

27. ポリ醋酸ウイニルのアセタール化 に関する研究

奈良崎 漢, 川 上 博

ポリ醋酸ウイニル(P.V.A.C)からポリヴィニルアセタールを作るには、P.V.A.Cから一旦ポリヴィニルアルコール(PVA)を作り更にアルデヒドを作用させるのであるが、PVACからPVAへの脱醋酸反応を酸触媒で行ふ場合には一般の操作でアセタール化することも出来る。特にPVACに未重合の醋酸ヴィニル(VAC)が残存する場合には酸触媒のためにVACが酸化されてアセトアルデヒド(A-Ald.)が生じるから、別にアルデヒドを添加しなくても或程度アセタール化が行ひ得られる。例えばPVAC 25%, メタール 50% 及 VAC 25% の溶液に4%の硫酸を加へ60°C、24 hrs. 反応せしめるとアセタール化度 60.5% のポリヴィニルアセタールが得られた。触媒として塩酸を使用した場合も略全様であつた。猶VACとA-Ald.とをアルデヒドに換算して等モル宛使用してアセタール化の速度を比較したがVAC添加の場合はA-Ald.添加の場合に比し初速度がやゝ小さいが24乃至48 hrs.後のアセタール化度は何れも60乃至70%で大差なかつた。次にポリヴィニルブチラールを作る目的からVACを含むPVACに酸触媒を加へて脱醋酸反応を行はしめたる後ブチルアルデヒド(B-Ald.)を添加してブチラール化を行へばA-Ald.とB-Ald.との混合アセタールが生成するわけである。例へばPVAC 24%, メタノール 12%, VAC 約5% 及醋酸エチル約5%, 触媒として硫酸4%添加、約1.9 hrs. 60°Cで反応せしめた後、B-Ald. 1モルを添加して23 hrs. 目に取出した。分析値は

反 應 時 間	19 hrs.	23 hrs.
残 存 醋 酸 (%)	19.2	9.1
アセタール化度 (%)		
A - Ald.	62.5	33.9
B - Ald.	—	49.2

であつた。猶 A-Ald. に依る反応が最初に起り後で B-Ald. 処理の行はれる上述の場合にも、亦 B-Ald. 処理を最初に行ひ後から A-Ald. 処理を行つても何れの場合にも後のアセタール化処理で最初に結合したアセタールが後から行ふ処理のために脱アセタール化する事を認めた。A-及 B-Ald. の混合アセタール化物の性質の一つとして水に対する膨潤性を測つた。

28. Diethylperoxide の熱分解に対する酸化窒素の影響

守 谷 健 一

Diethylperoxide の熱分解は温度 160°C より緩徐に始まり、 170°C 以上になると、或る圧力以上で爆発的に分解する。この反応は連鎖反応的特性と一分子反応的特性を併せ持つて居る様に考へられる。酸化窒素は有機自由基と結合することが知られて居る。今緩徐並に爆発的熱分解に酸化窒素の影響を検し分解機構を明らかならしめんとした。実験結果の主なるものは次の通りである。

1) Diethylperoxide と酸化窒素を諸種の比に混じてその緩徐反応を $170 \sim 240^{\circ}\text{C}$ まで測定した。この場合明らかに誘導期間が存在し、NO の量の増加と共に長くなる。而も之等の反応は一分子反応である。この反応の温度係数より、活性化熱を計算すると、 30K cal/mol を得る。これは NO を添加しない場合の活性化熱と一致する。誘導期間に於て極めて僅かの圧力減少が認められる。50% 以上の NO を添加すると、認められる反応は起らない。

2) 爆発的分解に対しては 1~3% の NO は殆ど影響がなく、5% 以上になると爆発限界圧が上昇し、誘導期間を生ずる。 230°C 以上では Diethylperoxide のみの爆発限界圧曲線に一致する。

3) 緩徐反応の誘導期間 τ と初圧 P 、絶対温度 T との間に次の関係がある。

$$\tau \cdot P^n \cdot e^{-\frac{T}{T_0}} = \text{const.}$$

n 及び T_0 は恒数である。爆発的分解に於ては以上の関係は成立しない。