ビニルアルコール系共重合体中の頭々結合量

(昭和 45 年 5 月 4 日 受理)

本里 義明・野中 敬正・平山 忠一^{*1}

ビニルアルコールを一成分とする共重合体, すなわちビニルアルコールとアリルアルコールの共重合体およびビニルアルコールとイソプロペニルアルコールの共重合体における頭々結合 (1,2-グリコール結合) 量が原料ポリマー合成の際の開始剤の種類および量の違い, 重合温度, また共重合体の分子量や組成により, どのように変化するかを検討した。

方法は過ヨウ素酸ナトリウムによって各共重合体中の 1,2-グリコール結合を切断して粘度低下を測定するというポリビニルアルコールにおいて Flory および Leutner が使用した方法¹⁾に従った。また各共重合体の分子量と極限粘度数との関係式は, エブリオメーターによる数平均分子量とオストワルド粘度計による粘度測定から求めた。

1,2-グリコール結合量は, 開始剤の種類, 量, および共重合体の重合度並びに組成とは特別の関連性は認められなかったが, しかし重合温度に依存した。またポリビニルアルコール中の 1,2-グリコール結合量は 1~2% と報告されているが, 著者らが検討したビニルアルコールとアリルアルコールの共重合体では 4~6%, ビニルアルコールとイソプロペニルアルコールの共重合体では 4~6.5% という値を示した。

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) 中における 1,2-グリコール結合量は, 重合温度に関係し, 1~2% 程度の値をとることが Flory, Leutner¹⁾および岡村, 林²⁾などによって確認されている。

著者らは, ビニルアルコール系共重合体すなわちビニルアルコール (VA) とアリルアルコール (AA) および VA とイソプロペニルアルコール (IPA) の各共重合体において, その 1,2-グリコール結合量が原料ポリマー合成の際の開始剤の種類, 量の違い, 重合温度, 共重合体の分子量あるいは組成によりどのように変化するかを検討した。

2 実 験

2.1 試料の作製

VA-AA 共重合体は, 酢酸ビニル (VAc) と酢酸アリル (AAc) を封管中でアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および過酸化ベンゾイル (BPO) を開始剤として重合し, その重合物をメタノール・水・水酸化ナトリウム系でケン化して得た。

VA-IPA 共重合体は, VAc と酢酸イソプロペニル (IPAc) を封管中で重合し, 前と同じ方法でケン化して得た。

2.2 分 別

各共重合体ケン化物を水に溶かし, その水溶液にメタノールを順次加えていき沈殿物を生成させ, その後加熱して沈殿物を完全に溶かした後, 冷却して沈殿させ, ろ過して第 1 分別物とした。以下同じ操作で第 2, 第 3……分別物とした。

2.3 エブリオメーターによる数平均分子量 ($\bar{M}_n$) の決定

共重合体ケン化物の数平均分子量をエブリオメーターにより求めようとしたが, 水を溶媒とした場合はうまくいかなかったので共重合体ケン化物を酢化物となし, アセトンに溶媒として数平均分子量を求めた。

まず共重合体ケン化物をピリジン: 無水酢酸 (2:1 体積比) の混合液の中に入れ沸騰水浴上で還流し, 5 時間反応させて酢化物

となし, それを水中に注入して沈殿析出させ, 十分洗ってピリジン, 無水酢酸を除いた後, 風乾, 絶乾後, エブリオメーターの試料とした³⁾。

2.4 1,2-グリコール結合の切断法¹⁾

1,2-グリコール結合を攻撃する試薬として, 過ヨウ素酸, 過ヨウ素酸ナトリウム, 酢酸中の酢酸鉛などがあるが, 著者らは過ヨウ素酸ナトリウムを使用した。大過剰の試薬 (0.46 mol/l 過ヨウ素酸ナトリウム) をポリマー約 0.8 g を含む水溶液 20 ml に加えた後, 溶液の粘度を測定して分解後の分子量を求めた。ポリビニルアルコールでは, 分解は約 10 分で完了することが報告されている。著者らは 2 時間後に測定した。粘度測定の際のポリマー濃度ははじめの水溶液の既知の濃度と加えられた試薬の全量から計算した。

