

## 合成高分子に関する分析法の最近の進歩

武内次夫

高分子重合原料中の微量不純物の定性、定量、あるいは縮重合物中の不純物や高分子内部の結合状態を知ることは、高分子合成工業において極めて重要である。これらに用いられる機器分析法のうち、重要なポーラログラフ法、ガスクロマトグラフ法、赤外ならびに紫外線吸収分光分析法、マススペクトル法、その他 X 線回折法、核磁気共鳴法などについて、現在における応用状況を説明した。

1. 全般について 高分子を単量体から重合する時、あるいは縮合原料から縮重合する時、単量体や縮合原料中の共存微量物が高分子生成反応および製品に大きな影響を与え、生成される重合物の性質を不良化することがよく知られている。したがってこれら高分子重合原料中の微量不純物の定性定量は重要である。これによってとくに影響の大きい微量不純物およびその量が分かり、これを除去する手段や除去率を測定することができる。たとえばアクリル系およびビニル系樹脂において単量体中の微量の脂肪族アルデヒド、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノメチルエーテル、ジビニルアセチレン、ベンゾキノン、過酸化物およびヒドロパーオキシサイド等の定量が必要である。これらには化学的方法以外に比色、ポーラロ、赤外線および紫外線吸収分光分析、マススペクトル分析等の機器が採用され、大いに効果を發揮している。ガスクロマトグラフィによる分析研究はこの方法が新しい分析法であるので今まではあまりないが、微量不純物を迅速に分析できるので今後この方法による分析研究が大いに増加すると思われる。多量の主成分中の微量物の分析の際は、そのまま分析のできる場合は都合がよいが、主成分の存在が微量物の判定を妨害する場合は、適当な分離法が必要である。それには適当な沈殿剤による分別沈殿、蒸気圧の差を利用する蒸溜、吸着能の差や分配係数の数を利用するクロマトグラフィや同じく分配係数の差を利用する抽出分離が有効である。

次に重合あるいは縮合してできた高分子物中の不純物や高分子の結合の状態が高分子の物性に大きな影響を与えるので、高分子中のこれらの定性、定量が必要になる。高分子中の不純物として原料から来るもの、重合を行なうときの装置から来るもの、あるいは高分子の光や熱安定性のためにわざわざ添加したもの等が考えられる。また使用した重合触媒が得られた高分子中に一部混在または結合して残っている場合もある。高分子中の灰分(無機成分)もこれに由来する場合が多い。たとえばチグラール触媒によるポリプロピレンの重合体にはかなりのアルミニウムやチタンの存在が認められている。これらの存在は高分子物の耐候性、耐クリープ性を悪化し、電

氣的な性質、とくに  $\tan \delta$  の値に大きな影響を与える。重合物の結合状態、とくにアイソタクチックあるいはシンジオタクチックであるか、ないか、また高分子の分子量分布は幅の広いものか、狭いものか、あるいは熱や光線による劣化等、高分子の構造と物性ととの関係は大きな影響を持つ。高分子の結合状態の判定は赤外線または紫外線吸収スペクトル分析や X 線回折、核磁気共鳴のような非破壊機器分析、あるいはこれら高分子物の熱分解物のガスクロマトグラフィによる分析、赤外および紫外線吸収分光分析、マススペクトル分析等の機器分析あるいは高分子の結合状態の差による吸着能の差を利用したカラムクロマトグラフィによる分離法、あるいは  $C^{14}$  のトレーサーや重水素を使用して構造を研究することも行なわれている。

上記のように、高分子物の最近の分析の傾向としては最近発展の目覚ましい機器分析法の駆使によって、従来非常に困難であったもの、あるいは不可能であったものまで分析が可能になってきた。しかしながら機器分析は非常に有力ではあるがあまり過信して、これのみで判定を行なうと間違った結論を出したり、分析に要する時間がかえって長くなったりすることもある。両者の適切な併用がぜひ必要である。それぞれの高分子の分析法として最近 Gordon M. Kline 編さんによる多くの第一線の分析化学者の執筆になる総合単行本<sup>1)</sup>が出版された。各種高分子に対しそれぞれの分析法がこまかく記載され、この方面の研究に大いに役立つ。またこれに準ずる内容の充実したものとして C.P.A. Kappelmeier の編さんによる本<sup>2)</sup>をあげよう。また日本分析化学会から進歩総説が出版され 1958 年、1960 年に高山氏が高分子化合物の分析について執筆されている<sup>3)</sup>。したがって本稿においては、上記記載の本とゆき方を変え、高分子の分析に有用な最近の機器分析を主体にして、これの高分子物質への応用について記載する。

