水を全部溶媒で置き換えた系の重合性が極度に低下することから、6-ナイロン・水・MMAの重合で水の存在が不可欠であることを再確認した。

終りに、本研究にあたり、多くのご指導とご討論を賜った大阪市立大学工学部竹本喜一助教授、木下雅悦講師に厚く感謝の意を表します。

ポリビニルアルコールとヨウ素の呈色反応に及ぼす酢酸基の影響^{*1,*2}

(昭和43年4月19日受理)

林 貞 男・滝 沢 浄 人^{*3}

酢酸基の分子内分布の異なるポリビニルアルコール(PVA)についてホウ酸の存在下でヨウ素呈色を調べた。均一系で塩酸を触媒とし、酢酸とPVAからつくった均一再酢化PVAは約1%以下の希薄水溶液では呈色反応を起こさず、ホウ酸の存在下で青色に呈色した。一方、普通のアルカリケン化で得た部分ケン化PVAは赤色反応を起こしたが、約0.01%以下の希薄水溶液では呈色せず、ホウ酸の存在下では均一再酢化PVAと同じく青色を呈した。この青色反応は分子内の水酸基分布と関係があり、分子内の水酸基分布が不均一なものほど高い呈色度であることが見いだされた。

1 緒 言

部分ケン化のポリビニルアルコール(PVA)はヨウ素と反応して赤色を呈する。この反応は分子鎖に沿って酢酸基が集团的に存在することによるものである¹⁾。PVAの分子鎖内に酢酸基が集团的に存在することは同時に水酸基も集团的に存在することを意味する。さきに著者らは部分ケン化PVA分子内の酢酸基分布を分子内の酢酸基の集団に基づく赤色のヨウ素呈色から探知する方法を見出した。これは水酸基の集団を探知しても同じ目的に達することができる。

市販の完全ケン化PVAは固体あるいは濃厚水溶液でヨウ素と青色を呈するが、希薄水溶液では呈色を示さず、立体規則性PVAのみが希薄水溶液でも青色反応を示す²⁾。この呈色の複雑性はホウ酸の十分な存在によって解消し、PVAの立体規則性にかかわりなく同程度の青色反応を起こすようになる³⁾。

部分ケン化PVAのヨウ素反応は0.1%前後以上の濃度水溶液では赤色を示し、0.01%前後の希薄水溶液になると呈色せず、ホウ酸を添加すると再び青色に呈色するようになる。この呈色が水酸基に基づくとするれば、分子内の水酸基分布に何らかの関係があると思われるので、この観点から水酸基のヨウ素呈色について検討した。

2 実験方法

2.1 試薬および試料

2.1.1 ヨウ素水溶液 ヨウ素とヨウ化カリウムが1:2(重量比)の0.1N水溶液をつくり、これを青色反応には0.01N水溶液、赤色反応には0.001N水溶液に希釈して使用した。

2.1.2 ホウ酸水溶液 3.8gのホウ酸を正確に秤取し、約500

mlの蒸留水に加熱しながら溶解し、メスフラスコで1lに希釈した。この水溶液は必要に応じて希釈して使用した。

2.1.3 PVA PVAは平均重合度約500のものを使用した。残存酢酸基量は0.57mol%であった。まず10%水溶液をつくり、4日間透析して低重合物および酢酸ナトリウムを除いたものを試料とした。均一再酢化PVAはPVA試料を酢酸-塩酸系で酢化し⁴⁾、透析して酸類を除いたものを用いた。部分ケン化PVAはPVA試料を無水酢酸-ピリジン系で酢化してポリ酢酸ビニル(PVAc)とし、これをメタノール系でカセイソーダで部分ケン化し、メタノールで十分洗浄したのものを用いた。

2.2 PVA-ヨウ素の呈色測定

PVA水溶液にホウ酸、ヨウ素水溶液の順序に所定量加え、室温で10時間放置して吸光度を測定した。特に明記しない場合は10時間20℃の恒温槽に静置したのち測定した。おのおのの処方は結果に記した。

