り、2重分別沈殿法で得られる均一度に相当している。

4 結 言

エチルアクリレート主体のアクリルゴムの分別をカラム法により能率よく行なう目的で各種条件下で検討した。

分別条件の選定により効率よく、また短時間に分別できることが明らかとなった。分別された各区分の試料は同系統試料につい

ての2重分別沈殿法で得た極限粘度数-分子量の関係式、次式を満足する。またこのことから、カラム法で2重分別沈殿法と同程度

$$[\eta] = 2.1 \times 10^{-4} M_n^{0.65} \quad (\text{アセトン } 30^\circ\text{C})$$

の均一度を持った区分に能率よく分別されるものと考えた。

数々の御助言をいただいた信州大学繊維学部、松沢秀二助教授に厚く感謝致します。

ビニル単量体とメチルビニルケトン二量体の電荷移動相互作用による重合

(昭和44年7月10日受理)

田村章雄・森田修司・柿本勘太郎・田中 誠・村田二郎^{*1}

メチルビニルケトンの二量化反応によって合成されるメチルビニルケトン二量体(MVD)は電子受容性モノマーである無水マレイン酸およびアクリロニトリルと電荷移動錯体を形成することが電子スペクトルから確認された。メタクリル酸メチルはMVDとの電荷移動錯体は観測されないが、MVDによって重合が開始されて、MMAの単独重合体がえられた。MMAの重合動力学的結果は

$$R_p = K[MMA]^{1.66}[MVD]^{0.48}$$

にて示され、全重合速のみかけの活性化エネルギーおよび開始の活性化エネルギーはそれぞれ10 kcal/mol, 9 kcal/molであった。

MVDによって開始されるSt-MMAおよびSt-ANの共重合はラジカル機構であって、これらのみかけの活性化エネルギーは15.1 kcal/molおよび8.5 kcal/molであった。

通常のラジカル重合にくらべて、これらの活性化エネルギーの低下はMVDとMMAとの錯体の生成を示唆するものと考えられる。

1 緒 言

電荷移動現象が重合反応に関与する電荷移動重合において、モノマー間またはモノマーと添加物との間で生成する錯合体が開始および生長反応にどのような影響をあたえるのかが重合機構から論じられている。P-ジオキセンを電子供与体とする電荷移動重合が報告¹⁾されているが、P-ジオキセンと同じく不飽和環状エーテル構造を持つメチルビニルケトン二量体(以下MVD)を存在させて、電子受容体となるビニル単量体の重合を行なった。

ジヒドロピラン誘導体であるMVDはメチルビニルケトンの二量化反応によって合成される次のような構造のものである。

MVDに無水マレイン酸(以下MAH)を加えると黄色に着色し、放置すると交互共重合体が得られることから、電荷移動錯体の生成が考えられる。電子スペクトルから検討した結果、MVDはMAHおよびアクリロニトリル(以下AN)と1:1電荷移動錯体を形成することがわかった。ANと同じく電子受容であるメタクリル酸メチル(以下MMA)は電子スペクトルからMVDとの電荷移動錯体の生成は認められないが、MVDによってMMAの重合が開始されてMMAの単独重合体が生成する²⁾。またSt-

MMA系およびSt-AN系の共重合もMVDによって開始される興味ある結果が得られた。

MMAの重合動力学、St-MMA系およびSt-AN系の共重合反応からMVDによって開始される重合反応を考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

アセトンとホルマリンからメチルビニルケトン合成し、ヒドロキノン存在下でオートクレーブ中で加熱して二量化反応を行なってMVDを合成した。

ビニルモノマーおよび溶媒は常法により精製した。

2.2 過酸化物の定量³⁾

過酸化物を生成したと考えられるMVD 1gと無水酢酸 5 mlの溶液にヨウ化ナトリウム約0.5gを溶解させる。15分放置した後、アセトン 50 mlを加え、よくふりまぜて、0.01 Nチオ硫酸ナトリウムで滴定した。

2.3 重合方法

開始剤として用いるMVDは使用前に減圧蒸留した。重合はビニルモノマーにMVDを加え、または、さらに溶媒を加えて封管中に秤量し、ドライアイス-メタノールで冷却して窒素置換後密封して水浴の恒温槽中で所定温度で静置重合させた。

MMAおよびStの重合溶液はメタノール中、酢酸ビニルの重合溶液は石油エーテル中に注ぎポリマーを沈殿させた。

2.4 共重合体の精製

MVD-MAH系の共重合体は少量のアセトンに溶かし、エーテル中に注いで析出させた後、沸騰ベンゼンでよく洗った。

3) K. Nozaki, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*; 19, 872 (1947).

