

主鎖中に芳香環を有する高分子の設計と熱的性質 —リグニン関連型構造を有する高分子を中心として—

広瀬重雄*, 畠山兵衛*

(昭和62年2月3日受理, 昭和62年4月7日再受理)

Thermal Properties of Polymers Having Aromatic Rings in the Main Chains — Studies on the Polymers Related to Lignin —

Shigeo Hirose and Hyoe Hatakeyama

Thermal properties of polymers having aromatic rings related to lignin were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The relationship between chemical structures and thermal properties of polymers was discussed from the viewpoint of molecular design. It was found that thermal properties such as crystallization, relaxation in the glassy state and thermal decomposition temperature could be controlled by the appropriate arrangements of chemical bonds and functional groups such as phenylene group, methoxyl group, alkylene group and etc.

1. 緒 言

植物の主要な構成成分の1つであるリグニンを分解すると、Table 1に示すようなp-ヒドロキシフェニル構造1, グアイアシル構造2及びシリングル構造3を有するフェノールが得られる。2及び3はフェノール本来のフェニル基及び水酸基に加えて、かさ高いメトキシル基を有するのが特徴である。従って、これらの骨格構造を高分子に組み入れる際、上記の3つの要素が高分子の性質にいかん影響するかを知ることが分子設計的な観点から重要となる。リグニン関連型フェノールを側鎖に組み入れた例としては、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)誘導体があげられる。これらの物理的性質については畠山ら^{1~3)}が詳細な研究を行っている。一方、主鎖中に組み入れた高分子についてはこれまでいくつかの研究がなされており、それらについては畠山⁴⁾によって紹介されている。たとえば、Lindbergら⁵⁾はポリ(オキシ-2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)の物理的性質について報告している。しかし、主鎖型の高分子の熱的性質について

の系統的研究は十分になされているとはいえ、いまだ不明な点が多い。

ポリマーの物性のうち熱的性質は、そのポリマーを特徴づける基本的性質として重要である。しかし、ポリマーの化学構造から熱的性質を定量的に予測することは現状では困難であるといわれている⁶⁾。

近年、著者らは分子設計的な考え方に基づいて、主鎖中にリグニンに由来する芳香環を有する高分子^{7~13)}の熱的性質は、どのような化学構造によって規定できるかを検討してきた。熱的性質の検討には、主に示差走査熱量測定(DSC)及び熱重量測定(TG)を用いた。本論文では3.1において結晶性の発現に影響する化学構造、また、非晶性の発現とその非晶領域の熱的緩和を、3.2においては620 K以上の温度において分解を開始する耐熱性高分子を中心として記述を進める。

2. 方 法

示差走査熱量測定(DSC)にはパーキンエルマー製DSC-II型を用いた。測定は、試料約5 mgを用いて窒素気流中で走査速度10 K/minで行った。試料の融点は便宜的にピーク温度(T_{pm})とした。また、ガラス転移温度(T_g)は補外開始温度とした¹⁴⁾。

熱重量測定(TG)には島津製作所製TG-30型を用い

*工業技術院製品科学研究所：茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4 〒305

Industrial Products Research Institute,
1-1-4, Yatabe-Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305.

た。測定は試料約5mgを用いて、窒素気流中15ml/min, 昇温速度10K/minで行った。熱分解開始温度(T_d)は便宜的に重量減少開始温度とし、重量減少率1%を与える温度とした。

X線回折には理学電機製ガイガフレックス4036型X線回折装置を用い、粉末あるいはフレーク状試料を測定に供した。

3. 結果及び考察

3.1 高分子の結晶性ならびに非晶性の制御

ここでは、高分子の結晶性の発現に影響する化学構造、また、非晶性の発現とその非晶領域の熱的緩和に影響する化学構造について述べる。

3.1.1 ポリエーテル4

まず、Table 1 に示した構造1及び2の有する基本的特性を明らかにするために、比較的単純な繰り返し単位からなるTable 1に示すポリ(β -ケトエーテル)4a(R=

Table 1. Chemical structures of lignin-related phenols and polymers.

