

## 不溶性高分子物質の研究序論

## Some Remarks of the Study on the Insoluble High Polymers

鶴田四郎\*

## 内容梗概

有機絶縁材料には、不溶性の三次元構造を持つ高分子物質が多い。最近10年、高分子化学は長足の進歩をとげたが、不溶性物質の研究方法は未だ確立されていない。

本篇では、現在われわれが持っている三次元構造の概念を述べることによつて、そうした問題点を指摘するとともに、多年筆者の研究室で行つてきた研究のうち、不溶性物質の研究に適していると思われるもの三つを紹介する。すなわち(1)フェノール樹脂、グリセリン・フタル酸樹脂などの熱硬化性樹脂の不溶化反応、(2)尿素樹脂、アニリン樹脂など含窒素樹脂の組成検討法および(3)本多式熱天秤による縮合樹脂の熱分解反応。

## 〔I〕 緒言

有機化学者は従来、蒸溜、再結晶などの方法を使つて物質を精製し、その分子量を測つたり、分析したりして化学構造を決定してきた。この際、まづ必要なことは、その物質を溶かす溶剤を見つけるということである。さいわいなことに一般の有機物は分子量が小さいので、溶剤が見当たらないという場合はごく少く、溶剤がないということはむしろ研究者の努力不足のように思われがちであつた。ところが合成樹脂のように、分子量が大きい物質になると、溶けないのが普通で、加工後絶対に溶けないという性質こそ、われわれが実際問題に利用している利点なのである。

さて最近合成樹脂、合成繊維、合成ゴムなどの合成材料が非常に発達し、それらの基礎学である高分子化学も長足の進歩をとげた。大ざつぱにいつて、高分子化学の進歩は生成論、溶液論、物性論のうちに見出される。生成論は高分子の生成反応を組織化して、今日の“プラスチック時代”を招来し、溶液論は過去一世紀の理論化学の成果を高分子物質に移すことによつて、われわれに大分子量(あるいは高分子量)の概念を植へつけた。物性論は高分子物質の実用上の諸特性と物理学の物性論とを関連づけようとしている。

しかし、われわれが実際使用している不溶性高分子の化学は、思つたより進歩していない。現在、われわれは不溶性高分子は三次元構造(あるいは網目構造)を持つために溶けぬと考えているが、これは生成論の面から下された推論(次節参照)であつて、直接的な証明は殆どない。溶液論では不溶性物質を扱わないし、物性論は生成論が下した推論を使つているに過ぎない現状と思われる。

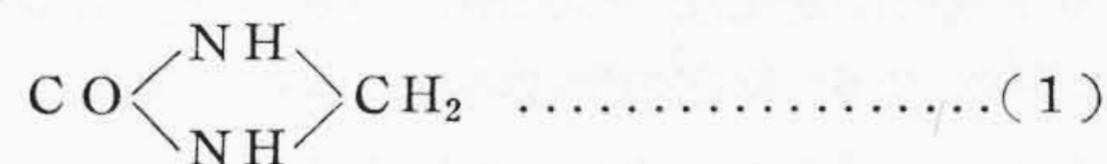
不溶性物質の化学。この問題は科学のうちでも最も困難な部類に属すと思われる。筆者は時々、果して人類が

この仕事を成し遂げるだろうかと考えることさえあるが、今までにこの方面の仕事が皆無というわけではないし、最近では赤外線スペクトルなどという強力な手段が現われたので、あと20年もすれば立派な体系ができ上るかもしれないとも考える。筆者はこの問題を特に専攻しているわけではないが、応用上の必要に迫られて行つた研究のうちに、関連した実験があるので、本報ではそれらを纏めて紹介することとした。

## 〔II〕 三次元構造

筆者らの実験に入る前に、本節で、上述緒言で説明不十分の点を補つておきたいと思う。

まづ不溶性高分子の研究が余り進んでいないという事実を歴史の中から拾つてみよう。1891年 Hemmelmayr<sup>(1)</sup> という人が、今でいう尿素樹脂の研究をし、合成した粉末状縮合物を分析して



のような構造を考えた。そしてこの物質が甚だしく溶けにくいという事実を指摘した後、“この物質が(1)式のような構造であるかあるいはその重合体であるかは、今のところわからない。しかしガス体にもならず、溶液にもならぬ物質の分子量を測定できる日の来るまで、その解決は延ばされるであろう”と書いている。60年後の1954年 Staudinger 氏<sup>(2)</sup>(1952年度ノーベル賞受賞者)は同じく尿素樹脂に関する論文を発表、Hemmelmayr 氏が不溶性と考えた物質に対して特殊の溶剤を見出し、重合度の測定を行つて、ある程度60年前の夢を破つた。しかしガラス状の尿素樹脂(現在合成材料として使われているもの)については、いかんともなし難く、その難溶性をあつさり樹脂の三次元構造に帰している。三次元構造の概念が確立されたことは、たしかに Hemmelmayr 氏の時代より進歩した。しかし具体的な化学構造がわから

\* 日立製作所日立研究所 理博

ず、研究方法の体系化が行われていない点では昔も今も大した変りはない。

Staudinger 氏はその論文の緒言に“1922年から1924年にかけてポリオキシメチレン（ホルムアルデヒドの重合体）の研究が終つたが、その時私は当時の工業界に新たな関心をよびつゝあつた尿素樹脂に心を惹かれた。尿素樹脂のワニスが高い粘度を持ち、それがやがて不溶化する現象を研究しようと思つたが、いろいろ考えた末中止した。もしわたしがその研究に突入していたら、今日の高分子化学の基本概念は得られなかつたろうと思う。中止したのは幸いであつた。” というようなことを書いている。一生を二次元構造の高分子研究に没頭し、高分子化学創立の功績でノーベル賞を授けられた彼が、70才を越えて高分子化学の第二目標である三次元構造の物質の研究に入り出したということは、興味あることといわねばならない。

