

## 分子量分布の理論

## はじめに

特殊な例(デンドリマー)を除き、現在の高分子合成技術で得られるポリマーはその分子量と構造に分布がある。この分子量分布は重合機構を反映しているため、予想される重合機構に基づき重合条件を調整することで分子量分布を制御したり、また逆に得られたポリマーの分子量分布から重合機構に関する情報を得ることができる。代表的な重合機構とその重合機構で得られるポリマーの理論的な分散度を表 1 に示した。

表 1 重合機構と得られる合成高分子の分散度

重合機構	分散度 ( $M_w/M_n$ )
ラジカル重合(再結合停止のみ)	1.5
ラジカル重合(不均化停止のみ)	2
リビング重合	$1 + \frac{1}{DP_n}$
	$1 + \frac{1}{DP_n} + C \left( \frac{2}{x} - 1 \right)$
可逆的不活性化ラジカル重合 (リビングラジカル重合)	解離-結合機構 : $C = \frac{k_p[I]_0}{k_{deact}[X]}$ 原子移動機構 : $C = \frac{k_p[I]_0}{k_{deact}[XM_t^{z+1}L_n]}$ 交換連鎖移動機構 : $C = \frac{1}{C_{ex}}$

一般的な高分子化学の教科書では、『再結合停止のみの場合は分散度が 1.5 になる』とか『理想的なリビング重合で得られるポリマーの分子量分布は Poisson 分布に従う』などの記述があるだけで、詳しい説明が省かれていることが多い。また近年登場した可逆的不活性化ラジカル重合(いわゆるリビングラジカル重合)は 1990 年代後半に Müller らによって表 1 にあるような理論式が導きだされた。これらの式はすでに高分子化学の専門書にも取り上げられているが、これらの式がいったいどのように導きだされたのか解説している専門書は洋書を含めてほとんど無い。もちろん原著論文にあたればよいのであるが、この知識を必要とする高分子合成化学者には敷居がかなり高い。

反応系の挙動は反応速度式で記述される。このことは重合系でも変わらない。しかし、重合系では重合度の異なる生長鎖が無数に存在するため、無限個の連立常微分方程式を解く必

要があり、反応速度論の一般的な取り扱いでは全く歯が立たない。重合系の挙動を解析するには(1)連鎖逋伝体のような活性種濃度について定常状態近似を行う、(2)各化学種の具体的な挙動はあらかじめ分子量分布を特徴づけるモーメント量の時間発展だけを求めるなどの方法(モーメント法)が必要である。特にモーメント法は一般的な化学科のカリキュラムでは取り扱わないものであり、また教科書的なものも少ないため Müller らの原著論文を読むときに大きな障害となる。しかし、少なくとも分子量分布の理論を展開するために使うだけであれば、必要な内容は単純であり数学的にもそれほど難しくはない(モーメント母関数などの進んだ内容は使わない)。表 1 の結論は高校程度の数学とラプラス変換など少しだけ進んだ解析学の知識、および多少の数学公式の引用だけで導くことができる。本小稿は高分子合成を専門とする著者が実用と趣味を兼ねて書き溜めた内容をまとめたものである。本人の忘備録を主たる目的としているので、論理展開のエレガントさは全くなく、『目で追えば結論にたどり着ける』ようにしてある。なお、このような仕事は本来、専門外であるため内容に間違いがあるかもしれないことをお断りしておく。

小幡 誠

## 1 基礎的事項

### 1-1 数平均分子量、重量平均分子量、分散度およびモーメント

いま分子量 $M_i$ のポリマーが $n_i$ 個あったとする。このとき分子量 $M_i$ のポリマー $P_i$ のモル分率 $x_i$ と重量分率 $w_i$ は

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad 1-1$$

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \quad 1-2$$

で与えられる。モル分率および重量分率で荷重平均した分子量をそれぞれ数平均分子量 $M_n$ と重量平均分子量 $M_w$ と呼び

$$M_n = \sum_i x_i M_i \quad 1-3$$

$$M_w = \sum_i w_i M_i \quad 1-4$$

で定義される。

ここで繰り返し構造単位 (Constitutional Repeating Unit, CRU) の分子量を $M_{\text{CRU}}$ 、添え字 $i$ を繰り返し構造単位の数(重合度)とする。このとき重合度 $i$ のポリマー $P_i$ の分子量 $M_i$ は

$$M_i = i M_{\text{CRU}} \quad 1-5$$

で与えられるとする。この定義では $x_i$ および $w_i$ はそれぞれ重合度 $i$ のポリマー $P_i$ のモル分率および重量分率を表す。ここで $i \geq 1$ であるが、 $i \geq 0$ として $i = 0$ は開始剤を表すと定義する場合もある<sup>注1)</sup>。

モル分率 $x_i$ の $k$ 次モーメント $\mu_k$ を

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k x_i \quad 1-6$$

と定義する。この $k$ 次モーメントを用いると数平均分子量は

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} x_i i M_{\text{CRU}} = M_{\text{CRU}} \sum_{i=1}^{\infty} i x_i = \mu_1 M_{\text{CRU}} \quad 1-7$$

となる。一方、重量平均分子量は

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{x_i M_i^2}{\sum_{j=1}^{\infty} x_j M_j} \right) = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i^2}{\sum_{j=1}^{\infty} x_j M_j} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 x_i}{\sum_{j=1}^{\infty} j x_j} M_{\text{CRU}} = \frac{\mu_2}{\mu_1} M_{\text{CRU}} \quad 1-8$$

となる。したがって分散度

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{\mu_2}{\mu_1^2} \quad 1-9$$

で与えられる。

ポリマー $P_i$ のモル濃度 $[P_i]$ の $k$ 次モーメントを $m_k$ で表し

$$m_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] \quad 1-10$$

と定義する。ポリマーの全モル濃度[P]は

$$[P] = \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] = m_0 \quad 1-11$$

で与えられる。ポリマー $P_i$ のモル分率 $x_i$ は

$$x_i = \frac{[P_i]}{[P]} = \frac{[P_i]}{m_0} \quad 1-12$$

であるから、モル分率の $k$ 次モーメント $\mu_k$ とモル濃度の $k$ 次モーメント $m_k$ の関係は

$$m_k = m_0 \sum_{i=1}^{\infty} i^k x_i = m_0 \mu_k \quad 1-13$$

となる。したがって数平均分子量、重量平均分子量、分散度はそれぞれ

$$M_n = \mu_1 M_{CRU} = \frac{m_1}{m_0} M_{CRU} \quad 1-14$$

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{m_2}{m_1} M_{CRU} \quad 1-15$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{m_0 m_2}{m_1^2} \quad 1-16$$

となる。

### 【注意事項】

(1)  $i \geq 0$ として $P_0$ を開始剤と定義する場合、0次モーメントの計算には注意を要する。通常、精製したポリマーには開始剤( $P_0$ )は含まれないので、平均分子量の計算に用いるモル濃度の0次モーメントは式1-11の通りである。一方、活性種濃度一定の重合条件では残存している開始剤濃度 $[P_0]$ を含めて活性種濃度一定であるので、初期開始剤濃度を $[I]_0$ とすると

$$\sum_{i=0}^{\infty} [P_i] = [P_0] + \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] = [P_0] + m_0 = [I]_0 \quad 1-17$$

である。したがって、活性種濃度一定の条件を用いてモル濃度の0次モーメントを計算するときには残存している開始剤濃度を考慮して

$$m_0 = [I]_0 - [P_0] \quad 1-18$$

として求める必要がある。

## 2 古典的ラジカル重合

### 2-1 古典的ラジカル重合の素反応

素反応として連鎖移動反応を除く開始反応、成長反応、停止反応のみを考える。



活性種(ラジカル)に関する反応速度式は

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = 2k_d[I] - k_i[M][R \cdot] \quad 2-6$$

$$\frac{d[P_1 \cdot]}{dt} = k_i[M][R \cdot] - k_p[M][P_1 \cdot] - k_{tc}[P \cdot][P_1 \cdot] - k_{td}[P \cdot][P_1 \cdot] \quad 2-7$$

$$\frac{d[P_i \cdot]}{dt} = k_p[M][P_{i-1} \cdot] - k_p[M][P_i \cdot] - k_{tc}[P \cdot][P_i \cdot] - k_{td}[P \cdot][P_i \cdot] \quad (i \geq 2) \quad 2-8$$

である。ただし $[P \cdot]$ は全生長ラジカル濃度であり

$$[P \cdot] = \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \cdot] \quad 2-9$$

である。

### 2-2 重合速度式と動力的鎖長

全生長ラジカル濃度が一定であるという定常状態を仮定する。素反応からラジカルの生成速度 $R_i$ と消失速度 $R_t$ は

$$R_i = 2k_d[I] \quad 2-10$$

$$R_t = k_{tc}[P \cdot]^2 + k_{td}[P \cdot]^2 = (k_{tc} + k_{td})[P \cdot]^2 = k_t[P \cdot]^2 \quad 2-11$$

である<sup>注1)</sup>。ただし

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad 2-12$$

とする。定常状態では

$$R_i = 2k_d[I] = k_t[P \cdot]^2 = R_t \quad 2-13$$

であるから<sup>注2)</sup>、全生長ラジカル濃度は

$$[P \cdot] = \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} \quad 2-14$$

となる。したがって重合速度 $R_p$ は

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P \cdot][M] = k_p \left(\frac{2k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}[M] \quad 2-15$$

となる。開始剤効率 $f$ を考慮すると

$$R_p = k_p \left(\frac{2k_d f}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}[M] \quad 2-16$$

で与えられる。このように重合速度は開始剤濃度の 1/2 乗、モノマー濃度の 1 乗に比例する。これを平方根の法則と呼ぶ。

つぎに各生長ラジカルの濃度が一定というより強い？定常状態を仮定する。すなわち

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = 2k_d[I] - k_i[M][R \cdot] = 0 \quad 2-17$$

$$\frac{d[P_1 \cdot]}{dt} = k_i[M][R \cdot] - k_p[M][P_1 \cdot] - k_t[P \cdot][P_1 \cdot] = 0 \quad 2-18$$

$$\frac{d[P_i \cdot]}{dt} = k_p[M][P_{i-1} \cdot] - k_p[M][P_i \cdot] - k_t[P \cdot][P_i \cdot] = 0 \quad (i \geq 2) \quad 2-19$$

が成り立つとすると、各生長ラジカルの濃度は

$$[R \cdot] = \frac{2k_d[I]}{k_i[M]} \quad 2-20$$

$$[P_1 \cdot] = \frac{k_i[M]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]} [R \cdot] = \frac{2k_d[I]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]} = \left(\frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]}\right) \frac{2k_d[I]}{k_p[M]} \quad 2-21$$

$$[P_i \cdot] = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]} [P_{i-1} \cdot] = \left(\frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]}\right)^{i-1} [P_1 \cdot] \quad 2-22$$

式 2-21 と式 2-22 から

$$[P_i \cdot] = \left(\frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]}\right)^i \frac{2k_d[I]}{k_p[M]} \quad 2-23$$

となる。この両辺を全生長ラジカル濃度 $[P \cdot]$ で割り、さらに括弧内の分子分母に全生長ラジカル濃度 $[P \cdot]$ を掛けると

$$\frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \left(\frac{k_p[P \cdot][M]}{k_p[P \cdot][M] + k_t[P \cdot]^2}\right)^i \frac{2k_d[I]}{k_p[P \cdot][M]} \quad 2-24$$

となる。右辺の各項を反応速度で置き換えると

$$\frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \left(\frac{R_p}{R_p + R_t}\right)^i \frac{R_i}{R_p} \quad 2-25$$

となる。定常状態近似 $R_i = R_t$ より

$$\frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \left( \frac{R_p}{R_p + R_i} \right)^i \frac{R_i}{R_p} \quad 2-26$$

となる。ここで開始速度 $R_i$ と生長速度 $R_p$ の比

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} \quad 2-27$$

を定義する。この $\nu$ を動力的鎖長(kinetic chain length)と呼ぶ。この動力的鎖長はラジカルが消失するまでにいくつのモノマーが反応するかという量になっている。この量を使うと式2-26は

$$\frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\nu}{\nu + 1} \right)^i \quad 2-28$$

