Chapter 10. Chain-Growth Polymerization(사슬중합)

10.1. Introduction

Step-Growth 에서는
- 두 분자종들이 단계로 중합
- 분자량이 점차 증가
- 고분자량 물질은 중합말기에 형성
- high conversion 과 high MW 고분자를 만들려면 long reaction time 이 필요

Chain-Growth
- 고분자량의 물질을 즉시 중합초기에 형성
- radical 이나 anionic, cationic, reaction site 를 한번 형성하면 연쇄 반응에 의해 많은 monomer unit 에 전달되고 큰 size 로 빨리 성장한다.
- 어느 형태의 active species 나 active center 를 통해 일어남
- 고분자 사슬의 형성은 kinetic chain reaction 의 성장 결과이다.

사슬중합반응들의 개시반응

Free Radical		Free Radical Initiation
Cationic Anionic	} Ionic	Cationic Initiation Anionic Initiation

Kinetic Chain Reaction(동역학적 사슬반응)
- 한 개시제 분자에 의해 유사한 반응이 연속하여 일어나는 것을 의미
- 세가지 기본 형태
  1) 개시(Initiation)-한 개 이상의 반응을 도입
  2) 성장(propagation)-유사반응의 연속
  3) 정지(termination)-kinetic chain 파괴
     연쇄이동(chain transfer)-physical chain 은 파괴
     kinetic chain 은 파괴되지 않음

Kinetic Chain Length(동역학적 사슬길이) : ν
- 각 라디칼당 중합한 모노머분자의 평균수

10.2. General Kinetic Scheme

1)Initiation

- $I \xrightarrow{k_d} 2R^*$

active center 들을 형성(radical or ion)

k_d:개시제 분해 속도 상수

$\sim 10^{-4} \sim 10^{-6}$ l/mole· sec

- $R^* + M \xrightarrow{k_i} RM^*$ or M_1^*

(primary active species or primary radical or initiator radical)

k_i : 개시반응 속도상수

2)Propagation

$$M_1^* + M \xrightarrow{k_p} M_2^*$$
$$M_2^* + M \xrightarrow{k_p} M_3^*$$
$$M_3^* + M \xrightarrow{k_p} M_4^*$$

$$M_n^* + M \longrightarrow M_{n+1}^*$$

k_p:모노머의 성장반응 속도상수

$10^2 \sim 10^4$ l/mole· sec 로서 step-growth 보다 훨씬 빠름

3)Termination

- 재결합(coupling or combination) : 두 Kinetic chain length 가 한 polymer 가 됨

$$\overline{DP_n} = 2\nu$$

$$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_p} M_{n+m}$$

- 불균화 (不均化, disproportionation)

: 두 kinetic chain length 가 두 polymer 가 됨

$$\overline{DP_n} = \nu$$

k_{td}

$M_n^* + M_m^* \longrightarrow M_n + M_m$

•전반적으로

$$M_n^* + M_m^* \xrightarrow{k_t} M_{\text{dead polymer}}$$

$k_t = k_{tc} + k_{td}$ $\sim 10^6$-10^8 l/mole· sec

＊ k_p 가 k_t 보다 낮은데 중합을 방해하지 않는 이유?
①radical species 가 매우 낮은 농도에서 존재
②중합속도가 k_t 의 1/2 승에 비례

4)Chain Transfer

$M_n^* + S \longrightarrow M_n + S^*$

- M_n → physical chain length
- M_n^* → kinetic chain length
- S^* → monomer, polymer, solvent or chain transfer agent

전 중합 반응 속도는 모든 단계들에 의해 결정됨

Kinetic Chain Length(동역학적 사슬길이)

: 각 개시제 라디칼 분자당 중합에 필요한 평균 모노머 분자수(ν)
ex) 라디칼 4 개가 모노머 4000 개를 중합하고 disproportionation 에 의해 정지되었다면,
ν =4000/4 =1000
로서 step 1,2,3 에 의해 결정됨.
즉, Chain Transfer 가 없을때의 중합도

Physical Chain Length(물리적 사슬길이) :
Step 1,2,3,4 모두 포함한 경우

10.3. Kinetic Chain Reaction

10.3.1. Non-Polymerization Reaction

Peroxide induced bromination of toluene

1)Initiation

Two types of reaction

- R-O-O-R $\longrightarrow$ 2RO• (1)
- R-O• + Br_2 $\longrightarrow$ ROBr + Br• (2)

R-O• + ϕCH_3 $\rightarrow$ ROH + ϕCH_2• (3)

ROOR 각분자가 분해하여 두개의 라디칼과 두개의 kinetic chain 을 형성

2)Propagation

- Br• + ϕCH_3 $\longrightarrow$ HBr + ϕCH_2• (4)
- ϕCH_2• + Br_2 $\longrightarrow$ ϕCH_2Br + Br• (5)

성장반응은 두개의 동시 반응으로 이루어지며 원하는 생성물 benzyl bromide 한 분자와 반응(4)를 일으키게 하는 Br• 라디칼 하나를 만든다.

