

有機化学セミナー第6回

技術営業 清野 智志
高分子合成（重合法）の種類

1. はじめに

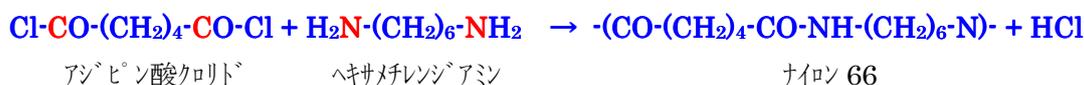
今回は、ポリマーの合成（重合法）の種類についてご説明します。

ポリマー材料には多くの種類がありますが、重合方法、つまり作り方は多くあるわけではなくいくつかに分類できる。それらの分類によりポリマーの分子量や特性のイメージがある程度可能となります。

2. 重合法の種類

(1) 界面重合

ナイロン 66 と呼ばれるポリマー材料は、二つのモノマーが反応時にそれぞれの官能基により化学結合する際、低分子量の物質を放出し結合しますが、この官能基の反応性が高い場合、反応が過激になり制御不能になる。そこで発明されたのがこの界面重合であり、二つのモノマーをそれぞれ水性溶媒と油性溶媒に溶かし水と油が混ざらない特性を利用し水性溶媒と油性溶媒の界面でモノマーを反応させる方法である。



塩素原子 Cl が電気陰性度が高いため結合している炭素原子 C は+電荷を帯び、NH₂の窒素原子 N の非共有電子対がプラス帯電した C を攻撃し結合します。これを繰り返し、高分子量化し膜が形成されます。この反応では低分子量物質 HCl を発生しますが、このように反応により低分子量物質が放出される反応を縮合重合という。

(2) ビニル化合物の重合

ビニル化合物には、-C=CX-などのように炭素二重結合が存在しその二重結合が主役となる重合法である。

それらを大別すると、4つに分けることができる

- ・ **塊状重合**：溶媒、希釈剤なしで重合
- ・ **溶液重合**：モノマーを溶媒に溶かした状態で重合

- ・ **懸濁重合**：モノマーを水溶性高分子物質などの保護物質存在下で油的として水中で重合させ、小球状で取り出す
- ・ **乳化重合**：乳化剤の存在下に水を媒体としてモノマーのエマルジョンをつくり開始剤を用いて重合し凝固剤を添加し重合体を分離する方法。

なお、水を含め溶媒を使用する重合反応は、反応で発生する**重合熱（発熱反応）**を冷やす役割もある。

反応が完結した後の分離も工業的には重要な工程であり、塊状重合は溶媒を使用しないため分離工程が省け効率はよいと思われる。

3. 重合のメカニズム

上記説明では、重合の手法を大きく分けて説明しましたが次に重合反応のメカニズムについて代表的なものをご説明いたします。

ビニル重合で触れた、炭素の二重結合を主役とした反応には以下の種類があります。

(a) ラジカル重合

光、または熱により励起されたラジカル物質（電子1つ余った状態）がπ電子の1電子と結合しあらたにラジカルが生じ、次のモノマーπ電子と同じ反応を繰り返す
それらの素反応を表すと以下の反応式となる。

開始反応： $I \rightarrow I\cdot$ （起され発生したラジカル物質）

成長反応： $I\cdot + H_2C=CH_2 \rightarrow I-CH_2-CH_2\cdot$

$I-CH_2-CH_2\cdot + H_2C=CH_2 \rightarrow I-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot$

・

・ 繰り返し

・

停止反応： $I-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\cdot + \cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-I$

$\rightarrow I-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-I$

成長したラジカル同士が結合し反応が停止する

(b) イオン重合

発生したイオン物質が、 $CH_2=CHX$ の帯電した炭素原子 **C** と結合し、あらたに帯電したモノマーが、次々モノマーと反応し高分子量化する。

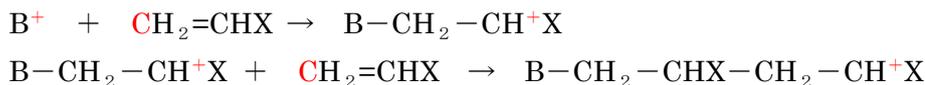
(X：官能基)

発生したイオン物質が正電荷であれば**カチオン重合**となり、負電荷であれば**アニオン重合**となる。

<カチオン重合>

モノマー $\text{CH}_2=\text{CHX}$ は、発生したカチオンイオンの攻撃を受け反応しあらたなカチオンを発生し、この反応を繰り返し、高分子量化する。

