アミン中におけるアクリロニトリルの低重合反応^{*1}

(昭和41年7月18日受理)

下村 猛・土田 英俊・篠原 功^{*2}

アミン ($C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$) 中で α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてアクリロニトリル (AN) の低重合反応を行なった。モル比, $[(C_2H_5)_2NH]/[AN]$ が 0.1~30 の範囲の生成物は、重合度 1~260 となる。得られた低重合体は一般に赤系の着色を示すが、これは赤外および紫外吸収スペクトルの観測から、構造中の $-C=N-$ または $-C=C=N-$ の共役系に原因することが認められた。不飽和結合が 3~5 個以上連続すると着色するが、共役系の生成は重合鎖に存在するニトリル基がアミンの作用で反応し、次式のように環化が生起するためと考えられる。

着色オリゴアクリロニトリル (分子量: 800) を溶離型カラムクロマトグラフィーにかけ、分別区分について着色と構造の関連を主として紫外スペクトルから検討した。この結果、 $C=N$ の共役数と鎖長の関係から環状構造は長く連続するものではなく、5 あるいは 6 単位以下であると推定した。環形成により分子配列が乱れると融点が現われるが、環構造の長い連続または分子量の大きいものでは融点が無くなる。分子量 5000 以下の着色した分別オリゴアクリロニトリルのジメチルホルムアミド溶液について 25°C で測定した極限粘度と数平均分子量の関係は次式となる。

$$[\eta] = 1.53 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.49} \quad (2)$$

1 緒 言

オリゴアクリロニトリル (OAN) の合成については、シアノ酢酸エチルにメタクリロニトリル (MAN) を作用させる ミハエル (Michael) 付加反応で誘導する方法を Zahn ら¹⁾ が報告しているが、高田ら²⁾ はこれと類似の方法で得た OAN をモデルに用いて、ポリアクリロニトリル (PAN) の着色現象の解明を試みている。これらはいずれも段階的合成を経るものであるが、アクリロニトリル (AN) の低重合反応の例としては、連鎖移動剤に第三アミンを用いて生成する重合鎖の末端基 $-CH-(R_1)NR_2R_3$ にある水素原子の易動性を利用し、これにメタクリル酸メチルをブロック共重合させるという新重合体の生成を Bamford ら^{3,4)} が検討している。また、液体アンモニア中アルカリ金属触媒を用い $AN^{5,6,7)}$ あるいは $MAN^{8,9,10)}$ を重合させ、黄色から橙色の低重合体を得

る報告もある。

著者らはアミン中で AN をラジカル重合させると、赤系に着色した OAN が得られることを観測したので、この反応と着色物の構造について検討してみた。

2 実 験

2.1 原料の精製

2.1.1 アクリロニトリル 市販品を 5% 水酸化ナトリウムで洗って禁止剤を除き、中和、水洗後塩化カルシウムで脱水し、使用直前に蒸留を行なって 77.5°C/760 mmHg の中間留分を使用した。

2.1.2 アミン類 モノ-, ジ- およびトリ-エチルアミンは市販品を無水炭酸カリウムで乾燥したのち、活性アルミナ充填カラムを通す。ジ- およびトリ-エチルアミンはこれをさらに 20φ × 1000 mm ヘリックス充填蒸留塔で精留し、所定沸点の留分を用いた。

2.1.3 溶剤類 市販品を常法に従って精製、蒸留して使用した。

2.1.4 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 使用前にエタノール溶液から 2 回再結晶したのち、室温で真空乾燥して用いた。mp 102~103°C。

2.2 重 合

硬質ガラス製の重合管に一定体積 (40 ml) になるように計算された AN とアミンを取り、開始剤として AIBN を (mol/Amine mol) 添加して、常法通り脱ガス、真空封管し 80 (±0.01)°C で所定時間ふりまぜて重合させた。反応を終って、封管を破り反応混合物をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解して、8~10 倍容の石油エーテル中へ、かきまぜながら滴下する。赤系に着色した沈殿物をろ過して取り、真空乾燥した。

2.3 オリゴアクリロニトリルの分別

試料 (表 1-Exp. 8) を溶離型カラムクロマト法で分別した¹¹⁾。

11) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, 66, 828 (1963)。

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 14 報)」とする。前報, 工化, 70, 573 (1967)。