2.5 粘 度 測 定

共重合体ケン化物を水に溶かした原液を希釈して濃度の違ういくつかの溶液を作り, オストワルド粘度計で各濃度での粘度を測定した。濃度 c を横軸に η_{sp}/c を縦軸としてプロットし, $c \rightarrow 0$ に外挿した値を極限粘度数 $[\eta]$ として求めた。また 2.4 で 1,2-グリコール結合を切断したポリマー溶液の極限粘度数も同様な方法で求めた。

3 結果および考察

3.1 共重合体ケン化物の極限粘度数と分子量の関係

エブリオメーターにより, ケン化物の数平均分子量を求めたが水溶液の場合はノイズ発生のためうまくいかなかったので, ケン化物を再び酢化物としてアセトン溶液で測定した。計算式は次のとおりである。

$$\bar{M}_n = \frac{K}{[\Delta T/c]_{c \rightarrow 0}}$$

ここで $\bar{M}_n$ は数平均分子量, K は溶媒定数である (アセトンの場合は 1.71×10^3)。

酢化物の数平均分子量は直接計算できるが, ケン化物の数平均分子量は換算する必要がある。なお VAc(M_1), AAc(M_2) の共重合反応において $r_1=1.0$, $r_2=0.74$ ⁴⁾であり, VAc(M_1), IPAc(M_2)

^{*1} Yoshiaki MOTOZATO, Takamasa NONAKA, Chūichi HIRAYAMA 熊本大学工学部: 熊本市黒髪町。

1) P. J. Flory, F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, **3**, 880 (1948).

2) 岡村, 林, 高分子化学, **11**, 59 (1954).

3) 高分子学会編, “高分子実験学講座”, **12**, p. 280.

4) 桜田, 高橋, 高分子化学, **11**, 344 (1954).

表 1 ケン化物の極限粘度数と酢化物およびそれに相当するケン化物の数平均分子量

モノマー組成 (仕込時の モル比)	試料番号 ^{a)}	ケン化物 $[\eta]^b$	酢化物の $\bar{M}_n$	ケン化物の $\bar{M}_n$
VAc AAc=10.51	1	0.278	15000	7770
	2	0.269	14800	7670
	3	0.184	9940	5150
	4	0.171	6760	3520
VAc AAc=2.72	1	0.182	11700	6240
	2	0.150	7810	4160
	3	0.129	7580	4040
	4	0.094	5190	2770
VAc IPAc=10.68	1	0.272	10700	5540
	2	0.243	8900	4610
	3	0.216	8000	4140
	4	0.169	6200	3210

a) 試料は分別試料

b) 粘度はすべて 25°C で測定

の場合は、 $r_1=r_2=1.0^6)$ であることと、重合を 90% 以上の重合率まで行なったことにより、仕込時のモノマー組成がそのままポリマー組成になったと仮定してポリマーの単位構造当りの分子量を計算した。またこれらの r_1, r_2 から分別を行なった時、ポリマーの組成に基づく分別はほとんど起らないものと考えられる。表 1 にケン化物の極限粘度と酢化物の分子量およびそれに相当するケン化物の分子量を記す。

なおポリビニルアルコールについては再酢化した場合、重合度の低下がないことが報告されているので共重合体ケン化物を再酢化した場合も同様であると仮定して計算した。

高分子物質の分子量と極限粘度数との関係は、Mark-Houwink-桜田の粘度式 $[\eta]=KM^a$ で表わされる。そこで上に求めた数平均分子量と極限粘度数から最小自乗法で K と a を求めた。

表 2 共重合体ケン化物の分子量と極限粘度数との関係

	モノマー組成 (仕込時のモル比)	粘 度 式
I	VAc AAc=10.51	$[\eta]=9.04 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.635}$
II	VAc AAc=2.72	$[\eta]=1.53 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.815}$
III	VAc IPAc=10.68	$[\eta]=1.36 \times 10^{-4} \bar{M}^{0.884}$