Compound	No.	Chemical structure	Derivative
p-hydroxyphenyl	1		
guaiacyl	2		
syringyl	3		
polyether	4	$\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{CH}_2 \right)_n$	a : R=H b : R=OCH ₃
polyether	5	$\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} = \text{N} \text{---} \text{N} = \text{CH} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_m \right]_n$	C ₆ : m=6 C ₈ : m=8
polyester	6	$\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} = \text{N} \text{---} \text{N} = \text{CH} \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} (\text{CH}_2)_m \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \right]_n$	C ₆ : m=6 C ₈ : m=8
polyester	7	$\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{R} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \right)$	R = -(CH ₂) ₈ -
polyacyl-hydrazone	8	$\left(\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_m \text{---} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} = \text{NNHC} \begin{array}{c} \text{---} \text{R} \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CNHN} \right)_n$	R = -m-C ₆ H ₄ -, -(CH ₂) ₄ - m=2, 4, 6
polyester	9	$\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{R} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{R}' \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \right)_n$	R = OCH ₃ , H a : R' = -p-C ₆ H ₄ - b : R' = -m-C ₆ H ₄ - c : R' = -(CH ₂) ₈ -
polyether	10	$\left(\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{P}(=\text{O}) \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{R} \text{---} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \right)_n$	a : R = C(CH ₃) ₂ b : R = -

Table 2. Thermal properties of polyethers 4.

Polymer No.	R	T_d in N_2 (K)	Crystallinity	Phase transition (K)
4 a	H	507	crystalline	not detected
4 b	OCH_3	496	amorphous	T_g , 389

H)及び4 b(R= OCH_3)を合成した。X線回折、TG及びDSCの結果をTable 2に示す⁷⁾。ここで注目されるのは、かさ高いメトキシル基の存在が4の結晶構造の形成を妨げることを示唆する結果が得られたことである。

3.1.2 メトキシベンザルアジン骨格を有するポリエーテル及びポリエステル

グアイアシル構造2(Table 1)を主鎖中に有する高分子においても、化学構造を工夫することによって、メトキシル基の効果を軽減し得る。近年、剛直な構造と可とう性に富む構造とを組み合わせることによって液晶性高分子が得られている¹⁶⁾。一方、Kasugaら¹⁶⁾は芳香環上のメトキシル基が物質の液晶構造の形成に大きく影響することを指摘している。従って、構造2を含む剛直な部分と可とう性に富むアルキレン鎖とから成る高分子は結晶性となる可能性があると期待される。そこで、ポリエーテル5及びポリエステル6(Table 1)を合成して、これらについてDSCを用いて研究した⁸⁾。その結果、各々のポリマーは予想通りに結晶性を示し、等温結晶化において興味ある挙動が認められたのでやや詳しく述べる。

5及び6のいずれの誘導体も、重合して得られたままの試料は昇温時に融解に基づく吸熱ピークが認められ、いずれも結晶性であることが確認された。しかし、冷却時における挙動には差異が見出された。すなわち、5は結晶化したが6は結晶化せずにガラス化した(Fig.1及びFig.2)。なお、6については6-C₈のみがガラス状態からの昇温測定において冷結晶化が観察された。

そこで、DSC¹⁷⁾及び偏光顕微鏡を用いて5と6のC₈

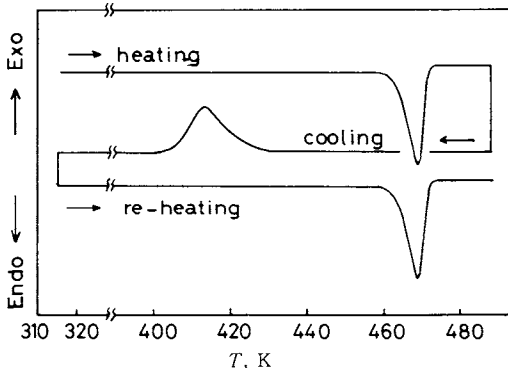


Fig. 1. DSC curves of polyether 5-C₈. Heating and cooling rate: 10K/min.

