

氏 名	泉 善 二 いずみ ぜん じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 255 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	アクリロニトリルの重合および共重合機構の研究

論文調査委員 (主 査) 教授 岡村 誠三 教授 古川 淳二 教授 三枝 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

ポリアクリロニトリルの工業的製造法としては主として水を媒体とする乳化重合法が行なわれているが、工程中にある凝析、濾過、水洗、乾燥、粉碎および溶解などがかなり複雑であるという欠点もある。他方ジメチルスルホキシドを溶剤とする連続溶液重合法には直接に紡糸することが出来るという利点があるが詳しい研究はまだ少ない。本論文は主としてジメチルスルホキシドその他の溶剤中でのアクリロニトリルの重合ならびに共重合機構について系統的な研究を行なったものであり連続溶液重合紡糸法の工業化の基礎となったもので3編17章より成っている。

第1編は有機過酸化物によるアクリロニトリルの溶液重合について述べている。第1章ではアクリロニトリルの均一溶液重合機構についての従来の研究を総括し、主としてジメチルスルホキシド中でのアクリロニトリルの有機過酸化物による重合開始機構を系統的に調べる必要のあることを強調して本研究の目的を明らかにしている。

第2章では過酸化ベンゾイルによるジメチルスルホキシド中でのアクリロニトリルの重合を調べている。この溶剤中での初期重合速度は非常に大きいが重合率約10%程度で重合の進行が停止することを見出し、その原因について検討し結果、過酸化ベンゾイルの約半分は非ラジカル的な求核反応によって分解し、さらに残りの部分も極めて早い酸化還元反応で短時間に分解してしまうためであることを知った。

第3章では触媒として過トリメチル酢酸 tert. -ブチルを用いた重合を調べている。ジメチルホキシド中での種々の有機過酸化物の重合開始能を検討した結果、脂肪族ジアシル過酸化物および過酸エステルのみが有効であり、特に過トリメチル酢酸 tert. -ブチルが極めて良好な重合開始剤になることを見出した。この過酸化物によるジメチルスルホキシド中 50°C の重合を特に詳しく調べ、重合速度および重合度はジメチルホキシドへの連鎖移動によって生じるラジカルでの生長反応および生長ラジカルの停止を考慮した動力学式によって統一的に説明し得ると述べている。

第2編では重合溶剤と共重合反応性との関係について論じている。第1章はラジカル重合でも溶剤の種

類によって共重合反応性が変化する場合について概説し、アクリロニトリルの共重合においても相手モノマーによっては大きく変化する場合のあること指摘してこの研究の必要性を強調している。

第2章では水中でのアクリロニトリルと p-スチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合を取扱っている。すなわち pH 3 および 7 の水中で乳化共重合を行ない p-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合における Q, e 値として 1.04 および -0.26 (pH, 3); また 1.69 および -0.43 (pH, 7) を得た。この値は他の核置換スチレン誘導体および酸性基をもつモノマーの値として妥当な値である。共重合速度は p-スチレンスルホン酸ナトリウム 0.2~5 モル% の範囲で著しい増加を示すことが明らかとなった。この範囲は重合系が均一系に移るところで重合系の粘度もかなり上昇し、粒子の電子顕微鏡による検討からの付近では乳化重合とほぼ同様の反応機構で重合が進行していることもわかった。

第3章は同じ系のジメチルスルホキシド中で共重合を取扱っている。この場合の p-スチレンスルホン酸ナトリウムの Q, e 値は 0.60 および -0.38 であって、前章で求められた水中での測定値とはかなり異なり溶剤の種類によってモノマー分子の電子密度が異なるためであろうと説明している。また共重合速度は p-スチレンスルホン酸ナトリウム 90 ないし 95 モル% のところで僅かに極大を示すが、これは不均一相が共存するために生じたものであろうと考えた。