となる。この式は全生長ラジカルにおける $i$ 量体の生長ラジカルのモル分率 $x_i$ を表している。全ての重合度の生長ラジカルについて和をとると

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{\nu}{\nu + 1} \right)^i \quad 2-29$$

これは等比級数の和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad 2-30$$

より

$$\sum_{n=1}^{\infty} x^n = \sum_{n=0}^{\infty} x^n - 1 = \frac{1}{1-x} - 1 = \frac{x}{1-x} \quad 2-31$$

であるから式2-29は

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \frac{1}{\nu} \times \frac{\frac{\nu}{\nu+1}}{1 - \frac{\nu}{\nu+1}} = \frac{1}{\nu} \times \frac{\nu}{\nu+1-\nu} = 1 \quad 2-32$$

となり、正しく規格化されていることが分かる。

### 2-3 平均分子量と分子量分布

#### (1) 不均化停止のみの場合

不均化停止では各生長ラジカルの存在割合がそのままそのポリマーの生成割合になるので $i$ 量体のポリマー $P_i$ のモル分率 $x_i$ は

$$x_i = \frac{[P_i \cdot]}{[P \cdot]} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\nu}{\nu + 1} \right)^i \quad 2-33$$

となる。したがって1次モーメントは

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i x_i = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{\infty} i \left( \frac{\nu}{\nu + 1} \right)^i \quad 2-34$$

である。この和は公式(岩波数学公式II、53ページ参照)

$$\sum_{n=1}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2} = \frac{1}{x} \left( \frac{x}{1-x} \right)^2 \quad 2-35$$

より

$$\frac{1}{x} = \frac{\nu+1}{\nu}, \quad \frac{x}{1-x} = \nu \quad 2-36$$

だから

$$\mu_1 = \frac{1}{\nu} \times \frac{\nu+1}{\nu} \times \nu^2 = \nu+1 \quad 2-37$$

となる。一方、2次モーメントは

$$\mu_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 x_i = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i \quad 2-38$$

である。この和は公式

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3} = \frac{1}{x^2} \left( \frac{x}{1-x} \right)^3 (1+x) \quad 2-39$$

より

$$\frac{1}{x} = \frac{\nu+1}{\nu}, \quad \frac{x}{1-x} = \nu, \quad 1+x = \frac{2\nu+1}{\nu+1} \quad 2-40$$

だから

$$\mu_2 = \frac{1}{\nu} \times \left( \frac{\nu+1}{\nu} \right)^2 \times \nu^3 \times \frac{2\nu+1}{\nu+1} = (\nu+1)(2\nu+1) \quad 2-41$$

となる。したがって繰り返し構造単位の分子量を $M_{\text{CRU}}$ とすると数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ および分散度 $M_w/M_n$ は

$$M_n = \mu_1 M_{\text{CRU}} = (\nu+1)M_{\text{CRU}} \quad 2-42$$

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} M_{\text{CRU}} = \frac{(\nu+1)(2\nu+1)}{(\nu+1)} M_{\text{CRU}} = (2\nu+1)M_{\text{CRU}} \quad 2-43$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{(2\nu+1)M_{\text{CRU}}}{(\nu+1)M_{\text{CRU}}} = \frac{2\nu+1}{\nu+1} \quad 2-44$$

となる。ここで $M_n$ が $\nu+1$ に比例するが、この1はポリマーの最小単位が $P_1$ だからこの素反応では $M_n$ が $M_{\text{CRU}}$ 以下にはならないためである。一般に動力的鎖長 $\nu$ の値は十分に大きいので

$$M_n = (\nu+1)M_{\text{CRU}} \cong \nu M_{\text{CRU}} \quad 2-45$$

$$M_w = (2\nu+1)M_{\text{CRU}} \cong 2\nu M_{\text{CRU}} \quad 2-46$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{2\nu+1}{\nu+1} \cong 2 \quad 2-47$$

となる。すなわち不均化停止のみの場合は分散度が2になる。

最後に重量分率 $w_i$ を求める。

$$w_i = \frac{x_i i M_{\text{CRU}}}{\sum_{i=1}^{\infty} x_i i M_{\text{CRU}}} = \frac{x_i i}{\sum_{i=1}^{\infty} x_i i} \quad 2-48$$

分母は1次モーメントそのものだから

$$w_i = \frac{i}{\mu_1} x_i = \frac{i}{\nu+1} x_i = \frac{i}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^{i+1} \quad 2-49$$

となる。

## (2) 再結合停止のみの場合

再結合停止では生長ラジカルの分布がそのままポリマーの分布にはならない。そこで*i*量体のポリマーの生成速度を考えると

$$\frac{d[P_i]}{dt} = k_{\text{tc}}[P_1 \cdot][P_{i-1} \cdot] + k_{\text{tc}}[P_2 \cdot][P_{i-2} \cdot] + \cdots + k_{\text{tc}}[P_{i-1} \cdot][P_1 \cdot] \quad 2-50$$

$$\frac{d[P_i]}{dt} = k_{\text{tc}} \sum_{j=1}^{i-1} [P_j \cdot][P_{i-j} \cdot] \quad 2-51$$

となる<sup>注3)</sup>。ここで式2-28より

$$[P_i \cdot] = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i [P \cdot] \quad 2-52$$

だから

$$[P_j \cdot][P_{i-j} \cdot] = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^j [P \cdot] \times \frac{1}{\nu} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^{i-j} [P \cdot] = \frac{1}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i [P \cdot]^2 \quad 2-53$$

と和の各項が*j*に依存しない形になる。したがって

$$\frac{d[P_i]}{dt} = k_{\text{tc}} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i [P \cdot]^2 = \frac{i-1}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i k_{\text{tc}} [P \cdot]^2 \quad 2-54$$

となる。最後の $k_{\text{tc}}[P \cdot]^2$ は停止反応速度だから

$$\frac{d[P_i]}{dt} = \frac{i-1}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i R_t \quad 2-55$$

となる。*i*量体のポリマーの生成速度を全ポリマーの生成速度 $R_t$ で割ったものは、*i*量体のポリマーのモル分率 $x_i$ に等しいから

$$x_i = \frac{1}{R_t} \frac{d[P_i]}{dt} = \frac{i-1}{\nu^2} \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i \quad 2-56$$

が得られる。したがって1次モーメントは

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i x_i = \frac{1}{\nu^2} \sum_{i=1}^{\infty} i(i-1) \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i \quad 2-57$$

となる。和の公式

$$\sum_{n=1}^{\infty} n(n-1)x^n = \frac{2x^2}{(1-x)^3} = \frac{2}{x} \left( \frac{x}{1-x} \right)^3 \quad 2-58$$

を用いると、

$$x = \frac{\nu}{\nu+1}, \quad \frac{x}{1-x} = \nu \quad 2-59$$

だから、1次モーメントは

$$\mu_1 = \frac{1}{\nu^2} \times \frac{2(\nu+1)}{\nu} \times \nu^3 = 2(\nu+1) \quad 2-60$$

となる。一方、2次モーメントは

$$\mu_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 x_i = \frac{1}{\nu^2} \sum_{i=1}^{\infty} i^2 (i-1) \left( \frac{\nu}{\nu+1} \right)^i \quad 2-61$$

となる。和の公式

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2(n-1)x^n = \frac{2x^2(2+x)}{(1-x)^4} = \frac{4}{x^2} \left( \frac{x}{1-x} \right)^4 + \frac{2}{x} \left( \frac{x}{1-x} \right)^4 \quad 2-62$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2(n-1)x^n = \frac{2}{x} \left( \frac{2}{x} + 1 \right) \left( \frac{x}{1-x} \right)^4 \quad 2-63$$

を用いると

$$\frac{2}{x} = \frac{2\nu+2}{\nu}, \quad \frac{2}{x} + 1 = \frac{3\nu+2}{\nu}, \quad \frac{x}{1-x} = \nu \quad 2-64$$

だから、2次モーメントは

$$\mu_2 = \frac{1}{\nu^2} \times \frac{2\nu+2}{\nu} \times \frac{3\nu+2}{\nu} \times \nu^4 = 2(\nu+1)(3\nu+2) \quad 2-65$$

となる。したがって繰り返し構造単位の分子量を $M_{\text{CRU}}$ とすると数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ および分散度 $M_w/M_n$ は

$$M_n = \mu_1 M_{\text{CRU}} = 2(\nu+1)M_{\text{CRU}} \quad 2-66$$

$$M_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} M_{\text{CRU}} = \frac{2(\nu+1)(3\nu+2)}{2(\nu+1)} M_{\text{CRU}} = (3\nu+2)M_{\text{CRU}} \quad 2-67$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{(3\nu+2)M_{\text{CRU}}}{2(\nu+1)M_{\text{CRU}}} = \frac{3\nu+2}{2\nu+2} \quad 2-68$$

となる。動力的鎖長 $\nu$ が十分大きければ

$$M_n = 2(\nu+1)M_{\text{CRU}} \cong 2\nu M_{\text{CRU}} \quad 2-69$$

$$M_w = (3\nu+2)M_{\text{CRU}} \cong 3\nu M_{\text{CRU}} \quad 2-70$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{3\nu+2}{2\nu+2} \cong \frac{3}{2} \quad 2-71$$

となる。このように再結合停止しか起きない場合、多分散度は1.5となる。最後に重量分率 $w_i$ を求めると

$$w_i = \frac{i}{\mu_1} x_i = \frac{i}{2(\nu+1)} x_i = \frac{i(i-1)}{2\nu^3} \left(\frac{\nu}{\nu+1}\right)^{i+1} \quad 2-72$$

となる。

#### 2-4 Flory の最確分布

不均化停止のみの場合について考える。 $i$ 量体の生長ラジカル $P_i \cdot$ が停止してポリマー $P_i$ を与える確率を $a$ とすると、これは

$$a = \frac{k_t[P \cdot][P_i \cdot]}{k_p[P_i \cdot][M] + k_t[P \cdot][P_i \cdot]} = \frac{k_t[P \cdot]}{k_p[M] + k_t[P \cdot]} \quad 2-73$$

で与えられる。分子分母に $[P \cdot]$ をかけると

$$a = \frac{k_t[P \cdot]^2}{k_p[P \cdot][M] + k_t[P \cdot]^2} = \frac{1}{\nu+1} \quad 2-74$$

となる。式 2-74 を変形すると

$$\frac{1}{\nu} = \frac{a}{1-a} \quad 2-75$$

である。ここで不均化停止のみの場合の重量分率 $w_i$ は

$$w_i = \frac{i}{\nu^2} \left(\frac{\nu}{\nu+1}\right)^{i+1} = \frac{i}{\nu^2} \left(1 - \frac{1}{\nu+1}\right)^{i+1} = \frac{ia^2}{(1-a)^2} \times (1-a)^{i+1} \quad 2-76$$

$$w_i = ia^2(1-a)^{i-1} \quad 2-77$$

が得られる。この式は Flory が重縮合系で与えた分布と同一であり、Flory 分布とか最確分布 (most probable distribution) と呼ばれている。すなわち不均化停止のみの場合の分子量分布は重縮合系の最確分布と同一になる (これは不均化停止のみの場合のときが重縮合系と同じ動力学であるという意味ではないことに注意すること)。

#### 【注意】

(1) 式 2-6 の係数 2 について

式 2-6 の係数 2 は速度定数 $k_d$ が開始剤の分解反応の速度式

$$\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad 2-78$$

で定義され、開始剤の分解速度とラジカル $R \cdot$ の生成速度の間には

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[R \cdot]}{dt} \quad 2-79$$

が成り立つことに由来する。

(2) 停止反応の速度定数について

定常状態近似を考えるとときに開始反応では開始剤一分子からラジカルが 2 分子生成するた

め

$$R_i = 2k_d[I] \quad 2-80$$

とした。同じように、停止反応では2つのラジカルが消滅するから

$$R_t = 2k_t[P\cdot]^2 \quad 2-81$$

とする流儀がある。この式は反応式2-4 および2-5 から定義される反応進行度

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{d[P\cdot]}{dt} = k_t[P\cdot]^2 \quad 2-82$$

