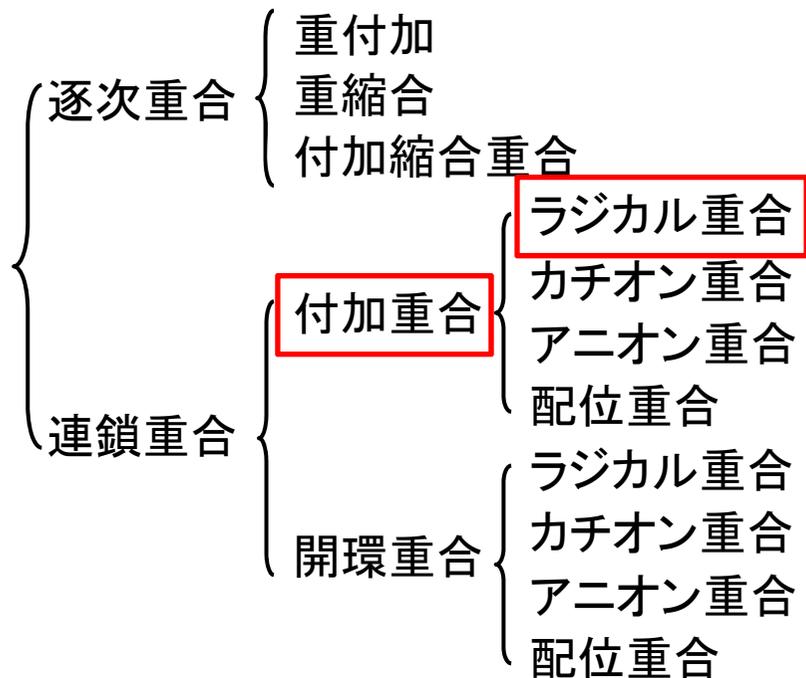


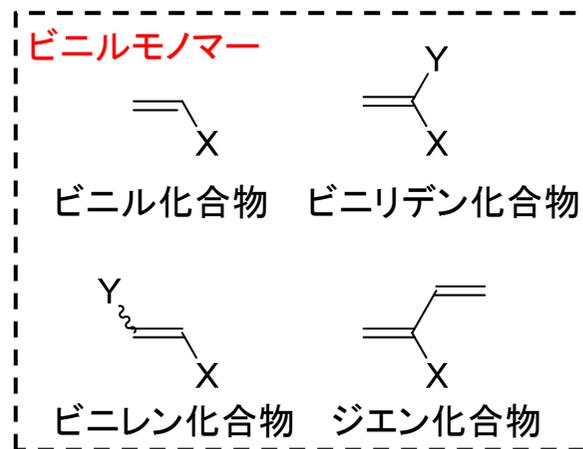
# 連鎖重合: ビニルモノマーの重合

重合反応の分類(復習)

