

高分子化学

第12回講義

担当：菊池明彦

E-mail: *kikuchia@rs.tus.ac.jp*

2024/12/09

1

1

第12回講義

付加重合II

Q-eスキーム

ラジカル重合の可逆性

付加重合III

イオン重合と求電子・求核反応

2024/12/09

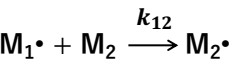
2

2

Q-eスキーム

ラジカル重合におけるモノマーの反応性 ラジカルの非局在化による安定化（共鳴安定化）因子
ラジカルの極性因子
に支配される

Alfrey & Price



$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

P_1 :ラジカル $M_1\cdot$ の反応性を表す項
 Q_2 :モノマー2の共鳴安定化に関する項
 e_1 、 e_2 :極性項、モノマー、ラジカルで同じ値

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

2024/12/09 3

スチレンの $Q=1$, $e=-0.8$ を基準に、共重合実験で得られた r_1 と r_2 の値から他のモノマーの Q , e 値を決定

表5.4 モノマーの Q , e 値（教科書 p. 90より）

Monomer	Q	e	Monomer	Q	e
スチレン	1.0	-0.8	エチレン	0.015	-0.20
ブタジエン	2.39	-1.05	プロピレン	0.002	-0.78
メタクリル酸メチル	0.74	0.40	塩化ビニル	0.044	0.20
アクリル酸メチル	0.42	0.60	塩化ビニリデン	0.22	0.36
アクリロニトリル	0.60	1.20	酢酸ビニル	0.025	-0.22
無水マレイン酸	0.23	2.25	エチルビニルエーテル	0.015	-1.6

モノマーの Q , e 値：モノマーの反応性を定性的に表す値

- 共役型モノマー： Q 値が大きい
- 非共役型モノマー： Q 値が小さい
- 電子吸引性置換基を持つモノマー：正の e 値
- 電子供与性置換基を持つモノマー：負の e 値

2024/12/09 4

$$\ln(r_1 r_2) = -e_1(e_1 - e_2) - e_2(e_2 - e_1) = -(e_1 - e_2)^2$$

極性が大きいモノマーの組み合わせの共重合： $r_1 \times r_2 \sim 0$

→ コポリマーの交互性が大きくなる

1,2-二置換型モノマーは置換基間の立体反発の寄与が大きく、 Q 、 e とは別の要因
表5.4に無水マレイン酸の Q 、 e 値は示されているが、その意味ははっきりしない

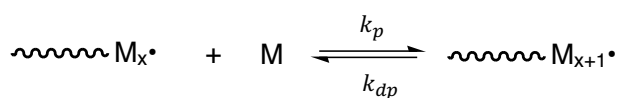
2024/12/09

5

5

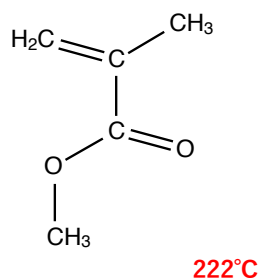
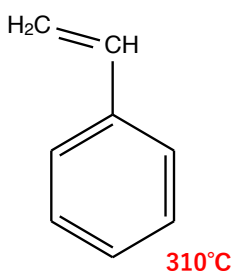
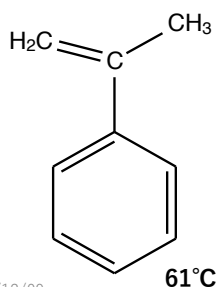
ラジカル重合の可逆性

ラジカル重合では、重合反応のみが起こり、その逆反応は起こらないのか？



モノマーの種類と条件により逆反応＝**解重合**（depolymerization）は起こる

$M \cdot + M$ と $M-M \cdot$ の安定性は温度によって変化：**天井温度**（ceiling temperature）



エチレン：610°C

天井温度：文献によっては異なる温度が報告されている。実験条件などの影響もあるだろう。

2024/12/09

6

6

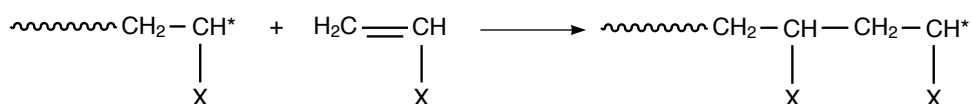
付加重合III イオン重合

ビニル化合物の二重結合に求核的に、または求電子的に付加することのできる化合物：
付加重合の開始剤として働く

ビニル化合物の二重結合に求核的に付加：	重合	} イオン重合
ビニル化合物の二重結合に求電子的に付加：	重合	

イオン重合と求電子・求核反応

モノマーに付加し、さらにその生成物がモノマーへの付加を繰り返すだけの反応性を持つ化学種であれば、ラジカル重合のように重合反応が起こるのではないかな？

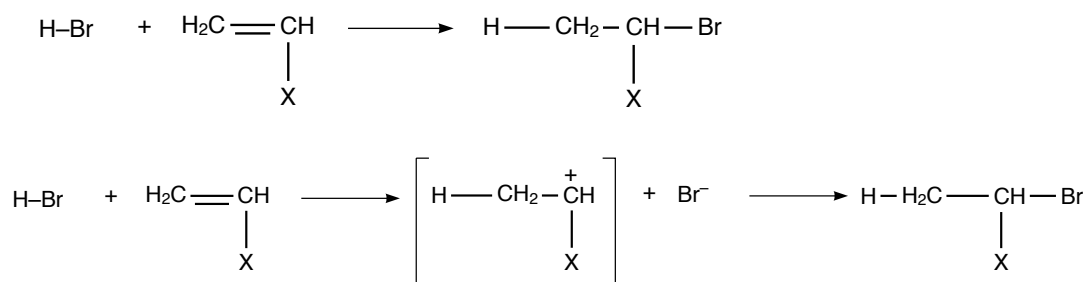


2024/12/09

7

7

有機化学の復習をしよう！



この反応は 付加反応である

この反応ではハロゲン化水素とアルケンが等モルで反応

ハロゲン化水素に対し、アルケンが過剰に存在し、かつカルボカチオンがビニル基に付加するだけの反応性を持っているとすれば、付加反応が繰り返し起こり、ポリマー生成する可能性

2024/12/09

8

8

アルケンの置換基Xが電子求引性基である場合、 $C=C$ は求核付加反応を受ける
 中間体はカルボアニオンとなる

モノマーが多量に存在し、カルボアニオンが $C=C$ に繰り返し付加反応を起こせばポリマー生成

これらの反応をイオン重合 (ionic polymerization) という

ラジカル重合との対比でこの言葉を用いる

求電子付加の繰り返し..... 重合 (polymerization)

求核付加の繰り返し..... 重合 (polymerization)

重合反応が起こるかどうかは、モノマーの反応性、成長末端の「カチオン」、または「アニオン」の反応性に依存

イオン重合の開始剤の役割はラジカル重合の場合と異なる

2024/12/09

開始剤が、「求 反応剤」、または「求 反応剤」 9

9

第12回講義のまとめ

付加重合II

Q-eスキーム

ラジカル重合の可逆性

付加重合III

イオン重合と求電子・求核反応

第12回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第12回講義のフォーラムを立ち上げています。質疑、コメント等はフォーラムに書き込んで相互理解を深められるようにしましょう。

第12回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題の解答を指定期日までにpdfフォーマットでアップロードしてください。

課題、ならびに皆さんの解答をSNS等にアップロードすることは違法行為です。

2024/12/09

10

10