の自然な表記とも一致し、IUPAC ではこの形の停止反応速度式を推奨している。この定義から導かれる重合速度式は

$$R_p = k_p \left( \frac{k_{df}}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} [M] \quad 2-83$$

となる。これは単に定義の問題であり、後者で定義される $k_t$ 値が単に前者の2倍であるだけである。速度定数の具来的な数値を参照するとき(もしくは提示するとき)には必ず反応速度式を定義しなければならない。

ただし、式2-11のように定義した方が以下のように同種間反応と異種間反応の速度定数を統一的に扱うことができる<sup>1)</sup>。2つの分子Aが反応して分子Bを与える反応を考える。ここで、この反応に影響を与えない部分を重水素化した分子 $A_D$ と重水素化していない分子 $A_H$ があるとす。この二つはNMRやMSでは区別して濃度を決定できるが、LCでは区別できない。適当な割合で分子 $A_H$ と $A_D$ を混ぜて反応を行ったとする。HとDを区別して濃度を決定できる方法で反応速度を追跡したとき、以下の3つの反応式が考えられる。



これに対応する反応速度式は

$$-\frac{d[A_H]}{dt} = k_{HH}[A_H]^2 + k_{HD}[A_H][A_D] \quad 2-87$$

$$-\frac{d[A_D]}{dt} = k_{DD}[A_D]^2 + k_{HD}[A_H][A_D] \quad 2-88$$

となる。ただし、重水素化は反応に影響を与えないという条件から

$$k_{HH} = k_{HD} = k_{DD} = k \quad 2-89$$

となる。式2-87と式2-88から

$$-\frac{d}{dt}([A_H] + [A_D]) = k[A_H]^2 + 2k[A_H][A_D] + k[A_D]^2 \quad 2-90$$

$$-\frac{d}{dt}([A_H] + [A_D]) = k([A_H] + [A_D])^2 \quad 2-91$$

となる。一方、H と D が区別できない方法で反応を解析すると

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad 2-92$$

となり、区別できる方法で解析したときと一致する。

(3) 式 2-51 の補足説明

この式だと  $i$  と  $n-i$  が異なる場合、 $k_{tc}[P_i \cdot][P_{n-i} \cdot]$  と  $k_{tc}[P_{n-i} \cdot][P_i \cdot]$  を 2 回数え上げていることになり、一見不合理な感じがする。しかし、そもそも全ラジカル濃度を

$$[P \cdot] = \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \cdot] \quad 2-93$$

と定義しているから、停止反応速度は

$$R_t = k_t [P \cdot]^2 = k_t \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \cdot] \times \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \cdot] = k_t \left( \sum_{i=1}^{\infty} [P_i \cdot]^2 + \sum_{i \neq j} 2[P_i \cdot][P_j \cdot] \right) \quad 2-94$$

となり同様に係数 2 が係っているのです、矛盾は生じない。

### 3 リビング重合

#### 3-1 リビング重合の素反応

リビング重合は開始反応と生長反応しかない連鎖重合系である。全活性種濃度は一定に保たれるが、活性種の重合度分布 $[P_i^*]$ は時間とともに変化するので定常状態近似は使えない。そこで具体的に速度式を解く必要がある。最も簡単なリビング重合系として開始反応を含む全ての素反応の速度定数を $k_p$ 一定とする。素反応は下記のようなになる。



#### 3-2 重合速度式

停止反応が無いため活性種濃度は常に一定だから、活性種の全濃度を $[I]_0$ とすると

$$[I] + [P_1^*] + [P_2^*] + \dots + [P_i^*] + \dots = [I]_0 \quad 3-2$$

である。ここで数式の取り扱いを容易にするために開始剤の濃度を

$$[I] = [P_0^*] \quad 3-3$$

と表す。これにより式 3-2 は

$$\sum_{i=0}^{\infty} [P_i^*] = [I]_0 \quad 3-4$$

となる。活性種濃度が一定だから重合速度

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [I]_0 [M] \quad 3-5$$

は一次反応速度論に従うので

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [I]_0 t \quad 3-6$$

すなわち

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [I]_0 t) \quad 3-7$$

である。モノマー転換率を $x$ で表すと

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \exp(-k_p [I]_0 t) \quad 3-8$$

であるから

$$[M] = [M]_0 (1 - x) \quad 3-9$$

である。

#### 3-3 平均分子量と分子量分布

$i$ 量体の活性種 $P_i^*$ の反応速度式は

$$\frac{d[P_0^*]}{dt} = -k_p[M][P_0^*] \quad 3-10$$

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} = k_p[M][P_{i-1}^*] - k_p[M][P_i^*] = k_p[M]([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad (i \neq 0) \quad 3-11$$

である。この連立微分方程式を解くために、独立変数を時間 $t$ からモノマー転換率 $x$ に変換する。式 3-8 を微分すると

$$\frac{dx}{dt} = k_p[I]_0 \exp(-k_p[I]_0 t) = k_p[I]_0(1-x) \quad 3-12$$

だから

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} = \frac{dx}{dt} \frac{d[P_i^*]}{dx} = k_p[I]_0(1-x) \frac{d[P_i^*]}{dx} \quad 3-13$$

であり、また $[M] = [M]_0(1-x)$ であるから式 3-10 は

$$k_p[I]_0(1-x) \frac{d[P_0^*]}{dx} = -k_p[M]_0(1-x)[P_0^*] \quad 3-14$$

$$\frac{d[P_0^*]}{dx} = -\frac{[M]_0}{[I]_0} [P_0^*] \quad 3-15$$

式 3-11 は

$$k_p[I]_0(1-x) \frac{d[P_i^*]}{dx} = k_p[M]_0(1-x)([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad (i \neq 0) \quad 3-16$$

$$\frac{d[P_i^*]}{dx} = \frac{[M]_0}{[I]_0} ([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad (i \neq 0) \quad 3-17$$

となる。ここで

$$\gamma = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad 3-18$$

とおくと

$$\frac{d[P_0^*]}{dx} = -\gamma[P_0^*] \quad 3-19$$

$$\frac{d[P_i^*]}{dx} = \gamma([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad (i \neq 0) \quad 3-20$$

が得られる。また初期条件は

$$[P_0^*]_{(x=0)} = [I]_0 \quad 3-21$$

$$[P_i^*]_{(x=0)} = 0 \quad (i \neq 0) \quad 3-22$$

である。この連立微分方程式をラプラス変換法で解く。式 3-20 の両辺をラプラス変換すると

$$s\mathcal{L}\{[P_i^*]\} - [P_i^*]_{(q=0)} = \gamma\mathcal{L}\{[P_{i-1}^*]\} - \gamma\mathcal{L}\{[P_i^*]\} \quad 3-23$$

となる。初期条件より

$$s\mathcal{L}\{[P_i^*]\} = \gamma\mathcal{L}\{[P_{i-1}^*]\} - \gamma\mathcal{L}\{[P_i^*]\} \quad 3-24$$

であり、したがって $\mathcal{L}\{[P_i^*]\}$ について

$$\mathcal{L}\{[P_i^*]\} = \frac{\gamma}{s + \gamma} \mathcal{L}\{[P_{i-1}^*]\} \quad 3-25$$

が成り立つ。この関係式を繰り返し使うと

$$\mathcal{L}\{[P_i^*]\} = \left(\frac{\gamma}{s + \gamma}\right)^2 \mathcal{L}\{[P_{i-2}^*]\} \quad 3-26$$

⋮

$$\mathcal{L}\{[P_i^*]\} = \left(\frac{\gamma}{s + \gamma}\right)^i \mathcal{L}\{[P_0^*]\} \quad 3-27$$

が得られる。つぎに式 3-19 の両辺をラプラス変換すると

$$s\mathcal{L}\{[P_0^*]\} - [P_0^*]_{(q=0)} = -\mathcal{L}\{[P_0^*]\} \quad 3-28$$

となる。初期条件より

$$s\mathcal{L}\{[P_0^*]\} - [I]_0 = -\gamma\mathcal{L}\{[P_0^*]\} \quad 3-29$$

だから

$$\mathcal{L}\{[P_0^*]\} = \frac{1}{s + \gamma} [I]_0 \quad 3-30$$

となる。これを式 3-27 に代入すると

$$\mathcal{L}\{[P_i^*]\} = \frac{\gamma^i}{(s + \gamma)^{i+1}} [I]_0 \quad 3-31$$

が得られる。この式は $i = 0$ の場合も成立する。式 3-31 をラプラス逆変換すると公式より

$$[P_i^*] = [I]_0 \frac{x^{i(i+1)-1}}{\{(i+1) - 1\}!} \gamma^i \exp(-\gamma x) = [I]_0 \frac{(\gamma x)^i}{i!} \exp(-\gamma x) \quad 3-32$$

となる。一方、全活性種濃度は一定で開始剤の初期濃度に等しいから、重合停止後の重合度 $i$ のポリマー $P_i$ のモル分率 $x_i$ は

$$x_i = \frac{[P_i^*]}{\sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*]} = \frac{[P_i^*]}{[I]_0} = \frac{(\gamma x)^i}{i!} \exp(-\gamma x) \quad 3-33$$

となる<sup>注1)</sup>。これは Poisson 分布そのものである。すなわち停止反応のない理想的なリビング重合で生成する $i$ 量体のポリマー $P_i$ のモル分率 $x_i$ は Poisson 分布となる。

このモル分率の1次モーメントを計算する。

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^{\infty} x_i = \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{(\gamma x)^i}{i!} \exp(-\gamma x) = \gamma x \exp(-\gamma x) \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\gamma x)^{i-1}}{(i-1)!} \quad 3-34$$

ここで $j = i - 1$ とおくと

$$\mu_1 = \gamma x \exp(-\gamma x) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\gamma x)^j}{j!} \quad 3-35$$

となる。この和は指数関数 $\exp \gamma x$ の Taylor 展開にほかならないから、1次モーメントは

$$\mu_1 = \gamma x \quad 3-36$$

となる。つぎに2次モーメントは

$$\mu_2 = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i^2 = \exp(-\gamma x) \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \frac{(\gamma x)^i}{i!} = \gamma x \exp(-\gamma x) \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{(\gamma x)^{i-1}}{(i-1)!} \quad 3-37$$

同様に  $j = i - 1$  とおくと

$$\mu_2 = \gamma x \exp(-\gamma x) \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j+1}{j!} (\gamma x)^j \quad 3-38$$

となる。この和は公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{n!} x^n = (x+1) \exp x \quad 3-39$$

より

$$\mu_2 = \gamma x \exp(-\gamma x) \times (\gamma x + 1) \exp(\gamma x) = \gamma x (\gamma x + 1) \quad 3-40$$

が得られる。したがって、数平均分子量、重量平均分子量および分散度は

$$M_n = M_{\text{CRU}} \mu_1 = \gamma x M_{\text{CRU}} \quad 3-41$$

$$M_w = M_{\text{CRU}} \frac{\mu_2}{\mu_1} = (\gamma x + 1) M_{\text{CRU}} \quad 3-42$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{\gamma x} \quad 3-43$$

となる。数平均重合度  $DP_n$  は数平均分子量を繰り返し構造単位の分子量で割った値に等しいから

$$DP_n = \frac{M_n}{M_{\text{CRU}}} = \gamma x = \frac{[M]_0}{[I]_0} x \quad 3-44$$

となる。

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} \quad 3-45$$

すなわちリビング重合ではモノマー/開始剤比とモノマー転換率を調整することにより重合度を制御することができる。また重合度の増加に伴い分散度が1に近づくことが分かる。