プラス電荷は末端へ移動していく。



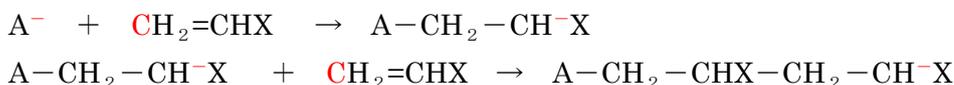
・
・
・

繰り返し

<アニオン重合>

同様に、モノマー $\text{CH}_2=\text{CHX}$ は、発生したアニオンイオンの攻撃を受け反応しあらたなアニオンを発生し、この反応を繰り返し、高分子量化する。

マイナス電荷は末端へ移動していく。



・
・
・

繰り返し

4. 発展学習

イオン重合でモノマーに結合している官能基 X の**誘起/極性効果**について、少しご説明します。

カチオン重合の場合、官能基 X が電子供与性であれば炭素 C (赤部) は負電荷を帯び、 B^+ との結合がスムーズとなる。しかし、官能基 X が電子吸引性の場合、炭素 C (赤部) は正電荷を帯び、 B^+ とは同極となり反発し合い反応は進まない。

また、同様にアニオン重合の場合、官能基 X が電子供与性のとき、炭素 C (赤部) は負電荷を帯び、 A^- と反発し合い反応は進まない。

一方、官能基 X が電子吸引性のとき、炭素 C (赤部) は正電荷を帯び、 A^- とスムーズに反応す

る。

なお、イオン重合の場合、最初に発生したイオンには、対イオンが存在します。

好むイオン B⁺なら逆電荷の D⁻が、アヘイイオン A⁻なら逆電荷の E⁺が、対イオンである。

(A、B、D、E は、わかりやすく記号に置き換えている)

これらの対イオンは重合時に成長中のホリマ末端電荷とのクーロン力により近傍に存在します。

対イオンの存在する位置により、重合反応効率は左右されます。

ホリマ末端から少し離れた位置に対イオンが存在すれば、隙間があるために次に反応しようとするモノマーはホリマ末端に近づきやすくなり重合反応は進む。

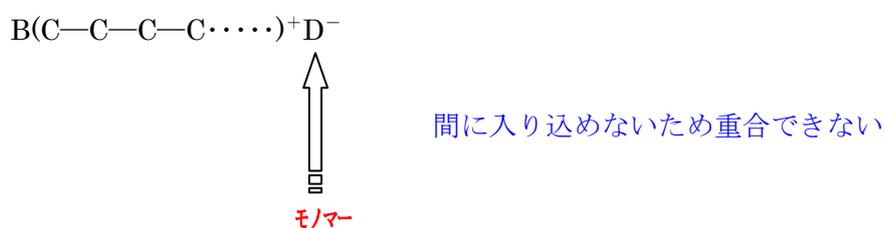
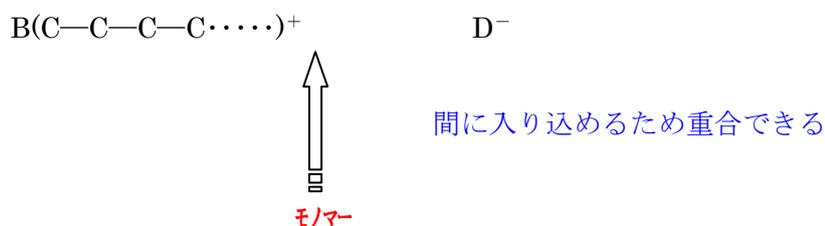
しかし、対イオンがホリマ末端に隙間なく位置していると、モノマーが近づけず重合反応は進まない。特に、対イオン D⁻、E⁺のイオン半径が大きければ障害物となりさらに重合反応は不利に働く。

このように反応が進まない状況をうまく利用し、ある程度のホリマの成長で止めておき、必要なときに対イオンを遠ざける作用を促し、他のモノマーやホリマと重合させホリマのアロイ化が可能となる。

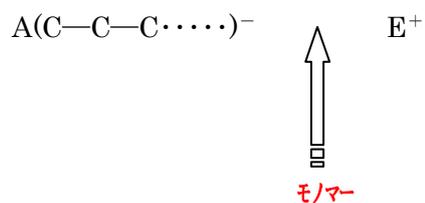
つまり、対イオンでホリマ末端をキャッピングし反応を止め、他のホリマをそこへ結合させる際、キャップを外し結合させるのである。この方法は前回お話した、ホリマアロイの技術に活かされています (ブロックホリマ、ランダムホリマ、グラフトホリマ)。

以下は、対イオン位置関係と重合効率について図で説明しています。

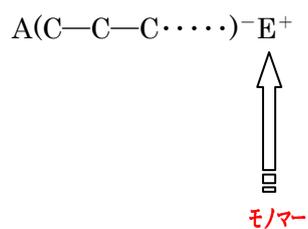
<好む重合>



<アニオン重合>



間に入り込めるため重合できる



間に入り込めなため重合できない

次回は、いよいよ最終回

“有機物の分析手法” です。

つづく