Studies on Vinyl Polymerization

XXXXV. Polymerization of Styrene in the Presence of
N, N'-Dimethyl-N, N'-dinitrosoterephthalamide

By Minoru Imoto* and Ko Higashiura**

Bulk polymerization of styrene was carried out in the presence of N, N'-dimethyl-N, N'-dinitrosoterephthalamide (NTA). NTA was a retarder in the polymerization catalyzed by α , α' -azobisisobutyronitrile. Chain transfer constants of NTA were evaluated from the polymerization degree of polystyrene, as 0.14 and 0.20 at 40 and 60°C respectively. It was also found that the thermal polymerizations at 80, 100, 110 and 115°C were first inhibited and then accelerated by NTA, as shown in Fig. 5.

第 46 報 ベンゼン中でのメタアクリロニトリルのラジカル重合

(1960 年 5 月 16 日受理)

井本 稔・松田 実***

要 旨 アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤とし、ベンゼン中でメタアクリロニトリル(MAN)の重合を 60°C で行なった。重合物は溶けない。速度式として、 $R_p = \text{const.} [AIBN]^{0.75} [MAN]^{1.60}$ を得た。先に井本、高次は¹⁾ アクリロニトリルの同様な不均一重合で、1 分子停止を含む重合の場合には、速度と開始剤濃度との間に次式が成立するとした。 $R_p/[AIBN] = A' + B'/[AIBN]^{-1/2}$ 。今回もこの式が成立することがわかった。最後にジメチルアニリンを共存させたが、 R_p にはほとんど変化はなく、重合度のみ減少した。

1. 緒 言

さきに井本、高次は¹⁾ アクリロニトリルの不均一重合では停止反応が 1 分子のおよび 2 分子的におけるとして速度論的説明をすることができた。メタアクリロニトリル(MAN と以下に記す)も単量体はベンゼンと混合するが、重合物は不溶であり、ベンゼン中では不均一重合となる。そこでさきに呈出した速度式が MAN の重合の場合にもあてはまるかどうかを本報で調べてみようとする。また MAN にはビニル基二重結合と共役する CH_3 基および CN 基が存在するので、ジメチルアニリン(DMA)の塩基性の作用を受ける可能性がある。そこでその存在でも重合を行なってみた。

2. 実 験

MAN はアセトンシアンヒドリンを井上氏に従って²⁾ 無水リン酸にて脱水して合成した。 N_2 気流中にて 2 回精留し用いた。AIBN(開始剤、アゾビスイソブチロニトリル)、DMA、ベンゼンは前報^{1), 3)} のようにして精製した。重合はベンゼンを溶媒とし、 N_2 にて空気を置換後、減圧にて封じた管中で行なった。60±0.05°C にて加熱したのち、内容を大量のメタノールにて洗い出し、ろ過、

乾燥、秤量し、それを収量として重合速度 R_p を計算した。

3. 結果および考察

3.1 開始剤次数の決定

$[MAN] = 3.58 \text{ mol/l}$ を一定とし、 $[AIBN]$ を $1.00 \sim 17.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 間に变化させた。重合率と重合時間の関係は第 1 図のごとくである。アクリロニトリルの重合

第 1 図 重合率～時間の関係 (60°C, ベンゼン溶液)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Osaka City University (Minami-Ogimachi, Kita-ku Osaka)

** Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University (Suita, Osaka)

*** 東北大学非水溶液研究所(仙台市片平町)

の場合と同じく、はじめ重合速度は小さく、やがて 1% の重合率以下のあたりから、一定の速度に達する。図で直線を与える部分であるが、それを MAN の不均一重合の R_p としてとった。 R_p の単位は $\text{mol/l} \cdot \text{sec}$ とする。 R_p と $[\text{AIBN}]_0$ の対数値を対比させると第 2 図となり、直線の傾斜は 0.75 であった。したがって R_p は $[\text{AIBN}]_0^{0.75}$

第 2 図 重合速度と開始剤初濃度との関係
(60°C, ベンゼン溶液)

に比例する。

3.2 モノマー次数の決定

$[\text{AIBN}] = 10.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ を一定として、 $[\text{MAN}]$ を $1.19 \sim 5.96 \text{ mol/l}$ 間に变化させ、第 1 図と類似の結果を得た。省略する。その図の直線部分から R_p を計算し、 $[\text{MAN}]$ と、それぞれの対数値を対比させ第 3 図を得た。

第 3 図 重合速度とモノマー初濃度との関係
(60°C, ベンゼン溶液)

