

アクリル酸メチルオリゴマー及びアクリル酸オリゴマーの屈折率及び分子量測定

中原久恵[®], 衣笠晋一, 服部 滋*, 向山正治, 林 隆哉**

(1992 年 10 月 6 日受理)

ラジカル重合によって合成されたアクリル酸メチルのオリゴマーについて, 分子量分布の狭い試料を得るために大規模分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて分取を行い二~十量体のアクリル酸メチルオリゴマー試料を得た. 分析用 GPC の測定結果からこれらの試料の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比はすべて $M_w/M_n < 1.01$ で非常に分子量分布が狭い試料であることが示された. 更にこれらの試料を水酸化ナトリウム溶液中で加水分解を行い, 非常に分子量分布が狭いアクリル酸オリゴマーを得た. アクリル酸メチルオリゴマー及びアクリル酸オリゴマーについて屈折率の濃度こう配の測定, 蒸気圧浸透圧測定などを行い, 重合度依存性について検討した.

1 緒 言

近年, 有機合成化学, 生化学, 化学工業などにおけるオリゴマーの有用性は増大しており, そのキャラクターゼーションの必要性も高くなってきている. しかしながら, ポリマーのキャラクターゼーション手法をそのままオリゴマーに適用できない場合も多くかつポリマーと同様に分子量分布を持つために, そのキャラクターゼーションは低分子の単一化合物のように単純にはいかない. 又, キャラクターゼーションに必要なオリゴマー標準物質も今日その種類, 質とも十分とは言えない状況にある.

著者らの研究室では, これまでにスチレンオリゴマーのリビング重合物を分取用液体クロマトグラフを用いて分別し十量体以下では完全な単分散試料, 又十二~二十量体では, その分子量分布の幅のパラメーターである重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比が $M_w/M_n < 1.01$ であるようなほぼ単分散といえる試料を作製し, そのキャラクターゼーションを行い, オリゴマーの分子量標準物質として使用している¹⁾²⁾. 又一方エチレングリコールオリゴマーについても, 逐次重合と液体クロマトグラフによる分別とを併用して, 重合度 54 までの完全に単分散なオリゴマー試料の作製に成功

し, それらのキャラクターゼーションを行っている³⁾⁴⁾.

本報では, これらの研究の一環として, 分子量的に単分散なアクリル酸メチル, 及びアクリル酸オリゴマーの作製を試み, かつそれらについて二, 三の分子特性解析を行ったので報告する.

2 実 験

2.1 試 料

アクリル酸メチルオリゴマーは, 開始剤として過酸化ベンゾイル, 連鎖移動剤としてブタンチオールを用いてラジカル重合により合成したアクリル酸メチルオリゴマー原試料を, ベンゼン-ヘキサン系で分別沈殿処理を行いその低分子量部分を分取に用いた. 大規模分取液体クロマトグラフによる分取は, まず, 試料をそれぞれのピークごとに分割して二~六量体のそれぞれのピーク及び七量体以上の部分に分割した. 次に二~六量体までについては各々を三つに分けてクロマトグラムの両端をカットして中心のピークから各重合度の試料を得た. 七量体以上については 3 分割しそれぞれを又同じく両端をカットして七, 八, 十量体を得た.

アクリル酸オリゴマーは, アクリル酸メチル分別試料のおよそ 1.5 倍当量の 20% 水酸化ナトリウム溶液を加え, 130°C のオイルバス中で約 5 時間加熱かき混ぜた. 未分解物などをエーテルで抽出除去し, アクリル酸オリゴマーを酸型にするために塩酸で pH=2 に調節後アクリル酸をエーテルで抽出した. エーテル層をとり,

* 工業技術院物質工学工業技術研究所: 305 茨城県つくば市東 1-1

** 日本触媒化学工業(株)筑波研究所: 305 茨城県つくば市観音台 1-25-12

無水硫酸ナトリウムで乾燥後エバポレーターで濃縮し酸型のオリゴマーを得た。

2.2 装置及び測定方法

2.2.1 分取装置 分取には大規模分取液体クロマトグラフ HLC-847A (東ソー製) を用い、直径約 5 cm, 長さ 60 cm の G2000H6 カラム 2 本を使用し、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として分取を行った。溶媒は自動蒸留装置を用いて蒸留した直後のものを用いた。検出は示差屈折計 (RI 検出器) を用い、注入濃度は 1.5~5%, 注入量は 20 ml である。試料の回収はロータリーエバポレーターを用いて減圧下で分取してすぐに行った。

