〔60〕 ポリ酢酸ビニル部分鹼化物の再鹼化速度 ならびに溶解性

(1956年2月28日受理)

桜田 一郎^{*}・坂口 康義^{*}・岩城 正守^{*}

要 旨 ポリ酢酸ビニル部分鹼化物の再鹼化速度ならびに溶解性に関して実験を行った。再鹼化速度および溶解性は鹼化度により変化するのみならず、同一鹼化度の試料でも生成条件により相互に異なる。このような差異は、糸状分子中の鹼化により生成した水酸基がその近傍に存在する酢酸基の反応性を増大させる程度が鹼化条件により異なるために、分子中における酢酸基と水酸基の配列状態が相違することに基くものと考えられる。

緒 言

ポリ酢酸ビニル(以下 PVAc と略記)の鹼化反応については著者の1人桜田ら¹⁾により詳細な研究が行われている。この反応においては鹼化の進行に伴って酢酸基の反応性が増大することが認められ、このような特異性の現われる主原因は、糸状分子中の鹼化により生成した水酸基の触媒吸着作用に基く、近接酢酸基近傍の触媒濃度の増大であると考えられている。

このように考えた場合、水酸基よりどの程度まで離れている酢酸基が、その反応性に影響をうけるかということが次に問題となる。もし水酸基の影響がそのごく近傍に存在する酢酸基のみに限られるとすると、酢酸基の反応性の上昇度が大きい条件では、水酸基がポリマー分子の長さ方向に沿って連続して集団的に生成する可能性が大きいと考えられる。したがって同一鹼化度の部分鹼化物でも、生成条件により分子中における水酸基と酢酸基の配列状態が相互に異なり、その諸性質も相異することが予想される¹⁾。

このような考えを確かめる目的で、若干異なる条件で製造した PVAc 部分鹼化物の再鹼化速度および溶解性を測定し、比較考察を行った。

実 験 方 法

1. 部分鹼化物の作製 平均重合度 1700 の PVAc を次に示す 3 種の方法で鹼化を行い、鹼化度約 15, 30 および 45 モル% の部分鹼化物を作製した。

(a) 平林ら²⁾の実験結果に基き、PVAc を適当な組成の水と酢酸の混合液中で塩酸を触媒として 40°C で長時間反応を行い、可逆反応系における平衡生成物を得た。

^{*} 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田本町)

(b) 桜田ら¹⁾および道亮³⁾の実験結果に基き, PVAc を水 10 とメタノール 90 の混合溶剤中で 40°C でアルカリ鹼化を行い, PVAc とアルカリの使用モル比を適当に選ぶことにより所定鹼化度の部分鹼化物を作製した。

(c) PVAc を水 30 とアセトン 70 の混合溶剤中で 17°C でアルカリ鹼化を行い, 使用アルカリ量を調節することにより希望する鹼化度の部分鹼化物を得た。

2. 部分鹼化物の再鹼化 前述のようにして作製した部分鹼化物を, 水 40% とアセトン 60% の混合溶剤中で 17°C でアルカリ鹼化を行い, アルカリ消費量より鹼化速度を求めた。また水 20% とメタノール 80% の混合溶剤中で 40°C でアルカリ鹼化を行い, 生成物を分離精製後常法により酢酸化度を測定し, この値より鹼化速度を求めた。

3. 部分鹼化物の溶解性 できるだけ粉碎した部分鹼化物を, 純 PVAc の溶剤である液体中に 15°C で長時間浸漬し, 溶解, 膨潤性を定性的にしらべた。

実験結果

1. 含水メタノール系における再鹼化速度 鹼化度約 30% の3種類の PVAc 部分鹼化物を, 含水メタノール中で同一条件で鹼化を行った。実験の条件および結果は第1表および第1図に示す通りで, 部分鹼化物の再鹼化速度はその製造条件により異なり, 試料 (a) が最も大きく (b) はこれにつぎ (c) は最も小さい。

第1表 部分鹼化物の含水メタノール溶液中における再鹼化速度
酢酸基初濃度 0.330 mol/l, アルカリ初濃度 0.0114 mol/l

反 応 時 間 (分)	0	3	5	10	15	20	30	40		
鹼化度 モル%	試料	a	30.5	48.1	58.1	70.2	77.2	80.2	—	82.1
		b	33.0	48.7	56.2	70.3	76.0	78.3	—	81.8
		c	31.3	40.1	46.1	60.3	70.2	75.0	77.0	—

2. 含水アセトン系における再鹼化速度 異なる条件で作製した 鹼化度 約 15, 30, 45% の部分鹼化物を, 含水アセトン系でアルカリ再鹼化を行った。実験条件および結果は一括して第2表および第2図に示す。表および図からわかるように, 含水メタノール系の場合と同様に, 再鹼化速度は (a) が最も大きく (c) が最も小さい。

鹼化度約 45% の部分鹼化物において, 試料 (b) および (c) は含水アセトンに溶解しないので, 試料 (a) の鹼化速度のみを直接測定した。しかし第2表 ii.

