

ジヒドロピラン環を含む β -ジケトン銅 (II) キレートを開始剤とするスチレンの共重合^{*1,2}

(昭和 41 年 8 月 1 日 受理)

上原 赫^{*3}・西 敏孝^{*3}・栗花落武彦^{*4}・田村章雄^{*3}・村田二郎^{*3}

表題の銅 (II) キレートを開始剤としてスチレンと酢酸ビニル, メタクリル酸メチル, *n*-ブチルビニルエーテルおよび無水マレイン酸の共重合を行なった。おのおのの共重合体組成ならびに単量体反応性比 (r_1 , r_2) は通常のラジカル開始剤によるものにならなかった。

しかしながら無水マレイン酸との共重合は他のビニルモノマーとの共重合よりもはるかに低い重合温度で急速度で共重合した。すなわち, 塊状では室温 (15°C) でさえも激しく重合し, 高分子量の共重合体を与えた。またスチレンの単独重合を開始しない他の銅 (II) キレートも無水マレイン酸との共重合では活性を示した。共重合のみかけの活性化エネルギーは 16 kcal/mol であり, 共重合はベンゾキノンによって禁止された。共重合速度は単量体濃度の 2 次となった。

酢酸ビニルとの共重合は通常のラジカル開始剤の場合とほぼ同じ挙動を示した。なお共重合のみかけの活性化エネルギーは 15 kcal/mol であった。

1 緒 言

著者らはさきに, アセチルアセトンの α 位にジヒドロピラン環を含む置換基を導入した銅 (II) キレート [A] が有効なラジカル開始剤であることを見出し¹⁾, スチレンの単独重合を行なった²⁾。

Kastning ら³⁾ はアセチルアセトンの Mn (III) キレートを開始剤として用いると, 通常のラジカル開始剤では共重合困難なビニルモノマーでも共重合することを報告している。彼らは同量のスチレンと酢酸ビニルの混合物を 80°C に加熱して, 28% の酢酸ビニルを含む共重合体を得た。したがって, 著者らによって合成された銅 (II) キレート [A] が共重合に対して, 同様な特殊性を示すか否かをしらべることは興味深い。本報では銅 (II) キレート [A] を開始剤としてスチレンと酢酸ビニル, メタクリル酸メチル, *n*-ブチルビニルエーテルおよび無水マレイン酸との共重合を行ない, 共重合体組成を他の開始剤によってえられるものと比較した。

興味あることは, 銅 (II) キレート [A] を開始剤として用いると, スチレンの単独重合あるいはスチレンと他のビニルモノマーの共重合では, かなり高い重合温度を必要とするのに対し, スチレンと無水マレイン酸の共重合では, 室温 (15°C) でさえも激しい発熱を伴って, 急速度で重合し, 高分子量のポリマーを与えたり。これは過酸化ベンゾイルを開始剤としては見られない現象である。この特異な現象を解明するために, 若干の動力学的考察を行なった。なおスチレンと酢酸ビニルの共重合についても, 若

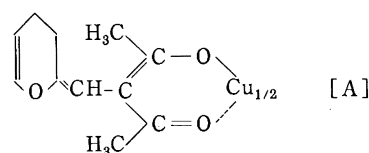
干の検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

スチレンは市販品をチオ硫酸ナトリウム水溶液, 水酸化ナトリウム水溶液, および水で洗い塩化カルシウムで乾燥後, 窒素気中で蒸留を 2 回くり返し精製した。酢酸ビニル, メタクリル酸メチル, *n*-ブチルビニルエーテルはそれぞれ常法に従って精製した。無水マレイン酸は市販の特級品を蒸留によって精製した。アセトンは市販品を塩化カルシウムで乾燥後蒸留して精製した。

ジヒドロピラン環を含む銅 (II) キレート [A] は既報²⁾ に従ってアクロレイン二量体とアセチルアセトンとの縮合反応生成物を酢酸銅 (II) と反応させて合成し, 少量の水を含むエタノールから再結晶した。



