

ノート

ポリ酢酸ビニルの部分的加水分解物についての考察

谷 崎 直 幸

1. 緒 言

第2セリウム塩を開始剤に用いて、酢酸セルロースへのメチルメタクリレート、アクリル酸エステルグラフト重合が、適当な重合条件下で認められているので、硝酸セリウムアンモニウムを開始剤として、ポリ酢酸ビニルの部分的加水分解物へのスチレンのグラフト重合が行われるかどうかを検討してみた。

2 実 験 方 法

2・1 ポリ酢酸ビニルの部分的加水分解

ポリ酢酸ビニル（以下 P.V.Ac.とする）100g をアセトン 900ml で充分溶解した後、水 100ml を加え、濃硫酸 21.6ml をゆつくりと添加した後、30 の恒温そう中で加水分解する。ときどき振とうし、時間ごとにサンプリングし、かくはんしながら多量の冷水中に投下すると、P.V.Ac.の部分的加水分解物が析出する。これをろ過し、希炭酸ナトリウム溶液で充分洗じようし、続いて水で洗い、再びアセトンに溶かす。ここで希炭酸ナトリウムで完全に中和（pH 試験紙で検査）し、再び冷水中に投下析出させた後、ミキサーで粉碎し、水及び蒸りゆう水で洗い、これを真空乾燥する。

2・2 酢化度の測定

試料 0.5g をアセトンに溶解し、N/5 アルコール性

水酸化カリ 50ml を加え、リフラツクスコンデンサーを用いて、ウオータバス上で、ときどき振とうしながら 60 で加熱した後、これに N/5 塩酸（アルコール性カリよりやや高濃度）を 50ml 加える。そしてフェノールフタレインを指示薬として、N/10 苛性ソーダで逆滴定する。この滴定数と空試験のそれとの差からケン化に消費された苛性ソーダのモル数、従つて試料の酢化度を測定する。

$$\text{アセチル含有量}(\%) = \frac{A-B}{1.000} \times 0.1 \times f \times 43.05$$

$$\text{アセチル化度}(\%) = \frac{A-B}{1.000} \times 0.1 \times f \times 86.09 \times \frac{100}{W}$$

ここで、A : N/10 苛性ソーダの滴定数(ml)

B : 空試験の N/10 苛性ソーダの滴定数(ml)

f : N/10 苛性ソーダのファクター

W : サンプル量

酢化度の測定で、試料の P.V.Ac.の部分的加水分解物をアセトンに溶解後、酒精カリを加え、ウオータバス上で 55 ~66 に加熱し、時間ごとに酢化度を測定してみた。

Table 1 の結果より、酢化度の測定は 1.5 時間加熱すれば、充分と思われるので、以後の酢化度の測定には 1.5 時間加熱した後におこなつた。

2・3 重合法

重合はすべて三口、セパラブル、フラスコを用いて行った。試料の P.V.Ac.の部分的加水分解物 10g をアセトン 125cc に溶解後、スチレン 22.7g、開始剤として、硝酸セリウムアンモニウム 0.9 g を加えて、充分窒素置換を行い、かくはんしながら、ウオータバス上で 60 前後

Table 1 加熱時間と酸化度の関係

反 応 時 間	0.5 時間	1 時間	1.5 時間	2 時間	2.5 時間
アセチル含有量 (%)	32.36	35.78	35.21	35.35	35.83
アセチル化度 (%)	64.72	71.55	70.41	70.70	71.65

ポリ酢酸ビニルの部分的加水分解物についての考察

Table 2 加水分解時間と酢化度の関係

反 応 応 時 間	1 7 時 間	4 4 時 間	6 0 時 間
試 料 (g)	0.5002 g	0.5002	0.5012
N ₁₀ 苛性ソーダの滴定量 (g)	59.45	51.05	10.47
空試験の苛性ソーダの滴定量 (g)	8.92	8.92	8.92
アセチル化度 (g)	88.54	73.82	4.01
COCH ₃ : OH	4.0 : 1	1.4 : 1	1 : 70.4

N₅ アルコール性水酸化カリ (f, 0.9800)

N₅ 塩酸 (f, 1.0770) N₁₀ 苛性ソーダ (f, 1.0180)

で3時間重合させた後、減圧下で、アセトン、スチレンを除いて、真空乾燥後、ひょう量する。このポリマーから開始剤を除くため、アセトンで溶解し、水中で析出させる。これを3回くりかえし、再び真空乾燥後、ひょう量する。

一方、同一条件下でスチレンだけの重合を行なった。

3. 実験結果

3・1 V.Ac.の部分的加水分解物の各サンプリング時の酢化度の測定

Table 2 の結果より、以下の実験には P.V.Ac.の 44 時間の加水分解物について行なった。

3・2

3・2 スチレンの重合

生成されたポリスチレンは 0.3 ~ 0.4g である。

3・3 P.V.AC.の部分的加水分解へのスチレンのグラフト重合

生成されたポリマーは 12.2g である。

(このポリマーを仮にグラフトポリマーとする。)

3・3・1 酢化度の測定

このグラフトポリマーをアセトンに溶解させ、アセトンに溶解するポリマー 9.04 ~ 10.45g、アセトンに溶解しないポリマー 0.15 ~ 0.19g に分離し、アセトンに溶解するポリマーについて酢化度を測定してみると、アセチル化度は 59.26% (アセチル含有量 29.63%) で P.V.Ac.部分的加水分解物 (アセチル化度 73.82%) より 14.56% 減少している。

3・3・2 赤外線吸収スペクトル

このグラフトポリマーをアセトンで溶解し、プレパラート上で、フィルム状にし、赤外線吸収スペクトルをとつてみたが、フェニールの吸収はなかった。

3・3・3 グラフトポリマーのケン化

試料 2g をアセトンに溶解後、N₅ 酒精カリ 200ml を加え、55 ~ 60 で 1.5 時間ケン化後、ひょう量した結果、収量は 1.40 ~ 1.45g であつた。

一方、同一条件化でケン化させた P.V.Ac.の部分的加水分解物の場合は 1.28 ~ 1.30g となつた。

このグラフトポリマーのケン化物を水に溶解させると 0.3 ~ 0.4 は溶解するが、残りの 1.1g は沈殿し、種々の溶媒でも溶解しなかつた。

4. 考 察

アセチル化度、グラフトポリマーのケン化物の重量からみると、グラフトポリマーが生成されているように思われるが、赤外線吸収スペクトルでは、フェニールの吸収がみられないので、赤外吸収スペクトルに吸収が現われない位、わずかにグラフ重合しているかもしれないが硝酸セリウムアンモニウムを開始剤として、P.V.Ac.の部分的加水分解物へ、スチレンをグラフト重合させ、グラフトポリマーの生成物を得ることは、この実験では認められなかつた。

以上の実験にあたり九州工業大学、森田助教授をはじめ工業化学化の研究室の方達の御指導を深く感謝します。

ノート：谷崎

文 献

1. 喜田源逸, 楼田一郎 繊維素工業
2. 共立出版
高分子化学講座 高分子物質の精製と化学反応
3. 渡辺市郎 日刊工業 ポリ酢酸ビニル樹脂

Studies in the partial products of the hydrolysis
of Polyvinyl Acetate

NOBUYUKI TANIZAKI

(Moji Custom, Nishikaigan - dori Moji - ku Kitakyushu City)

(Received May 31, 1966)

