第6報 過硫酸カリ-エタノールアミン系レドックス重合

(1956 年 2 月 24 日受理)

山 崎 勇

要 旨 過硫酸カリ-エタノールアミン系によるアクリロニトリルの重合反応を検討して、定常状態の単量体消費速度がエタノールアミン濃度の $1/2$ 乗とアクリロニトリル濃度に比例することを見出し、それから従来知られている過酸化剤とアミンの反応機構を基礎にして反応速度式を導いた。またエタノールアミンは重合加速作用と減速作用をあわせもつと考へて実験結果を説明した。

過硫酸カリを触媒とするビニル重合において各種のアミノ化合物は、一般にレドックス試薬として重合を低温で促進する¹⁾ことが知られている。エタノールアミン類も非常に有効であるので、その量的関係をやや詳しく検討した結果を報告する。

材 料： モノおよびトリエタノールアミンは関東化学(株)製の保証品(特級)を蒸溜して、前者は $171\sim 172^\circ\text{C}$ の溜出分を、後者は $277\sim 279^\circ\text{C}$ (150 mm) の溜出分を使用した。

触媒の過硫酸カリ(KPS と略記)およびアクリロニトリル(AN と略記)は前報に記載した精製法により得たものである。

測定方法： 第1報記載の型の膨張計によって初期定常状態における単量体消費速度を、またジメチルホルムアミド溶液から粘度法によって平均重合度を初期重合物について測定した。

実 験 結 果

モノおよびトリエタノールアミン試薬特級品を使用した場合の添加量と測定された重合諸量の関係を第1表に示した。この結果によればエタノールアミン類の添加量を増すに従い、一般レドックス重合の型に従っ

第1表 アクリロニトリル水溶液重合に及ぼすエタノールアミン類の影響

処方： 水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, エタノール各量, 重合温度 44.0°C

実験番号	モノエタノールアミン 添加量 (g)	禁止期(分)	単量体消費速度(mol/l·sec)	平均重合度
1	無添加	60	1.97×10^{-4}	16,950
2	0.00601	140	1.64 "	10,450
3	0.0114	110	1.72 "	7,500
4	0.102	26	2.63 "	2,000
5	0.307	12	3.04 "	1,050
6	0.511	7	2.71 "	460
	トリエタノールアミン 添加量 (g)			
7	0	60	1.97×10^{-4}	16,950
8	0.0249	129	1.79 "	21,600
9	0.0500	84	2.46 "	16,000
10	0.199	29	2.97 "	7,800
11	0.498	14	4.61 "	4,750
12	0.996	11	6.25 "	3,100
13	1.99	4	8.21 "	1,700

で単量体消費速度は増加し、遂に限界濃度を示すに至る。その濃度はモノエタノールアミンについては上記条件下でほぼ 10^{-2} mol/l 程度と考えられるが、後者ではこれよりも著しく大きくこの測定範囲 (0.23 mol/l) を越えている。第1図に両エタノールアミン濃度と測定された単量体消費速度の関係を示す。重合加速作用はこの図でも明らかのように、モノエタノールアミンよりもトリエタノールアミンの方が強く、前者が限界濃度以上でさえも無添加の単量体消費速度の約 3/2 しか加速しないのに比

第1図 モノおよびトリエタノールアミン濃度と単量体消費速度の関係 44.0°C

し、後者は測定条件下で最高4倍の加速作用を示している。トリエタノールアミンの場合には限界濃度が相当大きいために、その濃度以下における濃度と単量体消費速度の関係を明らかにすることができる。第2図はそれがトリエタノールアミン濃度の平方根に比例することを示している。これは後に検討するごとく理論的にも理解しうる事柄である。

次に禁止期について興味あることが見出された。両エタノールアミンの例でいずれも第1表で見るとく、禁止期はまず微量のエタノールアミンの添加によって著しく長くなる。しかし、さらにエタノールアミンを添加すると再び短縮し通常のレドックス重合の型を示す。その関係を図示すると第3,4図のようになり、モノエタノールアミンではほぼ $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ mol/l に、またトリエタノールアミンでは同じく 3×10^{-3} mol/l 程度の濃度にその最長禁止期を示す。この禁止期の異常性が共存不純物によるものとも考えられるので、さらに蒸留を繰り返し沸点 $171 \sim 172^\circ\text{C}$ の部分をとってモノエタノールアミンについて行った結果を第2表に示したが、単なる蒸留では除去されず、むしろ不純物よりも過硫酸カリとエタノールアミンの反応の特性に基因するものかと考えられる。

