Hydrolysis of Polymeric Esters with Polymeric Sulfonic Acids

II. Hydrolysis of Partially Acetylated Polyvinyl Alcohol with Various Polymeric Sulfonic Acids

By Ichiro Sakurada*, Yasuhiro Ohmura* and Yasuyoshi Sakaguchi**

Partially acetylated polyvinyl alcohols of different degrees of acetylation were hydrolyzed with various polymeric sulfonic acids in aqueous solutions, and the rate constants of hydrolysis (k_s) were compared to those of hydrolysis carried out under the same condition with hydrochloric acid (k_{HCl}). The ratio $r = k_s/k_{HCl}$ was dependent not only on degrees of sulfonation but also on preparation conditions of sulfonated polystyrene and polystyrene sulfonic acid. The effect of polymerization degree of these sulfonic acids on their catalytic action was slight. The polymer sulfonic acids containing highly hydrophobic groups showed much greater r -values than unity, but the order of r -values could not be explained only by the hydrophobic nature of the polymers. Some discussions were given for the results.

第3報 改質ポリビニルアルコールおよびデンブンの部分アセチル化物の加水分解

(1966年3月31日受理)

桜田 一郎***・大村 恭弘***・坂口 康義****

要 旨 分枝ポリビニルアルコール (PVA) (分枝単位: 1.3 個以下/100 基本分子), ビニルアルコール-アリルアルコール共重合物 (アリルアルコール含量: 22 モル%以下), ビニルアルコール-イソプロペニルアルコール共重合物 (イソプロペニルアルコール含量: 18 モル%以下) の部分アセチル化物を, ポリスチレンスルホン酸, 部分スルホン化ポリスチレン, ドデシルベンゼンスルホン酸などを触媒に用いて水溶液中でケン化し, 反応の速度定数 (k_s) を塩酸触媒の場合のそれ (k_{HCl}) と比較した。これらの改質 PVA の部分アセチル化物に対する $r = k_s/k_{HCl}$ の値は, 一般に直鎖状の非改質 PVA の部分アセチル化物に対する値に近かった。部分アセチル化デンブンの加水分解も検討したが, r 値はアセチル化 PVA の場合よりもずっと小さく (平均値 2), 部分アセチル化アミロースのほうが部分アセチル化アミロペクチンよりやや大きかった。これらの結果について少し考察した。

1. 緒 言

第1報¹⁾ および第2報²⁾ において, 種々の高分子スルホン酸を触媒に用いて, 部分アセチル化ポリビニルアルコール (Ac-PVA) を水溶液中でケン化し, ケン化速度に及ぼす Ac-PVA の重合度, アセチル化度, アセチル基の配列状態, 立体規則性などの構造の影響, 高分子スルホン酸の構造および反応条件の影響について検討した。その結果, 適当な高分子スルホン酸はこの反応に対して塩酸よりもずっと大きい触媒作用を示すことを認め, これは高分子エステルと高分子触媒との間に疎水性結合が起るために, 高分子近傍にエステル基とスルホン酸基の

両者が濃縮化されることに基くと結論している。

本報においては, これらの実験に引き続いて, 高分子エステルの構造の影響についてさらに若干の検討を行なった。すなわち, Ac-PVA 分子中の比較的少量の分枝, アリルアルコールあるいはイソプロペニルアルコール単位の存在が, 高分子スルホン酸触媒によるケン化速度に及ぼす影響を調べた。また, PVA と同じく高分子アルコールであるが, 骨格構造が著しく異なるデンブンの部分アセチル化物 (Ac-S) についても同様な実験を行ない, Ac-PVA の場合と比較検討した。さらに, 著者らは Ac-PVA のケン化に対して適当な長鎖アルキル基を含む低分子スルホン酸も塩酸よりもずっと大きい触媒作用を示す

* Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Kyoto)

** Department of Applied Chemistry, Kōnan University (Higashinada-ku, Kōbe)

*** 京都大学工学部高分子化学教室 (京都市左京区吉田本町)

**** 甲南大学理学部応用化学教室 (神戸市東灘区本山町岡本)

ことを認めているので⁸⁾, このようなスルホン酸の改質 PVA およびデンプンの部分アセチル化物のケン化反応に対する触媒作用についても, Ac-PVA の場合と比較検討した。

