

四臭化炭素の存在下でのアクリル酸とアクリル酸エチルとのラジカル共重合

丹羽 政三^{*1}・小林 正秀^{*1}・松本 孝広^{*1}

(受付 1980 年 11 月 10 日・審査終了 1981 年 2 月 2 日)

要 旨 四臭化炭素 (CTB) の存在下または不在下でのアクリル酸 (AA) とアクリル酸エチル (EA) とのラジカル共重合をジオキサン中 50°C で行った。CTB 存在下のモノマー反応性比は CTB 不在下の値とほぼ同じであり、0.91 (r_a) および 1.02 (r_b) であった。CTB への連鎖移動定数は、共重合における見掛けの連鎖移動定数の評価を含まない、新しい方法によって正確に決定され、AA に対して 0.16 (C_{aa}) および EA に対して 0.35 (C_{ae}) であった。

1 緒 言

2-クロロエチルビニルエーテル (CEVE と略記) とスチレンや酢酸ビニルとの共重合ではモノマー反応性比 (MRR と略記) の CEVE に対する r_e がやや大きな値を示すが、これは CEVE との連鎖移動に起因する見掛けの値であり、真の r_e は他のコモノマーとの共重合におけると同様に 0 に近い極めて小さな値であることを指摘した²⁾。四臭化炭素 (CTB と略記) の存在下での共重合では連鎖移動が伴うから見掛けの MRR は変化するであろうが、アクリル酸 (AA と略記) の共重合では溶媒の影響が認められており³⁾、CTB の添加と無添加とで MRR に影響を及ぼす可能性も考えられ興味があった。また CTB への AA の連鎖移動定数は、ポリアクリル酸が普通の有機溶媒に不溶性のためか、見当たらない。最近、Bamford⁴⁾ によって非常に大きな連鎖移動定数の測定が共重合の利用により、コポリマーの重合度の測定から行われている。AA の連鎖移動定数は非常に大きいとは考えられないが、コポリマーの酸価と臭素量とから連鎖移動定数が求められるか否かについて検討するために、CTB 存在下での AA とアクリル酸エチル (EA と略記) とのラジカル共重合について実験した。なお、ポリマーの硫黄量あるいは数平均重合度から求めた連鎖移動定数がそれぞれよく一致することは、ビスイソプロピルキサンテン・ジサルファイド中のスチレンの連鎖移動において既に報告⁵⁾した。

2 実験方法

AA および EA は常法により精製し、使用直前に窒

^{*1} 同志社大学工学部 (〒602 京都市上京区今出川通鳥丸東入)

素気流中で再蒸留した。重合開始剤のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN と略記) および CTB は市販特級品をそのまま使用した。

所定割合の AA および EA に AIBN と CTB の所定量を加えジオキサンに溶解し、モノマー初濃度を調節して、常法で洗浄した重合管に窒素置換して溶封し、50°C の定温湯槽中で共重合させ、重合率が 5 wt% 前後のところまで深冷して重合を停止し、多量の石油ベンジンを沈殿剤としてコポリマーを沈殿させ、ジオキサンと石油ベンジンとで再沈殿を繰り返してコポリマーを精製した。コポリマーは乾燥することなしにジオキサンに溶解して所定量の溶液とし、10 ml を滴定容器にとり所定量の水とジオキサンで希釈した後、水酸化ナトリウム水溶液による導電率滴定を行い、別に 10 ml を用いて濃度測定を行ってコポリマーの酸価 (mmol/g) θ を求めた。

コポリマーの臭素量 (wt%) Br はマイクロカリス法により測定して求めた¹¹⁾。

コポリマーの極限粘度数 (dl/g) $[\eta]$ はコポリマーのジオキサン溶液の粘度を 30°C で測定し、図式外挿によって求めた。

3 実験結果

3.1 CTB 不在下の AA-EA 共重合

AA-EA 共重合における MRR は報告がないので、まずそれについて実験した。

CTB を加えずに、仕込みモノマー中の AA のモル分率 f_a を種々に変化させてジオキサン中 50°C で共重合したときの、コポリマーの酸価および (I) 式を利用して算出したコポリマー中の AA 基のモル分率 F_a を Table 1 に示した。モノマー初濃度 $([A]_0 + [E]_0)$ はすべて 4.00 mol/l と一定に行ったが、共重合は肉眼でみれば

