



Title	POLY(VINYL ALCOHOL)-IODINE REACTION
Author(s)	菊川, 清
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/30670
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[2]

氏名・(本籍)	菊川清
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 2344 号
学位授与の日付	昭和46年6月15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	ポリビニルアルコール・ヨウ素反応
論文審査委員	(主査) 教授 野桜 俊一 (副査) 教授 谷 久也 教授 萩原 信衛

論文内容の要旨

ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液へヨウ素 (I_2) を加えると青く呈色する。この反応はPVAの分子構造の差異を反映するものと考えられている。またPVAの物性は、立体規則性や1、2-グリコール結合あるいは長鎖、短鎖の分岐などの分子構造に強く影響を受けることが知られている。

本研究では1、2-グリコール結合量の多いPVAの合成法を検討し(第一章)1、2-グリコール結合量や立体規則性の変化がPVA- I_2 反応に及ぼす影響を検討すると共に(第二章)さらに、PVA水溶液を泡沫分別して得られるPVAが、PVA- I_2 反応性の大きくなる原因を検討した(第三章)のものである。1、2-グリコール結合量の多いPVAの合成を炭酸ジビニルからセバシン酸ジビニルまで $((CH_2=CHOCO)_2(CH_2)_{n-2}, n=1\sim 10)$ の10種の二塩基酸ジビニルをラジカル重合させることにより検討したが、この目的には炭酸ジビニルのみが好都合であった。炭酸ジビニルでは5員環を含む重合体を与え、5員環量にみあった1、2-グリコール結合を生成する。このようにして20 mol%以上もの1、2-グリコール結合を含むPVAの合成が可能である。なお他の二塩基酸ジビニルの環化重合性について検討した結果、偶数員環を生ずるモノマーの方が奇数員環を生ずるモノマーより高い環化率を示すという興味のある結果を得た。また、1、2-グリコール結合が、PVAの結晶性を阻害し、20 mol%以上では、無定形PVAを与える。

PVA中の1、2-グリコール結合量およびアイソタクト構造量の増加は共に、PVA- I_2 反応を阻害し、前者は5 mol%以上含まれると呈色しない、後者も70%をこえると呈色しない。吸収極大の位置は、1、2-グリコール結合量が増えても変化しないが、アイソタクト構造の増加は浅色移動を示すことがわかった。これはアイソタクト構造が反応を妨げるだけでなく、その構造をも変化させることを示唆している。また、1、2-グリコール結合の存在する部分でPVA- I_2 反応が全く妨げられるとして統計的考察を行った結果、アタクトPVAの場合呈色反応に必要な1、3-グリコール連鎖

長は約 120であることがわかった。

PVA 水溶液の泡沫分別により、PVA-I₂ 反応性の大きくことなるPVA が得られる。ポリ酢酸ビニルより得られたPVA (シンジオタク度(ダイアド)50%, 重合度1652) の分別物のPVA-I₂ 反応性は、分子量、1, 2-グリコール結合量、立体規則性、あるいは主鎖中のカルボニル基の変化とは対応がみられず、これらの分子構造によっては分別物のPVA-I₂ 反応性の異なることが説明できない。即ち上記以外の分子構造によってもPVA-I₂ 反応が影響を受けること、および泡沫分別によってそのような分子構造による分別が行われていることを示唆するものである。考えられる分子構造としては短鎖の分岐が最も可能性の高いものであるが、その定量法の確立していない現在、はっきりとはできなかった。

論文の審査結果の要旨

本論文は化学構造と性質の相関関係の観点からポリビニルアルコール (PVA) -ヨウ素呈色反応を取扱っている。アミロース-ヨウ素間の反応との類似性からその呈色機構については多くの研究がある。しかし、PVA は合成高分子としてその化学構造上に分子量、立体規則性、頭-頭結合など多くの構造異性の可能性があり、問題を複雑にしている。

菊川君はPVA に頭-頭結合を任意の割合に導入する合成法を見出し、主として頭-頭結合量および立体規則性の二点から呈色反応の機構について検討を加えたものである。

まず、第I章においては一連の脂肪属二塩基酸のジビニル化合物を合成しその環化重合による頭-頭結合の多いPVAの合成を試みた結果、20%以内の範囲で頭-頭結合を含むPVA が合成できることを見出した。

第II章では頭-頭結合量のヨウ素呈色反応への影響を立体規則性の影響とともにしらべ、頭-尾結合のアタクト連鎖として約 120基本単位がヨウ素呈色のために必要であることを導いた。

市販PVA 試料を泡沫分別した場合に区分によりヨウ素呈色能に顕著な差があることが知られているが、第III章においてはその化学構造上の原因を追求している。その結果、分子量、頭-頭結合、立体規則性のみでは十分に説明しえないことを知り、ヨウ素呈色反応に影響を及ぼす新しいPVA の構造因子として短鎖分岐の存在を示唆している。

本論文はこのようにPVA -ヨウ素反応がPVA の化学構造上の変化に極めて敏感なことを示し、高分子化学構造とその性質の関係について有用な知見を加え高分子化学に寄与するところが大きく、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。