ポリビニルアルコール (PVA) の光酸化における 化学構造変化と電気伝導の関係*

青木 弘 行** 大橋 秀 行*** 鈴木 邁**

The Relation between Chemical Structure and Electric Conduction in the Photo-Oxidation of Poly (Vinyl Alcohol)

by

Hiroyuki AOKI, Hideyuki ÔHASHI and Tsutomu SUZUKI

(Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba)

In the evaluation of the photo-oxidation of plastic materials, little discussions have been made on the correlation between the physical properties and the change of chemical structure during the photo-oxidation.

We have previously studied the kinetics of the photo-oxidation of poly (vinyl alcohol) and reported that the scission and crosslinking of polymer chain are frequently accompanied with the formation of carbonyl groups.

The present report deals with the correlation of the carbonyl group content of the photo-oxidized poly (vinyl alcohol) with the temperature dependence of the electrical conductivity and the frequency of the scission of the polymer chain.

The results obtained are as follows :

(1) The absorption peaks of intramolecular band (3275 cm^{-1}), α, β -unsaturated aldehyde (1682 cm^{-1}), ester (1165 cm^{-1}) and trans ethylene (965 cm^{-1}), all of which are absent in case of solid phase photo-oxidation, are observed during the liquid phase photo-oxidation. The easiness of formation of carbonyl groups is in the order of ketonic, aldehydic, acidic and esteric type in the first stage of the photo-oxidation, and in the order of aldehydic, ketonic, acidic and esteric in the later stage.

(2) In the liquid phase photo-oxidation, dehydration occurs first and the photo-oxidation is remarkably accelerated by the chain scission and crosslinking which have resulted from the formation of carbonyl groups. Also, the keto-enol tautomeric structure appears as the photo-oxidation proceeds.

(3) Scission of polymer chain is considered to be random from the results of the change in the number average of polymerization degree with time.

(4) The rate of mean molecular scission exhibits two stages in the course of photo-oxidation, being closely related to the formation of carbonyl groups (aldehydic, ketonic and acidic type).

(5) A good correlation exists between the mean molecular scission and the carbonyl concentration. As the activation energy of chain scission is in fair agreement with that of the formation of carbonyl groups, the chain scission seems to be associated with the formation of carbonyl groups.

(6) The temperature dependence of volume electrical current exhibits a three-step change. The variation of volume electrical current calculated from this change is found to be related with the carbonyl concentration. This may arise from the generation of electron carriers as carbonyl groups are formed and their migration along the π -electron system with the hopping mechanism. This result seems to indicate the possibility of electronic conduction in addition to the usual ionic conduction in the photo-oxidized poly (vinyl alcohol).

(Received Apr. 18, 1974)

* 原稿受理 昭和49年4月18日

** 正 会 員 千葉大学工学部 千葉市弥生町

*** 千葉大学工学部 千葉市弥生町

1 緒 言

筆者らは先に、ポリビニルアルコール (PVA と略記) の光酸化 (固相) において、各種カルボニル化合物が生成し、ポリマー主鎖の切断、架橋による三次元構造化現象が生じし、光酸化が著しく進行することを、赤外吸収法を応用して速度論的観点より推定した。

そこで、本報においては各種カルボニル化合物の生成に起因するポリマーの内部構造変化と各種物性値との対応関係をは握するために、内部構造変化の指標としてカルボニル生成量に着目し、これと電気的性質、特に体積電流および平均分子切断数との関係を考察、検討した。

2 実 験

2・1 試料と実験装置

実験に使用した PVA は日本合成17Eで、前報と同様の方法により精製した後、2 wt %水溶液として試料とした。液相光酸化の装置としては、光化学実験装置 (大科工業 HLV-B 型) に、Fig. 1 に示す反応管を設置したものを使用し、PVA 水溶液をかく拌しながら、酸素ガスを毎分 100~120 ml の流量で系内に導入し、液相光酸化を行なった。

Fig. 1. Experimental apparatus.