*1 Fumio TAMURA, Shuji MORITA, Kantaro KAKIMOTO, Makoto TANAKA, Niro MURATA 大阪府立大学工学部 応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町。

1) 岩月章治, 山下雄也, 工化, 67, 1470 (1964)。

2) 森田修司, 田村章雄, 村田二郎, 日本化学会第21年会講演予講集 (1968) p. 2904。

St-MMA 系の共重合体はベンゼンに溶かし、アセトニトリルに注いで析出させた後、ベンゼンとシクロヘキサンで再沈殿を行った。

St-AN 系共重合体はアセトンとメタノールで再沈殿させた。

3 結果および考察

3.1 電荷移動錯体

3.1.1 錯体の確認と組成比の決定 MVD と MAH または AN の混合溶液の電子スペクトルは吸収帯の長波長側への移動がみられ、連続変化法によって組成比を求めると、図 1 および図 2 に示すように、いずれも 1:1 電荷移動錯体であった。一方、MVD に MMA を加えても吸収帯の移動はみられず、錯体の生成の確認はできなかった。

3.1.2 錯体の吸光係数 (ϵ) と平衡定数 (K) 次式にしたがって吸光度 d と供与体濃度をプロットして直線関係が存在する時 ϵK が求められる。

$$d = \epsilon K [D] [A] + \epsilon' K' [D]^n [A]^m \quad (1)$$

また Benesi-Hildebrand (2) 式⁴⁾ は $[D] \gg [A]$ なる条件で

$$[A]/d = I/K\epsilon \cdot I/[D] + I/\epsilon \quad (2)$$

図 1 MVD-MAH 系の連続変化法
[MVD]=7.15 mol/l, [MAH]=0.83 mol/l
溶媒: クロロホルム

図 2 MVD-AN 系の連続変化法
[MVD]=8.65 × 10⁻³ mol/l, [AN]=15.22 mol/l
溶媒: シクロヘキサン

表 1 ϵK 値

系	測定法 (式)	条件	溶媒	波長 (mμ)	ϵ (l/mol)	K (l/mol)	ϵK (l ² /mol ²)
MVD-MAH	1	[D] ≫ [A]	四塩化炭素	350	—	—	85.9
				360	—	—	54.2
				370	—	—	30.0
MVD-MAH	3	[D] ≫ [A]	四塩化炭素	350	3100	0.028	87.9
				360	2000	0.028	56.6
				370	960	0.032	30.7
MVD-AN	2	[A] ≫ [D]	シクロヘキサン	255	1200	0.029	35.8
				260	870	0.028	24.5

Beer の法則が成立する場合に用いられているが、一般に ϵ の値が大きいため、プロットしても正確な ϵ を求めることはできない。同じく Foster⁵⁾ の (3) 式も用いられている。

$$d/[D] = -d \cdot K + \epsilon K [A] \quad (3)$$

これらの式にしたがって求めた ϵK 値を表 1 に示した。

表 1 における MVD-AN 系は 255 mμ 付近に MVD の強い吸収があるので $[D] \ll [A]$ の条件で測定した。

3.1.3 接触型と溶媒効果 Benesi-Hildebrand 法では ϵ が過大評価され、 K が過小評価されることが示されており、Mulliken ら⁶⁾ は弱い錯体には 2 種の電荷移動錯体が存在することを示唆した。すなわち、質量作用の法則を満足させる真性錯体および分子間の衝突によって対になる接触型錯体である。

$$[A] \cdot I/d = I/d' \cdot I/[D] \quad (4)$$

図 3 MVD-MAH 系の (2) 式によるプロット
[MVD]=0.34~1.30 mol/l, [MAH]=0.066~0.020 mol/l
溶媒: クロロホルム

図 4 MVD-MAH 系の (2) 式によるプロット
[MAD]=0.28~1.07 mol/l, [MAH]=0.031~0.11 mol/l
溶媒: アセトン

4) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).

