〔36〕 高分子界面活性剤の研究

第3報 アルキルクロライド-酢酸ビニル系の重合

(1959年9月4日受理)

小西 亮*・石束哲男*

要 旨 過酸化ベンゾイルを開始剤とし、ドデシルクロライド、ヘキサデシルクロライドおよび抹香アルコールクロライドを溶剤とする酢酸ビニルの溶液重合を行なった。重合収率は70%以上であるが、高級アルコールを溶剤にした場合に比し生成ポリマーは着色する。その平均重合度は重合条件、アルキルクロライドの種類により異なるが、60以下であると推測される。

1. 緒 言

野間ら¹⁾がセチルブロマイドの存在下における酢酸ビニルの重合について報告しているが、これを参考とし工業的に比較的安価に、また容易に入手できるドデシルクロライド、ヘキサデシルクロライドについて封管重合を行ない、次に第1報²⁾に述べた方法で常圧基礎的重合実験を行ない、重合条件の検討を行なった後、ドデシルクロライド、ヘキサデシルクロライドおよび抹香アルコールクロライド存在下の酢酸ビニルの溶液重合を行なった。

2. 実験方法

2.1 重 合

2.1.1 原 料

酢酸ビニルは第1報²⁾と同様の方法で精製し、使用前無水炭酸カリの存在下で精留を行ない使用した。ドデシルクロライド、抹香アルコールクロライドは工業用原料を窒素気流下での減圧蒸留を反復して精製した。ヘキサデシルクロライドはヘキサデシルアルコールを原料とし既知の方法³⁾で合成し、前2者同様精留を反復して精製した。

2.1.2 重合方法

封管重合の場合は十分清浄にした封管にアルキルクロライド、酢酸ビニル、過酸化ベンゾイル（以下 BPO と略記）の所要量を入れ冷却しつつ窒素で十分空気置換後封管して行なった。常圧重合は第1報²⁾に述べたと全く同じ方法で行なった。重合収率は第1報と同様に使用した酢酸ビニルに対する生成ポリマーの重量%で表わした。

2.2 精 製

第1報と全く同様な方法で行なった。極限粘度数はベンゼン溶媒で $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度において $1 \sim 5 \text{ g}/100 \text{ cc}$ の濃度範囲4~5点で測定して図上で $c \rightarrow 0$ に外そうして求め、桜田-中島式⁴⁾により粘度平均重合度を算出した。精製物について測定した粘度平均重合度から次式によ

て粘度平均分子量を概算した。

$$\bar{M}_v = 86.06 P_v$$

なお分子量の測定は次のようにして行なったが、この系のポリマーの構造は野間ら¹⁾が予想した次式のような形を有するものと考えた。

または

分子量の測定は作製したポリマーの平均分子量が氷点降下法で測定可能の範囲のものであると考えられるので氷点降下法で測定した。この場合、湿気、ベンゼンの精製および脱水度、ポリマーの精製には特に注意して行なった。測定は常法のように Beckmann の氷点降下装置を使用し、試料の濃度は $7 \sim 20 (\text{w/w})\%$ の範囲内に入るようにし、過冷却の程度は $1.0 \sim 1.5^\circ\text{C}$ の範囲とした。

$$\text{氷点降下 } \Delta T = T - T_0$$

ただし T , T_0 はそれぞれ試料溶液およびベンゼンのみについて行なった際のベックマン温度計の示度である。

ひとつの濃度についてこのような測定を数回反復し、平均値を求め、これを4種の濃度 w_1, w_2, w_3, w_4 (w : ベンゼン 1000 g に溶解した試料の g 数) について行ない、得られた $\Delta T/w$ を $w=0$ に外そうして $(\Delta T/w)_{w=0}$ を求め、次式によって数平均分子量 $\bar{M}_n$ を算出した。

$$\bar{M}_n = 5.12 / (\Delta T/w)_{w=0}$$

なお数平均重合度は次式により概算した。

$$P_n = \bar{M}_n / 86.06$$

ただし $\bar{M}_n$ は数平均分子量(氷点降下法で測定)である。

塩素含有量の測定は次の方法で行なった。試料 0.1 g を正確に分解フラスコに秤取し、これにアミルアルコー

* 第一工業製薬株式会社研究部(京都市下京区七条千本南)

ル 10 cc を加え、球型冷却管を付ける。次に金属ナトリウム約 1 g を細断し、冷却管上部より加え約 1 時間煮沸する。反応終了後冷却管上部より約 10 cc の蒸留水を注意しつつ少量ずつ滴下し、残存する金属ナトリウムを分解し、さらに 10% 希硝酸 40 cc を加えフェノールフタレイン指示薬で酸性を確認した後十分定規硝酸銀 10 cc を正確に加える。数分後過じょうの硝酸銀を鉄明ばん溶液を指示薬として十分定規ロダンアンモンで滴定する。同時に空試験を行ない次式より塩素含量を求める。

$$\text{塩素 (\%)} = (B - S) \times f \times 0.3546 / \text{試料 (g)}$$

ただし

B…十分定規ロダンアンモン消費 cc 数(空試験)

