Studies on Isotactic Polyvinyl Alcohol

I. Acetylation of Polyvinyl Benzyl Ether with Acetic Anhydride and Stannic Chloride

By Kiyoshi Fujii*

In order to obtain isotactic polyvinyl esters, acylation of polyvinyl ether (presumably isotactic) using an organic acid anhydride and a Lewis acid was tried. Vinyl benzyl ether which has a cleavable ether bond, was chosen as a monomer and synthesized by the Reppe process. White nontacky crystallizable polyether was obtained in a low temperature polyphase polymerization following Murahashi's method using trifluoroboron etherate as a catalyst. Acetylation product of the polymer with acetic anhydride and stannic chloride was soluble in methanol and acetone unlike the original polyvinyl ether. From Infrared spectrum study and analytical results on the product, it was recognized that substitution of the benzyl ether group to acetate group proceeded almost completely. X-ray pattern and infrared spectrum of the polyvinyl acetate obtained agreed well with those of ordinary polyvinyl acetate obtained by free radical polymerization, where no sign of crystallinity was observed.

The acetylated polymer was hydrolyzed in sodium hydroxide methanolic solution. The hydrolyzed polymer was soluble in water. Its degree of polymerization was estimated to be about 500 from viscosity measurement of aqueous solution.

第2報 アイソタクチックポリギ酸ビニルの合成

(1961年9月4日受理)

藤井 洸**・望月隆仁**

要 旨 ビニル *tert*-ブチルエーテルから結晶性および非晶性の2種類のポリマーを得た。これらを実験室で水酢酸と四塩化スズあるいは塩化亜鉛で処理してアセチル化した後にアルカリケン化してポリビニルアルコールとし、さらにギ酸エステル化した。生成ポリマーはポリギ酸ビニルであることが確認された。結晶性ポリマーを原料とするものは鋭い結晶性のX線反射を示し、延伸試料は 6.55 Å の繊維周期を与えた。一方、非晶性のポリマーから得たものは通常の高温ラジカル重合により得られるポリギ酸ビニルと同様に非晶性のハローを与えた。

以前にわれわれは低温ラジカル重合により得たポリギ酸ビニルは、くり返し周期 5.0 Å の繊維図形を与えることを見出したが、本実験の結果から以前に得た結晶性ポリギ酸ビニルはシンジオタクチック構造をもつことが確認された。このようにしてビニルエステルでは、初めてアイソタクチックおよびシンジオタクチック構造の二つの結晶性ポリマーが得られ、X線的に明らかにされた。

アイソタクチックポリギ酸ビニルの延伸試料を不均一系でアルカリケン化して得たポリビニルアルコールは在来のポリビニルアルコールと同様な繊維図形を与え、くり返し周期は 2.5 Å であった。

1. 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) の側鎖水酸基の立体配置については、近年種々の角度から検討されている。Haas ら¹⁾ は三フッ化酢酸ビニルが通常のラジカル重合によっても結晶性ポリマーを与えること、ポリ三フッ化

酢酸ビニル (PVTA) をケン化して得られる PVA が熱水にも溶けたいことを見出した。PVTA はくり返し周期 4.8 Å の繊維図形を与えるがそれから得られる PVA は在来の PVA と同様に 2.5 Å のくり返し周期を示す。その後の検討によれば、PVTA は規則性に富んだ構造をもつ PVA を与えることが確認された²⁾。しかし一方

* Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., (Sakazu, Kurashiki, Okayama)

** 倉敷レイヨン株式会社研究所 (岡山県倉敷市酒津)

では PVTA の繊維写真はくり返し周期を $4.8 \text{ \AA}$ としてシンジオタクチック構造を想定しても他の反射をすべて満足に説明できぬことが明らかにされ^{8),4)}, また酢酸ビニルから得られる在来の PVA をエステル化してつくった PVTA も同様な結晶性反射を与えることも認められ問題を複雑にしている。

