きするとともに、イドラビッドの製造法を示唆するとも考えることができるようである。また、NMR 測定の場合試料の重水への溶解度が小さいため、明確なスペクトル図が得られなかったが、1.27~1.41 ppm に見られる、いわゆる double doublet peak は普通の形とは異なるが、明らかにイソプロピル基の存在を示すと考えてよいようである。ただし、ここに見られる4個のピークが、イソプロピル基中のメチル基の非等価性に基づくものか、あるいはナフタリン核に対するイソプロピル基の導入位置による、わずかな化学シフトの差に由来するものかは、この結果のみからは断定できないが、いずれの場合にしても7.68 ppm 付近のナフタリン核に基づくピークとの積分強度の比^{*6}から、イソプロピル基はナフタリン核に対し、平均約2個導入されているものと推定される。これらの試料の元素分析の結果(表2)は、ともに平均組成ジイソプロピルナフタリン・モノスルホン酸カリウムを主成

^{*6} たとえば、試料(A)ではナフタリン核に属する陽子とイソプロピル基内のメチル基に属する陽子の強度比は、およそ5:12(ジプロピルナフタリン・モノスルホン酸塩の構造をとるとき理論強度比は5:12)となっている。

表2 元素分析

試料	C (%)	H (%)	K (%)
実測値 { イドラビッド・スルホン酸カリウム塩	56.1	5.8	11.3*
{ プロピル(ノルマル)ナフタリン・スルホン酸カリウム塩	56.3	5.7	11.2*
{ ブロピル(イソ)ナフタリン・スルホン酸カリウム塩	57.1	5.8	11.5*
計算値 { モノプロピルナフタリン・モノスルホン酸カリウム塩	51.1	4.3	18.4
{ ジプロピルナフタリン・モノスルホン酸カリウム塩	58.2	5.8	11.8

* 灰分を硫酸カリウムと考え、これよりK%を求めた。

分とするものであることを示し、NMRの結果と一致している。

以上の結果、ならびに硫酸触媒による芳香族核に対するアルキル化反応機構より、著者らの入手した市販のイドラビッドは、Schrauth が発表したオクタヒドロアントラセン・モノスルホン酸を主成分とするものではなく、ジイソプロピルナフタリン・モノスルホン酸の平均組成を有するものを主成分とするものであることを推定することができた。

本研究を行なうに当り有益なるご助言、ならびに試料を提供していただいた東北大学名誉教授・西沢恭助先生、油脂分解を担当された亀石計夫、およびNMRスペクトル測定の便宜を与えられた東北大学理学部 丸山雅雄の各氏に感謝の意を表する。

前 照 射 レー ヨ ン へ の 懸 濁 グ ラ フ ト 重 合

(昭和42年3月30日受理)

後藤田正夫^{*1}・久保田 宏^{*2}・景山英一^{*1}・野崎文男^{*1}・尾見信三^{*2}・宇田川 昂^{*1}

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、あらかじめ電子線で照射したポリノジックレーヨンへのスチレン乳化グラフト重合における乳化剤および酸素の影響について報告した。本報告においてはこれに関連して、乳化剤をまったく含まないスチレンの分散懸濁相におけるグラフト重合について述べ、前報¹⁾の乳化系グラフト重合と比較したい。

2 実 験

試料綿およびその照射条件、グラフト操作法などの大部分はほぼ前報¹⁾に準じた。使用した実験装置は二種類あって、そのひとつは前報¹⁾記載の内容積約500 mlの反応器をもつ静止反応装置、もうひとつは図1に示すようにカキマゼ羽根を有するカキマゼ反応装置である。前者を使用する場合には、前報¹⁾記載の方法に準じて(ただし乳化剤を添加せず)スチレンと水との混合物をミキサーによってかきまぜ、スチレン懸濁液を調製してできかぎり手早く前報¹⁾に準じてグラフト重合に供した。後者のカキマゼ型

図1 カキマゼ型反応装置

反応装置を使用する場合には、ステンレス製金網中に入れて空気排気および窒素置換を繰り返し酸素除去した照射試料綿に、窒素置換した水およびスチレンの混合液を送入して、カキマゼ羽根を200 rpmの速度でかきまぜ、反応槽中のモノマー分散滴の均一懸濁状態を保ちつつグラフト反応を進行せしめた。なお、この場合には懸濁液の安全性増加のためにポリビニルアルコールを反応液に対して0.1 wt%添加した。本方法においては反応器上部空間に常時高純度窒素ガスを送入しつつ、反応進行中の空気漏入を防いだ。

3 実験結果と考察

グラフト率およびグラフト効率の反応時間依存性を図2に示した。図2からスチレン懸濁液を反応進行中終始かきまぜ状態にお

^{*1} Masao GOTODA, Eiichi KAGEYAMA, Fumio NOZAKI, Akira UDAGAWA 日本原子力研究所高崎研究所: 高崎市綿貫町。