두 가지 특징은

①active species 의 수는 일정

②kinetic chain reaction 을 하는 동안 같은 반응이 여러 번 같은 차수로 반복됨

3)Termination

- 2 Br• $\longrightarrow$ Br_2
- $2\phi CH_2$• $\longrightarrow$ $\phi CH_2CH_2\phi$
- ϕCH_2• + Br• $\longrightarrow$ ϕCH_2Br

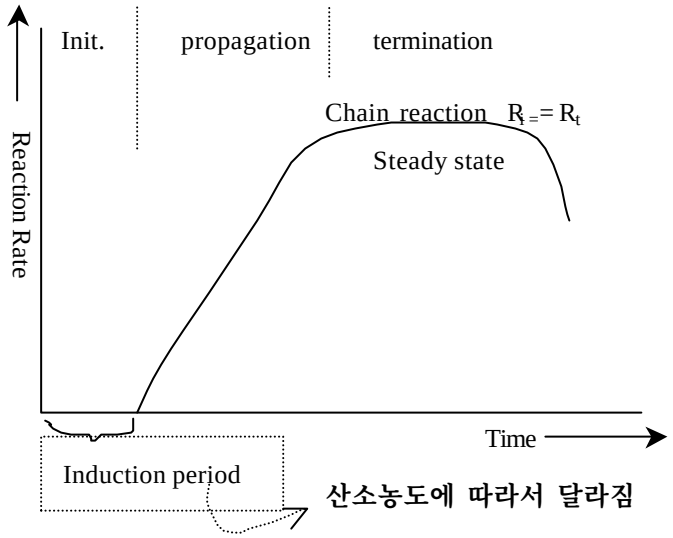
각 반응이 두개의 자유라디칼과 두 kinetic chain 이 파괴되어 이루어진다.

NET EFFECT OF KINETIC Chain rexn:

One ROOR molecule can cause the formation of Br_2, $\phi CH_2CH_2\phi$, ϕCH_2Br, HBr, ····.

10.3.2. Non-Chain 과 Chain Polymerization Reaction 의 비교

non-chain 과 chain polymerization reaction 속도는 일반적으로 다른 양상을 갖음



inhibitor 가 존재하기 때문에

Chain reaction 인 경우는 주로 유도기(induction period) 가 있다. 주된 이유는 inhibitor 가 있기 때문이다. 일단 active center 가 형성되면 반응속도가 빨라지고 일정하게 되며 이상태를 정상상태(steady state)라고 한다. 동시에 정지반응도 증가하여 전반응속도는 plateau region 으로 level off 한다. 후에 반응속도는 모노머, 개시제 등의 손실로 감소하게 된다.

Linear Chain-Growth polymerization : polymer of high $\overline{DP_n}$ found easily in early reaction

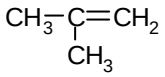
Linear Step-Growth polymerization : high extent of reacion value required to obtain high $\overline{DP_n}$

10.3.3. Free Radical 반응과 Ionic Reaction의 비교

- Ionic Initiation – multiple bond addition 과 ring opening polymerization이 가능
- Radical Initiation – ring-opening polymerization은 개시 않함

Free Radical 과 ionic 개시중합, 음이온과 양이온 중합이 mechanism적으로 다르므로 개시제의 선택에 영향을 줌

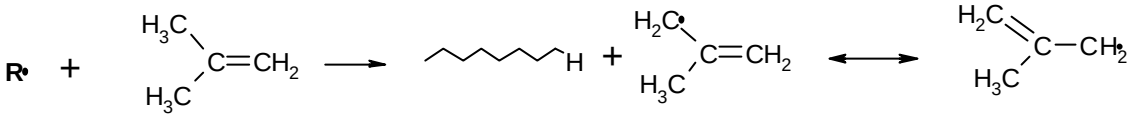
Ex)