### 3-4 モーメントを直接計算する方法

前節では反応速度式から各活性種の濃度を求め、それを使ってモーメントを計算して平均分子量と分子量分布(分散度)を計算した。しかし一般にこのような連立微分方程式で構成される反応速度式が解けることは稀である。また各活性種の濃度が必要になることはほとんど無く、数平均分子量、重量平均分子量および分散度が計算できれば十分であることが多い。そこでこの節では反応速度式からモーメントが満足すべき微分方程式を導出して、直接モーメントを求め、これにより平均分子量と分子量分布を計算する。この方法は次章の可逆的不活性化ラジカル重合で用いる。

(1) 0 次モーメント

リビング重合は活性種濃度が一定だから

$$m_0 = [I]_0 - [P_0^*] \quad 3-46$$

が成り立つ。ただし通常、 $[P_0^*]$ は重合開始後、早い段階で実質的にゼロになる。

(2) 1 次モーメント

1 次モーメントは

$$m_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] \quad 3-47$$

であるが、 $i[P_i^*]$ は*i*量体の活性種に含まれるモノマーのモル濃度に等しいから、結局、1 次モーメントは消費されたモノマーのモル濃度に等しい。したがって

$$m_1 = [M]_0 x \quad 3-48$$

である。

(3) 2 次モーメント

式 3-20 の両辺に*i*<sup>2</sup>を掛けて和をとると

$$\frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_i^*] = \gamma \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] - \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_i^*] \right) \quad 3-49$$

$$\frac{dm_2}{dx} = \gamma \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] - m_2 \right) \quad 3-50$$

が得られる。ここで*j* = *i* - 1とすると

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)^2 [P_j^*] = \sum_{j=0}^{\infty} (j^2 + 2j + 1) [P_j^*] \quad 3-51$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = \sum_{j=0}^{\infty} j^2 [P_j^*] + 2 \sum_{j=0}^{\infty} j [P_j^*] + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] \quad 3-52$$

右辺第 1 項と第 2 項の和の*j* = 0の項はゼロだから

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = \sum_{j=1}^{\infty} j^2 [P_j^*] + 2 \sum_{j=1}^{\infty} j [P_j^*] + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] = m_2^* + 2m_1^* + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] \quad 3-53$$

が得られる。ここで右辺第 3 項は 0 次モーメントではないことに注意すること。この関係式は可逆的不活性化ラジカル重合の節でも用いる。単純なリビング重合では

$$\sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] = [I]_0 \quad 3-54$$

であるから式 3-53 は

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = m_2^* + 2m_1^* + [I]_0 \quad 3-55$$

である。これを式 3-50 に代入すると

$$\frac{dm_2}{dx} = \gamma(m_2^* + 2m_1^* + [I]_0 - m_2) = \gamma(2m_1^* + [I]_0) \quad 3-56$$

が得られる。この式に 1 次モーメントの式を代入すると

$$\frac{dm_2}{dx} = \gamma(2[M]_0x + [I]_0) \quad 3-57$$

が得られる。この微分方程式は直ちに解けて

$$m_2 = \gamma([M]_0x^2 + [I]_0x) + C = \gamma x([M]_0x + [I]_0) + C \quad 3-58$$

が得られる。ここで  $C$  は積分定数である。モノマー転換率  $x = 0$  のとき  $m_2 = 0$  だから

$$m_2 = \gamma x([M]_0x + [I]_0) \quad 3-59$$

が得られる。

以上のモーメントを使うと直ちに数平均分子量、重量平均分子量および分散度が

$$M_n = M_{CRU} \frac{m_1}{m_0} = M_{CRU} \frac{[M]_0x}{[I]_0 - [P_0^*]} \quad 3-60$$

$$M_w = M_{CRU} \frac{m_2}{m_1} = M_{CRU} \frac{\gamma x([M]_0x + [I]_0)}{[M]_0x} = M_{CRU} \gamma x \left( 1 + \frac{[I]_0}{[M]_0x} \right) \quad 3-61$$

$$M_w = M_{CRU} \gamma x \left( 1 + \frac{1}{\gamma x} \right) = M_{CRU} (\gamma x + 1) \quad 3-62$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{(\gamma x + 1)([I]_0 - [P_0^*])}{[M]_0x} \quad 3-63$$

のように得られる。ここで  $[P_0^*] \cong 0$  の状況のときには

$$M_n = M_{CRU} \frac{[M]_0x}{[I]_0} = \gamma x \quad 3-64$$

$$M_w = M_{CRU} (\gamma x + 1) \quad 3-65$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{(\gamma x + 1)[I]_0}{[M]_0x} = \frac{\gamma x + 1}{\gamma x} = 1 + \frac{1}{\gamma x} \quad 3-66$$

とラプラス変換を用いて連立微分方程式を直接解いて得られた式と一致する。

### 【注意】

(1) この解釈について

ふつう開始剤  $P_0$  はポリマーには含まれないので、厳密にはこの解釈は間違っている。 $[P_0^*]$  は

$$[P_0^*] = [I]_0 \frac{(\gamma x)^0}{0!} \exp(-\gamma x) = [I]_0 \exp(-\gamma x) \quad 3-67$$

で与えられる。これは残存する開始剤の濃度を表している。したがって全ポリマーのモル濃度は

$$[P] = [I]_0 - [P_0^*] = [I]_0 - [I]_0 \exp(-\gamma x) = [I]_0 \{1 - \exp(-\gamma x)\} \quad 3-68$$

であるから、これを考慮したモル分率は

$$x_i = \frac{[P_i^*]}{[P]} = \frac{(\gamma x)^i \exp(-\gamma x)}{i! (1 - \exp(-\gamma x))} \quad 3-69$$

となる。ただし、 $[P_0^*]$ は急速にゼロに近づくので、通常考慮しなくてもよい。

#### 4 可逆的不活性化ラジカル重合 (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP)

古典的なラジカル重合では開始反応で生じたラジカル種がモノマーへの付加を繰り返しながら生長し、停止反応もしくは連鎖移動反応により重合活性を失ったポリマーを生成する(もちろん連鎖移動でこのポリマーにラジカルが生じれば重合を開始する可能性はあるが、通常、高分子合成の役には立たない)。一方、リビング重合では開始反応で生成した活性種がモノマーへの付加を繰り返しながら成長するが、停止反応が生じないため重合活性を保った生長ポリマーが得られる。リビング重合は(1)分子量および分子量分布の制御や(2)ブロックコポリマーやスターポリマーなどの特殊構造高分子の合成ができるなど様々な利点を有する。リビング重合はアニオン重合で初めて実現したが、これはアニオン活性種はそれ自身と反応しないため、モノマー以外のアニオンと反応する化学種を徹底的に排除することにより、停止反応が起きない状況を作ることができるからである。しかしながらこれは同時に適用可能なモノマーの範囲が極めて狭いことを意味する。一方、ラジカル重合はイオン重合と異なり適用可能なモノマーの範囲が極めて広い。したがってラジカル重合でリビング系を実現できれば非常に有用である。しかし、ラジカル活性種は直ちに互いに反応するため、それ自体を安定に保存することはできない(安定ラジカルと呼ばれる化学種があるが、これは重合活性がない)。

大津らは 1980 年代に

(1) ラジカル生長種のような短寿命ラジカルは共有結合生成物を形成してのみ存在する  
(2) その共有結合は熱あるいは光解離性を有し、ラジカル生長種を再生する  
(3) この際、ラジカル間の反応は常に同じ解離性の共有結合が形成されるように起こる

という条件を満たす開始剤をイニファーター (Iniferter, Initiator-Transfer Agent-Terminator) と呼び、これを用いた高分子末端基構造の構築法をイニファーター法と名付けた。このように活性種を可逆的に不活性化してドーマント種(休止種)に変換し、不可逆的な停止反応を抑制することにより擬似的なリビング系を構築することができる。この手法はリビングラジカル重合 (Living Radical Polymerization) とか制御ラジカル重合 (Controlled Radical Polymerization) と呼ばれている。しかし、IUPAC では可逆的不活性化ラジカル重合 (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP) と呼ぶことを推奨している。

##### 4-1 可逆的不活性化の機構と素反応

速度論的には可逆的不活性化機構は大きく分けて以下の 3 種類がある。

###### (1) 解離-結合 (Dissociation-Combination, DC) 機構

ドーマント種の共有結合が熱や光などの物理的刺激により一分子的に、可逆的に解離してラジカル生長種を再生成する機構である。実際の重合法としてはアルコキシアミンの炭素-酸素結合の熱的解離を利用したニトロキシド媒介ラジカル重合 (Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, NMP) や炭素-コバルト結合の熱的解離を利用したコバルト錯体を用いたラジカル重合などがある。

## (2) 原子移動 (Atom Transfer, AT) 機構

ドーマント種の炭素-ハロゲン結合が低原子価金属錯体の作用により二分子的に、可逆的に解離してラジカル生長種を再生成する機構である。このときハロゲンが金属錯体へ移動することから原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) と呼ばれる。この機構では金属錯体の酸化還元反応と共役させることにより炭素-ハロゲン結合の均一開裂を起こしやすくしている。したがって金属錯体の酸化還元電位を調整することにより重合活性の制御が可能となる。

## (3) 交換連鎖移動 (Degenerative Chain Transfer, DT) 機構

活性種  $P_i^*$  が別のポリマー鎖のドーマント種  $P_j'$  に作用し、自身はドーマント種  $P_i'$  に変換される一方で、相手のポリマーが活性種  $P_j^*$  に変換されるような連鎖移動を交換連鎖移動 (Degenerative Chain Transfer) と呼ぶ。この連鎖移動がすばやく起こることで、全てのポリマー鎖が同じように生長する機会が与えられるため、分子量およびその分布の制御が可能になる。この機構による制御重合には可逆的付加開裂型連鎖移動 (Reversible Addition and Fragmentation Chain Transfer, RAFT) 重合やヨウ素移動重合 (Iodine Transfer Polymerization, ITP) もしくは Reversible Iodine Transfer Polymerization, RITP)、テルル化合物を用いた重合 (Tellurium-Mediated Radical Polymerization, TERP) がある。

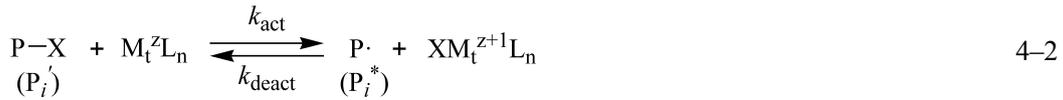
この3つのうち、DC 機構と AT 機構の可逆的不活性化反応では正味のラジカル生成が起こるが、DT 機構の可逆的不活性化反応ではラジカル生長種の交換が起こるだけで正味のラジカル生成は起こらない。したがって、DT 機構は生長反応と可逆的不活性化反応の他に開始反応と不可避的な停止反応が含まれる。この観点から DT 機構は古典的ラジカル重合に可逆的不活性化反応を組み込んだものと捉えることができる (ただし、AT 機構にもラジカル開始剤を還元剤として重合系に加える Initiators for Continous Activator Regeneration, ICAR と呼ばれるテクニックがあるが、これは重合系の不完全性を補正する技術であり、ラジカル開始剤は本質的に必要ではない)。以上のことから『DC 機構と AT 機構』と『DT 機構』では反応速度式の解が異なると考えられるが、両機構ともに活性種とドーマント種の存在比は重合中一定で、かつドーマント種に非常に平衡が偏っているとした近似を行うので、結局同じ式になる。ただし導出過程で若干考え方の異なる部分があるので、初めに DC 機構と AT 機構の速度論から分子量分布の理論式を導き、その後 DT 機構の速度論を議論する。

### 4-2 DC 機構と AT 機構の速度論と分子量分布の理論

DC 機構の可逆的不活性化反応の一般式は



である。ここで X は、NMP ではニトロキシド、コバルト触媒を用いたラジカル重合ではコバルト触媒である。一方、AT 機構の可逆的不活性化反応の一般式は



である。ここで X はハロゲン、 $\text{M}_t^z \text{L}_n$  と  $\text{XM}_t^{z+1} \text{L}_n$  はそれぞれ低原子価および高原子価金属錯体である。この2つの機構は不可逆的な停止反応を含まない場合、可逆的不活性化をもたらす化学種濃度は一定となるため、その化学種濃度を繰り込んだ速度定数  $k'_{\text{act}}$  と  $k'_{\text{deact}}$  を定義できる。すなわち DC 機構では

$$k'_{\text{act}} = k_{\text{act}}, \quad k'_{\text{deact}} = k_{\text{deact}}[\text{X}] \quad 4-3$$

