

アクリロニトリルのオリゴマー

Oligomer of Acrylonitrile

浅原照三・田中貞良・藤崎善耀

1. 緒 言

オリゴマーとは、通常、高分子の中で比較的分子量の小さいものをいっているが、一種または二種以上の低分子を反復して反応させることによって合成される高分子についていえば、二量体以上で分子量が 10,000 程度までの範囲に入る低重合体をオリゴマーと考えている¹⁾。分子量が 1,000 程度以上のオリゴマーは、単独の純物質としては得られず、同族体の混合物として得られ、したがって、このものについては平均分子量のみが測定される。分子量あるいは平均分子量は、有機化合物の物性を決定する要因の中で最も重要なものの一つである。典型的な高分子の分子量は 10,000~1,000,000 であり、通常の低分子有機化合物の分子量は 1,000 以下であるから、オリゴマーは低分子から高分子に至る中間の位置を占めていることになる。この領域に属する有機物についてはまだ十分研究が行なわれていないので、その性質が明らかでないものも多いが、低分子から高分子にわたる性質を示す。

前のべたように合成高分子のオリゴマーとは、高分子のうちの重合度の低いものことであるから、重合反応において、分子量が増加してゆくのを適当な方法で制御すればオリゴマーが合成されることになる。重合反応は大きく分けると

ラジカル重合反応

イオン重合反応 $\left\{ \begin{array}{l} \text{アニオン重合反応} \\ \text{カチオン重合反応} \end{array} \right.$

となるから、これらの反応を考慮してそれに応じた手段により分子量調節を行えばよい。

アクリロニトリルは、ラジカル重合反応およびアニオン重合反応によってポリアクリロニトリルとなるが、カチオン重合反応は起こらない。したがって、アクリロニトリルのオリゴマーの合成手段としては、上記のラジカル重合反応を利用する方法、アニオン重合反応を利用する方法があり、その他、解重合による方法、数量体までのものを純物質として得るための通常の有機合成化学的方法^{2),3)}等がある。

ラジカル重合反応によると考えられるオリゴマーの合成方法について考えると

1) 開始剤の量による重合度の調整

重合開始剤と単量体のモル比 $[I]/[M]$ を大きくすることにより重合度を下げる。

2) 活性溶媒中あるいは活性溶媒を添加したときの重

合

この重合においては、生長ラジカルが活性溶媒に連鎖移動することによって低重合体が生成する。活性溶媒と単量体とのモル比 $[S]/[M]$ の値を大きくすると、重合度が低下する。四塩化炭素とエチレンとのテロメル化反応はこの例である。アクリロニトリルの場合は、エチレンのテロメル化反応で使われる四塩化炭素等の普通の活性溶媒への連鎖移動定数が小さいが⁴⁾、アミンへの連鎖移動定数は大きい⁵⁾。しかしアクリロニトリル重合体は、塩基性では環化してナフチリジン環類似環を形成するために⁶⁾、アミンの添加は重合度の低下と同時に環化をひき起こす⁷⁾。メルカプタンへの連鎖移動は起こりやすく、これを利用して平均重合度が約 20 のオリゴマーが合成されている⁸⁾。

3) その他

金属イオン、金属塩がビニル化合物の重合反応に種々の影響を及ぼすことがあるのは、よく知られている。アクリロニトリルの重合においては、銅イオンが重合度低下に著しく影響する^{9),10)}。

2. 実 験

(1) 実験の目的 アクリロニトリルのラジカル重合では、添加した銅イオン (Cu^{++}) が分子量低下に著しく影響し、きわめて少量の銅イオンの存在が分子量を大きく減少させる。これに反して Mn^{++} , Fe^{+++} , Co^{++} , Pb^{++} , Sb^{+++} 等の金属イオンにはこのような作用はほとんど認められない。銅イオンのこの効果を利用してオリゴマーを合成する目的で、各種の銅塩の添加量と生成したポリアクリロニトリルの分子量との関係を調べた。

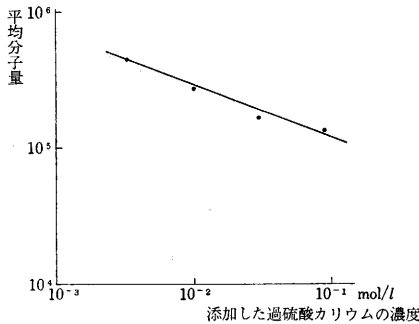
(2) 実験方法 アクリロニトリルの水溶液不均一重合を行なった。すなわち、アクリロニトリル 25.0ml, 過硫酸カリウム 0.300g に対して影響を調べようとする銅塩を種々の濃度で加え、さらに水を加えて 338ml の溶液とし 500ml 四つ口フラスコ中で重合させた。この四つ口フラスコには攪拌棒、温度計、冷却器および窒素導入口をつけ、反応は窒素ふんい気中で行なわせた。重合温度は $50.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 反応時間は 120 分。生成した重合体は反応後急冷し、ついでガラスフィルターに集め、水およびメタノールで十分洗浄した後、常温でデシケーター中で恒量になるまで減圧乾燥した。重合体の分子量は粘度測定により求めた。得られた重合体の一定量をジメチルホルムアミドに溶解し、 $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ でウペローデ型粘度計を用いて流出時間 t を測定し、これから還

