(昭和 31 年 8 月 20 日受理)

ポリビニルアルコールのアセタール化に関する研究

第 3 報 シクロヘキサノンによる繊維状アセタール化

乳化状態における反応

福井大学工学部 中 村 尚 史

THE ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL (III) THE ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL FIBER WITH CYCLOHEXANONE EMULSION

By Naofumi Nakamura

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui, Japan)

As cyclohexanone is insoluble in water, acetalization of polyvinyl alcohol fiber with emulsion was undertaken

Nonionic emulsifier, such as polyethylene glycole laurylether, give good emulsion and are stable even in acid medium.

Although acetalization takes place smoothly, it is difficult, as in methanol solution, to obtain higher degree of acetalization than 30 mol %.

There the acetalized fibers are non-resistant to boiling water. (Received 20. 8. 1956)

緒 言

第 2 報¹⁾において有機溶剤、主としてメタノールを反応媒体に用いてシクロヘキサノン（以下 R-CO と略記する）によってアセタール化を行ったが、その反応速度は非常に小であった。しかしメタノール濃度の低い程度にアセタール化されることがわかったので、水を反応媒体として反応性の向上を目標に研究した。水は PVA の膨潤剤としてメタノールより有効に作用し、R-CO の繊維内への滲透を容易にして、反応が円滑に進行するものと期待される。しかるに R-CO は水に対して 1.6 % 程度しか溶解しないので、ベンザール化反応²⁾において試みた如く、乳化状態でアセタール化を試み、それにおよぼす種々な因子の影響を調べた。このことは水に不溶性の他のアルデヒド類のアセタール化にも応用できるものと考えられる。

実 験 の 部

1 原 料 繊 維

試料は十分熱処理を行った PVA 繊維を用いた。熱処理繊維の束を 100mm の長さに切断しアセタール化

による伸縮を調べた。繊維の精製などは第 2 報に述べたと同様の方法で行い、重量増加を測定することによってアセタール化度を求めた。

2 乳 化 剤 の 種 類

乳化剤としては非イオン活性剤、アニオン活性剤、カチオン活性剤等の種類がある。そこでこれら 3 種の活性剤のうち代表的な例を一つずつ取り、R-CO に対する乳化力を種々な条件下で調べた。乳化状態を呈している溶を放置しておくと 2 層に分離するということが起り易いので、なるべく可溶化 (solubilize) させた状態で反応を行う方がよいと思われる。

非イオン活性剤としては Emulgen 144 を使用した。これはポリエチレングライコールラウリルエーテルで重合度は 44 である。アニオン活性剤は Nacconol を使用した。これはアルキルベンゼンスルホナートである。またカチオン活性剤としては Triton K-60 を使用した。これはステアシルベンジルジメチルアンモニウムクロライドである。次にそれぞれの乳化剤を用いた場合の乳化状態を次表に示す。

(1) Emulgen 144 による乳化

第1表 Emulgen 144 によるシクロヘキサノンの乳化状態

R-CO %	10	"	"	"	"	"	7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
乳 化 剤 %	1.0	0.5	0.3	1.0	0.5	"	1.0	0.5	0.3	0.2	0.1	1.0	0.5	0.3	0.2	0.1	1.0	0.5
H ₂ SO ₄ %	/	/	/	10	"	20	/	/	/	/	/	10	"	"	"	"	15	"
乳 化 状 態	E	"	"	"	"	"	S	"	"	"	"	"	"	"	E	"	"	"

E……Emulsion になっているもの

S……Solubilization しているもの

R-CO 10%においては乳化剤濃度を0.3%~1.0%まで高めても乳化状態は変化せず乳濁状態を呈している。これに H₂SO₄ を10%加えてもあまり大きな変化はみられないが、反応浴を放置すると2層の分離が起る。R-CO 7%にては何れも可溶化された。これに

H₂SO₄ を10%加えた場合、Emulgen 144 が0.5%以上であれば可溶化されている。しかし Emulgen 144 が0.3%以下になると液は白濁してくる。故に Emulgen 144 は0.5%程度で使用するのが適しているようである。

(2) Nacconol

第2表 Nacconol によるシクロヘキサノンの乳化状態

R-CO %	10	"	7	"	"	"	"	"	"	"	"
乳 化 剤 %	1.0	0.5	1.0	0.5	0.3	0.1	1.0	0.5	0.3	0.1	1.0
H ₂ SO ₄ %	/	/	/	/	/	/	3	"	"	"	10
乳 化 状 態	E	"	S	"	"	"	E	"	"	"	×

×……直ちに2層に分離するもの

Nacconol においても H₂SO₄ を含まない時は、Emulgen と同様に良好な乳化力を有する。これに

3%の H₂SO₄ を添加すれば白濁状となり、10%添加すれば2層に分離する。

(3) Triton K-60

第3表 Triton K-60 によるシクロヘキサノンの乳化状態

R-CO %	10	"	7	"	"	"	"	"	"	"	"
乳 化 剤 %	1.0	0.5	1.0	0.5	0.3	0.1	1.0	0.5	0.3	0.1	1.0
H ₂ SO ₄ %	/	/	/	/	/	/	3	"	"	"	10
乳 化 状 態	E	"	S	"	"	"	E	"	"	"	×

