論 文 ORIGINAL PAPERS

ポリビニルアルコール (PVA) の光酸化* (生成カルボニルの速度論的検討)

青 木 弘 行** 上 原 勝*** 鈴 木 邁**

Photo-Oxidation of Poly Vinyl Alcohol (Kinetic Evaluation for Carbonyl Formation)

by

Hiroyuki AOKI

(Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba)

Masaru UEHARA

(Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

and Tsutomu SUZUKI

(Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba)

Photo-oxidation of poly vinyl alcohol was studied under ultraviolet rays, and the amounts of carbonyl formation (aldehydic, acidic, ketonic and esteric type) were measured by IR method. Furthermore, the mechanism of photo-oxidation was estimated and the kinetics were investigated by the steady-state method.

The results revealed that the rate of each carbonyl formation can be expressed by the equation, $v_{c-o} = B\{1 - \exp(-At)\}$ (A, B: const.). It can be seen from relationships between the changes of carbonyl formation ratio and the radiation time that the mechanism is content with the above equation, and thus the estimated mechanism of photo-oxidation is appropriate.

Furthermore, the behavior of carbonyl formation was discussed on the basis of kinetic parameter (A), activation energy (E_a) and entropy of activation ($\Delta S^\ddagger$). It is considered that the formations of aldehydic and acidic types contribute to the photo-oxidation of poly vinyl alcohol, while that of ketonic type depends on the decomposition of aldehydic type.

(Received June 7, 1978)

キー・ワード：光酸化，生成カルボニル，速度論

1 緒 言

紫外線による高分子物質の光酸化分解反応は，一般にポリマー連鎖の分裂や架橋現象を伴い，各種物性に多くの影響を及ぼす。

筆者らは先に，ポリスチレン，ポリプロピレン，ポリ塩化ビニルの光酸化分解反応に伴うポリマーの内部構造変化と，引張強度・破壊伸びの経時変化に対する速度論的比較解析法，ポリプロピレンの光酸化と防止剤（紫外線吸収剤，酸化防止剤）効果の検討²⁾，ポリビニルアルコール（以下 PVA と略記する）の光酸化分解反応の速度論的検討³⁾，および電気伝導現象との関係について報告してきた。

これらの報告において，ポリマーの光酸化分解反応は，各種カルボニル化合物が生成することにより著しく進行することを明らかにしたが，前報の PVA の光酸化分解反応においては，アルデヒド型，ケトン型，酸型，エステル型の 4 種類のカルボニル化合物が生成し，これら 4 種類の全カルボニル生成量と平均分子切断数，体積電流変化率との間に良好な相関性が成立することを明らかにした。

本報告では，PVA の光酸化分解反応において生成するこれら 4 種類のカルボニル生成量を赤外吸収法により算出し，その生成挙動を速度論的観点より検討した結果について報告する。

2 実 験

2・1 試料と実験

実験に使用した PVA は日本合成 17E ($\bar{P}=1700$ ，

* 原稿受理 昭和53年6月7日

** 正 会 員 千葉大学工学部 千葉市弥生町

*** 東京工業大学資源化学研究所 横浜市区長津田町

ケン化度 99.85 mole %, 揮発分 5.28%, 粘度 27.5 cps) で, 前報と同様 2 wt % 水溶液として試料とした。

実験は, 光源として内部照射・熱陰極型石英製二重管水冷式の高圧水銀灯 (アーク長 40 mm, 照射条件 98~102 V, 1.20~1.25 A) を使用し, 酸素ガスによるフローシステム (流量 100~120 ml/min.) で所定の時間行った。

赤外吸収スペクトルの測定は, 光酸化 PVA 水溶液を KRS-5 窓板上に塗布, 厚さ 60 μ のフィルムを成形し, 12 時間減圧乾燥して測定を行った。

3 結 果

3・1 密度の経時変化

光酸化の進行に伴う PVA の密度変化は, 結晶性バンド (1141 cm^{-1} , 1420 cm^{-1}) の吸光度比より次式によって結晶化度を求め,

$$\text{Crystallinity (\%)} = 92 \left(\frac{D_{1141}}{D_{1420}} \right) - 18^{5)6)}$$

結晶体, 非晶体の密度をそれぞれ 1.31, 0.94 として算出した (Fig. 1)。

Fig. 1. Changes of density.

