

高分子化学

第14回講義

担当：菊池明彦

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

1

1

第14回講義

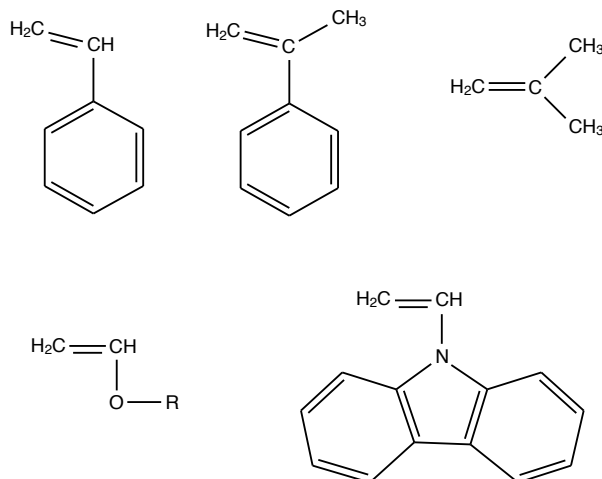
付加重合III
カチオン重合
イオン共重合

2

2

カチオン重合 (cationic polymerization)

カチオン重合しやすいモノマー (表6.2、教科書p. 103)



いずれのモノマーも
性置換基を有する

ビニルエーテル、イソブテン
はカチオン重合のみ
非共役型
基を有する

3

3

カチオン重合の一般的な特徴

アニオン重合に類似
連鎖移動反応が起こりやすい

トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤に用いる重合



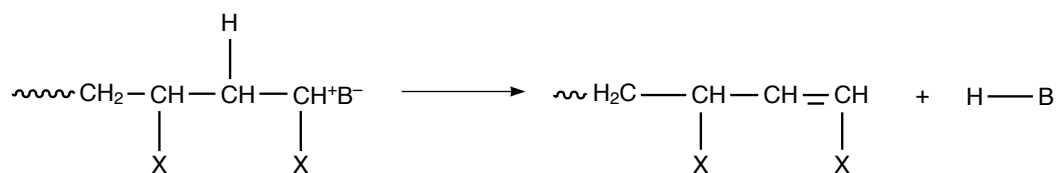
トリフルオロメタンスルホン酸は強酸で、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^- + \text{H}^+$ に解離
反応後 $\sim\text{C}^+ \text{ } ^-\text{O}_3\text{SCF}_3$ となる

$\text{H}-\text{Br}$ を用いた場合、形成される $\text{C}-\text{Br}$ 結合は共有結合であり、ここで反応が止まる可能性高い

4

4

カチオン重合における連鎖移動反応



H-Bが再び酸として重合反応を開始できれば上式は連鎖移動反応

H-Bが安定だと反応停止

いずれになるかは**B**の構造に依存

一般的に、 β 位からのプロトンの脱離が起こりやすい

→ 高重合度のポリマーを与えない

この副反応を避けるため、反応を低温で実施 例) イソブテンの重合: -100°C

5

5

参考

反応温度を下げるには？

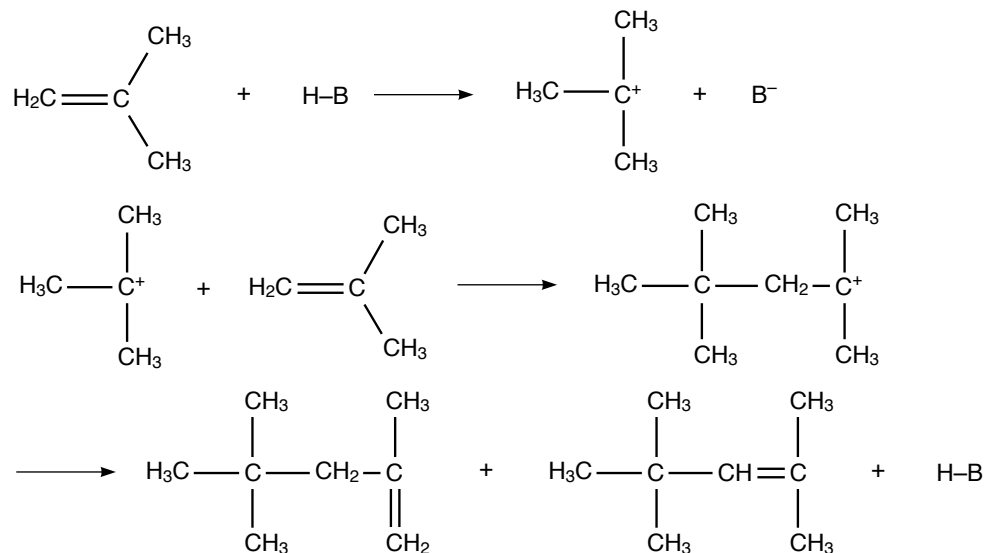
「寒剤」の利用

寒剤	到達温度
アセトニトリル／ドライアイス	-42.0°C
エタノール／ドライアイス	-72.0°C
アセトン／ドライアイス	-86.0°C
液体窒素	-196°C
液体水素	-253°C
液体ヘリウム	-269°C

