(昭和48年2月5日受理)

ポリエーテルポリエステルブロック共重合体の紫外線劣化*

姫路工業大学 三 軒 齋** 山 本 吉 威**
京都大学 今 村 力 造***

PHOTODEGRADATION OF POLYETHER-POLYESTER BLOCK COPOLYMERS*

*By Osamu Sangen**, Yoshitake Yamamoto** and Rikizo Imamura****

*** (Himeji Institute of Technology, Himeji City, Hyogo Prefecture, Japan)*

**** (Faculty of Agriculture, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto City, Japan)*

The rapid photodegradation of polyether-polyester block copolymers was studied under ultraviolet (UV) irradiation in air for a short duration under which the effect of oxygen was neglected, and the degradation mechanism is discussed in relation to the photochemical reaction.

(1) The intrinsic viscosity of block copolymers decreased markedly as a result of the degradation. The number of carboxyl groups resulted from the chain scission increased with irradiation time.

(2) From the results obtained, it seems reasonable to assume that $n-\pi^*$ transition caused by UV-irradiation may promote the chain scission at the sites of ester linkages formed between polyether block chains and polyester ones.

(3) The rate of increase of carboxyl groups with the degradation was proportional to the concentration of ester linkages between two types of block chains, and the process of chain scission obeyed the first order kinetics.

(4) When the acid or ether component at the site of ester linkages between two block chains was replaced with other ones, respectively, the rate of chain scission varied, and the variation agreed with that of the photoreaction between the carbonyl group and the hydrogen atom of γ -position.

(5) The activation energy of this degradation process was approximately 14 Kcal/mol.

It was concluded from the results that the degradation is principally governed by the chain scission at the site of ester linkages formed between the polyether and the polyester block chains.

(Received February 5, 1973)

1. 緒 言

弾性的性質を示すポリエーテルポリエステルブロック共重合体の物理的性質、および溶融紡出繊維の繊維性能については既報の研究結果にもとづき種々の知見を得たが^{1) 2) 3)}、その研究課程において、該ブロック共重合体が経時にともない急速な劣化現象を呈する興味ある事実を認めた。

すなわち、該ブロック共重合体および紡出繊維は、これを室温空气中に放置すれば、極限粘度数が漸次減少し、力学的性質が極度に低下するとともに、終局には脆化崩壊する。また劣化にともない分子中にカルボキシル基を生成し、時間の経過とともにカルボキシル基含量が増加することを、末端基定量および赤外分光分析により確認した。

上記の現象はブロック共重合体分子鎖の切断を予測させるが、その原因として熱分解、酸分解、光分解、加水分解などの化学的諸因子と、共重合体内部構造の二次結晶化に起因する物理的因子とを挙げることができる。しかしながら、共重合体を冷暗所もしくは不活性ガス中

* この報文を「縮重合により得られるブロック共重合体に関する研究(第4報), Studies on Block Copolymers Prepared by Condensation Polymerization (Part 4)」とする。

に保存するか、あるいは抗酸化剤を含浸させることにより、劣化速度を著るしく緩慢ならしめることが可能で、長時間、弾性的性質を保持せしめうることから、劣化の主因は化学的因子によると考えられ、特に酸素と紫外線による分解に起因するものとの結論に達した。

本系列のブロック共重合体に関する研究分野で一般的性質を詳述した報告は少なく⁴⁾、特に酸素酸化および本実験条件のごとき紫外線照射により、かかる短時間に分子鎖の切断を生じる劣化現象について報じた例は見当らない。

また、本研究のブロック共重合体の劣化は、その分解機構を応用することによって高分子鎖の易分解化の可能性を追究しうる興味ある一例になりうることをも示唆している。

かかる見地から、該ブロック共重合体の劣化機構を解明し、重合体の化学構造と劣化の関連性を明確にするため本実験を行なった。

2. 実 験

2.1 試 料

供試の共重合体は、既報の縮重合法¹⁾により、一段法および二段法を用いて合成した。共重合体のポリエーテル、ポリエステル両成分および後述する共重合体ブロック鎖境界部エステル成分の略称、構造式をTable.1に示した。