Triton K-60 においても、Nacconol と同様の結果を示した。即ち酸の添加により乳化が切れ易いということである。

以上の結果より非イオン活性剤たる Emulgen 144 が最も酸に対する抵抗性が大きく、乳化力も優秀である。故に主として Emulgen 144 を用いてアセタール化反応を行った。

3 反応におよぼす H₂SO₄ 濃度の影響

第2報において報告した如く H₂SO₄ 濃度のアセタール化におよぼす影響は大であるので、反応におよぼす H₂SO₄ 濃度の影響を調べた。反応温度は 60°C、浴比は 40 である。

第4表 反応におよぼす H₂SO₄ 濃度の影響

No.	R-CO	H ₂ SO ₄	Emulgen	反応時間 (hr)	アセタール化度 (mol %)	反応時伸縮 (%)
125	7%	10%	0.5%	2/3	6.9	-6
126	"	"	"	2.5	8.3	-7
127	"	"	"	5	8.2	-3
128	"	15%	"	2/3	9.7	-10
129	"	"	"	2.5	12.2	-8
130	"	"	"	5	13.2	-4
131	"	20%	"	2/3	10.1	-10
132	"	"	"	2.5	13.4	-10
133	"	"	"	5	9.1	-7

第4表より明らかな通り、 H_2SO_4 濃度の増加と共に、アセタール反応速度も到達アセタール化度も増加する。しかし最高13%程度のアセタール化度のものしか得ることができなかった。 H_2SO_4 濃度を高めると、反応時間の経過と共に脱アセタール化が起る。しかも初期反応速度も殆んど変わらないのであるから、あまり H_2SO_4 濃度を高めることは意味が少ない。乳化状態反応であるので、非膨潤剤として Na_2SO_4 等の電解質を添加することは困難である。そこで全然添加せずに反応を行ったので、反応中の繊維の収縮は若干大きい。殊に H_2SO_4 濃度の高い時は、10%程度まで収縮したが、反応時間の経過と共に順次アセタール化されて、ゴム状化するようなことはなかった。

4 反応におよぼす温度の影響

メタノール系の反応において反応温度は 40°C ~ 60°C が適当であった。乳化状態における反応に及ぼす温度の影響を調べた。浴比は40である。

第5表 反応におよぼす温度の影響

No.	R-CO	H_2SO_4	Emul-gen	反応温度	反応時間 (hr)	アセタール化度 mol %	反応時間伸縮 (%)
120	7%	10%	0.5%	30°C	5	8.7	-2
121	"	"	"	"	24	15.6	0
134	"	"	"	40°C	5	12.4	-2
135	"	"	"	"	24	17.4	-4
122	"	"	"	50°C	2/3	6.6	-3
123	"	"	"	"	2.5	10.1	-4
124	"	"	"	"	5	10.5	-6
125	"	"	"	60°C	2/3	6.9	"
126	"	"	"	"	2.5	8.3	-7
127	"	"	"	"	5	8.2	-3
139	"	"	"	70°C	2/3	2.6	-7
140	"	"	"	"	2.5	3.3	-4
141	"	"	"	"	5	2.3	-6

第5表より明らかな如く、 70°C になるとかえってアセタール化反応速度も到達アセタール化度も低くなる。その上繊維の収縮も大きい。5 hr 反応後のアセタール化度を比較してみると、 40°C の場合が最も高度のアセタール化度を示している。乳化状態におけるアセタール化反応でも、メタノール系と同じく、低温長時間の反応が良好な結果を得ている。しかし 30°C に反応温度が下ると、アセタール化度も低下する。

5 反応におよぼす R-CO 濃度の影響

次に R-CO 濃度を变化して、アセタール化反応を

行った。浴比は40である。

第6表 反応におよぼすシクロヘキサノン濃度の影響

No.	R-CO	H_2SO_4	Emul-gen	反応温度	反応時間 (hr)	アセタール化度 mol %	反応時間伸縮 (%)
117	5%	10%	0.5%	30°C	5	6.8	-3
118	"	"	"	"	24	11.9	-2
119	"	"	"	50°C	5	7.2	-5
125	7%	"	"	60°C	2/3	6.9	-6
126	"	"	"	"	2.5	8.3	-7
127	"	"	"	"	5	8.2	-3
136	10%	"	"	"	2/3	8.6	0
137	"	"	"	"	2.5	10.3	"
138	"	"	"	"	5	14.0	-1

