

高分子化学

第10回講義

担当：菊池明彦

E-mail: *kikuchia@rs.tus.ac.jp*

1

1

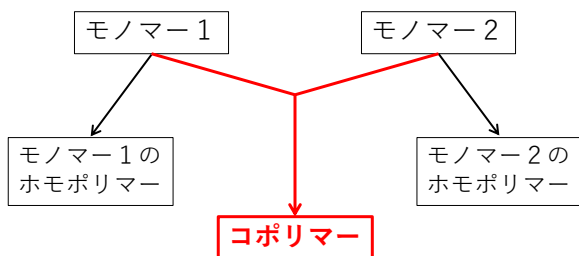
第10回講義

付加重合II
モノマーの反応性比

2

2

共重合 (copolymerization)

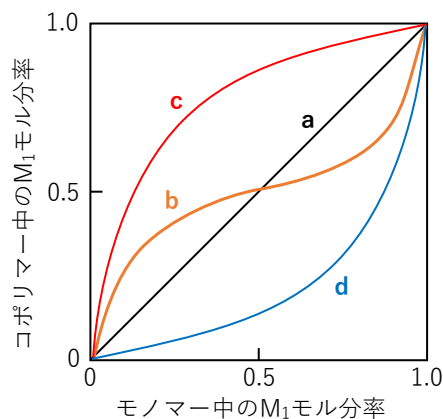


1. 2種のモノマーの組成を種々変化させ重合
2. 反応のごく初期 (収率数%) で生成物回収
3. 生成物の組成を¹H-NMRなどで解析

これらを定量的に扱うことはできるだろうか？

今回の講義で議論しましょう

- a: 2種のモノマーの反応性がまったく等しい
 b: aに比較的近い反応
 c: M₁の反応性が高い
 d: M₂の反応性が高い

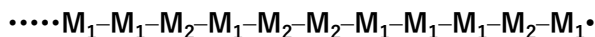


3

3

モノマー反応性比

モノマー 1 (M₁) とモノマー (M₂) からコポリマーが成長する
 この成長末端はM₁• またはM₂•

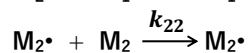
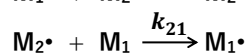
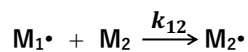
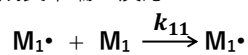


M₁• の一つ手前はM₁ またはM₂

このとき種々の化学反応の理解から
 $\cdots M_1-M_1 \cdot$ と $\cdots M_2-M_1 \cdot$ の間に反応性の違いはない

成長末端の反応性に手前の構造単位は影響しない

成長末端の反応



反応速度

$$k_{11}[M_1 \cdot][M_1]$$

$$k_{12}[M_1 \cdot][M_2]$$

$$k_{21}[M_2 \cdot][M_1]$$

$$k_{22}[M_2 \cdot][M_2]$$

4

4

各モノマーの消費速度は以下の式で表される

M_1 に対し

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \bullet][M_1] + k_{21}[M_2 \bullet][M_1]$$

M_2 に対し

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1 \bullet][M_2] + k_{22}[M_2 \bullet][M_2]$$

両式から

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1 \bullet][M_1] + k_{21}[M_2 \bullet][M_1]}{k_{12}[M_1 \bullet][M_2] + k_{22}[M_2 \bullet][M_2]}$$

ここで、 $[M_1 \bullet]$ と $[M_2 \bullet]$ は実測できない→定常状態を考える

$$k_{12}[M_1 \bullet][M_2] = k_{21}[M_2 \bullet][M_1]$$

5

5

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}[M_1 \bullet][M_1]}{k_{12}[M_1 \bullet][M_2]} + \frac{k_{21}[M_2 \bullet][M_1]}{k_{21}[M_2 \bullet][M_1]}}{\frac{k_{12}[M_1 \bullet][M_2]}{k_{12}[M_1 \bullet][M_2]} + \frac{k_{22}[M_2 \bullet][M_2]}{k_{21}[M_2 \bullet][M_1]}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}[M_1]}{k_{12}[M_2]} + 1}{1 + \frac{k_{22}[M_2]}{k_{21}[M_1]}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right)$$

