

学位論文の要旨

西原 優子

1. 論文題目

ポリビニルアルコールの graft 反応初期過程における反応中間体ラジカルの生成機構、分子構造および反応性に関する電子スピン共鳴分光法による研究

2. 論文要旨

本研究の主たる目的は、ポリビニルアルコール (poly(vinyl alcohol)、PVA) とメチルメタクリレート (methyl methacrylate, MMA) の graft 共重合反応の初期過程で生成が推定されている PVA 由来ラジカルの分子構造、生成機構および反応性を明らかにすることである。本研究では、PVA 由来ラジカルの電子スピン共鳴 (electron spin resonance、ESR) スペクトルを直接検出するための高速・連続送液下における測定法 (rapid-flow-ESR, RF-ESR) を応用した。RF-ESR 法によって PVA に由来する短寿命ラジカルの ESR 超微細構造 (hyperfine structure, hfs) を観測し、高分解能の ESR スペクトルを記録することができた。隣接ジオールのモデル分子である 2,3-ブタンジオール (23BD) に RF-ESR 法を応用し、ESR パラメーターを参照した結果、PVA 主鎖の head-to-head 結合に由来するカルボニル共役型ラジカルの異性体が主要な PVA 由来ラジカルとして分離され、PVA の二級アルコール由来ラジカルはマイナーな成分として分離された。また、PVA と重合開始剤である過硫酸アンモニウム (APS) の混合溶液を約 80°C に加熱する graft 共重合反応条件下で生成する PVA 由来ラジカルを間接的に検出するために DBNBS (3,5-dibromo-4-nitroso-benzenesulfonate sodium salt) を試薬とするスピントラッピング ESR (ST-ESR) 法を採用した。PVA と APS の graft 共重合条件における ST-ESR 実験によって、PVA 由来ラジカルは α 位水素を有するメチン型ラジカル ($R_1\cdot\text{CH}\cdot R_2$) として帰属された。PVA の head-to-head のモデルである 23BD の ST-ESR 実験においても α 位水素を有するメチン型ラジカルが観測され、高速液体クロマトグラフと ESR を融合した liquid-chromatography-ESR (LC-ESR) 分析法および質量分析 (LC-MS) によって、23BD から 2-ブタノンラジカル ($\gamma\text{CH}_3\text{-CO}\cdot\alpha\text{CH}\cdot\beta\text{CH}_3$) が生成することを確認した。graft 共重合反応条件下では隣接ジオールに特有の酸化反応である酸触媒下におけるラジカル反応 (acid-catalyzed radical reaction) が主反応として進行することが明らかになった。

PVA の側鎖に隣接ジオール構造(1,2-プロパンジオール基)をペンダントとして導入(8%)した修飾 PVA (PPVA) を合成し、PVA と同様の手法で PPVA 由来ラジカルの検出を試みた。PVA および PPVA 由来ラジカルの構造を帰属するために、両者の繰り返し構造および側鎖の構造を模した低分子量モデル分子の 1,2-プロパンジオール (12PD) に RF-ESR および ST-ESR を応用した。RF-ESR 測定によって PPVA のペンダント部分に由来するカルボニル共役型ラジカルの ESR-hfs は微量成分として観測された。さらに、PPVA の graft 共重合反応条件下における ST-ESR 測定では PVA 主鎖由来のメチン型ラジカル以外に新規のメチレン型ラジカル ($\cdot\text{CH}_2\text{-R}$) の DNBNS スピンアダクトの ESR 信号が検出された。12PD を対象とする ST-ESR、LC-ESR および LC-MS 測定によって、graft 共重合反応条件下において 12PD は 2 種類のカルボニル共役型ラジカル ($\cdot^{\alpha}\text{CH}_2\text{-CO-}^{\gamma}\text{CH}_3$ および $^{\beta}\text{HCO-}\cdot^{\alpha}\text{CH-}^{\beta}\text{CH}_3$) に酸化された。これらの知見を総合することで、PPVA の側鎖に由来するカルボニル共役型ラジカルは、主鎖由来のカルボニル共役型ラジカルと同様に graft 共重合反応に寄与しうる反応中間体ラジカル種として結論した。

PPVA および PVA と MMA の graft 反応効率 ($\text{PVA}g_e$ 、 $\text{PPVA}g_e$) を定法に従って評価した結果、側鎖ジオールの導入による graft 効率への寄与は導入量を考慮すると小さく見積もられた。ESR パラメーター (g 値、超微細結合定数) を中心として導出される PPVA および PVA 由来ラジカルの構造と電子状態および graft 反応効率に着目した議論から、PVA の会合状態が形成する疎水場に存在する PVA 主鎖のカルボニル共役型ラジカルが graft 共重合反応の初期過程における最も重要な反応中間体として結論した。