〔 97 〕 酢酸ビニル溶液重合の動力学

第 4 報 種々のエステル連鎖移動恒数

(1956 年 12 月 22 日受理)

松 本 昌 一*・前 田 正 泰*

要 旨 酢酸エチル, 酢酸正プロピル, 酢酸イソプロピル, 酢酸第 3 級ブチル, シュウ酸ジメチル, プロピオン酸メチル, 酪酸メチル, イソ酪酸メチル中で α , α' アゾビスイソブチロニトリル (AZN) を開始剤として酢酸ビニルの重合を行い, これら溶剤の連鎖移動恒数 C_s を求めた。 C_s として上記順序にそれぞれ, 2.6×10^{-4} , 3.4×10^{-4} , 3.1×10^{-4} , 6.2×10^{-4} , 2.0×10^{-4} , 23×10^{-4} , 18×10^{-4} , 58×10^{-4} を得た。エステルの酸基のカルボニル基の α 炭素についている H が第 3 級するとき, もっとも大きい移動恒数を与える。AZN のみかけの重合効率は単量体濃度で変化し, しかもその変化の様子は溶剤によって異なる。

緒 言

酢酸ビニルの溶液重合において重要なことは溶媒とポリ酢酸ビニルラジカルとの連鎖移動恒数を知ることであろう。近年種々の溶媒の, 酢酸ビニルの重合に対する移動恒数が報告¹⁾されているが, その多くは芳香族炭化水素, ハロゲン化物, アルコール, ケトンなどであって, 酢酸エチル, 酢酸アミル以外のエステル類について報告はない。

前報²⁾でわれわれは酢酸メチルの移動恒数について報告したが, 本報ではひきつづき, 酢酸エチル, 酢酸正プロピル, 酢酸第 3 級ブチル, シュウ酸ジメチル, プロピオン酸メチル, 酪酸メチル, イソ酪酸メチルなどを溶剤として酢酸ビニルの重合を行なった。

実 験 方 法

重合方法, 重合速度, 重合度の求め方などはすべて第 1 報³⁾と同じである。酢酸第 3 級ブチルエステル以外のエステルは, すべてそれぞれの酸とアルコールとを硫酸の存在下で加熱還流して合成し, 水洗乾燥して用いた。酢酸第 3 級ブチルエステルは通常の方法では合成できないので, 第 3 級ブチルアルコール, アセチルクロリッド, マグネシウムを用いて無水のエーテル中で反応させて合成した。各エステルと酢酸ビニル混合系の比重を前報と同じようにして測定し, この値を使って重量分率から酢酸ビニルの濃度 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ を求めた。

実 験 結 果

実験結果を第 1 表に示した。

* 倉敷レイヨン株式会社研究所(倉敷市酒津)

