ポリケイ皮酸ビニルのエステル基定量法

(昭和 38 年 2 月 25 日 受理)

津 田 稔・箕 島 美 雄*

感光性材料であるポリケイ皮酸ビニルのエステル基をアルカリケン化法で定量する方法について研究した。従来、ポリケイ皮酸ビニルのエステル化度は炭・水素の元素分析値によって決定しているが、この方法は、エステル化度が高くなるにしたがって精度が減ずるため、高度にエステル化された実用上の樹脂の分析法としては適当でない。アルカリケン化法でポリケイ皮酸ビニルのエステル基の定量を試みた結果、試料の溶媒としてテトラヒドロフランを用いるとケン化が定量的に進み、生成したケイ皮酸の定量は滴定により容易に行なえることを見出した。再現性も良好である。試料をテトラヒドロフランに完全に溶解したのち、アルカリ水溶液を加えて 25~35°C で 5~3 日間放置するとケン化は完全に進む。ケン化後常法通り残存するアルカリを酸で逆滴定して、生成したケイ皮酸と反応して消費されたアルカリの量を求めれば、これがエステル基の数に等しくなる。過酸化物はアルカリの一部を消費するため、本分析に使用するテトラヒドロフランは過酸化物を全く含まぬものが必要である。

1 緒 言

ポリビニルアルコールのケイ皮酸エステル、すなわちポリケイ皮酸ビニルは感光性材料としてすぐれた性質を持っており^{1,2)}、今後この樹脂に関して多くの研究がなされるものと思うが、ポリケイ皮酸ビニルの性質はそのエステル化度によって大きく変化するので研究を遂行するにあたりエステル化度を知ることが必要である。従来、ポリケイ皮酸ビニルのエステル化度は炭・水素の元素分析結果より算出しているが³⁾、この方法では元素分析という操作がめんどうなため製造研究のように多数の試料を取り扱う場合には不適当であり、またその精度も十分であるとはいえない。そこで簡単にしかも正確にポリケイ皮酸ビニルのエステル基を定量し得る方法を確立しておく必要がある。酢酸繊維素やポリ酢酸ビニルのエステル基すなわちアセチル基の定量は通常、ケン化法により行なわれており、これに関しては数多くの研究結果が発表されているが、いずれも操作は比較的簡単であり、精度も良好である^{3~6)}。そこでポリケイ皮酸ビニルも酢酸繊維素やポリ酢酸ビニル同様、ケン化法でエステル基を定量し得るかどうか検討した。

酢酸繊維素やポリ酢酸ビニルのアセチル基の定量方法を大別すると、酸加水分解法とアルカリケン化法の二つに分けることができる。酸加水分解法^{3,5,6)}は酢酸繊維素等の試料を硫酸で分解し、遊離する酢酸を水蒸気蒸留により集め、これをカセイアルカリで滴定して酢酸量を直接知る方法であるが、ポリケイ皮酸ビニルの場合、酢酸に代るべき物質は固体のケイ皮酸であるためこの方法をポリケイ皮酸ビニルのエステル基の定量法として適用することは困難である。アルカリケン化法^{3~5)}とは試料をアルカリ溶液でケン化した後、残留するアルカリを酸で逆滴定してケン化に要したアルカリの量を求め、これよりアセチル基を定量するのである。このアルカリケン化法をポリケイ皮酸ビニルのエステル基の定量に適用した結果、試料の溶媒としてテトラヒドロフランを用いることにより、アセチル基の定量の場合と同様の操作でそのエステ

ル基を定量することができたので報告する。

2 試薬および装置

ポリケイ皮酸ビニル：アルカリ法^{7,8)}※1により、ポリビニルアルコールとケイ皮酸クロリドから製造したポリケイ皮酸ビニルをメチルエチルケトンに溶解し、メタノールおよび水で再沈殿を 4 回行なって精製した後、五酸化リン減圧デシケーターを用いて 2 mmHg まで減圧し、室温で 10 日間乾燥した。

テトラヒドロフラン：市販の 1 級品に約 1% の硫酸鉄(II)および硫酸水素ナトリウムを含む水溶液をテトラヒドロフランと同容量加えて良く混合した後、これを蒸留したものをただちに使用した。この留分は水 4.3 v/v% を含有する共沸混合物である。この場合、留分が過酸化物を含有していないことを酸性ヨウ化カリウム水溶液により確認した。

