(昭和31年10月10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5報 ノニルアルデヒドによるアセタール化

福井大学工学部 中 村 尚 史

THE ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL (V) THE ACETALIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH NONYL ALDEHYDE

By Naofumi Nakamura

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

The acetalization of polyvinyl alcohol with nonyl aldehyde has been undertaken. Polyvinyl alcohol can be easily acetalized to maximum 86.5 mol %, in homogeneous phase in benzene solution.

It is found that highly acetalized one is soluble in CCl_4 and trichlor ethylene, with softening temperature of $30\sim 40^\circ\text{C}$.

(Received 10. 10. 1956)

緒 言

前報¹⁾においてアゼライン酸アルデヒドによって PVA のアセタール化を試みて、それが典型的な高分子電解質の挙動を示すことを認めた。オレイン酸のオゾン酸化によってアゼライン酸アルデヒドと同時にノニルアルデヒドが副生するので、これを用いてアセタール化を行なって PVA 繊維の改善を試みた。そのためにまず PVA 樹脂に対する反応について実験し、得られたアセタールの各種溶剤に対する溶解性、ならびに軟化点を測定し、他のアルデヒドによって得られたアセタールとの比較を行なった。

実 験 の 部

1. 原料および諸試験法

原料 PVA は市販のものを、含水エタノールにて数時間煮沸することを数回繰返し十分酢酸ソーダなどの不純物を除いた後、乾燥しメッシュ42の篩を通した。平均重合度は1390である。アセタール化度は重量増加を測定し次式により求めた。

ただし P は反応生成物の重量の原料のそれに対する比、 E はアセタール化度モル%を意味する。

$$P = \text{生成物/PVA} = 44(100 - E) + 212 \times \frac{E}{2} / 44 \times 100$$

$$\text{アセタール化度モル\% } E = 71(P - 1)$$

2. 反応媒体として有機溶剤を用いた場合

野間氏は PVA のパルミチンアルデヒド²⁾およびシクロヘキサノ³⁾によるアセタール化を有機溶剤

中で行なっている。また陶山氏はベンズアルデヒドによるアセタール化⁴⁾をいずれも樹脂を用いて行なった。これらの結果を参照し均一系に反応が進行するような条件において実験した。ノニルアルデヒド(以下 N-CHO と略記する)は水に不溶であるので、まずメタノール60%, H_2SO_4 5%, N-CHO 5%, 残りは水の反応浴に PVA 粉末を入れて、 60°C , 5 hr 反応させたが均一系にはならなかった。そこで N-CHO 10cc, 濃塩酸0.1ccに PVA 0.1g を加え 60°C で反応すると順次溶解してゆくようである。これにメタノール 0.2~0.3cc 加えると沈澱を生ずる。すなわちメタノールは PVA のみならず生成アセタールの非溶剤で、これを用いることは思わしくない。これにベンゼンを加えると 6 hr 後にはほぼ均一に溶解した。以上の結果より、ベンゼン~N-CHO 系を使用すれば均一系アセタール化反応が可能であることが判明したので、ベンゼンおよび N-CHO の量を変化して種々反応を試みた。

すなわち3角フラスコ内に PVA の一定量を精秤し N-CHO, ベンゼンの一定量を加え、触媒たる濃塩酸を添加し逆流冷却器を付けて、所定の温度で所定の時間反応した。PVA は著るしく膨潤してきて、ある反応組成においては大体均一に溶解した。この反応混合物を HCl を中和するに十分なだけの NaOH を含むメタノール中へ徐々に注入し、目的物を沈澱させた。沈澱状態はあまり良好ではなかったが、これをソックスレーでメタノールを用い 48hr 十分に洗滌し乾燥し、重量増加によりアセタール化反応を求めた。

第1表 ベンゼン系におけるアセタール化

No.	PVA g	N-CHO cc	ベンゼン cc	35% HCl cc	反応温度 °C	反応時間 hr	収 量 g	アセタール 化度モル%
504	0.4495	6.00	—	0.05	60	4	0.9902	85.5
503	0.2730	3.00	3.00	"	"	"	0.6045	86.0
505	0.4420	2.00	4.00	"	"	"	0.9240	77.4
506	0.4405	"	10.00	"	"	"	0.9721	85.4
507	0.4420	"	"	"	"	"	0.9815	86.5
508	0.4450	1.00	5.00	"	"	"	0.9248	76.0
502	0.2705	1.20	20.00	0.2	"	17	0.5728	78.8

No. 504 はベンゼンを全く用いなかったのに、PVA は数分で溶解してゆくが餅状で不透明であった。しかしアセタール化度は85.5%であった。N-CHO を減少しベンゼン量を増すと No. 505 では均一に溶解せず、そのため77.4%しかアセタール化されなかった。ベンゼン量を10cc とより多量に用いた方がより均一にかつ高度のアセタールを得た。No. 507 はベンゼンを一時に加えることなく徐々に添加し2hr後に10ccにしたが、一度に加えた No. 506 より溶解状態が良好でアセタール化度も若干高いように思われる。より低度のアセタールを得る目的でN-CHO量を減少させて反応さすと溶解性が不良で均一系反応として進行し難かつ