アセチルアセトンの銅 (II) キレートは, アセチルアセトンのメタノール溶液に酢酸銅 (II) 水溶液を加えて合成し, エタノールから再結晶した。アセト酢酸エチルの銅 (II) キレートは, アセト酢酸エチルのエタノール溶液に酢酸銅 (II) の水溶液を加えて合成し, エタノールから再結晶した。イソブチルアセトンは Despić ら⁴⁾ の方法に準じて金属ナトリウムの存在下にイソ酪酸メチルとアセトンの反応によって合成し, これのメタノール溶液を酢酸銅水溶液に加えると, 灰青色の銅 (II) キレートが得られ, エタノールから再結晶した。

過酸化ベンゾイル (BPO) はクロロホルム-メタノール系から再結晶して精製した。

2.2 共重合方法

酢酸ビニル, メタクリル酸メチル, *n*-ブチルビニルエーテルとの共重合は封管に所定量のモノマー, 開始剤を精秤し, ドライアイス-メタノールで凍結して窒素置換をくり返した後溶封した。スチレンと無水マレイン酸との共重合は塊状では室温でさえも激しく重合するので¹⁾, アセトンを溶媒として用い, つぎのように

*1 この報文を「金属キレート化合物の触媒作用に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 上原 赫, 松村武明, 西 敏孝, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 69, 2027 (1966)。

*3 Kaku UEHARA, Toshitaka NISHI, Fumio TAMURA, Niro MURATA 大阪府立大学工学部応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町。

*4 Takehiko TSUYURI 現在は住友ゴム工業 (株): 神戸市葺合区筒井町。

1) 上原 赫, 西 敏孝, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 69, 591 (1966)。

2) 上原 赫, 西 敏孝, 松村武明, 田村章雄, 村田二郎, 工化, 70, 191 (1967)。

3) E. G. Kastning, H. Naamann, H. Reis, Ch. Berding, Angew. Chem., 77, 313 (1965)。

4) A. R. Despić, DJ. Kosanovic, Makromol. Chem., 29, 151 (1959)。

操作した。まずモノマーのアセトン溶液 10 ml をピペットで封管にとり、ドライアイス-メタノールで十分に冷却しておく。つぎに開始剤のアセトン溶液 5 ml をピペットで封管に加え、窒素置換をくり返したのち溶封した。

油浴 (100°C) または水浴の恒温槽中で静置重合を行ない、所定時間後封管をあけ、内容物をつぎのように処理した。すなわち酢酸ビニルとの共重合体はベンゼンにとかし、これを多量の石油エーテルに注ぎ析出させ、この操作をさらにくり返した。メタクリル酸メチルおよび *n*-ブチルビニルエーテルとの共重合体はベンゼンにとかし、これをメタノールに注ぎ、さらに再沈殿を行なった。無水マレイン酸との共重合体の溶液は 25 vol % のアセトンを含む石油エーテル⁵⁾に注ぎ沈殿させ、さらに、再沈殿を行なった。共重合体はいずれも減圧下に乾燥した。

2.3 共重合体組成分析法

生成した共重合体の組成は、いずれもその炭素含量より決定した。ただし、酢酸ビニルとの共重合体については、ケン化法を併用した。すなわち、ポリマー約 0.3 g を三角フラスコに精秤し、ジオキサン 25 ml に溶かす。これに 0.25 N 水酸化ナトリウムのメタノール溶液 10 ml を加え、60°C で 2 時間加熱した後、水 25 ml を加えてさらに 1 時間煮沸した。沈殿しているポリマーをろ別し、ろ液を 0.25 N 塩酸で滴定した。

2.4 ポリマーの粘度

ポリマーの粘度は、オストワルド粘度計を用いて 25°C、アセトン溶媒で測定した。

3 実験結果と考察

3.1 単量体組成と共重合体組成との関係

銅 (II) キレート [A] を開始剤として仕込み単量体の割合を種々変化させて共重合を行ない、生成する共重合体の組成を調べた結果を表 1~4 に示した。また単量体組成と共重合体組成との関係を図 1~4 に示した。

表 1 スチレンと酢酸ビニルの共重合

(100°C, 銅キレート濃度 0.5 wt %)

単 量 体		共 重 合 体	
St (g)	VAc (mmol)	炭素含量 (%)	VAc (mol %)
(mmol)	(g)	(%)	(滴定量)
5.501 (52.89)	1.504 (17.74)	24.83	15
4.504 (43.24)	2.499 (29.03)	40.16	30
3.871 (37.16)	3.167 (36.79)	49.75	60
3.841 (36.86)	3.167 (36.79)	49.95	30
3.509 (33.69)	3.503 (40.69)	54.71	40
2.553 (25.16)	4.555 (52.91)	67.77	50
1.497 (14.40)	5.503 (63.92)	81.61	60
1.079 (13.60)	5.914 (68.69)	83.47	120
1.001 (9.61)	6.004 (69.74)	87.88	120