2. 実験

2.1 高分子エステル

分枝 Ac-PVA は, 著者らの報告に従って⁴⁾, 市販のポリビニルアルコール(PVA)を10%の水を含むメタノール中で, 所定量の過ヨウ素酸を用いて室温で, 1,2-グリコール構造を部分的に切断し, 切断により生じた, 末端にアルデヒド基を持つ PVA を, 約10%ポリマー濃度の酢酸-水混合液で塩酸を触媒に用いて, 40°C でアセチル化と同時に分子間アセタール化して製造した。精製法, アセチル化度の測定法などは, 直鎖状 Ac-PVA の場合と同様である。アセタール化前の PVA および分枝 Ac-PVA をアルカリケン化して得られる分枝 PVA の水溶液の粘度から, 中島らの粘度式を用いて⁶⁾, それぞれの粘度平均重合度(P)を求め, これらの値から(1)式によって, 分枝 Ac-PVA の100基本分子あたりの分枝単位の数 B を算出した。

$$B = \frac{P(\text{分枝})}{\frac{P(\text{未分枝})}{P(\text{分枝})} - 1} \times 100$$

$$= \left\{ \frac{1}{P(\text{未分子})} - \frac{1}{P(\text{分枝})} \right\} \times 100 \quad (1)$$

なお, 前述と同様に過ヨウ素酸分解後, 水溶液中で分子間アセタール化して得られたアセチル基を含まぬ分枝 PVA の重合度は, アルカリ水溶液中で処理してもほとんど低下しなかったもので, 前述の分枝の Ac-PVA 分枝も, アルカリケン化中にはほとんど切断されていないものと考えられる。

ビニルアルコール-アリルアルコール共重合物(PVA-AA)およびビニルアルコール-イソプロペニルアルコール共重合物(PVA-IPA)は, 著者らの報告に従って⁶⁾, 酢酸ビニルを酢酸アリルまたは酢酸イソプロベニルと過酸化ベンゾイルを触媒に用いて共重合させ, 得られた共重合物を常法によりアルカリケン化して製造した。共重合物中のモノマー組成は, モノマーの仕込みモル比とモノマー反応性比を用いて算出した。これらの共重合物アルコールは, Ac-PVA の場合と同様に酢酸-水中で部分的にアセチル化した。

デンプンとしては市販のアミロース・アミロペクチンおよび可溶性デンプンを用いた。これらを混合組成の異なる酢酸-水中で塩酸を触媒に用いて 40°C で長時間アセチル化した。反応液は最初は不均一であるが, 反応の進行に伴って均一となった。反応終了後の溶液は塩酸を中和後, 透析により精製し, ケン化に要するアルカリ量

からアセチル化度を算出した。一部の実験においては, デンプンをホルムアミドに溶解後, 無水酢酸とピリジンを加えて1度完全にアセチル化した後⁷⁾, アセトン-水混合液中で, 添加した所定量の水酸化ナトリウムが消費しつくされるまで部分ケン化したものを用いた。ケン化は最初アセトン8:水2(容積比)混合液中で行ない, ケン化の進行に伴って順次水を加えて, 終始ほぼ均一系で行なわせた。

本実験に用いた高分子エステルの基本構造を, 略号とともに Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Polymeric esters used in the experiment.

2.2 触媒スルホン酸

触媒スルホン酸としては, アタクチックポリスチレンを二塩化エチレン中でスルホン化したもの(S-PS), *p*-スチレンスルホン酸ソーダを27%水溶液中でラジカル重合して製造したもの(PSS), ラジカル重合ポリアセナフチレンを前述と同様の方法で部分スルホン化したもの(S-PANa), およびドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)を用いた。これらの製造, 精製, 分析法は既報^{1)~3)}と同様であるので, 詳細は略す。

2.3 ケン化反応

ケン化実験の方法は既報^{1)~3)}と同じであり, 擬1分子積分速度式を用いて見かけの速度定数 k を求めた。既報のように, この式から求めた k の値は反応の進行に伴って一般にやや変化するもので, 15~20%程度の比較的低い反応率におけるデータから k を求め, スルホン酸触媒の

場合の $k(=k_s)$ と、同一反応条件における塩酸触媒の場合の $k(=k_{HCl})$ との比, $r=k_s/k_{HCl}$ の値によって触媒効果を比較した。

3. 結果および考察

3.1 分枝 Ac-PVA のケン化

まず、分枝密度 B が 0.40/100 基本分子で、異なるアセチル化度を持つ分枝 Ac-PVA を PSS, S-PS, DBS および塩酸を触媒に用いて同一条件でケン化した。この結果は Table 1 のとおりであり、ほぼ同一のアセチル化度で比較すると、分枝 Ac-PVA に対する r は一般に直鎖 Ac-PVA に対するそれよりわずかに低い程度である。