及びC₆について等温結晶化を調べた¹²⁾。ポリエーテル5はC₈及びC₆のいずれも熔融状態からの等温結晶化が観察された。以下C₈の結果を例として述べる。DSC データを基にしたAvrami プロットはFig.3にみられるように良い直線性を示した。Avrami 指数はおよそ4である。

Avrami 指数は結晶化過程において変化し、また、結晶化温度、試料の分子量、分子量分布にも依存することが報告されている^{18,19)}。それ故、Avrami プロットの結果からだけでは結晶化過程のタイプを決めることはで

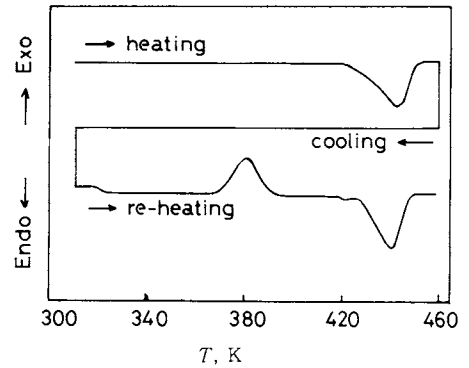


Fig. 2. DSC curves of polyester 6-C₈. Heating and cooling rate: 10K/min.

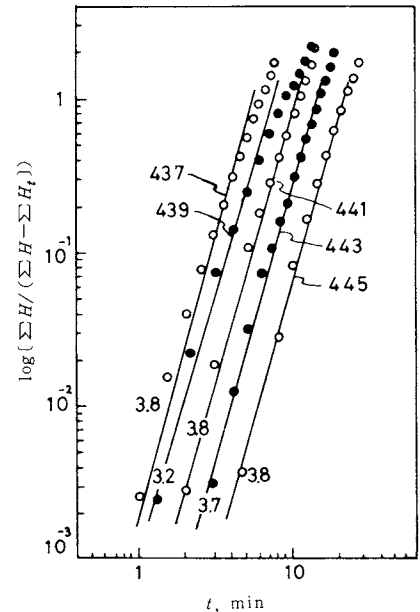


Fig. 3. Plots of $\log \left\{ \frac{\sum H}{\sum H - \sum H_t} \right\}$ against $\log t$ for the crystallization of polyether 5-C₈ from the melt. Crystallization temperature and Avrami's index, n are indicated for each line.

きない。そこで、偏光顕微鏡による観察を行ったところ、球晶の生成を示唆する典型的なパターンが認められた。従って、結晶化は3次元的であり、Avrami指数が4であることから核生成過程は均一であると推定される。

一方、ポリエステル6はポリエーテル5とは異なり、融液からの結晶化は認められなかった。これは、6の熔融状態からの結晶化がDSC測定によって検知できないほど遅いことを示唆している。これはビスフェノールAのポリカーボネートの熔融状態からの結晶化が極めて遅い²⁰⁾こととよく似ている。

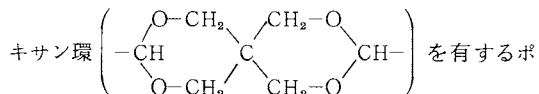
6-C₈は冷結晶化する。このことは、融液からの結晶化が認められなかったことと矛盾するように見えるが、試料の冷却時に冷結晶化温度からガラス転移温度の温度範囲で核生成が起ることを仮定すれば説明がつく。6-C₈は実際には冷結晶化しないが、冷結晶化温度に相当する温度領域を有すると予想される。そこで、6-C₈についてガラス状態からの等温結晶化を検討したところ、380–395 Kで結晶化が観察された。いわゆるSolution grownの試料の融点は437 Kであるので、上記の温度領域は冷結晶化に関連する温度範囲内にあるものと考えられる。結晶化速度は385 Kで最大となった。しかし、結晶化は極めて遅く、15時間処理して生成した結晶はSolution grownのその約20%であった。以上のように、セグメントの拡散が重要な役割を果たす冷結晶化においては、ポリエステル6のセグメントの易動度が結晶化速度に大きく影響する。

Fig. 4に6-C₈のガラスからの等温結晶化についてのAvramiプロットを示す。偏光顕微鏡による観察においては球晶の生成は認められなかったので、Avrami指数が2であることは、冷却時に冷結晶化温度とT_gの間で核生成する不均一核生成で、成長過程が拡散律速であることを仮定すると、結晶は2次元的に成長することを示唆している。

