合成ポリアミノ酸の工業的利用

これまでポリアラニン、ポリグルタミン酸- γ -メチルエステルなどについて主として繊維を目的とした研究が行われてきたが、工業化されたものは皆無である。その理由の一つとしてポリマーの性質についてのより詳細な検討の不足があげられる。筆者はグルタミン酸の工業的利用を目的として、ポリグルタミン酸- γ -メチルエステルのフィルムおよび繊維の製造研究を数年間にわたって行ってきたが、従来知られていなかったいくつかの知見が得られると同時にその工業的利用の明るい見通しが得られてきた。本稿では主としてポリグルタミン酸- γ -メチルエステルの溶液中の分子構造、溶液の性質、繊維およびフィルムの特性について詳述した。

櫻井 節二*

1. ま え が き

Leuchs の発見による N-カルボキシ- α -アミノ酸無水物重合法によってタンパク質程度のポリ- α -アミノ酸が得られる可能性が Woodward¹⁾ によって示されて以来、ポリ- α -アミノ酸は生体高分子モデルとして種々の研究の対象になると同時にその医学的、生化学的利用の研究が進められてきた。一方絹の代替品として登場したナイロンをさらに改良することを目的として、ポリ- α -アミノ酸繊維の研究が du Pont および Courtaulds で行われてきたが、ポリ- α -アミノ酸が繊維およびフィルムとして利用できることを示した Woodward²⁾ の発明は種々の示唆に富むものとして注目に値するものであった。この発明には、L-ロイシンと DL-フェニルアラニンのコポリマーを繊維、フィルムに成形する方法の他に、布、紙、レザーの表面をコポリマーで被覆する考案や、天然および合成高分子、油脂などをコポリマー溶液に添加して各種の塗料を製造する考案が述べられている。

このほか繊維およびフィルムの性質について調べられているものとしては、コポリ (DL-フェニルアラニン、L-ロイシン)³⁾、コポリ (2-アミノ-4,6,6-トリメチルヘプタン酸、L-ロイシン)¹⁾、コポリ (2-アミノ-4,6,6-トリメチルヘプタン酸、DL-アラニン)³⁾、コポリ (1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、 α -アミノイソ酪酸)⁴⁾、コポリ (1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、DL-フェニルアラニン)⁴⁾、ポリ- α -アミノ-*n*-オクタ酸⁵⁾、ポリ- ϵ -アセトキシ- α -アミノ-*n*-カプロン酸、ポリアスパラ

ギン酸- β -メチルエステル、ポリ-DL-アラニン、ポリ-DL-ロイシン、ポリ-L-アラニン、ポリ-D-アラニン、ポリ- α -アミノ-*n*-酪酸、ポリ-L-ロイシン⁶⁾などがあげられ、ポリ-L-アラニンについては du Pont⁷⁾、ポリグルタミン酸- γ -エステルについては Courtaulds⁸⁾ の研究成果が参考になる。

ポリ- α -アミノ酸繊維として本格的に研究されてきたものは上述のポリ-L-アラニンとポリグルタミン酸- γ -メチルエステルであり、いずれも強伸度、耐熱性、耐候性などの基本物性では絹の代替品として満足できるものであり、ことに前者の感触は絹に最も近いものといわれているが、筆者の研究所におけるポリグルタミン酸- γ -メチルエステル繊維は、絹に非常に似た光沢と感触をもち、しかも他の合成繊維には見られない特徴をもつことが最近明らかとなった。

また、ポリ- α -アミノ酸フィルムにも興味深い性質が少なくない。たとえばポリ-DL-メチオニフィルムの水蒸気透過性につき第1表のような記載が du Pont の特許⁹⁾にある。水分率と水蒸気透過性の値がいずれも高いもの、あるいはいずれも低いものは珍しくないが、ポリ-DL-メチオニは水分率が 3~4% と比較的低いにもかかわらず高い水蒸気透過性を示している。

最近深田ら¹⁰⁾によってポリ- α -グルタミン酸エステルのビエゾ電気に関する研究が行われているが、この現象とフィルムの構造との関係は特に興味深いものがある。

今日までポリ- α -アミノ酸の工業的利用に関する研究は長年間にわたって行われてきたが、工業として発展したものはほとんどなかった。その主な理由はその当時のアミノ酸の高価格によるものと思われ、Courtaulds の