第2図 限界濃度以下におけるトリエタノールアミン濃度と単量体消費速度の関係 44.0°C

第3図 モノエタノールアミン添加量と禁止期の関係

第4図 トリエタノールアミン添加量と禁止期の関係 44.0°C

第5図 アクリロニトリル
濃度とその消費速度の関
係 40.0°C

第6図 重合温度と単量体
消費速度の関係 20.0～
44.0°C

第7図 エタノールアミン
濃度と初期重合物の平均
重合度 44.0°C

次に単量体消費速度は AN 濃度によって著しく左右される。第3表にその関係をさらに第5図で単量体消費速度が AN 濃度に比例していることを示した。この測定結果はトリエタノールアミンの限界濃度以下について求めた値である。

このレドックス系は重合温度によっては非レドックス系の単量体消費速度ほど影響を受けない。今一定処方で 20.0 から 44.0°C までの重合温度と消費速度の関係を求めた結果は第4表のごとくなり、もちろん禁止期は長く速度も低下するが、第6図のように温度の逆数と速度の対数の比例関係が成立するから、これから求めた活性化熱は 12.6 kcal となり、エタノールアミン無添加の 24 kcal に比して約半分となり相当小さい値であるが、他のレドックス重合の活性化熱とほぼ同じ大きさである。

第2表 精溜せるモノエタノールアミンの添加による効果

処方：水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, モノエタノールアミン各量, 重合温度 40.0°C

実験番号	添加量 (g)	禁止期(分)	単量体消費速度(mol/l·sec)	平均重合度
14	0	70	0.985×10^{-4}	19,400
15	0.0087	181	1.06 "	6,950
16	0.0170	120	1.97 "	6,450
17	0.0522	68	1.97 "	3,350
18	0.0870	51	1.88 "	810

第3表 アクリロニトリル濃度と重合の関係

処方：水 (55.0-a) ml, AN a ml, KPS 0.050 g, トリエタノールアミン 0.996 g (全容積を 55.0 ml とする), 重合温度 40.0°C

実験番号	AN 添加量 (ml)	禁止期(分)	単量体消費速度(mol/l·sec)	平均重合度
19	1.00	15	0.821×10^{-4}	極めて小さい
20	2.00	10	1.56 "	640
21	3.00	9	2.79 "	1,350
22	4.00	10	4.11 "	2,600
23	5.00	9	4.92 "	3,000

第4表 重合温度と単量体消費速度の関係

処方： 水 50.0 g, AN 4.0 g, KPS 0.050 g, トリエタノールアミン 0.996 g, 重合温度 20.0~44.0°C

実験番号	重合温度 °C	禁止期(分)	単量体消費速度(mol/l・sec)	平均重合度
24	20.0	63	1.15×10^{-4}	4,350
25	25.0	36	1.80 "	4,200
26	30.0	23	3.12 "	3,950
27	35.0	14	3.95 "	3,550
28	40.0	9	4.92 "	3,000
29	44.0	11	6.25 "	3,100

初期重合物の平均重合度との関係を検討する。第7図はエタノールアミン濃度と収率 10~15% でメタノールにより沈澱析出させ、50°C 以下で真空乾燥した初期重合物の平均重合度の関係であって、エタノールアミン濃度の高くなるに従い急激に平均重合度の低下するようすが明らかである。第5報の KPS-NaHSO₃ システムの重合とは異なり、モノエタノールアミンの場合にその限界濃度に達して以後もなお重合度が低下している。すなわち単量体消費速度が一定に達してもなお平均重合度の低下が認められる。また 先述の禁止期の山に相当して単量体消費速度にも小さな谷が見出されたが、平均重合度にもまた山が見出される。この結果は先述の禁止期の山と平均重合度、単量体消費速度が密接に関係していることを示すものである。

この系の AN 濃度の変化は消費速度のみならずまた平均重合度にも著しい変化を与える。第8図に示すように AN 濃度を増加すると平均重合度も大きくなる。第5図のアクリロニトリル濃度とその単量体消費速度の比例関係から当然第9図の関係も予想される。