付加重合



全ての



# 連鎖重合における付加重合の形式

矢印の書き方: 両矢印は2電子、片矢印は1電子

カチオン重合

アニオン重合

ラジカル重合

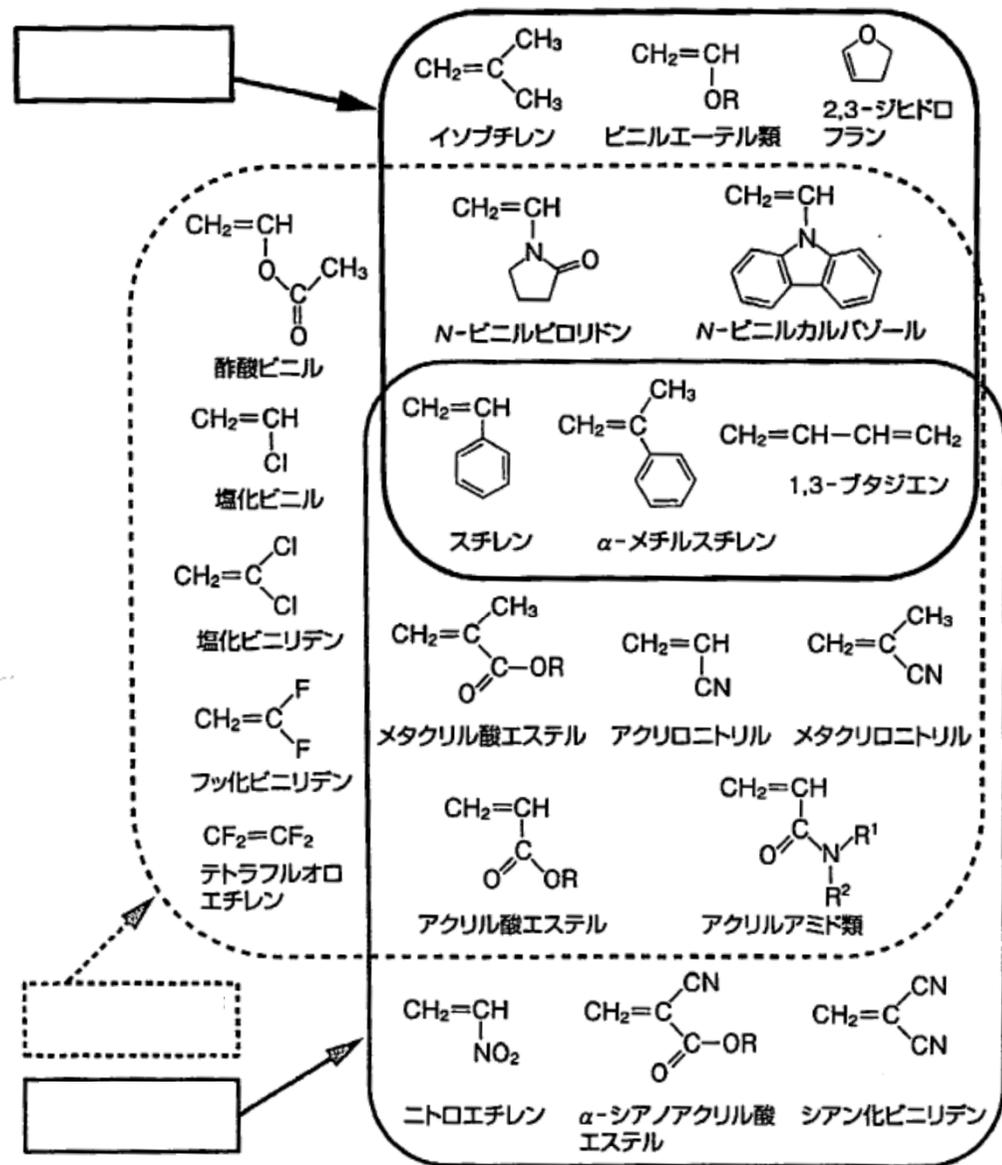


図 6.8 モノマー構造と重合特性の関係

# ラジカル重合反応機構: 4種の素反応

## 反応機構

開始反応

矢印の書き方: 両矢印は2電子、片矢印は1電子

生長反応

停止反応(ラジカルの消滅)

再結合停止

再結合停止しやすいモノマー  
スチレン類・アクリロニトリル  
不均化停止しやすいモノマー  
メタクリル酸メチル  
(p156参照)

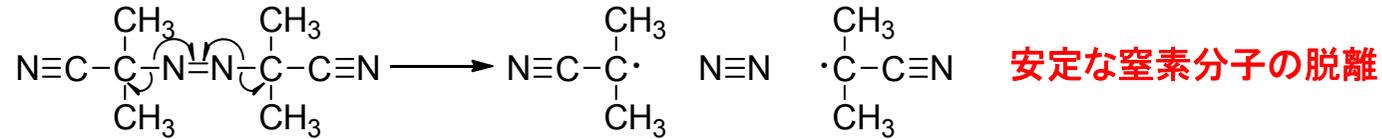
不均化停止

連鎖移動反応(ラジカルの消滅・新たなラジカルの発生)

A-Bとして、BPOやモノマー、  
溶媒として用いるトルエン、  
他のポリマーが考えられる  
(p157参照)

# ラジカル反応：開始剤と重合禁止剤

ラジカル開始剤(radical initiator):



2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
[AIBN: 2,2'-azobis(isobutyronitrile)]

重合禁止剤(radical inhibitor):

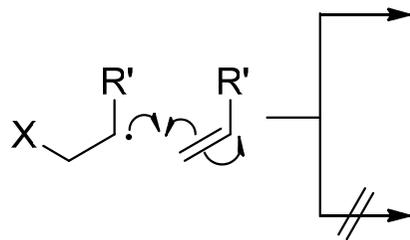
2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ  
(TEMPO)

2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル  
(DPPH)

