ポリビニルアルコールのアセトアルデヒドによるアセタール化反応における橋かけ反応^{*1,2}

(昭和 46 年 1 月 18 日 受 理)

川 瀬 裕 司^{*3}

ポリビニルアルコール (PVA) のアセトアルデヒド (AcA) によるアセタール化反応を、PVA の水溶液で開始し反応の進行とともに反応生成物が沈殿してくる反応系で条件をいろいろ変えて行ない、反応生成物のジオキサンへの溶解性およびジオキサン溶液の粘度を調べた。溶解性および溶液粘度は、アルデヒド濃度、硫酸濃度、反応温度および反応時間などの反応条件によって変わる。この変化は AcA 化度の相違によるものではない。反応生成物の赤外吸収スペクトルには特に差が認められない。これらの事実から、AcA による PVA のアセタール化反応においても、PVA 分子間にアセタール化反応が起こり橋かけ結合が形成されると推定した。また、反応条件と橋かけ結合の生成との関係が、繊維状あるいはフィルム状試料のホルマール化反応の場合のそれと類似していることを認めた。

アセタール化 PVA の軟化点は橋かけの程度と密接な関係にあると考えられる。

1 緒 言

ポリビニルアルコール (PVA) の種々のモノアルデヒドによる不均一系アセタール化反応において、PVA 分子間のアセタール化反応による橋かけ結合が形成され易いか否かは、モノアルデヒドの種類によって異なる¹⁾。この原因として、分子の大きさによる立体障害も考慮すべきであるが、いったん形成された橋かけ結合の脱橋かけに対する安定性が重要な因子であると推定された。そのアセタールが酸触媒による加水分解を受け易いアルデヒド、例えば、アセトアルデヒド (AcA)、プロピオンアルデヒド (PrA)、*n*-ブチルアルデヒド (*n*-BuA) などでは、アセタール化された PVA 繊維がエチレンジアミンに溶解するので、溶解性の面からは橋かけ結合の形成が認められなかった。しかし、これらのアルデヒドを用いてのアセタール化反応においては反応中に PVA 繊維が膠着する場合があります、また、PrA あるいは *n*-BuA は水に対する溶解性が低いなどの理由で、反応条件をいろいろ変えて、橋かけが形成される場合があるか否かを十分に調べることができなかった。

PVA の AcA あるいは *n*-BuA などによるアセタール化については多くの報告²⁻⁶⁾があり、製造法によってアセタール化物の物理的性質が異なることが指摘されている^{2,5)}。しかし、分子間橋かけ結合の生成およびその物理的性質への影響について述べた報告は少ない⁷⁾。

著者は、PVA の AcA によるアセタール化反応を、PVA の水溶液で開始し反応の進行とともに反応生成物が沈殿してくる反

応系で条件をいろいろ変えて行ない、分子間橋かけ結合の生成についての知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 PVA

粘度平均重合度約 1700 の市販 PVA を完全ケン化して使用した。

2・2 試 薬

AcA は和光純薬工業製のものを日本工業規格 K 8030 に基づき純度を決定して実験に供した。パラアルデヒドおよび塩酸は市販の 1 級品を、硫酸は特級品を用いた。ジオキサンは常法⁸⁾により希塩酸を加えて加熱還流した後、空気流を通じ、ついで水酸化カリウムおよび金属ナトリウムで乾燥後蒸留したものを用いた。

2・3 AcA 化反応

2・3・1 不均一系反応 500 ml の三ツロフラスコを用い、所定の温度でかきまぜながら反応させた。反応時の PVA 濃度が 5 g/水 150 g になるように、あらかじめ調合した PVA 水溶液を、三ツロフラスコに入れ、これに所定量の硫酸水溶液を加え、最後に所定量の AcA 水溶液を加えた。反応はきわめて速く、短時間で白色細粒状の沈殿が生ずる。この沈殿が存在するまま、所定の時間反応を続けた。反応生成物はガラスろ過器を用い口過し十分に水洗した後、1% のアンモニア水に一晩浸漬して残留酸を中和し、そのあとフェノールフタレインを指示薬として、アルカリ性が認められなくなるまで水洗して風乾した。これらの反応生成物を以後不均一系アセトアセタール化 (AcA 化) PVA と呼ぶ。