3・2 カルボニル生成量の算出

光酸化により生成した, エステル型 (1738 cm^{-1}), アルデヒド型 (1720 cm^{-1}), ケトン型 (1709 cm^{-1}), 酸型 (1700 cm^{-1}) カルボニルの 4 種類について, それぞれの生成量を次式より算出した。

$$N_0(C=O/1000\text{ C}) = -\frac{1}{\epsilon d l} \log \frac{I_0}{I}$$

ここで N_0 はカーボン 1000 個あたりのカルボニル数, d は密度, l は試料厚さ, ϵ は分子吸光係数で, ϵl の値はエステル型 (0.235), アルデヒド型 (0.069), ケトン型 (0.091), 酸型 (0.224) を用いた。

得られた結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は, 1 例として実験温度 65°C の場合の結果を示したもので, これより, 各種カルボニルの生成量は, 時間の経過とともに増加し, その後飽和の傾向を示すことがわかり, そ

Fig. 2. Changes of each carbonyl formation.

の生成順位は, アルデヒド型, ケトン型, 酸型, エステル型の順であることが判明した。

4 考 察

4・1 光酸化機構の推定

PVA の光酸化に対して, 以下に述べる仮定をもとに Table I に示す反応(1)から反応(9)の機構を推定した。

(1) 光酸化により反応するポリマー濃度 ($[RH]$) は, 反応の全時間にわたって過剰に存在する。

(2) ポリマー主鎖への酸素の攻撃はランダムである。⁴⁾⁸⁾

(3) 反応(3)に示すペルオキシ化合物は別として, 不揮発性カルボニルおよび酸素含有化合物は, 反応(6)に示したようにヒドロペルオキシド化合物の分解から生成する。⁸⁾

(4) ポリマーペルオキシラジカルの再結合による停止反応は含まれない。^{10)~16)}

4・2 カルボニル生成の速度論

前述した光酸化機構に定常状態法を適用し, 速度式を誘導すると(1)~(4)式が求まる。

Table I. Photo-oxidation mechanism.

RH	$\xrightarrow{k_1}$	$R\cdot + \cdot H$	(1)
$R\cdot + O_2$	$\xrightarrow{k_2}$	$RO_2\cdot$	(2)
$RO_2\cdot + RH$	$\xrightarrow{k_3}$	$RO_2H + \cdot H$	(3)
$RO_2\cdot + RH$	$\xrightarrow{k_4}$	inactive products	(4)
RO_2H	$\xrightarrow{k_5}$	$2RO\cdot$	(5)
RO_2H	$\xrightarrow{k_6}$	inactive nonvolatile products	(6)
$RO\cdot$	$\xrightarrow{k_7}$	$R'\cdot + \text{volatile products}$	(7)
$R'\cdot + RH$	$\xrightarrow{k_8}$	$R\cdot + R'H$	(8)
$R'\cdot + O_2$	$\xrightarrow{k_9}$	less reactive products	(9)

$$\frac{d}{dt}[\text{R}\cdot] = k_1[\text{RH}] - k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] + k_8[\text{R}'\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{R}'\cdot] = k_7[\text{RO}\cdot] - k_8[\text{R}'\cdot][\text{RH}] - k_9[\text{R}'\cdot][\text{O}_2] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{RO}_2\cdot] = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_3[\text{RO}_2\cdot][\text{RH}] - k_4[\text{RO}_2\cdot][\text{RH}] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{RO}\cdot] = 2k_5[\text{RO}_2\text{H}] - k_7[\text{RO}\cdot] = 0 \quad (4)$$

したがって上記(1)~(4)式より

$$k_1[\text{RH}] = k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] - k_8[\text{R}'\cdot][\text{RH}] \quad (1')$$

$$2k_5[\text{RO}_2\text{H}] = k_8[\text{R}'\cdot][\text{RH}] + k_9[\text{R}'\cdot][\text{O}_2] \quad (2')$$

$$k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2] = (k_3 + k_4)[\text{RO}_2\cdot][\text{RH}] \quad (3')$$