Table 1. Acid value (θ), bromine content (Br) and molar fractions of acrylic acid (AA) in monomer mixture (f_a) and copolymer (F_a) for the copolymerizations of AA with ethyl acrylate (EA) in the presence or absence of carbon tetrabromide (CTB) in dioxane at 50°C (total concn. of monomers, 4.00 mol/l)

[CTB] ₀ (mol/l)	f_a	0.100	0.150	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700
	θ (mmol/g)	1.020	1.529	1.993	3.085	4.260	5.758	7.131	8.479
0.000	F_a (eq. 1)	0.099	0.147	0.189	0.284	0.381	0.495	0.595	0.686
	(calcd)	0.098	0.146	0.195	0.291	0.388	0.486	0.585	0.685
0.200	f_a	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	
	θ (mmol/g)	2.047	3.054	4.222	5.591	6.578	8.099	9.630	
	Br (wt%)	5.00	5.06	4.60	4.54	4.43	4.08	3.87	
	F_a (eq. 1)	0.194	0.282	0.378	0.484	0.556	0.661	0.759	
	(eq. 5)	0.204	0.296	0.395	0.504	0.578	0.684	0.784	
0.400	f_a	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
	θ (mmol/g)	1.962	3.100	4.230	5.397	6.311	7.594	9.258	9.819
	Br (wt%)	9.34	8.93	8.67	8.49	8.19	8.66	7.22	6.53
	F_a (eq. 1)	0.186	0.286	0.379	0.469	0.537	0.627	0.736	0.771
	(eq. 5)	0.205	0.312	0.412	0.508	0.579	0.677	0.782	0.814

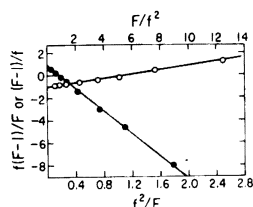


Fig. 1. $f(F-1)/F$ vs. f^2/F (○) and $(F-1)/f$ vs. f^2/F (●) for the copolymerization of acrylic acid (AA) with ethyl acrylate (EA) in dioxane at 50°C: total concn. of monomers, 4.00 mol/l.

り終始均一で進行した。

$$F_a = \frac{100.117(\theta)}{10^3 + 28.054(\theta)} \quad (1)$$

この結果から $f(F-1)/F$ 対 f^2/F および $(F-1)/f$ 対 F/f^2 のグラフを描き、Fig. 1 に示した。ただし $f=f_a/(1-f_a)=[A]_0/[E]_0$ および $F=F_a/(1-F_a)=d[A]/d[E]$ である。両者とも見事な直線であり、前者の傾斜 (r_a) と後者の縦軸切片 (r_a) および前者の縦軸切片 (r_a) と後者の傾斜 (r_a) とはそれぞれよく一致するから、(2) および (3) 式⁵⁾、したがって (4) 式⁶⁾ の通常の 2 成分共重合式の成立することが判る。ただし $r_a(=k_{aa}/k_{aa})$ および $r_a(=k_{ae}/k_{aa})$ で示される MRR である。

最小自乗法を利用して求めた MRR は当然のことながら Fig. 1 から求めた値とよく一致し、それらの平均は $r_a=0.91$ および $r_a=1.02$ であった。

$$\frac{f(F-1)}{F} = r_a \left(\frac{f^2}{F} \right) - r_a \quad (2)$$

$$\frac{(F-1)}{f} = r_a - r_a \left(\frac{F}{f^2} \right) \quad (3)$$

$$F = f \left(\frac{r_a \cdot f + 1}{r_a + f} \right) \quad (4)$$

得られた MRR を採用し (4) 式を利用して F_a を計算し、Table 1 に併記したが、コポリマーの F_a の実測値と計算値はよく一致している。AA-EA 共重合における MRR は見当たらないが⁷⁾、得られた MRR の値は AA とアクリル酸メチルとの共重合に対する文献値 (1.1 および 0.95)⁸⁾ とは類似した値である。

