電極金属板上でのアクリロニトリルの 自己アニオンテロメリゼーション†

浅原照三*・妹尾 学*・土屋 満*

Self-anionic Telomerization of Acrylonitrile on Aluminum Electrode Surface

Studies on Metal Surface Treatment by Means of Electrolytic Polymerization Processes (Part 8)

Teruzo ASAHARA, Manabu SENO and Mitsuru TSUCHIYA

The effect of solvents on self-anionic telomerization of acrylonitrile on aluminum electrode surface was studied during the course of studies on metal surface treatment by means of electrolytic polymerization processes. The results showed that the number of chain transfers was larger in the solvent of higher dielectric constant and the number was smaller with the stronger intensity of electric field.

On the assumption that the chain transfer reaction is due to the hydride ion shift, it is shown that the solvent of high dielectric constant weakens the interaction between hydride ions and also the interaction between hydride ion and cathode; therefore, such a solvent can stabilize hydride ions.

1. 緒 言

種々のビニルモノマーの電解重合により、電極金属板の表面にポリマー皮膜を形成しうることを、先に報告した。この方法は、現在、工業的に多く用いられている泳動電着法を簡単化することを意図したものである。つまり、泳動電着法では、前もって水溶性高分子を用意し、これを水に溶かして電場をかけることにより、陽極として用いた金属板上に高分子皮膜を形成させるものであり、金属の溶出がおりやすい欠点があり、処理を不十分にしておそれがある。このため、金属板上でモノマーから高分子をつくり、同時に金属板上に付着させる方法について報告してきた。この方法によると、金属板を陰極として用いるので、金属の溶出を防ぐことができる。このような有機物モノマーの電解による金属表面上での高分子の生成および析出過程を、電極による一種の触媒作用の結果とみなし、その時の界面における化学的挙動について調べた。本報告では、界面における連鎖移動反応について記す。

2. 実 験

アクリロニトリルとベンゼン、スチレン、トルエン、 α , m , p -キシレンなどとの二成分混合溶液 50 g を電解

液とし、支持塩として p -トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウムを用いた。電極は、陽極として炭素棒、陰極として表面積 18 cm^2 のアルミニウム板を用い、一定時間、一定電流通電により電解した。通電中は温度 20°C 、電極間距離 3 cm に保った。アルミニウム電極板表面に析出したポリマーはメタノールで洗浄し、乾燥後、析出量を求めた。Vapor Pressure Osmometer により分子量を測定した。実験条件として電解液の組成、定電流通電時間、電流密度をそれぞれ変化させ、それらがポリマーの析出量および連鎖移動にどのように影響するかを調べた。

3. 結果と考察

アクリロニトリルと他のビニルモノマーとの共存系を

第1表 電解アニオン共重合
M; モノマー, AN; アクリロニトリル

M	モノマー AN : M	ポリマー AN : M	Mの $-E^{1/2}$
AN	1 : 0	1 : 0	2.1
MMA	1 : 0.53	1 : 0.06	1.96
MA	1 : 0.62	1 : 0.19	1.82
EA	1 : 0.53	1 : 0.16	1.87
VAc	1 : 0.62	1 : 0.32	
α MST	1 : 0.45	1 : 0.05	
ST	1 : 0.46	1 : 0.00	2.36

† 電解重合による金属表面処理の研究 (第8報)

* 東京大学生産技術研究所 (東京都港区六本木)
The Institute of Industrial Science, University of Tokyo

電解して、金属表面上にポリマーを析出させて、ポリマーの組成を調べたところ、第1表に示すように、対モノマーの含有率の順序が対モノマーの半波電位の順序と一致した。この時、アクリロニトリル過剰の条件で定電流電解を行なったので、開始反応に相当する電極反応には、ほとんどアクリロニトリルのみが関与すると考えられるので、他のモノマーが反応するのは生長反応の段階であると考えられる。そこで、第1図のような反応機構を考えてみた。つまり、シアノメチル型アニオンがビニルモノマーに付加するときには、まず、シアノメチル型