われわれはさきにギ酸ビニルの低温重合物が結晶化しうることを見出した。繊維周期は $5.0 \text{ \AA}$ でシンジオタクチックな構造が考えられた。また他のビニルエステルよりえられる PVA をギ酸エステル化して調べるといずれも低温重合物より得たものはより結晶化しやすいことが認められ、同時にモノマー構造の立体特異性への影響も明らかにされた⁶⁾。PVA の立体特異性については、その低分子モデルの立体異性体の赤外吸収⁷⁾ や PVA のアセタール化物の溶液中における広がり⁸⁻¹⁾ や双極子モーメント⁸⁻²⁾ の研究が行なわれている。ギ酸ビニルから得られる PVA についてもアセタール化物の広がりを調べたが、ギ酸ビニルは他のビニルエステルとは全く特異な挙動を示すことが見出された⁹⁾。

前報でポリビニルベンジルエーテルのアセチル化反応によってアイソタクチックな PVA を合成しようとする試みについて述べた。最近さらに原料ポリマーの合成方法の改良や^{11,12)}, アイソタクチック PVA の主として赤外吸収による研究¹³⁾ が発表された。われわれはベンジルエーテルから得られる PVA はやや重合度が低いと考えたのでこの点を改良すべくまたよりエーテル結合の切断を完全に、かつアイソタクチック構造に富んだ試料をつくる目的でビニル *tert*-ブチルエーテル (VtBE) を原料とする方法を検討した。

われわれはポリギ酸ビニル (PVF) の X 線回折について詳しく調べており、その一部はすでに報告したが、PVF ではその結晶性と立体特異性の関係が非常に密接であることが特色である^{6,14)}。アイソタクチックな構造をもつ PVF が X 線的にどのような挙動を示すかは興味ある問題であり、これがわれわれの本研究に着手した理由である。

2. 実 験

2.1 試料

VtBE 当所で合成したものを使用した (沸点 $77.0-78.5^\circ\text{C}$, 屈折率 $1.3990 [20^\circ\text{C}]$)。

トリエチルアルミニウム 市販品をそのまま使用した。

塩化亜鉛 市販の特級品をそのまま使用した。

ギ酸 Merck 社製 (98~100%) のものを使用した。

その他の触媒や溶剤は市販品を常法により特に脱水に留意して精製したものを使用した。

2.2 重合

以下重合例を示す。

2.2.1. (No. TB-X-4)

VtBE 10 ml とトルエン 35 ml を混合して -78°C に冷却し、トリエチルアルミニウム 0.0266 g と四塩化チタン 0.021 ml を窒素下 0°C に保った *n*-ヘキサン 5 ml に加えて調製した触媒溶液と上記のモノマー溶液を混合し、 -78°C にて 24 時間重合せしめた。メタノール中に反応混合物を投じてポリマーを沈殿させ、ベンゼンに溶かしメタノール中に沈殿させる操作をくり返した後、減圧乾燥して 4.2 g のポリマーを得た。 30°C , ベンゼン中の極限粘度数は 176 であった。この白色粉末ポリマーの X 線図には面間隔 10.2 , 6.7 および $5.5 \text{ \AA}$ に相当する位置に反射が認められ、若干の結晶性の存在が確かめられた。これらは岡村らが報告しているところとよく一致した結果である。

2.2.2. (No. TB-X-9)

VtBE 5 ml と臭化エチル 20 ml を混ぜ -50°C に保ち、四塩化スズ 0.0253 g を加え 4 時間重合させた。収量 2.6 g , 極限粘度数 18 であった。

