

第7回講義

付加重合I

付加重合とは

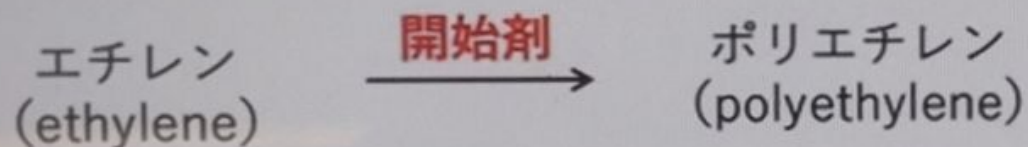
ラジカル重合

付加重合の素反応

反応の速度

付加重合 ラジカル重合の基本概念

はじめに



遊離基

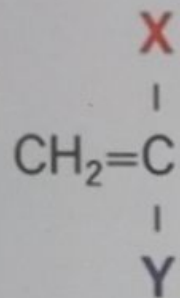
開始剤：加熱などによって分解し反応性の高い
フリーラジカルを与える化合物

原料の不飽和化合物 \longrightarrow 生成物の高分子

ポリマー：しばしば「高分子」と同義に使われる

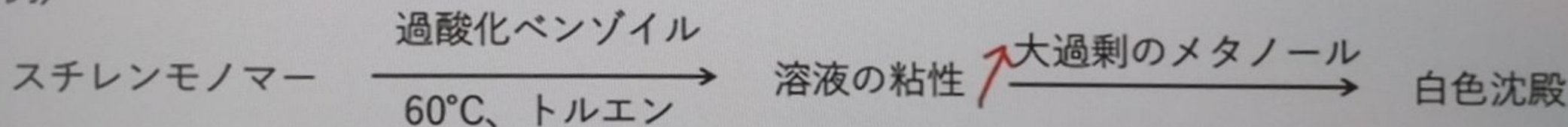
巨大分子 (macromolecules)

実在する高分子は同一の、あるいは類似の構造単位が繰り返し多数繋がった構造を持つ



$\text{X}=\text{Y}=\text{H}:$
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CH}_3:$
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{Cl}:$
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5:$
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3:$
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Y}=\text{Cl}:$
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CN}:$
 $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3:$

例)



