

とすれば(13)式より,

$$\ln t = I_n A + E_A/RT \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{但し } A = \frac{1}{A_n C_0} \left(a - \frac{1}{0.582} \frac{k_p}{k_t} M_0 + R_t \right)$$

(14)式は鶴田四郎氏(日化, 64, 824, 昭18)の實驗結果を満足に説明し得る.

3) **重合初期に就て** 重合初期には低重合物を生ずる事が多い. 浦川は開封塊状(65°C)で得られたポリ醋酸ビニルを齡化して重合率0.6%の時はP 100, 1.4%で250, 5%以上では約800のポリビニルアルコールを得た.

今P 100の重合物0.6%を得る時, 全體の重合度が1.6であると(12)式で考える. 同様に1.4%の時も全體の重合度を4.5と考へ各々に就て ϵ を求め(12)式から0.6~1.4%重合の進む間の(MO₂)の消失量を求める.

又, 此の間の重合度, ΔP は

$$\Delta P = \frac{\int dM}{\int d(MO_2)_2} \dots\dots\dots (16)$$

で與えられる. ΔP , $\int d(MO_2)_2$, $\int dM$ を入れて計算すると,

$$k_t = K_R \times 5.9 \times 10^4$$

を得る.

終りに有益なる御忠言を賜つた松本昌一氏に御禮申上げる.

(昭和24年7月12日受理)

36. エチレンの高重合反應に關する研究 (第4報)

エチレンとスチロールの共重合

兒玉信次郎, 谷口五十二, 田中佐行, 多田尙義

エチレンとスチロールの共重合に關しては特許等にも記載されている所であるが, 吾々の實驗に就ても共重合反應が認められたので, 得られた結果の二三について報告する.

實驗結果 實驗に使用した反應管は内容積+2ccであり, 原料エチレンの純度は99.7%であつた. 尚ほ添加したスチロールはポリスチロールの分解蒸溜により得た.

實驗結果は第1表に示した. 表中スチロールの表面積とは反應管内のスチロールがエチレンと接觸する面積を示したものであり, 速度恒数とはエチレンの壓力の對數 $\log P$ と時間 t とは1, 2時間の間では直線になるので, スチロールのみの重合による體積の變化を無視してエチレンのみについて一次として計算した値であり, 粘度とはテトラリン溶液75°Cに於ける $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$ を示したものである.

尚ほ軟化點, 粘度に括弧を附してあるのは反應管を立てて重合した場合, 及びスチロール添加量を多くした場合, 明らかにポリスチロールと思われる部分があるのでこれを分離精製して

第 1 表

實驗番號	スチロール添加量 (cc)	スチロール表面積 (cm ²)	反應最高壓 (atm)	反應溫度 (°C)	速度恒數 k × 10 ⁴	軟化點 (°C)	粘度 (lim $\frac{\eta_{sp}}{C}$)
B-117	0.15		1250	250	1.0	102~105	-
B-114	0.3	1.0	1650	"	1.1	98~105	6.42
B-123*	6.0	1.1*	1570	"	1.2	92~97(94~104)	-
B-131*	3.0	"	1425	"	1.0	粘稠(101~109)	-
B-113	1.0	4.0	1590	"	2.1	96~104	5.78
B-122	4.5	9.4	1250	"	4.0	餅 狀	1.6
B-119	7.0	11.2	1500	"	5.25	"	1.6 (1.2)
B-120	11.5	13.6	1355	"	"	餅狀(84~98)	1.58(1.28)
B-118	15.0	14.4	1910	"	6.45	餅狀(-)	1.6 (-)
B-124	0.5	5.6	1615	260	2.2	95~98	4.68
B-130*	3.0	1.1	1665	"	1.38	粘稠(93~101)	-
B-127	0.5	5.6	1540	265	4.0	86~96	2.7
B-128*	3.0	1.1	1600	"	1.7	84~92(95~101)	1.75(1.2)
B-125	0.5	5.6	1560	270	4.6	86~90	2.5
B-126	"	"	1505	"	4.5	87~92	3.1
B-129*	3.0	1.1	1615	"	3.25	-	-

表中番號に[*]印のあるものは、反應管を立てて反應した場合である。

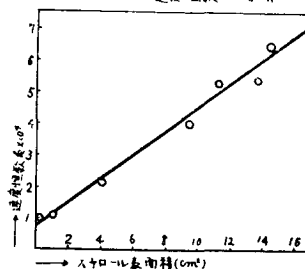
測定したものである。

エチレンとスチロールを混合して反應せしめる場合、表に於て認められる如く、スチロールのエチレンとの接觸表面積を増加した場合反應速度は増大するが、接觸表面積を一定にしてスチロールの添加量を變化しても速度恒數が變化しないことを認めた。而してスチロールの表面積を變化した場合、第一圖に見られる如く表面積と速度恒數とは大體比例することが知られた。

