ポリビニルホルマールの橋かけ反応

UDC
678.744.531
:542.952.001

Crosslinking mechanism of polyvinylformal

可 知 博*
KATI Hiroshi

要 旨

ポリビニルホルマール (PVF) の加熱による橋かけ反応はホルマールエナメル線の焼付け工程で起っている化学反応を知るために重要である。さきに PVF の不溶化の反応について熱分解の観点から考察を加えたりがこの報文では PVF の橋かけ反応の機構を単なる加熱の場合と、 H_2SO_4 を添加した場合とのそれぞれで明らかにした。

すなわち、まず PVF のゲル化の反応機構は加熱温度によって異なることを確かめ、それゆえ熱分解等の副反応の比較的小さい低い温度において加熱による橋かけを遊離酸の少ない PVF およびこれに H_2SO_4 を添加した PVF について研究し、

a. 遊離酸の少ない PVF については、まず酸素の共存下における加熱によって hydroperoxide が生成し、これの分解の過程において生成した 2 重結合がラジカル反応により分子間を架橋化すること、

b. H_2SO_4 を添加した PVF においては (a) とは異なり脱アセチル化によって、分子間の橋かけが行なわれることを示した。

緒 言

ポリビニルホルマール (PVF) の橋かけ剤による橋かけ反応についてはいままでに報告があり²⁾、特にイソシヤナート類による橋かけはエナメル線の製造方法として取入れられている³⁾。しかるに PVF を加熱した時の橋かけ反応については報告されたものがなく、ただ同じアセタール類としてポリビニルブチラールの不溶化について研究したもの⁴⁾があるにすぎない。

PVF の加熱による橋かけ反応は、この樹脂が主として焼付け塗料として使用されるものであるので重要である。さきにこの樹脂の不溶化の反応について、熱分解の観点から考察を加えたが、この報文では PVF の橋かけ反応の機構を単なる加熱の場合と、 H_2SO_4 を添加した場合とについて述べる。

昭 37.4.3 受理

* 古河電気工業株式会社中央研究所

1. PVF の加熱による橋かけ

1.1 試 料

表-1 のような分析値をもった市販の PVF を試料として使用した。

石英スプリングバランス式熱テンピンを使用した熱分解曲線の測定値は図-1 のようで、さきに報告した低温における熱分解量の少ない種類に属する PVF である。

表-1

遊 離 酸	PVAc	PVA	粘 度
0.05%	11.00%	6.06%	1789 cp

注) (1) 遊離酸: 試料約 2g をピリジンとメタノールの 3:2 の混液に溶解した後、0.05 N-NaOH で滴定し、酢酸として算出し、試料に対する重量%で表わす。

(2) PVAc: 遊離酸試験終了後の試料に 0.5 N-NaOH 25 cc を加え蒸気浴で 1 時間加熱した後、0.5 N-HCl で滴定し、PVAc として試料に対する重量%で表わす。

(3) PVA: 試料約 2g をピリジン-無水酢酸 92:8 の混液に溶解し、蒸気浴で 3 時間加熱後 0.5 N-NaOH で滴定し、PVA として試料に対する重量%で表わす。

(4) 粘度: 試料 14.8220 g を 2 塩化エタン 100 cc に溶解し、ボーマの粘度計を使用して $25 \pm 0.1^\circ C$ で粘度を測定する。

図-1

1.2 加熱によるゲル化

試料は $100 \sim 110^\circ C$ で 2 時間乾燥した後、 $CaCl_2$ 乾燥器中に放置したものを使用した。PVF 約 0.5g を試験

管にとり、これを $\pm 2^\circ\text{C}$ に調節されたオイルバス中に浸して加熱した。結果を表-2 に示す。

表-2

加熱条件	減量 (%)	ゲル化の状態
未加熱	—	○
130°C × 18分	1.34	○
" × 36 "	0.97	○
" × 72 "	—	*
" × 144 "	0.98	**
" × 288 "	—	**
150°C × 9分	1.24	○
" × 18 "	1.25	○
" × 36 "	0.91	*
" × 72 "	1.19	**
" × 144 "	1.43	***
170°C × 5分	1.16	○
" × 10 "	1.25	**
" × 20 "	0.96	**
" × 40 "	0.92	***
" × 80 "	1.38	****
190°C × 3分	0.73	○
" × 6 "	1.07	**
" × 12 "	1.20	***
" × 24 "	1.36	****
210°C × 80秒	0.68	○
" × 3分	1.02	○
" × 6 "	1.19	***
230°C × 40秒	0.75	○
" × 80 "	0.95	*
" × 3分	1.20	***
250°C × 20秒	0.74	○
" × 40 "	0.84	**
" × 80 "	1.16	**
270°C × 10秒	0.89	○
" × 20 "	0.81	**
" × 40 "	1.13	**