5) R. Foster, D. H. Hammick, A. A. Wardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3817 (1953).
6) L. E. Orgel, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4939 (1957).

図5 MVD-MAH系の(2)式によるプロット
[MVD]=0.72~1.40 mol/l, [MAH]=0.064~0.150 mol/l
溶媒: P-ジオキサン

(4) 式が接触型を示す Mulliken らの式である。

本研究における MVD-MAH 系は種々の溶媒中で(2)式にしたがってプロットし、その結果を図3~図5に示したが、いずれも原点を通る直線が得られ、切片から ϵ を求めることのできない接触型電荷移動錯体であることを示している。

種々の溶媒中で求めた ϵK 値は表2に示すように、溶媒の種類によってその値は大きく変化するが、溶媒の誘電率との関連性は認められなかった。

表2 MVD-MAH系の ϵK 値^{a)}の溶媒依存性

溶 媒 (誘電率)	ϵK (l^2/mol^2)			
	350 mμ	360 mμ	370 mμ	380 mμ
四塩化炭素 (2.22)	85.9(—)	54.2(—)	30.0(—)	14.1(—)
クロロホルム (4.64)	29.5(23.0)	14.9(16.1)	10.5(11.4)	6.7 (7.6)
P-ジオキサン (2.21)	16.9(13.8)	12.0(7.4)	8.3(5.5)	4.8 (—)
アセトン (20.7)	— (13.3)	9.6(9.7)	6.1(6.1)	3.8 (—)

a) (1) 式より求めた値、またカッコ内は(2)式より求めた値。

表3 MVD-MAH系の $1/\epsilon$ 値および $1/\epsilon K$ 値

波 長 (mμ)	クロロホルム		P-ジオキサン		アセトン	
	$1/\epsilon$	$1/\epsilon K$	$1/\epsilon$	$1/\epsilon K$	$1/\epsilon$	$1/\epsilon K$
350	-0.053	0.0477	0.0022	0.0709	-0.047	0.0724
360	-0.012	0.0709	-0.0038	0.0117	-0.074	0.114
370	-0.015	0.100	-0.011	0.189	-0.120	0.181
380	-0.021	—	-0.033	0.329	—	—

最小自乗法により計算した $1/\epsilon$ 値および $1/\epsilon K$ 値を表3に示したが、(2)式から求めた $1/\epsilon$ 値が負になる結果が得られた。この結果は Benesi-Hildebrand および Mulliken の式から説明することはできない。Murrell ら⁷⁾は弱い電荷移動錯体のスペクトル法によって求めた K および ϵ が溶媒によって変化することに注目して、溶媒和を考慮すれば、Mulliken らによって説明される接触型および真性の2種の錯体を考慮する必要はないとして次式を導いた。(5)式によると、溶媒和の寄与が大きくなるほど、 ϵ の負の値は大きくなることになり、最小自乗法によって求めた負の値を説明することができるであろう。

$$[A]/d = 1/[D] \cdot 1/\epsilon K + 1/\epsilon (1 - q(m+1)/KS_0) \quad (5)$$

上述の接触型および溶媒効果の結果から、MVD-MAH 系は弱い電荷移動錯体と考えられ、このことは錯体の形成によって電導度が変化しないことから支持される。したがって最も一般的な錯体の構造として、次のように示されるが、非結合構造の寄与が

非常に大きく、Van der Waals 力の大きい影響を受けているものと考えられる。

3.2 ビニル単量体の重合

3.2.1 MVDの重合活性 ANはMVDと1:1電荷移動錯体を生成するが、MMAはMVDとの錯体形成がスペクトル的には観測されなかった。しかしながら、数種のビニル単量体にMVDを添加して熱重合を行なうと、表4に示すように、電子受容性のビニル単量体であるANおよびMMAは熱重合に比して、MVDを添加すると重合速度がかなり増大した。

表4 MVDの重合活性
(MVD濃度: 7.239×10^{-2} mol/l, 70°C, 塊状重合)