ポリエステル成分には、アルコール成分としてエチレングリコール (Eg) を、酸成分としては1, 2-ジ (フェノキシエタン) - p, p'-ジカルボン酸ジメチルエス

テル (B_M)、ジメチルテレフタレート (T_M)、およびジメチルアジペート (DMA) を用いた。

ポリエーテル成分には、ポリエチレングリコール (PEG) [$\bar{M}_n$ はそれぞれ 1540, 2000, 4000, 6000 の4種類] と、ポリオキシブチレングリコール (PBG) [$\bar{M}_n$ は 1000] を用いた。なおポリエーテルはアセチル化法による末端 OH 基の定量法により⁵⁾ 分子量を再確認して供試した。

2.2 縮重合

ブロック共重合体の合成は、以下に記す工程により一段法および二段法の二方法で行なった。

2.2.1 一段法ブロック共重合体の合成

B_M (または T_M) をポリエーテルと 40 : 60 の重量比に混合し、B_M の 1 mol につき 6 mol の E_g と、 5×10^{-3} mol の触媒 (酢酸亜鉛) を縮合管に入れ、N₂ 雰囲気下で 190℃, 5 hr 加熱し、まずエステル交換反応をおこない、ついで 240℃ に昇温し 1 hr 保ち、E_g を系外に留去したのち 260℃ に昇温して反応系を徐々に減圧し、約 1/2 hr かかって 0.1 ~ 0.3 mmHg とし、270℃ で 5 ~ 6 hr 縮重合させ、そのうち放冷して目的のブロック共重合体を得た。

2.2.2 二段法 B 型ブロック共重合体の合成

2.2.2.1 ポリエーテル誘導体の合成

所定分子量の PEG (または PBG) と、ポリエステル成分の単量体 (B_M, または T_M か DMA) とを 1 : 2 の mol 比になるよう混合し、単量体のエステル基 1 mol につき 5×10^{-3} mol 量の交換反応触媒 (酢酸亜鉛) を加え、反応管中で N₂ 雰囲気下で 190℃ で反応させ、ポリエー

Table 1

(I)	(II)	(III)
B : Poly(ethylene-1,2-diphenoxyethane-p,p'-dicarboxylate)		$\text{+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---}$
T : Poly(ethyleneterephthalate)		$\text{+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---}$
DMA : Dimethyladipate		$\text{H}_3\text{COC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{COCH}_3$
B _M : Dimethyl-1,2-diphenoxyethane-p,p'-dicarboxylate		$\text{H}_3\text{COC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COCH}_3$
T _M : Dimethylterephthalate		$\text{H}_3\text{COC} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{---} \text{COCH}_3$
PBG : Poly(oxy-1,4-buthylene) glycol		$\text{HO} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{H}$
PEG : Poly(oxyethylene) glycol		$\text{HO} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{H}$
Eg : Ethyleneglycol		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(I) ; Abbreviation	(II) ; Nomenclature	(III) ; Formula

テル鎖両末端にポリエステル単量体を導入した。反応の進行にともない生成留出するメタノールを系外で捕集定量し交換反応達成率を測定した。使用した各種ポリエーテルは、いずれも90%以上の反応達成率を示した。このようにして得たポリエーテル誘導体をブロック共重合体の合成に用いた。誘導体中に未反応物、高度縮重合体などの含まれていることが考えられるが、本研究では分別せずに使用した。

2.2.2.2 B型低縮重合体(Bn)の合成

ジ-β-オキシエチル-1, 2-ジ(フェノキシエタン)-p, p'-ジカルボキシレートを製造し、酢酸亜鉛を触媒としてN₂雰囲気下200~220℃に加熱、加熱時間を種々変化させることにより重合度の異なる低縮重合体を得た。低縮重合体は反応後ただちにN₂雰囲気下でα-メチルナフタリンに熱時溶解し、約70℃まで冷却してのち10倍量のメタノールを加えて温時沈別した。熱メタノール洗浄をくりかえしたのち乾燥し、Conixの方法⁶⁾に準じ、Pohlの分析法⁷⁾を用いて末端基を測定し数平均重合度を算出した。得た低縮重合度に分布のあることが予測されるが、特に厳密な分別を行わず供試した。

