電解重合におけるアクリロニトリルの自己アニオン テロメリゼーション†

浅原 照三*・妹尾 学*・土屋 満*

Self-anionic Telomerization of Acrylonitrile in Electrolytical Polymerization

Teruzo ASAHARA*, Manabu SENO*, Mitsuru TSUCHIYA*

During the surface treatment of metals by electrolytical polymerization, it was observed that the molecular weight of poly-acrylonitrile, which forms the adherent film, was decreased together with the increase in the number of its molecules in the presence of styrene. As the results of detailed investigation, it was confirmed that chain transfer reaction happened in the presence of styrene from reactive side of polymer to monomer. Then, the extent of the chain transfer was evaluated under many experimental conditions and also kinetic consideration was taken of these phenomena. It was further confirmed that the same chain transfer reaction as above also happened in the presence of benzene. It was presumed from these results that the chain transfer would be shifting of hydride, which was stabilized by benzene ring.

1. 結 言

先に種々のモノマーの電解重合により電極金属板上にポリマー皮膜を形成しうることを報告した¹⁾。またアクリロニトリル単独系および他の種々のビニルモノマー共存系でのポリマー皮膜の形成について詳細に検討した²⁾。このときアクリロニトリルに対する他のビニルモノマーの共重合反応性はポーログラフ半波電位の順に一致すること、およびこの不均一反応系においてもアクリロニトリルとスチレンは共重合せず、同時にアクリロニトリル生長末端の連鎖移動が顕著に起こり、スチレンの存在がアクリロニトリルの自己テロメリゼーションを促進する効果があることを示した。生成オリゴマーがメチル基の吸収および共役系のニトリルによると思われる赤外吸収を示すことから、連鎖移動はヒドライドイオンの移動によって起こることが推定され、スチレンはこのヒドライドイオンを安定化させる効果をもつことが期待される。これらの点をさらに確かめるために、スチレン-アクリロニトリル系の電解重合によるアルミニウム電極上へのポリマー皮膜の形成をさらに詳細に検討した。その結果について報告する。

2. 実 験

実験方法はすべて前報²⁾に記載した方法と同じである。電解液の総量は 50 g アクリロニトリルとスチレンあるいはベンゼンとのモル比をいろいろに変えた。支持塩には p-トルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム (McKee塩) 2×10^{-2} mol./l を用いた。電解は定電流で行ない、温度は 20°C に保った。陽極にはカーボン、陰極にはアルミニウム板を用い、電解前後のアルミニウム板の重量変化からポリマー収率(析出率)を求め、分子量は vapor pressure osmometer を用いて測定した。

3. 結果および考察

アクリロニトリル-スチレン系の実験条件および結果を第1表にまとめて示す。

前報²⁾に記載したように、アクリロニトリルの陰極開始重合は次に示すようにアニオン機構で進むと考えられ

るので、停止反応が自己環化のような一分子停止するのであれば、³⁾ 電子 2 個あたり 1 個のポリマーを生成することになる。

しかしすでに示したように、ポリマー収量、分子量および通電量から求められる電子 2 個あたり生成されるポリマー分子数には、アクリロニトリル単独系の場合には 1 に近いが、スチレン共存の条件では 1 以上となる。このことはポリマー生長端からモノマーに連鎖移動が起こり、新しく活性種を生成するためと考えられる。連鎖

† 電解重合による金属表面処理の研究(第3報)

* 東京大学生産技術研究所(東京都港区六本木)
The Institute of Industrial Science, The
University of Tokyo

第1表 溶媒としてスチレンを用いた場合の実験条件及び結果

実験条件				結果			実験条件				結果		
系		電解条件					系		電解条件				
m _{AN}	m _{ST}	c.d.	t	w	m.w.	n	m _{AN}	m _{ST}	c.d.	t	w	m.w.	n
0.30	0.69	1.65	10	2.44	570	4.6	0.74	0.25	2.20	10	1.47	670	5.1
〃	〃	1.65	15	3.45	570	4.3	〃	〃	2.20	15	2.20	740	5.1
0.30	0.69	1.65	5	1.47	560	5.6	〃	〃	2.20	5	0.74	740	4.8
〃	〃	1.10	10	1.87	550	5.4	〃	〃	3.85	10	2.16	650	4.6
〃	〃	0.55	10	1.22	490	8.0	〃	〃	0.55	10	0.44	700	6.2
0.56	0.43	2.20	10	1.57	590	4.3	0.88	0.11	2.20	10	0.90	560	5.2
〃	〃	2.20	15	2.64	660	4.3	〃	〃	2.20	15	1.43	770	4.0
0.56	0.43	0.55	10	0.63	490	8.3	〃	〃	2.20	5	0.30	880	2.2
〃	〃	2.20	5	1.08	620	5.6	〃	〃	3.85	10	1.42	740	3.5
〃	〃	3.85	10	3.40	670	4.7	〃	〃	0.55	10	0.03	430	1.0
—	—	—	—	—	—	—	1.00	0.00	2.20	5	0.18	1400	1.1

m_{AN} ; アクリロニトリルのモル分率 t ; 通電時間 (min) n ; 連鎖移動数
 m_{ST} ; スチレンのモル分率 w ; 析出率 (wt. %)
 c.d. ; 電流密度 (A/dm²) m.w. ; 分子量