*2 Takeshi SHIMOMURA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区戸塚町。

1) H. Zahn, P. Schäfer, *Ber.*, 92, 736 (1959)。

2) T. Takata, I. Hiroi, M. Taniyama, *J. Polymer Sci.*, A2, 1567 (1964)。

3) C. H. Bamford, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 716 (1956)。

4) C. H. Bamford, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 268 (1958)。

5) N. S. Wooding, W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.*, 1952, 774。

6) W. Thümmeler, *Monatsber. deut. Akad. Wiss. Berlin*, 1, 683 (1959)。

7) M. A. Askarov, Z. A. Stratu, *Uzbesk. Khim. Zh.*, 7, 66 (1963)。

8) C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, *J. Polymer Sci.*, 31, 217 (1958)。

9) C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, *J. Polymer Sci.*, 34, 109 (1959)。

10) C. G. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, *J. Polymer Sci.*, 45, 127 (1960)。

OAN 3 g を精秤し、メタノール (MeOH) で湿らせた石英粉 30 g と一緒にまぜてカラムの頂部に充填し、展開溶媒として MeOH-DMF 系を連続組成変化させて用い、流出速度 8 ml/45~50 min として分別を実施した。カラムから流出した区分溶液として 68 本を得たが、測定のためこれを 14 区分にまとめて測定にかけた。

2.4 測定

分子量測定はアセトン溶液またはアセトニトリル溶液について蒸気圧法 (VPO) で、粘度は DMF 溶液について測定した¹²⁾。赤外吸収スペクトル (日本分光 IR-S 型) は 1.5% KBr 錠剤法、また液状試料については岩塩板塗布法により観測した。紫外吸収スペクトル (島津 QB-50 型) は $5 \times 10^{-3}\%$ KBr 錠剤または試料の 1.24×10^{-2} mol/l のアセトニトリル溶液について測定した。

2.5 オリゴアクリロニトリルの加水分解

試料 (表 1-Exp. 8) 0.5 g を 20% 塩化水素水溶液 20 ml と、80°C で 4 時間反応させ加水分解した。塩化水素、水分は減圧下に留去し、残分を室温で弱酸性水でかきまぜながら洗浄して、別乾燥させた。この生成物は淡黄色の粉末であり、0.48 g (収率 95.3%) を得た。次に、上で得た生成物を 3% 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml と同様の方法で反応させ、塩酸酸性として析出する生成物を取って常法通り精製し、淡黄色の粉末 0.20 g (収率 94.0%) を得た。これら生成物の元素分析および赤外吸収スペクトルから、前者はポリアクリルアミド構造、後者はポリアクリル酸構造に一致した。

3 結果と考察

3.1 オリゴアクリロニトリル

モノエチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンなどを溶媒として AN をラジカル重合させると、赤系に着色した OAN を得る。重合反応の条件と生成物の関係を表 1 に示した。注目すべきことは数平均分子量 2000 以下の生成物には、一般の PAN では認められない融点を示すもの、あるいは、アセトン、

テトラヒドロフラン (THF)、MeOH などに可溶性生成物も得られることである。

生成物の重合度はアミンの種類によって相違するが、一般にかなり重合度が低い。例えば、モル比 $[(C_2H_5)_2NH]/[AN]$ が 0.1~30 の範囲で、重合度は 1~260 となる。次に 80°C、各種アミン中での重合における $1/(\bar{P}_n-1)$ とモル比 $[Amine]/[AN]$ の関係を図 1 に示した¹³⁾。これから計算されるモノ-, ジ-, トリエチルアミンの連鎖移動定数はおおの 0.011, 0.110, 0.284 であるが、トリエチルアミンについては Bamford⁹⁾ が 60°C で 0.66 としている値に近似している。

AN の重合反応はアミン種で開始と移動の反応が異なると考えられ、例えばモノエチルアミン、ジエチルアミンは $>N-H$ の水素原子の引き抜きが反応の原因となるが、トリエチルアミンでは窒素原子の α 炭素の水素が引き抜かれることによる。したがって、前者の末端構造は