直線の傾斜は 1.60 であり、したがって R_p は $[\text{MAN}]_0^{1.60}$ に比例する。

3.3 理論式の成立の証明

以上でベンゼン中、60°C での MAN のラジカル重合は次の速度式となることがわかった。

$$R_p = \text{const} [\text{AIBN}]_0^{0.75} [\text{MAN}]_0^{1.60}$$

このような均一ラジカル開始剤重合速度式からの異常性

はすでに多くの研究者によって、1 分子停止をあわせ考えることで説明されてきている⁴⁾。井本、高次は¹⁾ 開始反応段階で生じた生長ラジカル核のうち、 σ フラクションが 2 分子停止を、 ρ フラクションが 1 分子停止をするにいたるとして ($\sigma + \rho = 1$)、次式をみちびいた。

$$R_p / [\text{AIBN}]_0 = A' + B' / [\text{AIBN}]_0^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ただし

$$\left. \begin{aligned} A' &= k_p 2f \rho k_d [M]_0 / k_{t1} \\ B' &= k_p (2f \sigma k_d)^{\frac{1}{2}} [M]_0 / k_{t2}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

k_d , k_p , k_{t1} , k_{t2} はそれぞれ開始剤の分解、生長、1 分子停止、2 分子停止の反応速度定数、 f は開始剤効率、 $[M]$ は $[\text{MAN}]$ のことである。 $[\text{AIBN}]$ を变化させた第 1 図の結果をとると第 4 図となる

第 4 図 (1) 式の関係

この直線から A' , B' の値を求めると、

$$A' = 0 \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ l/sec}, \quad B' = (9.3 \sim 10) \times 10^{-5} \text{ mol}^{\frac{1}{2}}/\text{l}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}$$

となる。

3.4 ジメチルアニリンの添加の作用

$[\text{MAN}]_0 = 5.96 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}]_0 = 10.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ と一定にし、 $[\text{DMA}]_0 = (1.02 \sim 19.8) \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 間に变化せしめた。しかし $R_p = 9.45 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ とほぼ一定し、これは DMA を加えない場合の R_p と全く一致した。したがって DMA は R_p に変化を及ぼさなかった。しかしアセトンを溶剤とし 25° にてウペローデの粘度計にて $[\eta]$ を求め、次式にて⁵⁾ 数平均重合度 P_n を計算したところ、DMA の添加量が大となるに従い P_n が小さくなることがわかった。

$$P_n = 0.92 [\eta]^{1.81}$$

第 1 表 $[\text{DMA}]_0$ とポリマーの重合度

$[\text{DMA}]_0$	P_n	DMA への連移動定数
0	(280)	$C_{DMA} = 0.022$
$1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$	245	
4.08 "	230	
4.98 "	230	
19.8 "	210	

4. 結 言

メタアクリロニトリルのベンゼン中での不均一重合は1分子停止をあわせ伴うものと考えて、その重合速度の異常性を説明することができる。ジメチルアニリンの添加は明確な影響を、とくに与えるとはいえなかった。

付 記： 本実験に対して助言を与えられた大津隆行博士ならびにアセトンシアニドリンを恵与された三菱レーヨンK K 研究所長井内亮氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 井本 稔, 高次博: *Makromol. Chem.*, **23**, 119(1959); 高化, **15**, 65(1958)
- 2) 井上良三: 工化, **46**, 96(1943)
- 3) たとえば, 井本 稔, 大津隆行, 太田忠甫: 高化, **15**, 181(1958)
- 4) 井本 稔: 化学, **11**, 153(1956) 参照
- 5) N. Fuhrman and R.B. Mesrobian: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3281(1954); **77**, 6523(1955)

Studies on Vinyl Polymerization

XXXXVI. Radical-induced Polymerization of Methacrylonitrile in Benzene

By Minoru Imoto* and Minoru Matsuda**

Polymerization of metacrylonitrile (MAN) induced by azobisisobutyronitrile (AIBN) was carried out at 60°C in benzene. Poly-MAN is insoluble in this solvent. The rate of polymerization was expressed by: $R_p = \text{const.}[\text{AIBN}]^{0.75}[\text{MAN}]^{1.60}$. Formerly, in the heterogeneous polymerization of acrylonitrile, the following rate equation was proposed by Imoto and Takatsugi***. $R_p/[\text{AIBN}] = A' + B'/[\text{AIBN}]^{\frac{1}{2}}$. In this paper, it was ascertained that this rate equation was also applicable in the present case. The effect of co-existence of dimethylaniline in the above-mentioned polymerization was scarcely observed.

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka City University (Minami-Ogimachi, Kitaku, Osaka)

** The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solution, Tohoku University (Katahiracho, Sendai)

*** M. Imoto and H. Takatsugi: *Makromol. Chem.*, **23**, 119(1959)

昭和 35 年 7 月 20 日 印刷 昭和 35 年 7 月 25 日 発行 第 17 巻 第 183 号

高 分 子 化 学

会員外 頒 価 250 円

編集兼発行人 荒 井 溪 吉
印 刷 所 研究社印刷株式会社

発 行 所 社 団 法 人 高 分 子 学 会

東京都中央区日本橋本町3の9 繊維会館内
電 話 日 本 橋 (241) 2793 振替東京111688