酢酸ビニル-マレイン酸共重合ケン化物の分子内ラクトン化

(昭和42年7月18日受理)

米田 義章^{*1}・服部 健^{*2}

酢酸ビニル-マレイン酸共重合体のアルカリケン化物水溶液を塩酸で中和した場合の分子内ラクトン化について検討した。

25°Cにおける0.25%水溶液のラクトン化度は、水酸基当り92時間で75%に達した。

ケン化共重合体水溶液を塩酸で中和した場合、中和度が0.25~0.50において急激に分子内ラクトン化が起こり、極限粘度が著しく低下した。

1 緒 言

酢酸ビニルと無水マレイン酸との共重合体の酸無水基の反応性については数多く報告されているが、同共重合体の酢酸ビニル成分を加水分解して得られる水酸基とマレイン酸成分のカルボン酸との分子内ラクトン化についての詳細な報告はほとんどない。ただ、同共重合体を酸加水分解した場合のラクトン化の報告¹⁾、および水溶液共重合で得た低共重合体についての報告²⁾があるのみである。

本研究は、酢酸ビニル-マレイン酸共重合体のアルカリケン化物水溶液を酸性にした場合の分子内ラクトン化についての知見を得るために行なったものである。

2 実験、結果および考察

2.1 試料の合成

酢酸ビニルと無水マレイン酸の共重合体は、常法により精製したモノマーおよび溶剤を用い、表1の共重合条件で合成した。共重合系は反応後約1時間で白濁し、ポリマーを析出した。約2.5時間で反応を中止し、析出したポリマーをろ過した。ポリマーの精製は、ジオキサン-ベンゼン系で再沈殿法で精製した。元素分析値から求めたポリマー組成は、表1に示したとおり、交互共重合体であった。

酢酸ビニル-マレイン酸共重合体は、当量よりやや過剰の水酸化ナトリウムを含むアルカリ水溶液中で、24時間還流下でケン化した。ケン化物は、水-メタノール系で再沈殿法により精製した。なお、アルカリケン化物の元素分析値は、C 35.4%, H 3.0%であった。その構造は、ビニルアルコール-マレイン酸共重合体ジナトリウム塩 (VAL-MA-2Na; 計算値 C 35.3%, H 3.0

表1 酢酸ビニル-無水マレイン酸の共重合条件および共重合体組成

酢酸ビニル (VAc) (g)	無水マレイン酸 (MA) (g)	ベンゼン (溶剤) (ml)	重 合 温 度 (°C)	重 合 時 間 (hr)	生成共重合体			
					C%	H%	VAc/MA	平均分子重
86.0 (1.0mol)	98.0 (1.0mol)	600	70	2.5	52.5	4.6	1.05	21000
触媒 BPO 0.94 g (0.388×10^{-2} mol)								
a) Osmometer で測定した。								

^{*1} Yoshiaki KOMEDA 花王石鹼株式会社家庭品研究所：東京都墨田区文花。

^{*2} Ken-ichi HATTORI 花王石鹼株式会社産業科学研究所：和歌山市湊薬種畑。

1) K. Dusek, I. Klaban, J. Kopeka, *Vysokomolekul Soedin*, 4, 1595 (1962).

2) 服部, 米田, 工化, 68, 1797 (1965).

%)に相当した。

2.2 電位差滴定および伝導度滴定

酢酸ビニル-マレイン酸共重合体のアルカリケン化物(以下ケン化共重合体 (VAL-MA-2Na) と略す)の水溶液を塩酸で滴定した場合の電位差滴定曲線は、図1(a)のようになり、中和点において明らかな変曲点を示さなかった。次に、図1(a)において、塩酸で滴定後常温で約30時間放置し、アルカリで逆滴定すると、図1(b)のようになり、明らかな2段の変曲点を示した。ここで(a)の滴定曲線と(b)の滴定曲線における中和量の差は、酸性溶液中での分子内ラクトン化に基づくカルボキシル基の減少量に相当するものと考えられる。