移動数 n を同じく第1表に示した。

第1表にみられるように、アクリロニトリルの電解重合でスチレンの存在は、生成ポリマーの分子量を下げ、分子数を多く (n が大) していることが明らかである。すなわち、スチレン量が多くなるとともに、2 電子あたり生成されるポリマー数は多くなり、各生長端について 3~5 回程度の連鎖移動が起こっていることになる。分子量および連鎖移動数に対する電流密度および通電時間の影響については一般的傾向は顕著ではないが、概して電流密度が高くなると、分子量は大きく、連鎖移動数は小さくなり、通電時間が長くなると、分子量は大きく、連鎖移動数は小さくなる傾向がみられる。本実験の範囲内で連鎖移動数の最大値約 8 は、アクリロニトリルモル分率 0.56 および 0.30 における 0.55 A/dm², 10 min の条件で起こっている。

電流密度は重合開始反応速度を規定するので、電流密度が小さく活性種濃度が低いときは連鎖移動が起こりやすいこと、および通電時間が長いほど電極面上への析出ポリマー量が多くなり、その存在では連鎖移動が起こりにくくなることを考えれば、上の結果は説明できる。

一方、生成ポリマーの赤外吸収スペクトルの解析の結果、生成ポリマーはメチル基と共役系ニトリル基の吸収を示すことから、連鎖移動はハイドライドイオンの移動によると推定される。スチレンの存在で連鎖移動が著しく起こるということは、スチレンがハイドライドを安定化する能力があると考えられる。

結果を速度論的に解析するために、次の反応機構を考

第1図 スチレン溶媒でのアクリロニトリルの自己アニオンテロメリゼーションの速度論的解析

える。

(M ; モノマー, C*, 活性種, P, ポリマー)

よって、C* について 正常状態を仮定すると、動力学的鎖長 DP は、

$$DP = \frac{V_p}{V_{t1} + V_{t2}} = \frac{R_p[M]}{R_{t1}[M] + R_{t2}}$$

変形して

$$\frac{1}{DP} = \frac{R_{t1}}{R_p} + \frac{R_{t2}}{[R_p M]}$$

第2図 ベンゼン溶媒での連鎖移動数とアクリロニトリルのモル分率との関係

第1図に、 $1/DP$ を $1/[M]$ に対してプロットした。実験値はほぼ直線上にのり、この取扱いが妥当であることがわかる。図から明らかなように、通電時間が大きくなると、 Rt_1/Rp は大きく、 Rt_2/Rp は小さくなる。したがって成長反応速度定数 Rp を一定と仮定すれば、通電時間が大きくなると、連鎖移動が促進され、停止反応が抑制されることになる。この傾向はアクリロニトリル濃度が高い場合には第1表の結果で確かめられるが、アクリロニトリル濃度が小さくなるとむしろ逆の結果を示し、したがって生長反応速度はアクリロニトリル濃度が低いときには一定と考えることはできない。

第3図 ベンゼン溶媒でのアクリロニトリルの自己アニオンテロメリゼーションの速度論的解析記号は第2図と共通

電流密度が高くなると、 Rt_1/Rp は初め減少し次いで増加する傾向を示し、 Rt_2/Rp は初め増加し次に減少する傾向を示す。この場合にも第1表の結果と合わせて考えると、アクリロニトリル濃度が大きい場合には、成長反応速度定数はほぼ一定と考えられるが、アクリロニトリル濃度が小さい場合には、スチレン濃度の増加により生長反応速度は減少し、その結果、連鎖移動反応および停止反応が相対的に促進されるようになると考えられる。

以上のように、スチレンは直接アクリロニトリルとの共重合に入ることはないが、活性端のモノマーへの連鎖移動を促進し、アクリロニトリルの自己テロメリゼーションを起こすことが確かめられた。この効果がスチレンのどの部分に起因するかを確かめるために、同じベンゼン環をもつベンゼンの共存下で同種の実験を行なった。実験条件および得られた結果を第2表に示す。

表から明らかなように、ベンゼンの添加により連鎖移

第2表 溶媒としてベンゼンを用いた場合の実験条件及び結果

実験条件				結果			実験条件				結果		
系		電解条件					系		電解条件				
MAN	MBZ	c.d.	t	w	m.w.	n	MAN	MBZ	c.d.	t	w	m.v.	n
0.26	0.73	2.20	5	1.88	730	4.1	0.68	0.31	2.20	5	0.68	670	4.9
"	"	2.20	10	2.62	710	3.0	"	"	2.20	10	1.31	600	5.3
"	"	2.20	15	2.79	730	2.0	"	"	2.20	15	2.09	540	6.2
"	"	1.37	10	2.43	740	4.3	"	"	1.85	10	1.94	760	3.5
"	"	0.55	10	1.11	690	5.2	"	"	0.55	10	0.40	570	6.8
0.49	0.50	2.20	5	1.04	430	7.9	0.85	0.14	2.20	5	0.24	710	2.2
"	"	2.20	10	1.83	620	4.8	"	"	2.20	10	0.67	620	3.5
"	"	2.20	15	2.95	560	5.7	"	"	2.20	15	0.98	530	3.9
"	"	3.85	10	1.70	610	2.6	"	"	3.85	10	1.93	680	5.2
"	"	0.55	10	0.65	460	9.2	"	"	0.55	10	0.02	340	0.8

