

Physical Properties of Vinyl Chloride Resins.
II. Physical Properties of Vinyl Chloride.
Kyūichi Mizutani and Kasane Yamoshita.

鹽化ヴィニル樹脂製造に関する研究

(第2報) 鹽化ヴィニルの物理的性質と分析法

通商産業技官 水 谷 久 一
同 山 下 申

1. 緒 言

鹽化ヴィニル單量體の物理性質は一部報告されてゐるが未だ發表されてゐない事項が少なく、合成實驗、或は工業化に不便を感じる。そこで我々は實驗室で比較的容易に得られる比重及び水、食鹽水、鹽酸、苛性ソーダ等に対する溶解度等を測定した。又氣相合成した鹽化ヴィニルを凝縮捕集するとき、アセチレンが必ず溶解してくるので、この兩者の精密な分析法を確立する必要を感じ、硝酸銀溶液を使用するエチレンとアセチレンの分析法¹⁾を準用して、比較的簡単に定量することができた。

そこでこの分析法を應用して鹽化ヴィニル液に溶解するアセチレン量も測定できた。

2. 鹽化ヴィニルの比重

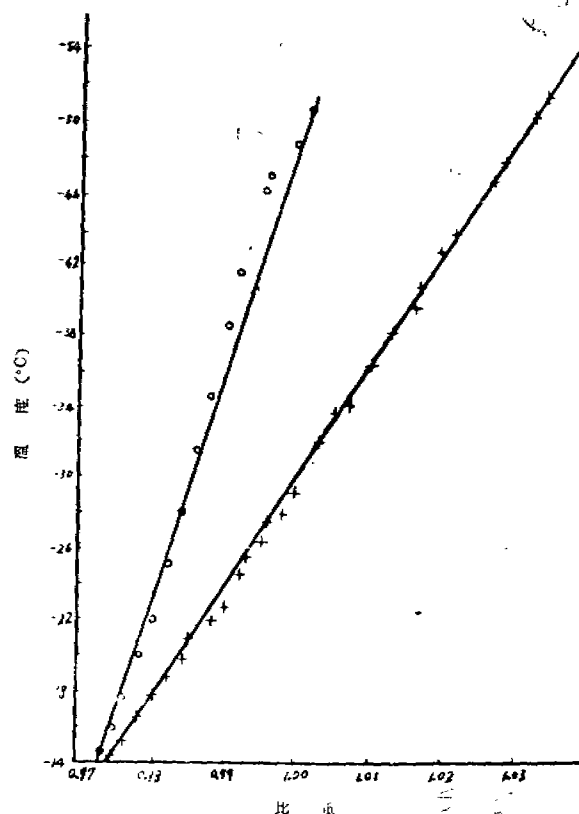
第1報により得られた粗製鹽化ヴィニルを3回精溜し、更に沸點 (-13.9°C) 以上に温めて約半量を氣化せしめ、殆んどアセチレンを含有しないと思われるものを純粹鹽化ヴィニルとして使用した。更に一度精溜した。

鹽化ヴィニルを -70°C に冷却し、純粹アセチレンを吹込んで飽和したものをアセチレン飽和鹽化ヴィニルとして使用した。

比重の測定には比重計を使用し、鹽化ヴィニル試料を薄ガラスビーカー中に入れ、これをドライアイス・メタノール中に浸して、鹽化ヴィニル液温を一定にし乍ら測定した。實驗の都合上、低温 (-55°C) から沸點迄漸次温度を上昇せしめ乍ら (約 14 時間を要した)、同一試料を用いて測定した。その結果は第1表、第1圖の如くで、Dale 氏が報告した沸點以上の比重を延長したものと比較的よく一致する。

3. 水に対する鹽化ヴィニルの溶解度

最初恒温水槽中に活栓付のアンブルを沈め、その中に一定量の蒸留水を入れ、僅に加壓した鹽化ヴィニルガスと接觸せしめ、振盪し乍ら活栓、ゴム管を経てガス溜中の鹽化ヴィニルのガス量の



第1圖 鹽化ヴィニルの比重

I : アセチレン飽和
II : 純粹鹽化ヴィニル

減少を測定せんとしたが、數日を経ても恒量に達せず、その原因がゴム管を透過して鹽化ヴィニルガスの逸脱によることを知り、この方法を放棄した。従つて止むを得ず吸収法による溶解度測定には次の如き原始的な方法を採用した。

