



Tokyo Gakugei University Repository

東京学芸大学リポジトリ

<http://ir.u-gakugei.ac.jp/>

Title	重合開始剤濃度と重合時間
Author(s)	藤井, 和人
Citation	東京学芸大学紀要. 第6部門, 技術・家政・環境教育, 56: 5-8
Issue Date	2004-11-30
URL	http://hdl.handle.net/2309/2985
Publisher	東京学芸大学紀要出版委員会
Rights	

重合開始剤濃度と重合時間

藤 井 和 人

工 学*

(2004年7月30日受理)

FUJII, K. : Dependence of Polymerization Time on Thermal Initiator Concentration. Bull. Tokyo Gakugei Univ.

Sect.6, 56 : 5-8 (2004)

ISSN 1341 - 1705

Abstract

We have investigated the polymerization of methyl methacrylate (MMA) using perbutyle I as a thermal initiator. From the dependence of the polymerization time on the temperature of the solutions, it was shown that this polymerization was related to not only the concentration of perbutyl I but also MMA itself. That is, to satisfy that dependence, MMA should drastically change the radical of MMA at the temperature around 75°C. For coincidence of the theoretical calculation with the experimental results, the decomposition rate equation of MMA was set up based on the assumption that it obeys the Arrhenius equation. Using this decomposition rate equation and the accumulation model of the generated radical number, the results of calculation has been good agreed with the experimental results of the dependence of the polymerization time on the concentration of perbutyle I.

(in Japanese)

Keywords : PMMA, thermal initiator

Department of Engineering, Tokyo Gakugei University, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan.

1. はじめに

熱重合開始剤の最適化に関して、メチルメタクリレート (MMA) を重合し、その後の熱延伸によるファイバー化が可能なポリマー (PMMA) を得るための検討を行った。その結果、熱重合開始剤には、パーオキシエステル系のパーブチル I が適しており、連鎖移動剤はクラッド、コア部に、各々、ベンジルメタルカプタン (n-BM)、リウリルメルカプタン (n-LM) を用いた溶液調整が望ましいことが解かった。ただし、光の損失という観点から、出来るだけ分解副生成物等の不純物を押さえることが望ましく、さらに、蛍光物質の添加を行う場合、蛍光物質の熱重合開始剤による分解などの問題も解決しなければならないために、可能な限り熱重合開始剤の添加量を低減することが望ましい。

本研究では、熱重合開始剤の濃度と重合時間を調査し、熱重合開始剤の分解量と重合の関係がどのようになっているのかを調べたので報告する。

* 東京学芸大学 (184-8501 小金井市貫井北町4-1-1)

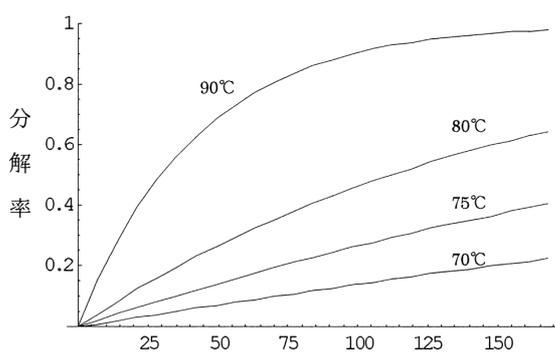


図1 パープチル I の熱分解率の時間依存性

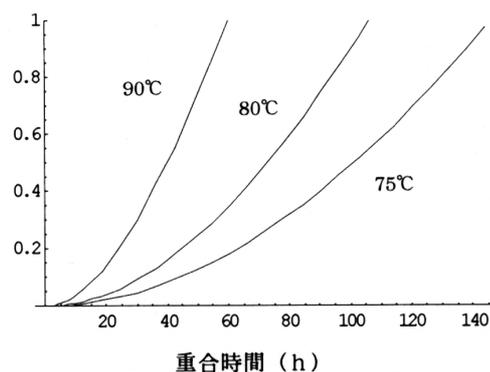


図2 累計ラジカル数。パーブチル I のみがラジカルの生成を寄与しているとした場合

2. 検 討

一般的には、熱重合開始剤の熱分解量は以下に与えられる分解量の関数に

$$X(t) = N_0(1 - \text{Exp}[-k_d t]) \quad (1)$$

より推定できる。ここで k_d は分解速度定数、 N_0 は熱重合開始剤の初期の量である。有機過酸化物の分解が一次反応であることから、この分解速度定数は以下の式により決まる値である。

$$k_d t = A \text{Exp}\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad (2)$$

