然分解してしまうように安定性がよくない。そこで著者らの得たポリエーテル(E重合体)の自然分解による重量の減少をみた結果は図6である。この図から、重合時において触媒量が少なく重合温度が低いときにできた重合体の方が安定性がよいことがわかる。これは著者ら¹⁴⁾の行なったホルムアルデヒドの重合と同じである。

つぎに各種溶媒の溶解性を調べ、同時に溶媒中の安定性をみた。重合体 0.3 g を溶媒約 10 ml 中に入れ、試験管に放置してみた。使用した溶媒は、メタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、四塩化炭素、クロロホルムなどとアクリロニトリル、水である。これらのうち溶解するのは、四塩化炭素とクロロホルムだけである。四塩化炭素溶液の赤外吸収スペクトルは図1Bであるが、この溶液を3日放置してとったのが図1Cである。これによると CHO 基による 2720, 1710 cm⁻¹ の吸収が現われ若干分解していることを示す。総括的にみて、重合体そのままで放置するよりも、溶媒中に浸漬している方が非常に安定で、3, 4 日で分解するような重合体でも溶媒中では、2, 3 週間存在した。とくにアセトン、メタノール、アクリロニトリルは他の溶媒と異なり非常に安定である。メタノール中の重合体は、2年間室温放置したものは一部分解するが安定に存在する。

そのまま放置する重合体は、次式のように分解してできたアルデヒドモノマーがすぐ酸化されて酸となるため、その酸がエーテル結合の lone pair を攻撃し¹⁶⁾、分解を加速すると考える。

これに反して、溶媒中で安定なのは分解したアルデヒドモノマーが溶媒中に溶け、すぐ酸化されないためにそのまま放置する重合体より安定であり、とくにメタノール中で安定なのは次式のように分解したアルデヒドがすぐヘミアセタールとなり酸とならないためであると考えた。

アクリロニトリルに浸漬したものは全部粉末となった。この場合は、ポリエーテルが分解するときに活性点ができ、それを起点としてアクリロニトリルが重合したものと推察され、ポリエーテルが一種のリビングポリマーのような役割をはたして、グラフト重合の可能性も考えられる。また(2)式の反応がさらに進み過酸となりラジカル重合したのかも知れない。

以上ナトリウムアマルガムによるブチルアルデヒドの重合について報告し、一部ポリエーテルができることを述べた。これらの生成機構については種々推察される。ブチルアルデヒドの微量の不純物(酢酸、水、ブチルアルコール)が触媒の活性に寄与することもある。また Na⁺ による重合かも知れない。

(1964年4月、日本化学会第17年会発表)

16) 井本, 化学 16, 306(1961).

蒸着ナトリウムによるアセトアルデヒドの重合(その1)*

(昭和39年11月24日受理)

井本 立也†・松原 勤†

アセトアルデヒドの重合に蒸着ナトリウムを用いると、その重合温度によってポリビニルアルコール型重合体(PV型)とポリエーテル型重合体(PE型)の両者を与えることを知った。すなわち -40°C を境にしてそれ以上の重合温度では PV 型ポリマーを、それ以下の重合温度では PE 型ポリマーを与える。PV 型ポリマーの場合には、その重合温度の上昇とともにポリマーの収率および分子量が増加し、0°C 付近で最高になる。一方 PE 型ポリマーの場合にも、その重合温度の上昇とともにポリマーの収率は増加し、-50°C 付近で最高となるが -40°C では収率は0となり、それ以上の温度では PE 型ポリマーは得られない。PE 型の分子量は重合温度に影響されない。

1 緒 言

アセトアルデヒドの PV 型重合についてはすでにトリエチルアミンを用いた高圧重合、アルカリ金属アマルガムを開始剤に用いた常圧重合などを報告した^{1) 2)}。その PE 型ポリマーについて

は Letort³⁾ の凍結重合に始まり、古川ら⁴⁾ および Natta⁵⁾ の触媒重合など、この分野における報告は枚挙にいとまがないが、それらのなかで石田⁶⁾ はトリエチルアルミニウムを開始剤に用いたアセトアルデヒドの重合を行ない、-40°C 以下ではポリマーを得るが、-30°C 以上では重合物は得られない。よってその温度が天井温度であると報告している。このようにアセトアルデヒドの重合においては -40°C 付近に PE 型の天井温度があるため、同一開始剤を用い -80°C 付近から常温近くまでの重合温度に關す

* この論文を「アセトアルデヒドの重合(第8報)」とする(前掲第7報)。井本, 産分, 日化 86, 375(1965)。

† Tatsuya IMOTO, 大阪府立大学工学部, 大阪市住吉区杉本町

‡ Tsutomu MATSUBARA, 株式会社合併, 東京都下代田区丸の内

1) 井本, 太田, 神原, 日化 82, 492(1961).