2.2.2 分析用ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 有機溶媒系によるアクリル酸メチルオリゴマーの分析用 GPC は、ポンプは島津製作所製 LC-6A を用い、カラムは TSKG2500H8 を 2 本と TSKG2000H8 の 2 本 (いずれも東ソー製) で計 4 本のカラムを用いた。溶媒は THF で試薬一級をそのまま用いた。流量は 1 ml/min である。検出は示差屈折計を用いた。

水系分析用 GPC は、ポンプは島津製作所製 LC-9A で TSKPW2500_{XL} (東ソー製) の 2 本のカラムを用いた。溶媒は pH=10 (0.05 M 炭酸水素ナトリウム溶液+0.1 M 水酸化ナトリウム溶液) の緩衝溶液で流量は 1 ml/min である。検出には示差屈折計を用いた。

2.2.3 ¹H-NMR 測定 装置は BRUKER AC-200, 周波数は 200 MHz, 溶媒はジオキサン-*d*₈ である。

2.2.4 屈折率の濃度こう配 (dn/dc) の測定 装置はレーザー示差屈折計 KMX-16 (Chromatix 製) を用い、測定波長は、633 nm, 測定温度は 25°C である。溶媒は、アクリル酸メチルオリゴマーの場合には THF 及びメタノールを、アクリル酸オリゴマーについてはジオキサンをそれぞれ使用した。

2.2.5 光散乱法による M_w の測定 装置は DLS-700S (大塚電子製) を用いた。溶媒はメタノール, 測定波長は 633 nm, 測定角度は 30~130 度の範囲で 10 度おきに行った。

2.2.6 蒸気圧浸透圧法 (VPO) による M_n の測定

装置は Vapour Pressure Osmometer (Knauer 製) を用いた。アクリル酸メチルオリゴマーについてはベンゼン及びジオキサン中 45°C で、アクリル酸オリゴマーについてはジオキサン中 45°C で測定を行った。アクリル酸の四及び六量体は試料量が少なかったため単一濃度

について測定を行った。なお、標準物質として従来よく用いられているベンジル (和光純薬工業一級) の測定も行った。

3 結果及び考察

3.1 アクリル酸メチルオリゴマーの分取結果

沈殿処理により分別したアクリル酸メチルオリゴマーの GPC クロマトグラムを Fig. 1 に示した。又、分取実験によってアクリル酸メチルオリゴマーを得るために行ったそれぞれの試料の分取回数と得られた分取試料の重量を Table 1 に示した。これらの試料の分析用 GPC クロマトグラムを Fig. 2 に示した。分取によって得た試料は完全な単分散には至っていない。そこで、これらのクロマトグラムについて各々の成分のピークをガウス分布と仮定してピーク分離を行った。実線が混合物、破線がピーク分離によって得られたクロマトグラムであ

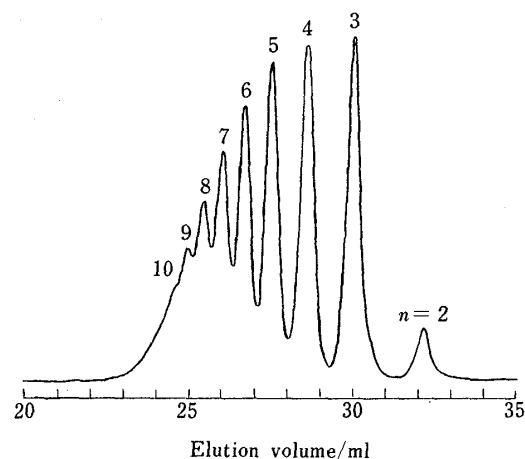


Fig. 1 GPC chromatogram of original oligo(methyl acrylate)

