

氏名	松 沢 秀 二 まつ ざわ しゅう じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 5 4 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 3 月 23 日
学位授与の件要	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学位論文題目	ポリビニルアルコールの橋かけおよび分解に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 櫻 田 一 郎 教 授 岡 村 誠 三 教 授 堀 尾 正 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分子化合物としてポリビニルアルコールをとり上げ、その橋かけならびに分解反応に関する研究の結果をとりまとめたもので、12章からなっている。

第1章は、過ヨウ素酸により分解された、末端にアルデヒド基を有するポリビニルアルコールの酸性水溶液中における橋かけ反応について行なわれた実験的研究をのべたものである。よく知られているごとく、ポリビニルアルコールの主構造は、1.3グリコール結合からなっているが、普通のポリビニルアルコールは、100個の基本単位あたり、1ないし2個の1.2グリコール結合を有し、この結合は、過ヨウ素酸により切断され、切断末端にアルデヒド基を生じる。このアルデヒド基は、酸性媒体中で、ポリビニルアルコールの水酸基と反応して、分岐あるいは橋かけ反応を起こす。著者は、これらの反応を粘度的に追跡し、分解ポリビニルアルコールは、次第に分子量を上昇し、ついに全体がゲル化するが、この反応は、1分子あたりのアルデヒド基の多いほど、またポリビニルアルコール水溶液の濃度が高いほど、速やかであることなどを認めた。

第2章においては、1分子あたり1個および2個のアルデヒド基を有する2種のポリビニルアルコール混合物の分子間アセタール化反応による分子量上昇の統計的計算を行ない、関係式を誘導し、二三の仮定の下に、上記のアセタール化反応の速度定数を計算し、その定数の値が、同一条件下におけるホルマール化反応のそれと比較して著しく大きいことを認めた。

第3章から6章は酸化分解に関する研究をとり扱ったものであり、第3章においては、ポリビニルアルコールの水溶液中における過マンガン酸カリによる酸化分解が研究せられた。その結果によれば、過マンガン酸カリはポリビニルアルコールの主鎖1個処の切断に4分子の割で消費され、酸化分解したポリビニルアルコール分子は、末端にカルボキシル基を平均1.5個、カルボニル基を0.5個有し、この末端以外に分解ポリビニルアルコール分子1個あたり2～3個のカルボニル基が存在することになる。これらの官能基の生成には、消費された過マンガン酸カリからの酸素がすべてあずかるとして、実験結果の合理的な説

明が可能である。

第4章では、重クロム酸カリによる分解が研究せられた。この分解の場合には、主鎖1個処の切断に、重クロム酸カリ5分子が消費され、末端はカルボキシル基あるいはカルボニル基より成立するが、後者は前者よりやや多い。また、末端以外にも、1分子あたり、6~8個のカルボニル基が存在する。この場合にも、消費された重クロム酸カリからの酸素がすべて反応にあずかるとして、実験結果の合理的な説明が可能である。

第5章では、過酸化水素による分解が研究せられた。無触媒では、30°Cではほとんど分解が認められず、60°Cにおいて、はじめて分解が起こったが、アルカリ触媒の存在では30°Cにおいても分解が起こり、1個の主鎖結合の切断に、10個の過酸化水素分子が消費せられた。この条件で切断したポリビニルアルコール分子は、カルボキシル基とカルボニル基を、ほぼ1個ずつ持っており、末端以外のカルボニル基の存在は認められなかった。さらに、過酸化水素による酸化分解の場合には、1.2グリコール結合がかなり切断されやすいことが明らかになった。

第6章においてはオゾンによる酸化分解が研究せられた。60°Cでオゾンをポリビニルアルコール水溶液に吹き込み反応を行なうとき、アルカリ性では、中性および酸性の場合より反応速度ははるかに大きかった。また分解により生成する末端はカルボニル基とカルボキシル基で、前者は全生成末端の70%を占めた。酸化分解は、鎖状分子に沿って無秩序におこり、特に1.2グリコール結合が、より容易に分裂するとの傾向は認められなかった。

第7章から9章は放射線分解に関する研究をとり扱ったものであり、第7章では、空気中での固体ポリビニルアルコールに対する γ 線の照射の研究が行なわれた。総線量 9×10^7 rまでは分子の切断が支配的に起こり、そのG値は0.9であった。切断により、等量のカルボキシル基とカルボニル基が生じ、その和は全末端数に等しかった。また末端基以外にも主鎖中にカルボキシル基が、1分解分子あたり3個程度存在することが明らかになった。なおその反応機構としては、 γ 線により直接切断したポリマーラジカルおよび、いったん生じたケトン基の属するC-C結合で γ 線切断したポリマーラジカルが、主として共存する酸素と反応して、上のような結果が得られるものであろうとの説明が提出されている。