cationic initiation

will not produce free radical

예를 들어



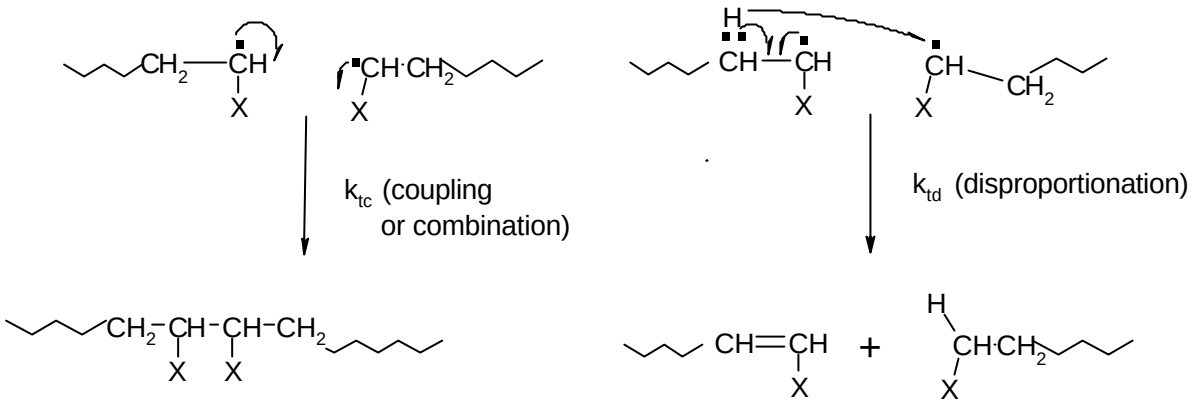
resonance stability

표) 이온 중합과 라디칼 중합의 비교

	Ionic		Free Radical
	Anionic	Cationic	
Ring opening	+	-	-
End-groups	대체로 counter-ion 이나 gegenion 과 화합 e.g. R $^{\oplus}AlCl_4^{\ominus}$ Degree of association 은 다음에 의존 Solvent-system polarity End group 의 stability Type & size of scounter-ion Temp. Degree of association influnences: Reaction rates Termination rate Stereospecificity(stereoregular polymer 를 만들수 없음)		Truly Free Radical (no association)
Termination Step	정지속도는 대체로 모노머의 소모에 의존 Living polymer 나 Block copolymer 를 생성 가능	Radical 반응과 유사하나 일분자 조합 (unimolecular combination)이나 불균화 (disproportionation)반응	주로 이분자 (bimolecular) combination 이나 disproportionation 도 가능

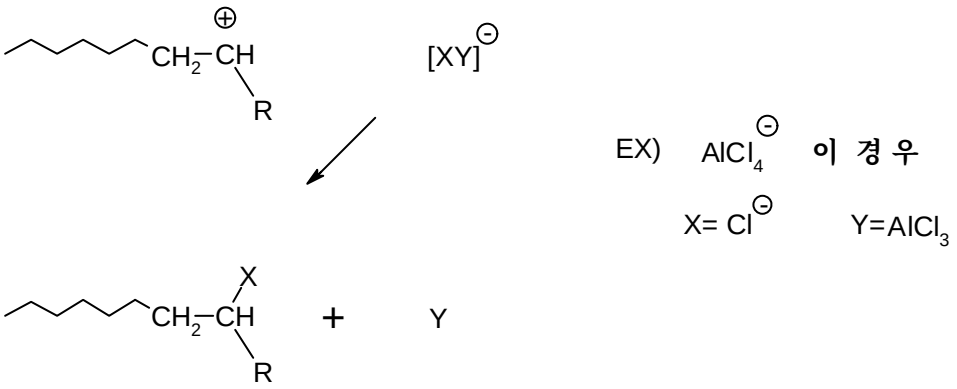
10.3.4. Free Radical Reaction 과 Ionic Reaction 의 Termination Step 비교

A) Free Radical Termination



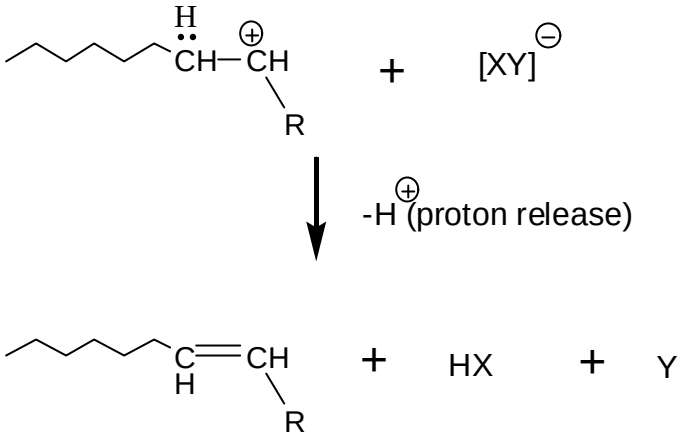
Two molecules involved
= **bimolecular reaction**

B) Cationic Termination



이러한 anionic capture **는** free radical **의** combination **과 유사하다.**
그러나 MW **의 증가는 없다. 왜냐하면 일분자반응** (unimolecular reaction)**이기 때문이다.**

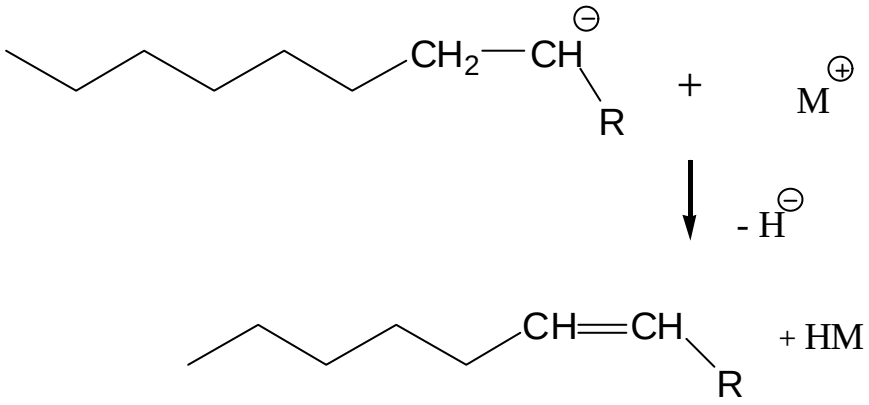
또는 다른 가능성은



이러한 proton release 는 free radical 의 disproportionation 과 유사하다. 그러나 사슬하나만이 반응에 참여하므로 이 경우도 일분자반응 (unimolecular reaction)이라고 말한다.