* Setsuji SAKURAI 味の素株式会社 (東京都中央区宝町1-7) アミノ酸部長・理博
The Film and the Fiber of Poly- α -amino Acids

第1表 各種ポリマーの水蒸気透過性*

項目	試料 ポリ-DL -メチオ ニン	セロハン (防水加 工なし)	ポリア ミド**	ポリエ チレン	塩化ビニ ル- 塩化ビニ リデンコ ポリマー
水蒸気透過性 (g(H ₂ O)/ 100 m ² , mil, h)	2,500~ 2,800	8,000	1,250	23~80	11
水分率 (%)	3~4	100	10.5	0	0

* USP 2650214 記載の値

** ヘキサメチレンアジバミド/ヘキサメチレンセバカミド/イブシロ
ン-アミノカブロン酸 (35.5/26.5/38.0) コポリマー

繊維研究が 1962 年に中断されたのも、イギリスにおけるグルタミン酸の価格の見通しによるものであった。その点アミノ酸の price leader としての資格をもつ日本では、ポリ- α -アミノ酸の利用工業は今後期待できるものであり、最近合成皮革にポリグルタミン酸- γ -メチルエステル (以下 PMG と略称する) が使用され始めたのを契機として種々の利用法の展開が考えられる。

本稿では主として PMG の繊維およびフィルムについて述べてみたい。

2. PMG の製法と特徴

2-1. 製法

製造方法に関する特許は数多く提示されているが、基本的には次の 3 工程で PMG が製造される。すなわちグルタミン酸とメタノールからグルタミン酸- γ -メチルエステルを得るエステル化工程¹¹⁾、これを有機溶媒中でホスゲンと反応せしめてモノマーであるグルタミン酸- γ -メチルエステル-N-カルボキシ無水物を得るホスゲン化工程¹²⁾、モノマーを PMG の良溶媒中で開始剤を用いて重合し PMG 溶液を得る重合工程¹³⁾である。

2-2. 構造

PMG の特徴はその立体構造の多様性にある。一次構

桜井節二氏 昭和 18 年 9 月大阪大学理学部を卒業後、味の素 (株) に入社し現在に至る。専門ならびに研究分野は、昭和 25~35 年アミノ酸合成研究、35 年~ポリアミノ酸の研究。著作は「蛋白質化学」、「酵素研究法」(いずれも一部担当)。趣味は散歩、スポーツ。

第1図 α -ヘリックス構造

第2図 β 型構造

造は D-および、あるいは L-グルタミン酸- γ -メチルエステルを構成単位として形成される。二次構造は一次構造にきわめて強く依存し、光学活性 PMG では安定構造として第 1 図に示すような α -ヘリックスと、第 2 図に示すような引伸ばされた型の β 型構造の 2 種類がある。 α -ヘリックスは D-PMG では左巻き、L-PMG では右巻きである。一方光学不活性 PMG では一次構造にかたよりがなければ、ランダムコイルで規則性のある安定構造を形成できない。

α -ヘリックスの集合によりさらに高次の構造が形成され、コラーゲンにきわめて類似したなわ状の構造が PMG の場合にも存在することが電子顕微鏡下で観察された。この高次構造も一次構造の影響を受け、なわのより方向は D-PMG では右巻き、L-PMG は左巻きである¹⁴⁾。このような立体構造の多様性は PMG 形成物の微細構造に反映され、成形物の物性もきわめて多様なものとなる。

2-3. PMG 溶液の調製

PMG の特徴の一つとして溶液中の分子形態をあげることができる。光学活性 PMG は溶液中において α -ヘリックス構造を保って溶解している。規則的な分子形態を保って溶解するこのような現象は従来の合成高分子ではまったく認められなかったものである。

PMG の溶媒は上記のような α -ヘリックスを保存して溶解する溶媒 (ヘリックス溶媒) と、 α -ヘリックスおよび β 型構造を安定化している水素結合を破壊してランダムコイルで溶解する溶媒 (ランダムコイル溶媒) の 2 種類に分類される。ヘリックス溶媒はハロゲン化炭化水

(a) 分子量分布の広い L-PMG

(b) 分子量分布の狭い L-PMG

(c) 分子量分布の狭い D-PMG

第3図 PMG の電子顕微鏡写真 (お茶の水女子大学立花研究室にて撮影されたもの)

