を形成する上に水が寄与していることは明らかであり、その存在下でより安定な一つの結晶構造をとることがわかる。

一方、中性のセッケンと遊離の脂肪酸とがある定まった比率で存在する時、一つの結晶となり酸性セッケン (Acid soap) を形成することが知られているので、上記の結果はこの酸性セッケンの示す転移現象と見ることができ。

4 結 論

以上、2成分セッケン系の示差熱分析曲線の結果から次の事項が明らかになった。

(1) $C_{18}Na$ の中に $C_{18H}Na$, $C_{12}Na$ を加えると $103^{\circ}C$ のピークが強くなる。 $C_{18}-C_{14}$ 系は余り大きな影響を与えない。炭素数が6個異なる飽和脂肪酸でも結晶構造に乱れを示す。ただし

$C_{12}Na$ の中に $C_{18}Na$ を入れた場合の方が逆に $C_{18}Na$ の中に $C_{12}Na$ を入れた場合よりも結晶の乱れは少ない。 $C_{18H}Na$ の配合は結晶度を低下する。

(2) 2成分混合脂肪酸系の DTA 曲線から鎖状分子の溶融に対する分子論的解釈をすることができる。

(3) セッケン中に遊離脂肪酸が存在する場合には水をとって一つの異なるミセルを形成し、低温において安定な結晶を生ずるが、脱水すると脂肪酸の入れた影響が出て明瞭な熱転移を示さなくなる。

終りに臨み、本報文の発表を許可された旭電工業株式会社ならびに終始御指導下さった東京大学理学部高橋 浩博士に感謝の意を表わす。

ポリ β -プロピオラク톤の分子構造†

(昭和 38 年 11 月 4 日 受理)

和 才 剛・三 枝 武 夫・古 川 淳 二*

β -プロピオラク톤をジエチル亜鉛-水系触媒を用い低温 ($-25^{\circ}C$ ~ $-30^{\circ}C$) で重合させて得られる重合体は、結晶性で重合度もかなり高く、 $[\eta]=0.73$ 延伸が十分可能であった。この重合体を熱延伸した場合と、冷延伸した場合とは、分子構造が異なる。X線解析による繊維周期は前者で $7.02 \text{ \AA}$ となり、後者で $4.82 \text{ \AA}$ となる。前者を α 型とし、後者を β 型とする。 α 型は 2_1 らせん構造を有し、 β 型は平面ジグザグ構造を有している。

β 型を $65^{\circ}C$ で2時間熱処理を行なうと、完全に熱延伸した場合と同様の繊維周期を持つ α 型へ転移する。また重合体のクロロホルム溶液よりフィルムを作成する際、溶剤を急速に蒸発させると β 型が得られ、徐々に蒸発させると α 型が得られる。両者の赤外吸収スペクトルは顕著な相違が観察される。このことは赤外吸収スペクトルが分子間相互作用を無視できるものであるとすると、このような顕著な相違は分子構造の相違を意味するものであり、先きのX線解析の結果と矛盾しない。

1 緒 言

β -プロピオラク톤は硫酸、塩化鉄(III)等の酸触媒、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ触媒、または食塩等の塩類の存在で容易に開環重合して固体状ポリエステル型重合体を生成することは古くから知られている¹⁾。また最近では著者らの研究室から有機金属化合物を用いた重合^{2,3)} や岡村らの放射線による固相重合^{4,5)} や、福井らの金属塩を触媒とした重合^{6,7)} も行なわれている。