Column: TSKG2500H8×2

Table 1 Fractionation of oligo(methyl acrylate)s

Degree of polymerization	Fractionation times	Weight/g
2	2	3.66
3	3	2.33
4	3	2.79
5	3	1.90
6	3	1.30
7	3	0.61
8	3	1.52
10	3	1.23

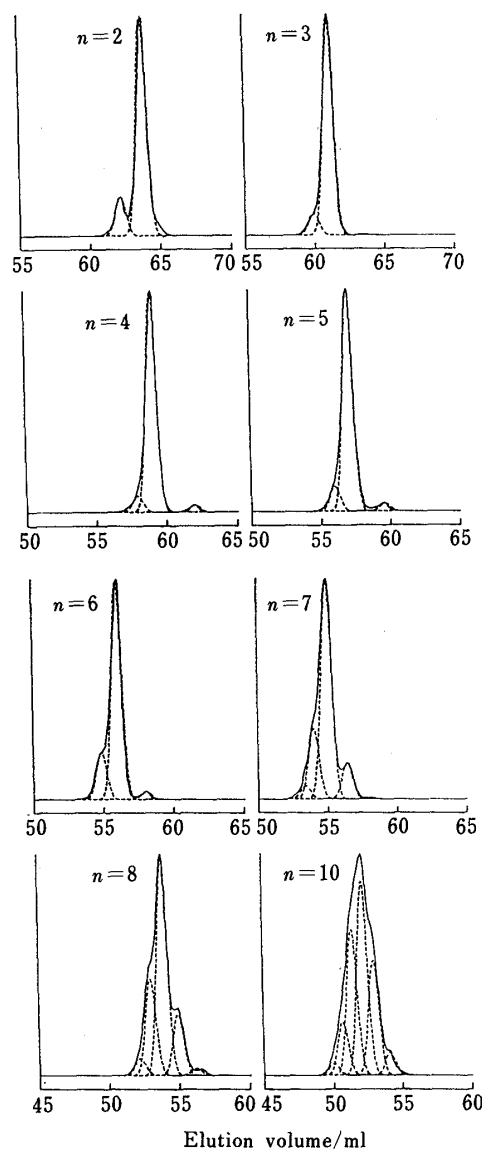


Fig. 2 Analytical chromatograms of oligo(methyl acrylate)s using THF as an eluent

Column: TSKG2500H8×2 and TSKG2000H8×2

る。後述のようにアクリル酸メチル試料の dn/dc の重合度依存性が認められなかったので, Fig. 2 の各々の重合度成分のピーク面積はそれらの濃度のみに依存する。そこで, Fig. 2 のクロマトグラムから各々の試料の M_w , M_n , M_w/M_n を計算した。すなわち, 重合度 n の成分の分子量 M は, オリゴマーの分子式が $H-(CH_2-CH-COOCH_3)_n-S-C_4H_9$ であると考えられるので, $M=86.09n+90.19$ によって算出できる。一方, 重合度 n の成分のピーク面積は, 前述のように, 各々のクロマトグラムのピーク面積をガウス分布と仮定してピーク分離を行って求める。このピーク面積と M の値

Table 2 Molecular weight of fractionated oligo(methyl acrylate)s

Degree of polymerization	M_n	M_w	M_w/M_n
2	272.6	275.5	1.010
3	354.8	356.2	1.004
4	436.2	437.8	1.004
5	524.5	526.2	1.003
6	616.9	619.0	1.003
7	703.7	708.1	1.006
8	784.7	790.7	1.008
10	962.2	971.2	1.009

M , average molecular weight, Subscripts n and w stands for numbered and weighted, respectively.

