溶剤に酸添加の条件下で重合を行なうと非常に透過率の高い重合体溶液を得、これより紡糸した繊維は加水分解のない白度のすぐれた繊維を得る。

付 記：本研究の発表を許可された会社当局に感謝する。

文 献

- 1) 吉田正俊, 谷山雅一：未発表
- 2) 吉田正俊：未発表 (AN を ZnCl_2 水溶液中で重合禁止剤 (Cu^{++} イオン) の存在下で APS 存在下 60°C で酸化すると $300\sim 400\text{ m}\mu$ の吸収を有する有色物

を得る)

- 3) H. W. Melville: *Trans. Faraday. Soc.*, **50**, 73 (1954)
- 4) H. W. Melville: *J. Soc. Dye. Col.*, **65**, 703 (1949)
- 5) J. Weiss, D. Porret: *Nature*, **139**, 1019 (1937)
- 6) J. W. L. Fordam: *J. Polymer Sci.*, **39**, 321 (1959)
- 7) 吉田正俊：未発表
- 8) 吉田正俊, 谷山雅一：高化, **19**, 633 (1962)
- 9) 岡村誠三：C. A., **54**, 14771 (1960)
- 10) 本山卓彦, 真野隆司：高分子展望第 14 集, 70 (1959)

Photo-polymerization of Acrylonitrile in Zinc Chloride Aqueous Solution.

I. On Sensitizer in Ultraviolet Induced Photo-polymerization

By Masatoshi Yoshida* and Masakazu Taniyama*

In the case of producing the spinning solution which are prepared by solution polymerization of acrylonitrile in zinc chloride aqueous solution, it is necessary for the solution to have an excellent transparency, in order to spinning fiber with high whiteness.

It has been known that, for producing its transparency, the following conditions are required:

The polymerization must be done (1) at the lower temperature, (2) at the state of the lower pH, namely adding acids to the solution, and (3) in the existence of smaller amounts of the catalyser (or sensitizer).

It was found that, as an excellent sensitizer, α, α' -azobisisobutyronitrile, benzoin, uranyl nitrate, hydrogen peroxide and ammonium persulfate, etc. were effective, on the other hand benzil, benzophenone, stannous chloride and cerium nitrate, etc. were not so effective.

Rate of polymerization depends upon the concentration of monomer and sensitizer as following;

sensitizer	rate of polymerization
uranyl nitrate	$[M]^2 \times ([C]^{0.28} + \alpha)$
$\alpha\alpha'$ -azobisisobutyronitrile	$[M] \times ([C]^{0.5} + \alpha')$
benzoin	$[M] \times ([C]^{0.58} + \alpha'')$
ammonium persulphate	$[M] \times ([C]^{0.5} + \alpha''')$
hydrogen peroxide	$[M] \times ([C]^{0.4} + \beta)$

: where C is the concentration of sensitizer.

$\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ and β represent constants.

第 2 報 紫外線重合における増感剤の特性について

(1961 年 10 月 16 日受理)

吉田正俊**・谷山雅一**

要 旨 第 1 報において光重合と熱重合の効果の差につき、重合体溶液の透過率の点から検討し、また紫外線重合に適当な増感剤の種類につき比較検討したが、本報は、それらの増感剤の光重合における特性につき研究を行なった。まず塩化亜鉛水溶液中におけるアクリロニトリル (以下 AN と略記す) の光重合速度 (R_p)

* Research Department of Toho Rayon Co. Ltd. (Kitajima, Itano, Tokushima)

** 東邦レーヨン株式会社研究所 (徳島県板野郡北島町高戻川上 8)

は光の強度 (I) と次の関係にあることを見出した。

$$\begin{array}{ll} \text{増感剤: } \alpha \alpha' \text{ azobisisobutyronitrile (ABIN)} & R_p \propto I^{0.5} \\ \text{" : ammonium persulfate (APS)} & R_p \propto I^{0.5} \\ \text{" : hydrogen peroxide (HPO)} & R_p \propto I^{0.7} \end{array}$$