放射線による低温固相重合や金属塩を触媒とした重合では比較的高重合度のものが得られるようであるが、酸、アルカリ、また

は先の有機金属化合物を用いた触媒重合ではいずれも極限粘度が $0.1 \sim 0.2$ 程度で、あまり高重合体は得られていない。著者らは有機金属化合物を用いて、重合度を高くするための実験として、ジエチル亜鉛-水系 ($ZnEt_2/H_2O=1/1$) 触媒による低温重合を行ない、比較的高重合度を有する重合体を得たので、この重合体の分子構造の検討を行なった。放射線固相重合の場合は、重合物がそのまますでに分子配列をしているので、その重合物をそのままX線写真を撮影して繊維写真を得ている。そしてこの分子構造は平面ジグザグ構造より若干回転してヘリカル形態を持ち、繊維周期は $4.3 \text{ \AA}$ であることはすでに報告⁸⁾ されている。また金属塩触媒の場合はこの重合体を冷延伸した際の分子構造⁷⁾ が、放射線重合体と同様に繊維周期は $4.3 \text{ \AA}$ であり、若干回転したヘリカル形態を持つとして説明されている。著者らの実験によって明らかになったことは、ポリ β -プロピオラク톤は熱延伸したものと、冷延伸したものとではX線繊維写真はまったく異なり、前者はその繊維周期 $7.02 \text{ \AA}$ の 2_1 らせんの分子構造を有し、後者のそれは $4.82 \text{ \AA}$ であり、平面ジグザグ構造を有していることが明らかとなった。

以下両者の分子構造について報告する。

8) 林ら、第4回放射線化学討論会 (1961)。

† 本報を「ラク톤ポリマーの構造 (第1報)」とする。

* 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) T. L. Gresham, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 998 (1948)。

2) 古川、鶴田、井上、友井、第10回高分子年次大会 (1961)。

3) S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta, J. Furukawa, *Makromol. Chem.* 48, 229 (1961)。

4) 岡村、林ら、*Isotopes and Radiation* 3, 510 (1960)。

5) 岡村、東村、田中、*工化* 65, 707 (1962)。

6) 福井、鍵谷、清水、左納、第10回高分子年次大会 (1961)。

7) 福井、鍵谷、清水、左納、高分子討論会 (1961)。

2 実験方法

モノマーは市販品を使用前に蒸留し、20 mmHg, 60°C, または 10 mmHg で 51°C の留分を用いた。重合方法としては、硬質ガラス試験管より作った封管を用い、仕込は乾燥窒素気流中で、溶媒は *n*-ヘキサン 10 ml にジエチル亜鉛 0.5 mol% を加え、これを 0°C に冷却してジエチル亜鉛と当モルの水を加えてよくかきまぜ、黄色の沈殿を作り、これを -30°C のメタノール-ドライアイス系に入れ冷却した後、 β -プロピオラクトンを 0.1 mol 加えて、封管し 3 日間放置したものである。重合温度は -25~-30°C になるように調節した。反応後内容物をクロロホルムに溶解し、エチルアルコールで重合物を析出させ、減圧常温乾燥を行なって定量とした。極限粘度はクロロホルム溶液より測定して 0.73 の値を得た。重合物はクロロホルムの溶液とし、これを水銀面上に浮かべたガラス板上に展開して溶剤を蒸発させて所要の厚さの固体フィルムを作り、これを赤外吸収スペクトルに溶剤の吸収バンドが認められなくなるまで室温で減圧乾燥を行なって得た。このフィルムを 65°C の熱水中で約 500% 熱延伸して、さらに 65°C で窒素気流中で熱処理を行なって α 型重合体の延伸試料とした。 β 型の試料はフィルムを約 700% 冷延伸して作った。また α 型試料をさらに冷延伸すると β 型の重合体試料が得られ、 β 型試料を 65°C で 2 時間熱処理すると α 型試料が得られることもわかった。

赤外吸収スペクトル測定用のフィルムは重合体をクロロホルム溶液として、先きのフィルムを作る場合と同様に水銀面上に浮かべたガラス板上に展開して、溶剤の蒸発速度を変化させて作った。 α 型の試料はクロロホルムの蒸気存在する雰囲気中で徐々に蒸発させて作った。また β 型の試料はクロロホルムの溶剤を減圧下に急速に蒸発させて作った。X 線撮影の条件は対陰極に銅を用いて、 $\text{CuK}\alpha$ 線を得るためにニッケル箔のフィルターを使用し、電圧は 40 kV, 電流 15 mA とした。

