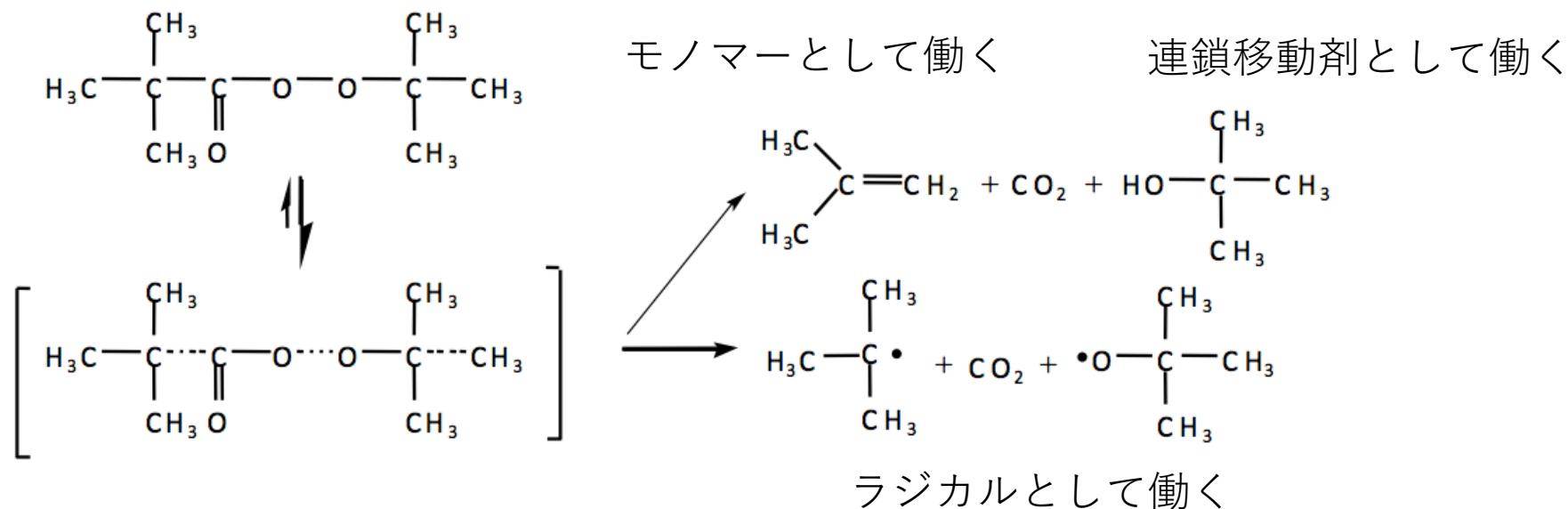


ラジカル重合の基礎-開始剤効率

生成したラジカルの一部は副反応などに使われる。
 どれだけ有効に使われたかを示すf（開始剤効率）を使う。
 パーオキサイドでf=0.9-0.97 アゾビスでf=0.6-0.7

モノマーラジカルM1・の生成する開始反応速度
 $v_i = d[M1\cdot]/dt = 2fk_d[I]$

t-BuOH Cs=0.46
 MeOH Cs=6.0



ラジカル重合の基礎-重合速度

重合速度 R_p はモノマーの減少速度として定義される。

$$R_p = -d[M]/dt = v_i + v_p$$

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

v_i は v_p に比べ十分に小さいので、無視できる。

$$[P \cdot] = [f \cdot k_d [I] / (k_{tc} + k_{td})]^{0.5}$$

$$R_p = k_p [f \cdot k_d / (k_{tc} + k_{td})]^{0.5} [I]^{0.5} [M]$$

そこで、重合速度は開始剤濃度の1/2乗に、モノマー濃度の1乗に比例する。

高分子ラジカル同士の反応が拡散律速となる場合、 R_p の $[M]$ 依存性は1以上に、 $[I]$ の依存性は1/2より小さくなる。(ゲル化効果)

拡散律速になる場合は次式を使う。

$$R_p = k_p [2f k_d / (k_{tc} + k_{td})]^{0.5} [I]^{0.5} [M] \cdot \eta^{0.5}$$

k_p Cf、St 174(60°C), 塩ビ 6200(25°C)
酢ビ 1012(25°C)、637 (30°C)
エチレン 5400(130°C)

