

反応化学

1

リンデマンナーヒンシェルウッド機構

重合の速度論

2

1分子反応

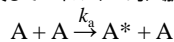
分子が他の分子と衝突によって反応するのに十分なエネルギーを獲得する。

衝突は単純な2分子の過程なので、どうしてそれが1次の速度式になるのか？

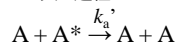
3

リンデマンナーヒンシェルウッド機構

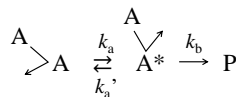
Aが別のAと衝突してエネルギー的に励起する2分子過程



エネルギーをもらった分子はまた別の分子と衝突して過剰なエネルギーを失う過程

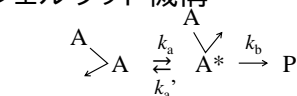
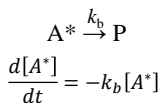
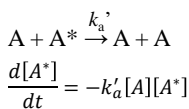
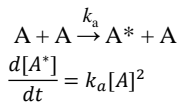


励起分子が自分から壊れて生成物になる1分子分解



4

リンデマンナーヒンシェルウッド機構



もし1分子のステップが十分に遅くて律速段階になるのなら、全反応は1次になる。

A*の正味の生成速度に定常状態の近似を適用する。

5

リンデマンナーヒンシェルウッド機構

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0$$

これを解くと、

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k_a'[A]}$$

となるから、Pの生成速度式は、

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k_a'[A]}$$

6

リンデマン-ヒンシェルウッド機構

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad \text{1次ではない。}$$

A*とAの衝突によるA*の失活の速度が、1分子の分解反応よりもずっと早ければ、つまり、

$$k'_a [A][A^*] \gg k_b [A^*]$$

すなわち[A*]を消去すれば、

$$k'_a [A] \gg k_b$$

式の分母の k_b は無視できて、次の式を得ることができる。

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_a k_b}{k'_a} [A]^2$$

7

リンデマン-ヒンシェルウッド機構

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

リンデマン-ヒンシェルウッド機構では、Aの濃度が減少するにつれて、全体として2次となる。すなわち、

$$k'_a [A] \ll k_b$$

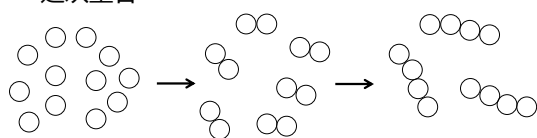
の時の速度式は、以下となる。

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a [A]^2$$

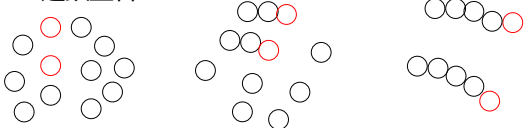
8

重合の速度論

逐次重合

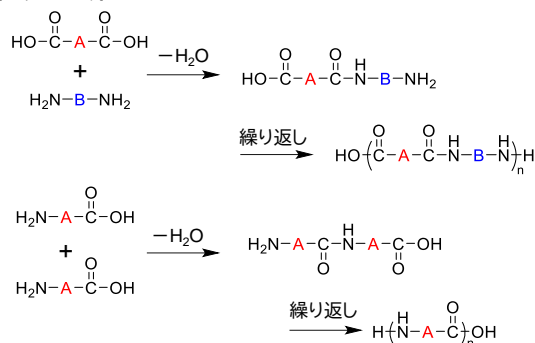


連鎖重合



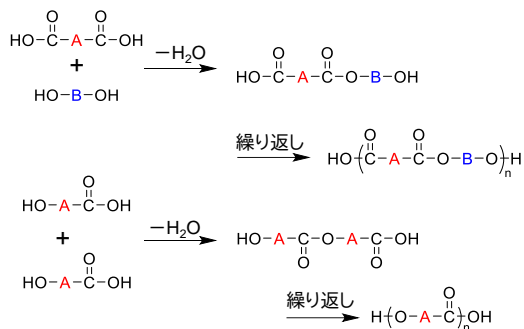
9

ポリアミド



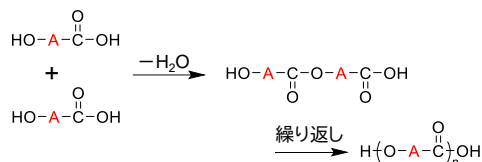
10

ポリエステル



11

逐次重合の速度論



R-OHとR-COOHの濃度に対して全体として速度式は2次と考えられ、次のように書ける。

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -k[\text{COOH}][\text{OH}]$$

12

逐次重合の速度論

しかしながら、それぞれのR-COOHに対して1個のR-OHがあるので、この式は次式と等価である。

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -k[\text{COOH}]^2$$

縮合の速度定数が鎖長に依存しないとするなら、 k は反応中ずっと一定となる。この速度式の解は次式で与えられる。

$$[\text{COOH}] = \frac{[\text{COOH}]_0}{1 + kt[\text{COOH}]_0}$$

13

逐次重合の速度論

したがって、時刻 t までに縮合したカルボキシ基の量 p (縮合分率)は、

$$p = \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0} = \frac{kt[\text{COOH}]_0}{1 + kt[\text{COOH}]_0}$$