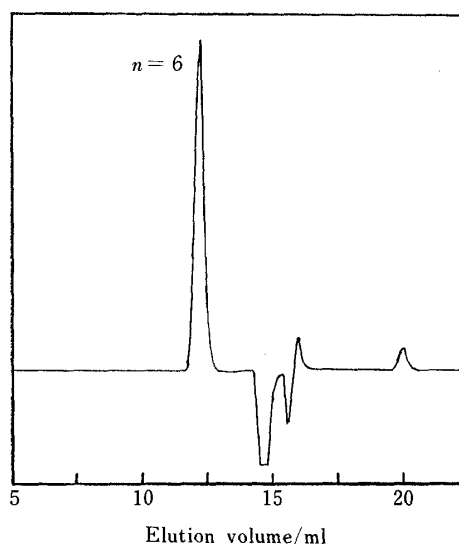


Fig. 3 Analytical chromatogram of oligo(acrylic acid) (hexamer) in buffer solution (pH=10)

Column: TSK PW2500 $\times$ 1.×2

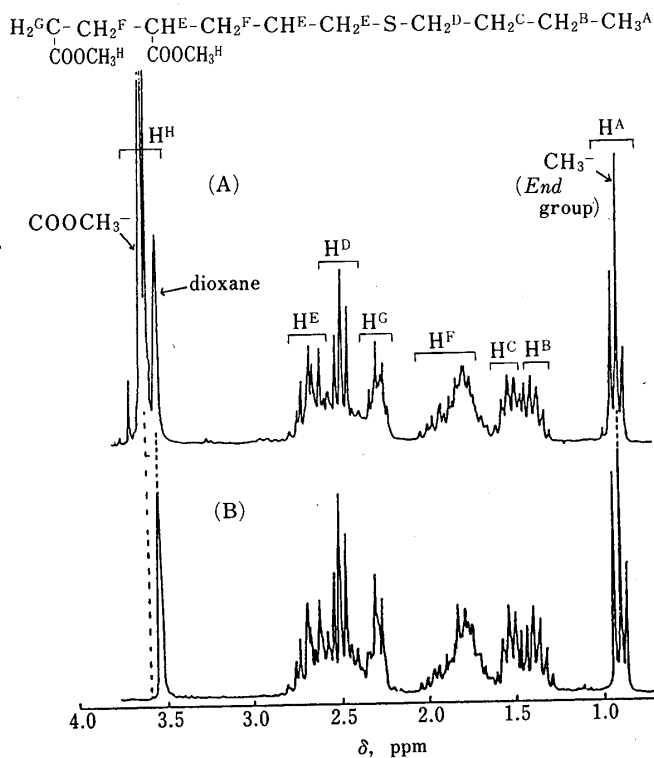
から算出された各分別試料の M_w , M_n , M_w/M_n を Table 2 に示した。 M_w/M_n の値はいずれも 1.01 以下であり, 非常に分子量分布が狭い試料であることが示された。

各々の試料のメインピーク位置と理論分子量の相関を調べたところ良い直線関係を得た。これをアクリル酸メチルオリゴマーの校正曲線として用いることができる。

3・2 アクリル酸メチルオリゴマーの加水分解によるアクリル酸オリゴマーの作製

分取実験によって得られたアクリル酸メチルオリゴマーから加水分解によって得られたアクリル酸試料に開

Fig. 4 にアクリル酸メチル、アクリル酸各々の三量体の NMR チャートを示した。Fig. 4 においてアクリル酸の側鎖のメチル基のシグナルはほとんどなくなっており加水分解によって欠落したことを示しているが、対応すると考えられる末端のメチル基、直鎖のメチレン基のシグナル強度はいずれもほとんど変化がない。アクリル酸メチル、アクリル酸五量体の NMR 測定結果も三量体と同様の結果が得られていることから加水分解による試料の分子鎖の開裂は起こっていないと考えられる。



Detailed description of Figure 1: The graph plots the refractive index increment (dn/dc) on the vertical axis against the number-average molecular weight (M_n) on the horizontal axis. The vertical axis has major ticks at 0, 0.05, 0.10, 0.15, and 0.20. The horizontal axis has major ticks at 0, 200, 400, 600, 800, and 1000. Two data series are shown: methanol (open circles) and tetrahydrofuran (filled circles). The methanol series has four data points at approximately M_n values of 280, 450, 620, and 780, with dn/dc values around 0.14. The tetrahydrofuran series has ten data points at approximately M_n values of 250, 280, 300, 320, 380, 420, 480, 550, 650, and 750, with dn/dc values ranging from 0.06 to 0.075. Both series show a slight upward trend with M_n .