2・3・2 均一系反応 塩化水素ガスを通じて約 0.5 N としたジオキサン 200 g に乾燥 PVA 粉末 10 g とパラアルデヒド 50 g を加え、500 ml の三ツロフラスコを用いて、30°C でかきまぜながら 20 時間反応させた。PVA がジオキサンに溶解しないので反応は最初不均一系であるが、反応の進行とともに AcA 化 PVA が溶解し、最後には完全に均一系となった。反応生成物は水中に沈殿させ、2・3・1 に述べたのと同様に精製した。この反応生成物を以後均一系 AcA 化 PVA と呼ぶ。この均一系 AcA 化 PVA の AcA 化度は 82.1 mol% であった。

2・3・3 再 AcA 化反応 不均一系および均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化をエルレンマイヤーフラスコを用い、密栓して所定の温度で所定時間ときどき振とうして行なった。反応液の組成は

8) 桑田 勉, “溶剤”, 丸善 (1953) p. 245.

*1 この報文を「モノアルデヒドによるポリビニルアルコールの分子間橋かけ反応に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 川瀬裕司, 工化, 74, 1228, (1971)。

*3 Hiroshi KAWASE (株) クラレ繊維研究所: 岡山県倉敷市酒津。

1) 川瀬裕司, 工化, 74, 1228, (1971)。

2) 李 升基, 川上 博, 曾根康夫, 奈良崎 漢, 高分子化学, 1, 89 (1944)。

3) 本山卓彦, 岡村誠三, 高分子化学, 7, 265 (1950)。

4) 本山卓彦, 岡村誠三, 高分子化学, 8, 321 (1951)。

5) N. Platzer, *Modern Plastics*, 28 (No. 6), 142 (1951)。

6) 中谷泰信, “ブチラール樹脂”, 高分子化学刊行会 (1954), p. 40。

7) 神津治雄, 松本靖司, 奈良崎 漢, 梨本祐長, 色材協会誌, 26 (No. 1), 1 (1953)。

不均一系 AcA 化反応の場合の反応液から PVA を除いたものと同じである。浴比は 100:1 であった。

2・3・4 AcA 化度 1N の塩酸ヒドロキシルアミン水溶液 10 ml にジオキサン 10 ml を加えた混合溶液に約 0.15 g の AcA 化 PVA を加えて、2 時間加熱溶解した。溶解は共通攪り合わせエレンマイヤーフラスコに還流冷却管を付して行なった。溶解後室温で 0.1 N のカセイソーダ水溶液で滴定した。滴定には日立堀場 pH メーター M-3 型を用い、pH 3.50 を中和点とした。AcA 化度は mol% で表示した。

2・4 溶解性

ジオキサンへの溶解性を、室温で調べた。

2・5 粘度

ジオキサンを溶媒としオストワルド粘度計を用いて 30°C で測定した。オストワルド粘度計はジオキサンの流下時間が約 120 秒 (30°C) のものを使用した。

2・6 軟化点

AcA 化 PVA のジオキサン溶液からキャスト法によって厚さ約 0.1 mm のフィルムを得た。このフィルムに 20 g/mm² の荷重を付して 1°C/min の速度で昇温し、読み取り顕微鏡で測長し、温度-伸び率曲線を求め、その屈曲部の高温側および低温側の直線部分を延長して求められる交点を軟化点とした。フィルムのクランプ間距離は 15 mm、測定雰囲気は空気である。フィルムはシリカゲルを用いて、あらかじめ十分乾燥したものをを用いた。