2.2.2.3 二段法共縮重合

2.2.2.1で得たポリエーテル誘導体と、2.2.2.2で得たB型低縮重合体とを1:1(mol比)に混合し、少量のEgを共存させ、ポリエーテル誘導体両末端のエステル成分単量体のエステル残基1molにつき 5×10^{-3} mol量の交換反応触媒(酢酸亜鉛)を加え、N₂雰囲気化、反応管中でまずN₂の導入をゆるやかに保ち、240℃、1/2 hr 反応させる。つづいてN₂をばげしく通じ、十分なかはんのもとに260℃で1/2 hr 反応させ、ひきつづき反応系を減圧にして0.1~0.3 mm Hgに保って、260℃、1/2 hr 反応を行なった。反応終了後放冷し目的の二段法ブロック共重合体を得た。

二段法による合成では、あらかじめポリエーテル鎖両末端にB_mを結合させた誘導体を用いるため、反応性も高く、かつ縮重合反応の時間を短縮することができ、熱分解、酸分解などによる合成時の副反応を避け得る利点をもつ。本研究の縮重合ではブロック鎖間で当然エステル交換反応の起こることが考えられるが、二段法合成による共重合体のB型ポリエステル鎖長は、合成に使用したB型低縮重合体(B_n)の鎖長に近く、一段法共重合体にくらべエステル部の鎖長分布は狭いと考えられる。事実両者共重合体のT_m(D.T.Aによる)、フェノール-テトラクロロエタン等重量混合溶媒中での極限粘度から算出したヘギンス定数に差異が観察されることについては前報に記した⁹⁾。しかしながら、Table 2に示すように、

Table 2 Intrinsic viscosity numbers and number average molecular weights of B-PEG1540 block copolymers.

POLYCONDENSATION PROCEDURE	$[\eta]$ ^{*1}	$\overline{M}_n$ ^{*2}
ONE STEP ROUTE	1.20	24000
TWO STEP ROUTE	1.32	26000

*1 Solvent: Phenol-Tetrachloroethane (1:1wt)

Temp: 30℃

*2 Determined by end group analysis.

共重合体の極限粘度および数平均分子量には著しい差異はなく、いずれの合成法によっても本系列ブロック共重合体の一般的性質を検討するのに十分な重合度に到達していると考えられるので、本実験に供試した両法合成体については、同条件でのカルボキシル基定量と、後述する境界部濃度の算出を行なった。供試重合体の組成、合成法、オリゴマー重合度など一括してTable 3に示す。

2.3 紫外線照射処理

共重合体を約1mm³の大きさに裁断し、五酸化リン上で約100 hr 真空乾燥したのち、紫外線ランプ(東芝SHL-100 UV型)の光源下約20 cmの位置に共重合体が互に重なり合わないようひろげ、大気中30℃、一定湿度(約70%)のもとで紫外線照射に供した。一定時間毎に試料をかきまぜ、照射条件が一定になるように配慮した。本研究においては、試料表面層と試料内部の紫外線吸収量の差異は考慮外とし、照射時間を最大100 hrと限定し、空気中短時間の照射による劣化を対象とした実験を行なった。

2.4 末端基の定量

Pohlがポリエステル中のカルボキシル基の定量に用いた方法⁷⁾を適用し末端基測定を行なった。

十分に洗浄、精製、乾燥をくり返したベンジルアルコールをN₂雰囲気下で精留し、その10mlに0.1gの重合体を加え、N₂雰囲気下、200℃で10 min間加熱、溶解させる。10mlの精製クロロホルムを加え、かきまぜながらフェノールレッドを指示薬とし、N/50アルコール性カリで中和滴定した。試料1g中のカルボキシル基当量は次式により算出した。