となる。

14

逐次重合の重合度

重合度は、高分子鎖1本あたりに含まれる単量体残基の平均の数で定義される。単量体一つ当たり到一个のカルボン酸基があるので、重合度はカルボン酸の初濃度の着目した時刻での末端基の濃度に対する比である。 $[\text{COOH}]$ を p で表すと、高分子1本当たりの単量体の平均数 $\langle N \rangle$ は、

$$\langle N \rangle = \frac{[\text{COOH}]_0}{[\text{COOH}]} = \frac{1}{1 - p}$$

である。 p を速度定数で表すと、

$$\langle N \rangle = 1 + kt[\text{COOH}]_0$$

となる。

15

$$\langle N \rangle = \frac{1}{1 - p} = 1 + kt[\text{COOH}]_0$$

反応率 (%)	反応度 p	重合度 $\langle N \rangle$
0	0	1
50	0.5	2
90	0.9	10
95	0.95	20
99	0.99	100
99.9	0.999	1000
99.99	0.9999	10000

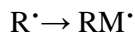
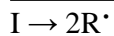
高分子量のものを得るためには、反応率が非常に大きいこと、言い換えると、反応をできるだけ完結させることが必要

16

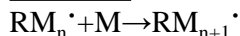
連鎖重合の速度論

ラジカル重合

開始反応



生長反応



停止反応

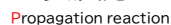
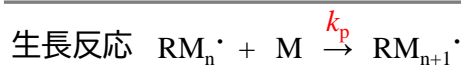
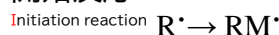
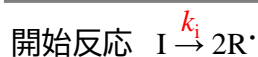


連鎖移動反応



17

連鎖重合の速度論

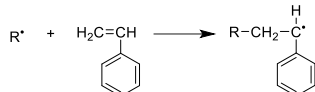
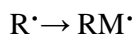
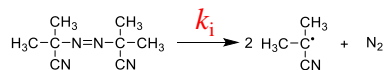
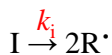


停止反応



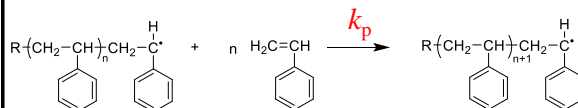
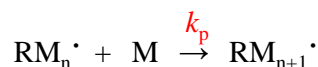
18

開始反応



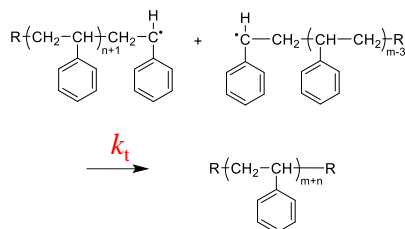
19

生長反応



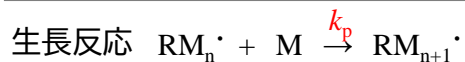
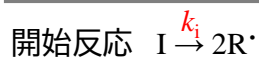
20

停止反応



21

連鎖重合の速度論



$$v_p = k_p[M][M^\bullet]$$

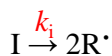
停止反応



$$v_t = k_t[M^\bullet]^2$$

22

開始反応



律速段階は開始剤のホモリシスで
モノマーへの付加は速い

23

生長反応

十分に長くなった鎖に対して、生長反応の
速度が鎖の長さに関係であると仮定



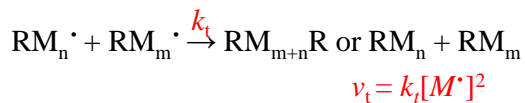
この反応の鎖は、急速に成長するので、ラ
ジカルの全濃度が増大する速度は、律速で
ある開始ステップの速度に等しい

$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = 2fk_i[I] \quad f \text{ は連鎖重合を開始すること
ができるラジカルの割合}$$

24

停止反応

停止反応の速度が鎖の長さに無関係であるとする。



この過程におけるラジカル濃度の変化速度は、

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = -2k_t[M\cdot]^2$$

25

ラジカル総濃度の変化

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[M\cdot]^2$$

k_i は k_t に比べてはるかに大きい。このことは開始剤がラジカルに分解するときわめて速やかに生長反応が進行し、しかも短時間で停止して安定なポリマーになることを示している。

したがって反応のごく初期を過ぎると反応系中のラジカル濃度は開始剤の分解速度に対応して一定となり、増減しない状態、すなわち定常状態に達する。

26

ラジカル総濃度の変化

定常状態の近似により、

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[M\cdot]^2 \approx 0$$

が得られる。したがって、ラジカル鎖の定常状態の濃度は、

$$[M\cdot] = \left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

となる。

27

生長速度

生長反応の速度は、

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

なので、鎖の生長速度は、

$$v_p = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2}[M]$$

と書くことができる。

28