次に、アセチル化度が約 14 モル%で、分枝密度の異なる Ac-PVA のケン化反応の r 値を比較した。この結果は Table 2 に示すとおりであり、分枝密度の増加に伴って一般に r は低下しており、低下の程度は r 値の比較的小さい PSS では小さく、 r 値の比較的大きい S-PS (37.2) ではやや大きい。分枝密度の高い Ac-PVA は、1 次鎖および分枝ポリマーの重合度がともにかなり低いが、既報のように^{1),3)}、直鎖状 Ac-PVA のケン化反応における r はその重合度にほぼ無関係であるので、本実験で認められた分枝密度の異なる Ac-PVA 試料の r の差異は、分枝の影響を直接反映していると考えることができる。Ac-PVA に分枝が存在すると、スルホン酸との結合が立体的に妨げられるために、 r 値が低下したものと考えられる。しかし、本実験の範囲では、分枝の影響はあまり大きくない。

3.2 ビニルアルコール共重合体の部分アセチル化物のケン化

次に、比較的少量のアリルアルコール、またはイソプロペニルアルコールを第 2 成分として含むビニルアルコール共重合体のアセチル化物のケン化を行ない、反応速度を Ac-PVA の場合と比較した。これに関する実験の条件と結果は、一括して Table 3 に示した。

Table 3 から次のことがわかる。Ac-PVA-AA の k_{HCl} は Ac-PVA のそれよりやや大きい。このことから、前者の高分子エステルにおいては、ビニルアルコール基本分子以外にアリルアルコール基本分子の一部もアセチル化されているものと考えられる。しかし、同一アセチル化度における r 値は両高分子エステルではほぼ同じであり、PVA 鎖に 20 モ

Table 1. Hydrolysis of partially acetylated linear and branched polyvinyl alcohols (Ac-PVA) with sulfonic acids in water.

Branched Ac-PVA: DP before branching 186, DP after branching 695, Density of branched units 0.40/100 base mole units, Concentration of Ac-PVA 3.0 g/l, Concentration of catalyst 0.0050 N, Temp. 50°C

Ac-PVA	Branching	—	+	—	+	—	+
	Acetylation degree (mol%)	14.2	14.2	24.6	24.2	34.1	33.9
$r = k_s/k_{HCl}$	PSS ^{a)}	9.0	9.0	14.5	12.8	22.2	19.8
	S-PS (37.2) ^{b)}	25.6	23.3	33.3	29.0	40.1	38.0
	DBS ^{c)}	15.8	14.7	16.0	14.8	16.8	15.6

a) Polystyrene sulfonic acid

b) Sulfonated polystyrene (degree of sulfonation 37.2 mol%)

c) Dodecylbenzene sulfonic acid

Table 2. Hydrolysis of partially acetylated polyvinyl alcohols having different density of branching with sulfonic acids in water.

Concentration of Ac-PVA 3.0 g/l, Concentration of catalyst 0.0050 N, Temp. 50°C

Ac-PVA	DP before branching	456	186	50	50
	DP after branching	456	695	89	137
	Number of branches (per 100 base mol)	0.00	0.40	0.88	1.27
	Acetylation degree (mol%)	14.2	14.7	14.0	14.7
r	PSS	9.0	9.0	11.4	8.7
	S-PS (37.2)	25.6	23.3	16.6	13.2
	DBS	15.8	14.7	12.6	10.4

Table 3. Hydrolysis of partially acetylated vinyl alcohol copolymers with sulfonic acids in water.

Concentration of substrate 3.0 g/l, Concentration of catalyst 0.0050 N, Temp. 50°C

Substrate			$r = k_s/k_{HCl}$			$k_{HCl} \times 10^3$ (l·mol ⁻¹) (min ⁻¹)
Comonomer	Mol% of comonomer	Acetylation degree (mol%)	PSS	S-PS (41)	DBS	
None	0	14.2	9.0	25.6	15.8	10.5
	0	23.3	13.0	34.8	16.0	9.5
	0	27.0	17.5	39.1	15.2	8.7
Allyl-alcohol	5.6	23.4	12.3	32.0	13.5	12.0
	21.3	27.3	16.7	43.1	16.7	15.0
<i>iso</i> -Propenyl-alcohol	4.1	20.4	12.3	23.5	12.6	9.5
	17.8	17.8	17.6	35.1	15.2	8.9

ル%程度のアリルアルコール単位を導入しても、スルホン酸との結合はあまり影響を受けないと考えられる。

他方、Ac-PVA-IPA の k_{HCl} は Ac-PVA のそれとほぼ同じであり、前者のエステル分子中のアセチル基は、主としてビニルアルコール基本分子に結合しているものと考えられる。両高分子エステルの同一アセチル化度における r 値を比較すると、イソプロペニルアルコールの含量が 4.1 モル%の場合は同程度であるが、この含量が 17.8 モル%の Ac-PVA-IPA の r は、PSS および S-PS 触媒の場合には、Ac-PVA よりもやや大きい。この結果から、イソプロペニルアルコール単位中のメチル基が、高分子スルホン酸との結合を少し強める働きをしているものと思われる。しかし、この場合においても、 r 値の差異は比較的小さい。