2.3 ポリビニル *tert*-ブチルエーテル (PVtBE) のアセチル化反応

ベンジルエーテルの場合に準じて行なった。一例を示す。

PVtBE 2 g をベンゼン 10 ml に溶かし、さらにベンゼン 10 ml と無水酢酸 10 ml の混合液を加えてポリマー溶液を作成した。塩化亜鉛 0.8 g を無水酢酸 5 ml ベンゼン 10 ml の混合液に溶かした触媒溶液を室温下ポリマー溶液中に強くかきまぜを行ないつつ加えた。系は直ちに暗緑色に着色しゲル化した。ゲルを取り出してベンゼンに溶かし *n*-ヘキサンに沈殿させる操作をくり返した後乾燥した。このポリマーをベンゼン 20 ml と無水酢酸 10 ml の混合液に溶かし、四塩化スズ 0.8 g , ベンゼン 5 ml および無水酢酸 5 ml の混合液を加えた。この系では不均一化は起らずに反応は均一系で進行した。5 分後に反応を停止し、前報¹⁰⁾と同様の操作でポリマーを精製分離した。わずかに黄色を帯びた白色のポリマー 1.4 g が得られた。この赤外吸収は通常のポリ酢酸ビニルとよく一致しているが、水酸基によると考えられる 3μ 付近の吸収も若干認められた。このポリマーを常法によりメタノール中にてアルカリケン化して PVA とした。

2.4 PVA のギ酸エステル化

PVA を無水のギ酸で処理してエステル化し、100% エステル化するまで反応をくり返し行なった。エステル化物の赤外吸収、ケン化価および元素分析による検討の結果はいずれも生成物が PVF であることを示している。Table 1 に原料 PVtBE, ギ酸エステル化物およびラジカル重合により得た PVF の元素分析値をそれぞれ示した。アルカリ消費量(エステル価)から No. TB-X-4

Table 1. Analitical results of the polymers.

Sample No.	Material	Structure	Calculated		Observed	
			C, %	H, %	C, %	H, %
TB-X-1	Polyvinyl <i>tert</i> -butyl ether (PVtBE)	$(C_6H_{12}O)_n$	71.94	12.08	72.25	12.09
F-TB-X-4	Polyvinyl formate derived from PVtBE	presumably $(C_8H_4O_2)_n$	50.00	5.68	49.79	5.20
VF286	Ordinary polyvinyl formate	$(C_3H_4O_2)_n$	50.00	5.68	49.90	5.64

のエステル化度は 99.4% と計算された。No. TB-X-9 は量が少ないので調べられなかった。

2.5 赤外線吸収スペクトル

Perkin-Elmer 112 型および島津製自記赤外分光光度計 IR-27 型を用いた。ポリマー試料のアセチル化物はアセトン、また PVF はギ酸の各溶液からそれぞれ厚さ 10-20 μ の皮膜を作成して測定に供した。

2.6 X 線回折

2.6.1. 回折写真

ニッケルハクでロ光した銅の示性 X 線 (35 kV) を用いた。試料は厚さ約 0.2 mm の皮膜とし円孔細隙を用いて平板カセット (試料—フィルム間距離 5.0 cm) で撮影した。

2.6.2. X 線デフラクトメーター

島津製 X 線デフラクトメーターを用い透過法により測定した。

3. 結果および考察

Table 1 に示したギ酸エステル化物の元素分析値およびアルカリ消費量よりエステル化反応が完全に行なわれていることが示されたが赤外吸収スペクトルもまたこの結果を支持している。Fig 1 に二つのエステル化により得た PVF とラジカル重合により得た PVF のスペクトル図を比較して示した。3 者はいずれもよく似た吸収を示す。特に No. TB-X-9 はラジカル重合物とほとんど一致したスペクトル図を与えている。No. TB-X-4 は若

Fig. 1. Infrared spectra of various polyvinyl formates (PVF). No. VF 286 is ordinary PVF prepared by free radical polymerization of vinyl formate at 30°C, No. TB-X-9 is derived from noncrystallizable polyvinyl *tert*-butyl ether (presumably atactic) and No. TB-X-4 is derived from crystallizable polyvinyl *tert*-butyl ether (presumably isotactic).

Fig. 2. Scanning curves for polyvinyl formates derived from crystallizable (No. TB-X-4) and noncrystallizable polyvinyl *tert*-butyl ethers (No. TB-X-9).

