

氏名	おおきひろゆき 大木弘之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3988号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Studies on Synthesis and Physical Properties of Highly Isotactic Poly (vinyl alcohol) Derived from Poly( <i>tert</i> -butyl vinyl ether) (ポリ <i>tert</i> -ブチルビニルエーテルから誘導された高アイソタクチック ポリビニルアルコールの合成及び物性に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 堀井文敬 教授 渡辺 宏 教授 金谷利治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリ *tert*-ブチルビニルエーテル (poly*t*BVE) から誘導された、これまでで最もアイソタクチシターの高いポリビニルアルコール (HI-PVA) の合成および HI-PVA を始めとする種々の立体規則性 PVA の固体構造並びに物性を研究した結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、本論文の研究の背景と本論文の構成を述べている。

第2章では、均一系触媒である  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を触媒とした *t*BVE のカチオン重合及び得られた poly*t*BVE の変換による立体規則性 PVA の合成について詳細に検討している。PVA 中の *meso-meso* (*mm*) 分率 ( $f_{mm}$ ) は、触媒濃度の減少に伴って増大し、触媒濃度が 0.5mM 以下の場合、 $f_{mm} = 0.78-0.79$  と、これまでで最もアイソタクチシターの高い PVA (HI-PVA) が得られた。これは、触媒である  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  と、系中の微量の水分との配位子交換によって発生した新たな活性種  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が、高い立体規則性重合能をもつためと考えている。また、 $f_{mm}$  は  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} < \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 < \text{BF}_3 \cdot 2\text{MeOH} < \text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の順に増大することを明らかにしている。

第3章では、Vandenberg触媒及び硫酸塩-硫酸触媒などの不均一系触媒による *t*BVE のカチオン重合について検討している。Vandenberg触媒は、高温において均一系触媒より  $f_{mm}$  が高く、分子量も高い poly*t*BVE を与えること、特に Ti 系 Vandenberg触媒は、30°C で  $f_{mm} = 0.52$  の PVA を与えることを明らかにしている。また、立体規則性についての統計的解析により、Ti 系 Vandenberg触媒による *t*BVE の立体規則性重合は、 $\text{BF}_3$  錯体による均一系立体規則性重合と同様に、末端規制機構で進行していることを示している。一方、硫酸塩-硫酸触媒は、*t*BVE に対して極めて低い重合活性を示すことを明らかにしている。

第4章では、HI-PVA を始めとする立体規則性が幅広く異なる PVA について、その基本的な固体物性、分子構造及び水素結合状態と  $f_{mm}$  との関係を詳細に検討している。立体規則性 PVA の融点、結晶化度、結晶成分の  $^{13}\text{C}$  スピン-格子緩和時間 ( $T_{1\rho}$ ) はいずれも  $f_{mm}$  に大きく依存し、 $f_{mm} = 0.4-0.5$  付近で極小値を示すことを明らかにした。固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR による精密な構造解析をベースにして、これらの極小の主原因は、分子内または分子間水素結合を形成している連鎖に他方の水素結合を取り得る *racemo* (*r*) または *m* ユニットが導入されることによる乱れのためであり、*r* の導入による乱れの影響の方が大きいと推定している。一方、広角 X 線及び FT-IR 測定の結果、 $f_{mm} > 0.55$  では、通常の PVA とは異なる新しい構造の結晶が生成することを見出している。固体  $^{13}\text{C}$  NMR 法による詳細な解析の結果、 $f_{mm} > 0.7$  の HI-PVA の結晶領域内では、全ての水酸基が分子鎖に沿って分子内水素結合を形成していること、これらの HI-PVA の結晶領域にはほぼ組成に応じて *r* が導入されているが *gauche* は存在しないことなどを考慮して、各分子鎖は緩やかなラセン構造を取っていると推定している。

第5章では、固体  $^{13}\text{C}$  NMR により HI-PVA ( $f_{mm} = 0.78$ ) 及びシンジオタクチシターリッチな PVA (S-PVA,  $f_{mm} = 0.14$ ) フィルムの含水状態における構造および水素結合状態について検討している。 $^{13}\text{C}$  スピン-格子緩和過程の解析により、い

ずれの試料にも  $T_{1C}$  の異なる結晶成分、運動の制限された成分、可動成分が存在することを明らかにし、これらの  $T_{1C}$  の違いを利用して各成分のスペクトルを分離することに成功している。得られた各成分のスペクトルについて波形解析を行った結果、HI-PVA の結晶成分では第 4 章で述べた構造は含水によってほとんど影響を受けないが、S-PVA の結晶成分では含水によって分子内水素結合の確率が増大することを明らかにしている。また、運動の制限された成分は結晶成分と可動成分との界面領域を形成し、結晶成分と類似したコンホメーション、水素結合を形成していると指摘している。一方、可動成分では、溶液状態と同様に、 $mm$ ,  $mr$ ,  $rr$  に帰属される 3 本の CH 共鳴線が観測されること、これらの共鳴線の強度を解析した結果、立体規則性によらず、 $mm$ ,  $mr$ ,  $rr$  シークエンスは結晶領域と非晶領域にほぼ組成に応じて分配されていると結論している。

