

# 氷酢酸中のヨウ素とヨウ化第二水銀 (II) の存在下における 酢酸ビニルの重合反応速度

久保田利秋・萩原滋子

Polymerization rate of vinyl acetate in the presence of iodine  
and mercury (II) iodide in glacial acetic acid

TOSHIAKI KUBOTA and SHIGEKO HAGIWARA

## I 緒 論

前報までに酢酸ビニルの重合反応において、過塩素酸銀と酢酸第一水銀 (I) の触媒が特に有効に作用すること<sup>1)</sup>、また酢酸第一水銀 (I) の代わりに塩化第一水銀 (I) を使用すると触媒として、より効果的であること<sup>2)</sup>等を報告してきた。

今回は過塩素酸銀の代わりに、同じくカチオン重合触媒であるヨウ素を用い、更に数種の金属塩等を加えて酢酸ビニルの重合反応を調べた。

ヨウ素のみによる酢酸ビニルの重合はこれまで報告<sup>3)</sup>されているが、ヨウ素に金属塩として赤色ヨウ化第二水銀 (II) が加えられるとき、著しく酢酸ビニルの重合反応が促進されることが見出された。その結果を以下に報告する。

## II 実験方法

ヨウ素30~150mg, ヨウ化第二水銀 (II) 50~200mg を氷酢酸15ml に入れ、これに酢酸ビニル 5 ml を加え、温度 60°C の恒温槽中で反応を行なわせ、各時間毎に 1 ml

を採取し、酢酸ビニル単量体の濃度を求めた。酢酸ビニルの分析は前報<sup>1)</sup>と同様にして行なつた。

## III 実験結果

ヨウ素とヨウ化第二水銀 (II) を氷酢酸中に入れ、温度 60°C にして酢酸ビニルを加えると、溶液は赤褐色から黒褐色へと時間的に変化し重合物を生ずる。酢酸ビニルの濃度の時間的変化より、酢酸ビニルに対し 2 次速度定数として満足な結果が得られた。その一例を Table 1 に示す。

Table 2 にヨウ素, ヨウ化第二水銀 (II) の濃度を変化させた場合の 2 次速度定数の値の変化を示す。

ヨウ素の濃度を 0.0197 mol/l に一定として、ヨウ化第二水銀の濃度を 0~0.0220 mol/l の間で増大させた場合、酢酸ビニル重合反応の 2 次速度定数は大きくなるが、ヨウ化第二水銀 (II) の濃度を 0.0110 mol/l と一定として、ヨウ素の濃度を 0~0.0297 mol/l の間で変化させるとヨウ化第二水銀 (II) の濃度と近い 0.0099 mol/l で 2 次速度定数は最大となり、その前後の濃度では、いずれも 2 次速度定数の値が小さいことが明らかとなつた。

Table 1.

Vinyl Acetate (=a) 4.8 mol/l  
Acetic Acid 13.5 mol/l  
Iodine 0.0197 mol/l  
Mercury (II) Iodide 0.0155 mol/l  
Reaction Temp. 60°C

Time (min.)	0.1-N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	Conc. of the VinylAcetate Remaining in Solution.	x/a (a-x)	k <sub>2</sub> 1/mol·sec
0	6.25	4.80		
5	7.45	4.74	0.0180	0.0036
10	8.50	4.68	0.0361	0.0036
15	9.40	4.64	0.0487	0.0032
20	10.55	4.58	0.0675	0.0034
25	11.70	4.52	0.0870	0.0035
30	13.00	4.46	0.1066	0.0036

k<sub>2</sub> = 5.83 × 10<sup>-5</sup> 1/mol·sec

Table 2.

Vinyl Acetate 4.80 mol/l  
 Acetic Acid 13.50 mol/l  
 Reaction Temp. 60°C

Conc. of I <sub>2</sub> mol/l	Conc. of HgI <sub>2</sub> mol/l	k <sub>2</sub> × 10 <sup>5</sup> 1/mol·sec
0.0197	0	0
0.0197	0.0055	0.69
0.0197	0.0110	3.83
0.0197	0.0155	5.83
0.0197	0.0220	7.08
0	0.0110	0
0.0059	0.0110	8.13
0.0099	0.0110	14.05
0.0197	0.0110	3.83
0.0297	0.0110	1.08

また以上の反応の場合、過塩素酸銀のときと同じく<sup>1)</sup>微量の水分が大きな影響があることを知つたが、これについては詳しく調べなかつた。

#### IV 総 括

反応温度60°Cでヨウ素とヨウ化第二水銀(II)が共存する場合に、氷酢酸中の酢酸ビニルの重合反応速度は著しく促進され、2次反応速度定数が求められた。またヨウ素とヨウ化第二水銀(II)の濃度が同じ位のとときに最大の2次速度定数が得られることを知つた。

本実験の実施にあたり、岸田、松岡の両氏に御協力いただいたことを深く感謝致します。

#### 文 献

- 1) 久保田利秋, 飯田節子, 三井俊子, 京都府立大学 学術報告 理学部及び家政学 **3**, No. 4, B 133 (1962)
- 2) 久保田利秋, 萩原滋子, Ibid, **3**, No.5, B137(1963)
- 3) 竹村富久男, 広田鋼蔵, 貴志美代子, 日本化学会 第15年会講演番号 8326 (1962)

#### Summary

It was found that the polymerization rate of vinyl acetate in glacial acetic acid was extremely accelerated by the addition of iodine and mercury (II) iodide. The polymerization rate at 60°C was 2nd order dependent upon the concentration of vinyl acetate. The maximum value of the 2nd order rate constant was obtained when the concentration of iodine was nearly equal to the concentration of mercury (II) iodide.