2) 井本, 太田, 松原, 日化 82, 378(1961).

3) 大岩, 松原, 井本, 日化 84, 887(1963).

4) T. Imoto, T. Matrubara, *J. Polymer Sci.* 56, S4(1962).

5) T. Imoto, T. Matsubara, *ibid.* A2, 4573(1964).

6) M. Letort, *Compt. rend.* 202, 767(1936).

7) 古川, 工化 62, 1925(1959).

8) G. Natta, *Makromol. Chem.* 33, 156(1959).

9) S. Ishida, *J. Polymer Sci.* 62, 1(1962).

る一連の実験を行なった報告は著者らの知る範囲では少ないようである。

さて著者らは蒸着ナトリウムを開始剤に用いて -80°C から 10°C までの重合実験を行ない以下の知見を得た。すなわち、a) -40°C を境にして、それ以上の重合温度では PV 型のポリマーを得るが PE 型のポリマーは得られない。b) 逆にそれ以下の重合温度では PE 型のポリマーを得るが PV 型のポリマーは得られない。c) 重合温度の両型におよぼす影響については、分子量は PV 型の場合、重合温度の上昇とともに増加するが、PE 型の場合は影響されない。d) 収率については重合温度の上昇とともに両型とも増加する傾向がある。これらの諸点の詳細は以下のとおりである。

2 実験方法

2.1 試薬

2.1.1 アセトアルデヒド：市販のパラアルデヒドを水洗後無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、微量の濃硫酸を加えて熱分解したものを蒸留製精した。

2.1.2 アセトン、ベンゼンおよびメチルエチルケトン(MEK)：常法により製精したものを使用した。

2.1.3 活性炭、アルミナおよびシリカゲル：いずれも試薬 1 級のもので、活性炭は 4~6 メッシュ、アルミナは 200~300 メッシュ、シリカゲルは 15~30 メッシュのものをを用いた。

2.1.4 その他の試薬：市販の 1 級品をそのまま、または常法で調製後使用した。

2.2 ナトリウムの蒸着操作

ナトリウムの蒸着は図 1 の装置を用いて行なった。E 部に適量の粗ナトリウムを入れ、F 部には秤量した被蒸着体を薄く散布する。コック A および B を開いた状態でヒックマンポンプを用いた高真空系に接続し、系全体を 10^{-4}mmHg 以下にたもつ。その後 E および F 部を加熱して約 150°C で 15 分間脱ガスを行なう。脱ガス後さらに加熱し 280°C ~ 300°C で所定時間蒸着を行ない重合の開始剤を調製した。蒸着操作終了後、コック B を閉じてすり合わせ C を離し、傾斜させることによって開始剤を反応器の G 部に移し、コック A を閉じてすり合わせ D から反応器を離した。

図 1 ナトリウムの蒸着装置

2.3 モノマーの仕込みおよび重合操作

モノマーの仕込みおよび重合は図 2 の装置を用いて行なった。2.2 のすり合わせ D から離れた反応器を、すり合わせ D' でモノマーの仕込み装置に接続する。I 部には、あらかじめ製精したアセトアルデヒドの適量を入れ、メタノール-ドライアイス浴で約

真空系 (2mmHg)

図 2 アセトアルデヒドの仕込み装置

-70°C に冷却しておくと同時に反応器もメタノール-ドライアイス浴で所定温度に冷却しておく。真空系に接続したのちコック H および J を開いて約 2mmHg まで減圧する。その後コック H を閉じ、A を開いて I 部のメタノール-ドライアイス浴を取り去り、アセトアルデヒドモノマーの所定量を G 部に蒸留仕込みした。なおこのときの反応器の冷却温度は、重合温度が -40°C 以上の場合には -40°C で蒸留仕込みし、その後所定の重合温度に上昇させた。また重合温度が -40°C 以下の場合には所定の重合温度でモノマーの蒸留仕込みを行なった。

このようにしてモノマーの仕込みを完了したのち、所定温度で所定時間静置重合させた。なお設定温度は -80°C から 10°C まで 10°C 間隔とした。そしてそれぞれの温度の調節範囲は $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内であるが、 -10° , 0° および 10°C は循環式電子冷熱装置を使用したので、その温度調節範囲は $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

2.4 生成物の処理

重合温度が -40°C 以上で得られる生成物については、アセトンで抽出し開始剤を除去する。これを大量の水中に放ったのちにイオン交換樹脂を通し、水浴上で減圧濃縮した ($75^{\circ}/10\text{mmHg}$)；この処理によってモノマー、ダイマーないしトリマーは除去されていることになる。このようにして得られたポリマーは無色ないし微黄色の透明な粘稠液体である。そのベンゼンの氷点降下法による分子量測定、IR 分析、CH 分析および各種溶媒に対する溶解性などから、ここに得られたポリマーがすでに報告した^{2,3)} アルカリ金属アマルガムを開始剤とする重合によって得られる PV 型のポリマーと同種のものであることを確認した。