ここで、 A は頻度因子、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は温度 (K) である。

これらの式により、パーブチル I の活性化エネルギー142.1kJ/mol、10時間半減期温度が98.7°C であることから導かれるベンゼン中の頻度因子 $6.61 \times 10^{18} [\text{h}^{-1}]$ を用いて、分解量の割合をグラフにすると図1のようになる。

分解した重合開始剤により生じたラジカルの量が、重合に伴い消滅すると仮定した場合には、MMAの重合はこのグラフのように推移し、重合がほぼ終了するまでに必要とする時間は、分解速度定数の逆数に比例するはずである。75度、80度、90度における分解速度定数の逆数は、各々、8296.27, 2087.58, 148.15 (56:14:1)であった。一方、実際に、測定された必要時間は、各々の温度において、重合に要した時間は、108時間、22時間、17 (6.3:1.3:1) 時間であり、上記の比率とはかなり異なってしまう。この場合、重合開始剤が同じ分解%に達するまでの時間の割合を変えるためには、頻度因子に温度依存性があるか、活性化エネルギーが温度依存性を持つ必要があり、いずれもありえないケースとなってしまう。

一方、図2は分解により発生したラジカルが次々にMMAを重合していく場合について計算したものである。

この場合は、先のモデルよりもさらに前記の比率から外れてしまう。以上より、MMAの重合においてラジカルの生成に寄与している物質が、添加された重合開始剤のみでは説明できないことがわかる。

ここで、MMAは90°C、22時間の加熱により、重合開始剤を添加していないにもかかわらず固化することがこれまでの実験で明らかである。さらに、70°Cによる重合では、24時間の重合時間を経てもMMA溶液に変化は見られなかった。これは、加熱によりMMA自身もラジカルを生成していることを示し、さらに、90°C近傍におけるMMAの分解速度定数は重合開始剤のそれと同程度の大きさであり、70°Cではかなり分解速度定数が小さいことを示している。以上を満たすために、MMAの活性化エネルギーは重合開始剤のものよりもかなり大きく、90°C近傍におけるMMAの分解速度定数が重合開始剤のそれと同程度の大きさになるように頻度因子もかなり大きいことが必要となる。以上を踏まえて、MMAの加熱によるラジカルへの変化もアレニウスの式により与えられると仮定する。さらに、重合開始剤の理論活性酸素量 (パーブチル I は9.1%である。) や重合開始剤とMMAの分子数比も (重合開始剤が0.3W%を基準として) 頻度因子等に含ませてしまうこととし、MMAの分解速度定数を