素が代表的であり、ランダムコイル溶媒としてはジクロル酢酸、トリフルオロ酢酸などがある。

PMG 溶液の工業的利用を考慮すればランダムコイル溶媒は利用不可能であり、PMG 成形用原液の溶媒としてはヘリックス溶媒を採用せざるをえない。しかしヘリックス溶媒は一度成形された PMG を溶解する能力を持たないので、PMG 溶液の製造は重合の際にのみ行なうことができる。この性質は PMG 成形物の耐溶剤性がすぐれている原因である。したがって重合溶液はそのまま

成形用原液として使用されるため、重合を行なう場合には成形用原液として必要な条件を満たすよう十分な配慮が必要とされる。

2-4. PMG 溶液の特異性

α -ヘリックスで溶解することに基因して PMG の溶液状態はきわめて特徴的である。溶液濃度が上昇すると α -ヘリックスはかたい棒状分子であるため、可とう性が減少し、分子は互に凝集しようとする傾向が強くなり、複屈折を示す相、いわゆる液晶 (liquid crystal) が形成されて異方性溶液となる¹⁵⁾。溶液中および液晶中の分子の凝集状態について、単に棒状分子の配列したものであるか、あるいは、なわ状の構造をとるか種々の検討が行なわれている¹⁶⁾。

複屈折相が生成する限界濃度は棒が長くなるほど、すなわち、重合度が高いほど低下する。この溶液状態は粘度挙動に対応し、第4図の曲線の山に相当する濃度が液晶の生成する限界濃度であり、この濃度以下では等方性溶液である。等方性溶液からきわめて緩慢に溶媒を蒸発させてフィルムを形成した場合、規則性の高い液晶を経て球晶がフィルム中に形成される。

第4図 PMG 濃度と溶液粘度の関係

第5図 PMG の球晶

等方性、異方性溶液の差異は流動時に顕著となる。第11図に示されたフィルムの応力-ひずみ曲線にも明らかに、異方性溶液では非常に小さなせん断応力によって、かなりの配向が偏光下で観測されるのに対して、等方性溶液ではほとんど認められない。

PMG の成形はこれらの溶液を用いて湿式法および乾式法で行なわれるが、得られる成形物はすべて α -ヘリックスであり、その凝集状態および分布は上記の溶液構造に依存することが確認されている¹⁷⁾。したがってPMG 成形物の種類によって使用する原液の性質を変化させることが必要である。たとえば繊維の場合には配向させやすく、かつ延伸による β 型構造への変化が十分に行なわれるように、またフィルムの場合には機械的性質が等方性になり、結晶化による白濁を生じないような溶液を成形用原液として選択しなければならない。

3. PMG 繊維

3-1. 紡糸

PMG の紡糸に際しては前章に述べたように PMG のヘリックス溶媒中でモノマーを重合して得られる重合反応液を直接紡糸原液として使用することが有利とされ、現在まで主として湿式紡糸法が検討されている^{8), 18)}。Courtaulds から毎分 260 m もの高速で紡糸する方法^{8a)}が発表されているが、この場合には紡糸原液が光学的異方性であることが不可欠であるとされている。

繊維を生産するには生産性のほかに紡糸工程の安全性が問題となる。PMG の湿式紡糸に使用される凝固剤と

してはケトン、酢酸エステル、アルコール、エーテルなどが知られているが、いずれも引火点の低い可燃性溶媒であるため工業的規模での紡糸は事実上不可能である。著者らはすでにこれら公知凝固剤と比較しても凝固性能の劣らない不燃性凝固剤を見出し、工業的な PMG 湿式紡糸法を確立している¹⁹⁾。

第2表は PMG 繊維の物性値を示したものであるが、実用上要求される諸性能を満足しているうえ、湿時の強度が乾時のそれを上回るなど興味深い特性を持っている。

3-2. PMG 繊維の特性

衣料用繊維の分野で PMG 繊維がいかなる地位を占めるかを予測するため、主として消費科学的見地から PMG の各種特性を測定した。その結果、光沢、触感がいかなる繊維よりも絹に近いこと、耐光性、耐熱性がすぐれていること、吸湿、放湿速度が非常に早く、発汗してもすみやかに外部へ放出される着心地の良い繊維であることなどが明らかになった。

3-2-1. 光沢

未精練の絹、PMG、アセテート、ベンベルグなどのフィラメントを試料とし、信州大学沢路教授の考案になる三次元光沢計²⁰⁾ (城南製作所製)を用い、Jeffries 法によって測定した。結果は第3表に示したように PMG は絹に近い光沢を示すことがわかる。織物について城南製作所製の顕微光沢計を用いて測定したところ、全く同じような結果が得られた。