ろ液：未反応のモノマーのみが存在、重合度の低い成分は含まれない

反応時間の増大 \longrightarrow 収量： 増大
 平均分子量： 一定

我々が観測できる時間スケールに比し
 反応が非常に速いと、時間とともに重
 合度が上昇する事実を観測できない

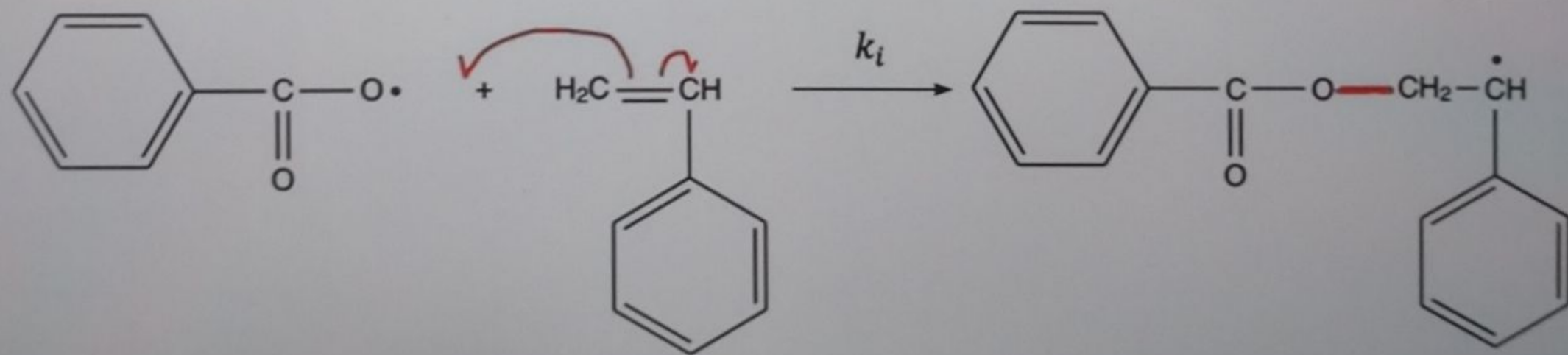
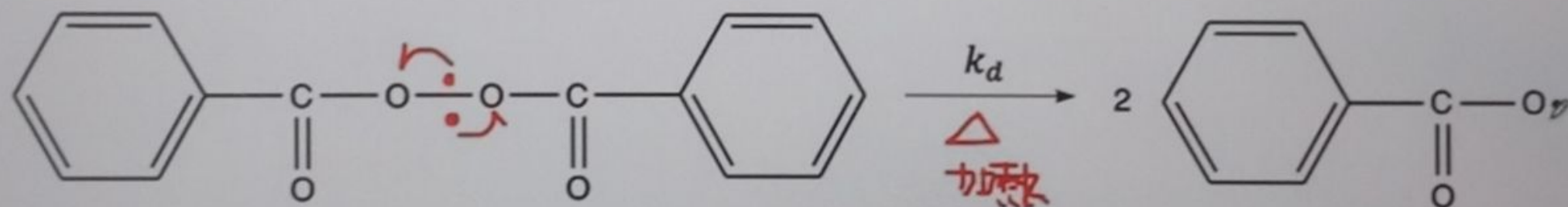
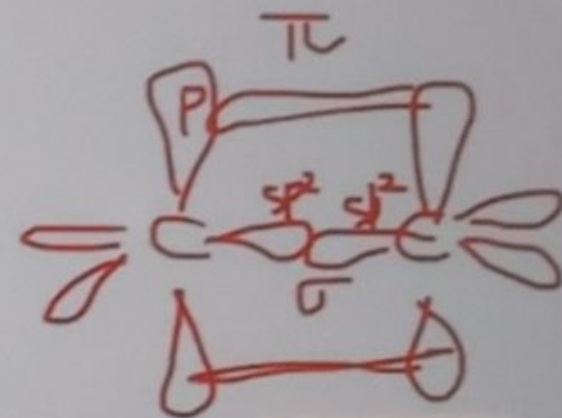
付加重合の素反応