第1表 種々のエステル中の酢酸ビニルの重合結果, 温度 60°C

単量体濃度		開始剤濃度		重合速度 R_p		重合率	重 合 物	
重量%	mol・l	重量%	mol・l ⁻¹ ・10 ⁴	%/min	mol・l ⁻¹ ・sec ⁻¹ ・10 ⁴	%	$[\eta]_A$	P_A
酢酸エチル								
70	7.12	0.050	26.6	0.423	5.03	7.16	0.1227	2882
70	7.12	0.022	11.6	0.258	3.06	7.67	0.1251	2970
70	7.12	0.0085	4.6	0.150	1.78	7.64	0.1277	3067
70	7.12	0.0047	2.5	0.107	1.27	6.51	0.1306	3176
70	7.12	0.0025	1.3	0.0705	0.84	6.75	0.1312	3198
70	7.12	0.0043	2.3	0.0988	1.17	5.76	0.1318	3221
70	7.12	0.0028	1.5	0.0760	0.90	8.14	0.1328	3258
70	7.12	0.0055	3.0	0.128	2.18	6.86	0.1748	5011
100	7.12	0.0091	4.85	0.165	1.96	7.16	0.1287	3102
85	8.70	0.0091	4.88	0.177	2.56	7.20	0.1549	4144
70	7.12	0.0091	4.85	0.175	2.03	7.22	0.1322	3236
50	5.04	0.0091	4.82	0.159	1.34	8.45	0.1002	2097
30	3.01	0.005	2.63	0.102	0.51	9.02	0.0723	1259
50	5.04	0.005	2.65	0.110	0.92	8.06	0.1028	2183
70	7.12	0.005	2.67	0.113	1.34	7.52	0.1281	3082
85	8.70	0.005	2.68	0.107	1.55	7.31	0.1467	3796
酢酸正プロピル								
70	7.09	0.0107	5.69	0.138	1.63	8.46	0.1226	2878
50	5.01	0.0100	5.25	0.109	0.91	8.24	0.0923	1845
酢酸イソプロピル								
85	8.64	0.0200	10.67	0.270	3.89	8.39	0.1468	3800
85	8.64	0.0092	4.91	0.165	2.37	7.18	0.1512	3988
85	8.64	0.0050	2.67	0.124	1.79	8.47	0.1555	4169
85	8.64	0.0021	1.13	0.0725	1.05	8.02	0.1533	4075
70	7.09	0.0186	9.82	0.214	2.52	8.53	0.1184	2724
70	7.09	0.0081	4.29	0.126	1.48	7.56	0.1205	2800
70	7.09	0.0042	2.24	0.0843	0.99	7.90	0.1205	2800
70	7.09	0.0025	1.33	0.0603	0.71	7.27	0.1212	2826
50	5.01	0.050	26.0	0.382	3.16	9.61	0.0988	2051
50	5.01	0.020	10.6	0.227	1.87	8.32	0.1008	2118
50	5.01	0.0107	5.54	0.155	1.28	9.03	0.1017	2149
50	5.01	0.0044	2.30	0.044	0.77	8.58	0.1014	2135
100	10.26	0.020	10.76	0.221	3.78	8.51	0.1530	4064
85	8.64	0.020	10.76	0.204	2.94	8.45	0.1382	3465
70	7.04	0.020	10.76	0.204	2.39	7.84	0.1242	2937
50	4.96	0.021	10.76	0.195	1.61	8.92	0.0967	1984
30	2.94	0.021	10.76	0.161	0.79	8.45	0.0689	1169

酢酸第3級ブチル

95.86	10.26	0.0088	4.74	0.147	2.41	6.97	0.1544	2425
88.20		0.0089	4.77	0.108	1.62	10.08	0.1394	2847
100		0.0103	5.55	0.170	2.90	7.32	0.1590	2315
89.6		0.0086	4.58	0.109	1.64	7.95	0.1460	2655
86.86		0.0089	4.77	0.099	1.44	6.94	0.1387	2870
79.4		0.0081	4.34	0.072	0.97	7.81	0.1247	3384
68.5		0.0090	4.82	0.062	0.71	7.84	0.1075	4268

シュウ酸ジメチル

100	10.26	0.0045	2.42	0.116	1.99	7.99	0.1761	4867
70	7.96	0.0200	11.96	0.300*	4.00*	7.20	0.1401	3538
70	7.96	0.0103	6.16	0.204*	0.70*	7.74	0.1405	3554
70	7.96	0.0058	3.48	0.138	1.83	11.82	0.1413	3585
70	7.96	0.0032	1.90	0.094	1.24	7.15	0.1472	3818

プロピオン酸メチル

100	10.26	0.005	2.69	0.137	2.34	7.57	—	—
85	8.69	0.005	2.69	0.111	1.61	7.41	—	—
70	7.14	0.005	2.68	0.092	1.10	7.11	—	—
50	5.08	0.005	2.67	0.067	0.67	8.13	—	—
30	3.04	0.005	2.66	0.063	0.32	5.28	—	—
100	10.26	—	—	0.080	1.37	7.65	0.1639	4526
85	8.69	—	—	0.089	1.28	7.95	0.0876	1693
70	7.14	—	—	0.074	0.88	6.87	0.0555**	836**
50	5.08	—	—	0.082	0.69	7.66	0.0349**	404**
30	3.04	—	—	0.079	0.40	10.03	0.0185 ^a	50**

正酪酸メチル

100		0.0054	2.92	0.1295	2.22	7.47	0.1704	4813
85		0.0050	2.68	0.109	1.58	7.80	0.1070	2326
70		0.0050	2.66	0.0965	1.14	7.32	0.0713	1232
50		0.0050	2.64	0.086	0.72	9.56	0.0431**	564**
30		0.0050	2.63	0.0595	0.298	11.44	0.0271**	272**