Solvent	M_n	dn/dc
Methanol (○)	280	0.140
	450	0.140
	620	0.140
	780	0.140
Tetrahydrofuran (●)	250	0.060
	280	0.065
	300	0.075
	320	0.065
	380	0.075
	420	0.065
	480	0.068
	550	0.065
	650	0.065
	750	0.065

○: oligo(methyl acrylate); ●: oligo(acrylic acid) in dioxane

Fig. 5 にアクリル酸メチル及びアクリル酸オリゴマーの dn/dc の測定結果を示した。THF 及びメタノールを溶媒としたアクリル酸メチル試料の測定では見掛け上 dn/dc の重合度依存性は認められなかった。本実験に用いた試料では、末端基の影響と重合度依存性が互いに打ち消しあって見掛け上 dn/dc の重合度依存性が見られないものと思われる。アクリル酸試料についてはデータ数が少ないので重合度依存性に対する議論はしにくい。一定のデータの上昇、又は下降ではなくデータのばらつきがあるのであまり大きな重合度依存性はないものと推定される。

オリゴマーの光散乱測定では分子量が小さいので試料溶液は濃厚溶液を必要とする。そこで比較的試料量の多いアクリル酸メチル四量体を用いて M_w の測定を行った。

測定濃度は、124.02, 76.82, 40.06 mg/ml である。Zimm プロット⁵⁾法で得た M_w の値は 440 であり、Table 2 の分析用 GPC から得られた $M_w=438$ と極めてよく一致する。このように一定の試料量さえあれば光散乱測定からオリゴマーの M_w を十分に決定することができる⁶⁾⁷⁾。

3.5 アクリル酸メチル及びアクリル酸の VPO 測定における校正係数の重合度依存性

ベンゼンを溶媒としてアクリル酸メチルオリゴマーの VPO 測定を行った。VPO 測定から得られるサーミスターの抵抗値の差 ΔR (相対値) と濃度 c の比の値を $c=0$ へ外挿して $(\Delta R/c)_{c=0}$ 値を求めた。この $(\Delta R/c)_{c=0}$ に M_n を乗じた値は VPO 測定の校正係数 K と呼ばれる。ここでは分析用 GPC から得られた M_n を用いて K を算出し、 M_n との相関を調べた。結果を Fig. 6 に示した。Fig. 6 には比較のためにオリゴスチレンの結果²⁾も併せて示した。従来、VPO 測定においては、分子量既知の物質 (ベンジル $M=210.23$, ドトリアコンタン $M=450.88$ など) を標準物質として K を決定しておき、この K が未知物質にも適用できると仮定して分子量を求めているのが普通である。ところが Fig. 6 から明らかなように、アクリル酸メチルオリゴマーの K は M_n の増加とともにやや増大する傾向を示している。従ってベンジルの K を用いて M_n を算出すると M_n の大きい領域では実際の M_n との間かなりの差を生ずる。ちなみにベンジルの K を用いてアクリル酸メチルオリゴマーの M_n を算出するとベンジルの分子量に近い試料は理論分子量との差は 6% 程度であるが分子量の大きい八及び十量体ではその差は 10% 以上になってしまう。ジオキサン中 45°C でアクリル酸メチル及びアクリル酸オリゴマーの K の値を M_n に対してプロットしたのが Fig. 7 である。アクリル酸四及び六量体は試料量が少なく単一濃度での測定値であるがこのデータも Fig. 7 にプロットした。アクリル酸の M_n は加水分解によって酸型になったとみなして構造式から算出した。アクリル酸メチルオリゴマーの K は他の溶媒中におけるのと同様に分子量とともにやや増大する傾向を示している。アクリル酸の K は七量体以上のデータがないので詳しい議論はできないが測定データはアクリル酸メチルオリゴマーと同一直線上にのっているのでおそらく分子量と共に増大するものと思われる。

VPO 法は操作は簡便であり特別な技術を必要としないので、本報のように同じ分子種の異なる分子量の標準物質を用いて $\Delta R/c$ と M_n の校正がなされているならば容易にかつ正確に M_n が決定できる。