増感剤の吸光係数 (α) については次のごとくである。今もし過酸化水素の場合 $\alpha=1$ とすれば、ABIN では $\alpha=7.82$, Benzoin(BZI) では $\alpha=12.5$ である。重合速度は、 α , 増感剤濃度 (c), セルの厚さ (d) および Intensity exponent (n) と次の関係にある。一般に $R_p = AI^n$ および $I_0/I = 10^{\alpha \cdot c \cdot d}$ ここで A はモノマー濃度一定の場合は定数。 I_0 は入射光の強度である。したがって両式より

$$\log R_p = \log AI_0^n - \alpha \cdot c \cdot d \cdot n$$

著者らは、上式が成立することを確かめた。ここで $(\alpha \cdot c \cdot n)$ の積の小さい増感剤が、光源より遠い位置の被重合液でも、重合速度が衰えないということがいえる。下記にその測定値を示すごとく HPO がいちばんその値が小さく、したがって重合の均一性が良いことを見出した。

$$\begin{array}{ll} \text{HPO: } \alpha \cdot c \cdot n = 0.77 \\ \text{ABIN: } \alpha \cdot c \cdot n = 2.25 \\ \text{BZI: } \alpha \cdot c \cdot n = 3.78 \end{array}$$

重合速度の ZnCl_2 濃度の影響は次のごとく ZnCl_2 濃度の約 2.5 乗に比例する。

$$\begin{array}{ll} \text{APS: } R_p = k[\text{AN}](\alpha' + [\text{APS}]^{0.5})[\text{ZnCl}_2]^{2.5} \\ \text{HPO: } R_p = k[\text{AN}](\beta' + [\text{HPO}]^{0.5})[\text{ZnCl}_2]^{2.5} \end{array}$$

ここで α' および β' は定数である。また分子量の逆数は ZnCl_2 濃度の 2 乗に比例する。

1. 緒 言

光重合が実際の工業的規模において用いられない理由は重合装置に工夫があるという点であり、それは光の透過性に問題があり、被照射体の厚みが増すに従い光強度が低下し、したがって重合の不均一性が問題になることによっている。この点につき検討を加えてみた。一方 ZnCl_2 水溶液中の AN の重合は非常に速く、熱重合の場合にかぎらず、光重合の場合でも非常に速いわけであるが、その点につき ZnCl_2 がどのような形で寄与しているかにつき検討を加えてみた。それらの結果につき以下に示す。

2. 実 験

2.1 光の強さ (光源よりの距離) の影響について

実験装置は前報¹⁾と大体同様で光源はマツダ超高压水銀灯 (SHL-100 UV) をガラスシリンダーにて保護し、かつ空冷しつつ 20°C 恒温槽に入れ、光源よりの距離を代えた位置に 11 mm ϕ のガラス管に被重合液を封入し、光を照射し、一定時間ごとの重合率を測定し、各光源よりの距離における重合速度 (R_p) を測定した。もし光源が点光源であるなら、光源よりの距離、(l) の位置の光の強さ (I) は一般に次の関係にある。

$$I \propto I_0 \times 1/l^2 \quad (I_0 \text{ は } l=0 \text{ の光の強度})$$

R_p と l の間の関係を求めるため、次の条件で重合を

Fig. 1. Effect of distance from light source.

行なった。

Polymerization condition

Temperature of polymerization: 20°C

Composition of polymerized solution

60% ZnCl_2 aq. solution: 85.5 g

Iso propylalcohol: 4.5 g

Acrylonitrile: 10.0 g

Sensitizer ABIN: 100 mg (1% vs. monomer)

or BZI: 70 mg (0.7% vs. monomer)

or HPO: 10 mg (0.1% vs. monomer)

or APS: 30 mg (0.3% vs. monomer)

光源よりの距離を 5.3, 8.1, 10.3, 14.9, 20.0, 30.2 cm と変更した。その場合のそれぞれの時間に対する重合率は Fig. 2-a の①, ②, ③, ④ にそれぞれの増感剤について図示した。以上の結果から重合速度定数を算出し、それと光源よりの距離との関係を Fig. 2-b に示した (ただし速度定数は重合速度がモノマー濃度の 1 乗に比例することを見出したのでそれに基き計算して出した)。

これより次の結果を得る。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{ABIN: } R_p \propto [I]^{0.5}[M] \\ \text{APS: } R_p \propto [I]^{0.5}[M] \\ \text{HPO: } R_p \propto [I]^{0.7}[M] \end{array} \right\} \quad (1)$$

ただし $[M]$: モノマー濃度

BZI に関してはデータよりの計算の精度上、難があるので省略した。

次に光源よりの距離と分子量の関係は Fig. 2-c に示すごとくである。光強度の低下とともに分子量は増大することを見出した。

2.2 光強度の測定法

2.1 の実験で I と l との間に前述の式がなりたつとして計算した。しかし、これは光源が点光源である場合で、実際はそのような関係があるかどうか不明なのでこ

Fig. 2-a. Rate of polymerization vs. distance from light source.

