アクリロニトリルの水性重合における pH の影響†

(昭和 32 年 9 月 16 日 受理)

長 尾 英 夫*

アクリロニトリルの水溶液重合においては、重合の開始とともに重合体が沈殿として析出し、単量体を吸着した粒子において重合が進行するので、媒体の pH が粒子の状態に変化を与えることが予想される。重合におよぼす pH の影響は、その増加とともに重合速度は低下し、同時に重合度低下の傾向をたどる。この点を確認するために、重合過程における酸の吸着量を測定したが、吸着量は pH によって変化が少ないことがわかった。また親水性のきわめて小さい塩化ビニリデンとの乳化共重合体の組成も pH によってほとんど変化がないことがわかった。このことは、アクリロニトリル自体が H^+ と相互作用をもち、pH が低いとアクリロニトリルがより多くの H^+ をひきつけることによってその反応性を増大するというよりも、むしろ pH による粒子の状態の変化の影響が強いと解釈される。塩化カルシウムを共存させた重合系では pH の低いところで塩化カルシウムの吸着量が多く、粒子状態に相当な変化があることが予想できる。

I. 諸 言

アクリロニトリルの水溶液重合における特長は、重合体が水相にも単量体にも溶解しないために、最初の均一系から、重合の進行に伴って重合体が水溶液より分離析出し、不均一系をつくることである。そしてこの重合体が生成すると、この粒子は多量の単量体を吸着し、この活性重合体粒子において重合反応が進行すると考えられるので、粒子の状態の変化は生成する重合体の性質に影響を有するものであろうことは十分予想されるところである。著者らはすでにこの影響の一つとして、水性重合における乳化剤の影響について検討を加え、界面活性剤が重合速度、生成する重合体の性質に重要な役割をもっていることを認めた²⁾。これは界面活性剤が粒子の性質にある変化を与えたためと考えられる。アクリロニトリルがその水溶液から重合体として析出するとき、媒体の pH が生成重合体粒子の性質に影響を有するであろうことが考えられるので、本報告では乳化剤の存在しない重合系の pH の影響について検討したいと思う。

II. 実験方法

A 重合に及ぼす pH の影響をみるために、アクリロニトリル 15 g に過硫酸アンモンを単量体に対し 3.99%，重合系の pH を調節するために 0.1 N 硫酸または 0.1 N カセイソーダを所定量、蒸留水を加えて全容を 600 cc とし、温度を 70°C に上げて重合を行わせる。所定時間ごとに試料を抜きとり、重合率、乾燥重合体の重合度を測定する。また重合前後の重合系の pH を室温において測定する。重合度は溶媒に 60% ロダソール水溶液を使用し、20°C において測定し次式から計算したものである。

$$[\eta] = 0.5 \times 10^{-4} \bar{P}^{0.9}$$

($[\eta]$: 極限粘度, $\bar{P}$: 重合度)

B 吸着試験においては、アクリロニトリル 15 g に、単量体に対し 3% のアビスイソブチロニトリルを溶解し、所定濃度の塩酸水溶液 300 cc を加え、70°C において重合を行わせた。2 時

間後、室温に冷却してろ過し、ろ液の酸濃度をブロムフェノールブルーを指示薬としてカセイソーダ溶液で滴定し、重合前の濃度と比較する。このような重合においては、重合中靑酸が発生するので、この量を考慮する必要がある。靑酸はアンモニア水、ヨウ化カリを加え硝酸銀溶液で滴定する方法によって濃度を標定した⁴⁾。

塩化カルシウム吸着量は、上述の塩酸水溶液にあらかじめ塩化カルシウム 0.15 g を溶解しておき、重合前後の溶液中のカルシウム量を、シュウ酸塩として分離して過マンガン酸カリ溶液で標定する方法によって決定した。

以上の重合はすべて窒素気流下において、かきまぜ下に行ったものであり、pH の測定はガラス電極によったものである。また B の実験におけるアクリロニトリル濃度変化による容積変化は、重合前後の溶液の比重の測定から決定したが、実際の変化は小さい。