$$n = \frac{M_{cal}}{M_{expl}}$$

n 連鎖移動数

Mcal 分子量の期待値

Mexpl. 分子量の実験値

第2図 連鎖移動数の定義

アニオンから電子が一個遊離してシアノメチル型ラジカルが生じ、遊離した電子がビニルモノマーと反応してビニルモノマーのアニオンラジカルができ、ついで、シアノメチル型ラジカルとアニオンラジカルとがカップリングして、生長反応が進むのであろうと推定した。存在する大部分のアニオンがシアノメチル型アニオンであるから、これから電子が遊離するときには、エネルギー的に大きな差は生じないであろうし、またラジカルのカップリングの活性化エネルギーはほとんどゼロであると言われているので、差が生ずるのは、ビニルモノマーが電子をうけとる段階であると考えられる。そして、この段階の活性化エネルギーに相当するのが半波電位であるから、この段階が生長反応の方向を決定するものと推定される。

また、この時、アクリロニトリルとスチレンは、均一系の場合と同じくこのような不均一系でも共重合しなかった。一方、析出速度はアクリロニトリル単独系に比べて大きく、析出ポリ

第1図 アニオン共重合の反応機構

第3図 連鎖移動反応機構

第4図 n と電流密度との関係
(AN 40 wt %, 10min)

第5図 n と通电時間との関係
(AN 40 wt %, 0.22 A/dm²)

第6図 n と AN 濃度との関係
(0.22 A/dm², 10min)

マーの分子量は、アクリロニトリル単独系に比べて小さいという結果を得た。これより連鎖移動がおこっていることが推定される。事実、通电電気量、ポリマー析出量、ポリマー分子量より物質収支をとってみると、アクリロニトリル単独系では2電子当たり1個のポリマーが生成しており、アクリロニトリル・スチレン系では2電子当たり1個以上のポリマーが生成しているという結果を得た。

そこで、通电電気量とポリマー析出量とから、開始反応に2電子関与するとして、ポリマーの分子量の期待値を求め、測定したポリマーの分子量との比を求め、連鎖移動数と名付けた。第2図に関係式を示す。

なお、第3図に示すように、析出ポリマーはその赤外吸収スペクトルにおいて、メチル基と共役系のニトリル基の吸収を示したので、連鎖移動はハイドライドイオンの移動によると推定した。また、停止反応は、ニトリル基の関与する環化反応のような1分子停止反応であると推定した。

第4図に示すように、アクリロニトリル濃度40wt %、通电時間 10 min の時の連鎖移動数 n を電流密度に対してプロットすると、電流密度が高くなるほど、連鎖移動数 n は小さくなる傾向を示した。そして、連鎖移動数 n の大きさの順序は、だいたい溶媒が o-X, ST, T, m-X, B, p-X の順であり、これは溶媒の誘電率の順序と一致した。電流密度を高くするには極間電圧を大きくするので、電場が強くなると、連鎖移動数は小さくなるものと推定される。つまり、ハイドライドイオンの安定性が電場の強さにより左右されるものと推定した。

第5図に示すように、アクリロニトリル濃度が 40 wt % で電流密度が 0.22 A/dm² の時、連鎖移動数 n を通电時間に対してプロットすると、ベンゼン、トルエンの場合を除き、通电時間が長くなると連鎖移動数 n は小さくなる傾向を示す。析出量は時間とともに増加するか

第7図 n と誘電率との関係に対するAN濃度の影響

ら、析出量が増すと連鎖移動数は小さくなることになる。また、析出量の増加に対応して、界面の状態が時々刻々と変化しているので、これらが連鎖移動反応に微妙な影響を与えるものと考えられる。この場合も、ベンゼン、トルエン、スチレンを除き、連鎖移動数の大きさの順序は溶媒の誘電率の順序に一致した。いずれにしても金属接触反応から、ポリマー接触反応に変化するにつれ、連鎖移動はおこりにくくなるものと推定される。