3 実験結果と考察

3.1 PVA-ヨウ素の赤色反応

0.25% PVA水溶液8mlに0.001Nヨウ素水溶液2mlを加えたときの結果を図1に示す。この図から部分ケン化PVAのみがヨウ素と赤色反応を起こし、480mμに極大吸収をもつが、完全ケン化PVA、均一再酢化PVAではこの反応にあずからないことがわかる。このPVAとヨウ素の赤色反応は分子鎖に沿って酢酸基が集团的に存在していることによるものである¹⁾。

3.2 PVA-ヨウ素の青色反応条件の検討

PVAとヨウ素の呈色は完全ケン化、均一再酢化、部分ケン化PVAともに0.01%前後の濃度以下の希薄水溶液では起こらず、ホウ酸の存在下で始めて青色に呈色する。このPVA-ヨウ素の青色反応条件に関して若干の検討を行なった。

3.2.1 ヨウ素添加量の影響 0.01% PVA水溶液5mlに水0~6ml、3.8g/l濃度のホウ酸水溶液5ml、0.01Nヨウ素水溶液7~1ml加え、全量を17mlとし、ヨウ素量と呈色度との関係を完全ケン化PVAと含有酢酸基量27.7mol%の均一再酢化PVAについて調べた。その結果を図2に示す。含有酢酸基量の

4) 畔柳、桜田、高分子化学、6、419(1949)。

*1 この報文を「ポリ酢酸ビニルとその誘導体に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報(第2報)、林、中村、工化、71、1703(1968)。

*3 Sadao HAYASHI, Kiyoto TAKIZAWA 信州大学繊維学部繊維工業化学科：上田市常入。

1) 林、中野、本山、高分子化学、20、303(1963)。

2) K. Imai, M. Matsumoto, *J. Polymer Sci.*, 55, 335(1961)。

3) M. M. Zwick, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2393(1965)。

図1 PVA とヨウ素の赤色反応物の吸収スペクトル

○: 部分ケン化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%)

●: 完全ケン化 PVA, 均一再酢化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%) とブランク

図2 PVA-ヨウ素呈色に及ぼすヨウ素量の影響 (室温)

○: 完全ケン化 PVA, ●: 均一再酢化 PVA (酢酸基量 27.7 mol%)

破線は完全ケン化 PVA 呈色度と均一再酢化 PVA 呈色度の差

高い均一再酢化 PVA を選んだ理由は、呈色度が均一再酢化 PVA で最も低く、酢酸基量が多いほど低いことによる。完全ケン化 PVA ではヨウ素量の増加とともに呈色度が上昇し、ヨウ素水溶液量 3 ml 以上で平衡に達した。これに対して均一再酢化 PVA の呈色度は完全ケン化 PVA に比べて低く、ヨウ素量の増加につれて増大する傾向を示した。完全ケン化 PVA と均一再酢化 PVA とのヨウ素量による呈色度の差は図2の破線に示したが、ヨウ素水溶液 3~4 ml に最も大きな差が認められた。

3.2.2 ホウ酸添加量の影響 0.01% PVA 水溶液 5 ml に水 0~10 ml, 3.8 g/l 濃度のホウ酸水溶液 10~0 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加え、全量を 17 ml とし、完全ケン化 PVA と含有酢酸基量 27.7 mol% の均一再酢化 PVA についてホウ酸量と呈色度の関係を求めた。この結果を図3に示す。完全ケン化 PVA の呈色度は均一再酢化 PVA のそれよりも高い値を示した。ホウ酸の増加とともにいずれも呈色度が高くなる傾向をもっていたが、完全ケン化 PVA の場合は、ホウ酸水溶液 8 ml のところ

図3 PVA-ヨウ素呈色に及ぼすホウ酸量の影響 (室温)

○: 完全ケン化 PVA, ●: 均一再酢化 PVA (酢酸基量 27.7 mol%)