Fig. 2-b. Velocity constant vs. distance from light source.

Fig. 2-c. Molecular weight vs. distance from light source.

の点を検討した。化学的に光強度を測定する方法として Uranyl oxalate actinometer を用いるが、これは光強度の範囲があまり大きくとれないことと、正確さが欠点があるので、Potassium ferrioxalate 法²⁾ ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$) で行なうことにした。

Table 1 に示すごとく Potassium ferrioxalate 水溶液に光を照射すると、 Fe^{+++} が Fe^{++} になり、これに 1:10 phenanthroline 0.1% solution を加えると赤かつ色になり、これは 5100 Å の波長の光学密度を測定することによって Fe^{++} 量を測定しうる (この場合 5100 Å の波長には Fe^{++} の量のみが影響し他のものの影響はない)。そしてその分解量は光強度 (I) のみに比例する。

分解して生じた Fe^{++} 量と光学密度との関係すなわち検定曲線を Fig. 3 の左側に示す。すなわち Fe^{++} 量と光学密度との間に直線関係がなりたつ。またこれより光源からの距離と分解量 (Fe^{+++} あるいは生成 Fe^{++} 量) との関係の求めると、Fig. 3 の右側のごとき関係がなりたち、したがって大体光源よりの距離の 1/2 乗の逆数に光強度が比例するという仮定は正しいことがわかった。

2.3 セルの厚みと光強度の低下率について

一般に物質が光を照射されたときに入射光強度 (I_0) と透過光強度 (I) の間には次の関係がある。

$$\log I_0/I = \alpha \cdot c \cdot d$$

Table 1. Potassium ferrioxalate method.

Fig. 3. Decomposition concentration of Fe^{+++} vs. optical density and distance from light source (l).

Fig. 4. $\log(I_0/I)$ vs. thickness of cell.

ここで α : 吸光係数, c : 増感剤濃度, d : セルの厚さ
今この関係を用いて各種の増感剤の α を求めてみた。
すなわち Fig. 4 に AN に対して各重量% の ABIN と BZI を 58% ZnCl_2 水溶液中に, AN を溶剤に対して 10 重量% とともに溶解し, セルの厚みを変えて測定した。 I_0/I の値とセルの厚み (d) の関係を図示した。ABIN の場合はその関係はほぼ直線になり, BZI の場合はややわん曲したが理由は不明である。いずれにしても光強度の低下は主として増感剤の量とセルの厚さに影響され, ZnCl_2 水溶液や AN の影響は小さい。ここで用いた光の波長はフィルターで $360 \pm 20 \text{ m}\mu$ の選択波長を用いた。

2.4 増感剤の量と光強度の低下率について

セルの厚さを一定 (3 cm) にし, 増感剤の濃度と光強

Fig. 5. Lowering rate of light intensity vs. concentration of sensitizer.

度の低下率の関係を図示すると Fig. 5 のごとくなり, この直線の傾斜が吸光係数 (α) と比例する数値を表わしているが, 今簡単のために HPO の α を 1 とすると他のものは次のようになる。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{HPO} & \alpha = 1.0 \\ \text{ABIN} & \alpha = 7.82 \\ \text{BZI} & \alpha = 12.5 \end{array} \right\} \quad (2)$$

2.5 セルの厚みと重合速度の関係

Fig. 6 に示すごとき装置で, 四角のガラス重合容器を光源に向かって一列に並べ, ランプの近くから, 1, 2, 3, 4, 5, 6 と番号をつける。光源からガラスセルの中央の位

Fig. 6. Apparatus of photo-polymerization for studying the effect of cell thickness.

Fig. 7. Rate of polymerization vs. the position of the cell.

Fig. 8. Velocity constant of polymerization vs. thickness of cell.