2・2 赤外、紫外吸収スペクトルの測定

光酸化の進行に伴う内部構造変化は、赤外 (島津 IR-400 型)、紫外 (日立124型) 分光光度計で、カルボニル生成量の経時変化を追跡した。

赤外吸収スペクトル (IRS) は、PVA 水溶液を

KRS-5 窓板上に塗布して成形した厚さ 60 μ のフィルムを、12時間減圧乾燥したものについて測定した。紫外吸収スペクトル (UVS) は、2 wt %水溶液を 3.40 g/l に希釈した溶液について、1 cm 石英セルを用いて 200~500 mμ の波長範囲で測定した。

また、PVA 溶液中に生成するカルボニル量を定量する目的で、今井らの方法に準じて合成した PVA-NPH (p-nitro phenyl hydrazine) の 0.19 g/l 水溶液について UVS を測定した。

2・3 極限粘度の測定

粘度平均重合度 ($\bar{P}_v$) は、JIS 法^{*1}で定められたオストワルド粘度計を用いて測定した希薄水溶液 (30 ± 0.05 °C) の極限粘度 ($[\eta]$) から、中島らの(1)式を用いて計算した。

$$[\eta]_{30^\circ\text{C}}^{\text{H}_2\text{O}} = 7.50 \times 10^{-4} \bar{P}_v^{0.64} \quad (1)$$

また、数平均重合度 ($\bar{P}_n$) は、P. J. Flory らの提出した(2)式を用いて算出した。

$$\frac{\bar{P}_v}{\bar{P}_n} = \{ (1 + \alpha) \Gamma (1 + \alpha)^{1/\alpha} \} \quad (2)$$

(2)式における $\bar{P}_v/\bar{P}_n$ の値は、(1)式から求められる $\alpha = 0.64$ を代入して 1.83 と求められる。

2・4 体積電流の測定

体積電流は、PVA 水溶液から電極板上に成形した厚さ 20 μ のフィルムについて、溶媒蒸発後、1時間減圧乾燥して測定した。すなわち、Fig. 2 に示すように電極に直流定電圧 (270 V) を印加し、恒温槽内で一定速度で昇温 (1.02 °C/min) しながら、各温度におけ

Fig. 2. Measurement apparatus for volume current.

*1 JIS K 6726-1956

る体積電流を測定した(測定温度範囲: 28.0~72.0℃).

3 結 果

3・1 赤外吸収スペクトル (IRS) の経時変化

○: Original S: Solid phase L: Liquid phase
(Exp. temp; 65℃)

Fig. 3. Infrared absorption spectrum of PVA.

液相光酸化の場合、前報の固相光酸化において観察されなかった吸収が、3 275 cm^{-1} (shoulder), 1 682 cm^{-1} (shoulder), 1 165 cm^{-1} , 965 cm^{-1} に認められた。これらの吸収は、それぞれ分子内水素結合(chelation), α , β -不飽和アルデヒド, エステル ν (C-O-C), trans エチレン δ (CH) に帰属できる。液相、固相光酸化の IRS の相違を Fig. 3 (a)~(c)に示す。

また、固相の場合と同様、エステル型 (1 738 cm^{-1}), アルデヒド型 (1 720 cm^{-1}), ケトン型 (1 709 cm^{-1}), 酸型 (1 700 cm^{-1}) カルボニル基の生成が認められた。生成順位は、初期過程では

ケトン型>アルデヒド型>酸型>エステル型
であるが、光酸化の進行に伴って、

Fig. 4. Calculation method of carbonyl concentration.

Fig. 5. Rate of the increase of carbonyl concentration

アルデヒド型>ケトン型>酸型>エステル型
と逆転する。

カルボニル基の全生成量 ($\rho_{\text{C=O}}=0$) は, これら各種カルボニル基の総和と考えられるので, Fig. 4 のカルボニル領域 ($1840\sim 1540\text{ cm}^{-1}$), すなわち S の部分の面積を計算して, これを試料の厚さ l で割った S/l の変化率の経時変化を追跡した (Fig. 5)。

Fig. 5 からわかるように, 光酸化によるカルボニル基の生成は, 光酸化初期段階において誘導期が存在し, その生成量は紫外線照射時間 8~16 時間において急激な増加を示し, その後生成速度は減少し飽和にいたる傾向を示す。

3・2 紫外吸収スペクトル (UVS) の経時変化

光酸化の進行に伴う PVA ならびに PVA-NPH 水溶液の UVS を Fig. 6 に, またそれぞれの帰属を Table

Fig. 6. Ultraviolet absorption spectrum of (a) PVA and (b) PVA-NPH solution.

