

鹽化ヴィニルの重合

溶液中の接觸熱重合

喜多研究室

農學士 松田 順次郎

工學士 松本 昌一

最近、P—C 纖維、ヴィニオン、等の合成纖維が獨、米で時を同じうして出現し、特殊用途を持つた合成纖維として注目を惹いてゐる。P—C 纖維はポリ鹽化ヴィニルの鹽素化物、ヴィニオンは鹽化ヴィニルと醋酸ヴィニルとの共重合物であるといはれて居る。我々は鹽化ヴィニル系合成纖維の研究を行はんとし、先づポリ鹽化ヴィニルを合成し、是を紡糸して纖維を得る研究を行つて居り、昨秋の日本化學纖維研究所の講演會では、ポリ鹽化ヴィニルの二三の粘度的性質について報告した。（日本化學纖維研究所講演集、第5輯、19（昭和15年）、此處では鹽化ヴィニルの重合に就て行つた二三の實驗結果を報告する。

鹽化ヴィニルの重合に關する研究は既にかなり行はれ報告、特許等も多い。しかし、他のヴィニル化合物、例へば、スチロール、醋酸ヴィニル等に比べては詳細な研究、特に重合の動力學的研究、重合條件と生成重合物の重合度との關係を明確にする研究は發表されて居ない様である。

重合物の分子の大きさ、則ち分子量乃至重合度は重合物の物理的乃至物理化學的性質を支配する重要な一因子であるから、重合の際の條件と、生成重合物の重合度との關係を明かにし、任意重合度の重合物を得られるやうにする事は大切な事と思はれる。我々はこの點に留意して鹽化ヴィニルの重合をおこなつた。

重合の研究には、最も簡単な單量體の熱重合から始めるのが普通であるが、鹽化ヴィニルは沸點、 -13.9°C の物質（蒸氣壓の測定、L. I. Dana 及び其共同者 J. Am. Chem. Soc. 49, 2801, (1927)）であるから、重合は加壓下で行はねばならぬ。其の爲、なるべく蒸氣壓を下げ、又反應溫度を下げる（之も間接に蒸氣壓を下げる）ために溶液中で觸媒を用ひて重合をおこなつた。又鹽化ヴィニルのみで重合をおこなふと堅いかたまりとして重合物が得られ、後の處理を困難にする。溶劑としては單量體及び重合體の溶劑である二鹽化エチレンを用ひた。二鹽化エ

チレンは鹽化ヴィニルの良好な吸収劑で、0°C で略々等量の鹽化ヴィニルを吸収する(佐久間, 電氣化學 9, 65, (昭和19))から蒸氣壓を下げるにも適當と思はれる. 觸媒としては過酸化ベンゾイルを使用した.

鹽化ヴィニルは, 實驗室的に便利な, 二鹽化エチレンを酒精アルカリで脱鹽酸する方法を用ひた. 大體は P. Pawlwitsch C. Z. 107, II, 189, (1936). の處法に従つたが, 既に山田正盛氏(第62回工業化學會關西支部常會講演昭13, 6, 16)の指摘された如く, 水は不必要で, アルコールのみを媒體として用ひた方が良いやうである. 實驗の數例を下に示す.

二 鹽 化 エチレン g	NaOH g	酒 精 cc	鹽 化 ヴィニル %	收 率 (二鹽化エチレン基準 の理論量に對する)
100	55	50	71	
103	60	100	77	
150	70	100	85	
100	61	150	82	
150	100	200	85	
100	50	200	92	

鹽化ヴィニルの捕集はドライアイスアルコール寒劑を用ひた.

重合容器は肉厚ガラス管を用ひ, アルカリ, クロム混酸で洗ひ水洗風乾せる物を用ひた. 此に容積の目盛を付けておき, 鹽化ヴィニルを入れて其の容積, 及びその時の寒劑槽の溫度を讀んで, 比重から鹽化ヴィニルの重量を求めた. 比重は L. I. Dana (前出)の測定値を, -13°C 以下に外搜して求めた. ガラス管に重合試料(單量體, 觸媒, 溶劑)を入れ終つてから, 寒劑で冷却しつゝバーナーで上端を熔封し, 恒溫槽中に靜置して重合させた. 恒溫槽は光をさけるため墨汁の溶液を入れた.

定時間後に, 封管を取り出し, 冷却して封管を割り, 内容物を取り出し, 溶劑を多量に加へて均一なゾル溶液として, 此に數倍量のメタノールを加へて, 白色絮狀の沈澱を生ぜしめ, 濾過乾燥して秤量した.