吸収法 水銀を満した 20 cc のメスシリンダーを水銀浴に倒立させて真空を作り、この中に精製した鹽化ヴィニルガスを約 10 cc 入れ、恒温水槽に沈め、ガス體積一定となつてからその體積をよみ恒温の蒸留水を壓力差を利用してサイフン式に送りこみサイフン部の蒸留水減量から送り込まれた cc 數を求め、大氣壓にてガスの體積減少を

測定して水に對する溶解度を求めた。この裝置は大體第2圖の如くである。

滴定法 豫備實驗に於て蒸留水に鹽化ヴィニルを吹込み、飽和する時間を豫め求めておいて、恒温槽中に蒸留水を入れた容器を沈め、純鹽化ヴィニルガスを約 20 分吹込み、飽和した蒸留水に一

第1表 鹽化ヴィニルの比重

測定溫度 (°C)	純鹽化 ヴィニル	アセチレン 飽和鹽化 ヴィニル
-14.5	0.974	0.973
15.5	0.976	—
16.0	—	0.974
16.5	0.978	—
17.5	—	0.976
18.0	0.980	—
19.0	0.982	—
20.0	0.984	0.978
21.0	0.985	—
22.0	0.988	0.980
23.0	0.990	—
24.5	0.992	—
25.0	—	0.982
25.5	0.993	—
26.5	0.995	—
27.5	0.996	—
28.0	0.998	0.984
29.0	1.000	—
31.5	—	0.986
32.0	1.003	—
34.0	1.007	—
34.5	—	0.988
36.0	1.010	—
38.0	1.013	—
38.5	—	0.990
39.5	1.016	—
40.5	1.017	—
41.5	—	0.992
42.5	1.020	0.993
43.5	1.022	—
44.0	—	0.994
46.0	—	0.996
46.5	1.027	0.997
47.5	1.029	—
48.5	—	1.000
50.0	1.033	—
50.5	—	1.002
51.0	1.035	—
52.5	—	1.004
54.0	—	1.006

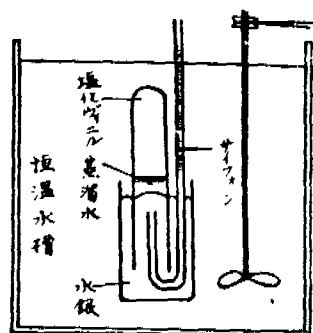
ASI 00001570

定量の臭素を加えて、鹽化ヴィニルを臭素化し、沃度リッ液を加えて過剰の臭素を臭化カリとし、遊離した沃度を沃度法によりチオ硫酸リッ液を用いて滴定した。

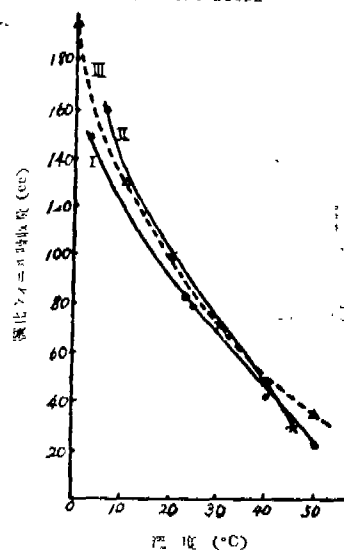
兩法の結果は第2表、第3圖の如くで、大體一致し、何れの方法によられたか明記してない。山田正盛氏の報告³⁾とも酷似している。

第2表 鹽化ヴィニルガスの水に對する溶解度 (標準狀態)

測定溫度(°C)	吸収法(cc/水cc)	滴定法(cc/水cc)
3	149	
6		169
19	107	
20		99
23	83	
25	79.5	
30	70	71
33		46.7
40	42.8	
45		30
50	23.0	



第2圖 吸収法による鹽化ヴィニル溶解度測定装置



第3圖 蒸留水の鹽化ヴィニル溶解量
I: 吸収法 II: 滴定法 III: 山田氏報告

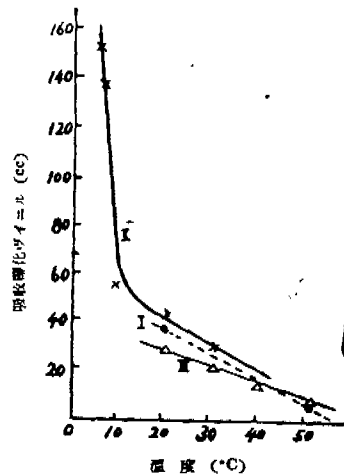
4. 飽和食鹽水、鹽酸、苛性ソーダ水溶液に對する鹽化ヴィニルの溶解度

飽和食鹽水に於ては蒸留水を同様に吸収法、滴定法の兩法を行つたが、第2表、第4圖の如く何れも大體に於て一致した値が得られた。

第3表 飽和食鹽水に對する鹽化ヴィニルの溶解度 (標準狀態)

