

ポリビオールの末端基

On Some End-group of Polyviol

平 林 清・山本 昭二

Kiyoshi Hirabayashi and Shoji Yamamoto

序 ポリ醋酸ビニールを鹼化してポリビオールを作る際著しい粘度低下が起る。之の原因は主原子鎖中に異種結合主としてエステル結合¹⁾が存在し之れが分裂されて重合度低下を起す²⁾と一般に認められて居る。之の様な異種結合(エステル結合)が脱醋酸と同一の操作で分裂するとすれば出来上つたポリビオールの1つの末端基はOH基を持ち、他の1つの末端基は-COOH基を持つたものが生ずるはずである。種々の重合条件下で造られたポリビオールに就いてカルボン酸基を定量する事に依つて之の事實を裏付ける目的で実験を行った。

実験方法 ポリビオールは温水に溶解し易い事、及分子鎖分裂の数は極めて少なく従つてカルボン酸基も亦非常に微量であると言う豫想の下で O.II. Weber³⁾ の Methylene blau 法を採用した。

実験結果

(イ) 市販ポリビオール粉末

最も普通に市販されて居る溶液重合(アセトン)によるポリ醋酸ビニール(アセトンペースト50%, 重合度2500)を苛性ソーダで常法により鹼化したポリビオール(重合度1360)の粉末に就いて行つた結果が第1表である。(K=約3)

之のポリビオールでは瓦當り約0.2~0.23mgのカルボン酸基が測定された。之の試料の重合度が1000程度のもので全部均一になつて居ると假定すると之れは5本のポリビオール分子の内1本の分子末端基が-COOHである事を意味する。

(ロ) ポリビオール繊維

上述と全く同一の試料で紡糸された繊維について同様にカルボン酸基を定量した其の結果が第2表である。

第1表 ポリビオール粉末に於けるカルボン酸基

実験番号		1	2	3
試料	風乾重量(g)	0.3694	0.3619	0.2964
	乾燥/風乾	0.966	0.934	0.934
	乾燥重量(g)	0.3568	0.3387	0.2768
	処理後乾重	0.2794	0.3025	0.2407
	処理後/乾重	0.783	0.893	0.870
	使用 MeCl ₃ mg→cc.	24.6→100	18.4→100	14.8→100
比色	比検液 Vcc.	100	100	100
	標準液濃度 l/L	N/50000	N/50000	N/50000
	1/L	1.269	1.361	1.741
	収着 MeCl ₃ (mg) 使用 MeCl ₃ / 収着 MeCl ₃	0.520 47.3	0.465 39.6	0.372 49.5
mg MeCl ₃ /g Sample		1.860	1.540	1.544
mg COOH/g Sample		0.205	0.216	0.217
COOH 1當量に對する分子量		172000	208000	207000
CH ₂ CHOH/COOH		3910	4730	4400

平均値

mg COOH/g Sample 0.232±0.03
COOH 1當量當り分子量 196000±24000
CH₂CHOH/COOH 4450±540

第2表 ポリビオール繊維に於けるカルボン酸基

A: 水洗のみ未処理 (番號 1~2)

B: 水洗風乾後 160°C, 10分間熱處理 (番號 3~6)

實 驗 番 號		A Sample		B Sample			
		1	2	3	4	5	6
試 料	風 乾 重 量 (g)	0.4160	0.3351	0.3512	0.3655	0.3673	0.4835
	乾 燥 / 風 乾	0.9375	0.9375	0.979	"	"	"
	乾 燥 重 量 (g)	0.3898	0.3140	0.3440	0.3610	0.3596	0.4733
	MeCl 處理後乾 (g)	0.3789	0.3039	0.3339	0.3508	0.3440	0.4496
	MeCl 處理後 / 乾重	0.972	0.968	0.972	0.982	0.957	0.949
比 色 定 量	使用 MeCl mg→(cc.)	16.8→100	16.8→100	16.8→100	"	"	"
	被 檢 液 の V cc.	100	100	100	100	100	100
	標 準 液 濃 度	N/50000	N/50000	N/50000	N/50000	N/50000	N/50000
	I/L	1.409	1.802	1.957	1.451	1.615	1.394
	收 着 MeCl (mg)	0.451	0.360	0.327	0.439	0.399	0.455
使用 MeCl/收着 MeCl		37.3	46.7	51.4	38.3	42.0	36.9
mg MeCl/g Sample		1.190	1.185	0.980	1.25	1.16	1.011
mg COOH/g Sample		0.167	0.1669	0.138	0.176	0.163	0.142
COOH 1當量當りの分子量		268000	270000	331000	250000	276000	317000
CH ₂ CHOH/COOH		6090	6140	7520	5820	6270	7200

