

氏 名	矢 野 誠 や の まこと
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 291 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 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	ポリ塩化ビニルの光化学に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 島 安 則 教 授 中 島 章 夫 教 授 田 村 幹 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリ塩化ビニル (PVC) の光化学反応, とくに分子鎖に共役二重結合連鎖 (ポリエン) を生成する反応の機構と, それらの光化学反応においてあらわれる分子鎖の構造や運動などの高分子特性の効果について研究した成果をまとめたもので, 8章からなっている。

第1章では, 本論文全体の緒論として, 本研究の目的を述べ, この論文の内容の概要について記している。

第2章では, PVC に紫外線 (波長 $185\text{ m}\mu$) を照射したときに起こる光化学的諸反応を, 紫外一可視吸収スペクトル, 赤外吸収スペクトル, 電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル, ゲル分率などの測定によって調べた結果についてまとめている。PVC に紫外線を照射することによって脱塩化水素反応が開始され分子鎖にポリエンが生成するが, それに伴って分子鎖間の架橋や分子鎖の切断も起こる。また, 酸素の存在下ではカルボニル基が生成する。さらに, 紫外線照射によって生成したポリエンは室温ではその共役二重結合数 (n) が10以下の比較的短いものであるが, その照射試料を PVC のガラス転移温度以上に加熱すると, n が20以上の長い共役連鎖をもつポリエンへと成長することも明らかにしている。これらの諸反応を定量的に解析し, 反応機構を明らかにすると共に, 各反応の量子効率を決定している。

第3章では, PVC の光化学初期反応機構を検討するため, PVC の二量体に相当する 2, 4-ジクロロペンタン, ならびに, 三量体に相当する 2, 4, 6-トリクロロヘプタン, また, PVC 分子鎖での異種結合に対応する 2, 3-ジクロロブタンなどの低分子モデル化合物について, それらの紫外線照射による直接光分解反応や, 二臭化エチレンを増感剤として増感光分解反応について研究した結果について述べている。光化学反応生成物をガラクマトグラフィによって分析・分取し, 赤外吸収スペクトルとマスマスペクトルの測定によって同定した結果から, 2, 4-ジクロロペンタンの直接光分解における脱塩化水素反応の機構には, C-Cl 結合の光化学的な切断によって生じた塩素原子の水素引抜きによって開始されるラジカル機構と, 光励起された 2, 4-ジクロロペンタン 分子からの塩化水素の直接分子脱離によるものとの二つの機構があ

ることを明らかにし、それらの機構における分子のコンフィグレーションの効果について検討している。

第4章では、PVCにおける光化学的ポリエン生成反応とその成長反応の機構を高分子鎖の構造および運動と関連してより明らかにするため、ポリ臭化ビニル (PVB_r)、ポリ沃化ビニル (PVI)、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、塩化ビニルと臭化ビニルの共重合体、塩化ビニルと塩化ビニリデンの共重合体、塩化ビニルとイソプロペニルクロリドの共重合体、その他 PVC 以外のハロゲン化高分子におけるポリエンの生成・成長反応について研究した結果をまとめている。ポリエンの生成反応の量子効率は炭素—ハロゲン結合の光化学的解離の効率によって支配され、ポリエン成長の反応は各モノマー単位における脱ハロゲン化水素反応の離易によって速度が決まることを明らかにしている。PVB_r については、波長 254 m μ の紫外線照射によって、共役連鎖長の長いポリエンを高濃度で生成することができることを示し、また、PVB_r のテトラヒドロフラン溶液においては、254 m μ の紫外線照射によって固体試料の場合よりも速い反応速度でかつ共役連鎖長の長いポリエンが生成することを見出している。高分子鎖に沿ってポリエンが成長する反応において、分子鎖の運動が重要な支配因子であること、また、分子鎖上の異種結合の存在によって成長反応が停止されることなどを明らかにしている。