表 2 スチレンとメタクリル酸メチルの共重合

(100°C, 銅キレート濃度 0.5 wt %)

単 量 体		共 重 合 体	
St (g)	MMA (mmol)	炭素含量 (%)	MMA (mol %)
(mmol)	(g)	(%)	(mol %)
2.005 (19.24)	5.000 (49.94)	72.19	7
3.595 (34.51)	3.404 (33.99)	49.62	20
3.668 (35.22)	3.333 (33.29)	48.59	11
3.002 (48.03)	2.006 (20.03)	29.43	9
5.993 (57.54)	1.003 (10.01)	14.82	6

⁵⁾ この溶液では無水マレイン酸は沈殿せず、ポリマーのみが沈殿する。

表 3 スチレンと *n*-ブチルビニルエーテルの共重合

(100°C, 銅キレート濃度 0.5 wt %)

単 量 体		共 重 合 体	
St (g)	<i>n</i> -BVE (mmol)	炭素含量 (%)	<i>n</i> -BVE (mol %)
(mmol)	(g)	(%)	(mol %)
0.997 (9.57)	6.003 (60.03)	86.25	149
2.000 (19.20)	5.009 (50.06)	72.26	147
3.578 (34.36)	3.435 (34.29)	49.95	60
3.581 (34.38)	3.426 (34.20)	49.87	54
5.043 (48.42)	1.963 (19.60)	28.82	42

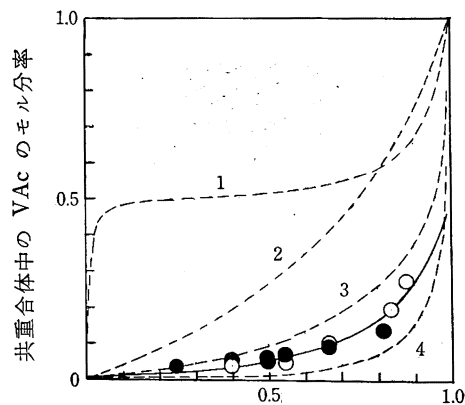
表 4 スチレンと無水マレイン酸の共重合

(40°C, アセトン溶液, 銅キレート濃度 0.002212 mol/l)

単 量 体		共 重 合 体	
St (mol/l)	MANh (mol/l)	炭素含量 (%)	MANh (mol %)
(mol/l)	(mol %)	(%)	(mol %)
1.582	0.396	20	0.22
1.385	0.593	30	0.27
0.989	0.989	50	0.38
0.791	1.187	60	0.50
0.593	1.385	70	0.98
0.396	1.582	80	0.98
0.198	1.780	90	0.97

まず酢酸ビニルとの共重合では、図 1 から明らかなように、共重合体は通常のラジカル開始剤を用いたときよりもやや酢酸ビニルを多く含むようであるが、ほぼ通常のラジカル開始剤によるものに近い組成曲線を示した。すなわち同量のスチレンと酢酸ビニルとの共重合によって得られるポリマーは 5~7% の酢酸ビニルを含むが、Kastning ら³⁾によって報告された異常 (28% の酢酸ビニルを含む) は銅 (II) キレート [A] では認められなかった。

メタクリル酸メチルとの共重合では通常のラジカル開始剤による組成とはほとんど同じであり、カチオンおよびアニオン開始剤によるものとはまったく異なる。*n*-ブチルビニルエーテルについても、ラジカル開始剤によるものに近い組成曲線を示し、ビニルエーテルの割合は非常に少ない。ちなみに、塩化鉄 (II) を開始剤としてエチルビニルエーテルとのカチオン共重合を行なうと、