なる関係が成立する。

ここで、ハイドロペルオキシドの生成速度は

$$\frac{d}{dt}[\text{RO}_2\text{H}] = k_3[\text{RO}_2\cdot][\text{RH}] - (k_5 + k_6)[\text{RO}_2\text{H}] \quad (5)$$

と書けるので、(1')~(3')式より各ラジカル種の濃度を求め、

$$[\text{R}\cdot] = \frac{k_1[\text{RH}] + k_8[\text{R}'\cdot][\text{RH}]}{k_2[\text{O}_2]} \quad (1'')$$

$$[\text{R}'\cdot] = \frac{2k_5[\text{RO}_2\text{H}]}{k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]} \quad (2'')$$

$$[\text{RO}_2\cdot] = \frac{k_2[\text{R}\cdot][\text{O}_2]}{(k_3 + k_4)[\text{RH}]} \quad (3'')$$

$[\text{RO}_2]$ 濃度項を計算すると、(2'')式を(1'')式に代入して

$$[\text{R}\cdot] = \frac{k_1[\text{RH}](k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]) + 2k_5k_8[\text{RO}_2\text{H}][\text{RH}]}{k_2[\text{O}_2](k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2])}$$

さらにこの式を(3'')に代入して

$$[\text{RO}_2\cdot] = \frac{k_1(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]) + 2k_5k_8[\text{RO}_2\text{H}]}{(k_3 + k_4)(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2])}$$

と求まる。したがって(5)式は

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt}[\text{RO}_2\text{H}] &= [\text{RO}_2\text{H}] \left\{ k_5 + k_6 \right. \\ &\quad - \frac{2k_3k_5k_8[\text{RH}]}{(k_3 + k_4)(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2])} \\ &\quad \left. - \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4} \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

と書き換えることができる。

ここで、カルボニル生成速度 (v_{c-o}) は

$$v_{c-o} = k_6[\text{RO}_2\text{H}] \quad (7)$$

と表すことができるので、(6)式より $[\text{RO}_2\text{H}]$ 濃度項を算出することを考える。(6)式において { } 内を A とおき、 $[\text{RO}_2\text{H}]$ について積分すると(6')式が求まる。

$$\begin{aligned} -\int \frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{[\text{RO}_2\text{H}] \cdot A - \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4}} &= \int dt \\ -\frac{1}{A} \ln \left([\text{RO}_2\text{H}] \cdot A - \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4} \right) &= t + C \quad (6') \end{aligned}$$

ここで、 $t=0$ のとき $[\text{RO}_2\text{H}]=0$ より積分定数を求め、(6')式を整理すると、

$$\begin{aligned} C &= -\frac{1}{A} \ln \left(-\frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4} \right) \\ \ln \left(\frac{[\text{RO}_2\text{H}] \cdot A - \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4}}{-\frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4}} \right) &= -At \quad (8) \end{aligned}$$

となり、(8)式を、両辺の対数を取り、 $[\text{RO}_2\text{H}]$ について解くと、

$$\begin{aligned} \frac{[\text{RO}_2\text{H}] \cdot A - \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4}}{\frac{k_1k_3[\text{RH}]}{k_3 + k_4}} &= \exp(-At) \\ [\text{RO}_2\text{H}] &= \frac{k_1k_3[\text{RH}]}{(k_1 + k_3)A} \{1 - \exp(-At)\} \quad (9) \end{aligned}$$

となる。したがって、カルボニル生成速度は、(9)式を(7)式に代入して

$$\begin{aligned} v_{c-o} &= \frac{k_1k_3k_6(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]) \{1 - \exp(-At)\}}{(k_3 + k_4)(k_5 + k_6)(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]) - 2k_3k_5k_8[\text{RH}]} \\ &= B \{1 - \exp(-At)\} \quad (10) \end{aligned}$$

と求まる。ここで B および A の値は、

$$\begin{cases} B = \frac{k_1k_3k_6(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2])}{(k_3 + k_4)(k_5 + k_6)(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2]) - 2k_3k_5k_8[\text{RH}]} \\ A = k_5 + k_6 - \frac{2k_3k_5k_8[\text{RH}]}{(k_3 + k_4)(k_8[\text{RH}] + k_9[\text{O}_2])} \end{cases}$$