^{*2} Hiroshi KUBOTA, Shinzo OMI 東京工業大学化学工学科: 東京都目黒区大岡山。

1) 後藤田正夫, 景山英一, 上埜武夫, 野崎文男, 宇田川 昂, 工化, 70, 1578 (1967)。

図2 グラフト率およびグラフト効率と重合時間の関係

—*—: グラフト効率 —○—, —●—: グラフト率
I: 静止系 II: かきまぜ流動系

く操作(曲線II)において、静止系のそれ(曲線I)よりもとくに反応後期に、グラフト速度の低下を小さく保ち得ることがわかる。なお、乳化剤を含まない本報告の懸濁グラフト法で特徴的なのは反応時間が長い場合、したがってグラフト率が大きくなる場合にも懸濁液中にホモ重合体を生成せず(統報において述べるように、繊維まわりまたは繊維内部にはベンゼン抽出可能なホモ重合体を若干生成していた)、グラフト効率を見かけ上100%に保ち得たことである。ここに報告する懸濁グラフト重合法で問題なのは、懸濁液中のスチレン滴の大きさおよびその大きさの経時変化である。スチレン懸濁液をグラフト反応進行中、終始かきまぜ

状態においた場合(図1記載の装置で回転数200rpmの条件下で)スチレン滴の大きさは平均約2mm程度であって、その大きさは経時変化をしない。ところで図2、曲線Iに示した懸濁液が静止している操作においてはその安定性が悪く、反応開始後数分のうちにスチレン滴が水相と分離浮遊する。したがって静止懸濁液における結果(図2、曲線I)とかきまぜ流動懸濁液における結果(図2、曲線II)とのちがいが、すなわち反応初期には同じようなグラフト率の経時変化が見られるのに、後期では後者の操作法においてのみグラフト率の向上が見られる事実は、スチレン滴からグラフトの起こる場所である前照射綿へのスチレン物質移動速度がスチレン滴の表面積と関係し、静止懸濁液では反応後期にこれが非常に小さくなるためと考えられる。

図2に示した結果を前報¹⁾の乳化系におけるグラフト率の経時変化と比較すると、かきまぜ流動懸濁液の場合、乳化系における結果と大きな相違は見い出されず、むしろほとんど同じとみなされる。ところで、本報告の懸濁グラフト重合法は前報¹⁾の乳化グラフト法における乳化剤濃度が0で、かつスチレン油滴が大きい場合に相当する。乳化系におけるスチレン油滴の大きさは1~10μであって、懸濁グラフト法における約2mmと比較して非常に小さい。したがって、スチレン油滴からのモノマー供給速度は前者のほうがはるかに大きいと考えられる。しかるに、観測されたグラフト速度は両者においてほとんど差がないことは上述のとおりである。それゆえに、静置懸濁法のようにモノマー分離がはなはだしく起きているときには供給速度が問題になるが、上記の程度のかきまぜ流動懸濁系および静置乳化系においてはいずれもモノマー供給速度はグラフト速度にくらべて大きく、律速段階がグラフト反応そのものにあるものと考えられる。

4,4'-オキシジフェニレンを主鎖に含むポリアミドの性質

(昭和42年5月8日受理)

西崎 俊一郎・不可三 晃^{*1}

1 緒 言

芳香族ポリアミドについては多くの報告があるが、4,4'-オキシジフェニレン基を含むものについて報告されたものは少ない。Cummings¹⁾は $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{-O-}$ とヘキサメチレンジアミンとの反応で得たポリアミドの性質について述べている。著者らはすでに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルあるいは4,4'-オキシジ安息香酸よりの全芳香族ポリアミドの性質^{2,3)}について報告したが、ここでは4,4'-オキ

シジ安息香酸と脂肪族ジアミン($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$, $n=2, 3, 4, 6, 7, 8, 9$)よりえたポリアミドの性質について述べる。

2 結果と考察

等モルの4,4'-オキシジ安息香酸ジクロリドとジアミンの界面重縮合(A法)あるいは4,4'-オキシジ安息香酸ジメチルエステルとジアミンの熔融重縮合(B法)によりえたポリアミドの性質を表1に示す。

いずれのポリマーもトリクロル酢酸溶液から紡糸可能で、ヘキサメチレンジアミン以上($n \geq 6$)の場合には、熔融紡糸も可能であった。また $n \geq 6$ のジアミンよりのポリアミドはm-クレゾール溶液より強靱なフィルムがえられた。

*1 Shun-ichiro NISHIZAKI, Akira FUKAMI 三菱電機株式会社中央研究所：尼崎市南清水字中野。

1) W.A.W. Cummings, K. Whittaker, *J. Appl. Chem.*, 12, 86 (1962).

2) S. Nishizaki, A. Fukami, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 2337 (1966).

3) S. Nishizaki, A. Fukami, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 投稿中。