第3表 Jeffries 法による光沢測定

	60-0	60-30	60-60	60-90
絹(未加工)	1.08	1.07	1.07	0.54
PMG	1.17	1.13	1.33	0.63
アセテート	1.25	1.27	1.32	0.81
ベンベルグ	1.30	1.35	1.39	0.93

三次元光沢計 偏光フィルター使用

1: 絹, 2: PMG, 3: ベンベルグ, 4: シルキーテトロン (城南製作所で測定されたもの)

第6図 触感を示す波形

第2表 PMG 繊維物性値

項 目 (単位)			測定値
強 伸 度	織 度 (d)		1.88
	単繊維強度	乾 (g/d)	3.15
		湿 (g/d)	3.37
		強力比 (%)	107.0
		変動率 (%)	11.8
		結 節 (g/d)	2.29
		結節強力比 (%)	73.0
		引かけ (g/d)	2.89
		引かけ強力比(%)	92.0
	単繊維伸度	乾 (%)	21.4
		湿 (%)	29.6
	フィラメント単繊維数本		40.0
	フィラメント 強力	乾 (g)	190.0
湿 (g)		211.0	
強力比 (%)		111.0	
ヤ ン グ 率 (g/d)		31.0	
平 衡 水 分 率 (%)		2.4	

第4表 PMG 繊維の耐光性

項 目 (単位)		測 定 値
強度変化	照射前 (g/d)	3.15
	照射後 (g/d)	3.08
	強度保持率 (%)	98.0
変 色		ほとんどなし

3-2-2. 触感

絹は摩擦に対して特有の挙動を示し、手でこすると絹鳴りと呼ぶ現象を生じることはよく知られている。絹鳴りを定量的に捕える方法として、織物の経糸に平行なナイロン糸を接触させて引張り、張力が増加し静止摩擦で耐えられなくなるとナイロン糸が動き、動くと同時に張力が急激に低下するサイクルをくり返して一連の波形を測定し解析する試みがなされている²¹⁾。精練した絹、市販品のペンベルグ、シルキーテトロン[®]の2-2斜文織物について、城南製作所で試作した装置を使用して測定してみた。第6図に示したようにPMGの波型が非常に絹に似ており、実際に織物にシャリ感があることから、繊維の表面構造が絹に近いものと考えられる。

3-2-3. 耐光性

フェードオメーター中で200時間照射してみたが、第4表に示すように耐光性良好で、絹のように黄変しないことがわかった。

3-2-4. 耐熱性

150℃の空気浴中での強度保持率を経時的に測定するとともに、所定温度で20分間湿熱処理をしたのちの強

1: PMG, 2: ポリエステル, 3: オーロン,
4: ナイロン (2~4 は片山: アクリル系合成繊維,
258 (1959) より引用)

第7図 加熱時間と強度保持率

第5表 湿熱処理によるPMG 繊維の強度変化

処 理 温 度 (℃)	強度保持率 %
(原糸)	(3.15 g/d)
120	122.3%
140	128.0
150	134.1
160	142.9
170	143.6
180	143.9

度保持率を測定してみた。

結果は第7図、第5表に示されているが、熱処理条件によっては強度が増加するほど耐熱性がよいことがわかった。

またはPMG熱セット性があり、仮ヨリ方式では180℃以上、イタリア方式では120℃湿熱処理により、光沢、強度ともにすぐれたウーリー加工糸が得られる。

3-2-5. 水に対する性能

光沢とか触感のほかには肌の近く、あるいは肌に直接触れるような場合の着用性能を評価する際に参考となる水に対する性質をPMG繊維について測定してみた。比較のため市販のフィラメント織物6種について同一測定を行なった。試料は第6表のような織物であるが同一条件で精練を行ない、油脂分が残らないよう十分注意し、20℃, 65% RHに調湿したのち測定に供した。

a. 吸湿性 20℃, 65% RHの環境でトーションバランスを用いて経時的な重量増加を測定した。各試料につき5回測定した $100(w_t - w_0)/(w - w_0)$ の平均値を吸湿率として第8図に示した。ただし $w_t = t$ 時間後の重量, w_0 = 絶乾重量, w = 吸湿の恒量値 (調湿重量) である。