S… " " (実試験)

f…十分定規ロダンアンモンの力価

なお有機結合塩素量は上記塩素量より Volhard 法で求めた水溶性塩素の量を差し引いて求める。

2.3 ケ ン 化

第 1 報と同じ方法で行なった。ケン化物の収率は使用したポリ酢酸ビニルから得られるポリビニルアルコールの理論収量に対する実収量の比を重量%で示したものである。残存酢酸基量の測定は JIS⁵⁾ によって行なった。

3. 実験結果

ドデシルクロライド-酢酸ビニル系の封管実験の結果を総括して、開始剤および温度の重合度に対する影響を示したのが第 1 図であって、100°C 以下では開始剤濃度、温度ともに重合度の低下に対して顕著な影響を示すが、100°C 以上になるとその影響は著しくない。ヘキサデシルクロライド系においても同様の結果を得たが、生

成重合物の重合度はやや大きい。次に常圧重合の基礎実験としてドデシルクロライド系について行なった結果が第 1 表および第 2 図で、封管重合の場合と同様な傾向が

開始剤濃度 (%/VAc)
●: 60°C, ×: 80°C, □: 100°C, △: 150°C
開始剤: BPO, 重合時間: 12 hr

第 1 図 重合度と開始剤濃度の関係

第 2 図 重合度に対する開始剤濃度、温度の影響

第 1 表 常圧基礎実験

(ドデシルクロライド-酢酸ビニル系)

項 目 → 実験番号	BPO/VAc (wt %)	BPO/全系 (wt %)	VAc/全系 (wt %)	VAc/全系 (mol %)	温 度 (°C)	時 間 (hr)	収 率 (wt %)	[η] 30°C ベンゼン	P _v	置 換 ガ ス
201	3	0.69	23.0	41.6	100	3	99.5	0.057	25	N ₂
202	"	"	"	"	"	6	105.1	0.060	27	"
203	"	"	"	"	"	9	91.8	0.050	20	"
241	"	"	"	"	130	3	83.3	0.044	17	"
242	"	"	"	"	"	6	81.2	0.041	15	"
243	"	"	"	"	"	9	73.5	0.050	20	"
211	"	"	"	"	150	3	62.4	0.013	3	"
212	"	"	"	"	"	6	62.0	0.018	4	"
213	"	"	"	"	"	9	62.3	0.021	6	"
251	5	1.15	"	"	130	3	88.1	0.040	14	"
252	"	"	"	"	"	6	80.7	0.034	11	"
253	"	"	"	"	"	9	81.8	0.039	14	"

注: 1) 実験規模: 全量 10~20 g; 2) 使用ドデシルクロライド; bp 4.5, 101~103°C, Cl %; 16.86

第3図 封管実験と常圧実験の比較 (その 1)
平均重合度に対する影響

第4図 封管実験と常圧実験の比較 (その 2)
収率に対する影響

第 2 表 常 圧 実 験

(ドデシルクロライド-酢酸ビニル系)

項 目 → 実験番号 ↓	BPO/VAc (wt %)	BPO/全系 (wt %)	VAc/全系 (wt %)	VAc/全系 (mol %)	温度 (°C)	時間 (hr)	収 率 (wt %)	$[\eta]$ 30°C ベンゼン	P_v	$\bar{M}_v$	置 換 ガ ス
LC 401	3	0.69	23.0	41.6	100	3	75.8	0.0565	24	2065	N ₂
402	"	"	"	"	130	"	89.9	0.0477	19	1635	"
403	"	"	"	"	"	6	87.0*	0.0414	15	1291	"
404	5	1.15	"	"	"	3	61.1*	0.0376	13	1119	"
405	3	0.69	"	"	145	"	65.6	0.0477	19	1635	"
406	1	0.23	"	"	80	"	99.7	0.1108	66	5680	"

注: 1) 実験規模; 全量 400~700 g; 2) * 若干の損失あり

第 3 表 常 圧 実 験

(ヘキサデシル, 抹香アルコールクロライド-酢酸ビニル系)

項 目 → 実験番号 ↓	BPO/VAc (wt %)	BPO/全系 (wt %)	VAc/全系 (wt %)	VAc/全系 (mol %)	温度 (°C)	時間 (hr)	収 率 (wt %)	$[\eta]^*$ 30°C ベンゼン	P_v^*	$\bar{M}_v^*$	置 換 ガ ス
CC 1201	3	0.9	30	56.5	130	3	99.9	0.0565	24	2065	N ₂
HC 1202	"	"	"	56.8	120	"	70.4	0.0960	54	4647	"
HC 1203	"	0.69	23.1	48.6	"	"	70.5	0.0808	42	3615	"

