



Title	Preparation of Chain End Modified Polyvinyl Alcohols and New Type Block Copolymers Containing Polyvinyl Alcohol Sequence
Author(s)	佐藤, 寿昭
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38412
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	佐 藤 寿 昭
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 4 3 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 4 年 10 月 6 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	Preparation of Chain End Modified Polyvinyl Alcohols and New Type Block Copolymers Containing Polyvinyl Alcohol Sequence (末端修飾PVAの合成とそれを用いた新規ブロックポリマーの設計)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 蒲池 幹治 (副査) 教 授 小林 雅通 教 授 中村 晃 教 授 小高 忠男 教 授 寺本 明夫 助教授 森島洋太郎

論 文 内 容 の 要 旨

連鎖移動剤 (Y) 存在下における酢酸ビニル (VAc) 重合の挙動を, Y の消費挙動から解析した。連鎖移動定数 (C_y) が1より大きい Y を重合系に徐々に添加しながら重合することにより, 分子量, 分子量分布および末端基が制御されたポリビニルアルコール (PVA) が得られることを理論的に示し, その時の重合率と Y の添加量との関係式を導出した。続いて連鎖移動剤として2-メルカプトエタノール (別の実験から $C_y=260$ であることを求めた) を用いて重合を実施し, ほぼ理論通りの重合度および分布を有する末端基の制御された PVA を得た。

次に各種チオールを用い上記理論に従って水酸基, n-アルキル基および含フッ素基を片末端に有する PVA を合成し, その基本的な物性を検討した。PVA の結晶性におよぼす重合度の影響を水酸基末端の PVA について調べたところ, 結晶融解温度は数平均重合度100以下, 特に50以下で急速に低下したが, 結晶性は逆に50以下の PVA で増大した。n-アルキル基を末端に有する PVA の水溶液は, そのアルキル鎖長に応じて界面活性を示したが, 炭素数10~12の時に最低の表面張力が得られた。また炭素数10~16の末端アルキル PVA は, 水溶液中で疎水基による会合体を形成していることを見かけの分子量測定より確認した。さらにこれら PVA の水溶液からのキャストフィルムは, アルキル基の濃縮により低い表面自由エネルギーを与えた。末端に含フッ素基, 特にパーフルオロ基を有する PVA のフィルムは, n-アルキル変性 PVA よりもさらにエネルギーの低い面を与え, その臨界表面張力はテフロンよりも低い値である。また含フッ素基変性 PVA の表面自由エネルギーがその表面組成と密接に関連していることを XPS 測定により明らかにした。

チオールに変えてチオール酸を連鎖移動剤とし, 上記理論に従って VAc を重合, けん化することにより末端にチオール基を有する PVA が得られることを見出した。続いてこの PVA の存在下でのアクリル酸の重合を検討した。臭素酸カリウムや過硫酸カリウムのような過酸化物を用いると, 末端チオール基とのレッドクス反応で生成する PVA チイルラジカルからアクリル酸が重合し, PVA とアクリル酸とのブロックポリマーが得られた。同様の方法でアクリルアミド, ジメチルアクリルアミド, アクリル酸エチル等多くのビニルポリマーと PVA からなるブロックポリマーが合成できた。

論文審査の結果の要旨

ラジカル重合は、通常、開始、生長、停止、連鎖移動反応よりなる。本研究は連鎖移動反応を積極的に利用して高分子鎖末端に反応性を有する末端修飾ポリビニルアルコールを合成し、それを利用してこれまでにないブロック共重合体の合成に成功した研究である。末端修飾に対しては連鎖移動剤の添加量と生じるポリマーの分子量との関係を理論的に解析し、それをもとに種々の分子鎖に調節した末端修飾ポリビニルアルコールを合成し、それを用いて色々なビニルモノマーとのブロック共重合体を創製している。