

2) 固態粘性 上述の實驗から未延伸試料の一定荷重下の時間一伸長曲線に於て, 一定荷重以上の場合初期に出現する伸びは殆んど可塑的なものであるといふ事がわかつた. 従つて當然その dl/dt は荷重に比例すべきである. 第2圖に dl/dt 一荷重曲線を掲げたが, 圖からわかる様に殆んど一直線となる. 然し前述の實驗よりわかる如く原點は通らない. この事實は Maxwell の可塑性理論を適用する場合に用いられる式 $\frac{dl}{dt} = \frac{l}{3\eta} \frac{P}{\pi r^2}$ (P : 荷重, r : 半径, l : 試長, η : 粘性) の P の代りに $P-C$ なる補正を必要とする. この様な補正を行つた式から η を計算して次の結果を得た. 試料の延伸の不均一をさける爲め測定温度は高い温度で行つた.

試料	温度 (°C)	η (C.G.S.)
アミラン I	90	0.792×10^8
	70	1.26×10^8
	50	1.78×10^8
アミラン II	100	1.71×10^8
	80	1.93×10^8
	60	2.34×10^8
アミラン III	120	2.61×10^8
	100	2.90×10^8

アミラン I, II は何れもその X線圖は α - β の中間状態を示し, アミラン III は β 型の X線圖を示す.

3) 固態粘性の活性化エネルギー η の温度變化から $\eta = Ae^{\frac{Q}{RT}}$ を用いてその活性化エネルギーを検討すれば, アミラン I, II, III に於ては夫々 4kcal, 2kcal, 2kcal の値が得られた. アミラン I, II は何れも純然たる α 型でなく α - β の中間型を示す爲めに夫々異なつた値を示すと考えられる. これらの値はアミランの熔融粘性から星野博士が求められた活性化エネルギーの値 10kcal より小さく, 所謂流動の單位は何れの場合も小さくなつてゐる. 純然たる α 型の場合如何なる流動單位をとるか, 従つて固體の内部粘性を液體の内部粘性の延長と考えてよいかといふ點, 及び低温延伸の分子論的意味については別の機會にゆする.

終りに試料を提供された東洋レーヨン星野博士並に御指導を賜つた櫻田教授に厚く感謝の意を表する.

* 大阪工業試験所井上研究室.

1) 淵野, 岡田: 本誌, 17, 119, 昭24.

(昭和 24 年 7 月 6 日 受理)

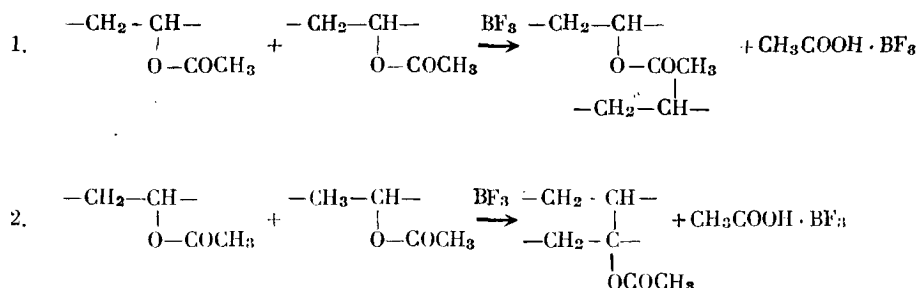
41. ヴィニル化合物の反応性に関する研究 (第3報)

醋酸ヴィニルに對する弗化硼素の作用

五井 満 寛, 古川 淳 二

序 言 弗化硼素によるオレフィンの重合は陽イオンによる重合であると言われている. 而して此の重合の特長は數種のオレフィンに限つて高重合物を與えると云う事と, 高重合物を得るためには -70°C 附近の低温を必要とする點である. 弗化硼素による醋酸ヴィニルの重合に関する研究としては Marvel¹⁾ の報告以外殆ど見られない. 彼は弗化硼素とエーテル, 無水醋酸, トルエン等との complex を室温又は沸點に於て作用せしめ, 且つ重合物を沈澱法によつて分離している. 而して彼は得られた重合物は脱醋酸されて居り, その結果共軛二重結合及び架

橋結合を有する構造であろうと述べて居る。架橋結合の生成の機構として彼は次の式を提案している。



筆者は比較的高温に於て反応を試み、生成する重合物の性質及び重合と共に起る副反応を調べたが、得られた結果について簡単に述べる。

実験 筆者は弗化硼素の etherate を用ひ醋酸ヴィニルを稀釋することなく、リフラックスの状態に於て反応を行つた。反応停止後水洗して觸媒を除いた後蒸溜に附した。その結果一例を挙げると、未反応醋酸ヴィニルの外に醋酸 1.7%，無水醋酸 1.0%，165~168°C 溜分 17%，樹脂狀物質 21% であつた。165~168°C 溜分の物理恒數とエチリデンジアセテートのそれとを比較すると次表に示す如くであり、且つ又その化學的舉動と照合して、物質はエチリデンジアセテートである事が判つた。

次に樹脂狀物質を醋酸—メタノール混合液に溶解し之に水を加へて沈澱せしめ

	沸 點 (°C)	比 重 (D ₄ ¹⁵)	屈 折 率 (n _D ²⁰)	分 子 量
エチリデンジアセテート	168	1.079	1.4012	147
165~168°C 溜分	169	1.061	1.4012	146.08

灰色粉末狀の物質を得た。此の物質は醋酸ベンゼン、クロロホルム、アセトアルデヒド等には易溶であるが、アルコールには殆ど溶けない。氷點降下法による分子量測定により約 1900 であつた。鹼化價を測定すると約 270 となり、ポリ醋酸ヴィニルの醋酸含量の約 1/3 弱であり、かなり脱醋酸されている事が判る。

考察 未だ重合物の構造が明かでないので重合機構を論ずる事は甚だ困難であるが、一應次のように推測してみた。

エチリデンジアセテートの生成は重合物から脱離した醋酸が、醋酸ヴィニルに附加することによつて起るとも考えられるが、得られた酸の量はそれ程多くない。また同條件に於て行つた V. Ac + H. Ac + BF₃ etherate の實驗ではエチリデンジアセテートは餘り得られなかつた。それ故此の炭素—酸素結合の生成はヴィニルイオンのカルボニル基への附加と解する方が良いと思われる。此のようにして出来た(Ⅱ)は後加水分解してエチリデンジアセテート(Ⅲ)となる。此の事は又生成された重合物イオンの重合停止の原因ともなる。(Ⅴ, Ⅵ)。(Ⅵ)はアルカリ加水分解で脱醋酸不溶性のアルデヒド重合物となるであろう(Ⅶ)。尙 (BF₄)⁻イオンとカルボニウムイオンの中和による脱プロトンも考えられる(Ⅷ)。

以上のような重合停止を考えれば、重合物の重合度の低い事が了解出来る。而して此の脱プロトンや副反応を防ぐためには極く低温にする必要があると思われる。

