Studies on Acrylonitrile Polymerization

III. Inhibition Period of Redox Polymerization

By Isamu Yamazaki

The inhibition period of acrylonitrile polymerization initiated mainly by the $K_2S_2O_8$ - $AgNO_3$ redox recipe was investigated in various conditions. It was extremely shortened by adding a very small quantity of $AgNO_3$, and it was proportional to the inhibitor-concentration and to the reciprocals of both the activator and the initiator-concentrations, but was indistinctly affected by the monomer concentration under various temperatures.

第4報 レドックス重合に及ぼすジビニルアセチレンの影響

(1956 年 2 月 24 日受理)

山 崎 勇

要 旨 各種のレドックス処方によるアクリロニトリルの重合反応におけるジビニルアセチレン添加の影響を検討した。いずれの反応系においてもジビニルアセチレンは典型的な禁止剤の挙動を示し、禁止期を長くしアクリロニトリルの消費速度とその重合体の平均重合度を变化する。禁止期間の測定から各レドックス系の強さを比較した。

I. 緒 言

直接合成法によるアクリロニトリルの製造に際して副生するジビニルアセチレンは、通常の重合反応を著しく阻害する。これについてはすでにいくつかの報告¹⁾もあり、また著者も第1報で検討した。これと同じ禁止作用が各種レドックス系重合にも見出される。本報告は3種のレドックス重合におけるジビニルアセチレンの禁止作用を比較した結果である。

材 料： 触媒の過硫酸カリ (KPS と略記) とアクリロニトリル (AN) は前報と同一物を用いた。還元剤として使用したものは酸性亜硫酸ソーダと硝酸銀およびヒドロキノンの3種であって前2者は各1級品を、後者は市販品を再結晶により精製した。

ジビニルアセチレン²⁾ はニューランド触媒によるアセチレンの重合で製造し、数回分別蒸溜した沸点 83.5°C の溜出部分である。

測定方法： 禁止期と単量体消費速度は第1報に記載した膨張計によりその容積収縮量から求めた。また平均重合度はジメチルホルムアミド溶液として粘度法³⁾により測定したが、いずれも重合率 10~20% ぐらいでメタノールにより沈澱分離した初期重合物を用いた。

(1) KPS-NaHSO₃ 系レドックス重合

第1図はこの系にジビニルアセチレンを添加した場合その量と重合曲線の関係を示したものである。その添加量の増加に従い禁止期が長くなり、その終了後はじまる AN の消費速度もまた小さくなっている。これらの測定値は第1表に示したが、その初期重合物の平均重合度はジビニルアセチレン無添加のときのみ小さく、その他は添加量によらない一定値を示している。第2図はジビニルアセチレン添加量と AN の消費速度の関係図であるが、その添加量の小さい間はほぼ直線的に速度が低下することが明らかである。禁止期はレドックス重合系でも非レドックス系と同じくジビニルアセチレン量に比例して長くなる。これは第3図である。この図で 40.0°C の直線

第1表 KPS-NaHSO₃ 系レドックス重合に及ぼすジビニルアセチレン添加の影響

処方：水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, ジビニルアセチレン各量 NaHSO₃ 3.0×10⁻³ g,
ただし NaHSO₃, ジビニルアセチレンは各々水, AN 溶液として使用した。

温度：30.0°C

実験番号	ジビニルアセチレン 添加量 (g)	禁止期 (分)	単量体消費速度 mol/l·sec	平均重合度
1	0	3	4.43×10 ⁻⁴	4,050
2	0.0186	34	2.46 "	10,300
3	0.0372	73	1.23 "	12,100
4	0.0558	117	1.06 "	12,600

処方：同一，温度 40.0°C

5	0	2	6.15×10 ⁻⁴	5,200
6	0.0186	26	4.35 "	12,100
7	0.0372	64	1.89 "	12,300
8	0.0558	105	1.23 "	12,100

第1図 KPS-NaHSO₃ 系レドックス重合に及ぼすジビニルアセチレン添加の影響 (30.0°C 添字はジビニルアセチレン添加量)

第2図 ジビニルアセチレン添加量と単量体消費速度の関係 (KPS-NaHSO₃ 系)