3 結 果

3・1 不均一系 AcA 化 PVA の溶解性

PVA 水溶液から出発する AcA 化反応を、条件をいろいろ変えて行なった。反応条件、反応生成物の AcA 化度およびジオキサンへの溶解性をまとめて表 1 に示した。反応条件によって AcA 化 PVA は完全に溶解するものもあり、ゲル状となり溶解しないものもある。溶解性と AcA 化度との間に明瞭な関係はなく、AcA 化度によって溶解性に差が現われたのではない。

AcA 化 PVA の溶解性と反応条件との関係をまず AcA 添加量についてみると、20 g では AcA 化 PVA は完全に溶解するが、22.5 g になると若干不溶物が観察されるようになり、25 g ではゲル状不溶物の形成が明瞭に認められた。したがって、AcA 添加量の大きい場合ほど不溶物の生成が起こり易いといえる。硫酸濃度については、濃度の高い方が、ジオキサンに完全に溶解する。また、反応温度については、30°C では、不溶性の AcA 化 PVA を生成する条件であっても、50°C で反応を行なうと、AcA 化 PVA はジオキサンに完全に溶解し、温度の高い方が不溶性のものを生成し難い。反応時間についてみると、短時間の反応では不溶物を生成する条件であっても、長時間反応を行なった場合には、AcA 化 PVA はジオキサンに完全に溶解するようになる。

表 1 不均一系 AcA 化 PVA の溶解性

PVA (g)	反 応 条 件			硫酸 (g)	水 (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	AcA 化度 (mol%)	溶解性
	(g)	(mol/PVAモノマー単位 2 mol)							
5	20	8		1	150	30	2	70.6	溶 解
"	"	"		5	"	"	1/6	71.1	溶 解
"	"	"		"	"	"	2	75.4	溶 解
"	"	"		40	"	"	"	78.5	溶 解
"	22.5	9		"	"	"	"	77.5	一部不溶
"	25	10		"	"	"	"	77.7	不 溶
"	"	"		"	"	40	"	76.7	不 溶
"	"	"		"	"	50	"	78.4	溶 解
"	"	"		"	"	30	1/2	80.8	不 溶
"	"	"		"	"	"	24	83.5	溶 解
"	"	"		80	"	"	2	82.8	不 溶
"	"	"		100	"	"	"	81.1	溶 解

表 2 不均一系および均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物の溶解性

No.	AcA 化および 再 AcA 化	PVA (g)	反 応 液 組 成			温度 (°C)	時間 (hr)	AcA 化度 (mol%)	溶解 性
			AcA (g)	硫酸 (g)	水 (g)				
(A-1)	不均一系 AcA 化	5	25	40	150	30	2	77.7	不溶
(A-2)	(A-1)の再 AcA 化	— ^{a)}	"	"	"	50	"	76.0	溶解
(A-3)	(A-1)の再 AcA 化	— ^{a)}	12.5	"	"	30	"	—	溶解
(B-1)	不均一系 AcA 化	5	"	"	"	"	"	74.6	溶解
(B-2)	(B-1)の再 AcA 化	— ^{a)}	25	"	"	"	"	81.8	不溶
(C)	均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化	— ^{a)}	"	"	"	"	"	78.0	溶解

a) 浴比 100:1

3・2 不均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物の溶解性

不均一系 AcA 化 PVA を最初の AcA 化とは異なる条件で再 AcA 化した。再 AcA 化条件、再 AcA 化物の AcA 化度および溶解性の結果を表 2 に示した。

AcA 化反応で不溶性となった AcA 化 PVA を反応温度だけを高くして (30°C→50°C) 再 AcA 化したところ、再 AcA 化物はジオキサンに完全に溶解するようになった (A-2)。また、AcA 添加量だけを、AcA 化のさい不溶性のものを生成しない量に下げて (25 g→12.5 g) 再 AcA 化した場合にも完全に溶解するようになった (A-3)。

一方、AcA 化 PVA が不溶性とはならない条件で最初 AcA 化したものを、不溶性となる条件で再 AcA 化したところ、再 AcA 化物は不溶性となった (B-2)。この場合、再 AcA 化による AcA 化度の増加はわずかである。