注) ゲル化の状態の採点法

CHCl_3 10 cc を加えて室温で溶解状態を観察し、

○: 完溶, *: ほとんど完溶, **: わずかに不溶解物がある, ***: 全量の約半分がゲル化している。

****: 全体に膨潤した状態として表示した。

*(ほとんど完溶)の状態をゲル化の開始点と考え、分子構造がゲル化の起る状態になった一定点と考えて、加熱時間～加熱温度の関係で整理すると 図-2 のようになる。

図-2

となる。このことはさきの報告¹⁾と一致し、170°C と 150°C の間の点については新事実である。アウレニウスの式 $\log k = -A/T + B$ を変形した $\log t = A/T - B'$ [但し k : 反応速度恒数, T : 絶対温度で表わした加熱温度, A, B, B' : 恒数] から 210°~250°C の間の A の値を求め、さらに $A = 0.4343 Q/R$, [但し Q : 反応の活性化エネルギー, R : 気体定数] から Q を求めると 13.8 kcal となる。この数値はさきに同種類の PVF について加熱温度 210°~240°C の間で銅線上の焼付ケフィルムの耐溶剤性から求めた 12 kcal と比較的良く一致している。(幾分後者の数値が小さいのは銅線表面の接触作用の影響であるとも考えられる。)

1.3 加熱による重量変化

表-2の結果からわかるように、170°C までの加熱温度では加熱時間に伴う重量変化にどの場合においても極小値が表われているが、これは H. C. Beachell ら⁵⁾によって指摘された酸素の共存下における hydroperoxide の生成を考えに入れて次のように説明される。

すなわち加熱により最初は残存水分の減少等による減量があり、加熱時間の増加に伴って hydroperoxide 構造の生成による重量の増加が起り、さらに加熱すると hydroperoxide の生成と分解がつりあって、全体としては加熱減量が直線的に増加することになる。しかして 190°C 以上では hydroperoxide の分解速度が速いためこのような極小値は表われない。

この hydroperoxide の生成が始まる温度を求めるため行なった結果を 図-3 に示した。すなわち PVF 試料約 1.2 g をとり、石英スプリングバランス式熱テンピンにより 130°C 付近まで約 2°C/3 分 の速度で昇温させた時の

図-3

加熱変化を求めたものである。PVF の重量増加は 120°C 付近から始まり、これが hydroperoxide の生成の始まる温度であることがわかる。H. C. Beachell らはこの hydroperoxide の生成反応について、

のように述べているが 図-4 に示す彼らの結果によれば重量増加の著しいものはどれも分子中に PVA 成分の割合が大きいもので、それゆえ

図-4 ガラスに塗った種々の PVF の 150°C における重量変化

を測定した。一方粉末状 PVF を加熱した後、CHCl₃ を加

のような hydroxyl alkyl hydroperoxide の生成の機構をもあわせ考えねばならないものと思われる。

1.4 加熱による橋かけの機構

PVF の CHCl₃ 溶液をテフロンテープの上に塗布し、常温で乾燥したものを、150°C で加熱した後フィルムをはがし

り、赤外スペクトル

を測定した。結果を 表-3 に示す。

特性吸収の帰属は H. C. Beachell らによった。

数字は各吸収の光学密度をベースライン法で求めこれを同様に求めた 1363 cm⁻¹ の CH₃ deformational (Mostly due to CH₃ of acetate) の光学密度で割ったものである。

表-3

特性吸収 (cm ⁻¹)	150°C ×18分	150°C ×36分	150°C× 144分*	未加熱
OH, stretching (3403)	0.32	0.32	0.40	0.42
C=C, stretching (1640~1613)	0.06	0.20	0.08	0.06
formal ring, skeletal (834)	0.32	0.31	0.30	0.35
C=O, stretching (1719)	1.30	1.31	1.52	1.21

水酸基の量は未加熱の試料では表-2 の説明の時に述べたように PVF 中に残存する水の吸収が加わったものと考えられそのために幾分大きな数字となっている。本質的には H. C. Beachell らも指摘しているように加熱時間の増加と共に OH の吸収は増加すべきであるが 18 分、36 分というような短い加熱時間では顕著な差が現れない。

同様なことはホルマール環の減少およびカーボニル基の増加についてもいえる。

150°C×36 分の加熱条件は表-2 にも示したようにゲル化のはじまる点であって、これと 150°C で 144 分加熱して生成したゲル化物を分離した吸収とを比較してみると後者には 2 重結合の量が少なく、これが橋かけ反応において大きな役割を果していることがわかる。

PVF 約 0.5 g を試験管にとり約 1×10⁻⁴ mmHg の減圧下で 4.5 時間脱気した後、熔封したものを 170°C で 40 分間加熱した。生成物は空气中で加熱したものと異なり、CHCl₃ に完溶で、空气中の酸素の存在が橋かけ反応に不可欠のものであることがわかる。

以上の実験結果から PVF を加熱した時橋かけ反応は次のようにして起ると考えた。

および (1) 式による PVF からの hydroxyl alkyl hydroperoxide の生成によって分子鎖に hydroperoxide が生成し、これからのたとえば

のように free radical が生成し、さらにポリエチレンの酸素の共存下における橋かけ反応について提出されている方式⁶⁾に従う次のような反応が起る。これをホルマール構造によって例示すれば、