第5章では、主としてベンゾフェノンを増感剤として用いた場合の近紫外線照射による PVC の光増感反応について検討した結果をまとめている。紫外線照射による PVC の光化学反応においては、光解離によって生じた塩素原子による PVC の分子鎖上の水素引き抜き反応によって開始されるラジカル機構の脱塩化水素反応と、塩化水素の直接分子脱離による脱塩化水素反応が起こることが証明されたが、このベンゾフェノンによる光増感反応においては、ベンゾフェノンの光分解生成物による水素引き抜き反応によってのみ PVC の脱塩化水素が開始される。定量的な測定結果から、PVC 中に分散したベンゾフェノンの光分解反応の量子効率は約1であり、ベンゾフェノンの分解量とポリエンの生成量は比例関係にあることが示された。そして、ベンゾフェノンの分解に伴うポリエンの生成効率は約0.5であり、PVC の直接光分解によるポリエン生成の量子効率に比して極めて高い効率を示すことが明らかにされた。また、この光増感反応をあらかじめ分子配向させた PVC 皮膜に適用することによって、配向ポリエンを生成し、顕著な二色性を示す皮膜を調製することに成功している。

第6章では、PVC の分子鎖に沿ってポリエンが成長する反応における高分子鎖の構造と運動の影響を分子鎖のコンフォメーションと生成ポリエンのコンフィグレーションの相互の関係から、さらに詳しく検討している。PVC のガラス転移温度以下の温度での反応は、試料中の分子鎖のもつ TT コンフォメーションの割合に比例してポリエン成長の確率が決まることが明らかにされている。また、ガラス転移温度以上の温度領域における反応においては、ポリエン成長反応および停止反応の速度定数と、分子鎖のコンフォメーションの変化の緩和時間との相互関係を考慮すれば、ポリエンの成長と共役連鎖長について観察された諸現象を説明できるとしている。

第7章では、以上の研究成果を総合的に検討し、さらに PVC の熱分解反応や高エネルギー放射線照射による分解反応に関して得られている知見と比較して、PVC の光化学反応機構とその反応を支配する諸因子の定量的な評価を試みている。

最後の第8章では、本論文の結論として、内容全体についてのまとめを述べている。

論文審査の結果の要旨

この論文はポリ塩化ビニル (PVC) の光化学反応について、特に光化学的に開始される脱塩化水素反応による共役二重結合連鎖 (ポリエン) の生成と成長を中心として、低分子のモデル化合物や関連する高分子化合物での光化学反応と比較しつつ、その反応機構を研究した結果をまとめたものである。得られた成果の主なものを列挙すれば次の通りである。

- (1) PVC に $185\text{ m}\mu$ の紫外線を照射した場合に脱塩化水素反応によって生成するポリエンは PVC のガラス転移温度以下では共役二重結合数 (n) が10以下の比較的短いものであるが、照射試料をそのガラス転移温度以上に加熱すると、 n の値が20以上の長連鎖ポリエンに成長することを示し、PVC の分子鎖に沿って進行する脱塩化水素反応が分子鎖の運動によってまず支配されることを明らかにした。
- (2) PVC の二量体に相当する 2,4-ジクロロペンタンをはじめ、三量体や分子鎖内の異種結合に対応する低分子モデル化合物などの紫外線照射による光化学反応を詳細に調べ、脱塩化水素反応が C-Cl 結合の光化学切断によって生じた塩素原子の水素引き抜き反応によって開始されるラジカル機構と励起分子からの直接分子脱離機構の両機構によることを明らかにし、さらにそれぞれの反応機構における分子の立体構造の効果を検討し、PVC 分子鎖に沿ったポリエン成長反応における分子鎖構造因子を解明した。
- (3) PVC の関連高分子として、ポリ臭化ビニル、ポリ沃化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ならびに塩化ビニルの各種共重合体についての光化学反応機構を検討し、高分子光化学反応において、分子鎖の構造ならびに運動が反応を支配する機構を実証した。さらにまた、ベンゾフェノンなどの増感剤による光増感反応の機構についても調べて、近紫外線の照射によって長鎖長のポリエンを効率よく生成することに成功した。
- (4) PVC の光化学反応における一次過程と二次過程の機構を総合的に検討して、それら各反応の量子効率を決定した。
- (5) PVC 皮膜の一軸延伸配向試料について、ポリエンの生成ならびに成長反応を詳細に調べ、分子鎖のコンフォメーションと分子鎖運動のポリエン形成に及ぼす効果を定量的に解析するとともに、配向した長連鎖ポリエンのフィルムを調製する方法を見出した。

以上要するにこの論文は、従来その定量的な機構の解明が困難とされていた高分子固体における光化学反応の諸因子を PVC の分子鎖に沿って進行する脱塩化水素反応を中心として詳細に検討し、分子鎖構造ならびに分子鎖運動が如何に反応を支配するかを明らかにするとともに、それらの知見を基礎として、光化学的方法によって新しい高分子材料を開発する一つの途を拓いたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。