図 1 $1/(\bar{P}_n-1)$ と $[Amine]/[AN]$ の関係

アミン溶媒中、80°C で重合させた場合

1: モノエチルアミン, 2: ジエチルアミン, 3: トリエチルアミン

表 1 アクリロニトリルのアミン中、80°C における重合反応

実験番号	アミン種	モル比 [Amine]/ [AN]	仕込量		開始剤 AIBN [10 ³ mol/Amine mol]	反応時間 (hr)	重合体		極限粘度 [η]	数平均 分子量 (VPO)	融点 (°C)	色・形状
			AN (g)	Amine (g)			収量 (g)	収率 (%)				
1	C ₂ H ₅ NH ₂	0.1	29.44	2.40	5	4	18.37	62.3	35.90×10^{-2}	66100	なし	黄白色粉末
2		0.5	23.51	8.84	20	4	10.18	43.3	9.85×10^{-2}	7940	なし	黄色粉末
3		1.0	16.68	13.30	30	4	5.67	34.0	9.75×10^{-2}	4900	なし	淡黄色粉末
4		3.0	8.96	19.90	44	4	8.76	97.8	—	—	—	無色液体
5		5.0	6.39	22.10	49	7	6.26	97.9	—	—	—	無色液体
6		10.0	3.93	24.20	54	7	3.86	98.1	—	—	—	無色液体
7	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0.1	26.81	3.70	5	4	13.78	51.4	19.20×10^{-2}	13500	なし	黄色粉末
8		0.5	17.45	12.05	17	4	8.45	48.4	4.17×10^{-2}	800	126	橙黄色粉末
9		1.0	12.01	16.69	23	4	5.34	44.1	3.36×10^{-2}	525	(粘稠物)	橙赤色粘稠油
10		3.0	5.45	22.60	31	4	2.18	40.0	3.34×10^{-2}	500	(粘稠物)	赤黄色粘稠油
11		5.0	3.52	24.30	33	7	1.19	33.8	1.28×10^{-2}	—	—	無色液体
12		10.0	1.87	25.80	35	7	0.42	22.2	0.72×10^{-2}	—	—	無色液体
13	(C ₂ H ₅) ₃ N	30.0	0.65	26.90	37	7	0.12	18.5	0.34×10^{-2}	—	—	無色液体
14		0.1	25.60	4.89	5	5	8.88	34.7	7.72×10^{-2}	3000	なし	淡黄色粉末
15		0.5	15.07	14.39	14	5	4.76	31.6	3.06×10^{-2}	450	(粘稠物)	黄色粘稠油
16		1.0	9.95	19.00	19	5	1.41	14.2	2.70×10^{-2}	350	(粘稠物)	橙黄色粘稠油
17		3.0	4.22	24.15	24	7	0.54	12.7	1.95×10^{-2}	—	—	無色液体
18		5.0	2.68	25.54	25	7	0.32	11.9	1.82×10^{-2}	—	—	無色液体
19		10.0	1.40	26.69	26	7	0.13	9.6	1.76×10^{-2}	—	—	無色液体

* 実験番号 4, 5, 6, 11, 12, 13 はシアノエチル化反応による付加物が主生成物となるため、重合体収量はほとんどない。

後者では

となる。実際にこれらの系における低重合度の生成物について赤外スペクトルをみると、モノエチルアミン中で重合した OAN は第二アミンの特性吸収、 ν_{NH} 3300 cm^{-1} , δ_{NH} 1570 cm^{-1} , ν_{CN} 1036 cm^{-1} が観測され、ジエチルアミン中の生成物は、第二アミンの特性吸収が消失して第三アミンの特性吸収 ν_{CN} 1410, 1220 cm^{-1} が、トリエチルアミンの場合には第三アミンの特性吸収で変化を認めず上述の結論が裏付けられる。また、これらの極めて低重合度の生成物について検討すると、窒素含量の増加から末端にアミンの導入が確かめられる。第三アミンでは電子論的にメチル基よりメチレン基が活性化され易いと考えられるので、Bamford らも推定⁹⁾ しているように窒素原子に付いているメチレンの水素の移動が反応に関係する。

AN とアミンはよく知られているように容易にシアノエチル化反応を生起する。モノエチルアミンでは 1:2 付加物、ジエチルアミンでは 1:1 付加物が生成するが、トリエチルアミンでは活性水素が無くシアノエチル化反応は起こらない。この系はアミン過剰であるから、シアノエチル化反応を抑えて有効に重合させるには迅速なラジカル開始が必要となる。周知のように過酸化物系のラジカル開始剤である過酸化ベンゾイルはアミンとアセチル化反応して分解するので、この系ではアゾビス系開始剤として AIBN を用いている。実際、この重合系の素反応はトリエチルアミンを例とし開始剤ラジカルを R^* で表わせばつぎの (1)~(5) 式で示される。