3.2 1,2-グリコール結合量

過ヨウ素酸ナトリウムによる分解が 1,2-グリコール構造からのみ起り、その構造が常温ですべて切れるものとするれば分解の結果としてのポリマーの分子数の増加は、頭々 (1,2-グリコール) 構造の割合を表わすことになる。構造単位 1 個当りの分子数の増加 Δ は各共重合体ではそれぞれ表 3 に示した式で与えられる。

表 3 構造単位 1 個当りの分子数の増加 (Δ)

共重合体の種類	仕込時のモル比	Δ
I VA-AA	VAc/AAc=10.51	$45.22 \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_n^0} \right)$
II VA-AA	VAc/AAc=2.72	$47.87 \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_n^0} \right)$
III VA-IPA	VAc/IPAc=10.68	$45.20 \left(\frac{1}{\bar{M}_n} - \frac{1}{\bar{M}_n^0} \right)$

$\bar{M}_n^0, \bar{M}_n$ は、それぞれ分解前後の数平均分子量である。またこの量 Δ は 1,2-グリコール構造のモル分率すなわち構造単位に対する 1,2-グリコール構造の割合を表わす式に一致する。

もし 1,2-グリコール構造がポリマー中に任意に分布していると考えれば分解されたポリマーの分子量分布は、分解前の分子量

分布に無関係に線状ポリマーの最も一般的な分子量分布に近づく。分解の程度が大きくなるにつれて最初の分布の影響は消えてしまう。Flory らは、この特別の分布に対して粘度平均分子量 ($\bar{M}_v$) および数平均分子量は次のように取扱うことができるとしている⁶⁻⁸⁾。

$$\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n} = [(1+a)\Gamma(1+a)]^{1/a}$$

ここで a は極限粘度数と分子量の関係式の中の係数である。それぞれの a を代入し、数平均分子量と粘度平均分子量の関係を求め、さらに 1,2-グリコール結合量と粘度平均分子量との関係を求めると表 4 のようになる。なお一般に $1/\bar{M}_n^0$ は $1/\bar{M}_n$ よりは

表 4 1,2-グリコール結合量と粘度平均分子量との関係

	a	$\bar{M}_v/\bar{M}_n$	Δ
I	0.635	1.829	$82.71 \left(\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_v^0} \right)$
II	0.819	1.915	$91.67 \left(\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_v^0} \right)$
III	0.881	1.947	$88.00 \left(\frac{1}{\bar{M}_v} - \frac{1}{\bar{M}_v^0} \right)$

$\bar{M}_v^0, \bar{M}_v$ はそれぞれ分解前後の粘度平均分子量である。

表 5 共重合体ケン化物の分子量および組成と 1,2-グリコール結合量

モノマー組成 (仕込時の モル比)	開始剤 (wt%)	試料 ^{a)}	$[\eta]^b$	$\bar{M}_v^0$	$[\eta]^c$	$\bar{M}_v$	$\Delta \times 100$ (%)
VAc AAc=10.51	AIBN (0.5)	f_1	0.62	29200	0.134	2620	2.87
		f_2	0.46	18300	0.126	2380	3.02
		f_3	0.37	13000	0.172	3880	1.50
		f_4	0.26	7450	0.106	1810	3.46
VAc AAc=10.51	BPO (0.5)	f_1	0.56	24900	0.137	2710	2.72
		f_2	0.41	15200	0.115	2060	3.47
		f_3	0.29	8830	0.118	2140	2.93
		f_4	0.25	7000	0.102	1710	3.65
VAc AAc=2.72	AIBN (0.5)	f_1	0.24	8340	0.104	2990	1.97
		f_2	0.22	7480	0.096	2700	2.17
	BPO (0.5)	f_1	0.22	7480	0.096	2700	2.17
		f_2	0.12	3560	0.066	1710	2.78