つぎに、図1(a)曲線の終点のpHと図1(b)曲線のアルカリ逆滴定の出発点のpHとの比較から、ケン化共重合体の塩酸中和後1時間内に系の水素イオン濃度が増加していることがわかる。この水素イオン濃度の増加の原因としては、分子内ラクトン化および分子内水素結合のカルボキシル基の解離度におよぼす影響が推定されるが明確でない。さらに、図1(b)の第1段の変曲点は、図2(b)の伝導度の初期の急激な低下、および図2(a)のかなり明らかな変曲点の存在などから、Na型ポリマーを塩酸で中和した溶液中に強酸が存在することを示している。

ケン化共重合体を塩酸で滴定した場合の伝導度滴定曲線は、図2(a)のようになり明らかな変曲点を示したが、この変曲点は

図1 ケン化共重合体の電位差滴定曲線

(a): 酸滴定: 試料 (VAL-MA-2Na) 0.125 g/50 ml
(b): (a)の酸滴定後アルカリで逆滴定

図 2 電気伝導度滴定曲線

(a): 酸滴定: 試料 (VAL-MA-2Na) 0.0625 g/25 ml, (b): (a) の酸滴定後アルカリ逆滴定, (c): 酸滴定: 試料 (VAL-MA-2Na) 0.0625 g/25 ml, 溶媒メタノール-水

ケン化共重合体中の $-\text{COONa}$ 基の 82% が滴定された点に相当し、計算値の中和点と一致しない。また、図 2 (a) 曲線の中和点 (計算値) 以後の破線部分は滴定を続ければ伝導度が直線的に増加することを示すものである。次に、図 2 (b) は、図 2 (a) の滴定直後に、アルカリで逆滴定した場合の滴定曲線である。図 2 (b) の伝導度の初期の急激な低下に相当するアルカリ滴定量 ($1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$) と、図 2 (a) の変曲点と中和点 (計算値) との差に相当する塩酸滴定量 ($1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$) とはきわめてよく一致しており、前述したように、Na 型ポリマーを塩酸で中和した溶液中に強酸が存在することを示すものである。すなわち、Na 型ポリマーの塩酸による中和が定量的に起こりにくいために、図 2 (a) の曲線が中和点より少し手前から急上昇したものと考えられる。図 2 (c) は、メタノール溶媒中で、伝導度滴定した場合の滴定曲線を示した。この場合、ケン化共重合体の $-\text{COONa}$ 型ポリマーは、まったく水のない系には溶けないので、少量の水を加えて溶かし (メタノールと水との容積比は 8:2), 0.1 N 塩酸メタノール溶液で滴定した。この場合は、カルボキシル基の約 95% が中和された点でブロードな変曲点を示した。

ケン化共重合体のラクトン化物の IR スペクトルを図 3 に示し

図 3 ケン化共重合体の γ -ラクトン化物の赤外吸収スペクトル

た。IR 試料としては、ケン化共重合体の濃厚な水溶液に過剰の塩酸を加えて一夜放置し、析出した沈殿をろ過し、よく水洗後少量の水を含むジオキサンで溶解し、水銀上で固体フィルムとしたものを用いた。図 3 において、カルボニルの吸収が 1720 cm^{-1} と 1770 cm^{-1} にダブルレットになって現われている。この 1770 cm^{-1} の吸収が γ -ラクトンに基づくものである。

2.3 ケン化共重合体の γ -ラクトン化速度

ケン化共重合体 0.0625 g ($0.306 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を 25 ml の蒸留水に溶かし、これにカルボキシル基当り、当量の 0.1 N 塩酸水溶液を加えた後一定時間ごとに、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、伝導度を測定した。その結果の一部を図 4 に示した。アルカリの滴定量より、ケン化共重合体中のカルボキシル基を算出し、 γ -ラクトン化度を求めた。その結果を図 5 に示した。

図 4 ケン化共重合体の伝導度滴定曲線

(a): 塩酸添加 1 時間後滴定 (25°C), (b): 塩酸添加 3.5 時間後滴定 (25°C), (c): 塩酸添加 92 時間後滴定 (25°C)