C) Anionic Termination

Termination is rare but can occur by loss of a hydride ion(H^-)



Unimolecular type termination occurs

이상을 정리해 보면 다음과 같다.

	Anionic Termination	Cationic Termination	Free Radical Termination
Reaction rate	Unimolecular High concentration of growing chains 10^{-2}~10^{-3}molar Rates 10^{4}~10^{5} times higher than free radical	Unimolecular	Bimolecular Relatively low concentration of growing chains 10^{-8}~10^{-9}molar occurs at high rates
ΔE	Activation Energies Similar		
Chain Transfer	Negligible	+	+
Disadvantage	Rigorous Purity or precautions(free of water)		
Polymer System	Solution or Bulk		Wide variety of polymer systems, Gas, Solid, Solution, Bulk, Precipitation, Suspension, Emulsion

10.3.5 Free Radical Initiated Polymerization of Unsaturated monomers

Kinetic Scheme

1) Initiation

Two step sequence-Both enter into overall rate

1. Initiator decomposition

$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I\bullet$$

2. Initiator fragment 가 모노머에 첨가, chain growth 의 개시.

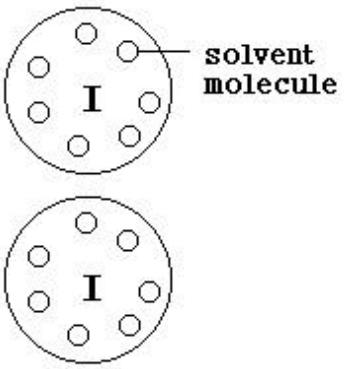
$$I\bullet + M \xrightarrow{k_i} \underbrace{IM\bullet}_{\text{Primary radical species}}$$

Initiator 의 efficiency(f)는 desired reaction 과 side reaction 과의 경쟁에 의해 결정된다.

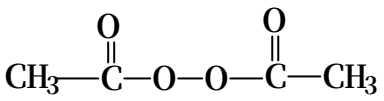
일반적으로, $0.5 << f << 1$

a. Cage Effect – primary recombination

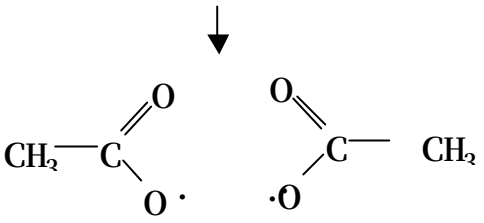
Initiator fragments surrounded by restricting cage of solvent



Ex)

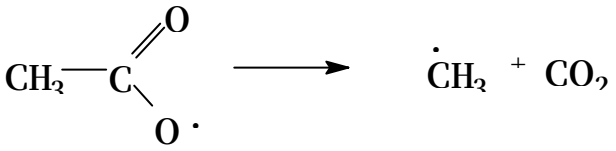


(acetyl peroxide)



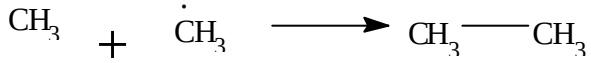
i. Recombination possible $I_2 \rightleftharpoons 2I\bullet$

ii. **만약** free radical **이** cage **에 있는 동안** elimination reaction **이 일어나면**

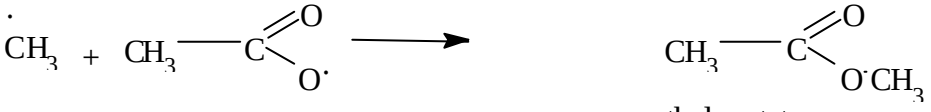


Radical combination **으로 인해 안정한 분자가 형성된다**.

Inactive Species **도 형성된다**.



ethane



methyl acetate

b. Induced Decomposition – secondary combination

i. radical 이 peroxide 분자를 공격함으로 해서

$\bullet R + R'\text{-}O\text{-}O\text{-}R' \longrightarrow RH + \bullet R'OOR' \longrightarrow R'=O + R'O\bullet$

따라서, $R\bullet + R'OOR' \longrightarrow ROR' + \underline{R'O\bullet}$

즉 peroxide **로부터 두 라디칼을 얻는 대신 한 라디칼 밖에 못 얻어** total number of radical **은 변하지 않았으나 그중 반수의 분자들이 낭비되었음**.

ii. Chain Transfer to Solvent

$$I\bullet + SH \longrightarrow IH + S\bullet$$

$$S\bullet + I_2 \longrightarrow SI + I\bullet$$

이 경우도 한 라디칼 밖에 못 얻으므로 개시제의 반이 낭비되었다.

iii. Reaction with Chain Radical

$$I\bullet + M \longrightarrow IMn\bullet$$

$$IMn\bullet + I_2 \longrightarrow IMnI + I\bullet$$

따라서 개시제 분자 모두가 중합반응 개시에 관여하지 않으므로 efficiency fator **를 집어넣음.**

f: Initiator Efficiency

=mole fraction of initiator fragments that actually initiate polymer chains.