重合速度 (wt%/hr)	AN	MMA	St	VAc
R_p	0.93	1.80	0.25	0
R_p'	nil	0.25	0.19	0
R_p/R_p'	—	7.2	1.3	0

R_p は MVD を添加したときの重合速度, R_p' は熱重合速度

エーテル類は一般に過酸化物を生成しやすいことが知られているが、不飽和環状エーテルであるMVDも空気中に放置すると、図6に示すように過酸化物の生成が認められた。このようにMVDから生成した過酸化物によってビニル単量体の重合が開始されるとすると、表4のビニル単量体に対して重合活性を示すと考えられるが、ビニル単量体に対して選択性を示すことから、生成した過酸化物によって開始されたものでないと考えられ、このことは次に述べる事実からも明らかである。

Nozaki らの方法⁸⁾にしたがって、アセトンを溶媒として過酸化物の定量を行なったところ、空気中に放置したMVDには過酸化物が定量されるが、放置したものでも窒素気中で蒸留すると、過酸化物は除かれることが明らかになった(表5)。

したがって、MVDをビニル重合の開始剤として用いる場合、重合に使用する直前に窒素気中で蒸留して用いれば、生成する過酸化物を考慮する必要はないことになり、MVDの添加によるANおよびMMAの重合開始はMVDがANと同様にMMAとの間にも相互作用の存在することを示唆するものと考えられる。

図6 MVD中に生成する過酸化物 (Nozaki 法)

7) S. Carter, J. N. Murrell, E. J. Rosch, J. Chem. Soc., 2048 (1965).

表 5 過酸化物の定量と MMA の重合

種 類	供 与 体		MMA濃度 (mol/l)	溶 媒	重 合 速 度 (mol/l/sec)
	過酸化物により 遊離した $I_2^{a)}$ (mol/g) $\times 10^5$	濃 度 (mol/l)			
MVD	20.7 ^{b)}	0.0720	2.846	ジオキサン	4.3×10^{-5}
"	0	"	"	"	1.0×10^{-5}
"	—	—	"	"	nil
MCD ^{c)}	0	0.0718	9.375	—	2.5×10^{-5}
MCT ^{d)}	0	0.0720	"	—	4.7×10^{-6}
"	—	—	"	—	"

a) Nozaki 法.

b) 空气中に放置したものを用いた. b 以外はすべて使用前に蒸留した.

3.3 MVD を開始剤とする MMA の重合

3.3.1 酸素および添加物の影響 MVD によって開始される MMA の重合における酸素の影響を表 6 に示したが、窒素気中にくらべて空气中では重合速度がかなり増大する。これはすでに述べたような過酸化物の生成に原因するものと考えられる。

表 6 酸素の影響

(重合温度: 70°C, 溶媒: ベンゼン)

MMA 濃度 (mol/l)	MVD 濃度 (mol/l)	重 合 速 度 (wt%/hr)	備 考
3.37	2.93×10^{-2}	0.90	空 気 中
"	"	0.40	窒 素 中
"	"	0.40	真 空 中

添加物効果は表 7 に示すように、ベンゾキノン、ヒドロキノンおよび DPPH によって重合が禁止されるので、一応ラジカル重合であると考えられる。しかしながら、ラジカル捕捉剤が開始剤などと相互作用をする場合には添加物効果から重合がラジカル的であるか否かの判別は困難であろう。

表 7 添加物効果

(MVD: 0.1002 g, 溶媒: ベンゼン 3 ml, 重合温度: 70°C)

添 加 物	MMA (g)	重 合 時 間 (hr)	重 合 率 (%)
—	2.84	2.5	6.11
ベンゾキノン	"	"	0.68
DPPH	"	"	—

次に MVD-MMA 系の DPPH の消色速度をスペクトル的に検討した。すなわち、図 7 に示すように、DPPH は MVD 単独でも幾分消色するが、MVD-MMA 系では消色速度が増大することから MVD と MMA との相互作用が暗示される。この相互作用によって MMA の重合が開始されてラジカル的に進行するものと考えられるが、さらに重合動力学および共重合反応から考察する。