干吸収が異なる点もあるが、新たに出現した吸収帯はエステル化する前に原料 PVA にも認められなかったものであり化学的な異種結合によるものでないことは明らかである。この差異はむしろ PVF の立体特異性の差に基づくものと考えられ、さらに詳しい検討により No. TB-X-4に見られる新しい吸収はアイソタクチック PVF に特有な結晶性バンドであることが認められた。これについては後報で詳しく報告する。以上の結果、得られたポリマーが PVF であることが明らかとなった。

2 種類の PVF の X 線回折を調べた。両者の間には著しい差が認められた。すなわちアタクチックな構造を持

つと考えられる (No. TB-X-9) は通常の高温ラジカル重合により得た PVF と同様に 2 本のハローを与えるのみであるが、アイソタクチックな構造を持つと考えられる (No. TB-X-4) は鋭い結晶性の反射を与えた。Fig. 2 に両者の走査曲線を示したが、(No. TB-X-4) の反射の位置はさきに見出された低温ラジカル重合物の結晶性の反射とは全く異なっている。Fig. 3 にそれを繊維写真で示した。延伸試料はよく配向して美しい繊維図形を与え、くり返し周期は $6.55 \text{ \AA}$ である。繊維写真の各反射は六方晶系として指数付けが可能であり、 $a = b = 15.9 \text{ \AA}$, $c = 6.55 \text{ \AA}$ なる単位格子が与えられ格子中に 18 個の基本体が入っていると考えると

計算密度は 1.49 で実測密度 1.358 と比較して妥当な値であり、また消滅則より空間群は $R\bar{3}C$ または $R\bar{3}C$ であることなどが認められており、これの事実から (No. TB-X-4) は 3 回ラセンのアイソタクチック構造を持つことが明らかとなった。詳しい構造解析の結果は次報に譲ってここでは省略する。以上の結果から、さきに得たくり返し周期 $5.0 \text{ \AA}$ を示す PVF はシンジオタクチック構造を持つことが明確に結論され、ここに得たアイソタクチック構造を持つ PVF とあわせてポリビニルエステルでは初めて 2 種類の立体特異性ポリマーが X 線的に確認されたことになる。今までに同一のモノマーから 2

Fig. 3. Fiber patterns of isotactic (a) and syndiotactic polyvinyl formate (b).

種類の立体特異性ポリマーがともに合成され確認されている例はきわめて少数例であって、われわれの知るかぎりではブタジエン¹⁵⁾、メタクリル酸メチル¹⁶⁾、1-ブテン¹⁷⁾ およびプロピレン¹⁷⁾ の4例がある。

以上の結果は今までのいろいろと議論されて来た通常のポリビニルエステルの立体特異性を明らかにする重要な一手段を与えることになる。酢酸ビニルから得られるPVAをエステル化してPVFとして調べると非常に結晶性は乏しいが低温重合物を原料とするものは、より低温で重合したものほどしだいにFig 3-bに似た写真を与えるような傾向がある。またPVTAを原料とするPVFは+60°C重合物でもほぼギ酸ビニルの-40°C重合物に相当する結晶性を示す⁶⁾。このようにビニルエステルのラジカル重合物はモノマーの構造によりそれぞれ異なった立体特異性を持つが、どちらかといえばアタクチックな構造を有し重合温度が低くなるほどシンジオタクチック構造が増してくることが明らかになった。この問題について今までに種々の角度から論ぜられており、問題が明らかとなった現在さらに検討を続けるべき重要な点が残されているがそれは別の機会に論じたい。

アイソタクチック PVF の延伸試料をアルカリ性メタノール中に浸漬して皮膜の形態を保ったままケン化してPVAとなし、そのX線回折写真を撮影した。Fig 4にそれを示したが、PVAに特徴的な(100)、(101)、(200)、

