塩を添加してプレポリマーをゲル化させることが可能であると記している。この場合のゲル化反応はジイソシアヌ酸トリレンの3量体化、2量体化、あるいはカルボジイミド形成によるものである。もっともポリウレタンの形成に関しては Haggis<sup>32)</sup> らは p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアヌ酸カリウム、またはシアヌ酸鉛との反応をエ

チレングリコールを含むジメチルホルムアミド中で行なっているが、生成物として不溶性のポリウレタンがえられたと述べているのみで、生成物の性質、構造についての検討を欠いている。この実験条件を検討したところ、これはおそらく、イソシアヌル酸エステルが一部形成されたためによるものと考えられる。

イソシアヌル酸エステルを形成しないイソシアン酸エステルの重合反応については Shashoua<sup>38)</sup>らによる1-ナイロン型の線型高分子の合成研究のほか、岩倉<sup>34)</sup>らによる $-30^{\circ}\text{C}$ 近辺におけるシアン化ナトリウムによるイミダゾール環、および類縁の構造を有する線状重合体を得る反応などが知られており、そのほかにも二・三の文献<sup>35), 36)</sup>がみられるが、とくにイソシアヌル環構造を有する高分子物質に着目して系統的に行なわれた報告はこれまでみられなかったのである。

### 1.3 シアヌル酸トリアルキルの転移反応

イソシアヌル酸トリメチルのもっとも簡単な合成法として古くより知られている方法は、シアヌル酸トリメチルの転移によるものである<sup>37), 38), 39)</sup>。この方法はとくに炭素原子数が5以下のものに有効であり、フェニルエステルは不可能である<sup>2), 40), 41)</sup>。しかしシアヌル酸トリベンジ



ルを臭化ベンジルとともに加熱すればイソシアヌル酸トリベンジルに転位<sup>89)</sup>することが報告されている。シアヌル酸トリメチルの転位においても臭化メチルにその作用があることが知られており<sup>43)</sup>、一般にシアヌル酸エステルからイソシアヌル酸エステルへの転位反応には、同種の炭化水素残基を有するハロゲン化合物がかなり促進効果を示すのである。このような臭化ベンジルの存在による転位反応は当然エステル交換反応を経て行なわれるものであり、たとえばシアヌル酸トリメチルと臭化ベンジルとを加熱した場合イソシアヌル酸トリベンジルが得られる。

そのほか比較的新らしい研究としてシアヌル酸トリアルルの過酸化物を触媒とする、あるいは放射線による重合に際して、最後に残った第三番目のアリル基の重合の時に転位して、イソシアヌル酸トリアルルの重合物と同じものになるという報告がある<sup>44)-47)</sup>。この場合はエステル交換とは関係がないように考えられるがエステル交換、転位に関しては Dudley らがかなり詳細な報告をしている<sup>48), 49)</sup>。

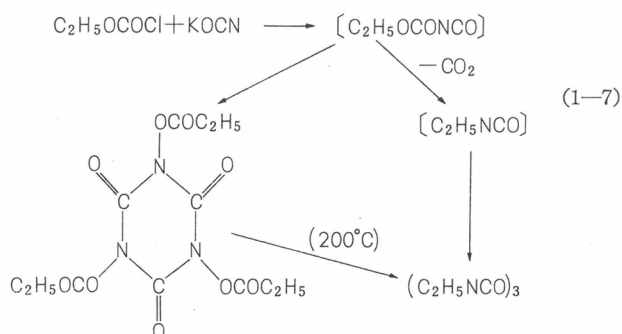
シアヌル酸エステルからイソシアヌル酸エステルを得る反応と直接的関係はないが Erner<sup>50)</sup>はイソシアン酸フェニルとチオイソシアン酸アルキルとを混合して蒸留し、イソシアン酸アルキルが得られることを報告している。イソシアン酸フェニルとしては、イソシアン酸3-クロロフェニルを用いており、中間にウレチジンジオン環の形成を考えている。

### 1.4 有機ハロゲン化合物とシアン酸塩との反応

有機ハロゲン化合物と無機塩との反応は従来より数多く研究されている。無機塩として各種の酸の銀塩、水銀塩を用いる例はとくに目的物を得やすいので古くから行なわれて来た<sup>2), 76), 78)</sup>。一方有機ハロゲン化合物と各種のアルカリ金属塩との反応はアルコール、ケトンのような極性溶媒を用いることによってより速みやかに達成されることが知られており、反応機構の解明の



ために、あるいは合成の目的をもって多くの求核的置換反応が行なわれて来た<sup>51)-63)</sup>。しかしハロゲン化アルキルとシアン酸アルカリとの反応はアルカリ金属塩による求核的置換反応としては比較的遅い。この反応はアセトニトリル<sup>64)</sup>や、ジメチルホルムアミド、あるいはジメチルスルホキシド<sup>65)-74)</sup>のような、いわゆる非プロトン極性溶媒のすぐれた溶媒作用<sup>73),74)</sup>が発見されるまでは実質的には殆んど成功しなかったものである。わずかに活性な有機ハロゲン化合物であるクロルギ酸エチルとシアン酸カリウムとの Wurtz<sup>75)</sup>らによって行なわれた反応がある。この反応は (1-7) 式のように進行して最終的にはイソシアヌル酸トリエチルを生成するものであるが、中間生成物については現在でもかなり疑問があるとされている。



その後近年まで有機ハロゲン化合物とシアン酸アルカリとの反応については価値ある新しい反応はほとんど行なわれず、塩化ベンゾイルとシアン酸カリウムとの反応によるベンズニトリル 3 量体の生成<sup>80)</sup>、シアン酸カリウムとエピクロルヒドリンとの反応によるモノクロルアミノプロピルアミノカルバミン酸エステルの生成<sup>81)</sup>などが知られているだけである。有機ハロゲン化合物とは類縁の、アルキル磷酸エステル<sup>48)</sup>や、硫酸モノアルキルカリウム<sup>80)</sup>を原料としてシアン酸カリウムと反応させ、イソシアヌル酸トリアルキルを得る例も知られている。

一般にハロゲン化アルキルのような比較的反応性に乏しい有機ハロゲン化合物とシアン酸アルカリの反応を直接起させるためには苛酷な条件を必要とする。反応生成物も予期される化合物と異なった分解生成物を与える場合が多い。ところが各種の有機ハロゲン化合物とシアン酸アルカリとの正常な求核的置換反応を温和な条件下で実施し、その生成物としてイソシアヌル酸エステル、あるいは場合によってイソシアヌル酸エステルを生成することが、著者らによって 1957 年に見いだされて以来、この反応による、あるいは類似の反応による各種の化合物が合成されるようになったのである。

著者らの研究は反応溶媒としてジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのようないわゆる非プロトン極性溶媒を用いることにより、イソシアヌル酸エステルを容易に得られることを明らかにし、これら極性溶媒が求核的置換反応とイソシアヌル酸エステルの重合反応とを促進する作用を明らかにしたものである。この種の反応に溶媒効果を利用することについては Kaiser らによるアセトニトリル使用の例<sup>64)</sup>があるが、Kaiser らの研究は目的物の収率が悪く、また再現性に乏しいことが Himel<sup>82)</sup>によって指摘されている。

Himel はジメチルホルムアミド中でシアン酸ナトリウムと過剰量の有機ハロゲン化合物とを短時間反応させ、イソシアヌル酸エステルを生成する実験を行ない、ついで Graham<sup>83)</sup>は有機ハロゲン化合物とシアン酸ナトリウムとをハロゲン化第 4 級アンモニウムの存在下で反応させてイソシアヌル酸エステルの生成が可能であると報告した。さらに De Pree<sup>84)</sup>は、Graham と同じような考え方にしたがって第 3 級アミンの存在下においてハロゲン化アルキルがシアン酸

ナトリウムと反応してイソシアン酸アルキルを生成することを述べている。これら一連の研究の改良法として考えられるのは Schaefer<sup>85)</sup> によるジメチルホルムアミド, あるいはジメチルスルホキシドを溶媒として用いる合成方法であって, それはイソシアン酸エステルの低級なものを反応系中より連続的に蒸留によって取り出すことを特徴としている。

### 1.5 有機ハロゲン化合物とシアヌル酸塩との反応

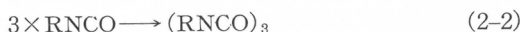
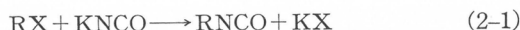
シアヌル酸銀とヨウ化メチルとの反応によってシアヌル酸トリメチルを得る反応はかなり古い方法であるが, シアヌル酸銀を原料にしてアルキル化反応を行なった場合の欠点は生成物としてシアヌル酸誘導体とイソシアヌル酸誘導体の両者を生成することである<sup>42), 87)</sup>。綜説<sup>2)</sup>ではこの場合実際にはイソシアヌル酸エステルの方が得やすいと記載されている。

シアヌル酸アルカリと有機ハロゲン化合物との直接的な反応については今までも僅かな研究が行なわれていた。シアヌル酸モノ (またはジ) カリウムはヨウ化エチルと150~180°Cで反応してイソシアヌル酸ジエチルを生成し, イソシアヌル酸モノメチル, 水酸化アルカリ, およびヨウ化メチルを反応させるとイソシアヌル酸トリメチルの得られることが知られている<sup>81)</sup>。

ところが近年になって Frazier<sup>88)</sup>はシアヌル酸アルカリと塩化銅 (I) との水溶液に塩化アリルを50°C近辺で加えて反応させた場合イソシアヌル酸トリアリルを得ることを見出しているが, 反応条件および収率は満足すべきものでなかった。同様な反応は Tazuma<sup>89)</sup>により0-ジクロロベンゼン中で第3級アミンの存在下によって行なわれた。また Francis<sup>90)</sup>らはシアヌル酸アルカリをジメチルホルムアミド中に懸濁させ, これにハロゲン化アリル, またはハロゲン化アルキルを加えてイソシアヌル酸エステルを得る改良法を提出している。著者ら<sup>91)</sup>は Francisらの反応の系に遷移金属塩を共存させると, 反応はより促進され目的物の収率が向上することを発表した。以上の研究の中で Frazier 以後に行なわれたものはイソシアヌル酸エステルの合成法として実際にかなり意義のあるものであるが, 反応条件の選択には注意が必要である。

## 2. 有機ハロゲン化合物とシアン酸アルカリとの反応<sup>79)</sup>

著者らは N, N-ジアルキルアミドやジアルキルスルホキシドのような極性非プロトン溶媒の作用を利用する求核的置換反応に関する研究の一部として, シアン酸アルカリ<sup>94)</sup>と脂肪族有機ハロゲン化合物との反応を行ない<sup>92)</sup>, 相当するイソシアヌル酸エステルが得られることを見いだしたが, この反応は (2-1), (2-2) に示される反応が同一溶媒中で速やかに起り, 一挙にイソシアヌル酸エステルになる特長を有するものである。



(2-1) の反応は中間体として生成するイソシアン酸エステルの収率を求めることによって明らかにされ, このイソシアン酸エステルの重合によるイソシアヌル酸エステルの生成は容易で収率も従来の方法よりも一般に良好である。実験の操作は簡単で, イソシアヌル酸誘導体の合成法としてはかなりすぐれた方法であることが認められた。

ただし, 副反応としてつぎの1,3-ジアルキル尿素の生成<sup>95)</sup>に注意しなければならない。反応試薬あるいは溶媒中の水分は (2-3) のごとく中間生成物のイソシアン酸アルキルと反応する。



(2-1), (2-2) の反応の条件は 70~150°C の温度で, ハロゲン化アルキルの2モル倍以上のジメチルホルムアミド等の溶媒中で行なわれ, 目的物の収率を良くするためには反応系中に

水を存在させないこと、およびシアン酸アルカリをハロゲン化アルキルの等モル以上使用することが必要である。

代表的なハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル および  $\omega$ -クロルアルキル基を有する二、三のエーテルについて行なった反応の結果は第1表に示す。

第1表 イソシアヌル酸エステルの収率と性質

イソシアヌル酸 エステルの置換基	収率 (%)	沸 点 (°C/4mmHg)	$n_D^{25}$	分析N (%)	
				実測値	計算値
トリメチル <sup>a)188)</sup>	90	274 <sup>b)</sup>	—	24.52	24.55
トリエチル <sup>c)</sup>	88	106 <sup>d)</sup>	—	19.70	19.71
トリ-n-プロピル <sup>e)</sup>	85	136 <sup>f)</sup>	1.4746	16.40	16.46
トリ-n-ブチル	85	162 <sup>g)</sup>	1.4720	14.20	14.13
トリ-n-アミル	80	186 <sup>h)</sup>	1.4725	12.45	12.39
トリ-n-ヘキシル	88	212 <sup>i)</sup>	1.4730	11.08	11.01
トリ-n-ヘプチル	75	232 <sup>j)</sup>	1.4733	9.94	9.92
トリ-n-オクチル	73	257 <sup>k)</sup>	1.4730	9.07	9.02
トリ-n-ノニル	70	281	1.4720	8.41	8.28
トリ-n-デシル	68	300	1.4730 <sup>l)</sup>	7.77	7.64
トリ-n-ドデシル	80	(mp 42°C)	—	6.65	6.63
トリエチル <sup>m)</sup>	70	145-147	—	14.15	14.13
トリ-S-ブチル	75	138-139	1.4600 <sup>n)</sup>	14.25	14.13
トリ-イソアミル	70	176/3	1.4710 <sup>l)</sup>	12.44	12.39
トリ-S-ヘプチル <sup>o)</sup>	57	208	1.4750 <sup>l)</sup>	10.04	9.92
トリ-イソオクチル <sup>p)</sup>	80	221/3	1.4762 <sup>l)</sup>	9.14	9.02
トリ-イソノニル <sup>q)</sup>	75	244	1.4712 <sup>l)</sup>	8.40	8.28
トリベンジル <sup>r)</sup>	83	382 <sup>s)</sup>	—	10.49	10.52
トリ-p-メチルベンジル	90	(mp 159°C)	—	9.56	9.52
トリス(2-メトキシエチル)	55	194-195/6	1.4865 <sup>l)</sup>	13.77	13.86
トリス(2-エトキシエチル)	51	193-194/3	1.4766 <sup>l)</sup>	12.21	12.17
トリス(2-ブトキシエチル)	70	234	—	9.83	9.78
トリス(2-ビニロキシエチル) <sup>t)98)</sup>	—	175-178 <sup>u)</sup>	—	12.35	12.38

- a) mp. 177°C b) bp. 276°C/760mmHg c) mp. 95°C d) bp. 276°C/760mmHg  
 e) mp. 24°C f) bp. 286°C/760mmHg g) bp. 318°C/760mmHg  
 h) bp. 336°C/760mmHg i) 356°C/mmHg j) bp. 373°C/760mmHg  
 k) bp. 388°C/760mmHg l)  $n_D^{20}$  m) mp. 50~51°C n)  $n_D^{15}$   
 o) 1-エチルベンチル p) 2-エチルヘキシル q) 3,5,5-トリメチルヘキシル  
 r) mp. 157°C s) bp./760mmHg 分解 t) mp. 59°C u) 1部重合

第2表 反応系中の水による置換尿素の生成

H <sub>2</sub> O (g)	$\frac{H_2O}{C_4H_9Br}$ (モル比)	$\frac{H_2O}{DMF + KNCO}$ (wt. %)	尿素の収率		イソシアヌル酸トリ-n-ブチルの収率		水の 変化率 (%)	合計 収率 (%)
			(g)	(%)	(g)	(%)		
0.0	0.0	—	痕跡	—	25.0	84.2	—	84.2
0.5	0.09	0.33	4.0	15.5	21.0	70.7	84	86.2
1.0	0.19	0.67	6.0	23.2	17.0	67.3	63	80.5
1.5	0.28	1.00	9.5	36.8	13.0	43.8	67	80.6
2.0	0.39	1.33	13.0	50.4	8.5	28.9	68	79.3
2.5	0.47	1.66	17.0	65.9	6.0	20.2	71	86.1
2.7	0.50	1.79	18.0	69.7	4.0	13.4	70	83.1
3.0	0.56	1.99	19.5	75.2	2.0	6.7	68	81.9

なお(2-3)によって生成する副反応生物の1,3-ジアルキルの尿素の生成量と系中の水分量との関係を明らかにするために, 臭化 n-ブチルとシアン酸カリウムとの反応を既知量の水の存在下で行なったが, その結果を第2表に示す。

第2表に示すごとくイソシアヌル酸エステルの収率を向上させるためには反応系から水を除去しておくことが如何に必要であるかがわかる。第3表および第4表は, ハロゲン化アルキルまたはアルケニル1モルに対して, シアン酸カリウム1,2モルと水0.55モルとを加えてジメチルホルムアミド中130~135°Cにて3時間反応させて1,3-ジ置換尿素を合成した結果である<sup>96)</sup>。

第3表 1,3-ジ-n-アルキル尿素の収率と性質

原 料	1,3-ジ-n-アルキル尿素		
	収 率 (%)	mp (°C)	bp (°C/4mmHg)
ヨウ化メチル	77	106	209(760mmHg)
ヨウ化エチル	80	113	127
臭化n-プロピル	78	105	150
臭化n-ブチル	80	173	173
臭化n-アミル	85	87	188
臭化n-ヘキシル	82	77	199
臭化n-ペプチル	80	92	206
臭化n-オクチル	90	89	211
臭化n-ノニル	90	99	214
臭化n-デシル	95	90	—
臭化n-ドデシル	98	104	—

第4表 1,3-ジ置換尿素の収率と性質

原 料	1,3-ジ置換尿素	
	収 率 (%)	mp (°C)
臭化イソプロピル	51	192
臭化s-ブチル	49	134~135
臭化イソブチル	80	124~125
臭化イソアミル	84	102
塩化ベンジル	90	165
塩化シクロヘキシル	62	228~229
塩化メタリル	25	113~114
臭化アリル	35	97
臭化プロパルギル	12	190~191

このようなハロゲン化不飽和炭化水素を原料とする場合には, 反応系に計算量の水が存在していても常に(2-3)の反応が(2-2)の反応に比べて優先して進行するわけではなく, 1,3-ジ置換尿素の収率はハロゲン化アルキルを原料とする場合にくらべて低いのである。ハロゲン化アリルおよびハロゲン化メタリルを用いた反応の生成物はイソシアヌル酸エステルであることが確かめられた。

### 3. イソシアヌル酸不飽和炭化水素エステルの合成<sup>97)</sup>

#### 3.1 概 要

2.においてのべたごとく, ハロゲン化アルキル, およびその誘導体とシアン酸アルカリとか

らイソシアヌル酸トリアルキルは容易に合成できるものである。一方イソシアヌル酸トリアルケニルも、ハロゲン化アルケニルを原料にすれば同じようにして合成でき、とくに高分子原料として高純度のイソシアヌル酸トリアルリル系化合物を取得する方法<sup>98)</sup>なども重要な課題である。したがって、ここでは数種のイソシアヌル酸不飽和炭化水素エステルの合成を中心に説明する。

イソシアヌル酸トリアルリル、イソシアヌル酸トリメタリル、イソシアヌル酸トリプロパルギルはそれぞれ相当するハロゲン化合物から2.に説明した方法で合成された。しかしトリアジン環の窒素原子が直接2重結合を有する炭素原子、たとえばビニル基と結合しているイソシアヌル酸エステルは、相当するハロゲン化合物とシアン酸アルカリとの反応によって合成することができなかったため、相当するイソシアヌル酸エステルの重合によって合成した。

まずイソシアヌル酸1,3-ペンタジエニルおよび1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエンはそれぞれの原料となる酸アシドの Curtius 転位<sup>99)</sup>によって合成した。えられたイソシアヌル酸-1,3-ペンタジエニルはジメチルホルムアミド中で安息香酸ナトリウムを触媒にして重合させたところ好収率でイソシアヌル酸トリス-1,3-ペンタジエニルをうることができた。また1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエンも同じようにしてイソシアヌル酸エステルと考えられる物質に変化させることができたが、ここにえられた生成物は黒色固体でジメチルホルムアミドに溶けて黒色、あるいは殆んど黒色に近い褐色の溶液を与える。なおこの黒色固体は分析の結果分子量のあまり高くないポリイソシアヌル酸エステルであることが確認された。第5表に以上の結果をまとめた。

つぎの第6表は重合反応に重要な役割をはたすと考えられる溶媒と、触媒のアルカリ金属塩

第5表 イソシアヌル酸エステルの収率と性質

イソシアヌル酸エステルの炭化水素残基	収率 (%)	融点 (°C)	分析 N (%)	
			実測値	計算値
トリアルリル	92	26~27 <sup>①</sup>	16.89	16.86
トリメタリル	97	85~86	14.38	14.42
トリプロパルギル	83	160.5~161	17.28	17.10
トリス1,3-ペンタジエニル	90 <sup>②</sup>	233~236	13.14	12.83

(注) ① bp. 144~146°C/4mmHg  $n_D^{25}=1.5110$

② イソシアヌル酸1,3-ペンタジエニルの三量体化の収率

第6表 イソシアヌル酸アリの3量体化反応<sup>①</sup>

溶媒	溶媒量 (g)	触媒	触媒量 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収量 (%)
ピリジン	(50mℓ)	なし	なし	15-20	700	0
トリエチルアミン	(50mℓ)	〃	〃	〃	〃	0
ジメチルホルムアミド	50	〃	〃	〃	〃	0
〃	〃	シアン酸カリウム	1	〃	500	75
〃	〃	炭酸カリウム	〃	〃	〃	70
〃	〃	酢酸ナトリウム	〃	100-110	4	94
〃	〃	安息香酸ナトリウム	〃	〃	〃	97
〃	20	ピリジン <sup>②</sup>	9.5	〃	6	微量
ジメチルスルホキシド	20	シアン酸カリウム	1	100-190 <sup>③</sup>	0.5	75

(注) ① 原料イソシアヌル酸アリル 10g を使用

② ピリジンとイソシアヌル酸アリルを等モル使用した。

③ 反応熱により急上昇した。

第7表 イソシアン酸エチルの3量体化反応<sup>①</sup>

溶 媒	溶媒量 (g)	触 媒	触媒量 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収 率 (%)
ジメチルホルムアミド	50	な し	なし	10-20	2400	0
〃	〃	シアン酸カリウム	1	10-15	500	80
〃	〃	炭酸カリウム	〃	〃	500	57
〃	〃	ピ リ ジ ン	〃	〃	1000	微量
ト ル エ ン	〃	シアン酸カリウム	〃	100-110	4	微量
ピ リ ジ ン	〃	〃	〃	〃	4	7

(注) ① イソシアン酸エチル 10g を使用

とがイソシアン酸アリルの重合反応におよぼす作用について検討を加えた結果をまとめたものである。第7表を示したのは第6表と比較するためイソシアン酸エチルについて行なった3量体化反応の結果である。これらの表からわかるように、イソシアン酸エステルからイソシアヌル酸エステルへの3量体化の反応は、非プロトン極性溶媒中で、アルカリ金属弱酸塩との存在下で円滑に進行するものであり、従来よりイソシアン酸エステルの溶媒として広く用いられているトルエン、ピリジンなどはアルカリ金属塩が存在するか、しないかにかかわらず、このような3量体化を促進する顕著な効果を示さなかった。このような結果は芳香族炭化水素基を有するイソシアン酸エステルについて知られている従来の研究<sup>26), 126)</sup>と明らかに異っているもので、著者らの見いだしたジメチルホルムアミド-シアン酸アルカリの組み合わせが、イソシアン酸脂肪酸炭化水素エステルの重合反応に関してすぐれた適合性を有していることを示すものである。

### 3.2 1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエンの重合

1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエン 2g を含むジメチルホルムアミド 50ml を安息香酸ナトリウムを飽和した無水ジメチルホルムアミド 100ml 中に室温で滴下すると、反応液は直ちに黒変した。反応混合物より溶媒を留去し、残部に少量のエーテルを加えて処理すれば黒色の粉末になる。この粉末を5酸化リン上で乾燥し、乳鉢で細かい粉末にしたものをジメチルホルムアミドに溶解し、脱色を試みたがその脱色は極めて困難で、また再沈殿法による脱色もほとんど見るべき効果が認められなかった。このジメチルホルムアミド溶液をガラス板上に塗布して室温で減圧乾燥すれば黒色のフィルムを与える。このフィルムは水、アルコール、リグロイン、ベンゼンに不溶であった。

### 3.3 1,4-ジイソシアナト-1,3-ブタジエン重合体の性質

上記で得られた黒色粉末は、KBr法によって赤外線吸収スペクトルをしらべたところ、カルボニル基、共役2重結合、イソシアヌル環の吸収を示し、共役2重結合で連なっているイソシアヌル酸エステル重合体であることがみとめられた。

この重合体の E. S. R. スペクトルは対称型のシグナルを示し、この g 値は 2.0037 でスピン濃度は  $10^{16} \sim 10^{17}$  スピン/g であることがみとめられた。

この粉末を  $200 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でほぼ 1mm の厚さに成型し、これにインジウムを蒸着させたものの電気抵抗値は  $5 \times 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})$  であった。これらの結果を総合すると、黒色の重合体粉末が電氣的に興味ある挙動を示すのでないかとの期待がもたれたが、このままではたとえば半導体材料 ( $10^{-3} \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ ) として認められる性質を有しない。重合方法や成型方法についてさらに検討を加えれば、電氣的性質は改善されるのでないかと考えられる。

#### 4. イソシアヌル酸トリアリルおよび関連化合物の重合と反応<sup>100), 101)</sup>

##### 4.1 概 要

イソシアヌル酸トリアリルおよび関連化合物の合成、重合、反応等に関しては、すでにくらかの研究がある<sup>103), 104), 136), 139)</sup>、しかし余り系統的な研究成果は発表されていないので、著者らはイソシアヌル酸トリアリルの合成と重合、ならびに関連した二、三の化合物の反応についてややくわしく述べることにする。

まずイソシアヌル酸トリアリルの精製法と一般的な性質について説明し、ついでイソシアヌル酸ジアリルおよびイソシアヌル酸モノアリルの合成法と性質についても言及する。しかしイソシアヌル酸トリアリルにくらべて、ジおよびモノアリルエステルは融点が高いうえに溶剤に対する溶解性もわるいので、重合反応の原料に用いるにはさらにアルキル化するかアリル化する必要がある。

イソシアヌル酸トリアリルは適当な条件下で、たとえば4塩化炭素中で過酸化ベンゾイルを用いて処理すると白色粉末状のプレポリマーになしうるので、このプレポリマーの性質とこれを用いる樹脂状物質の試作についても二、三検討を加えた。

さらにこのトリアリルエステルは温和な反応条件下で、同じ系統の過酸化触媒によって単独重合、あるいは他のビニル単量体と共重合させることができ、得られた硬化物は熱可塑性を示さず完全に三次元構造をとっていることがみとめられた。

イソシアヌル酸トリアリルの共重合体のなかで工業的に重要とみられるものの一つに、不飽和ポリエステルとの共重合体がある。この共重合方法ならびに成型物の性質についても二、三の検討を加え、ガラス布積層板の試作についても説明する。イソシアヌル酸トリアリル単独と、イソシアヌル酸トリアリルとそのプレポリマーとの混合物、ならびにこれらと不飽和ポリエステルとの混合物をFRPの樹脂組成物として用いて成型し、その代表的なものの性質を明らかにする。

イソシアヌル酸トリメタリルの過酸化ベンゾイルによる重合反応性はイソシアヌル酸トリアリルのそれよりも小であるが重合体の性質は良好であり、またイソシアヌル酸トリメタリルをイソシアヌル酸トリアリルに溶解して共重合させると美しい樹脂状物質を形成した。

このようにイソシアヌル酸トリアリル、およびその関連化合物は、いずれも反応性に富んだ2重結合を有し、アリル系化合物の中ではすぐれた重合性を有する単量体であることが明らかにされた。

##### 4.2 イソシアヌル酸トリアリルの製造と性質

塩化アリル 5kg、シアン酸ナトリウム 6kg、およびジメチルホルムアミド 10kg とを 120~130°Cで5時間反応させ、粗イソシアヌル酸トリアリルを92%の収率で得た。このものは臭素価の測定によって純度98%であり、不純物としては1,3-ジアリル尿素のほか微量の炭酸ジアリル、パラバン酸ジアリルを含んでいることがみとめられた。粗製品は淡黄色の液体で融点は23~25°C、色相はAPHA 40~50であった。

粗イソシアヌル酸トリアリル 1kg にエチレングリコール<sup>100)</sup> 1kgの割合に加え50°Cにて1時間はげしくかきまぜたのち油層を分ち、再度1kgのエチレングリコールを加えて同じ操作を行なった。分液された油層を飽和食塩水で洗浄し、ベンゼン抽出を行なって抽出液を無水炭酸ナトリウムで脱水して分留すれば、透明なほとんど無色 (APHA 10~12) で純度99.6%以上のイソシアヌル酸トリアリルが得られた。このものをさらにメタノールから再結晶すれ



ば m.p., 27~28°C, b.p. 144°C/3mmHg., S. G. 1.1585 (g/ml. 25°C)  $n_D^{25}$ . 1.511.3 (過冷却液体) の無色板状の結晶体が得られた。水に対する溶解度は, 0.35 wt% (25°C), n-ペンタン, エチレングリコールにはわずかにとけ, 他の多くの有機溶剤にはよく溶解する。

しかし10%水酸化ナトリウム, 10%アンモニア水, 10%塩酸等と煮沸しても反応せず, 著者らは全く純品のイソシアヌル酸トリアリルを48%の水酸化カリウムと2時間100°Cに保ち, さらに室温で2日間放置したが, アミン臭, 着色すらみとめられなかった。しかし70%以上の硫酸には徐々に反応しつつ溶解し, とくに濃硫酸とは室温でも反応して均一に溶解する。硫酸溶液に水を加えて中和してやればアリル基に水和した化合物が得られる。

イソシアヌル酸トリアリルは, ジエチルアミン, アニリン, トルイジン, モルホリンと煮沸しても反応しないが, 金属ナトリウムを溶解したベンジルアミンと加熱すれば分解してジベンジル尿素を与える。

純イソシアヌル酸トリアリルは重合反応性に富んだ化合物で過酸化ベンゾイルを添加して60°Cでゲル化する時間を他のアリル系単量体と比較すれば第8表のようになる。

第8表 アリル系単量体の重合性の比較

単 量 体	ゲル化時間(分)
フタル酸ジアリル	1200
マレイン酸ジアリル	180
シアヌル酸トリアリル	70
イソシアヌル酸トリアリル	60

#### 4.3 イソシアヌル酸モノおよびジアリルエステルの合成と反応<sup>102)</sup>

##### 4.3.1 イソシアヌル酸ジアリルの合成

シアヌル酸トリアリル 25g, (0.1) モル, フェノール 14.1g, (0.15モル) および活性白土 2g を p-キシレン 45g 中に投入して4時間煮沸し熱時口過する。口液を減圧濃縮して残渣にエーテルを加え, 生じた結晶をイソプロピルアルコールより再結晶すればイソシアヌル酸ジアリル 13g (収率62%)を得る。白色板状結晶 mp.146°C, 熱水, アルカリ水溶液に可溶である。

##### 4.3.2 イソシアヌル酸モノアリルの合成

シアヌル酸トリアリル 25g, フェノール 23.5g (0.25モル) および活性白土 4g を p-キシレン 45g 中で煮沸し5時間後冷却する。沈殿物を口別して捕集し, メタノールより再結晶すれば, イソシアヌル酸モノアリルの白色板状結晶 mp. 210°C を 8.5g うる。(収率50%) 口液を回収して処理すれば前記のイソシアヌル酸ジアリルが若干量えられる。

##### 4.3.3 イソシアヌル酸ジアリル-n-プロピルの合成

イソシアヌル酸ジアリル 21g (0.1モル) に50%水酸化カリウム 11.6g (0.1モル) を加え, ジメチルホルムアミド 100g, 塩化銅 (I) 1g を添加する。ついで臭化 n-プロピル 18.5g (0.15モル) を 130°C 近辺でかきまぜながら滴下し, 滴下終了後なお3~4時間反応をつづけたのち冷却する。反応混合物を口過し, 口液を減圧蒸留して159~163°C/13mmHgの留分を集め, これを分留すればイソシアヌル酸ジアリル-n-プロピル (bp. 162°C/13mmHg.  $n_D^{25}$  1.4996) を 17.5g うる。収率は約70%でその構造は NMR および赤外線吸収スペクトルならびに元素分析によって確認された。

##### 4.3.4 イソシアヌル酸アリルエステルの臭素付加物

第9表 イソシアヌル酸アリルエステルの臭素付加物

臭 素 付 加 物 名	mp.(°C)	形 状	収率(%)
イソシアヌル酸2,3-ジブromoプロピル	201	白色粒状	73
イソシアヌル酸ビス(2,3-ジブromoプロピル)	148	白色板状	89
イソシアヌル酸トリス(2,3-ジブromoプロピル)	120.5	白色鱗片状	88



イソシアヌル酸のアリルエステル三種について氷酢酸中で臭素と反応させ臭素化合物を合成した。各種臭素化合物の性質は第9表のとおりである。

#### 4.4 イソシアヌル酸トリアリルのプレポリマー

純4塩化炭素350gにイソシアヌル酸トリアリル100gおよび過酸化ベンゾイル結晶0.1gを溶解し、炭酸ガス気流中でかきまぜつつ60℃にて反応させる。反応液の粘度は少し増すが、ほぼ40分後に反応液の一部を分取して臭素価を測定し残存2重結合の量を調らべる。臭素価が大体60~80になったら反応液を急冷して冷メタノールを加えて白色沈殿を析出せしめる。この沈殿をろ別捕集してメタノールで洗浄し、乾燥すればイソシアヌル酸トリアリルのプレポリマーを得る。このプレポリマーは水およびアルコールには難溶であるが、他の有機溶剤とか、液状の合成樹脂とは相溶性がある。すなわち合成樹脂の中では、尿素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂との相溶性は悪いが、乾性油、ハロゲン化ポリオレフィンには少し相溶性があり、液状エポキシ樹脂、液状不飽和ポリエステル、アルキド樹脂プレポリマーに対してはかなり良い相溶性を示す。

イソシアヌル酸トリアリルプレポリマーを有機溶剤に溶かして金属面に塗布し、150~200℃で焼付ければ硬いフィルムを形成する。またこのプレポリマーに充填剤を混合し高周波乾燥を行ない160~200℃で35~60kg/cm<sup>2</sup>に加圧して成型することにより所定の形の成型物が得られる。

#### 4.5 イソシアヌル酸トリアリルの過酸化ベンゾイルによる重合

イソシアヌル酸トリアリル50gに重合触媒として過酸化ベンゾイル結晶0.1gを溶解し、ガラス皿に入れ液表面をセロハンで覆ったのち恒温器に入れ、65℃で10時間反応させたのち、さらに150℃で2時間硬化を行なうと無色透明の美しい板状プラスチックになる。重合物は硬いが比較的脆い。有機溶剤に溶けず150~200℃に長時間加熱しても重量の減少や熱分解は認められない。重合硬化の際に触媒を0.3g以上用いたり、重合温度を最初から100℃以上にするとう板状プラスチックに亀裂が入り、成型物が黄色に着色するのがみとめられた。

#### 4.6 イソシアヌル酸トリアリルとビニル系単量体との共重合

イソシアヌル酸トリアリルとメタクリル酸メチルとの等量混合物に過酸化ベンゾイル結晶を0.5~1.0 wt% 加えてガラス皿に入れ、液面をセロハンで覆って重合させる。最初恒温器の温度は70℃にして5時間保ち、ついで150℃で24時間保って硬化を完全ならしめると美しい無色透明なプラスチックになる。このものはイソシアヌル酸トリアリル単重合体より脆さが少なく、板の切断、研磨に際して亀裂が入ることも少ない。重合させる前にホワイトカーボンあるいは炭酸石灰などを混合しておいて硬化させるとかなり大きな、たとえば円筒状の成型品なども亀裂を伴うことなく成型できる。

メタクリル酸メチルのかわりにアクリル酸エチルを用い、着色剤を混入して塊状重合させても美しいプラスチックをうることができるが、スチレンと共重合を行なうと得られたプラスチックは比較的脆いものになる。これらの共重合体成型品はいずれも有機溶剤に溶解、あるいは膨潤し難く加熱による変形もほとんどみとめられない。

#### 4.7 イソシアヌル酸トリアリルと不飽和ポリエステル樹脂との共重合

##### 4.7.1 共重合用不飽和ポリエステル混合物

無水マレイン酸382g(3.9モル)およびジエチレングリコール435g(4.1モル)を混合して炭酸ガス気流中で200℃で8時間反応させ、酸価51、数平均分子量1100なる不飽和ポリエステルをつくり、これにメタクリル酸メチルとスチレンの等量混合物を樹脂と同重量加えて温時に

よくかきまぜて樹脂を希釈する。得られた不飽和ポリエステル混合物はポリ塩化ビニリデン製のフィルターを通して褐色瓶に入れ、窒素ガス中で封して冷暗所に保存する。

#### 4.7.2 イソシアヌル酸トリアリルと不飽和ポリエステルとの共重合

イソシアヌル酸トリアリル 50g および 上記の不飽和ポリエステル混合物 50g を約50°Cに加温して混合し、過酸化ベンゾイルペースト（純分約50%）1.5gを加えて均一に溶解させる。この混合液をガラス皿に入れ70°Cで3時間、つづいて120°Cで3時間保って（4.5参照）硬化させたものはほとんど無色の美しいプラスチックの板となる。

#### 4.8 イソシアヌル酸トリアリルとイソシアヌル酸トリメタリルとの共重合

イソシアヌル酸トリメタリルは **3** に示したごとく融点が高いので、同量あるいは½量のイソシアヌル酸トリアリルに溶解し、過酸化ベンゾイルを2wt%添加して重合させた。反応温度を最初84°Cで20時間保ち、ついで105°Cで90時間保って硬化させた。共重合物は4.5に得られたイソシアヌル酸トリアリルの重合物と同じような性質を有するが、共重合物の方がキ裂が入り難いことがみとめられた。

#### 4.9 ガラス布積層板（ラミネート，FRP）の試作

ガラス布は市販されている Volan 処理されたポリエステルラミネート用の製品を用いた。含浸させる樹脂原料は第10表の組成のものである。

第10表 樹脂原料の組成

原料 No.	イソシアヌル酸 トリアリル (g)	プレポリマー (g)	不飽和ポリエス テル混合物 (g)	過酸化ベンゾイ ルペースト (g)
(I)	120	—	—	1.5
(II)	90	30	—	2.0
(III)	40	—	80	2.0