3.3.2 重合速度 MVD によって開始される MMA の重合において、MVD の濃度を変えて MMA と MVD との共重合性を調べたが、いずれの場合も MMA の単独重合体であった (表 8)。

このように MVD は MMA との共重合性が認められないことから、MMA の重合開始剤として用いることができることがわかった。そこで、*P*-ジオキサン溶媒中で 70°C における重合を行なって重合速度と開始剤および単量体濃度との関係を求めた。

図 8 および図 9 から全重合速度は

$$R_p = K[MVD]^{0.43}[MMA]^{1.66} \quad (6)$$

図 7 MVD-MMA 系の DPPH の消失速度

(70°C, アセトン中)

[DPPH] = 6.97×10^{-4} mol/l

●: [MMA] = 1.876 mol/l, ▲: [MVD] = 1.419 mol/l,

■: [MMA] + [MVD]

表 8 重合体の組成

(重合温度: 70°C, 塊状重合)

MMA (g)	MVD (g)	重合体の元素分析 C%
0.598	1.981	60.24
1.009	1.037	59.83
1.883	0.655	59.74
3.764	0.020	59.52
3.764	0	59.83

となり、開始剤濃度のほぼ 1/2 次、単量体濃度のほぼ 1.5 次に比例し、このことは単量体が開始に関与するラジカル重合であることを示すものである。

3.3.3 連鎖移動 重合度はベンゼン中で 25°C にて粘度を測定し、極限粘度から次式⁸⁾によって算出した。

$$\bar{P}_n = 2.81 \times 10^3 [\eta]^{1.82} \quad (7)$$

塊状重合における重合度と重合速度との関係は

$$1/\bar{P}_n = C_m + C_i[C]/[M] + AR_p \quad (8)$$

にて示され、MVD を開始剤とする MMA の塊状重合では図 10 に示すように開始剤への連鎖移動は認められなかった。直線の勾

図 8 重合速度と開始剤濃度の関係

[MMA] = 9.448 mol/l

重合温度: 70°C, *P*-ジオキサン溶液8) J. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans, *J. Polymer Sci.*, 1, 237 (1946).

図9 重合速度と単量体濃度の関係

[MVD]= 7.21×10^{-2} mol/l

重合温度: 70°C, P-ジオキサン溶液

図10 平均重合度の逆数と重合速度の関係 (70°C)

配から $A=0.80$ (0.618 , 70°C)*², 切片から $C_m=0.95 \times 10^{-5}$ (1.0×10^{-5} , 60°C)*² と求められた。ここで開始剤への連鎖移動が無視されるので(8)式は

$$1/\bar{P}_n = C_m + (k_t/k_p^2)(R_p/[M]^2) \quad (9)$$

となり, $1/\bar{P}_n - R_p/[M]^2$ をプロットして求めた k_t/k_p^2 の値を表9に示した。

表9 k_t/k_p^2 の温度依存性

温度 (°C)	実測値	文献値 ⁹⁾
50	2.0×10^2	2.05×10^2
60	1.0×10^2	0.96×10^2
70	0.70×10^2	0.67×10^2

これらの定数, C_m , A および k_t/k_p^2 が通常のラジカル重合における値とよく一致することは MVD を開始剤とする MMA の重合がラジカル的に進行していることを支持するものである。

3・3・4 活性化エネルギー 開始剤および単量体濃度を一定にした時の各温度における重合率-時間の関係を図11に示し, 図11で得られた重合速度の対数と絶対温度の逆数のプロット(図12)から, みかけの活性化エネルギーを計算すると, 10kcal/mol

*² ラジカル開始剤を用いたときの値。

9) Z. A. Sinitsyna, Kh. S. Bagdasaryan, Zh. Fiz. Khim., 34, 1110 (1960).