3.3 部分アセチル化デンプンのケン化

次に Ac-S を高分子エステルに用いて、同様なケン化実験を行なった。0.005 N の一定触媒濃度で行なった実験結果は、一括して Table 4 に示した。

Table 4 においてまず目につくことは、Ac-S の r 値が同一アセチル化度の Ac-PVA のそれよりも一般に著しく小さいことである。ここに用いたスルホン酸はいずれ

も、Ac-PVA のケン化に対しては 1 よりずっと大きい r 値を示したが、Ac-S のケン化に対しては塩酸と同程度、あるいはそれ以下の触媒作用しか示さない場合が多い。デンプン分子においては、くり返し単位が大きく、かつ、空間的にかさばっている。このために、触媒スルホン酸との結合に対して、近接基の共同効果が現われにくく、Ac-PVA の場合よりも小さい r 値しか示さなかったものと思われる。

次に、個々のエステル-スルホン酸系をながめる。PSS はいずれの Ac-S 試料に対しても、塩酸と同程度、あるいはそれ以下の触媒作用しか示さない。S-PS (37) はアセチル化度の低い可溶性デンプンおよびアミロペクチンに対しては、塩酸以下の触媒作用しか示さないが、アセチル化度の高いアセチル化アミロペクチン、およびアセチル化アミロース一般に対しては、塩酸より大きい触媒作用を示す。興味あることに、アセチル化度がほぼ同一の Ac-S 試料においても、1 度完全にアセチル化後、部分ケン化して製造した試料のほうがずっと大きい r 値が得られる。また、この試料の k_{HCl} は、直接部分アセチル化物のそれよりかなり低い。著者らは、PVA を酢酸-水系で部分アセチル化すると、アセチル基は高分子鎖に

沿って統計的にほぼ無秩序に導入されるが、ポリ酢酸ビニルを含水アセトン中でアルカリケン化すると、分子鎖に沿ってアセチル基が比較的集团的に配列している Ac-PVA が得られることを報告している⁸⁾。また既報のように¹⁾、アセチル基が集团的に配列している Ac-PVA はアセチル基が無秩序に導入されている試料に比べて、S-PS 触媒によるケン化反応の r 値が明らかに大きく、塩酸触媒によるケン化速度はかなり小さい。これらの結果から、Ac-S の場合にも、再ケン化法によって製造された試料は、アセチル基が比較的集团的に存在するために S-PS との疎水性結合を起しやすく、したがって大きい r 値を示したものと、一応解釈できる。

S-PANa(81) の触媒作用は一般に塩酸より明らかに小さく、かつ、PSS よりも小さい。この傾向は Ac-PVA の場合と全く異なる。S-PANa は側鎖基がかさ高いために Ac-S にほとんど結合されず、かつ、ケン化反応の遷移状態形成に対する立体障害が大きいために、このような結果を生じたものと思われる。

DBS 触媒の場合の r 値は、Ac-PVA のケン化のときよりはずっと小さいが、一

Table 4. Hydrolysis of partially acetylated starches with sulfonic acids in water.

Concentration of substrate 3.0 g/l, Concentration of catalyst 0.0050 N , Temp. 50°C

Substrate			$r = k_s/k_{HCl}$				k_{HCl} ($l \cdot mol^{-1} min^{-1}$)
Parent starch	Acetylation degree (mol%)	η_{sp}/C ^{a)} (dl/g)	PSS	S-PS (37)	S-PANa ^{b)} (81)	DBS	
Soluble starch	12.8	0.20	0.91	0.74	0.40	1.9	21.0
	13.5	0.20	0.89	0.84	0.42	2.0	18.0
Amylopectin	13.8	0.27	0.87	0.68	0.32	2.0	20.8
	17.2	0.16	0.78	0.94	—	1.7	17.8
	27.3	0.03	0.94	1.73	0.67	1.7	15.2
	28.0 ^{c)}	0.61	0.69	7.4	—	5.4	9.1
Amylose	9.4	0.23	1.0	1.5	0.35	1.8	21.9
	16.7	0.23	0.91	1.3	—	2.1	18.4
	22.3	0.23	1.1	2.0	—	2.0	18.6
	28.5	0.23	0.99	2.0	0.77	2.0	15.0
	28.3 ^{c)}	0.38	0.82	18.1	—	4.7	8.8

a) The values were determined in aqueous solution of 0.3 g/dl at 30°C.

b) Partially sulfonated (81 mol%) polyacenaphthylene

c) The samples were obtained by partial hydrolysis of completely acetylated starches with NaOH in acetone-water mixtures; the other samples were obtained by partial acetylation of starches in acetic acid-water mixtures.