平均値 mg, COOH/g Sample 0.167.....0.154±0.022
 COOH 1當量當り分子量 269400..... 293500±4350
 CH₂CHOH/COOH 6120.....6702±882

第3表 乳化重合によるポリビオール粉末の末端基

(操作中溶解損失重量を考へに入れた場合)

試料	P.V. AC. P	P.V. A. P	K×10 ⁴	mg COOH/g Sample	COOH 1當量 に對する分子量	CH ₂ CHOH/ COOH	
A {	86-3	5850	2870	1.78	0.444	101300	2302
	86-4	19170	2170	4.08	0.735	61200	1390
	86-5	19615	2210	4.02	0.942	49900	1133
B {	87-1	14810	1470	6.09	0.611	73600	1670
	〃-2	9150	935	9.61	1.068	42100	957
	〃-3	9520	880	10.31	0.825	54500	1240
	〃-4	9920	950	9.42	1.269	35500	807
	〃-5	4760	920	8.87	1.075	41800	950
	〃-6	10260	920	9.87	1.158	3830	882
C {	89-2	5250	2330	2.38	(0.448)	(100300)	(2280)
	〃-3	14830	1700	5.21	0.835	53900	1223
	〃-4	7350	940	9.28	1.160	38800	881
	〃-5	7350	640	14.26	2.358	19100	435
D {	97-1	2820	710	10.5	0.731	61500	1397
	〃-2	3170	910	7.85	0.526	85500	1940
	〃-3	2920	590	13.52	0.896	51400	1168
	〃-4	3080	540	15.27	1.267	35500	807
	〃-5	3300	495	17.17	1.525	29500	670
	〃-6	3315	470	18.26	1.057	34300	780

粉末の場合より多少減少して居る (0.27~0.15mg) が矢張り COOH 基が大體のオーダーに於いて粉末と同様に存在して居る事が分る。

(ハ) 分裂数(K値)を異にする場合

重合條件に依つて分裂数が異つて來ると言う事、特に乳化重合⁹⁾に就いて著しい事であるが種々の乳化條件下で得られたポリビオールに就いて行つた實驗結果を第3表に略記する。

分裂する總ての結合がエステル結合であると假定し、分裂数 $(K = \frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AO}})$ と末端基の量の關係を求めると大體 45° の傾角を持つた直線關係が得られるはずであるが、實驗の結果各々の重合條件に屬する各群に於いて之の關係は直線となるが條件を異にすれば是の直線關係の傾角が異つて來る事が明瞭に認められた。之の事から乳化重合の條件によればかならずしも生ずる異種結合はエステル結合ばかりではあり得ないと言う事にならうと思う。

結 び 以上簡単にメチレンブラウ法に依つてポリビオールの一つの末端基 (—COOH 基) を定量し醋酸ビニールの重合操作やポリビオール纖維の紫外線吸収 (特に短波長紫外線による合成一號の脆化) 等の諸現象に關する知見を前進せしめる一助とした。

本研究先は櫻田、岡村兩教授の下で主として山本昭二、廣田美津江君の助力の下に行われた事を記し感謝の意を表する。

文 献

- 1) C. S. Marbel; J. A. C. S. **60**, 1045 (1938).
- 2) 大杉, 櫻田. 高分子化學 **45** 1 (1948)
- 3) O. H. Weber; Journ. für prak. Chem. **158**, 33, (1941).
- 4) 大石, 岡村. ポリアル會報 第4輯 22 (1947)

(昭和24年3月8日受理)

ポリビオールの高濃度溶液粘度 (第3報)

Studies on the Viscosity of High Thickness
Water Solution of Polyviol. III

曾根康夫・山本博道

Yasuo Sone and Hiromichi Yamamoto

前報¹⁾の實驗では何れも1種類の毛細管を用いて居たが、その後流出量と剪斷歪力の關係を明確にする目的から、直徑及長さが相互に異なる數種類の毛細管を用いて廣範圍に壓力を變化して流出量 Q cc/分を測定したが、その結果に就て簡単に報告する。