[21] ポリアクリロニトリルのブロック共重合体の 赤外線吸収スペクトルと結晶度の変化

(1960年6月27日受理)

河合和三郎*・堤 繁*

要 旨 前報¹⁾において、ポリアクリロニトリルのスチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルとのブロック共重合体の合成について報告したが、本報は、赤外線吸収スペクトル測定によって、ブロック共重合体であることを、より確かにし、またX線解析によって、ポリアクリロニトリルのブロック共重合体の結晶度変化を調べた結果について報告する。

1. 緒 言

ポリアクリロニトリルは通常のラジカル重合によっても、すでにかかなりの結晶度を有するが²⁾、結晶性高分子に他のモノマーの重合物がブロックした場合、結晶度はどのように変化するか。この方面の研究は、共重合体の場合には行なわれているが、ブロック共重合体については皆無といってよい。ブロックしてゆくモノマーが重合して、無定形のポリマーを形成する場合には、ブロック重合の結果、結晶度は低下するであろうし、また……AAABBB……(A, Bはそれぞれモノマー単位)のA, Bの成分比によって変化をもたらすに違いない。

たとえば簡単な、ハロゲン化反応によって、ポリプロピレンの結晶度が著しく低下することは、すでに実証した³⁾。これはさらにブロック共重合体の場合には、どうなるであろうかという研究の発端となったので、すでに合成済みのポリアクリロニトリルのブロック共重合体について、予報的に報告する。

2種の結晶性高分子がブロック共重合体を形成する場合の結晶性の変化については、今まで未知であったけれども、グラフト共重合体の場合については、一部調べられている。

2. 実 験

試料としては、 AlEt_3 , BF_3OEt_2 を触媒としてアクリロニトリルを100%重合させ、次に2次添加モノマーによってブロック重合させる方法をとった。得られたポリマーは、スチレンブロックでは、ベンゼン、酢酸ビニルブロックではメタノール、メタクリル酸メチルブロックではアセトンでそれぞれ抽出して非ブロックポリマーを抽出した。その結果は、前報¹⁾のとおりである。

赤外線吸収スペクトルは、それぞれのポリマーの粉末試料について、KBr錠剤法によって測定した。またX線回折曲線はNorelco回折計を用い、測定条件は $\text{CuK}\alpha$ (Niフィルター), 32kV, 18mA, $2^\circ/\text{min}$ である。試料は

赤外線吸収スペクトルの場合と同様、粉末試料を用いた。

3. 結果と考察

Natta⁴⁾はエチレンとプロピレンの共重合を三塩化バナジンとトリヘキシルアルミニウムを用いて行ない、無定形の共重合体を得ている。これは1種の stereoblock copolymer と考えられ、また α -オレフィン(たとえばプ

Fig. 1 X-ray diffraction curve of polyacrylonitrile

ロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなど)のブロックポリマーが合成されている。しかし、この場合の結晶度の変化については全く未知である。ポリアクリロニトリルに酢酸ビニル、メタクリル酸メチルをブロック共重合させた結果についての結晶性の変化はFig. 2, 3に示す。ポリアクリロニトリル単独の場合については、Fig. 1に示す。

酢酸ビニルが24.3%ブロック共重合している場合は、Fig. 2に示されるように、ポリアクリロニトリル単独の場合よりも、結晶度は低下し、幅広い回折曲線を与え、また、メタクリル酸メチルが30.2%ブロック共重合した場合にはさらに結晶度の低下が著しくなることは、

* 大阪大学工学部(大阪市東区杉山町1)

Fig. 2 X-ray diffraction curve of acrylonitrile-vinyl acetate block polymer

Fig. 3 X-ray diffraction curve of acrylonitrile-methylmethacrylate block polymer

Fig. 3 に示されるとおりである。

次に、ブロックポリマーの赤外線吸収スペクトルについて述べる。酢酸ビニルがブロックした場合、明らかに 1250 cm^{-1} にエステルカルボニルの吸収を認め、 1750 cm^{-1} にはカルボニルの吸収が認められる。また 2252 cm^{-1} にはニトリルの吸収が認められることから、酢酸

ビニル-アクリロニトリルのブロックポリマーであることが証明できる。ポリアクリロニトリル単独の場合の赤外線吸収スペクトルの比較は、Fig. 4 に示される。メタクリル酸メチルのブロックした場合にも同様に、 1250 cm^{-1} にはエステルカルボニルの吸収を、 1750 cm^{-1} にはカルボニルの吸収が認められるし、 2252 cm^{-1} にはニトリルの吸収が認められることから、ブロック共重合体の生成の証明となる。

スチレンがブロックした場合には、 750 cm^{-1} にベンゼンのモノ置換体の吸収を認めることから、これもまたブロック共重合体であることが確認される。

このように赤外線吸収スペクトルにより、ブロック共重合体の生成が、よりいっそう明らかにされ、またX線による回折曲線を測定することによって、ブロック共重合体の結晶度変化を定性的にはあるが、明確にすることができた。このことは、さらに種々のブロック共重合体について検討する手がかりを与えるものであり、ブロック共重合成分の特性を生かす高分子合成の立場からも、興味ある示唆を与えるものと考えられる。

文 献

- 1) 河合和三郎, 堤 繁: 日化, 80, 776 (1959)
- 2) 河合和三郎, 堤 繁: 日化, 80, 780 (1959)
- 3) 河合和三郎, 堤 繁: 日化, 第13年会講演 (1960)

Fig. 4 Infra-red absorption spectrum of acrylonitrile-vinyl acetate block polymer (I) and polyacrylonitrile (II)

Fig. 5 Infra-red absorption spectrum of acrylonitrile-methylmethacrylate block polymer (I) and acrylonitrile-styrene block polymer (II)

- 4) G. Natta: *Chim. e. ind.*, **40**, 717(1958) 6) Montecatini, *Ital. P.* 557,911 (1957); *C.A.*, **53**, 1839
5) G. Natta: *J. Polymer Sci.*, **34**, 531(1959) (1959)

Infra-red Spectrum and Crystallinity of Block Copolymers with Polyacrylonitrile

By Wasaburo Kawai*, Shigeru Tsutsumi*

The infra-red spectrum of the block copolymers were investigated, which were prepared from living polyacrylonitrile with the other monomer in triethylaluminum and borontrifluoride etherate catalytic system. From the X-ray diffraction the block copolymer is found to be lower in crystallinity than polyacrylonitrile.

* Department of Engineering, Osaka University (Osaka)