論 文

Gelation of Styrene-Acrylonitrile Copolymer via Cyclodiborazane Formation

Nobuhiro IDE^{*1}, Asahiro OGUCHI^{*1}, Yoshinobu TSUJII^{*1}, Takeshi FUKUDA^{*1},
Takeaki MIYAMOTO^{*1}, Nobuhiro HIGASHIDA^{*2}, and Yoshiki CHUJO^{*2}^{*1}*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611, Japan*^{*2}*Division of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan*

An azeotropic copolymer of styrene and acrylonitrile was studied with its gelation process via the cyclodiborazane formation between the xylborane (TB) and the cyano groups of the copolymer in 2-methoxyethyl ether solution. The concentrations of TB, cyano groups, and iminoborane were *in situ* determined by infrared spectroscopy. In addition, the number density of cross-links, i.e., the concentration of cyclodiborazane was quantitatively estimated after the treatment with methanol, which reacts with the B-H groups of TB and iminoborane without decomposition of cyclodiborazane. The number of cross-links was found to increase with reaction time, reaching about 3 per chain at the gel point for the copolymer used in this study.

Key words: styrene-acrylonitrile copolymer / the xylborane / infrared spectroscopy / gelation / cross-link density

シクロジボラザン形成によるスチレン-アクリロニトリル共重合体のゲル化

井出伸弘^{*1}・小口朝弘^{*1}・辻井敬亘^{*1}・福田 猛^{*1}・宮本武明^{*1}・東田進弘^{*2}・中條善樹^{*2}

(原稿受理: 1997年6月30日)

1. 緒 言

直鎖状高分子に化学的あるいは物理的架橋を導入すると、その溶液はしばしばゲル化する。この現象の詳細な理解には、架橋形成機構の解明に加えて、ゲル化に必要な最小の架橋数(臨界架橋密度)と高分子の分子特性(分子量、分子鎖の広がり等)や濃度との相関を明らかにすることが必要不可欠である。

Flory-Stockmayerの古典的ゲル化理論(FS理論)によると、分子量的に均一な一次高分子(架橋前的高分子)の臨界架橋密度は、一分子あたり0.5個である。一方、この問題に関する実験的研究はこれまでも多く行われているが^{1,2)}、ほとんどの場合、実験値は理論値に比して非常に大きい。この差は、FS理論で無視されている分子内架橋の形成に起因すると考えられ、事実、分子内架橋が少なく考えられる系ではFS理論と比較的良好一致が認められている³⁻⁵⁾。しかし、臨界架橋密度と分子特性や高分子濃度との関係を系統的に調べた研究は数少ない。

本研究ではスチレン(St)とアクリロニトリル(AN)の共重合体を用い、溶液中でのテキシルボラン(TB)とのヒドロボレーション反応⁶⁻⁸⁾によるゲル化について検討した。この反応は Scheme 1 に示すように側鎖シアノ基とTBとの反応によってイミノボランが生

成し、次いでその二量化によってB-N四員環のシクロジボラザン(架橋点)が形成されることにより溶液がゲル化するものである。本系を用いる利点として、赤外吸収(IR)分光法により架橋密度をその場(*in situ*)測定しうる可能性があること、仕込みモノマー組成を変えることにより共重合組成すなわち架橋可能サイトの密度が異なる共重合体が得られ、さらに“リビング”ラジカル共重合法により分子量の異なる比較的分子量分布の狭い共重合体を容易に得ることができること⁹⁾が挙げられる。つまり本系は、柔軟な直鎖状高分子のゲル化過程を系統的に研究するための優れたモデル系となる可能性を有する。ここではシアノ基を比較的多く有する低分子量の高分子(AN分率38mol-%、 $M_n=12,000$)を用いてIR法による架橋数の定量の可能性を検討した。また、ゲル化に必要な反応条件(ポリマー濃度、TB濃度)や臨界架橋密度に関する予備的な研究も行った。

2. 実 験

2・1 試料

St-ANランダム共重合体は窒素酸化物を利用するラジカル重合法により得た。蒸留精製したStとANのアゼオトロップ混合物(AN分率38mol-%)に過酸化ベンゾイル(70mmol/L)およびTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル-1-オキシ, 84mmol/L)を加え脱気封管後、95℃で3時間、125℃で5時間反応させた。再沈精製により得られたポリマーの数平均分子量 M_n は12,000、重量平均分子量 M_w は19,000であった(PS換算、GPC測定)。¹H-NMRおよび元素分析によりポリマーの組成が仕込み組成と同じであることを確認した。また、2-メトキシエチルエーテル中での固有粘度 $[\eta]$ をウベローデ型粘度計で測定し、重なり濃度 $C^* \approx [\eta]^{-1}$ の関係をjつて $C^* = 70\text{g/L}$ と見積った。テキシルボランは文献10に従って合成し、減圧蒸留により精製した。

2・2 試料溶液の調製と反応

試料溶液の調製と反応は乾燥窒素雰囲気下で行った。溶媒には

Scheme 1 Formation of cyclodiborazane.