開始

連鎖移動

停止

この重合系で得られる低重合度の OAN の分析を表 2 に示した。窒素含量は分子当りのおおの amin 1 分子の導入に相当し、かつ前述したように赤外スペクトルでアミンの特性吸収、また $\nu_{C=O}$ の認められないこと、さらにまた、生成物の重合度がトリエチルアミン濃度に影響されるので、重合は (3) 式の連鎖移動が主となっていると考えられる。また、(2) 式の開始剤ラジカル付加による開始は (1) 式に比較して、この系が溶媒アミン過剰であることからかなり少ないと推定される。

OAN と PAN の赤外吸収スペクトルを比較して図 2 に示した。PAN (図 2-A), OAN (図 2-B, C) を比べると、後者ではいずれも 1680 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が認められる。この部分の吸収帯について Grassie¹⁴⁾ は PAN の加熱による着色構造の検

表 2 オリゴアクリロニトリルの元素分析値

アミン・分析	平均分子量 $\bar{M}_n$	元素分析値 (%)					
		C		H		N	
		実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値
$C_2H_5NH_2$	{ 7940 4900	67.78 67.82	67.82 67.77	5.80 5.73	5.77 5.80	26.42 26.45	26.43 26.45
$(C_2H_5)_2NH$	{ 800 500	67.70 67.53	67.71 67.58	6.48 7.02	6.56 7.10	25.82 25.45	25.75 25.34
$(C_2H_5)_3N$	{ 435 260	68.63 69.24	68.70 69.19	7.98 9.30	7.94 9.31	23.39 21.46	23.38 21.52
(PAN)		—	67.88	—	5.70	—	26.41

* 計算値はオリゴアクリロニトリル連鎖の末端に 1 分子のアミンが付加しているとした分析値。PAN は分子量 50000 を用いた。

図 2 着色オリゴアクリロニトリルの赤外吸収スペクトル

1.5% KBr 錠剤法で測定

A: ポリアクリロニトリル (分子量 50000), B: オリゴアクリロニトリル (表 1-Exp. 8), C: 試料 B をメタノールで洗浄, これをアセトン抽出した着色生成物

討から、部分水素化ナフチリジン環構造の $\nu_{C=N}$ と帰属しているほか、Overberger らも液体アンモニア中、アルカリ金属触媒で得られるメタクリロニトリルの重合体のスペクトルでやはりナフチリジン環類似構造中の $-(C=N)-_n$ に帰属させている^{8~10)}。また、PAN のアルカリ処理²⁾あるいはアミンとの反応¹⁵⁾による着色についても同様の構造と対応する吸収が報告されている。OAN もこれらと全く同様の環構造の形成が考えられ、 $\nu_{C=N}$ 2240 cm^{-1} 強度が減少し、代って $\nu_{C=N}$ 1680 cm^{-1} が増大するのは、環構造の増加とニトリル基の減少に対応しているとしてよい。

図 2-C は OAN (表 1-Exp. 8) をメタノールで処理した後、これをさらにアセトンで抽出した抽出物の赤外スペクトルであるが、これは $\nu_{C=N}$ 吸収帯付近に 2240 cm^{-1} のほか、その近くに新しい 2180 cm^{-1} を認めるが、この帰属は明らかでない。これは恐らく OAN の着色に関係してニトリル基に接近した構造変化による $\nu_{C=N}$ のシフトと考えられるが、詳しいことは今後の検討にゆずりたい。

結局 OAN の着色は、従来 PAN の加熱あるいはアルカリ処理などによる着色について述べられてきたように、連鎖のニトリル基が反応して環構造が生成し、この環に存在する $-C=N-$ 共役系が着色の原因であるとする意見と全く同じであると考えてよい。環化反応は次式で示される。

14) N. Grassie, J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, 56, 189 (1962).

15) E. M. LaCombe, *J. Polymer Sci.*, 24, 152 (1957).

$K=0.166\sim 2.5\times 10^{-3}$, $\alpha=0.61\sim 0.81$ と報告¹⁷⁻²¹⁾されているのと比較して, α 値が 0.5 と小さくなっていることは注目されてよい。

分別 OAN の融点と分子量の関係を図 5 に示した。分別試料のうち分子量 1700 までに融点があるのに, それより低い分子量の 2 点だけが加熱により融点を示さずに分解するので相当する分子量の位置に黒丸で示しておいた。段階的合成で得られた OAN(直鎖状)では凡そ 5~6 量体以上で融点が無くなり分解するが, この試料ではかなり重合度の高い区分 (分子量 1700 で重合度 31) までが融点を有する。この理由は部分環化によって分子間の配列が乱れ, ニトリル基の極性に基づく分子間の結合がゆるめられる結果と考えられる。これに対して連鎖あるいは環構造部分が長くなると融点を示さなくなると推定される。