第6図に示すように、電流密度 0.22 A/dm²、通电時間 10 min の時、連鎖移動数 n をアクリロニトリル濃度に対してプロットすると、スチレンの場合を除き、あるアクリロニトリル濃度で連鎖移動数は最大となった。スチレンの場合は、ほとんどアクリロニトリル濃度によらない。スチレンと他の溶媒とを比較してみた時、構造上の大きな違いはビニル基の存在であり、これが影響しているものと考えられる。スチレンはアニオン重合しにくいけれども、ハイドライドイオンに対しては、ビニル基が一種のルイス酸のように働き、ハイドライドイオンを安定化させているものと推定した。

以上の結果より、連鎖移動数 n と誘電率 ϵ との間には、正の相関関係があると考えられる。第7図に示すように、電流密度 0.22 A/dm²、通电時間 10 min の時、アクリロニトリル濃度の変化は、連鎖移動数 n と誘電率。

第8図 n と ϵ の関係への電流密度の影響
(AN 40 wt %, 10 min)

との間の関係を、どのように変えるかを調べた。その結果、アクリロニトリル濃度が増すにしたがい、連鎖移動数 n と誘電率 ϵ との関係は明確でなくなる。これは、アクリロニトリル濃度が増すと相対的に溶媒の濃度が減少するわけであるから、溶媒の誘電率の影響がはっきりでこなくなるのであろう。

第8図に示すように、アクリロニトリル濃度 40 wt %, 通電時間 10 min の時、連鎖移動数 n と誘電率 ϵ との関係、電流密度の変化、すなわち、電場の強サの変化がどのように変えるかを調べた。その結果、誘電率の小さいものほど、電場の強サの影響を大きくうけることがわかった。これは、ハイドライドイオンの電場内における安定性、つまり、ハイドライドイオンとカソードとの相互作用は溶媒の誘電率により左右されることを示している。また、別の見方をするならば、連鎖移動反応におよぼす溶媒の影響を電場が変化させていることになる。

第9図に示すように、アクリロニトリル濃度 40 wt %, 電流密度 0.22 A/dm² の時の連鎖移動数 n と、誘電率 ϵ との関係におよぼす通電時間の影響を調べた。その結果、通電時間が長くなると、誘電率の影響はほとんどなくなる。通電時間は析出量に対応しているので、析出量が増すと電場の影響が弱められ、ハイドライドイオンの安定性が、溶媒の種類よりも、むしろ、界面の状態によるようになるものと考えられる。

以上の結果をまとめると、溶媒の誘電率が大きくなると、連鎖移動数は大きくなる。電場が強くなると、連鎖移動数は小さくなる。連鎖移動反応がハイドライドイオンによるものとするならば、誘電率の大きい溶媒はハイドラ

第9図 n と ϵ の関係への通電時間の影響
(AN 40 wt %, 0.22 A/dm²)

イドイオン間の相互作用、および、カソードとの相互作用を弱めることにより、ハイドライドイオンを安定化させるものと考えられる。

連鎖移動の効率、連鎖移動反応速度と停止反応速度との比に相当するので、定常状態を仮定すれば、開始反応速度と停止反応速度とは等しくなり、したがって、電流密度が高くなれば、連鎖移動数は小さくなるものと考えられる。

しかしながら、電場による誘電率の変化、動的な意味での誘電率などの評価は非常にむずかしく、また、同時に、反応の終結により遊離されるエネルギーが生成したポリマーに吸収されるか、または、媒体に吸収されるかという問題もある。そして、界面の状況の変化による場の変化、そして、界面における吸着状態の変化など、わからない点が多く、これらの点を現在、検討中である。

4. 結 語

電解重合による金属表面処理の研究の一環として、アルミニウム電極板上でのアクリロニトリルの自己アニオンテロメリゼーションについて溶媒の効果などを調べた。その結果、溶媒の誘電率が大きくなると、連鎖移動数は大きくなり、電場が強くなると連鎖移動数は小さくなった。連鎖移動反応が、ハイドライドイオンによるものと考えられるので、誘電率の大きい溶媒はハイドライドイオン間の相互作用、および、カソードとの相互作用を弱めることにより、ハイドライドイオンを安定化させるものと推定した。
(1969-7-23受理)