生成物は反應管を通常の如く横にして行つた場合はスチロールの添加量の少い時は固體であるが、4.5cc 以上になると餅狀となり、7.5cc を越えると餅狀の部分と油狀の部分の2部分よりなつて居り、油狀の部分はキシロールで溶解させメタノールで沈澱せしめると、白色固體の粉末となり、溶融して塊狀にしたものは固くて脆いものであつた。又 B-123~B-131 の如く反應管を立てて重合した場合は上部に淡黄色の可撓性の部分があり、下部は白色半透明の堅くて脆い固體が得られた。而かも上記の白色の脆い固體は何れも他に比して粘度が甚だ小さい事より考へて、餅狀の部分及び反應管を立てた時の淡黄色の部分は共重合物であり、油狀の部分はポリスチロールとスチロールの混合物、白色固體はポリスチロールであると考えられる。

而して生成物の性質は表より見られる如く少量のスチロールを含んだものは可撓性に富み、粘度は同條件に於けるポリエチレンと殆んど變らないが、スチロールの量が増加すると餅狀に

第一圖 スチロールの表面積と速度恒數との關係



なり、粘度も急激に減少する。然し軟化點はスチロールの量が少い場合も幾分低下する様であつた。

上述の如く、エチレンとスチロールを反應せしめる場合、スチロールの表面積の増加に比例してエチレンの消費速度が増大すること、及びスチロールの量を甚だしく増大すると、外觀的にも又粘度及び軟化點からも相當異つたポリスチロールと考えられる生成物が同時に生成し、又共重合物と考えられる生成物はスチロールの量の少い場合でも、同條件に於けるポリエチレンに比較して、粘度は大體同じであるに反して軟化點が幾分低くなることより考へて、エチレンとスチロールが共重合することは確かな様に思われる。

而して此の場合エチレンの消費速度をエチレン濃度に比例するとして計算した場合、速度恒数はスチロールの表面積に比例することを認めたが、これは反應管内に氣液兩相があり、氣相は250°Cに於けるスチロールの蒸氣壓7~8氣壓に相當するスチロール蒸氣を含んだエチレンよりなり、液相はエチレンを含んだスチロールよりなつてゐると考へた場合、理論的にも説明し得るのであるが、こゝでは紙面の都合上省略する。

(昭和24年7月9日受理)

37. スラリー式連続マーセル化に就いて

堀尾正雄, 高濱通博

ヴィスコース式人造纖維製造の第一工程であるアルカリ纖維業の製造は、現在ホイザー型の浸漬壓搾機でシート状のパルプを苛性曹達溶液に所定時間浸漬し、反應が終ると水壓ポンプで壓搾している。即ち浸漬、壓搾を同一の機械で行うが、各回の仕込みが非連続に行われ未だ充分機械化されていない。それ故にマーセル化工程の連続化は古くから研究されているがその何れもが實施不可能か、實施に當つて困難を伴ふよう工業化されるに至らなかつた。この理由は一つにアルカリ纖維素の連続壓搾の困難性にある。

然るに今次大戦中、ドイツに於ては人員不足と北歐材の輸入杜絶の爲國産の潤葉樹パルプを人造纖維の原料として使用するよになつた爲(潤葉樹パルプは纖維長が短いため針葉樹パルプの如くシート状に抄造することは出来ない)連続マーセル化の工業化に大きい勞力が拂はれ遂に數種の方法が未完成ながら大々的に實施されるよになつた。而してそれ等に於ては浸漬は何れもスラリー状態(粥状)で行つてゐる故従來のシート状パルプより反應の均一性が期待されるのである。併しドイツの諸方法の中特にあらゆる點より見て優秀と認められる I. G. 社の Wolfen 工場の Screw Press に依る連続壓搾法に於てさえ、浸漬温度は30—35°Cの高温を必要とし、これ以下の浸漬温度では壓搾不可能と述べられている。言う迄もなく浸漬温度30—35°Cは原理上マーセル化反應に好ましくなく、また經濟的にも不利であつて15—20°Cの浸漬温度を採用することが最も望ましい。

筆者等は従來より低アルカリヴィスコース法の第一要件であるアルカリ纖維素の壓搾の強化が現在の浸漬壓搾機では望めないため、豫めロールプレスによる連続法に就いて研究して來た