破線は完全ケン化 PVA 呈色度と均一再酢化 PVA 呈色度の差

に最大値が認められた。完全ケン化 PVA と均一再酢化 PVA とのホウ酸量に対する呈色度の差は図3に破線として示したが、ホウ酸水溶液 5~6 ml に最も差のあることが認められた。

3.2.3 経時変化 上記の実験から 0.01% PVA 水溶液 5 ml に 1.9 g/l 濃度のホウ酸水溶液 10 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加える処方を選定し、この処方で呈色した溶液を 20°C の恒温槽中に静置して経時変化を調べた。使用した PVA は完全ケン化 PVA, 残存酢酸基量 11.6 mol% の部分ケン化 PVA, 含有酢酸基量 11.6 mol% の均一再酢化 PVA である。この結果を図4に示した。いずれの PVA も呈色後 10 時間の経過ではほぼ一定の呈色度に達することが認められた。よって以下の実験ではすべて 10 時間放置後測定することに定めた。

3.3 PVA-ヨウ素の青色反応

上記の呈色条件をもとに、0.01% PVA 水溶液 5 ml に 1.9

図4 PVA とヨウ素の呈色の経時変化

○: 完全ケン化 PVA ●: 部分ケン化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%)

◐: 均一再酢化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%)

g/l 濃度のホウ酸水溶液 10 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて完全ケン化 PVA, 均一再酢化 PVA, 部分ケン化 PVA についての呈色を調べた。結果は図 5 のとおりである。いずれも, 680 m μ に極大吸収を示し, 呈色度は完全ケン化 PVA, 部分ケン化 PVA, 均一再酢化 PVA の順序に低い値であった。部分ケン化 PVA の場合, 図 1 に見られた 480 m μ の極大吸収は完全に消失している。この結果から, この呈色条件では, 酢酸基の分子内に集団的に存在した部分が関与していないことが明らかである。図 5 の結果から, 同じ酢酸基量をもった部分ケン化 PVA と均一再酢化 PVA とに呈色度の差が認められたことは, 水酸基の分子内分布に関係があると見ることができる。一般にヨウ素呈色はヨウ素分子の配列によると考えられており, その配列に必要な基盤が PVA 分子内の水酸基の集団にあると考えることもできる。均一再酢化 PVA の場合, 酢酸基は分子内に無秩序に存在するので, 水酸基は分子内に断片的に存在することになり, ヨウ素の配列を妨害するようになる。これが原因で均一再酢化 PVA より水酸基の分子内集団の大きな部分ケン化 PVA の方が高いヨウ素呈色を示したものと思われる。

図 5 PVA とヨウ素の青色反応物の吸収スペクトル

○：完全ケン化 PVA, ●：部分ケン化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%),
◐：均一再酢化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%), ●：ブランク

本報のような PVA の希薄水溶液では, PVA とホウ酸の反応は分子内反応と考えられる⁵⁾。PVA-ホウ酸のコンプレックスがヨウ素呈色に好都合な型を形成するか, あるいはコンプレックス形成で PVA がミクロ的に凝集してヨウ素呈色に関与するかは本実験からは明らかではない。PVA-ホウ酸のコンプレックス形成はその反応機構から考えて酢酸基が存在すると起こり難くなる。しかも酢酸基の分子内分布がコンプレックス形成に大きく影響するであろう。

次に PVA 量とヨウ素呈色の関係を調べた。0.01% PVA 水溶液 5~1 ml に水 5~9 ml, 3.8 g/l 濃度のホウ酸水溶液 5 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて全量 17 ml として測定した。得られた結果を図 6 に示す。いずれも PVA 量と呈色度とに Beer の法則が成立することが認められた。完全ケン化 PVA に関してはすでに Finley⁶⁾ によって, ホウ酸の存在下でヨウ素呈色から PVA を定量する研究がなされている。この研究では PVA の立体規則性は考慮されていなかった。Ziwick³⁾ は十分なホウ酸の存