単量体中の VAc(M₂) のモル分率

図 1 スチレンと酢酸ビニルの共重合

○: 滴定量 ●: 元素分析値
—: $r_1=16.0, r_2=0$ としたときの理論曲線
---: 文献値の r_1, r_2 より求めた理論曲線

1. $r_1=0.01 \pm 0.01, r_2=0.1 \pm 0.1$ (NaNH₂, 液体アンモニア中, -30°C)⁵⁾
2. $r_1=2.65 \pm 0.35, r_2=0.3 \pm 0.15$ (SnCl₄, 塩化エチレン中, 30°C)⁶⁾
3. $r_1=8.25 \pm 0.05, r_2=0.015 \pm 0.015$ (SnCl₄, ベンゼン中, 20°C)⁶⁾
4. $r_1=55 \pm 10, r_2=0.01 \pm 0.01$ (BPO, 60°C)⁷⁾
- 5) Y. Landler, *J. Polymer Sci.*, 8, 63 (1952).
- 6) 東村敏延, 岡村誠三, 高分子化学, 17, 635 (1960).
- 7) F. R. Mayo, C. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1523 (1948).

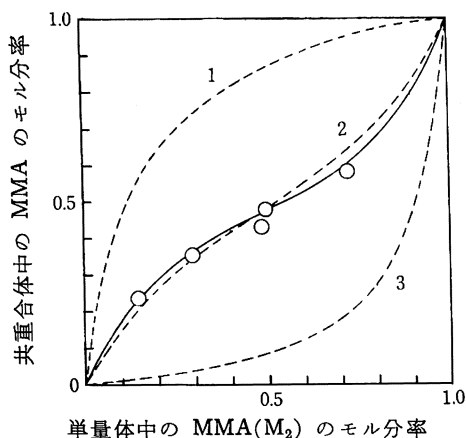


図2 スチレンとメタクリル酸メチルの共重合

—: $r_1=0.42$, $r_2=0.32$ としたときの理論曲線
 ---: 文献値の r_1 , r_2 より求めた理論曲線

1. $r_1=0.12 \pm 0.05$, $r_2=6.4 \pm 0.5$ (Na, 液体アンモニア中, -30°C)⁸⁾
2. $r_1=0.52 \pm 0.026$, $r_2=0.46 \pm 0.026$ (BPO, 60°C)⁹⁾
3. $r_1=10.5 \pm 0.2$, $r_2=0.1 \pm 0.05$ (SnBr₄, ニトロベンゼン中, 25°C)⁸⁾

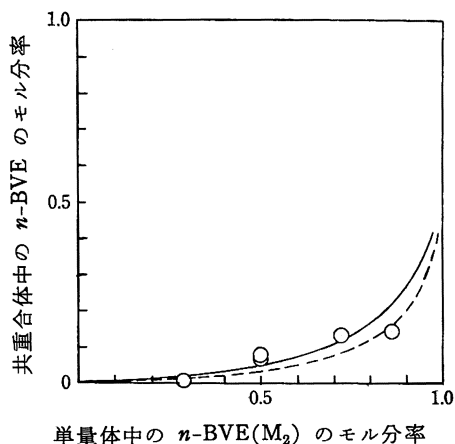


図3 スチレンとn-ブチルビニルエーテルの共重合

—: $r_1=15$, $r_2=0$ としたときの理論曲線
 ---: 文献値 (ドデシルビニルエーテル) からの理論曲線
 $r_1=27 \pm 2$, $r_2=0.00 \pm 0.04$ (過酸化ラウロイル, 100°C)¹⁰⁾

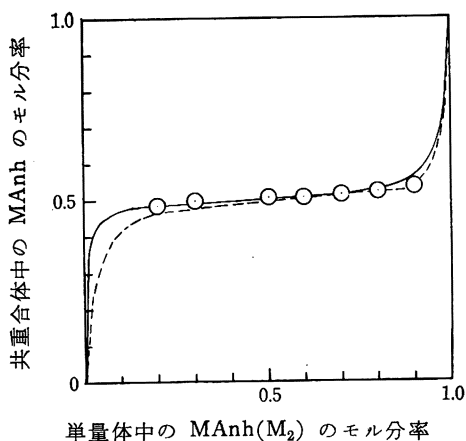


図4 スチレンと無水マレイン酸の共重合

—: $r_1=0.012$, $r_2=0.035$ としたときの理論曲線
 ---: 文献値 (ドデシルビニルエーテル) からの理論曲線
 $r_1=0.04$, $r_2=0.015$ (BPO, アセトン中, 50°C)¹¹⁾

