

問題 2 5 ラジカル重合

ラジカル重合はもっとも一般的なポリマー合成法のひとつである。ラジカル重合は以下のような段階から成り立っている。

開始反応—ラジカルと呼ばれる活性な分子種が生成する段階であり、ラジカルは特定の化学反応、加熱や光照射のような物理的な変化によって生成する。

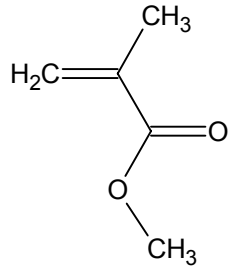
生長反応—モノマーがラジカルに連続的に付加し、新たにより大きなラジカルが形成される。普通、生長の反応速度は生長ラジカルの重合度には無関係であると考えられている。（等反応性の仮定）

停止反応—ラジカル同士が2分子反応し、生長が止まる段階である。再結合や不均化が停止反応となる。

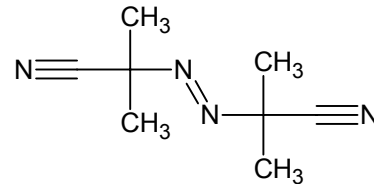
連鎖移動反応—生長ラジカルと連鎖移動剤が反応し、不活性なポリマー分子を形成する。この過程は連鎖移動剤のラジカルへの変換を伴い、この新たに形成されたラジカルは新しい高分子鎖の生長を開始もしくは停止する。モノマー分子、溶媒や特殊な添加剤が連鎖移動剤となりうる。

ポリメチルメタクリレート(ポリ-MMA)を得るために、モノマー (9.4 g) を 0.1 g の α, α' -アゾジイソブチロニトリル (AIBN) と 0.5 g の α -クロロトルエン存在下で 60°C に加熱した。反応混合物の密度は 0.91 g/cm³ であった。初期段階の反応速度はそれぞれ $k_{in} = 7.2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (開始反応)、 $k_p = 7.1 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (生長反応)、 $k_t = 2.6 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (停止反応) であった。開始効率 f_{in} は 0.8 である。 α -クロロトルエンへの連鎖移動定数 C_A は $4.2 \cdot 10^{-4}$ 、モノマーへの連鎖移動定数 C_M は $1.0 \cdot 10^{-5}$ である。

ヒント：連鎖移動定数はある化学種への連鎖移動速度定数と生長速度定数との比によって定められる。 $(C = k_{tr} / k_p)$



MMA



AIBN

1. 上記のラジカル重合における開始、生長、停止、連鎖移動の反応式をそれぞれ記せ。
2. 開始効率(f_{in})を低下させる反応式をすべて記せ。
3. 以下の反応の反応速度式を記せ。
 - a) ラジカルの生成
 - b) モノマーの消費
 - c) ラジカル濃度の変化
4. 定常状態でのラジカルの平衡濃度を初期段階における速度論的パラメーターを用いた関数で表せ。
5. モノマーの消費速度（重合速度）を、モノマーと開始剤の濃度と初期段階の速度論的パラメーターの関数として表せ。重合反応におけるモノマーおよび開始剤の反応次数を答えよ。

上記のラジカル重合反応において、十分に重合が進行していない段階（モノマーの消費率が10%以下）で得られたポリマーの数平均重合度 P_n は125であった。

6. 不均化による停止反応の反応速度の値を決定せよ。

以下の過程を P_n を低下させる順に並べよ。

- a) 停止反応
- b) モノマーへの連鎖移動
- c) α -クロロトルエンへの連鎖移動

上記の重合反応によって得られたポリマーの ^1H NMR スペクトルを以下に示した。

7. 以下の表に示したそれぞれの特徴的なピークの積分値を用いてポリマーの構造を推定せよ。

| Signal | Integral intensity |
|--------|--------------------|
| a | 5.0 |
| b | 1.0 |
| c | 1.0 |
| d | 42 |
| e | 2.0 |
| f | 27 |
| g | 39 |
| h | 4.5 |