ポリビニルアルコール：市販の 98mol% 以上ケン化された樹脂をそのまま用いた。

ケイ皮酸、水酸化ナトリウムおよび塩酸：特級試薬をそのまま用いた。

フェノールフタレイン：1g を 95v/v% アルコール 100 ml に溶解した。

クレゾールレッド：40mg を 95v/v% アルコール 100ml に溶解した。

吸光度の測定には島津分光光度計 QR-50 を用いた。

3 定 量 操 作

十分に乾燥した試料約 0.5 g を精秤して 200 ml の三角フラスコに投入し、過酸化物を全く含まないテトラヒドロフラン 20 ml を加えて完全に溶解する。この溶液に 1/2N 水酸化ナトリウムを 20ml を加えて密栓し、25~35°C で 5~3 日間放置してケン化する。最初、液は試料のテトラヒドロフラン溶液と水酸化ナトリウム水溶液との 2 層に分離しているが、ケン化終了後は完全に混合

7) M. Tsuda, *J. Polymer Sci.* B1, 215 (1963).

8) 津田, 写真学会講演 No. 8 (1962)

※1 アルカリ法による製造研究中の生成物で文献⁷⁾に掲げられた最適反応条件によったものではない。

* 工業技術院東京工業試験所第七部：平塚市平塚新宿。

1) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen, J. F. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.* 2, 302 (1959)

2) 津田, 化学工業資料 30, 205 (1962)

3) L. B. Genung, R. C. Mallatt, *I. E. C. Anal.* 13, 369 (1941)

4) 喜多, 繊維素工業 3, 70 (1936)

5) 谷口, 工化 44, 956 (1941)

6) 小野江, 分析化学 9, 479 (1960)

して1層となる。この場合、試料のケン化によって生成したポリビニルアルコールが透明なゲル状沈殿となってフラスコの底に生じる。ケン化完了後は残存するアルカリをクレゾールレッドを指示薬として1/4 N 塩酸溶液で中和点近くまで滴定した後、マグネチックスターでかきまぜるかまたはフラスコを激しく振りまぜてポリビニルアルコールのゲル状沈殿を完全に溶解し、最後に1/10 N 塩酸溶液を用いて滴定し終点を正確に決定する。別に、試料のケン化と同一条件で放置したものについて空試験を行なう。

次式によってエステル化度(ケイ皮酸基)を算出する。

$$\text{エステル化度 (mol\%)} = \frac{44.05 x}{W - 130.14x} \times 100$$

ただし

$$x = \frac{(a - a') \times N \times f}{1000}$$

W: 試料量 (g)

a: 空試験に要した塩酸溶液量 (ml)

a': 試料溶液に要した塩酸溶液量 (ml)

N: 塩酸溶液の規定度

f: 塩酸規定液のファクター

4 定量条件の検討

4.1 非溶媒中でのケン化

酢酸繊維素やポリ酢酸ビニルはエタノール-アルカリやアルコール性アルカリ水溶液のような試料の非溶媒溶液中においても容易にケン化反応が進行するため、これらの溶液が、ケン化溶液として用いられている。この内、アルカリ水溶液に同容のエタノールを加えた溶液で試料をケン化するエバースタット法⁹⁾は酢酸繊維素のアセチル基定量法としてすぐれた方法である。そこでこの方法でポリケイ皮酸ビニルのエステル基の定量を試みた。その結果を表1に示す。すなわち、十分に乾燥したポリケイ皮酸ビニル約0.5gを精秤して200 mlの三角フラスコに投入し、1/2N 水酸化ナトリウム20 mlとエタノール20 mlを加えて密セシ、25°Cおよび60°Cで1日、3日および6日間放置した後、フェノールフタレインを指示薬として1/2Nおよび1/10N 塩酸溶液で逆滴定して残存アルカリ量を求めた。

表1に明らかな通り、25°Cで6日間放置してもケン化反応は全く起こらず、60°Cで3日間放置した場合でさえ14.6%の見掛けのエステル化度を示したに過ぎない。結局、ポリケイ皮酸ビニルを非溶媒中で完全にケン化することは困難であった。