となり、本実験条件では一定であるとみなすことができる。

また、(10)式は定数 K_1 , K_2 , K_3 を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} v_{c-o} &= \frac{\{K_1K_3 + K_1[\text{O}_2]\} \{1 - \exp(-At)\}}{K_3 + [\text{O}_2] - K_2 \cdot K_3} \\ &= \frac{K_1 \{1 - \exp(-At)\}}{1 - \frac{K_2 \cdot K_3}{K_3 + [\text{O}_2]}} \quad (11) \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{k_1k_3k_6}{(k_3 + k_4)(k_5 + k_6)} (\text{const.}) \\ K_2 &= \frac{2k_3k_5}{(k_3 + k_4)(k_5 + k_6)} (\text{const.}) \\ K_3 &= \frac{k_8[\text{RH}]}{k_9} (\text{const.}) \end{aligned}$$

(11)式は、一定酸素濃度において、 v_{c-o} の値が時間の経過とともに増加し、最大値に近づくことを示しており、Fig. 2 の結果と良い一致を示している。

4・3 速度論的パラメータの算出

速度論的パラメータ：A の値は、(10)式より求めることができる。すなわち、(10)式を時間 t で微分し、両辺の対数をとると、

$$\ln \frac{d}{dt} v_{e=0} = \ln D - At \quad (D=AB, \text{const.}) \quad (12)$$

となり, $\ln(dv_{e=0}/dt)$ と t の間に直線関係が成立することを示している。

そこで, 光酸化各時間における $(dv_{e=0}/dt)$ の値を鏡面法, すなわちカルボニル生成変化率—光酸化時間曲線より図上微分を行って算出し, 光酸化時間に対してプロットした。得られた結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3. Relation between $\log(v_{e=0}/dt)$ and radiation time.

Fig. 3 はアルデヒド型カルボニルの場合を例に示したもので, 他のカルボニルに対しても同様の結果が得られた。

Fig. 3 の結果は(12)式の関係満足しており, これより当初仮定した光酸化機構の妥当性を評価することができる。

また, Fig. 3 の直線のこう配より A の値を求めることができるので, 各種カルボニルについてこの A の値を求め, さらにアーレニウスプロットを行い (Fig. 4), 活性化エネルギー (E_a), 活性化エントロピー ($\Delta S^\ddagger$) の

Fig. 4. Temperature dependence of kinetic parameter (A).

Table II. Kinetic parameter (A), activation energy (E_a) and entropy of activation ($\Delta S^\ddagger$).

	Exp. temp.	Ketonic	Aldehyde	Acidic	Esteric
$A (\times 10^{-3} \text{ min}^{-1})$	35°C	2.310	2.650	3.484	2.484
	50°C	2.534	2.717	3.596	2.516
	65°C	2.772	2.816	3.719	2.531
E_a (cal/mole)		1247	426	442	126
$\Delta S^\ddagger$ (cal/mole-deg)	35°C	-68.60	-71.01	-70.96	-72.47
	50°C	-68.70	-71.10	-71.06	-72.57
	65°C	-68.79	-71.19	-71.15	-72.66

値を算出した (Table II).

4.4 生成カルボニルの挙動

前報において, カルボニル生成量と平均分子切断数との間の関係を検討し, 両者の間に良好な相関性が成立, ポリマー主鎖の切断がカルボニルの生成に大きく依存することを報告した⁴⁾。また, 各種カルボニルの生成に着目して, ポリマーの内部構造変化を光酸化の進行に伴って3段階に分割し, Step (A): アルデヒド型の生成, Step (B): 酸型, ケトン型の生成, Step (C): 第2段階で生成したケトン型カルボニルのアルデヒドとケトン型への分解およびケト・エノール互変異性反応を推定した (Table III).^{*1}

Table III. Formation of carbonyl groups.