以上の結果は、剛直なメトキシベンザルアジン骨格と共に主鎖に導入された可とう性に富むアルキレン基によって、側鎖のメトキシル基の効果が減殺されて、結晶性高分子が得られることを示している。しかも、アルキレン基の長さを変えることにより結晶化のしやすさを制御しうることを示唆している。

3.1.3 スピロジオキサン環を有するポリエステル

寸度安定性を持つポリマーを得る目的で、スピロジオ



リエステル7も合成されている⁹⁾。7はX線的に無定形で、T_gは373 Kである。しかし、熱による結晶化は認

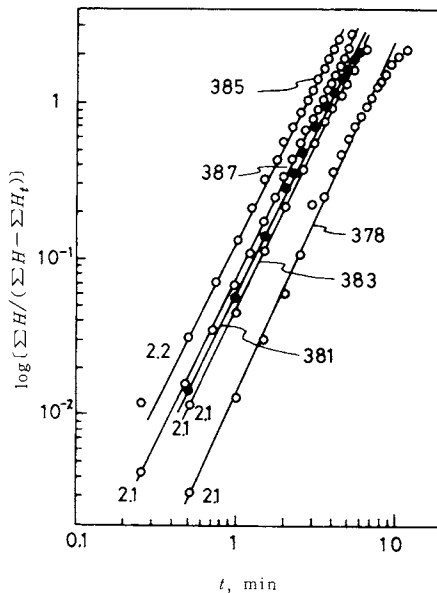
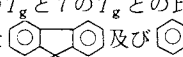


Fig. 4. Plots of $\log\{\Sigma H/(\Sigma H-\Sigma H_t)\}$ against $\log t$ for the crystallization of polyester 6-C₈ from the glassy state. Crystallization temperature and Avrami's index, *n* are indicated for each line.

められなかった。7の構造は前述の結晶性のポリエステル6-C₈のそれと類似している。剛直な部分の中のアジン結合部(-CH=N-N=CH-)のみが異なっている。7と6-C₈との間に認められた結晶性の差は立体的にかさ高いスピロジオキサン環と平面構造を持つアジン結合部との構造的差異によると考えられる。従って、剛直な部分と可とう性に富む部分との組み合わせによる結晶性の付与においては、剛直な部分の化学構造が重要な役割を果たすといえる。スピロジオキサン環は特徴的な構造を持っているので、他の環構造と比較するのは興味深い。Morgan²¹⁾は7のスピロジオキサン環の部分のを他の置換基と入れ換えた構造を有するポリエステルについて研究している。それらのT_gと7のT_gとの比較から、スピロジオキサン環と構造  においては、剛直性、自由体積等のT_gを決める因子が全体としてはほぼ同じであることが明らかとなった。

3.2 高分子の耐熱性の制御

ここでは、約620 K以上の温度において分解を開始する耐熱性高分子の熱的性質について述べる。

3.2.1 ポリアシルヒドラジン

アラミドは、強い分子間力を形成するアミド結合及び剛直性に富む芳香環を持つためにすぐれた耐熱性を示す。リグニン関連型フェノールも芳香核を含んでいる。そこ

で含窒素型の耐熱性高分子を得る目的で、Table 1の構造式8におけるR及びmを変えてポリアシルヒドラゾン8を合成し、その熱的性質を調べた¹⁰⁾。

Table 3にその結果をまとめる。T_dは610-620 K付近であり、ポリマーは比較的良い耐熱性を示した。重合して得たままの試料は460-500 KにT_{pm}を持つ結晶性ポリマーであった。しかし、DSC降温測定では結晶化ピークは認められず無定形となった。これらの試料のDSC昇温測定ではガラス転移が認められた。Table 3から明らかなようにR及びmを変化させるとT_gは系統的に変化している。また、(T_g-2)Kで等温処理したサンプルはいわゆるエンタルピー緩和²²⁾を示す。各々の試料について計算された緩和時間(τ)を比較すると、R及びmの剛直性と良い相関が認められる。以上のように、本ポリマーにおいてはR及びmを変えても耐熱性(T_d)にはほとんど影響はない。しかも、フェニル基の導入により主鎖の剛直性を、またアルキレン基により可とう性を変えることによって、ガラス転移温度ならびにガラス状態における緩和時間を適当に変化させることが可能である。

Table 3. Thermal properties of polyacylhydrazones 8.