乳化重合系では開始剤の濃度の影響は受けない。

$$R_p = k_p (N/2) [M]$$

N:ミセル粒子の数

[M]:ミセル内のモノマー濃度

ラジカル重合の基礎-数平均重合度

平均重合度 (DP) は成長反応が起こる間に停止反応、連鎖移動反応がどんな割合でおこるかによって決まる。

停止反応が再結合だけで起き、連鎖移動剤が無い場合を考える。

数平均重合度 P_n は単位時間に重合したモノマーの分子数 / 単位時間に生成したポリマーの分子数 = v_p / v_t で表すことができる。

$$P_n = v_p / v_t = k_p [M] [P \cdot] / k_t c [P \cdot] [P \cdot] \quad [P \cdot] = [f \cdot k_d [I] / k_t c]^{0.5} \text{なので}$$

$$= [k_p / (k_t c \cdot f k_d)^{0.5}] * [M] / [I]^{0.5}$$

従って数平均重合度はモノマー濃度に1次に比例し、開始剤濃度の1/2次に逆比例する

PTFE末端はほとんど停止しない。
溶解性の低下による系外除外



kt : St 51 (60°C), 塩ビ 1100 (25°C)
酢ビ 58.8 (25°C) 、 94.2 (30°C)
エチレン 200 (130°C)

定常状態近似

ラジカルは開始剤濃度の1次反応で生成し、自分自身の濃度の2次反応で消失する。
そこで短時間で生成速度と消失速度が同じになり定常状態近似が成り立つ。
その時には次式が成立する。

$$2(k_{tc}+k_{td})[P \cdot]^2 = 2fk_d[I] \quad \Rightarrow \quad [P \cdot] = [fk_d[I]/(k_{tc} + k_{td})]^{0.5}$$

ラジカル消失側

ラジカル生成側

Kt: 停止反応速度定数
Ktc : combination
Ktd: dismutation

f : 開始剤効率
kd : 開始剤分解速度定数

Ex. メタクリル酸エステル、酢酸ビニルで 定常濃度 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ mol/cc
マクロマーでは2桁ぐらい大きい。

ラジカル重合の基礎-連鎖移動反応

連鎖移動剤を用いた場合には、ポリマーの成長末端のラジカルは消失するが新たなラジカルが生成するので、生成速度、消失速度には影響を与えない。

連鎖移動剤がある場合、平均重合度（DP）は次式で表すことができる。

$$DP = V_p / (v_t + v_{tr})$$

$$v_t = -d[M \cdot] / dt = 2(k_{tc} + k_{td})[M \cdot]^2$$

v_{tr} : 連鎖移動反応速度

$$1/DP = C_m + C_s [S]/[M] + C_i [I]/[M] + 1/DP_0$$

DP_0 は連鎖移動剤が無い場合に到達する重合度

$$P_n = [k_p / (k_{tc} * f_{kd})^{0.5}] * [M] / [I]^{0.5}$$

C_m : モノマーに対する連鎖移動定数

C_s : 溶媒に対する連鎖移動定数

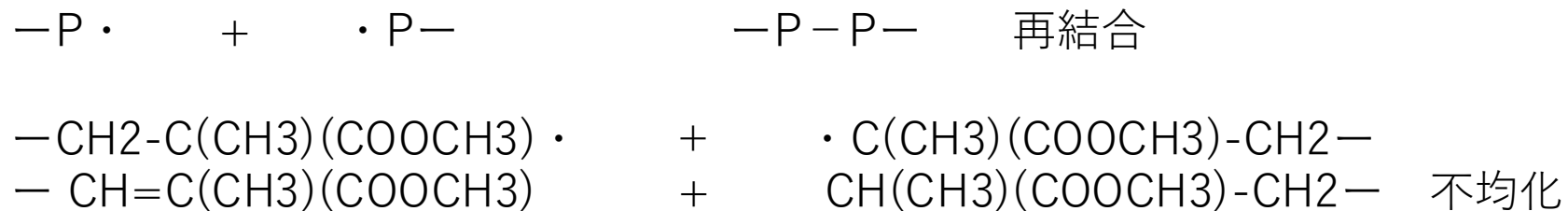
C_i : 開始剤に対する連鎖移動定数

溶媒の連鎖移動定数が無視できる場合には、 $1/DP - 1/DP_0 = C_m + C_i [I]/[M]$ として、左辺に対して $[I]/[M]$ をプロットして傾きと切片から C_m と C_i を求める。

連鎖移動剤は C_s と同様に扱う

ラジカル重合の基礎-停止反応速度

成長ラジカルは2分子の再結合、不均化によって2個消失



停止反応速度定数 v_t

$$V_t = -d[\text{P} \cdot] / dt = 2(k_{tc} + k_{td})[\text{P} \cdot]^2$$

ポリマー末端と開始剤のラジカルとの再結合を考慮する必要がある。