コポリマーの極限粘度数 (dl/g) は 2.2~5.1 と大であり、 F_a が大になるほど $[\eta]$ も大となった。

3.2 CTB 存在下での AA-EA 共重合

3.1 と全く同じ条件 (モノマー初濃度=4.00 mol/l) の仕込みモノマーに、CTB 初濃度を 0.200 または 0.400 mol/l と一定にして、ジオキサン中 50°C で共重合したときのコポリマーの酸価 θ および臭素量 Br を Table 1 に示した。表中の F_a (eq. 1) は θ から (1) 式を利用して算出したコポリマー組成である。CTB への連鎖移動のためコポリマーには臭素が含まれているから、コポリマーは AA, EA および CTB の 3 成分から構成されていると考えれば、コポリマー中の AA 基と EA 基中の AA 基のモル分率 F_a は (5) 式で与えられる。

$$F_a = \frac{100.117(\theta)}{10^3 + 28.054(\theta) - 10.376(\text{Br})} \quad (5)$$

θ および Br から (5) 式を利用して F_a を計算し、Table 1 に記載した。

(5) 式は (1) 式と比較して分母第 3 項の差だけであるが、 F_a (eq. 5) は F_a (eq. 1) に対してつねに大であり、 f_a

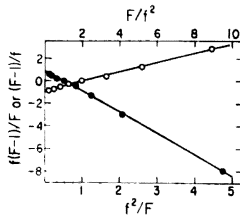


Fig. 2. $f(F-1)/F$ vs. f^2/F (○) and $(F-1)/f$ vs. f^2/F (●) for the copolymerization of acrylic acid (AA) with ethyl acrylate (EA) in the presence of carbon tetrabromide (CTB): total concn. of monomers, 4.00 mol/l, concn. of CTB, 0.40 mol/l.

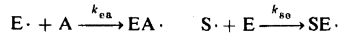
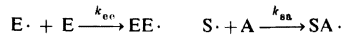
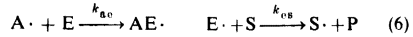
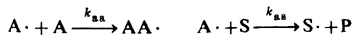
が大きくなるほどその差も大となる。CTB 存在下の共重合のコポリマー組成として F_A (eq. 5) を採用し、以後単に F_A と表示する。

F_A とモノマーの f_A とから、 $f(F-1)/F$ 対 f^2/F および $(F-1)/f$ 対 f^2/F の関係をグラフに描いた。その 1 例として $[S]_0 = 0.400$ mol/l の場合を Fig. 2 に示したが、両者の間にはほぼ直線関係は認められるが、CTB 不在下の共重合のような見事な直線とはならなかった。後者の縦軸切片は 0.91, 前者の縦軸切片は 1.02 であるから、これらの値は 3.1 の CTB の不在下での共重合で得た MRR の 0.91 (r_A) および 1.02 (r_E) に一致するが、直線であるとして勾配を求めると前者で 0.90, 後者で 0.93 であり、これらの値は前記の MRR に近い値であるがよく一致するとはいえない。以上のことから、CTB の存在下での共重合では (2) ~ (4) 式がよく適合するとは考えがたい(後記考察参照)。

コポリマー組成 F_A とモノマー組成 f_A との関係は、モノマー初濃度と CTB 初濃度の比 $\{([A]_0 + [E]_0)/[S]_0\} = y$ が 10.0 でも、CTB 不在下の共重合と比較してそれほど著しく変化するわけではない (Table 1 参照)。それに対してコポリマーの極限粘度数 (dl/g) は 0.05 ~ 0.12 であって、CTB 不在下のコポリマーの $[\eta]$ に比較して顕著に小であった。

4 考 察

CTB 存在下の共重合は CTB 不在下の共重合とくらべて、コポリマーの F_A には大きな変化は認められないが、コポリマーの $[\eta]$ は顕著に低下しており、連鎖移動が相当に生じていると考えられる。いまかりに安定なコポリマーの生成は CTB との連鎖移動のみであると仮定すれば、共重合は次式で示される。ただし、A は AA を、E は EA を、S は CTB を示すものとする。