ガラス板上にシリコン離型剤を塗布し、ついでガラス布10枚～20枚を重ねて置き、これに第10表の樹脂原料を注ぐ。ガラス棒で充分に押えて樹脂原料を浸透させたのち、上に離型剤を塗布したガラス板を置き、上から荷重をかけて樹脂/ガラス布の重量比が0.7～1.3になるごとく余剰の樹脂原料を押し出す。この時の荷重は大体 500g/cm<sup>2</sup> ぐらいで、樹脂中の気泡を充分に除去するように均一に力をかけるとよい。重合硬化反応は最初70°Cで8時間、つづいて130°Cで4時間保つことによって完了し、樹脂板の周囲の硬化不完全な部分を切断除去する。第10

第11表 (III) からの積層板の性質

イソシアヌル酸トリアリル含有量	20wt %
不飽和ポリエステル混合物含有量	40wt %
Volan 処理ガラス布含有量	40wt %
比 重	1.7g/m <sup>l</sup>
引張り張さ	19kg/mm <sup>2</sup>
圧縮強さ	50kg/mm <sup>2</sup>
曲げ強さ (20°C)	25kg/mm <sup>2</sup>
〃 (200°C, 24hr 後)	23kg/mm <sup>2</sup>
熱変形温度	300°C以上
加熱減量 (200°C, 24hr 後)	0.3%以下
ロックウェル硬さ	M 120
耐 熱 性	良

表において (I), (II) の原料を用いたものは 300°C, 1 時間の加熱後も重量減少はみとめられず, (III) を用いた積層板は前記の第11表に示されるごとく, 200°Cでの曲げ強さ, 表面硬度などの点で通常の不飽和ポリエステル樹脂にはみとめられないほど優れた性能を有している。

#### 4.10 結果ならびに考察

以上イソシアヌル酸トリアリルが重合性のよい単量体であることを各例によって説明してきたが, 合成樹脂原料としては一般に純度の良いイソシアヌル酸トリアリルを得ることが必要である。すなわち不純物としてイソシアヌル酸トリアリルに含まれる数%以下の1,3-ジアリル尿素, 炭酸ジアリル, パラバン酸ジアリルはラジカル重合において著しく重合反応を阻害し, このため不純なイソシアヌル酸トリアリルしか得られなかった研究当初では, イソシアヌル酸トリアリルよりもシアヌル酸トリアリルの方が重合し易いと考えられたこともあった。これらの不純物が全く存在しない純イソシアヌル酸トリアリルはラジカル重合反応が非常に速みやかに進行するものである。現在, mp. 24°C 以上の製品であれば, 多少の着色があっても重合反応は実用上は阻害されずに進行し, 成型物を得ることができる。成型物として無色に近い美しい状態を望むには, 原料の APHA は15以下である必要がある。

イソシアヌル酸ジアリル-n-プロピルも同じようにして重合させることができるが, イソシアヌル酸モノアリルおよびジアリルエステルは重合性に乏しく, またイソシアヌル酸トリアリルの部分塩素化物もこのようなラジカル重合の触媒による重合反応性は非常に悪い<sup>137)</sup>。

イソシアヌル酸トリアリルのプレポリマーはさきに説明したように4塩化炭素ばかりでなく, パラフィン系炭化水素, ベンゼン, トルエンおよびアセトンなどを溶剤として用いても同じように調製することができる。しかしゲル化時間や生成物の性質は溶剤の種類によってかなりの差があり, 実験室的には4塩化炭素がもっとも適していることがわかった。プレポリマーは他の相溶しうる単量体に溶解して共重合させることができるが, ポリオレフィンには相溶性がないので, ポリオレフィンの架橋剤兼接着性向上剤としてはイソシアヌル酸トリアリルモノマーの方が適している。またイソシアヌル酸トリアリルは, フリーデルクラフツ試薬によっては柔軟な重合体しか与えない。ラジカル重合触媒によって室温重合を行なう場合にはメチルエチルケトン過酸化物—ジメチルアニリンの組み合わせによって最も簡単に成型品が得られる。加熱重合の場合には前記の過酸化ベンゾイルのほかに過酸化ラウロイル, クメンヒドロペルオキシドなども用いることができる。

イソシアヌル酸トリアリルの過酸化物による重合は空気によって抑制されることは酢酸ビニルや酢酸アリルの場合と同様で, 成型に際しては樹脂原料中の脱気泡や, 重合中の空気との遮断についてできるだけ充分に考慮してやらねばならない。イソシアヌル酸トリアリルの退化性連鎖移動については, ゲル化反応が速やかなため, 全連鎖移動に対するその割合を決定するに至らなかった。

イソシアヌル酸トリアリルは以上のごとくラジカル重合し易い単量体であるが, その反面単独重合, あるいは共重合を急激に行なわせたり, あるいは大きな注型物を作ったりする場合に, ゲル化の直後に大きな亀裂が走る場合がある。重合熱, 収縮によるこのような亀裂は硬い3次元高分子を得る反応にはよく見られるのであるが<sup>136), 139)</sup>, これはたとえば中性の充填剤を多量加えるか, あるいは重合条件を緩和することによって防止できる。原料を少量用いて行なう小型の成型物を得る場合には重合熱の放散, ゲル化物の膨脹, 収縮が容易であるので亀裂のない硬化物を得ることも簡単である。もっとも共重合を行なう場合にはイソシアヌル酸トリアリルの使用割合, 共重合の相手となる原料の構造によっても亀裂のできる具合が異なるので, これらの各種の因子について二, 三検討を加えた。まずイソシアヌル酸トリアリルに対して重合

反応性の低いイソシアヌル酸トリメタリルを混合して共重合した4.8の場合には亀裂の入り難いことがみとめられている。

第12表はイソシアヌル酸トリアリル（表中では TAIC）と各種の単量体および不飽和ポリエステルとを共重合させて得られた樹脂の外観から重合の最適条件を求めるために整理したものである。

第12表 TAIC の共重合 12-(I)

(BPO. 1%, 70°C, 6hr)

TAIC %	アクリル酸エチル	メタクリル酸メチル	不飽和ポリエステル
83	○	○	×
80	○	○	×
75	○	○	×
67	×	○	×
60	×	○	×
50	×	○	○
40	×	○	○

TAIC の共重合 12-(II)

(ポリジエチレングリコールマレエート Mn≒1000 65°C, 1hr)

TAIC %	原料混合物重 g.	BPO 使用量 %		
		0.5	1.0	2.0
50	50	○	×	×
	20	○	○	×
20	50	○	○	○
	20	○	○	○

TAIC と TMAIC の共重合 12-(III)

TAIC %	TMAIC %	BPO%	温度°C	硬化時間	亀裂
50	50	2.0	85	20 hr	○
33	67	2.0	85	20 hr	○

TAIC ; イソシアヌル酸トリアリル TMAIC ; (イソシアヌル酸トリメタリル) ○ 亀裂なし  
BPO ; (過酸化ベンゾイル) Mn ; (数平均分子量) × 亀裂あり

すなわち不飽和ポリエステル樹脂を共重合原料に用いる場合にはイソシアヌル酸トリアリルの使用量は50%以下で触媒の使用量は1%以下である必要がある。

イソシアヌル酸トリアリルを含むガラス布積層板 (FRP) は外観上は半透明で美しいものに仕上がるが、イソシアヌル酸トリアリルの含有量が50wt%以上になると白色の不透明なものになり、ガラス布の織目が目立つようになる。その原因は織目に沿って生じた微細な亀裂のためであるが、このような板を直火で熱すると亀裂が一時的に消失したように透明になり、冷却されるとふたたび元のように不透明なものになる。このような亀裂は樹脂の重合における体積変化が十分に充填剤に吸収されていないことに起因しているのであるが、この状態のままでも樹脂板の機械的強度は極めて大きく、耐熱、耐焰性も充分にあることがみとめられた。

最後に共重合の相手に液状のエポキシ樹脂をえらんで、イソシアヌル酸トリアリルをこれに溶解させると、非常によく溶解した。この混合物を過酸化触媒、フッ化ホウ素アミン錯塩硬

化剤を用いて硬化させても注型品を得ることができる。

## 5. ジハロゲノアルカンから高分子イソシアヌル酸エステルの生成<sup>105)</sup>

### 5.1 概 要

イソシアヌル酸トリアルキルの優れた熱的安定性から、イソシアヌル環を主鎖に有する構造の高分子化合物が得られれば、この高分子物質は優れた耐熱性を有する材料となりうるのではないかと期待もてる。従来よりこれに類するような高分子物質に関する研究はいくらか行なわれており<sup>29) - 32), 35), 36)</sup>、いずれも得られた高分子物質の熱的安定性がすぐれていることが記載されている。しかし従来のこれらの研究はいずれも前記したごとくウレタン化反応の研究に付随して行なわれたものであり、最初よりイソシアヌル環を形成することを主目的とはしたものでなかった。

ここでは **2**、および **3** に説明した反応をジハロゲン化脂肪族化合物とシアヌ酸カリウムとの反応に拡大し、直接的にイソシアヌル酸エステル重合体を得る反応<sup>106)</sup> について明らかにするとともに、得られたイソシアヌル酸エステル重合体の構造、性質についてやや詳細な説明を行なう。

まずジハロゲン化合物の最初として  $\alpha, \omega$ -ジハロゲノアルカンをえらび、 $X(CH_2)_nX$  ( $n=1\sim 6$ ) なる構造の原料 1 モルとシアヌ酸カリウム 2 モル以上との割り合いの混合物をジメチルホルムアミド、あるいはジメチルスルホキシド中で、 $100\sim 150^\circ\text{C}$  で反応を行なわせた。

反応の終点は反応混合物が一挙にゲル化するので容易に確認することができる。生成したゲル化物は冷却後、破碎して水洗したのち水中で煮沸処理し、固形物を別して乾燥後ボールミルで粉碎した。このものは黄白色あるいは白色の粉末で、粉碎条件によっては  $40\sim 200$  ムッシュにすることができる。この粉末は  $200^\circ\text{C}$  以上に加熱して  $30\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力によって成型すると黄色ないし、褐色の半透明の板になった。

つぎにジハロゲン化合物原料に  $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキルエーテル、炭酸  $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキル、 $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキルアセタール および 硫化 2-クロルエチルを用いて同じように反応させて重合体を得た。 $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキルエーテルより生成したゲル化物は  $\alpha, \omega$ -ジクロルアルカンの場合と同じ操作で処理したところ幾分軽いが外観のよく似た粉末となった。しかしこの粉末は室温で少し軟質であり、温時にはやや弾力性を有することがみとめられた。炭酸  $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキルからの重合体粉末もよく似た外観を呈するが、この方がむしろ最初の  $\alpha, \omega$ -ジクロルアルカンよりの重合体粉末に近い性質を有しているようであった。硫化 2-クロルエチルの場合、その塩素原子はかなり活性であるのでゲル化反応も速く、重合粉末は  $\alpha, \omega$ -ジハロゲノアルカンよりのそれに比べてやや固いものがえられた。ところが  $\omega, \omega'$ -ジクロルジアルキルホルマールおよびアセタールより得られたゲル化物は相当軟質で重合体粉末を水中で煮沸するとスポンジ状のゴム質塊状物となって水中にうまく分散しない。しかしこの塊状物でも冷時には軽い固形物となりやはり乳鉢などで粉碎することができた。この粉末が軟化をはじめるのは  $60\sim 100^\circ\text{C}$  でこのものには耐熱性はない。1-クロルプロパノール-2 とホルムアルデヒドとを反応させてえられるビス (2-クロルイソプロピル) ホルマールは、ジメチルホルムアミド中でシアヌ酸カリウムとは反応せず、10 時間後に原料がそのまま回収された。そこで溶媒をジメチルスルホキシドにかえて  $150\sim 180^\circ\text{C}$  で反応させたところゲル化したがる、生成物がどのような構造のものか明らかにするに至らなかった。また 1,7-ジクロル-n-ヘプタ-4-オンを原料に用いてシアヌ酸カリウムと反応させたが、これまでのべた反応条件ではゲル化が起らず、構

造不明の油状物質を得たのみであった。

以上これらの反応を通じて得られた各種重合体粉末についてその性質を明らかにするために種々検討を加えたが、このゲル化反応により得られた物質を溶解する溶剤の適当なものがなかったので、代表的な重合体の粉末について赤外線吸収スペクトルを用いて構造を調べた。その結果この反応で得られた重合体は、いずれもイソシアヌル環でつながった高分子物質であることが知られるに至った。

またビス(2-クロロエチル)アセタールから得られた重合体の粉末は塩酸水溶液で加水分解されて、アセトアルデヒドを発生し、イソシアヌル酸トリス(2-オキシエチル)を好収率で生成することがみとめられた。したがってもとの重合体の粉末はこのイソシアヌル酸トリス(2-オキシエチル)のアセタール重合体であることが確かめられた。

これらの事実をまとめることで、上記の方法によって得られた重合体は、イソシアヌル環が炭素鎖または置換炭素鎖によって互いに連結し、溶剤に不溶ならしめるほど充分に三次元構造を完成せしめることによって生じた高分子物質であると思われる。

第13表および第14表は重合反応の条件とゲル化時間の関係を示したものである。

またここに得られた重合体の熱安定性について二、三の検討を加えるべく、これら重合体

第13表  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジハロゲノアルカンとシアン酸カリウムとの反応

X-Z-X	使用量 g	DMF		反応時間	反応温度 °C	ゲル化	収量 g*
		X-Z-X	モル				
ICH <sub>2</sub> I	27.0	13	2.6	6hr	135~140	×	×
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	10.0	7	2.6	3.75hr	140~145	○	8.8
BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	18.8	7	2.6	20min	135~140	○	9.0
BrCH <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub>	27.0	7	3.6	5hr	125~130	×	×
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl	11.3	7	2.6	1〃	135~140	○	10.5
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Cl	12.7	7	2.6	1〃	140~145	○	12.0
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> Cl	14.1	14	2.6	1.8〃	135~140	○	13.2
Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Cl	15.5	7	2.6	1.3〃	143~148	○	14.6

(注) \*収量(g)は得られた重合体を水洗、煮沸処理して乾燥後秤量したものである。

第14表  $\omega$ ,  $\omega'$ -ジハロゲノジアルキル化合物とシアン酸カリウムとの反応

X-Z-X	使用量 g	DMF		反応時間 hr	反応温度 °C	ゲル化	収量 g
		X-Z-X	モル				
(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	14.3	7	2.8	1.8	140~145	軟	12.0
[Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> O	17.1	14	3.3	3.5	145~150	〃	14.8
[Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> O	20.0	7	2.6	1.7	138~142	〃	17.0
(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	16.0	13	2.6	2.0	120~125	硬	15.0
(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	17.3	14	2.6	4.0	140~145	軟	16.7
(ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	18.7	13	2.6	9.0	127~130	〃	18.1
(ClCH <sub>2</sub> >CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	20.0	5.2	2.6	9以上	140~145	×	×
(ClCH <sub>2</sub> >CHO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	20.0	4*	2.9	3.0	150~180	軟	13.0
[Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	23.0	7	3.0	3.0	135~140	〃	19.0
[ClCH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18.7	7	2.6	1.5	145~150	○	17.8
[ClCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21.5	7	2.7	5.5	155~160	軟	13.7
[Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24.3	7	3.3	1.3	140~142	○	21.0

(注) \*ジメチルスルホキシド DMSO/X-Z-X (モル) をしめす。

の熱天秤による分解実験を行なったが、その結果からみると、このような三次元重合体においては末端基が熱安定性に大きい影響を与えるものであるということが認められた。

## 5.2 原料試薬の調整

1,4-ジクロロブタンはテトラヒドロフランの塩化水素による塩素化で<sup>107)</sup>,  $X(CH_2)_nX$ の $n$ が3, 5, 6のものはそれぞれ相当するグリコールの塩化チオニルによる塩素化で合成した。ヨウ化メチレンは、ヨードホルムの亜ヒ酸ナトリウムによる還元で得た<sup>108)</sup>。ビス(2-クロロエチル)エーテルは、エチレンクロルヒドリンの硫酸によるエーテル化によって得た。ビス(3-クロロプロピル)エーテルは、1,3-プロパンジオールに無水塩化亜鉛を存在させつつ塩化水素を通して合成した。ビス(2-クロロエチル)ホルマールは硫酸の存在でエチレンクロルヒドリンをホルマール化して得た<sup>109)</sup>。炭酸ビス(2-クロロエチル)等の各種の炭酸エステルは常法<sup>110)</sup>にしたがって $\omega$ -クロルアルカノールとホスゲンとの反応によって合成した。

## 5.3 $\alpha$ , $\omega$ -ジハロゲノアルカンとシアン酸カリウムとの反応

除湿した逆流冷却器,かきまぜ機,温度計を付したフラスコに $\alpha,\omega$ -ジハロゲノアルカン0.1モル,シアン酸カリウム0.26モル,ジメチルホルムアミド(DMF)0.7モルを入れ,135~140°Cにてかきまぜた。60~80分後にはゲル化が起こった(1,2-ジクロロエタンの場合はおよそ225分後)。直ちに反応容器を冷却して反応混合物をとりだし,ジュースミキサーにかけて泥状に破碎して水洗口過をくり返したのち,えられた粉状の固形物を水中で煮沸処理した。この操作は数回水を取りかえながら2時間以上くり返すようにした。ついで固形物をロ別捕集したのち乾燥すればイソシアヌル酸重合体と思われる硬い粒状物が80%以上の収率で取得された。ここでの収率は原料ジハロゲン化合物が100%ジイソシアヌル酸エステルに変化したものとした場合の値を基準として求められたものである。結果を第13表に示し,代表的な重合物の赤外線吸収スペクトルは第1図に示した。

## 5.4 ヨウ化メチレンとシアン酸カリウムとの反応

ヨウ化メチレン27g(0.1モル)とシアン酸カリウム22g(0.26モル)とを100mlのジメチルホルムアミド中で135~140°Cで6時間かきまぜたがゲル化は起らなかった。反応混合物を冷却し,ロ別したときにえられた白い沈殿を冷水に投入すると約5.7gの水に難溶の白色粉末が得られたので,このものを熱水により再結晶したところシアヌル酸水和物であることがみとめられた。

## 5.5 1,1,2-トリブロムエタンとシアン酸カリウムとの反応

1,1,2-トリブロムエタン27g(0.1モル)とシアン酸カリウム22g(0.26モル)とをジメチルホルムアミド54ml中で125~135°Cに加熱してかきまぜた。反応温度が125°Cに達してから30分後に逆流冷却器にはげしい還流の起るのが観察された。還流は反応の最後までつづいてゲル化は起こらなかった。5時間で反応を停止し反応混合物を分離したところシアヌル酸と臭化ベニリデン(bp.91~92°C)が得られた。

## 5.6 ビス(2-クロロエチル)エーテルとシアン酸カリウムとの反応

ビス(2-クロロエチル)エーテルを原料にして反応させるとゲル化に105分を要した。ゲル化物より得られた重合体粉末は100°Cでは柔軟な弾性を有するものになった。これを室温で充分に乾燥させたものは第2図に示す赤外線吸収スペクトルを与える。

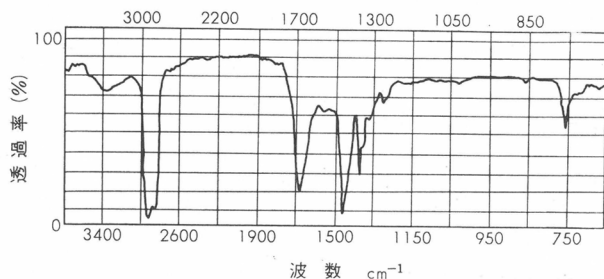
## 5.7 ビス(2-クロロエチル)ホルマールとシアン酸カリウムとの反応

ビス(2-クロロエチル)ホルマールとシアン酸カリウムとはジメチルホルムアミド中で反応



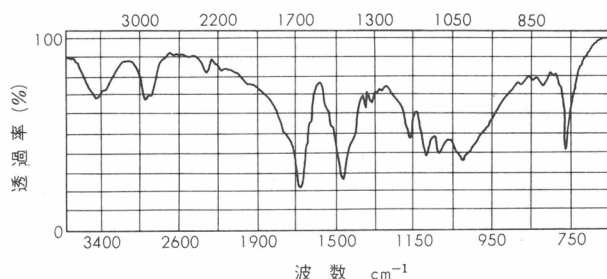
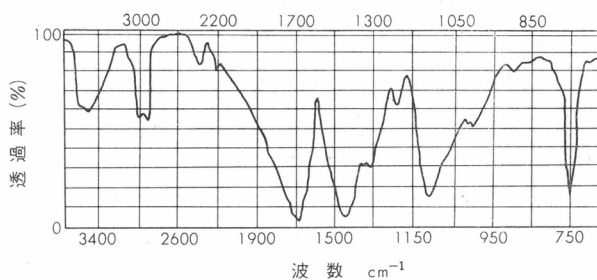
させたところ第14表のごとく4時間後にゲル化した。

ゲルは軟かいゼリー状であり, 水中に投入して煮沸する際に炭酸ガスを発生し, これにともなって重合体粉末は水面上に浮き上がって互いに凝集しスポンジ状のかなり軟かい弾性体となった。しかしこの重合体を捕集して乾燥すると, 室温では硬く脆い固形物となったので容易に粉砕することができた。この粉末の赤外線吸収スペクトルは第3図に示す。



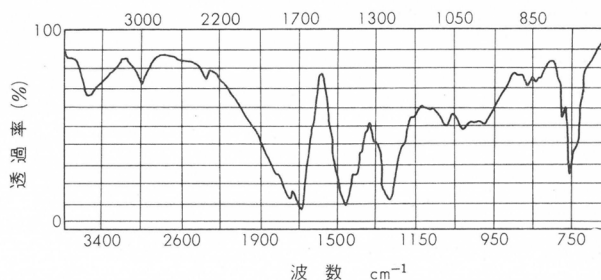
第1図 1,4-ジクロロブタンより得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (KBr)

第2図 ビス(2-クロロエチル)エーテルより得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (KBr)



第3図 ビス(2-クロロエチル)ホルマールより得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (KBr)

第4図 炭酸ビス(2-クロロエチル)エステルより得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (KBr)

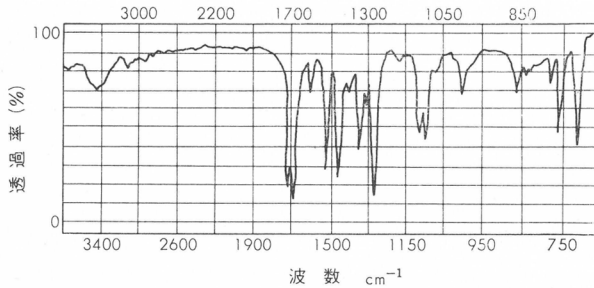


#### 5.8 イソシアヌル酸トリス(2-オキシエチル)の合成<sup>11)</sup>

ビス(2-クロロエチル)アセタールを原料にして得られた重合体粉末 18g を 6N-HCl 200ml 中に投じ, アセトアルデヒドの留出の無くなるまで約4時間還流した。ついで反応液に食塩を飽和させ, メチルエチルケトンを加えてよく振盪したのち水層を分取し, 減圧濃縮して残留物



をエタノール-水の混合物で再結晶すれば mp. 134~134.5°C の結晶が得られた。このものの N 分析値は (16.06%) であり、赤外線吸収スペクトル、融点<sup>112)</sup> は、イソシアヌル酸トリス (2-オキシエチル) によく一致し、その p-ニトロ安息香酸エステルを合成すれば、mp. 177°C, N 分析値 12.00% (N 計算値, 11.86%) となり第 5 図に示す赤外線吸収スペクトルを与えた。



第 5 図 イソシアヌル酸トリス (2-オキシエチル) のトリ-p-ニトロ安息香酸エステルの赤外線吸収スペクトル (KBr)

### 5.9 硫化2-クロロエチルとシアン酸カリウムとの反応物

硫化2-クロロエチルを原料にして得られたゲル化物についてビス(2-クロロエチル)エーテルを原料としたものと比較すると、ゲル化時間は第14表のごとく約倍量の溶媒を用いているにもかかわらずほとんど変わらず、得られた重合体は硬さ比重共に前者が大きいことがみとめられた。

### 5.10 ビス(2-クロロイソプロピル)ホルマールとシアン酸カリウムとの反応

ビス(2-クロロイソプロピル)ホルマールとシアン酸カリウムとはジメチルホルムアミド中では容易に反応せず9時間煮沸した後もついにゲル化を起こさなかった。反応液の口液を分留したところ原料のホルマールが回収され、極く少量のタール状物質が残留分として得られたにすぎなかった。また一方の原料のシアン酸カリウムも同じく回収された。つぎに溶媒をジメチルスルホキシドにして150~180°Cで反応させたところ3時間後にゲル化をみたが、ゲルは軟かく水洗、煮法処理中に多くの部分が溶出し重合物と考えられるもの収率は低劣であり、その構造等を決定するに至らなかった。

### 5.11 4-クロロメチル-1,3-ジオキササンとシアン酸カリウムとの反応

前記のホルマールの反応をさらに詳しく調べる目的で、構造の似た4-クロロメチル-1,3-ジオキササン<sup>113)</sup> 13.7g (0.1モル) (bp. 179°C) とシアン酸カリウム 10.5g (0.13モル) とをジメチルホルムアミド 54ml 中で140~145°Cで6時間反応させた。しかし6時間後この反応混合物から原料のシアン酸カリウム 10g が回収され、原料、溶媒を蒸発させた残渣としてタール状物質 4g が得られたのみであった。同じ反応をジメチルスルホキシド中で行なったが、やはり目的とするイソシアヌル酸エステルと考えられる留分は得られなかった。

### 5.12 ゲル化反応の結果とその考察

第13表、第14表から原料のジハロゲン化合物の構造によってゲル化時間、ゲル化物の性質、場合によってはゲル化の可否も左右されることがみとめられた。第13表において、同一炭素原子に2コハロゲン原子の結合している化合物を原料とした場合、ハロゲン原子がハロゲン化水素として脱離してシアン酸カリウムからシアヌル酸を生成することが明らかになった。したがってゲル化により重合体を得るためには $\alpha, \omega$ -ジハロゲノアルカンが適している。第14表においてはヘテロ原子を含むジクロルジアルキル化合物とシアン酸カリウムとの反応を示したが、この場合にもハロゲン原子の反応性は原料の構造によってかなり変化するものであることが認められた。

エーテル基を有するものはその炭素鎖長によっても異なるが、一般的にみて塩素原子の反応性はやや小さく、チオエーテルの場合はその塩素原子はかなり活性で $\alpha,\omega$ -ジクロロアルカンの場合と殆んどかわらなかった。なお硫化2-クロロエチルから生じた重合体の性質も $\omega,\omega'$ -ジクロロジアルキルエーテルより得られた重合体に比して硬いことがみとめられた。アセタール基、あるいはホルマール基を有する原料から出発して得られた重合体は、一般に柔かく60~100°Cで変形するが大抵の有機溶剤には全く溶解しないことはイソシアヌル環による三次元構造をとっていることを示唆する。炭酸 $\omega,\omega'$ -ジクロロジアルキルより得られた重合体はかなり硬いものであったが、比重は $\alpha,\omega$ -ジクロロアルカンより得られたものにくらべてやや小さいことがみとめられた。ビス(2-クロロイソプロピル)ホルマールと4-クロロメチル-1,3-ジオキササンとは第1級ハライドであっても、これらはシアン酸カリウムによる求核的置換反応に対して非常に不活性であることが観察された。このように原料試薬中のハロゲン原子の $\beta$ の位置がアセタール状酸素に結合しているメチン基である場合、クロロメチル基の塩素の反応性が阻害される例については、著者らは以前にも認めたことがある<sup>113)</sup>。一方炭酸エステル結合のその場合はやや困難ではあるがゲル化を起こさせることができた。また1,7-ジクロロ-n-ヘプタ-4-オンは同じような条件でシアン酸カリウムと反応してゲル化を起さなかった。この場合には原料と共にジメチルホルムアミドも一部分解したらしく反応混合物は著しく着色し、タール状物質をえたにすぎなかった。

第1~4図は以上の実験で得られた高分子物質の赤外線吸収スペクトルであり、これらの図には明らかに1700 $\text{cm}^{-1}$ 近辺のカルボニル基の吸収のほか760 $\text{cm}^{-1}$ , 1420 $\text{cm}^{-1}$ , および1460 $\text{cm}^{-1}$ 近辺にイソシアヌル環の存在を示す特性吸収帯がみとめられる。つぎに環以外の部分については、第1図では2900 $\text{cm}^{-1}$ に長鎖メチレン基の、第2図においては1030~1162 $\text{cm}^{-1}$ にかけての飽和エーテル結合を示す比較的中広い、第3図では1040~1200 $\text{cm}^{-1}$ にかけての数本に分かれたアセタール結合に特徴的な、第4図では1250 $\text{cm}^{-1}$ , 1760 $\text{cm}^{-1}$ に炭酸エステル特有の、それぞれの吸収帯を示している。また第4図の1000 $\text{cm}^{-1}$ 近辺の吸収帯群は、カルボニル基の炭素原子がさらに2コの酸素と結合していることを示す炭酸エステル特有の吸収帯である。ところで重合体粉末が未反応のイソシアヌル酸基を残しているとすれば2280 $\text{cm}^{-1}$ のところに鋭い吸収がみられるはずであるがいずれの図にもこれを示さない。したがってイソシアヌル酸基あるいはシアン基はないものと思われる。第1図から第4図まで全てにみられる3400 $\text{cm}^{-1}$ 近辺の吸収帯はアミノ基、あるいは水であり、これは水中で煮沸処理したものであるため未反応イソシアヌル酸基はアミノ基まで変化し、極く少量の水分の存在によってこれらが重なり合って現われたものであろうと考えられる。

以上の赤外線吸収スペクトルにより、本反応により生成した重合体はいずれも明らかにイソシアヌル酸エステル構造より成っており、尿素結合、イミダゾリン類似結合(いずれも1660~1780 $\text{cm}^{-1}$ の間に $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{C}=\text{N}-$ による2~3本の吸収が現われる)をほとんど含んでいない。このことはさらにビス(2-クロロエチル)アセタールを原料にした重合体を加水分解して、イソシアヌル酸トリス(2-オキシエチル)を好収率でえたことによって化学的にも確かめられたのである。

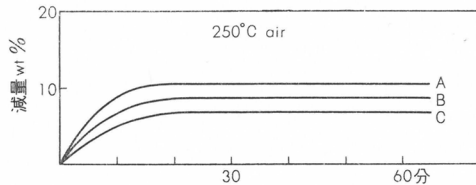
### 5.13 イソシアヌル酸エステル重合体粉末の熱分解

1,4-ジクロロブタン1モルとシアン酸カリウム2.6モルとをジメチルホルムアミド7モル中で140~145°Cで反応させて得られたゲル化物を水洗、煮沸処理、乾燥し粉碎したもの(40~200メッシュ)を試料として用いた。

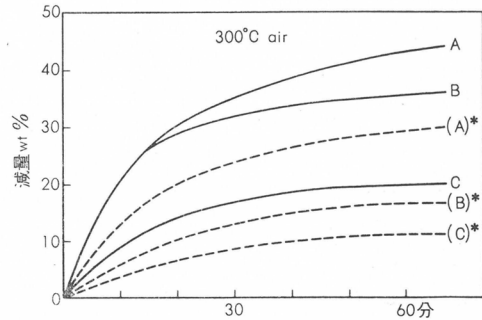
試料を熱天秤にかけて空気中で315°C, 1時間分解すると約35wt%の減量を示した。一方こ

の水煮沸処理した試料 15g を37%ホルマリン 41g 中に投入して5時間煮沸し、大量の水で充分に洗って減圧乾燥すれば 13g の粉末が得られた。このホルマリン処理重合体を同じように熱分解すると減量は約 23wt% となった。

つぎに示す第6図、第7図は同じ原料を用いてゲル化反応の反応温度を130~153°Cの間で変えて行った場合に得られた重合体について、250°C、300°Cで熱分解実験した結果である。



第6図 DMF/DCB=7 135~145°C で反応、イソシアヌ酸エステル重合体粉末の熱分解減量 (DCB...1,4-ジクロロブタン)



第7図 イソシアヌ酸エステル重合体粉末の熱分解減量  
 A. 反応温度 130~145°C  
 B. " 140~145°C  
 C. " 150~153°C  
 \* 破線は N<sub>2</sub> 中での分解

5.14 イソシアヌ酸エステル重合体粉末の成型条件の検討

5.13に述べた方法で合成した重合体粉末の成型は、粉末を200°C以上に加熱し、30kg/cm<sup>2</sup>以上に加圧すれば板状となしうる。成型物は半透明ないし不透明な淡黄色、あるいは濃褐色の滑かな表面を有する板であり、熱的および機械的強度は一応フェノール樹脂に近い程度のものが得られた。

第15表および第16表にこの重合体の成型条件と成型物の性質との関係を示す。表よりこの条件で合成したポリブチレンイソシアヌレートとも称すべき重合体の最適成型条件は、温度 250~280°C、圧力44~60kg/cm<sup>2</sup>であることがわかった。

第15表 成型条件の検討  
 加熱温度 200~300°C 15分間後

圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	比重	外観
30	1.25~1.27	不透明
35		
40		
45	1.3~1.4	半透明
60		
80	1.4	不透明
100以上		

第16表 イソシアヌ酸エステル重合体成型物の熱分解減量

成型条件	分解条件	
	200°C 24時間 減量%	315°C 1時間 減量%
200°C, 70kg/cm <sup>2</sup>	8	45
250 " "	6	28
280 " "	5	30

成型条件と成型物の性質が原料ジハロゲン化合物の種類や反応条件によって異なってくるのは当然と考えられるが、一般的には同じ結合を有している原料を用いる場合、炭素鎖が長いほど成型板の可撓性が大きく、ポリエステル的一般の性質を表わす。なおエーテル結合、炭酸エステル結合を有する重合体もほぼ同じような条件で成型できることがみいだされており、得

られた成型物はジハロゲノアルカンからの重合体に比してやや熱安定性を欠くが、可撓性はよいことが認められている。

さらに成型物の熱安定性については、重合体の末端基処理がかなり大きな影響を有しており、末端基を化学的に処理する（たとえばアミノ基をホルムアルデヒドと結合させる）ことによって安定化することの必要性が知られている<sup>114)</sup>。

ジハロゲン化合物とシアン酸カリウムとの反応の場合、実際にはハロゲンの求核的置換反応と、生じたジイソシアヌ酸エステル<sup>115)</sup>の3量体化反応が順次に起り、また重合反応自体も限界条件まで理想的に進行することは、常識的に考えてもかなり困難でないと思われる。

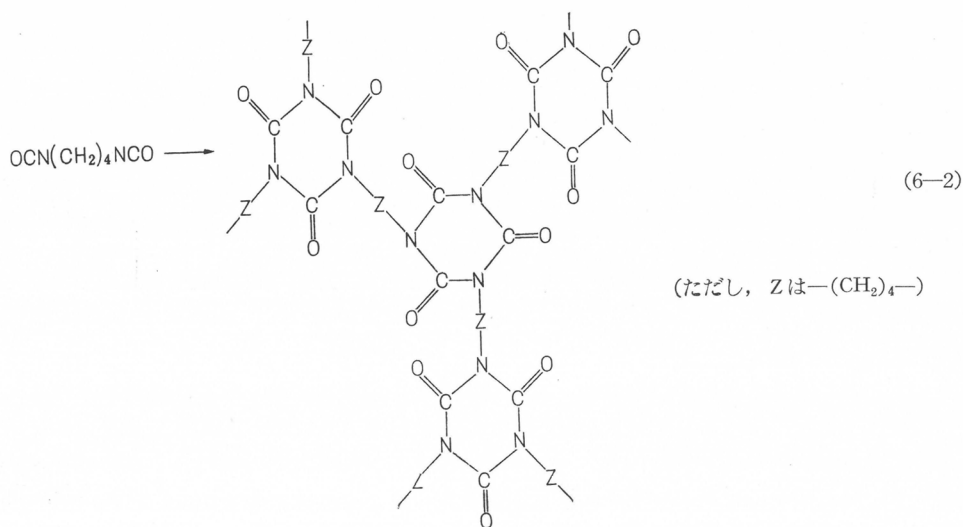
原則的には重合体がイソシアヌル環を中心にして整然と並んで成長していく場合には、かなりの数の未反応末端基がゲル化点においても残る<sup>115)</sup>ことが予想されるが、実際の反応においては赤外線吸収スペクトルの図その他の結果を見ても予想されたほどアミノ基に変化したイソシアヌ酸基の数の割合は多いものでなく、むしろはるかに少ないものであるらしい。しかし一方5.13に述べたごとく、たとえば末端基にホルムアルデヒド処理を施した場合には重合体の熱分解減量は明らかに低下するので残存末端基の影響は意外に大きいものである。ジハロゲン化有機化合物から外観上一挙にイソシアヌル環構造を有する重合体になってしまう本研究のような置換・縮合重合反応においては末端基の問題はその重合様式とともに重要な検討項目であり、これについては後述することにする。

## 6. 1,4-ジハロゲノブタンとシアン酸カリウムとの反応による高分子合成<sup>105)</sup>

### 6.1 概 要

5においては $\alpha,\omega$ -ジハロゲノアルカンとシアン酸カリウムとをジメチルホルムアルデヒド中で反応させてイソシアヌル酸エステル重合体を生成することを述べた。そこで本項においてはこの反応において観察されるゲル化反応について少し詳細にしらべるため、ジハロゲノアルカンの一例として1,4-ジハロゲノブタンを用いてシアン酸カリウムとの反応を行なわせた。

1,4-ジクロロブタンとシアン酸カリウムとの反応をもっとも単純化して示すと、(6-1)、および(6-2)で表わされる。



(6-1) の求核的置換反応で生成した1,4-ジイソシアナトブタンは、(6-2) の三量体化反応をくり返して重合し、ついにはゲル化するわけである。5においては(6-2)におけるZの部分に相当する鎖の構造と重合体の性質について説明したが、ここではZの部分を一(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-に固定した場合について種々の条件下で実験を行なった。まず反応溶媒の原料1,4-ジハロゲンブタンに対する使用割合、すなわち原料濃度とゲル化反応の限界についてしらべ、ついでゲル化反応における重合体収率と得られた重合体の熱安定性の関係などについても詳細にしらべることにする。