AT 機構では

$$k'_{\text{act}} = k_{\text{act}}[\text{M}_t^z \text{L}_n], \quad k'_{\text{deact}} = k_{\text{deact}}[\text{XM}_t^{z+1} \text{L}_n] \quad 4-4$$

である。

ここでは生長反応



と一般化した可逆的不活性化反応



のみからなる重合系を考える。ここで

- (a)  $i \geq 0$  とし、 $i = 0$  は開始剤を表すとする
- (b) 速度定数  $k'_{\text{act}}$  と  $k'_{\text{deact}}$  は重合度  $i$  に依存しない定数である
- (c) 速度定数  $k'_{\text{act}}$  と  $k'_{\text{deact}}$  は十分大きく、重合開始後すぐに平衡に達すると仮定する。

#### 4-3 反応速度式

反応速度式は

$$\frac{d[\text{P}_0^*]}{dt} = -k_p[\text{M}][\text{P}_0^*] + k'_{\text{act}}[\text{P}'_0] - k'_{\text{deact}}[\text{P}_0^*] \quad 4-7$$

$$\frac{d[\text{P}'_0]}{dt} = k'_{\text{deact}}[\text{P}_0^*] - k'_{\text{act}}[\text{P}'_0] \quad 4-8$$

$$\frac{d[\text{P}_i^*]}{dt} = k_p[\text{M}]( [\text{P}_{i-1}^* ] - [\text{P}_i^* ] ) + k'_{\text{act}}[\text{P}'_i] - k'_{\text{deact}}[\text{P}_i^*] \quad (i \neq 0) \quad 4-9$$

$$\frac{d[\text{P}'_i]}{dt} = k'_{\text{deact}}[\text{P}_i^*] - k'_{\text{act}}[\text{P}'_i] \quad (i \neq 0) \quad 4-10$$

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -k_p[\text{P}^*][\text{M}] \quad 4-11$$

である。また開始剤の初期濃度を  $[\text{I}]_0$  とすると、不可逆的な停止反応が無いので

$$[\text{P}^*] + [\text{P}'] = [\text{I}]_0 \quad 4-12$$

が成り立つ。ここで $[P^*]$ と $[P']$ はそれぞれ全活性種濃度と全ドーマント種濃度を表す。

$$[P^*] = \sum_{i=0}^{\infty} [P_i^*] \quad 4-13$$

$$[P'] = \sum_{i=0}^{\infty} [P_i'] \quad 4-14$$

全活性種濃度と全ドーマント種濃度の間に次式の平衡が成り立つ。

$$k'_{\text{deact}}[P^*] = k'_{\text{act}}[P'] = k'_{\text{act}}([I]_0 - [P^*]) \quad 4-15$$

したがって

$$[P^*] = \frac{k'_{\text{act}}}{k'_{\text{act}} + k'_{\text{deact}}} [I]_0 = \alpha [I]_0 \quad 4-16$$

が成り立つ。したがって式 4-11 は

$$\frac{d[M]}{dt} = -\alpha k_p [I]_0 [M] \quad 4-17$$

である。これはただちに解けて

$$[M] = [M]_0 \exp(-\alpha k_p [I]_0 t) \quad 4-18$$

が得られる。ここでモノマー転換率は

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \exp(-\alpha k_p [I]_0 t) \quad 4-19$$

となる。また活性種とドーマント種間の平衡はただちに達成されるという仮定より、重合開始直後の条件(初期条件)は

$$[P_i^*]_{(t=0)} = \alpha [I]_0 \delta_{i,0} \quad 4-20$$

$$[P_i']_{(t=0)} = (1 - \alpha) [I]_0 \delta_{i,0} \quad 4-21$$

である。

#### 4-4 活性種の $k$ 次モーメントとドーマント種の $k$ 次モーメントの関係

重合終了後、 $i$ 量体の活性種 $P_i^*$ とドーマント種 $P_i'$ は同一のポリマー $P_i$ を与えるものとする。したがって最終的に得られる $i$ 量体のポリマー $P_i$ の濃度は

$$[P_i] = [P_i^*] + [P_i'] \quad 4-22$$

となる。生成ポリマーのモル濃度の $k$ 次モーメント $m_k$ は

$$m_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i] = \sum_{i=1}^{\infty} i^k ([P_i^*] + [P_i']) = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i^*] + \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i'] \quad 4-23$$

である。ここで活性種およびドーマント種のモル濃度の $k$ 次モーメント $m_k^*$ と $m_k'$ を

$$m_k^* = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i^*] \quad 4-24$$

$$m_k' = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i'] \quad 4-25$$

と定義すると

$$m_k = m_k^* + m_k' \quad 4-26$$

となる。すなわち、全ポリマーのモル濃度の $k$ 次モーメントは活性種とドーマント種のモル濃度の $k$ 次モーメントの和に等しい。

#### 4-5 各モーメントの計算

式 4-7~11 から成る反応速度式をリビング重合のように解くことは困難である。そこで各化学種の反応速度式の和をとることにより各モーメントの微分方程式を求め、その微分方程式を解いて数平均分子量、重量平均分子量、分散度を求める。なお、ここで述べる解法は Müller らの論文<sup>2)</sup>に準じているが、一部異なる部分がある。

##### (1) 0 次モーメント

0 次モーメントは活性種濃度が変わらないという条件から

$$m_0 = \sum_{i=1}^{\infty} [P_i] = \sum_{i=0}^{\infty} [P_i] - [P_0] = [I]_0 - [P_0] \quad 4-27$$

となる。

##### (2) 1 次モーメント

1 次モーメントは

$$m_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i] \quad 4-28$$

であるが、 $i[P_i]$ は $i$ 量体のポリマーに含まれているモノマーを数えていることに等しいから、この和は重合したモノマーの濃度を表す。したがって

$$m_1 = [M]_0 - [M] = [M]_0 x = [M]_0 \{1 - \exp(-\alpha k_p [I]_0 t)\} \quad 4-29$$

である。

##### (3) 2 次モーメント

式 4-9 と式 4-10 の和をとると

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} + \frac{d[P_i']}{dt} = \frac{d([P_i^*] + [P_i'])}{dt} = \frac{d[P_i]}{dt} = k_p [M] ([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad 4-30$$

この式 4-30 に $i^2$ を掛けて

$$\frac{di^2[P_i]}{dt} = k_p [M] (i^2 [P_{i-1}^*] - i^2 [P_i^*]) \quad 4-31$$

和をとると

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_i] = k_p [M] \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] - \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_i^*] \right) \quad 4-32$$

$$\frac{dm_2}{dt} = k_p[M] \left( \sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] - m_2^* \right) \quad 4-33$$

が得られる。 $\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*]$ は式 3-55 より

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = m_2^* + 2m_1^* + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] \quad 4-34$$

であり、可逆的不活性化ラジカル重合の場合は式 4-13 と式 4-16 より

$$\sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] = [P^*] = \alpha[I]_0 \quad 4-35$$

であるから

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^2 [P_{i-1}^*] = m_2^* + 2m_1^* + \alpha[I]_0 \quad 4-36$$

が得られる。この式を式 4-33 に代入すると

$$\frac{dm_2}{dt} = k_p[M](m_2^* + 2m_1^* + \alpha[I]_0 - m_2^*) = k_p[M](2m_1^* + \alpha[I]_0) \quad 4-37$$

ここで式 4-19 を用いて独立変数を時間 $t$ からモノマー転換率 $x$ に変換する。

$$\frac{dx}{dt} = \alpha k_p [I]_0 \exp(-\alpha k_p [I]_0 t) = \alpha k_p [I]_0 (1 - x) \quad 4-38$$

だから

$$\frac{dm_2}{dt} = \frac{dx}{dt} \frac{dm_2}{dx} = \alpha k_p [I]_0 (1 - x) \frac{dm_2}{dx} \quad 4-39$$

である。また

$$[M] = [M]_0 (1 - x) \quad 4-40$$

であるから式 4-37 は

$$\alpha k_p [I]_0 (1 - x) \frac{dm_2}{dx} = k_p [M]_0 (1 - x) (2m_1^* + \alpha[I]_0) \quad 4-41$$

$$\frac{dm_2}{dx} = \frac{[M]_0}{\alpha[I]_0} (2m_1^* + \alpha[I]_0) \quad 4-42$$

となる。ここでリビング重合と同様に

$$\gamma = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad 4-43$$

と定義すると

$$\frac{dm_2}{dx} = \frac{\gamma}{\alpha} (2m_1^* + \alpha[I]_0) \quad 4-44$$

となる。これはリビング重合の場合の式 3-57 と類似している。この微分方程式を解くには活性種のもル濃度の 1 次モーメント $m_1^*$ が必要である。 $m_1^*$ の微分方程式は式 4-9 に $i$ を掛けて和をとり

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] = k_p[M] \left( \sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] - \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] \right) + k'_{act} \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i'] - k'_{deact} \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] \quad 4-45$$

$$\frac{dm_1^*}{dt} = k_p[M] \left( \sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] - m_1^* \right) + k'_{act} m_1' - k'_{deact} m_1^* \quad 4-46$$

である。ここで  $j = i - 1$  とすると

$$\sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)[P_j^*] = \sum_{j=1}^{\infty} j[P_j^*] + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] = m_1^* + \alpha[I]_0 \quad 4-47$$

となる。したがって式 4-46 は

$$\frac{dm_1^*}{dt} = k_p[M](m_1^* + \alpha[I]_0 - m_1^*) + k'_{act} m_1' - k'_{deact} m_1^* \quad 4-48$$

$$\frac{dm_1^*}{dt} = \alpha k_p[I]_0[M] + k'_{act} m_1' - k'_{deact} m_1^* \quad 4-49$$

時間  $t$  からモノマー転換率  $x$  に変数変換を行うと

$$\alpha k_p[I]_0(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = \alpha k_p[I]_0[M]_0(1-x) + k'_{act} m_1' - k'_{deact} m_1^* \quad 4-50$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{act} m_1' - k'_{deact} m_1^*}{\alpha k_p[I]_0} \quad 4-51$$

が得られる。一方、生成ポリマーのモル濃度の 1 次モーメントは

$$m_1 = m_1^* + m_1' = [M]_0 x \quad 4-52$$

なので

$$m_1' = m_1 - m_1^* = [M]_0 x - m_1^* \quad 4-53$$

である。したがって式 4-51 は

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{act}([M]_0 x - m_1^*) - k'_{deact} m_1^*}{\alpha k_p[I]_0} \quad 4-54$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{act}}{\alpha k_p[I]_0} [M]_0 x - \frac{(k'_{act} + k'_{deact})}{\alpha k_p[I]_0} m_1^* \quad 4-55$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{act}}{\alpha k_p[I]_0} [M]_0 x - \frac{k'_{act}}{\alpha k_p[I]_0} \times \frac{k'_{act} + k'_{deact}}{k'_{act}} m_1^* \quad 4-56$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{act}}{\alpha k_p[I]_0} [M]_0 x - \frac{k'_{act}}{\alpha k_p[I]_0} \times \frac{m_1^*}{\alpha} \quad 4-57$$

ここで

$$\alpha = \frac{k'_{act}}{k'_{act} + k'_{deact}} \quad 4-58$$

であるから

$$\frac{k'_{act}}{\alpha} = \frac{k'_{deact}}{1-\alpha} \quad 4-59$$

が成り立つ。この関係を使って式 4-57 の  $k'_{\text{act}}$  を  $k'_{\text{deact}}$  に置き換えると

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k'_{\text{deact}}}{(1-\alpha)k_p[I]_0} [M]_0 x - \frac{k'_{\text{deact}}}{(1-\alpha)k_p[I]_0} \times \frac{m_1^*}{\alpha} \quad 4-60$$

