(1997年3月24日受付・1997年6月4日受理)

アクリロニトリルの溶融均一相重合

日本エクスラン工業(株) 塩田博孝

金沢大学教育学部 松平光男

Polymerization of acrylonitrile in homogeneous melt phase.

Hirotaka Shiota^{*1}, Mitsuo Matsudaira^{*2}^{*1}Japan EXLAN Company, 3-3-1, Kanaoka-higashimachi, Okayama-City, Okayama, 704 Japan^{*2}Faculty of Education, Kanazawa University, Kanazawa-City, Ishikawa, 920-11 Japan

Abstract : Polymerization behavior of acrylonitrile (AN) and methylacrylate (MA) was investigated in homogeneous melt phase. It was found that homogeneous melted mixture of polyacrylonitrile, acrylonitrile, and water could be prepared through the polymerization of AN and MA in water (monomer/water=80/20) at conversion over 80%. Reactivity ratio of the polymerization showed that higher alternating tendency and closer composition with monomer mixture than those in bulk and dispersion polymerization.

(Received 24 March, 1997 ; Accepted 4 June, 1997)

1. 緒 言

アクリル繊維は一般に溶剤中での溶液重合あるいは水系懸濁重合で作成したポリアクリロニトリル系重合体(PAN)を溶剤に溶解して紡糸原液を作成し、湿式、乾式あるいは乾湿式紡糸法で生産されている。溶剤を用いた紡糸法は溶剤の除去/回収/精製工程を必要とするため、ポリエステル、ナイロンなどに用いられている溶融紡糸法に比べて設備費、必要エネルギーの両面で不利とされている。PANへの溶融紡糸法の適用に関して、前報[1]においてPAN/AN/水の3成分系の溶融挙動を検討し、従来から知られている水の見かけの融点低下効果に比べて水/AN混合物を添加した場合には著しく見かけの融点が低下することを報告した。また、溶融体に相分離を生じない成分組成は、PAN中のCN基とH₂Oのモル比が1対1、H₂OとANのモル比が2対1の時に理想的に得られること、すなわち、Fig.1の点Cは水/AN=18/82の組成であり、重合が進むにつれて重合系内の組成は線CD上をDの方向に進み、組成が点Oに達したときCN/H₂O/AN=2/2/1となり均一溶融体が得られることを示した。本報ではまず水/モノマーの溶解度(相溶性)に対する温度による影響を調べ、均一相となる温度範囲を決定し、その条件下での重

合がどのような挙動を示すかを検討した。また、重合温度が通常の水系重合などに対し高温となるため、ポリマーの着色が予想されることから着色防止剤の効果についても調べた。

Fig. 1 Phase diagram of PAN/AN/H₂O.

2. 実験

2.1 試料

実験に用いたモノマーは住友化学工業(株)製アクリロニトリル(AN)、日東化学(株)製メチルアクリレート(MA)、日本合成(株)製酢酸ビニル(VAc)、および林純薬(株)試薬1級メチルメタアクリレート(MMA)をそのまま使用した。

また、各種重合開始剤は市販の試薬1級あるいは工業用グレードをそのまま使用した。

2.2 水/モノマー相溶性

ガラス覗き窓を備えた容量13mlの耐圧セルに水/モノマー混合物を充填し、油浴中で昇温速度1°C/分で加熱しながら内容物を観察して均一相になった温度を相溶温度とした。

2.2 重合

容量約10mlのガラス封管に水/モノマー/重合開始剤を仕込み、あらかじめ温度を設定した油浴に浸漬し、封管を揺動させながら反応させ、所定時間経過後、封管を油浴から取り出し、氷水中に投入して冷却、反応を停止させた。冷却後封管を開封して内容物を取り出し重合体量を測定した。

2.4 分析

重合体のAN成分は柳本製作所製CHNコーダーを用い、アンチピリン(C: 70.19%, H: 6.43%: N14.88%)を標準物質として窒素含量を求め、その値から重合体中のAN組成を算出した。