3 実験結果および考察

3.1 ポリ β -プロピオラクトンの赤外吸収スペクトル

ポリ β -プロピオラクトンの赤外吸収スペクトルは図 1 に β 型および図 2 に α 型のものをしめた。

両者の赤外吸収スペクトルを比較すると、大きな相違は 1500~1250 cm^{-1} の間の CH_2 の変角振動に起因すると考えられる吸収である。また 1100~900 cm^{-1} の間の C-C の伸縮振動に起因すると考えられる吸収、および 800 cm^{-1} 付近の CH_2 の横ゆれ振動に起因すると考えられる吸収も異なっている。赤外吸収スペ

図 2 α 型 ポリ β -プロピオラクトンの赤外吸収スペクトル

タトルが分子間相互作用を無視できるものであるとすると、このような顕著な相違は分子構造の相違を意味すると考えられる。表 1 はこれら両者の赤外吸収スペクトルの相違、および吸収バンドの帰属をしめたものである。

表 1 α 型および β 型のポリ β -プロピオラクトンの吸収バンドの帰属

α 型		β 型		帰 属
波数 (cm^{-1})	強 度	波数 (cm^{-1})	強 度	
2960	m	2960	m	C-H 伸縮振動
2910	w	2910	w	
1725	vs	1725	vs	C=O 伸縮振動
1455	m	1460	m	
1420	sh	1430	m	CH ₂ の変角振動 { CH ₂ のはさみ振動 " 絞ゆれ振動 " ひねり振動
1400	sh	1395	m	
1388	m	1375	m	
1372	m	1355	s	
1355	m	1330	sh	
1330	sh	1260	m	
1268	m			C-O 伸縮振動 および C-C 伸縮振動
1210	sh			
1170	vs	1170	vs	
1072	m	1075	m	
1035	sh	1040	sh	
1020	sh			
1010	s	1012	s	CH ₂ の横ゆれ振動
998	sh	1000	sh	
930	w			
845	w			
825	w			
803	w	803	w	

しかし、この帰属は経験的なものにすぎず、赤外二色性や重水素化試料等によって、更に詳細な検討を必要とするであろう。 α 型と β 型のポリ β -プロピオラクトンの赤外吸収スペクトルを比較すると、 CH_2 の変角振動の吸収や、C-C の伸縮振動と考えられる吸収では、 α 型の方が β 型よりも吸収バンドの数が多いになっている。このことから、 α 型の分子構造の方が β 型の分子構造よりも複雑な構造を持っているのではないかと推測できる。赤外吸収スペクトル測定用のフィルムを作る際、クロロホルムの蒸発速度を早くすると β 型ができ、遅くすると α 型ができ、また β 型を熱処理すると α 型へ転移することより、 β 型より α 型の方がより安定型であると考えられる。

3.2 X線回折

クロロホルム溶液から作ったポリマーフィルムを 65°C の熱水中で約 500% に熱延伸して、更に 65°C で窒素気流中で 1 時間熱処理して α 型ポリ β -プロピオラクトンの延伸試料とした。また β 型の試料はフィルムを約 700% 冷延伸して作った。図 3 および図 4 に両者の繊維写真をしめす。

両者の各回折点の網面間隔および強度を表 2 および表 3 にしめす。

図 1 β 型 ポリ β -プロピオラクトンの赤外吸収スペクトル

図3 α 型ポリ β -プロピオラクトンの繊維写真 図4 β 型ポリ β -プロピオラクトンの繊維写真表2 α 型ポリ β -プロピオラクトンの網面間隔および強度

回折点	2θ	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	強度
a	$22^\circ 43'$	0.197 ₁	3.90 ₀	vs
I _a	22°	0.190 ₈	4.03 ₀	s
I _b	$27^\circ 42'$	0.239 ₄	3.21 ₀	w
II ₀	$25^\circ 25'$	0.219 ₈	3.51 ₀	s
II _a	$31^\circ 4'$	0.267 ₈	2.87 ₅	m