た。50%以下のアセタールを均一系で得ることは困難であるので次に水溶液反応を行った。

3. 反応媒体として水を用いた場合

PVA の約5%の水溶液10ccに濃塩酸を加え、所定のN-CHOを添加し所要の時間所定の温度で反応した。N-CHOは水に不溶解であるので、時々攪拌を行って反応した。反応後約10分で上層部が白濁し30分で少量の沈澱を生じた。これをHClを中和するに足るだけのNaOH含有のメタノールにて沈澱した。沈澱はコロイド状となったがメタノールを用いソックスレーで洗滌乾燥して重量増加よりアセタール化度を求めた。

第2表 水におけるアセタール化

No.	PVA g	45%N-CHO cc	当 量	35%HCl cc	反応温度 °C	反応時間 hr	収 量 g	アセタール 化度%
510	0.456	1.0	0.5	0.1	60	5	0.5890	20.6
511	"	0.6	0.3	"	"	"	0.5500	14.5
512	"	0.5	0.25	"	"	"	0.5460	14.0
513	0.437	1.0	0.5	"	"	24	0.5840	23.8
514	"	0.6	0.3	"	"	"	0.5778	22.8
515	"	2.0	1.0	"	"	5	0.6920	41.3

第2表より明らかな如く60°C, 5hrの反応では0.5当量以下のアルデハイドを用いても、アゼライン酸アルデハイドによるアセタール化のように定量的に反応は進行しない。N-CHOが全然水に不溶解であるために反応が平衡に達していないことによるものと思われる。理論値の50%程度しか反応しておらなかったが、反応時間を24hrにすると75%程度のN-CHO利用率

になる。N-CHO濃度を高めるとアルデハイド利用率は低下するがアセタール化度は上昇する。N-CHO1当量用いたNo. 515は40%のアセタール化度を示した。

4. ノナールの溶解性

上記実験によって得られたNo. 510(20.6%), No. 515(41.3%) No. 503(86.0%)の3種のアセタールの各種溶剤に対する溶解性を調べた。

第3表 アセタールの溶解性

No.	アセタール 化度%	CCl ₄	三 塩 化 エチレン	二 塩 化 エチレン	ベンゼン	ピリジン	ベンゼン8 エタノール2	水	アセトン	メタノ ール
510	20.6	×	×	×	△	○	×	×	×	×
515	41.3	△	△	△	△	○	○	×	×	×
503	86.0	◎	◎	◎	△	○	◎	×	×	×

◎……溶解, △……膨潤, ○……一部溶解, ×……不溶解

高度にアセタール化されたものは二塩化エチレンなどの塩素化炭化水素に可溶であるが、他の低級アセタールはベンゼンで著しく膨潤するが、他の溶剤にはいずれも不溶である。ベンゼン 8, エタノール 2 の混合溶剤に 86% のノナールは溶解する。もっとも低級アセタールは不均一系反応で合成したのでアセタール化の不均一性による点もあるものと思われる。

5. ノナールの軟化点

No. 504 (アセタール化度 85.5%) をトリクロールエチレンに溶解し常法によりフィルムを作り、長さ 3cm, 幅 0.5cm の試片として、一端に $1\text{kg}/\text{cm}^2$ に相当する荷重をかけ、 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加温してゆき、その伸度を観察すると、第 1 図のようになる。軟化点は $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ である。

Fig. 1 Elongation vs. temperature at degree of acetalization 85.5 mol%

この結果を A. F. Fitzhugh ら⁵⁾あるいは野間氏らによって得られている他の脂肪族アルデハイドによるアセタールと比較すると第 2 図のようになる。これは横軸にアルデハイドの炭素数をとり、縦軸に軟化温度をとってある。もちろんアセタール化度は 85% 前後で、

Fig. 2 Effect of carbon number of aldehyde upon softening temperature of polyvinyl acetals

大体一定の値のものについての比較であり、炭素数に比例して軟化点が下がっている。

総 括

HCl を触媒としてベンゼン～N-CHO 系でアセタール化を行えば、ほとんど均一にアセタール化が進行し、最高 86.5% のアセタール化試料を得ることができた。高度にアセタール化されたものは四塩化炭素、二塩化エチレンなどに溶解し、その軟化点は $30^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ であった。

終りに終始御指導を賜った恩師桜田教授ならびに野間教授に厚く感謝致します。またノニルアルデハイドを寄贈して戴いた高砂香料の舟橋英哉氏に厚く感謝致します。

文 献

- 1) 中村; 第 4 報, 繊維学会誌投稿中
- 2) 野間, 曾根; 高分子化学, 4, 50 (昭和 22 年)
- 3) 野間, 黄; 高分子化学 4, 123 (昭和 22 年)
- 4) 陶山, 上月; 合成繊維研究 第 1 巻 p. 259
- 5) A. F. Fitzhugh & R. N. Grozier; *J. Poly. Sci.*, 8, 225 (1952)

昭和 31 年秋期研究発表会要旨頒布について

昨年 10 月 27 日, 28 日名古屋において開催した本学会単独の研究発表会の要旨が残っておりますから希望者は本学会宛お申込下さい。送料共 1 部 170 円でお頒ちいたします。