0.5<f<1.0

c. Reaction Rate

$$R_i = \frac{d[M\cdot]}{dt}$$
$$= k_i[I\cdot][M]$$
$$= 2fk_d[I_2]$$

by convention, **두** radical **을 형성 하므로** 2 **를 삽입함.**

[M•]**가 크기에 관계없이 모든** chain radical **농도를 대표한다면 즉**

M• = IM•

or = I∿∿∿∿M•

f ≈ 1 **이면** R_i **는** [M]**과 무관**

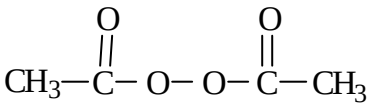
f < 1 **이면** R_i **는** [M]**과 관련** } ∴ f=ϕ[M]

[M] ↑, f ↑

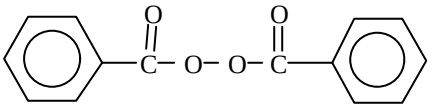
$[I_2]$ ↑, f ↓ due to **induced decomposition**

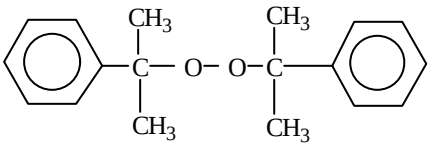
d. Initiator

통상 라디칼 개시제들은 thermal decomposition **에 의해 개시제들의 분해가 일어난다. 개시제들은** O—O S—S N—N **등의 결합을 가진 화합물이다. 예로는,**

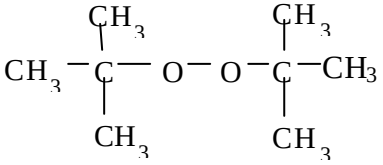


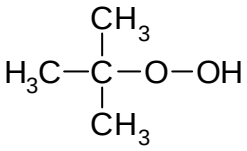
Acetyl peroxide, or benzoyl peroxide, 80~100°C **에서 분해**





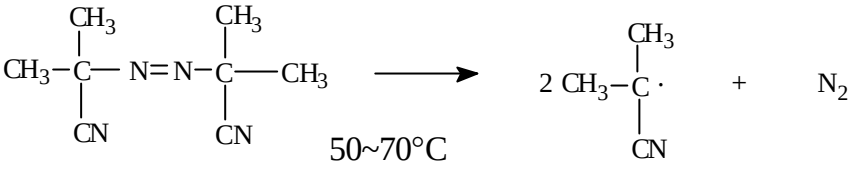
Alkyl peroxide, cumyl or t-butyl peroxide 120~140°C **에서 분해**





Hydroperoxides(cumyl or t-butyl)

80~100°C **에서 분해**



AIBN (2,2′ azobisisobutyronitrile)

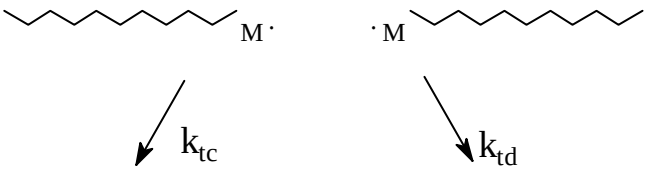
3) <u>Propagation</u>

$$I\bullet + M \xrightarrow{k_p} IM_2\bullet$$

$$\cdots\cdots\cdots \xrightarrow{k_p} \cdots IM_n\bullet$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M\bullet]$$

3) <u>Termination</u>



$$R_t = -\frac{d[M\bullet]}{dt} = 2(k_{tc} + k_{td})[M\bullet]^2$$

By convention

2 개의 라디칼이 소멸되므로

4) Overall Rate of Polymerization.

$R_o = k_i[I\bullet][M] + k_p[M\bullet][M]$

(# of propagation step >>> # of initiation step) ∴

$R_o \sim R_p = k_p[M][M\bullet]$

Radical concentration

- 농도가 작아서(~10^{-8}molar) 측정하기 어려움.
- 따라서 이 term을 이용하는 것이 비현실적이다.
- 그러므로, [M•]을 위의 R_0 식에서 제거하는 것이 바람직하다.

[M·]을 제거하는 방법

Steady-State Assumption

라디칼 농도가 처음에 증가하고 동시에 constant 한 정상상태에 도달한다. 그리고는 reaction rate change 가 0 이 됨.