b. 放湿性 調湿した試料を島津製作所製速乾精密天秤により105℃, において乾燥し経時的な重量減少を測定した。放湿率-時間の関係を第9図に示す。

c. 吸水速度 調湿した試料につき20℃, 65% RHの環境で毛細管上昇法²²⁾により測定した。結果は第10

第6表 試料の詳細

試料 No.	織 維 名	印*	組 織 名	厚さ (cm)	重さ $\times 10^{-2}$ (g/cm ²)	見かけ比重	空間率 (%)
1	ナイロン	○	平	0.0182	0.993	0.546	52.1
2	シルキーテトロン	▲	2-2 斜文	0.0081	0.610	0.753	45.4
3	ペンベルグ	△	2-1 斜文	0.0078	0.521	0.668	56.6
4	PMG	●	2-2 斜文	0.0115	0.522	0.453	66.2
5	絹	◎	2-2 斜文	0.0084	0.359	0.433	67.7
6	アセテート	○	2-2 斜文	0.0185	1.178	0.637	51.7

* 第8~10図においてこの印を用い表示する。

第8図 各種繊維の吸湿挙動

第9図 各種繊維の放湿挙動

▲: シルキーテトロン, ●: PMG, ○: アセテート, ◎: 絹, ◦: ナイロン, △: ベンベルグ

第10図 各種繊維の吸水挙動

図に示す。

d. 保水量 丹羽ら²²⁾の方法により測定したが、脱水はナショナル洗濯機「うず潮」を用い3分間遠心脱水した。空間率が大きな織物ほど吸水性能が良好である²³⁾とのことから、繊維素材と吸水量との関係を見るために

第7表 保水量

繊維名	単位容積あたりの保水量 (g/cm ³)	単位容積中の単位繊維容積あたりの保水量 × 10 ⁻² (g/cm ³)	脱水後の単位容積中の単位繊維容積あたりの保水量 × 10 ⁻² (g/cm ³)
ナイロン	0.559	1.17	0.253
シルキーテトロン	0.976	1.79	0.490
ベンベルグ	1.375	3.17	0.885
PMG	1.087	3.21	0.563
絹	1.780	5.51	1.643
アセテート	0.998	2.06	0.592

第7表のように単位容積中の単位繊維容積あたりの保水量を求めた。

人体の表面に出てきた水分はまず肌着素材の表面、次いで組織間、繊維間の毛细管隙、繊維自身へと順を追って吸収され、肌着材料の吸水能力が高いほどすみやかに飽和し、肌着内に液状で広がる。また汗が皮膚上にたまったとき、肌着に保水性、吸水性があればこれを蓄積し、さらに拡散して不快感を除くことになる²⁴⁾。

丹羽ら²⁵⁾は肌着材料の水分移動特性の着用感に及ぼす影響を検討し、吸湿量、吸水量、吸水速度の大きい親水性肌着ほど快適であること、皮膚上に残る水分量の少ないほど快適感が高いことなどを報告している。

PMG 繊維は平衡水分率こそ天然繊維に比較して少ないが、吸水速度、吸水量とも親水性の天然繊維に近い値を示し、しかも吸湿、放湿がすみやかに進行することから、天然繊維に近い着用感を与えるであろうことが測定値によって示された。

このことは筆者らが試作したトリコット肌着、靴下、スポーツシャツなどの着用試験結果と全く一致している。

第1表に述べたポリ-DL-メチオニンも水分率が比較的低いにもかかわらず水蒸気透過性はすぐれていた。この性質はポリ-α-アミノ酸に共通したものと考えられるが、速乾性を強調しているポリエステル繊維が元来全く水分を吸収しないのに対し、ポリ-α-アミノ酸繊維が速乾性でありながら水分を多量に吸収する事実は、このポリマーの二次構造と関連して非常に興味深い現象と思われる。

4. PMG フィルム

繊維について見出された既存の合成高分子には認められない PMG の特性は、当然のことながらフィルムの方野にもこの物質の広い用途が存在していることを物語っている。たとえば合成皮革の表面仕上塗料として一部のレザーメーカーが PMG を使用しており、ポリアミノ酸皮革として表面に PMG 層を有する商品が現実に販売

されている。

ポリアミノ酸皮革の特徴としては耐熱性、耐光性、耐老化性にすぐれ、触感が天然皮革に似ており、粘着性がなく、くっきりとしたしぼが入るなどの点があげられているが、短所として伸度、弾性回復に乏しく、接着性が悪い点が指摘されている。