Polyacylhydrazones		T _g	τ	T _d
-(CH ₂) _m -, m	-R-	(K)	(min)	(K)
2	(CH ₂) ₄	415	16.9	609
4	"	388	21.0	609
6	"	380	27.4	610
2	m-(C ₆ H ₄)	484	9.9	622
4	"	467	19.1	618
6	"	456	19.7	615

τ: Enthalpy relaxation time.

3.2.2 シリンギル型ビフェニル構造を有するポリエステル



芳香族ポリエステル²³⁾はすぐれた熱的性質を有する点で興味を持たれている。この系統の高分子の分野は、リグニン関連型フェノールの構造的な特徴を生かせる分野であると期待される。そこで、Table 1に示すように、芳香族ポリエステルとして9a(R' = )及び9b(R' = )を、また脂肪族ポリエステルとして9c(R' = -(CH₂)₈-)を合成した。リグニン関連構造を含むR = OCH₃の9と比較するためR = Hの9を合成した。Table 4にR = OCH₃の9についてのTG, DSC及びX線回折の結果をまとめた。T_dを比較すると、芳香族系の9a及び9bの方が脂肪族系の9cよりも耐熱性が良いことがわかる。また、X線的に結晶性である9aのDSC昇温測定では、分解温度直下までいかなる転移も認められな

Table 4. Thermal properties of polyester 9 (R=OCH₃).





Polymer No.	R'	T _d in N ₂ (K)	Phase transition (Crystallinity)
9a		614	not detected (crystalline)
9b		618	T _g , 525 K (amorphous)
9c	-(CH ₂) ₈ -	588	T _g , 367 K (amorphous)

Table 5. Starting temperature of decomposition (T_d's) of polyesters 9 (R=OCH₃ and R=H).

R	R' in biphenyl units	T _d (K)
	OCH ₃	614
	H	631
	OCH ₃	618
	H	615
-(CH ₂) ₈ -	OCH ₃	588
	H	578

った。一方、9b, 9cはX線的に無定形であり、T_gはそれぞれ525 K及び367 Kであった。Table 5にR=OCH₃及びR=Hの9についてT_dを比較した結果を示す。a, b, cの各々の誘導体において、R=OCH₃及びR=HのT_dの間に大きな差が認められないことは注目に値する。すなわち、主鎖中のフェニル核にメトキシル基を導入しても、その高分子の熱安定性は損われない。この知見は、他の芳香族系ポリマーの分子設計を考えるうえで有用である。

3.2.3 ホスフィンオキッド構造を有する芳香族ポリエーテル

前述のポリアシルヒドラゾン8及びポリエステル9の熱分解温度はおおよそ620 K程度であって、十分高いとはいえない。そこで、より強い結合を導入することによって耐熱性の向上を図った。

リンを含むポリマーは耐熱性及び難燃性ポリマーとして注目され、多くの研究例がある²⁴⁾。一方、芳香族ポリエーテルはポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどにみられるように耐熱性がすぐれていることは周知のとおりである。従って、リンを含むポリエーテルも良い耐熱性を示すと期待される。

そこで、本研究においてはポリエーテル10(Table 1)について検討した。10については既に報告^{25,26)}がなされている。しかし、高分子量のものでは得られていない。

Table 6. Thermal properties of polyethers 10.

Polymer		T_g (K)	T_d in N_2 (K)
No.	R		
10 a	$-C(CH_3)_2-$	470	778
10 b	—	498	808

そこで、高分子量化を図り、熱的性質を明らかにした。

Table 6 に DSC 及び TG の結果をまとめた。10 a 及び 10 b は X 線的に無定形であった。さらに、DSC 測定においては熱による結晶化は認められなかった。これは、ホスフィンオキンド基において主鎖が屈曲することと、ホスフィンオキンド基に側鎖としてかさ高いフェニル基が結合しているために結晶構造を形成し得ないものと考えられる。10 a 及び 10 b の T_g は約 470 K 以上でかなり高い。これは、主鎖中に剛直なフェニレン基を多数持っているためである。10 b の T_g は 10 a のそれよりも高い。これは、ビフェニル単位(—c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-)の方が 2,2-ジフェニルプロパン単位(—c1ccc(cc1)-C(CH3)2-c2ccc(cc2)-)よりも剛直であることを示している。10 a 及び 10 b の T_d はいずれも 773 K 以上であり、エーテル結合を導入することによって熱分解温度が向上したことが分る。さらに、熱分解を詳しく検討するために分解の活性化エネルギーを求めた。