生成する共重合体は 90% 以上ビニルエーテル成分からなり¹²⁾, この銅(II)キレート [A] を使用したときとは明らかに異なっている。

最後に無水マレイン酸の共重合では, 他のラジカル開始剤に比べて低温で速やかに重合が進行するが, 得られた共重合体組成は通常のラジカル重合に見られるものにほぼ等しく, 組成の点では異常は認められなかった。

表 1~4 の値を用いて Finemann-Ross 法により, 各単量体の反応性比を求めた。スチレンを M_1 として得られた r_1 および r_2 を表 5 にまとめて示した。他の開始剤による文献値と比較すると (図 1~4 参照), 銅(II)キレート [A] による r_1 , r_2 の値はイオン重合とは異なっており, ラジカル開始剤による値に近い。なお実験から得られた r_1 , r_2 を用いて計算した単量体組成と共重合体組成の関係を図 1~4 に理論曲線として, 実線で示した。

表 5 スチレン (M_1) と種々のモノマーとの単量体反応性比^{*6}

モノマー	r_1	r_2	重合温度($^\circ\text{C}$)
酢酸ビニル	16.0 ± 5.6	0.0 ± 0.30	100
メタクリル酸メチル	0.42 ± 0.03	0.32 ± 0.11	100
n-ブチルビニルエーテル	15.0 ± 6.0	0.0 ± 0.15	100
無水マレイン酸	0.012 ± 0.009	0.035 ± 0.022	40

3.2 スチレンと無水マレイン酸の共重合

3.2.1 銅(II)キレート [A] の重合活性 スチレンと無水マレイン酸の共重合については, これまでに, 数多くの報告があるが, 開始剤として β -ジケトンの銅(II)キレートをを用いた例は見られない。著者らが合成した銅(II)キレート [A] はスチレンと無水マレイン酸の共重合に対しては, スチレンの単独重合および他のビニルモノマーとの共重合の場合よりもはるかに低い温度で重合を開始した。すなわち室温 (15°C) で銅(II)キレート [A] を 0.5 wt% 使用して塊状で重合を行なうと, 数分後に激しく重合し交互共重合体を与える⁷⁾。この現象に興味を持ち, 銅(II)キレート [A] を開始剤としたスチレンと無水マレイン酸の共重合についてさらに詳細な検討を行なった。なお, 動力学的な解析を容易にするために以下においては, アセトン溶媒による溶液重合を行なった。

まず銅(II)キレート [A] とラジカル開始剤として通常用いられる過酸化ベンゾイル (BPO) との重合活性を比較した。図 6 に示すように [A] の重合活性は BPO に比べて著しく高いことがわかる。しかし生成するポリマーの粘度は小さい (表 6)。

表 6 共重合体の粘度

開始剤	還元比粘度 (η_{sp}/c)
銅(II)キレート [A]	0.417
過酸化ベンゾイル	2.812

50 $^\circ\text{C}$, [開始剤] = 0.221×10^{-2} mol/l, [St] = [MAAnh] = 0.989 mol/l,
 比粘度: $c \times 1.4$ g/100 ml

また少量のベンゾキノン添加によって重合は禁止された (図 5)。このことはラジカル中間体を経て重合が進行していることを示す。

少数の他の銅(II)キレートを開始剤として, スチレンと無水マレイン酸の共重合を行なったところ, 表 7 に示すようにスチレンの単独重合に対して, ほとんど活性を示さない No. 2~4 の銅

8) Y. Landler, *Compt. rend.*, 230, 539 (1950).

9) F.M. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E. R. Briggs, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1519 (1948).

10) 赤染義一, 酒井鎮美, 村井孝一, 高分子化学, 17, 482 (1960).

*6 誤差算出にあたっては, 直線交差法による値も考慮した。

11) 野間 央之, 丹羽政三, 岩崎精吾, 高分子化学, 20, 646 (1963).

12) C. Walling, E. R. Briggs, W. Cumming, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 48 (1950).