2. ポーラログラフ法の応用 有機物でポーラロ波を与えるものは脂肪族および芳香族アルデヒド類、不飽和酸、過酸化物、溶存酸素、その他酸化、還元を受けやすい物質である。これらの物はいずれも重合の反応に影響を与える物質である。したがってモノマー中のこれら微

量不純物,あるいは縮合原料中のこれら微量の不純物にはポーラログラフによる定量は都合がよい。さらに都合のよいことはポーラログラフ分析は高感度である。したがって微量不純物の定量に都合がよい。電解液中 $10^{-5}$ M位のこれらの量は検知できる。また波を与えぬ共存物の存在はほとんど定量を妨害しない利点もある。

酢酸ビニルの重合に対し極微量存在しても重合をいちじるしく遅延させるジビニルアセチレンはテトラメチルアンモニウム塩を支持塩とするジメチルホルムアミド電解液で良好な還元波を示す<sup>4)</sup>。また同じく重合度、重合速度を低下させるクロトンアルデヒドもポーラログラフをかけることによって定量できる<sup>5)</sup>。重合禁止作用のある酢酸ビニル中の溶存酸素は試料を注射器で採取して酸素の溶解性の大きいジメチルホルムアミドに溶解させて支持電解質としてテトラメチルアンモニウムブロマイドをもちい定量することができる<sup>6)</sup>。

次に生成したポリマー中の分析にも応用できる。メタクリル酸メチルはベンゾイルパーオキシサイドを触媒として重合する。生成したポリマー中に触媒が残存すると高周波絶縁性や染料の変色または褪色に重要な関係がある。試料をアセトン、水、硝酸カリウムで溶解し、ポリマーの共存のままでポーラロ法で定量できる<sup>7)</sup>。ゴム中に混在しているイオウはアセトン抽出後ポーラロ法で定量できる<sup>8)</sup>。ポリ酢酸ビニル中の二重結合も、試料に過剰の安息香酸を反応させその消費量をポーラロ法で測定できる<sup>9)</sup>。ポリビニルアルコール中のカルボニル基はパラニトロフェニルヒドラジンを<sup>10)</sup>、グリコール結合は過ヨウ素酸で切断してその消費量を<sup>11)</sup>いずれもポーラロ法で定量できる。ポリエステル中の無水マレイン酸は試料をクロロホルムまたはベンゼンとカ性カリウム水溶液との混合二層液で加水分解し、水層を酸性にしてポーラロ法で定量できる<sup>12)</sup>。

**3. ガスクロマトグラフィによる分析** ガスクロマトグラフィは気体、液体の試料はもちろんのこと、カラム保持温度で10 mmHg以上の蒸気圧を持つ固体の試料にも使用できる。沸点のほとんど等しい異性体のごときでも分離定量できる。また通常の装置で0.01%程度の微量不純物の分析が可能であり、さらに高感度の検知器であるフレームイオン化検出器あるいは $\beta$ -または $\alpha$ -線イオン化検出器を使用すると0.0001%すなわち1 p.p.m.程度の不純物の定量もできる。分析法としては分離分析であるので多成分系のそれぞれの成分を他の共存物の影響をほとんど受けずに定量し得る利点がある。以上の点からモノマー中の重合を妨害する微量成分、縮合原料中重合物に悪影響を与える微量不純物の分析には最も優れた分析法と云いうる。ただ高分子物は常温で固体で、蒸気圧も小さいので、そのままでは測定できない。高分子を熱分解してその生成物の分析を行ない、それから重合

物の組成を研究する。現在までの発表はまだ比較的少ないが今後大いに使用されるものと思われる。

メタクリル酸メチルモノマー中のメタノール、 $\alpha$ -オキシイソ酪酸メチル<sup>13)</sup>がある。従来 $\alpha$ -オキシイソ酪酸メチルの定量はマススペクトル分析以外できなかった。最近ではガスクロ法で容易に分析できるようになった。アクリル酸メチル中のプロピレン酸メチルの定量も従来マススペクトル分析法しか適当な方法がなかったがこれがガスクロ法で容易に分析された<sup>14)</sup>。またアクリル繊維の共重合の原料である2-メチル5-ビニルピリジン中の2-メチル5-エチルピリジンの純度分析にも都合がよい<sup>15)</sup>。

次にポリマーへの応用例についてのべる。メタクリル酸メチルポリマーの熱分解物を分析して、メタクリル酸メチルモノマーおよび酪酸メチルを定量した<sup>16)</sup>。メタクリル酸メチルと同エチルの共重合物の分析にも応用した。発表された方法は試料200  $\mu$ gを反応管の中でフェノールと沃化水素酸で分解し、発生した沃化メチルと沃化エチルを正ヘプタンに捕え、それをガスクロで定量している<sup>16)</sup>。