Polymer	Aldehyde $R(C=O)H$	Acidic $R(C=O)OH$	Aldehyde + Ketonic
		Ketonic $R(C=O)R'$	Keto-enol tautomeric structure
Step (A)		Step (B)	Step (C)

前報で求めたカルボニル生成量は, IR スペクトルのカルボニル領域 ($1840 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$) の面積より算出したもので, 4種類のカルボニル生成量の総和として表したものであった。

そこで, Table II に示した速度論的特性値をもとに, これら生成カルボニルの挙動についてさらに検討を加えると, アルデヒド型, 酸型の E_a , $\Delta S^\ddagger$ の値がほぼ同じであること, またこれらの値がケトン型のそれより小さいことを考えると, Step (A) のアルデヒド型, Step (B) の酸型カルボニルの生成が光酸化分解反応に大きく寄与するものと考えられることができる。

*1 エステル型の場合は, IR スペクトルより考えて, ポリマー主鎖の切断反応には寄与しないものと考えられ, 検討の対象から除外した。

またケトン型カルボニルの生成は、 E_a の値がアルデヒド型、酸型の約3倍であること、 $4S^*$ の値も大であることより、Step (A) から (B) に示したように、ケトン型はアルデヒド型、酸型の生成にひき続いて生成することが理解できる。

さらに、Fig. 2 に示したカルボニル生成量との対応において検討を加えると、アルデヒド型が最大の生成量を示したことは Step (A)、および (B) から (C) に示されるようにケトン型が分解してアルデヒド型とケトン型を同時に生成することに寄因するものと考えることができる。

そして最終的には Table III に示したそれぞれの段階で、各種カルボニルの生成が平衡に達するものと考えることができる。

5 結 言

PVA の光酸化を行い、光酸化の進行に伴って生成する各種カルボニル量を測定し、速度論的観点よりその生成挙動を検討した。得られた結果は次のように要約される。

(1) 光酸化反応により生成するカルボニル量は、アルデヒド型、ケトン型、酸型、エステル型の順である。

(2) 光酸化反応機構の推定を行い、定常状態法を適用して速度論的展開を行った結果、カルボニル生成速度は、 $v_{c=O} = B\{1 - \exp(-At)\}$ (A , B 定数) の関数形で表されることが判明した。

(3) カルボニル生成変化率-時間曲線を鏡面法により検討した結果、上記関数形を満足し、推定した光酸化反応機構の妥当性を評価することができた。

(4) 速度論的特性値により生成カルボニルの挙動に検討を加えた結果、PVA の光酸化に対してはアルデヒド型および酸型の寄与が大であること、またケトン

型の生成はアルデヒド型カルボニルの分解反応に依存するものと考えられる。

(昭和52年10月4日 第21回材料研究連合講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 青木弘行, 吉田旺弘, 鈴木 邁, 材料, **21**, 309 (1972).
- 2) 前川 健, 青木弘行, 鈴木 邁, 材料, **22**, 785 (1973).
- 3) 青木弘行, 吉田旺弘, 鈴木 邁, 材料, **22**, 776 (1973).
- 4) 青木弘行, 大橋秀行, 鈴木 邁, 材料, **24**, 129 (1975).
- 5) 長井栄一, 桜田一郎, “ポリビニルアルコール”, p. 245 (1957) 高分子学会
- 6) Kenny, J. F., and G. W. Willcockson, J. Polym. Sci., A-1, **4**, 679 (1966).
- 7) Rugg, F. M., J. J. Smith, and R. C. Bacon, J. Polym. Sci., **13**, 535 (1954).
- 8) Jardnicker, B. R., and S. S. Stivala, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2357 (1970).
- 9) Tobolsky, A. V., D. J. Metz, and R. B. Mersobian, J. Amer. Chem. Sci., **72**, 1942 (1950).
- 10) Stivala, S. S., L. Reich, and P. G. Keller, Macromol. Chem., **59**, 28 (1963).
- 11) Stivala, S. S., and L. Reich, Polym. Eng. Sci., **5**, 179 (1965).
- 12) Reich, L., and S. S. Stivala, J. Polym. Sci., **B3**, 227 (1965).
- 13) Reich, L., and S. S. Stivala, J. Polym. Sci., **A3**, 4299 (1965).
- 14) Stivala, S. S., E. B. Kaplan, and L. Reich, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 3577 (1965).
- 15) Reich, L., and S. S. Stivala, Rev. Macromol. Chem., **1**, 249 (1966).
- 16) Cullis, C. F., and C. N. Hinshelwood, Discussions Faraday Soc., **2**, 117 (1947).