重合物の重合度は主として二鹽化エチレン, 時にはニトロベンゾールに溶解して稀薄溶液の比粘度を測定して H. Standinger 等の實驗値 (Ann. 541. 151~195, (1939), 纖維文獻集 4, 227, (1940))に基き, 次式から計算した,

$$\eta_{sp}/c < 0.05 \quad \eta_{sp}/c = KP \quad K = 1.3 \times 10^{-4} \quad (1)$$

$$\eta_{sp}/c > 0.05 \quad \eta_{sp}/c = KP^{\frac{1}{2}} \quad K = 0.00283 \quad (2)$$

(1)式はテトラヒドロフラン, デオキサソ (2)式はテトラヒドロフラン溶液で求められた實驗値に基く物で(2)は櫻田教授による(日本化學纖維研究所講演集第5輯, 33, (昭15)) (1)の

範圍では二鹽化エチレン・ニトロベンゾールについても式が成立するが(2)の範圍では、テトラヒドロフランの入手困難のため比較實驗が出来ず、テトラヒドロフラン溶液と同一粘度を與へるか否かは解らぬが同じとして計算した。但し本報告では殆ど皆低重合度の物ばかりで(2)を用ひることはなかつた。

實驗結果

第1表に示す實驗では全重合反應速度は大體一次反應式に従ふものゝ如くである。重合度も反應の始から終まで一定である。此らの事はスチロール・トルオール溶液で過酸化ベンゾイルを觸媒として行つた實驗でも見られた。(Schulz及 Husemann, (Z. physik. chem. B 39, 271)

第1表 鹽化ヴィニル二鹽化エチレン溶液の接觸熱重合

實驗 番號	全容積 (-16°C) cc	C 鹽化ヴィニル 3.2M/L (容積より 換算した) 鹽化ヴィニ ルg	Ckat 0.021M/L 時間 時	重合物 收量g	重合率 %	反應溫度 50°C 一次反 應とし て計算 したk	粘度的 平均重 合度
						鹽化ヴィニル 39.0g 二鹽化エチレン 80.0cc 過酸化ベンゾイル 0.600g	
21	22.6	7.53	2	0.452	6.00	0.0309	330
11	15.3	5.03	3	0.890	7.75	0.0268	320
22	21.9	7.30	6	1.76	24.5	0.0468	370
12	18.2	6.08	6.17	1.58	26.0	0.0488	300
13	18.7	6.15	8	1.62	27.0	0.0394	320
23	12.3	4.10	13.25	1.58	38.6	0.0368	320
24	15.9	5.30	20	2.83	53.4	0.0381	310
25	16.6	5.53	36.25	4.04	73.1	0.0360	280

(k_m=0.038) (P_m=320)

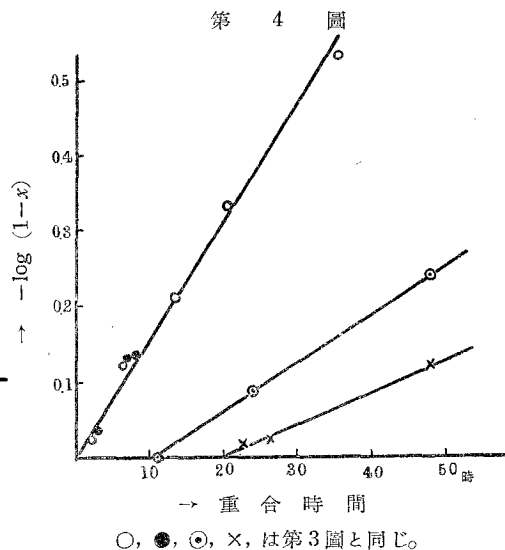
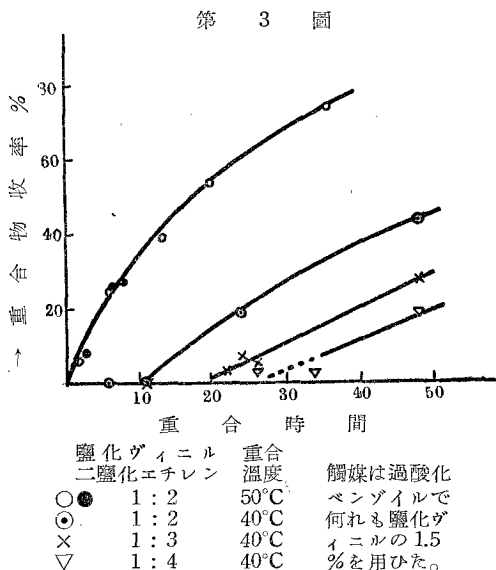
同じやうな條件で反應溫度を 50°C から 40°C に下げると第2表 A の如くなり明瞭に誘導期が表はれる。重合度は 320 から 400 に上る。