それぞれの消費速度は (7) ~ (9) 式で与えられ、ラジカル濃度の定常状態を仮定して整理すれば (10) 式となる。ただし、 $r_A = k_{AA}/k_{AE}$, $r_E = k_{EE}/k_{ES}$, $R = k_{ES}/k_{SE}$, $C_{AA} = k_{AS}/k_{AA}$ および $C_{SE} = k_{ES}/k_{SE}$ である。

$$-d[A]/dt = [A] \{k_{AA}[A \cdot] + k_{AS}[E \cdot] + k_{SA}[S \cdot]\} \quad (7)$$

$$-d[E]/dt = [E] \{k_{EE}[A \cdot] + k_{ES}[E \cdot] + k_{SE}[S \cdot]\} \quad (8)$$

$$-d[S]/dt = [S] \{k_{AS}[A \cdot] + k_{ES}[E \cdot]\} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} d[A]:d[E]:d[S] = \\ [A] \left(\frac{R[A]}{r_A} + \frac{[E]}{r_E} + R[S]C_{SE} \right) : [A] + \frac{[E]}{r_A} + [S]C_{AA} : \\ [E] \left(\frac{R[A]}{r_A} + \frac{[E]}{r_E} + [S]C_{SE} \right) : \left(\frac{[A]}{r_E} + [E] + [S]C_{SE} \right) : \\ [S] \left(\frac{[A]C_{AA}}{r_E} + \frac{[E]C_{SE}}{r_A} + [S]C_{AA} \cdot C_{SE} \right) (R[A] + [E]) \end{aligned} \quad (10)$$

したがってコポリマー組成式は (11) 式で与えられる。

ただし、 $g = [S]_0/[A]_0$ および $h = [S]_0/[E]_0$ である。

$$\begin{aligned} F = \frac{d[A]}{d[E]} = f \left(\frac{Rf+1+r_E \cdot C_{SE} \cdot h \cdot R}{Rf+1+r_A \cdot C_{AA} \cdot h} \right) \\ \times \left[\frac{r_A(1+C_{AA} \cdot g)f+1}{r_E(1+C_{SE} \cdot h)+f} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

(11) 式は変形すると (12) および (13) 式で表すことができる。また (11) 式は (14) 式から (17) 式で示される。

$$\frac{f(F-\alpha)}{F} = \alpha \cdot R_A \left(\frac{f^2}{F} \right) - R_0 \quad (12)$$

$$\frac{(F-\alpha)}{f} = \alpha \cdot R_A - R_0 \left(\frac{F}{f^2} \right) \quad (13)$$

$$\alpha = \left(\frac{Rf+1+r_E \cdot C_{SE} \cdot h \cdot R}{Rf+1+r_A \cdot C_{AA} \cdot h} \right) \quad (14)$$

$$R_A = r_A(1+C_{AA} \cdot g) \quad (15)$$

$$R_0 = r_E(1+C_{SE} \cdot h) \quad (16)$$

$$F = \alpha \cdot f \left[\frac{r_A(1+C_{AA} \cdot g)f+1}{r_E(1+C_{SE} \cdot h)+f} \right] \quad (17)$$

Fig. 2 のグラフは $\alpha=1$ のときの、(12) および (13) 式を示していることになり、両者ともにほぼ直線であったから、 R_A および R_0 はほぼ定数であろう。 $\alpha \neq 1$ であれば、前者の縦軸切片は R_0 で (16) 式で示されるから、 f が十分に小であれば $h \div (1/y)$ で、 (C_{SE}/y) が 1 に対して無視できれば $R_0 \div r_E$ であり、同様に後者の縦軸切片は R_A で (15) 式で与えられるから、 f が十分に大であれば $R_A \div r_A$ であろう。実験の結果は 3.2 で既に示したように、Fig. 2 の後者の縦軸切片 0.91 および前者の縦軸切片 1.02 はそれぞれ共重合の MRR ($r_A=0.91$ および $r_E=1.02$) に一致したから、 $\alpha \div 1$ であると考えられる。