Table I. Assignment of ultraviolet absorption spectrum.

PVA solution	265 mμ	225 mμ	<200 mμ
PVA-NPH solution	400 mμ	250 mμ	<200 mμ
	$n-\pi^*$ transition (R-absorption band)		$\pi-\pi^*$ transition (K-absorption band)
	$(-\text{C}=\text{C}-)_2\text{CO}$	$-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$	Saturated $\text{C}=\text{O}$

*2 各種カルボニル基の吸収係数が同じであると仮定する。

I に示す。

3・3 平均分子切断数の経時変化

平均分子切断数 (Δn) の経時変化は, 光酸化時間 t における数平均重合度 ($\bar{P}_{n,t}$) と, 初期数平均重合度 ($\bar{P}_{n,0}$) の値を用いて, 次式から算出した。

$$\Delta n = \frac{\bar{P}_{n,0}}{\bar{P}_{n,t}} - 1 \quad (3)$$

結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 から明らかなように $1/\bar{P}_{n,t}$ が直線的に変化することは, ポリマー主鎖がランダムに分裂していることを示唆している。

Fig. 7. Changes of mean molecular scission.

Fig. 8. Temperature dependence of volume current (schematic representation).

3・4 体積電流の経時変化

体積電流の温度変化は、近似的に Arrhenius 式に従う。Fig. 8 に示すように、体積電流の温度依存性は、測定温度の上昇に伴って三領域 (Ⅰ～Ⅲ) に分かれる。ⅠからⅡへの移行点は40℃近辺で、ⅡからⅢへの移行点は、光酸化の進行に伴って55℃近辺から低温側に移行し、光酸化時間12～16時間でⅢの領域は消滅する。そこで、領域Ⅱの傾き ($\tan \theta$) から体積電流変化率 (C_I^*) を算出してその経時変化を追跡した (Fig. 9)。

Fig. 9. Ratio of volume current change.

4 考 察

4・1 内部構造変化の推定

液相における光酸化の機構を次のように推定した。すなわち、2945 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{CH}_2)$], 2910 cm^{-1} [$\nu_s(\text{CH}_2)$] バンドの吸収減少, 965 cm^{-1} [$\delta_n(\text{CH})$] バンドの吸収増加から考えて、初期過程において脱水反応が生起する。(φ, φ', φ'', RH は未反応分子)

そして(4)式の生成物は、紫外線エネルギーによる水素引き抜き反応 [(5)式], あるいは 1682 cm^{-1} [α, β -Unsaturated aldehyde] バンドの吸収増加から考えて主鎖の開裂反応を生起する [(6)式]。

1682 cm^{-1} : α, β -Unsaturated aldehyde increase

そして、(5)式で生成したラジカル ($R\cdot$) は、酸化反応、およびハイドロペルオキシド生成過程を経て、(7)式に示すオキシラジカルを生成する。

生成したオキシラジカルは、1700 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] バンドの吸収増加を考えると、主鎖の開裂反応により酸型カルボニル基を生成するか [(8)式], あるいは、UVS における 225 $\text{m}\mu$ [α, β -Unsaturated ketone] バンド, 265 $\text{m}\mu$ [β -Hydroxy ketone] バンドの吸収, さらに IRS における 3275 cm^{-1} [chelation; $>\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-$] バンドの吸収増加を考慮すると、分子内水素結合 (enolic) を生成することが考えられる [(9)式]。

ここで、光酸化の初期過程と進行過程でケトン型とアルデヒド型カルボニル基の生成順位が逆転することを考慮すると、(9)式において生成したケトン型カルボニル基は(10)式に示すように、 α 位で主鎖の開裂反応を起こしてアルデヒド型とケトン型カルボニル基を生成するか、あるいは(11)式に示すように、ケト-エノール

*3 光酸化0時間の試料の $\tan \theta$ を1とした場合の、各光酸化時間における $\tan \theta$ の相対値。

互変異性を生起するものと考えられる。

以上, PVA の液相における光酸化の機構は(4)~(11)式に従って進行するものとするのが合理的である。なお, 上記反応式における n の値は, 225 m μ の吸収を考えると 1~2 なる値をとるものと考えられる。