イソ酪酸メチル

100		0.0050	2.69	0.117	2.00	7.64	0.1545	4127
85		0.0050	2.67	0.0837	1.21	6.22	0.0666	982
70		0.0050	2.65	0.0781	0.922	7.15	0.0411**	523**
50		0.0050	2.63	0.0600	0.500	7.21	0.0207**	179**
30		0.0050	2.60	0.0296	0.147	8.06	0.0128**	84**

* 重合速度の温度補正した値

** PVAc の $[\eta]$ から PVA の $[\eta]$ に換算し, PVA としての P_A を求めた。

考 察

重合速度 まず各種エステル中の重合速度とモノマー濃度との関係を考えてみよう。単量体濃度 $[M]$ と同一開始剤濃度での重合速度 R_p とを両対数グラフで第1図に示した。 $\log R_p$ と $\log [M]$ との間に大体直

エステル	AZN %
○ 酢酸イソプロピル	0.02
● 酢酸エチル	0.005
⊙ 正酢酸メチル	0.005
+ プロピオン酸メチル	0.005
□ イソ酢酸メチル	0.005

第1図 種々のエステル中の重合速度のモノマー濃度依存性 (60°C)

から求め、AZN 濃度との関係を第2図に示した。酢酸メチルの場合と同じように、 f はある濃度以上ではほぼ一定であり、それ以下の濃度では急激に減少する傾向をしめす。したがってこの濃度以下では公知の $R_p \propto [I]^{\frac{1}{2}}$ なる関係がなりたたなくなることになる。AZN の低濃度での f の急激な減少の1つの原因として、なお除去しえなかった痕跡の不純物が、AZN の1部を消費したのではなかろうかとも考えられる。故に AZN の低濃度で f が減少する現象については、これが本質的なものか不純物に起因するものか、さらに検討する必要がある。 f と単量体濃度との関係は f が開始剤濃度であり変化しない条件すなわち AZN 0.02% 以上で求めるのが妥当であるが、実験は多く AZN 0.005% でおこなったので、やむをえず主としてこの条件で比較した。結果を第3図に示した。(1)式の n がエステルで異なるのと同じく、 f とモノマー濃度との関係もエステルの種類で異なり、変化の仕方とエステルの構造との関係

線関係が認められる。そこで

$$R_p \propto [M]^n \quad (1)$$

と考えると、第1図から n を求めると第2表のごとくである。

第2表 エステルの種類と $R_p \propto [M]^n$ の n の関係

エステル	n	エステル	n
酢酸メチル	1.5	プロピオン酸メチル	1.1
酢酸エチル	1.3	正酢酸メチル	1.1
酢酸イソプロピル	1.1	イソ酢酸メチル	2.1
酢酸第3級ブチル	≥ 1		

前報で述べたように酢酸メチルの場合には $R_p \propto [M]^n$ なる関係の n の値は触媒濃度でも多少変化し、(1)なる関係は近似的なものではあるが、とにかくエステルの種類によって n がかなり異なることは興味ある事実である。 n の値の大小とエステルの構造との関係は複雑であって簡単な規則性は見出しがたい。

前報と同じようにして、AZN のみかけの開始剤効率 f を

$$f = \frac{A'R_p^2}{k_d[I][M]^2} \quad (2)$$

第2図 開始剤のみかけの効率 f と濃度との関係

□ 酢酸メチル	AZN = 0.01~0.03%
● 酢酸エチル	AZN = 0.005%
× 酢酸正プロピル	AZN = 0.01%
○ 酢酸イソプロピル	AZN = 0.02%
+	酢酸第3級ブチル
△ フロピオン酸メチル	AZN = 0.009%
○ 正酢酸メチル	AZN = 0.005%
● 正酢酸エチル	AZN = 0.005%
○ イソ酢酸メチル	AZN = 0.005%

第3図 開始剤のみかけの効率 f とモノマー濃度との関係

●	塊状	
×	酢酸エチル,	(M) = 70%
○	酢酸イソプロピル,	(M) = 85%
○	酢酸イソプロピル,	(M) = 70%
●	酢酸イソプロピル,	(M) = 50%
△	酢酸メチル,	(M) = 70%