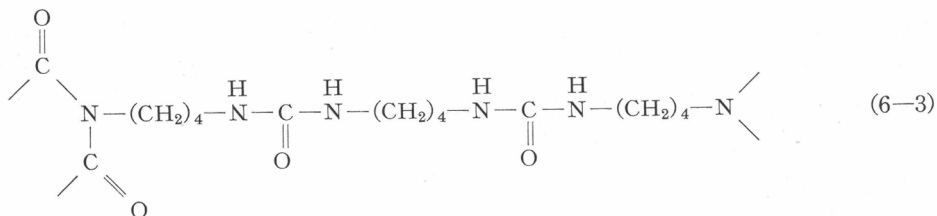
さて本論に入る前にゲル化についての考え方を一応整理しておくことにする。これは、(6-2) の反応によるゲル化についての概念を明らかならしめ、とくに本項でのゲルの定義を明らかにするためでもある。グリブタル樹脂の研究において生成するゲル化物が枝分れ高分子よりなっていることは Kienle<sup>116)</sup> らが初めて明らかにしたのであるが、このようなゲル化物を三次元的に枝分れした数平均分子量が無限大の高分子であると考えて、理論的にとりあつたのは Flory<sup>117)</sup> である。彼はゲル化現象を定常燃焼から爆発にうつる連鎖反応と同じように考えて、連鎖停止の確率が、枝分れの確率よりも小さいときに生長反応は無限に行なわれ、高度に枝分れした巨大分子となると仮定したのである。一方 Stockmayer<sup>118)</sup> はゲル化の現象を相転移とみなし、分子量分布の変化による状態の推移について研究した。(6-2) に示すような三量体化によるゲル化に関して、Stockmayer の思想をさらに発展させて、ゲル化反応の理論的研究を行なった山辺<sup>115)</sup> らの報告は興味あるものである。ゲル化の現象はいうまでもなく、外観的にはその直前において系の粘度が急上昇することと、これに引きつづいて短時間内に不融不溶性のものになることにより観測されるか、あるいは系中の第三物質(泡または固形物)の運動が急に停止するとかによっても観察される。またさらにエポキシ樹脂の硬化反応に利用されているように熱の拡散の様子が急に变化して観測されている系の温度が急上昇する場合にもゲル化が起こったとしてあつかう。

著者らはこの反応の実験条件からして、反応の進行とともに反応混合物がほぼ均一な状態で急速に流動性を失い、かきまぜ機が停止する点をもってゲル化点とみなした。この場合の生成物が不溶不融であることはすでに5でふれたとおりである。まず、1,4-ジハロゲンブタンとシアン酸カリウムとの反応におよぼす溶媒量の関係を明らかにするために、1,4-ジクロロブタンの使用量に対するジメチルホルムアルデヒドの使用量を変えてゲル化点をしらべたところ、そのモル比が30倍以上になった場合にゲル化を起こさないことが明らかになった。一方、1,4-クロロブタンに対する溶媒のモル比を大きくしてゆくとゲル化点での反応率は上昇する。これはゲル化時間が長くなるからである。ところがこれに反して重合体の収率は次第に低下してゆくのがみられる。また得られた重合体の熱安定性は溶媒量の増加とともに向上する傾向がみとめられた。

これらの事実を山辺<sup>115), 119)</sup> らの研究の結果と合わせ考えると、重合体の収率の低下はポリイソシアヌレートオリゴマーが分子内環化によってゾル部分に生じたためとすることによって説明できる。

つぎにゲル化反応は、反応系に存在する水によっても影響されるものであり、1,4-ジブromブタンとシアン酸カリウムとの反応を、既知量の水を添加して行なったところ著者らの行なった通常の反応条件下では、1,4-ジブromブタンに対し、0.3モル倍以上の水の存在ではゲル化しないことが認められた。イソシアヌル酸トリアルキルの合成反応の系にいくらかでも水が存在すると、すみやかに1,3-ジアルキル尿素が生成することをさきに明らかにしたが、ポリイソシアヌレートのゲルが形成される系においても水が存在すれば(6-3)式のごとくに尿素結

合<sup>102)</sup>を含む(直鎖状)部分が多くなり, ゲル化が遅れるかあるいはゲル化不能の状態に至ることが予想される。



さらに1,4-ジブロムブタンとシアン酸カリウムとの使用モル比の関係をしらべ後者が反応系に存在しているハロゲン量よりも過剰でないとゲル化反応を起こさないことをみとめるとともにゲル化反応はアルカリ金属弱酸塩の添加によっても促進されるものであることを明らかにした。

## 6.2 反応溶媒使用量のゲル化におよぼす影響

1,4-ジクロロブタン (DCBと略称する) 12.7g (0.1モル) シアン酸カリウム21g (0.26モル) およびジメチルホルムアミド (DMFと略称する) 0.2~0.3モルを140~145°C でかきまぜながら, ゲル化するまで反応させる。直ちに反応容器を冷却して反応混合物をとり出しジュースミキサーで泥状となし, 別して水洗を行なったあと, 固形物を200~300mlの水中に投入して煮沸する。途中数回水をかえながら少なくとも2時間煮沸後ろ過し, 固形物を減圧乾燥すると重合物の粉末がえられる。粉末を秤量して, 1,4-ジクロロブタンからの対理論収率を求める。また1,4-ジクロロブタンのかわりに1,4-ジブロムブタン (DBBと略称する) 21.6g (0.1モル) を用いて同じ操作を行なう。これらの反応結果を第17表に示す。

第17表 反応溶媒使用量のゲル化におよぼす影響

反応試薬使用量(モル比) ( $\frac{\text{DMF}}{\text{DCB}}$ または $\frac{\text{DMF}}{\text{DBB}}$ )	反 応 時 間 分		収 率 % (DCB使用)	反 応 率 % (DCB使用)
	(DCB使用)	(DBB使用)		
2	127	40	93	63.6
3	80	24	93	71.3
5	80	32	86	80.0
7	85	40	85	78.7
10	95	80	82	77.2
15	165	—	73	90.2
25	230	—	57	95.2
30	(ゲル化せず)	(ゲル化せず)	0	—

### 反応率の測定

試薬特級品のジ-n-ブチルアミンを蒸留して bp. 159~160°C のものを 2N の濃度になるようにジメチルホルムアミドに混合し指示薬としてp-ブロムクレゾールパープルを使って滴定してジ-n-ブチルアミン溶液の力価を測定しておく。つぎに1,4-ジクロロブタンの0.1モルを使って第17表の各濃度でゲル化を行なわせ, ゲル化が起ると同時に反応混合物を10°Cに急冷してジ-n-ブチルアミン溶液の100mlを正確に反応混合物に加え, 20分後にさらに1,4-ジオキサンを100ml加え, 反応混合物全体をジュースミキサーで泥状にして吸引ろ過する。ろ別された全部

の固形物はさらにジオキサン 100ml で洗浄し、ロ液に合する。ついでこの液中に残存するジ-n-ブチルアミンを p-ブロムクレゾールパープルを指示薬として 1N-HCl で滴定してジ-n-ブチルアミンの消費量を求め、残存イソシアヌル酸基のモル数から反応率 (%) を計算する。

なおジメチルホルムアミドに別に合成したイソシアヌル酸トリ-n-ブチルを混合し、これにゲル化反応の反応率の測定に使用したと同量の 2N-ジ-n-ブチルアミン溶液を混合して 40°C で放置後 10 分, 15 分, 60 分, 150 分, 960 分の取時間毎に 1N-HCl で滴定することによって空試験を行なう。

### 6.3 ゲル化におよぼす水の影響

1,4-ジブロムブタン (DBB) 21.6g (0.1モル) とシアン酸カリウム 18g (0.22モル) をジメチルホルムアミド 54ml (0.7モル) と混合し、これにマイクロビュレットにより所定量の水を加えて 6.2 の方法に準じて 135~140°C で反応を行なわせた。反応の結果は第 18 表のとおりである。

第18表 ゲル化におよぼす水の影響

実験No.	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> O/DBB モル比	反応時間 分	ゲル化の成否	備 考
1	0.18	0.1	23	○	固 い
2	0.36	0.2	26	○	〃
3	0.54	0.3	400以上	×	-NCO なし
4	0.72	0.4	400以上	×	-NCO なし

第 18 表における実験 No.3 をジメチルホルムアミド 18ml (0.23モル) 中で行なわせた場合には、54分後にゲル化をおこした。また水のかわりに、H<sub>2</sub>O/DBB (モル比) が 0.5 に相当するようには、安息香酸カリウム 3 水和物結晶 (2g) を加えて反応を行なったところ、安息香酸カリウムの強い三量体化触媒作用にもかかわらず実験 No.4 と同じくゲル化を起すに至らなかった。したがって H<sub>2</sub>O/DBB (モル比) が 0.2 以下である場合にゲル化を起すものであることがみとめられた。

### 6.4 シアン酸カリウム使用量のゲル化におよぼす影響

1,4-ジブロムブタン (DBB) 43.2g (0.2モル) と所定量のシアン酸カリウムとをジメチルホルムアミド 50ml (1.4モル) 中で反応させた。シアン酸カリウムの使用量とゲル化の成否については第 19 表のとおりである。

第19表 シアン酸カリウム使用量のゲル化におよぼす影響

実験 No.	KNCO g	KNCO / DBB モル比	反 応 時 間 分	ゲル化の成否	備 考
1	33.4	2.00	180	×	
2	33.4(+2)	2.00(+0.24)	180(+5)	○	180分後2gのKNCOを添加してさらに5分間反応
3	32.0	1.975	240	×	
4	32.0(+2)	1.975 (+CH <sub>3</sub> COOK)	240(+180)	○	240分後 CH <sub>3</sub> COOK 2g を添加して、さらに180分間反応
5	32.0	1.975	900	×	大気中の水分でゲル化する。

第 19 表における (5) の反応ではかきまぜながら反応温度を 135°C 附近に上昇させたときに急に発熱反応が起って系の温度が 145°C に達した。通常の反応では発熱後数分内でゲル化する



のであるが、この場合にはその後 140~145°Cにおいて 900分間反応をつづけたにもかかわらずゲル化を起こさなかつた。そこで反応混合物を室温まで冷却してベンゼン 50ml を加えて口過し数分間、大気中で放置したところ、吸湿するとともにベンゼン層を分離して透明なゲル化物を生成した。このゲル化物を水中に投入して破碎し水で煮沸処理して乾燥したところ、褐色の粉末が得られた。この粉末の赤外線吸収スペクトルは第 1 図とほとんど同じであったが、 $3,400\text{cm}^{-1}$  附近の中広い吸収が少し大きくなっているのが観察された。

### 6.5 考 察

1,4-ジハロゲンブタンから (6-1) 式の反応により生成する 1,4-ジイソシアナトブタンの単重合によって高分子を形成すると考えられる形式につきの (I)~(IV) の反応がある。

(I) イソシアヌル環構造を形成しつつ枝分かれ高分子に成長する。(II) 岩倉<sup>34)</sup>らのイミダゾリン同類構造を低温で形成して線型高分子となる。(III) 芳香族エステルによく見られるウレチジンジオン環を形成して直鎖状高分子になる。(IV) Shashoua<sup>33)</sup>の報告におけるように低温でイソシアヌ酸基が1-ナイロン型のポリアミド結合の形成によって重合する。このうち(II)は $-65^{\circ}\text{C}$ ~ $-20^{\circ}\text{C}$ で反応が行なわれねばならず、また(III)は脂肪族化合物にあってはその生成について一応考える必要はない。(IV)においては、金属ナトリウムあるいはシアン化ナトリウムなどを触媒にして、 $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $+20^{\circ}\text{C}$ で行なわれる。したがって(II)~(IV)はそれぞれ本研究と反応の条件が大いに異なるので、これらの反応生成物が本反応生成物に混在してくることはまずない。第17表において示したごとく、ジメチルホルムアミドの使用量が1,4-ジハロゲンブタンの30モル倍の点では、反応混合物がもはやゲル化しなくなり、この反応における稀釈の限界が明らかにされた。その理由は(I)の反応の過程において分子内環化が起これ、この反応がある確率に達するような条件が与えられる場合、ゲル化が阻害されることを意味する。しかしこのような反応でも反応生成物中にはイソシアヌル環構造を主とするオリゴマーの形成がみとめられている。一般に非線状ポリ縮合を行なわせる場合、反応溶媒の量を増大してゆくと縮合反応中に分子内環化の起これる割合が増大してくることが知られており、また枝分れが生長反応に相当する反応では分子内環化によりゲル化が阻害されることが山辺らによって理論的にも示されている<sup>115)</sup>。ジイソシアヌ酸エステルの重合の場合にはイソシアヌ酸基の3量体化反応による単位間結合の生成(3官能基性単位間結合生成反応)がオリゴマーの分子内で起これる場合には、この反応は分岐の生成に寄与せず、そのような反応が一定限界以上を超えるとときはゲル化が阻害されるとしている。このような場合、N; 初濃度(モル/l),  $N_c$ ; 限界初濃度・分子内環化の確率が1となる点を想定(モル/l),  $P_{gel}$ ; ゲル化点における反応率(モル%),  $k$ ; 速度定数( $\text{mol}^{-2}\cdot\text{l}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $f$ ; 単量体の官能基数(この場合  $f=2$ )としてゲル化に要する時間  $t_{gel}(\text{min})$  は(6-4)で表わされる。

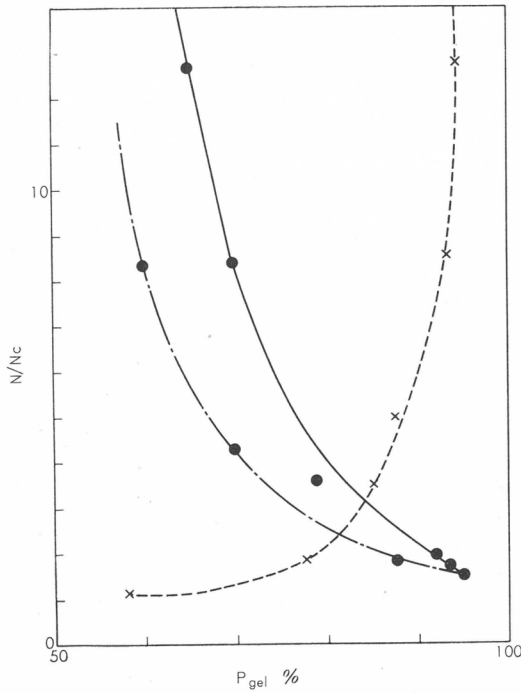
$$t_{gel} = \frac{P_{gel}(2-P_{gel})}{k(fN)^2(1-P_{gel})} \quad (6-4)$$

また(6-5)によって初濃度と限界初濃度との関係が示される。

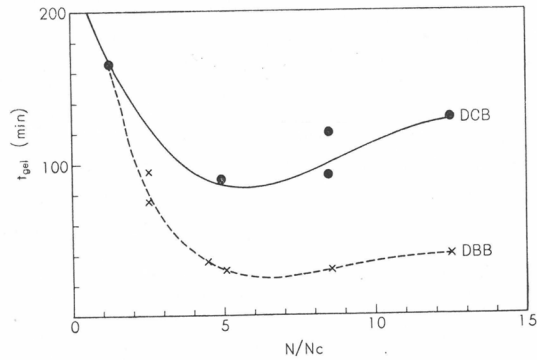
$$N = \frac{\sqrt{3 \cdot \exp[2(1-P_{gel})]}}{v(2P_{gel}-1)(4P_{gel}-1)} \cdot N_c \quad (6-5)$$

ここで  $N_c$  は実際には  $P$  (反応率) = 1 である点を外挿して求めねばならない。この反応の  $N/N_c$  と  $P_{gel}$  との関係および  $t_{gel} \times (k \cdot f^2 \cdot N_c^2)$  と  $N/N_c$  との関係は 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンのジメチルホルムアミド中でのゲル化についてたしかめられている。(6-2)にしめした高分子生成反応は 4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの3量体化反応と本質的には同じである。第8図および第9図に1,4-ジクロロブタンおよび1,4-ジブロムブタンを出





第8図 ゲル点における反応率と初濃度  
よびゲル収率との関係  
.....ゲル収率  
——ゲル点における反応率  
---同上理論値 (文115)



第9図 初濃度とゲル時間との関係

発物質として場合のゲル化反応の結果を示した。

( $N, N_c$  の単位は山辺らの場合と著者らの実験とで異なっているが、 $N/N_c$  なる比の形に換算されるので問題はない)。

第8図において初濃度と反応率の関係は山辺らによる理論値と同じ傾向を有することを示す。しかし、図では高濃度の部分で理論値より大きい反応率を示すことが示されている。この反応の場合には第一段階において(6-1)なる置換反応がまず起こることを必要とするから、実際のイソシアヌル酸基の濃度は加えたハロゲン化合物の濃度よりもつねに小であり、したがって第二段階の反応はイソシアヌル酸エステルの含有濃度がそれに相当するハロゲン化合物の濃度の値よりも、はるかに低い状態で進行することによるものと考えられる。第8図において重合体の収率が濃度の減少につれて減少しているのは、反応混合物中に分子内環化が大きな割合いで進んだために生成するゾル部分が存在し、これが重合体の分離に際してとり除かれるためであるとみられる。第9図においてはとくに1,4-ジクロロブタンを原料とする反応の場合、そのゲ

ル化時間が高濃度の場合にかえって大きくなっている傾向を示している。これは塩素化物の場合は臭素化物に比して(6-1)の置換反応の速度が小さいため、 $N/N_c$  が大きいところでは、置換反応の触媒となるジメチルホルムアミドの濃度が逆に小さいので、その影響をうけて置換反応がさらに低下するためと考えられる。第9図をみれば1,4-ジクロロブタンを原料にしてゲル化反応を行なう場合には、初濃度  $N/N_c$  が5以下〔ただし、 $N_c=1/25$  (モル比)として〕すなわち、ジメチルホルムアミドを1,4-ジクロロブタンの5モル倍程度加えると、上述のような置換反応の影響をうけることが少なくなることがわかる。なお、シアン酸カリウムのジメチルホルムアミドに対する溶解度が、0.6wt% (100°C) のように小であるうえ、反応は順次に分子量の増大してゆく反応であるから、反応混合物の機械的な混合の影響についても考慮を払わねばならない。第8図によってわかるように溶媒ジメチルホルムアミドを大量に使用した場合、

( $N/N_c$ の小さい場合)、ゲル化点における反応率が大きく、したがってゲル化物における未反応末端基の数は少ないと考えられる。この場合ゲルの収率は低いとその重合体はほぼ規則正しく

イソシアヌル環構造を形成しているものと推定される。最初にのべたようなイソシアヌル環構造の熱安定性から考えて見ると、この推定は肯定されるべきであろう。

またさきに実施した熱天秤による熱分解試験をここで溶媒使用量をかえて行なった一連の実験によって得られた重合体に対して適用し、そこで得られた結果と対応させると第20表のようになる。

前述の理論からゲル化点における限界反

応率  $P_{crit}$  は  $P_{crit} = \frac{1}{2(f-1)}$  で表わされ、

(6-1)により  $f = 2$  であるからこの反応では  $P_{crit} = 1/2$  となるわけである。このように未反応イソシアヌル酸基の残存割合は、かなりあるわけで、以上の推論から熱分解反応による減量率はむしろ未反応末端基の割合に直接的に関係していると考えて差支えない。さらに第18表における、反応系に存在する水の影響について検討すると、水とイソシアヌル酸基との反応によって重合体中に尿素結合の生成による直鎖状部分を生じることが当然考えねばならない。イソシアヌル酸エステル3量体化反応に比して、水による尿素化反応は非常に速やかであることは2において明らかにしたとおりである。したがって第18表においても、水を1,4-ジブromブタン1モルに対して0.3モル加えた場合の反応例について考えてみると、この重合体の中には30モル%の直鎖状部分ができることを予想せねばならない。ここで(DMF/DCB)モル比は7であるから反応率は82%、大体80%前後でゲル化するのであり、そして30モル%の直鎖部分は重合体の内部にあるから、この程度であれば反応時間が充分であり反応率  $P = 1$  に近づいた場合にはゲル化反応が認められるものと予測されたのであるが、ゲル化を観察しえなかったので、70モル%に当るイソシアヌル酸基は全部3量体化したとして、その相当な部分が分子内環化に参加したものと推定される。そしてこの推定は同じモル数の水を加えても分子内環化の起る割合の小さい反応条件、すなわち溶媒の使用量の少ない場合にはゲル化が起ることによってもさらに明確にされるものである。つぎに第19表におけるシアン酸カリウムの使用量とゲル化との関係よりシアン酸カリウムはいずれの反応でもかならず過剰量加えねばならないことが分る。とくに6.3によれば、重合反応はほとんどそのゲル化の直前まで進行していたことが認められる。すなわち空気中のごく微量の水と反応して尿素結合を作って架橋され、瞬時にゲル化した

第20表 ゲル化によって得られた重合体の熱分解試験  
(分解条件は315°Cで空気中で1時間行なった)

DMF/DCB (モル比)	熱分解減量重量 %	反応率 % (図8より)
3	40	69
5	40	76
7	28	82
10	22	85
15	18	91
20	16	95

ことによって明らかである。6.3によると、置換反応が大体終了したと考えられる時点に加えられるシアン酸カリウム、あるいは酢酸カリウムの作用は、ゲル化反応の完成に重要な役割を果しており、とくにこの場合のシアン酸カリウムは求核的置換反応の試薬としてではなく、ジメチルホルムアミド中でイソシアヌル酸エステルを活性化する触媒としての役割を果しているのである。以上は1,4-ジハロゲノブタンを原料に行った反応の結果であるが、次に X-Z-X の Z 部分の構造が異なる場合、ゲル化にどのような影響を与えるかについて知るためにビス(2-クロルエチル)ホルマール、(BCF)、およびビス(2-クロルエチル)エーテル(BCE)を原料にして、同じよう(140~145°C)でゲル化させた反応の例を比較のため第21表にしめす。

第21表 ビス(2-クロルエチル)ホルマール、(BCF)とビス(2-クロルエチル)エーテル(BCE)のゲル化におよぼす濃度の影響

原料	DMF/原料 モル比	ゲル化時間 分	収 率 %
BCF	7	120	89.0
	14	240	91.7
BCE	7	120	77.0
	14	300	66.9

## 7 p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸塩との反応による高分子物質の生成<sup>108)</sup>

### 7.1 概 要

$\omega, \omega'$ -ジハロゲノアルカンを原料として、高分子イソシアヌレートを得る反応については、5および6に説明した。同じような反応は、p-ビス(クロルメチル)ベンゼンを原料に用いても行なわれ、重合物として固い粒状物が得られる。この反応は、ほかのジハロゲン化合物を原料とした場合に比して非常に早く、ゲル化点も明らかであるので、この性質を利用して研究を行なった。まずp-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応を各種の溶媒中で行なって、反応におよぼす溶媒の種類の影響について検討を加えた。ついで、このp-ビス(クロルメチル)ベンゼンと各種のシアン酸塩との反応をジメチルホルムアミド溶媒中で行なって、シアン酸塩の金属イオンの影響についてしらべた。この反応におけるゲル化は、まず最初に生じたイソシアヌル酸エステルが、溶媒および触媒の作用により環化し、イソシアヌル酸エステルを形成することによって起こるものである。なおイソシアヌル酸エステルの重合反応によるイソシアヌル酸エステルの生成については、Shapiro<sup>122)</sup>らによる塩基性塩の存在、Lyon, Thompsonら<sup>123)</sup>による第3級アミンの存在およびHofmann<sup>124)</sup>によるホスフィンの存在下における合成法のほかに、Arnold, Nelson, Verbanc<sup>15)</sup>, Balon<sup>126)</sup>らの改良的方法が知られている。Kogon<sup>125)</sup>によるN-メチルモルホリンとアルコールの存在によるイソシアヌル酸エステルの重合、Jonesら<sup>21)</sup>の1,2-エポキシドとピリジンの存在下におけるイソシアヌル酸エステルの形成、さらに Tsuzukiら<sup>127)</sup>の炭酸エチレンとイソシアヌル酸フェニルとをN-メチルモルホリンの存在下で加熱するイソシアヌル酸トリフェニルの生成などが知られている。

著者らはまず反応の溶媒としてジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセタミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、テトラメチル尿素、N-ホルミルチルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジンをを用いてp-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応を行なった。反応混合物は20分以内にゲル化を起こしてイソシアヌル環を含む不溶不融の高分子物質となることが見いだされた。一方N-メチルアセタニリド、コハク酸イミド、あるいはジアセタミドのような酸アミド類を用いた場合にはゲル化は起こらなかった。これまで一般に脂肪族炭化水素のハロゲン置換体と無機塩との求核的置換反応においては、導入されるべきアニオン

の挙動についての研究<sup>51)-59)</sup>が多くなされているが、無機塩を構成する金属カチオンの影響については余り検討されていず、単にそのイオン化能力というような面でのみ考慮が払われているにすぎない。そして多くの求核的置換反応の実験においては経験的に第一族金属元素の塩を主として用いてきたものである。

著者らは各種のシアン酸金属塩を合成し、これと p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとの反応をジメチルホルムアミド中で行なわせ、反応状況ならびにゲル化の成否を観察し、金属イオンの反応におよぼす影響をしらべた。

上記の研究に関連してさらにシアン酸カリウムと p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとの反応混合物に上記金属塩中で、とくにゲル化に対し促進的に作用したと考えられる金属の塩化物を共存させ別に反応を行なわせ、カルシウム塩およびバリウム塩が有効なことを明らかにした。以上の研究を通じて見いだされた結論は一般の有機ハロゲン化合物とシアン酸塩との反応の場合にも適用されるものであると考えられる。

### 7.2 p-ビス(クロルメチル)ベンゼンの合成<sup>129)</sup>

金属ナトリウム上で蒸留して乾燥した p-キシレン 480ml (4 モル) と 3 塩化リン 1ml とを防湿したフラスコに入れ、紫外線ランプを照射しつつ乾燥塩素ガスを導入して合成する。反応温度は最初室温であるが、反応熱によって次第に上昇し 1 時間後には 145°C に達する。この温度でさらに 142g の塩素が吸収されるまで反応を行なわせたのち反応系を少し減圧にして塩化水素ガスを充分除き、反応生成物をエタノールから再結晶して 85% の収率で純粋な p-ビス(クロルメチル)ベンゼン (mp. 99~100°C, bp. 135°C/16mmHg) を得た。

### 7.3 反応溶媒の調製と性質

テトラメチレンスルホキシドは、1,4-ジクロルブタンと硫化ナトリウムとをジメチルホルムアミド中で反応させて得られる硫化テトラメチレンを過酸化水素で酸化して合成した<sup>130)</sup>。N,N-ジメチルアセタミドはジメチルホルムアミドと無水酢酸とを混合し、それに濃硫酸を少量添加して反応させ合成した。ジエチルホルムアミド、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジンはギ酸エチルに氷冷下で相当するアミンを加え、滴下終了後、3 時間煮沸して反応させて得た。その他の溶媒についても常法もしくは上記の方法にしたがって合成した。なお市販品として入手可能なものについては市販試薬を脱水後蒸留し精製した。上記に得られた各溶媒は使用直前にさらに分留精製を行なって実験に供した。

### 7.4 各種の無機シアン酸塩の調製

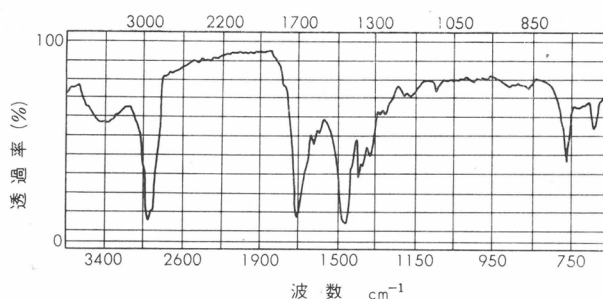
シアン酸カルシウムはシアン酸カリウムの飽和水溶液と当量の酢酸カルシウムを含む水溶液とを冷時反応させたのち、これに大量のアルコールを加えて生じた沈殿をろ別捕集しアルコールで洗浄したのち減圧乾燥して用いた。シアン酸亜鉛、シアン酸バリウム、シアン酸銅(II)、シアン酸鉛(II)、シアン酸カドミウムおよびシアン酸水銀(II)の合成はすべてこの方法に準じて行なった。なおシアン酸カルシウムの場合は石灰乳にシアン酸<sup>132)</sup>を吹き込んでも得られるが、一般のシアン酸塩は水に対しては不安定であるから、この方法によってえられた水溶液から目的物の純度の高い結晶を得ることは困難である。その他のシアン酸塩は常法によって合成したもので、その純度は Herting<sup>133)</sup>の方法により定量分析するか、窒素の元素分析によって決定した。結果は第22表のとおりである。

第22表 各種シアン酸塩の純度

化 合 物 名	純 度 %
シアン酸ナトリウム	NaNCO として 94.0
シアン酸カリウム	KNCO として 98.0
シアン酸カリウム (市販品)	KNCO として 73.0 (但し残部は $K_2CO_3$ )
シアン酸銅 (Ⅱ)	$Cu(NCO)_2$ として 93.0
シアン酸銀	AgNCO として 100
シアン酸マグネシウム	$Mg(NCO)_2$ として 61.3
シアン酸カルシウム	$Ca(NCO)_2$ として 83.0
シアン酸バリウム	$Ba(NCO)_2$ として 87.8
シアン酸亜鉛	$Zn(NCO)_2$ として 52.0
シアン酸カドミウム	$Cd(NCO)_2$ として 64.4
シアン酸水銀 (Ⅱ)	$Hg(NCO)_2$ として 98.5
シアン酸鉛 (Ⅱ)	$Pb(NCO)_2$ として 97.2
シアン酸コバルト・ピリジン錯塩	$Co(Py)_4(NCO)_2$ として 62
シアン酸コバルト・カリウム複塩	$Co(NCO)_2 \cdot 2KNCO$ として 85.3

## 7.5 p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応

防湿した逆流冷却器、かきまぜ機、温度計を付した 100ml のフラスコに、p-ビス(クロルメチル)ベンゼン 17.5g (0.1モル)、シアン酸カリウム 25g (0.3モル) およびジメチルホルムアミド 54ml を入れはげしくかきまぜながら加熱する。反応混合物の温度が 120°C に達すると、3～6分 でゲル化して、系の温度は 150°C まで急に上昇する。反応容器を加熱浴からとりだして放冷したところ発熱はおよそ10分を経過してからおさまり、ついで次第に温度が低下する。フラスコ内容物は固く脆い淡黄色のゲル化物となるので、これをジュースミキサーを用いてできるだけこまかく砕き、水中に投じてかきまぜたのちろ過し、固形分を捕集して、200ml の水と共に、2時間時々水をかえながら煮沸する。ついで粉末固形物を別捕集して減圧乾燥する。このようにして得られた重合体がイソシアヌル酸エステル構造を有することは、第10図の赤外線



第10図 P-ビス(クロルメチル)ベンゼンから得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (nujol)

吸収スペクトルによって確かめられた。同じような操作を各種の溶媒についても行なった。しかし N-メチルアセタニリド、コハク酸イミドおよびジアセタミドを用いた場合は、ゲル化は起こらず、発熱も見られなかった。ゲル化の起こらなかった反応混合物は、そのまま水中に投入したが、この場合は重合体と思われる固形物は得られず、油状物質の沈降するのを見たのみであった。これらの結果は第23表のとおりである。

第23表 ゲル化におよぼす溶媒の効果

溶 媒	反応温度℃	反応時間分	ゲル化の成(○)否(×)
ジメチルホルムアミド	133~150	3~6	○
ジエチルホルムアミド	140~145	20	○
N,N-ジメチルアセタミド	120~150	2.5~8	○
N,N-ジエチルアセタミド	140~145	20	○
ジメチルスルホキシド	38~150	3~8	○
テトラメチレンスルホキシド	28~140	3~9	○
テトラメチル尿素	110~150	10	○
N-ホルミルモルホリン	120~140	8	○
N-アセチルモルホリン	120~140	19	○
N-ホルミルピペリジン	120~140	21	○
N-アセチルピペリジン	120~140	19	○
N-メチルアセタニリド	135~140	30以上	×
コハク酸イミド	135~140	〃	×
ジアセタミド	135~140	〃	×

## 7.6 各種シアン酸塩と p-ビス (クロルメチル) ベンゼンとの反応

p-ビス (クロルメチル) ベンゼン17.5g (0.1モル) と第22表に示すシアン酸塩0.26モルとをのジメチルホルムアミド中で、はげしくかきまぜながら135~140℃で反応させた。第24表に明らかのように、ナトリウム、カリウムおよびバリウムの塩が発熱をともなってゲル化を起こすに対し、カルシウム塩は余り発熱を伴わずに柔かいゲル化物を生成する。つぎにゲル化の速さの順にシアン酸塩を並べると、 $\text{KNCO} > \text{KNCO}$  (市販品)  $> \text{NaNCO} \gg \text{Ba}(\text{NCO})_2 \geq \text{Ca}(\text{NCO})_2$  のようになる。ゲル化が完結するのはシアン酸カルシウムまでであり、シアン酸カドミウムを用いた場合には、反応混合物は冷時には一見ゲル状を示すが、温度を上昇させるとジメチルホルムアミドに溶解して流動するので真のゲル化物とは認め難かった。またこの反応の中でとくに変わった挙動を示すものは、シアン酸マグネシウムであり、反応温度が100℃を越えると反応

第24表 各種シアン酸塩の反応性

金属シアン酸塩	反応時間分	反応温度℃	ゲル化の成(○)否(×)
シアン酸ナトリウム	23	120~130	○
シアン酸カリウム	3~6	100~150	○
シアン酸カリウム	3~6	〃	○
シアン酸銅 (II)	120以上	135~140	×
シアン酸銀	〃	〃	×
シアン酸マグネシウム	21	100~140	×
シアン酸カルシウム	150	135~140	○
シアン酸バリウム	190~200	〃	○
シアン酸 亜鉛	420	〃	×
シアン酸カドミウム	420	〃	×*
シアン酸, 水銀 (II)	180	〃	×
シアン酸 鉛 (II)	480	〃	×*
シアン酸コバルト・ピリジン錯塩	540	〃	×
シアン酸コバルト・カリウム複塩	420	〃	×

(注) \*ゲル化はしなかったが、かなり粘度があがった。

混合物が発泡をはじめるのが見られた。そして反応後混合物を水中に投入したところ樹脂状物質は全く得られなかった。シアン酸鉛(Ⅱ)、シアン酸銅(Ⅱ)およびシアン酸コバルト(Ⅱ)錯塩の2種は、反応混合物を冷却後ろ過し、ろ液を濃縮すればタール状物質が得られた。なおこのタール状物質を水に投入して煮沸処理すれば固形物が得られたが、その構造を決定し得なかった。なおシアン酸亜鉛を用いた場合、反応生成物は後記するシアン酸カリウムに塩化亜鉛を加えた反応生成物とほとんど同一の結果を得た。シアン酸銀、シアン酸水銀(Ⅱ)による反応混合物はろ過後、ろ液を水中に投入したところタール状物質を沈殿した。しかしこのものはイソシアヌル環および尿素結合を有していることが赤外線吸収スペクトルによって認められただけで、その構造については充分明らかにすることはできなかった。

### 7.7 塩化バリウム存在下における p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応

防湿した逆流冷却器、かきまぜ機、温度計を付した300mlのフラスコに無水塩化バリウム粉末27g(0.13モル)、シアン酸カリウム21g(0.26モル)およびジメチルホルムアミド110mlを入れ、まず120℃で2時間かきまぜた。ついでp-ビス(クロルメチル)ベンゼン17.5g(0.1モル)を加えて反応温度135℃にしたところ、17~19分でゲル化した。反応混合物は白色のゲル化物で、これを粉碎し水と煮沸処理したところ重合体18gを取得した。この結果は第25表のとおりである。

第25表 アルカリ土類金属塩化物の影響 (その1 ゲル化反応について)

実験 No.	無機塩添加割合 (モル比)	前 処 理		ゲル化反応		
		反応温度 ℃	反応時間 分	反応温度 ℃	反応時間 分	ゲル化 の成否
1	(KNCN) + 1/2(CaCl <sub>2</sub> )	100~120	180	135~140	88	○, 硬
2	(KNCN) + (CaCl <sub>2</sub> )	〃	〃	〃	300	× a)
3	(KNCN) + 1/2(BaCl <sub>2</sub> )	〃	〃	〃	3~5	○, 硬
4	(KNCN) + (BaCl <sub>2</sub> )	〃	〃	〃	17~19	○, 硬
5	(KNCN) + 1/2(ZnCl <sub>2</sub> )	〃	〃	〃	300	× b)
6	(KNCN) + (ZnCl <sub>2</sub> )	〃	〃	〃	300	× c)

(注) a) 95℃以上で融けるもの b) 透明な液体 c) あたためるととける

第26表 アルカリ土類金属塩化物の影響 (その2 塩化ベンジルの反応について)

実験No.	無機塩添加割合 モル比	イソシアヌル酸トリ ベンジルの収率%
1	(KNCN) + 1/2(CaCl <sub>2</sub> )	97.0
2	(KNCN) + 1/2(BaCl <sub>2</sub> )	94.7
3	(KNCN) + 1/2(CdCl <sub>2</sub> )	34.9
4	(KNCN) + 1/2(ZnCl <sub>2</sub> )	37.4

### 7.8 塩化亜鉛存在下における p-ビス(クロルメチル)ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応

ジメチルホルムアミド中にシアン酸カリウムと前記の塩化バリウムのかわりに無水塩化亜鉛粉末17.8g(0.13モル)を加えてかきまぜ同じように処理した。ついでこの混合物にp-ビス(クロルメチル)ベンゼン17.6gを加えてから反応温度を140℃にし、この温度で6時間以上保ったがゲル化は起こらなかった。生成物をビーカーに移し、防湿し、一夜冷所に放置した。反応混合物は黄色で半透明粘稠な液体と白色固体の沈殿に分離した。沈殿をとり出して水で充分に煮沸処理を作ったのち減圧乾燥すれば18gの乾燥粉末が得られた。一方粘稠な液体を1lの水の中に投入して煮沸したところ発泡して固形物が得られたので、これを集めて乾燥すると樹脂状の固体が得られた。前者の赤外線吸収スペクトルはイソシアヌル酸エステル重合体(第10図)に