重合体の分子量はDMF溶媒、30°Cでの $[\eta]$ から、次式〔3〕を用いて求めた。

$$[\eta] = 3.35 \times 10^{-4} M_w^{0.72}$$

また、重合体の着色度は重合体0.4gを20mlのDMFに溶解し、波長420nmの吸光度からAPHA指数を算出して評価した。

3. 結果および考察

3.1 水/モノマーの相溶性

Fig. 2にAN/水系およびAN/MA/水系の相図を示した。温度の上昇と共に水に対するANの溶解度およびANに対する水の溶解度は共に上昇し145°C以上では水とANはあらゆる組成比で相溶し、均一相となることが分かった。

Fig. 3は80°Cまでの温度でのAN/水の溶解度の文献値〔2〕であるが、測定値とよく一致しておりFig. 2の妥当性を支持している。

モノマーとしてAN/MA混合物(90/10重量%)を用いた場合には、AN/水の2成分系に比べて相溶温度はやや高めとなったが、大きく変わらなかった。25°CにおけるMAの水に対する溶解度は5.2%、MAに対する水の溶解度は

Fig. 2 Phase diagram of monomer/water.

Fig. 3 Solubilities of acrylonitrile and water.

2.5%とANの場合と近いとみられる。

これらの結果および前報で示したPAN/AN/水の溶融挙動よりAN/水の相溶温度以上ではPAN/AN/水3元系は溶融状態になると判断できる。

3.2 重合

3.2.1 重合開始剤

溶融状態での重合は温度が高く重合開始剤の分解(ラジ

カル生成)速度が速くなると予想されるため、水系重合で広く使用されているレッドックス開始剤は使用せず、有機過酸化物であるパーブチルD(Di-tert-butyl peroxide)およびBPO(Benzoyl peroxide)、とアゾ系化合物AIBN(2,2'azobisisobutyronitrile)を重合開始剤として用いた。重合温度は150°Cおよび160°Cである。時間-重合率曲線をFig.4に示した。パーブチルDを開始剤とした場合には極めて急激に重合反応が進み、約10分間で重合率は90%程度に達した。パーブチルDを使用した場合には、ガラス封管の約半数が反応中に破損し、急激な反応熱のため系内温度が設定温度より高くなり、暴走反応的に重合が進んだものと推測される。一方、BPOおよびAIBNを開始剤とした場合には比較的緩やかに重合率は上昇し、30分間で約80%、60分間で約90%に達した。重合開始剤の活性化エネルギーおよび10時間半減温度(半減期が10時間となる温度)は、AIBNで 3.13×10^4 cal/mol, 64°C, パーブチルDで 3.51×10^4 cal/mol, 124°C, BPOで 3.11×10^4 cal/mol, 74°Cであり、PAN/AN/H₂O系が熔融状態となる150°C以上の温度での重合反応を制御下に行うには10時間半減温度が約80°C以下の開始剤を使用するのが望ましいと考えられる。

Fig. 4 Time-conversion curves of AN/MA copolymerization.

3.2.2 重合体組成

ANとMA, MMAおよびVAcの単量体仕込み組成と得られた重合体のAN組成をTable 1に示した。この値を用いてFinemann-Ross法で求めた反応性比(r_1, r_2)をTable 2に示した。AN/MA系およびAN/VAc系では熔融重合での反応性の値はバルク重合で得られた値に比較して、反

応性比の積($r_1 \cdot r_2$)は小さくなった。すなわち、ブロック性が低下して交互性が高くなっている。水溶性重合開始剤を用いた水系懸濁重合の場合と比較すると($r_1 \cdot r_2$)はAN/MA系, AN/MMA系共に同等あるいはやや小さい値となっている。バルク重合、水系懸濁重合いずれの場合も生成した重合体はモノマー、水に対して不溶であり不均一相となるのに対し、熔融重合では生成した重合体も含め均一相になっていることが交互性を高めたものと考えられる。

得られた反応性比から求めた共重合曲線をFig.5,6,7に示した。いずれのモノマー系でもバルク重合、水系懸濁重合の場合よりもポリマー組成は仕込みモノマー組成に

Fig. 5 Copolymerization curves of AN/MA.