表 7 他の銅(II)キレートによる共重合

No.	銅(II)キレート	溶液重合		塊状重合
		重合時間 (min)	重合率 (%)	
1	銅(II)キレート [A]	11	34.8	15°C で激しく重合
2	アセト酢酸エチル-銅(II)	189	1.7	23°C //
3	アセチルアセトン-銅(II)	189	痕跡	90°C //
4	イソブチルアセトン-銅(II)	189	痕跡	70°C //

溶液重合: 60°C, [St]=[MANh]=2 mol/l, [銅キレート]=0.5 mol/l

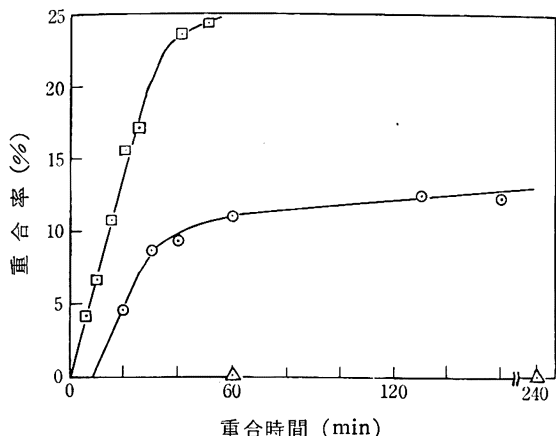


図 5 ベンゾキノン存在下での重合

50°C, [St]=[MANh]=0.989 mol/l, [銅キレート]= 0.021×10^{-2} mol/l
 □: ベンゾキノンなし ○: 0.1 wt% ベンゾキノン
 △: 0.793 wt% ベンゾキノン

(II) キレートでも, この共重合系に対して特に塊状重合でかなり強い活性を示した。なかでもアセト酢酸エチルの銅(II)キレートは重合活性が大である。しかし著者らの合成した銅(II)キレート [A] はさらに強い活性を示した。なお銅以外のアセチルアセトンの金属キレートについても現在検討中であるが, マンガン(III)のキレートは, かなり強い重合活性を示した。

3・2・2 スチレンと無水マレイン酸の共重合速度 30°C, 40°C および 50°C での重合結果を図 6 に示す。この図から重合速度の対数と絶対温度の逆数をプロットすると, 図 7 に示すように直線関係が得られた。この図から全活性化エネルギーを求めると 16 kcal/mol となりアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を使用した場合の値¹³⁾ 25.07 kcal/mol より小さい値である。全活性化

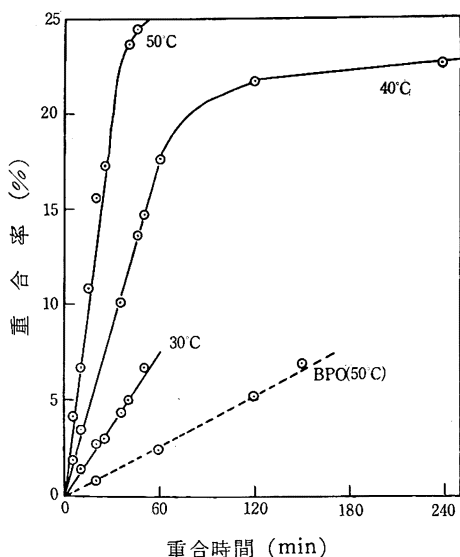


図 6 重合時間と重合率の関係

[St]=[MANh]=0.989 mol/l, [銅キレート]= 0.021×10^{-2} mol/l

エネルギー E_a は素反応の活性化エネルギーとつぎの関係がある。 $E_a=(E_d/2)+E_p-(E_t/2)$ 。ここで E_d は開始剤の分解に対する活性化エネルギーを, E_p と E_t はそれぞれ生長, 停止反応の活性化エネルギーを示す。上に AIBN の値 $E_a=25.07$ kcal/mol, $E_d=30.7$ kcal/mol¹⁴⁾ を代入すると, $E_p-(E_t/2)=9.72$ kcal/mol。銅(II)キレート [A] を使用したときもこの値が変わらないと仮定すると, 上式から [A] の E_d は 12.56 kcal/mol となる。これは AIBN に比べてかなり低い値である。

図 8 に単量体組成を変えたときの重合速度と生成するポリマーの還元比粘度との関係を示す。単量体中の無水マレイン酸の割合が大きいほど, 重合速度も, ポリマーの還元比粘度も増大した。