図 5 ラクトン化速度 (25°C)

2.4 ケン化共重合体の中和度と還元粘度

ケン化共重合体水溶液を塩酸で中和した場合の還元粘度を図 6 に示した。この場合、中和度 (α) はケン化共重合体中の $-\text{COONa}$ 基の割合で示した。したがって、 α はケン化共重合体の塩酸による中和度 (β) とは、 $\beta = 1 - \alpha$ の関係にある。粘度の測定は試料の調製後 5 時間後に測定した。すなわち前述のように、分子内ラ

図 6 ケン化共重合体中和物の還元粘度

○：中和度 (α) 1.00, ●：中和度 (α) 0.75, ⊗：中和度 (α) 0.50,
 ◐：中和度 (α) 0.25, ●：中和度 (α) 0

クトン化の問題があるので、ラクトン化速度が非常に低下した時点で測定した。図6から明らかなように、ケン化共重合体は一般の高分子電解質と同様の挙動を示し、低濃度で還元粘度が増大した。

一般に、強電解質の還元粘度は (1) 式によって表わされる³⁾。

$$\eta_{sp}/c = \frac{A}{1 + BC^{1/2}} + D \quad (1)$$

ここで、 A, B, C, D は常数であり、 c はポリマー濃度を示す。 A は極度に伸長したポリマーの極限粘度に相当する。

(1) 式を変形して、

$$(\eta_{sp}/c - D)^{-1} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} C^{1/2} \quad (2)$$

また、 $C < 0.5 \text{ g/100 ml}$ の低濃度においては、(3) 式の適用が可能とされている^{4,5)}。

$$(\eta_{sp}/c)^{-1} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} C^{1/2} \quad (3)$$

$(\eta_{sp}/c)^{-1}$ と $C^{1/2}$ の関係をプロットすると、図7のように直線関係を示し、(3) 式の成立が認められる。次に、図7より A, B を求めると、表2のようになり、中和度と極限粘度 ($A = [\eta]$) の関係が求まる。

つぎに、中和度 α と極限粘度 $[\eta]$ との関係を図8に示した。図8から明らかなように、中和度 α が $0.50 < \alpha < 0.75$ において、 $[\eta]$ が大きく変化している。これはケン化共重合体を塩酸で中和した場合、中和度 β が $0.25 < \beta < 0.50$ において、急激に分子内ラクトン化が起こり、分子中の荷電密度が減少したのが主な原因となり、分子の伸長が減少したことによると推定される。また、

図 7 $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ と $C^{1/2}$ の関係

○：中和度 (α) 0, ●：中和度 (α) 0.25, ⊗：中和度 (α) 0.50,
 ◐：中和度 (α) 0.75, ●：中和度 (α) 1.00

表 2 中和度と極限粘度

α	$(\eta_{sp}/c)_{C \rightarrow 0}^{-1}$	$A = [\eta]$	B/A	B
0	0.50	2.0	43.40	86.8
0.25	0.38	2.6	5.47	14.2
0.50	0.30	3.3	1.78	5.9
0.75	0.13	7.7	1.33	10.2
1.00	0.11	9.1	0.68	6.2

図 8 中和度と極限粘度

中和度 β が $0.25 < \beta < 0.50$ の領域を図1の電位差滴定曲線から求めると、その系の pH は 7~6 の領域に相当している。つまり、分子内の γ -ラクトン化は、その系が弱酸性になると急激に起こることを示唆している。

(昭和 41 年 10 月、第 12 回化学系学協会連合講演会講演)

本研究の発表を許可されました花王石鹼株式会社福島正雄社長に深謝致します。

3) R. M. Fuoss, G. I. Cathers, *J. Polymer Sci.*, 4, 97 (1949).

4) R. M. Fuoss, U. P. Strauss, *J. Polymer Sci.*, 3, 246 (1948).

5) J. R. Schaefgen, C. F. Trivisonno, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2715 (1952).