試料中のカルボキシル基(eq/g)

$$= 1 / \text{試料 (g)} \times 1 / 50 (\text{eq/l}) \times \text{factor} \\ \times [1 / 50 \text{ N KOH の消費量 (ml)} \\ - \text{ブランク消費量 (ml)}] / 10^3$$

3. 実験結果および考察

3.1 紫外線照射による共重合体中のカルボキシル基の変化

Table 3

	Polyester-Component	Polyether-Component		Polycondensation Procedure	Degree of Polymerization of Ester-oligomer	Polyester Comp.	Concentration of ester linkages of two block chains. (eq/gr)
			MW			Polyether Comp. (wt%)	
B-PEG1540	B	PEG	1540	One-step	-	40/60	780×10^{-6}
B-PEG1540	"	"	"	Two-step	3.3	41/59	780×10^{-6}
B-PEG1540	"	"	"	"	4.9	50/50	660×10^{-6}
B-PEG2000	"	"	2000	"	30	32/68	620×10^{-6}
B-PEG4000	"	"	4000	"	8.6	41/59	300×10^{-6}
B-PEG6000	"	"	6000	"	10.7	38/62	210×10^{-6}
B-PBG1000	"	PBG	1000	One-step	-	40/60	1210×10^{-6}
T-PEG1540	T	PEG	1540	"	-	40/60	780×10^{-6}
T-PBG1000	"	PBG	1000	"	-	40/60	1210×10^{-6}
B-DMA-PEG4000	B, DMA	PEG	4000	Two-step	7.3 7.2	40/60	300×10^{-6} 325×10^{-6}
B-DMA-PBG1000	B, DMA	PBG	1000	"	1.0	43/57	1152×10^{-6}

緒言に記したように経時変化にともない共重合体の極限粘度は低下する。Fig. 1はその粘度変化を示す。粘度低下は高温ほど急速である。

末端基分析によると劣化共重合体中のカルボキシル基濃度は劣化前より増加する。このことはFig. 2に示した共重合体の経時変化にともなう赤外吸収スペクトル変化にも明らかである。Fig. 2はB-PBGフィルムのIR図であるが、紫外線照射にともない 3400 cm^{-1} のOH伸縮

Fig. 1 Decrease of intrinsic viscosity number of block copolymer (B-PEG 1540) kept at various temperatures. due to degradation. (—●— 40°C, —⊙— 50°C, —○— 70°C)

振動のピーク強度増大が明確に観測される。

Fig. 3に末端基定量によるB-PEG共重合体中のカルボキシル基量と紫外線照射時間との関係を示した。時間経過とともにカルボキシル基量が増加するが、紫外線を照射しない場合には、同温同時間経過後もカルボキシル基量の増量は認められない。

また、ブロック共重合体のポリエステル成分であるB型単独重合体、ポリエーテル成分であるPEG単独重合体は、ともに上記条件下での紫外線照射ではカルボキシル基量は変化しない。このことは共重合体の劣化が、ポリエステル、ポリエーテル両成分のブロック鎖境界部で起こることを示唆している。

3.2. 劣化反応速度式

紫外線劣化と酸素劣化とは、それぞれ単独にては劣化機構を異にすると考えられ、両者が平行して起こる場合には複雑な反応機構に従うことが予測される。したがって酸素存在下では、非存在下での紫外線劣化と同一の反応機構をとるとの速断は許されないが、本報では酸素酸化単独ではほとんど劣化の影響の認められない短時間に限定し、酸素の影響を考慮外におき、光化学反応としての劣化反応機構に考察の主点をしぼった。

光励起しうるカルボニル基をもち、かつカルボニル基に対してγ位の炭素に水素原子をもつ高分子は、光によりNorrish IまたはII型の反応機構に従い分解する^{8~10}。本報におけるブロック共重合体のエステル結合境界部も、紫外線照射によって $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による励起状態をとると推定すれば、Norrish I型の反応例に準じ、ラジカル

Fig. 2 Effect of UV-irradiation on the infra-red spectra of B-PBG1000 block copolymer. (---; irradiated for 48hr,: irradiated for 25hr, —: unirradiated)

Fig. 3 Plots of COOH concentration in block copolymers (B-PEG) against UV-irradiation time. (—▲— B-PEG 1540, —△— B-PEG 2000, —□— B-PEG 4000, —■— B-PEG 6000, —⊗— B homopolymer, —●— B-PEG 1540 (unirradiated).)