(active centers created and destroyed at the same time)

$R_i = R_t$

$2fk_d[I_2] = 2(k_{tc} + k_{td})[M\bullet]^2$

$\therefore [M\bullet] = (\frac{fk_d}{k_{tc} + k_{td}})^{\frac{1}{2}}[I_2]^{\frac{1}{2}}$

$or \qquad = [\frac{R_i}{2R_t}]^{\frac{1}{2}}$

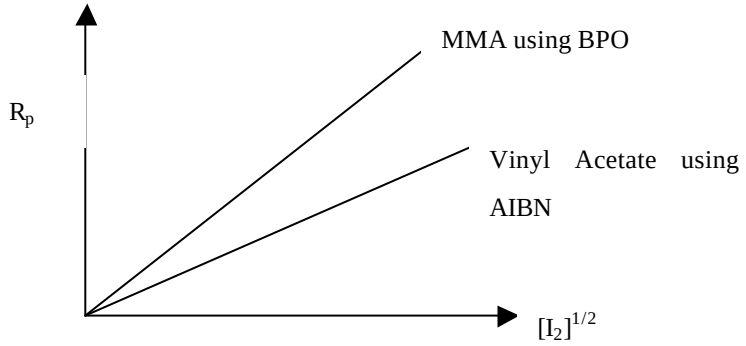
중합속도식 1/2 승 법칙

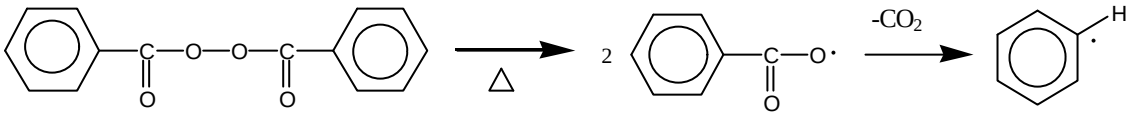
recall $\qquad R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M\cdot]$

$$R_p = k_p[M][I_2]^{\frac{1}{2}}(\frac{fk_d}{k_{tc} + k_{td}})^{\frac{1}{2}}$$

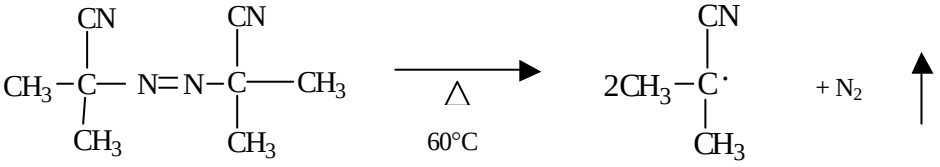
f<1 **인 대부분의** system**에서** $[I_2]^{1/2}$ **가 맞음. 이것을** square root dependence of $[I_2]$ **라고 함.**

☛ Odian Fig. 3-4

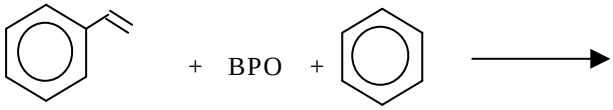




BPO



Azobisisobutyronitrile



$$R_p \propto [I_2]^{\frac{1}{2}}[M]$$

<u>f<1 **인 경우에** SRD **가 맞지 않는 경우**</u>

$$R_p \propto [I_2]^{\frac{1}{2}}[M]^{\frac{3}{2}}$$

왜냐하면 f **가** [M]**에** dependent **하기 때문이다**.

{ Why?

Due to induced decomposition of toluene t[I_2] }

10.4 Kinetic Chain Length (KLC)

At Steady-State assumption

1) Disproportionation 의 경우

$$KCL = \frac{\text{소비된 모노머 분자의 평균수}}{\text{중합개시 라디칼(즉 } polymer\ chain\text{) 수}}$$

$$= \frac{R_p}{R_t (= R_i)}$$

Knowing that

$$R_t = R_{td} + R_{tc} = -\frac{d[M\bullet]}{dt}$$

2) Coupling or combination 의 경우

속도상수 $= \frac{1}{2} k_{tc}$ (∵ 고분자사슬 2개에서 고분자 1생성)

$$R_{tc} = -\frac{d[M\bullet]}{dt}\bigg|_{term}$$

3) 모두 일어날 경우

$$KCL = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_{td} + \frac{1}{2} R_{tc}} = \frac{2R_p}{R_{td} + \underbrace{R_{tc} + R_{td}}_{R_t}}$$

$$= \frac{2R_p}{R_t (1 + \frac{R_{td}}{R_t})}$$

define $y = \frac{R_{td}}{R_t}$: *fraction of termination caused by disproportionation*

이경우 $KCL = \frac{2R_p}{R_t (1 + y)}$

중합도

중합도 DP **는 ①모노머의 농도가 증가할수록 ↑**

②개시제 농도가 감소할수록 ↑

$$\overline{DP_n} = \frac{\text{모노머 소비속도}}{\text{고분자 생성속도}} = \frac{-d[M]/dt}{d[Polymer]/dt}$$

1) Dispropotionation **의 경우**

$$\overline{DP_n} = n$$

2) Coupling **의 경우**

$$\overline{DP_n} = 2n$$

3) **둘 모두 일어날 경우**

$$Polymer \quad \text{생성속도} \quad = R_{td} + \frac{1}{2} R_{tc}$$

$$\text{모노머} \quad \text{소비속도} \quad = R_p$$

$$\overline{DP_n} = \frac{R_p}{R_{td} + \frac{1}{2} R_{tc}} = \frac{2R_p}{R_t(1+y)} \cdots (1) \qquad where \quad y = \frac{R_{td}}{R_t}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{2n}{1+y}$$

$$knowing \quad that \quad R_p = k_p \left\{ \frac{k_d}{k_t} f[I_2] \right\}^{\frac{1}{2}} [M] \quad \cdots (2)$$

$$R_t = R_i = 2fk_d[I_2] \quad \cdots (3)$$

(1),(2),(3)**식으로부터만약** Chain transfer **가 없고** steady-state assumption

$$\overline{DP_n} = \frac{k_p[M]}{(1+y)k_t \left\{ \frac{k_d}{k_t} f[I_2] \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad \cdots\cdots (4)$$

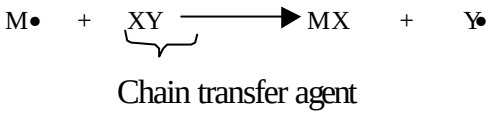
개시제 효과?