殆んど同じであるが  $2200\text{cm}^{-1}$  に鋭い吸収が見られた。また後者の上層の液より得た固体も前者に同じものであるが、分子量がより小であるとみられる (第25表参照)。

#### 7.9 アルカリ土類金属塩化物の存在下における塩化ベンジルとシアン酸カリウムとの反応

前述の反応と比較対照するために、同じ条件の反応を p-ビス (クロルメチル) ベンゼンのかわりに塩化ベンジルを用いて行った。ただし塩化ベンジルを加える前に、塩化アルカリ土類金属とシアン酸カリウムとをジメチルホルムアミド中で  $120^\circ\text{C}$  において充分かきまぜておき、塩化ベンジルを加えてから  $140\pm 25^\circ\text{C}$  で3時間反応を行なわせたのち反応混合物を冷却し、ほぼ等容のベンゼンを加えてろ過し、ろ液は減圧濃縮しついで乾燥すると黄色に着色した結晶塊が得られた。これをエタノールから再結晶すればイソシアヌル酸トリベンジル ( $\text{mp.}158\sim 9^\circ\text{C}$ ) がえられた。加えられた金属塩の種類と目的物の収率との関係は第26表のとおりである。

#### 7.10 考 察

第23表にp-ビス (クロルメチル) ベンゼンとシアン酸カリウムとの反応におよぼす各種溶媒の効果を示したが、これにより分るごとく活性水素原子を含んでいない、いわゆる非プロトン極性溶媒が求核的置換反応とイソシアヌル酸エステルの3量体化反応を進行させるものである。とくにゲル化反応を加速するものはジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシドであることが見いだされた。一方同表においてゲル化を起し得なかった反応溶媒は、N-メチルアセタニリド、コハク酸イミドおよびジアセタミドであり、これらはいずれもジメチルホルムアミドより塩基性は小さく、とくに後二者は窒素原子に2回のカルボニル基を有しており、求核的置換反応および重合反応もともに促進されなかったものと考えられる。また第23表によりわかるごとく、各種アミドの中でN-アシルモルホリンだけは、そのアシル基の種類によってゲル化時間に差を生じた。これはモルホリル基の構造から p-ビス (クロルメチル) ベンゼンとN-アシルモルホリンとのオニウム化合物形成の場合に、アシル基の立体障害が反応に影響をおよぼしたのではないかと考えられる。第24表は各種シアン酸塩と p-ビス (クロルメチル) ベンゼンとをジメチルホルムアミド中で反応させた結果であり、シアン酸塩としてはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩だけがゲル化反応を達成せしめることが明らかにされた。しかし、シアン酸アルカリ土類金属の場合はゲル化時間はかなり長く、これは3量体化反応が金属イオンによって大きく影響されることを示す。シアン酸バリウム、あるいはシアン酸カルシウムを使用した場合には、生成ゲル化物はほとんど着色せず、むしろシアン酸カリウムを用いた場合に比べて重合物粉末の外観がかなり美しいことがみとめられた。

なおp-ビス (クロルメチル) ベンゼンとシアン酸ナトリウムとの反応において、塩化カリウムの添加がゲル化をかなり促進することが別にみとめられているので、シアン酸バリウムあるいはシアン酸鉛の場合にも塩化カリウムをそれぞれ加えて実験を行なった。しかし、この場合には中性のカリウム塩の反応促進効果を明らかならしめるに至らなかった。なおシアン酸バリウムはジメチルホルムアミドに  $0.04\text{wt}\%$  しか溶解せず、シアン酸鉛は  $2\text{wt}\%$  しか溶解しない。第24表において興味ある挙動を示したアルカリ土類金属塩についてさらに検討を加えるべく、塩化アルカリ土類金属の存在下におけるシアン酸カリウムと p-ビス (クロルメチル) ベンゼン、あるいは塩化ベンジルとの反応を行なわせた。これらの結果は第25表および第26表に示すとおりである。II族の金属イオンが、このような非プロトン溶媒中でシアン酸カリウムとイオン交換反応か、錯体形成反応かを起こすのであるが、b族の塩である塩化亜鉛、塩化カドミウムは著しくゲル化反応を阻害した。ジメチルホルムアミドと無機塩との相互作用を示す例として、無機塩を添加したジメチルホルムアミドの電気伝導度<sup>(65), (66)</sup> が  $10^{-7}\cdot\text{mho}\cdot\text{cm}^{-1}$  から  $10^{-4}\cdot\text{mho}\cdot$



$\text{cm}^{-1}$  に変化することが観察されており、またジメチルホルムアミドはヨウ化アルカリとは等モル結合して分子化合物を作ることも知られている<sup>134)</sup>。このようなことから無機塩と溶媒との関係も実際にはかなり複雑であろうと考えられる。第25表において p-ビス(クロルメチル)ベンゼンのゲル化反応は第26表のイソシアヌル酸トリベンジルの収率と良好な相関々係を有することが明らかにされた。アルカリ金属以外の金属ハロゲン化物とシアン酸アルカリとを併用して用いる場合、それらのモル比によって反応結果が変化することも明らかにされた。これに類似の現象はかなりの量の炭酸ナトリウムを含む不純なシアン酸ナトリウムと脂肪族有機ハロゲン化物とを反応させる場合、塩化カルシウムなどの存在によってイソシアヌル酸エステルを好収率で得るという例からしても首肯されうるものである<sup>135)</sup>。さらに p-ビス(クロルメチル)ベンゼンからのイソシアヌル環を含むゲル生成においても明らかに塩基性触媒の添加が有効であり、このことはまたカルシウム塩、バリウム塩の存在によってゲル化反応が阻止されるものでないことに関連している。なお本研究には p-ビス(クロルメチル)ベンゼンを原料として用いたが、この o-異性体、m-異性体を原料として用いてもほぼ同じ結果がえられる。

## 8. 結 語

合成樹脂の性能に対する要求の一つとしてより耐熱性を有することが挙げられる。この要求は従来メラミンやシアヌレート系のトリアジン構造を有する合成樹脂によって充たされてきた部分が多いが、昨今の合成樹脂に対する需要の動向などから、この系統の樹脂は今後ますます重要視されるであろう。ところがこのうちでもシアヌレート系の化合物については、従来より能率の良い合成法が知られていなかったのでメラミン樹脂ほど広く一般的に用いられてこなかった。著者らはこれまでに有機ハロゲン化合物と無機塩との求核的置換反応による各種化合物の合成について一連の研究を行ってきたが、その一つとしてイソシアヌル酸エステルを容易に合成し得る反応を見だし、この反応がトリアジン系化合物の合成法の一つとして一般化しうることを明らかにした。

本稿ではこの反応を利用してイソシアヌル酸エステル単量体および重合体を合成する目的で行なった研究について述べ、中でもイソシアヌル酸トリアリルについては、その合成法ならびに性質についてとくに詳細に説明した。

イソシアヌル酸トリアリルは過酸化触媒によって容易に重合し、その重合体の性質は硬く脆いものであるが、ガラス布等で強化することによってすぐれた性質の成型物となる。このものを高分子材料として用いるため他の単量体や樹脂と共重合させる方法、重合条件、成型法、生成物の物性についても検討を加えたが、本研究では実用に則した応用研究、広範囲な物性面での研究などについては未だいくらかの課題が残った。しかし本稿の前半において説明したごとく、イソシアヌル酸トリアルキル、イソシアヌル酸トリアリルなどは熱安定性、化学的安定性において非常に優れている上に、特に後者の場合にはそのアリル基の2重結合のラジカル重合反応性が良いことを考えに入れると、これらのイソシアヌレートが高分子材料としてかなり期待できる化合物であるといえよう。

さらにこのような2重結合のラジカル的開裂による高分子生成反応のほか、イソシアヌル酸基の重合(三量体化)反応性を利用して一挙にイソシアヌル酸エステル型高分子物質を得る新しい形式の反応方法についても研究した。

すなわち各種のジハロゲン化有機化合物とシアン酸塩とを極性非プロトン溶媒中で反応させて有機溶剤に不溶のゲル化物を得る方法を明らかにし、そしてそれが高分子イソシアヌレートであることを認めるとともに、この高分子物質の末端基処理による安定化法、成型法、ならび

にこれらの処理物の性質についても論じた。またこの反応において示される典型的なゲル化について興味をもち、原料濃度、原料モル比、使用溶媒の種類、さらに一方の原料であるシアン酸塩の金属イオンの種類などのゲル化反応の条件について詳細な検討を加えた。

これらの研究からイソシアヌル酸エステルの合成反応においては、ジメチルホルムアミド等の極性非プロトン溶媒とシアン酸アルカリとの組み合わせが重要であり、その使用割合がゲル化反応を完結させ成功裡に重合体を得る反応条件のなかでもっとも重要な因子であるなど多くの知見を得た。

ここに得られた結果は、いわゆる溶媒効果とか反応中間体の構造を考える上で興味あるばかりでなく、実際にイソシアヌル酸エステルを合成する反応においても収率の向上、副反応の抑制、従って精製の容易さなどと必然的に直接結びつくものである。この研究を通じてイソシアヌル酸エステルの合成、ならびに諸性質に関する重要な基礎的知見は大体得られたものと考えられる。

今日では合成樹脂が金属、木材にとって代わりつつあるのが当然のように考えられているが、これは、原材料がより得やすいこと、また同じ原料からより良い性能の樹脂が得られるようになったこと、いいかえれば石油化学工業におけるプロセス・エンジニアリングの進歩とか高分子の物性論的研究の進歩とかに負うところが多いともいえよう。しかしながら、これらの研究だけではあきたらず、優れた性能を有する全く新しい合成樹脂の出現を求める研究もますます盛んであり、最近ではこれらの中からいくつかの耐熱性プラスチックやエンジニアリングプラスチックなどをはじめとする新しい合成樹脂が開発されつつある。

本研究において合成された各種の化合物の中には、イソシアヌル酸トリアリル・プレポリマーや高分子イソシアヌル酸エステルなど多くの新しい物質があり、その用途なども今後開発されるものと期待しているものである。

#### 引用文献

- 1) A. Hantzsch, Ber., **36**, 2717 (1903); P. Pascal, Comt. rend., **176**, 1887 (1923)
- 2) E. M. Smolin, L. Rapoport, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds; s-Triazine and Derivatives", p. 389, 393. Interscience Publ. Inc. N. Y. (1959)
- 3) A. Senier, T. Walsh, J. Chem. Soc., **81**, 290 (1902); E. A. Werner, W. R. Fearson, J. Chem. Soc., **117**, 1358 (1920)
- 4) H. Staudinger et al, Ann., **474**, 175 (1929)
- 5) E. A. Werner, J. Chem. Soc., **107**, 721 (1915)
- 6) E. Kahovec, K. Kohlrausch, Z. physik. Chem., **193**, 188 (1944)
- 7) R. Newman, R. M. Badger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3545 (1952)
- 8) R. C. Petterson et al, J. Org. Chem., **24**, 1414 (1959); *ibid*, **25**, 1595 (1960)
- 9) A. Pullman, Rev. sci., **86**, 219 (1948)
- 10) A. Hofmann, Ber., **19**, 2087 (1886)
- 11) A. Hofmann, Ber., **18**, 2796 (1885)
- 12) A. Hofmann, Ber., **18**, 2800 (1885)
- 13) B. Taub, C. E. McGinn, Dyestuffs, **42**, 263 (1958)
- 14) W. Hartley et al, J. Chem. So., **79**, 848 (1901)
- 15) R. G. Arnold et al, Chem. Revs., **57**, 47, 59 (1957)

- 16) J. H. Saunders, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, "Polyurethanes (Chemistry and Technology) Part I, Chemistry" p. 129, 273, Interscience Publ. Inc., N. Y. (1963)
- 17) J. H. Saunders, R. J. Slocombe, Chem. Revs., **43**, 212 (1948)
- 18) R. Stolle, Ber., **41**, 1125 (1908)
- 19) W. Dieckmann, A. Kron, Ber., **41**, 1261 (1908)
- 20) A. Hofmann, Ber., **18**, 764 (1885)
- 21) W. Dieckmann et al, Ber., **37**, 4631 (1904)
- 22) A. Michael, Ber., **38**, 22 (1905)
- 23) G. Chelintsev, J. Smorgonskii, J. Gen. Chem., (U. S. S. R.), **16**, 1485 (1946), (Chem. Abst., **41**, 5466 (1947))
- 24) F. E. G. Tate, J. H. Wild, Brit. Pat., 855,372 (1960); 日特公, 昭38-7344
- 25) J. C. Greenshield et al, J. Chem. Soc., **1964**, 5101; H. France, A. Lister, Brit. Pat., 809,809 (1959), 日特公, 昭38-6397
- 26) E. C. Juenge, W. C. Francis, J. Org. Chem., **26**, 3334 (1961)
- 27) S. Herbstman, J. Org. Chem., **30**, 1259 (1965)
- 28) J. I. Jones, N. G. Savill, J. Chem. Soc., **1957**, 4392
- 29) G. v. Hintzenstern, Ger. Pat., (East) 20,687 (1958)
- 30) J. Burkus, U. S. Pat., 2,993,870 (1961)
- 31) J. W. Britain, Ind. End. Chem., (Prod. Res. Develop.) **1**, 261 (1962)
- 32) G. A. Haggis, A. Lambert, Brit. Pat., 794,061 (1958)
- 33) V. E. Shashoua et al, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960)
- 34) 岩倉他, J. Polymer Sci., Part A, **2**, 3387 (1964)
- 35) 渡辺他, 日特公, 昭39-10550
- 36) K. Thinius, Plaste und Kautschuk, **6**, 275, 375, 439, (1959); Ger. Pat., 1, 115, 447 (1959)
- 37) A. Hofmann, Ber., **19**, 2063 (1886)
- 38) A. Hofmann, O. Olshausen, Ber., **3**, 269 (1870)
- 39) P. Klason, J. prakt. Chem., (2), **33**, 129 (1886)
- 40) J. Ponomarew, Ber., **18**, 3261 (1885), A. Hantzsch, Z, anorg. Chem., **209**, 213 (1932)
- 41) E. Mulder, Rec. trav. chim., **1**, 191 (1882)
- 42) A. Hantzsch, H. Bauer, Ber., **38**, 1005 (1905)
- 43) E. Bilmann, J. Bjerrum, Ber., **50**, 503 (1917)
- 44) B. H. Clampitt et al, J. Polymer Sci., **27**, 515 (1958); D. E. German et al, J. Polymer Sci., **38**, 433 (1959)
- 45) L. Wuckel, H. Wagner, Makromol. Chem., **66**, 212 (1963)
- 46) J. K. Gillman. A. F. Lewis, Nature, No. 4877 1199 Sept. 22 (1962)
- 47) K. B. Murphy et al, J. Polymer Sci., **28**, 447, 453 (1958)
- 48) T. I. Bieber, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4700 (1952)
- 49) J. Dudley et al, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2986, 2990, 2996, 2999, 3004 (1951)
- 50) W. E. Erner, J. Org. Chem., **29**, 2091 (1964)
- 51) a) 福井, 吉村, 北野, 工化, **58**, 600 (1955); b) A. J. Parker, J. Parker, J. Chem. Soc., **1961**, 1328; c) W. M. Weaver, J. D. Hutchison, J. Am. Chem. Soc., **86**, 261 (1964); d) 米田, 谷本, 北野, 福井, 工化, **65**, 1179 (1962) (Halogen Anion)
- 52) a) D. Segaller, J. Chem. Soc., **105**, 112 (1914); b) N. Kornblum, A. P. Lurie, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2705 (1959); c) N. Kornblum et al, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1148 (1963); d) H. L. Rice, G. R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **76**, 302 (1945); e) M. S. Wolf from et al, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1446 (1959); f) G. W. Stacy et al, J. Org. Chem., **22**, 765

- (1957); g) F. W. Barth J. E. Timmel, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6320 (1958) (Alkoxy Anion)
- 53) J. K. Lawson et al, "Organic Syntheses" vol. **36**, 89 (1956) John Wiley & Sons Inc. N. Y. (Sulfide Anion)
- 54) a) 福井, 北野, 吉村, 工化, **59**, 482 (1956) b) 大阪, 鳥取, 工化, **65**, 1199 (1962); c) J. A. Carbon, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6083 (1958); (Hydrosulfide Anion)
- 55) a) C. G. Skinner et al, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5097 (1956); (d) A. J. Speciale, J. Org. Chem., **23**, 1231 (1958)
- 56) A. J. Parker, J. Chem. Soc., **1961**, 1328 (Azide Anion)
- 57) a) N. Kornblum et al, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1497 (1956); b) J. K. Stille, E. D. Vessel, J. Org. Chem., **25**, 478 (1960); c) N. Kornblum, W. M. Weaver, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4333 (1958); d) 高山, 福井他, **64**, 1153 (1961) (Nitrite Anion)
- 58) H. E. Zaugg et al, J. Org. Chem., **23**, 1389 (1958); b) C. P. Lo et al, J. Org. Chem., **22**, 999 (1957); c) R. L. Dannley, M. Lukin, J. Org. Chem., **22**, 268 (1957); d) D. P. Tschudy, A. Collins, J. Org. Chem., **24**, 556 (1959); e) A. Devereux, H. B. Donahoe, J. Org. Chem., **25**, 457 (1960) (Imide Anion)
- 59) a) Freedman, H. Schechter, J. Org. Chem., **25**, 877 (1960); b) 北野, 福井, **59**, 1146 (1956); E. (c) A. Lawton, D. D. McRitchie, J. Org. Chem., **24**, 26 (1959); d) E. R. Canaha et al, J. Org. Chem., **24**, 557 (1959); e) A. Argarbright, D. W. Hall, Chem. Ind., **1964**, 1365 (Cyanide Anion)
- 60) 福井, 米田, 高山, 北野, 工北, **63**, 2146 (1960) (Carbonate Anion)
- 61) 米田, 吉田, 福井, 工化, **69**, 641 (1966) (Carboxylate Anion)
- 62) 米田, 吉田, 福井, 工化, **69**, 644 (1966) (Phosphate Anion)
- 63) 米田, 北野, 福井, 工化, **65**, 1816 (1962); *ibid* **68**, 1077 (1965) (Thioisocyanate Anion)
- 64) D. W. Kaiser, U. S. Pat., 2,647,916 (1953); 2,536,849; 2,697,720 (1954)
- 65) D. P. Ames, P. G. Sears, J. Phys. Chem., **59**, 16, 373 (1955)
- 66) P. G. Sears et al, J. Phys. Chem., **60**, 1433 (1956)
- 67) S. D. Ross, M. M. Labers, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4155 (1957)
- 68) J. Miller, A. J. Parker, J. Am. Chem. Soc., **83**, 117 (1961)
- 69) H. E. Zaugg et al, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2895, 2903 (1960); *ibid*, **83**, 837 (1961)
- 70) H. D. Zook, W. L. Rellhan, J. Am. Chem. Soc., **79**, 881 (1957)
- 71) A. J. Jarker, Quart. Revs., **16**, 163 (1962)
- 72) A. B. Thomas, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1843 (1957)
- 73) J. O'M. Bockris, Quart. Revs., (London) **3**, 173 (1949)
- 74) J. F. Hinton et al, Chem. Revs., **67**, 367 (1967)
- 75) A. Wurtz, H. Henninger, Bull. soc. chim., **44**, 26, (1885)
- 76) R. Leukart, J. prakt. Chem., (11), **21**, 1 (1880)
- 77) A. Hofmann, Jahr. Fort. Chem., **1861**, 515; Ber., **14**, 2728 (1881)
- 78) A. Wurtz, Ann. chim. phys., (3), **42**, 57 (1854)
- 79) 福井, 谷本, 北野, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1586 (1965)
- 80) A. Hofmann, Ber., **1**, 198 (1868); Cloëz, Ann., **115**, 27 (1860); A. Pinner et al, Ber., **11**, 764 (1878)
- 81) E. Paterno, M. Cingolani, Gazz. chim. Ital., **38**, (1), 243 (1908); E. Fischer, F. Frank, Ber., **30**, 2612 (1897)
- 82) C. M. Himel et al, U. S. Pat., 2,866,801 (1958)
- 83) B. Graham, U. S. Pat., 2,866,802 (1958)

- 84) D. O. De Pree, U. S. Pat., 2,866,803 (1958)
- 85) W. D. Schaefer, U. S. Pat., 3,017,420 (1962)
- 86) J. Ponomarew, Ber., **18**, 3261 (1885)
- 87) K. H. Slotta, R. Tschesche, Ber., **60**, 295, 304 (1927)
- 88) T. C. Frazier, Jr., U. S. Pat., 3,065,231 (1962); J. Org. Chem., **25**,1944 (1960)
- 89) J. J. Tazuma, U. S. Pat., 3,075,979 (1963)
- 90) W. C. Francis, Brit. Pat., 912,964 (1961)
- 91) 北野, 福井, 日特公, 昭, 40-6635
- 92) 北野, 福井, 日特公, 昭, 36-3985, 日特公, 昭35-17690
- 93) L. H. Cretcher et al, J. Am. Chem. Soc., **47**,1175 (1925)
- 94) A. Scattergood, "Inorganic Syntheses", **2**, 86 (1946), McGraw-Hill Book Co. Inc., N. Y.
- 95) R. H. F. Manske, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1202 (1929); A. Wurtz, Ann., **80**, 347 (1851); F. Kurzer, J. Chem. Soc., **1949**, 292; L. Davis, H. W. Underwood, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2601 (1922); Friedländer, **4**, 1268, 1269 (1894-1897); R. J. Sloconbe et al, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1888 (1950); 辻, 岩本, 日特公, 昭42-6890; C. R. Noller, "Chemistry of Organic Compounds", pp. 302-306, W. B. Saunders & Co. Phil. (1952); 中村ら, 工化, **70**, 2066 (1967); *ibid*, **71**, 158 (1968)
- 96) 谷本, 北野, 福井, 日本化学会第18年会, No. 9313 (1965)
- 97) 谷本, 田中, 北野, 福井, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1922 (1966)
- 98) 谷本, 北野, 福井, 日特公, 昭37-3139, 昭38-7988
- 99) H. M. Singleton, W. R. Edwards, Jr., J. Am. Chem. Soc., **60**, 540 (1938); E. W. Barret, C. W. Porter, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3434 (1941)
- 100) 北野, 福井, 日特公, 昭36-4719; 昭41-106; 昭42-9345; 昭42-11957; 42-12913
- 101) 谷本, 北野, 福井, 日特公, 昭40-2556
- 102) H. Meis, H. Sauer, U. S. Pat., 2,830,051 (1958)
- 103) R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer Sci., **55**, 41 (1961); A. A. Sayigh, H. Ulich, J. Chem. Soc., **1961**, 3148; Chemical Weeks, Aug. 18, p. 63 (1962); R. W. Cummins, J. Org. Chem., **28**, 85 (1963); E. D. Little, B. T. Poon, U. S. Pat., 3,088,943(1963); Chemical Weeks, Apr. 25, p. 127 (1964);
- 104) E. Nachbauer, W. Gottardi, Monatsh. (3), **94**, 584 (1963)
- 105) 谷本, 北野, 福井, 日本化学会第19年会, 講演 No. 4U014 (1966)
- 106) 北野, 福井, Brit. Pat.,858,810 (1961); U. S. Pat., 3,037,979 (1962); Ger. Pat., 1, 124, 957 (1962); Canad. Pat., 635,454 (1964); Ital. Pat., 60,082 (1958); Canad. Pat., 672, 522 (1967)
- 107) 北野, 福井, 日化, **77**, 1127 (1956)
- 108) R. Adams, C. S. Marvel, "Organic Syntheses", Col. Col. **1**, 357 (1956), John Wiley & Sons Inc., N. Y.
- 109) K. Freudenberg et al, Ber., **71**, 1400 (1941)
- 110) H. E. Carter et al, "Organic Syntheses", Col. Vol. 3 163 (1959) John Wiley & Sons Inc. N. Y.
- 111) 谷本, 北野, 福井, 日特公, 昭38-7990
- 112) Allied Chemical Corp., "Product Development Report, PB-THEIC-2" (1962)
- 113) 福井, 大江, 北野, 工化, **62**, 1667 (1959)
- 114) 北野他, 日特公, 昭35-18300
- 115) 山辺, 福井, 北野, 日化, **84**, 684, 690 (1963)
- 116) R. H. Kienle et al, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2258, 2268, (1938); *ibid*, **62**, 1053 (1940);

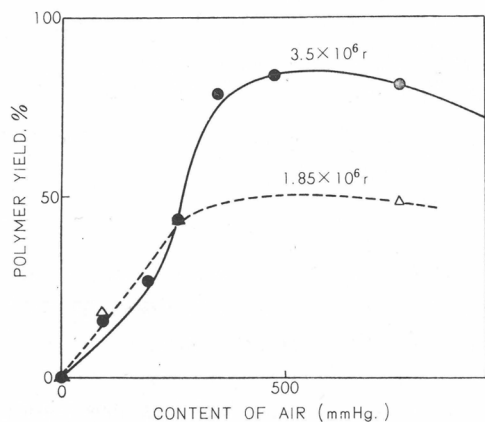
- ibid, **63**, 481 (1941)
- 117) P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3083 (1941)
- 118) W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **11**, 45 (1943); H. Jacobson, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **18**, 1600 (1950)
- 119) 山辺, 長沢, 北野, 福井, 工化, **66**, 821 (1963)
- 120) 北野, 福井, 日特公, 昭37-9468
- 121) S. Siggia, Anal. Chem., **20**, 1084 (1948)
- 122) S. L. Shapiro et al, J. Org. Chem., **26**, 3710 (1961)
- 123) J. M. Lyon, R. H. Thompson, J. Chem. Soc., **1950**, 1971
- 124) A. Hofmann, Jahresber., **1858**, 349, Ber., **3**, 765 (1970)
- 125) J. C. Kogon, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4911 (1953); U. S. Pat., 2,838,511 (1954)
- 126) W. J. Balon, Abst. Abst. Papers, 130th Meeting, Am. Chem. Soc. Atlantic City, N. J., p. 15, Sept. (1956); U. S. Pat., 2,683,144 (1954)
- 127) R. Tsuzuki et al, J. Org. Chem., **25**, 1009 (1960)
- 128) 福井, 加藤, 米沢, 北野, 谷本, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 851 (1961)
- 129) H. S. King, M. K. Merriam, Proc. Nova Scotian Inst. Sci., **18**, 276 (1933-1934). Chem. Abst., **29**, 6214-9 (1935)
- 130) D. S. Tarbell et al, J. Org. Chem., **25**, 1009 (1960)
- 131) F. M. Coppinger et al, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1372 (1954)
- 132) H. E. Williams, "Cyanogen Compounds" p. 73, Edward Arnold & Co., London (1948)
- 133) O. Herting, J. Soc. Chem. Inst., **20**, 838 (1901)
- 134) R. P. Holyse, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4432 (1953)
- 135) 北野, 金井, 大坂, 福井, 日特公, 昭40-52432
- 136) P. M. Elliot, Modern Plastics, **29**, 113, July (1951); H. W. Starkweather, Jr., et al, Ind. Eng. Chem., **47**, 302 (1955); W. Cummings, M. Botwick, Ind. Eng. Chem., **47**, 313, 1317 (1955); H. M. Day, D. G. Patterson, Modern Plastics, **29**, 116 (1952);
- 137) L. A. Lundberg, U. S. Pat., 2,947,736 (1960)
- 138) F. Palazzo et al, Ital. Pat., 381,664 (1908); E. Werner, J. Chem. Soc., **115**, 1098 (1919)
- 139) H. Budonwiski, Kunststoffe, **55**, 641 (1965); U. S. Pat., 3,300,490 (1967); 日特公, 昭42-1989; H. P. Wohnsieder, C. J. Ammondson, U. S. Pat., 3,103,029 (1963); T. F. Bradley, A. C. Müller, U. S. Pat., 2, 741, 607 (1954); H. Pietsch, R. Köhler, Ger. Pat., 1,067,823 (1960); A. Wende, H. Priebe, Plaste und Kautschuk, **4**, 451 (1957) (Triglycidyl Isocyanurate)

# カチオン機構とアニオン機構の共存重合

岡村 誠三\* 塩田 哲也\*

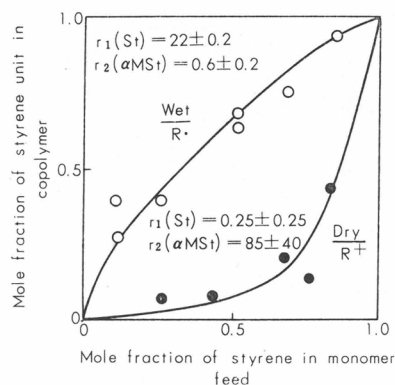
## 緒 言

重合反応の研究において最近、いろいろな複雑な現象が見つかったが、その結果、生成するポリマーの構造なり性質をより細かくコントロールする可能性が出てきた。ここではカチオン機構とアニオン機構を一つの系に共存せしめて、従来よりより広い範囲のモノマーをより複雑なポリマーに重合せしめようとする試みについて紹介する。結論から先にいうと目的はまだ達成されていないので今後の研究が必要であるが、いくつかの可能性は示されつつあるように思われる。

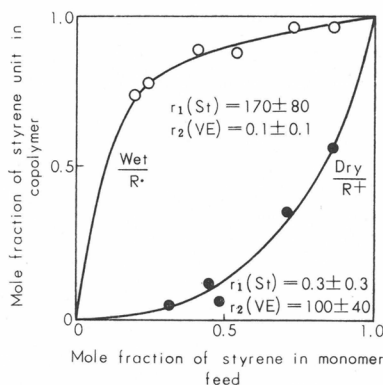


**Fig. 1** Effect of atmospheric air on polymer yields of binary system (1:1) of trioxane and maleic anhydride at 23°C (liquid state).  $\gamma$ -rays.  $I=8.5 \times 10^4$  r/hr.

異なる反応機構が共存する重合として、従来我々はラジカル重合とカチオン重合の共存する例をいくつか見てきた。同一反応系中にラジカルとイオンが共存する複雑な重合系として次のような特異な例が見出されている。例えば(1)トリオキサンは通常、液相で放射線重合しないが、無水マレイン酸が共存していると重合することが見出されている。トリオキサンはカチオン重合によってのみ重合するモノマーであるので、空気の影響は考え難いが、この重合系においてはある程度空気が共存している方が重合を促進する。この重合系はラジカルが関与したカチオン重合と考えられている(**Fig 1**)<sup>1)</sup>, (2)スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン および スチレン-イソブチルビニ



**Fig. 2a** Styrene- $\alpha$  methylstyrene 0°C,  $\circ$ CaH<sub>2</sub>,  $\bullet$ Na-K



**Fig. 2b** Styrene-Isobutyl Vinyl Ether 30°C,  $\circ$ KOH  $\bullet$ Na-K

\* 京都大学工学部高分子化学教室

ルエーテルの放射線共重合においては試薬の脱水方法により共重合組成の異なるポリマーが生成する。即ち  $\text{CaH}_2$  で脱水した場合には微量の水分が共存しているので、ラジカル機構で重合するが、 $\text{Na-K}$  で完全に脱水した系においてはカチオン重合することがわかっている (**Fig 2a** と **Fig 2b**)<sup>2)</sup>。次にカチオン重合とアニオン重合とは一般には共存し難いのは勿論であるが、ある特殊な条件下においては共存しているらしいという実験事実は既に二、三報告されている。(3) Gilbert 等の報告によるとアニオン重合性の大きなビニリデンシアナイドとカチオン重合性の大きなイソブチルビニルエーテルを混合すると、はげしく重合し、二種類のポリマーが生成する。即ち両モノマーは互いに酸触媒および塩基触媒として作用し、カチオン重合とアニオン重合が同時におこることを報告している (**Table I**)<sup>3)</sup>。(4) 神原等はチグラール触媒によ

**TABLE I**  
Example (1) ; Copolymerization of Vinylidene Cyanide ( $M_1$ )  
with Vinyl Isobutyl Ether ( $M_2$ )

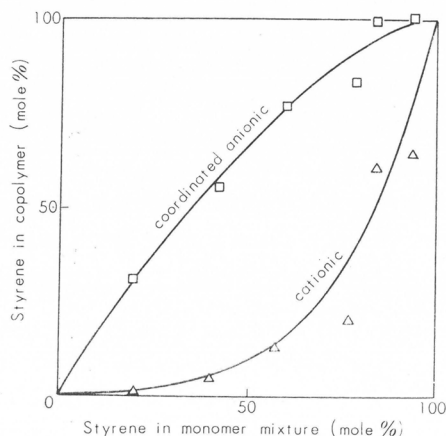
[ $M_1$ ] (mole%)	Temp (°C)	Time (hr)	Benzene soluble part (cationic)*		Benzene insoluble part (anionic)*	
			Conv (%)	[ $m_1$ ] (mole%)	Conv (%)	[ $m_1$ ] (mole%)
17	0→30	0.25	69	3.0	4.3	69.5

\*Vinyl ether acts as a base toward vinylidene cyanide while the latter acts as an acid toward the former.

(by Harry Gilbert, et al.; J. Am. Chem. Soc., **78**, 1669 (1956)).

るイソプレンとスチレンの共重合において、カチオン種により生成するポリマー (trans 1・4 結合のイソプレン単位の多い低重合体) と配位アニオン活性種により生成するポリマー (cis 1・4 結合のイソプレン単位の多いポリマー) が共存することを報告している (**Fig. 3**)<sup>4)</sup>。(5) 古川等は  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , または  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  系触媒によるエピクロールヒドリン-テトラヒドロフランの共重合において異種のイオン種より生成したと思われる二種類の共重合組成の異なるポリマーの生成を確認している (**Table II**)<sup>5)</sup>。

本報告ではスルホン酸ナトリウムやカルボン酸による  $\beta$ -プロピオラクトン ( $\beta\text{PL}$ ) のグラフト重合および  $\beta\text{PL-N}$ -ビニルカルバゾール (NVCZ) の共グラフト重合について報告する。電気陰性度の異なる種々のカチオンとアニオンを組み合わせることにより各種のイオン対触媒が得られる。**Table III** にイオン対触媒の性質を示した。上欄には各種のカチオンをその



**Fig. 3** Example (2) ; Copolymerization with isoprene, compositions of styrene in the fractions obtained by  $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ . (by Noboru Yamasaki, Taro Suminoe and Shu Kambara; Makromol Chem. **65**, 157 (1963)).



TABLE II  
Example (3); Copolymerization of Epichlorhydrine ( $M_1$ )  
with Tetrahydrofuran ( $M_2$ )

catalyst	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (ml)	Time (days)	Yield (%)	Acetone soluble part (cationic)		Acetone insoluble part* (coordinated anionic)	
				fraction (%)	Cl content** (%)	fraction (%)	Cl content** (%)
$\text{AlEt}_3$	75	10	0.5	94	12.50	6	37.60
$\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$	150	3	1.3	36	27.75	64	38.49





$[\text{M}_1]=[\text{M}_2]=0.5$  mole, catalyst 0.01 mole, at  $0^\circ\text{C}$ .

\*Isotactic epichlorhydrine homopolymer

\*\*Cl-content in polyepichlorhydrine, 38.32%

(by T. Saegusa, T. Ueshima, H. Imai, and J. Furukawa; Makromol. Chem. **79**, 221 (1964)).