(1990 年 10 月, 日本分析化学会第 39 年会)
(及び 1991 年 11 月, 日本分析化学会第 40 年会において一部発表)

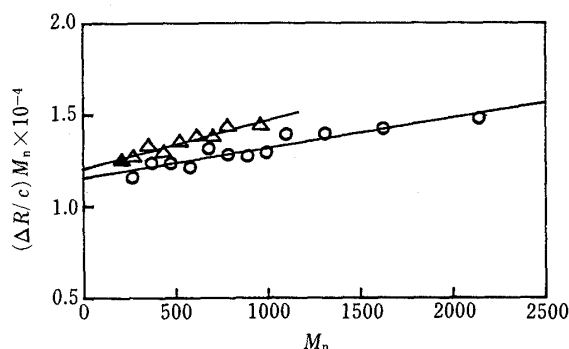


Fig. 6 Plot of $(\Delta R/c) \cdot M_n$ vs. M_n in benzene
▲: benzil, △: oligostyrene, ○: oligo(methyl acrylate)

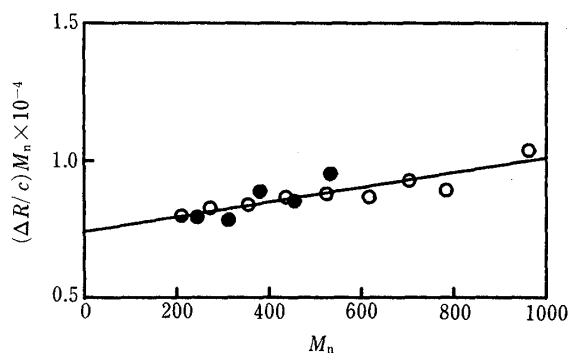


Fig. 7 Plot of $(\Delta R/c) \cdot M_n$ vs. M_n in dioxane
○: oligo(methyl acrylate), ●: oligo(acrylic acid), ●: benzil

文 献

- 1) 服部 滋, 中原久恵, 鎌田俊雄: 高分子学会予稿集, **31**, 1529 (1982).
- 2) 中原久恵, 服部 滋, 鎌田俊雄: 高分子学会予稿集, **31**, 1533 (1982).
- 3) S. Kinugasa, H. Hayashi, S. Hattori: *Polymer J.*, **22**, 1059 (1990).
- 4) 衣笠晋一, 服部 滋: 高分子学会予稿集, **39**, 4055 (1990).
- 5) B. H. Zimm: *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
- 6) T. Kamata, H. Nakahara: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **50** (10), 2558 (1977).
- 7) 鎌田俊雄, 中原久恵, 服部 滋, 小笠原一郎, 大井上正: 化学技術研究所報告, **77**, 457 (1982).



The molecular weight and the refractive index measurements of fractionated oligo(methyl acrylate) and oligo(acrylic acid). Hisae NAKAHARA, Shinichi KINUGASA, Shigeru HATTORI*, Masaharu MUKOUYAMA and Takaya HAYASHI** (*National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba Ibaraki 305; **Tsukuba Research Laboratory, Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd., 1-25-12, Kannondai, Tsukubashi, Ibaraki 305)

Narrow distribution of oligo(methyl acrylate)s with a degree of polymerization ($n=2$ to 10) was obtained by the use of preparative gel permeation chromatography. The ratios of weight average molecular weight (M_w) to number average molecular weight (M_n) were less than 1.01 for all prepared oligo(methyl acrylate)s. Oligo(acrylic acid)s ($n=2\sim6$) were obtained by the hydrolysis of the oligo(methyl acrylate)s. The specific refractive index increment (dn/dn) was apparently independent of the degree of polymerization of prepared oligo(methyl acrylate)s and oligo(acrylic acid)s. In the measurements of vapor pressure osmometry of the prepared oligo(methyl acrylate)s and oligo(acrylic acid)s, it was found that a calibration coefficient K increased slightly with M_n in benzene and in dioxane at 45°C.

(Received October 6, 1992)

Keyword phrases

preparative gel permeation chromatography; oligo(methyl acrylate) and oligo(acrylic acid); specific refractive index increment; vapor pressure osmometry.