Table 2. Relationship between the monomer composition ($1/f$) and the $Y=(d[A]+d[E])/d[S]$ or $z=[y(r_a f^2+r_o+2f)/f(Y-1)(f+1)]$ for the copolymerizations. (total concn. of monomers, 4.00 mol/l)

$y=([M]_0/[S]_0)$	($1/f$)	4.000	2.333	1.500	1.000	0.667	0.429	0.250
20.0	Y	64.20	65.18	74.31	78.04	82.05	92.71	101.5
	Z	1.596	1.040	0.676	0.510	0.399	0.299	0.235
	C_{aa}	0.185	0.228	0.156	0.168	0.177	0.160	0.160
10.0	Y	32.75	35.55	37.88	39.98	42.57	41.41	52.39
	Z	1.588	0.965	0.673	0.504	0.389	0.339	0.230
	C_{aa}	0.177	0.147	0.151	0.162	0.166	0.204	0.154

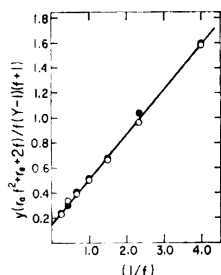


Fig. 3. Relationship between $[y(r_a f^2+r_o+2f)/f(Y-1)(f+1)]$ and ($1/f$) for the copolymerizations in the presence of carbon tetrabromide (CTB): $y=([M]_0/[S]_0)=10.0$ (○) and 20.0 (●).

また、AAの共重合で溶媒の影響が認められているが³⁾、CTB存在下の共重合のMRRはCTB不在下の共重合のMRRとよく一致したから、共重合のMRRはCTBの存在によって影響されない。なお、 $\alpha=1$ の形の共重合式については四塩化炭素存在下のスチレンとメタクリル酸メチルの共重合に既に適用されている⁹⁾。

モノマーの消失速度とCTBの消失速度との比 $(d[A]+d[E])/d[S]=Y$ は(10)式から(18)式として得られる。(18)式は(14)式を用いれば、(19)式で示すことができる。

この共重合では $\alpha \neq 1$ であったから、(19)式は(20)式に変形できる。

(20)式の左辺と仕込みモノマーの $(1/f)$ との間に直線

$$Y = \frac{d[A]+d[E]}{d[S]} = \frac{(Rf+1+r_o C_{ao} h R)[r_a(1+C_{aa} g)f+1] + (Rf+1+r_a C_{aa} h)[r_o(1+C_{ao} h)+f]}{(Rf+1+r_o C_{ao} h R)[r_a C_{aa} g f^2] + (Rf+1+r_a C_{aa} h)[r_o C_{ao} h]} \quad (18)$$

$$Y = \frac{\alpha f[r_a(1+C_{aa} g)f+1] + [r_o(1+C_{ao} h)+f]}{\alpha r_a C_{aa} g f^2 + r_o C_{ao} h} \quad (19)$$

$$\left[\frac{y(r_a f^2+r_o+2f)}{f(Y-1)(f+1)} \right] = r_o \cdot C_{ao} \left(\frac{1}{f} \right) + r_a \cdot C_{aa} \quad (20)$$

関係が期待され、MRRが既知であればYを実測することによって、(20)式の直線が描け、直線の勾配 $(r_a \cdot C_{aa})$ および縦軸切片 $(r_o \cdot C_{ao})$ からそれぞれAAの単独重合の連鎖移動定数 C_{aa} およびEAの単独重合の連鎖移動定数 C_{ao} が求め得る。

消失したCTBはすべてコポリマーに結合するものと仮定すれば、低重合率コポリマーの酸価と臭素量とからYは(21)式で与えられる。ただし F_a は(5)式で与えられるから、これも酸価と臭素量から計算できる。