^{*1} 京都大学化学研究所 〒611 京都府宇治市五ヶ庄^{*2} 京都大学工学研究科高分子化学専攻 〒606-01 京都市左京区吉田本町

脱水・窒素置換された2-メトキシエチルエーテルを用いた。反応は、所定濃度に調製したポリマー溶液を激しく攪拌しながら所定量のテキシルボランを滴下し、室温で放置することにより行った。

2・3 試料溶液のゲル化

試験管倒置法により決定した。すなわち2・2で調製した試料溶液を直径15mmのガラス管に封入した後一定時間ごとに倒置し、溶液が流れる場合をゾル、流れない場合をゲルと定義した。

2・4 IRスペクトル測定

溶液試料の測定にはKRS-5を窓板とした光路長0.5mmの溶液セルを用いた。2-メトキシエチルエーテルは、本研究で定量に用いた波数領域(2200~2600 cm^{-1})で比較的透明であり測定に適していた。また、固体試料の測定はKBrを用いた錠剤法により行った。

3. 結果及び考察

3・1 IRスペクトル測定

図1(A)に各反応時間における溶質(ポリマー、TB及び反応生成物)のIRスペクトルを示す([polymer] = 14.9wt.-%、[TB] = 0.39mol/L、溶媒の吸収は差し引いた)。TB、イミノボランおよびポリマーのシアノ基に由来する吸収がそれぞれ2517 cm^{-1} (B-H伸縮振動)、2452 cm^{-1} (B-H伸縮振動)、2237 cm^{-1} (CN伸縮振動)に独立して観測され、これらの吸光度より反応溶液中の各成分の濃度変化を直接測定することが可能であった。反応の進行とともに架橋剤であるTB及びポリマーの反応サイトCNの濃度は減少するのに対して、反応中間体イミノボランの濃度は初期には増大し、TBが完全に消費されると減少に転じることが判明した。

また架橋点シクロジボラザンの吸収は、ゲル化後さらに反応を進行させることによりその場定量が可能である。しかし、ゲル化点近傍での吸収は小さな肩として観測されるのみであり、さらに2つの吸収が近傍に存在する(図中*: 帰属の詳細は不明。ただし、反応開始直後に現れ反応の進行とともに減少し、TBの消失とともに消失した)。このためゲル化点近傍でのその場定量は困難であった。

Fig. 1 (A) Time evolution of IR spectra.
(B) Cyclodiborazane absorption.

3・2 架橋数の定量

TBおよびイミノボランのB-Hはアルコール等と反応して容易に消失するのに対して、本反応での架橋点であるシクロジボラザンのB-Hは空気、水等に対して安定である⁶⁾。そこで、反応系にメタノールを添加・乾燥後、錠剤法によりIRスペクトルを測定した。図1(B)に示すように、TBおよびイミノボラン由来の吸収に加えて前述の吸収(図中*)も完全に消失し、シクロジボラザンのB-H伸縮振動に帰属される吸収^{6,7)}のみが明瞭に観測された。この手法を、ゲル化後さらに反応が進行しシクロジボラザンのその場定量が可能な試料について試みたところ、シクロジボラザン由来の吸収は前述の処理によってほとんど減少しないことが確認された。すなわち、架橋点由来の吸収のみを定量的に観測することが可能であり、ポリマー中のスチレン芳香環由来の吸収(1950 cm^{-1})で規格化することで架橋点濃度を算出することができた。

3・3 試料溶液のゲル化及び臨界架橋数

種々のポリマー濃度[polymer]及びテキシルボラン濃度[TB]の試料溶液についてゲル化するか否かを観測した。ポリマー濃度

Fig. 2 Sol-gel diagram ($t = 24\text{h}$).

Fig. 3 Time evolution of cross-link density.

あるいはテキシルボラン濃度が高いほど試料溶液はより短時間でゲル化した。図2に、24時間以内にゲル化した試料を黒丸で、ゲル化しなかった試料を白丸で示す。ゲル化が観測されたのはすべてポリマー濃度が重なり濃度 C^* 以上の溶液であった。 C^* 以下の溶液では、高分子鎖の重なりが充分でないために分子内での架橋が優先的に形成され、ゲル化に必要な数の分子間架橋が形成されないためであると考えられる。

なお、上記の手法により試料溶液(図2中C、[polymer] = 14.9wt.-%、[TB] = 0.16mol/L)について各反応時間における高分子鎖1本あたりの架橋数を算出したところ、架橋数は時間とともに増加し、ゲル化点では約3個と見積られた(図3)。また、ゲル化直後の架橋数の定量を図2中A、B点についても行ったところ、高分子鎖1本あたりの架橋数は同じく約3個と見積られた。FS理論によると本試料のゲル化に必要なとされる架橋数は約0.3個でありここで得られた値とは10倍程度の差が見られ、この条件下では分子内架橋の寄与が大きいことが示唆された。

4. 結 論

本研究で用いたスチレン-アクリロニトリル共重合体/テキシルボラン系では反応系中又は精製後の試料について、高分子鎖に導入された架橋数のIRスペクトルによる定量が可能であった。今後この研究を、臨界架橋密度と反応場の特性に関する系統的な研究へ展開しうるものと考えられる。

参考文献

- Schmidt M, Burchard W, *Macromolecules*, **14**, 370 (1981).
- Mrkvickova L, Kratochvil P, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1675 (1981).
- Sato T, Tsujii Y, Fukuda T, Miyamoto T, *Macromolecules*, **25**, 3890; 5970 (1992).
- Ide N, Tsujii Y, Fukuda T, Miyamoto T, *Macromolecules*, **29**, 3851 (1996).
- Ide N, Fukuda T, *Macromolecules*, **30** (No.14) (1997).
- Chujo Y, Tomita I, Saegusa T, *Macromolecules*, **27**, 6714 (1994).
- Chujo Y, Tomita I, Saegusa T, *Polym. Bull.*, **31**, 553 (1993).
- Chujo Y, Higashida N, *Polym. Prepr., Jpn.*, **44**, 1730 (1995).
- Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Tsujii Y, Miyamoto T, Shimizu Y, *Macromolecules*, **29**, 3050 (1996).
- Brown HC, Mandal AK, Kulkarni SU, *J. Org. Chem.*, **42**, 1392 (1977).