的な分解機構に従い、

のようにエステル結合 γ 位水素の引抜きにより(II)の遷移状態をとると考えられる。(II)からは(III)への分解を想定した。(III)への分解について他にも種々の形が考えられるが、本報では一応、分解により生じた分子鎖末端はカルボキシル基、他末端はビニル基とし、切断後は他と再結合したり、再分解しないものとの仮定のもとで以下の考察をすすめた。

劣化による分子鎖の切断がポリエステルとポリエーテル両ブロック鎖の結合境界部でおけると推定し、分解に

より生成するカルボキシル基の増加速度, すなわち境界部の減少速度は, その瞬間に存在する全境界部濃度 $[G]$ に比例するとして次式を誘導した。

$$-d[G]/dt = k[G] \quad (1)$$

(1)式は

$$-\int_{[G]_0}^{[G]} d[G]/[G] = k \int_0^t dt \quad (2)$$

(ただし $[G]_0$ は紫外線照射前の境界部濃度)

したがって

$$\ln[G]_0 - \ln[G] = kt \quad (3)$$

となる。

3.3 ブロック共重合体の境界部濃度

共重合体中のポリエステルブロック鎖とポリエーテルブロック鎖とのエステル結合境界部の濃度 $[G]_0$ を定量的に求めることは困難なので, 近似的に以下に示す式を用いて算出した。

ブロック共重合体鎖中のポリエーテルブロック鎖は, 両末端でポリエステルブロック鎖と接続して2ヶの境界部を形成すると仮定すれば, 単位重量当りの境界部濃度 $[G]_0$ を

$$[G]_0 = \text{共重合体 (1g)} \times (\text{ポリエーテル成分重量比}) \\ \times (1 / (\text{ポリエーテル成分分子量})) \times 2 \\ \times \text{反応率 } P$$

($[G]_0$ の単位は eq/g であらわす)

の式で近似的にあらわすことができる。上式中, 共重合体が無限の重合度をもつと仮定すると反応率 $P = 1$ となるが, Table 2に示したように末端基法で測定した供試重合体の数平均分子量がほぼ2~3万であることから, 重合度より概算して反応率を0.9とし

て $[G]_0$ の算出を行なった。

3.4 B-PEGの劣化

Fig. 3の時間-カルボキシル基変化図にもとづいて, 3.2の(3)式を適用し, 縦軸に境界部濃度の対数を, 横軸に反応時間ととりプロットするとFig. 4のようにいずれの試料も良好な直線関係を示す。これより得たみかけの速度定数をTable 4に示した。

B-PEG 40000のみ, 他のB-PEG系共重合体より幾分大きい k 値を示すが, いずれも k 値は $2.0 \times 10^{-3} (\text{hr}^{-1})$ 前後である。B-PEG 1540において, ポリエステル: ポリエーテルの重量比を50:50に変えた場合も40:60の場合と k 値に差異は認められない。

また, 一段法共重合体と二段法共重合体についても, B-PEG 1540にみられるように, k 値はそれぞれ2.0と2.1と差は認められず, 速度定数 k は境界部の種類にのみ依存することがわかる。

Fig. 4 Logarithm of the concentration of ester linkages between two block chains against UV-irradiation time. (—▲— B-PEG 1540, —△— B-PEG 2000, —□— B-PEG 4000, —■— B-PEG 6000)

Table 4 Rate constants of the chain scission of block copolymers.