置までの距離は Fig. 6 に示す。この条件のもとで各種増感剤の重合時間と重合率の 1 例を Fig. 7 に示す。以上の結果から各重合速度定数を定め、それとセルの厚さとの関係を求めると Fig. 8 のごとくなる。

すなわち一般の $R_p = AI^n$ の関係が成立する³⁾。

ただし A はモノマー濃度、増感剤濃度一定のときは定数。

したがって

$$R_p = A \times \left(I_0 \times \frac{1}{10} \alpha \cdot c \cdot d \right)^n \quad (3)$$

(3) 式を変形して

$$\log R_p = \log AI_0^n - n \cdot \alpha \cdot c \cdot d \quad (3')$$

すなわち重合速度の対数と d との間には直線関係がなりたち、Fig. 8 に示すごとく、(3') に良く適合する。この図における傾斜は (3') 式の $(\alpha \cdot c \cdot n)$ に相応する。今 (1) 式および (2) 式より (α) および (n) の値と、用いた増感剤濃度 (C) の積 $(\alpha \cdot c \cdot n)$ と、この Fig. 8 より算出される傾斜 $(\alpha \cdot c \cdot n)$ とを Table 2 に示す。

α の単位を勝手な単位でとってあるので、 $(\alpha \cdot c \cdot n)$ と Fig. 8 の直線の傾斜より得られる値 (Table 2. 6 行目) のオーダーは異なるが、その大小関係は大体同じ傾向を

Fig. 9. Molecular weight vs. thickness of cell.

を示し、この値の小さい方がセルの厚みが増しても重合速度の均一性が得られることを示している。

同様なことは分子量についてもいえる。すなわち Fig. 9 に示すごとくであり、次式で導き出されるごとく $(\alpha \cdot c \cdot n)$ の値の小さい方が均一な分子量の分布を示すことになる。

すなわち一般に次式がなりたつ

$$\frac{1}{P} - C_I \frac{[I]}{[M]} = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{R_p}{[M]^2} \quad (4)$$

$C_I C_m C_s$: 触媒, モノマー, 溶媒への連鎖移動定数

$[I][M][S]$: 触媒, モノマーおよび溶媒の濃度

$k_t k_p$: 停止および生成の速度定数

ここで C_I がほとんど無視でき、かつ $[I][M][S]$ が一定なら

$$\frac{1}{P} \propto R_p \quad (5)$$

(5) 式がなりたつ。

一方 (3') 式を (5) 式に代入し、変形すると (6) 式になる。

$$\log \frac{1}{P} \propto \alpha \cdot c \cdot d \cdot n \quad (6)$$

Fig. 9 はこの式が適合することを示し、 $(\alpha \cdot c \cdot n)$ の小さい HPO の場合に、分子量がセルの厚さに対して均一性を保ちやすいことが理解される。

2.6 $ZnCl_2$ 濃度の重合速度に及ぼす影響について

光重合でも熱重合でも、一般に塩化亜鉛水溶液中での AN の重合は水中や DMF などの溶媒中におけるより

Table 2. Relationships between the product of $(\alpha \cdot c \cdot n)$ and sensitizers.

Sensitizer	α	n	c (mol/l)	$\alpha \cdot n \cdot c \times 10^{-5}$	Calculated from the slope of curve in Fig. 8
HPO	1	0.7	11.78×10^{-4}	0.825	0.77
ABIN	7.8	0.5	5.44×10^{-4}	1.685	2.25
BZI	12.5	0.5	3.30×10^{-4}	1.650	3.78

もその速度は速く、かつ Modifier を添加しない場合には分子量も高いという非常に興味ある現象を示している。この ZnCl_2 が重合に関与していることについては、宮道、妹尾、鈴木⁴⁾ が次の結果を得ている。

$$\text{ABIN: } R_p = k[\text{AN}]^{1.7}[\text{ABIN}]^{0.5}[\text{ZnCl}_2]^{2.1}$$

$$\text{過硫酸カリ: } R_p = k[\text{AN}]^{1.7}(\alpha + [\text{KPS}]^{0.1})[\text{ZnCl}_2]^{2.8}$$

著者らも 40°C の光重合の場合に APS および HPO を使用して重合を行ない、 ZnCl_2 濃度を 55, 57, 60, 65, 69 重量%と変化しそれぞれの中で重合を行なった結果を Fig. 10 に示す(ただし APS の場合のみを例示した)。光源としてマツダ超高圧水銀灯 (SHL-100 UV) を使用し、光源より 4.5 cm の位置における重合率をプロットした。この場合、AN の濃度は 10 wt%, APS は 0.3% (対モノマー) で行なった。これより速度定数を算出し、 ZnCl_2 濃度との関係をプロットすると Fig. 11 のごとくなる。これより速度定数と ZnCl_2 濃度の関係を算出し、かつ前報で述べたモノマー濃度および増感剤との関係を代入すると次式のようになる。

$$\begin{aligned} \text{APS: } R_p &= k[\text{AN}]^1(\alpha' + [\text{APS}]^{0.5})[\text{ZnCl}_2]^{2.50} \\ \text{HPO: } R_p &= k[\text{AN}]^1(\beta' + [\text{HPO}]^{0.4})[\text{ZnCl}_2]^{2.80} \end{aligned} \quad (7)$$

HPO の場合も同様にして算出した。

ここで α' および β' は定数である。

Fig. 10. Dependence of polymerization rate on concentration of zinc chloride.