第2表 鹽化ヴィニル二鹽化エチレン溶液の接觸熱重合

實驗 番號	反應溫度 40°C		觸媒 g	重合 時間 時	重合物 收率 %	粘度的 平均重 合度
	鹽化ヴィ ニル g	二鹽化 エチレ ン cc				
A {	37	4.95	10	0.075	6	—
	38	9.90	20	0.15	11	—
	30	20.0	40	0.30	24	18.9
	31	20.0	40	0.30	48	43
B {	39	5.15	15	0.075	11	—
	43	(10)	30	0.15	22	—
	40	9.90	30	0.15	26	5.0
	36	20.0	60	0.30	48	27

C	44	(10)	40	0.15	26	3	—
	45	(10)	40	0.15	34	2	—
	32	9.40	40	0.15	48	18	330

更に溶劑で稀釋すると(單量體濃度, 觸媒濃度ともに減少)第2表 B, C, の如く誘導期は更に長くなる. 重合度はやゝ減少するが著しくはない. 後に示す如く溶液中の重合では觸媒濃度は



重合度に著しい影響を持たないやうであるから, 此の場合の僅かの重合度低下は單量體の濃度低下に基くものと思はれる. 第1表, 第2表の結果を圖示すると第3圖の如くである. 反應率を x とした時, $-\log(1-x)$ と重合時間をプロットすると第4圖の如くなり, 反應が始まると大體一次反應に従ふものと思はれる.

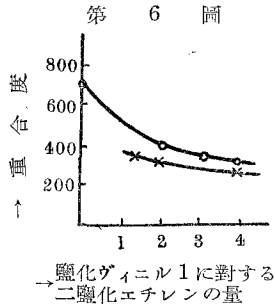
觸媒濃度の影響を見るために行つた實驗結果を第5表に示す. 觸媒濃度が減少すると誘導期が長くなり同時に反應速度も落ちる. しかし乍ら此の範圍では重合度には大きな違ひは見られず殆ど一定であつた.

第5表 鹽化ヴィニル二鹽化エチレン溶液の接觸熱重合

(鹽化ヴィニル濃度を一定にして觸媒濃度をかへたとき)

實驗 番 號	重合温度 40°C		觸媒 過酸化ベンゾイル			
	鹽化ヴィ ニル g	二鹽化 エチレ ン cc	過酸化 ベンゾ イル g	重 合 時 間	重合物 收 量 %	重合度
{ 40	9.90	30	0.15	26	5.0	—
{ 36	20.0	60	0.30	48	27	350
41	9.9	30	0.10	26	4.0	350
42	(10)	30	0.05	48	6	360
34	10.0	30	0.02	216	18	370

鹽化ヴィニルに對して觸媒を 1.5% 用ひた場合、之を二鹽化エチレンで稀釋して行く時の重合



× 50°C, 觸媒 過酸化ベンゾイルは
○ 40°C, 鹽化ヴィニルの 1.5%

度と稀釋比の關係は第 6 圖の如くで二鹽化エチレンを加へると重合度は急減し、後は薄めても大してかはらないやうである。

他の溶劑を用ひた實驗結果は第 7 表に示す。四鹽化炭素中では重合物は溶解せず粉末狀沈澱として得られる。重合速度は二鹽化エチレンの時と著しくは異らないやうであるが重合度は更に小である。スチロールの熱重合に於て含鹽

素炭化水素特に四鹽化炭素中で重合した物は、重合度が極めて低い事が認められてゐるが (H. Suess 及び A. Springer Z. physik chem A. 181, 87) 上の結果も此と符合するものと思はれる。メチルエチルケトン中では重合速度は非常におそく、しかも生成物の重合度は小であつた。ニトロベンゾール中では重合しなかつた。

第 7 表 種々の溶劑中の鹽化ヴィニルの重合

實驗番號	鹽化ヴィニル g	溶劑 cc	過酸化1) ベンゾイル%	重合溫度	重合時間	重合收率 %	重合度
(四鹽化炭素)							
1	15	15	2.0	約 50°	4.5	23	250
2	17	15	0.3	約 50°	16	17	220
6	8.6	10	1.2	50°	19	54	180
7	6.4	10	1.6	50°	19	57	130
26	19.	40	1.5	50°	約35	84	120
(メチルエチルケトン)							
55	6.1	10	1.2	50°	70	54	150
56	5.9	10	1.3	50°	70	61	150
(ニトロベンゾール)							
19	22	40	0.9	50°	5日	—	—

(1) 單量體鹽化ヴィニルに對する重量%

以上の結果から二鹽化エチレンを溶劑として、過酸化ベンゾイルを觸媒としては、相當な速さで高重合度の物を得る事は出来ないやうである。我々の實驗では重合度 300 以下の物は紡糸して纖維狀にしても、揉むと粉末狀にくづれる。従つて合成纖維を目標としては、少くとも 400 ~ 500 或は其以上の重合度がのぞましい。重合溫度を 30° に下ると重合度 700 程度の物を得たが重合時間が 1 週間以上を要して問題にならない。