となる。ここで

$$\beta = \frac{k'_{\text{deact}}}{(1-\alpha)k_p[I]_0} \quad 4-61$$

とおくと

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \beta[M]_0 x - \frac{\beta}{\alpha} m_1^* \quad 4-62$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0 \{1 + (\beta - 1)x\} - \frac{\beta}{\alpha} m_1^* \quad 4-63$$

$$\frac{dm_1^*}{dx} + \frac{\beta}{\alpha(1-x)} m_1^* = \frac{[M]_0 \{1 + (\beta - 1)x\}}{1-x} \quad 4-64$$

となる<sup>注1と2)</sup>。この微分方程式を  $x=0$  のとき  $m_1^* = 0$  という初期条件で解くと

$$m_1^* = \alpha[M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} \right\} \quad 4-65$$

が得られる(第5章 数学的補遺参照)。この式を式 4-44 に代入すると

$$\frac{dm_2}{dx} = \frac{\gamma}{\alpha} \left[ 2\alpha[M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} \right\} + \alpha[I]_0 \right] \quad 4-66$$

$$\frac{dm_2}{dx} = 2\gamma[M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} \right\} + \gamma[I]_0 \quad 4-67$$

$\gamma = [M]_0/[I]_0$  だから

$$\frac{dm_2}{dx} = 2\gamma[M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} \right\} + [M]_0 \quad 4-68$$

$$\frac{1}{[M]_0} \frac{dm_2}{dx} = 2\gamma + 2\gamma \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - 2\gamma \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} + 1 \quad 4-69$$

$$\frac{dm_2}{dx} = (2\gamma + 1) + 2\gamma \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x) - 2\gamma \frac{\alpha-1}{\alpha-\beta} (1-x) \frac{\beta}{\alpha} \quad 4-70$$

となる。この微分方程式は簡単に解けて

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x - \gamma \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x)^2 + 2\gamma \frac{\alpha-1}{\left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right)(\alpha-\beta)} (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} + C \quad 4-71$$

となる。ここで  $C$  は積分定数である。整理すると

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x - \gamma \frac{\beta-1}{\alpha-\beta} (1-x)^2 + 2\gamma \frac{\alpha(\alpha-1)}{(\alpha+\beta)(\alpha-\beta)} (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} + C \quad 4-72$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x - \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1 - x)^2 + 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}} + C \quad 4-73$$

$x = 0$  のとき  $m_2 = 0$  だから

$$-\gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} + 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} + C = 0 \quad 4-74$$

したがって

$$C = \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \quad 4-75$$

である。これを式 4-72 に代入し、Müller らの論文<sup>2)</sup>と同じ形まで式を変形する。

$$\begin{aligned} \frac{m_2}{[M]_0} &= (2\gamma + 1)x - \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1 - x)^2 + 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}} + \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} \\ &\quad - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \end{aligned} \quad 4-76$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x + \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} \{1 - (1 - x)^2\} - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-77$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x + \gamma \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (2x - x^2) - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-78$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = (2\gamma + 1)x + \gamma x \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (2 - x) - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-79$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = 2\gamma x + x + \gamma x \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (2 - x) - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-80$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = x + \gamma x \left\{2 + \frac{(2 - x)(\beta - 1)}{\alpha - \beta}\right\} - 2\gamma \frac{\alpha(\alpha - 1)}{\alpha^2 - \beta^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-81$$

$$\frac{m_2}{[M]_0} = x + \gamma x \left\{2 + \frac{(2 - x)(1 - \beta)}{\beta - \alpha}\right\} - 2\gamma \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\beta^2 - \alpha^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \quad 4-82$$

したがって 2 次モーメントとして

$$m_2 = [M]_0 \left[ x + \gamma x \left\{2 + \frac{(2 - x)(1 - \beta)}{\beta - \alpha}\right\} - 2\gamma \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\beta^2 - \alpha^2} \left\{1 - (1 - x)^{1 + \frac{\beta}{\alpha}}\right\} \right] \quad 4-83$$

が得られる。この式は Müller らの論文<sup>2)</sup>の 16 式と完全に一致する。

#### 4-6 残存する開始剤濃度を無視した解

簡単のために残存する開始剤濃度  $[P_0]$  を無視した解を求める。この場合、0 次モーメントは

$$m_0 \cong [I]_0 \quad 4-84$$

である。なお 1 次モーメントおよび 2 次モーメントの計算には 0 次モーメントを用いていないので、1 次モーメントおよび 2 次モーメントはこの近似の影響を受けない。数平均分子量、重量平均分子量および分散度は

$$M_n = M_{\text{CRU}} \frac{m_1}{m_0} = M_{\text{CRU}} \frac{[\text{M}]_0 x}{[\text{I}]_0} = M_{\text{CRU}} \gamma x \quad 4-84$$

$$M_w = M_{\text{CRU}} \frac{m_2}{m_1} \quad 4-85$$

$$M_w = M_{\text{CRU}} \left[ 1 + \gamma \left\{ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta-\alpha} \right\} - 2\gamma \frac{\alpha(1-\alpha)}{(\beta^2-\alpha^2)x} \left\{ 1 - (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} \right\} \right] \quad 4-86$$

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{x} \left\{ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta-\alpha} \right\} - 2 \frac{\alpha(1-\alpha)}{(\beta^2-\alpha^2)x^2} \left\{ 1 - (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} \right\} \quad 4-87$$

となる。この式でも高分子合成に有用な知見を得るには複雑すぎる。この式の近似式を求める。

(1)  $\beta = 0$ 、 $\alpha = 1$ の場合 ( $k'_{\text{deact}} = 0$ の場合)

これはドーマント種への変換が無い、単純なりビング系と同じである。実際に式 4-86 に値を代入すると、右辺第 3 項は  $(1-\alpha)$  のためゼロだから第 1 項と第 2 項のみが残り

$$M_w = M_{\text{CRU}} [1 + \gamma \{2 - (2-x)\}] = M_{\text{CRU}} (1 + \gamma x) \quad 4-88$$

が得られる。したがって分散度は

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{\gamma x} \quad 4-89$$

となり、単純なりビング重合と一致する。

(2)  $\alpha$  が極めて小さい場合の近似式

これは平衡が極端にドーマント種に偏っている重合系であり、これが通常の可逆的不活性化ラジカル重合の条件である。この場合も  $0 \leq (1-x) < 1$  かつ  $\beta > 0$  だから

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} = 0 \quad 4-90$$

である。一方  $\beta$  は

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \beta = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{k'_{\text{deact}}}{(1-\alpha)k_p[\text{I}]_0} = \frac{k'_{\text{deact}}}{k_p[\text{I}]_0} \quad 4-91$$

と、有限値に留まる。結局、分散度を表す式 4-87 の右辺第 3 項は係数  $\alpha$  のためゼロになる。

したがって第 1 項と第 2 項のみが残り

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{x} \left\{ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta} \right\} \quad 4-92$$

となる。この式を展開して整理すると

$$\frac{M_w}{M_n} = \frac{1}{\gamma x} + \frac{2\beta + (2-x)(1-\beta)}{\beta x} = \frac{1}{\gamma x} + \frac{2\beta + 2 - x - 2\beta + \beta x}{\beta x} \quad 4-93$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{\gamma x} + \frac{2-x}{\beta x} = 1 + \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{\beta} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-94$$

が得られる。変数を元に戻すと

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{k_p[I]_0}{k'_{deact}} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-95$$

となる。この式を DC 機構にあてはめると

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{k_p[I]_0}{k_{deact}[X]} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-96$$

となる。一方 AT 機構にあてはめると

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{k_p[I]_0}{k_{deact}[XM_t^{z+1}L_n]} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-97$$

となる。

#### 4-7 残存する開始剤を考慮した解

開始剤濃度 $[P_0^*]$ と $[P_0']$ に関する反応速度式の和をとると

$$\frac{d[P_0^*]}{dt} + \frac{d[P_0']}{dt} = -k_p[M][P_0^*] \quad 4-98$$

となる。独立変数を時間 $t$ からモノマー転換率 $x$ に変換すると

$$\alpha k_p[I]_0(1-x) \left( \frac{d[P_0^*]}{dx} + \frac{d[P_0']}{dx} \right) = -k_p[M]_0(1-x)[P_0^*] \quad 4-99$$

$$\frac{d[P_0^*]}{dx} + \frac{d[P_0']}{dx} = -\frac{\gamma}{\alpha} [P_0^*] \quad 4-100$$

が成り立つ。

一方、ドーマント種の反応速度式 4-8 も同様の変換を行うと

$$\alpha k_p[I]_0(1-x) \frac{d[P_0']}{dx} = k'_{deact}[P_0^*] - k'_{act}[P_0'] \quad 4-101$$

パラメーター $\alpha$ と $\beta$ の定義より

$$k_p[I]_0 = \frac{k'_{deact}}{\beta(1-\alpha)}, \quad k'_{act} = \frac{\alpha}{1-\alpha} k'_{deact} \quad 4-102$$

だから

$$k'_{deact} \frac{\alpha(1-x)}{\beta(1-\alpha)} \frac{d[P_0']}{dx} = k'_{deact}[P_0^*] - k'_{deact} \frac{\alpha}{1-\alpha} [P_0'] \quad 4-103$$

$$\frac{\alpha(1-x)}{\beta(1-\alpha)} \frac{d[P_0']}{dx} = [P_0^*] - \frac{\alpha}{1-\alpha} [P_0'] \quad 4-104$$

$$[P_0^*] = \frac{\alpha(1-x)}{\beta(1-\alpha)} \frac{d[P_0']}{dx} + \frac{\alpha}{1-\alpha} [P_0'] = \frac{\alpha}{\beta(1-\alpha)} \left\{ (1-x) \frac{d[P_0']}{dx} + \beta [P_0'] \right\} \quad 4-105$$

が得られる。これを $x$ で微分すると

$$\frac{d[P_0^*]}{dx} = \frac{\alpha}{\beta(1-\alpha)} \left\{ -\frac{d[P_0']}{dx} + (1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + \beta \frac{d[P_0']}{dx} \right\} \quad 4-106$$

$$\frac{d[P_0^*]}{dx} = \frac{\alpha}{\beta(1-\alpha)} \left\{ (1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + (\beta-1) \frac{d[P_0']}{dx} \right\} \quad 4-107$$

が得られる。式4-105と式4-107を式4-100に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\beta(1-\alpha)} \left\{ (1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + (\beta-1) \frac{d[P_0']}{dx} \right\} + \frac{d[P_0']}{dx} \\ = -\frac{\gamma}{\alpha\beta(1-\alpha)} \left\{ (1-x) \frac{d[P_0']}{dx} + \beta[P_0'] \right\} \end{aligned} \quad 4-108$$

$$(1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + (\beta-1) \frac{d[P_0']}{dx} + \frac{\beta(1-\alpha)}{\alpha} \frac{d[P_0']}{dx} = -\frac{\gamma}{\alpha} (1-x) \frac{d[P_0']}{dx} - \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P_0'] \quad 4-109$$

$$(1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + \left\{ \frac{\gamma}{\alpha} (1-x) + (\beta-1) + \frac{\beta(1-\alpha)}{\alpha} \right\} \frac{d[P_0']}{dx} + \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P_0'] = 0 \quad 4-110$$

$$(1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + \left\{ \frac{\gamma}{\alpha} (1-x) + \frac{\alpha\beta - \alpha + \beta - \alpha\beta}{\alpha} \right\} \frac{d[P_0']}{dx} + \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P_0'] = 0 \quad 4-111$$

$$(1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + \left\{ \frac{\gamma}{\alpha} (1-x) - 1 + \frac{\beta}{\alpha} \right\} \frac{d[P_0']}{dx} + \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P_0'] = 0 \quad 4-112$$

この2階線形微分方程式から開始剤のドーマント種濃度 $[P_0']$ の解が得られるはずである。しかし、この微分方程式の解は初等関数で表すことができない、極めて複雑なものとなる<sup>注3)</sup>。