ここで

これらをモノマー反応性比 (monomer reactivity ratio; MRR)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

r_1 : $M_1 \bullet$ に対する M_1 と M_2 の相対反応性

r_2 : $M_2 \bullet$ に対する M_2 と M_1 の相対反応性

6

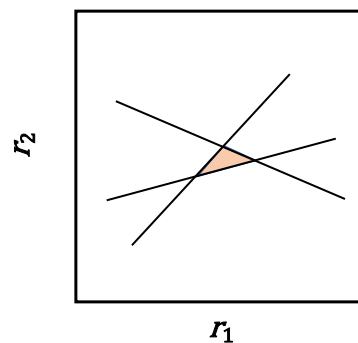
6

交点法

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad \text{を变形}$$

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) - 1 \right\}$$

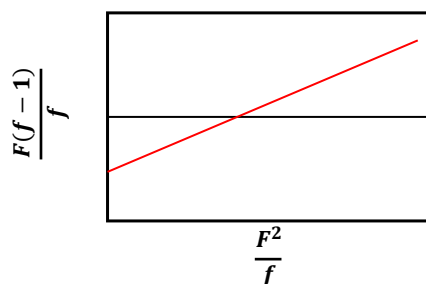
r_1 と r_2 の間に直線関係が成り立つ
最低2組のモノマー比で共重合を行い得られた共重合体組成を調べれば、交点から r_1 と r_2 を算出可能



Fineman-Ross法

$\frac{[M_1]}{[M_2]}$ を F 、 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ を f とすると

$$f = \frac{F(r_1 F + 1)}{F + r_2} \quad \text{これを变形} \quad \frac{F(f-1)}{f} = \frac{r_1 F^2}{f} - r_2$$



7

表5.1 ラジカル共重合におけるモノマー反応性比（教科書p. 85を改変）

No.	モノマー2	モノマー1 スチレン		モノマー1 酢酸ビニル	
		r_1	r_2	r_1	r_2
1	無水マレイン酸	0.04±0.01	0		
2	メタクリロニトリル	0.30±0.10	0.16±0.06	0.01±0.01	12±2
3	アクリロニトリル			0.06±0.13	4.05±0.3
4	メタクリル酸メチル	0.52±0.026	0.46±0.026		
5	アクリル酸メチル	0.75±0.07	0.18±0.02	0.1±0.1	9±2.5
6	ブタジエン	0.78±0.01	1.39±0.03		
7	塩化ビニリデン	1.85±0.05	0.085±0.01		
8	桂皮酸メチル	1.9±0.2	0		
9	塩化ビニル	17±3	0.02	0.32±0.02	1.68±0.08
10	クロトン酸	20	0		
11	酢酸ビニル	55±10	0.01±0.01		
12	エチルビニルエーテル	90±20	0	3.0±0.1	0

8

8

例1 モノマー1：スチレン、モノマー2：メタクリル酸メチル

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0.52 \quad \text{スチレンラジカルに対し、スチレンの反応性はメタクリル酸メチルの反応性の1/2倍}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.46 \quad \text{メタクリル酸メチルラジカルに対し、メタクリル酸メチルの反応性はスチレンの反応性の1/2倍}$$

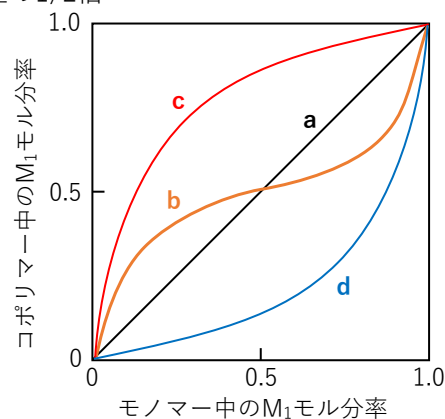
共重合曲線の曲線**b**に相当

例2 モノマー1：スチレン、
モノマー2：酢酸ビニル

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 55 \quad \text{スチレンラジカルに対し、スチレンの反応性は酢酸ビニルの反応性の55倍}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.01 \quad \text{酢酸ビニルラジカルに対し、酢酸ビニルの反応性はスチレンの反応性の1/100倍}$$

共重合曲線の曲線**c**に相当



9

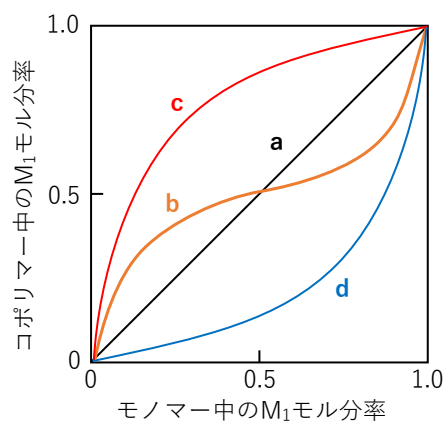
9

一般的に

$r_1 < 1, r_2 < 1$: 曲線**b**

$r_1 > 1, r_2 < 1$: 曲線**c**

$r_1 < 1, r_2 > 1$: 曲線**d**



10

10

第10回講義のまとめ

付加重合II
モノマーの反応性比

第10回講義の質疑・コメントならびに課題について
LETUSに第10回講義のフォーラムを立ち上げています。質疑、コメント等はフォーラムに書き込んで相互理解を深められるようにしましょう。
第10回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題の解答を指定期日までにpdfフォーマットでアップロードしてください。
課題、ならびに皆さんの解答をSNS等にアップロードすることは違法行為です。

11