スチレンの重合反応は連鎖反応により生起する

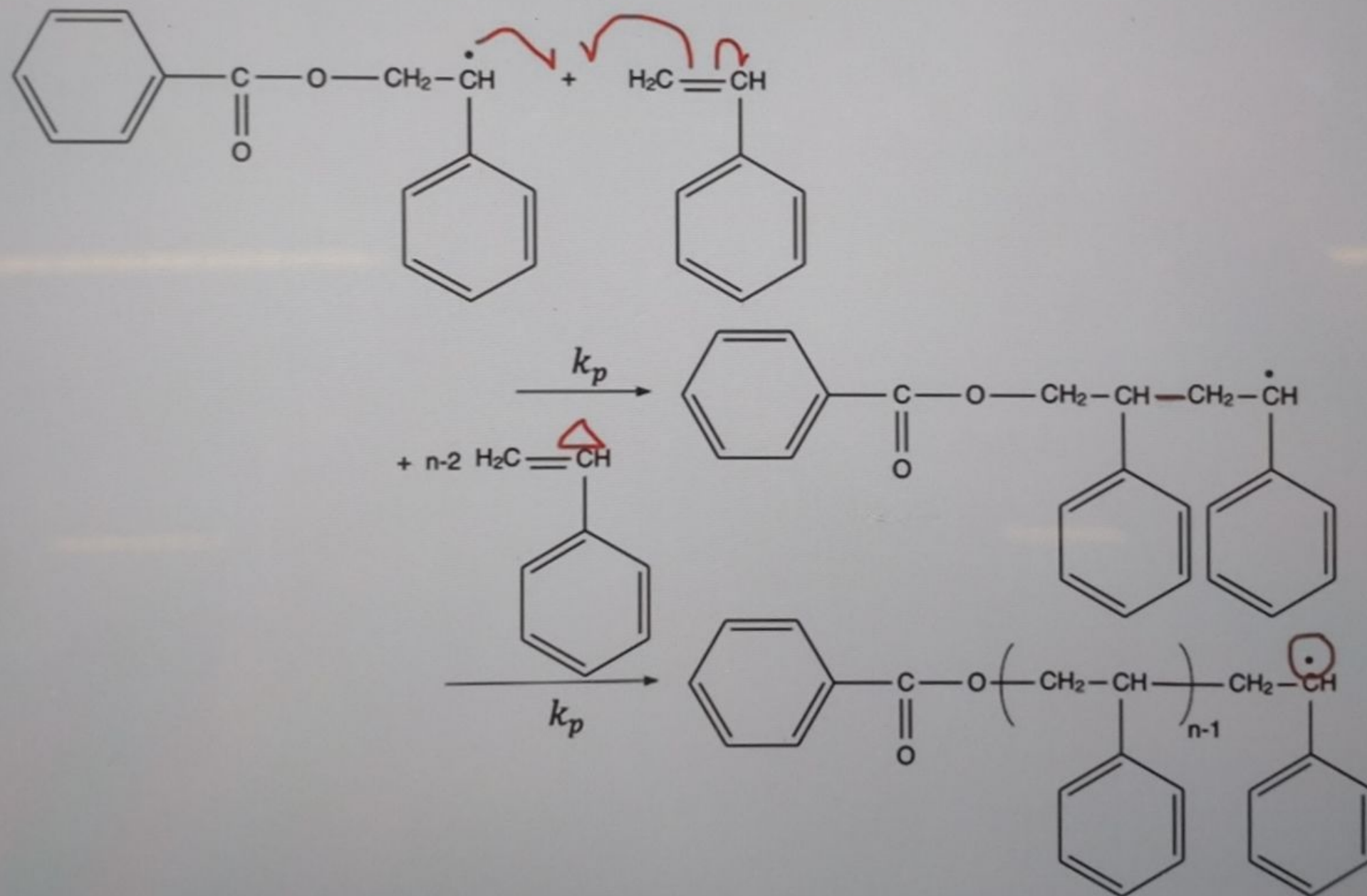
→ 生成ポリマーの平均重合度と反応率との相関を説明できる

例) 過酸化ベンゾイルを開始剤に用いるスチレンのラジカル重合

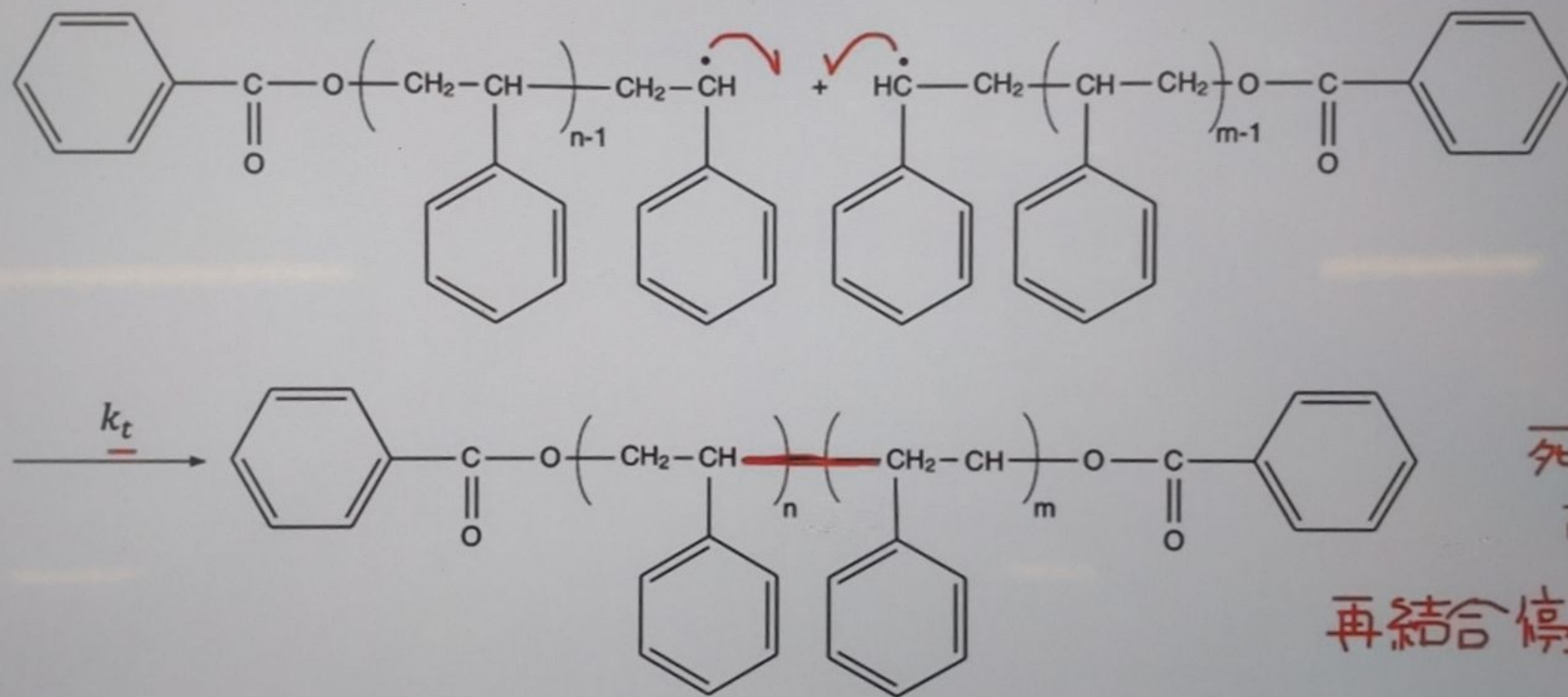
開始反応 (initiation reaction)