第 1 表 pH と重合速度、重合度

No.	1			2			3		
	pH	α	$\bar{P}$	pH	α	$\bar{P}$	pH	α	$\bar{P}$
時 間 (min)									
0	2.0			3.4			4.8		
10		4.9	—		5.2	—		6.2	—
20		13.0	1890		12.9	2240		13.4	1580
30		21.8	2000		21.1	2260		19.8	1980
45		31.7	2000		31.0	2380		22.5	1640
60		36.4	1940		36.4	2100		26.0	1520
90	2.0	46.0	1820	3.4	43.2	2040	4.6	36.4	1240
No.		4			5			6	
時 間 (min)									
0	6.0			7.2			8.2		
10		5.4	1180		4.0	—		4.3	—
20		11.5	1340		9.8	1260		9.8	1560
30		15.6	1340		15.6	1240		17.8	1740
45		21.3	1340		19.3	1300		19.5	1700
60		24.3	1020		20.9	1240		24.1	1490
90	5.0	28.7	1140	6.4	22.9	1260	5.2	27.6	1480
No.		7			8			9	
時 間 (min)									
0	8.8			9.6			10.9		
10		3.7	—		3.6	—		3.5	—
20		8.4	1480		6.1	1280		6.0	940
30		10.0	1240		10.9	860		7.9	940
45		11.5	1400		13.1	1160		10.3	840
60		12.6	1320		14.7	1100		13.5	700
90	5.4	16.1	1240	5.6	15.2	1020	5.8	15.0	900

α : 重合率 (%) $\bar{P}$: 重合度

4) 長尾, 内田, 山口, 工化 59, 1211 (1956).

† 本報告を「アクリロニトリル重合体に関する研究 (第 25 報)」とする。

* 帝国人造絹糸株式会社研究所：岩国市大字今津。

1) 長尾, 内田, 山口, 工化 59, 695 (1956).

2) M. Uchida, H. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29, 928 (1956); 内田, 長尾, 工化 60, 333 (1957); 内田, 長尾, 工化 60, 337 (1956).

3) 岡村, 長尾, 高分子化学 7, 408 (1950).

III. 実験結果および考察

硫酸またはカセイソーダ溶液の添加により重合系の pH を変化させて重合を行わせた結果は、第1表のとおりである。

この結果をみると、重合系の pH は比較的低いところでは開始時と終了時で変化は少ないが、アルカリ側において重合を開始したものは、重合終了後いずれも pH は 5~6 の間の値となっている。過硫酸塩は酸性側で分解速度は大きく⁸⁾、また単量体の存在は、分解速度を水溶液系の分解から変化させないから⁹⁾、アルカリ側における重合後の pH の低下は、とくに強アルカリ側においては、アクリロニトリル (AN) の加水分解によるアクリル酸の生成とアンモニアの離脱によるものであろう。重合系の pH と重合性との間の一般的傾向は、pH の低い処では重合速度が大で重合度も高いが、pH が大きくなるにしたがって、重合速度は小さくなり、重合度も低くなることである。この傾向はたとえば第1表に示す重合開始時の pH 10.9 の変化の過程においても現われている。すなわちこの例では重合の進むにしたがって pH は低くなり、そのために起る重合度の上昇と、重合後半に現われる重合度低下の傾向と相重なって、重合度に極小値が現われることから、重合過程においても pH の影響が現われてくることを示している。この傾向を更にくわしく検討するために、AN の初濃度を a とし、 t 分後の重合量を x とし、重合速度が1次式で示されるとして速度定数を K とおけば、

$$\ln a/(a-x) = Kt$$

より図式的に K を求めることができる。この場合、とくにアルカリ側では重合の進行とともに pH は酸性側に移行するので、 K は低重合率で比較する必要がある、実際にも pH が大きいほど直線になる時間は短かった。また重合度の比較もなるべく重合率の低いところで比較しなければならないが、ここでは重合率、重合度曲線を描き 15% 重合率における重合度を図から求めて比較した。この結果は第1図のとおりである。

第1図から pH の増大にともなう重合速度および重合度の低下が明瞭である。この重合速度の変化は、おそらくジエン化合物

の重合速度と

第1図 重合に及ぼす pH の影響

と、解釈され

る⁸⁾ ところか

らも、また前述の触媒分解速度の pH の増大に伴う低下⁹⁾ から、pH の増大による重合速度の低下は理解出来る。しかしながら単に pH の増大が触媒の分解速度のみを低下させるのなら、重合度は増加するのが普通である⁹⁾。pH 2 と 3.4 の場合の結果はこれを示しているがそれよりは低下の傾向をたどっている。前述のように、水性重合においては重合体は溶液系から分離し、溶液中の単量体はこの活性粒子に吸着され、この吸着系で重合が進行するものであるから、溶液系の pH はこの粒子の単量体の吸着量あるいは吸着状態に変化を与えることが予想される。あるいは一方において、AN 自体が pH によってその重合性を変化することによって、このような結果を生じたということも考えられる。ただ強アルカリ側の重合では AN の加水分解が起ると考えられるので、この場合はアクリル酸の共存する重合となるので除外して考えることとする。

この AN の重合性が pH によって本質的に変化するものであるかどうかを考察する意味において、まず重合過程における酸の吸着をしらべた。すなわち AN が酸と比較的強い相互作用をもち、そのために AN の重合性に変化が現われるものならば、重合の進行にともなう水溶液中の AN は活性重合体粒子に移行し、重合が進行するので、水溶液の酸濃度は低下するはずである。この実験は、酸に無関係な触媒アゾビスイソブチロニトリルによって可能である。また重合に際しては、前述のように青酸が