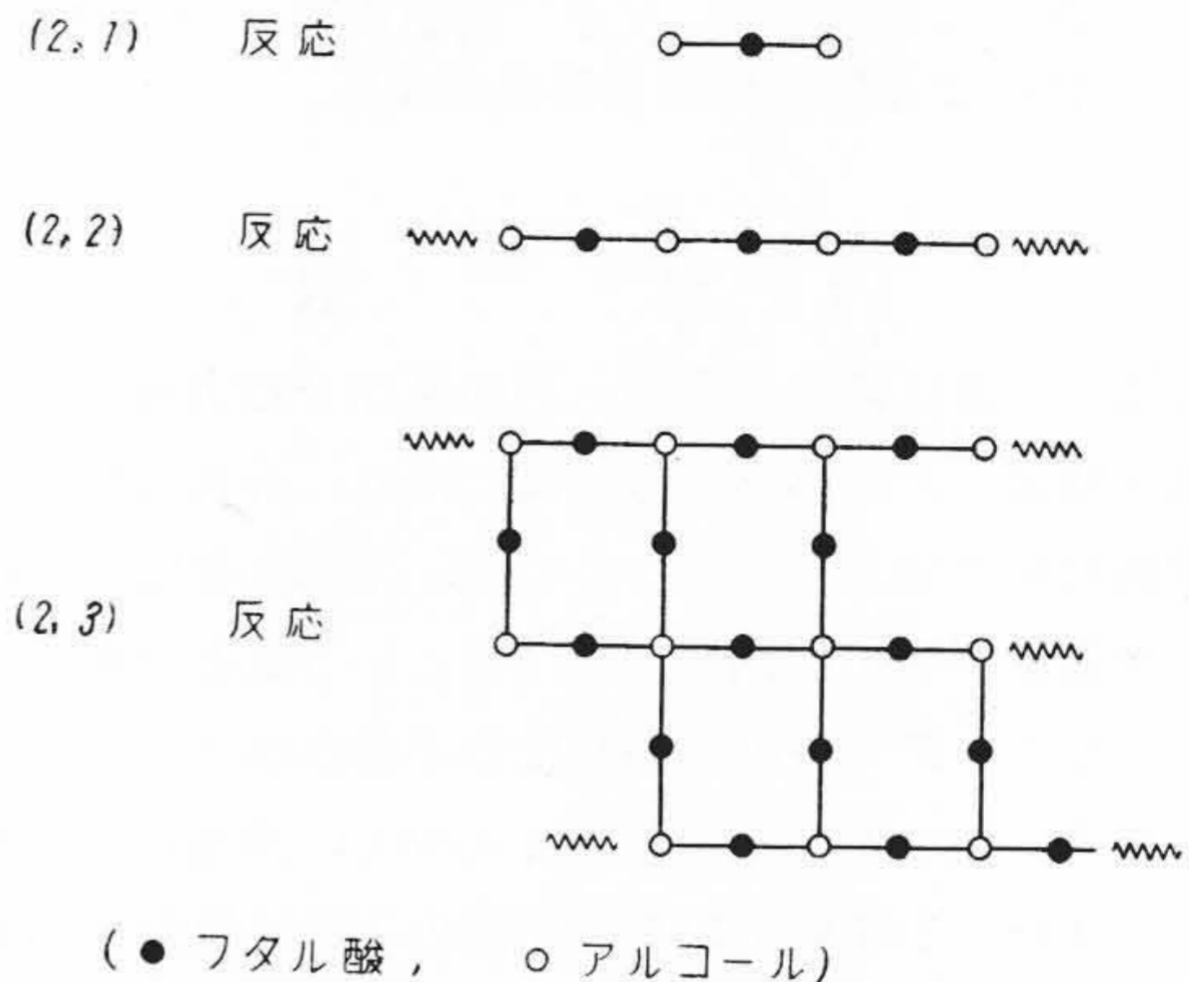
さて二次元あるいは三次元構造とはどういうことか。この問題を最初に、わかり易く解説した Kienle 氏<sup>(3)</sup>の実験結果(第1表)について説明しよう。この実験は2塩基酸であるフタル酸と価数の異なるアルコールとのエステル化反応であつて、第1表3列目の反応型式とは、フタル酸の反応基(すなわち COOH)の数とアルコールの反応基(すなわち OH)の数を括弧内に示したもので、この場合前者は常に2、後者は1, 2, 3, 6と変化している。

反応生成物を検討した結果、(第1表4列), No. 1の(2,1)反応の生成物だけが樹脂性を持たない、低分子化合物であることがわかつた。ついでそれらを加熱してみた結果(第1表5列), No. 2~No. 4の(2,2)反応による生成物は変化なかつたが、No. 5の(2,3)反応、No. 6の(2,6)反応の生成物は、さらに硬化して不溶化することを認めた。すなわち反応成分の反応基の数が、生成物の性質を左右することが明かとなつたわけで、また一方反応基の数を考えながら机上で模型図を作つてみると第1図のようになる。(2,1)反応は高分子化せず、(2,2)反応は長鎖状あるいは二次元構造の高分子を作り、(2,3)反応あるいはそれ以上複雑な反応になると網状あるいは三次元構造の高分子を作るという予想がたつ。

われわれは現在、三次元構造になるような反応を沢山知つているし、また二次元構造のものを三次元構造にする方法(例えばゴムの加硫)も知つている。三次元高分子を作るような反応には、熱硬化、ゲル化、不溶化などの現象が必ずともなつていて、いろいろの点から不溶性高分子が三次元構造を持つてることが推論される。緒言で“高分子生成論が三次元構造を推定した”と書いたのはこのような理由からであるが、筆者が注意したいの

第1表 フタル酸とアルコール類の反応  
Table 1. Reactions of Phthalic Acid and Alcohols

No.	アルコール	反応型式	生成物	加熱
1	メタノール, CH <sub>3</sub> OH	(2, 1)	低分子化合物	非硬化性
2	エチレングリコール, HOH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> OH	(2, 2)	硬ガラス状樹脂	"
3	プロピレングリコール, CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	(2, 2)	硬い樹脂	"
4	ジエチレングリコール, HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	(2, 2)	バルサム様樹脂	"
5	グリセリン, HOCH <sub>2</sub> (CHOH)CH <sub>2</sub> OH	(2, 3)	硬ガラス状樹脂	硬化性
6	マニトール, HOCH <sub>2</sub> (CHOH) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	(2, 6)	硬い不透明樹脂	"

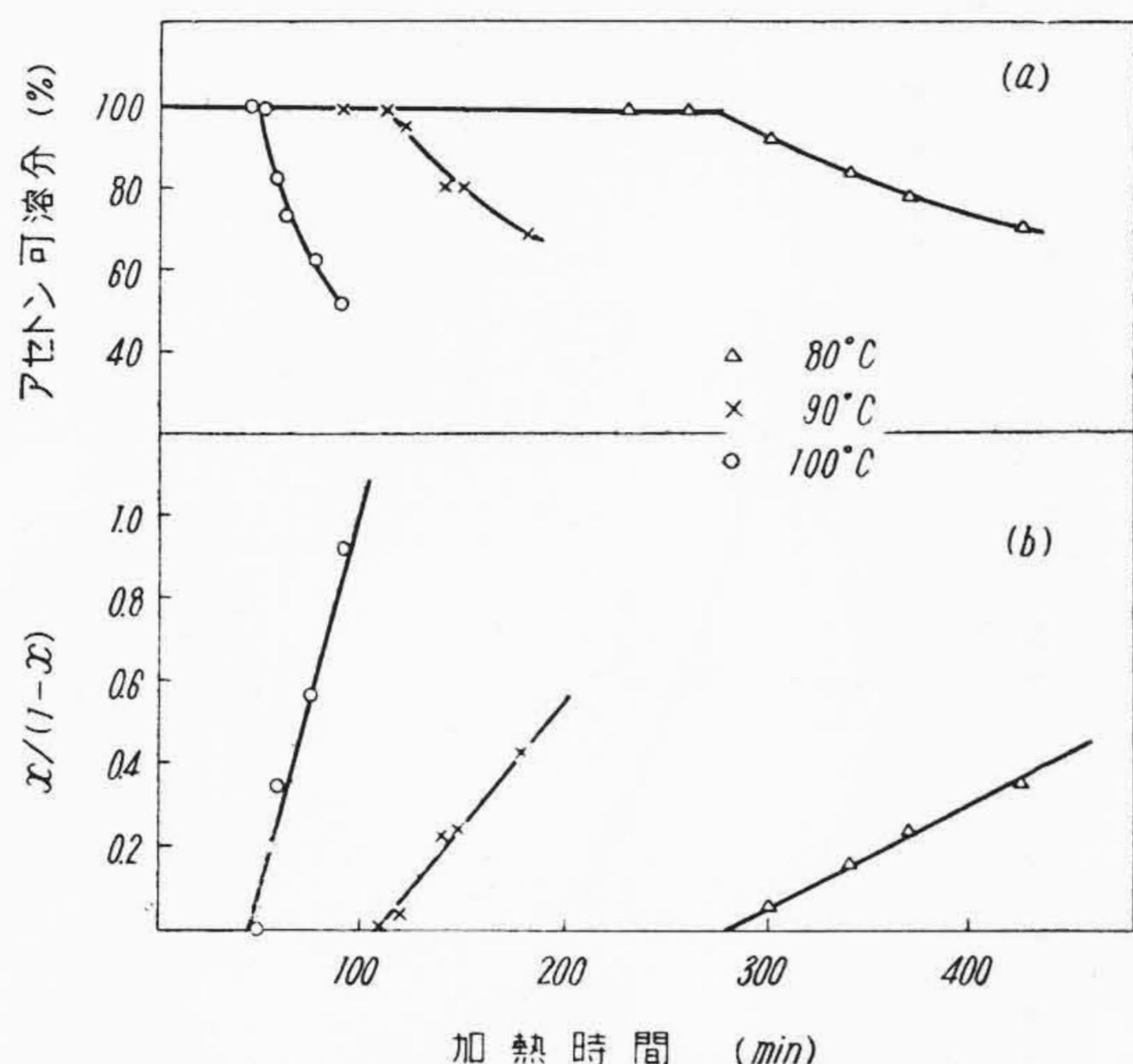


第1図 反応成分の反応基の数から考えられる生成物の構造  
Fig. 1. Number of Functional Groups in Reactants and Dimensional Structure of Reaction Products

