

性を指摘した。即ち酵素液を氷と食鹽とによる起寒劑で -2°C に冷却、生ずる氷を吸引濾過により分離すればデアスターゼの 89% を含有する 60% 濃縮液が得られる。

	分 量	pH	糖 化 力	デアスターゼ量
氷 の 部 分	40 cc	5.7	15	11
液 の 部 分	60 cc	5.6	85	89

別の實驗で -2°C ではデアスターゼの不活性化を起さない事を實證し得たので上記の方法は酵素液の濃縮の一手段であろう。

(昭和 24 年 3 月 4 日 受理)

醋 酸 ヴ ィ ニ ル の 高 次 重 合

On the High Order Polymerization of Vinylacetate

岡 村 誠 三・山 下 隆 男

Seizo Okamura and Takao Yamashita

重合操作を終つた後に行う水蒸氣蒸溜で重合物の粘度指數が上昇する現象に對し、Blaikie¹⁾ は醋酸ヴィニル(VAC)の 2 次的な重合が起るであろうと想像している。また大杉博士²⁾ はポリ醋酸ヴィニル(PVAC)を脱醋酸する際の重合度低下から PVAC 分子中に C-C 以外の異種結合が共存する事を推論された。其後櫻田教授³⁾ は VAC の重合で、重合の進行に伴つて PVAC の重合度(P_{A0})が上昇する事及び脱醋酸してポリヴィニルアルコール(PVA)として比較すると PVA の重合度(P_A)は重合の進行に依り變化しない事實に注目し、重合體分子の關與する 2 次的重合が起るものとして動力學的に解析された。本報告は櫻田教授の提出された反應機構を擴張し重合物分子の分岐を説明し、更に重合物の不溶化現象をも含めて總括的に考慮しようとするにある。

1) VAC の 2 次的附加重合

a) 一 般 的 取 扱

VAC の初濃度 1, 時間 t で生成する PVAC が x 基本モル單位とすれば,

$$dx/dt = k_B(1-x)(M^*) \dots\dots\dots (1)$$

此處に(M^*)は活性分子總濃度を, k_B は生長速度恒數を示す。次に PVAC と活性分子及び VAC と活性分子の衝突で 2 次的に側鎖に活性中心が生れ生長を續けて分岐が起ると假定し、夫々の速度恒數を k_B' 及 k_B'' とし時間 t に 2 次的附加重合を起す側鎖の數を y とすれば,

$$dy/dt = k_B'(x)(M^*) + k_B''(1-x)(M^*) \dots\dots\dots (2)$$

(1)と(2)とより,

$$dy/dx = (k_B'/k_B) \cdot x/(1-x) + k_B''/k_B \dots \dots \dots (3)$$

(3)を $x=0$ の時 $y=0$ として積分すれば,

$$y/x = -(k_B'/k_B) \left\{ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\} + k_B''/k_B \dots \dots \dots (4)$$

時間 t で存在する PVAC のモル数を n とすれば⁴⁾,

$$x/n = P_{AO} \quad y/n = K \dots \dots \dots (5)$$

K は PVAC 1 モル當りの 2 次附加重合側鎖の平均値で, 櫻田及藤川兩氏⁵⁾ に依れば,

$$K = P_{AC}/P_A - 1 \dots \dots \dots (6)$$

(5), (6)を(4)に代入すれば,

$$\left(\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AC}} \right) = -\frac{k_B'}{k_B} \left\{ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\} + \frac{k_B''}{k_B} \dots \dots \dots (7a)$$

b) 簡単化した場合

VAC. と活性分子との衝突に依る 2 次重合が無視出来る場合は⁶⁾

$$\left(\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AC}} \right) = -\frac{k_B'}{k_B} \left\{ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\} \dots \dots \dots (7b)$$

更にまた $k_B'' = k_B'$ が成立する場合は,

$$\left(\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AC}} \right) = -\frac{k_B'}{k_B} \left\{ \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\} \dots \dots \dots (7c)$$

2) 高次附加重合

上述の 2 次的附加重合側鎖に更に活性分子が衝突して z 個の側鎖が出来るとすれば同様に取扱つて, . . .

$$z/x = (k_{BIII}' k_B'/k_B) \ln(1-x) \left\{ 1 + \frac{1}{x} + \ln(1-x) \right\} \dots \dots \dots (8b)$$

所が $z/n = K'$ の値は(6)式の K に影響しない. 3 次及 4 次の附加重合が併行して起つていても, すべて(7)式で取扱える.