Fig. 11. Velocity constant vs. concentration of ZnCl_2 .

Fig. 12. Molecular weight vs. concentration of ZnCl_2 .

これより分子ごとく重合速度は ZnCl_2 濃度の 2.3~2.5 乗に比例していることがわかり宮道らの結果とほぼ一致する。

次に ZnCl_2 濃度が分子量に与える影響を吟味してみよう。前掲の (4) 式において $[M]$ $[S]$ $[I]$ が一定で、かつ C_S が ZnCl_2 濃度によって影響されないとすると (8) 式で表わしうる。

$$\frac{1}{P} = A' + BR_p \quad (8)$$

ただし $A' = C_m + C_I([I]/[M]) + C_S([S]/[M]) = \text{const}$, $B = k_t/k_p^2 \cdot 1/[M]^2 = \text{const}$ (7) 式より $R_p \propto [\text{ZnCl}_2]^m$ で表わしうるゆえこれを (8) 式に代入して変形すると、次式で表わしうる。

$$\log \frac{1}{P} = C + B' \log [\text{ZnCl}_2] \quad (9)$$

ただし C, B' は定数である。

著者らの得た実験結果を Fig 12 に示す。55% ZnCl_2 濃度の場合ややこの関係からはずれるが、これは臨界濃度 (均一溶液重合に対する最低 ZnCl_2 濃度) のためであろうと考えられる。それ以上の濃度では (9) 式を満足し、かつこれより計算すると、分子量の逆数は ZnCl_2 濃度の 2.0~2.1 乗に比例する結果を得た。

3. 考 察

通常光重合における停止反応を考察すると次のごと

く 3 通りの場合が考えられる。

反応 A による停止の場合の重合速度は

$$R_A = k_p \frac{f I}{k_t^{1/2}} [M] I^{1/2}$$

I : 光強度 f : 連鎖開始の量子収率

反応 B による停止の場合の重合速度は

$$R_B = k_p \frac{f}{k_t} [M] I$$

すなわち反応 A は、光の強度の 1/2 乗に比例し、反応 B は光の強度の 1 乗に比例する。

一般に重合速度は $R_p \propto I^n$ で表わされ、 n は 1 と 0.5 の間にありその間の値をとる場合は、反応 A と反応 B とが混合していると解釈する。反応 A および反応 B によってできる分子の構造は次のごとくである。

停止反応 A (触媒切片を Q とする) による場合

停止反応 B による場合

(1) 式の結果から ABIN, APS の場合は主として反応 A のごとくラジカル同志の combination により停止し、HPO の場合は反応 A と反応 B (disproportionation) とが混合していると解釈すべきである。

次に (2) 式の結果について考察するに、吸光係数の大なるものほど透過光の強度低下は大きく、したがってかかる増感剤を使用したときはセルの厚さが増すに従い、重合速度の低下が大きい。かかる意味において H_2O_2 は吸光係数も低くまたその分解物も水と酸素のため、紡糸原液中に不良な不純物として混在する危険が少なく、工業的に有用な増感剤である。また (3') 式および (6) 式から $(\alpha \cdot c \cdot n)$ の値の小さい方がセルの厚み (d) が増大しても重合速度および分子量の変動が少ないことがわかる。Table 2 の結果から HPO を増感剤として使用することは均一性の面からも非常に良好な結果を得ることになる。以上述べたごとく、重合速度および分子量の均一性については被照射体溶液をまったくかきまぜない場合の条件について吟味したのであって、これをかきまぜる場合はもちろん均一な重合液になるがかきまぜる場合で