3・3 均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物の溶解性

再 AcA 化による溶解性の変化を、さらに詳細に検討するために、ジオキサン中で均一系で AcA 化したものの再 AcA 化を行ない、溶解性を調べた。再 AcA 化反応は、PVA 水溶液から出発する AcA 化反応において、AcA 化 PVA がジオキサンに不溶性となる反応条件で行なった。反応条件の詳細および再 AcA 化物の溶解性を表 2 に併記した (C)。再 AcA 化によって反応生成物は不溶性にはならない。

3・4 不均一系 AcA 化 PVA の溶液粘度

ジオキサンに完全に溶解する不均一系 AcA 化 PVA のジオキサン溶液の粘度を測定した。図 1 に η_{sp}/c 対濃度の関係を示す。また、表 3 に反応条件、AcA 化度、および、図 1 より得られる $[\eta]$ と Huggins の定数 k' の値をまとめて示した。AcA 濃度の高いものほど $[\eta]$ は大きい。AcA 添加量 20 g の場合には反応時間とともに $[\eta]$ が低下する。12.5 g および 5 g の場合には反応時間による $[\eta]$ の変化はみられない。Huggins の定数 k' は各 AcA 化 PVA についてほとんど同程度である。

図 1 不均一系 AcA 化 PVA の η_{sp}/c と濃度の関係
AcA 添加量(g) ○, △, □: 5 ●, ▲, ■: 12.5 ○, △, □: 20
反応時間(hr) ○, ●, □: 1/2 △, ▲, ■: 2 □, ■, □: 24

表 3 不均一系 AcA 化 PVA の $[\eta]$ と k'

AcA 添加量 ^{a)}		反応 時間 (hr)	AcA 化度 (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	k'
(g)	(mol/PVAモノマー単位 2 mol)				
5	2	1/2	72.4	1.82	0.35
"	"	2	75.8	1.82	0.35
"	"	24	77.5	1.82	0.35
12.5	5	1/2	76.6	2.08	0.35
"	"	2	76.6	1.92	0.35
"	"	24	78.8	2.08	0.35
20	8	1/2	77.8	3.60	0.33
"	"	2	78.5	3.25	0.38
"	"	24	82.4	2.75	0.40

a) 他の反応条件: PVA 5g, 硫酸 40g, 水 150g, 30°C.

3.5 不均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物の溶液粘度

不均一系 AcA 化 PVA の粘度挙動が再 AcA 化によってどのように変化するかを検討した。再 AcA 化条件および結果を表 4

図 2 不均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物
の η_{sp}/c と濃度との関係

△: 不均一系 AcA 化 PVA (D-1) ▲: (D-1) の再 AcA 化物
○: 不均一系 AcA 化 PVA (E-1) ●: (E-1) の再 AcA 化物

表 4 不均一系 AcA 化 PVA の再 AcA 化物の $[\eta]$ と k'

No.	AcA 化および 再 AcA 化	反応液組成 ^{a)}			AcA 化度 (mol%)	$[\eta]$ (dl/g)	k'
		PVA (g)	AcA (g)	硫酸 (g)	水 (g)		
(D-1)	AcA 化	5	5	40	150	75.8	1.82 0.35
(D-2)	(D-1) の再 AcA 化	— ^{b)}	20	"	"	81.8	2.35 0.42
(E-1)	AcA 化	5	20	"	"	78.5	3.25 0.38
(E-2)	(E-1) の再 AcA 化	— ^{b)}	5	"	"	81.5	2.01 0.39

a) 他の反応条件: 30°C, 2 hr b) 浴比 100:1

および図 2 に示した。最初の AcA 化を比較的小さい AcA 添加量 (5g) で行なったものを、これより大きい添加量 (20g) で再 AcA 化すると AcA 化 PVA の $[\eta]$ は増大する。しかし、AcA 化を大きい添加量 (20g) で行なったものの $[\eta]$ にまでは至らない。一方、これとは逆に比較的大きい AcA 添加量 (20g) で最初 AcA 化したものをそれより小さい添加量 (5g) で反応させると $[\eta]$ は著しく低下する。しかし、実験の範囲内では小さい添加量 (5g) で AcA 化したものの $[\eta]$ にまでは至らない (表 3 の結果をも参照)。Huggins の定数 k' については、多少のパラッキはあるが、各試料とも、ほとんど同じ値を示しているといえる。