の傾斜が 30.0°C のそれよりも小さいことはこの系の開始反応と関係してすでに第3報で検討した。

(2) KPS- AgNO_3 系レドックス重合

同系レドックス重合の詳しい検討は後に報告するが、この系においてもジビニルアセチレンは強力な禁止作用を示す。第2表は(1)と同一条件で行った重合結果であるが、ここでもまた前系で見出されたと同一傾向すなわち禁止期はジビニルアセチレン添加量に比例して長くなり、ANの消費速度は漸減する。

第3図 レドックス重合の禁止期とジビニルアセチレン添加量の関係 (KPS- NaHSO_3 系)

(3) KPS-ヒドロキノン系レドックス重合

第3表は前系と同一条件で測定した結果であって、禁止期と単量体消費速度の変化する傾向は全く前二系と同一である。しかし平均重合度は KPS- NaHSO_3 系のごとく明瞭なジビニルアセチレン添加の影響を示さない。

第2表 KPS- AgNO_3 系レドックス重合に及ぼすジビニルアセチレン添加の影響

処方：水 50.0 g, KPS 0.050 g, AN 4.0 g, AgNO_3 0.010 g ジビニルアセチレン各量
温度： 40.0°C

実験番号	ジビニルアセチレン 添加量 (g)	禁止期 (分)	単量体消費速度 (mol/l·sec)	平均重合度
9	0	7	3.25×10^{-4}	—
10	0.019	60	2.34 "	—
11	0.037	100	2.21 "	—
12	0.056	125	1.95 "	—

第3表 KPS-ヒドロキノン系レドックス重合に及ぼすジビニルアセチレン添加の影響

処方：水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, ヒドロキノン 0.010 g, ジビニルアセチレン各量
温度： 40.0°C

実験番号	ジビニルアセチレン 添加量 (g)	禁止期 (分)	単量体消費速度 (mol/l·sec)	平均重合度
13	0	5	1.63×10^{-4}	1,600
14	0.019	40	0.973 "	1,650
15	0.037	93	0.456 "	1,200

一般に禁止剤が無添加の場合には、ANの消費速度は KPS 濃度の平方根に比例して変化しますが、ジビニルアセチレンが相当多量に存在する場合も第4表および第4図に示したようにこの関係は維持されている。

第4表 KPS-ヒドロキノン系レドックス重合で KPS 濃度を
変化した場合の影響

処方：水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 各量, ヒドロキノン 0.010 g, ジビ
ニルアセチレン 0.019 g
温度：40.0°C

実験番号	KPS 添加量 (g)	禁止期 (分)	単量体消費速度 (mol/l・sec)	平均重合度
16	0.030	60	0.653×10^{-4}	1,300
17	0.050	40	0.980 "	1,650
18	0.100	30	1.53 "	1,100

第4図 KPS-ヒドロキノン系
レドックス重合におけるKPS
濃度の影響 (40.0°C)

考 察

実験によって明らかにしたように、ジビニルアセチレンを添加すると各レドックス系ともその量に比例して長い禁止期を生じる。これは非レドックス系重合と同じであって、各種レドックス反応によって生成した KPS からのフリーラジカルが共存するジビニルアセチレンによって脱活性化反応を受けるためと考えられる。今この禁止作用を各レドックス系について比較するために次のように行った。第3報で詳しく検討したように禁止期は禁止剤濃度に比例し、その比例常数はその系の開始反応の速度に反比例するから KPS, 各還元剤濃度その他の諸条件をすべて一定にしてジビニルアセチレン添加量を変化すると、その勾配から開始反応、したがって各レドックス系の強さを比べることができる。この測定結果を第5表にまとめてある。第5図から以上の考えに基いて、レドックス系の強さは $\text{NaHSO}_3 > \text{AgNO}_3 > \text{ヒドロキノンの順序}$ であることがわかる。このような関係は第3報によると $t = Q/k_i ca + B$ の一般式で書き表わされた。第5図の $-Q$ 関係から B が無視できる t において k_i を計算すると第6表のようになる。これらの数値はいくつかの仮定の下に計算したものであって大体の大きさを与えているにすぎないが、Baun⁴⁾の研究結果によると銀イオンの存在する場合の過硫酸塩の分解速度はその速度式(1)から計算す

第5表 各種レドックス重合の禁止期とジビニルアセチレン添加量の関係

処方：水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, 還元剤濃度を 0.010 mol/l とする。ジビ
ニルアセチレン各量
温度：40.0°C