**4. 赤外線吸収分光分析** 赤外線吸収分光分析は分子の振動スペクトルにもとづき、したがって分子内の特殊の基または原子団に対して、ある波長範囲に特有のスペクトルを与えるので、これを利用すると有機化合物の構造決定や、基の定量が可能である。基準振動以外に倍音、結合音の吸収も現われてかなり複雑であるが、各有機物は光学的異性体を除きちょうどわれわれの手足の指紋のようにそれぞれ特有の赤外線吸収スペクトルを与えるので、標準純物質の吸収スペクトルと比較することにより定性、定量が行なえる。ただこの分析法は上記ガスクロのような分離分析と異なって共存分析に属するので、混合している試料のスペクトルを測定するとそれぞれの成分の吸収スペクトルの加成されたものがあらわれるのであまり多成分系の試料のスペクトルからはそれぞれの成分の判定が困難になり、これを強行すると間違った結果を与えることになるから注意が必要である。単離した純粋成分についてはそのスペクトルが多く山の吸収を示すので、それぞれの山が一致すれば非常に確実な定性となる。試料は気体、液体、固体いずれでも測定ができ、非破壊分析であり、ことに高分子物質のような固体の非破壊分析法としては最も優れた分析法といっても差し支えない。結晶化度の測定、分岐度の測定、結合構造の測定、光や熱による高分子の劣化と構造の変化の研究等には大いに利用されている<sup>18)</sup>。

単量体の分析例としては $\beta$ , $\beta'$ -オキシプロピオニトリル、エチレンシアンヒドリン、アクリルニトリルの定量<sup>19)</sup>、酢酸ビニル中のメタノール、酢酸メチルのそれぞれ0.05, 0.2% (容量)以上の定量<sup>20)</sup>、精製酢酸ビニル

中のアルコール類の分析<sup>21)</sup>に応用している。

つぎにポリマーへの応用について述べる。アクリル系誘導体高分子物の赤外線吸収と化学構造<sup>22)</sup>、ポリイソプレンの赤外線による分析<sup>23)</sup>、尿素樹脂、メラミン樹脂混合物を赤外線定量する研究<sup>24)</sup>、エポキシ樹脂の架橋度測定<sup>25)</sup>、酢酸繊維素のアセチル量の近赤外による定量<sup>26)</sup>、繊維素の赤外線吸収スペクトルのとり方の研究<sup>27)</sup>、市販アクリル繊維の組成を赤外線研究し、一部の製品からは製造工程にもちいた溶剤が判定できると述べた研究<sup>28)</sup>、ブタジエン中の不飽和結合の研究<sup>29)</sup>、フィルムに成型しがたい試料の赤外線スペクトル測定法<sup>30)</sup>、ポリウレタンゴムの定量<sup>31)</sup>、尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物の組成研究<sup>32)</sup>、アルキッド樹脂中のフタル酸異性体および安息香酸の定量<sup>33)</sup>、シリコン樹脂中のメチルシリコン  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、および  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  の分析<sup>34)</sup>、シリコン樹脂中のメチル基とフェニル基の含有比の定量<sup>35)</sup>、<sup>36)</sup>、セルローズ樹脂混合物の硝酸セルローズの定量<sup>37)</sup>、ポリプロピレングリコール中の水酸基の定量<sup>38)</sup>等の研究がある。

その他高分子物や可塑剤の赤外線吸収スペクトルのデータ<sup>39)</sup>、<sup>40)</sup>、酢酸ビニル、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エチルのモノマーとポリマーの赤外線吸収スペクトル<sup>41)</sup>、ポリアクリルニトリル<sup>42)</sup>、テフロンポリマー<sup>43)</sup>、ポリエチレングリコール  $\bar{P}=7\sim 90$ <sup>44)</sup>、ポリアルデヒド<sup>45)</sup>~<sup>47)</sup>、塩化ビニリデンと塩化ビニルの単独<sup>48)</sup>~<sup>51)</sup>および共重合物<sup>52)</sup>、ポリアクロレンとアクリル酸メチル、アクリルアミド、酢酸ビニルとのそれぞれの共重合物の赤外線吸収スペクトル<sup>53)</sup>が発表されている。ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -三重水素化スチレンについて立体特異性重合物の赤外線吸収スペクトルの研究もある<sup>54)</sup>。