次に先述したように、単量体消費速度は温度によってはエタノールアミン無添加の場合ほど影響を受けない。したがってその重合度の温度変化もまた小さいことが予想されるが、事実もまた第4表にみるごとく大きく変化をしない。図示すると第10図となる。同一処方ではただエタノールアミン無添加の場合、生成する重合体の平均重合度もあわせて図示したがエタノールアミン添加時には著しく平均重合度の低下することがわかる。

第8図 アクリロニトリル濃度と平均重合度の関係 40.0°C

第9図 アクリロニトリル濃度を変化した場合のその消費速度と平均重合度の関係 40.0°C

第10図 重合温度と平均重合度 20~44°C

考 察

実験結果からモノ-とトリエタノールアミンを添加した場合の重合に及ぼす効果を比較すると、トリエタノ

ールアミンはその各濃度において常に同一濃度のモノエタノールアミンよりも強い重合加速作用を示すが、その初期重合物の平均重合度はいずれも同一モル数のモノエタノールアミン添加時に比して大きい値を示す。

L. Horner ら²⁾の詳細な研究結果から、水酸基やアミンの O や N のもっている非共有電子対が強く作用して過酸化物の分解を促進することが明らかになったがモノエタノールアミンについて考えると、その分子中で-OH 基が-NH₂ 基よりもより強い電子吸引力をもつために触媒の過硫酸カリはまず-OH 基の非共有電子対によって分解を促進されるものと考えられる。トリエタノールアミンの場合にはより大きい分解加速作用が期待されるがこれは実験結果によく一致している。そして生成した SO₄⁻ ラジカルは共存するアクリロニトリルと反応して重合を開始し、またその1部は過剰に存在するモノエタノールアミンとトランスファー反応を行うものと思われる。Mayo によるトランスファー機構の研究から考えると、(SO₄⁻) ラジカルあるいは活性重合体 (R_n^{*}) とエタノールアミン間のトランスファー反応は、主として結合エネルギーのより小さい-NH₂ 基の部分で起るものと想像される。

これらを式で表わすと

ここで EA はエタノールアミンを表わす。(1)～(6) 式を用いて単量体消費速度 v をあらわすと次のようになる。

(SO₄⁻) の生成と消費間に定常状態を仮定した(7)式から(SO₄⁻)濃度を求め、さらに重合開始反応と停止反応間にも通常のごとき定常状態を考えて、(9)式から(10)式の(R^{*})濃度を出し、(11)式の数式を導くことができる。

$$k_d(\text{KPS})(\text{EA}) = k_i(\text{SO}_4^{\cdot-})(\text{AN}) + k_t(\text{SO}_4^{\cdot-})(\text{EA}) \quad (7)$$

$$(7) \text{ 式から} \quad (\text{SO}_4^{\cdot-}) = k_d(\text{KPS})(\text{EA}) / \{k_i(\text{AN}) + k_t(\text{EA})\} \quad (8)$$

重合の初期定常状態においては近似的に単量体、触媒、エタノールアミン各濃度を不変として

$$k_i(\text{SO}_4^{\cdot-})(\text{AN}) = k_T(\text{R}^*)^2 + k_T'(\text{R}^*)(\text{EA}) \quad (9)$$

であるから、(9)式に(8)式の(SO₄⁻)を代入して解くと(R^{*})濃度は(10)式となる。

$$(\text{R}^*) = (1/2 k_T) \left[\sqrt{k_T'^2 (\text{EA})^2 + 4 k_T k_i k_d (\text{AN})(\text{EA})(\text{KPS}) / \{k_i(\text{AN}) + k_t(\text{EA})\}} - k_T'(\text{EA}) \right] \quad (10)$$

故に $v = k_p (R^*) (AN)$

$$= \{k_p (AN) / 2k_T\} [\sqrt{k_T'^2 (EA)^2 + 4k_T k_i k_d (AN)(EA) (KPS) / \{k_i (AN) + k_i (EA)\}} - k_T' (EA)] \quad (11)$$