ジビニルアセチレン 添加量 (g)	KPS- NaHSO_3 系 (分)	KPS- AgNO_3 系 (分)	KPS-ヒドロキノン系 (分)
0	1	7	8
0.019	11	63	66
0.037	28	107	154
0.056	45	130	—

第6表 各種レドックス系の反応速度恒数 (40.0°C)

触 媒		還 元 剤		禁 止 期 (sec)	開始反応の速度 恒数 (k_i) $k_i = Q/t \cdot c \cdot a^{1/2}$ mol/l
種 類	濃 度 (mol/l)	種 類	濃 度 (mol/l)		
KPS	3.37×10^{-3}	NaHSO ₃	1.16×10^{-2}	38 × 60	0.151
KPS	"	AgNO ₃	"	117 × 60	0.0456
KPS	"	ハイドロキノ	"	187 × 60	0.0307

* Q は重合阻止剤, c および a 各 触媒, 還元剤濃度を表わす。

第5図 同一条件下の各種レドックス重合におけるジビニルアセチレン添加量と禁止期の関係 (40.0°C)

第6図 ジビニルアセチレン添加における単量体消費速度低下の割合 (40.0°C)

ると 40.0°C において

$$k_i = 3.1 \times 10^{11} \exp(-17,900/RT) l^{-1} / \text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (1)$$

0.12 mol/l·sec となる。第6表の数値はこれの約 1/3 であるが、この相違は測定上の誤差とラジカルの効率を考慮すると一応妥当な値であろう。

アクリロニトリルの消費速度はジビニルアセチレン添加量の増加とともに漸減するが、第6図で見ると、特に KPS-NaHSO₃ と KPS-ヒドロキノ系の減少程度が著しい。これら単量体消費速度低下の原因については次のことが考えられる。

第1は長い禁止期間における触媒と還元剤濃度の減少である。この反応速度は低温でも相当大きく禁止剤が共存して比較的長い禁止期を示す場合には、その間の触媒あるいは還元剤の消費量は無視できない程度になる。たとえば KPS と NaHSO₃ の両濃度とも比較的小さくて重合温度が高く、禁止剤が多量に存在する系では長い禁止期の終了後急速に重合がはじまり、低収率で重合が停止することが実験で見出されているが、これは禁止期間中にすでに大部分の触媒と還元剤が消費されたことによるものと考えられる。他の原因はこの禁止期間に生成した反応生成物が、ある種の遅延作用によって以後の重合に関係することによるものである。たとえばハイドロキノ

をレドックス試薬として使用すると、酸化されて生成したベンゾキノンが遅延剤となり重合の速度を低下する。

これら2つの効果が重なり合って上述の結果をもたらすものであろう。

結 論

ハイドロキノン、硝酸銀と酸性亜硫酸ソーダの3種の還元剤からつくられたレドックス処方によるアクリロニトリルの重合反応は、ジビニルアセチレンによって禁止作用を受ける。アクリロニトリルの消費速度は前者の添加量とともに小さくなり、禁止期も比例して長くなる。その関係から開始反応の大きさが $\text{NaHSO}_3 > \text{AgNO}_3 > \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ の順序であることを明らかにした。

付 記： ジビニルアセチレンの製造は高田幸夫氏の好意によるもので、厚く感謝致します。

文 献

- 1) W.N. Broatch and C.T. Greenwood: *J. Polm. Soc.*, XIV, 589(1954)
- 2) 辻雄二訳: “アセチレンの化学” 230(1950), 北隆館
- 3) 神原周: “アクリロニトリルの化学” 124, 高分子化学刊行会
- 4) C.E.H. Baun and D. Margerison: *Trans. Faraday Soc.*, 51, 925(1955)

Studies on Acrylonitrile Polymerization

IV. The Effect of Divinyl-acetylene on the Redox Polymerization

By Isamu Yamazaki

In the presence of divinyl acetylene, acrylonitrile was polymerized by three typical redox recipes such as $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - AgNO_3 , - NaHSO_3 , and -Hydroquinone systems. These redox-polymerizations were inhibited proportionally to the quantity of added divinyl acetylene, and both the monomer consumption rate and the degree of polymerization were reduced considerably. The initiating power of these redox system was compared under the same concentration of each reductant.