表1 エバースタット法によるケン化

使用した試料のエステル化度 77.2 mol %

No.	試料 (g)	放置温度 (°C)	放置時間 (日)	ケン化に要した NaOH ($\times 10^{-3}$ mol)	見掛けのエステル化度 (mol %)
1	0.5113	25	1	0	0
2	0.5123	25	3	0	0
3	0.5069	25	6	0	0
4	0.5100	60	1	0.168	1.5
5	0.5078	60	3	1.174	14.6

4.2 溶媒の選定

ポリケイ皮酸ビニルの非溶媒中でのケン化反応は十分に進行しなかったため、今度は試料をあらかじめ溶解しておき、これにアルカリ溶液を加えてケン化する方法につき検討した。すなわち、ポリケイ皮酸ビニルはメチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の親水性溶媒に溶解するので、試料をこれらの溶液とした後、アルカリ溶液を加えてケン化し、溶媒の種類により

表2 溶媒の種類によるケン化速度の相違

使用した試料のエステル化度 77.2 mol %
ケン化溶液 1/2N 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml
ケン化条件 25°C, 3日間

No.	試料 (g)	溶媒の種類および量 (ml)	ケン化に要した NaOH ($\times 10^{-3}$ mol)	見掛けのエステル化度 (mol %)	溶液状態
1	0.5014	メチルエチルケトン 20	0.313	3.0	2 層
2	0.5127	メチルエチルケトン 10 エタノール 10	1.677	25.1	1 層
3	0.5016	ジオキサン 20	0.816	9.1	1 層
4	0.5015	テトラヒドロフラン 20	2.527	64.4	2 層→1 層

そのケン化反応がどのように異なるか検討した。

表2は25°Cで3日間ケン化した結果を示すものである。メチルエチルケトンを用いた場合には下層の水酸化ナトリウム溶液と上層の試料のメチルエチルケトン溶液との2層に分離しているためケン化反応は十分に進まず、見掛けのエステル化度は3.0%であった。しかし、これに同容のエタノールを加えると溶液は1層となり25.1%まで上昇した。ジオキサンは水酸化ナトリウム溶液と完全に混和するがケン化反応は遅く、9.1%を示したに過ぎない。試料のテトラヒドロフラン溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えると最初溶液は上層のテトラヒドロフラン溶液と下層の水酸化ナトリウム溶液の2層に分離しているが、ケン化反応の進行にしたがい、1昼夜経過後は1層となる。これは、テトラヒドロフランは水とあらゆる割合で混合するが、水酸化ナトリウム水溶液に対してはその濃度および温度により溶解度が変化するためである。試料のケン化によってアルカリが消費され水酸化ナトリウム水溶液の濃度が小さくなる結果、テトラヒドロフランと完全に混和するようになるのである。テトラヒドロフランを使用した場合、見掛けのエステル化度は64.4%を示し、他の2種の溶媒を使用した場合に比べケン化反応が著しく進んでいる。この結果より試料の溶媒としてテトラヒドロフランを使用することが適当であると考へた。

4.3 テトラヒドロフランを含む水溶液の酸・アルカリ滴定の中和点および指示薬

テトラヒドロフランを含む水溶液について酸・アルカリ滴定を行なう場合、その中和点が水溶液だけの場合と異なるかどうか検討した。

1/2 N 水酸化ナトリウム溶液に同容のテトラヒドロフランを加え、ガラス電極 pH メーターを使用して1/2 N 塩酸水溶液で滴定し、中和曲線を求めた。その結果、中和曲線は水溶液だけの場合と完全に一致することを確認した。しかし、指示薬にフェノールフタレインを用いると、アルカリ性におけるフェノールフタレインの着色が淡く、滴定終点の判定が困難である。これに対して、クレゾールレッドはテトラヒドロフランによって影響されず水だけの場合と同一の変色を示し、またケン化によって生成するケイ皮酸ナトリウムの存在下においても同一の変色点を示すので本法の指示薬として適当である。

4.4 テトラヒドロフランの精製⁹⁾

テトラヒドロフランは過酸化物を生じやすいのでこれを蒸留する場合には硫酸鉄(II)や塩化銅(I)などの存在下で蒸留しなければならない。しかし、このようにして蒸留したものでも少量の過酸化物を含むことが多い(過酸化物の存在は酸性ヨウ化カリウム溶液の着色により確認する)。過酸化物はアルカリを消費するの

9) New Products Bulls. No. 4 (1949), No. 8 (1947), Du Pont, Wilmington, Del., U. S. A.

