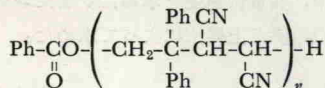


波数 (cm⁻¹)
 反応条件 FN: 0.0568, DPE: 0.0568,
 THF: 0.0123, BPO: 0.0021 mol, 90°C,
 3000 kg/cm²

図4 FN-DPE コポリマーの IR スペクトル

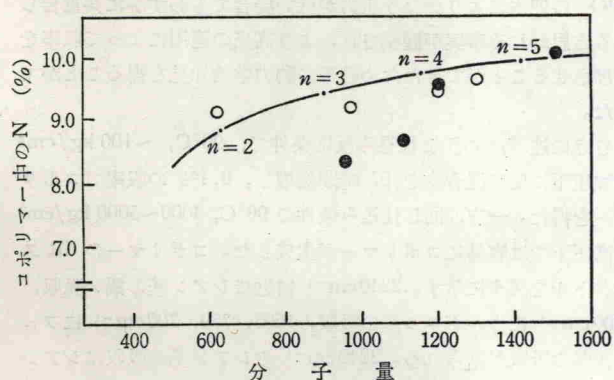
ルオキシ基によるものと考えられるが、試料中の濃度が小さい場合でもこの吸収が強く表われるという事実を考慮するとコポリマーの分子量はあまり大きくないであろう。1603, 759, 700cm⁻¹の吸収は DPE と BPO のフェニル基によるものである。

図5にコポリマー中のN含有量と分子量との関係を示した。この共重合系は複雑でこの図からただちに反応型式を予想することはできないが、高圧下の反応では BPO からの二酸化炭素の遊離が抑制されること、および溶媒として連鎖移動しやすい THF を用いたことなどを考慮し、参考までに分子構造を



と想定した場合のコポリマー中のN含有量の変化と分子量の関係を実線で示した。図から明らかなように 3000 から 5000 kg/cm² までの反応圧力の増加によって分子量は 600 から 1300 まで増加した。

ラジカルの安定性から考えて生長反応速度を支配するのはDPEの生長末端がFNモノマーと反応する場合であろう。したがって

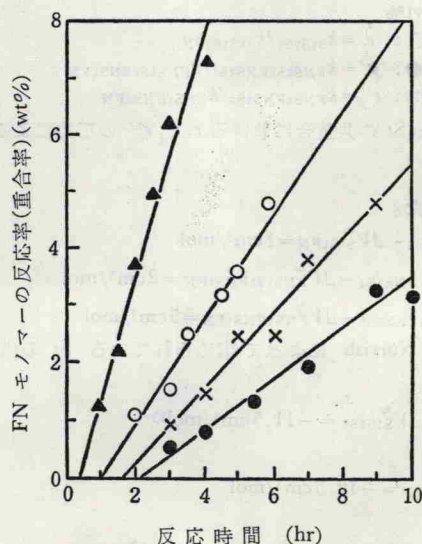


- : 仕込みモノマー組成一定(FN:DPEのモル比1:1)で圧力を変えたもの。左から順次圧力 3000, 3500, 4000, 5000 kg/cm²
 ●: 圧力一定(5000 kg/cm²)で仕込みモノマー組成を変えたもの。左から順次 FN 分率 0.27, 0.36, 0.58, 0.73

図5 FN と DPE との共重合におけるコポリマー中の N と分子量との関係(90°C)

FN の有する penultimate 効果を考慮しなければならない。圧力による分子量の増加は一般のラジカル重合においてもよく知られた事実であるが、図5に見られるような圧力によるコポリマー中のN含有量の増加から考えても、penultimate 効果に対する圧力の影響も含まれてとくにいちじるしい結果が表われているものと思われる。

モノマーのモル比 1:1 の場合において単位仕込みモノマー量に対する生成コポリマー量、およびコポリマーの窒素元素分析値を各時間について測定してそれぞれの FN モノマー反応率を求め図6に示した。さらに図6の直線の傾きから FN モノマーの反応速度を求め、それを見かけの共重合速度とした。3000 kg/cm² 以下の圧力では重合率が小さいため共重合速度を求めることができない。それぞれの値から図7の van't Hoff プロットによってこの共重合反応の活性化体積値 -25cm³/mol を得た。この値はさきにも述べたように常圧時まで外挿したものではなく、また見かけの共重合速度から求めたものなので、厳密な比較の規準とはならないが、一般のラジカル共重合においてこの値が -20 ~ -10cm³/mol の範囲にあることが認められること、およびこの共重合反応では 3000 kg/cm² を規準圧力にとっていることなどを考慮するとかなり大きい。この差は penultimate 効果によるものと考えられる。ただしコポリマーの分子量が小さいのでその分布から考えるとモノマー単位で 1~2 個のものも当然存在するであろう。この場合には開始剤末端との penultimate 効果も当然含まれてくることになる。エチレンと四塩化炭素とのテロメリゼーションにおいて報告⁵⁾されたような開始剤末端との penultimate 効果が BPO を用いる系において無視できるという直接の実験データはないが、たとえばトリクロルエチレンと酢酸ビニルとの共重合でポリマーの分子量は常圧で 1550~1630, 4000 kg/



- 反応条件 全モノマー: 5.56, THF: 1.23, BPO;
 0.002/mol, 90°C
 圧力 (kg/cm²) —
 ▲: 5000, ○: 4000, ×: 3500, ●: 3000

図6 FN と DPE の共重合速度

5) C. Walling, "Free Radical in Solution", John Wiley & Sons, (1957) p. 257.