しかしながら PMG 溶液に関する知識が一般に普及しておらず、PMG の成膜方法について深く追究されていなかったために生じたと思われる問題点がいくつかあり、今後の利用法の進歩によってさらにすぐれた性能が引出される可能性がきわめて大きい。

4-1. PMG の成膜

PMG フィルムは湿式紡糸と同一の発想に基く湿式成膜法²⁰⁾、あるいは単に溶剤を蒸発させる乾式成膜法のいずれによっても製造できるが、合成皮革の表面仕上に利用できるのはさしあたり乾式成膜法であるため、本稿では乾式法に限って述べてみたい。

PMG フィルムの成膜原液としては、PMG の等方性溶液、異方性溶液のいずれでも使用できる。等方性溶液から得られるフィルムは機械的性能に方向性がないが、

異方性溶液より成膜したもの 1: 縦方向, 2: 横方向
等方性溶液より成膜したもの 3: 縦方向, 4: 横方向

第 11 図 PMG フィルムの応力-ひずみ曲線

●: 縦方向, ○: 横方向, 等方性溶液より成膜

第 12 図 重合度とフィルム強度との関係

第 8 表 PMG 濃度とフィルム強伸度

濃度 (wt %)	粘度 (cp)	厚さ (μ)	強度 (kg/mm ²)	伸度 (%)
10	20,800	43.4	4.47	111
8	29,200	46.5	4.43	106
6	100,000	30.3	2.69	73
4	25,250	22.2	2.77	60

スリット幅 0.5 mm 一定

第 9 表 スリット幅とフィルム強伸度

スリット幅 (mm)	厚さ (μ)	強度 (kg/mm ²)	伸度 (%)
0.75	79.0	4.44	111
0.50	63.4	4.47	111
0.25	35.8	4.23	139

濃度 10 wt%, 粘度 20,800 cp

異方性溶液のいずれでも使用できる。等方性溶液から得られるフィルムは機械的性能に方向性がないが、異方性溶液から得られるフィルムには方向性がはっきり現われている。代表的な応力-ひずみ曲線を第 11 図に示す。

比較的低伸度で最大抗張力近くに達し、そのまま切断まで伸びて行くのが特徴的、風合がゴムのでなく革的であることがよく理解できる。

PMG フィルムの機械的性質は溶液中の PMG 濃度、PMG 重合度により大きく影響される。第 8 表に PMG 濃度と強伸度との関係を第 12 図に重合度と強度との関係を示す。成膜原液を希釈してフィルムの厚さを薄くすることが現場ではよく行なわれるが、PMG の場合伸度低下の最大原因となる。スリット幅を調節してフィルムの厚さを変化させた場合にはこのような現象は全く認められない (第 9 表)。

PMG 溶液はかなり大きいミセルが分散していると考えられるので、溶媒の蒸発速度の不均一化などが原因となり、フィルムの屈折率が部分的に変化してタンパク光 (opalescence) を示すことがある。これは可塑剤の混合で防止できるが、高濃度溶液から注意して成膜するとみごとに真珠様光沢を示すフィルムが得られるので、逆に装飾用としての用途が考えられる。

4-2. PMG フィルムの改質

4-2-1. 可塑剤の混合

ややかたいといわれる風合を改質するために、可塑剤やポリマーブレンドが考えられる。可塑剤としては塩素化脂肪族炭化水素可溶であればすべて混合できる。PMG 100 部に対し 5 部程度の添加で風合が変化する。添加量が増大すると強伸度が低下するので、10 部程度の添加にとどめるべきである。表面仕上用としては移行性の少ない可塑剤を用いるべきであるが、PMG は塩素化炭化

第 10 表 可塑剤添加 PMG フィルム

可塑剤名称	添加量 対 PMG 100 部 (部)	強 度 (kg/mm ²)	伸 度 (%)	相溶性
TCP	10 30	3.11 2.17	97.7 89.3	○
DOP	10 30	3.41 1.94	95.7 86.2	○
DOZ	10 30	3.25 1.95	94.0 82.7	○
アデカサイザー D-90	10 30	3.01 1.57	85.0 70.8	×
アデカサイザー O-130	10 30	2.49 1.40	87.4 68.5	×
アデカサイザー P-300	10 30	2.25 1.52	81.0 53.6	×
アロクロール 1254	10 30	3.38 1.86	95.5 61.4	○
な し	0	3.50	95.8	—