小沢²⁷⁾及び Flynn²⁸⁾は、差分法あるいは微分法は反応によって変化する構造 x の値とその変化速度 dx/dt を直接測定する場合のみ適用可能であり、高分子主鎖の無秩序切断の場合には、この条件を満足しないために適用には十分注意が必要であることを指摘している。それ故 Ozawa²⁹⁾は TG による高分子主鎖の無秩序切断の速度論的パラメーターの決定には積分法を用いるのが適切であると提案している。本ポリエーテルの分解が n 次反応によるのか、主鎖の無秩序切断によるのかは即断し得ない。従って、主鎖の無秩序切断による分解の解析にも有効な積分法によって活性化エネルギーを求めた。

Ozawa の積分法²⁹⁾について少し詳しく説明すると、まず、より広範な意味での変化率 C を導入する。 C は x の関数であり、 x はアレニウス型速度式、式(2)に従う。

$$C = f(x) \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) g(x) \quad (2)$$

ここで、 A 、 ΔE 、 R 及び T はそれぞれ頻度因子、活性化エネルギー、気体定数及び絶対温度である。式(2)を積分すると、

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (3)$$

となる。次に非定温測定によって得られる変化を定温条

件に換算するために、換算時間 $\theta = \int_0^t \exp(-\Delta E/RT) dt$ を導入すると式(3)は、

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = A \cdot \theta \quad (4)$$

で表わされ、測定される物理量が等しければ、その換算時間も等しいという関係が得られる。

一方、換算時間 θ は熱分析の解析のために用いられる p 関数を導入することにより、

$$\theta = \frac{\Delta E}{\phi R} \left\{ p\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \right\} \quad (5)$$

が得られ、 $\log p(y) = -2.315 - 0.4567 y$ の近似式を代入すると、次の式(6)が得られる。

$$\begin{aligned} \log \phi_1 + 0.4567 \cdot \Delta E/RT_1 &= \log \phi_2 + 0.4567 \Delta E/RT_2 \\ &= \dots \end{aligned} \quad (6)$$

式(4)と式(6)から、昇温速度 ϕ を変えて、TG 測定を行った場合には、同じ変化率においては換算時間も等しく、各々の $\log \phi$ と $1/T$ のプロットから直線が得られ、 ΔE が求まる。

10 a について昇温速度 ϕ を変えて得られる TG 曲線から求めた $\log \phi$ と $1/T$ とのプロットを Fig. 5 に示す。プロットは良好な直線性を示し、活性化エネルギー ΔE として 163 kJ/mol が得られた。10 b では 217 kJ/mol となった。この結果は、 T_d の結果と一致しており、10 b の方が 10 a よりも耐熱性にすぐれていることを示している。

以上のように、ポリエーテル 10 の T_d は極めて高いことがわかった。 T_g と T_d との間には 200 K 以上の差があるので、より剛直な基を導入するなど適切な設計を施すことにより、 T_g を高くすることによって、さらに耐熱性を向上させることが可能である。

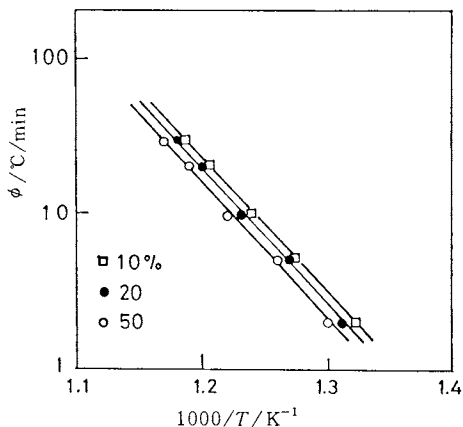


Fig. 5. Plots of logarithmic heating rate against the reciprocal temperature where a constant weight loss was given. Sample: 10a.