MAN ; MBZ ; アクリロニトリル, ベンゼンのモル分率

c.d. ; 電流密度 (A/dm^2), t ; 通電時間 (min) ; 析出率 (wt. %), m.w. ; 分子量, n ; 連鎖移動数

動数 n は 1 よりかなり大きく、連鎖移動がこの場合にも顕著に起こることが確かめられる。ただしこの場合ベンゼン濃度の影響はかなり特徴的で、アクリロニトリルとベンゼンとの mol 比がほぼ 1:1 のとき、分子量は極小、連鎖移動数は極大をとる。この関係を第 2 図に示した。そしてベンゼン濃度が mol 比にして 0.5 以上の場合には、ポリマー析出量は通電時間および電流密度が大きくなると飽和する傾向を示し、連鎖移動数は通電時間および電流密度が大きくなると減少する傾向を示す。

スチレン共存系の場合と同様に、重合度の逆数をアクリロニトリル濃度の逆数に対してプロットした関係を第 3 図に示す。この場合にもほぼ直線関係が認められるが、二三の異常な効果が見出される。すなわち、通電時間が大きくなると、直線の傾斜が正から 0 をとおって負に変わる。傾斜が 0 または負であるということは、さきに示した速度論的な解析では説明することができない。しかももしこの機構が正しいとするならば、実際に反応が行なわれる電極近傍でのアクリロニトリル濃度が、ここで用いた溶液内部での濃度と等しくないと考えなければならぬ。第 3 図の傾斜が電流密度、通電時間により大きく変化する事実、電極界面にある物質が選択的に吸着されるという報告⁴⁾、および反応の進行により電極近傍で

アクリロニトリルが選択的に消費されるという事実を考え合わせるとき、この効果が強くきくと考えることは妥当と思われるが、この問題についてはさらに異なる立場からの詳細な検討が必要であろう。

4. 総 括

アクリロニトリルの電解重合による金属表面処理の過程で、スチレンが共存すると皮膜を形成するアクリロニトリルポリマーの分子が低下し、分子数が増加する現象を詳細に検討し、スチレンの存在でポリマー活性端からモノマーへの連鎖移動が起こるためであることを確かめた。さらに種々の実験条件で連鎖移動の程度を評価し、速度論的な考察を加えた。またベンゼンの共存においても、同種の連鎖移動が起こることを確かめ、連鎖移動がベンゼン環により安定化されたハイドライドシフトによるものであることを推定した。(1968—8—24受理)

文 献

- 1) 浅原, 妹尾, 土屋, 本誌, **19**, 511 (1968)
- 2) 浅原, 妹尾, 土屋, 本誌, **20**, 2 (1969)
- 3) 浅原, 妹尾, 土屋, Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中
- 4) 浅原, 妹尾, 新井, Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中

黒色クロムメッキの研究†

江口 晴一郎*・城間 成信*

Studies on Electrodeposition of Chromium from Oxalic Acid Bath

Black Chromium Plating (Part 2)

Seiichiro EGUCHI and Shigenobu SHIROMA

In an attempt to carry out the electrodeposition of black chromium from chromic acid-oxalic acid bath, several investigations were made by means of Hull cell test and plating test.

The results obtained were summarized as follows.

(1) The electrolyte was prepared by dissolving one or more of sulfuric acid, sodium fluosilicate, ammonium persulfate, sodium thiosulfate, etc. in chromic acid-oxalic acid solution and further dissolving nitric acid and its salts in the above bath. Black chromium plating having excellent throwing power and uniform color tone was obtained from the above electrolyte. It was important under these conditions that the concentrations of both chromic and oxalic acids in the bath should be kept constant during the electrolysis.

(2) When the temperature of electrolyte for obtaining black chromium plating was lower, the available range of current density was wider. The optimum current density was found in the range of 10~30 amp./dm².

1. ま え が き

† シュウ酸浴からのクロムメッキの研究(第2報)

* 大阪府立工業奨励館 東大阪分館(東大阪市高井田中)

Ind. Res. Inst., Osaka Pref.

現在、工業的に用いられている黒色クロムは、硫酸の非常に少ないクロム酸溶液に酢酸¹⁾メタバナジン酸アンモニウム²⁾、硝酸ナトリウム³⁾、尿素⁴⁾、ケイフッ化物⁵⁾およびスルファミン酸⁶⁾などを添加して、低温の高電流密度の条件下で得られている。しかし、これらの黒