$$Y = [31.9616(\theta/\text{Br})]/F_a \quad (21)$$

Table 1の実験結果を用いてそれぞれの f_a に対するYを計算してTable 2に示した。Yは仕込みのyによって変化するが、 f_a の増加とともに増大する。 r_a および r_o に0.91および1.02を採用して(20)式の左辺 $[y(r_a f^2+r_o+2f)/f(Y-1)(f+1)]$ を計算し(Table 2に併記)、仕込みモノマーの $(1/f)$ との関係のグラフを描くとFig. 3であり、両者の間により直線関係の成立することが判る。仕込みの $y=10.0$ および 20.0 ともに1本の直線上にあり、直線の傾斜(0.36)および縦軸切片(0.15)から、それぞれ $C_{aa}=0.16$ および $C_{ao}=0.35$ が得られた。CTBへのAAあるいはEAに対する連鎖移動定数の報告はみあたらないが、アクリル酸メチルについての文献値(0.35, 50°C)¹⁰⁾があり、EAに対する値とはほぼ同じである。

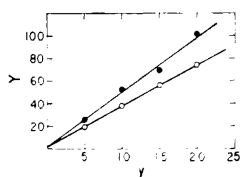
(20)式は変形すると(22)式が得られるから、 $C_{ao}=0.35$ またはアクリル酸メチルに対する文献値を借用して、 C_{aa} を計算しても(Table 2に併記)、CTBへのAAに対する連鎖移動定数 C_{aa} は f_a が変化しても、yが変

Table 3. Relationship between $y=([M]_0/[S]_0)$ and $Y=(d[M]/d[S])$, the apparent chain-transfer constant (C_s') for the copolymerization

f_a	0.400				0.800			
y	5.00	10.0	15.0	20.0	5.00	10.0	15.0	20.0
θ (mmol/g)	4.183	4.230	4.226	4.222	8.254	9.258	9.444	9.630
Br(wt%)	15.86	8.67	6.03	4.60	13.65	7.22	5.54	3.87
F_a	0.440	0.412	0.401	0.395	0.758	0.782	0.783	0.784
Y	19.18	37.88	55.91	74.31	25.49	52.39	69.58	101.5
C_s'		0.272				0.204		
C_{ss}		0.153				0.170		

Table 4. Relationships between the monomer compositions (f_a, y) and the copolymer compositions (F_a, Y) for the copolymerizations (calculated from eq. (17) and eq. (19) with $r_a=0.91$, $r_e=1.02$, $C_{ss}=0.16$, $C_{ss}=0.35$ and $\alpha=1$)

y	f_a	0.200	0.300	0.400	0.500	0.600	0.700	0.800
10.0	F_a (found)	0.205	0.312	0.412	0.508	0.579	0.677	0.782
	(calcd)	0.192	0.287	0.384	0.481	0.580	0.681	0.784
	Y (found)	32.74	35.54	37.87	39.98	42.56	41.40	52.38
	(calcd)	33.07	35.12	37.44	40.10	43.18	46.82	51.20
20.0	F_a (found)	0.204	0.296	0.395	0.504	0.578	0.684	0.784
	(calcd)	0.193	0.289	0.386	0.484	0.582	0.683	0.785
	Y (found)	64.20	65.18	74.31	78.04	82.05	92.71	101.5
	(calcd)	65.13	62.24	73.88	79.19	85.36	92.64	101.4

**Fig. 4.** $y=([A]_0+[E]_0)/[S]_0$ vs. $Y=(d[A]+d[E])/d[S]$ for the copolymerizations: molar ratios in feed ($f=[A]_0/[E]_0$)=0.667 (○) and 4.000 (●) constant.

化してもほぼ一定であり、それらの平均値は 0.17 で、さきに求めた値 (0.16) にほぼ一致する。

$$C_{ss} = \left(\frac{1}{r_a \cdot f} \right) \left[\left(\frac{r_a \cdot f^2 + r_e + 2f}{f+1} \right) \left(\frac{y}{Y-1} \right) - r_e \cdot C_{ss} \right] \quad (22)$$

また、(20)式を変形すれば(23)式が与えられ、これによると仕込みモノマーの f が一定であれば、仕込みの y とコポリマーの Y との間に直線関係が期待できる。そこで仕込みモノマーの $f_a=0.400$ および 0.800 の場合の仕込みの y を 5.00 と 15.0 とを追加して共重合させ、 Y を求め (Table 3 参照)、 y 対 Y の関係を Fig. 4