第4章はアクリロニトリルとアリルスルホン酸ナトリウムの共重合性におよぼす重合溶剤の影響を取り扱い、4 種の溶媒、すなわち、pH 7 のジメチルスルホキシド (DMSO と略記す) pH 1.5 のジメチルスルホキシド、ジメチルスルホキシドと水混合液 (94:6) および pH 7 の水中での共重合反応性を比較した。アリルスルホン酸ナトリウムの Q, e 値は pH 7 の DMSO 中で 0.19 および 0.22, 含水 DMSO 中で 0.14 および 0.18, さらに pH 1.5 の DMSO 中では 0.18 および 0.70 と求められた。このような反応性の差はそれぞれ DMSO へのアニオンの溶媒和が少ないため逆に水の作用すなわち、水の添加による解離の増加およびプロトンによる解離の抑制などによるものと考えている。また水中の共重合では不均一系の範囲ではほとんど共重合せず均一系でのみよく共重合することも認めた。

第5章ではメタリルスルホン酸ナトリウムとの共重合を取扱っている。この共重合用モノマーは工業的にも最も大量に使用されているが共重合挙動は明らかでない。従ってこの共重合を研究することは工業的には重要な課題となっている。ここでは pH 7 および 1.5 の水中、さらに pH 7 および 1.7 のジメチルスルホキシド中、また pH 7 の 6% 含水ジメチルスルホキシド中の 5 種類の溶剤中で共重合を行ない、メタリルスルホン酸ナトリウムの Q, e 値としてそれぞれ 0.23 と 0.28; 0.27 と 0.69; 0.63 と 0.57; 0.67 と 1.04; および 0.51 と 0.55 が求められた。アリルスルホン酸ナトリウムの場合と同様にジメチルスルホキシド中では溶剤がカチオンに配位して極性項 e が水中よりかなり大きくなるものと考えている。またメタリルスルホン酸ナトリウムの単独重合速度は著しく小さく、このコモノマーの含有量が多くなるにつれて共重合速度は低下するが、水系において不均一系になる前に境界領域の効果が現われて速度がやや大きくなることを見出している。

第6章では繊維の染色性改良のためのスルホン酸基の導入という点ばかりでなく β -置換オレフィンとの共重合という点からも興味があるので β -スチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合が研究された。 β -スチレンスルホン酸ナトリウムは単独重合し難いがアクリロニトリルとは比較的によく共重合する。 β -

スチレンスルホン酸ナトリウムの割合が増すにつれて共重合速度は低下し、この場合のコモノマーは連鎖移動剤として挙動し、見かけの連鎖移動定数は水中で0.10、ジメチルスルホキシド中で0.45にも達する。

第7章ではアクリル酸メチルとの共重合反応性におよぼす重合媒体の影響を調べ、水中乳化重合、ジメチルスルホキシド中溶液重合および水中懸濁重合の三つの方法でモノマー反応性比が大きく相異なることを、窒素分析、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルの三つの組成分析法を用いて確かめた。この組成の差が重合の場合でのモノマーの濃度比の相異なるものであるとして無理なく説明できると述べている。

第3編ではアクリロニトリルの水系重合を取扱っている。第1章は従来の研究で明らかとなっているアクリロニトリルの水系重合の特徴を概観し、前編の共重合の研究で得られたアクリロニトリルとp-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合物を乳化剤とする水系重合によってさらに詳細に乳化重合機構が考察し得る可能性のあることを述べて序論としている。

まず第2章では工業的に必要な白度の高いポリアクリロニトリルを得る目的で過硫酸アンモニウム・ヒドロキシルアミン系のレドックス触媒によるアクリロニトリルの水系重合を行ない実験結果を満足に説明し得る重合速度式を求めた。さらにヒドロキシルアミンの見かけの連鎖移動定数として0.165が得られた。

第3章ではアクリロニトリルの乳化重合における乳化剤の種類の影響を知るために3種の乳化剤、すなわち低分子乳化剤、既存の水溶性高分子化合物および前編で得られた新規のスルホン酸基を含む高分子化合物を使用し、ディラトメーターと電子顕微鏡を使用して重合経過を検討している。乳化剤の疎水性部分を核として水相で生成したポリマーが集まって粒子を形成し、この生成粒子が乳化剤の親水性部分によって安定化されているものと考えている。ここで粒子数および粒子の分散度が増加するほど全重合速度は増加する。このことは粒子の全表面積の増加により粒子表面での重合の割合が増加するためとして説明できるとしている。また重合度については乳化剤による連鎖移動を考慮する必要があることを強調している。