表3 β 型ポリ β -プロピオラクトンの網面間隔および強度

回折点	2θ	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$	強度
a	$11^\circ 7'$	0.096 ₀	7.95 ₀	m
b	$22^\circ 18'$	0.193 ₄	3.98 ₁	vs
c	$25^\circ 49'$	0.223 ₃	3.44 ₈	vw
d	29°	0.250 ₄	3.07 ₀	m
e	$34^\circ 13'$	0.294 ₀	2.61 ₀	m
f	$39^\circ 56'$	0.341 ₅	2.25 ₄	m
I _a	$22^\circ 18'$	0.193 ₄	3.98 ₁	s

層線上の回折点より繊維周期を求めると、 α 型の場合は表4のようになる。

表4 α 型ポリ β -プロピオラクトンの繊維写真上の層線上回折点よりの繊維周期 (C)

回折点	$\sin X$	$d(\text{\AA})$	$C(\text{\AA})$
I _a	0.219 ₃	7.02 ₂	7.02
I _b	0.2220	6.93 ₀	6.94
II _a	0.437 ₅	3.52 ₀	7.04
	$\sin \theta$		
II ₀	0.219 ₈	3.50 ₃	7.01

表4 から明らかなように、 α 型の繊維周期は $7.02 \text{ \AA}$ であり、一方、 β 型の場合は第1、第2層線より、繊維周期は $4.82 \text{ \AA}$ であることがわかった。

3.3 ポリ β -プロピオラクトンの分子構造

β 型のポリ β -プロピオラクトンの繊維周期は $4.82 \text{ \AA}$ であり、これはちょうど β -プロピオラクトンの1個のモノマー単位が開環して、平面ジグザグにのびきった時の長さとも一致する。このことより、 β 型の分子構造は平面ジグザグ構造であると考えることができる。一方、 α 型のポリ β -プロピオラクトンの繊維周期は $7.02 \text{ \AA}$ であり、これは β -プロピオラクトンのモノマー単位が2個で1回転した分子構造を考えることができる。両者の分子構造の模型

図5 β 型ポリ β -プロピオラクトンの分子構造 図6 α 型ポリ β -プロピオラクトンの分子構造

を図5および図6にしめす。

更に、 α 型試料の傾角写真では (001) の回折点のうち (002) および (004) を観測することができ、このことは、一応、ポリマー分子鎖が 2_1 らせん軸を有していることを裏づけるものと考えられる。一方、 β 型試料に (001) の回折点の消滅則は存在しない。そして、図4より明らかなように、子午線が長く尾を引いているが、このことは (001) 面が一平面上になくて、図7のように凸凹しているものと考えられる。

図7 β 型ポリ β -プロピオラクトンの分子鎖配列模型

3.4 ポリ β -プロピオラクトンの β 型から α 型への転移

熱延伸した α 型ポリ β -プロピオラクトンは更に冷延伸することにより β 型へ転移する。また β 型の分子構造を有するものは 65°C で2時間温水中で無緊張熱処理を行なうと完全に α 型へ転移する。この際フィルム延伸方向の距離は短縮する。

熱処理を完全に行なわず、20 分程度の熱処理の場合、この試料のX線繊維写真は図8のようになり、 α 型の場合にあらわれる回折点 I_a と II₀ と、 β 型の場合にあらわれる回折点 I_a と長

図8 β 型ポリ β -プロピオラクトンを 65°C にて20 分間熱処理した時のX線繊維写真

い子午線とを同時に観察することができる。この場合には、ポリβ-プロピオラクトンの分子構造はα型とβ型の混合したものとなると考えられる。

なお、本実験の一部は日本化学会第15年会(1962年4月、於京都大学)において発表した。

ポリグリコリドの分子および結晶構造†

(昭和38年11月4日受理)