TABLE III  
Nature of Catalysts

Anionic catalyst		Cations —(highly electrophilic)—→					Covalent-like neutral catalyst
		$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$		$\text{H}^+$	
Anions  (highly nucleo- philic)	$\text{OH}^-$	KOH	NaOH	$\text{NH}_4\text{OH}$		$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{RCOO}^-$	RCOOK	$\text{RCOONa}$	$\text{RCOONH}_4$		RCOOH	
	$\text{RSO}_3^-$	$\text{RSO}_3\text{K}$	$\text{RSO}_3\text{Na}$	$\text{RSO}_3\text{NH}_4$		$\text{RSO}_3\text{H}$	
Ionicly neutral catalyst							Cationic catalyst

求電子性の順に並べた。左から右へ求電子性は大きくなっている。また左欄には各種のアニオンをその求核性の順に並べた。すなわち下から上へ求核性は大きくなっている。

これらのカチオンとアニオンの組み合わせによって生成するイオン対の性質は左上隅の触媒は求電子性の小さなカチオンと求核性の大きなアニオンよりなっており、これはアニオン触媒である。右下の触媒は求電子性の大きなカチオンと求核性の小さなアニオンよりなっており、これはカチオン触媒である。右上の触媒は共有結合性の中性触媒であり、イオン解離し難いためイオン重合活性は小さいが、少量解離して生ずるイオンは求電子性の大きなカチオンと求核性の大きなアニオンであり、カチオン重合を開始するのかアニオン重合を開始するのか興味をもたれる。

左下隅の触媒はイオン結合性の中性触媒であり、これはイオン解離しやすいが、解離して生ずるイオンは求電子性の小さなカチオンと求核性の小さなアニオンであり、重合活性は小さいが、 $\beta\text{PL}$ のごとき重合性の大きなモノマーに対してどのような機構で重合を開始するのか興味がある。我々はこれら各種のイオン対を置換基に有する高分子状触媒を幹ポリマーとして $\beta\text{PL}$ または $\beta\text{PL}$ と $\text{NVCZ}$ のイオングラフト共重合を試み、グラフト重合挙動を比較することにより中性触媒による重合開始機構を検討した。例えばカルボキシル基を有する幹ポリマーへの $\beta\text{PL-NVCZ}$ の共グラフト重合において同一系内でカチオン機構とアニオン機構の共存重合が認められた。

## 実験方法

試薬  $\beta\text{PL}$  は  $\text{CaCl}_2$  で脱水し、減圧蒸溜した。 $\text{NVCZ}$  は精製 n-ヘキサンより三度再結

晶した。

幹ポリマーの調整 カルボキシル基, またはその塩類を有する幹ポリマーはスチレン-ジビニルベンゼン-アクリル酸の三元共重合体の粉末, またはそれを相当する塩基で中和して調整した。スルホン酸, またはその塩類を有する幹ポリマーはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体をクロールスルホン酸でスルホン化し, それを相当する塩基で中和して調整した。

グラフト重合法とグラフトポリマーの分離 幹ポリマー 100mg を重合管に入れ, 98°C高真空下で3時間乾燥し, ドライボックス中で  $\beta$ PL または  $\beta$ PL と NVCZ のトルエン溶液を添加し, 凍結, 脱気を三度繰り返し封管中で60°Cで重合させた。但しスルホン酸を有する幹ポリマーへの共グラフト重合は重合速度が速いので窒素気流中, 0°Cで重合させた。 $\beta$ PLの単独グラフト重合物はクロロホルムで十分抽出することによりグラフトポリマーを分離した。NVCZ- $\beta$ PL の共グラフト重合体は Fig 4 のように3フラクションに分離した。

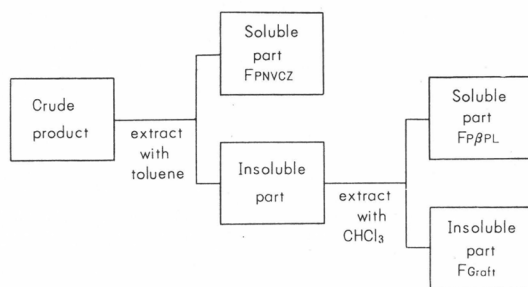


Fig. 4 Fractionation of graft copolymer of  $\beta$ PL with NVCZ

$P\beta$ PL の分子量決定 35°C クロロホルム溶液で極限粘度を求め, 次式<sup>6)</sup> で分子量を計算した。

$$[\eta] = 4.2 \times 10^{-4} \text{Mn}^{0.70}$$

末端カルボキシル基の定量<sup>7)</sup> 試料ポリマー 100mg をクロロホルムに溶解し, フェノールフタレンを指示薬として N/100 ナトリウムメチラート標準液で滴定した。

末端二重結合の定量<sup>7)</sup> 試料ポリマーを 100mg を酢酸に溶解し, N/100  $\text{Br}_2$ -酢酸溶液 1cc と 0.25% の酢酸水銀溶液 1cc を加え, 暗所で30分間反応させた。その後10%溶液0.1cc を加え, N/100  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  標準液で滴定した。

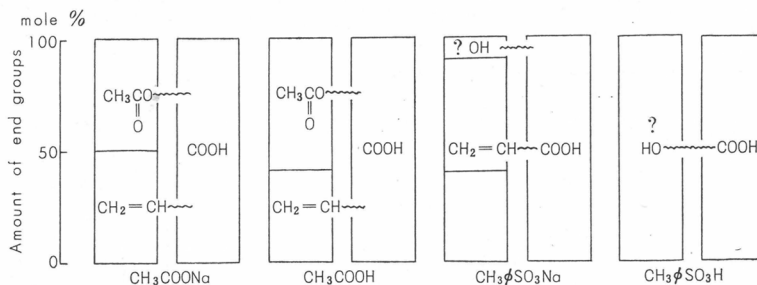
## 結果と考察

### 1. 四種類の代表的イオン対触媒により重合した $P\beta$ PL の末端基の決定

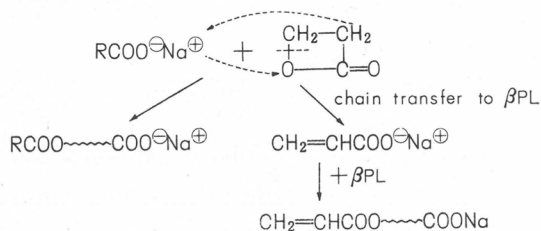
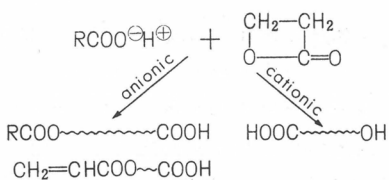
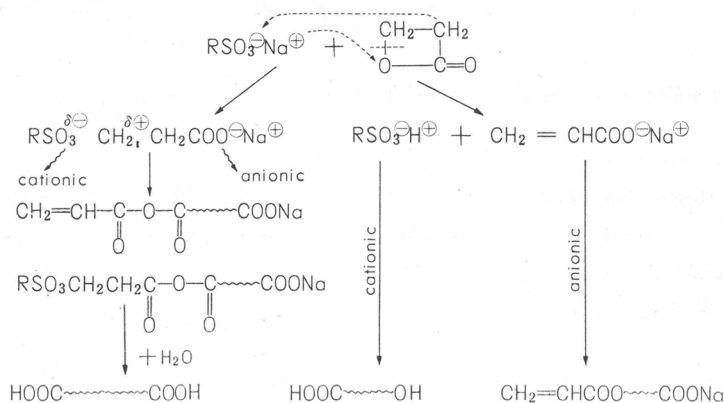
アニオン触媒 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), 比較的共有結合性の大きな触媒 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), イオン結合性中性触媒 ( $\text{CH}_3\phi\text{SO}_3\text{Na}$ ) およびカチオン触媒 ( $\text{CH}_3\phi\text{SO}_3\text{H}$ ) による  $\beta$ PL の重合によって得られたポリマー (得られたポリマーは触媒と当量の塩酸を含む含水メタノールを沈澱剤として再沈澱法で精製し, 含水メタノールで十分洗滌した。従って  $-\text{COONa}$  の末端は  $-\text{COOH}$  に, またカルボン酸無水物結合は加水分解されている) の末端基を定量し, ポリマー分子数の計算値 (これはポリマー収量をポリマーの平均分子量で除して計算した) と比較した。Table IV と Fig. 5 に示したごとく, 酢酸ナトリウムを触媒としたときは片末端がアセチル基 (これは直接定量しなかったが,  $\text{COONa}$  を有する幹ポリマーへの  $\beta$ PL のイオングラフト重合で

**TABLE IV** End-Groups of Polymers obtained by Four Kinds of Catalysts.

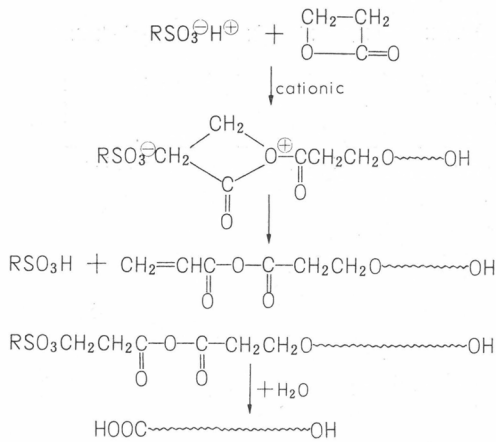
Kind of Catalysts	Temp (°C)	Time (hrs)	Yield (%)	$[\eta]$	$[\bar{M}]$	Moles of Polymer (mole/gr)	COOH-group (mole/gr)	C=C group (mole/gr)
	of Polymerization			Polymer				
CH <sub>3</sub> φSO <sub>3</sub> H	60	1	22.8	0.115	3,390	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	<10 <sup>-5</sup>
CH <sub>3</sub> φSO <sub>3</sub> Na	60	49	75.4	0.140	4,490	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	2.4 × 10 <sup>-4</sup>	2.1 × 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	80	24	4.2	0.057	1,350	7.4 × 10 <sup>-4</sup>	7.8 × 10 <sup>-4</sup>	3.3 × 10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COONa	60	0.5	5.3	0.127	3,600	2.8 × 10 <sup>-4</sup>	2.9 × 10 <sup>-4</sup>	1.4 × 10 <sup>-4</sup>


**Fig. 5** End-Groups of P-βPL Polymerized by Various Catalysts

グラフト効率が約60%になっていることより、約半量のポリマーが触媒切片であるアセチル基と結合していると考えた)で、他端がカルボキシル基であるポリマーが約50%であり、残りのポリマーはその一端が二重結合で他端が-COOHであるポリマーであり、後者のポリマーはモノマーへの連鎖移動により得られたポリマーである<sup>7)</sup> (Fig.6)。酢酸を触媒として重合した場


**Fig. 6** Polymerization scheme of βPL by RCOONa

**Fig. 7** Polymerization scheme of βPL by RCOOH

**Fig. 8** Polymerization scheme of βPL by RSO<sub>3</sub>Na

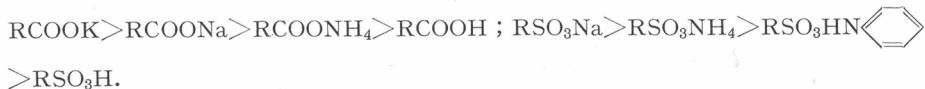
合にも酢酸ナトリウムを触媒とした場合と同様の末端を持つポリマーが得られた。この場合の重合は **Fig.7** に示したごとくアニオン重合とカチオン重合の可能性があるが, 末端基分析の結果よりすればアニオン重合の要素が大きい。トルエンスルホン酸ナトリウムの場合は **Fig.8** に示したような三通りの重合機構が考えられる。生成するポリマーの大部分は片末端に二重結合を他端にカルボキシル基を持つポリマーであることよりアニオン重合が有利に起こっていると思われる。トルエンスルホン酸触媒の場合には大部分のポリマーには触媒切片が結合していないということ (スルホン酸を有する幹ポリマーへの  $\beta$ PL のグラフト重合ではほとんどグラフトポリマーが生成しない), また末端二重結合がほとんど存在していないことより, 恐らくは OH 基であると思われる。P $\beta$ PL の OH 末端の測定はアセチル化法で試みたが分析中にポリマーが分解するために測定できなかった。**Fig.9** はスルホン酸による  $\beta$ PL の重合機構を示したものであり, 末端基分析の結果をよく説明しうる。



**Fig. 9** Polymerization scheme of  $\beta$ PL by  $\text{RSO}_3\text{H}$

## 2. 各種幹ポリマーへの $\beta$ PL のグラフト重合挙動の比較

使用した高分子状触媒のアニオンは幹ポリマーに結合しているのでアニオン機構により重合すればグラフト効率は高く, カチオン機構により重合すれば停止反応または連鎖移動により, 生成ポリマーは幹ポリマーから離れやすいのでグラフト効率は低いと思われる。各種イオン対触媒のアニオン重合性は次の順に小さくなっている。



**TABLE V**  
Graft Copolymerization of  $\beta$ PL onto  
Various Trunk Polymers.

Functional groups of polymers	-COOK	-COONa	-COONH <sub>4</sub>	-COOH	-SO <sub>3</sub> Na	-SO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub>	-SO <sub>3</sub> HN	-SO <sub>3</sub> H
Polymerization activity	anionic ←				→ cationic			
Amount of total conversion	High	High	High	Low	Low	Low	High	High
Amount of percent grafting	High	High	High	Low	Low	Low	High	High
Amount of grafting efficiency	High	High	High	Low	Low	Low	High	High

**Table III** に示されている各種のイオン対を有するポリマーを幹ポリマーとして  $\beta$ PPL をグラフト重合し、全収率・グラフト率・グラフト効率を比較した (**Table V**)。アニオン触媒である COOK では全重合収率は大きいですが、カチオンの求核性が逐次大きくなると全重合収率は低下し、 $-\text{COOH}$  では全重合収率は最も低くなる。スルホン酸塩の場合はカチオンの求電子性が増加するとカチオン重合活性が大きくなる。グラフト効率はアニオン重合性の  $-\text{COOK}$  では大きいですが、アニオン重合性の減少とともに漸次低下し  $-\text{SO}_3\text{H}$  ではほとんどグラフト重合しない。

### 3. グラフト効率に影響する因子について

本グラフト重合においてグラフト効率に影響する因子としては次のことが考えられる。

#### i) アニオン機構とカチオン機構の共存

幹ポリマーに結合しているアニオンより重合を開始すればグラフト効率は高く、幹ポリマー上のアニオンと対をなしているカチオンより重合すればグラフト効率は低い。

#### ii) モノマーへの連鎖移動

モノマーへの連鎖移動が起こりやすい時はグラフト効率は低い。トルエン溶液中でのグラフト重合ではアニオン機構での連鎖移動が起こり難いので本研究はトルエン溶液中で行なった。

#### iii) 幹ポリマーへの連鎖移動

幹ポリマーへ連鎖移動するとグラフト効率は高くなるが、本実験条件下ではほとんど無視しうることを確かめた。

#### iv) 幹ポリマーから遊離した活性種の生成

幹ポリマーから遊離した活性種が存在しているとホモポリマーを生成するので、グラフト効率は低下する。 $\beta$ PPL の転移により生成するアクリル酸と触媒の間のイオン交換によりアクリル酸塩が生成する可能性があるが、トルエン溶液中では  $\beta$ PPL はほとんどアクリル酸に転移しない。

#### v) 幹ポリマー上のアニオンでの再結合停止

この反応によってはグラフトポリマーが生成するのでグラフト効率は高くなる。この反応を検討するため、 $-\text{COONa}$  または  $-\text{COOH}$  を有する幹ポリマーの存在下で  $\beta$ PPL をカチオン重合させた。グラフトポリマーは得られるがグラフト効率は低いので本実験条件下ではこのような反応は僅かである。

以上の因子のうち i) についてはその検討が不十分である。そこでこれらの幹ポリマーへの NVCZ- $\beta$ PPL の共グラフト重合を試みた。

### 4. 各種幹ポリマーへの NVCZ- $\beta$ PPL の共グラフト重合の挙動の比較

各種幹ポリマーへのグラフト重合におけるカチオン機構とアニオン機構の共存重合の可能性を検討するため NVCZ- $\beta$ PPL の共グラフト重合の挙動を典型的カチオン触媒または典型的アニオン触媒による NVCZ- $\beta$ PPL の共重合の結果と比較検討した。**Fig. 10** に示したごとく、重合速度とグラフト効率は  $\beta$ PPL の単独グラフト重合の場合と同様の傾向を示している。生成ポリマーを **Fig. 4** で示したように分別するとグラフトポリマー  $F_{\text{Graft}}$ ,  $\beta$ PPL 含有率の高いポリマー  $F_{\beta\text{PPL}}$  と NVCZ 含有率の高い  $F_{\text{NVCZ}}$  の三種類のポリマーが得られた。それらのフラクションの収率と組成は **Fig. 11** に示した。典型的カチオン触媒である  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  で重合した場合は

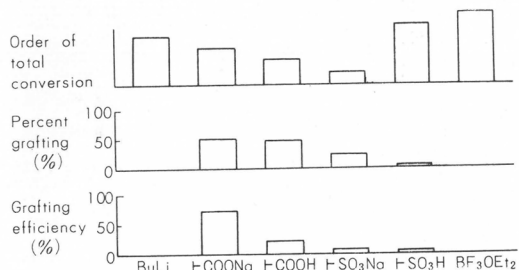


Fig. 10 Graft copolymerization of  $\beta$ PL with NVCZ onto the various trunk Polymers

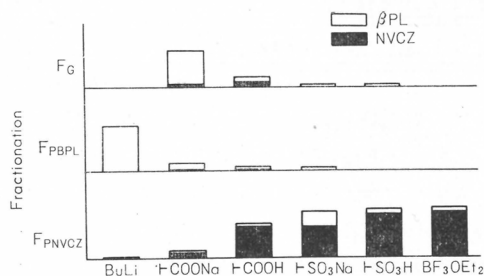


Fig. 11 Fractionation of various graft copolymers of  $\beta$ PL with NVCZ

TABLE VI  
Copolymerization of  $\beta$ PL-NVCZ by  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$

NVCZ NVCZ+ $\beta$ PL	Time (min)	Conv (%)	Fractionation (g)		Analysis of N	
			F <sub>PNVCZ</sub>	F <sub>P<math>\beta</math>PL</sub>	N %	NVCZ content in polymer
0.466	6	23.3	0.7253	0	7.1	95.2
0.333	6	13.4	0.3618	0	7.1	95.2
0.200	8	2.1	0.0485	0	7.0	91.3
0.133	9	17.8	0.3780	0	7.0	91.3
0.066	15	10.6	0.2052	0	6.9	88.2

$\text{BF}_3\text{OEt}_2$   $6.6 \times 10^{-7}$  mole  
monomer mixture  $2.42 \times 10^{-2}$  mol  
total volume 7.5cc  
in toluene, nitrogen  $0^\circ\text{C}$

TABLE VII  
Copolymerization of  $\beta$ PL-NVCZ by BuLi

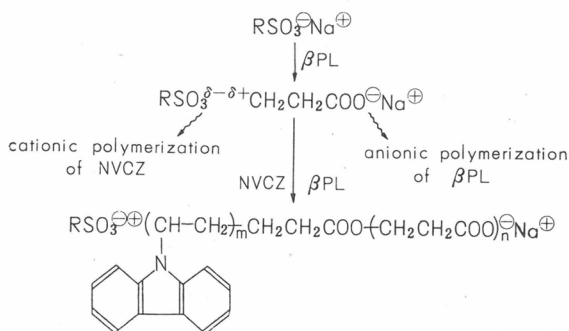
Exp. no.	NVCZ NVCZ+ $\beta$ PL (mole%)	Time (min.)	Conv. (%)	Fractionation(g)		NVCZ content in polymer mole%	
				F <sub>PNVCZ</sub>	F <sub>P<math>\beta</math>PL</sub>	F <sub>PNVCZ</sub>	F <sub>P<math>\beta</math>PL</sub>
G79-0	100	10	0.65	0.0097	—	100	—
G79-12	33.3	2	9.4	0.0049	0.2508	—	~0
G79-13	20.0	2	13.1	0.0020	0.3035	—	~0
G79-14	13.3	2	14.9	0.0020	0.3152	—	~0
G79-7	0	10	53.9	—	0.9373	—	0

Monomer mixture  $2.42 \times 10^{-2}$  mole, BuLi  $6.6 \times 10^{-4}$  mole. in toluene. total volume 7.5cc.,  $30^\circ\text{C}$ ., in  $\text{N}_2$ .

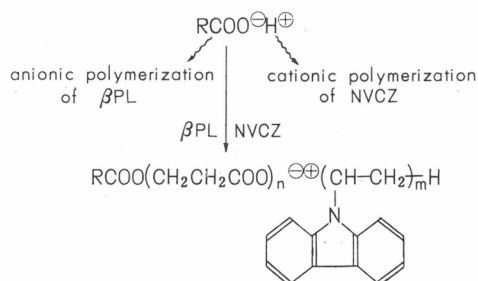
主として NVCZ よりなるポリマーであり (Table VI), 典型的アニオン触媒であるブチルリチウムで重合したポリマーは主として  $\beta$ PL よりなっている (Table VII)。従ってカチオン機構により生成するポリマーとアニオン機構により生成するポリマーを区別することができる。使用された四種類の幹ポリマーのうち  $-\text{SO}_3\text{H}$  を有する幹ポリマーは典型的なカチオン重合触媒であるので主として F<sub>PNVCZ</sub> のみが生成しており, その組成は  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  によりカチオン共重合したポリマーの組成とはほぼ同じ組成のポリマーが生成しているが, 他の三種の幹ポリマーの場合には F<sub>Graft</sub>, F<sub>P $\beta$ PL</sub>, F<sub>PNVCZ</sub> の三つのフラクションのポリマーが得られる。

$-\text{SO}_3\text{Na}$  を有する幹ポリマーへの共グラフト重合の場合には F<sub>Graft</sub>, F<sub>P $\beta$ PL</sub> 中にはほとんど

NVCZが含有されていないのでアニオン重合により生成したポリマーである。F<sub>P</sub>NVCZは NVCZ含有率より考えて **Fig. 12** に示したようにカチオン重合とアニオン重合が関与して生成したポリマーであると思われる。カルボン酸を有する幹ポリマーの場合は F<sub>P</sub>NVCZ はカチオン重合ポリマーの組成に近いが F<sub>Graft</sub>, F<sub>PβPL</sub> の組成はカチオン重合とアニオン重合の中間の組成を示しており, **Fig. 13** のように生成したポリマーと考えられる。アニオン重合性触媒と考えられるカルボン酸ナトリウムを有する幹ポリマーの場合には F<sub>Graft</sub> が大量に生成する。また F<sub>Graft</sub> F<sub>PβPL</sub> 中には僅かであるが NVCZ が含まれている。F<sub>P</sub>NVCZ の組成はカチオン共重合体の組成に近いものであり, 少量であるがカチオン重合が同時に起こっていることを示している。グラフトポリマー中にカチオン重合性の幹ポリマーが含まれているが, これは NVCZ のカチオン生成末端が幹ポリマー上のアニオンで停止したためであることは別の実験でたしかめた。



**Fig. 12** Reaction scheme of Polymerization of  $\beta\text{PL}$  with NVCZ by  $\text{RSO}_3\text{Na}$



**Fig. 13** Reaction scheme of Polymerization of  $\beta\text{PL}$  with NVCZ by  $\text{RCOOH}$

## 5. カチオン触媒とアニオン触媒の共存下での NVCZ と $\beta\text{PL}$ の同時重合

$-\text{COOH}$  や  $-\text{SO}_3\text{Na}$  を有する幹ポリマーへ  $\beta\text{PL}$  と NVCZ を共グラフト重合した場合, カチオン機構とアニオン機構による共存重合が認められたので酢酸ナトリウム(アニオン触媒)とトルエンスルホン酸(カチオン触媒)の固体混合物を触媒として NVCZ と  $\beta\text{PL}$  を各種の溶液中で重合させた (**Table VIII**)。反応系中に存在するカチオン触媒とアニオン触媒およびそれらの触媒により重合して生成する P $\beta\text{PL}$  や PNVCZ が溶解しにくいほど異種触媒間や異種ポリマーの生長末端間での停止反応がおこりにくいと思われる。Table VIII に示した溶解性より考えて反応系の不均一性は次の順になっている。

トルエン > ジクロルエタン > ジオキサン > ニロベントゼン >  $\beta\text{PL}$

Table VIII の上から三つの実験では反応系の誘電率はほぼ同じであり, 系の不均一性は上から下へと小さくなっている。不均一性の大きいほど全収率が大きく共存重合しやすいことを示

TABLE VIII

Simultaneous Polymerization of NVCZ- $\beta$ PL by both of cationic and anionic Catalysts in heterogeneous System; Effect of Solvent

Exp. no.	Solvent	Dielectric constant	Solubility				Total conv. (%)	Fractionation (%) [NVCZ cont. (mole%)]		
			CH <sub>3</sub> COONa	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	P $\beta$ PL	PNVCZ		F <sub>P<math>\beta</math>PL</sub>	F <sub>PNVZ</sub>	F <sub>copolym</sub>
G90-2	Toluene	2.38	×	×	×	○	16.7	39.5[0]	43.7(87.7)	16.7[73.8]
3	Dichlorethane	4.6	×	×	○	○	15.6	1.2[0]	89.3(95.8)	9.4[47.2]
5	Dioxane	2.23	×	○	○	○	0.52	—	—	—
6	Nitrobenzene	34.8	×	○	○	△	23.5	44.6[0]	50.1(98.0)	5.3[ — ]
4	$\beta$ -Propiolactone	42.0	△	○	○	×	57.3	79.2[0]	14.3[92.2]	6.56[ 20 ]

NVCZ 0.309gr,  $\beta$ PL 1.62g, NVCZ content in monomer 6.6mole %, solvent 6cc.  
 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H  $6.6 \times 10^{-5}$ mole, CH<sub>3</sub>COONa  $6.6 \times 10^{-5}$ mole, 60°C, in N<sub>2</sub>, 19hrs.

している。これに対し Table VIII の下から 三つの実験では不均一性はほぼ同程度であるが誘電率は上から下へと大きくなっており、全収率も同様に大きくなり、反応系の誘電率の大きなほど、共存重合しやすいことを示している。

## 結 論

Table III に示したようなアニオン触媒より、中性触媒を経て、カチオン触媒に至る一連の触媒系を幹ポリマーとしての  $\beta$ PL のイオングラフト重合においてグラフト効率は一連の重合性の大きな幹ポリマーほど大きく、カチオン重合性が増加するに従って順次低下し、典型的カチオン触媒である  $-\text{SO}_3\text{H}$  を有する幹ポリマーではグラフト効率は極めて小さい。

さらに NVCZ- $\beta$ PL をこれらの幹ポリマーへ共グラフト重合させた結果比較的共有結合性の大きな  $-\text{COOH}$  とイオン結合性の中性触媒である  $-\text{SO}_3\text{Na}$  ではカチオン重合とアニオン重合の共存が認められた。

また酢酸ナトリウムとトルエンスルホン酸の固体混合物を触媒として NVCZ- $\beta$ PL を各種の溶媒中で重合した結果、反応系の不均一性が大きいほど、また誘電率の大きなほど、共存重合しやすいことがわかった。

## 引 用 文 献

- 1) K. Takakura, K. Hayashi and S. Okamura; Annual Report of JARRP, **5**, 139 (1963~1964).
- 2) K. Hayashi, H. Yamaoka and S. Okamura; "Proceedings of the Second Tihany Symposium on Radiation Chemistry" Akadémiai Kiadó, Budapest (1967)
- 3) H. Gilbert, F. F. Miller, S. J. Averill, E. J. Carlson, V. L. Folt, H. J. Heller, F. D. Stewart, R. F. Schmidt and H. L. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1669 (1956)
- 4) N. Yamasaki, T. Sumieoe and S. Kambara; Makromol. Chem., **65**, 157 (1963)
- 5) T. Saegusa, T. Ueshima, H. Imai and J. Furukawa; Makromol. Chem., **79**, 221 (1964)
- 6) 鍵谷勤, 左納武蔵, 福井謙一; 工化, **67**, 951 (1964)
- 7) 山下雄也, 石川義男, 津田鉄雄, 三浦定義; 工化, **66**, 104 (1963)



# 交互重合による新しい合成ゴム

古川 淳二\*, 伊勢田 裕\*

## 1. ま え が き

交互ポリマーには無水マレイン酸、ビニリデンシアニドなどのいわゆるアクセプターモノマーとスチレン、 $\alpha$ -オレフィンなどのドナーモノマーとより電荷移動錯体を形成させ、これを重合させてつくられる。アクリロニトリルやアクリル酸エステルはアクセプターの性質が小さくドナーモノマーと交互重合しないが、これに $ZnCl_2$ や $EtAlCl_2$ を加えて錯体を形成させておくと、 $\alpha$ -オレフィンなどとよく交互重合することが見いだされた<sup>1,2)</sup>。しかし、このときは $ZnCl_2$ や $EtAlCl_2$ がモノマーと等量必要となり、その除去も厄介である。また、これらの交互ポリマーには見るべき特長もあまりなかった。

著者らはブタジエンとアクリロニトリルの交互ポリマーが合成ゴムとして極めて優れていることを見だし、また、触媒的にこれをつくることに成功したのでここに報告する。

## 2. 交 互 重 合 法

重合の要点は、あらかじめアクリロニトリルと $EtAlCl_2$ でコンプレックスを形成させておき、これに $EtAlCl_2$ の5%程度の $VOCl_3$ を加え、これで大量のブタジエンとアクリロニトリルを重合させる点にある。重合は $0^\circ C$ ～室温ですすみ、高重合度のポリマーが得られる。例えば、30ccの乾燥したガラスアンプルを純窒素でフラッシュし、これに溶剤としての29.2ccのテトラクロルエチレンと4.2cc(0.065モル)のアクリロニトリルを加える。 $-78^\circ C$ に冷却してから5cc(0.065モル)の液化ブタジエンを注射器で加え、さらに3.2ミリモルの $EtAlCl_2 \cdot AN$ コンプレックスと0.064ミリモルの $VOCl_3$ を加える。封管をシールし、氷水浴につけて重合させる。重合後少量のフェニル- $\beta$ -ナフチルアミンを含む大量のメタノール中に反応溶液を加え、凝固したゴム状物質をテトラヒドロフランとメタノールで再沈澱を繰り返し、最後に真空乾燥する。

このようにしてブタジエン(BD)の他イソプレン(IP)、ペンタジエン(PD)、またアクリロニトリル(AN)の他メタクリル酸メチル(MMA)も重合し、種々の仕込比より出発しても常に1:1のコポリマーが得られる(Table I)。

触媒として $EtAlCl_2$ 以外のアルミニウム化合物も試みた結果、種々な有機アルミニウム塩化物あるいは臭化物で重合することが判った(Table II)。

3成分モノマーの3元共重合を試みた。すなわち、ドナーモノマーとしてのBD、スチレン(ST)、イソブテン(iB)のうち二つと一つのアクセプターモノマー、またはアクセプターモノマーとしてのAN、MMAの二つと一つのドナーモノマーを組み合わせて重合した。結果はTable IIIのように、いかなる仕込みより出発しても2成分モノマーの合計が50%、反対モノマーが50%となった。このことはたとえば、BD-AN、iB-ANが触媒を通じてコンプレックスを形成し、それが共重合した可能性が多いと考えられる。

\*京都大学工学部合成化学教室

**TABLE I**  
Copolymerization of Some Monomer Combinations by the  
Alkylaluminum Halide/Vanadium Compound System

Run. no.	Monomer <sup>d</sup>		Polymer produced				
	Nature	M <sub>1</sub> mol.-%	N	O	m <sub>1</sub> <sup>e</sup> mol.-%		Yield
	M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	in feed	%	%	Obs. <sup>f</sup>	Calc. <sup>g</sup>	%
1 <sup>a</sup>	IP-AN	25.0	11.16	—	51.5	—	16.3
2 <sup>b</sup>	IP-AN	66.7	10.98	—	52.1	60.6	24.0
3 <sup>a</sup>	PD-AN	25.0	10.55	—	53.8	—	4.1
4 <sup>a</sup>	PD-AN	75.0	10.56	—	53.8	—	7.5
5 <sup>c</sup>	BD-MMA	66.7	—	20.62	50.5	66.7	19.3

a Polymerization conditions: AlEtCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> system, Al/less monomer=5×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V=50/1(g-atom/g-atom), solvent=none, mixing order=monomers-AlEtCl<sub>2</sub>-VOCl<sub>3</sub> (at -78°C), polymerization=0°C.×24hr.

b AlEtCl<sub>2</sub>·AN/VOCl<sub>3</sub> system, solvent=tetrachloroethylene, solvent/total monomer=1/2(vol./vol.), other conditions are same as in the note a.

c polymerization=25°C.×15hrs. others are same as in the note b.

d IP=isoprene, PD=pentadiene-1,3, BD=butadiene-1,3, AN=acrylonitrile, MMA=methyl methacrylate.

e m<sub>1</sub>=M<sub>1</sub> monomer unit in copolymer.

f Estimated from N% and O% observed.

g Calculated from the MRR values known for free-radical polymerization systems show by Henery-Logan and Malling, *i. e.*, IP-AN (50°C.); r(IP)=0.29, r(AN)=0.05. BD-MMA (5°C.); r(BD)=0.53, r(MMA)=0.06.

**TABLE II**  
Copolymerization of Some Monomer Combinations by an Alkylaluminum Halide

Run no.	Monomer <sup>a</sup>		AlR <sub>n</sub> X <sub>3-n</sub> (mmole)	Polymerization temp. × time	Copolymer	
	M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> (mmole)	(mmole)			Yield (g.)	O%obs. (calc.) <sup>b</sup>
6	BD - MMA		AlEt <sub>2</sub> Cl	0°C.×48hr.	0.1	19.47 (20.72)
	12.9	18.9	18.9			
7	BD - MMA		Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-78°C.×3min.	0.1	19.68 (20.72)
	12.9	18.9	18.9			
8	BD - MMA		AlEtCl <sub>2</sub>	-78°C.×10min.	0.1	21.12 (20.72)
	12.9	18.9	18.9			
9	BD - EMA		Al <sub>2</sub> (i-Bu) <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	RT×72hr.	0.1	18.04 (19.36)
	38.8	19.6	7.5			
10	BD - EMA		Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	RT×72hr.	0.2	18.24 (19.36)
	38.8	19.6	7.5			
11	BD - EMA		Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	RT×72hr.	0.1	18.39 (19.36)
	38.8	19.6	7.5			
12	IP - EMA		Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	RT×72hr.	0.2	17.35 (17.56)
	30.0	19.6	8.1			
13	IP - EMA		Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	RT×72hr.	0.4	17.51 (17.56)
	30.0	19.6	8.9			

a EMA=methyl methacrylate.

b Figures in parentheses indicate the value calculated for 1:1 copolymer,

**TABLE III**  
 Terpolymerization Applying Various Monomer Combinations  
 by the Alkylaluminum Halide/Vanadium Compound Systems

Run no.	Monomer <sup>f</sup> M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> (mol. ratio in feed)	Polymer produced					
		Elem. analysis (%)				m <sub>1</sub> : m <sub>2</sub> : m <sub>3</sub> obs. <sup>g</sup> (m <sub>1</sub> ' : m <sub>2</sub> ' : m <sub>3</sub> ') calc. <sup>h</sup>	Yield (%)
		N	O	C	H		
14 <sup>a</sup>	BD-AN-iB (1 : 1 : 1)	13.50	—	77.90	8.60	41 : 52 : 7 (33 : 34 : 33)	28.2
15 <sup>b</sup>	BD-AN-iB (1 : 4 : 2)	13.66	—	77.16	8.75	30 : 53 : 17 (33 : 36 : 31)	22.2
16 <sup>c</sup>	BD-MMA-St (1 : 1 : 1)	—	18.00	73.29	8.71	36 : 47 : 17 (49 : 34 : 17)	9.4
17 <sup>d</sup>	BD-MMA-St (4 : 1 : 2)	—	18.95	72.44	8.85	40 : 49 : 12 (64 : 19 : 16)	13.5
18 <sup>e</sup>	BD-MMA-AN (4 : 1 : 1)	2.23	17.22	71.23	9.15	49 : 39 : 12 (63 : 13 : 24)	15.2

a Polymerization conditions: AlEtCl<sub>2</sub>·AN/VOCl<sub>3</sub> system, Al/vinyl monomer = 5 × 10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V = 50/1 (g-atom/g-atom), solvent = tetrachloroethylene, solvent/total monomer = 1/2 (vol./vol.), mixing order = solvent-monomers-AlEtCl<sub>2</sub>·AN-VOCl<sub>3</sub> (at -78°C.), polymerization = 0°C. × 24hr.

b AlEtCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> system, Al/Vinyl monomer = 3.7 × 10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V = 37/1 (g-atom/g-atom), solvent = none, polymerization = 0°C. × 24hr.

c Polymerization = 25°C. × 48hr., others are same as in the note a.

d Al/vinyl monomer = 1 × 10<sup>-1</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V = 50/1 (g-atom/g-atom), polymerization = 0°C. × 48hr., others are same as in the note b.

e Polymerization = 25°C. × 24hr., others are same as in the note c.

f iB = isobutylene, St = styrene.

g Estimated from N, O, C and H % observed.

h Calculated by Alfrey-Goldfinger's method based on the M. R. R. values known for freeradical copolymerization system shown by Embree, Thomas, Walling, Arlman, Orr, and Joshi, *i. e.*,

AN-BD (5°C.); r(AN) = 0.02, r(BD) = 0.28.

AN-iB (50°C.); r(AN) = 1.8, r(iB) = 0.02.

BD-iB (-103°C.); r(BD) = 0.01, r(iB) = 115

BD-MMA (5°C.); r(BD) = 0.53, r(MMA) = 0.06.

MMA-St (30°C.); r(MMA) = 0.422, r(St) = 0.485.

BD-St (5°C.); r(BD) = 1.40, r(St) = 0.44.

MMA-AN (40°C.); r(MMA) = 1.351, r(AN) = 0.100.

BD-AN 共重合をさらに詳細に調べた結果を次に示す。Table IV は EtAlCl<sub>2</sub>·AN/VO(OtBu)<sub>3</sub> 系による重合でモノマー混合物中のブタジエンの割合を 85.9%より9%まで変化させて重合させたもので、いずれも 1 : 1 の交互ポリマーが得られている。このとき、バナジウム助触媒を用いずに Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> のみでも重合できるが、収量が著しく小さく (Table V), バナジウム系助触媒を加えると収量が増大し、触媒的に重合が起こる (Table VI および Fig.1)。

助触媒として種々の遷移金属化合物がテストされたが、バナジウム化合物やチタン化合物が良い結果を与えた。(Table VII) このとき重要なことは、触媒によってはゲルが多量できることである。

VO(acac)<sub>2</sub> や VOCl<sub>3</sub> がゲルを発生せず、高い活性を示す良い助触媒である。その他クロム化合物も良い助触媒となることが判明した。

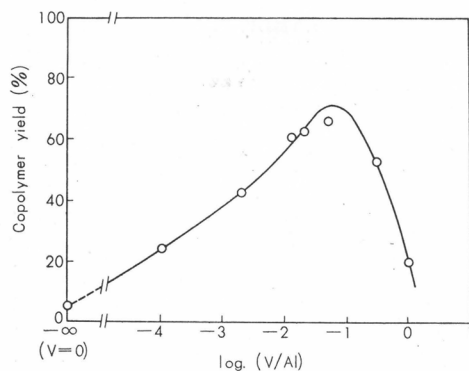


Fig. 1

**TABLE IV**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile by the  
AlEtCl<sub>2</sub>·AN/VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> System<sup>a</sup>

Run no.	Monomer		Polymer produced		
	BD mol. -% in feed	N (%)	BD mol. -% in copolymer		Yield (%)
			Obs. <sup>b</sup>	Calc. <sup>c</sup>	
19	85.9	11.75	55.0	73.0	6.9
20	82.6	11.64	55.4	69.9	14.3
21	65.6	12.97	50.4	60.6	37.8
22	48.8	12.71	51.4	55.4	61.7
23	16.5	13.43	48.7	48.8	15.7
24	9.0	14.43	45.2	46.1	6.7

a Polymerization conditions: Al/less monom =  $5 \times 10^{-2}/1$  (g-atom/mole), Al/V = 20/1 (g-atom/g-atom), solvent = toluene, solvent/total monomer = 1/1 (vol./vol.), mixing order = solvent-AN-BD-VO(Ot-Bu)<sub>3</sub>-AlEtCl<sub>2</sub>·AN (at -78°C.), Polymerization = 0°C. × 24hr.

b Estimated from N % observed.

c Calculated from the M. R. R. values in a free-radical polymerization system shown by Embree, *i. e.* AN-BD (5°C.);  $r(\text{AN}) = 0.02$ ,  $r(\text{BD}) = 0.28$ .