測定溫度(°C)	吸収法(cc/食鹽水cc)	滴定法(cc/食鹽水cc)
5.5		153
6.0	—	138
9.5	—	56
20.0	37	42
30.0	31	28
40.0	15	15
50.0	7.2	

水と飽和食鹽水の溶解度を比較すると、6°C 以下では殆んど兩者が一致するのは食鹽の水に對する溶解度が少いのによるもので、20°C 以上になると後者は前者の半分以上となる。従つてもし鹽化ヴィニルガスを液中置換により集めるときには飽和食鹽水を使用することが望ましく、後述する鹽化ヴィ



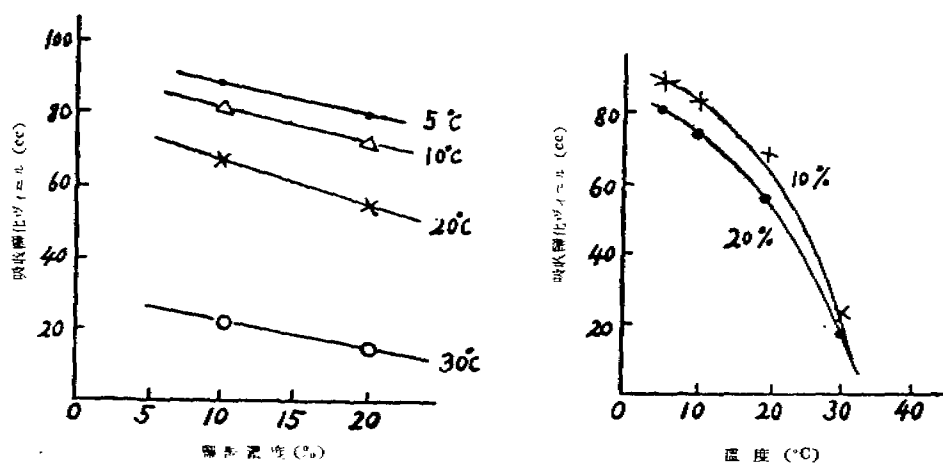
第4圖 飽和食鹽水の鹽化ヴィニル溶解量
I: 吸収法 II: 滴定法 III: 山田氏報告

ニルの分析には我々もこれを使用した。

鹽酸、苛性ソーダ水溶液の場合に滴定法は行い得ないので吸収法のみで鹽化ヴィニルの溶解度を測定した。鹽酸に於ては第4表、第5圖の如く、濃度の増大と共に多少溶解度を減少するが、温度の方がより大きな影響を与える。即ち 30°C を超えると鹽化ヴィニルは殆んど鹽酸に溶解しなくなる。従つて鹽化ヴィニル合成に於て、反應器よりでた生成ガス中の過剩鹽化水素の除去に使用する水洗塔は 30°C 以上に加温するのが望ましい。實際には鹽化水素の溶解熱が生成するから夏期等には外部から熱する必要はないと思われる。

第4表 鹽酸に対する鹽化ヴィニルの溶解度 (標準状態)

測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	鹽酸濃度 (%)	
	10.0	20.0
5	88.0	80.0
10	82.8	73.5
20	68.0	55.0
30	22.0	16.5

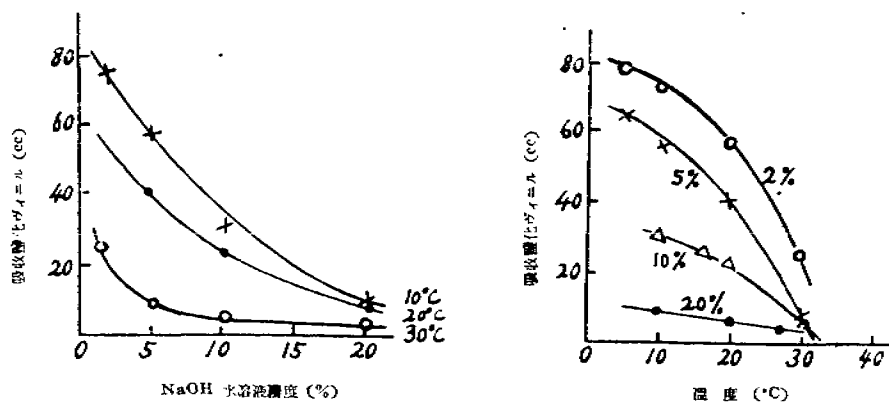


第5圖 鹽酸の鹽化ヴィニル溶解量

苛性ソーダ水溶液に於ては、第5表、第6圖の如く温度、濃度共に鹽化ヴィニル溶解度に大きな影響を与えるが、濃度 5% 以上、温度 30°C 以上では殆んど鹽化ヴィニルを溶解しないから、鹽化ヴィニル合成直後の水洗後行うアルカリ洗滌には上記の條件が適當と思われる。