成長（生長）反応：Propagation reaction



停止反応：Termination reaction



開始反応：開始剤の分解反応（ラジカル生成）＋開始剤ラジカルモノマーの攻撃（開始反応）
成長反応：モノマーラジカルモノマーへの攻撃と連鎖成長
停止反応：成長ラジカル同士の反応によるラジカル消失

反応連鎖長：成長反応速度と停止反応速度の兼ね合いで決まる

ラジカル量は少ないので反応連鎖は十分に長い

反応連鎖の伸長 新たなモノマー単位の結合が生成
＝反応連鎖長とポリマーの重合度の対応

成長反応と停止反応は非常に速い
一旦開始反応が起こるときわめて短時間に重合度の高いポリマー生成

開始剤の分解反応が律速

ラジカル重合は、開始剤がゆっくり分解、生成したラジカルが急速に成長を繰り返し反応が停止

系中に観測されるポリマー＝『死んだ』（すでに成長できない）ポリマー

重合度：成長反応速度／停止反応速度 比で決まり重合反応を通じほぼ変化しない

ラジカル重合 (radical addition polymerization, radical polymerization)

ラジカルが反応活性種となる付加重合

前項までにみてきた素反応を実証する中心的課題 **フリーラジカルの存在**

実験的に測定可能な事柄：**重合反応速度**

反応の速度

〈仮定〉 **成長ポリマー末端のラジカル反応性は重合度によらず一定**

重合の反応速度： R_p (=モノマーの消費速度)

$$R_p = k_p[M\cdot][M]$$

$[M\cdot]$ ：成長ポリマーラジカルの全濃度、 $[M]$ ：モノマー濃度、 k_p ：成長反応速度

開始剤ラジカルがモノマーを攻撃し、モノマーラジカルを形成する過程の寄与は無視

$M\cdot$ の寿命は十分短い \rightarrow $[M\cdot]$ を観測することはできない

ラジカル濃度の定常状態を仮定

：一旦ラジカルが生成すると速やかに成長反応が繰り返し、停止反応が起こる
ラジカル濃度は重合反応を通じ一定である

ラジカルの生成速度と消費（消滅）速度は等しい

ラジカルの生成速度：開始剤の分解によるラジカルの発生： $2fk_d[I]$

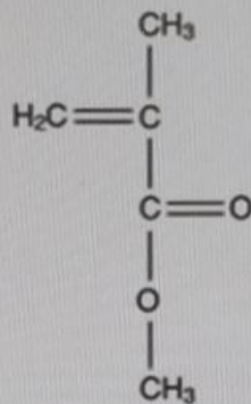
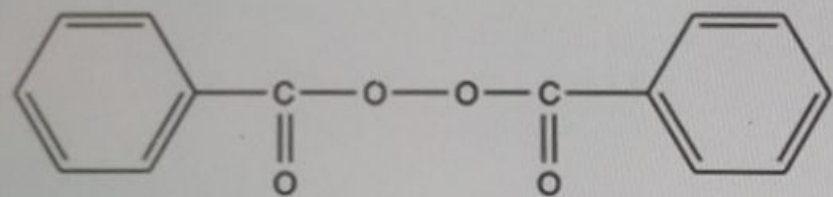
ラジカルの消費速度：停止反応によるラジカルの消失： $2k_t[M\cdot]^2$