**5. 紫外線吸収スペクトル分析** 紫外線、可視線吸収スペクトルは分子に属する電子が紫外、可視部の光によって励起されることに基づく。光のエネルギーは波長の小さい光ほど大きい。したがって短波長の光ほど励起できる有機物の種類を多くする。しかし現在の水晶をプリズムとして使用し、空気中で測定する場合 200  $\text{m}\mu$  より短波長は測定できない。したがってこれよりも長波長の光で励起される有機物に限定される。どのような有機物が測定の対象になるかという点、 $>\text{C}=\text{C}<$ 、 $>\text{C}=\text{N}-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $>\text{C}=\text{S}$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ の基を分子内で有するものである。これらはいずれも二重結合を持ち、弛い結合の電子、すなわち原子価論の方でいう  $\pi$  電子を含み、比較的小さいエネルギー、すなわちより長波長の光でも励起しうる。したがってこれらの有機物は紫外部から可視部にかけて吸収を示す。高分子物の単量体で問題になる不純物や、高分子物が光や熱によって劣化したものはいずれも上記の基を含むものが多いので、高分子物関係の分析には有効な分析法である。赤外線吸収スペク

トル分析はすべての有機物に適用できるオールマイティな分析法であるに対し、この分析法は 2. に記載したポーラログラフ分析と同様、ある限定された有機物のみしか分析の対象にならない欠点はある。しかしこれらの分析には吸収を与えない共存物の定量への影響はほとんどなく、したがってこのような試料の分析にはかえって都合がよい。さらに都合のよいことは赤外線吸収分析よりもより高感度であり、かつ水溶液のような試料でも測定のできる利点である。

つぎに最近の高分子の単量体や縮合物の原料品中の微量不純物の分析の研究を紹介する。メタクリル酸メチル単量体は保存間に重合防止剤としてヒドロキノンを追加するが、重合の際には完全に除去する必要がある。したがって単量体中の微量のヒドロキノンの定量が必要である。300  $\text{m}\mu$  の吸収を使用して 0.0001% の微量まで定量できる<sup>55)</sup>。また酢酸ビニル合成時に副生する不純物の検索にこの方法が使用され<sup>56)</sup>、精製酢酸ビニル中のケトン、アルデヒド、芳香族炭化水素、ジビニルアセチレンの定量にこの方法の優れていることが発表されている<sup>57)</sup>。

つぎに高分子物と共存する低分子の分析への応用について述べる。メタクリル酸メチルのポリマー中の微量モノマーの分析に、試料を酢酸に溶解し水を加えて蒸溜し溜出物の酢酸とモノマーの混合物を紫外線吸収スペクトルと酸価から定量する方法<sup>58)</sup>、ポリメタクリル酸メチル中の可塑剤<sup>59)</sup>、紫外線防止剤およびイオウの分析への応用<sup>60)</sup>、天然ゴム、合成ゴム中の酸化防止剤の定量<sup>61)</sup>、<sup>62)</sup>、ゴム中の混在しているイオウの分析<sup>63)</sup>、ポリオキシエチレンフェニルエーテル中の遊離フェノールの分析<sup>64)</sup>、ポリ酢酸ビニルエマルジョン中の芳香族可塑剤の分析<sup>65)</sup>、ワニス中のサリチルアニリンの分析<sup>66)</sup>等がある。

つぎに高分子物の分析について記す。ポリビニルアルコール中のカルボニル基の定量<sup>67)</sup>、ブチルアクリレートとビニルピリジンの共重合物の分析<sup>68)</sup>、ゴムのメチルイソプロパニルケトンの分析<sup>69)</sup>、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂のスチレン、フタレート分析<sup>70)</sup>~<sup>72)</sup>、ビスコース中のセルローズザンティトの分析<sup>73)</sup>、ポリビニルアルコール中のカルボニル基の定量<sup>74)</sup>、および研究<sup>75)</sup>、<sup>76)</sup>、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合物のスチレンの定量<sup>77)</sup>、GR-S 中のスチレンの定量<sup>78)</sup>等がある。なお、メタクリルニトリルおよびアクリルニトリルのモノマーとポリマーの紫外線吸収スペクトル<sup>79)</sup>も参考になる。

**6. マススペクトル分析** マススペクトル分析は微量の試料(気体なら常圧で 0.01~0.1 cc, 液体なら  $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  cc)を高真空中で気体に変え、これに熱電子流をあててイオン化する。この衝撃により生成されるイオンは試料の分子ばかりでなく、分子の分解によって生じた