第5表 苛性ソーダ水溶液に対する鹽化ヴィニル溶解度 (標準状態)

測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	水溶液濃度 (%)			
	2	5	10	20
5	78.7	64.5	—	—
10	73.5	56.8	31.5	8.7
16	—	—	25.8	7.0
20	57.0	41.3	24.0	6.6
27	—	—	7.8	5.0
30	25.7	7.6	5.0	3.0



第6圖 苛性ソーダ水溶液の鹽化ヴィニル溶解量

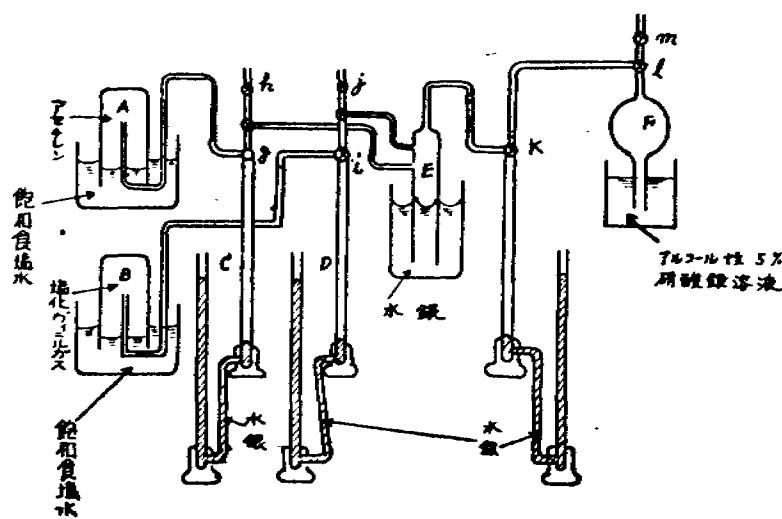
5. アセチレンの定量法

鹽化ヴィニル液化物のアセチレンの溶解度を測定したり、鹽化ヴィニル・アセチレン混合ガス中の兩者の成分比を決定する方法としては、イロスパー試薬を使用する方法もあるが、同試薬は不安定で使用する前に一々調製する必要がある、工場で行うには不便であるので我々は初め硝酸銀水溶液を使用し銀アセチライドを生成せしめて定量せんとしたが、鹽化ヴィニルは同時に硝酸銀溶液に溶解するので、上述の目的には不能であることを知り、アセチレンと銀鹽の反應が下式の如く進行して硝酸が遊離しこの硝酸の滴定によりアセチレン量を知る案



を利用した。

裝置としては第7圖の如きものを使用した。即ち A 及び B は共に飽和食鹽水を用いて内部を充し、



第7圖 鹽化ヴィニル・アセチレン混合ガスの分析裝置

この食鹽水を活栓 *G* 及び *I* 迄達せしめておく。ガスビュレット *C* 及び *D* の水銀は活栓 *H* 及び *J* 迄達せしめておく。その後 *H* 及び *J* を通してアセチレン (ボンベ充填品, 純度 99.8%) 鹽化ヴィニルを夫々 *A, B* に通し, *C, D* を用いて目的比のアセチレン及び鹽化ヴィニルの混合ガスを *E* 中に貯え, *E* より一定量の混合ガスをガスビュレット *N* を経て反應器 *F* へ通す。この *F* 中には豫め 5% のメタノール性硝酸銀水溶液を入れておく。

上記の反應式に従つてアセチレンを銀アセチリドとなし, 過剰の硝酸銀は食鹽水の注加により鹽化銀として沈澱せしめ, そのまゝ硝酸遊離による酸性度をフェノールフタレンを指示薬として $\frac{1}{25}N$ 苛性ソーダで滴定する (アルカリ性にして鹽酸で逆滴定した方が正確にでる)。この結果約 100 cc を試験に供する時には鹽化ヴィニルアセチレンの混合ガスの中に 2% 以上アセチレンを含有するときには 97% 以上, 1% 位のときには 90% 以上のアセチレンが検出できることを知つた。