は、不溶性物質の研究方法が確立されていないために、未だ三次元構造を“この目で見つた”人がいないという点なのである。

### 〔III〕 不溶化反応

硬化したフェノール樹脂は典型的な三次元高分子と考えられている。フェノールとホルムアルデヒドを塩基触媒で縮合させた初期縮合物(A状態樹脂)は、たゞ加熱するだけで不溶化してB状態の樹脂になり、逐次C状態へと硬化してゆく。この不溶化反応については Stäger 氏(1931年), Megson 氏(1939年)等の報告があつたが、定性的なものだつたので、筆者ら<sup>(4)</sup>は1940年頃から組織的な実験に着手した。A状態の樹脂は厳密にいうと、作る度に成分がちがうので、当初は余り期待をかけなかつたが、実験してみると予想以上に再現性ある結果が得られたので驚いた。第2図a図は、A状態の樹脂を1g宛、80°, 90°, 100°C にいろいろの時間加熱し、アセトンで溶解度の減少を求めたものである。はじめしばらくは100%可溶であるが、(この間をA期間と名付ける)、ある時期に急に不溶化がはじまる(この時期を A→B 転



第2図 フェノール樹脂の加熱硬化にともなうアセトンへの溶解度減少 (a 図) とその不溶化反応が2次式に従うことの証明図 (b)

Fig. 2. Curing Experiments of Phenolic Resins. Solubility Decrease in Acetone (a) and Demonstration of second Order Rule (b)

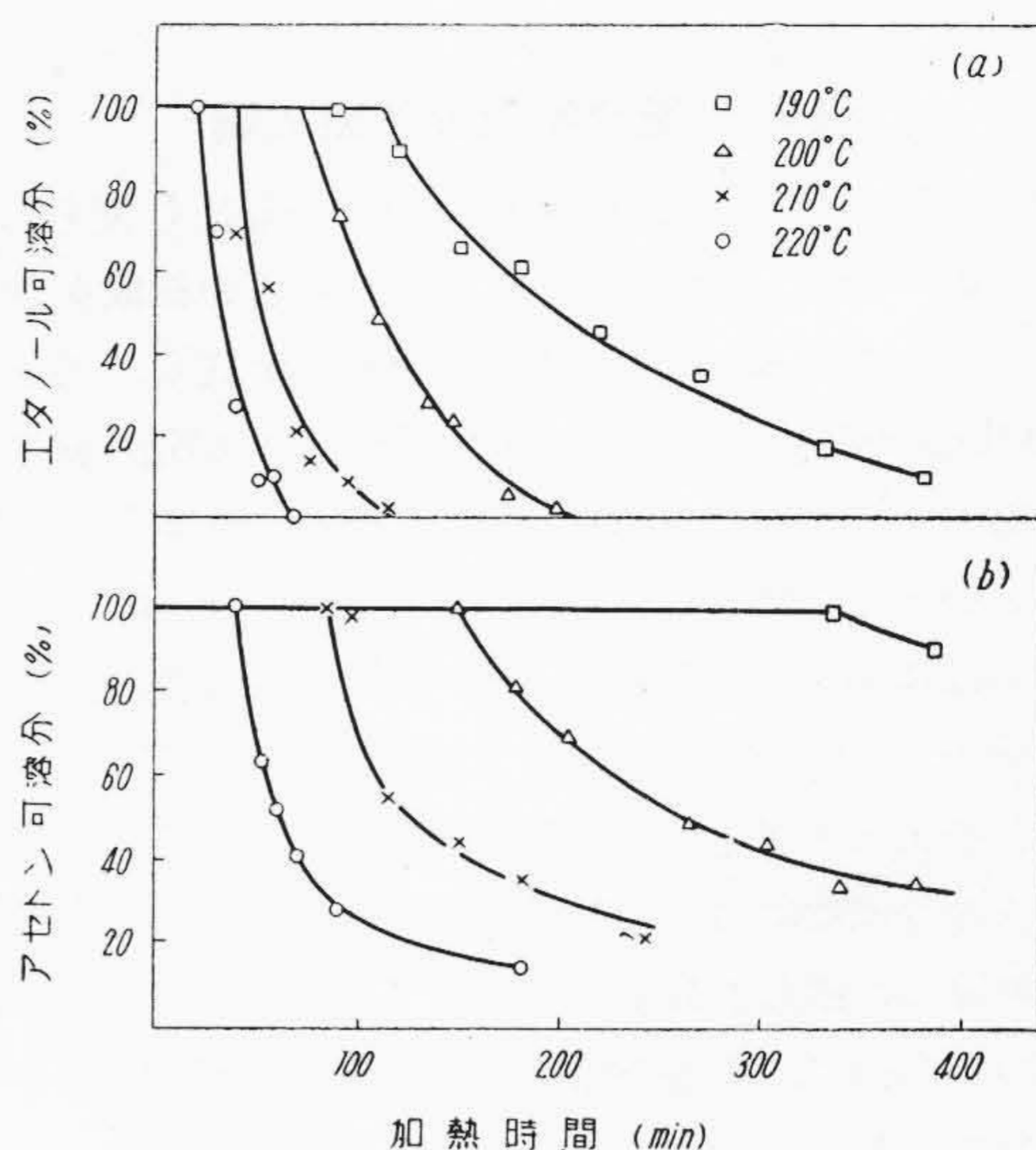
第2表 フェノール樹脂硬化反応の諸特数  
Table 2. Hardening Reaction Constants of Phenol Resin

No.	A (min)	k		Q <sub>A</sub> (Kcal)	Q <sub>k</sub> (Kcal)	
		エタノール	アセトン		エタノール	アセトン
1	72	0.029		26.3	33.6	
2	30	0.29		22	34	
3	50	0.11	0.019	24	34	24
4	45		0.020	24		26
6	50		0.014	23		24

(註) 樹脂 No. は工業化学雑誌発表のものと同じ。A, k は 100°C の値。Q<sub>A</sub> はエタノールもアセトンも同じ。

移点と名付ける)。第2図 b 図は、不溶分を  $x$  とし、可溶分  $1-x$  との比の変化を示したもので、これが直線となるのは不溶化が2次反応に従って起ることを示す。直線の傾斜から不溶化速度恒数 ( $k$ ) を求める。A 期間の長さ ( $A$ ) や  $k$  は樹脂ごとに違う値を示すが、それぞれを違う温度で測定し、活性化熱 ( $A$  に関するものを  $Q_A$ ,  $k$  に関するものを  $Q_k$  とする) を求めてみると  $Q_A=24$  Kcal,  $Q_k$  はアセトンで 25 Kcal, エタノールで 34 Kcal となる。これらの数値を第2表に纏めてみた。 $Q_A$  から、例えば 100°C で A 期間が 30, 50, 70 分ある樹脂は、室温でそれぞれ 60, 115, 160 日の保存期間があるということがわかるのである。