般に1よりは大きく、かつ、 r 値はAc-S試料の種類に比較的不鋭敏である。DBSを触媒に用いたときの r 値が高分子エステル構造に比較的不鋭敏であることは、既報のAc-PVAのケン化の場合にも認められている¹⁾。

Ac-Sの原料デンプンに着目すると、直鎖状のアミロースの部分アセチル化物のほうが、分枝状のアミロペクチンの部分アセチル化物よりも一般に r 値が大きい。これは3.1で述べたAc-PVAの場合と同じ傾向にあり、高分子エステルの分枝は触媒スルホン酸との結合を妨げるものと考えられる。

以上の実験は0.005*N*の触媒濃度で行なったが、次に触媒濃度を変更して若干の実験を行なった。この結果はTable 5に示すとおりであり、 r 値は触媒濃度の上昇に伴って、S-PSの場合はやや低下し、DBSの場合にはやや増大している。この傾向はAc-PVAのときと同様で

あるが、 r 値が小さいためにその変化も小さい。

4. 結 言

以上のように、Ac-PVAのケン化反応に対するスルホン酸の触媒作用は、Ac-PVA分子に少量の分枝、アリールアルコール単位、あるいはイソプロペニールアルコール単位を導入してもあまり変化しない。この事実も、触媒スルホン酸との結合に対して、高分子エステルの分子全体ではなく、比較的短い鎖部分の共同効果が重要であるという既報の考えを支持している。

Ac-Sのケン化反応における r 値は、一般にAc-PVAの場合よりもずっと小さい。このように、高分子アルコールの部分アセチル化物でも、出発高分子アルコールの構造によって、 r 値、したがって触媒スルホン酸との結合性が著しく相違することは興味深く、この点は今後の系統的な検討が必要である。

文 献

- 1) 桜田一郎, 坂口康義, 大村恭弘: 高化, **23**, 735 (1966)
- 2) 桜田一郎, 大村恭弘, 坂口康義: 高化, **23**, 741 (1966)
- 3) 桜田一郎, 坂口康義, 大村恭弘: 高化, **23**, 印刷中
- 4) 桜田一郎, 松沢秀二: 高化, **16**, 90 (1959)
- 5) 中島章夫, 古館正勝: 高化, **6**, 460 (1949)
- 5) 桜田一郎, 高橋儀作: 高化, **11**, 344 (1954); **13**, 497 (1956)
- 6) 桜田一郎, 坂口康義, 岩城正守: 高化, **11**, 344 (1954); **13**, 497 (1956)
- 7) A. L. Potter, W. Z. Hassid: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3774 (1948)
- 8) 桜田一郎, 坂口康義, 岩城正守: 高化, **13**, 403 (1956); 桜田一郎, 坂口康義: 高化, **13**, 441 (1956); その他

Hydrolysis of Polymeric Esters with Polymeric Sulfonic Acids III. Hydrolysis of Partially Acetylated Products of Modified Polyvinyl Alcohols and Starchs with Polymeric Sulfonic Acids

By Ichiro Sakurada*, Yasuhiro Ohmura* and Yasuyoshi Sakaguchi**

Partially acetylated products of branched polyvinyl alcohols (PVA) (branched units<1.3/100 unit molecules), vinyl alcohol-allyl alcohol copolymers (mol% of allyl alcohol<22) and vinyl alcohol-isopropenyl alcohol copolymers (mol% of isopropenyl alcohol<18) were hydrolyzed with polystyrene sulfonic acid, partially sulfonated polystyrene and dodecylbenzene sulfonic acid in

* Department of Polymer Chemistry, Kyoto University (Kyoto)

** Department of Applied Chemistry, Kōnan University (Higashinada-ku, Kōbe)

water, and the rate constants of hydrolysis (k_s) were compared to those of hydrolysis carried out under the same condition with hydrochloric acid (k_{HCl}). Generally the values of $r = k_s/k_{\text{HCl}}$ for acetates of these modified PVA were near those for acetates of linear unmodified PVA. Partially acetylated starchs were also hydrolyzed, and it was found that the r -values were much smaller than those for partially acetylated PVA of the same acetylation degree. The r -value for partially acetylated amylose was somewhat greater than that for partially acetylated amylopectin. Some discussions were given for these results.