3.6 均一系 AcA 化 PVA の溶液粘度

これまで述べてきた不均一系 AcA 化 PVA の溶液粘度と比較するために、均一系 AcA 化 PVA の溶液粘度を測定した。その結果を図 3 に示した。 $[\eta]$ は 1.65 であり、表 4 に示した不均一系 AcA 化 PVA の $[\eta]$ の低いものより若干低い。Huggins の定数 k' は 0.40 でありほぼ同程度といえる。

図 3 均一系 AcA 化 PVA の η_{sp}/c と濃度との関係
 $[\eta] = 1.65$ $k' = 0.40$

図 4 不均一系 AcA 化 PVA の軟化点

AcA 添加量 (g) ○: 5, △: 12.5, □: 20
AcA 化度は表 3 参照

3.7 不均一系 AcA 化 PVA の軟化点

AcA 添加量および時間を変えて不均一系で反応して得た AcA 化 PVA のフィルムの軟化点の測定結果を図4に示した。軟化点は反応時間とともに低下する傾向があるが、同一の反応時間で比較すると AcA 添加量の大きいものほど高い。

4 考 察

AcA 化 PVA の溶解性あるいは溶液粘度の反応条件による著しい差は AcA 化度とは関係なく、また、ジオキサンに不溶のものと完全に溶解するものの赤外吸収スペクトルにはほとんど差が認められないので副反応によるものでもなく、AcA による PVA 分子間の橋かけ結合によるものと考えられる。AcA によってもホルムアルデヒド (FA) の場合と同様に、PVA の分子間にアセタール化反応が起こりうるといえよう。

不均一系 AcA 化反応において形成される橋かけの程度は、AcA 化物の溶解性あるいは固有粘度から AcA 添加量は大きいほど、硫酸濃度および反応温度は低い方が大きい。また、ジオキサンに不溶の AcA 化 PVA が長時間反応すると完全に溶解すること、あるいは溶液粘度が反応時間とともに低下する現象があることから、いったん形成された橋かけ結合は安定なものではなく、反応時間とともに脱橋かけして橋かけ密度が減少すると考えられる。このことは、ジオキサンに溶解しない AcA 化 PVA が再 AcA 化によってジオキサンに完全に溶解するようになる場合があり、また、溶液粘度が再 AcA 化によって低下する場合のあることから推定される。

このような橋かけ反応性と反応条件との関係は、これまでに報告した繊維状あるいはフィルム状試料のホルムアル化 (FA 化) 反応の場合^{1,9)}と類似した傾向である。

さて、不均一系 AcA 化 PVA でジオキサンに完全に溶解するものも、再 AcA 化によって不溶のものになる場合があり、再 AcA 化によって橋かけ結合が導入されることがわかる。このことは再 AcA 化物の溶液粘度の結果からもわかる。しかし、ジオキサンに溶解する不均一系 AcA 化 PVA を AcA 添加量をより大きくして再 AcA 化すると溶液粘度は高くなるが、再 AcA 化条件と同じ条件で AcA 化したものの溶液粘度にまでは至らない (反応時間による溶液粘度の低下を考慮しても) こと、および、均一系 AcA 化 PVA を、不均一系の AcA 化においてジオキサンに不溶の AcA 化 PVA が得られる反応条件で再 AcA 化しても不溶のものにならないことから、再 AcA 化反応によって導入される橋かけ結合の量は反応条件によって一義的に定まるものではないといえる。これは、おそらく、AcA 化 PVA の沈殿物内で異なった PVA 分子の水酸基同志が橋かけの AcA 化反応を受けうる程度にまで接近する確率が、未反応のまま残存している水酸基の量のわずかな差に影響されるためと思われる。ところで、均一系 AcA 化 PVA に、橋かけ結合が形成されているか否かは今回の実験の範囲内では明らかではない。形成されているにして