一方重合温度が -40°C 以下で得られる生成物については、1 % β -ナフチルアミンを含んだアセトンで抽出し²⁾、開始剤を除去してから大量の水中に放ちポリマーを析出させ、これを減圧乾燥させた。このようにして得られたポリマーは灰白色の弾性あるゴム状物質で MEK を用いた 27.6°C での極限粘度の測定、IR 分析および各種溶媒に対する溶解性などから、すでに数多く報告されているアセトアルデヒドの PE 型ポリマーであることを確認した。また析出したポリマーをろ過した母液を、重合温度が -40°C 以上の反応生成物の処理と同様処理を行なったが重合物は得られなかった。なおポリマーを析出させる過程において二、三の実験では白色の針状結晶の物質が析出するのを認めたが、このものは融点測定および溶解性などからメタアルデヒドであることを確認した。

3 予備実験

3.1 ナトリウムの蒸着量

2.2 のようにして得られる開始剤の蒸着ナトリウムについて、

一定条件での蒸着操作によってつねに一定のナトリウムが蒸着するかどうかを調べるために以下の実験を行なった。蒸着したナトリウムを純水を加えて分解し、生じた水酸化ナトリウムを塩酸で滴定した。その結果を表1に示す。

表 1 ナトリウムの蒸着量
280°~300°C, 10⁻⁴mmHg 以下

No.	活性炭の量(g)	蒸着時間(min)	Na の蒸着量(mmol)
1	2.0018	30	0.708
2	2.0167	30	0.700
3	1.9995	30	0.715

この結果からわかるように、一定条件での操作を行なえばほぼ一定のナトリウムを蒸着させ得ることがわかる。

3.2 アセトアルデヒドの予備重合

蒸着ナトリウムを開始剤に用いたアセトアルデヒドの予備重合の結果を表2に示す。この結果から、a) 活性炭、アルミナおよびシリカゲルともにナトリウムを蒸着させない場合は活性能がないこと、b) 高温では PV 型ポリマー、低温では PE 型ポリマーを得ること、c) アルミナよりも活性炭の方が被蒸着体として良好であること、を知ったので、以下本実験では被蒸着体として活性炭を用い実験を行なった。

4 本実験の結果と考察

重合温度を -80°C から 10°C までの 10°C 間隔にとり、また一方それぞれの重合時間を 3 時間および 20 時間とした結果を表3に示す。

4.1 重合温度の反応生成物におよぼす影響

表3からわかるように -40°C を境にしてそれ以上の重合温度では PV 型ポリマーは得られるが PE 型ポリマーは得られない。逆にそれ以下の重合温度では PE 型ポリマーは得られるが PV 型ポリマーは得られていない。このことについては 2.4 の反応生成物の処理に際し、重合温度が -40°C 以上の反応生成物中に、

表 2 アセトアルデヒドの予備重合

重合時間: 20 hr

No.	AcH (g)	Na (mg)	被蒸着物 (g)	温度 (°C)	収率 (%)	分子量
1A	7.8	0	アルミナ	3	0	0
1B	7.8	0	活性炭	2	0	0
1C	7.8	0	シリカゲル	2	0	0
2	15.6	40	アルミナ	3	0	12.8
3	7.8	40	〃	3	0	21.3
4	7.8	80	〃	6	0	38.5
5	7.8	40	活性炭	2	0	51.3
6	15.6	40	〃	2	0	32.1
7	23.4	40	〃	2	0	17.1
8	11.7	40	〃	2	-78	1.0

もし PV 型ポリマーが存在しているなら、アセトン抽出後大量の水中に放つ過程によって PE 型ポリマーは析出するはずであるが、そのような析出物は見られなかった。一方重合温度が -50°C 以下の反応生成物中に、もし PV 型ポリマーが存在しているなら、析出ポリマーをロ別した母液の処理において重合物を得るはずであるがそのような重合物は見られなかった。これらについてはまた以下にも述べる。

4.2 重合温度の収率におよぼす影響

重合温度の収率におよぼす影響を図3に示す。

これからわかるように重合温度の上昇とともに PV 型ポリマーの収率は増加し、0°C 付近でもっとも好収率を与える。重合温度が 10°C での収率が 0°C の収率より低くなるというのは、ナトリウムアマルガムを開始剤に用いたアセトアルデヒドの PV 型重合の場合と同じ現象である⁵⁾。このことは 0°C 付近までは重合温度の上昇にともない反応速度は大きくなるが、それ以上の重合温度では、この重合反応が発熱反応であるために、逆に反応速度を制御することによって収率が悪くなるのではないかと考えられる。一方 PE 型ポリマーの収率も -80°C 以上では重合温度の上昇とともに増加し、-50°C が最高収率を与え、-40°C 以上

