



Title	LONG BRANCHING IN POLY(VINYL ACETATE) AND POLY(VINYL ALCOHOL)
Author(s)	Morishima, Yotaro
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2500">https://hdl.handle.net/11094/2500</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 【5】

氏名・(本籍)	森 島 洋 太 郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2622 号
学位授与の日付	昭和47年6月10日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	<b>ポリ酢酸ビニル及びポリビニルアルコールの分枝</b>
論文審査委員	(主査) 教授 野桜 俊一 (副査) 教授 谷 久也 教授 藤田 博

## 論文内容の要旨

ポリ酢酸ビニル(PVAc)及びポリビニルアルコール(PVA)の分子量、分子量分布、頭一尾結合、末端基、立体規則性及び分枝等の構造のうち、分枝の定量的評価だけがまだ成功していなかった。酢酸ビニル(VAc)のラジカル重合に於いて、多くの枝分れ構造が出来ることは周知ではあるが、その枝分れは圧倒的にアセチルのメチル基から起り、従って、PVAcから誘導されるPVAには分枝がないということがこれまでの一応の通説であった。しかし、VAcの低分子化合物に対する連鎖移動の研究や、PVAcに対するエチレンのグラフト重合の研究等から、PVAc主鎖に対する連鎖移動も起り得ることを間接的に示唆する報告も若干ある。

VAcの重合過程での連鎖移動による分枝生成機構を大別すると、ポリマーへの連鎖移動によって直接分枝が生成するグラフト型と、モノマーへの連鎖移動に起因するポリマー末端の二重結合が、共重合的にポリマー中に組み入れられて、その結果分枝分子を生成する共重合型とにわけられる。いずれの場合にも、水素が引きぬかれる位置が、アセチル基であるか、 $\alpha$ -、 $\beta$ -位であるかによって生じた分枝がHydrolyzableであるか、Nonhydrolyzableであるかが決まり、後者の場合にはPVAに分枝を持たらす。ポリマーへの連鎖移動を研究する場合、あらかじめ重合系にポリマーを添加して置いて、それに対するグラフト重合をしらべる方法が、最も直接的であるが、その場合、添加ポリマーと、後に重合によって生成したホモポリマーとの分離・識別が不可能である。そこで、本研究では、脱架橋の可能なPVAcゲル共存下に、ビニル炭素を $^{14}\text{C}$ でラベルしたVAcを重合する方法により、分離と識別を可能ならしめ、放射能測定により主鎖及びアセチル基への連鎖移動を直接求める方法を採用して、PVAc及びPVAの長鎖分枝を定量的にしらべた。

脱架橋可能なPVAcゲルは、わずかに数モル%だけ部分ケン化したPVAcとトルイレンジイソシアートの反応で得られた。このウレタン結合により架橋されたPVAcゲルは、架橋結合を切断するこ

となく、通常の方法で、PVA ゲルに誘導することが出来た。また、ウレタン架橋結合は、臭化水素酸のような無機酸で定量的に脱架橋して完全にもとの重合度と同じ重合度をもった可溶性の PVAc に戻し得た。

このような PVAc ゲル共存下に  $^{14}\text{C}$  でラベルした VAc のラジカル重合を行ない、主鎖及びアセチル側鎖への連鎖移動量を求めたところ、主鎖への連鎖移動は、側鎖に対してよりも、60°C で約 2.4倍、0°C で約 4.8 倍も多く起ることを認め、PVA にはポリマー連鎖移動によって生成した分枝が存在することを直接証明し、従来の通説を訂正した。

これらの実験結果、及び電導度滴定法による PVA 末端のカルボキシル基定量結果、さらに、PVAc の加水分解前後の重合度測定結果に基づいて、分枝生成反応を動力学的に考察し、モノマー及びポリマーのアセチル基及び  $\alpha$ -、 $\beta$ -位に対する連鎖移動定数を算出した。また、末端二重結合の共重合反応性パラメーターも評価した。その結果、PVA 中に含まれる全ての長鎖分枝は、ポリマー連鎖移動によってのみ生成すること、それに対し、PVAc のアセチル基からの分枝はポリマー移動よりもむしろ末端二重結合の共重合機構によってより多く生成することが明らかになった。

PVA に長鎖分枝が存在しないという従来の通説の根拠となっている研究結果の一つに、PVAc へのトリメチル酢酸ビニル (VTMAc) のグラフト重合の報告がある。そこで、本研究の実験方法に従って、PVAc ゲル共存下に  $^{14}\text{C}$  でラベルした VTMAc の重合を行ない、PVAc に対する VTMAc のグラフト重合をしらべたところ、文献の結果に相反して、VTMAc も VAc の場合によく似て、アセチル基よりも主鎖に対しての方が、60°C で約 2.8 倍グラフトが起り易いことを認めた。VAc と VTMAc の共重合結果から両者の反応性が非常に良く似ていることが確認されたので、連鎖移動反応に於いて、両モノマーは同様な挙動を示すことは確かだろう。

### 論文の審査結果の要旨

ポリビニルアルコールは合成高分子のうちでもその化学構造が比較的よくわかっていて、その性質との対応がしらべられている。分枝の問題は残された未解決の点であったが、森島君は分枝のなかでも長鎖分枝の生成機構、すなわち、酢酸ビニルの重合反応における連鎖移動反応を定量的に解明した。

酢酸ビニルの重合において、従来分枝はもっぱらアセチル基に生成し主鎖には生成しないことが通説であった。この点をしらべるために、任意に脱架橋することができる架橋方法を第1章において開発し、ウレタン結合が好適であることを見出した。ウレタン結合はポリ酢酸ビニルのエステル加水分解条件では全く不活性であるが、HBr 水により容易に切れてもとのポリマーを与える。

第II章においてはこの架橋ゲルの存在下において  $^{14}\text{C}$  ラベルした酢酸ビニルの重合を行い、ポリマーへのグラフト反応を研究した結果、アセチル基よりも主鎖に長鎖分枝の生成がより多く行われることを見出している。このことは加水分解して得られるポリビニルアルコールにも長鎖分枝のあることを直接証明したもので、従来の通説を訂正するものである。

第III章においては動力学的考察に基づいて酢酸ビニルモノマーおよびポリマーに対する各種の連鎖

移動定数を求めていた。その結果PVA中に含まれる長鎖分枝はすべてポリマーへの連鎖移動によって生成すること、ポリ酢酸ビニルのアセチル基よりの分枝は主として二重結合をもったポリマーの共重合機構により生成することが明らかとなった。

第IV章においては、従来PVAに分枝のないことの有力な実験的証拠となっていた、ポリ酢酸ビニルへのトリメチル酢酸ビニルのグラフト重合を、第I、II章の手法で解析し、従来の実験結果に相反し第II章とほぼ同様に主鎖へのグラフトが側鎖よりも多いことを認めていた。

以上のように、森島君の研究はポリ酢酸ビニルの重合反応における長鎖分枝の生成機構を明らかにし、ひいてはPVAの長鎖分枝の存在を証明したもので、高分子学に寄与するところ大であり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。