

過塩素酸銀および酢酸第一水銀の存在下における 酢酸ビニルの重合反応速度について

久保田利秋・飯田節子・三井俊子

The reaction rate of polymerization of vinyl acetate in
the presence of silver perchlorate and mercurous acetate.

TOSHIKI KUBOTA, SETSUKO IIDA AND TOSHIKO MITSUI.

I 緒 論

硝酸銀と酢酸第二水銀の混合水溶液がエチレンの吸収に著しく効果があること¹⁾、および酢酸第二水銀による芳香族炭化水素の水銀化反応において過塩素酸銀が良好な触媒となることを筆者はさきに見出したが²⁾、これに関連して過塩素酸銀による酢酸ビニルの重合において酢酸水銀の作用を調べ、酢酸第一水銀の共存が著しく重合反応速度を促進することを見出したのでその結果を報告する。

II 実験方法

過塩素酸銀 200~600mgを精秤し、これに水 0.5cc を加え更に酢酸第一水銀 10~20mgを加える。この上に酢酸ビニル 10ccを加えて 40°Cの恒温槽中に入れ反応させ、各時間毎に 1ccずつ採取し、0.1Nロダンカリ溶液を加え、触媒中の銀イオン等を沈澱させ、ガラスフィルターで濾過する。この濾液中の酢酸ビニル単量体の濃度を次のようにして求めた³⁾。

すなわち容量 300ccの三角フラスコに純水および純酢酸各 25ccを入れ、これに上述の濾液を加え、密栓して 30分間室温に放置する。次に臭素の酢酸溶液（その 1ccが 0.1Nチオ硫酸ナトリウム 2.5~2.8ccに対応する濃度のものである。）をビュレットより滴下し、赤黄色に着色させた後、更に 5ccを過剰に加え、5%ヨウ化カリウム溶液約 15ccを添加し 0.5%のデンプン溶液を指示薬として 0.1Nチオ硫酸ナトリウムで逆滴定した。ただし臭素は過剰のロダンカリ溶液にも反応するから過剰のロダンカリ溶液の量を別の実験により求め、これと反応した臭素量を差引いて酢酸ビニルと反応した臭素量を求めた。またこの分析を行うと同時に各時間毎の比重の変化を追跡し、これより容積の変化を求めることによつて酢酸ビニルの時間毎の濃度減少を測定することが出来た。

III 実験結果

酢酸ビニルに酢酸第一水銀を加えても反応温度 40°Cでは酢酸ビニルの濃度は何ら変化しなかつたが、過塩素酸銀に少量の水がある場合には温度 40°Cでもわずかながら

酢酸ビニルの濃度は減少し、(Fig. 1) 酢酸ビニルに対して 2次として一定の速度定数を求めることが出来た。

(Table 2). 過塩素酸銀を触媒としてビニルオクチルエーテルのカチオン重合速度は単量体濃度についてこの反応と同じく 2次であることが知られている⁴⁾。また酢酸ビニルはカチオン重合は困難であるといわれているが、最近同じくカチオン重合触媒である沃素による酢酸ビニルの重合が報告されている⁵⁾ことを考えて、これは類似した反応であろうと思われる。

水を少量加えた過塩素酸銀（水の共存により促進作用が認められる。）と酢酸第一水銀が共に存在する場合には酢酸ビニルの濃度は時間的に変化し、最後には黒色の重合物が生成された。酢酸第一水銀の代わりに塩化第一水銀を使用したときにも同様に烈しく重合したが、酢酸第二水銀を用いたときには重合速度は遅く、重合物の生成には時間がかつた。これら重合物は 6Nの塩酸、2Nの硝酸、2Nの硫酸、水酸化ナトリウム濃厚水溶液には変化しなかつたがより濃厚な酸にはわずかに変化がみられた。すなわち黒色の重合物が黒褐色または赤褐色となった。有機溶剤アセトン、メタノール、ベンゼンには殆んど溶解しないが、溶解した溶液に水酸化ナトリウム水溶