研 究 速 報
元粘度 η_{sp}/C および inherent viscosity $\ln \eta_r/C$ を計算して固有粘度 $[\eta]$ を求めた。ついで、Bamford-Jenkins の式

$$[\eta] = 1.75 \times 10^{-3} M^{0.66}$$

に従って分子量を求めた¹¹⁾。

(3) 実験結果 過硫酸カリウムを開始剤とするアクリロニトリルの水溶液重合においてハロゲン化第一銅またはハロゲン化第二銅を添加した場合は、分子量が著しく低下するとともに重合収率も下がった。これに反し、硫酸銅または硝酸銅の添加は重合度および重合収率にわずかの影響を与えただけであった。銅塩の濃度を横軸にとり、生成した重合体の分子量を縦軸にとって両対数グラフ上にプロットすると図・1 のようになる。このときの過硫酸カリウムの濃度はいずれも $3.28 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ である。

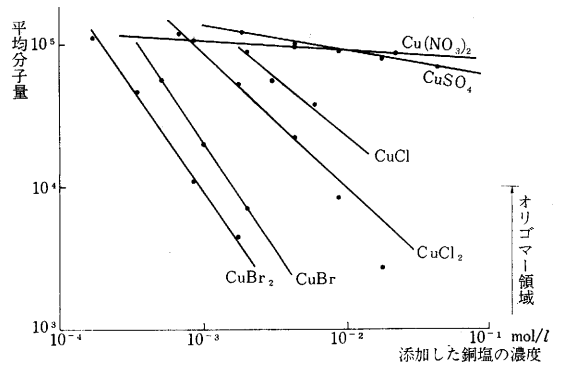


図・1 重合体の分子量に及ぼす銅塩の影響

図・1 において、この範囲の銅塩の濃度ではその濃度 C と平均分子量 M とは直線関係にあるから、 $\log C \propto \log M$ の関係が成立していることがわかる。また、銅イオン (Cu^+ , Cu^{2+}) の相手の陰イオンによって、重合度低下あるいは分子量低下に対する効果が非常に異なっている。分子量低下が最も大きいのは、臭化第二銅の場合であって、約 2,000 以上の重合体が容易に得られるが平均分子量が約 2,000 以下になると収量が悪くなる。銅塩の量、重合率および重合体の平均分子量の関係を臭化第二銅についてまとめると表・1 のようになる。この場合は臭化第二銅の添加量の増加とともに、重合率が小さくなっている。これに対して、たとえば、硫酸銅の場合は、その濃度が $1.86 \times 10^{-3} \sim 4.34 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ と変化しても、重合率はいずれも 50% 前後であり、ほとんど

表・1

臭化第二銅の濃度	重合率 (%)	重合体の平均分子量
1.70×10^{-4}	54.5	1.07×10^5
3.41×10^{-4}	29.0	4.50×10^4
8.52×10^{-4}	22.5	1.07×10^4
1.70×10^{-3}	12.5	4.40×10^3
1.07×10^{-2}	少量



図・2 過硫酸カリウムの量と重合体の分子量
変わらなかった。

比較のために、重合体の分子量に対する開始剤の量の効果を調べた。重合条件は(2)のとおりであるが、銅塩は添加せず過硫酸カリウムの量を変化させた。この量と生成する重合体の分子量との関係は図・2 のようになった。

3. オリゴマーの合成

銅塩を使って、不均一水溶液重合によりアクリロニトリルのオリゴマーを合成するためには、塩化第二銅または臭化第二銅を添加するのがよい。それによって比較的高分子量のオリゴマー、すなわち、平均分子量が $10^3 \sim 10^4$ の範囲のものが容易に合成される。塩化第一銅、臭化第一銅は水に対する溶解度が小さいため適当でない。開始剤濃度を増加するとやはり分子量低下がみられるがその低下の程度は小さいから、この方法でオリゴマーを得るのは困難である。

なおこの方法によって合成したアクリロニトリルのオリゴマーは、部分的に加水分解して $-\text{CN}$ を $-\text{CONH}_2$ あるいは $-\text{COOH}$ に変え、さらにリン酸あるいはエチレンオキシドを付加したものを合成し、界面活性とその構造との関係を検討する予定である。

(1965 年 10 月 10 日受理)

文 献

- 1) 土田, 篠原, 有合化, **22**, 33 (1964)
- 2) H. Zahn, P. Schäfer, Chem. Ber., **92**, 736 (1959)
- 3) 高田, 谷山, 高分子化学, **16**, 693 (1959)
- 4) S. K. Das, S. R. Chatterjee, S. R. Palit, Proc. Roy. Soc., A **227**, 252 (1955)
- 5) C. H. Bamford, E. F. White, Trans. Faraday Soc., **52**, 716 (1956)
- 6) 高田, 高分子化学 **19**, 653 (1962)
- 7) 神原, 篠原, 土田, 下村, 高分子学会 12 年会要旨 **12**, 59 (1963)
- 8) H. Zahn, P. Schäfer, Makromol. Chem., **30**, 225 (1959)
- 9) 日本特許公報, 昭 29—4795
- 10) M. Watanabe, H. Kiuchi, J. Polymer Sci., **58**, 103 (1962)
- 11) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A **216**, 515 (1953)