表5 不均一系 FA 化 PVA の溶解性

反 応 条 件								F A 化度 ^{a)}	溶解性
PVA	F A		硫酸	水	温度	時間			
(g)	(g)	(mol/PVAモノマー単位 2 mol)	(g)	(g)	(℃)	(hr)	(mol%)	(含水フェノール ^{b)})	
5	1.7	1	40	150	60	2	56.5	溶 解	
〃	3.4	2	〃	〃	〃	〃	69.6	不 溶	

a) 試料を 25 wt% の硫酸水溶液中で分解し、水蒸気蒸留で留出した FA を酸性亜硫酸ナトリウム法により定量

a) 試料を 25 wt% の硫酸水溶液中で分解し、水蒸気蒸留で留出した FA を酸性亜硫酸ナトリウム法により定量する常法による。

b) フェノール 85 wt%, 水 15 wt%。

もその程度は不均一系 AcA 化 PVA に比して少ないといえよう。

また、比較のために不均一系 AcA 化反応に準じて、PVA の水溶液から開始する FA 化反応を行ない、反応生成物 (不均一系 FA 化 PVA) の含水フェノールへの溶解性を調べてみた。その結果を表5に示す。含水フェノールは未 FA 化 PVA および FA 化度が 80 mol% 程度までの FA 化 PVA を溶解することができる⁴⁾ので、表5の含水フェノールに不溶の FA 化 PVA の場合には、PVA 分子間に FA 化反応が起こり橋かけ結合が形成されていると考えられる。松沢らも PVA の水溶液から出発し塩酸を触媒とする沈殿法 FA 化において橋かけが生成することを報告している^{11,12)}。さて、表5の不均一系 FA 化 PVA の結果と表3の不均一系 AcA 化 PVA の結果とを比較してみると、AcA の方が FA よりも、アルデヒド添加量 (PVA モノマー単位 2 mol に対する mol 数) がより大きいところまで溶剤に完全に溶解する反応生成物を与えることがわかる。なお両者の反応温度が違うが、AcA の場合反応温度が高い方が AcA 化物は不溶性になりにくいので上述のような比較は可能と思われる。以上の結果は、同一のアルデヒド添加量では AcA の方が FA よりも橋かけの生成を起こし難いことを示唆しており、前報¹⁾の繊維状アセタール化反応の場合に、アセタール化繊維の溶解性から FA では橋かけの形成が認められたが AcA では認められなかった結果と同様の傾向である。

不均一系 AcA 化 PVA のフィルムの軟化点は反応時間とともに低下する傾向があるが、同一反応時間で比較すると AcA 添加量の大きいものほど高い。軟化点は AcA 化度にも依存する¹³⁾と思われるが、図4の結果は AcA 化度のみによっては説明できない。AcA による分子間橋かけ結合が影響しているものと思われる。

終わりに、御指導をいただいた当社中央研究所望月隆仁博士に深く謝意を表する。また、発表を許可された会社当局に感謝する。

*4 最終的には均一系反応となる足利らの方法¹⁰⁾に準じ、塩酸を触媒として塩化亜鉛水溶液中で反応させて得た FA 化度 82.2 mol% の FA 化 PVA は含水フェノールに完全に溶解した。

10) 足利直雄, 倉重博年, 遠藤武男, 日特公 44-30741.

11) 松沢秀二, 井本友三久, 岡崎正樹, 高分子化学, 25, 25 (1968).

12) 松沢秀二, 井本友三久, 小笠原健二, 高分子化学, 25, 173 (1968).

13) A. F. Fitzhugh, R. N. Crozier, *J. Polymer Sci.*, 8, 225 (1952).