(111)などの反射の強度的関係および面間隔は全く従来のものに一致している。もちろんくり返し周期は2.5 Åで差が認められない。微細構造に関する差異についてはなお研究すべき点があるが、ここに得た結果に関する限りまず同じ構造を考えざるをえない。逆にいえばPVAの立体特異性はX線図では区別することが困難である。しかしこのPVAの熱に対する挙動は従来のものとは全く異なっていることが認められた。この実験結果については第4報で詳しく報告する予定である。上述したように立体特異性の問題は明らかにされたわけであるが、完全にアイソタクチックなPVAがどのような結晶性を示すか、またアタクチックな構造に比べてシンジオタクチック部分の結晶に対する寄与の差などの点は今後さらに検討を要する問題である。

最近岡村ら¹²⁾はかれらの得た結晶性のPVtBEの繊維周期は6.8 Åでありアイソタクチック構造が推論されることを報告している。われわれの得たポリマーも同様の反射を与えるので同じ構造を有していると考えられる。したがってPVtBEはアイソタクチック構造を持っており、しかも、アセチル化、ケン化、ついでギ酸エステル化の3種の反応を通じて立体特異性が保持されたことになる。またポリ酢酸ビニル、PVAの形ではX線回折あるいは赤外吸収によって立体特異性は容易に知りえないといえよう。

Fig. 4. Fiber patterns of isotactic (a) and syndiotactic polyvinyl alcohol (b). (Both samples are hydrolyzed heterogeneously in stretched form).

対照試料として作成したアタクチック PVF (No. TB-X-9) は特に乱れた構造を与えるような重合条件により得た PVtBE を原料とした。重合条件としては第 1 にビニルエーテルの重合において立体規則性の乏しいポリマーを与える四塩化スズを解媒とし、第 2 により高い重合温度を用いさらに第 3 に透電率の大きい溶剤を選んで重合した。この結果、重合度はかなり低くなったが、この程度の重合度では結晶性の問題を調べるのに著しく影響することはないと考えられる。この PVtBE は若干粘着性を有する粉末で X 線的にも非晶性であることが認められた。チーグラ型触媒によるビニルエーテルの立体特異性重合¹⁸⁾ についてはよく知られており、この方法で得たポリマーから誘導した PVF と他の方法で得たものからの PVF とを比較検討することも興味ある問題であるが、これについては後報にゆずる。アイソタクチック PVF についての X 線回折および赤外吸収の研究の詳細は別にとりまとめて報告する予定である。

4. 結 言

以上、結晶性の PVtBE より誘導した PVF が X 線的にも明瞭にアイソタクチック構造を示す事実を見出し、ギ酸ビニルのラジカル重合より得た知見とあわせて PVA の立体特異性の問題を明らかにした。今までにこの問題について明確な結論を導きえなかったのは、側鎖の小さいという特徴を有する PVA と立体特異性にかかわらず結晶化しないその酢酸エステルとの関連において問題を論じていた点にあらう。

付 記: PVtBE のアセチル化反応については、最近岡村ら¹⁹⁾ の詳しい検討結果が発表された。それによると四塩化スズ以外のルイス酸の方が反応を円滑に進行せしめるには良いとのことである。われわれはベンジルエーテルに対してと同様に四塩化スズないしは塩化亜鉛を使用したか、PVtBE では反応中にゲル化が起こることを認めた。この原因は不明であるが、反応を 2 回くり返せばアセチル化はほぼ完全に行ないえた。この研究では生成物のギ酸エステルが目的であったのでアセチル化反応については詳しい検討は省略した。

終始ご指導ご鞭撻を賜った当所松本昌一博士、浮田純二博士および井本三郎氏に厚く感謝する。またビニルエーテルの重合について種々ご教示いただいた当所桜田洋氏に厚く感謝する。また発表を許可された会社当局に感謝する。