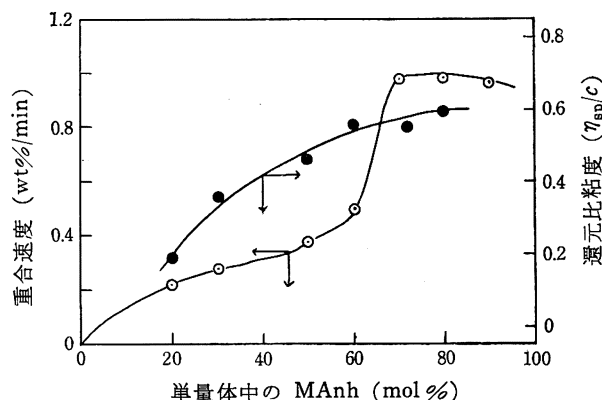


図 8 単量体組成と重合速度, 還元比粘度との関係

40°C, [St]+[MANh]=1.978 mol/l, 比粘度: C=0.622 g/100 ml

この重合速度の増大は, AIBN¹³⁾, BPO¹¹⁾ を開始剤とした場合にも見られる現象である。

図 9 に重合速度と単量体濃度との関係を示す。重合速度は単量体濃度のほぼ 2 次に依存し, 通常のラジカル重合に見られる次数よりも大きい。今, 共重合停止反応において交錯停止のみが起こる場合は

$$[St]/[MANh]=1$$

のとき, 速度の極大が存在し, スチレンラジカル同志

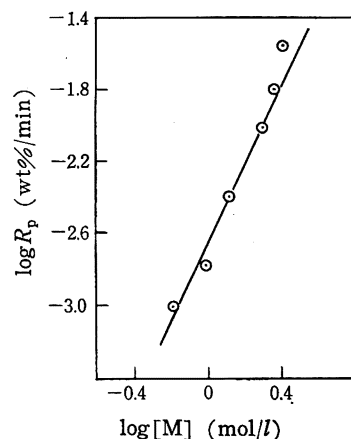


図 9 単量体濃度と重合速度との関係

40°C, [銅キレート]= 0.021×10^{-2} mol/l, St:[MANh]=1:1

13) 土田英俊, 下村 猛, 大谷嘉忠, 篠原 功, 第 14 回高分子討論会(京都)要旨集, p. 572 (1965).

14) C. E. H. Bawn, S. F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1216 (1951).

の停止が圧倒的の場合は重合速度は (1) 式で与えられる¹⁵⁾。

$$R_p \propto R_i^{1/2} [\text{Manh}] \quad (1)$$

図 8 から本重合系においてはスチレンラジカル同志の停止が圧倒的であり、上の (1) 式が成立するものと考えられる。ここで開始速度 R_i がスチレンと無水マレイン酸のコンプレックス C の濃度に比例すると仮定すれば、

$$R_i \propto [C] \quad (2)$$

また、

$$[C] = K [\text{MAnh}] [\text{St}] \quad (3)$$

ここで K は平衡定数を表わす。(2), (3) 式を (1) 式に代入して $[\text{St}] = [\text{MAnh}]$ とおくと (4) 式が得られる。

$$R_p \propto [\text{MAnh}]^2 \quad (4)$$

(4) 式は、重合速度が単量体の 2 次依存性を示しており実験結果と一致する。このことは、コンプレックス (C) が重合開始に寄与していることを示すと思われるが、その点についてはさらに検討する予定である。

銅 (II) キレート [A] は 235 および 310 $m\mu$ に強い吸収を、650 $m\mu$ に弱い吸収を示すために、光による重合速度の影響が予想される。図 10 に示すように散光下と暗所では同一の重合速度を与え、可視部の光に対しては影響がないとみなせる。しかし硬質ガラス管を透過する紫外線を照射すると、いくぶん重合速度が増加した。

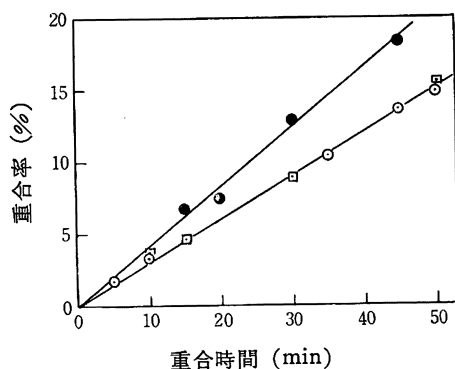


図 10 光による重合速度の影響

40°C, $[\text{St}] = [\text{MAnh}] = 0.989 \text{ mol/l}$, $[\text{銅キレート}] = 0.221 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