第8章は、真空下における固体ポリビニルアルコールに対する γ 線照射をとり扱ったものであり、この場合には、総線量 1.1×10^8 rまでは切断が支配的に起こり、G値は1.0であった。切断によりカルボキシル基に比較し、やや多くのカルボニル基が生じるが、それらの和は全末端数の30~40%であった。この場合にもやはり、末端以外のカルボニル基が、1分解分子あたり2個程度存在した。

第9章では、2.5~3倍の水を含んだポリビニルアルコールの照射実験が行なわれた。この場合には、 1.2×10^7 rまで切断が支配的に起こり、見かけのG値は6.7であった。切断によりカルボニル基が圧倒的に多く生じるが、カルボキシル基も少量生成し、それらの和は全末端基数の60~70%であった。この場合、まず水から生じたヒドロキシラジカルがポリマーと反応し、ポリマーラジカルを作り、このラジカルが、パーオキシラジカルと反応するためにケトン基が生成すると考えられる。ついで、このケトン基の属するC-C結合がさらに切断し、ヒドロキシラジカル、水素ラジカルおよび酸素と反応するために、上のような結果が得られるものと考えられる。

第10章から12章は、酸性物質の存在下におけるポリビニルアルコールの分裂ならびに橋かけ反応をとり扱ったものであり、第10章においては、塩酸の存在下における分解が研究せられた。濃度20%の塩酸を用いるときには、60°C以上で分解が起こり、分解により生じる末端の約半数がカルボキシル基あるいはカルボニル基としてとらえられ、また二重結合の存在が赤外吸収スペクトルより明らかになった。著者は、この分解の際、水素イオンが関与する脱水反応の起こることを推定している。

第11章においては、塩酸との反応によって生じたカルボキシル基によるエステル化、アルデヒド基によるアセタール化反応を利用して、ポリビニルアルコール分子間に橋かけ反応を起こさせ、ポリビニルアルコール皮膜あるいは繊維を不溶化することが試みられ、これに成功したことが述べられている。しかし、生成物はかなり着色していた。

第12章においては、酸性物質の存在下で、高温で脱水反応を起こさせて、ポリビニルアルコールを不溶化することが試みられた。すなわち硫酸アンモニウムを含浸させたポリビニルアルコール繊維を200~230°Cで10分間加熱し、120°Cの水にも不溶の繊維が得られた。このものは、赤外吸収スペクトルで調べたところ、カルボニル基と、C-C間の二重結合が認められた。不溶化には、分子間の脱水反応が大きい役割を演じていると考えられる。この場合も生成物の着色はまぬがれ難かった。

論文審査の結果の要旨

高分子の橋かけおよび分解反応は、高分子化学にとって重要な反応であるが、第2の物質を仲介としない橋かけ反応ならびに、熱分解、加水分解以外の分解反応に関しては従来研究、報告されている例は必ずしも多くない。著者は、ポリビニルアルコールを試料として、これらの問題について系統的な研究を行なった。

第1章、第2章においては、過ヨウ素酸で分解された、末端にアルデヒド基を有するポリビニルアルコール分子間のアセタール化反応による分岐、橋かけ反応に関し研究を行ない、その反応動力的解釈に成功した。

また、第3章から6章においては、水溶液中におけるポリビニルアルコールの過マンガン酸カリ、重クロム酸カリ、過酸化水素、オゾンなどによる酸化分解について研究を行ない、分解物について、その末端基の検出、定量に成功し、分裂反応以外にも、酸化反応が起こり得る場合のあることを確かめ、それぞれの場合について合理的な酸化機構の解釈を提出している。

第7章から第9章は、ポリビニルアルコールの γ 線による分裂反応を研究したものであり、固体のポリビニルアルコールを空気存在下に照射する場合には、切断個処に、等量のカルボキシル基とカルボニル基の生成することを認め、放射線分解が窮局においては、その本性が、酸化分解にほかならないことが明らかにせられた。真空下における分解の場合には、末端基は、全末端基数の30~40%程度しか検出されなかったが、この際起こる化学反応の一端は明らかにせられたということができよう。水の存在下に照射した場合の分裂機構に関しても、実験結果にもとづき巧みな解釈が提出されている。

酸性物質の存在下におけるポリビニルアルコールの分裂、橋かけ反応などに関しては、その機構の説明は、必ずしも満足であるとはいえないが、興味ある事実が見出されており、工業的にも多くの示唆を与える。以上説明したごとく、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。