BLOCK COPOLYMER	RATE CONSTANT $k \times 10^3 (\text{hr}^{-1})$
B-PEG1540 ^{*1}	2.0
B-PEG1540 ^{*2}	2.1
B-PEG1540 ^{*2}	1.9
B-PEG4000	2.4
B-PEG6000	1.9
B-PBG1000 ^{*1}	1.0
T-PBG1000 ^{*1}	1.5
T-PEG1540 ^{*1}	3.0
B-DMA-PEG4000	1.2
B-DMA-PEG4000	1.3
B-DMA-PBG1000	0.9

^{*1} ONE STEP ROUTE
^{*2} POLYESTER / POLYETHER
 = 50/50 wt

Fig. 5 Plots of COOH concentration against UV-irradiation time (30°C). (—○— B-PEG 1540, —○— T-PEG 1540, —●— B-PBG 1000, —●— T-PBG 1000)

3.5 B-PBGの劣化

ブロック鎖境界部のエステル結合カルボニル基の γ 位炭素に結合した水素原子は、B-PEG系ブロック共重合体では、エーテル結合酸素原子の α 位炭素に結合した水素原子でもあり、水素引き抜き反応による感受性も高い。もし劣化が前述のように境界部切断の機構に従うものとすれば、PEG鎖をPBG鎖に替えると引き抜き反応に対する感受性は低下し劣化速度も低下するはずである。

Fig. 5とFig. 6は、ポリエーテル部にPBG鎖を用いたB-PBG共重合体の紫外線照射によるカルボキシル基量の変化と、3.2の(3)式に適用した結果を示す。予測したようにPBG鎖を用いた場合はPEG鎖を用いた場合より切断速度は小さい。

ポリエステル部にT型ポリエステルを用いたT-PEG, T-PBG両共重合体についても同時に測定したので、その結果も併記した。B, T間の比較は後述する。

3.6 B-DMA-PEGの劣化

ブロック共重合体のポリエーテル部をPEG鎖から

Fig. 6 Logarithm of the concentration of ester linkages between two block chains against UV-irradiation time. (—○— B-PEG 1540, —○— T-PEG 1540, —●— B-PBG 1000, —●— T-PBG 1000)

PBG鎖に替えると切断速度は低下したが、ポリエステル部についても芳香族ジカルボン酸に替えて脂肪族ジカルボン酸を用いると非共役カルボニルが $n \rightarrow \pi^*$ 励起をおこしにくいことから、3.5と同様に分解速度を低下させることができるものと推定されるので、ポリエーテル鎖末端にジメチルアジレート(DMA)を連結し、しかるのちBポリエステル鎖をブロック共重合させたB-DMA-PEG共重合体を合成し紫外線を照射した。紫外線照射によるカルボキシル基量-時間変化図、および速度式適用の結果はFig. 7, Fig. 8のとおりである。推測のように k 値は小さく、切断速度の低いことを示す。

3.7 T-PEG, T-PBGの劣化

エステル結合境界部のベンゼン環とカルボニル炭素ラジカルとの共鳴安定の寄与が劣化速度に影響するとすれば、ポリエステル部にポリエチレンテレフタレート(T)を用いたT-PEG, T-PBGは、それぞれB-PEG, B-PBGにくらべ生成ラジカルの共鳴安定の寄与が大きいことから、劣化速度も大なることが予測されるが、紫外線照射結果は、Fig. 5, Fig. 6のようにB系にくらべ k 値も大きく分解しやすいことが認められた。

3.8 B-DMA-PBGの劣化

3.7までの結果から、(イ)ポリエーテル部にPBG鎖を用い、(ロ)ポリエステル部とポリエーテル部の結合境

Fig. 7 Plots of COOH concentration against UV-irradiation time (30°C).
 (—●—) B-DMA-PEG 4000 (Bn=7.2),
 (—●—) B-DMA-PEG 4000 (Bn=7.3)

Fig. 8 Logarithm of the concentration of ester linkages between two block chains against UV-irradiation time.
 (—●—) B-DMA-PEG 4000 (Bn=7.2),
 (—●—) B-DMA-PEG 4000 (Bn=7.3)

界面に脂肪族エステルを導入すれば、劣化速度を低下させることが可能であることがわかる。(イ)、(ロ)の条件を満足させるように PBG 鎖両末端に DMA を導入した誘導体と、B ポリエステル鎖とのブロック共重合により重合した B-DMA-PBG 共重合体の紫外線照射による変化を調べた。Fig. 9, Fig. 10 および Table 4 にその結果を示す。 k 値は B-PBG, B-DMA-PEG にくらべて小さく、上述の推論を裏付ける結果を得た。

