

氏 名	杉 井 新 治
	すぎ い しん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 581 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学位論文題目	ポリビニルアルコールより誘導した高分子電解質複合体 に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 北 丸 竜 三 教 授 中 島 章 夫 教 授 伊 勢 典 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ポリビニルアルコール (PVA) より種々の高分子電解質を誘導し、これらを成分として得られるイオン結合性高分子複合体に関し、その複合体形成の法則性および生成物の基礎的物性についての研究結果をまとめたものであり、緒言、本論 8 章および総括からなっている。

第 1 章の緒言では、天然および合成高分子電解質の複合体およびその生成反応の機構が生化学などの立場からばかりではなく、材料科学的立場からも関心が持たれるようになった歴史的経過がのべられ、本論文の学問的および応用面における位置づけがなされている。正、負 2 種の高分子電解質水溶液を混合すると複合体が生成し混合液は懸濁する。この濁懸液の濁度測定、生成物の組成分析により、その生成機構に関する情報が得られる。第 2—4 章にはその結果を、また第 5—第 8 章にはこれら複合体の固体物性について述べている。

第 2 章には弱塩基性のアミノアセタール化 PVA (PC) と強酸性の硫酸化 PVA (PSA) の系について複合体形成に対する混合条件の影響が詳しく調べられている。その結果、i) 濁度曲線 (濁度と混合比の関係曲線) は通常一つの極大値を持ち、その位置は混合順序、かくはんの有無によっては変化せず、それに対する混合比は $\text{pH} \approx 6$ 以下では化学量論的当量と一致し、生成物の組成比もその混合比に対応することが組成分析から確められ、ii) 同じ条件下で、かくはんの影響は混合比が当量でない場合にあらわれ、かくはんを行なわないとその組成は当量となるがかくはんを行なうと当量からかたよることが見出され、iii) その理由を、複合体形成時に生成する低分子塩イオンの複合体粒子内での挙動ならびにポリイオン間のイオン結合の再配列とかくはんの関係において考察している。

第 3 章には、強塩基性のジエトキシエチルトリメチルアンモニウムによるアセタール化 PVA (PTC) と強酸性の PSA の系の複合体形成について、混合液の pH 、低分子塩および有機溶媒の添加による影響などを述べている。濁度曲線の極大値に対応する混合比は pH に関係なく一定で化学量論的当量に一致し、組成分析の結果もこれに一致することが見出されている。

第4章では弱塩基性の PC と弱酸性のカルボキシルメチル化 PVA (PA) の系について複合体形成が調べられ、i) 濁度曲線の極大値に対応する混合比はどの pH においても組成分析の結果と一致するが、解離度より推定される化学量論的組成には一致しないことが、種々の置換基密度のものについて明らかにされている。その理由について、ii) 高分子濃度、共存する低分子塩、反対符号の高分子イオンによる解離促進効果、置換基の活量係数の相互関係などの点から検討した結果がのべられている。また高分子電解質自身による塩としての効果も調べられている。

第5章では弱塩基—弱酸系の PC-PA 系と強塩基—強酸系の PTC-PSA 系について、複合体皮膜の作成法ならびにその水などに対する膨潤性、機械的性質、熱処理の効果を調べている。熱処理の効果は PTC-PSA 皮膜では認められないが、PC-PA 皮膜では120℃以上で熱処理を行なうと水膨潤度の低下と水中における強度の向上が認められ、イオン結合の一部がアミド結合を形成したことによるものと推論されている。

第6章では各種イオン結合性複合体の赤外スペクトル解析を行なっている。前述の PC-PA 皮膜の熱処理によるアミド結合の生成が確かめられ、また第2級アミノ基を持つ PVA 誘導体と PA、PC とカルボキシル基を持つ種々の高分子電解質や低分子のジカルボン酸の混合物などにおいても熱処理により同様にアミド結合が生成することを確認している。

第7章には PC-PA 複合体熱処理物の膨潤性と その構造の関係を架橋物の膨潤性に関する Flory の式を背景にアミド結合量と残存するイオン結合量から検討し、PC のアミノ基による水素結合の存在などを推察した結果についてのべられている。

第8章では PC-PA 複合体を PVA に混合し、その皮膜および繊維についてその混合効果を調べている。PVA 中でも熱処理によりアミド結合が形成され、優れた耐熱水性と機械的性質を持つものを製造しうるものがのべられている。

第9章には Mie の光散乱理論に基づいて、3つの異なった波長での濁度から、懸濁粒子の大きさ、濃度および相対的屈折率を同時に求める方法をのべている。これは第2章より第4章における濁度測定の取り扱いに応用されている。

論文審査の結果の要旨

高分子電解質のイオン結合性およびその複合体に関しては、生化学などの立場ばかりではなく、工業的応用の面から、材料科学的立場からも深い関心が持たれている。本論文はポリビニルアルコール (PVA) より誘導される種々の高分子電解質に関し、そのイオン結合性を系統的に調べると共にその研究に基づいて造られる高分子複合体について、イオン結合による交さ結合効果を材料科学的見地から研究したもので、得られた成果を要約すると次のようである。

1) 正負の高分子電解質水溶液を混合した場合の濁度曲線において、混合順序、かくはんの有無に無関係にある混合比で濁度は極大点を示し、その混合比は生成する複合体の組成比に一致する。

2) この混合比 (= 組成比) は強塩基と強酸の系であるジエトキシエチルトリメチルアンモニウムによるアセタール化 PVA と硫酸化 PVA (PSA) の系では化学量論的当量に一致するが、弱塩基と弱酸の系

であるアミノアセタール化 PVA (PC) とカルボキシメチル化 PVA (PA) の系では一致しないことを見出し、これは高分子濃度および共存する低分子塩による効果でもあることを実験的に確めている。また高分子イオン相互による解離促進効果および置換基の活量係数の相互関係などによっても定量的に検討している。

3) 混合比が当量でない場合の複合体形成について、混合時のかくはんの影響を PC (pH $\approx$ 6) と PSA の系について調べ、その効果を、複合体形成時に生成する低分子塩の複体内における滞在時間およびポリイオン間のイオン結合の再配列に関連させて説明している。

4) PC-PA 皮膜を熱処理することによって著しい水膨潤度の低下と水中における機械的強度の向上を認め、これはイオン結合 $-\text{NH}_3^+ - \text{OOC}-$ の一部がアミド結合 $-\text{NH}-\text{CO}-$ を形成したことによるものであることを指摘した。これに関連して第2級のアミノ基を持つ PVA 誘導体と PA の系、PC とジカルボン酸の系、さらに PC とカルボキシル基を持つ高分子電解質の系においても同様な現象が認められることが確められた。

5) PC-PA 複合体を PVA に混合した混合効果が、皮膜および繊維について調べられ、適当な混合比と熱処理条件とにより、優れた耐熱水性と機械的性質を持つ材料を製造しうることが示された。

以上を要するに本論文の研究は、工業的基盤を持つ PVA を出発原料とし、その OH 基の反応性に着目して、塩基度および酸度の異なる種々の高分子電解質を合成し、その複合体形成の機構について定量的な解明を加えるとともに、この種の高分子電解質複合体の材料科学的応用について検討したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。