(2),(4) **식으로 알 수 있다**

이 유효한 경우

$$or \quad \overline{DP_n} = \frac{k_p{}^2[M]^2}{(1+y)k_t R_p} \quad \cdots\cdots(5)$$

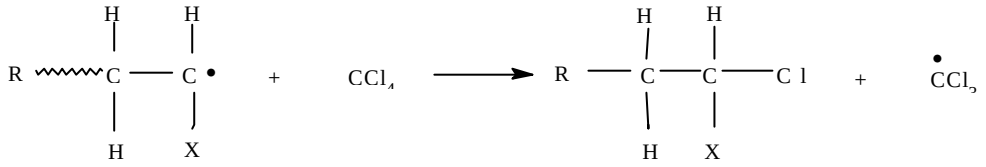
10.5 Chain Transfer



Chain transfer 가 있더라도 R_p 는 변하지 않으나 $\overline{DP_n}$ 에는 영향을 미침.

(왜냐하면 $R_p=k_p[M][M•]$ 대신 [Y•]이므로)

ex)



(1) 용매나 첨가제에 의해 chain transfer agent 로 transfer 가 일어남.

이 경우 chain transfer coefficient 가 높음.

(2) 모노머나 고분자로 transfer 가 일어난 경우 등.

Inhibitor and Retarder

- Inhibitor (중합방지제)

  Y•이 사슬 중합의 개시반응에 참여할 수 없을 때. 고분자를 한 장소에서 다른 장소로 옮길 때 hydroquinone 등의 중합방지제를 넣는다.

- Retarder (중합지연제)

  Y•이 반응성이 낮을 때, 이 물질들을 모노머에 포함시켜 반응기 내에서 MW 조절용으로 mercaptan 등 중합지연제를 넣음.

이 같이 chain transfer 가 일어날 경우 고분자 생성속도

$$\frac{d[Polymer]}{dt} = R_{td} + \frac{1}{2}R_{tc} + \sum R_{tr}$$

$$\therefore \overline{DP_n} = \frac{R_p}{\frac{d[Polymer]}{dt}} = \frac{2R_p}{R_t(1+y) + 2\sum R_{tr}}$$

$$= \frac{2k_p[M][M\bullet]}{2k_t[M\bullet]^2(1+y) + 2\sum k_{tr}[M\bullet][XY]}$$

$$= \frac{k_p[M]}{k_t[M\bullet](1+y) + \sum k_{tr}[XY]}$$

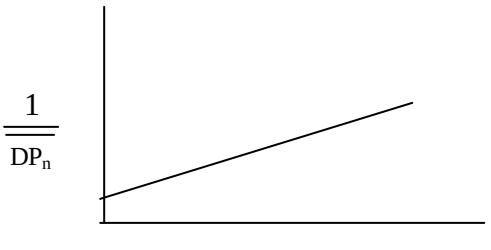
$$Knowing \quad that \quad [M\bullet] = \{\frac{k_d f}{k_t}[I_2]\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\overline{DP_n} = \frac{k_p[M]}{k_t(1+y)\left\{\frac{k_d}{k_t} f \cdot [I_2]\right\}^{\frac{1}{2}} + \sum k_{tr}[XY]}$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{k_t(1+y)}{k_p[M]}\left\{\frac{k_d}{k_t} f \cdot [I_2]\right\}^{\frac{1}{2}} + \frac{\sum k_{tr}[XY]}{k_p[M]}$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{DP_{n,0}}} + \frac{k_{tr,s}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,t}[T]}{k_p[M]} + \cdots\cdots$$

$$\frac{1}{\overline{DP_n}} = \frac{1}{\overline{DP_{n,0}}} + C_S\frac{[S]}{[M]} + C_T\frac{[T]}{[M]} + \cdots\cdots$$



See Odian P.235

따라서 위 그라프의 기울기로부터 chain transfer codfficient Cs 를 구한

다.