図5 オリゴアクリロニトリルの数平均分子量と融点の関係

分別オリゴアクリロニトリル (表 4) の中, 融点のある区分範囲を図示した。図中, ●—は融点がないので, 他の区分と関連させて適当な分子量位置においた。

つぎに, 分別試料のアセトニトリル溶液の紫外スペクトルをまとめて図 6, 図 7 に, 分別試料の分子量と吸収波長, 吸収強度の関係を表 5 に掲げるが, 波長 (λ) 200~350 m μ の領域で $\lambda_{\max}$ 220 m μ とおよそ 260 m μ に明確な二つのピークが観測される。

図6 オリゴアクリロニトリルの紫外吸収スペクトル(1)

分別オリゴアクリロニトリルの CH_3CN 溶液 (濃度 1.24×10^{-2} mmol/l) について測定。スペクトルの数字は分別区分 (表 4) の番号を示す。ただし, A はオクタヒドロ-2,7-ジイミノ-3,6-ジメチル-1,8-ナフチリジン²⁾を示す。

図7 オリゴアクリロニトリルの紫外吸収スペクトル(2)

分別オリゴアクリロニトリルの CH_3CN 溶液 (濃度 1.24×10^{-2} mmol/l) について測定。スペクトルの数字は分別区分 (表 4) の番号を示す。

表5 分別オリゴアクリロニトリルの紫外外部吸収

区分番号	数平均分子量 $\bar{M}$	吸収波長 $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	吸収強度 $100 \log I_0/I$	濃度 (g/l)
1	275	{ 219.5 258.0	{ 118.0 81.9	0.0048
2	557	{ 219.0 261.5	{ 91.3 55.2	0.0059
6	948	{ 220.0 269.0	{ 96.3 50.3	0.0052
7	1300	{ 219.0 280.0	{ 91.0 36.2	0.0047
8	1300	{ 219.0 290.0	{ 79.3 51.0	0.0061
12	2810	{ 219.0 270.0	{ 90.0 33.2	0.0050
13	3010	{ 219.0 272.0	{ 87.0 30.1	0.0043
14	3590	{ 220.5 261.5	{ 135.8 64.0	0.0063

(溶媒 アセトニトリル)

このうち後者の吸収帯は, 図のように分別区分に従って波長 250 から 300 m μ までピークが移動する。この部位の吸収は $-\text{C}=\text{N}-$ の共役鎖の長さの原因するものであって, 吸収波長は共役鎖長と関係が深い。 $-\text{C}=\text{N}-$ の共役鎖長と $\lambda_{\max}$ の関係を議論した報告はあまりないが, $-\text{C}=\text{C}-$ 共役系については Sadron ら²²⁾ が次の関係式を提案している。

$$\lambda_{\max}^2 = (n+1)k' \quad (10)$$

ここに, n は共役した二重結合の数であり, k' は定数であって 1.75×10^6 とされている。いま, 便宜上, (10) 式を用いて計算するとこの分別試料は, せいぜい 3~5 の二重結合が共役しているのにとどまると推定される。

この分別試料では, 分子量 300 ($\bar{P}_n:4$) から 1300 ($\bar{P}_n:23$) までは, 250 m μ の吸収が 270 m μ まで移行し, それ以上ではあまり変化なく, 条件によって 310 m μ 程度までに止っている。この関係はここに述べた試料以外のアミン中で重合した OAN でも同様の傾向が認められる。この事実と, 分別物についても赤外スペクトルで ν_{CN} 2240 cm^{-1} 吸収帯が明確に認められることから, 着色物の構造は, 共役系が長く続くものではなく, 最大 5~6 までに止り, 長鎖分子では共役系の間に $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基が残っていると考えてよい。このように考えてくるとさきほど述べた $[\eta]-\bar{M}_n$ の関係式において, PAN の場合に比較して α 値が特に小さい理由

22) C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth, *Compt. rend.*, 250, 2206 (1960).

17) R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, 20, 786 (1950).
18) H. Frind, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 5, 540 (1954).
19) J. Bisschops, *J. Polymer Sci.*, 17, 81 (1955).
20) P. F. Onyon, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 80 (1956).
21) 小林秀彦, 高分子化学, 13, 18 (1956).