注: 1)* 精製品について測定算出したもの; 2) 使用抹香アルコールクロライド; bp 3.3, 136~164°C, Cl %: 13.13; 3) 使用ヘキサデシルクロライド; bp 4, 142~145°C, Cl %: 12.85; 4) 実験規模: 全量 400~700 g

認められる。封管重合と常圧重合とを比較した結果を図示したのが第3, 4図である。以上の結果を参考として重合規模を全量 50 g 程度から 500 g 程度に拡大してドデシルクロライド, ヘキサデシルクロライドおよび抹香アルコールクロライドを溶剤とする酢酸ビニルの溶液重合

を行なった結果が第2, 3表に示す結果である。次にドデシルクロライド系についての精製の結果を第4表に示す。ヘキサデシルクロライド, 抹香アルコールクロライドについての精製結果を第5表に示す。ケン化についての結果を第6, 7表に示す。

第4表 精製結果

(ドデシルクロライド-酢酸ビニル系)

項目 ↓	実験番号 →	LC 401	402	403	404	405	406
粗重合物 P_c		24	19	15	13	19	66
精製方法*		直接法	直接法	直接法	直接法	沈殿法	沈殿法
精製収率 (%)		86.2	84.9	83.6	79.6	82.9	86.4
精製重合物	$[\eta]$	0.0700	0.0435	0.0510	0.0392	0.0465	0.1261
	P_c	34	17	22	14	18	81
	$\bar{M}_v$	2926	1463	1893	1205	1549	6971
	P_n	35	20	17	14	18	73
	$\bar{M}_n$	3029	1698	1427	1177	1551	6243
	塩素含有率 (%)	0.61	1.22	1.08	1.35	0.73	0.23
	同上計算値** (%)	1.17	2.09	2.48	3.01	2.28	0.56
合物	ポリマー100個あたり結合数	52	53	43	45	32	41
	色調	橙黄色	淡橙赤色	橙黄色	淡橙赤色	橙赤色	淡黄色

* 第1報²⁾ 参照** 塩素含有量計算値 $Cl(\%) = (35.50/\bar{M}_n) \times 100$; ポリマー1個あたり塩素1個として計算。

第5表 精製結果

(ヘキサデシル, 抹香アルコールクロライド-酢酸ビニル系)

項目 ↓	実験番号 →	CC 1201	HC 1202	HC 1203
精製方法		沈殿法	沈殿法	沈殿法
精製収率 (%)		87.2	78.9	71.1
精製重合物	$[\eta]$	0.0565	0.0960	0.0808
	P_c	24	54	42
	$\bar{M}_v$	2065	4647	3614
	塩素含有率 (%)	0.15	0.30	0.37
	同上計算値* (%)	1.72	0.76	0.98
	ポリマー100個あたり塩素結合数	9	39	38
	色調	橙赤色	暗赤色	暗赤色

* この計算値は粘度平均分子量で概算した。

$$Cl(\%) = (35.50/\bar{M}_v) \times 100$$

第 6 表 ケ ン 化 結 果

(ドデシルクロライド-酢酸ビニル系)

項 目 ↓		実験番号 →	LC 401	402	403	404	405	406
精製未ケン化物数平均分子量	$\bar{M}_n$		3029	1698	1427	1177	1551	6243
同上 初濃度	(mol/l)		2.33	1.16	1.16	1.15	1.15	1.17
カセイソーダ初濃度	(mol/l)		0.116	0.115	0.115	0.116	0.115	0.117
カセイソーダ/未ケン化ポリマー	(mol比)		1/20	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
ケン化液中の含水量	(%)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ケン化温度	(°C)		30	30	30	30	30	30
ケン化時間	(hr)		3	3	3	3	3	3
ケン化物収率	(%)		80.8	56.4	62.6	60.7	44.9	92.9
残存酢酸基量	(wt %)		0.50	0.56	0.21	0.16	0.20	0.06
	(mol %)		0.37	0.41	0.15	0.12	0.15	0.04
ケン化物の色調			淡黄色	黄褐色	淡黄色	褐色	淡褐色	淡黄色

第 7 表 ケ ン 化 結 果

(ヘキサデシル, 抹香アルコールクロライド-酢酸ビニル系)