第4図 $1/P$ と $R_p/[M]^2$ の関係

は複雑である。

重合度 さきにわれわれは酢酸ビニルのベンゼン溶液重合⁴⁾の研究において、 $1/P$ と $[S]/[M]$ は直線関係を与えるが、触媒濃度をかえて重合速度を変化すると、 $1/P$ と $R_p/[M]^2$ の直線関係をしめす直線の勾配がベンゼン溶液濃度でかわることを見出し、単に $1/P$ と $[S]/[M]$ とが直線関係を与えることのみから連鎖移動反応の成立を断定できないことをしめた。エステル系溶剤の本報告においてもまず、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、シュウ酸ジメチル系について同一単量体濃度で、AZN 濃度をかえて重合速度を変更し、速度のちがいによる重合度の変化をみた、 $1/P$ と $R_p/[M]^2$ とをプロットすると第4図にしめすごとくであり、塊状重合の場合の $1/P$ と $R_p/[M]^2$ の関係直線と全く平行な直線上に各実験点はよくのり、 A' はエステルの種類、濃度により変化せず、連鎖移動反応の場合の式〔前報の(13)式〕がよくなりたつことを示す。以上の吟味は酢酸エチル、酢酸イソプロピル、シュウ酸ジメチルおよび前報で述べた酢酸メチルの4個のエステルで行われたが、おそらく他のエステルでも同じと考えてよいであろう。よって次に各エステルについて連鎖移動反応がおこなわれるものとして、公知の方法に従って、 $\{1/P - A'R_p/[M]^2\}$ と $[S]/[M]$ とをプロットして、直線関係の成立することをたしかめ、この直線の傾斜から、連鎖移動恒数 C_s を求めた。結果を第5,6図に、またえられた C_s を第3表に示した。

第5図 エステルの移動恒数を示す図

第6図 エステルの移動恒数を示す図

酢酸エチルに関する Palit¹⁾ らの結果からわれわれの求め方で重合度を再計算して C_s を求めると、約 2×10^{-4} となり、大体第3表の結果と一致する。

エステルのアルコール基を第1級、第2級、第3級アルコールと変化しても C_s の変化は少なく、大体 C-H 結合の多いほど大きい C_s を与える。酸基を変化した場合はカルボキシル基の α 炭素につく H が、 $\text{>CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$,

$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}$, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$, のいずれかであるかによって C_s の値は非常に異なり、第3級 > 第2級 > 第1級の順に大きい C_s を与える。このことから、エステルがポリ酢酸ビニルラジカルと反応する場合に引きぬきを受ける H 原子は主として酸基の H 原子であろうと考えられる。故にポリ酢酸ビニルがポリ酢酸ビニルラジカルと反応する場合も主として側鎖のアセチル基の H が引きぬきをうけ、ポリ酢酸ビニルのケン化反応によって切断可能な分岐のみを与えるであろうと推定される。

第3表 各種エステルのポリ酢酸ビニルラジカルとの連鎖移動恒数 (温度 60°C)

エステル	分子式	$C_s \times 10^4$
酢酸メチル	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1.6
酢酸エチル	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	2.6
酢酸プロピル	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.4
酢酸イソプロピル	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	3.1
酢酸第3級ブチル	$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	6.2
プロピオン酸メチル	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	23
酪酸メチル	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	18
イソ酪酸メチル	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$	58
シュウ酸ジメチル	$(\text{COOCH}_3)_2$	2.0

文 献

- 1) S.L. Kapur and R.M. Joshi: *J. Polym. Sci.*, **14**, 489~496(1954); Santi R. Palit and Suryya Kumar Das: *Proc. Roy. Soc.*, (London), **A226**, 82(1954); 桜田, 井上: 高化, **7**, 211(1950)
- 2) 松本, 前田: 高化,
- 3) 松本, 前田: 高化, **12**, 428(1955)
- 4) 松本, 前田: 高化, **12**, 156(1955)

Kinetics of Solution Polymerization of Vinyl Acetate

IV. Solution Polymerization in Several Esters

By Masakazu Matsumoto and Masayasu Maeda

The kinetic study of the polymerization of vinyl acetate initiated by α, α' -azoisobutyronitrile in several esters has been made. The chain transfer constant of the esters is obtained from the plot of $1/P$ against $[S]/[M]$. Ethylacetate 2.6×10^{-4} , propyl acetate 3.4×10^{-4} , isopropyl acetate 3.1×10^{-4} , tert.-butyl acetate 6.2×10^{-4} , methyl propionate 23×10^{-4} , methyl butyrate 18×10^{-4} , methyl isobutyrate 58×10^{-4} , and dimethyl oxalate 2.0×10^{-4} .