広野浩由・和才 剛・三枝武夫・吉川淳二*

グリコリドは水銀、三フッ化アンチモン等の触媒系で重合することはすでに知られている。著者らは新たに、グリコリドの重合において、 AlEt_3 や $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ のような有機金属触媒でも重合することを見出した。得られた重合体は高い結晶性を示し、窒素雰囲気中で融解し、延伸試料を作ること成功した。X線解析の結果、主鎖に沿う反復周期は $7.04 \text{ \AA}$ であり、分子構造は2個のモノマー単位が平面ジグザグに伸びた距離と一致する。格子定数は、 $a=6.36 \text{ \AA}$, $b=5.13 \text{ \AA}$, $c=7.04 \text{ \AA}$ および $\gamma=90^\circ$ で斜方晶系に属す。測定された密度は、 1.605 g/cm^3 であるので格子の中に含まれるモノマー単位の数4個であり、消滅則より対応できる空間群は $D_2^4-P_{212121}$ であることがわかった。

1 緒 言

4員環ラクトンであるβ-プロピオラクトンは、 $\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$ や、その他有機金属触媒で重合し、重合体は結晶性を示し、その分子構造については、前報¹⁾で報告した。

グリコリドも水銀²⁾ や三フッ化アンチモン³⁾ のような触媒系での重合は知られている。著者らは AlEt_3 , $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系および、 $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ を重合触媒に用いると、グリコリドが容易に開環重合して、 $-(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2)_n-$ 型のポリエステルが得られることを見出した。

従来の重合法はいずれも塊重合で 200°C 近い高温を必要としていたが、著者らの方法によると、溶液重合で 70°C 程度の温度で重合する。また重合速度は小さいが、室温でさえも重合が起こる。ここに得られた重合体は、高い結晶性を示し、延伸試料を作ることができた。

モノマー単位の主鎖に CH_2 基を1個多く含むポリβ-プロピオラクトンにくらべて、ポリグリコリドの融点は 260°C と高い値を示し、またこれは通常の有機溶剤には全く不溶であり、耐酸、耐アルカリ性も非常にすぐれている。

この報告では主として、ポリグリコリドの構造に関して行なった結果について報告する。

2 実験方法

市販のグリコール酸を $170\sim 180^\circ\text{C}$ に加熱し、水が留出なくなしてから更に2時間、約 15 mmHg で、 $170\sim 180^\circ\text{C}$ に保つ。得られた残留物を粉末にする。この粉末と少量の三酸化アンチモンとの混合物を、窒

† 本報を「ラクトンポリマーの構造(第2報)」とする。

* 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) 和才, 三枝, 古川, 工化 67, 601 (1967).

2) H. H. Kleine, J. Kleine, Brit. P. 755, 447 (Aug. 22, 1956).

3) C. E. Lowe, U. S. P. 2, 668, 162 (Feb. 2, 1954).

素気流下、約 10 mmHg , $250\sim 270^\circ\text{C}$ に保たれたフラスコ中に少量ずつ加えてゆく。留出物を酢酸エチルにとかし、活性炭で脱色精製したのち、同溶剤より再結晶する。グリコリドモノマーの融点は 82.6°C であり、その赤外吸収スペクトルと粉末X線干渉図をとった。なお、赤外吸収スペクトル用の試料は、グリコリドをクロロホルム溶液とし、これを水銀面上に浮かべた岩塩板上に展開して溶剤を蒸発させて作った。

重合触媒としては、 AlEt_3 , $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{Oi-Pr})_3$ を使い、ジオキサンを重合溶剤として、 70°C で約3時間加熱した。得られたポリマーを粉末にし、塩酸とジオキサンで洗浄した。その後、ポリマーを窒素気流中で融解し、熱延伸試料を作り、更に室温で冷延伸した。繊維写真の撮影には、ニッケル箔フィルターを通した $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、 40 kV , 15 mA で2時間露出した。

なお、浮沈法によりポリマーと同じ密度を示す濃度の塩化亜鉛水溶液を作り、その水溶液の密度をピクノメーターで測定し、 1.605 g/cm^3 であった。また、加熱した鉄板上で、ポリマーを融解し、フィルムを作り、その赤外吸収スペクトルを測定した。

3 結果および考察

3.1 モノマーの赤外吸収スペクトルとX線図

図1にグリコリドの赤外吸収スペクトルを示し、その帰属を表1に示す。

図1 グリコリドの赤外吸収スペクトル