項 目 ↓		実験番号 →	CC 1201	HC 1202	HC 1203
使用アルキルクロライド			ヘキサデシル クロライド	抹香アルコールクロライド	
精製未ケン化物粘度平均分子量	$\bar{M}_v$		2065	4647	3614
同上 初濃度	(mol/l)		1.174	1.168	1.152
カセイソーダ初濃度	(mol/l)		0.117	0.116	0.115
カセイソーダ/未ケン化ポリマー	(mol比)		1/10	1/10	1/10
ケン化液中の含水量	(%)		1.5	1.5	1.5
ケン化温度	(°C)		30	30	30
ケン化時間	(hr)		3	3	3
ケン化収率	(%)		59.5	88.9	95.9
残存酢酸基量	(wt %)		0.42	0.46	0.26
	(mol %)		0.31	0.34	0.19
ケン化物の色調			淡橙色	淡褐色	淡褐色

4. 考 察

重合については開始剤濃度, 温度ともに生成ポリマーの重合度低下に影響を与えるが, 後者の方がその傾向大

である。一方重合温度の上昇に伴ない重合収率は低下する。これは BPO が高温になると迅速に熱分解して低重合度のポリマーが生成して終止するため, 見かけの変化率は低下するものと考えられるので, 一定時間ごとに

BPOを追加した結果、重合収率は対照に比し著しく増加し、しかも対照実験での生成ポリマーとほぼ同一の重合度を有するポリマーが得られた。ポリマーの重合度に対する重合時間の影響はほとんど認められない。常圧重合でのこれらの結果を封管重合の場合と比較すると重合度の低下に対する重合温度ならびに開始剤濃度の影響は常圧重合の方が大であり、重合収率は150°Cの場合常圧重合の方がやや低下する。生成ポリマーは比較的低温度で重合したものは淡黄色であるが、重合温度の上昇とともにその着色は大となる。これは脱塩酸によるものと考ええる。精製収率はほぼ80%以上であるが、重合度大なるものの方が良好な収率を示す。

第4表に示したように粘度平均分子量あるいは粘度平均重合度と氷点降下法によって求めた数平均分子量あるいは数平均重合度とは近似している。

得られたポリマーの塩素含有量の計算値を前述のようにポリマー1分子あたり塩素1原子存在するとして次式で算出した。

$$\text{Cl}(\%) = (35.5) / \bar{M}_n \times 100$$

ポリマーの塩素含有量とこの計算値との比より求めたポリマー中の塩素結合率は約40%前後で、重合温度の高い場合はやや少ない。ヘキサデシルクロライドの場合の塩素結合率のみが著しく少ないのは原因不明である。ケン化率はいずれも良好で、残存酢酸基量は0.5モル%以下である。ケン化物の収率は未ケン化物平均分子量3000付近を境として、それ以下の分子量のものでは60%前後、それ以上の分子量の場合は80%以上である。ケン化物はいずれも淡黄色ないし褐色であるが、この着色

は大半未ケン化物の色調に基因する。しかしながらケン化物の乾燥に際して加温減圧法に比して無水リン酸デシケーターによる常温減圧乾燥法によれば、色調の増加はある程度防止できる。この着色の原因と考えられる脱塩酸によりアルデヒド基の生成、その酸化によるカルボキシル基の生成も予想され、またケン化に際して末端の塩素がアルデヒド基に、さらにカルボキシル基に変化することも予想される。前述のようにケン化物の収率が高級アルコールを溶剤とした場合に比し低下しているのはケン化物の母液への溶解、可溶化分散による移行がより大きいためと考えられるが、その原因はおそらくこの末端基の影響と推測される。これらについては後日報告の予定である。

付記：終始ご指導を賜りました桜田先生、野間先生に深謝いたします。また発表を許可された会社当局、田中社長はじめ会社関係各位のご厚意ならびに実験にご協力いただいた石渡、吉原氏らに感謝します。なお本研究は高分子学会第8回年次大会(1959年5月)に発表した。

文 献

- 1) 野間, 西浦: 高化, 7, 269(1950)
- 2) 桜田, 野間, 小西, 石東: 高化, 17, 120(1960)
- 3) J.E. Copenhaver and A.M. Wholey: *Org. Synthesis Coll.*, I, 142(1931); Mumford S.A. and Phillips, J.W.C.: *J. Chem. Soc.*, 1950, 75; 上野, 小森: 工化, 52, 86(1949)
- 4) 桜田: 化繊講演集, 5, 33(1940); 中島, 渋谷: 高化, 11, 142(1954)
- 5) JIS, K6726-1956: ポリビニルアルコール試験方法

Studies on Polymer Surfactants

III. Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Alkyl Chlorides

By Hikaru Konishi* and Tetsuo Ishizuka*

Solution polymerization of vinyl acetate was carried out using dodecyl chloride, hexadecyl chloride or sperm alcohol chloride as a solvent and BPO as an initiator. Although polymerization yields were not less than 70%, the polymerized products were not quite white. The viscometric degree of polymerization varied with the condition of polymerization and the kinds of alkylchloride, but in all cases it was less than 60.

* Research Laboratory, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. (Shichijo Sembon, Kyoto)