**TABLE V**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile  
by an Alkylaluminum Halide

Run no.	Monomer		Catalyst (mmole)	Copolymer		
	BD (mmole)	AN (mmole)		N (%)	BD <sup>f</sup> (mole %)	Yield (g.)
25 <sup>a</sup>	13	135	70	12.84	50.9	0.4
26 <sup>b</sup>	29	105	20	13.06	50.0	0.5
27 <sup>c</sup>	64	75	20	12.84	50.9	1.4
28 <sup>d</sup>	181	91	20	13.23	49.4	1.1
29 <sup>e</sup>	254	30	15	12.36	52.4	0.2

a-e Polymerization conditions: Catalyst = Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>

	a	b	c	d	e
Polym'n. temp.	-78	-78	0	0	0(°C.)
Polym'n. time.	3	10	20	5	30(min.)

f Estimated from N % observed.

TABLE VI

Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile by the AlEtCl<sub>2</sub>•AN/VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> System; the Effects of added VO(Ot-Bu)<sub>3</sub><sup>a</sup>

Run no.	V/Al <sup>b</sup> (g-atom/g-atom)	Catalytic <sup>c</sup> activity (×10 <sup>-2</sup> )	$[\eta]^d$ (dl./g.)	Gel <sup>e</sup> (%)
30	1/1	32	0.81	13
31	1/3	86	—	—
32	1/20	107	—	—
33	1/50	106	1.12	33
34	1/80	99	—	—
35	1/500	70	—	—
36	1/10,000	41	1.14	88
37	0	8	1.03	88

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed)=1/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=1/1 (vol./vol.), mixing order = solvent-AN-BD-AlEtCl<sub>2</sub>•AN-VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> (at -78°C.), polymerization=0°C.×24hr.

b Al/total monomer=2.5×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), VO(Ot-Bu)<sub>3</sub>=variable.

c Yield/Al/polymerization time (% yield/mole % for total monomer/hr.).

d For dimethyl formamide soluble part.

e Dimethyl formamide insoluble part.

TABLE VII

Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile; the Effects of Vanadium and Titanium Compounds

Run no.	V or Ti compound	Catalytic activity (×10 <sup>-2</sup> )	$[\eta]$ (dl./g.)	Gel (%)
38	none	2	—	Ca. 90
39	VO(Ot-Bu) <sub>3</sub>	95	0.83	8
40	VO(OEt) <sub>3</sub>	60	—	—
41	VO(acac) <sub>2</sub>	68	1.56	Ca. 0
42	V(acac) <sub>3</sub>	63	1.58	5
43	VO(Ot-Bu) <sub>2</sub> Cl	102	1.09	30
44	VO(Ot-Bu)Cl <sub>3</sub>	77	1.31	5
45	VOCl <sub>3</sub>	60	1.40	Ca. 0
46	VCl <sub>4</sub>	43	—	—
47 b	VO(OAc) <sub>2</sub>	22	—	—
48 b	VO-naph.	43	—	—
49	VCl <sub>3</sub>	33	—	—
50	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	—	—
51	Ti(O-nBu) <sub>4</sub>	32	1.48	65
52	TiO(acac) <sub>2</sub>	28	—	—
53	TiCl <sub>4</sub>	22	1.62	38
54 b	Ti oxalate	28	—	—
55 b	TiH <sub>2</sub>	28	—	—

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed)=2/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=1/1 (vol./vol.), AlEtCl<sub>2</sub>•AN/V or Ti compound system, Al/total monomer = 1.7×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V or Ti = 50/1 (g-atom/g-atom), mixing order=solvent-V or Ti-AN-BD-AlEtCl<sub>2</sub>•AN (at -78°C.). polymerization=0°C.×24hr.

b BD/AN (in feed)=1/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=2/1 (vol./vol.), AlEtCl<sub>2</sub>•AN/V or Ti compound system, Al/total monomer=2.0×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V or Ti=50/1 (g-atom/g-atom), mixing order=solvent-AlEtCl<sub>2</sub>•AN-AN-BD-V or Ti compound (at -78°C.), polymerization=0°C.×20hr.

**TABLE VIII**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile;  
the Effects of Aluminum Compounds<sup>a</sup>

Run no.	Aluminum compound	Catalytic activity ( $\times 10^{-2}$ )	$[\eta]$ (dl./g.)
56.	none	0	—
57 <sup>b</sup>	AlEt <sub>3</sub> •AN	0	—
58 <sup>b</sup>	AlEt <sub>2</sub> Cl•AN	12 <sup>c</sup>	—
59	Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> •AN	67	2.06
60	Al <sub>2</sub> Et <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> •AN	88	1.64
61	Al <sub>2</sub> (iBu) <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> •AN	17	—
62	AlEtCl <sub>2</sub> •AN	95	1.43
63	AlCl <sub>3</sub> •Et <sub>2</sub> O	trace <sup>d</sup>	—

a Polymerization conditions: BD/AD (in feed)=2/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=1/1 (vol./vol.), Al compound/VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> system, Al/total monomer=1.7 $\times 10^{-2}$ /1 (g-atom/mole), Al/V=50/1 (g-atom/g-atom), mixing order=solvent-Al comp. -AN-BD-VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> (at -78°C.), polymerization=0°C.  $\times$  24hr.

b BD/AN (in feed)=1/1 (mole/mole), solvent = ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, Al/V=20/1 (g-atom/g-atom), others are same as in the note a.

c Grease.

d Rubbery solid estimated to be 1 : 1 copolymer from its IR spectrum.

**TABLE IX**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile; the Effect of Mixing  
Order of Reagents at -78°C. in the Case of the AlEtCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> System<sup>a</sup>

Run no.	Mixing order <sup>b</sup>	Catalytic activity ( $\times 10^{-3}$ )
64	Tol.-AN-BD-Al-V	83
65	Tol.-AN-Al-BD-V	77
66	Tol.-AN-Al-V-BD	83
67	Tol.-AN-V-Al-BD	72
68	Tol.-BD-Al-AN-V	72
69	Tol.-BD-Al-V-AN	very low <sup>c</sup>
70	Tol.-BD-V-AN-Al	83
71	Tol.-BD-V-Al-AN	very low <sup>c</sup>
72	Tol.-Al-AN-BD-V	66
73	Tol.-Al-AN-V-BD	66
74	Tol.-Al-BD-AN-V	66
75	Tol.-Al-V-AN-BD	trace
76	Tol.-Al-V-BD-AN	trace
77	Tol.-V-AN-Al-BD	88
78	Tol.-V-AN-BD-Al	72
79	Tol.-V-BD-AN-Al	83
80	Tol.-V-BD-Al-AN	very low <sup>c</sup>

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed)=1.7/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=2/3 (vol./vol.), Al/total monomer=1.8 $\times 10^{-2}$ /1 (g-atom/mole), Al/V=50/1 (g-atom/g-atom), catalysts were prepared at -78°C., polymerization=0°C.  $\times$  1hr.

b Tol.=toluene, Al=AlEtCl<sub>2</sub>, V=VOCl<sub>3</sub>.

c Liquid polymer.

触媒として、アルキルアルミニウムハライドを種々調べたのが **Table VIII** である。Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, EtAlCl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> が最も良く、Et<sub>2</sub>AlCl, (iBu)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Br<sub>3</sub> がこれにつぎ、Et<sub>3</sub>Al や AlCl<sub>3</sub> は活性がない。しかし Et<sub>3</sub>Al も多量の VOCl<sub>3</sub> と共用すると活性を示す。恐らく、両者が反応して EtAlCl<sub>2</sub> のようなハロゲン化有機アルミニウムを生ずるためであろう。AlCl<sub>3</sub> も BPO などの過酸化物と組み合わせると活性がある。また光照射で用いるとよい触媒となることが後でわかった。

触媒の化学構造や交互重合の機構は後の報告に譲るが、触媒製法上の重要点を指摘すると、アルミニウム成分とバナジウム成分を混合するに際して、アクリロニトリルをどちらかの成分とあらかじめコンプレックスを形成させておくことが必要であって、そうでないと活性が低下してポリマーが殆んど生成しないことである。溶媒 (トルエン), EtAlCl<sub>2</sub>(Al), VOCl<sub>3</sub>(V),

**TABLE X**

Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile: the Effects of Mixing Order of Reagents at -78°C. in the Case of the AlEtCl<sub>2</sub>•AN/VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> System<sup>a</sup>

Run no.	Mixing order <sup>b</sup>	Catalytic activity (×10 <sup>-2</sup> )	$\eta_{sp}/c$ (dl./g.)	<sup>c</sup> (g./dl.)
81	Tol.-AN-BD-Al*-V	65	1.44	0.151
82	Tol.-AN-BD-V-Al*	66	1.42	0.165
83	Tol.-Al*-AN-BD-V	71	1.43	0.161
84	Tol.-V-AN-BD-Al*	66	1.53	0.151
85	Tol.-Al*-V-AN-BD	70	1.42	0.163
86	Tol.-Al-V-AN-BD	16	2.81	0.349

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed)=2/1 (mole/mole), solvent=toluene, solvent/total monomer=1/1 (vol./vol.), Al/total monomer=3.3×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole). Al/V=50/1 (g-atom/g-atom), catalysts were prepared at -78°C., polymerization=0°C.×24hr.

b V=VO(Ot-Bu)<sub>3</sub>, Al=AlEtCl<sub>2</sub>, Al\*=AlEtCl<sub>2</sub>•AN.

c Concentration of the polymer solution for measurement of specific viscosity.

**TABLE XI**

Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile by the AlEt<sub>2</sub>•AN/VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> System in Various Solvents<sup>a</sup>

Run no.	Solvent	Catalytic activity (×10 <sup>-2</sup> )	Gel (%)	$\eta_{sp}/c$ (dl./g.)	<sup>c</sup> (g./dl.)
87	n-Hexane	125	55	0.74	0.335
88	Toluene	112	36	0.91	0.480
89	Monochlorobenzene	100	—	—	—
90	o-Dichlorobenzene	108	—	—	—
91	Dichloroethane	78	—	—	—
92	Tetrachloroethylene	153	67	1.08	0.250
93 <sup>b</sup>	Carbon tetrachloride	132	—	—	—
94	Diethyl ether	10	—	—	—
95	Tetrahydrofuran	0	—	—	—
96	Acetonitrile	0	—	—	—

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed)=1/1 (mole/mole), solvent/total monomer=1/1 (vol./vol.), Al/total monomer=2.5×10<sup>-2</sup>/1 (g-atom/mole), Al/V=20/1 (g-atom/a-atom), mixing order=solvent-AN-BD-AlEtCl<sub>2</sub>•AN-VO(Ot-Bu)<sub>3</sub> (at -78°C.), polymerization=0°C.×24hr.

b Al/V=50/1 (g-atom/g-atom), others are same as in the note a.

BD, AN を種々の順序で混合したのが **Table IX** である。AN を加える前に V と Al とが混合された Rum No. 69, 71, 75, 76, 80 は活性がほとんどなくなっていることがわかる。これはこの触媒が一般のチーグラ触媒と異なることを示している。**Table X** は  $\text{EtAlCl}_2$  をあらかじめ AN とコンプレックスを形成させておいた場合で、このときはこれに他の成分をいろいろの順序で混ぜてもその影響はほとんどないことを示している。

つぎに溶媒の影響を調べた。**Table XI** に示すように塩基性のエーテル, アセトニトリル中で  $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{AN}/\text{VO}(\text{OtBu})_3$  触媒は重合活性を示さない。また **Table XII** は  $\text{AlEtCl}_2/\text{VOCl}_3$  触媒の場合で大体同様の結果を示している。また、これら塩基性溶媒は少量でも活性を減殺するので恐らく触媒に配位して、有効活性部分をまっ殺するものと考えられる。**Table XIII** は  $\text{AlEtCl}_2$  と等量の塩基性物質を加えた場合である。

**TABLE XII**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile  
by the  $\text{AlEtCl}_2/\text{VOCl}_3$  System in Various Solvents

Run no.	Solvent	Catalytic activity ( $\times 10^{-2}$ )	Gel (%)	$[\eta]$ (dl./g.)
97	Cyclohexane	50	45	1.47
98	Benzene	48	56	—
99	Carbon tetrachloride	84	45	1.01
100	Carbon disulfide	24	Ca. 0	1.93
101	Anisole	50	56	—
102	Dibutyl ether	27	Ca. 0	1.03
103	Benzonitrile	0	—	—

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed) = 1/1 (mole/mole), solvent/total monomer = 2/1 (vol./vol.), Al/total monomer =  $2.0 \times 10^{-2}/1$  (g-atom/mole), Al/V = 50/1 (g-atom/g-atom), mixing order = solvent-AN- $\text{AlEtCl}_2$ - $\text{VOCl}_3$ -BD (at  $-78^\circ\text{C}$ .), polymerization =  $0^\circ\text{C} \times 22.5\text{hr}$ . (Run no. 97 to 99),  $0^\circ\text{C} \times 21\text{hr}$ . (Run no. 100 to 103).

**TABLE XIII**  
Copolymerization of Butadiene with Acrylonitrile;  
the Effects of Basic Additives

Run no.	Basic additive	Catalytic activity ( $\times 10^{-2}$ )	Gel (%)	$\eta_{sp}/c$ (dl./g.)	$c$ (g./dl.)
104	Acrylonitrile	78	68	1.16	0.242
105	Methacrylonitrile	72	75	1.09	0.190
106	Methyl methacrylate	72	69	0.79	0.230
107	Acetonitrile	62	85	1.88	0.111
108	Ethyl benzoate	57	—	—	—
109	Thiophene	43	23	0.48	0.581
110	Pyridine	0	—	—	—
111	Triphenyl phosphine	0	—	—	—
112	Dimethyl formamide	0	—	—	—
113	Tetrahydrofuran	0	—	—	—

a Polymerization conditions: BD/AN (in feed) = 5/1 (mole/mole), solvent = toluene, solvent/total monomer = 1/1 (vol./vol.),  $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{Base}^*/\text{VO}(\text{Ot-Bu})_3$  system, Al/total monomer =  $0.83 \times 10^{-2}/1$  (g-atom/mole), Al/V = 50/1 (g-atom/g-atom), mixing order = ventsol-AN-BD- $\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{Base}$ - $\text{VO}(\text{Ot-Bu})_3$  (at  $-78^\circ\text{C}$ .), polymerization =  $0^\circ\text{C} \times 14\text{hr}$ .

\*Prepared by mixing equimolar  $\text{AlEtCl}_2$  and basic additive in toluene at room temperature.



以上の触媒の他,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  のようなルイス酸でも, 過酸化物を共存させておくと重合が起こることは知られている<sup>1,2,3)</sup>。Gaylord ら<sup>3)</sup> はこの方法で BD-AN の 1:1 コポリマーを得たが交互性については証明はない。筆者らが調べてみたところ, 粉末状ポリマーとなり, 可溶部分を少量ふくむ高度にゲル化したポリマーであった。可溶部分の n.m.r. では交互性は悪く, ラジカル重合と交互ポリマーの中間的なものであった。しかし, このときもバナジウム化合物を共存させておくと可溶性の交互ポリマーとなることが判った<sup>4)</sup> (Table XIV)。

TABLE XIV

ルイス酸	ミリ モル	BPO ミリモル	バナジウム化合物	ミリ モル	共重合体収率 (%)	$[\eta]$	共重合体中のAN量 (%)
$\text{AlCl}_3$	1	0.1			14.2	—	50
$\text{AlCl}_3$	1	0.5			14.4	—	49
$\text{AlCl}_3$	1	0.5	$\text{VOCl}_3$	0.05	16.7	0.59	49
$\text{AlCl}_3$	1	0.5	$\text{VOCl}_3$	1.00	6.6	0.70	49
$\text{SnCl}_4$	1	0.5			32.8	—	45
$\text{SnCl}_4$	1	0.5	$\text{VOCl}_3$	0.2	17.4	0.58	49
$\text{SnCl}_4$	1	0.5	$\text{VOCl}_3$	1.0	17.8	0.54	50
$\text{SnCl}_4$	1	0.5	$\text{VO}(\text{oEt})_3$	0.5	7.0	0.22	47
$\text{SnCl}_4$	1	0.5	$\text{V}(\text{acac})_3$	0.5	9.7	0.16	47
$\text{ZnCl}_2$	1	0.5			17.4	0.92	40
$\text{ZnCl}_2$	1	0.5	$\text{VOCl}_3$	1.0	10.0	0.54	50
$\text{ZnCl}_2$	12.5	0.5	$\text{VOCl}_3$	1.0	14.5	0.41	47

BD: 25mmol, AN: 25mmol, 溶媒  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2ml  
 重合条件 25°C 16hr

### 3. ポリマーの識別

赤外吸収スペクトル分析によると Fig. 2~8 に示すようにラジカル重合によるランダムポリマーと殆んど同一である。いずれも  $2240\text{cm}^{-1}$  にニトリル基,  $970\text{cm}^{-1}$  にトランス 1.4 の吸収がある。ビニル基の吸収が非常に小さくシス 1.4 結合の吸収がほとんど認められない点が異なっている。すなわち, Morero 法によると 98% トランス 1.4, 2% ビニル, 0% シス 1.4 である。n. m. r. スペクトルは Fig. 9, 10 に示す通りで, これを通常のラジカル重合によるランダムコポリマーの場合の Fig. 11, 12 と比べると, 前者では  $7.87\tau$  が欠けていることが特長である。この吸収は一般の AN-BD ランダムコポリマーには存在していて, かつ BD-BD 連鎖が増大する条件ではこの吸収がふえている。Table XV および Fig. 13 に示すように  $7.72\tau$  を BD-AN ダイアドの BD メチレンプロトンとし,  $7.87\tau$  を BD-BD 連鎖のそれと帰属した。これらの結果より, 我々のコポリマーは強度の規則性コポリマーと考えた。実際, X線測定でこのポリマーが伸張結晶性を示すことがわかった。Fig. 14 で示されるようにランダムポリマーの加硫物で, (C) では結晶ピークはないが, 交互コポリマーの加硫物(B)では強く表われる。また重合度の高い交互ポリマー(A) ( $[\eta] = 6.5\text{dl/g}$ ) では未加硫でも高伸張で結晶性ピークを示す。X線図で  $6.5\text{\AA}$  の繊維週期を示し, アクリルニトリル-トランスブタジエン週期に一致する。

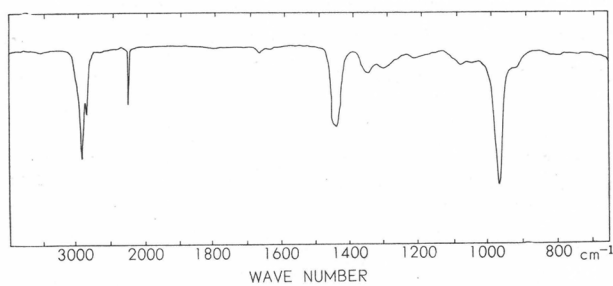


Fig. 2 BD-AN : 交互ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>・AN/VOCl<sub>3</sub> 触媒)

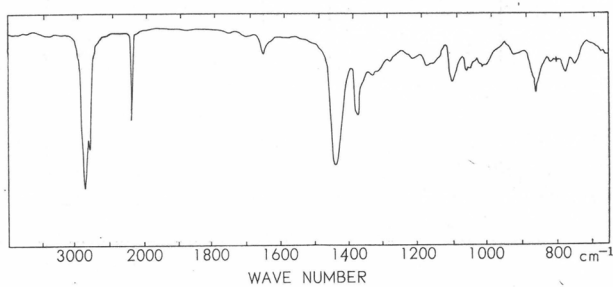


Fig. 3 IP-AN 交互ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> 触媒)

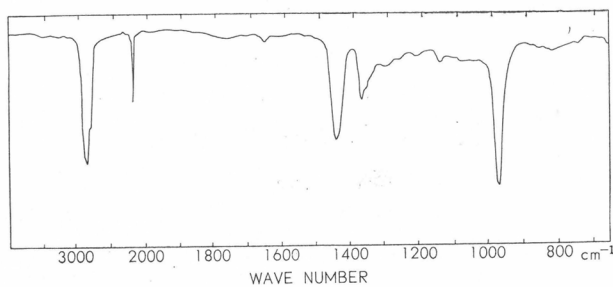


Fig. 4 PD-AN 交互ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>/VOCl<sub>3</sub> 触媒)

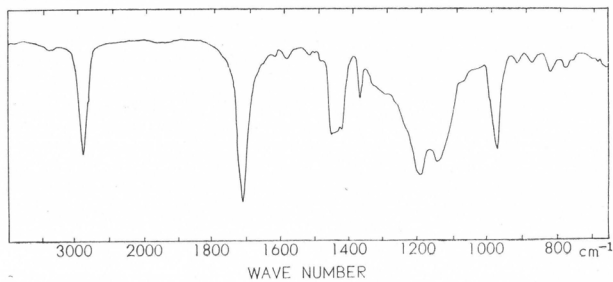


Fig. 5 BD/MMA 交互ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>・AN/VOCl<sub>3</sub> 触媒)

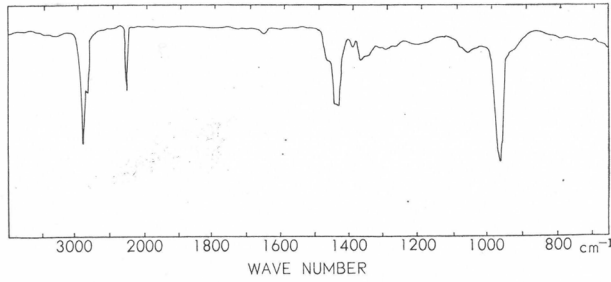


Fig. 6 BD-AN-IB 3元ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>/VOC<sub>13</sub> 触媒)

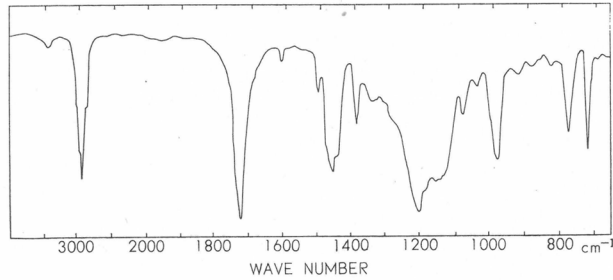


Fig. 7 BD-MMA-ST 3元ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>/VOC<sub>13</sub> 触媒)

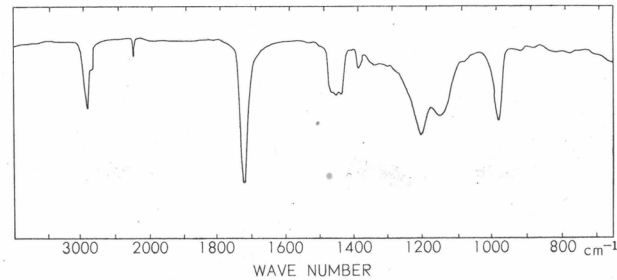


Fig. 8 BD-MMA-AN 3元ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>•AN/VOC<sub>13</sub> 触媒)

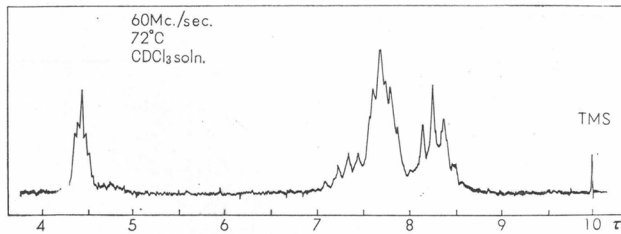


Fig. 9 AN-BD交互ポリマー (Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> 触媒) 4%CDCl<sub>3</sub>溶液, 72°C

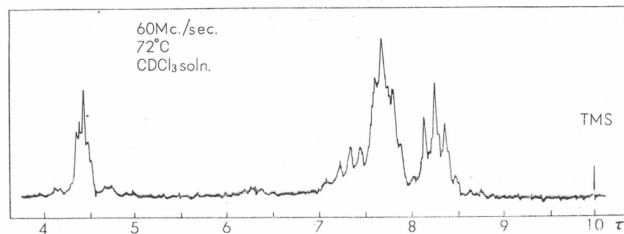


Fig. 10 BD-AN交互ポリマー (AlEtCl<sub>2</sub>-AN/VOC<sub>13</sub> 触媒) 4%CDCl<sub>3</sub>溶液, 72°C

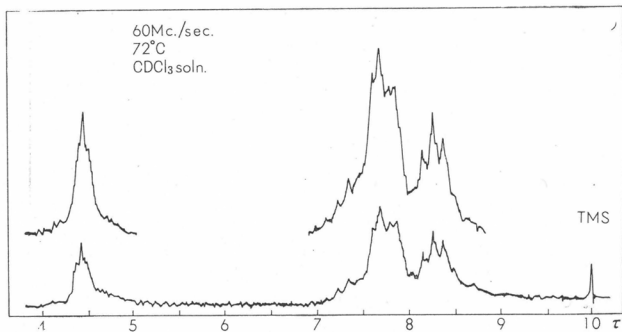


Fig. 11 BD-AN ランダムコポリマー (BD 51%) 4%CDCl<sub>3</sub> 溶液, 72°C

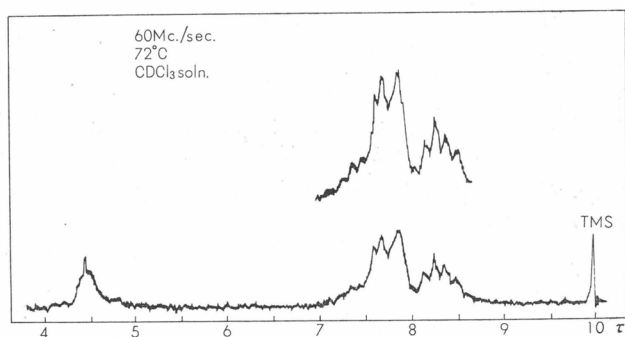


Fig. 12 BD-AN ランダムコポリマー (BD 61%) 4%CDCl<sub>3</sub> 溶液, 72°C

TABLE XV

Chemical Shifts in NMR Spectra of Butadiene-Acrylonitrile Copolymers

Copolymer <sup>a</sup>		Tentative assignment <sup>b</sup>		
A&B	C&D	Diad	Proton	Unit
4.45 $\tau$	4.45 $\tau$	BD-AN	-CH*-CH*-	BD
—	4.59	BD-BD		
7.35	7.42	—	$\begin{array}{c} \text{-CH*} \\   \\ \text{CN} \end{array}$	AN
7.70	7.72	BD-AN	$\begin{array}{c} \text{H*} \\   \\ \text{=CH-C-} \\   \\ \text{H*} \end{array}$	BD
—	7.87	BD-BD		
8.27	8.30	—	$\begin{array}{c} \text{H*} \\   \\ \text{-C-CH-} \\   \quad   \\ \text{H*} \quad \text{CN} \end{array}$	AN

a A is the same in Fig. 9, B in Fig. 10, C in Fig. 11, and D in Fig. 12.

b Proton to be assigned is marked with a star sign. These assignments are also supported by the ratio of peak area.

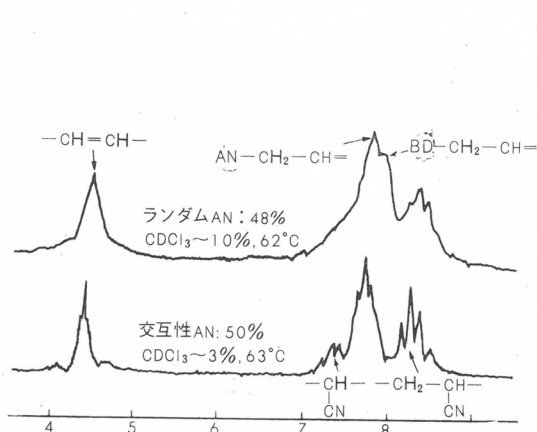


Fig. 13

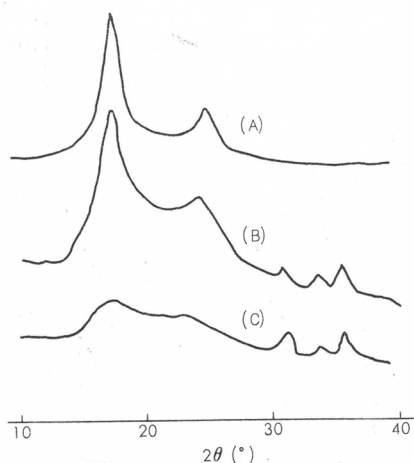


Fig. 14

#### 4. 交互ポリマーの物性

加硫物の性質は Table 16 に総括した。60分と90分の加硫でランダムコポリマー (AN 含量 48%) と比較すると硬度  $H_s$ , 100%モジュラス  $M_{100}$  は交互の方がはるかに低く柔軟である。しかし、切断強度  $T_s$ , 切断時伸び  $E_s$  が 1.5~2 倍も高くなることがわかった。Fig. 15 は張力-伸張率曲線を示してあるが (実線は(A)(C)交互, 鎖線(B)(D)はランダムである), 加硫ゴム(C)(D)はこの関係を示しており, 交互ゴムでは伸張結晶化を示している。(A)(B)は未加硫ゴムであるが, (B)がフローするに対して(A)では  $100\text{kg/cm}^2$  以上の強度を示すのは, 伸張結晶化によるためである。Table 16 には高温特性も示したが, 強度と伸びは高温時でも交互ポリマーの方が

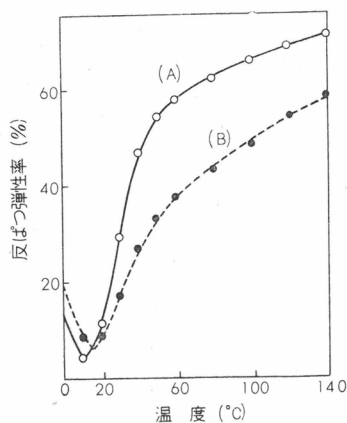
TABLE XVI

加硫時間 (分)	交 互		ランダム(48%)	
	60	90	60	90
常温性質				
$H_s$ (JIS)	73	74	86	85
$M_{100}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	43	43	105	114
$T_s$ (kg/cm <sup>2</sup> )	237	243	194	205
$E_B$ (%)	400	400	210	200
高温性質 (110°C)				
$T_s$ (kg/cm <sup>2</sup> )	58		50	
$E_B$ (%)	340		210	
耐油性 (Oil: JIS'B'/*, R. T. × 48hr)				
Swell (%)	112	112	112	112
$T_s$ (kg/cm <sup>2</sup> )	147	153	97	112
$E_B$ (%)	300	290	150	160

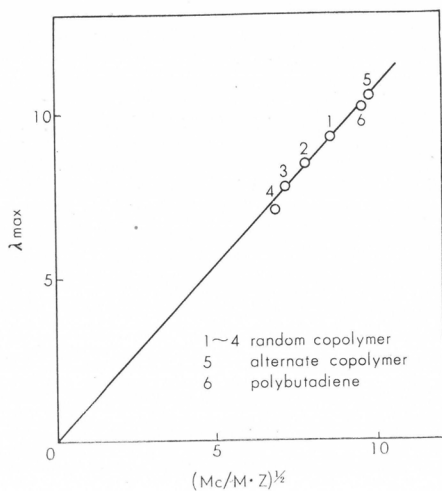
\*Isooctane/Toluene=70/30

大きくなっている。またイソオクタン-トルエン (70:30) 中, 室温, 48時間の膨潤性は交互とランダムでは差はないが, 膨潤後の強度, 伸びは交互の方が2倍も大きい。**Fig.16** は反ばつ弾性を示しているが交互ポリマーは高温で急速に大きくなり, 分子の自由回転性が大きいことを示している。光弾性の実験でセグメントの大きさ (ユニットの倍数として  $Z$  が表わす) を調べると, **Fig. 17** のごとく交互は相当するランダムの半分ぐらいとなり, 屈曲性が大きいことを示している。切断時伸び  $\lambda_{max}$  は分子鎖長  $N$  の平方根に比例し

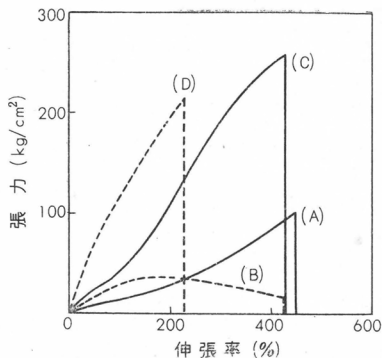
$$\lambda_{max} = CN^{1/2} = C(M_c/MZ)^{1/2}$$



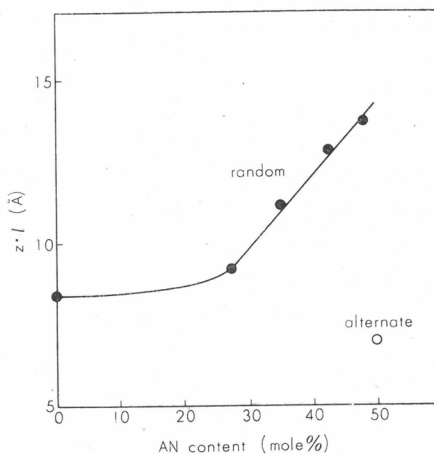
(A) 交互, (B) ランダム  
**Fig. 16** 反ばつ弾性



**Fig. 18** Relation between  $\lambda_{max}$  and  $(M_c/MZ)^{1/2}$  of acrylonitrile-butadiene copolymers.

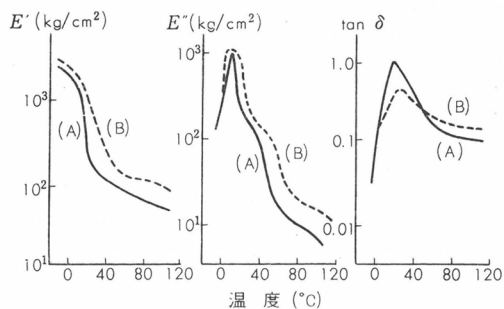


**Fig. 15**



$l$ : length of unit,  $Z$ : ratio of segment length to unit one.