図11 重合速度と重合温度の関係

[MVD]= 0.072 mol/l, [MMA]= 2.846 mol/l
ジオキサン溶液

図12 活性化エネルギーの決定

図13 開始の活性化エネルギーの決定

なる値が得られた。

また表9の k_t/k_p^2 の対数と絶対温度の逆数のプロットを図13に示した。図13から, $E_t - 2E_p = -11.05\text{ kcal/mol}$ となり, 次式から開始の活性化エネルギーを計算すると $E_i = 9\text{ kcal/mol}$ であった。

$$E = 1/2 \cdot \{E_i - (E_t - 2E_p)\} \quad (10)$$

全重合速度のみかけの活性化エネルギーはラジカル開始剤による値と比べてかなり低下しているが, これは開始の活性化エネルギーの低下に起因すると考えられる。このように開始の活性化エネルギーの小さい値が得られるのは開始剤として用いた MVD と MMA との錯形成に原因するのであろう。このことは全重合速度が単量体濃度のほぼ1.5次に比例し, 開始にモノマーが関与することを示す重合動力学の結果からも支持されると考えられる。

表 10 MVD による MMA の重合速度の溶媒依存性

MVD: 0.0946 g, MMA: 4.646 g, 溶媒: 5 ml, 重合温度: 70°C

溶 媒	四塩化炭素	P-ジオキサソ	アセトン
重 合 速 度 (wt%/hr)	2.55	1.75	1.0
MVD-MAH 系 ϵK (370 m μ)	30.0	8.25	6.14
[η] ^{25°C} ベンゼン	1.80	2.79	2.16

3.3.5 溶媒効果 MVD-MAH 系の ϵK 値が溶媒によって変化することはすでに述べたが、この ϵK 値を大きくする溶媒ほど MVD による MMA の重合速度を増大し、溶媒効果に関連性が認められた。

電子スペクトルでは MVD-MMA 系の錯体の確認はできなかったが、DPPH の消色速度、重合速度と単量体濃度との関係および溶媒効果などから、MVD と MMA との相互作用が示唆され、MVD-MAH 系および MVD-AN 系にみられるような非常に弱い、いわゆる接触型電荷移動錯体が考えられる。MVD によって開始される MMA の重合において、かりに MVD と MMA との相互作用が接触型電荷移動であるとすれば、錯体形成の平衡定数は非常に小さいものと考えられ、したがって、極めて小さい濃度の錯体が MMA の重合を開始させていることになる。

4 共 重 合

4.1 MVD と MAH の共重合

ラジカル開始剤を加えず、MVD と MAH を混合して、加温または放置すると共重合体が得られる。共重合の結果を表 11 に示したが、単量体の仕込み比を変えても共重合体の単量体組成は 1:1 であった。MVD-MAH 系では接触型電荷移動錯体が生成することを明らかにしたが、共重合速度の溶媒依存性と ϵK 値の溶媒依存性が平行関係にあることから錯体の共重合反応への関与は容易に考えられるであろう。しかし開始機構については、錯体形成によって生成すると考えられるジラジカルの挙動などの不明な点があり、解明するまでには至っていない。

4.2 St と MMA の共重合

4.2.1 単量体組成と共重合体組成との関係 MDVを開始剤として、仕込みの単量体の割合を変えて共重合を行なって、単量体組成と共重合体組成との関係を調べた結果を表 13 および図 14

表 11 MVD と MAH の共重合

重合温度: 70°C, 塊状重合

単 量 体			共 重 合 体	
MVD (g)	MAH (g)	MAH (mol%)	炭素含有量 (%)	MAH (mol%)
0.791	0.554	50.0	59.59	55
1.954	0.482	26.3	59.57	55

表 12 MVD-MAH 系の ϵK と共重合速度の溶媒依存性

MVD=MAH=0.01 mol, 溶媒: 5 ml, 重合温度: 70°C

溶 媒	四塩化炭素	P-ジオキサソ	アセトン
共 重 合 速 度 (wt%/hr)	0.15	0.092	0.090
ϵK (370 m μ)	30.0	8.25	6.14

表 13 St と MMA の共重合

60°C, アセトン溶液, MVD 濃度: 0.21 mol/l

単 量 体			重 合 時 間 (hr)	重 合 率 (%)	共 重 合 体	
St (g)	St (mol/l)	MMA (mol/l)			炭 素 含 有 量 (%)	MMA (mol%)
0.4515	0.4335	5.1952	7	6.04	64.09	87.70
0.9029	0.8669	4.7229	"	3.48	68.44	74.54
2.7086	2.6006	2.8338	"	2.38	76.58	49.55
4.5145	4.3345	0.9446	"	1.59	85.83	20.53

