

- 3) I. M. Wheeler & C. K. Banks. J. A. C. S. 70, 1264, 1948.
- 4) H. Schmidt. D. R. P. Nr. 263455.
- 5) 中井, 豊田, 友野. 化研講演集, 第18集, 22, 昭和24.
- 6) Doak. J. A. C. S. 68, 1991, 1946 (原文未見).
- 7) 荻生, 中井, 友野. 日本特許 169527 (昭20).

(昭和24年7月9日受理)

35. 高重合の初期機構

浦川 則男, 岡村 誠三

1) 重合度に就て 生長する確率を α , 停止する確率を $(1-\alpha)$, 生長速度 v_B 及び停止速度を v_C とすれば,

$$\frac{\alpha}{v_B} = \frac{(1-\alpha)}{v_C}$$

$$\therefore (1-\alpha) = \frac{v_C}{v_B + v_C} \quad (1)$$

重合度 P の分子の生成する確率 W_P は,

$$W_P = \alpha^{P-1}(1-\alpha) \quad (2)$$

猶平均重合度 $\bar{P}$ は,

$$\bar{P} = \frac{\int_1^{\infty} P \cdot W_P \cdot dP}{\int_1^{\infty} W_P \cdot dP} \quad (3)$$

(2)を代入して解けば,

$$\bar{P} - 1 = \frac{-1}{\ln \alpha} \quad (4)$$

従つて (1) と (4) より,

$$\bar{P} - 1 = \frac{-1}{\ln \frac{v_B}{v_B + v_C}} \quad (5)$$

高重合では $v_B \ll v_C$ として,

$$\bar{P} - 1 = \frac{v_B}{v_C} \quad (6)$$

即ち初期反応では (5) 式を用うべきであるから, 同じ $\bar{P}$ の値に對して (6) 式で v_B/v_C を算出すれば値が異つて来る.

$$((5)式から求めた \bar{P} - 1) = 1/\epsilon((6)式よりの \bar{P} - 1) \quad (7)$$

$\bar{P}$	2	3	4	6	8	11	101
ϵ	0.582	0.771	0.841	0.910	0.933	0.952	0.995

2) 重合禁止期の長さについて 此處では空氣中の酸素に依り生じる重合禁止期を、次の機構に従うとする。

基 本 反 應 $M + O_2 \longrightarrow MO_2$ (速度 v_o , 恒数 k_o)

開 始 反 應 $C \longrightarrow R\cdot$ (// v_A , // k_A)

生 長 反 應 $R\cdot + M \longrightarrow R\cdot$ (// v_B , // k_B)

停 止 反 應 $R\cdot + R\cdot \longrightarrow P$ (// v_C , // k_C)

禁 止 反 應 $R\cdot + MO_2 \longrightarrow PO_2 + M$ (// v_I , // k_I)

但し $V_I \gg V_o$ とする。

(MO_2) の消費速度は、

$$-\frac{d(MO_2)}{dt} = k_I (R\cdot) (MO_2) \dots\dots\dots (8)$$

($R\cdot$) の變化は、

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = k_A (c) - k_I (R\cdot) (MO_2) \dots\dots\dots (9)$$

(9)に(8)を代入すれば、

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = k_A (c) + \frac{d(MO_2)}{dt} \dots\dots\dots (10)$$

今若し v_A を一次反應式に従うものとすれば、

$$(C) = (C_o) e^{-k_A \cdot t}$$

$$\therefore d(R\cdot) = k_A (C_o) e^{-k_A \cdot t} dt + d(MO_2),$$

$$\therefore \int_0^{R_I} d(R\cdot) = \int_0^{t_I} k_A C_o e^{-k_A \cdot t} dt + \int_a^{(MO_2)_I} d(MO_2) \dots\dots\dots (11)$$

上式で接尾字 I は夫々の重合禁止期の數値を意味する。猶 $\bar{P}$ が 1 より 2 に上昇する間が重合禁止期に成るものと簡単に考え、且つ此の場合 v_C は v_I と考えられるから(7)式より

$$\bar{P} - 1 = \frac{v_B}{\epsilon \cdot v_I} = \frac{k_B (R\cdot) (M)}{\epsilon k_I (R\cdot) (MO_2)} \dots\dots\dots (12)$$

であり、 $\bar{P} = 2$, $\epsilon = 0.582$ の時の (MO_2) を (MO_2)_I とすれば [(M)_I = M_o で初濃度と變らないとする],

$$(MO_2)_I = \frac{1}{0.582} \frac{k_B}{k_I} M_o \dots\dots\dots (13)$$

(11)式は、

$$(R\cdot)_I = C_o \left(1 - e^{-k_A \cdot t_I} \right) + \frac{1}{0.582} \frac{k_B}{k_I} M_o - a,$$

此處で、

$$e^{-k_A \cdot t_I} \approx 1 - k_A \cdot t_I$$

とすれば、

$$t_I = \frac{1}{k_A C_o} \left\{ a - \frac{1}{0.582} \frac{k_B}{k_I} M_o + (R\cdot)_I \right\} \dots\dots\dots (14)$$

上式で重合禁止期 t_I は重合觸媒の初濃度 C_o に逆比例し、 MO_2 の初濃度 a に比例する事がわかり、實驗結果(松本昌一氏、ボパール會第10回報告及び井上良三氏實驗未發表)と一致する。

$$\text{猶} \quad k_A = A_A e^{-E_A/RT}$$

とすれば(13)式より,

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

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

(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e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

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

で與えられる. ΔP, ∫ d(MO₂), ∫ 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