でこれを含有するテトラヒドロフランは分析用溶媒として適当ではない。過酸化物を全く含まぬテトラヒドロフランは、1%程度の硫酸鉄(II)および硫酸水素ナトリウムを含む水溶液をテトラヒドロフランに対して同容加えて、テトラヒドロフランと硫酸鉄(II)との接触を完全にしたのち、これを蒸留することによって得ることができた。このテトラヒドロフランは水 4.3v/v% を含む共沸混合物であるが、テトラヒドロフランだけよりもポリケイ皮酸ビニルに対してすぐれた溶解性を持っている。

図1 過酸化物を含有するテトラヒドロフランの中和点に対する影響

1/2 N 水酸化ナトリウム水溶液 ($f=1.0620$) 20ml
各種テトラヒドロフラン 20ml, 過酸化物含量 $0 \leq T_1 < T_2 < T_3$

図1は過酸化物を含有するテトラヒドロフランの中和点に対する影響を示すものである。すなわち、1/2 N 水酸化ナトリウム溶液 20ml に各種テトラヒドロフラン 20 ml を加え、直後、または 25°C で数日間放置後、1/4 N 塩酸水溶液で滴定し、縦軸に 1/4 N 塩酸滴定量、横軸に放置日数を取って中和点の変動する様子を示した。T₁ は過酸化物を全く含まぬテトラヒドロフラン、T₂ は市販のテトラヒドロフランに硫酸鉄(II)を加えて蒸留したもの、T₃ は T₂ を 2 ヶ月間室内に放置したもので多量の過酸化物を含有するテトラヒドロフランをそれぞれ使用した場合である。

図1に明らかな通り、過酸化物を含有するテトラヒドロフランを用いると水酸化ナトリウムの一部が消費され、時間の経過と共にその量を増す。これに対して、完全に過酸化物を除去したテトラヒドロフランの場合には 25°C で 10 日間水酸化ナトリウム水溶液と放置しても中和点は変動せず一定値を示している。なお 35°C および 40°C で 6 日間放置した時も、過酸化物を含まぬテトラヒドロフランの中和点は安定であった。

4.5 ケン化速度と温度との関係

試料をテトラヒドロフランに溶解して 2.5w/v% 溶液とし、20 ml を分取してこれに 1/2 N 水酸化ナトリウム 20ml を加え、5°C、25°C、35°C および 40°C に保ってケン化反応の進み方を調べた。表3および図2に結果を示す。

25°C では 5 日間、35°C では 3 日間、40°C では 2 日間で反応は完了し、以後、エステル化度は一定値を与える。しかし低温では反応は遅く、5°C で 10 日間ケン化しても見掛けのエステル化度 9.8% を示したに過ぎない。

テトラヒドロフランが空气中で酸化されやすく、しかも水との共沸点が 65°C 以下であることを考慮すれば、ケン化温度は 25~

表3 ケン化速度と温度との関係

No.	試料 (g)	放置温度 (°C)	放置時間 (H)	ケン化に要した NaOH ($\times 10^{-3}$ mol)	見掛けのエステル化度 (mol %)
1	0.4437	5	1	0.038	0.4
2	0.4437	5	2	0.106	1.1
3	0.4437	5	4	0.106	1.1
4	0.4437	5	6	0.158	1.7
5	0.4437	5	8	0.201	2.1
6	0.4437	5	10	0.767	9.8
7	0.4534	25	1	0.377	4.1
8	0.4534	25	2	2.288	64.8
9	0.4534	25	3	2.389	73.8
10	0.4534	25	4	2.414	76.4
11	0.4424	25	5	2.364	77.2
12	0.4424	25	6	2.364	77.2
13	0.4424	25	7	2.364	77.2
14	0.4424	25	8	2.364	77.2
15	0.4437	35	1	1.056	15.2
16	0.4437	35	2	2.364	76.5
17	0.4437	35	3	2.371	77.3
18	0.4437	35	4	2.371	77.3
19	0.4437	35	5	2.371	77.3
20	0.4437	35	8	2.371	77.3
21	0.4495	40	1	2.188	58.5
22	0.4495	40	2	2.400	77.1
23	0.4495	40	3	2.400	77.1
24	0.4495	40	4	2.400	77.1
25	0.4495	40	5	2.400	77.1