図 6 PVA 濃度とヨウ素呈色の関係

○：完全ケン化 PVA ●：部分ケン化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%)
◐：均一再酢化 PVA (酢酸基量 11.6 mol%)

在下では PVA の立体規則性にかかわらず同程度の呈色度を示すことを明らかにした。水に可溶な程度の酢酸基量をもつ PVA に関しては, 酢酸基が分子内に集団的に存在する部分ケン化 PVA について赤色反応から定量を試みた研究がある⁷⁾。しかしこの定量方法には酢酸基の分子内分布は考慮されていない。部分ケン化 PVA のヨウ素呈色に関しては, 赤色反応および青色反応であっても Beer の法則が成立することから定量は可能であるが, 酢酸基量と PVA 分子内の酢酸基分布が同一のものに限られる。

3.4 PVA-ヨウ素の赤色反応と青色反応の比較

部分ケン化 PVA がヨウ素との呈色条件を変えることによって赤色と青色に呈色する。これは分子内の酢酸基の集団と水酸基の集団のどちらかが呈色に関与するかによって決まるものである。分子内の酢酸基の集団が大きくなれば水酸基の集団も大きくなる

図 7 PVA とヨウ素の呈色

実線は 680 m μ での青色呈色度, 破線は 480 m μ での赤色呈色度
○：部分ケン化 PVA, ●：均一再酢化 PVA,

5) H. Denel, H. Neukom, *Makromol. Chem.*, 3, 13 (1949).

6) J. H. Finley, *Anal. Chem.*, 33, 1925 (1961).

7) F. D. Snell, C. T. Snell, *Colorimetric Method of Analysis*, 3, 54 (1953).

ので、赤色反応と青色反応とは相関的な関係をもつことになる。この関係を一定条件下で PVAc をアルカリ量を変えてケン化して作成した酢酸基量の異なる部分ケン化 PVA と、酢酸基量の異なる均一再酢化 PVA をつくり検討した。

測定条件は赤色反応の場合は、0.25% PVA 水溶液 8 ml に 0.001 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて 480 m μ で測定、青色反応の場合は、0.01% PVA 水溶液 5 ml に 1.9 g/l 濃度のホウ酸水溶液 10 ml, 0.01 N ヨウ素水溶液 2 ml を加えて 680 m μ で測定した。この結果を図 7 に示す。まず赤色反応の結果をみると、均一再酢化 PVA では酢酸基量が増加してもヨウ素水溶液のプランクと同じ値でまったく呈色はみられなかった。これに対し、部分ケン化 PVA では酢酸基量が 3 mol% 程度までは呈色がみられないが、それ以上になると酢酸基量の増大につれて高い呈色度を示し、均一再酢化 PVA とは顕著な差がみられた。次に青色反

応の結果をみると、両者ともに酢酸基量の増加につれて呈色度が低下し、その低下率は均一再酢化 PVA の方が大きかった。このような呈色度の低下率の差は酢酸基の分子内分布に依存していると考えられる。部分ケン化 PVA に注目すると、赤色反応の場合は分子内の酢酸基の集団が酢酸基量とともに増大するので呈色度も増加したが、これに対し青色反応の場合は分子内の水酸基の集団が酢酸基量の増大に従って減少したので、呈色度が低下したと解釈される。この結果は赤色反応と青色反応の相関的な関係をよく説明づけるものと思われる。

これらの呈色に関してはさらに重合度の影響、酢酸基の分子間分布の問題などを考慮しなければ正確な結論を導きだすことは難しいと思われるが、ヨウ素呈色は定性的に PVA 中に存在するエステル基の分子内分布を推察する一手段と考えられる。

(昭和 42 年 5 月、高分子学会第 16 年会発表)

有機スズ化合物を触媒とするエチレンオキシドの重合

(昭和 43 年 6 月 24 日 受理)