水素と非常に親和性があるためこの系統の可塑剤の使用が推奨される。

PMG フィルムは折曲げや、引伸しによって白化する場合があるが、この塩素化炭化水素系可塑剤の添加によって完全に防止できる。第 10 表に可塑剤を添加した PMG フィルムの性質を示す。

4-2-2. ポリマーブレンド

他のポリマーを混合する場合も可塑剤の場合と同様、そのポリマーが PMG の溶媒に可溶であることがまず必要とされるが、ゲル化を生じない程度に PMG 溶液中に PMG の非溶媒を入れることは可能であるため、酢酸エステル、トルエン、DMF などに溶解して添加してもよい。PMG に比して耐熱性のおとるものばかりであるため、用途に応じた選択が必要である。二三のものにつき添加効果を次に述べる。

a. 各種合成ゴム 伸度増大の傾向あり。一般に相溶性悪く PMG 100 部対 10 部程度までが限度である。フィルムの着色、耐溶剤性、耐熱性の低下が問題。

b. 非晶性ポリエステル 伸度やや上昇。相溶性はあまり良くない。柔軟性は全く向上しない。接着性に好結果を与える可能性がある。

c. ポリブテン 伸度上昇効果が非常に大きい。95% のものが 158% に上昇した。ただしフィルム表面への移行が多少認められ、耐熱性が低下し、ヌメリ感が出る。

d. ポリ酢酸ビニル 相溶性良好であるがフィルムがかたくなり、伸度が低下する。

e. ポリアクリル酸エステル 相溶性良好であるが、フィルムがかたくなる。接着性は向上すると思われる。

f. ポリウレタン樹脂 市販品の多くは相溶性が悪く表面仕上剤として不適当であるが、なかには PMG と

第 11 表 エステル交換した PMG フィルムの物性

長鎖アルコール	エステル 交換率 (モル%)	極限 粘度	強 度 (kg/mm ²)	伸度 (%)
—	0	2.58	2.51	43
セチルアルコール	34.5	2.04	1.28	73
ドデシルアルコール	30.0	2.23	2.32	64
n-オクチル アルコール	35.0	2.39	0.91	74
2-エチルヘキシル アルコール	35.3	2.37	0.89	56

任意に混合可能なほど相溶性の良いものもあり、伸度、柔軟性、透明性が改善される。耐熱性、耐光性に注意すれば物性の欠点を相互に補って、天然皮革に最も近い合成皮革が得られる可能性がある。表面仕上のみならず中間層に PMG を使用することも大きいテーマとなろう。

4-2-3. PMG の変性

先に Southwest Research Institute において L-ロイシンとグルタミン酸- γ -n-ドデシルエステル (50:50) のコポリマーのフィルムが研究されていることが報ぜられた^{27), 28)}。グルタミン酸の長鎖アルキルエステルの N-カルボキシン無水物は調製がなかなか困難であるため、筆者らは PMG に長鎖アルコールを作用させ、エステル交換反応を行なってグルタミン酸メチルエステル-グルタミン酸長鎖アルキルエステルコポリマーを試作した。30 モル % 程度までは簡単にエステル交換が進行すること、エステル交換率の上昇につれてフィルムの強度が低下し、伸度が上昇すること、炭素数が多いほど強度低下が少ないことなどが判明した。耐溶剤性は PMG に比較して低下するが、光沢、触感は優美となるので PMG 改質の方向を示すものと考えている。第 11 表にエステル交換法により長鎖アルキル基を導入した PMG フィルムの物性を示す。

5. む す び

合成ポリアミノ酸のうちで最も早く工業的に利用されている PMG といえども、その数量は合成高分子工業材料全般から見れば未だ痕跡程度である。しかしながら耐熱性、耐光性、耐薬品性があり、吸湿、放湿がすみやかに行なわれ、光沢が絹に類似している繊維は従来みられなかったものであり、合成皮革の分野における利用と相まって、ポリアミノ酸の用途は今後次第に広まるものと考えている。