フラグメントのイオン化したもの、再結合してできたもの等である。これを電場、磁場によってイオンの質量数/荷電数に応じて分離をおこないそれぞれ各イオンをイオン電流の形で測定すると、質量数に応じてイオン電流の値の異なったスペクトルを得る。純粋成分のスペクトルはいくつかのピークを有するので、そのピークが推定物とことごとく一致すると定性の確実性は高い。しかし混合物の各成分数はそれぞれはいずれも独特のマススペクトルを与えるが混合試料のまま測定するとそれぞれの成分のピーク中質量数の同じピークもあって、これらが重なった結果になる。すなわち得られたマススペクトルはそれぞれの成分の合計されたものとなりそれぞれの成分の判定が困難になる。この点は赤外吸収スペクトル分析も同じで混合成分のままの定性を困難にする。では同じ共存分析の赤外線吸収スペクトル分析との長短の比較はどうかというと、長所は試料がより微量でよいこと、感度が一般により高いこと、脂肪族炭化水素の定性、定量により適すること等である。欠点は装置の値段が高いことや操作により熟練を要すること以外に根本的問題としてマススペクトル法は試料として常温で 0.2 mmHg 以上の蒸気圧を必要とするので、高分子のような固体試料は測定できないことである。したがって高分子物の分析はガスクロ法の場合と同じく、まず高分子の熱分解を行なって、その分解物の組成をマススペクトル分析するような間接的な方法になる。最近装置のはるかに安いガスクロマトグラフィの方法が発展し、マススペクトルで測定し得る試料はほとんどガスクロで測定できることになり、この点マススペクトルの利用分野がガスクロ法で置換されつつある。しかし前者が共存分析であり、後者が分離分析であるので、その長短はおのずから異なっている。すなわち前者の方法は純粋成分、すなわち単離成分の定性に優れ、後者の方法は混合物の分離分析に適する。したがって未知の多成分の混合試料の分析には、その試料をガスクロ法でそれぞれに分離し、分離物のマススペクトル分析または赤外吸収分光分析を行なうと最も確実な定性分析法ということができる。以下高分子物への応用の事例について述べる。

まず単量体中の微量不純物について述べる。メタクリル酸メチル中のモノマー合成時に副生する  $\alpha$ -オキシイソ酢酸メチルの分析は最近ガスクロマトで行ない得るが従来は適当な方法がなかった。これがメタクリル酸と共に定量が可能である<sup>80)~82)</sup>。酢酸ビニル合成時に副生する不純物の定性実験<sup>56)</sup>、および精製酢酸ビニル中の微量の水、酢酸および酢酸メチルの定量<sup>57)</sup>等の研究もある。

つぎに高分子物の分析としてのべる。ポリビニルアルコールの熱分解物について研究し、水、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒドを検出している<sup>83)</sup>。ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、アクリル酸メチルそれ

ぞれについて真空中で瞬間加熱によって生じた生成物のマススペクトルを測定しておいて上記二者の共重合物の分析を行なった研究<sup>84)</sup>もある。またポリ酢酸ビニルの熱分解生成物の分析<sup>85), 86)</sup>、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合物の熱分解生成物の分析結果からスチレンの定量、およびメタクリル酸メチルとアクリル酸メチル共重合物の熱分解物の分析結果からアクリル酸メチルの定量<sup>87)</sup>、ポリアクリルニトリルの熱分解生成物についての分析、および酢酸ビニルとの共重合物の分析<sup>88)</sup>、塩化ビニルの熱分解生成物の分析、およびエチレン-プロピレン共重合物の熱分解生成物からの共重合組成の分析<sup>89)</sup>、市販ポリエチレン高分子の中の低分子量成分についての研究<sup>90)</sup>等がある。

**7. その他の機器分析** 以上あげた機器分析以外のものとしては X 線回折、核磁気共鳴が重要である。

X 線回折による高分子の結晶化度の測定および X 線小角散乱による高分子の微細組織の研究には多くの報告がある。これらに関しては高分子実験講座第 2 巻<sup>91)</sup>を参照されたい。

核磁気共鳴による分析については rigid state における二次能率の計算によって高分子物のアイソタクテック、シンジオタクテック、ないしはアタクテックな配列を求めたり、また X 線回折と同様に高分子物の結晶化度の測定もできて、今後大いに有力な武器となることが予想される。これに関しても高分子実験講座第 2 巻<sup>92)</sup>を参照されたい。また最近の研究として F. A. Bovey<sup>93)</sup>の詳しい研究がある。また機器分析とは云えないが試料の重水素化や、 $C^{14}$  を用いる研究も高分子物の構造決定に有用である。OH 基や NH 基の H は重水の D と容易に交換反応を行なうが、CH の H は普通の条件では交換されないことが知られている。したがって高分子物に重水素を作用させて高分子物の組成に変化を与え、その変化を赤外線吸収スペクトルで研究するというような方法である。これらに関しては同じく高分子実験講座第 2 巻<sup>94)</sup>を参照されたい。また  $C^{14}$  を用いてブチルゴム中の不飽和度の測定を行なった研究がある<sup>95)</sup>。

**8. むすび** 以上で主要機器分析の高分子物の原料および高分子物の分析について記載した。これらの機器分析は上記のように高分子物分析の各方面に使用され、最も有力で、従来分析できなかったもの、あるいは困難であったものが迅速に解決できる場合が多い。しかし 1. のところで述べたようにこれらの機器分析もあまり過信して、一つの装置の結果のみで判断すると大きな誤りを起こすことがある。これらの機器分析および従来の化学分析（重量、容量分析以外に比色分析、ペーパクロマト、カラムクロマト分析等も含む）も平行的に行なって、それらの総合結果から判断を下すことが大切である。

