

【225】

氏名	藤井 冽 ふじ い きよし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第35号
学位授与の日付	昭和39年12月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ポリビニルアルコールとくにその立体特異性に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 岡村誠三 教授 桜田一郎 教授 堀尾正雄

論文内容の要旨

ポリビニルアルコール (PVA) は日本で開発された合成繊維ビニロンの原料としてわが国の高分子研究の中で重要な位置を占めて来た。そしてその結晶構造の解釈をめぐるいろいろと論議されて来た所である。本論文は著者が種々の角度から検討を加え各種の研究手段を組み合わせることにより研究を行ないその結果をまとめたもので5篇より成っている。

第1篇は緒言であって従来の研究結果を要約し本研究の主旨や目的を明らかにしている。

第2篇は PVA の立体特異性に関する研究を取りまとめたもので著者の最も力を注いだ部分であり、9章に分けられている。第1章ではビニルエーテルよりの PVA の合成について研究し特にアイソタクチックポリビニルベンジルエーテルおよびポリビニル tert -ブチルビニルエーテルを無水酢酸とルイス酸によってアセチル化してポリ酢酸ビニルを誘導する試みを研究した。この場合均一系で反応は完結まで進み、かつ立体特異性の保持もかなりよい事がわかった。第2章ではギ酸ビニルの低温ラジカル重合について研究しある条件下では結晶性のポリマーが得られその繊維 X 線図は 5.0A の反復周期を与えシンジオクチック構造を強く示唆した。第3章ではポリビニルエーテルから得られた PVA をギ酸エステル化してポリギ酸ビニルとし X 線繊維図に 6.55A の反復周期を認めこのアイソタクチックポリギ酸ビニルについて単位胞を決定しその構造がポリスチレンのそれとよく似通っている事を明らかにした。第4章では種々の PVA 試料のギ酸エステルの形での判別をまとめている。ポリギ酸ビニルは X 線回折だけでなく、赤外線吸収スペクトルにおいてもアイソタクチック構造とシンジオタクチック構造とそれぞれに応じて異なった結晶化バンドがあり結晶化の状態を観察してその立体特異性を知りうる事が明らかとなった。第5章では PVA の赤外線吸収スペクトルについて調べた結果を述べたもので特に 916cm^{-1} バンドがシンジオタクチック構造と密接な関係にある事を明らかにした。第6章では PVA のアセタール化物の加水分解速度と立体特異性の関係を研究しシンジオタクチック部分が多いほどアセタール化物の加水分解速度が大であることを知った。第7章ではポリ酢酸ビニルとポリギ酸ビニルのけん化速度を調べている。いずれの場合にも

シンジオタクチックな試料ほど、けん化速度が大きいと言う結果が得られた。第8章ではポリ酢酸ビニルおよびポリ三フッ化酢酸ビニルの結晶性と立体特異性の関係が調べられている。ポリ酢酸ビニルはその立体特異性と無関係に何れも結晶し難くまたポリ三フッ化酢酸ビニルはPVAに近い結晶性と立体特異性の関係があることを明らかにしている。第9章はPVAの結晶性の問題について論じたものである。アイソタクチックPVAは結晶性に乏しくかつその主鎖は平面ジグザグ形であり、アイソタクチックPVAもシンジオタクチックPVAも何れも反復周期2.5Åの本質的に大差のない繊維図形を与えることが明らかになった。つまり容積が比較的小さく、かつ相互作用の大きい水酸基を側鎖にもつPVAは極めて特異な性質をもつものである事があらためて強く認識されたわけである。

第3篇はギ酸ビニルに関する研究をもとめた部分であり、7章より成っている。

第1章ではギ酸ビニルの重合を取扱っている。ホルミル基の相互作用に基づいて立体規則性制御効果が現われ例えば種々の溶剤中で重合するとえられるPVAの1.2グリコール結合が変化する事を明らかにしている。第2章はポリギ酸ビニルの溶液粘度と分子量との関係について調べた結果がまとめられている。PVAやポリギ酸ビニルに比べて極限粘度数はかなり低い。第3章では種々の温度で重合して得られるポリギ酸ビニルが性質を異にする事を明らかにし特に第4章ではその結晶性の相異が大きいことを明らかにしている。第5章ではポリギ酸ビニルから得られるPVAがポリギ酸ビニルから得られるものと異なり1.2グリコール結合も少なく、より規則性がすぐれている事を明瞭にしている。第6章ではギ酸ビニルの重合の際に分子内連鎖移動反応がおこっていることを反応速度論的な取扱いから導き出した。第7章ではアルデヒド中で重合して得られる低重合度ポリギ酸ビニルがポリモルフィズムに基づくと思われる特異な結晶性反射を示すことをのべている。

第4篇は金属アルキルによる酢酸ビニルの重合について調べた結果をまとめたもので5章より成っている。

第1章では金属アルキルと酢酸ビニル等のモノマーとの混合物を赤外線吸収スペクトルによって調べC=Oの位置に付加の起っていることを知った。第2章と第3章ではそれぞれジアルキルカドミウムとトリエチルホウ素による酢酸ビニルの重合を調べている。第4章では得られるPVAに含まれるカルボニル基の量が金属アルキルの種類によって異なる事を明らかにした。第5章ではトリエチルホウ素による酢酸ビニルの重合に対するアルデヒド添加の影響が調べられている。

第5篇は緒言である。

論文審査の結果の要旨

合成繊維ビニロンの原料として、ポリビニルアルコール(PVA)は日本の高分子化合物としてとくに重要な位置を占めて来たがその立体構造は必ずしも明確に成っていない。著者は各種の研究手段を組み合わせる事により研究を進めこの点についてかなり明瞭な結論に達している。

まずビニルエーテルの重合から出発してアイソタクチックPVAを合成しさらにそれからポリギ酸ビニルを誘導してそのX線図から立体構造を確認している。この結果はPVAの側鎖OH基の立体配置をはっきりした形でとらえる事が出来た最初のものである。さらにPVAの立体特異性については赤外線吸収の

916cm⁻¹ バンドとシンジオタクチック構造との深いつながりを見出した PVA およびその誘導体の化学反応性が立体特異性によってどのように影響されるかについても調べ、いくつかの新しい実験事実を見出している。とくに PVA のアセタール化反応によりその化学反応性から立体特異性について定量的な知識の得られる事を認めている。

さらにギ酸ビニルを他のビニルエステルと比較し、とくにその重合がモノマーの会合状態によって大きく影響される事を見出し、また分子内連鎖移動反応のおこる珍しい例である事も見出されている。なおポリギ酸ビニルの溶液については従来研究例がなかったがその溶液粘度と分子量との関係を明らかにした。

またギ酸ビニルからえられる PVA が酢酸ビニルよりえられるものにくらべてより規則性に富む構造を有することを明らかにし、これは実用上からも重要な意味をもつ結果である。

これを要するに本研究は PVA の立体特異性に関し各方面から詳細な研究を進め幾多の重要な点を解明したものであって学術上工業上寄与するところがすくなくない。よってこの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。