**Fig. 17** Stiffness of acrylonitrile-butadiene copolymers.



(A) 交互, (B) ランダム

**Fig. 19** 動力的弾性  $E'$  および  $E''$  と損失  $\tan \delta$

になることより  $\lambda_{\max}$  が大きくなることが期待できる (Mはセグメント分子量, Mc は分子鎖 (架橋間) の分子量)。実際, Fig. 18 はこの関係を示し, 交互ポリマー 5 が非常に大きい伸びを示すことが明らかとなった (1, 2, 3, 4 はそれぞれ AN 27.4%, 35.6%, 42.7%, 48.3% でいずれも BPO 0.7—1.7% 加えて160°Cで25分加硫した。架橋数  $\nu \times 10^4$  (mole/cc) は交互1.02, ランダムはそれぞれ1.22, 1.22, 1.27, 0.97であった)。Fig. 19 は動的弾性を示したもので,  $E', E''$  とも交互の方が低く, 柔軟であり, 機械的損失  $\tan \delta$  も交互の方が小さく, 理想ゴムに近い。その他, 接着性など興味ある特長がある。

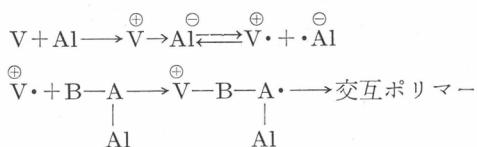
### 5. 交互重合の機構

EtAlCl<sub>2</sub> による AN-スチレン, プロピレンの交互重合, ZnCl<sub>2</sub> による AN, MMA-スチレンの重合と同様に, まず AN, MMA がルイス酸と錯体をつくり, さらにこれがブタジエンと電荷移動錯体をつくっているものと思われる。事実, 池上, 平井は ZnCl<sub>2</sub> による重合で ZnCl<sub>2</sub> (AN)<sub>n</sub>, ZnCl<sub>2</sub>(MMA)<sub>n</sub> 錯体ができるだけでなく, これがさらにスチレンと 1:1 錯体をつくっていることを連続組成変化法による紫外スペクトルで証明している。問題はバナジウムなどの助触媒の作用である。この反応動力学を調べているが, 重合度が反応率とともに大きくなってゆくの で停止反応のおそいリビング型と思われる。また収量/重合度がポリマー分子数に比例すると考えられるが, これも時間とともに指数関数的にふえてゆくの で, 迅速開始型で多少連鎖移動を伴うようである。触媒に対する次数は

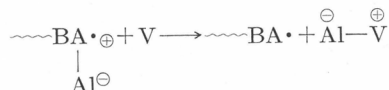
$$R_p \propto [B][V]^{1/2}[Al]^3/2[A]^n$$

$$P \propto \frac{1}{(V)(Al)}$$

となり, これは開始が  $[V]^{1/2} [Al]^{1/2}$  に比例し生長が それと錯体モノマー  $[B][A \cdot Al]$  に比例するとすれば合致する。V, Al が重合度を下げるのは連鎖移動に関係ありそうである。詳しいメカニズムはわからないが, V, Al がレドックス触媒にもなり, 連鎖移動にもあざかっているようである。



のような形式が考えられる。ポリマー末端のラジカルはアルミニウムと錯体をつくり, 通常のラジカル重合の再結合停止が起こらないため重合度がどんどん大きくなってゆく。しかしVなどがポリマーラジカルの Al と結合すると Al はVと錯体をつくり触媒に再生されるがポリマーラジカルは裸のラジカルになり, 再結合停止するのではなからうか。



事実, Vを用いると重合度が下がるだけでなく, スチレン-ANの交互重合では交互性が著しく悪くなってくる。普通のラジカル重合に変わってゆく可能性がある。Vの作用はポリマーについた Al を再生させるのがねらいであるが, ポリマー末端の錯体までこわれてしまうのは防がねばならない。この方面の重合は新しいもので電荷移動錯体がとくに生長反応, 停止反応に重要な役割りをしているものと思われる。従来, 電荷移動錯体による重合の研究がかなりある

が、開始反応に限られ、ポリマーもあまり特長がなかったが、この意味で生長、停止を制御するとすれば新しい課題を与えるものといえよう。

## 6. その他の交互ポリマー

前述のように交互ポリマーは合成ゴムとして初めてその有用性が発見された。それは交互ポリマーはたとえ結晶性であってもその融点はホモポリマーよりも低く、プラスチックや繊維にはあまり向かない。融点の低い合成ゴムに向けられるべきである。その意味で興味があるのはエチレン-ブタジエン交互重合体、プロピレン-ブタジエン交互重合体である。前者は Natta ら<sup>5)</sup> が  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{Et}_3\text{Al}-\text{VCl}_4$ -アニソール系でホモポリマーにまじってわずかながら交互のポリ(エチレン-トランスブタジエン)を得た。三好ら<sup>6)</sup> は  $\text{TiCl}_4-\text{Et}_3\text{Al}-\text{AlClEt}_2$  を触媒としても、もしモノマーガスの吹き込みをゆっくりやると、かなりの収量で交互ポリマーが得られることを見いだした。しかし、油状のポリマーであった。後者はいままで誰も成功していなかったが、最近我々の研究室でこれに成功した<sup>7)</sup>。しかし  $[\eta]=0.1$  くらいでワックス状である。触媒は  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  と  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{V}(\text{acac})_3$ ,  $\text{VO}(\text{acac})_2$  とを  $-78^\circ\text{C}$  で混ぜたもので、 $-50^\circ\text{C}$  でプロピレンとブタジエンとを重合させるといかなる仕込比でも常に 1:1 ポリマーとなる。このポリマーを分別しても 1:1 の組成で、組成的に均一である。80, 1,070 $\text{cm}^{-1}$  の赤外線吸収は、エチレン-ブタジエンの交互重合体とも似ており、ブタジエン-ブテン-1の交互重合でもみられる。NMR でも交互性がみられる。

ゴムとして交互性ジエンゴムがある。ブタジエンを  $\text{Et}_3\text{Al}-\text{Co}(\text{acac})_3-\text{H}_2\text{O}$  系の触媒で重合すると常にシス 1:4 と 1,2結合が 1:1 のポリブタジエンが得られることがわかった<sup>8)</sup>。最近同様の結果が竹内らによりみいだされ<sup>9)</sup>、二つのユニットの共重合体であることを明らかにした。触媒は  $\text{Al}(\text{iBu})_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CoBr}_2-\text{R}_3\text{P}-\text{MeSSMe}$  である。これとは別に Tessié ら<sup>10)</sup> はジシクロオクタジエルニッケル- $\text{CF}_3\text{COOH}$ -の触媒を用いてシス-トランス 1:1 ポリブタジエンを得た。また  $\text{CoCl}_2-\text{RMgX}$ -アルコールを触媒としてシス-1,4-3,4が 1:1 のポリイソプレンを得た。著者は交互ポリマーと考えているようだが、化学的証明はない。これらの合成ゴムとしての価値はわからないが興味がある。

## 文 献

- 1) M. Hirooka, H. Yabuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaguchi; J. Polymer Sci., **35**, 47 (1967)
- 2) S. Yabumoto, K. Ishii, M. Kawamori, K. Arita, M. Yano; 16回高分子討論会, 1968
- 3) N. Gaylord, Takahashi; J. Polymer Sci., **B6** 743, 749 (1968)
- 4) 谷口, 川崎, 古川; 日化22年会要旨集, 2119, 2120 (1969年4月)
- 5) G. Natta, A. Zambelli, I. Pasquon, F. Ciampelli; Makromol. Chem., **79**, 161 (1964)
- 6) K. Miyoshi, K. Imai, K. Matsuura, H. Otsuki; 日化21年会 (1968)
- 7) 古川, 平井; 日化22年会 (1969)
- 8) 古川, 三枝, 伊勢田; 日本特許出願 1965-7814 (1965.2.13出願)
- 9) 竹内, 市川; 日化22年会 (1969)
- 10) F. Dawans; Ph. Teyssie, Makromol. chem., **109**, 68 (1967)



# Studies on the Molecular Motions in Polymer Systems by the Fluorescence Methods

Yasunori Nishijima\*

## INTRODUCTION

*"It is odd to think that there is a word for something which strictly speaking does not exist, namely, rest." Max Born*

The molecular motions in polymer systems are very intricate due to the essential nature of polymer molecules. In solution and melt, polymer molecules undergo translational and rotational movements with relatively long relaxation times, for instance, the rotational relaxation times for macromolecules as a whole in dilute solutions may range from  $10^{-3}$  to  $10^{-7}$  seconds. Concurrently, the molecular chains execute segmental microbrownian motions with much shorter relaxation times, perhaps  $10^{-6}$  to  $10^{-11}$  seconds, depending upon the size of the groups in co-operative motions. The most pronounced transition observed in polymer solid is the glass-rubber relaxation, at which, it is understood that relatively large-scale conformational rearrangements of polymer chains occur. Besides this glass transition, multiple transitions have been observed at various temperatures, many of which have been interpreted in terms of the molecular mechanism. Transitions below the glass transition temperature correspond to the relaxation phenomena of side groups and short-range conformational rearrangement of polymer chains. There are indications that in polymer crystals the dislocations migrate even at very low temperatures at which the polymer molecules are supposedly "frozen-in".

In order to understand the physical behavior of polymer systems in terms of the molecular mechanism, it is necessary to ascertain the molecular motions by both macroscopic and microscopic ways. Recently many efforts have been made for the investigation of molecular motions or relaxation phenomena over a wide range of frequencies and temperatures. The forced oscillation technique, for instance, has been used for the measurements of visco-elastic properties with a continuous range of frequencies from  $10^{-4}$  to  $10^4$  cycles/sec. The dielectric relaxation phenomena, on the other hand, have been observed over the frequency range from  $10^{-4}$  to  $10^7$  cycles/sec. Furthermore, the nuclear magnetic resonance spectroscopy technique has been utilized for the study of molecular motions with the characteristic frequencies ranging from  $10^5$  to  $10^8$  cycles/sec.

Because of the multiplicity of the modes of molecular motions in polymer systems, further cumulative investigations using various techniques are desired for the

---

\*Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

full recognition of molecular behavior in connection with the physical properties. Fluorescence methods have been developed for ascertaining molecular motions in polymer systems.<sup>1-4)</sup> Since, in general, these fluorescence methods utilize the lifetime of excitation of fluorescent molecules as the reference time scale for the measurement of relaxation times, the technique is especially sensitive for the range of the relaxation times from  $10^{-5}$  to  $10^{-11}$  seconds. Hence, the fluorescence method can be considered as a complementary technique in the investigation of molecular motions of very short relaxation times. The fluorescent group used as a probe, can be a part of a polymer molecule or some fluorescent molecule dispersed in the polymer system. The characteristic properties of fluorescence emitted from the system can easily be observed continuously under various conditions of the specimen, i.e., over a wide range of temperatures or concentrations.

In the present paper, the fluorescence phenomena applicable to the studies of molecular motions in polymer systems are to be reviewed.

## FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF THE FLUORESCENCE METHODS

When a fluorescent molecule absorbs light of wavelengths corresponding to the absorption spectra, the molecule is raised to an excited state. The excited molecule then rapidly loses its excess energy by internal conversion via vibrational levels and falls to the lowest vibrational level of the first singlet excited state ( $S_1$ ). The molecule in this excited state can return to any one of the vibrational levels of the ground state ( $S_0$ ) with the emission of fluorescence or may lose its energy by various radiationless processes. If all the molecules which are excited by light absorption return to the ground state with the emission of fluorescence, the *quantum efficiency* ( $Q$ ) of fluorescence is unity. The *emission spectra* of fluorescence correspond to the energy differences between the lowest vibrational levels of  $S_1$  and the vibrational levels of  $S_0$ , to which the excited molecules fall with the emission. The *lifetime* of the excited state  $S_1$  is determined by the reciprocal of the sum of the rates of the processes through which the excited molecule returns to the ground state. The mean lifetimes for the typical fluorescent molecules range between  $10^{-7}$  to  $10^{-10}$  seconds. The fluorescent molecules are more or less optically anisotropic, and hence, the fluorescence emission is polarized. The *degree of polarization* of fluorescence is determined by both optical in general partially anisotropy of the molecule and the molecular rotation during the lifetime of excitation, provided that no energy transfer takes place in the system.

Thus, the fluorescence emission can be characterized by the quantum efficiency, the emission spectra, the lifetime and the degree of polarization. These characteristics of the emission are influenced by structural and environmental factors. When the relation between some of these characteristics and the molecular motion in the system is clarified, one can utilize such relationships for investigating the molecular motion using fluorescent molecules as a probe.

### Rotational Depolarization of Fluorescence

The quantitative theory of rotational depolarization of fluorescence gives the relation between the degree of polarization of fluorescence ( $p$ ) and the relaxation time of rotation ( $\rho$ ) of fluorescent molecules in the system, taking the lifetime of excitation ( $\tau$ ) as the reference time scale. The Perrin-Levshin formula can be represented in the form<sup>1, 4-6</sup>:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{1 + \alpha(\tau/\rho)} \quad (1)$$

where  $\alpha$  is a constant and  $p_0$  is the limiting degree of polarization for the frozen state. The validity of this formula has been demonstrated in many cases<sup>16</sup>.

### Internal Rotation and Fluorescence Intensity

It has been found that the quantum yield of fluorescence ( $Q'$ ) for fluorescent molecules capable of internal rotation is expressed as a function of the relaxation time of the internal rotation ( $\rho'$ ) in the following form<sup>2, 7</sup>:

$$\frac{Q'}{Q} = \frac{1}{1 + \beta(\tau/\rho')} \quad (2)$$

where  $\beta$  is a constant,  $Q$  is the limiting quantum yield of fluorescence attained when the internal rotation is completely restricted and  $\tau$  is the lifetime of excitation for such a rigid planar conformation of the molecule. The degree of polarization of fluorescence ( $p'$ ) for such internally rotatable molecules can be expressed by combining Eq. (1) and Eq. (2) in the following form<sup>8, 9</sup>:

$$\frac{p'}{p_0} = \frac{1 + \beta(\tau/\rho')}{1 + \beta(\tau/\rho') + \alpha(\tau/\rho)} \quad (3)$$

Thus, from the quantum yield of fluorescence and the degree of polarization, one can obtain the relaxation times for both internal and external rotation.

### Fluorescence Quenching and Excimer Emission

So far, the rotational motions of excited molecules influencing the fluorescence characteristics have been discussed. The translational motions of excited molecules also affect the characteristics of fluorescence. The dynamic quenching phenomenon is due to the encounter between the excited fluorescent molecule and the quencher, the latter may be the fluorescent molecule in the ground state in the case of the so-called self-quenching phenomenon. The quantum efficiency of fluorescence ( $Q$ ) in the presence of the quencher of concentration  $C$  can be expressed in the following form<sup>3</sup>:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{1 + k_q \cdot \tau_0 C} \quad (4)$$

where  $\tau_0$  and  $Q_0$  are the lifetime and the fluorescence efficiency, respectively, in the absence of the quencher, and  $k_q \cdot \tau_0 = K$  is generally known as the Stern-Volmer quenching constant

In some cases, notably, pyrene and naphthalene in solution, excited dimer is formed by the encounter of an excited fluorescent molecule with the ground state

molecule. This excited dimer is called "excimer". The excimer then emits the excimer emission whose spectra are located in the region of wavelengths longer than that of fluorescence. The relationship between the efficiency of this excimer emission ( $Q_D$ ) and the concentration ( $C$ ) can be expressed in the following form<sup>10)</sup>:

$$\frac{Q_D^\infty}{Q_D} = 1 + \frac{1}{k_A \tau_M (1 - k_d \tau_D) C} \quad (5)$$

where  $\tau_M$  and  $\tau_D$  are the lifetimes of the excited monomer and dimer, respectively, at infinite dilution,  $k_A$  and  $k_d$  are the rate constant of excimer formation and that of dissociation, respectively, and  $Q_D^\infty$  is the maximum efficiency of excimer emission to be observed at infinitely high concentration.

The rate constants  $k_q$  and  $k_A$  in Eq. (4) and Eq. (5), respectively, are both diffusion-controlled. Hence, the molecular motions in the system can be studied either by the quenching of fluorescence or by the emission of excimer.

### APPLICATIONS IN POLYMER RESEARCH

The fluorescence methods have been developed to study molecular motions in various phases of the polymer system. These methods, as described above, utilize the lifetime of excitation as the reference time-scale for the measurements of the relaxation time of molecular motions, hence the sensitivity of the measurements is the highest when the relaxation time of molecular motions is comparable to the lifetime of excitation. The variations of the degree of polarization, as an example, indicate that the measurement is sensitive for the ratio of  $\rho/\tau$  between 1/10 to 100; for  $\tau=10^{-9}$  sec.,  $\rho$  can be measured over a range of  $10^{-10}$  to  $10^{-7}$  sec. The rotational relaxation time for spherical molecules can be expressed by the following formula:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{kT}{3v\eta} \quad (6)$$

where  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature of the system,  $v$  is the molecular volume and  $\eta$  is the viscosity of the medium. It can be shown that, by substituting Eq. (6) into Eq. (1) and Eq. (2), the reciprocal of  $p$  and  $Q$  increase linearly with increasing  $(T/\eta)$ , respectively.

In polymer solutions, however, the effective viscosity of the medium expressed in the form of Eq. (6) is neither the macroscopic viscosity of the solution nor the solvent viscosity but the "local viscosity" which is indicative of the molecular motions in the local environment of the fluorescent molecules in the system. As the polymer concentration increases, the domains of individual polymer molecules overlap to form a transient network structure in which the molecular motions are restricted due to entanglements. The local viscosity increases with the formation of such an internal structure in solution<sup>11)</sup>. The similar technique can also be applied in polymer melts, thus, the local viscosity in polyethylene melts is investigated in comparison with that of paraffin melts<sup>12)</sup>.

When the fluorescent group is attached onto polymer chains, the micro-brownian motion can be observed by this rotational depolarization technique<sup>13-15</sup>. For rigid macromolecules, the rotational diffusion can be observed in the same way and conformational transitions in solution can easily be detected<sup>16</sup>.

When fluorescent molecules capable of internal rotation are dispersed in polymer solid, multiple transitions can be investigated from the variation of the quantum efficiency with temperature. This technique is especially useful for the study of transitions below the glass-transition temperatures<sup>17-19</sup>.

The excimer emission of polymer molecules possessing fluorescent groups is very sensitive to the short-range conformational re-arrangements, because the formation of excited dimer along polymer chains is controlled by short-range alignment of such fluorescent groups, perhaps in the range of a few Å<sup>20</sup>.

#### REFERENCES

- 1) Y. Nishijima, High Polymers, Japan, **13**, 80 (1964).
- 2) Y. Nishijima, High Polymers, Japan, **13**, 166 (1964).
- 3) Y. Nishijima, High Polymers, Japan, **13**, 238 (1964).
- 4) G. Oster and Y. Nishijima, Fortschr. Hochpolym. Forsch., **3**, 313 (1964).
- 5) Y. Nishijima, "Luminescence of Organic and Inorganic Materials". (H. Kallman and G. S. Spruch, Eds.) John Wiley and Sons, Inc. New York, p. 235 (1962).
- 6) Y. Nishijima, Proceedings of the International Conference on Luminescence, Budapest, 577 (1966).
- 7) G. Oster and Y. Nishijima, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1581 (1956).
- 8) Y. Nishijima and T. Midorikawa, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **8**, 135 (1965).
- 9) Y. Nishijima, T. Midorikawa and F. Taki, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **8**, 139 (1965).
- 10) C. A. Parker, "Photoluminescence of Solutions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, p. 344 (1968).
- 11) Y. Nishijima and Y. Mito, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **10**, 139 (1967).
- 12) Y. Nishijima and M. Saito, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **10**, 135 (1967).
- 13) A. Teramoto, S. Hiratsuka and Y. Nishijima, J. Polymer Sci., **A-2**, **5**, 23 (1967).
- 14) A. Teramoto, S. Hiratsuka and Y. Nishijima, J. Polymer Sci., **A-2**, **5**, 37 (1967).
- 15) A. Teramoto, M. Morimoto and Y. Nishijima, J. Polymer Sci., **A-1**, **5**, 1021 (1967).
- 16) Y. Nishijima, "Biophysics, Physical Methods III", (Society of Biophysics, Japan, Ed.) Yoshioka-Shoten, Kyoto, p. 201 (1968).
- 17) Y. Nishijima, Repts. from Man-Made Fiber Research Inst., Kyoto University, **21**, 23 (1964).
- 18) Y. Nishijima, J. Seki and T. Kawai, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **10**, 473 (1967).
- 19) Y. Nishijima and Y. Mito, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **11**, 425 (1968).
- 20) Y. Nishijima, M. Yamamoto and S. Kumagawa, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, **9**, 469 (1966).



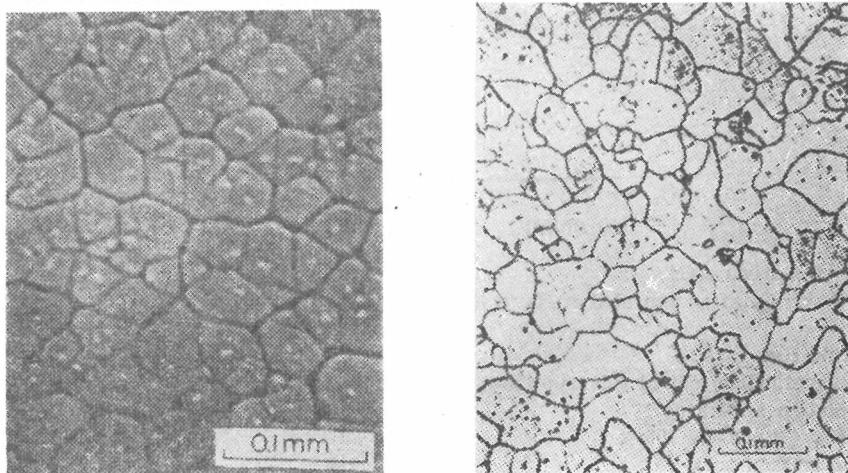
## 金属の強さと繊維の強さ

堀 尾 正 雄\*

強いばかりが万能ではない。しかし、およそ材料や素材の研究と生産にたずさわるものにとって、強さは意外に大きい魅力をもっている。強さの中でも代表的なものは引張り強さである。もっとも、強さだけで材料の価値の大部分が決まる例も少なくない。ちょうど百年前、1869年に着工されたブルックリン橋の建設を可能にしたものは十分な強さをもつ鋼鉄ケーブルの生産技術がみいだされた結果であるといわれている。また、これは材料の進歩が人類の文明化の上にかに役立つかを物語る好適な例でもある。ブルックリン橋から程遠からぬ所に、世界最長の吊橋、ベラザノ橋 (Verrazano Narrows Bridge) が1964年の暮に開通した。この最新の橋とブルックリン橋とを比べると100年間における材料の進歩の跡がひしひしと感知される。金属界では素材の強さに関して非常な関心がよせられている。繊維の世界においても、工業用資材はいうにおよばず、被服繊維にとっても強さは依然として興味の中心である。この講演で繊維といえば一応天然あるいは合成高分子からできているものを指すこととする。

金属と高分子とは本質的に異なる。したがって両者の性質を直接関係づけることはできない。しかしその相違点をはっきり認識することは、それぞれの材料の特徴をより深く理解する上に役立つであろう。

金属は固体の状態にあるときは、自由電子をもつ原子が面心立方、体心立方あるいは六方稠密格子からなる結晶を構成し、0.01~0.3mmの単結晶からなる結晶粒 (crystal grain) をつくる。普通の金属材料はこれらの結晶粒の集合体で、多結晶金属 (polycrystalline metal) とも呼ばれる。第1図右はアームコ鉄の多結晶構造を示す。

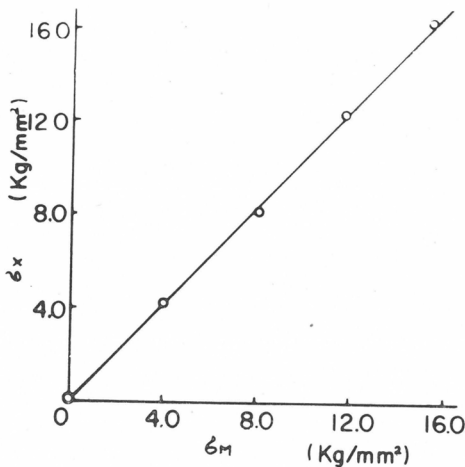


第1図 ㊦高密度ポリエチレンの球晶 ㊧アームコ鉄 (C0.02%) の結晶粒

\* 現 京都大学名誉教授

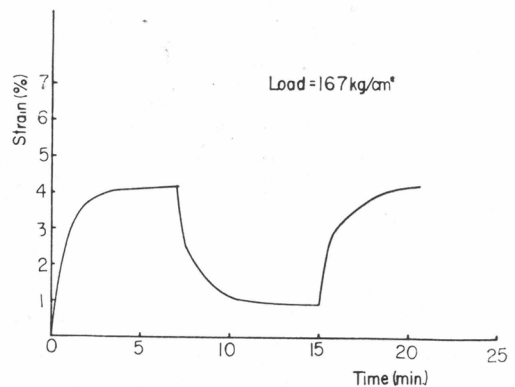
これに反して高分子では、C, O, N, SあるいはSiなどの原子が主原子価によって多数連結され、金属のように原子は孤立していない。繊維を形成する高分子の多くは結晶性高分子という名で呼ばれているが、原子が孤立していないので鎖中の原子は運動の自由度が小さく、普通の条件では金属のように発達した単結晶をつくることはできない。例えば溶融した高密度ポリエチレンを室温に放置して固化させると、第1図左に示すように多数の球晶 (spherulite) をつくる。これら球晶の大きさは金属の結晶粒とほぼ同じである。しかし金属の結晶粒との重大な相違は、個々の球晶は単結晶ではなくて無数のラメラ状単結晶の集合体である点である。構成単位であるラメラの厚さは約  $100\text{\AA}$  に過ぎない。球晶は、その素材である高分子の種類、あるいは生成条件によって多数のフィブリルから形成されることもある。その場合においてもフィブリルの太さは約  $100\text{\AA}$  にすぎない。高分子が繊維状に加工され、強い延伸を受けた後においては、球晶は破壊され、元の状態で存在する可能性はほとんどない。しかしここに再編成された個々の結晶領域の大きさは、ラメラあるいはフィブリルのもとの大きさと著しく相違しないことは当然予期されるところである。

非常に発達した単結晶からできている金属と、発達の程度ならびに完全度において遙かに劣る結晶からなる高分子とはその力学的挙動において著しい相違がみられるのは当然である。発達した単結晶の集合体である金属においては、可成り広い応力の範囲にわたって弾性体として挙動する。そして材料全体のひずみとX線回折法で測定される結晶格子のひずみとがほとんど対応する値を示す。すなわち結晶の面間隔の変化から算定される応力は実際に材料に負荷した応力とほとんど一致する。第2図は軟鋼における機械的応力 ( $\sigma_M$ ) とX線測定応力 ( $\sigma_x$ ) との関係を示す。軟鋼では少なくとも  $16\text{kg/mm}^2$  以下では両者の値はほとんど等しい。



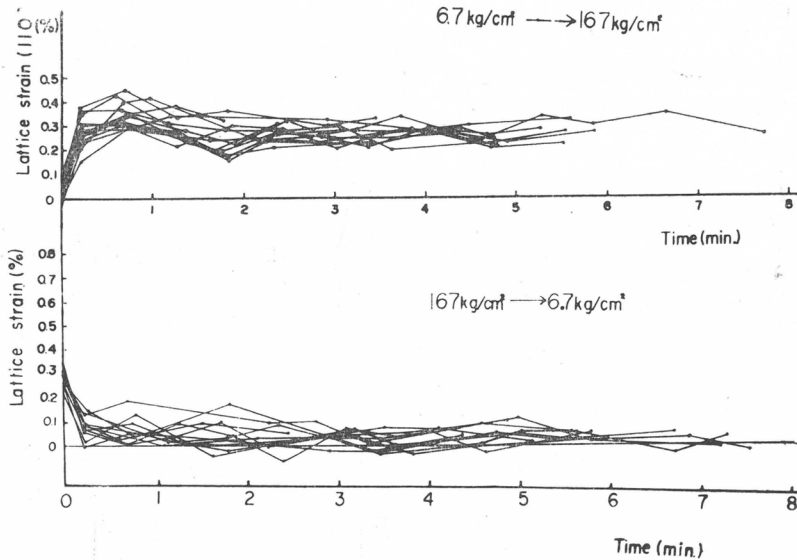
1. 0.10% C Carbon steel
2. 960°C W. Q. after annealed at 650°C for 3hr
3. Tensile test
4. Film method by closed tube type X-ray diffraction apparatus
5. Co  $K_{\alpha 1}$  (310) 35Kv 10mA
6.  $\text{Sin}^2\phi$  method
7. Kyoto Univ., S. Taira, J. Arima and K. Shiroyama

第2図 C 0.10%炭素鋼における機械的応力 ( $\sigma_M$ ) とX線測定応力 ( $\sigma_x$ ) との対応性



第3図 高密度ポリエチレン皮膜において [110] 方向に荷重と除重とを繰り返したときのひずみ-時間曲線



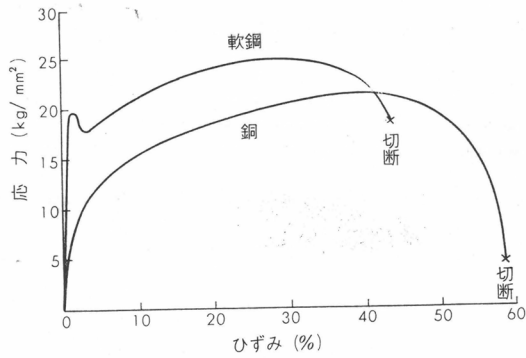


第4図 高密度ポリエチレン皮膜において、[110] 方向に荷重を与えた場合の(110)面間隔の時間的変化Ⓐと、除重した場合の(110)面間隔の時間的変化Ⓑ。面間隔の測定を12秒間隔にて行ないうような特別なX線回折装置を作成した。格子面のひずみはフィルム全体のひずみ(図3)よりも遙かに小さく、分のオーダーの緩和時間を示している

これに対して結晶化度が95%以上であると推定される高密度ポリエチレン皮膜を[110]方向に荷重と徐重とを繰り返すと第3図に示すように非常に長い遅延時間をもつ粘弾性的挙動を示す。しかもこの場合に与えた荷重は $1.67\text{kg/mm}^2$ で、第2図に示した軟鋼の弾性限界応力の1/10以下にすぎない。またこの間における(110)面間隔の変化を追及すると第4図に示すように、ひずみはわずか0.3%であって、材料全体のひずみ4%(第3図)に比べるとその1/10以下であるばかりでなく、時間的には数分にわたる長い遅延時間を示している。すなわち材料自身が粘弾性的であることに対応して、結晶の面間隔の変化も粘弾性的である。この謎を解く鍵は2つあるように思われる。その一つは、高分子の結晶は、たとえ鮮明なX線回折像を与える場合においても、決して通念的な結晶ではなくてそれ自身粘弾性的の性質をもつ擬似結晶であるという解釈と、今一つは結晶それ自身は純粋に弾性的であるが、その変形は結晶と組み合わされた粘性的要素と独立に起こりえないという解釈とである。

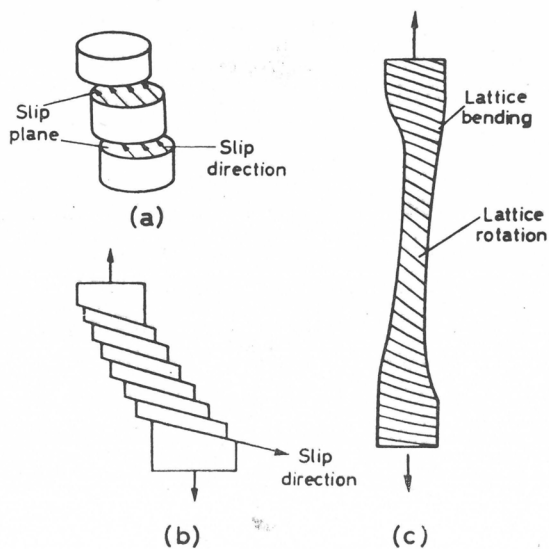
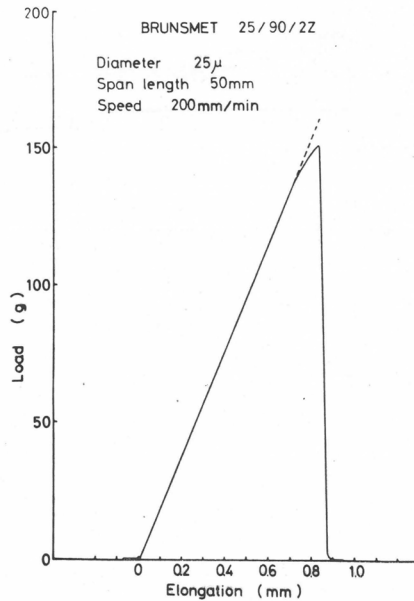
金属は、いわゆる降伏点に達するまでの荷重に対しては実用的には完全弾性体として取り扱うことができる。軟鋼においてさえ常温においては $16\text{kg/mm}^2$ 以下の荷重に対しては完全弾性体として設計に供することができる。結晶化度の非常に高いといわれる高密度ポリエチレンでは、軟鋼の弾性限界応力の1/10以下においてすでに顕著な粘性を示す。高密度ポリエチレンの引張り強度は軟鋼のそれよりは数倍高い。しかし金属のように弾性体として使用できる応力は殆んど零に等しい。私はかつてブルックリン橋の上に立って感動を覚えたことがある。六車線と一つの歩道を備えた1.8kmにわたるこの巨大な橋桁を80数年の永い期間、常に固定した不変の位置に吊り支えてきた鋼鉄ケーブルの驚異的な性能は、クリープ現象から逃避することのできない高分子材料を取り扱ってきたわれわれにとっては羨望の感を抑えきれなかった。

金属の応力-ひずみ曲線(S-S曲線)は高分子繊維材料のそれと非常に異なる。第5図は軟鋼および銅のS-S曲線を示す。いま軟鋼を例にとって金属の変形と破壊過程とを考察すると、

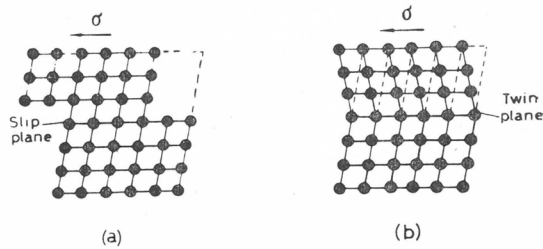


第5図 軟鋼および銅の応力-ひずみ曲線

第6図 ステンレススチール繊維 (Brunsmet) の荷重伸長曲線

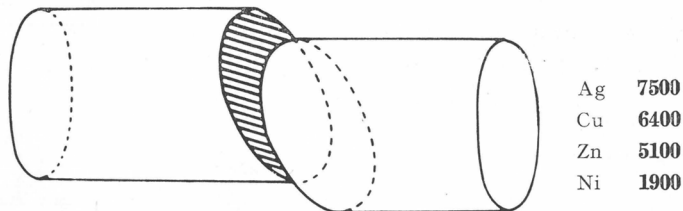


第7図 結晶面のすべりによる金属の塑性変形の模式図。(a), (b)試料の両端が左右に移動できる場合。(c)引張り試験機にかけたときのように両端が左右に移動できない場合。(R. E. Smallman, Modern Physical Metallurgy, 1963, より引用)



第8図 金属の塑性変形の原因となる結晶面のすべり(a)と双晶化(b)を模式的に示す。σはせん断応力。

降伏点 (約20kg/mm<sup>2</sup>) 以下では S-S 曲線は直線的に急昇し、この応力範囲では実用的には完全弾性体として挙動する。降伏点を越えてさらに伸長を続けると、ひずみが増しても応力の変化は少なく、最高点に達したのち徐々に下降し遂に切断する。その場合切断応力は降伏値と著しく懸隔しない。このことは、繊維状に延伸された高強度のステンレススチール繊維においても認められる。第6図の S-S 曲線は一見第5図の曲線と非常に異なるように見えるが、最初に顕著な直線部分 (弾性領域) があり、それを過ぎると曲線は彎曲するが繊維はまもなく切断する。そしてこの場合も切断強度は降伏点より極めてわずかに高い値を示すにすぎない。金属では降伏点に達するまでは結晶の面間隔が弾性的に拡大される。しかしそれ以上延伸されると第7図に示すごとく、すべり面に対してせん断応力が作用しやすくなるように格子の回転をおこし、破壊に至るまですべりが持続する。すなわち金属の破壊は、第7図および第8図に示すごとく、双晶化 (twinning) と結晶面のすべりを併発しつつ進行する。この場合、材料に対しては引張り応力を負荷しているにも拘わらず、せん断応力によって破壊が引き起こされる点に注意をはらう必要がある。このように金属の破壊が結晶のある特定の面のすべりによって起こるのであれば、それに必要なせん断応力は、単位面積中に存在する格子点の数と格子間力とから計算することができる。ところがこのようにして計算された理論強度は実際強度に比べて数千倍の大きい値をもつ。第9図には若干の金属についてその倍率を記した。



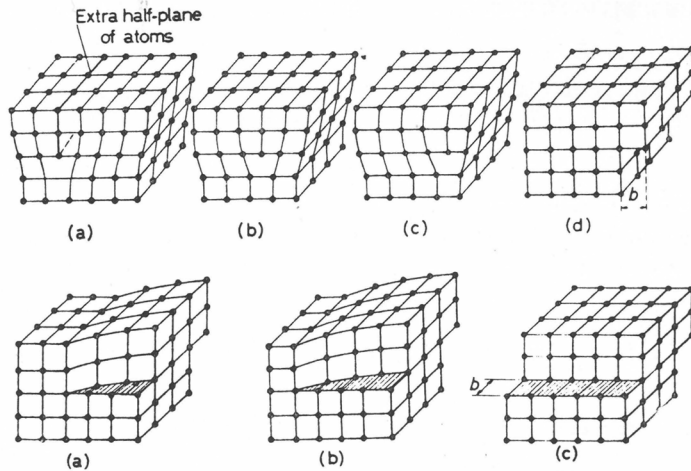
第9図 結晶面のすべりの模式図 (右の数字はもしも面上の原子が同時にすべると仮定したとき必要なせん断応力が、実際にすべりを起こさせるせん断応力の何倍に当るかを示す。)

金属の破壊が理論値の数千分の1の小さいせん断応力によって起こることは、結晶面上の全原子が同時にすべるのではなくて、応力のために結晶内に転位 (dislocation) が発生し、それが波動的に伝播することにより、原子が1個宛次に移動して面のすべりを完遂すると解釈されている。第10図の上の列は転位線 (dislocation line) がすべり方向に対して垂直の場合で、これを刃状転位 (edge dislocation) と呼び、下の列は転位線がすべり方向に平行の場合で、これをらせん転位 (screw dislocation) と称する。すなわち金属の塑性変形と破壊とは同一機構に基づくものであって、転位の伝播を伴う結晶面のすべりによって誘起されるということが出来る。

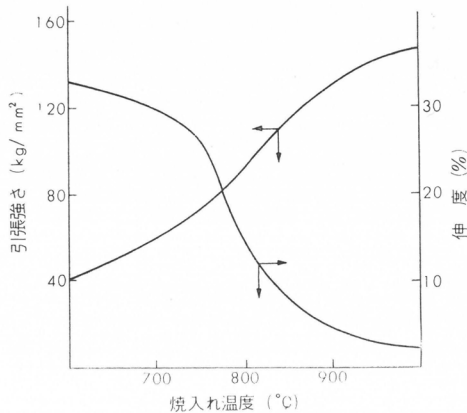
従って金属の強度を高めるには転位の伝播を制止することが有力な手段となる。すでに述べ

たように、金属は大きい単結晶粒からなっているので転位は広い範囲に伝播しやすく材料の破壊をもたらす。そこで結晶粒を小さくすれば転位は結晶粒の境界面で停止するから、この方法は強度を高める上に非常に役立つ。加熱した金属を水中あるいは油中に投じて急冷し、小さい結晶粒をつくるいわゆる焼入れ操作はその方法の一つである。第11図は炭素鋼に対する焼入れ結果の一例を示す。結晶は熱的焼入れ以外に機械的手段によっても微小化することができる。これを加工硬化 (work hardening) という。第12図は冷間加工 (cold stripping) をほどこした極軟鋼板の結晶粒を示す。

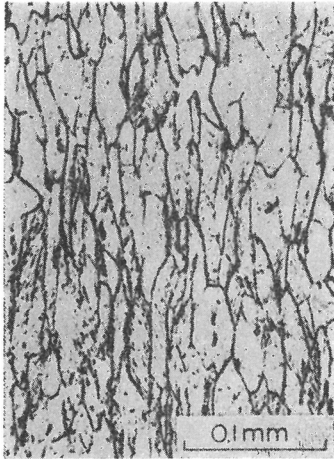
焼入れと反対に高温に加熱して徐冷すると結晶が大きく成長し、軟らかく加工性に富む材料を与える。この操作を焼鈍 (annealing) という。また硬化した鋼を高温に加熱して軟化させることを焼戻し (tempering) という。第13図は冷間加工硬化を施した極軟鋼を焼鈍した場合の結晶粒を示す。その場合の強度および伸度の変化の一例を第14図に示す。



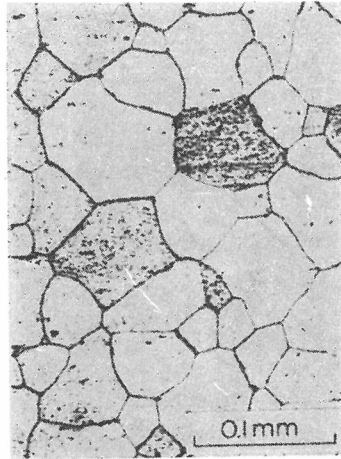
第10図 転位の移動によって面のすべりの起こる状態を模式的に示す。上は刃状転位の移動を示し、下はらせん転位の移動を示す (R. E. Smallman, Modern Physical Metallurgy より引用)