も $(\alpha \cdot c \cdot n)$ の積の小さいものの方が、全体の平均重合速度は速く、また均一性も良いことは明らかである。

次に ZnCl_2 がなぜ重合速度に影響するかを考察してみた。Alfrey-Price ら³⁾ は Q, e-scheme なるものを提起し、速度定数および共重合のモノマー反応性比 r_1 および r_2 は次式で表わしようとしている。

$$k = P, Q \exp(-e^2)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

ここで Q: 共鳴安定性に関する項を表わし

e: 極性項を表わす

したがって e は反応系の誘電率の関数であり、溶媒の誘電率により異なってくる。しかし実際には Lewis, Walling⁶⁾ はスチレンとメタクリル酸メチルとの共重合においてメタノール ($D=33.7$) ベンゼン ($D=2.28$) アセトニトリル ($D=33.8$) 中で重合を行なった場合、その反応性比は変わらず、一定であったと述べているが、もし Alfrey-Price らの考え方が正しいとするなら、これを単独重合の場合にも応用して、今アクリロニトリルのポリマーラジカルとモノマーが反応するに際し、Zn が CN 基に電子的に配位して CN 基の極性の力を変えているとするなら ZnCl_2 が重合速度に関与すると考えることは不思議でない。なお APS などの分解は水中より多少速いが重合の活性化エネルギーなどはさして差がないことを確かめた。

4. 結 語

ZnCl_2 水溶液中での AN の光重合は容易に進行し、 ZnCl_2 が重合に関与していることが明らかになった。

増感剤としては ABIN, BZI, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, HPO, APS がそれぞれ有効だが、重合速度、分子量の均一性に影響を与える吸光係数、Intensity exponent を考慮し、また生成液の透明性を考慮すると H_2O_2 が紡糸原液製造の増感剤として使用する場合が最適である。

付 記: 本研究の発表を許可された会社当局に感謝する。

文 献

- 1) 吉田正俊, 谷山雅一: 高化, 19, 627 (1962)
- 2) C. A. Parker: *Proc. Roy. Soc.*, 220, 140 (1953)
- 3) 本山卓彦: 高分子展望第 14 集, 70 (1959)
- 4) 宮道一夫, 妹尾忠雄, 鈴木 亮: 第 9 回高分子年次大会 (大阪), (1960)

5) P. Alfrey, C. C. Price: *J. Polymer Sci.*, 2, 101 (1947)

6) F. M. Lewis, C. Walling: *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1519 (1948)

Photo-polymerization of Acrylonitrile in Zinc Chloride Aqueous Solution.

II. Study of Sensitizers for the Photo-polymerization Induced by Ultra-violet Light

By Masatoshi Yoshida* and Masakazu Taniyama*

Photo-polymerization of acrylonitrile in aqueous zinc chloride solution has been studied and the following results were obtained.

1) The relationship between the photo-rate (R_p) and the light intensity (I) were observed as

$$R_p \propto I^{0.5} \text{ for } \alpha\alpha'\text{-azobisisobutyronitrile (ABIN)}$$

$$R_p \propto I^{0.5} \text{ for ammonium persulfate (APS)}$$

and

$$R_p \propto I^{0.7} \text{ for hydrogen peroxide (HPO)}$$

2) The ratio of absorption coefficient of ABIN and benzoin (BZI) to that of HPO were estimated as 7.82 and 12.5 respectively. In our experimental conditions, the observed photo-rate was expressed as

$$\log R_p = A' - \alpha \cdot c \cdot n \cdot d$$

where α is the absorption coefficient, c the sensitizer concentration, d the length of light path and n the intensity exponent of photo-rate. A' represents a constant (at a given monomer concentration), so that when the magnitude of $(\alpha \cdot c \cdot n)$ is considerably smaller than that of A' , the lowering of photo-rate along the light path will be small even at a distance far from the incident surface of light. The observed values of $(\alpha \cdot c \cdot n)$ are 0.77 for HPO, 2.25 for ABIN and 3.78 for BZI. Photo-polymerization with HPO was found to show the best homogeneity in both the photo-rate and the molecular weight of polyacrylonitrile produced along the light path.

3) Photo-rate depended on the concentration of zinc chloride in the reaction medium and their relationship was shown by

$$R_p = k[AN](\alpha' + [AFS]^{0.5})[ZnCl_2]^{2.50} \text{ for APS}$$

and

$$R_p = k[AN](\beta' + [HPO]^{0.5})[ZnCl_2]^{2.30} \text{ for HPO}$$

where α' and β' represent constants.

Also, reciprocal of the molecular weight of the polymer produced was found to be proportional to the square of zinc chloride concentration.

* Research Department of Toho Rayon Co. Ltd. (Kitajima, Itano, Tokushima)