Fig. 6 Copolymerization curves of AN/MMA.

Table 1 Relationship between monomer and polymer composition

No.	Initiator	Comonomer	Temperature (°C)	AN in monomer (mol%)	Conversion (%)	AN in polymer (mol%)
2	AIBN* ¹	MA	60	80.0	4.0	82.8
3	"	MA	60	60.0	6.0	62.6
4	"	MA	60	40.0	3.2	43.4
7	Perbutyl-D* ²	MA	150	80.0	3.6	78.4
8	"	MA	150	60.0	2.5	60.0
9	"	MA	150	40.0	2.4	40.8
13	"	MMA	150	80.0	7.3	60.7
14	"	MMA	150	60.0	7.9	43.5
15	"	MMA	150	40.0	6.3	31.8
18	"	VAc	150	80.0	3.7	90.2
20	"	VAc	150	60.0	7.4	71.5
21	"	VAc	150	40.0	6.8	57.4

*¹2-Azo-bis-2-isobutyronitrile *²Di-tert-butyl peroxide**Table 2** Reactivity ratio of AN copolymerization with MA, MMA, and VAc

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	Polymerization Initiator	condition Temperature	r ₁ · r ₂	Note	ref.
AN	MA	1.24	0.95	AIBN	60°C	1.18	Bulk	
AN	MA	0.85	0.85	Perbutyl-D	150°C	0.72	Melt	
AN	MA	1.4	0.95	AIBN	60°C	1.33	Bulk	[5]
AN	MA	1.5	0.84	BPO* ¹	60°C	1.26	in Benzene	[8]
AN	MA	0.7	1.22	APS* ² /NaHSO ₃	20°C	0.85	Slurry	[9]
AN	MMA	0.24	1.06	Perbutyl-D	150°C	0.25	Melt	
AN	MMA	0.15	1.65	APS/NaHSO ₃	30°C	0.25	Slurry	[9]
AN	VAc	2.10	0.04	Perbutyl-D	150°C	0.08	Melt	
AN	VAc	6.0	0.07	BPO	70°C	0.42	Bulk	[6]
AN	VAc	6.0	0.02	BPO	60°C	0.12	Bulk	[7]

*¹Benzoyl peroxide *²Ammonium persulfate **Fig. 7** Copolymerization curves of AN/VAc.

より近い組成となった。以上のことから、熔融重合による重合体は懸濁重合、バルク重合のような不均一系での重合による重合体よりも均一な組成分布を持つものと推測できる。

3.2.3 着色防止剤

熔融重合で得られたポリマーのDMF溶液のAPHAカラーを測定すると615であり、水系懸濁重合によるポリマーの約50に比較して著しく着色している。これは重合時の熱着色によるものと考えられる。この着色を改良するため各種の着色防止剤を重合系に添加して、重合を行った結果をTable 3に示した。一般に着色防止剤はラジカル捕捉により酸化を防止するものであり、これらを重合系に添加した場合には重合率の低下や分子量の低下を生じる恐れがある。したがって、着色防止剤の使用においては