第2表 重合過程における吸着

No.	単量体組成 (%)	重合体量 (g)	重合前後の pH	HCN ($\times 10^3$ mmol)	HCl 換算吸着量 ($\times 10^3$ mmol)	吸着 CaCl ₂ 量 (mg)	HCl 換算吸着量 ($\times 10^3$ mmol)	吸着 HCl mmol / 100 g ポリマー	吸着 CaCl ₂ mg / 100 g ポリマー
1	AN 100	9.36	1.35~1.35	9.2	24	—	33.2	3.55	—
2	"	8.13	2.25~2.25	21.9	13.7	—	35.6	4.38	—
3	"	9.56	3.1~4.1	11	34.1	—	45.1	4.72	—
4	"	8.44	2.45~2.5	20.4	17.7	—	38.1	4.52	—
5	"	4.75	4.3~4.55	32.0	— 4.4	—	27.6	5.81	—
6	"	8.86	3.4~5.5	13.3	15.6	—	28.9	3.26	—
7	"	8.48	2.4~2.5	19.6	21.9	6.2	41.5	4.40	73
8	"	7.92	3.4~4.1	11	17.7	— 4.4	29.0	4.08	— 61
9	"	6.62	4.4~5.15	29.5	0.24	— 2.9	29.7	4.48	— 43
10	AN MA 92 8	4.97	2.6~2.6	34.4	— 27.7	19.5	—	—	392
11	AN VAc 92 8	7.58	2.5~2.5	2.4	— 168.8	5.9	—	—	77
12	AN EA 92 8	7.73	2.45~2.5	12.1	5.2	12.4	—	—	160
13	AN MMA 95 5	2.49	2.3~2.35	15.7	1.9	1.1	—	—	44
14	AN MAA 92 8	2.97	2.2~2.2	8.5	—	16.3	—	—	549

5) I. M. Kolthoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3055 (1951).

6) I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, E. M. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1439 (1953).

7) L. H. Howland, V. C. Neklutin, R. W. Brown, H. G. Werner, *Ind. Eng. Chem.* 44, 762 (1952).

8) F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. J. Meehan, "Emulsion Polymerization" p. 405, Intersci. Publ. New York (1955).

分離してくるが、この青酸は溶液の pH によっては系外に離脱するので溶液中に見出される青酸量は pH の高いほど多い。重合過程において見出されるアルカリ滴定による酸濃度の変化は、共存青酸量だけ差引かれているので、実際の酸濃度の変化は、別に求められた青酸量を加えたものである。これらの結果を第 2 表に示した。

まず酸濃度を変化して行った AN のみの重合の結果は第 2 表の 1~6 である。このような重合においては、少量の重合体が形成されるとほとんど大部分の単量体が吸着され、この重合体-単量体系において重合が進行するものであるから、もし単量体が酸あるいは水素イオンと結合力をもち、重合体へと転化し、その結合量が酸濃度に影響されるものとするれば、酸濃度の増加とともに重合後の水溶液中の酸濃度の変化は大となるはずである。もし単量体のみがその影響をうけ、重合体は一定量のみを吸着するとしても、単量体は大部分重合体に吸着されるので、酸結合量を残存単量体で割った値においても変化が現われるはずである。また青酸の吸着ということも考慮されなくてはならない。以上の考えは青酸吸着量は重合体に対して一定としたものであり、かつ重合過程で温度触媒条件が一定ならば大体同程度の青酸の発生が考えられ、水溶液中に出た青酸と平衡関係を保つとすれば、酸濃度の高いところでは系外への離脱による青酸濃度の低下があり、この場合にはむしろ重合体中の青酸量は低くなる傾向が考えられるから、強酸を吸着すべき量を低下させるとは考えられず、むしろ溶液の酸濃度変化は高く出てよいはずである。しかし実験結果はこれを否定しており、重合率も大体同程度で塩酸吸着量には大きな変化は見られない。要するに AN の水性重合においては、重合の進行によって酸の吸着が行われるが、その量は微少であり、かつ媒体の pH によって大きな変化はないことがわかった。ただこの場合 AN の加水分解が考えられるが、このときはアクリル酸とアンモニアが滴定に影響すると考えられるが、全酸濃度には生成しても変化はないし、実際にもロ液中にアンモニアは検出されなかった。

第 2 の方法として次の実験を行った。すなわち比較的に親水性の低い点において AN とはまったく異なった性質をもつ塩化ビニリデン (VdCl) を共モノマーとして選び、この乳化重合を行った場合の結果が第 3 表である。