次に筆者ら<sup>(5)</sup>は、同様な実験をグリセリン・フタル酸樹脂(第1表 No. 5 の組合せ)に応用した。この樹脂の硬化温度は高いので、190°, 200°, 210°, 220°C とし、エタ



第3図 グリセリン・フタル酸樹脂の加熱硬化にともなうエタノール (a 図) とアセトン (b 図) への溶解度減少

Fig. 3. Curing Experiments of Glycerol Phthalic Acid Resins. Solubility Decrease in Ethanol (a) and in Acetone (b)

第3表 グリセリン・フタル酸樹脂の不溶化開始時間 (A 期間, min)

Table 3. Time (in minute) after which Glycerol and Phthalic Acid Resins Become Insoluble

溶 剤	190°C	200°C	210°C	220°C
エタノール	110	70	38	23
アセトン	330	150	85	40

ノールへの不溶化(第3図 a 図), アセトンへの不溶化(第3図) b 図を測定した。フェノール樹脂では、A 期間の長さがエタノールでもアセトンでも殆ど同じに出るが、この樹脂では第3表のように判つきり分かれて観測される。

従来グリセリン・フタル酸樹脂では、酸価あるいは鹸化価とゲル化時間の測定が行われ、フェノール樹脂等にくらべるとずつと研究方法に恵まれていた。それにもかかわらず最近この樹脂の研究が行詰つていたのは、溶剤を使つて分別する実験をしなかつたためと思われる。筆者らの実験で明らかにされたように、アルコールに不溶だがアセトンに溶けるといふ樹脂について硬化、三次元化の研究をすべきと考える。

なお筆者の研究室では、不溶化の実験を珪素樹脂、フラン樹脂、二次元の飽和および不飽和ポリエステル、尿素およびメラミン樹脂等について行い、特にフェノール樹脂とフラン樹脂では単一な中間体の硬化特性を研究しつつある。

〔IV〕 縮合型高分子組成論

冒頭に述べたように有機化学者の今も昔も変らぬ研究手段の一つは、元素分析によつて物質の組成を決めることである。60年前の Hemmelmayr 氏も、今日の Staudinger 氏も、尿素樹脂を元素分析して構造を決めようと努力していることに変わりはない。物質が溶けようと、溶けまいと、有機物である限りこの方法は適用できる。

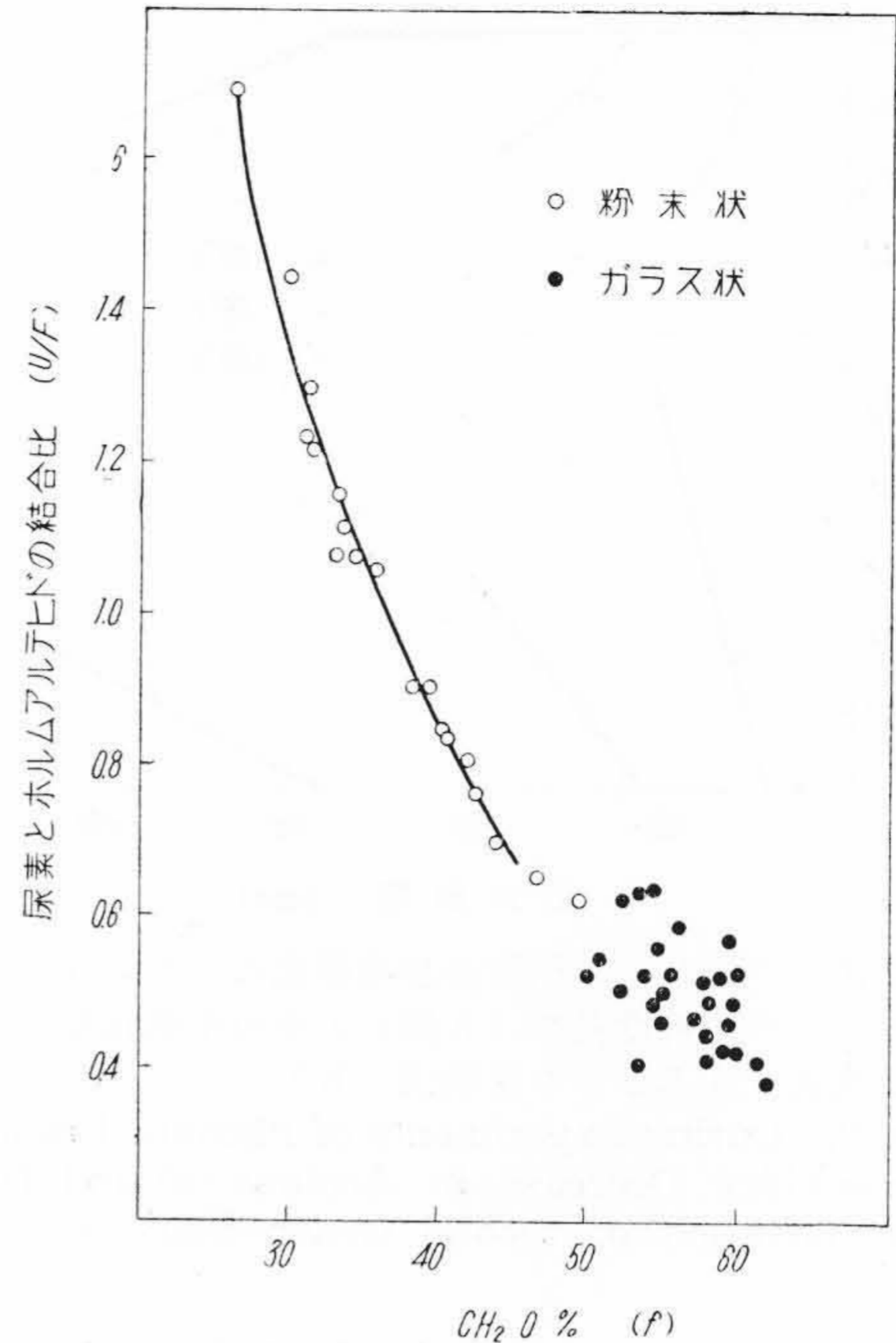
筆者は1936年頃から尿素樹脂、アニリン樹脂等の含窒素高分子の研究に入り、この方法を高分子物質の研究に役立たせようと考えた。それには物質の組成と分子量とを個々の合成物について検討することを止め、なるべく組成の違つた樹脂を数多く合成して分析し、組成線というものを作つて、樹脂全体の組成変化を観察するという方法を提案したのである<sup>(6)</sup>。

組成線を作る原理を(1)式で説明しよう。この物質は尿素 ( $\text{NH}_2\text{C}^*\text{ONH}_2$ ) とホルムアルデヒド ( $\text{C}^{**}\text{H}_2\text{O}$ ) から合成されたもので、元素分析すると炭素は  $\text{C}^*$  と  $\text{C}^{**}$  の和として出てくる。しかし一方の炭素  $\text{C}^*$  はもともと尿素を構成していたのだから、尿素中の窒素とは  $2\text{N}:\text{C}^*$  の比になつてゐる筈である。それ故窒素の分析をすれば  $\text{C}^*$  が求まり、したがつて  $\text{C}^{**}$  も計算で出てくるというわけで、結局  $2\text{N}:\text{C}^*$  が結合した尿素とホルムアルデヒドの比になる。(1)式の場合はこれが 1:1 と出てくる。縦軸にこのような比をとり、横軸にホルムアルデヒド結合量 ( $\text{CH}_2\text{O}\%$  として) をとると尿素樹脂の場合には第4図のような図が得られる。○印は粉末状樹脂、●印はガラス状樹脂で、この結果から第4表のような組成の区別をつけることができた。