(1961. 1. 20)

## 文 献

- 1) "Analytical Chemistry of Polymers. Part 1, Analysis of Monomers and Polymeric Materials Plastics-Resins-Rubbers-Fibers." ed., G. K. Kline, Interscience Publishers, Inc. (1959).
- 2) "Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials" ed., C.P.A. Kappelmeier.
- 3) 日本分析化学会編.
- 4) 宇佐美四郎: 分析化学, **9**, 216 (1960).
- 5) 矢野正幸, 松本昌一: 工化, **55**, 498 (1952).
- 6) 宇佐美四郎: 分析化学, **8**, 807 (1959).
- 7) 武内次夫, 横内成人, 高山雄二: 分析化学, **4**, 235 (1955).
- 8) 城野和二郎, 渡辺植三, 宮地莞之祐, 古西秀男: 工化 **60**, 789 (1957).
- 9) 井本三郎, 浮田純二, 小南次夫: 高分子化学, **14**, 380 (1957).
- 10) 浮田純二, 高山剛三, 小南次夫: 高分子化学, **11**, 176, 212 (1954).
- 11) 浮田純二, 小南次夫: ポーラログラフィ, **4**, 65 (1956).
- 12) P. D. Garn, H.M. Gilroy: Anal. Chem., **30**, 1663 (1958).
- 13) J. Haslam, A. R. Jeffs: J. Appl. Chem., **7**, 24 (1957).
- 14) 高山雄二: 工化, **61**, 682 (1958).
- 15) 同上: 工化, **62**, 658 (1959).
- 16) J. Haslam, J. B. Hamilton, A. R. Jeffs: Analyst, **83**, 66 (1958).
- 17) Davison, W. H. T., S. Slaney and A. L. Wragg: Chem. & Ind. (London), 1356 (1954).
- 18) 田所宏行, 高分子実験講座: **2**, 218 (1957); 田畑米穂, 化学の領域増刊, **41**, 55 (1960).
- 19) E. F. Dupre, A. C. Armstrong, E. Klein, R. T. O'Connor: Anal. Chem., **27**, 1878 (1955).
- 20) 西野豊, 小南次夫: 分化, **6**, 507 (1957).
- 21) 西野豊: 工化, **62**, 662 (1959).
- 22) J. Schurz, H. Bayzer, H. Stubchen: Makromol. Chem., **23**, 152 (1957).
- 23) J. L. Binder, H. C. Ransaw: Anal. Chem., **29**, 503 (1957).
- 24) C. D. Miller, O. D. Shreve: Anal. Chem., **28**, 200 (1956).
- 25) H. Dannenberg, W. R. Harp, Jr.: Anal. Chem., **28**, 86 (1956).
- 26) J. A. Mitchell, C. D. Bockman, Jr., and A. V. Lee: Anal. Chem., **29**, 499 (1957).
- 27) 祖父江寛, 福原節夫: 工化, **60**, 88 (1957).
- 28) 三宅昭久: 工化, **62**, 140 (1959).
- 29) R. S. Silas, J. Yates, V. Thornton: Anal. Chem., **31**, 529 (1959).
- 30) 田中誠之, 久良知輝男: 工化, **62**, 1472 (1959).
- 31) P. J. Corish: Anal. Chem., **31**, 1298 (1959).
- 32) 田中誠之, 宮本保夫, 吉見直喜, 故松田安昭: 工化, **62**, 653 (1959).
- 33) M. L. Adams, M. H. Swann: Anal. Chem., **30**, 1322 (1958).
- 34) 瓜生敏三, 田中誠之, 和田正: 工化, **62**, 1577 (1959).
- 35) 瓜生敏三, 田中誠之, 山本宏義: 工化, **62**, 1581 (1959).
- 36) J. H. Lady, G. M. Bower, R. E. Adams, F. P. Byrne: Anal. Chem., **31**, 1100 (1954).
- 37) H. M. Rosenberger, C. J. Shoemaker: Anal. Chem., **31**, 1315 (1959).
- 38) E. A. Burns, R. F. Muraka: Anal. Chem., **31**, 397 (1959).
- 39) 鎌田仁: 高分子実験学講座, **7**, 253 (1958).
- 40) R. C. Gave: Anal. Chem., **30**, 578 (1958).
- 41) A. Simon, M. Mücklich, D. Runath, G. Heintz: J. Polymer. Sci., **30**, 201 (1958).
- 42) C.Y. Liang, S. Krimm: J. Polymer Sci., **31**, 513 (1958).
- 43) R. E. Moynihan: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1045 (1959).
- 44) Y. Kuroda, M. Rubo: J. Polymer Sci., **36**, 453 (1959).
- 45) A. Novak, E. Whalley: Can. J. Chem., **37**, 1710 (1959).
- 46) A. Novak, E. Whalley: Can. J. Chem., **37**, 1718 (1959).
- 47) A. Novak, E. Whalley: Can. J. Chem., **37**, 1722 (1959).
- 48) S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto: J. Polymer Sci., **37**, 251 (1959).
- 49) S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto: J. Polymer Sci., **37**, 263 (1959).
- 50) S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto: J. Polymer Sci., **37**, 273 (1959).
- 51) S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto: J. Polymer Sci., **37**, 281 (1959).
- 52) S. Narita, S. Ichinohe, S. Enomoto: J. Polymer Sci., **37**, 389 (1959).
- 53) R. S. Chulz, H. Cherdon, W. Kern: Makromol. Chem., **29**, 190 (1959).
- 54) H. Tadokoro, N. Nishiyama, S. Nazakura, S. Murahashi: J. Polymer. Sci. **36**, 553 (1959).
- 55) 武内次夫, 古沢源久, 高山雄二: 工化, **59**, 118 (1956).
- 56) 満谷昭夫: 日化, **80**, 895 (1959).
- 57) 西野豊: 工化, **62**, 662 (1959).
- 58) 高山雄二: 分化, **4**, 634 (1955).
- 59) J. Haslam, S. Grossman: Analyst, **79**, 238 (1954).
- 60) J. Haslam, S. Grossman, D. C. M. Squirrel, S. F. Loveday: Analyst, **78**, 92 (1954).
- 61) C. W. Wadelin: Anal. Chem., **28**, 1530 (1956).
- 62) M. J. Brock, G. D. Louth: Anal. Chem., **27**, 1575 (1955).
- 63) K. E. Krees: Anal. Chem., **27**, 1618 (1955).
- 64) C. F. Smullin, F. P. Wetterau: Anal. Chem., **27**, 1836 (1955).
- 65) 林真男, 山本昭二, 本山卓彦: 高分子化学, **16**, 745 (1959).
- 66) M. H. Swann, M. L. Adams: Anal. Chem., **30**, 1807 (1958).
- 67) 高山剛三: 工化, **59**, 1432 (1956).
- 68) B. L. Funt, E. A. Ogryzlo: J. Polymer Sci., **25**, 297 (1957).
- 69) J. J. Repe, I. Kniel, M. Czucha, Jr.: Anal. Chem., **27**, 755 (1955).
- 70) R. C. Hirt, R. W. Stafford, F. T. King, R. G. Schmitt: Anal. Chem., **27**, 266 (1955).
- 71) R. C. Hirt, R. G. Schmitt, R. W. Stafford: Anal. Chem., **27**, 354 (1955).
- 72) M. H. Swann, M. L. Adams, D. J. Well: Anal. Chem., **27**, 1604 (1955).
- 73) T. P. Dux, L. H. Phifer: Anal. Chem., **29**, 1842 (1957).
- 74) 今井清和, 上総雄二郎: 高分子化学, **15**, 249 (1958).
- 75) 松本昌一, 今井清和, 上総雄二郎: 高分子化学, **15**, 255 (1958).