第1図 PVAc 部分鹼化物の含水メタノール溶液中における再鹼化速度

第2表 部分鹼化物の含水アセトン溶液中における再鹼化速度

i. 酢酸基初濃度 0.0450 mol/l, アルカリ初濃度 0.0457 mol/l

反応時間 (分)	0	4 $\frac{1}{2}$	7.0	10 $\frac{1}{2}$	15 $\frac{1}{2}$	20 $\frac{1}{2}$	25 $\frac{1}{2}$	30 $\frac{1}{2}$	32	44	47	65
鹼化度 { 試料 a	15.9	21.8	30.4	41.0	58.1	72.7	74.0	77.3	—	83.1	—	—
モル% { c	13.2	16.1	21.1	32.3	46.6	58.5	63.1	—	73.7	—	79.0	82.8

ii. 酢酸基初濃度 0.0325 mol/l, アルカリ初濃度 0.0349 mol/l

反応時間 (分)	0	3	6	10	15	16.5	20	22	31	45.5
鹼化度 { 試料 a	30.5	40.2	54.7	65.1	72.6	—	—	77.4	80.8	81.8
モル% { b	33.0	41.7	49.3	59.3	67.6	—	72.4	—	78.3	80.4
c	31.3	39.7	47.0	54.0	—	63.3	—	68.0	73.3	78.1

iii. 酢酸基初濃度 0.0237 mol/l, アルカリ初濃度 0.0274 mol/l, 試料 (a)

反応時間 (分)	0	3	5	11	16	26 $\frac{1}{2}$
鹼化度 モル%	43.3	52.6	57.6	70.3	73.7	77.4

第2図 PVAc 部分鹼化物の含水アセトン溶液中における再鹼化速度

の試料(c)の鹼化速度と比較すると第2図 iii. の通りであり, ii の試料(c)において鹼化度 43.3% の際の酢酸基およびアルカリ濃度は, 0.0268 および 0.0288 mol/l と iii の初濃度よりやや高いのにかかわらず, 速度は iii の実験より明瞭に小さい。

3. 部分鹼化物の溶解性 部分鹼化物の溶解性を定性的にしらべた結果は第3表のようである。表において○印はほぼ完全に溶解すること, Sは膨潤はするがわずかしは溶解しないこと, Sの前の数字は膨潤の程度を表わし, 3Sははなはだしく膨潤することを示す。

第3表の結果から明らかなように, 部分鹼化物の溶解性はその鹼化度のみならず作製条件によりはなはだしく異なる。すなわち可逆反応系における平衡生成物 (a) は, 鹼化度 43.3% のもの

第3表 部分鹼化物の溶解性 (15°C)

試料の 種 類	鹼化度 モル%	下 記 の 溶 剤 に 対 す る 溶 解 性						
		酢酸	メタノール	クロロホルム	酢酸メチル	アセトン	ニトロ ベンゼン	ベンゼン
a	15.9	○	○	○	○	○	○	○
"	30.5	○	○	○	○	○	○	1S
"	43.3	○	○	○	○	○	1S	1S
b	33.0	○	○	3S	2S	1S	1S	1S
c	13.2	○	○	3S	3S	3S*	3S	3S
"	31.3	3S ^{***}	3S	3S	2S	2S	2S	2S
"	46.8	1S	1S	2S	1S	1S	1S	1S

でも多くの純 PVAc の溶剤に溶解する。これに反し含水アセトン系アルカリ鹼化物(c)は、鹼化度 13.2% のものでもすでに酢酸、メタノール以外の溶剤に、15°C においてはなほだしく膨潤はするが溶解しない。* 印を付した試料は少量の水を加えるとすみやかに溶解し、*** 印を付した試料は 40°C では溶解する。

なお試料(a)は試料(c)の作製と類似条件で処理、すなわち含水アセトンに溶解放置後、芒硝水溶液で沈澱分離させ、水と煮沸して精製、乾燥を行っても溶解性はほとんど変化しないから、試料の溶解性の差異は物理的な処理方法に基くものではなく、より本質的な原因によることがわかる。