定常状態では両者が等しいと考えられる $2fk_d[I] = 2k_t[M\cdot]^2$

この式を変形しラジカル濃度を表す式とすると $[M\cdot] = \left(f \frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}$

$$R_p = k_p[M\cdot][M] = k_p \left(f \frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M]$$

f ：開始剤ラジカルの開始効率
 k_d ：開始剤の分解反応速度定数
 $[I]$ ：開始剤濃度
 k_t ：停止反応速度定数



実験結果から確かに重合反応速度は

開始剤濃度の1/2乗

と

モノマー濃度

にそれぞれ比例する

定常状態の仮定は妥当である

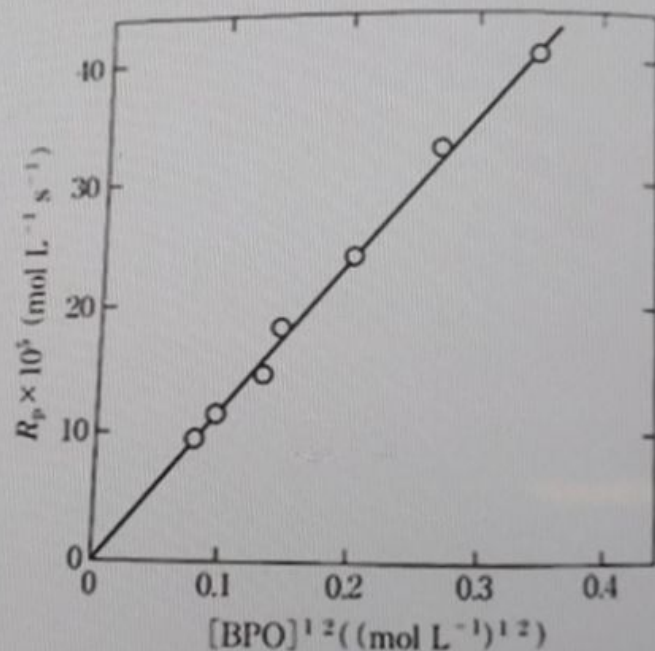


図 4.1 過酸化ベンゾイル (BPO) によるメタクリル酸メチルの重合 (65℃)

教科書p.60より引用

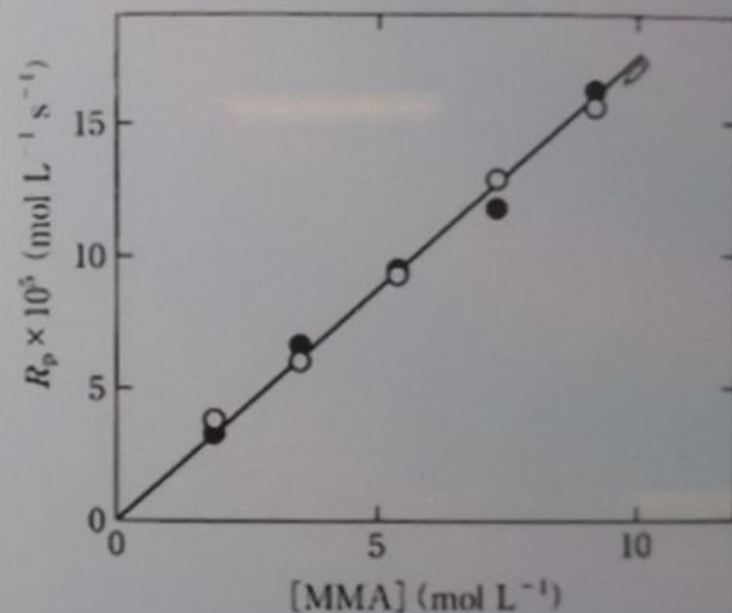


図 4.2 過酸化ベンゾイルによるメタクリル酸メチル (MMA) の重合 (50℃). ベンゼンを溶媒に使用. 白丸と黒丸は異なる研究者による結果.

教科書p.61より引用

第7回講義のまとめ

付加重合I

付加重合とは

ラジカル重合

付加重合の素反応

反応の速度

第7回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第7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7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。