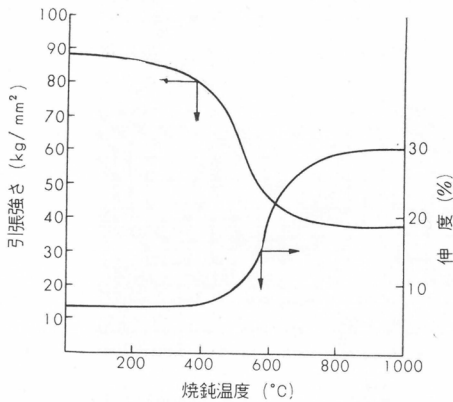
第11図 C 0.34%炭素鋼の焼入れ温度と強度、伸度との関係



第12図 C 0.03%極軟鋼の冷間加工組織。結晶粒は破壊して小さくなり圧延方向に紡錘状に伸びている（佐藤知雄，鉄鋼の顕微鏡写真と解説より引用）



第13図 第12図の状態の極軟鋼を500℃にて1時間焼鈍したのちさらに700℃にて1時間加熱して結晶を成長させたもの（佐藤知雄，鉄鋼の顕微鏡写真と解説より引用）



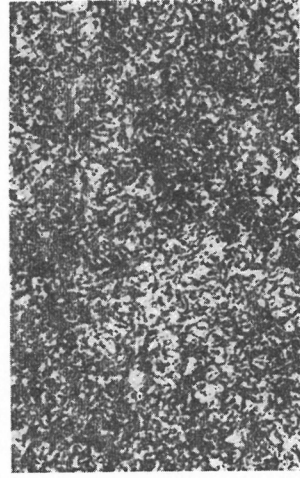
第14図 加工硬化した軟鋼の焼鈍効果。強度および伸びを焼鈍温度の関数として示す。

金属を硬化させるには結晶粒を微小化させる以外に、結晶格子にひずみを与えると転位の伝播が一層抑制されて、強度向上の効果がさらに高まる。共析鋼（eutectoid steel，炭素含有量約0.9%）附近の組成をもつ鋼を高温に加熱して徐冷すると共析組織のパーライト（pearlite）を生成するが、これを760℃以上に加熱して急冷するとマルテンサイト（martensite）と呼ばれる組織をつくる。パーライトは第15図にみるように、フェライト（ferrite 地鉄）とセメントタイト（cementite, FeC<sub>3</sub>）が交互に層状に並んだ縞模様を呈し転位の伝播しやすい形状を具えている。これに反してマルテンサイトは第16図にみるごとく細かい針状結晶からなっているのみならず、鉄の結晶格子中に炭素原子が割り込んだ侵入型固溶体（interstitial solid solution）をつくり、結晶格子にひずみを生じ、転位の伝播を阻止していることが推論される。

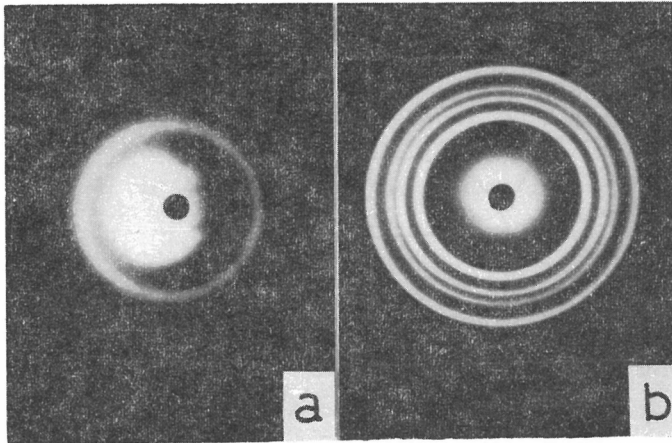
金属と類似の作業原理を高分子に適用すると正反対の結果が生れる。例えば溶融したポリプロピレンを紡糸口金からアルコールとドライアイス混合物中に圧出して急冷すると第17図(a)に示すごとく無定形の繊維を与えるが、これを120℃で熱処理して徐冷すると第17図(b)のように結晶化する。急冷したものは極めて脆弱であるが、熱処理したものはかなりの強度をもち延伸



第15図 C 1.08炭素鋼 (SK3) のパーライト組織。倍率 670 (佐藤知雄, 鉄鋼の顕微鏡写真とその解説より引用)



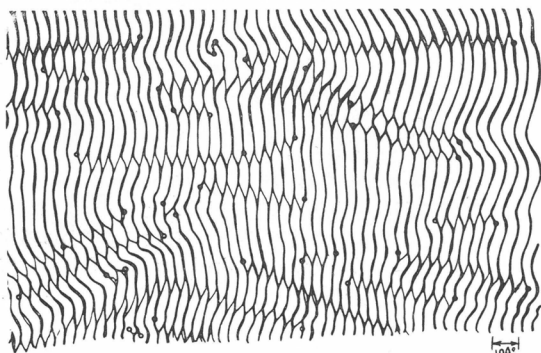
第16図 C 0.82%炭素鋼 (SK5) を800°Cより水焼入れしたもののマルテンサイト組織。微細な針状結晶よりなる。倍率670 (佐藤知雄, 鉄鋼の顕微鏡写真とその解説より引用)



第17図 (a) ポリプロピレン融液を急冷したもののX線回折像  
(b) 全上を加熱処理したもののX線回折像

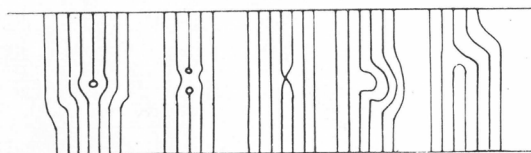
可能で密度も高い。熱処理によって結晶が成長することは金属の場合と同様であるが、それから由来する力学的効果は正反対である。金属における焼鈍は高分子の場合には焼入れの作用を営む。これは次のように説明される。金属は急冷しても結晶化することができるので急冷は硬化現象を生む。これに反して高分子では結晶化すること自身が精一杯で、結晶化するためには非常に長い時間を必要とする。従って急冷すると結晶ができない。この点ではどのような条件の下においても瞬時に結晶化する金属とは本質的に異なっている。高分子では転位の伝播の難易を論ずる以前のところに問題がある。金属のように早い結晶化速度と高い結晶化度を高分子に望むことは不可能である。その主な原因は、高分子においては鎖員が主原子価で連結され、運動の自由が著しく抑制されていることに基づく。このようなわけで高分子の強さの問題は金属の場合とは別の観点から考慮しなければならない。それを取り扱う前にいま一度高分子の結晶について論ずる必要がある。

第3図および第4図に関して説明したように、高分子結晶については問題点が非常に多い。類似の疑問は他の種々な観察および考察からも生れる。例えば Statton は高分子鎖の末端が正あるいは負のらせん転位の発生源になると仮定するだけで、分子量 45,000 の66ナイロンの(020)面の形状は第18図のように結晶的規則性に欠けたものとなることを示した。有限の鎖長を考える限り末端は必ず存在する。その必然性が図のような結果を生むことは注目すべきことである。高分子においては、単に末端だけに止まらず第19図に示すごとく転位の源となりうる原因が他にもいろいろ考えられる。



第18図 分子末端がらせん転位の発生源になると仮定した場合の分子量45,000の66ナイロンの結晶状態を示す。(Statton)

第19図 分子末端および分子の屈曲性が転位あるいは格子欠陥を発生する可能性を模式的に示す。

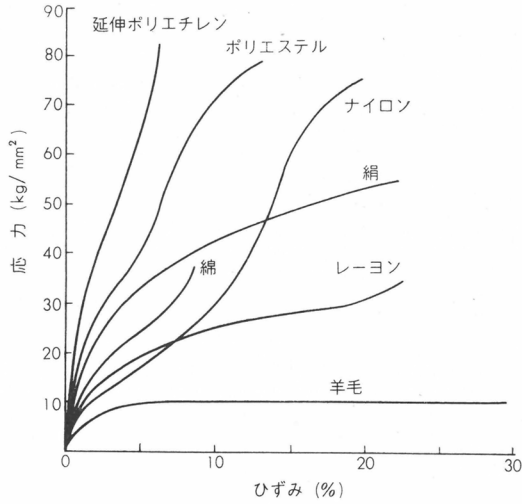


Keller がポリエチレンの単結晶の形成とその電子線回折像の解析に成功して以来、この方面の研究は著しく発展した。しかし、単結晶のモアレ像の観察によって、結晶中には意外に多くの不齊と欠陥の存在することが暗示されている。Hosemann は平面上に数千個の点を規則正しく格子状に配置して理想的な単結晶のモデルをつくったのち、格子点の半数を定位置から移動させて統計的に全く不規則な配置にもたらし、このスクリーンを通して光の回折像を求めたところ、ポリエチレンの単結晶の電子線回折に見られる以上に高次の回折像を与えることを指摘し、X線および電子線回折への過信に対して警告を与えている。これから一連の観察は高分子の結晶について論ずる際には、特に慎重な考慮を必要とすることを物語っている。

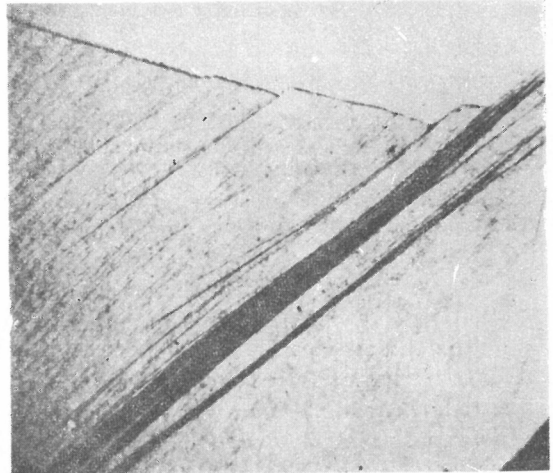
このような考え方に基づけば、高分子の変形と破壊過程とを金属のそれらと比較することは無意味とさえ考えられる。また高分子からなる繊維の S-S 曲線を見ると第20図にみられるごとく、金属の S-S 曲線と著しく趣を異にしている。すでに述べたように完全な弾性的挙動を示すような領域はほとんど存在せず、曲線には彎曲点が認められるが、それは金属の降伏点とは本質的に異なる意義を有している。

金属と高分子との間には、このように顕著な相違点があるにもかかわらず、外面的には金属の破壊と極めて近似の様相を示す破壊現象が高分子の場合にも認められるようになった。これは高分子の破壊機構としては一般的のものではなく、むしろ極めて特殊なものに属するが、それだけに高分子の本質の多様性を一層深く理解するに役立つだけでなく、実際的にも重要な意義を有しているので、まずこれについて述べることにする。

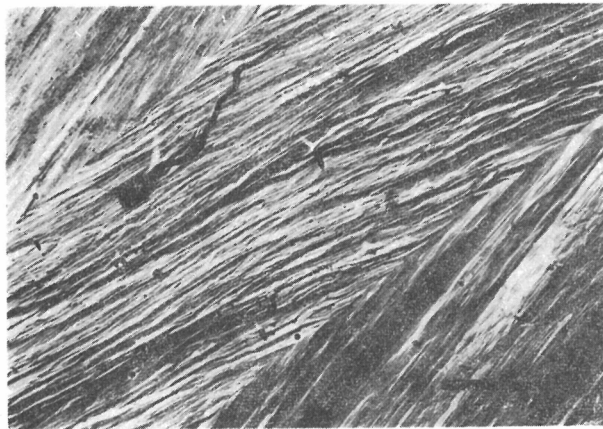




第20図 繊維の応力-ひずみ曲線



第21図 沸騰水中で強く延伸したポリエチレンフィルムを室温にて再延伸した時に現われるすべり現象(多数のslip bandがみられる)倍率60(黒川)



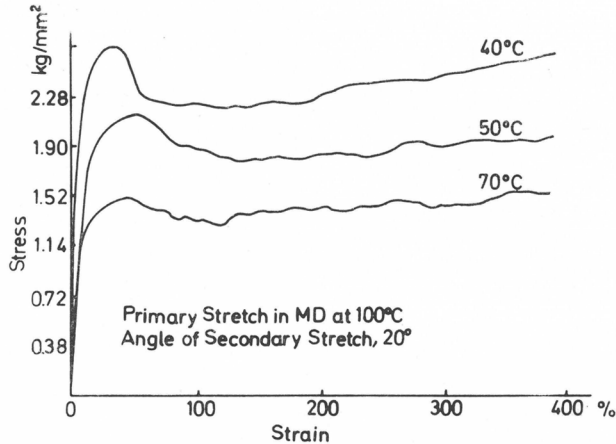
第22図 第21図におけるslip bandの部分の電子顕微鏡写真(黒川)

1962年、黒川およびZaukeliusはそれぞれ別々に金属における面のすべりと類似の現象が高分子に現われることを発見した。ここには主として黒川の研究を紹介する。高密度ポリエチレンの皮膜を熱湯中にて強く延伸したのち、この延伸方向とある角度をなす方向に再延伸すると第21図に示したように金属の場合にみられるようなすべり線(slip band)を示しながらポリエチレンは塑性変形を起こし、ついに切断する。これに反して空気中で延伸した皮膜、あるいは結晶性の悪い試料を用いると、すべり線を示さず普通のようにくびれながら切断する。すべり線の個所を電子顕微鏡にて観察すると第22図に示すごとくkind bandのような変形が認められ、金属の場合と同様にすべり変形あるいは双晶変形の起こっていることが推定される。

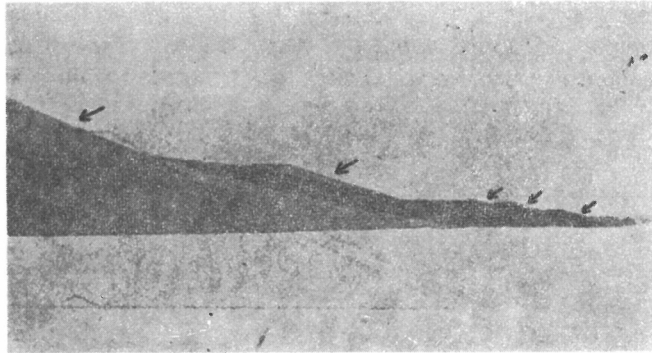
このような変形機構はS-S曲線の上にも認められる。インフレーション法で製膜された高密



度ポリエチレン皮膜を沸騰水中で製膜方向に14倍延伸したのちこのものを室温において再延伸する場合、再延伸方向が一次延伸方向に対して約 30° 以下の場合、金属にみられる場合と同様の塑性変形と破壊現象を示す。第23図は一次延伸方向に対して 20° の角度をもって、種々な温



第23図 沸騰水中で14倍に延伸したポリエチレンフィルムを一次延伸方向と 20° の角度で再延伸したときの応力-ひずみ曲線 (黒川)



第24図 すべり機構で破壊したポリエチレンフィルムの切片。すべりは〔001〕方向におこる。矢印は C 軸方向にすべった跡を示す。(黒川の論文より引用)

度において再延伸した場合の S-S 曲線の一群を示す。いずれの場合にも上下二つの降伏点を示し、降伏点を越えてさらに延伸を持続するときは、応力はほとんど変化せず、すべり現象が継続され最後に破壊する。第24図 はすべり落ちて破壊した試料片を示す。すべりが C 軸方向、〔001〕に沿って起こっていることが認められる。いますべり面が膜面に垂角であると仮定し、F なる荷重によって〔001〕方向にすべりが開始したとすれば、すべりを引きおこす臨界せん断応力  $f_c$  は

$$f_c = \frac{1}{2} \frac{F}{A} \sin \theta$$

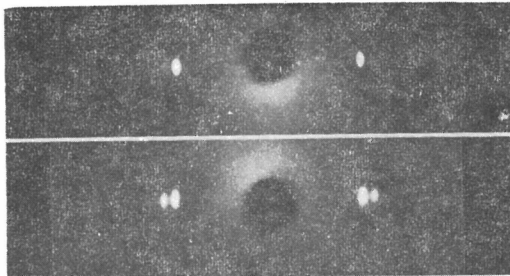
で表わされる。ここに A はフィルムの横断面積で、 $\theta$  は一次延伸方向と再延伸方向との間の角度である。黒川は  $\theta$  が 30°, 20° および 10° では  $f_c$  はほとんど一定で 2.2 ~ 2.3 kg/mm<sup>2</sup> の値をもつことを示している。延伸ポリエチレンを延伸方向に更に伸長すると第20図に示したように

80kg/mm<sup>2</sup>以上の大きい強度を示す。ところが金属にみられるようなすべり現象を起こさせるときはわずか 2kg/mm<sup>2</sup> 程度の低い応力で破壊する。これは高分子における全く新しい破壊過程であるといわねばならない。

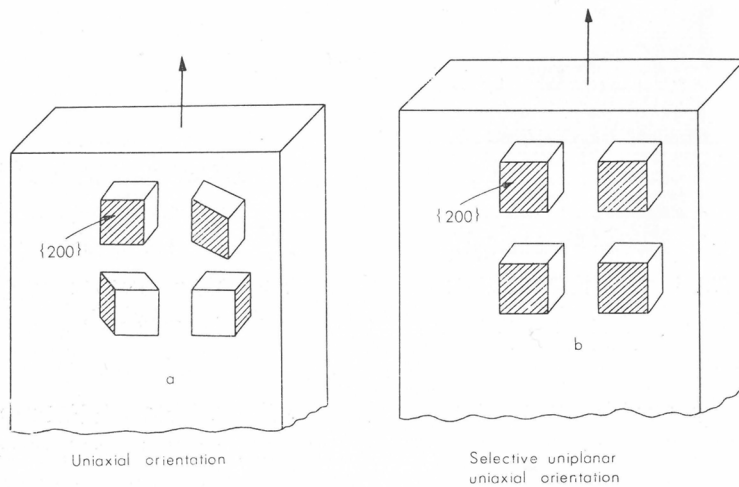
金属においては、すべり面とすべり方向に関して規則性があり、原子稠密度の高い面がすべり面となり、これが原子稠密度の高い方向にすべる。例えば面心立方格子からなる種々の金属のすべり面は {111} ですべり方向は [110] である。高分子の場合には C 軸に沿って原子が主原子価で結合されているので、主原子価を切断するような方向にすべることができない。また原子密度は C 軸に沿って最も稠密であるからすべり方向は [001] に限定されるであろう。

次に高分子におけるすべり面について考察することは非常に興味深い。すでに述べたように結晶性および配向性の悪い高分子試料ではすべり現象がみられない。経験によれば、すべり現象を起こす試料は二重配向、すなわち一軸配向 (uniaxial orientation) をもつと同時に選択面配向 (selective uniplanar orientation) をもつことが必要である。

沸騰水中で強く延伸されたポリエチレン皮膜は、第25図の X線回折像にみるごとく、高度の



第25図 ㊶沸騰水中で14倍に延伸したポリエチレンフィルムの膜面に直角にX線を照射した時の回折線、(200)面反射は極めて微弱である。  
㊷Slipbandの部分の回折像。配向が乱れ、(200)面反射が現われる。(黒川)



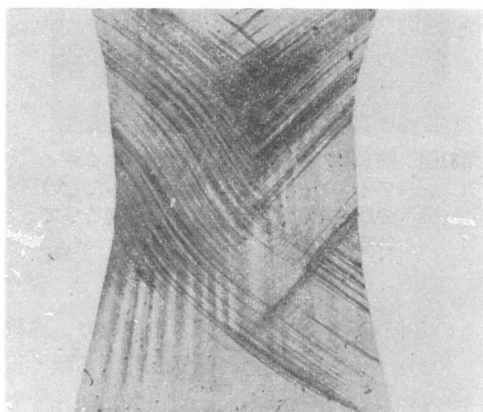
第26図 (a)一軸配向 (b)選択単面一軸配向

C 軸配向を示すと同時に、膜面に垂直にX線を投射した場合 (200) の反射がほとんどみられない。このことは (200) 面が膜面にほぼ平行に配向していることを物語る。これを模式的に図示すると第26図のごとくなる。第26図(a)は普通の延伸試料の配向状態を示す。すなわち C 軸は配向しているが個々の結晶の面の方位はランダムである。これは丁度焼入れた金属と同様で転位の伝播は起こり難い。従って結晶面でのすべりが起こらず高分子に個有の様式の変形を行なう。これに反して、沸騰水中で延伸したものは、C 軸と同時に (200) 面も配向している。第

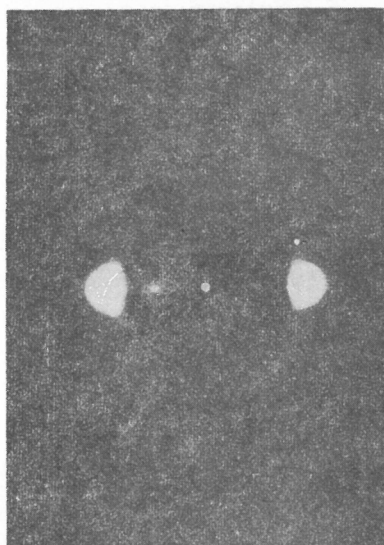
26図(b)はその状態を示す。このような試料では、高分子の結晶は、金属のそれに比べて遙かに微小とはいえ、多数の結晶が同一位相で並んでいるので、あたかも大きい単結晶のごとくに挙動することが期待される。これが恐らく焼鈍した金属と同様の变形と破壊機構を示す理由をなすものと考えられる。

金属様のすべり破壊現象はポリエチレンに限らず他の高分子についても認められる。ここにはポリアミドに関する黒川等の実験の若干を紹介する。6ナイロンフィルムを沸騰水中において4倍に延伸したのち、それと直角方向に室温にて再延伸すると**第27図**に示すように、すべり現象が認められる。ナイロンでは、(020)面上の分子鎖が水素結合によって強く結合されているから、この面がすべり面となってC軸方向にすべることが予期される。沸騰水中で強く延伸された6ナイロンフィルムのX線回折を測定すると予期されるごとく、(020)面がフィルム面にほぼ平行に選択的配向を示していることが確認される。

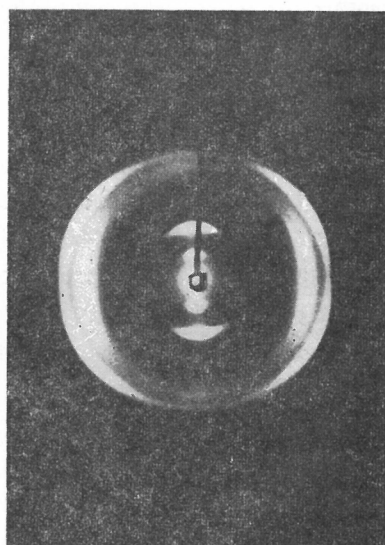
高分子における金属様すべり破壊はフィルムに限らず繊維においても起こる。**第28図**は熱湯中にて強く延伸された610ナイロンモノフィラメントのX線回折像を示す。この場合も(020)



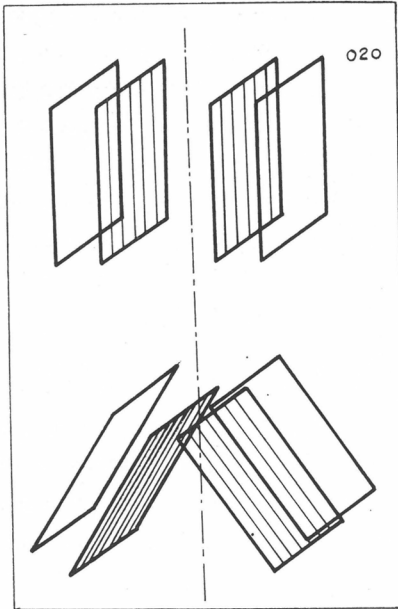
**第27図** 6ナイロンフィルムに見られるすべり現象 (黒川)



**第28図** 熱湯中で4倍に延伸された610ナイロンフィラメントのX線回折像 (黒川)



**第29図** 熱湯中で4倍に延伸した610ナイロンフィラメントを軸方向に圧縮したときのX線回折像。(020)反射が四角反射の傾向を示す (黒川)



第30図 二重配向をしたナイロンフィラメントの(020)面。㊦圧縮前、㊧圧縮後。



第31図 熱水中で4倍に延伸した610ナイロンフィラメントを軸方向に圧縮したものの顕微鏡写真、すべり破壊を起こしている。

面は繊維表面に平行に選択的配向を行なっているものと仮定される。フィルムと異なり、繊維においては(020)面が円筒状に配列しているので(020)面の反射は消失せず、むしろ強く現われている。このモノフィラメントを加熱収縮させるか、あるいは軸方向に機械的に圧縮すると、第29図に示すごとく、結晶の乱れを起こすと同時に(020)面が4点反射の傾向を示すようになる。これは、おそらく第30図に示したように、(020)面が傾斜するためであろうと推察される。このように圧縮されたモノフィラメントは第31図に示したようにすべり破壊を示している。

高分子の世界においては、結晶化度を高め、配列度を高めるということは高分子の性質を改良する重要な方法の一つとしてこれまでも多くの関心がはらわれてきた。しかし、ここにあげられた例にみられるごとく、高分子材料が巨大な単結晶と類似の挙動を現わす程度にまで結晶化度と配向度を高めると、逆に非常に脆弱な半面を露呈することになる。高分子は複雑な構造に基づく粘弾性的挙動を備えていることが最も自然な状態というべきであるのかも知れない。それにしても、金属に対比して対蹠的な本質をもつ高分子も、結晶化度と配列度を向上させると、転位の伝播による面のすべりと双晶化に基づく破壊機構を示すことは、高分子の今までにあまり注意されなかった半面として非常に興味深いものがある。

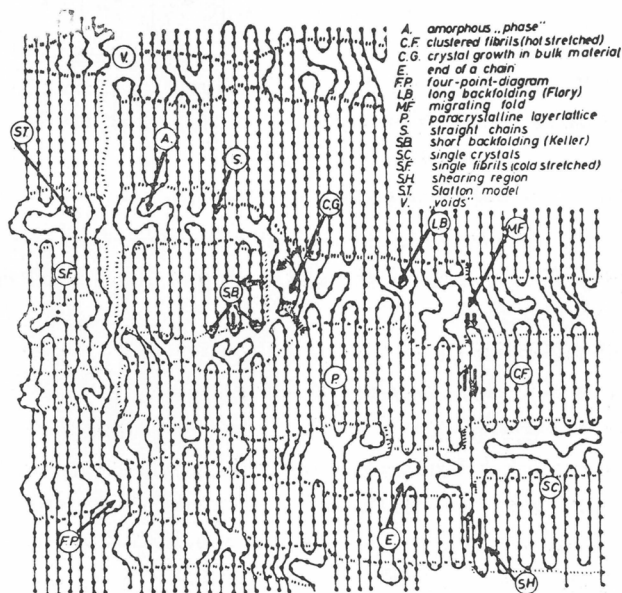
さて構造材料として用いられている鋼の強度は $30\sim 80\text{kg/mm}^2$ の範囲にある。この強度は、第20図にみるごとく、一般に実用に供されている紡織繊維の強度とほとんど同程度である。この強さは、単位断面積当りの破壊荷重で現わした値であるが、常温における鋼の比重が約7.9であるのに対して、紡織繊維の比重は1~1.5であるから、同一重量の材料として比較すれば紡織繊維は鋼よりもはるかに強いということになる。しかし、すでに述べたように、弾性限界荷重などを考慮すれば自ら用途の上に制限の現われるのは当然である。

金属は、もし転位の伝播がなければ実在強度の数千倍の高い値を示す筈であることはすでに説明したところである。また高分子は、もしも金属のように転位が伝播して面のすべりを起こしながら破壊するとき、わずか  $2\text{kg/mm}^2$  程度の強度しか示さず、一般に実用に供されている強度の数十分の1に過ぎないことも実例によって示したところである。従って紡織繊維の実用的強度は、金属様の破壊機構によるのではなくてやはり高分子の本質の特徴である主原子価鎖の切断に係ると考えなければならない。配向した紡織繊維を伸長するときを示すヤング率は分子鎖が引き延ばされると仮定して算出した値とよく対応し、繊維の延伸が分子鎖の延伸を引き起こしていると解釈しなければならない。そこでいま仮りに、無限長の分子鎖が直線的に平行配列している系を仮定し、分子鎖方向に張力を与えたとき、単位断面積当りの強度がどれ位になるかを、ポリエチレンを例にとって計算すると

$$9.06 \cdot 10^{10} \text{dyne/cm}^2, 924 \text{kg/mm}^2, 102 \text{g/den (比重 1)}$$

の値を得る。この計算ではC-C結合のポテンシャル曲線を箱型に等値したことから、C-C結合エネルギーとして文献値の中でも低い値  $58.6 \text{kcal/mol}$  を用いたことを付記しておきたい。このようにして算出した値を実用強度と比較すると、そのほぼ10倍に当たっていることが知られる。このことは、繊維の引張り強さはまだまだ上昇せうという希望をわれわれに与えるものである。

高分子鎖を全体としてみると、その運動は極めて緩慢であり、結晶させたり、配列させることがむずかしく、結局不均質な構造物をつくり、張力が分子鎖全部に均一に分布され難く、いたるところに応力集中が起こるような組織をつくる。これらの構造を画で示すことは決して最善の策ではないが、Hosemann は種々な人々が唱えている格子欠陥や不齊をできるだけ取り入れて、ポリエチレンの超分子模型として第32図のような構造を仮定している。これは単なる仮想に過ぎないが、この模型に応力を負荷した場合を想定すると、それがいかに局部的に集中するかを理解する上に役立つであろう。



第32図 緊張ポリエチレン試料の格子模型 (Hosemann)

現在合成繊維の紡糸にあたっては、おりたたまれた分子、格子欠陥と不齊等の発生を抑止す

ることは行なわず、分子は自由な状態で凝集する。そして最後にこの組織を延伸しておりたまたまれた分子をほどいたり、構造の均斉化を計ることが通念となっている。しかし初めに形成された先天的不斉構造は最終繊維にまでその影響を残すことは避けられないであろう。ここにわれわれは紡糸段階においてすでに均斉な先天の構造を現出させるような配慮を必要とするのではなからうか。

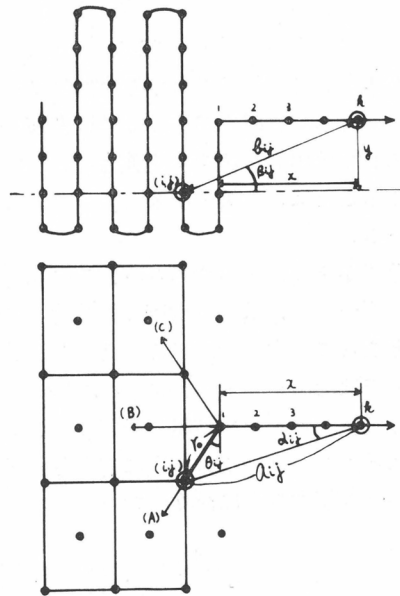
この際に最も重要なのは分子がおりたまたまれるために生ずる種々様々の不斉であって、それは第32図にもよく示されている。このおりたまたまれた分子を解くのにどれ位の応力を要するかを第33図の模式図について、Lenard-Jones のポテンシャルの式を用い、k に作用する分散力が最初の値の1/100に低下するまで遠ざげるところまでのエネルギーを計算し、おりたたまを解く応力を算定すると、 $4.8 \cdot 10^8 \text{ dyne/cm}^2$  の値を得た(木村, 小林)。またポリエチレンをネッキングさせるに要する応力は、温度によって異なるが  $10^8 \text{ dyne/cm}^2$  のオーダーであることが実測されている。

そこで大変粗荒な仮定であるが、高い押し出し圧力のもとにおいても Hagen-Poiseuille の関係式が成立すると仮定し、また紡糸液の粘度を  $10^4 \text{ pois}$  と仮定して、口金の孔壁におけるせん断応力が  $10^8 \text{ dyne/cm}^2$  以上になるようにするために想定した一連の数値例をあげると次のようになる。

$$\begin{aligned} \phi &= 0.3 \text{ mm} \quad L = 1 \text{ mm} \quad \eta = 10^4 \text{ pois} \\ P &= 2000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \quad S = 1.5 \cdot 10^8 \text{ dynes} \cdot \text{cm}^{-2} \\ Q &= \frac{\pi P r^4}{8 \eta L} = 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \\ &= 3.9 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (\rho = 1) \\ 1 \text{ den } V &= 9 \cdot 10^5 \cdot 3.9 \cdot 10^{-2} = 3.5 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \\ \text{Velocity of sound in air at NTP} &= 3.5 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \\ V &= 3.5 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1} = 21000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

ここに  $\phi$  は孔径、L は口金の厚さ、S は孔壁におけるせん断応力で V は 1 den の繊維をつくるための紡糸速度である。この条件では紡糸速度は NTP の空気中における音速と丁度等しくなる。

もしも粘度が  $10^4 \text{ pois}$  で、せん断応力が  $10^8 \text{ dyne/cm}^2$  であると仮定すれば分子は引き伸ばされたままの形態に保持するためのせん断速度(速度勾配)は、ニュートンの法則が成立するという粗笨な仮定のもとでは  $10^4 \text{ sec}^{-1}$  となる。ところが現在の熔融紡糸法においては、口金から圧出されて巻き取られるまでの間の繊維方向に沿った速度勾配は  $10^2 \text{ sec}^{-1}$  以下であって非常に小さい。第34図は浜名により報告されているポリエチレンテレフタレート(PE)の紡糸条件の一例であるが最高速度勾配は図にみる如く  $60 \text{ sec}^{-1}$  である。ニュートンの法則に關係する半径方向の速度勾配と流れ方向の速度勾配とを同様に扱うことは、極めて粗笨な方法としてそしりを免れないが、より正確な考察は今後譲るとしても、紡糸中に分子をおりたまたませないためには、現在実施されているよりもはるかに大きい縦方向の速度勾配を必要とすることは疑いがないであろう。伸ばされた分子を紡糸する今一つの想定数値例を次に掲げる。



第33図 折り畳み分子をほどくに要する力の計算原理

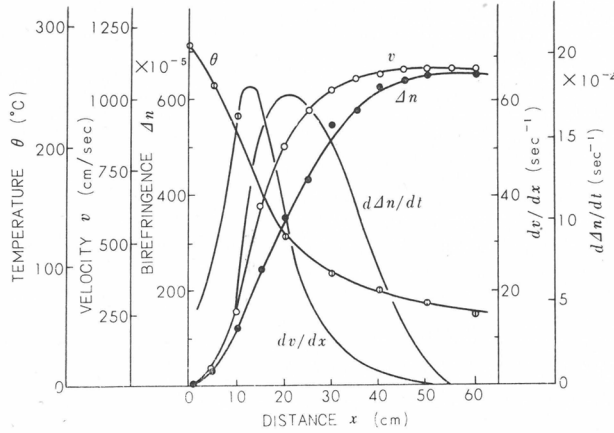
$\phi=0.2\text{mm}$ ,  $L=1\text{mm}$ ,  $\eta=10^4$  pois

$P=5,000\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$

$S=2.5\cdot 10^8\text{dynes}\cdot\text{cm}^{-2}$

$D=2\cdot 10^4\text{sec}^{-1}$                       12,000m/min/cm (0.9den)

$D=10^4\text{sec}^{-1}$                          6,000m/min/cm (1.8den)



第34図 ポリエチレンテレフタレート紡糸条件の一例。v 紡出物の速度。dv/dx 速度勾配 (浜名)

以上の例では、せん断応力も速度勾配も両者共に分子を引き伸ばす条件を想定したが、紡糸液の押し出しは、メルトフラクチュア現象を避けるためにもっとおだやかな条件で行ない、口金を出た熔融液体に高い速度勾配を与える方法も考えられる。松岡の実験結果によれば、熔融液体中で配向された分子全体の運動の緩和時間は10秒以上で極めて緩慢であるから、配向の固定は比較的行ないやすいと考えられる。分子量をできる限り大きくして分子末端の影響を軽小にすることと、分子のおりたたみを抑制し、伸ばされた分子として紡糸することにより、従来の観念と異なった繊維形成過程を確立することは、繊維の強度の飛躍的な向上を望むためにも、生産性を格段に上昇させる上にも極めて重要な観点であろうと思う。私はこのような考えに基づいて革新的な技術がわが国でいち早く生れ、それが確立されることを希ってやまない。





# 財団法人 日本化学繊維研究寄付行為

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本町京都大学内に置く。

## 第2章 目的および事業

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なう。

1. 化学繊維に関する研究者およ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および調査
3. 研究結果の発表会の開催および研究成果の刊行
4. 化学繊維に有用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 資産および会計

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. 寄付金品および補助金
5. その他の収入

第6条 この法人の資産を分けて基本財産および運用財産の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およ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。

ただし、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、理事会の決議によって确实な有価証券を購入するか、または确实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、または担保に供してはならない。ただし、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、かつ、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、および事業に伴う収入等その運用財産をもって支弁する。

第10条 この法人の事業計画およびこれに伴う収支予算に、毎会計年度開始前前理事長が編成し、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カ月以内に理事長が作成し、財産目録および事業報告書、なら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て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部もしくは全部を基本財産に編入し、また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、または権利の放棄をしようとするときは理事会の議決を経、かつ、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 役員および職員

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 理事および監事は、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、理事会の決議に基づき日常の事務に従事し、およ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条の職務を行なう。

第19条 この法人の役員の任期は3年とする。

ただし、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、その職務を行なう。

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なら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。

ただし、理事長が必要と認めた場合、または理事現在数の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。ただし、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. 予算および決算についての事項
2. 不動産の買入れまたは基本財産の処分についての事項
3. その他この法人の事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条および前条を準用する。この場合において、第24条および前条中「理事会」および「理事」とあるは、「評議員会」および「評議員」と読み替えるものとする。ただし、会議の議長はそのつど出席評議員の互選により定めるものとする。

第27条 すべて会議には、議事録を作成し、議長および出席者代表2名が署名なつ印の上、これを保存する。

#### 第6章 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

に功勞のあつた者で理事会の決議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贊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 寄付行為の変更ならびに解散

第29条 この寄付行為は、理事現在数および評議員現在数の、おのおの3分の2以上の同意を経、かつ、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、理事現在数および評議員現在数の、おのおの4分の3以上の同意を経、かつ、文部大臣の認可を受けなければならない。

第31条 この法人の解散に伴う残余財産は、理事現在数の4分の3以上の同意を経、かつ、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は、設立者がその職務を行なう。



Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu

Vol. 26

(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Vol. 26, 1969)

published by

Nippon Kagakusen-i Kenkyusho

Kyoto University, Kyoto, Japan,

---

日本化学纖維研究所 第26回講演集

---

昭和44年10月5日 印刷

昭和44年10月10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

京都市左京区吉田本町 京都大学内

印刷所 協和印刷株式会社

京都市右京区西院清水町20

---





**Nippon Kagakusen-i Kenkyusho Koen Shu**

**Vol. 26**

**(Annual Report of the Research Institute  
for Chemical Fibers, Japan : Vol. 26, 1969)**