第 6 章では、結晶化度がほぼ等しい HI-PVA、アタクチック PVA (A-PVA,  $f_{mm} = 0.22$ ) 及び S-PVA フィルムの動的粘弾性挙動について検討している。いずれの立体規則性 PVA の非晶領域においても、 $-10^{\circ}\text{C}$  付近に局所変角運動に起因する  $\beta_a$  分散、 $70^{\circ}\text{C}$  付近にミクロブラウン運動に起因する  $\alpha_a$  分散が観測されるが、これらの分散の温度及び強度はほぼ等しいことを明らかにしている。一方、結晶領域では、HI-PVA については結晶欠陥に由来する局所運動に起因する  $\beta_c$  分散が明確に観測されるのに対して、S-PVA、A-PVA では観測されないこと、いずれの立体規則性 PVA においても結晶中の分子軸方向の分子運動に起因する  $\alpha_c$  分散が明瞭に観測され、その温度は、HI-PVA > S-PVA > A-PVA の順に減少することを明らかにしている。また、この順序は、第 4 章で示した融点あるいは  $T_{1C}$  の場合と同じであると述べている。

第 7 章では、HI-PVA とヨウ素との錯体形成について詳細に検討している。ホウ酸が存在しない系では、HI-PVA 水溶液は、S-PVA あるいは A-PVA 水溶液と異なり、ヨウ素との錯体形成に由来する青色を呈しないが、ホウ酸存在下では、HI-PVA を含む各種立体規則性 PVA 水溶液が青色を呈することを見出している。また、PVA-ヨウ素錯体の最大吸収波長における吸光度 ( $\lambda_{\max}$ ) は  $f_{mm}$  に大きく依存し、 $f_{mm} = \sim 0.5$  の PVA はホウ酸存在下にも関わらず、ヨウ素との錯体を形成しない。この傾向は、 $\alpha_c$  分散温度、融点、結晶化度、 $T_{1C}$  の  $f_{mm}$  依存性と良く一致すると述べている。一方、HI-PVA のヨウ素錯体水溶液のラマン散乱では、 $I_5^-$  に帰属される  $162\text{cm}^{-1}$  及び  $I_3^-$  に帰属される  $110\text{cm}^{-1}$  の吸収が観測されるとともに、低ホウ酸濃度では、 $178\text{cm}^{-1}$  近傍に屈曲した  $I_5^-$  に帰属される HI-PVA 特有の吸収が観測されることを見出している。以上の結果および延伸フィルムの広角 X 線測定の結果から、HI-PVA-ヨウ素錯体は棒状のポリヨウ素の周りを比較的伸びた HI-PVA 分子が取り囲んだモデルで表されると述べている。

最後に要約として、本論文で得られた研究成果について要約している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、ポリ *tert*-ブチルビニルエーテル (poly*t*BVE) から誘導された、これまでで最もアイソタクチシターの高いポリビニルアルコール (HI-PVA) の合成および HI-PVA を始めとする種々の立体規則性 PVA の固体構造並びに物性を研究した結果をまとめたもので、得られた主な研究成果は以下のように要約される。

(1)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を触媒とした *tert*-ブチルビニルエーテル (*t*BVE) の低温カチオン重合を行い、触媒濃度の低下に伴って *meso-meso* ( $mm$ ) 分率 ( $f_{mm}$ ) が増大すること、触媒濃度が  $0.5\text{mM}$  以下では  $f_{mm} = 0.78-0.79$  となり、これまでで最もアイソタクチシターの高い PVA が得られることを明らかにした。また、この結果は、系中の微量の水分との配位子交換により生成した  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  が、高い立体規則性制御能をもつためと推定し、配位子の異なる種々の  $\text{BF}_3$  錯体による *t*BVE の重合についても検討した。

(2) Ziegler-Natta 系触媒である Vandenberg 触媒、あるいは硫酸塩-硫酸触媒による *t*BVE の室温カチオン重合を行い、 $\text{BF}_3$  錯体による均一系重合と比較した。Vandenberg 触媒は、室温においても均一系触媒よりアイソタクチシターが高く、分子量も高い poly*t*BVE を生成すること、この系の立体規則性重合は、均一系と同様に、末端規制機構で進行することを明らかにした。

(3) HI-PVA を始めとする、立体規則性が幅広く異なる PVA の基本的な固体物性と  $f_{mm}$  との関係を詳細に検討した。その結果、融点、結晶化度、結晶成分の  $^{13}\text{C}$  スピン-格子緩和時間  $T_{1C}$  はいずれも  $f_{mm}$  の値に大きく依存し、 $f_{mm} = 0.4-0.5$  付近で極小値を示すことを明らかにした。固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR による構造解析の結果に基づき、この極小の主原因は分子内また

は分子間水素結合を形成している連鎖に他方の水素結合を取り得る *racemo* (*r*) または *m* ユニットが導入されることによる乱れであり、*r* の導入による乱れの影響の方が大きいと推定した。また、HI-PVAでは、その結晶領域には*r* ユニットも取込まれること、全OH基が分子内水素結合を形成することなどから、結晶中では分子鎖はゆるいヘリックス構造をとることを指摘した。

(4) 立体規則性の異なるPVAの動的粘弾性挙動について、結晶化度をほぼ同一に調製して検討した。いずれのPVAにおいても、局所変角運動に起因する $\beta_c$ 分散およびマイクロブラウン運動に起因する $\alpha_c$ 分散の温度には大差ないが、結晶中の分子軸方向の分子運動に起因する $\alpha_c$ 分散の温度は、 $f_{mm}$ に対してプロットした場合、融点などと同様に極小を示すことを明らかにした。また、結晶欠陥による局所運動に起因する $\beta_c$ 分散はHI-PVAのみに観測されることを見出し、これらの結果を主として分子内、分子間水素結合の形成により考察した。

以上本論文は、HI-PVAの新しい合成法を開発し、その構造、基本物性の特徴を明らかにしており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成20年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。