a) 試料は分別試料

b), c) はそれぞれ分解前後の極限粘度数

表 6 開始剤の量と 1,2-グリコール結合量 VAc/AAc=10.51 (モル比) 共重合体ケン化物

試料 ^{a)}	BPO (wt%)	$[\eta]$	$\bar{M}_v^0$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$\Delta \times 100$ (%)
1	0.2	0.46	18300	0.103	1730	4.33
2	1.0	0.33	10800	0.104	1760	3.93
3	3.0	0.26	7450	0.106	1810	3.46
4	5.0	0.19	4540	0.083	1230	4.90

a) 試料は未分別試料

表 7 各共重合体ケン化物の重合温度と 1,2-グリコール結合量

モノマー組成 (仕込時の モル比)	試料 ^{a)}	重合温度 (°C)	$[\eta]$	$\bar{M}_v^0$	$[\eta]$	$\bar{M}_v$	$\Delta \times 100$ (%)
VAc AAc=10.51	1	25	0.40	14700	0.108	1870	3.86
	2	60	0.29	8830	0.094	1500	4.58
	3	80	0.24	6560	0.082	1210	5.57
	4	100	0.26	7450	0.082	1210	5.74
VAc IPAc=10.68	1	25	0.25	4930	0.090	1550	3.89
	2	60	0.20	3820	0.070	1170	5.22
	3	80	0.23	4490	0.066	1090	6.11
	4	100	0.26	5150	0.065	1070	6.49

VAc-AAc の重合は、AIBN (0.5 wt %) で開始、VAc-IPAc の重合は BPO (3.0 wt %) で開始した。

a) 試料は未分別試料

- 6) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2205 (1942).
- 7) P. J. Flory, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 421 (1946).
- 8) J. Rehner, Jr., *ibid.*, 36, 118 (1944).

るかに小さいので $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ に $\bar{M}_v/\bar{M}_n$ と同じファクターを適用しても大きな誤差は生じないと思われる。

以下 1,2-グリコール結合量を重合条件、重合体特性により検討した結果を表 5, 6 および 7 に記す。

表 5 より共重合体の分子量および組成と 1,2-グリコール結合量との間には特別の関連性は認められなかった。また表 5, 6 より 1,2-グリコール結合量と原料ポリマー合成の際の開始剤の種類および量の間にも特別の関連性は見い出せなかった。

表 7 より VA-AA, VA-IPA いずれの共重合体においても 1,2-グリコール結合量は重合温度の上昇とともに増加すること認められた。

生長しつつあるポリマーラジカルがモノマーに反応する時、頭と尾の結合状態になる反応速度定数を k_p 、頭と頭の結合状態になる反応速度定数を k_p' とすれば、1,2-グリコール結合量と反応速度定数との関係は、

$$\Delta \equiv \frac{k_p'}{k_p} = \left(\frac{A'}{A} \right) \exp \left[\frac{-(E' - E)}{RT} \right]$$

となる。そこで $\log(\Delta \times 100)$ を $1/T$ に対してプロットすると図 1 のようになる。

VA-AA 共重合体と VA-IPA 共重合体の場合はいずれも直線性を示す。図 1 の直線は次のようになる。

VA-AA 共重合体

$$\log \Delta = -0.51 - \frac{271}{T}$$

VA-IPA 共重合体

$$\log \Delta = -0.26 - \frac{340}{T}$$

これをアレニウスの式に書き直すと、それぞれ次の式になる。

$$\Delta = 0.31 \exp \left(\frac{-1240}{RT} \right)$$

図 1 1,2-グリコール結合量と重合温度との関係

○: ビニルアルコールとイソプロペニルアルコールの共重合体
●: ビニルアルコールとアリルアルコールの共重合体

$$\Delta = 0.55 \exp \left(\frac{-1560}{RT} \right)$$

ポリビニルアルコールについて Flory 等によって得られた式は、

$$\Delta = 0.10 \exp \left(\frac{-1250}{RT} \right)$$

であり、著者らの実験によって得られた値をこれと比較すると頭々結合または頭尾結合を生成する活性化エネルギーの差は大差ないが、立体因子の比が相当違っており酢酸ビニルの単独重合の場合よりこれらの共重合では、異常付加（頭々結合）がかなりおこりやすくなっているものと考えられる。

(昭和 43 年 3 月 31 日, 日本化学会第 21 年会講演)