第4章ではアクリロニトリルの乳化重合機構についてディラトメーターを電子顕微鏡および赤外線吸収スペクトルなどを用い、ポリマー粒子へのモノマーの吸着、その重合速度や重合度、さらに重合中の成長および分散度の変化などを調べている。ここで新しい重合粒子が重合速度に比例した速度で生成し、反応の場合でのモノマーの濃度は十分に高く、これは水相でのモノマー濃度に比例することを知った。従って重合はポリマー粒子の表面、その内部および水相で並行して進むが、これらの重合の場はそれぞれ孤立したものではなく連続しているものと考え、アクリロニトリルの乳化重合に対する反応機構および反応速度式を導いている。

なお各編での最終章はそれぞれの編での研究結果の要約と今後に残るべき問題の抽出を行なって結びとしている。

論文審査の結果の要旨

アクリロニトリルの工業的な重合法としては現在主として水系乳化重合法が行なわれているが、一方ジメチルスルホキシドを溶剤とする連続溶液重合法は紡糸と直結できる利点があり、最近工業化されるに至

っている。

この論文はポリアクリロニトリル合成繊維製造の工業化のためのアクリロニトリルの重合に関する基礎ならびに工業化の研究に従事して得られた成果を3編17章にまとめたものである。

第1編ではジメチルスルホキシド中のアクリロニトリルの溶液重合を取扱っている。まずこの溶剤中の有機過酸化物の示す重合触媒能を系統的に検討し、とくに過酸化ベンゾイルでは初期重合速度は大きい。重合率約10%で重合が停止してしまう現象のあることを認めその原因について研究し、この場合の過酸化ベンゾイルはその約50%が求核反応によって分解し、残りの大部分もまた急速な酸化還元反応によって消費されてしまうためであることを見出した。次にジメチルスルホキシド中で各種の過酸化物によるアクリロニトリルの重合開始能を比較し、とくに過トリメチル酢酸 *tert.* ブチルがすぐれていることを見出し、その重合動力学について検討した。この場合の重合速度と重合度は、溶剤であるジメチルスルホキシドへの連鎖移動によって出来るラジカルによる生長および生長ラジカルの停止を考慮した反応機構で統一的に説明できることを述べている。

第2編では種々のスルホン酸ナトリウム系モノマーとアクリロニトリルとの共重合反応性と重合溶剤との関係について吟味している。すなわち、まず *p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリスルホン酸ナトリウム、および β -スチレンスルホン酸ナトリウムなどについて、均一系、不均一系さらに水中、有機溶剤中および含水有機溶剤中において共重合反応性にそれぞれ差のあることを見出し、その理由について考察している。この場合溶剤による溶媒和、水の添加による解離およびプロトン添加による解離の抑制などによって現象を説明している。またアクリル酸メチルとの共重合では溶液重合、乳化重合、および懸濁重合の三つの重合系における共重合物の組成の差を、窒素分析、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルによって検討し、重合の場での単量体濃度比が異なるためであると推論している。

第3編ではアクリロニトリルの水系重合について工業的に重要な因子である白度の高いポリアクリロニトリルを得るために過硫酸アンモニウム-ヒドロキシルアミン系レドックス触媒による乳化重合機構を研究した。ここでは前編の研究で組成などが明瞭になったアクリロニトリルと *p*-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合物を乳化剤に使用してアクリロニトリルの乳化重合を行ない、既存の低分子乳化剤や普通に使われている水溶性高分子化合物を使った場合との比較をディラトメーターと電子顕微鏡を使って追跡している。この場合重合物粒子内部および表面への単量体の吸着を考慮することにより重合速度、重合度および粒子の生長などが満足に説明できるとしている。

これを要するに本論文はポリアクリロニトリル系合成繊維の連続製造における重要な行程であるアクリロニトリルの連続溶液重合についての基礎研究を行ない、重合技術として幾多の新知見を得たばかりでなく重合反応機構についても明らかにした点が多く工業上は勿論学術的にも貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。