そこでここでも $\alpha$ が極めて小さいという近似を行う。式4-112の両辺に $\alpha/\gamma$ を掛けると

$$\frac{\alpha}{\gamma} (1-x) \frac{d^2[P_0']}{dx^2} + \left\{ (1-x) - \frac{\alpha}{\gamma} + \frac{\beta}{\gamma} \right\} \frac{d[P_0']}{dx} + \beta [P_0'] = 0 \quad 4-113$$

となる。ここで $\alpha \rightarrow 0$ とすると

$$\left( 1-x + \frac{\beta}{\gamma} \right) \frac{d[P_0']}{dx} + \beta [P_0'] = 0 \quad 4-114$$

が得られる<sup>注4)</sup>。この微分方程式を $x=0$ のとき $[P_0'] = (1-\alpha)[I]_0$ として解くと

$$[P_0'] = (1-\alpha)[I]_0 \left\{ \frac{1-x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \quad 4-115$$

が得られる。 $\alpha$ が極めて小さいという近似を行ったので開始剤の活性種濃度 $[P_0^*]$ は無視できる。すなわち、この近似のもとでは

$$[P_0] = [P_0'] = (1-\alpha)[I]_0 \left\{ \frac{1-x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \quad 4-116$$

である。これを用いると0次モーメントは

$$m_0 = [I]_0 - [P_0] = [I]_0 - (1-\alpha)[I]_0 \left\{ \frac{1-x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \quad 4-117$$

$$m_0 = [I]_0 \left[ 1 - (1 - \alpha) \left\{ \frac{1 - x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \right] \quad 4-118$$

となる。これを用いると数平均分子量は

$$M_n = M_{\text{CRU}} \frac{m_1}{m_0} = M_{\text{CRU}} \frac{[M]_0 x}{[I]_0 \left[ 1 - (1 - \alpha) \left\{ \frac{1 - x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \right]} \quad 4-119$$

$$M_n = M_{\text{CRU}} \frac{\gamma x}{1 - (1 - \alpha) \left\{ \frac{1 - x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta} \quad 4-120$$

となる。一方、重量平均分子量は0次モーメントの影響を受けないので式4-86のままである。したがって分散度は

$$\frac{M_w}{M_n} = \left[ \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{x} \left\{ 2 + \frac{(2-x)(1-\beta)}{\beta-\alpha} \right\} - 2 \frac{\alpha(1-\alpha)}{(\beta^2 - \alpha^2)x^2} \left\{ 1 - (1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}} \right\} \right] \times \left[ 1 - (1 - \alpha) \left\{ \frac{1 - x + (\beta/\gamma)}{1 + (\beta/\gamma)} \right\}^\beta \right] \quad 4-121$$

となる。これが残存開始剤濃度の影響を考慮した式であるが、複雑すぎて高分子合成化学的には役に立たない。

#### 4-8 DT機構の速度論と分子量分布の理論

DC機構の可逆的不活性化反応の一般式は



である。DC機構やAT機構と異なり正味のラジカル生成はない。RAFT重合に代表されるようにDT機構では一次ラジカルを生成する開始反応が不可欠である。この場合、活性種とドーマント種の割合を支配する因子は開始反応と停止反応のバランスで決定するラジカル濃度と初めに加えられるドーマント種(可逆的付加開裂型連鎖移動剤、CTA)の量である。定常状態のラジカル濃度は $10^{-7} \sim 10^{-9}$  M程度であり、典型的なCTAの濃度は $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Mだから $\alpha$ が非常に小さい状態であることが分かる。DT機構では開始反応と停止反応が不可欠であるが、ここでは簡単のために開始反応と停止反応はラジカル濃度一定の定常状態を作り出すことだけであり、停止反応によって生じるポリマーの量が全体のポリマー量に比べて無視できる重合系を考える(実際、これはよく制御されたRAFT重合系を構築するときの条件である)。ラジカル濃度は重合中一定であり、停止反応も無視できるとしているから結局、ある極めて小さい定数 $\alpha$ を用いて

$$[P^*] = \alpha [I]_0 \quad 4-123$$

$$[P'] = (1 - \alpha) [I]_0 \quad 4-124$$

と表すことができる。ここで $[I]_0$ は一次ラジカルを生成する開始剤の濃度ではなく、連鎖移

動剤濃度[CTA]<sub>0</sub>である。DC 機構や AT 機構と異なる点は、可逆的不活性化反応の速度定数  $k_{ex}$  と定数  $\alpha$  の間に直接的な関係がないことである。

このときの反応速度式は

$$\frac{d[P_0^*]}{dt} = -k_p[M][P_0^*] + k_{ex}[P^*][P_0'] - k_{ex}[P'][P_0^*] \quad 4-125$$

$$\frac{d[P_0']}{dt} = k_{ex}[P'][P_0^*] - k_{ex}[P^*][P_0'] \quad 4-126$$

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} = k_p[M]([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) + k_{ex}[P^*][P_i'] - k_{ex}[P'][P_i^*] \quad (i \neq 0) \quad 4-127$$

$$\frac{d[P_i']}{dt} = k_{ex}[P'][P_i^*] - k_{ex}[P^*][P_i'] \quad (i \neq 0) \quad 4-128$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[P^*][M] \quad 4-129$$

である。式 4-123 のように活性種濃度  $[P^*]$  が一定だから、DC 機構や AT 機構と同様にモノマー濃度は

$$[M] = [M]_0 \exp(-\alpha k_p [I]_0 t) \quad 4-130$$

となる。また 0 次モーメントと 1 次モーメントも DC 機構や AT 機構のものと同じである。

$$m_0 = [I]_0 - [P_0] \quad 4-131$$

$$m_1 = [M]_0 \alpha \quad 4-132$$

また式 4-127 と式 4-128 の和は

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} + \frac{d[P_i']}{dt} = \frac{d([P_i^*] + [P_i'])}{dt} = \frac{d[P_i]}{dt} = k_p[M]([P_{i-1}^*] - [P_i^*]) \quad 4-133$$

であり、この式は可逆的不活性化反応に関する項が消えているので DC 機構や AT 機構と全く同じである。モノマー濃度の解(式 4-130)および全活性種濃度  $[P^*]$  の式 4-123 も DC 機構や AT 機構と同じなので、この式から導かれる 2 次モーメントの式も

$$\frac{dm_2}{dx} = \frac{\gamma}{\alpha} (2m_1^* + \alpha [I]_0) \quad 4-134$$

と同じになる。

一方、活性種のモル濃度の 1 次モーメントは

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] &= k_p[M] \left( \sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] - \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] \right) + k_{ex}[P^*] \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i'] \\ &\quad - k_{ex}[P'] \sum_{i=1}^{\infty} i[P_i^*] \end{aligned} \quad 4-135$$

$$\frac{dm_1^*}{dt} = k_p[M] \left( \sum_{i=0}^{\infty} i[P_{i-1}^*] - m_1^* \right) + k_{ex}[P^*]m_1' - k_{ex}[P']m_1^* \quad 4-136$$

である。ここで  $j = i - 1$  とすると

$$\sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1)[P_j^*] = \sum_{j=0}^{\infty} j[P_j^*] + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] \quad 4-137$$

右辺第 1 項の和の  $j = 0$  の項はゼロなので

$$\sum_{i=1}^{\infty} i[P_{i-1}^*] = \sum_{j=1}^{\infty} j[P_j^*] + \sum_{j=0}^{\infty} [P_j^*] = m_1^* + \alpha[I]_0 \quad 4-138$$

となる。したがって式 4-136 は

$$\frac{dm_1^*}{dt} = k_p[M](m_1^* + \alpha[I]_0 - m_1^*) + k_{ex}[P^*]m_1' - k_{ex}[P']m_1^* \quad 4-139$$

$$\frac{dm_1^*}{dt} = \alpha k_p[I]_0[M] + k_{ex}[P^*]m_1' - k_{ex}[P']m_1^* \quad 4-140$$

同様の変数変換を行うと

$$\alpha k_p[I]_0(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = \alpha k_p[I]_0[M]_0(1-x) + k_{ex}[P^*]m_1' - k_{ex}[P']m_1^* \quad 4-141$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k_{ex}[P^*]m_1' - k_{ex}[P']m_1^*}{\alpha k_p[I]_0} \quad 4-142$$

が得られる。この式に

$$m_1' = m_1 - m_1^* = [M]_0x - m_1^* \quad 4-143$$

を代入すると

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k_{ex}[P^*]([M]_0x - m_1^*) - k_{ex}[P']m_1^*}{\alpha k_p[I]_0} \quad 4-144$$

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k_{ex}[P^*]}{\alpha k_p[I]_0} [M]_0x - \frac{k_{ex}([P^*] + [P'])}{k_p[I]_0} \frac{m_1^*}{\alpha} \quad 4-145$$

ここで

$$[P^*] = \alpha[I]_0, \quad [P^*] + [P'] = [I]_0 \quad 4-146$$

だから

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \frac{k_{ex}}{k_p} [M]_0x - \frac{k_{ex}}{k_p} \frac{m_1^*}{\alpha} \quad 4-147$$

ここで

$$\beta = \frac{k_{ex}}{k_p} \quad 4-148$$

とすると、DC 機構や AT 機構と全く同じ式

$$(1-x) \frac{dm_1^*}{dx} = [M]_0(1-x) + \beta[M]_0x - \frac{\beta}{\alpha} m_1^* \quad 4-149$$

を得る。したがって、DT 機構の分子量分布の解はパラメーター  $\beta$  の定義を式 4-148 とするだけで、DC 機構や AT 機構の分子量分布の解と全く同じになる。 $\alpha$  が極めて小さい場合の近似式を具体的に書き下すと

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{\gamma x} + \frac{1}{\beta} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{k_p}{k_{ex}} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-150$$

となる。また $\beta$ は連鎖移動剤への連鎖移動定数 $C_{ex}$ の定義に他ならないから

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{1}{C_{ex}} \left( \frac{2}{x} - 1 \right) \quad 4-151$$

である。

### 【注意】

(1)  $\beta$ の定義について

$\beta$ を $k'_{act}$ を用いて定義しても全く同じ微分方程式を得る。ただし、現実的なRDRPでは $\alpha$ は非常に小さく、最終的に $\alpha \rightarrow 0$ として近似式を得る。このとき $k'_{act}$ を用いて定義した $\beta$ だと議論が難しくなる。

(2) Müllerらの論文<sup>2)</sup>との相違について

式2-227はMüllerらの論文の式14となぜか符号が異なる。Müllerの論文通りの符号になるためには

$$m'_1 = -[M]_0 x - m_1^* \quad 4-152$$

でなければならないが、これはあり得ない。また $\beta = 0$ でかつ $\alpha = 1$ のとき単純なリビング系と一致するはずである。実際、 $\beta = 0$ でかつ $\alpha = 1$ のとき式4-64は

$$(1-x) \frac{dm_1}{dx} = [M]_0 (1-x) \quad 4-153$$

$$\frac{dm_1}{dx} = [M]_0 \quad 4-154$$

$$m_1 = [M]_0 x \quad 4-155$$

となる。これと0次モーメントから数平均分子量が

$$M_n = M_{CRU} \frac{m_1}{m_0} = M_{CRU} \frac{[M]_0}{[I]_0} x \quad 4-156$$

となり、正しくリビング系の数平均分子量を与えることが確認できる。したがって式4-64は正しく、Müllerらの論文の式14は間違いであることが分かる。

(3) 微分方程式4-112について

以下の変数を導入する。

$$\xi = \frac{\gamma}{\alpha} (1-x) \quad 4-157$$

この微分は

$$\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\gamma}{\alpha}, \quad \frac{d^2\xi}{dx^2} = 0 \quad 4-158$$

だから、変数変換すると

$$\frac{d[P'_0]}{dx} = \frac{d\xi}{dx} \frac{d[P'_0]}{d\xi} = -\frac{\gamma}{\alpha} \frac{d[P'_0]}{d\xi} \quad 4-159$$

$$\frac{d^2[P'_0]}{dx^2} = \left(\frac{d\xi}{dx}\right)^2 \frac{d^2[P'_0]}{d\xi^2} + \left(\frac{d^2\xi}{dx^2}\right) \frac{d[P'_0]}{d\xi} = \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^2 \frac{d^2[P'_0]}{d\xi^2} \quad 4-160$$