同様な機構は PVA から生成した hydroxyl alkyl hydroperoxide についてもいえ、両反応が同時に生起しているであろう。この他に H. C. Beachell らによって示されたようなホルマール環の開環による二重結合の生成も考えられるがこの場合にはカーボニル基の生成量が同時に増加するはずで、表-3の結果では C=O の変化は大きくないので主反応ではないと考えた。

また OH の生成反応は、H. C. Beachell らが提出した機構の他に PE の場合のように free radical による第3級炭素に付加した水素の引抜き反応によっても生成すると考えられる。すなわちホルマール構造によって例示すれば次のようになる。

2. 硫酸による橋かけ反応

2.1 加熱によるゲル化と重量の変化

1.1 で使用した PVF を希硫酸に浸し、常温で減圧乾燥して夫々所定量の H_2SO_4 を PVF に添加したものを試料として、加熱実験を行なった。結果を表-4に示す。

表-4

加熱条件	減量 (%)	ゲル化の状態
H_2SO_4 , 1.0% 添加		
130°C × 18 分	2.36	****
" × 36 "	2.51	"
" × 72 "	2.64	"
H_2SO_4 , 0.5% 添加		
130°C × 18 分	3.00	****
" × 36 "	3.50	"
" × 72 "	3.89	"
H_2SO_4 , 0.2% 添加		
130°C × 18 分	3.32	****
" × 36 "	4.36	"

注) ゲル化の表示方法は表-2 と同じ。

すなわち H_2SO_4 を添加しない PVF では全然ゲル化していない加熱条件でゲル化が起っている。また加熱減量も表-2 のものに比べて大きい。PVF をアセチル化して水酸基のない PVF を合成し、これに上に述べた方法で H_2SO_4 0.2% を添加して、130°C で 18 分および 36 分加熱し、生成物に CHCl_3 を加えたところ完溶した。ゲル化が起るためには水酸基の存在が不可欠であることがわかる。また H_2SO_4 0.2% を添加した PVF を試験管にとり約 1×10^{-4} mmHg の減圧下で 4.5 時間脱気した後、熔封し、130°C で 18 分加熱した。このものは CHCl_3 に完溶せず、ゲル化した。すなわちこの場合ゲル化に酸素は影響を与えない。

また図-3 と同様にして求めた加熱温度～減量曲線 (図-5) は H_2SO_4 を添加しなかった PVF のような増量を示すことがない。

図-5

2.2 加熱による赤外スペクトルの変化

1.4 で述べたと同じ方法でテフロンテープ上に成膜して加熱し、フィルムの赤外スペクトルを測定し、2重結合の生成について H_2SO_4 を添加しないものと比較して表-5 にまとめた。数値の意味は表-3 の場合と同じである。

表-5

特 性 吸 収 (cm^{-1})	130°C×18分		130°C×36分	
	H_2SO_4 1%	H_2SO_4 0%	H_2SO_4 1%	H_2SO_4 0%
C=C, stretching (1640-1613)	0.06	0.05	0.06	0.05

表-3 と比較して目立つのはゲル化した PVF に 2 重結合が増加していないことで、すなわち H_2SO_4 を添加した PVF の早期ゲル化は 1.4 で述べたような分子内に生成した 2 重結合が関与するものではない。

2.3 橋かけに関する考察

上記の実験結果を整理してみると次のようになる。

- H_2SO_4 を添加した PVF のゲル化は低い温度で起る。
- 加熱減量は H_2SO_4 を添加しない場合に比べて大きい。

c. ゲル化に対して酸素は影響を与えない。

d. PVF 中の水酸基をアセチル化するとゲル化は起らなくなる。

e. ゲル化に対して 2 重結合は関与していない。

以上の結果の他に加熱した時の酢酸臭(リトマス試験紙を赤変)がみられたことと、さきに述べたように遊離酸の多い PVF のホルマール環の熱分解は少ないものよりも小さい¹⁾ ことから加熱減量の大部分はアセチル基の離脱によるものと考えられる。よって橋かけの主反応は次のようなものであると推定した。

終りに臨み、この研究の開始にあたり御助言をいただいた東京工業大学井上幸彦教授に、また実験結果の論議に御参加いただいた弊社平塚電線製造所梅若利夫氏および実験に御協力いただいた同所中村藤雄、野村重路両氏に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 可知博, 藤田敏郎: 古河電工時報, No. 17, 26 (昭 33); 可知博: 同誌 No. 20, 20 (昭 34)
- 2) M. M. Sprung, F. O. Guenther and M. T. Gladstone: Ind. Eng. Chem. 47, 305 (1955); S. M. Cohen, R. E. Kass and E. Lavin: Ind. Eng. Chem. 50, 229 (1958)
- 3) 特公昭 31-9582, 特公昭 35-14835.
- 4) 大杉鉄郎: 高分子化学, 1, 29 (昭 19)
- 5) H. C. Beachell, P. Fotis and J. Hunks: J. Polym. Sci. 7, 353 (1951)
- 6) P. W. Pearson: J. Polym. Sci. 25, 189 (1957)