# ラジカル重合で得られる高分子の構造

エチレンの分子内連鎖移動による分岐構造

ビニルモノマー重合体における頭尾構造



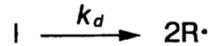
# ラジカル重合に関する例題

- 問 プロピレンは全くと言って良いほどラジカル重合活性を示さない。  
反応機構とともにその理由を推定せよ。  
ヒント:連鎖移動反応により生成するラジカルの性質を考える

# ラジカル重合の反応速度論

## ① 開始反応

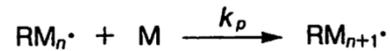
①-1) 開始剤からの一次ラジカル発生



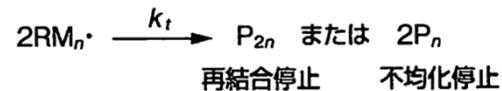
①-2) 一次ラジカルとモノマーの反応



## ② 生長反応



## ③ 停止反応



## ④ 連鎖移動反応



反応式より誘導される各反応速度R

f: 開始剤効率

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

### 4つの仮定

- ① 生長ラジカルは鎖長に関係なく反応性が同じ =  $k_p$  一定
- ② ポリマーの重合度は十分大きい: 開始反応でのモノマー消費は無視できる
- ③ 重合中、成長ラジカルの濃度は一定(定常状態近似)
- ④ 連鎖移動で生成するラジカルA $\cdot$ は速やかに反応を再開

(6)

となる. よって,  $[RM_n\cdot]$  は

(7)

(7)を(3)に代入

(8)

● 表 7.3 主なモノマーの生長反応速度定数 ●

モノマー	温度 [°C]	$k_p$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
スチレン	60	176
メタクリル酸メチル		734
アクリロニトリル		1 960
アクリル酸メチル		2 090
酢酸ビニル		3 700
p-メトキシスチレン	30	71
p-メチルスチレン		84
スチレン		106
p-クロロスチレン		150
p-シアノスチレン		219

● 表 7.4 主なモノマーの停止反応速度定数 ●

モノマー	温度 [°C]	$k_t \times 10^{-7}$ [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
スチレン	60	7.2
メタクリル酸メチル		3.7
アクリロニトリル		78.2
アクリル酸メチル		0.95
酢酸ビニル		11.7

# 連鎖移動定数

$$\text{数平均重合度 } P_n = \frac{R_p}{k_t} = \frac{R_p}{k_t} = \dots \quad (9)$$

ただし、 $\alpha=1$  (不均化停止のみ) ~ 2 (再結合停止のみ)

連鎖移動を考慮すると、連鎖移動の分だけ生成したポリマーの数は増える

$$\text{数平均重合度 } P_n = \frac{R_p}{k_t} = \frac{R_p}{k_t} = \dots \quad (10)$$

$P_n$ の逆数をとって、前頁の(3),(4),(5)を代入

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{\dots} = \frac{1}{\dots} = \dots + \dots \quad (11)$$

$[RM_n \cdot] = \frac{R_p}{k_p[M]}$  を(11)に代入して

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{\dots} + \left( \frac{1}{\dots} \right) \cdot \left( \frac{1}{\dots} \right)$$

↑  
連鎖移動定数  
→大きい方が連鎖移動しやすい

● 表 7.5 モノマー, 開始剤, 溶媒, 連鎖移動剤への連鎖移動定数 ( $\times 10^5$ ) (60°C) ●

化合物	生長ラジカル			
	スチレン	メタクリル酸メチル	アクリロニトリル	酢酸ビニル
モノマー				
スチレン	6	—	—	—
メタクリル酸メチル	—	1	—	—
アクリロニトリル	—	—	2.6	—
酢酸ビニル	—	—	—	25
開始剤				
AIBN	0	0	—	—
BPO	$0.048 \times 10^5$	$0.02 \times 10^5$	—	—
t-ブチルヒドロペルオキシド	$0.035 \times 10^5$	$0.127 \times 10^5$	—	—
溶媒				
ベンゼン	0.18	0.40	24.6	29.6
トルエン	1.25	1.7	58.3	208.9
エチルベンゼン	6.7	7.66	357.3	551.5
クロロホルム	5	4.54	56.4	1251.8
四塩化炭素	920	9.25	8.5	$0.73 \times 10^5$
連鎖移動剤				
n-ブタンチオール	$25 \times 10^5$	$0.67 \times 10^5$	—	$48 \times 10^5$
p-ベンゾキノ	$950 \times 10^5$	—	—	$54 \times 10^5$