ポリエステルの名で市販されているものは、無水マレイン酸、無水フタル酸とグリコール類の反応でできる不飽和アルキッドをスチレンモノマーに溶かした高粘度の液状樹脂で、触媒を加えて加熱したり、触媒と促進剤を併用すれば常温でも容易に硬化させることができる。ポリエステルは無水フタル酸と無水マレイン酸の比率により、反応性の異なるものが作られる。用途に応じてそれぞれの場合に適合する特殊な性質を与えるために、次のようないろいろな変性が行なわれている。すなわち軟質樹脂、白色消火性樹脂、耐光性樹脂、空気硬化性樹脂、揺変性樹脂である。

ポリエステルの新しい成形技術として連続波板成形法がある。塩化ビニル波板のめざましい進出に対抗して、ガラス繊維のチョップドストランドをセロファンの上にひろげた樹脂層にふりかけ、合成繊維の糸または布をその上に重ね、さらにセロファンでおおって連続的に縦波の波板を製造する方法がある。チョップドストランドの使用と連続的な操作でコストダウンを計り、合成繊維の補強と美観とで話題を投げかけている。ポリエステルボタンは貝ボタン、アクリル樹脂、尿素樹脂などを押えている。またポリエステルは塗料として高級木製家具の塗装に使われており、近年塗料の輸入制限によりポリエステル塗料の進出はめざましい。