なお電子顕微鏡写真をご提供下さったお茶の水女子大学立花研究室、PMG 繊維の特性値測定に際しご指導賜わった神奈川県工業試験所繊維部、光沢および触感を測定された(株)城南製作所各位に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. B. Woodward, C. H. Shramm: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1552 (1947)
- 2) USP 2657972 (1953)
- 3) USP 2628886 (1953)
- 4) USP 2560584 (1951); 2572843 (1951); 2572844 (1951); 2592447 (1952)
- 5) USP 2608548 (1952)
- 6) 石塚由雄: 高分子, **8**, 607 (1959)
- 7) USP 2789973 (1957)
- 8) a) 日特公 昭 40-5926
b) 日特公 昭 41-6608
- 9) USP 2650214 (1953)
- 10) E. Fukada, M. Date, N. Hirai: *Nature*, **211**, 1079 (1966)
- 11) 日特公 昭 39-24878
- 12) 日特公 昭 42-7382
- 13) 日特公 昭 41-12517
- 14) 立花太郎: 私信
- 15) C. Robinson: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 571 (1956)
- 16) a) A. Wada: *J. Polymer Sci.*, **45**, 145 (1960)
b) V. Luzzati: *J. Mol. Biol.*, **3**, 506 (1961)
- 17) 高木ヤスオ: 未発表
- 18) 日特公 昭 40-27396; 日特公 昭 41-288;
日特公 昭 42-13735; 日特公 昭 42-19507;
日特公 昭 42-20739; 日特公 昭 43-6297
- 19) 岩月 誠: 未発表
- 20) 沢路雅夫: 応用物理, **29**, 698 (1960)
- 21) 沢路雅夫: 昭和 42 年繊維機械学会講演要旨集;
応用物理投稿中
- 22) 丹羽雅子, 高田範子, 戸梶伸子: 消費科学, **6**, 185 (1965)
- 23) 沢崎吉太夫: 繊維機械誌, **14**, 420 (1961)
- 24) E. R. Kaswell, L. Barish, C. A. Lermond: *J. Text. Inst.*, **52**, 508 (1961)
- 25) 丹羽雅子, 内野政子, 森下文子: 消費科学, **8**, 249 (1967)
- 26) Brit. P 935396 (1963)
- 27) *Chemical Week*, **97**, 83 (1965)
- 28) USP 3285953 (1966)

研究論文集「高分子化学」内容紹介

高分子の物理, 化学および一般基礎工学の研究論文

第 25 巻・第 282 号・1968

〔物 理〕

- [86] ポリカーボネートの特性
第 7 報 ポリカーボネートとその誘導体の動的粘弾性・・・・富川 昌美・藤本 徳 樹
- [87] 高分子溶液の機械的変性に関する研究
第 12 報 トリメチルシリルエーテルのカチオン重合物および酢酸ビニルの
光増感重合物より誘導されたポリビニルアルコール・・・・中村 和男・松沢 秀二・呉 祐 吉
- [88] 結晶性高分子皮膜の一軸伸張に伴う球晶の寸法変化について
第 2 報 光散乱法によるポリエチレン球晶の寸法変化の観察
・・・・小田 隆・茂木 正彦・森谷 雅彦・河合 弘 迪
- [89] On the Evaluation of the Second Virial Coefficient and Activity
in Dilute Solution by Vapor Pressure Osmometry ・・・・Kenji Kamide

〔化 学〕

- [90] ホルムアルデヒド系縮合樹脂に関する研究
第 3 報 アセトグアナミン樹脂とフェノールの共縮合反応・・・・浦 上 忠・松本 與二・大岩 正 芳
- [91] ポリ塩化ビニルとジブチルスズ, 二水素化ジブチルスズとの反応・・・・新川 泰利・森 川 洗
- [92] ポリイソプロペニルアルコールおよびポリプロペニルアルコールの合成
・・・・若槻 康雄・野 桜 俊一・村橋 俊 介
- [93] 数種のマレイン酸共重合物のラクトン化, 酸無水物形成
および電圧滴定・・・・坂 口 康 義・玉置 克之・野村 彰一・濃 添 成 美・西 野 潤
- [94] 各種の高分子カルボン酸の酸無水物形成・・・・坂 口 康 義・玉置 克之・野村 彰一・西 野 潤
- [95] ブテニルエーテルの $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるカチオン重合・・・・東村 敏 延・楠 堂 三 郎・岡 村 誠 三
- [96] $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるビニルエーテルのカチオン共重
合性に関する研究・・・・東村 敏 延・正 本 順 三・岡 村 誠 三
- [97] β -置換アクリルアミドの水素移動重合による α -ポリペチドの合成
・・・・今 西 幸 男・安 藤 忠 勝・岡 村 誠 三
- [98] ジエチル亜鉛-水素触媒によるエポキシドの重合機構
一触媒種の二面性について・・・・土 屋 昇 三・鶴 田 禎 二