筆者らは引続いて、チオ尿素樹脂、アニリン樹脂、フェニレンジアミン樹脂、ナフチラミン樹脂、ベンチジン樹脂等の組成線を求めたが、これらからいろいろ面白い考案をすることができることを知つた。詳細は省くが、これらの組成線を理論値と比較したり、異なる樹脂のものと比較したりすることができる。第5図にアニリン樹脂の組成線を示しておく。

〔V〕 熱分解反応

われわれ絶縁材料を研究する者にとつては、よい材料を適所に採用するとともに、その材料の劣化特性を十分検討することが必要である。このような理由から、筆者の研究室では戦前から本多式熱天秤を使用して、多くの高分子物質の熱分解性を検討してきた。この方法も元素分析と同じく、物質の溶、不溶にかゝらず適用できる。筆者が熱天秤の研究に着手する頃は、我国では清水、稲井両氏<sup>(7)</sup>の報文あるのみであつた。戦後世界的に



第4図 尿素樹脂の組成線、すなはち尿素とホルムアルデヒドの結合モル比と  $\text{CH}_2\text{O}$  としてのホルムアルデヒド含率との関係

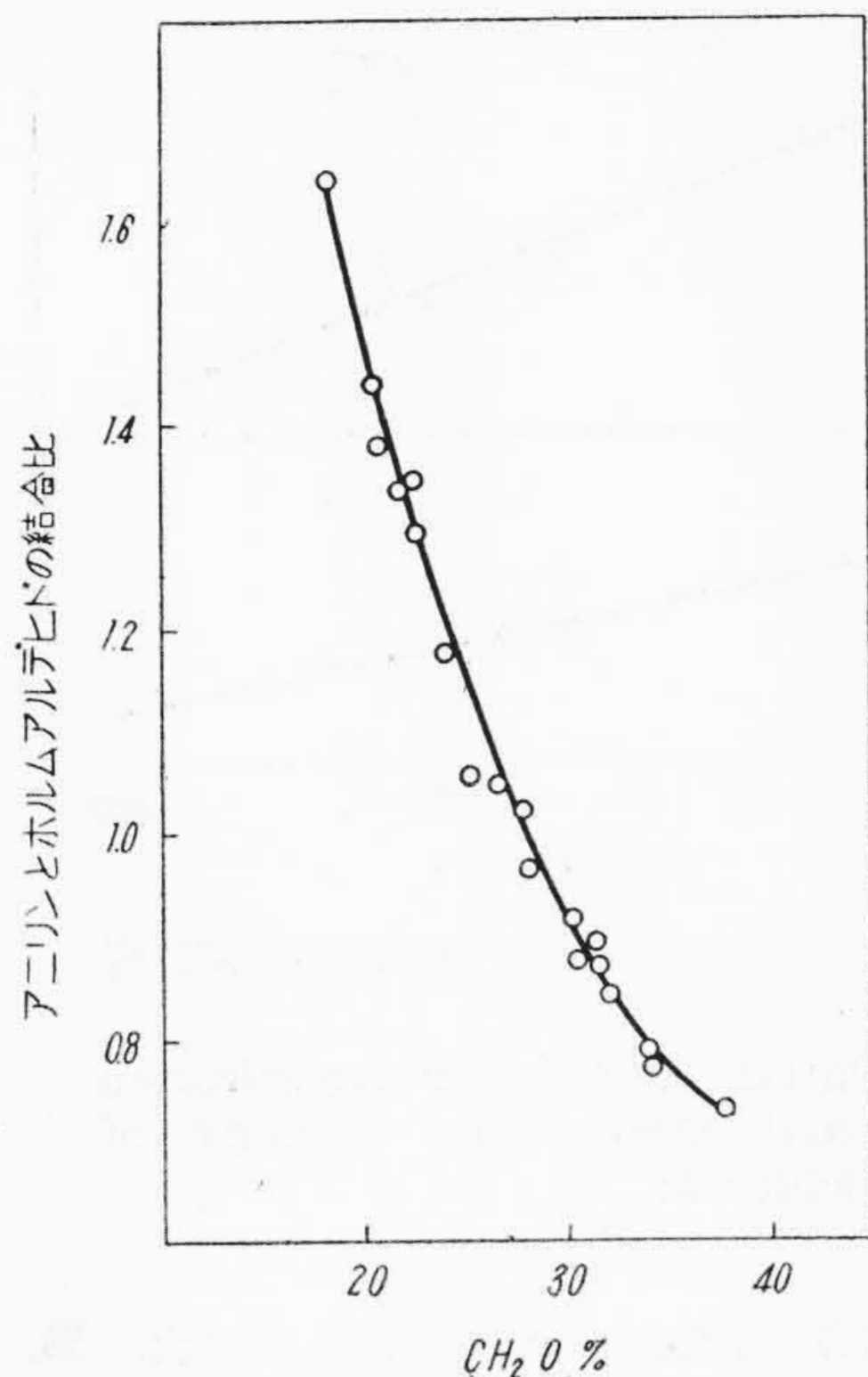
Fig. 4. Compositions of Urea Resins. Relation Between the Ratio of Urea to Formaldehyde and Formaldehyde Content Calculated as  $\text{CH}_2\text{O}$  (○ Powdery Resins and ● Glassy Resins)