表 3 蒸着ナトリウムによるアセトアルデヒドの重合
AcH: 11.7 g, Na: 16.3 mg, 活性炭: 2.0 g

No.	時間 (hr)	温度 (°C)	収 率 (%)		分子量	備 考
			PV型	PE型		
22	3	-80	0	メタアルデヒド 0.1		
10	3	-70	0	メタアルデヒド 0.5		
8	3	-60	0	2.6		
9	3	-50	0	4.3		
11	3	-40	0	0		
12	3	-30	1.0	0		
13	3	-20	4.3	0		
14	3	-10	8.6	0	259	
15	3	0	25.6	0	282	
27	3	+10	17.1	0	383	
25	20	-80	0	0.3	メタアルデヒド 0.1	
16	20	-70	0	4.3	[η]=3.6	MEK 27.6°C
18	20	-60	0	11.2	[η]=3.6	MEK 27.6°C
20	20	-50	0	17.1	[η]=3.6	MEK 27.6°C
21	20	-40	1.5	0		
23	20	-30	25.6	0		
24	20	-20	27.4	0		
19	20	-10	30.6	0		
17	20	0	42.7	0		
26	20	+10	34.2	0

図 3 蒸着ナトリウムによるアセトアルデヒドの重合(温度-収率)

では PE 型ポリマーは得られない。このことは、蒸着ナトリウムを開始剤に用いたアセトアルデヒドの重合においては、 -40°C 付近に PE 型ポリマーの天井温度があるという解釈⁹⁾よりも、この温度付近より PV 型ポリマーの反応も起り始めるために、PE 型と PV 型の競争反応となり、PE 型の収率がなくなるものと考えられる。このように PE 型ポリマーを得るには、ある程度高い重合温度が必要であり、PE 型ポリマーを得るには低温で重合させなければならないことを知ったが、これらの詳細については今後検討を行なう予定である。

4.3 重合温度の分子量におよぼす影響

重合温度の分子量に与える影響については図 4 に示す。

PV 型ポリマーの分子量は重合温度の上昇とともに増加するが、PE 型ポリマーの分子量は重合温度の影響を受けないことを知った。

図 4 蒸着ナトリウムによるアセトアルデヒドの重合(温度-分子量)

図 3 と図 4 を比較すると、収率の大きい温度ではやはり得られるポリマーの分子量もふえていることがわかる。その理由についてはいまのところやはり明らかでない。

(1964 年 4 月、日本化学会第 17 年会発表)

ウランによるもめん繊維の放射能汚染とその除去

(昭和 39 年 12 月 7 日受理)

和達 嘉樹・田島 雄三†

もめん繊維についたウランの定量を中性子放射化分析によって解決し、ウランのもめん繊維に対する汚染および除去におよぼす種々の影響について調べた。標準洗浄試験機を用いて行なった汚染除去実験では、もめん繊維に硝酸ウラニルの形でついたウランの汚染除去法としては、 $\text{pH } 3$ 以下でウラニルイオンとして除去するか、あるいは炭酸水素ナトリウムかシュウ酸アンモニウムを 0.1 mol/l ぐらいの濃度で使用するのが有効とわかった。

1 緒 言

原子力開発にともない多量のウランを取り扱う機会が多くなってきたが、それとともにウランによる汚染とその除去が問題となってくる。しかしながら、物質についたウランの定量的取り扱いの煩雑さから、ウランの汚染と除去について定量的実験を行なった報告は少ないようである。

著者らはウランとして硝酸ウラニルを用い、もめん繊維についたウランの定量的問題を JRR-1*1 を利用し、中性子放射化分

析によって解決し、実験には純粋なもめん繊維を用いることでウランのもめん繊維に対する汚染とその除去におよぼす影響を調べ、若干の知見を得るとともに、他方、界面活性剤、鉛塩形成剤などの種々の除去剤の除去効果を、濃度変化、 pH 変化および除去剤の併用という各点から調べ、もめん繊維からのウランの除去に際しての除去剤とその使用条件を求めたので、ここにその結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料および汚染試料

未サラシのもめん布*2を脱ノリ酵素*2で脱ノリし、十分洗浄後、

† Yoshiki WADACHI, Yūzō TAJIMA 日本原子力研究所、茨城県那珂郡東海村

1) D. G. Stevenson, AWRE O-42/54(1954).

*1 日本原子力研究所、研究用第 1 号原子炉。

*2 工業技術院繊維工業試験所山内氏提供。