Fig. 9 Plots of COOH concentration against UV-irradiation time (30°C).
 (B-DMA-PBG 1000)

Fig. 10 Logarithm of the concentration of ester linkages between two block chains against UV-irradiation time.
 (B-DMA-PBG 1000)

3.9 紫外線照射による共重合体分子鎖切断反応の活性化エネルギー

紫外線照射時の温度条件を変えて、B-PEG 共重合体のカルボキシル基変化量を測定した結果を Fig. 11 に示した。

速度係数 k について Arrhenius plot により Fig. 12

Fig. 11 Plot of COOH concentration in block copolymer (B-PEG1540) against UV-irradiation time at various temperatures.

Fig. 12 Arrhenius plot of the rate constants of photodegradation of block copolymer (B-PEG1540)

を得たが、これより算出した見かけの活性化エネルギーは約 14 kcal/mol である。重合体の種類や劣化機構は異なるが、ポリプロピレンの脆化、ゴムの脆化の活性化エネルギーがそれぞれ 26 kcal/mol¹¹⁾, 25 ~ 29 kcal/mol¹²⁾ であることと比較して、ほぼ妥当な値であると考えられる。

4. 総 括

ポリエーテルポリエステルブロック共重合体の急速な劣化現象を解明するため、空气中、短時間の紫外線照射による共重合体の変化を調べ、酸素の影響を考慮外におき、光化学反応としての劣化反応機構を推定し、速度論的検討により見かけの反応速度定数、劣化反応の活性化エネルギーなどを求めた。

1) 劣化による分子鎖の切断により極限粘度数が減少した。分子鎖の切断により生成するカルボキシル基量は紫外線照射時間の延長とともに増加した。

2) 切断反応には紫外線照射による $n \rightarrow \pi^*$ 遷移の寄与を考え、分子鎖の切断はポリエーテル鎖とポリエステル鎖のエステル結合境界部で起こると推定すれば結果をうまく説明し得る。

3) 劣化にともなうカルボキシル基量の増加速度（エステル結合境界部の減少速度）は、ブロック共重合体中のブロック鎖境界部濃度の一次に比例するとして速度式を誘導し、それより見かけの速度定数を算出した。

4) 境界部の酸成分種、エーテル成分種の変化は劣化速度を変え、その変化の傾向はカルボニルと γ 位水素との光反応機構に合致した。

5) 切断反応の活性化エネルギーは約 14 kcal/mol であった。

これらのことから、劣化を主として支配するのは、ブロック境界部における切断であると推定される。

付記 本研究の一部は、昭和 42 年 4 月日化第 20 年会上において講演した。

なお、研究を行なうに当ってご指導を賜った京都大学堀尾正雄教授（現京大名誉教授）にご厚礼申しあげます。

文 献

- 1) 三軒 齊, 山本吉威, 今村力造; 織学誌, **25**, 115 (1969)
- 2) 三軒 齊, 山本吉威, 今村力造; 織学誌, **25**, 455 (1969)
- 3) 三軒 齊, 山本吉威, 今村力造; 織学誌, **27**, 153 (1971)
- 4) 例えば
W. H. Charch, J. C. Shivers; *Text. Res. J.*

- 29, 536(1959)
- 5) A. S. T. M; D-1638-59T
- 6) A. Conix; *Makromol. Chem.*, **26**, 226(1958)
- 7) H. A. Pohl; *Anal. Chem.*, **26**, 1614(1954)
- 8) 大辻吉男; 有機合成化学, **24**, 2(1966)
- 9) Eastman Kodak; 日特公, 昭39-97
- 10) J. E. Guillet et al.; *Macromolecules*, **1**, 97, 165, 413(1968), *ibid* **3**, 225(1970)
- 11) B. M. Grieverson; High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymer p.419(1961)
- 12) 一色節也; 日本ゴム協会誌, **38**, 891(1965)
-