第4表 尿素樹脂の組成 (第4図参照)  
Table 4. Composition of Urea Resins

組 成	粉末状樹脂	ガラス状樹脂
U/F (縦軸)	0.65~1.75	0.35~0.65
f % (横軸)	25~45	35~65

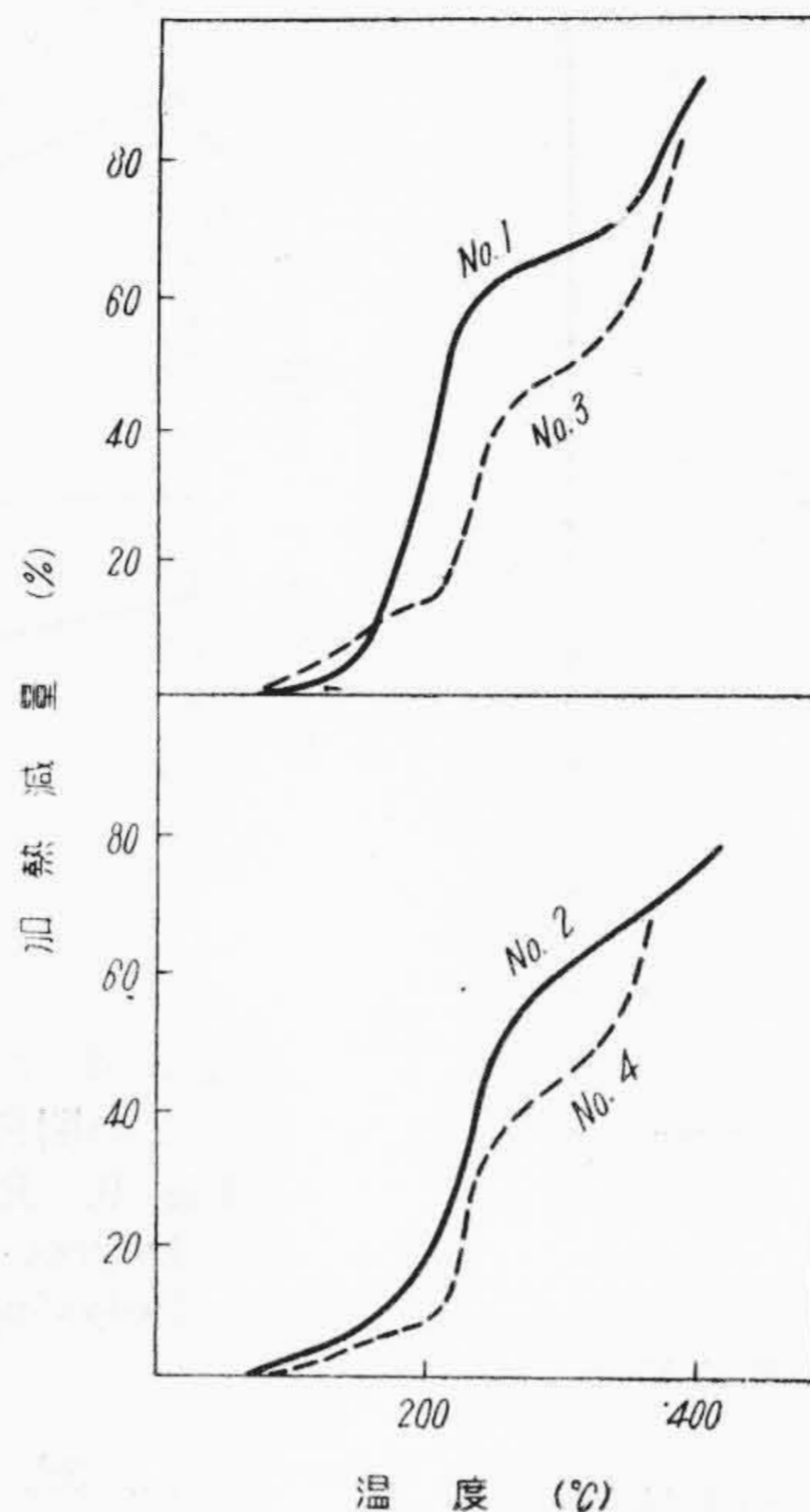
熱分解の研究が盛となり専門書も多数現われるようになったことは、この方面の仕事が如何に工業的に重要であり、また高分子化学者の興味の的となつてゐるかを示すものといえよう。

本多式熱天秤は、1915年碩学本多光太郎博士<sup>(8)</sup>によつて創案され、金属、鉱物、無機物の研究に広く使用されている。それを有機材料に利用したのが、清水、稲井両氏である。筆者らは、材料を吟味し、加熱速度を一応  $10^\circ\text{C}/5\text{min}$  と規定することによつて、熱分解曲線(横軸は温度、縦軸は減量%)に細かい相違の現われることを見出した。第6図のフェノール・ノボラック樹脂(塩酸触媒)の例では<sup>(9)</sup>、フェノールに対しホルムアルデヒ



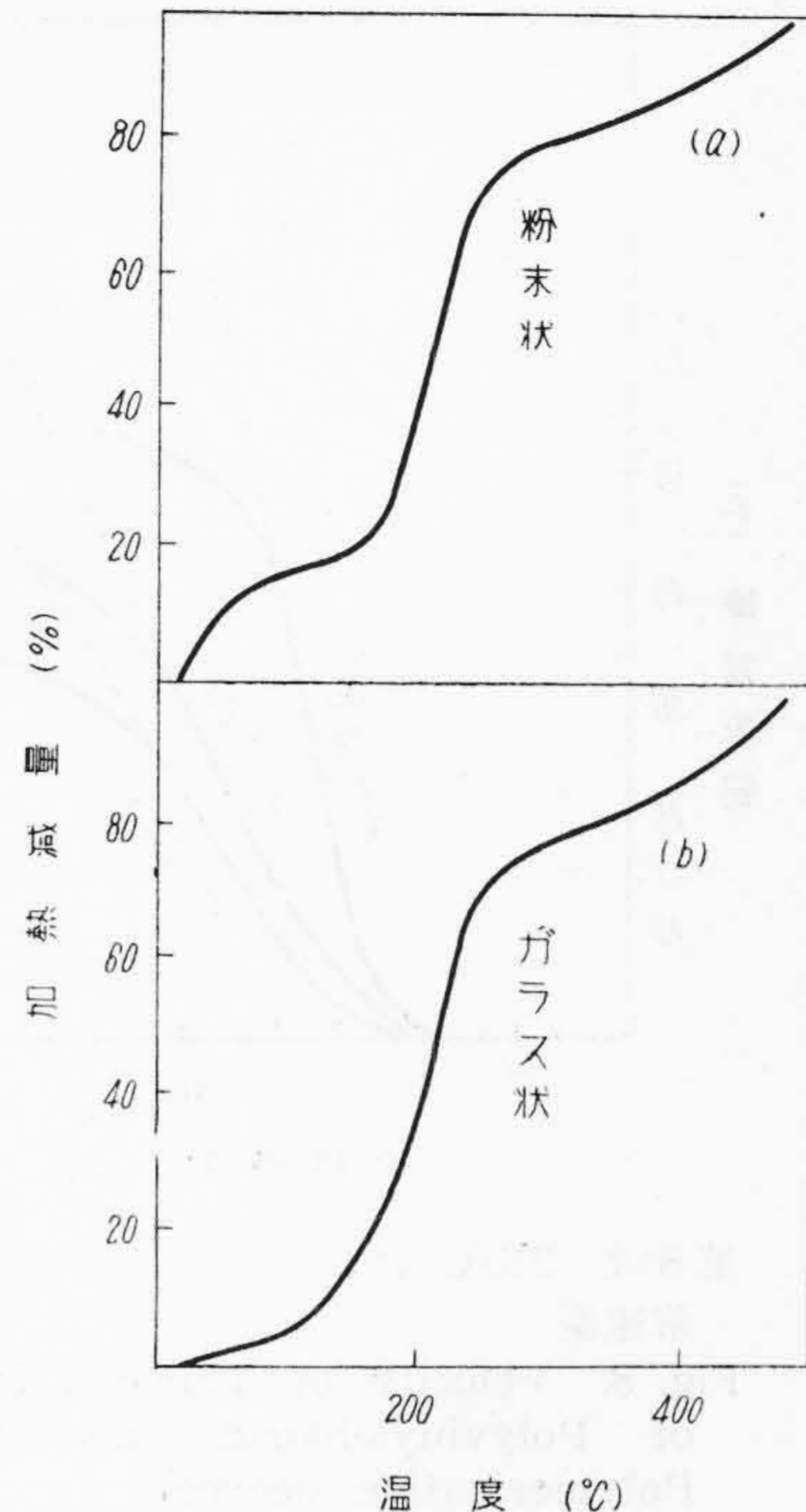
第5図 アニリン樹脂の組成線、すなわちアニリンとホルムアルデヒドの結合モル比と  $\text{CH}_2\text{O}$  としてのホルムアルデヒド含率との関係

Fig. 5. Compositions of Anilin Resins. Relation Between the Ratio of Anilin to Formaldehyde and Formaldehyde Content Calculated as  $\text{CH}_2\text{O}$ .



第6図 フェノール・ノボラック樹脂の熱分解曲線フェノール1モルに対するホルムアルデヒドのモル数はそれぞれ0.2 (No. 1), 0.3 (No. 2), 0.6 (No. 3), 0.7 (No. 4).

Fig. 6. Thermal Degradation Curves of Phenol No-volak Resins. Ratio of Formaldehyde to Phenol being 0.2 (No. 1), 0.3 (No. 2), 0.6 (No. 3) and 0.7 (No. 4) Respectively.