図 14 St と MMA の共重合

—: $r_1=0.52 \pm 0.026$, $r_2=0.46 \pm 0.026$ としたときの理論曲線¹⁰⁾

●: 測定値

に示した。

この結果から、Mayo らの交点法によって求めた単量体反応性比は $r_1(\text{St})=0.60 \pm 0.09$ (文献値¹⁰⁾: $r_1(\text{St})=0.52 \pm 0.026$, $r_2(\text{MMA})=0.48 \pm 0.08$ (文献値¹⁰⁾: $r_2(\text{MMA})=0.46 \pm 0.026$ となり、ラジカル開始剤による値とはほぼ一致している。

4.2.2 活性化エネルギー 40°C, 50°C および 60°C における共重合速度を求め、共重合速度の対数と絶対温度の逆数をプロットすると、図 15 に示すような直線関係が得られた。直線の勾配からみかけの活性化エネルギーを計算すると、15.10 kcal/mol であった。

図 15 活性化エネルギーの決定

4.3 St と AN の共重合

4.3.1 単量体組成と共重合体組成との関係 MVDを開始剤として、仕込み単量体の割合を変えて共重合を行なって、単量体組成と共重合体組成との関係を調べた結果を表 14 および図 16 に示した。

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

表 14 St と AN の共重合

60°C, アセトン溶液, MVD 濃度: 0.07 mol/l

単 量 体					重 合 時 間 (hr)	重 合 率 (%)	共 重 合 体	
St		AN					窒 素 含 有 量 (%)	AN (mol%)
(g)	(mol/l)	(g)	(mol/l)	(mol%)				
0.9007	0.8648	4.0443	7.6225	89.81	5.5	3.1	11.80	61.33
1.8015	1.7296	3.2354	6.0980	77.90	〃	2.9	9.86	53.91
2.7021	2.5944	2.4266	4.5735	63.81	〃	2.6	8.30	47.37
3.6030	3.4592	1.6177	3.0490	46.85	〃	1.8	7.24	42.58
4.5037	4.3240	0.8089	1.5245	26.07	〃	1.2	5.15	32.23

図 16 St と AN の共重合

—: $r_1=0.41 \pm 0.08$, $r_2=0.06 \pm 0.03$ としたときの理論曲線
●: 測定値

この結果から Mayo らの交点法により単量体反応性比を求めると, $r_1(\text{St})=0.39 \pm 0.03$ (文献値¹¹⁾: $r_1(\text{St})=0.41 \pm 0.08$, $r_2(\text{AN})=0.04 \pm 0.04$ (文献値¹¹⁾: $r_2(\text{AN})=0.06 \pm 0.03$ となり, ラジカル開始剤による値に近い値である。

4・3・2 活性化エネルギー 50°C, 60°C および 70°C における

- 11) F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1702 (1945).

図 17 活性化エネルギーの決定

共重合速度を求め, 共重合速度の対数と絶対温度の逆数をプロットすると図 17 に示すような直線が得られ, 全活性化エネルギーを計算すると 8.5 kcal/mol となる。この値は同時に測定した熱共重合の活性化エネルギー (13.5 kcal/mol) に比べて, かなり低下した値である。

MVD との電荷移動錯体の生成が観測される AN, および直接には観測されないが, すでに述べた実験によって MVD との錯体の形成が示唆される MMA などのビニル単量体と St との共重合を行なった結果を総括すると,

- 1) 単量体の反応性比はラジカル開始剤による値とはほぼ一致する。
- 2) 共重合の活性化エネルギーがラジカル共重合に比して低下する。
- 3) St-MMA 系共重合において開始剤に用いた MVD を多量に加えても共重合体組成は変化しない。

MVD を開始剤とする MMA の重合において示唆したように, 本共重合においてもラジカル的に進行することおよび MVD と MMA との相互作用が共重合反応からも暗示された。その相互作用が非常に弱い接触型電荷移動であるため, 単量体の反応性比を変化させるほど生長反応には関与しないのであろう。

(昭和 43 年 4 月, 日本化学会第 21 年会講演)