となる。これを使って式 4-112 を書き換えると

$$\frac{\alpha}{\gamma} \xi \times \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)^2 \frac{d^2[P'_0]}{d\xi^2} - \frac{\gamma}{\alpha} \left\{ \xi - 1 + \frac{\beta}{\alpha} \right\} \frac{d[P'_0]}{d\xi} + \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P'_0] = 0 \quad 4-161$$

$$\frac{\gamma}{\alpha} \xi \frac{d^2[P'_0]}{d\xi^2} - \frac{\gamma}{\alpha} \left\{ \xi - 1 + \frac{\beta}{\alpha} \right\} \frac{d[P'_0]}{d\xi} + \frac{\gamma\beta}{\alpha} [P'_0] = 0 \quad 4-162$$

$$\xi \frac{d^2[P'_0]}{d\xi^2} + \left\{ 1 - \frac{\beta}{\alpha} - \xi \right\} \frac{d[P'_0]}{d\xi} + \beta [P'_0] = 0 \quad 4-163$$

と、Müller らの論文<sup>2)</sup>の式 A2 と同じ式が得られる。この微分方程式は合流形超幾何微分方程式 (Confluent Hypergeometric Equation) もしくは Kummer の方程式と呼ばれるものである。

この微分方程式の一般解は合流形超幾何関数 (Kummer 関数)  $F(a; c; x)$  を用いて

$$[P'_0] = C_1 F\left(-\beta; 1 - \frac{\beta}{\alpha}; \xi\right) + C_2 \xi^{1-\left(1-\frac{\beta}{\alpha}\right)} F\left(1 - \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right) - \beta; 2 - \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right); \xi\right) \quad 4-164$$

$$= C_1 F\left(-\beta; 1 - \frac{\beta}{\alpha}; \xi\right) + C_2 \xi^{\frac{\beta}{\alpha}} F\left(\beta \frac{1-\alpha}{\alpha}; 1 + \frac{\beta}{\alpha}; \xi\right) \quad 4-165$$

となる。

(4) Müller らの論文<sup>2)</sup>との相違について

この式は Müller らの論文の A4 式と同等のもののはずだが、論文での記述が微妙に分らない。記号 $\approx$ (ほぼ等しい)で表すなら

$$\left(1 - x + \frac{\beta}{\gamma}\right) \frac{d[P'_0]}{dx} \approx -\beta [P'_0] \quad 4-166$$

でなければおかしい。実際、左辺の括弧の中は必ず正であり、 $d[P'_0]/dx$ は化学的に必ず負であるはずだから、左辺は必ず負になる。

## 5 数学的補遺

### 5-1 和の公式

基本的な和の公式を列挙する。

$$\sum_{n=1}^{\infty} x^n = \frac{x}{1-x} \quad 5-1$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad 5-2$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3} \quad 5-3$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^3 x^n = \frac{x(1+4x+x^2)}{(1-x)^4} \quad 5-4$$

上記の和の公式を使うと以下の式が成り立つことが分かる。

$$\sum_{n=1}^{\infty} n(n-1)x^n = \frac{2x^2}{(1-x)^3} \quad 5-5$$

証明

$$\sum_{n=1}^{\infty} n(n-1)x^n = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 x^n - \sum_{n=1}^{\infty} nx^n = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3} - \frac{x}{(1-x)^2} \quad 5-6$$

$$= \frac{x(1+x) - x(1-x)}{(1-x)^3} = \frac{2x^2}{(1-x)^3} \quad 5-7$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2(n-1)x^n = \frac{2x^2(2+x)}{(1-x)^4} \quad 5-8$$

証明

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2(n-1)x^n = \sum_{n=1}^{\infty} n^3 x^n - \sum_{n=1}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x(1+4x+x^2)}{(1-x)^4} - \frac{x(1+x)}{(1-x)^3} \quad 5-9$$

$$= \frac{x(1+4x+x^2) - x(1-x)^2}{(1-x)^4} = \frac{x(4x+2x^2)}{(1-x)^4} \quad 5-10$$

$$= \frac{2x^2(2+x)}{(1-x)^4} \quad 5-11$$

### 5-2 微分方程式の変数変換

$dy/dx$ の独立変数を $x$ から $t$ に変換するには

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dt}{dx} \frac{dy}{dt} \quad 5-12$$

とすればよい $d^2y(x)/dx^2$ の場合は

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left( \frac{dy}{dt} \right) \frac{dt}{dx} + \frac{dy}{dt} \frac{d}{dx} \left( \frac{dt}{dx} \right) \quad 5-13$$

$$= \frac{dt}{dx} \frac{d}{dt} \left( \frac{dy}{dt} \right) \frac{dt}{dx} + \frac{dy}{dt} \frac{d^2t}{dx^2} = \left( \frac{dt}{dx} \right)^2 \frac{d^2y}{dt^2} + \left( \frac{d^2t}{dx^2} \right) \frac{dy}{dt} \quad 5-14$$

### 5-3 微分方程式の解法

#### (1) 線形方程式

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = q(x) \quad 5-15$$

はじめに $q(x) = 0$ の場合

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = 0 \quad 5-16$$

を解く。これは

$$\int \frac{dx}{y} = - \int p(x) dx \quad 5-17$$

だから $C$ を積分定数として

$$\ln y = \ln C - \int p(x) dx \quad 5-18$$

$$y = C \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} \quad 5-19$$

が得られる。次に定数変化法により式 5-15 の特殊解を求める。積分定数 $C$ を $x$ の関数として

$$y = C(x) \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} \quad 5-20$$

とおく。 $y$ の一次微分は

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dC(x)}{dx} \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} - C(x)p(x) \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} \quad 5-21$$

だから、式 5-15 は

$$\frac{dC(x)}{dx} \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} = q(x) \quad 5-22$$

となる。この解は

$$C(x) = \int \frac{q(x)}{\exp \left\{ - \int p(x) dx \right\}} dx + C \quad 5-23$$

だから式 5-15 の一般解は

$$y = \exp \left\{ - \int p(x) dx \right\} \left[ \int \frac{q(x)}{\exp \left\{ - \int p(x) dx \right\}} dx + C \right] \quad 5-24$$

となる。

### 例題

可逆的不活性化ラジカル重合の活性種の1次モーメント $m_1^*$ は以下の微分方程式(式4-64)に従う。

$$\frac{dm_1^*}{dx} + \frac{\beta}{\alpha(1-x)} m_1^* = \frac{[M]_0\{1 + (\beta - 1)x\}}{1-x} \quad 5-25$$

この解を求めよ。

### 解

この微分方程式を式5-15にあてはめると

$$p(x) = \frac{\beta}{\alpha(1-x)} \quad 5-26$$

$$q(x) = \frac{[M]_0\{1 + (\beta - 1)x\}}{1-x} \quad 5-27$$

である。したがって

$$-\int p(x)dx = -\frac{\beta}{\alpha} \int \frac{dx}{1-x} = \frac{\beta}{\alpha} \ln(1-x) \quad 5-28$$

$$\exp\left\{-\int p(x)dx\right\} = \exp\left\{\frac{\beta}{\alpha} \ln(1-x)\right\} = (1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}} \quad 5-29$$

が得られる。したがって、これを用いて定数変化法の被積分関数を整理すると

$$\frac{q(x)}{\exp\{-\int p(x)dx\}} = \frac{[M]_0\{1 + (\beta - 1)x\}}{(1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}}} = [M]_0(\beta - 1) \frac{\{1/(\beta - 1)\} + x}{(1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}}} \quad 5-30$$

$$= [M]_0(\beta - 1) \frac{\{1/(\beta - 1)\} + 1 - (1-x)}{(1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}}} \quad 5-31$$

$$= [M]_0(\beta - 1) \left[ \frac{\{1/(\beta - 1)\} + 1}{(1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}}} - \frac{1}{(1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}}} \right] \quad 5-32$$

$$= [M]_0(\beta - 1) \left[ \left(\frac{\beta}{\beta - 1}\right) \frac{1}{(1-x)^{1+\frac{\beta}{\alpha}}} - \frac{1}{(1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}}} \right] \quad 5-33$$

となる。ここで

$$\int (1-x)^{-\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right)} dx = -\frac{1}{1 - \left(1 + \frac{\beta}{\alpha}\right)} (1-x)^{1-\left(1+\frac{\beta}{\alpha}\right)} = \frac{\alpha}{\beta} (1-x)^{-\frac{\beta}{\alpha}} \quad 5-34$$

$$\int (1-x)^{-\frac{\beta}{\alpha}} dx = -\frac{1}{1 - \frac{\beta}{\alpha}} (1-x)^{1-\frac{\beta}{\alpha}} = -\frac{\alpha}{\alpha - \beta} (1-x)^{1-\frac{\beta}{\alpha}} \quad 5-35$$

だから

$$\int \frac{q(x)}{\exp\{-\int p(x)dx\}} dx = [M]_0(\beta - 1) \left\{ \left( \frac{\beta}{\beta - 1} \right) \frac{\alpha}{\beta} (1-x)^{-\frac{\beta}{\alpha}} + \frac{\alpha}{\alpha - \beta} (1-x)^{1-\frac{\beta}{\alpha}} \right\} \quad 5-36$$

$$= \alpha [M]_0 (1-x)^{-\frac{\beta}{\alpha}} \left\{ 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1-x) \right\} \quad 5-37$$

となる。したがって、積分定数を  $C$  とすると  $m_1^*$  は

$$m_1^* = (1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}} \left[ \alpha [M]_0 (1-x)^{-\frac{\beta}{\alpha}} \left\{ 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1-x) \right\} + C \right] \quad 5-38$$

$$= \alpha [M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1-x) \right\} + C (1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}} \quad 5-39$$

が得られる。初期条件として  $x = 0$  のとき  $m_1^* = 0$  であるから

$$m_1^* = \alpha [M]_0 \left( 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} \right) + C = 0 \quad 5-40$$

したがって積分定数  $C$  は

$$C = -\alpha [M]_0 \left( 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} \right) = -\alpha [M]_0 \frac{\alpha - 1}{\alpha - \beta} \quad 5-41$$

である。したがって

$$m_1^* = \alpha [M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1-x) \right\} - \alpha [M]_0 \frac{\alpha - 1}{\alpha - \beta} (1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}} \quad 5-42$$

$$= \alpha [M]_0 \left\{ 1 + \frac{\beta - 1}{\alpha - \beta} (1-x) - \frac{\alpha - 1}{\alpha - \beta} (1-x)^{\frac{\beta}{\alpha}} \right\} \quad 5-43$$

が得られる。

#### 5-4 合流形超幾何微分方程式と合流形超幾何関数

4-112 式のような以下の微分方程式

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (c - x) \frac{dy}{dx} - ay = 0 \quad 5-44$$

を合流形超幾何微分方程式 (Kummer の微分方程式) と呼ぶ。この微分方程式の解は初等関数で表すことはできない。解は次の級数

$$F(a; c; x) = 1 + \frac{a x}{c 1!} + \frac{a(a+1) x^2}{c(c+1) 2!} + \cdots \quad (c \neq 0, -1, -2, \dots) \quad 5-45$$

が収束するとき

$$y = AF(a; c; x) + Bx^{1-c} F(1-c+a; 2-c; x) \quad 5-46$$

と表すことができる。ここで  $F(a; c; x)$  を合流形超幾何関数 (Kummer 関数) と呼ぶ。

#### 参考文献

- (1) ラジカル重合ハンドブック、第1編 基礎編、第5節 速度解析(回転セクター、PLP、ESR法)、福田猛/梶原篤 著
- (2) Kinetic Analysis of “Living” Polymerization Processes Exhibiting Slow Equilibria. 1. Degenerative Transfer (Direct Activity Exchange between Active and “Dormant” Species). Application to Group Transfer Polymerization, Axel H. E. Muller, Rugang Zhuang, Deyue Yan, and Galina Litvinenko, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4326–4333.