考 察

桜田ら¹⁾の研究によると、PVAc を少量の水を含むアセトン溶液でアルカリ鹼化を行う場合には、反応の進行に伴って見かけの速度定数はなほだしく増大する。少量の水を含むメタノール溶液中のアルカリ鹼化反応においても同様の傾向が存在するが、含水アセトン系におけるよりも速度上昇度は少ない。このような条件で生成した部分鹼化物においては、緒言において述べたように、鹼化により生成した糸状分子中の水酸基はそのごく近傍の未反応酢酸基のみの鹼化を促進すると考えると、水酸基、したがって酢酸基もポリマー分子の長さ方向に沿って比較的連続して集団的に配列していることになる。可逆反応系においては速度上昇度が小さく、また鹼化により分子中に水酸基が連続的に生成しても、このような部分は再び酢酸化をうけやすいから、終極においては水酸基と酢酸基は分子の長さ方向に沿ってほぼ無秩序に配列しているものと思われる。この考えはさらに別報で述べるように妥当であると思われる。

以上のように考えると、同一鹼化度の部分鹼化物においても、水酸基の近傍に存在する反応性の大きい酢酸基の数は、平衡生成物(a)が最も大きく、含水メタノール系鹼化物(b)がこれにつき、含水アセトン系鹼化物(c)が最も小さいことになる。このことは実験事実と一致するから、ポリマー中の水酸基はごく近傍に存在する酢酸基のみの鹼化を促進するという考えは正しいものと思われる。

また ポリビニルアルコールの部分酢化物⁴⁾, 部分ホルマール化物⁵⁾, その他の共重合体において, 両成分の基本分子が分子中に無秩序に配列している方が集团的に配列しているものより溶解性が一般に大きいことが認められている。これらの事実と本実験における PVAc 部分鹼化物の溶解性に対する結果を考え合わせると, 水酸基と酢酸基の分子中における配列状態は, 試料 (a) において最も無秩序で試料 (c) において最も集团的であると考えられる。この考えは前述の考えと一致する。

このように PVAc 部分鹼化物の分子構造は, 鹼化度が同一であっても生成条件が異なると変化することは, 長井, 相根⁶⁾ によって赤外線吸収スペクトルの研究からも認められている。

PVAc の鹼化反応における酢酸基の反応性の増大が, 水酸基の触媒吸着作用に基くとすると, このような水酸基の双極子の触媒吸着作用は主としてごく近傍のみに限られることは十分予想されるところである。すなわち二塩基酸のジエステルアルカリ鹼化反応において, 1 番目のエステル基の鹼化により生成した COO^- イオンの OH^- イオンに対する静電反撥作用に基く, 2 番目のエステル基の鹼化速度の低下は, 両エステル基間のメチレン基数が 5 程度以上になるとごくわずかなことが認められている。このようにイオン間の相互作用の及ぶ範囲ですらあまり広くないから, 双極子とイオン間の作用範囲はさらに狭いものと思われる。

文 献

- 1) 桜田ら: 工化, **45**, 1287, 1290, 1293; 化繊講演集, **5**, 13(1940); 合成繊維研究, **1-1**, 192, 213(1942); **2**, 192(1944); 高化, **6**, 419(1949)
- 2) 平林, 藤本, 桜田: 京大化研講演会 (Nov. 1950)
- 3) 道堯: 化繊講演集, **6**, 203(1941); 合成繊維研究, **1-1**, 222(1942)
- 4) 桜田, 坂口, 錫木: 高化, **12**, 27(1955)
- 5) 桜田, 吉崎: 高化, **10**, 306(1953)
- 6) 長井, 相根: 高化, **12**, 195(1955)

Resaponification Rate and Solubility of Partially Saponified Polyvinyl Acetates

By Ichirō Sakurada, Yasuyoshi Sakaguchi and Masamori Iwaki

It was experimentally confirmed, that the saponification rate and solubility of partially saponified polyvinyl acetate depend not only on the degree of saponification but also on the conditions of preparation of the samples. As previously pointed out, the concentration of acid or alkali in the direct neighbourhood of the polymer hydroxyl groups is higher than in the bulk solution. This adsorption tendency depends upon the medium and temperature of the saponification, so that under different conditions different molecular structures of partially deacetylated products result. Therefore samples with the same average degree of saponification show different saponification rate and solubility when they have been prepared under different conditions.