10.6 Temperature Dependence of R_p and $\overline{DP_n}$

Assume : no chain transfer

$$R_p = k_p \left\{ \left(\frac{k_d}{k_t} \right) f \cdot [I_2] \right\}^{\frac{1}{2}} [M]$$

$$\ln R_p = \ln[M] + \ln \left[k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + \ln[f[I_2]]^{\frac{1}{2}} \cdots\cdots (1)$$

$k_p = k^\circ_p e^{-E_r / RT}$ $\quad E_p$ ⓐ $\quad 5 \sim 8\, kcal/mole$

$k_d = k^\circ_d e^{-E_d / RT}$ $\quad E_d$ ⓐ $\quad 30\ kcal/mole$

$k_t = k^\circ_t e^{-E_t / RT}$ $\quad E_t$ $\quad$ ⓐ 2 ~ 5 $kcal/mole$

From Eq(1), and assume $[I_2], [M] = const$, *f independent of T.*

$$\frac{d \ln R_p}{dT} = \frac{d \ln[k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}]}{dT}$$

$$= \frac{E_p - \frac{E_t}{2} + \frac{E_d}{2}}{RT^2} = \frac{7 - 2 + 15}{RT^2} > 0$$

$\therefore$ slope of $\ln R_p/T$ is positive (+)

$\therefore$ as T ↑ $\ln R_p$ ↑

but rate of increase ↓ as d $\ln R_p/dT$ ↓

$$\overline{DP_n} = \frac{2R_p}{R_t(1+y)} \quad , \quad n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_i}$$

$$\frac{d \ln n}{dT} = \frac{E_p - \frac{E_t}{2} - \frac{E_d}{2}}{RT^2} = \frac{7 - 2 - 15}{RT^2} < 0$$

$$\therefore as \; T \uparrow, \quad \ln n \downarrow \quad \overline{DP_n} \downarrow$$

$$[I] \uparrow \quad R_p \uparrow \quad but \quad \overline{DP_n} \downarrow$$
$$T \uparrow \quad n \downarrow \qquad\qquad \overline{DP_n} \downarrow$$

10.7 Ceiling Temperature-Polymerization-Depolymerization Equilibria.

$$M_n\bullet + M \underset{k_{dep.}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} M_{n+1}\bullet \qquad \text{as} \qquad T \uparrow$$

Equilibrium const. $K = \frac{[M_{n+1}\bullet]}{[M_n\bullet][M]} = \frac{1}{[M]}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$= \Delta G^\circ + RT \ln K$ for any chemical rexn.

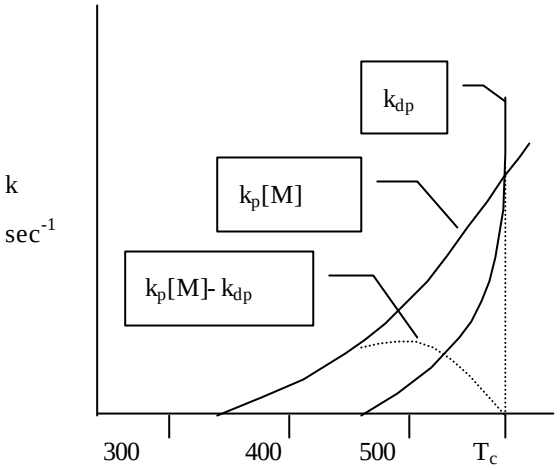
$at \; eq. \; \Delta G = 0$

$$\therefore \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$T_c = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln[M]_c}$$ Ceiling Temperature

$\therefore$ for each $[M]_c$ get various T_c



☛Odian Fig 3-18

T_c : **이 온도 이상에서 반응이 일어나지 않는다. 이 온도 이하에서 안정**

Monomer	$-\Delta H^{\circ}$ kcal/g mole	T_c °C (bulk)
Styrene	16	235
MMA	13	164
Ethylene	26	407
Propylene	21	300
α-methyl Styrene	7	6

Entropy changes for all polymers are not so different.

$\Delta S_p = S_p - S_m$ S_p **가 더 큰** negative(–) value **를 가짐**.

$\Delta H_p = H_p - H_m$ – **이면** exothermic.

10.8 Trommsdorff Effect or Gel Effect.

Remember $-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I]$ $[I] = [I_0]e^{-k_d t}$

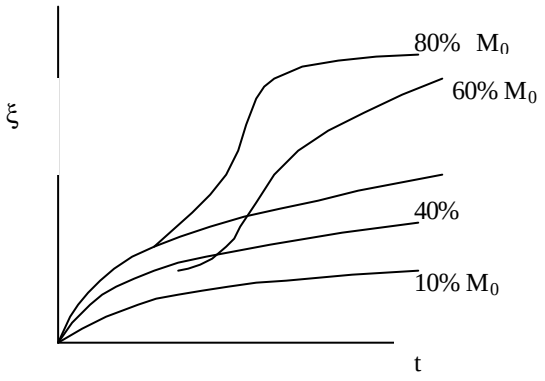
k_d **가 작으면** $[I] \approx [I_0]$

At CSTR, conc. is const, Batch reactor, conc. const.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} \approx const\ [M] \qquad \frac{[M]}{[M_0]} = e^{-kt}$$

$$\%\ conversion = \frac{[M_0]-[M]}{[M_0]} = 1 - \frac{[M]}{[M_0]} = x$$

$x = 1 - e^{-kt}$ $\therefore$ one would expect î ↓ as t ↑ 그러나 î ↑ as $[M_0]$ ↑



autoacceleration
as $[M_0]$ ↑ drastic in ξ.