第7図 尿素樹脂の熱分解曲線 Fig. 7. Thermal Degradation Curves of Urea-Formaldehyde Resins ((a) Powdery Resins and (b) Glassy Resins).

ドが少ない樹脂と多い樹脂で、はつきり相違が現われているし、第7図の尿素樹脂では<sup>(10)</sup>、粉末状樹脂とガラス状樹脂の差が低温部に現われている。

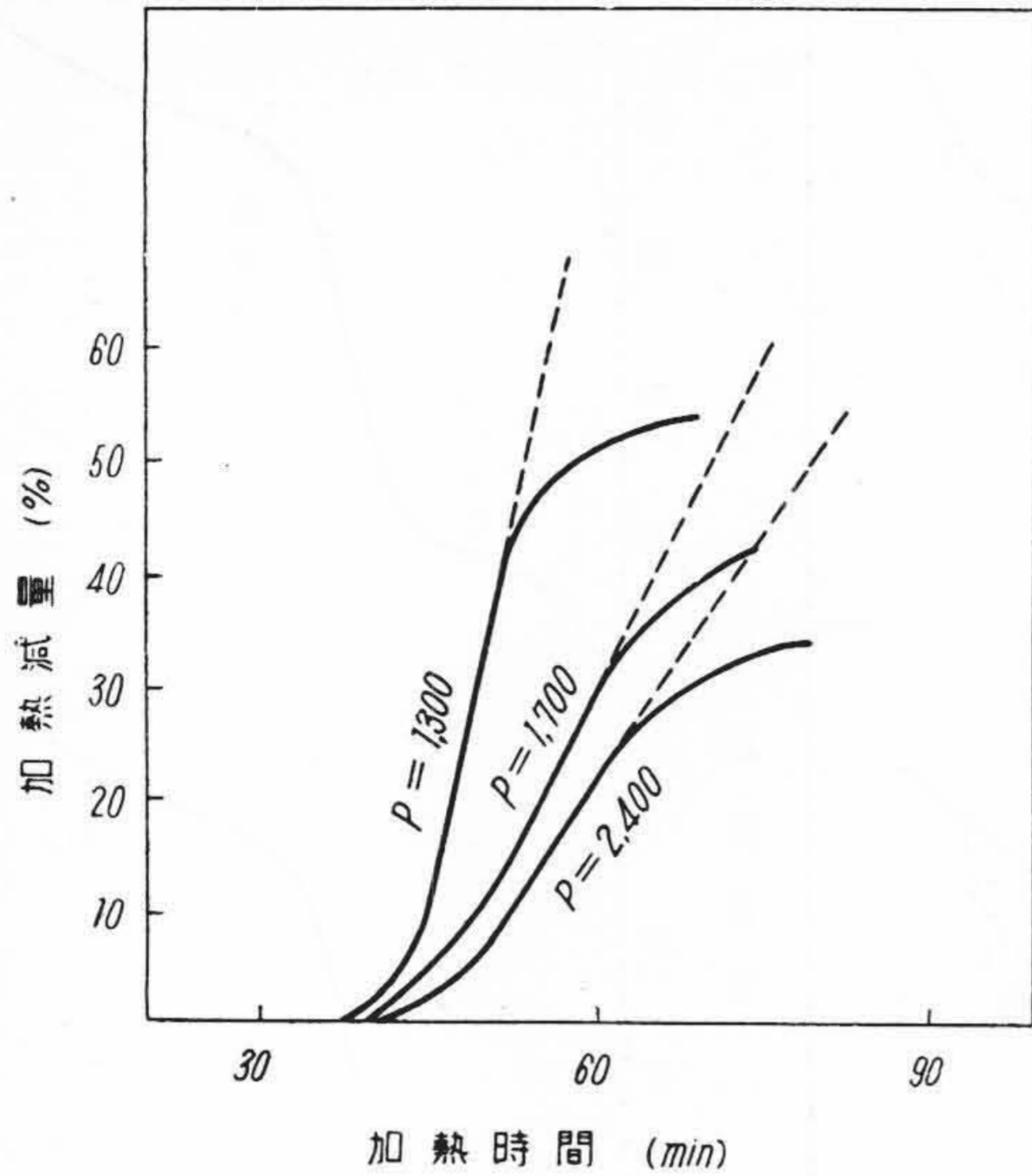
このような研究を塩化ビニル樹脂に移したところ<sup>(11)</sup>、このような方法では、重合度(P)と熱分解性の関係が求められないので、熱天秤を一定温度に保つような工夫をしてみた。例えば室温から  $200^{\circ}\text{C}$  までを  $25^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$ 、 $200^{\circ}\sim 210^{\circ}\text{C}$  間を  $10^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$  の割合で上げ、 $210^{\circ}\text{C}$  で恒温に保つようにすると第8図(次頁参照)のような減量曲線が描け、重合度の相違がはつきり現われてきた。第8図の曲線の立上りは、ほぼ直線とみなせるのでその傾斜(図中の点線)から熱分解速度(10分間当りの減量%)を求め、重合度との関係を調べてみたところ、第9図(次頁参照)のように簡単な直線関係のあることがわかった(第9図には  $220^{\circ}\text{C}$  の結果も示した)。これを契機として、ビニル樹脂に関する熱天秤的研究が急速に展開したわけである(その一部は本号掲載の別論文で紹介した)。

その後醋酸ビニル樹脂<sup>(12)</sup>について研究した結果からいうと、ビニル樹脂では、重合するときの触媒量、溶剂量等によつても熱分解性が微妙に変化する。従来溶液論の側からだけ論じられていたビニル樹脂の性質が、この種の研究によつて一層はつきり記録されるであろうと考えられる。

## [VI] 結 言

絶縁材料には三次元構造の高分子物質が多い。われわれはその化学的構造を推論でなく、具体的に知りたいのであるが、高分子化学が進歩した今日でも、それが達成される日の予想は全然たゞない。

以上はこのような問題点と、筆者らが従来多少この目標に向つて進んでいると思われる研究を纏めてみたのであるが、三次元構造の化学を富士山にたとえるなら、我々の実験は裾野をさまよつていのに似ている。しかし将来、不溶化反応の前後において、組成や熱分解性の変化を比較検討する方向に研究を進め、なんとか富士登山