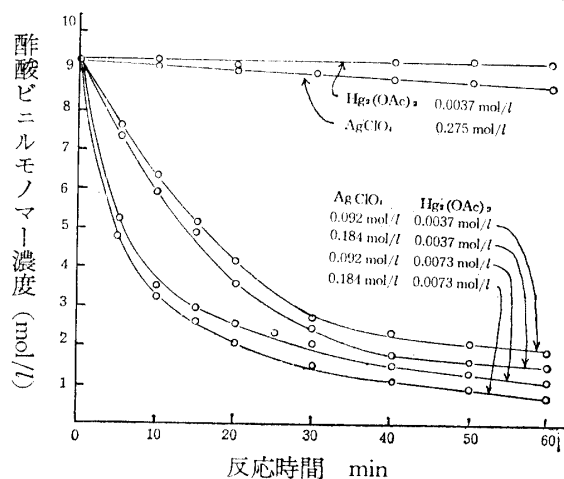


Fig. 1 酢酸ビニル初濃度 9.27mol/l
水 2.65mol/l
反応温度 40°C

Table 1

酢酸ビニル 酢酸第一水銀		水		過塩素酸銀	
9.27mol/l 0.0073mol/l		2.65mol/l 40°C		0.184mol/l	
時 間 (min.)	酢酸ビニルモノマーの濃度 a-x (mol/l)	酢酸ビニルの反応量 x (mol/l)	$\frac{x}{a(a-x)}$	k_2 (l/mol.min.)	
0	9.27 (= a)				
5	4.76	4.51	0.102	0.0204	
10	3.20	6.07	0.205	0.0205	
20	2.02	7.25	0.387	0.0194	
30	1.41	7.86	0.602	0.0201	
40	1.12	8.15	0.785	0.0196	
50	0.90	8.37	1.004	0.0201	
60	0.75	8.52	1.225	0.0204	

平均 0.0201

 $k_2 = 3.35 \times 10^{-4} / \text{mol. sec.}$

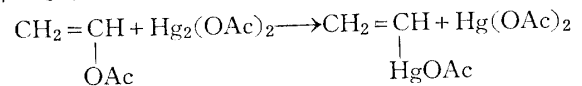
Table 2

酢酸ビニル		水	
9.27mol/l		2.65mol/l	
反応温度 40°C			
過塩素酸銀の濃度 (mol/l)	酢酸第一水銀の濃度 (mol/l)	$k_2 \times 10^4$ l/mol. sec.	
0	0.0073	0	
0.275	0	0.0238	
0.092	0.0037	1.10	
0.184	0.0037	1.49	
0.092	0.0073	2.41	
0.184	0.0073	3.35	

液を加えるとわずかにポリビニルアルコールと思われる白沈が生ずる。またこの重合物は酢酸臭が著しく、電気伝導性であること等が見出された。

酢酸第一水銀の量を一定にして過塩素酸銀の量を変化した場合、および過塩素酸銀の量を一定にして酢酸第一水銀の量を変化した場合に酢酸ビニルの濃度変化はFig. 1に示すようになった。またこの反応では酢酸ビニルについて1次、3次としては一定の速度定数を得ることが出来ず、酢酸ビニルについて2次として始めて一定の速度定数を求めることが出来た。その一例をTable 1に示し、さらにこのようにして得られた2次速度定数を一括してTable 2に示す。これによると過塩素酸銀の濃度を増加してもあまり2次反応速度定数は増大しないが、酢酸第一水銀の量の増加により2次反応速度定数がほぼ比例して増大することが明らかになった。このことは炭化水素の水銀化反応において酢酸水銀の濃度の方が過塩素酸銀の濃度よりその反応速度定数に大きく影響しており²⁾、エチレンの吸収速度に対しても水銀塩の濃度の方が銀塩の濃度より大きく作用していること¹⁾と全く同様の傾向にあることがわかる。

上述したように一般に過塩素酸銀はカチオン重合触媒として知られ、酢酸ビニルはカチオン重合は困難であるとされているが、若し酢酸ビニルと酢酸第一水銀がまず下に示すように付加して水銀化合物をつくり、



水銀の電気陰性度 ($X_{\text{Hg}}=1.8$) が酸素 ($X_{\text{O}}=3.50$) は勿論炭素 ($X_{\text{C}}=2.50$) より小さいこと⁶⁾より、このために二重結合の部分が負に荷電するとすれば、カチオン重合触媒である過塩素酸銀で重合することが説明される。あるいはこの水銀化合物が配位アニオン重合触媒となりアニオン重合するのであるとも考えられるがいまだ明らかでない。

IV 総 括

過塩素酸銀と酢酸第一水銀が存在するときには酢酸ビニルは容易に重合することを見出し、温度40°Cにおける重合反応速度を測定した結果、その速度は酢酸ビニルの濃度の2乗に比例し、酢酸第一水銀の濃度の1乗に比例し、過塩素酸銀の濃度の増大にはわずかに加速されるに過ぎないことが明らかになった。

文 献

- 1) 久保田利秋, 西京大学学術報告, **2**, No. 1 p21 (1955)
- 2) 久保田利秋, 鈴木令子, 西京大学学術報告, **2**, No. 5 p115 (1958)
- 3) 日本分析化学会, 分析化学便覧 p1031 (1961)
- 4) D.D. Eley, A.W. Richards, Trans. Faraday Soc., **45**, 425 (1949)
- 5) 竹村富久男ら, 日本化学会第15年会, 講演番号 8326 (1962)
- 6) W. Gordy, W.J.O. Thomas, J. Chem. Phys., **24**, 439 (1956)