3) 高次分裂重合

2 次或は 3 次重合側鎖に活性分子が衝突して分裂し, 出来た切片が重合を續けるとすれば, 重合物中の重合側鎖の数は其れだけ減るから, (7b)及(8b)から,

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{AC}} \right) = & -\frac{k_B'}{k_B} \left\{ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\} \\ & - \frac{k_{BIII}' k_B}{k_B} \ln(1-x) \left\{ 1 + \frac{1}{x} + \ln(1-x) \right\} \dots \dots \dots (9b) \end{aligned}$$

更に高次の分裂重合も同様に取扱い得る.

4) 実験結果との比較

VAC. の 70 及 80°C に於ける塊状及溶液重合に関し行われた井上氏⁷⁾ の実験結果は(7a)式に適合し(圖省略), 得られる直線關係から第 1 表の恒数が算出された. 猶大石, 山形兩氏⁸⁾ に依る乳重合の場合特に高温では k_B'/k_B の値が大きい特徴がある.

第1表 (7a) 式 の 恒 数

重合方法	文 献	重 合 条 件	$k_B'/k_B \times 10^4$	$k_B''/k_B \times 10^4$
塊 状	井 上 ⁷⁾	70°C 空気なし	2.5	0.4
溶 液		80°C ベンゼン溶液	2.5	0.9
塊 状		70°C (空気 11cc./VAC 5cc.)	1.2	1.5
"		80°C (同 上)	1.7	1.9
乳 化	大石・山形 ⁹⁾	50 及 60°C (過硫酸加里 0.5%)	1.4	0.5
		70°C (同 上)	2.7	1.3

5) PVAC の 不 溶 化

活性分子濃度が大きく、分岐が著しく成ると架橋して不溶化する可能性がある。今(4)式で時間 t に存在する重合物を鹼化したとして、生成する PVA のモル数を m とすれば、 $x/m = P_A$ であり、 $y/m \geq 1$ ならば不溶化する。簡単の爲に(7b)式に代入し不溶化の条件を求めると

$$P_A \left(\frac{k_B'}{k_B} \right) \geq \frac{1}{-\left\{ 1 + \frac{1}{x} \ln(1-x) \right\}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

更に高次重合の影響が加われば上式はより複雑になる。実験として VAC 20 %及び過酸化ベンゾイル (BPO) 0 乃至 8 %を含む均一な PVAC 皮膜を封管中に 90°C, 7 hrs. 加熱した所、BPO, 0~0.8 %の間は不溶化せず P_{AO} が 1,010 より順次 2,300 まで増加、BPO 1.6%以上でアセトン不溶物の割合が増加した。BPO 8%では最初に可溶性であつた皮膜中の PVAC. 量の 93%が不溶化した。何れの条件で得られる PVAC. (不溶物も) も脱醋酸すれば可溶性 PVA. ($P=800 \pm 50$) ではば一定に變る。今 $P_A=800$, $k_B'/k_B=20 \times 10^4$ として(10)式に入れると重合率 65.0%以上で不溶化が起る事と成り、実験結果とほぼ一致する。PVAC. の不溶化及其れに関連した事項に就いては実験続行中である。

文 献

- 1) Blaikie Crozier; Ind. Eng. Chem., **28**, 1155 (1936).
- 2) 大杉鐵郎; 高分子化学 **5** 123 (1948).
- 3) 櫻田一郎; 日化年會(1948. 5. 3) No. 143 講演
- 4) 數平均重合度の推算が正確に出來ると假定する。猶此點に就ては松本昌一氏から私信で吟味が行われた。此處に感謝する次第である。
- 5) 櫻田一郎・藤川正臣・高分子化学 **2**, 1 (1945)
- 6) 講演報告後 Flory; J. A. C. S., **69**, 2893, 1947 が合成ゴムに就て 3 次元重合鎖の數に對しは×同様の式を發表してゐる事を知つた。
- 7) 井上良三, 高分子協會講演會講演(1947)
- 8) 大石良季・山形藤太郎・日化年會(1948. 5. 3) No. 139 講演

(昭和 24 年 2 月 28 日 受 理)