(11)式は複雑であるので、近似的に先の(1)～(6)式の素反応においてエタノールアミン濃度が小さくて(4)式が(2)式に比して、また(6)式が(5)式に比して無視できると仮定すると、(12)式

$$v' = k_p (k_d / k_T')^{\frac{1}{2}} (EA)^{\frac{1}{2}} (KPS)^{\frac{1}{2}} (AN) \quad (12)$$

となって、すでに実験の部で述べたように、エタノールアミンの低濃度で測定した結果はこの式によく一致し、単量体消費速度はトリエタノールアミン濃度の1/2乗とアクリロニトリルの濃度に比例して変化した。

しだいにエタノールアミン濃度を増加すると平均重合度が著しく低下し、(6)式の反応が(5)式に対して無視できなくなってくる。遂にはその停止反応は主として(6)式によって支配されるものと考えたと(13)式となる。

$$v'' = k_p (k_d / k_T') (KPS) (AN) \quad (13)$$

また主停止反応は(5)式でただ $(SO_4^{\cdot-})$ 消費反応中、(4)式が(2)式に対して無視できなくなってくると考えると(14)式ともなり

$$v''' = k_p \{k_i k_d (KPS) / k_T k_i\}^{\frac{1}{2}} (AN)^{\frac{3}{2}} \quad (14)$$

(13)、(14)いずれの式によっても限界濃度、すなわちエタノールアミン濃度に関係になることが示される。

この限界濃度は、したがって先述した(2)式と(4)式の、あるいは(5)式と(6)式の反応の相対的速さによって定まるものと考えられるが、(4)、(6)両式の反応(エタノールアミンによるトランスファー機構)は先述したように、主としてアミン部分で起るとすれば同一モル濃度においてモノ-の方がトリ-エタノールアミンに比して著しく作用が強いと思われる。それ故限界濃度はモノエタノールアミンを使用した場合に、トリエタノールアミンに比して著しく小さい濃度で出現すると予想されるが、実験結果もそのようになっており、モノエタノールアミンの場合には約 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であるが、トリエタノールアミンではその6倍の濃度でもまだ限界濃度には達していない。

平均重合度についてみると、停止反応を(5)、(6)両式の反応と考えると一般に次式の関係が成立する⁹⁾。

$$1/\bar{P} = k_T v / k_p^2 (AN)^2 + k_T' (EA) / k_p (AN) \quad (15)$$

トリエタノールアミンを用いた場合には、その濃度が限界濃度に比して小さい範囲では(12)式の関係が成立した。(12)式の v を(15)式に入れると平均重合度 $\bar{P}$ と AN 濃度の比例関係が、したがってまた $\bar{P}$ と単量体消費速度 v の比例関係が導き出される。これはすでに第8,9図で示した。

第3,4図で示した禁止期とエタノールアミン添加量との関係については、ほぼ過硫酸カリと等モルのエタノールアミンを添加した場合に最長禁止期を示し、特級試薬品およびその精溜品いずれによっても再現されるので一応この反応系の特性と考えられるが、これについては詳しい検討を未だ行っていないので明らかない。

結 語

エタノールアミンはアクリロニトリルの過硫酸カリによる重合を強く促進するが、速度にはトリエタノールアミンが、また平均重合度の低下にはモノエタノールアミンがより有効に作用する。それらの反応機構を考えまた反応速度式を導き実験結果を検討した。

文 献

- 1) 佐伯, 吉田, 辻野: プラスチックス, **2**, No. 7, 35 (1951)
- 2) L. Horner and K. Scherf: *Ann.*, **35**, 573 (1951); 高分子展望, 第 10 集, 32 (1953)
- 3) M. J. S. Dewar: “*Electronic Theory of Org. Chem.*”, 291 (1949) Oxford Univ. Press, (London)
- 4) 桜田: 高分子展望, 第 4 集, 37 (1951)

Studies on Acrylonitrile Polymerization

VI. Redox Polymerization Initiated by $K_2S_2O_8$ -Ethanol Amines System

By Isamu Yamazaki

In acrylonitrile polymerization initiated by $K_2S_2O_8$ -ethanol amines in aqueous medium, it was found that the monomer consumption rate was proportional to the $1/2$ power of ethanol amine concentration and to the first power of acrylonitrile concentrations. The kinetics of the polymerization was discussed with the mechanism in which some part of ethanol amine accelerates but other excess part retards the monomer consumption rate by participating in the termination reaction.