に示した。 $f_a=0.400$ も 0.800 もともに両者の間には 1 を通過する直線関係があり、(23)式の成立することがわかる。直線の傾斜からそれぞれの C_s' が得られる。 C_s' と C_{ss} には (24) 式の関係があるから、 $C_{ss}=0.35$ および MRR を採用して AA に対する連鎖移動定数 C_{ss} を計算し Table 3 に示した。 C_{ss} の平均は 0.162 で、先に求めた値 0.16 に一致する。

$$Y = \left[\frac{(r_a \cdot f^2 + r_e + 2f)}{(r_a \cdot C_{ss} f + r_e \cdot C_{ss})(f+1)} \right] \cdot y + 1 = (1/C_s') \cdot y + 1 \quad (23)$$

$$C_{ss} = \left(\frac{1}{r_a \cdot f} \right) \left[\left(\frac{r_a \cdot f^2 + r_e + 2f}{f+1} \right) C_s' - r_e \cdot C_{ss} \right] \quad (24)$$

得られた MRR 0.91 (r_a) と 1.02 (r_e), 連鎖移動定数 0.16 (C_{ss}) と 0.35 (C_{ss}), および $\alpha=1$ を採用して、(19)式および(17)式を利用してコポリマーの Y および F_a を計算すると Table 4 である。 F_a および Y の実測値と計算値とは、よく一致している。

付 記 ご指導をいただいた野間央之先生および本実験に協力された平川弘道、平田和也、堺正裕、奥村浩司の諸君に深く感謝する。本実験の概要は日本化学会第42秋季年会 (昭和55年9月, 東北工業大学, 仙台) で発表した。

文 献

- 1) 野間央之, 丹羽政三, 吉田孝男, 根角 忍, 高分子論文集, **34**, 97 (1977).
- 2) 野間央之, 森田 薫, 岩村悟郎, 丹羽政三, 同志社大学理工学研究報告, **17**, 232 (1977).
- 3) R. Kerber and H. Glamann, *Makromol. Chem.*, **114**, 1 (1971).
- 4) C. H. Bamford, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, **72**, 2805 (1976).
- 5) (a) 桜田一郎, “高重合反応”, 高分子化学協会, 京都 (1946).
(b) M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
- 6) (a) F. R. Mayo and F. M. Lewies, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
(b) T. Alfrey and G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
- 7) J. Brandrup and E. H. Immergut, “Polymer Handbook”, Interscience New York, N.Y., (1966).
- 8) A. V. Ryabov, Yu. D. Semchikov, and N. N. Slvanitskaya, *Vyskomolekul. Soedin., Ser. A*, **12**, 553 (1970).
- 9) E. Tsuchida, K. Kitamura, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3639 (1972).
- 10) N. Fuhman and R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3281 (1954).
- 11) G. M. Kline, “Analytical Chemistry of Polymers”, III (H. Mark, “High Polymer”, Vol. XII), Interscience, New York, (1962), p. 67.

Radical Copolymerizations of Acrylic Acid with Ethyl Acrylate in the Presence of Carbon Tetrabromide
Masazo NIWA,*¹ Masahide KOBAYASHI,*¹ and Takahiro MATSUMOTO*¹

*¹Faculty of Engineering, Doshisha University (Karasuma-Imadegawa, Kamikyo-ku, Kyoto, 602 Japan)

Radical copolymerizations of acrylic acid (AA) with ethyl acrylate (EA) in the presence or absence of carbon tetrabromide (CTB) were carried out in dioxane at 50°C. The monomer reactivity ratios in the presence of CTB were almost identical with the values in the absence of CTB, which were 0.91 (r_a) and 1.02 (r_e). The chain-transfer constants to CTB were precisely determined to be 0.16 (C_{at}) for AA and 0.35 (C_{et}) for EA by using a new method which did not involve the evaluation of the apparent chain-transfer constant in the copolymerizations.

KEY WORDS Chain-Transfer Constant / Copolymerization / Acrylic Acid / Ethyl Acrylate / Carbon Tetrabromide / Monomer Reactivity Ratios /

(Received November 10, 1980; Accepted February 2, 1981)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **38**(6), 413—418 (1981)]