4・2 カルボニル生成量と平均分子切断数の関係

エステル型カルボニル基の生成は, ポリマーの三次元構造化に寄与するものと考えられるので, いま(4)~(11)式におけるアルデヒド型, ケトン型, 酸型カルボニル基の生成を, 光酸化時間の相違に対して分類すると Table II のように表わされる。

Table II Formation of carbonyl groups.

polymer	→aldehyde (6)		→aldehyde + ketone (10) keto-enol →tautomeric structure (11)
	→acid (8)	→ketone (9)	
Step A	Step B	Step C	

Fig. 7 において, 平均分子切断速度が光酸化時間約 16 時間を境にして低下する理由は次のように考えることができる (Table II 参照)。すなわち, A から B への移行段階では, アルデヒド型, 酸型カルボニル基の生成が平均分子切断速度に大きく寄与するが [(6), (8) 式], B から C への移行段階においては, アルデヒド型, ケトン型カルボニル基が同時に生成すること [(10) 式], また生成したケトン型カルボニル基はキレーション, ケト-エノール互変異性反応を生起するために [(11) 式], 主鎖切断反応の確率が低下し平均分子切断速度が低下するものと考えられる。

そこで, 平均分子切断数とカルボニル生成量の関係を検討すると Fig. 10 の結果が得られる。この結果から両者の間に関数関係が成立することが判明した。

また, 平均分子切断数の経時変化から算出した分子切断過程の活性化エネルギー (E_{dn}) と, 各種カルボニル基生成の活性化エネルギー ($E_{c=0}$) の値が比較的良好一致を示している (Table III)。

以上の結果は, ポリマー主鎖の切断がカルボニル基

Table III. Activation energy of mean molecular scission and of the increase of carbonyl groups.

E_{dn} (kcal/mole)	$E_{c=0}$ (kcal/mole)			
	R(C=O)OR	R(C=O)H	R(C=O)R	R(C=O)OH
1.89	1.37	1.61	1.67	1.14

Fig. 10. Relation between the increase of carbonyl concentration and mean molecular scission

の生成により生起するという考察の妥当性を示している。

4・3 カルボニル生成量と体積電流の関係

ポリマーの構造を形態的にみると, 分子配列の良い結晶領域は, 非晶領域に比べて酸素の攻撃 (たとえば, 侵入, 拡散) を受ける確率が小さく, 酸化されにくいと考えることができる。光酸化の進行に伴い結晶化度が增大することが前報において観察されたが, この見掛けの結晶化度の増大現象は, 結晶領域に対する酸化されやすい非晶領域の比が増加したためと考えることができる。

体積電流の温度依存性 (Fig. 8) が三領域に変化することを, ポリマーの分子構造と対比して考察すると, I の領域は, 光酸化反応によって主鎖の切断, 架橋現象が生じ, そこに生成した電荷担体の移動が抑制されている領域, II は外部からのエネルギー供給によって電荷担体が励起され, 比較的移動しやすい結晶領域 (ポリマー連鎖の折りたたみ領域, ポリマー・ラメラ間や側鎖間) を移動する領域, III は, 外部からの熱エネルギーの増大に伴って, 結晶領域に生成した電荷担体の移動が非晶領域にまで拡張され, また光酸化の進行に伴って非晶領域に生成した電荷担体の移動が開始される領域と考えられる。しかしながら, 光酸化の進行

に伴って非晶領域の破壊現象が進行し、電荷担体の移動が実質上結晶領域に限定される確率が増大するために、ⅡからⅢへの移行点温度の低下現象、ならびに光酸化の進行に伴うⅢの領域の消滅現象が生じたものと考えることができる。

そこで、電荷担体の移動の頻度が大きいと考えられるⅡの領域における体積電流変化率とカルボニル生成量の間の関係を検討した。この結果を示した Fig. 11 から、両者の間には良好な相関性が認められ、カルボニル生成量の増加に伴って体積電流変化率の値は増大することが判明した。^{*4}

Fig. 11. Relation between the increase of carbonyl concentration and ratio of volume current change.