我々は上述の方法を簡略化し, アセチレンの硝酸銀水溶液に対する吸収は極めて迅速なる點を利用して精溜鹽化ヴィニルの簡易分析を中間試験 (第 5 報参照) で實施している。

6. アセチレンの液化鹽化ヴィニルに対する溶解度

充分溜した鹽化ヴィニルを -70°C に冷却してアセチレン (純度 99.8%) を送り, 完全に飽和せしめた後, 目的の濃度のドライアイス・メタノール中に移して攪拌し乍ら過剰アセチレンを鹽化ヴィニルと共に逃がし, 残つた液を完全に氣化せしめて飽和食鹽水置換瓶に集める。

このガスを試料としてその一定 cc を前項の方法に従ひ分析した。かくして混合ガス中のアセチレンの含有率 $M\%$ が判れば次式を用いて鹽化ヴィニル (分子量 62.5) 100 g 中のアセチレン (分子量 26) の g 數 N が求め得る。

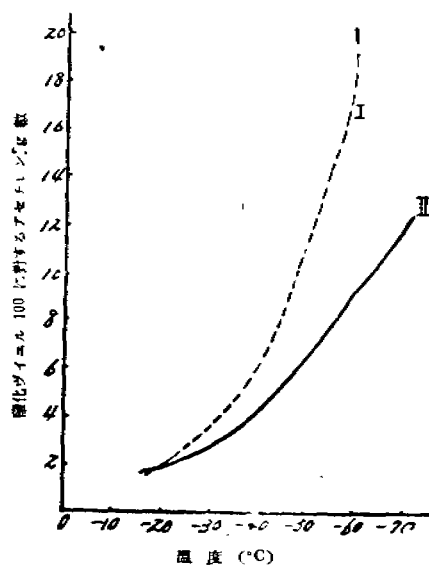
$$N = 100 \times \frac{1}{62.5} \times M \times \frac{22400}{100 - M} \times 26 \times \frac{1}{22400}$$

その結果は第 6 表, 第 8 圖の如くである。

第 6 表 アセチレンの鹽化ヴィニルに対する溶解度

測定温度 ($^{\circ}\text{C}$)	C ₂ H ₂ g/100g		鹽化ヴィニル 平均
	第 1 回	第 2 回	
-20	1.98	1.92	1.95
-30	2.85	2.79	2.82
-40	4.25	4.23	4.24
-50	6.53	6.66	6.60
-60	9.80	9.20	9.50
-70	19.7	11.4	11.10

この結果を見るとアセチレンは鹽化ヴィニルにかなりよく溶解し, 従つて精溜は相當丁寧に行つてアセチレンの除去をできるだけ行わないと重合に際し悪影響 (第 12 報参照) を及ぼす。然し合成鹽化水素をそのまま鹽化ヴィニル合成に使用したときに, 未反應アセチレン (54)



第 8 圖 鹽化ヴィニルのアセチレン溶解度
I: 阿部氏の測定 II: 我々の測定

ンを廢カスより回收することは水素の混入により困難となるから、鹽化ヴィニル捕集に於て、できるだけ深冷してアセチレンを鹽化ヴィニルに溶解せしめ、精溜時に溜出してくるアセチレンを回收する案も工業的に成りたつように思われる。

7. 總 括

鹽化ヴィニルの物理的性質の中で液化物の比重及び水、飽和食鹽水、鹽酸、苛性ソーダ水溶液に対する溶解度を求め、鹽化ヴィニルとアセチレンの混合ガスの簡易分析法を定め、これを利用して液化鹽化ヴィニルに溶解している飽和アセチレン量を求めた。

附記 本實驗は他の實驗を行う際、必要に迫られて行つたもので御指導を賜つた現所長島五郎博士、前所長岡田元博士、第2部長石村幸四郎博士、文獻を御教示戴いた日曹高岡工場渡部研究課長、並びに實驗に協力された富所員、佐合井榮次郎君、昭和電工、小泉包一氏、吳羽化學、阿部正吉氏、日産化學、岡々田孝夫氏、日本輕金屬、飯島英雄氏、電氣化學、吉弘良道氏、佐藤長太郎氏の諸氏、電大王學部學生安原、渡邊の兩君に感謝する。

(昭和24年11月16日記)

- 文獻** (1) L. T. Dana : J. A. C. S. 49, 2801 (1927)
 (2) W. H. Ross, H. M. Trumbull : J. A. C. S. 41, 1180 (1919)
 (3) 山田正盛 ; 合成纖維研究 1, 521 (昭19)