$$k_d = 5.0 \times 10^{147} \text{Exp}(-1000 \times 10^3 / (8.314 \times T))$$

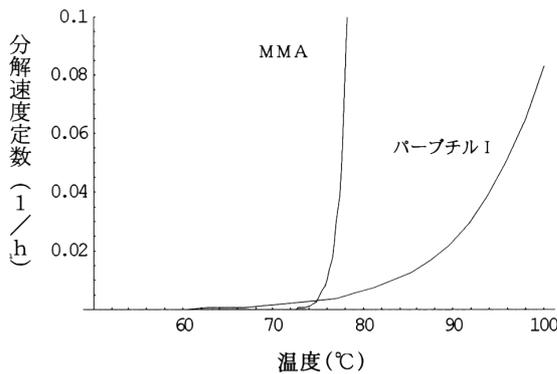


図3 パープチルIとMMAの分解速度定数の温度依存性

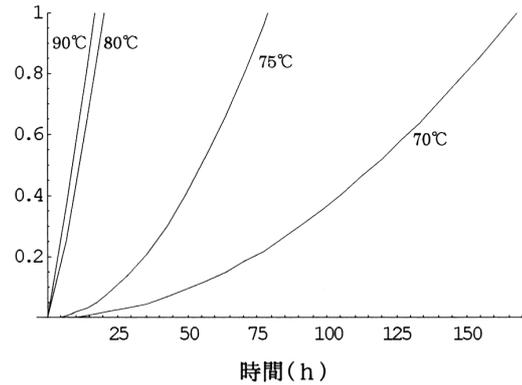


図4 MMAの重合時間。図中で1に達した時点が重合完了時間を示す

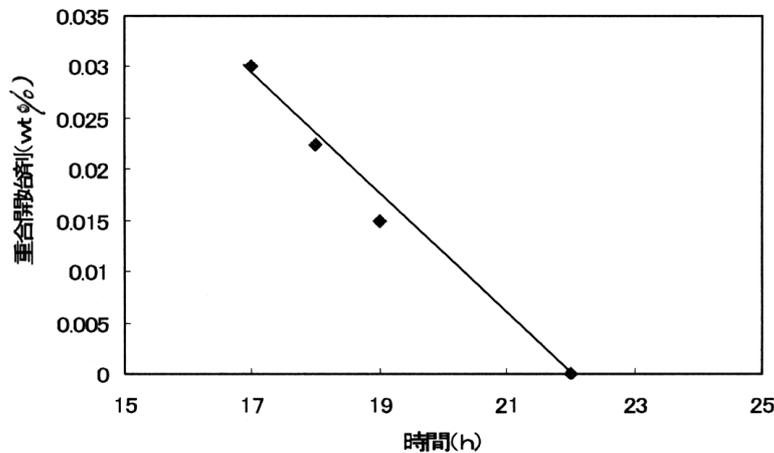


図5 重合開始剤の添加率と重合時間

とする。つまり、MMAの活性化エネルギーを1000kJ/mol、頻度因子を 5.0×10^{147} とすると、パーブチルIとMMAの分解速度定数の温度依存性は、図3のようになる。さらに、図2と同様に、90°C、80°C、75°C、70°Cにおける発生したラジカルが重合に寄与する期待値は、図4のようになる。このような仮定に基づくと、先の比率も(4.7:1.2:1)とほぼ測定結果と一致してくる。

上記の式に用いた値は最適化したものではないが、各係数のおおよそのオーダーは上記程度と思われる。また、重合温度90°Cにおいて、パーブチルIの割合を変えた場合の測定結果は、図5のようになった。この場合についても先の仮定により計算すると図中の直線となり、比較的よい一致を見ることが出来た。

3. まとめ

本報告では、MMAの重合に熱重合開始剤としてパーブチルIを用いた場合について、その温度依存性等を検討した。この結果、80°C以上の温度におけるMMAの重合は、MMA自身のラジカル発生がかなり寄与していることがわかった。その際のMMAの分解速度定数を与える式を、単純な仮定を基にし求めた。

この式と、パーブチルIの分解速度定数を与える式を用いて、ある時刻tに対して、その時刻までに発生したラジカル数と時刻tにおける重合に寄与している総ラジカル数が等しいという仮定に基づいた計算により、測定結果と計算結果は比較的よい一致を見ることが出来た。ただし、MMAに関する式は、重合時間などを見積もる際に使用できるが、それ以上の意味を現段階では持っていない。今後、MMAのみの重合について詳細に検討する必要がある。

一方、80℃以上の場合、これまで使用してきた溶液の調整比率では、上記のように、重合開始剤の影響が小さいことが明らかになった。重合開始剤による重合時間のコントロールという観点からは、重合開始剤の添加率を増やし、重合温度も90℃ から80℃ 程度に変更したほうがよいかもしれない。このことについては、今後の検討課題である。

参考文献

- 1) 藤井和人, 東京学芸大学紀要 第6部門 技術・家政・環境教育 55 (2003).
- 2) 日本油脂株式会社, 有機過酸化物第7版