ガラス繊維で補強して、強化プラスチック (FRP—Fiberglass Reinforced Plastic) としていろいろな成形品が作られる。これは強度強く電気特性も良いので、絶縁板、絶縁棒その他種々の電気成形品をはじめ、最近自動車、ボートなどへの活発な進展があり、また建築用材料にも有望である。むしろ今後の発展が期待されている。

## 7. むすび

高分子材料の研究のはじまりは極めて古いが、われわれは第二次世界大戦直後、欧米にて著しい進歩をした高分子材料に驚嘆したものであった。塩化ビニルに感嘆しているのも束の間、ポリエチレン、シリコンを知るにおよんでは、高分子化学の偉大さにただ驚くばかりで

あった。しかるにその後つぎつぎと新しい高分子材料の発表があり、ポリエチレンのように古いものではその特性を維持したまま特性を改良すべく、またポリプロピレンのように前途有望な新しい高分子材料の開発研究が後をたたない。

これらの材料の適切な使用法は極めて大切であり、また高分子物質は一般に絶縁材料としてすぐれたものであるため、電気技術への応用を中心にまとめた。このためには高分子材料の製法、特性などを十分に把握して可能な用途を紹介すると共に、最近の問題にできるだけ多く触れたいと考えつつ、できるだけ早く仕上げるよう努力した。不十分な部分も散見するが、高分子材料の最近の状況の認識と、その利用とへなんらかの役に立てば幸と考える。

(1961. 1. 12)

## 文 献

- (1) A. S. Windeler: Bell System Tech. J., **32**, 1245 (1953)
- (2) I. T. Stoneback and J. P. Agrios: Wire & Wire Products, **33**, 412 (1958)
- (3) C. C. Camillo and G. R. Karlson: Wire & wire Products **33**, 649 (1958)
- (4) Mod Plast., **36**, 105 (Feb., 1959)
- (5) 鎌田長生, 宮沢定雄, 内藤達郎: 日立評論, **40**, No.5, 71 (昭 33)
- (6) P. W. Pearson: J. Polymer Sci., **25**, 189 (1957)
- (7) E. J. Lawton, J. S. Balwit, and R. S. Powell: J. Polymer Sci., **32**, 257 (1958)
- (8) P. A. Goodwin, mod. Plastics: **32** (7), 102 (1955)
- (9) F. J. Bockhoff and J. A. Newman: Mod. Plastics: **32** (7), 103 (1955)
- (10) A. Charlesby: Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press (1960)
- (11) Nucleonics, Sept (1960). Radiation Effects 特集号
- (12) A. A. Miller, et. al.: J. Polymer Sci., **14**, 503 (1954)
- (13) F. A. Bovey: Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers, Chap. III. (Interscience 1958)
- (14) 谷口利雄: 工業材料, Vol. 7, No. 9, p. 11 (1959)
- (15) 橋本邦之: 工業材料, Vol. 8, No. 12, p. 94 (1960)

(50ページよりつづく)

- 76) M. Matsumoto, K. Imai, Y. Kazusa: J. Polymer Sci., **28**, 426 (1958).
- 77) A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, K. F. O'Dviscoll: Anal. Chem., **31**, 203 (1959).
- 78) C. L. Hilton, J. E. Newell, J. Tolsma: Anal. Chem., **31**, 915 (1959).
- 79) W. Skoda, J. Schulz: Makromol. Chem., **29**, 157 (1959).
- 80) 荒木 峻, 高山雄二: 工化, **57**, 775 (1954).
- 81) 同 上 : 工化, **57**, 777 (1954).
- 82) 同 上 : 工化, **58**, 15 (1955).
- 83) 三原秀夫, 田中秀次郎, 陳内治六: 高分子化学, **14**, 528 (1957).
- 84) 荒木 峻, 高山雄二: 工化, **60**, 641 (1957).

- 85) 高山雄二: 工化, **61**, 1018 (1958).
- 86) 千徳一夫, 馬場宏明: 工化, **61**, 865 (1958).
- 87) 高山雄二, 荒木 峻: 工化, **61**, 431 (1958).
- 88) 高山雄二: 工化, **61**, 1021 (1958).
- 89) E. Bua, P. Manaresi: Anal. Chem., **31**, 2022 (1959).
- 90) 中川喜策: 高分子不純物分析研究懇談会講演 (1960).
- 91) 温品恭彦: 高分子実験講座, **2**, 31~80 (1957).
- 92) 藤原鎮男, 西岡篤夫: 高分子実験講座, **2**, 253~294 (1957).
- 93) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich: J. Polymer Sci., **38**, 73 (1959).
- 94) 田所宏行: 高分子実験講座, **2**, 157~160 (1957).
- 95) L. R. McNall, L. T. Eby: Anal. Chem., **29**, 951 (1957).