このことは、電荷担体がカルボニル生成量の増加に比例してポリマー中に蓄積され、これが熱エネルギー、印加電圧等の外部エネルギーによって励起される確率が増大すること、さらにその電荷担体は、各種カルボニル基の生成により切断された各分子中の π 電子系を、ホッピングモデル様式で移動することに起因するものと考えられる。

一般に高分子固体内における電気伝導では、イオン伝導が支配的であるとされている。本報告中のPVAの場合も合成時に混入する微量不純物、残存酢酸基、吸湿、酸型カルボニル基からのカチオンの供給

等が原因となりイオン伝導の可能性が充分考えられるが、本実験結果からも明らかのように、光酸化反応下における電気伝導は、紫外線照射により生成する各種カルボニル基、トランスエチレン結合等の π 電子系による電荷担体密度の増大、さらには励起分子の分解、ラジカルの生成、三次元構造化、分子内キレーション、崩壊等に起因する電子伝導の可能性が存在することを十分に示唆しているものと考えられる。

5 結 言

PVAの光酸化の実験を行ない、内部構造変化の指標としてカルボニル生成量に着目し、これと体積電流変化率、平均分子切断数との相関性を検討した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 液相光酸化により分子内水素結合 (3275 cm^{-1})、 α 、 β -不飽和アルデヒド (1682 cm^{-1})、エステル結合 (1165 cm^{-1})、トランスエチレン結合 (965 cm^{-1}) に帰属される吸収が観察された。また、各種カルボニル基は初期過程で

ケトン型>アルデヒド型>酸型>エステル型

進行過程で

アルデヒド型>ケトン型>酸型>エステル型

と生成順位が異なる。

(2) 液相光酸化機構の開始反応は脱水反応で、各種カルボニル基の生成に起因するポリマー主鎖の切断、架橋等により光酸化は著しく促進される。また、光酸化の進行に伴ってケト・エノール互変異性反応の生起が考えられる。

(3) 数平均重合度の経時変化から、ポリマー主鎖の切断反応はランダム分裂であることが認められた。

(4) 平均分子切断速度は、光酸化の進行に伴い二段階で変化する。これは各種カルボニル基（アルデヒド型、ケトン型、酸型）の生成と密接な関連がある。

(5) 平均分子切断数とカルボニル生成量との間には良好な相関性が成立する。また、各種カルボニル基生成の活性化エネルギーと分子切断過程のその値が比較的良好一致を示すことから、ポリマー主鎖の切断がカルボニル基の生成に起因するものと推定できる。

(6) 体積電流の温度依存性は三領域の変化を示し、これから算出した体積電流変化率と各種カルボニル生成量との間に相関性が認められた。これは、カルボニル基の生成により電荷担体が蓄積され、これらが光酸化の進行により切断されたポリマー分子中の π 電子系をホッピングモデル様式で移動することに起因するものと考えられる。このことは、光酸化反応下におけるPVAの場合、イオン伝導とともに電子伝導の可能性を示唆しているものと考えられる。

(昭和48年9月5日 第17回材料研究連合講演会, 昭和48年10月11日 日本化学会第29秋季年会にて講演)

*4 体積電流変化率の値はアレーニウス式の活性化エネルギーに対応し、光酸化の進行に伴って生成したカルボニルグループからの電荷担体が励起、移動するためのエネルギーと考えられる。活性化エネルギーが増大しても、頻度因子項より算出した活性化エントロピー(未発表データ)が十割に増大することを合わせて考察すると、体積電流変化率の値は、むしろエントロピー項の寄与が増大して、補償されるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 青木弘行, 吉田旺弘, 鈴木 邁, 材料, **22**, 776 (1973).
- 2) 今井清和, 上総雄二郎, 高化, **15**, 249 (1958).
- 3) 中島章夫, 古館勝正, 高化, **6**, 460 (1949).
- 4) Flory, P. J., and F. S. Leutner, J. Polym. Sci., **3**, 880 (1948).
- 5) 岡村誠三, 工化, **10**, 1104 (1942).
- 6) Clarke, J. J., and E. R. Blout, J. Polym. Sci., **1**, 149 (1946).
- 7) Luongo, J. P., J. Polym. Sci., **B-1**, 141 (1963).
- 8) Bassett, D. C., Polymer, **5**, 457 (1964).
- 9) Palmer, R. P., and A. J. Cobbold, Macromol. Chem., **74**, 174 (1964).