図2 ケン化速度と温度との関係

表4 元素分析法との比較

元素分析によるエステル化度測定法の信頼度が比較的高い低エステル化物の同一試料について、本報告で提案したケン化法と元素分析法とを用いてエステル化度を求めた。

ケン化法	元素分析法
73.70%	73.23%

35°C が適当と思われる。

4.6 ケン化終了の確認

図2に明らかな通り、一定温度で一定日数放置後はさらに日数を経過してもアルカリの消費は見られず、全く同一のエステル化度を与えるので、試料のケン化は終了したように見える。しかし、未ケン化のエステル基を相当量残したまま反応が平衡に達している可能性もあるので、この点を検討した。ポリケイ皮酸ビニルはケイ皮酸基に帰因する吸収帯を持っており、吸収極大は 270 mμ 付近で、その分子吸光係数は 9.5×10^4 に達する¹⁰⁾。ケン化により生成するポリビニルアルコールには、ほとんど紫外部吸収がないので吸収スペクトルの測定を行えば、ケン化反応が完全に進んだかどうかを調べることができる。

試料を 35°C で 3 日間ケン化し、生成したポリビニルアルコールを精製後製膜し、その紫外外部吸収を測定した。精製は、ポリビニルアルコールの水溶液をメタノールに滴下沈殿した後、ソックスレー抽出器を用いてメタノールで 3 時間洗浄し、この操作を 5 回繰り返して行なった。結果を図 3 に示す。

図3 ポリケイ皮酸ビニルのケイ化より生じたポリビニルアルコールの吸収曲線
皮膜の厚み 4.0×10^{-2} mm

図3に明らかな通り、ポリケイ皮酸ビニルより得られたポリビニルアルコールは通常のものとは異なり、270 mμ 付近にピークを持つ吸収帯を有し、ケイ皮酸基が残存していることを示している。

そこで、このポリビニルアルコールのケイ皮酸残基を定量するため、ケイ皮酸がケイ皮酸エステルと同じ吸収曲線を有し、その吸光係数もほとんど等しいことを利用して※1、ポリビニルアルコールにケイ皮酸を混合して製膜し、その紫外外部吸収を測定してケイ皮酸量の検量線を作製した。図4はこの検量線を示す。

検量線によって計算すると、ケン化によって得られたポリビニルアルコールは、ケイ皮酸残基 0.02~0.03 mol % を有することになる。この程度のエステル基の残存は無視できるものであり、ケン化反応は事実上定量的に進んでいると考えることができる。

※1 ケイ皮酸とケイ皮酸メチルとをそれぞれ過酸化物を含まない精留テトラヒドロフラン中に溶解し、紫外吸収スペクトルを測定した。曲線の形はほぼ同一で、273 mμ 付近にピークを有し、273 mμ における分子吸光係数はケイ皮酸が 2.530×10^4 、ケイ皮酸メチルが 2.293×10^4 であった。

図4 ポリビニルアルコール中のケイ皮酸の検量線
皮膜の厚み 4.0×10^{-2} mm, 測定波長 270 mμ

* ポリビニルアルコール 44.052 g 中にケイ皮酸 148.15 g を含有するときを 100 mol % とする。

5 補 遺

エステル化度 (mol %) を求める式は、次のように導かれる。

$$x = \frac{(a-a')Nf}{1000} \quad \text{遊離したケイ皮酸のモル数}$$

174,190 ケイ皮酸ビニルの分子量
44,052 ビニルアルコールの分子量

樹脂は、ケイ皮酸ビニルとビニルアルコールの共重合体である。

試料 Wg 中のケイ皮酸ビニルの含量を c_1 mol, ビニルアルコールの含量を c_2 mol とおくと、次の式が成立つ。

$$\left. \begin{aligned} 174,190 \times c_1 + 44,052 \times c_2 &= W \\ c_1 &= x \end{aligned} \right\}$$

故に、

$$c_2 = \frac{W - 174,190x}{44,052}$$

エステル化度は、次式で定義される。

$$\text{エステル化度 (mol \%)} = \frac{c_1}{c_1 + c_2} \times 100$$

これに、上記の c_1 および c_2 を x であらわした式を代入して整理すれば、求める式を得る。

$$\text{エステル化度 (mol \%)} = \frac{44.05x}{W - 130.14x} \times 100$$

(昭和37年5月、日本写真学会春季講演会発表)