第 3 表 pH と共重合体組成

No.	酸アルカリ添加量 (cc)	重合率 (%)	共重合体組成 AN wt%	η_{sp}/C
1	H ₂ SO ₄ 0	84.8	38.5	0.205
2	" 1	86.8	39	0.222
3	" 2	84.4	39	0.240
4	" 3	80.4	39	0.251
5	" 4	83.3	38	0.257
6	" 5	84.0	37	0.267
7	NaOH 1	88.0	38	0.210
8	" 2	84.6	38	0.201
9	" 3	84.5	41	0.206
10	" 4	87.8	39.5	0.211
11	" 5	61.7	35	0.198

注) AN 37.5 g, VdCl 62.5 g, 単量体に対しエマルジョン 10 1%, 過硫酸カリ 0.2%, 重亜硫酸ソーダ 0.4%, 蒸留水 5 倍量 (pH 5.4); 窒素気流下 25°C 重合; η_{sp} は 2 g/l のシクロヘキサノン溶液比粘度 (20°C)

これは重合系に所定量の 0.1 N 硫酸および 0.1 N カセイソーダ溶液を添加して媒体の pH を変化し、共重合させてその共重合体の組成の変化があるかどうかを示したものである。これはまた共重合の場合の e 値において相当に距りがある⁹⁾ので、この目的に使用できる単量体であると考えられる。両単量体の性質の相違

から、もし AN の pH による重合性の差異が強く現われるものとすれば、共重合体組成にはある程度の差異が現われることが期待される。しかしこの実験の結果はまったく同一の組成を示している。以上の実験の結果から考えると、AN の重合性の差異というものは、重合過程における活性重合体粒子の性質の pH による変化が重要な因子であり、AN 自体の本質的な重合性の変化はあったとしても、それほど大きな影響をもつものではないと考えられる。

重合過程における活性粒子の性質に変化を与えることに関連して、塩類も重要であるので¹⁰⁾、これについて実験を行った。一例として塩化カルシウムを用いた時のカルシウムの吸着を測定した結果が第 2 表 7~9 である。ここに示した (一) なる符号は、重合後逆に水溶液中のカルシウム濃度が増加していることを示すものである。このような重合系では、重合体は水を多量に含んだ状態で析出してくるので、このような重合体の凝集体の中に存在する水の中には、カルシウムが少ないためと考えられる。しかしながら、この程度の水溶液の濃度増加は、AN 40 g に対して 10cc 程度の水が重合体系に移行した程度のものである。しかし媒体の酸濃度の高い場合には吸着が起っているので、塩類の浸透に対しては比較的粗な凝集体が生成するものと考えられる。この塩類が存在する場合にも、ポリマーあたりの酸吸着量には大きな変化はない。このように考えてくると、活性重合体粒子の性質を変化させる因子は、酸と塩の両者の作用であり、過硫酸塩等の塩類触媒では、触媒濃度のみならずその分解生成物の量が重要となってくるであろう。このように粒子状態が変わるために、カルシウムの吸着に変化が起るとすれば、粒子の性質を変えるもう一つの因子、すなわち共重合による変化が期待される。同一の酸濃度で種々の共重合体について比較した結果が 7, 10~14 である。共重合に使用された他の単量体は、アクリル酸メチル (MA), 酢酸ビニル (VAc), アクリル酸エチル (EA), メタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸 (MAA) である。この場合単量体はそれぞれ AN と混合して 8% を使用したが、MMA の場合は粒子状でえられず、粒子と溶液の分離が困難であったので、5% を使用した。しかしながらエステル類はその程度に大小はあるがケン化が起り、ロ液中の酸濃度の変化は小さく、逆に増加しているものもあり、とくに VAc において著しい。したがって純粋な共重合体の吸着は求められなかったが、このようにして作成した共重合体の吸着量は、MMA < AN ポリマー < VAc < EA < MA の順に大きくなっている。しかし MAA の場合はきわめて大きな値である。このことはこれらの共重合体のジメチルホルムアミド溶液から作成したフィルムのカチオン染料に対する染着性がとくに MAA 共重合体において MAA をごく少量導入しても著しくすぐれてくる¹¹⁾ことと比較して興味深い。要するに比較的少量の他の性質の単量体の導入によって共重合体をつくる場合、その単量体の性質によってカルシウムの吸着量も異なってくるし、AN ポリマーの性質はそれ相応に改変をうけるので、粒子の性質にも相当の変化があることが期待される。

終りに臨み発表を許可された会社当局に感謝する。

9) T. Alfrey, Jr., J. J. Bohrer, H. Mark, "Copolymerization" p. 64, p. 81.

10) 内田, 長尾, 工化 60, 496 (1957).

11) 未発表; H. Reichert, A. Hunyar, *Faserforsch. Textiltech.* 7, 546 (1956).