Table 3 Polymerization Results with Anti-coloring Reagents

Anti-coloring Reagents	%Conversion	Mw ($\times 10^4$)	APHA Index
Control (No Reagent)	88.6	7.46	615
2,6-ditert-butyl-4-methyl phenol	83.6	9.24	495
4,4'-buthylidene bis(6-tert-butyl-3-methyl) phenol	83.3	9.24	420
2,2'-methylene bis(6-tert-butyl-4-methyl) phenol	81.5	5.34	545
Alkylated bisphenol	84.6	5.26	495
1,1'-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane	84.1	7.36	710
Styrenated phenol	85.6	7.27	470
Triphenyl phosphite	89.3	5.18	480
Tris nonyl phenyl phosphite	82.8	5.09	530
Di-lauryl 3,3'-thiodipropionate	92.9	9.34	470
Di-stearyl 3,3'-thiodipropionate	90.4	9.24	590
4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methyl) phenol	56.9	—	380
mono-ethanolamine	86.5	—	800
Tri-ethanolamine	88.1	—	825
Tri-ethylamine	85.1	—	1,010
Ethylene-diamine	81.4	—	780
Di-phenylamine	84.0	9.75	680
1,3-diphenyl urea	95.8	10.49	690
Zinc Dimethyl-dithiocarbamine	87.8	3.84	1,120
Benz-imidasole	95.1	6.70	675
Sodium metasulfite	88.4	7.36	520
β -Naphthol	83.3	7.56	750
Dibenzyl disulfide	89.5	12.43	445
β -mercapto propionic acid	76.3	3.84	495
Tert-lauryl mercaptane	81.9	6.15	490
2-Mercapto ethanol	88.5	6.80	520

Note 1) Polymerization Monomer : AN/MA = 90/10 wt%, Monomer Concentration = 80%, Initiator : perbutyl-D, 0.5% to monomer
 Temperature $\times$ time = 150°C $\times$ 60 minutes, anti-coloring reagent = 2% to monomer

2) APHA color Polymer/DMF = 0.4g/20ml, 5cm cell at 420nm

重合率、分子量への影響を考慮して選択する必要がある。Table 3の実験結果でも、例えば、4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methyl) phenolは最も低いAPHAカラーを示したにもかかわらず、著しい重合率の低下を引き起こし実用的な重合率が得られていない。重合率、分子量とカラーのバランスから見て、4,4'-buthylidene bis(6-tert-butyl-4-methyl) phenolおよびDibenzyl disulfideが比較的良好な結果を与えたが、現在アクリル繊維の原料として使用されている水系懸濁重合によるポリマーに相当するレベルには至らなかった。

4. 結 論

前報で報告した流動性を示すPAN/水/ANの3元素を重合組成と重合率の制御で得られることを溶融重合によ

り確認した。この時に用いる重合開始剤は10時間半減温度が約80°C以下であることが望ましいこと、繊維化したとき一般的繊維物性を得られる分子量の重合体を得られること、また、得られた重合体は水系懸濁重合やバルク重合などの不均一系重合で得られるポリマーに比べ、交互性が高く、仕込み組成により近い組成となることを示した。更に、ポリマーの着色に対する各種着色防止剤の効果についても検討したが、水系懸濁重合ポリマーと同等レベルには達しなかった。

これらのことから、溶融重合を連続化し、生成した重合体を紡糸することが可能であると考えられる。工業的規模でのPANの溶融紡糸においては、上記したポリマーの着色を防止することが大きな課題となることが予想される。

本研究の一部は、日本繊維機械学会北陸支部研究発表会(平成8年12月、高岡)で発表した。

文 献

1. 塩田, 松平, 繊維学会誌, **53**, 62-66(1997).
2. "Acrylonitrile safe storage and handling guide", (1994), BP America Inc.
3. T. Shibukawa, M. Sone, A. Uchida, K. Iwabori, J. Polymer Sci., **6**, 147(1968).
4. 高分子学会編, 「共重合1」, 培風館, p.60(1975).
5. T. Tomikado, Y. Iwakura, *J. Polymer Sci.*, **36**, 529-532(1959).
6. T. Alfrey, J. Bohrer, H. Haas, C. Lewis *J. Polymer Sci.*, **5**, 719-726(1950).
7. R. Fordyce, E. Chapin, G. Ham *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2489-2492(1948).
8. C. Marvel, R. Schen *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 6003-6005(1957).
9. 柚口貞夫, 渡辺正元, 高分子化学, **15**, 129-135(1958).