4. 総括

以上、リグニン関連型構造を有する芳香環を主鎖中に含む高分子の熱的性質が、化学構造を変えることによっていかに規定されるかについて考察した。その結果、以下の知見が得られた。リグニン関連型構造に特有な、芳香核上のメトキシル基は基本的には高分子の結晶構造の形成を妨げる方向に作用する。しかし、メトキシル基を剛直な部分に組み入れ、アルキレン鎖のような可とう性に富む部分と組み合わせることにより、結晶性の高分子が得られる。また、非晶性の高分子においては、リグニン由来の剛直な単位と可とう性に富む単位とを適当に組み合わせることによって、ガラス転移温度、非晶領域の熱緩和時間を制御し得る。さらに、芳香族に結合するメトキシル基は高分子の耐熱性を損なわず、芳香族ポリエーテルなどの耐熱性ポリマーへの展開も可能である。

以上の知見は今後の分子設計的な考え方を進めていくうえで有用である。なお、新しい高分子を素材とする場合には、熱的性質以外の性質についても考慮する必要があり、それらについては今後の課題としたい。最後に、本研究を進めるにあたり、共同研究者として御指導、御助言下さった繊維高分子材料研究所の畠山立子博士に厚く感謝する。

文 献

- 1) H. Hatakeyama, K. Nakamura and T. Hatakeyama, *Transact. Pulp Paper Assoc., Canada* **81**, TR105 (1981)
- 2) T. Hatakeyama, K. Nakamura and H. Hatakeyama, *Polymer* **19**, 593 (1978)
- 3) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polymer* **22**, 473 (1981)
- 4) 畠山兵衛, 繊維学会誌 **38**, P-72 (1982)
- 5) J. J. Lindberg, V. A. Erä and T. P. Jauhiainen, *Appl. Polym. Symp.* **28**, 269 (1975)
- 6) 市原祥次, 熱測定の進歩 **4**, 1 (1986)
- 7) S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Cellulose Chem. Technol.* **12**, 713 (1978)
- 8) 広瀬重雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集 **39**, 733 (1982)
- 9) S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi* **38**, T-507 (1982)
- 10) S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi* **39**, T-469 (1983)
- 11) 広瀬重雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 繊維学会誌 **41**, T-432 (1985)
- 12) S. Hirose, H. Hatakeyama and T. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi* **42**, T-49 (1986)
- 13) 広瀬重雄, 畠山兵衛, 中村邦雄, 畠山立子, 第10回繊維連合研究発表会要旨集 p.157 (1984)
- 14) 有機・複合系新素材の試験, 評価等補助事業報告書, 高分子の熱分析手順とデータ解析—JISの基礎資料—, 高分子素材センター(1986)
- 15) A. Ciferri, "Polymer Liquid Crystals" (Material Sci. Ser., A. Ciferri, W. R. Krigbaum and R. B. Yeyer eds.) Academic Press, New York, 1982, P.63
- 16) K. Kasuga and H. Hatakeyama, *Cellulose Chem. Technol.* **18**, 469 (1984)
- 17) 上出健二, 藤井 清, 高分子化学 **25**, 155 (1968)
- 18) K. Kamide and T. Ogata, *Makromol. Chem.* **168**, 195 (1973)
- 19) 上出健二, 今中明子, 高分子論文集 **32**, 573 (1975)
- 20) B. von Falkai and W. Rellensman, *Makromol. Chem.* **75**, 112 (1964)
- 21) P. Morgan, *Macromolecules* **3**, 536 (1970)
- 22) 吉田博久, 熱測定 **13**, 191 (1986)
- 23) 今井淑夫, 高分子 **33**, 750 (1984)
- 24) 横山正明, 高分子 **32**, 107 (1983)
- 25) S. Hashimoto, I. Furukawa and K. Ueyama, *J. Macromol. Sci.* **A11**, 2167 (1977)
- 26) S. Besecke, G. Schoeder, W. Ude and W. Wunderlich, (Roehm. C.m.b.H), Ger. Off. DE 3,203,186 (1983)
- 27) 小沢丈夫, "熱分析"(神戸博太郎編), 講談社 1975, p.88
- 28) J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **70**, A, 487 (1966)
- 29) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1881 (1965)