文 献

- 1) H. C. Haas, E. S. Eerson and N. W. Schuler: *J. Polymer Sci.*, **22**, 219 (1956)
- 2) 伊藤泰輔, 野間夫之, 桜田一郎: 高化, **16**, 115 (1959)
- 3) 茶谷陽三, 田口稻男, 左納武蔵, 滝沢武夫: 繊維科学研究所年報, 第 13 号, 37 (1960)
- 4) 桜田一郎, 伊藤泰輔: 私信
- 5) 藤井 洌, 望月隆仁, 井本三郎, 浮田純二, 松本昌一: 高分子討論会 (昭 35 年 11 月京都) で発表, 高化投稿予定
- 6) 藤井 洌, 望月隆仁: 未発表, 高化投稿予定。文献 9) に引用さる。
- 7) たとえば 長井栄一: 高分子展望, 第 15 集, 40 (1959)
- 8-1) たとえば 松本昌一: 高分子展望, 第 15 集, 21 (1959)
- 8-2) 今村喜夫: 日化, **82**, 979 (1961)
- 9) 藤井 洌, 大柳康治, 井本三郎, 浮田純二, 松本昌一: 高分子討論会 (昭 35 年 11 月, 京都) にて発表, 高化投稿予定
- 10) 藤井 洌: 高分子研究発表会 (昭 35 年 6 月, 神戸) にて発表。高化, 投稿中
- 11) 村橋俊介, 結城平明, 米村有民: 第 10 回高分子年次大会 (昭 36 年, 5 月, 東京) にて発表
- 12) 岡村誠三, 東村敏延, 児玉恒雄: 第 10 回高分子年次大会 (昭 36 年, 5 月, 東京) にて発表
- 13) 村橋俊介, 結城平明, 田所宏行, 茶谷陽三, 米村有民, 福田 健, 筒井正夫: 第 10 回高分子年次大会 (昭 36 年, 5 月, 東京) にて発表
- 14) 藤井 洌, 井本三郎, 浮田純二, 松本昌一: 高分子討論会 (昭 35 年, 京都) にて発表, 高化投稿予定。
- 15) G. Natta: *Chim. e Ind (Milano)*, **38**, 751 (1956)
- 16) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Gratch, J. F. Kincaid, A. Spell and J. D. Stroup: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958)
- 17) G. Natta: *Makromol. Chem.*, **35**, 94 (1960)
- 18) G. Natta, G. Dall' Asta, G. Mazzanti, U. Giannini and S. Cesca: *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959)

Studies on Isotactic Polyvinyl Alcohol

II. Synthesis of Isotactic Polyvinyl Formate

By Kiyoshi Fujii* and Takani Mochizuki*

Crystallizable and noncrystallizable polymers were prepared from vinyl *tert*-butyl ether using

* Research Laboratory, Kurashiki Rayon Co., (Sakazu, Kurashiki Okayama)

Ziegler catalyst and stannic chloride as initiator respectively. Two types of polyvinyl *tert*-butyl ethers (PVtBE) were acetylated by means of acetic anhydride and stannic chloride or zinc chloride and then saponified to give polyvinyl alcohol. Two types of polyvinyl alcohol thus obtained were formylated using formic acid. From analytical results and infrared spectra studies on the products, it was shown that the formylation proceeded almost completely resulting to polyvinyl formates (PVF).

PVF derived from crystallizable PVtBE was crystallizable while PVF derived from noncrystallizable PVtBE was noncrystallizable. The crystallizable PVF gave sharp fiber diagram and the repeat distance along the fiber axis was $6.55\text{\AA}$ showing that the regular sequences in the polymer possessed isotactic configuration.

Previously we found that PVF obtained by free radical polymerization at low temperature was crystallizable and supposed the existence of syndiotactic structure from the identity period— $5.0\text{\AA}$. Thus isotactic and syndiotactic PVF are prepared and confirmed by x-ray examination for the first time. Syndiotactic propagation in the free radical polymerization of vinyl esters is enhanced over isotactic propagation by decreasing polymerization by decreasing polymerization temperature.

Stretched films of isotactic and syndiotactic PVF were subjected to heterogeneous hydrolysis. Both polyvinyl alcohol films obtained gave fiber patterns which resemble each other and the identity period calculated was $2.5\text{\AA}$ in both samples.