●: 紫外線 □: 暗所 ○: 散光

以上のスチレンと無水マレイン酸の共重合を総括すると、共重合の生長および停止反応は通常のラジカル機構で進行するものと考えられるが、つぎの事実は本触媒系においてスチレンと無水マレイン酸のコンプレックス (C) が開始反応に関与することを暗示しているものと思われる。すなわち、(i) 本触媒系によるスチレンの単独重合および他のビニルモノマーとの共重合における重合温度よりもはるかに低温でも急速で共重合する。(ii) スチレンの単独重合を開始しない銅 (II) キレートでも本共重合系では活性を有する。(iii) 共重合速度は単量体濃度の二次に比例する。なお、コンプレックス (C) が開始に関与するか否かについては現在さらに詳細に検討中である。

3.3 スチレンと酢酸ビニルの共重合速度

単量体の仕込みモル比を 1:1 に保って 80, 90 および 100°C で共重合を行ない、得られた重合時間-重合率曲線を図 11 に示した。この結果から重合初速度の対数と絶対温度の逆数をプロット

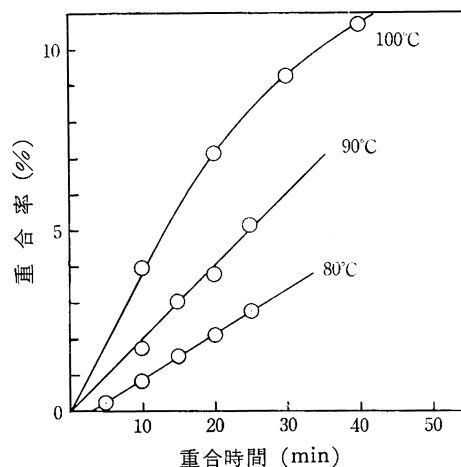


図 11 重合時間と重合率の関係

$[\text{St}] : [\text{VAc}] = 1:1$, 塊状重合, $[\text{銅キレート}] = 0.5 \text{ wt}\%$

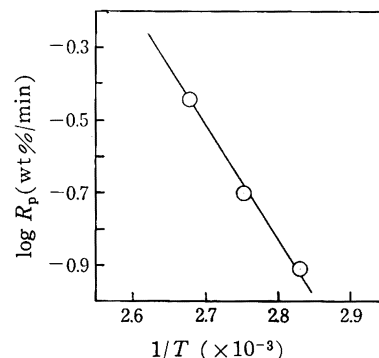


図 12 活性化エネルギーの決定
(図 11 のアレニウスプロット)

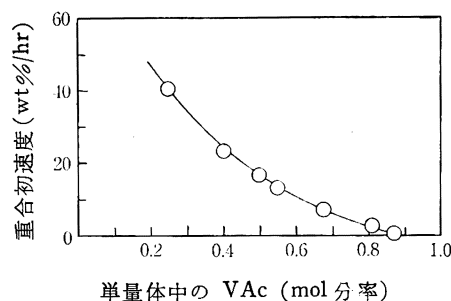


図 13 単量体組成と重合初速度の関係

100°C, $[\text{銅キレート}] = 0.5 \text{ wt}\%$, 塊状重合

すると、図 12 に示す直線関係が得られ、その勾配からみかけの活性化エネルギーを求めると 15.0 kcal/mol なる値が得られた。

つぎに重合温度を 100°C に保ち、単量体の組成比を種々変化させて得られた重合速度の値を図 13 に示した。この図から、酢酸ビニルのモル分率の増加と共に重合初速度が著しく低下することがわかる。ラジカル開始剤によるスチレンと酢酸ビニルの共重合において、酢酸ビニルの割合の増大とともに共重合速度が低下することはすでに報告されているが¹⁶⁾、銅 (II) キレート [A] を用いた場合のほうが速度低下の傾向はやや大きいようである。重合温度が異なるため、一概に比較できないが、銅 (II) キレート [A] が酢酸ビニルの単独重合に対して重合活性を示さない¹⁾ことに起因するものであらうと考えられる。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会講演)

15) M. G. Baldwin, *J. Polymer Sci.*, Part A 3, 703(1965).

16) C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1930 (1949).