松田 住雄・松田 治和・蜷 川 彰・岩本 憲一^{*1}

有機スズ化合物として、有機スズハライド、オキシド、-ヒドロオキシド、-ジハイドライド、-カルボキシレートおよびアルキル亜スズ酸を用いてエチレンオキシドの重合を行なった。有機スズハライドおよびアルキル亜スズ酸はかなりの触媒活性を示した。有機スズハライド $R_{4-n}SnX_n$ (R: 有機基, X: ハロゲン, $n=1\sim3$) について、R, X, n を変えて重合を行ない、つぎの傾向を認めた。i) R の炭素数の少ない程活性。ii) ハロゲンが $I > Br > Cl$ の順に活性。iii) ハロゲンが 1 個の時、ほとんど重合活性が認められず、2, 3 個となるにつれて重合収率が増大した。 R_2SnI_2 を用いて得られた重合体は結晶性の高いものであり、収率および還元粘度は反応時間とともにほぼ比例して増大する結果が得られた。またこれらの触媒系の中で $RSnX_3$, R_2SnX_2 型有機スズハライドおよびアルキル亜スズ酸の場合に少量のジオキサンの生成が認められた。

1 緒 言

アルキレンオキシドの重合用触媒として、アルカリ金属の水酸化物やアルコラート^{1,2)}、金属塩化物³⁾、アルカリ土類金属の酸化物や炭酸塩⁴⁾、あるいは有機金属化合物^{5,6)}、または有機金属化合物を 1 成分とする触媒系^{7,8)} などが知られている。とくに、有機金属化合物を触媒とする研究では、鋤谷らによってエチレンオキシドの場合、有機金属化合物単独で触媒能力を有するのは周期律表第 I, 第 II 族典型元素であることが報告されている⁹⁾。

著者らはこれまで各種の有機スズ化合物の合成研究を行ってきたが、本報告はアルキレンオキシドの新しい重合触媒を開拓する手はじめとして、これら一連の有機スズ化合物を用いてエチレンオキシドの重合反応におよぼす影響について検討したものである。

ここでは有機スズ化合物として、テトラオルガノスズ、オルガノスズハライド、-オキシド、-カルボキシレート、-ジハイドライド、およびアルキル亜スズ酸を用いた。これらの化合物のなかで、有機スズハライド ($R_{4-n}SnX_n$) がかなりの触媒活性を示し、かつ本化合物における R, X の種類および n の数によって触媒活性が著しく変化することが認められた。またアルキル亜スズ酸も触媒活性を示したが、その他の有機スズ化合物はほとんど重合活性を示さなかった。

2 実 験

2-1 試 薬

エチレンオキシド: エチレンオキシド (EO) は市販品を一度粒状カセイカリ、焼成ソーダライム層を通し、さらに水素化カルシウムで乾燥したのち精留した。

溶剤: ベンゼン, n -ヘキサン, およびジオキサンは市販特級品をナトリウム片を加えて還流したのち精留した。アセトンは塩化

^{*1} Sumio MATSUDA, Haruo MATSUDA, Akira NINAGAWA, Norikazu IWAMOTO 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市宇山田上。

- 1) S. Perry, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2599 (1940).
- 2) C. C. Price, D. D. Carmelite, *ibid.*, **88**, 4039 (1966).
- 3) R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **34**, 171 (1959).
- 4) F. N. Hill, F. E. Bailey Jr., J. T. Fitzpatrick, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958).
- 5) P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 157 (1959).
- 6) R. A. Miller, C. C. Price, *ibid.*, **34**, 161 (1959).
- 7) 古川, 鶴田, 三枝, 坂田他, 工化, **62**, 1269 (1959); 工化, **63**, 1817 (1960).
- 8) R. O. Colclough, G. Gee, A. H. Jagger, *J. Polymer Sci.*, **48**, 273 (1960).

9) 鍵谷, 清水, 左納, 福井, 工化, **66**, 1148 (1963).