第6表に示した通り、R-CO 濃度の増加するに従って、アセタール化反応速度並びに到達アセタール化度も上昇する。しかし反応浴は R-CO 濃度の増加と共に、乳濁度を増加し、放置すると分離してくる。このことは反応浴中の H_2SO_4 濃度を高めて反応した時にも、認められた現象である。R-CO 5% を PVA との当量比に換算すれば、1.8, 7% には、2.5, 10% には 3.6 となり非常に過剰の R-CO を反応に使用していることになる。しかもなお14%のアセタール化度の繊維しか得られておらない。これは R-CO と PVA の反応の困難性を示すものと考えられる。

6 不均一系アセタール化

以上に示した結果より H_2SO_4 15%, 反応温度 50°C にて反応するのが適当であると思われる。R-CO もより多量用いる方が反応し易いと思われる。R-CO 濃度が増加すれば浴は分離する。これを無視し、あるいは攪拌を十分行うことにより防止した。触媒に HCl を用いる実験も同時に行った。浴比は40とした。

第7表 不均一系アセタール化反応

No.	R-CO	触媒	Emul-gen	反応時間 (hr)	アセタール化度 mol %	反応時間伸縮 (%)
142	20%	H_2SO_4 15%	0.5%	2/3	13.1	-1
143	"	"	"	2.5	19.9	-4
144	"	"	"	5	23.1	-6
*152	"	"	"	2/3	13.4	-3
*151	"	"	"	2.5	21.1	G
146	"	HCl 2%	"	"	13.9	-5
147	"	"	"	5	17.7	-2

*……攪拌を行いつつ反応したもの

第7表より明らかな通り R-CO は 20 % 用いた。そのためにエマルジョンが切れ易く、放置により分離して不均一となる。しかし今までの反応例中での最高アセタール化反応速度を示している。これを攪拌して反応すると若干アセタール化度が上昇するようであるが、機械的傷害のために繊維がゴム状を呈する。HCl 触媒を用いても 20 % 以下のアセタール化度のものしか得られなかった。これ以上の HCl 濃度では繊維の

損傷が甚だしかった。

7 乳化剤を異にするアセタール化

アニオン活性剤またはカチオン活性剤は高濃度 H_2SO_4 中ではあまり良好な乳化剤とはいえない。しかし第7表の結果より、不均一系においてもある程度反応が進行することがわかったので 2~3 実験した。反応温度 60°C, 浴比は 40 である。

第8表 反応におよぼす乳化剤の種類の影響

No.	R-CO	触 媒	乳 化 剤	反応時間 (hr)	アセタール化度 mol %	反応時伸縮 (%)
148	20%	H_2SO_4 15%	Nacconol 0.5%	2.5	19.3	0
*153	"	" 10%	" "	2/3	12.1	少し G
149	"	HCl 2%	" "	2.5	13.3	-7
150	"	H_2SO_4 15%	Triton "	"	19.9	"
*156	"	" 10%	" "	2/3	10.0	少し G

*……攪拌を行いつつ反応したもの

第8表より明らかな通り、非イオン活性剤たる Emulgen によって得られた結果と殆んど同じである。これは反応浴が不均一のために、乳化剤の種類による反応の差異が、あまり認められなかったものと考えられる。攪拌を行うと、 H_2SO_4 濃度を低下しても少しゴム状となる。

これは主として機械的な原因によると考えられる。しかし R-CO を大過剰用いているために、反応の進行にともなって、生成アセタールが R-CO 中に溶解するという事も考えられる。

総 括

乳化剤を用いて、PVA 繊維を R-CO によってアセタール化を行った。 H_2SO_4 濃度は可及的高い方が反応の進行には良好であるが、脱アセタール化反応が起ること、および反応中の繊維の収縮が大きいことより考えて、15 % 程度が適度である。R-CO も大過剰用いる方が反応はよく進行するが、余り高濃度になると反応生成物が R-CO に溶解する。乳化剤としては非イオン活性剤、アニオン活性剤、カチオン活性剤を用いて比較したが、あまり差は認められなかった。し

かし非イオン活性剤たる Emulgen 144 が、最も乳化力優れ、酸に対する安定性も良好であった。非膨潤剤たる Na_2SO_4 を全然加えなくとも、反応中の繊維の収縮は左程大きいものではなかった。反応温度は 50°C 程度が適当であった。

以上によって得られた結果は、メタノール系による反応とほぼ等しく、30 % 以上のアセタール化度を有する繊維は得られなかった。このことは野間氏⁴⁾が PVA の非繊維状アセタール化によって得た結果と相反するが、均一系と不均一系という反応条件の差異、および PVA の結晶化の相異によるものと考えられる。故に得られたアセタール化繊維の耐熱水性は十分なものとはいえなかった。

終りに終始御指導を賜った恩師桜田教授並びに野間教授に厚く感謝する。また PVA 繊維を寄贈下さった日本合成繊維の川田茂氏並びに足立敬而兄、および乳化剤を都合して下さいった本山卓彦氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 中村; 第2報 織学誌, 13, 384 (昭32)
- 2) 中村; 第1報 同上, 13, 381 (昭32)
- 3) 野間, 黄; 高分子化学, 4, 123 (昭22)