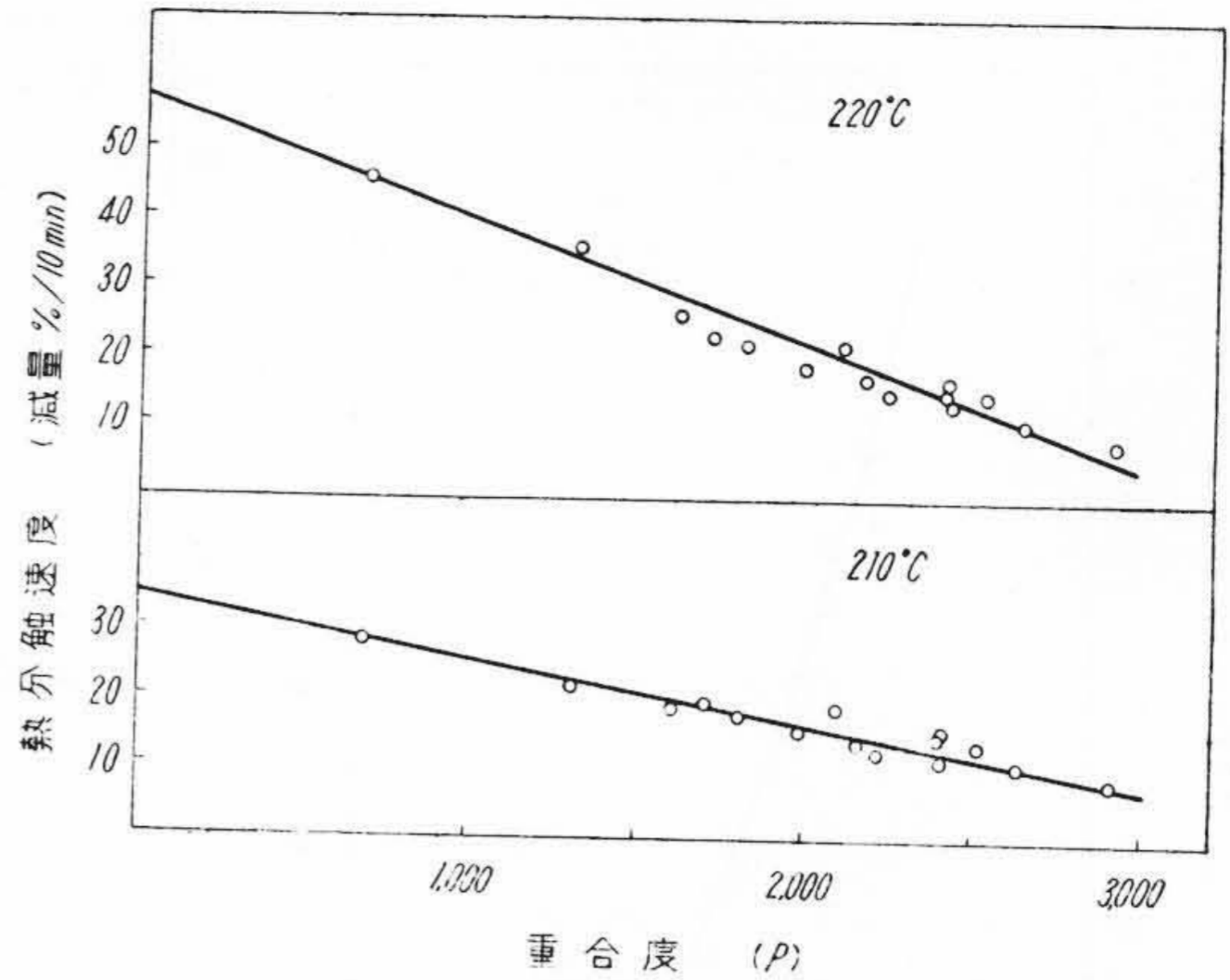


第8図 210°Cにおける塩化ビニル樹脂の熱分解速度  
Fig. 8. Velocity of Thermal Degradation of Polyvinylchloride at 210°C (P = Polymerization Degree)

を試みたい熱意だけは持っているのである。紙数の都合で他所研究者の業績を紹介できなかったことは遺憾であるが、本篇を筆者の覚え書として御覧頂ければ幸と思う。

参考文献

- (1) Hemmelmayr, Monatsh, Chem., 12, 89 (1891)
- (2) Staudiger, Wagner, Makromol, Chem., 12, 168 (1954)
- (3) Kienle, Ind, Eng, Chem. 22, 590 (1930): J. Soc. Chem, Ind. 55, 229 T (1936)
- (4) 鶴田, 桜井, 工化, 56, 462, 509 (1953); 鶴田, 飯島, 工化, 57, 644 (1954); 鶴田, 古賀, 工



第9図 塩化ビニル樹脂の重合度と熱分解速度との関係  
Fig. 9. Relation between Polymerization Degree and Degradation Velocity of Polyvinylchloride

- 化, 57, 647 (1954); 鶴田, 飯島, 工化, 58, 530 (1955); 横山, 高分子化学, 12, 271 (1955)
- (5) 鶴田, 飯島, 工化, 58, 534 (1955)
- (6) 鶴田, 工化, 45, 504 (1942); 43, 815 (1940); 44, 195 (1941); 日立評論論文集1, 52 (1948); 高谷, 工化, 54, 380 (1950); 鶴田, 日化, 72, 101, 104, 224 (1951); 高谷, 鶴田, 日化, 75, 55, 57 (1954)
- (7) 清水, 稲井, 東京工大学報, 7, 383 (1938)
- (8) 本多, Sci, Rep, Tohoku Univ., 4, 97 (1915); 金属の研究, 1, 543 (1924)
- (9) 鶴田, 中戸川, 工化, 54, 577 (1951)
- (10) 鶴田, 小林, 大森, 工化, 54, 525 (1951)
- (11) 鶴田, 宇佐美, 井上, 工化, 55, 397 (1952)
- (12) 鶴田, 井上, 工化, 57, 408 (1954); 鶴田, 井上, 津久井, 工化 58, 69 (1955)

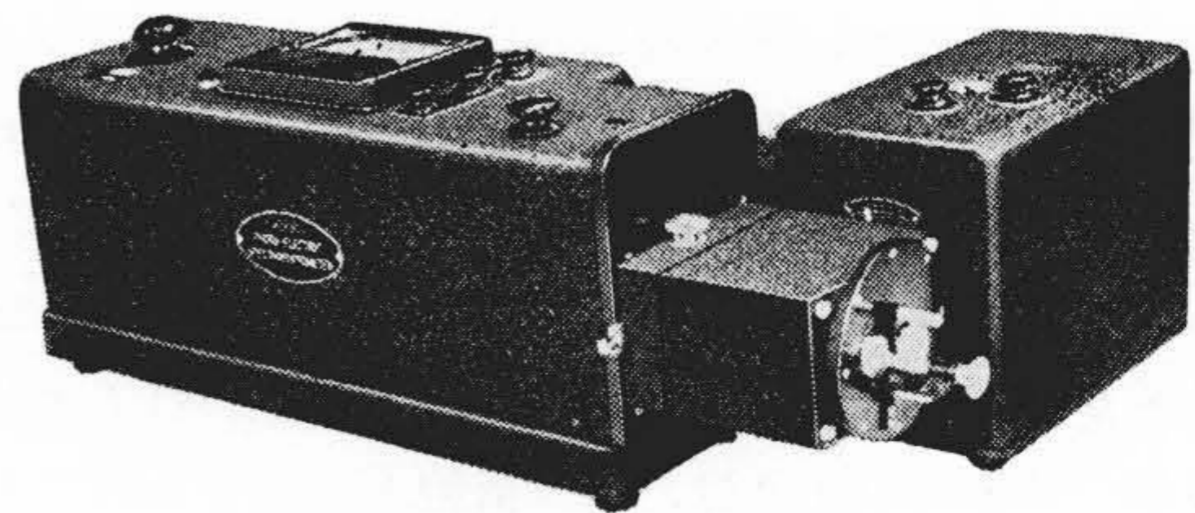
製品紹介

EPU-2型 日立分光光電光度計

Type EPU-2 Hitachi Photoelectric Spectrophotometer

本器は吸光度測定用としての器体を主体としこれに反射率測定用の附属装置をつけてプラスチック, 合成樹脂などの色の測定に用いられている。プラスチックなどに限らずつぎのような用途に盛んに用いられている。

- (1) 織物, 紙などの色の測定
- (2) 塗料, 顔料, 化粧品, 染料, 印刷インクなどの色の測定
- (3) 陶磁器, 製紙, 製粉工業などの白さの測定
- (4) 天然色映画, 色彩心理学への応用



第1図 EPU-2型 日立分光光電光度計 (反射率測定装置付)  
Fig. 1. Type EPU-2 Hitachi Photoelectric Spectrophotometer (for Spectral Reflectance)

- (5) 上記各方面の研究および品質管理
- 写真は R-3 型反射率測定装置を付けた EPU-2 型日立分光光電光度計である。