6

6

イソブテンのカチオン重合における連鎖移動の例：硫酸を用いた場合



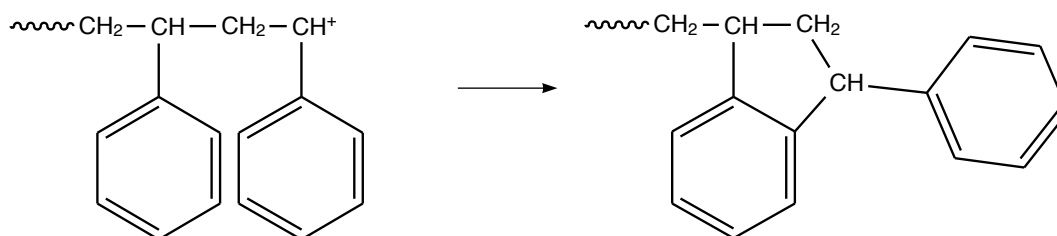
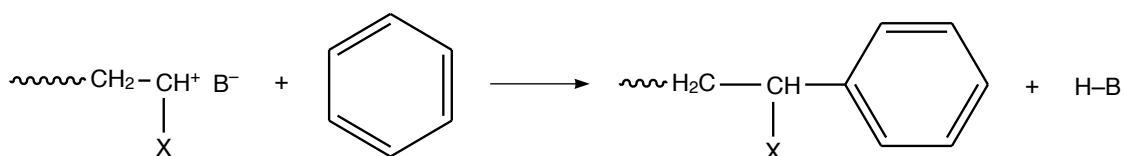
カルボカチオンのβ位にC-Hが2種存在→脱離によって生成するアルケンは2種
H-Bは反応前後で元の構造に戻る＝

7

7

フリーデル・クラフツ反応

カルボカチオンの関与する反応



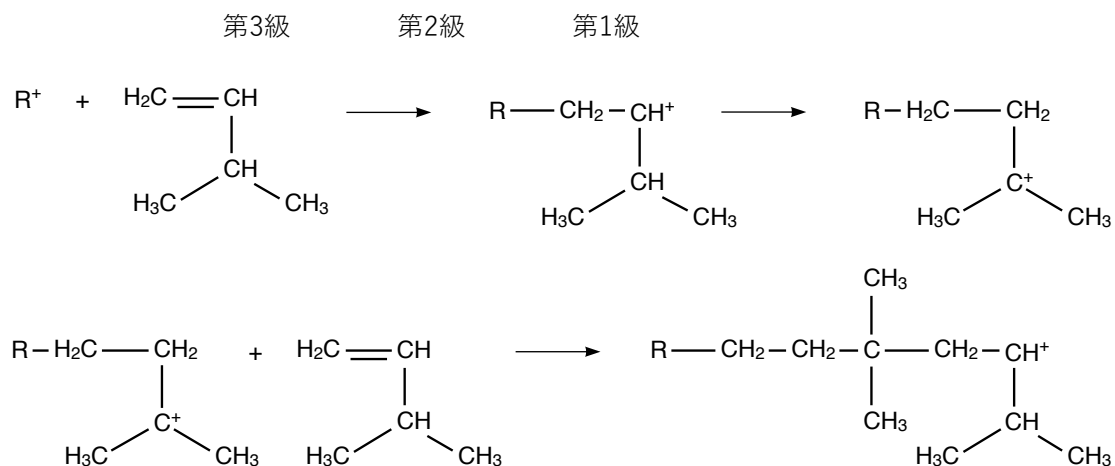
いずれの場合もベンゼン環への

反応

8

8

カルボカチオンの安定化：有機化学で学んだカルボカチオンの安定性は？



通常のビニル基が付加したものとは異なる構造を有するポリマーとなる

9

9

カチオン重合の開始剤

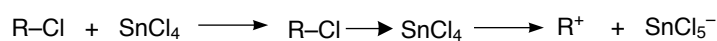
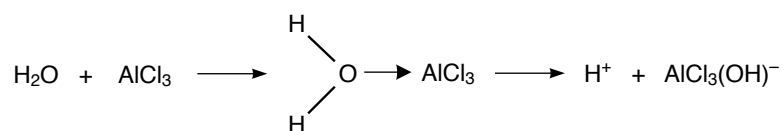
BF₃, AlCl₃, SnCl₄, TiCl₄, SbCl₅ など Friedel-Crafts 触媒

これらは単独で重合を開始しない

プロトンやカルボカチオンを生成する可能性のある化合物の共存が必要

H-OH, R-OH, R-Cl など ルイス塩基

ルイス酸に配位し分極が強まりイオン化しやすくなる



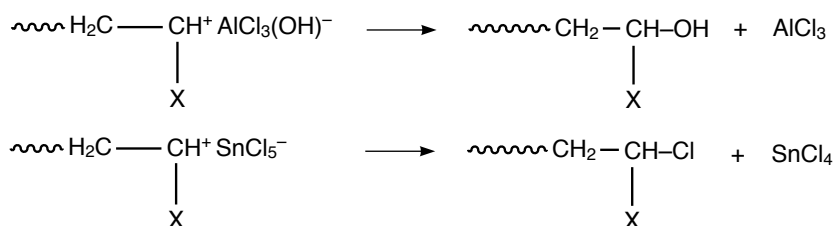
10

10

H⁺やR⁺に対するアニオン：AlCl₃(OH)⁻, SnCl₅⁻= 対イオン (counter ion)

成長反応の速度に大きな影響を与える

対イオン中のいずれかの基が成長ポリマー末端のカチオンに求核的に反応し安定な結合を作る
→ 停止 あるいは連鎖移動反応



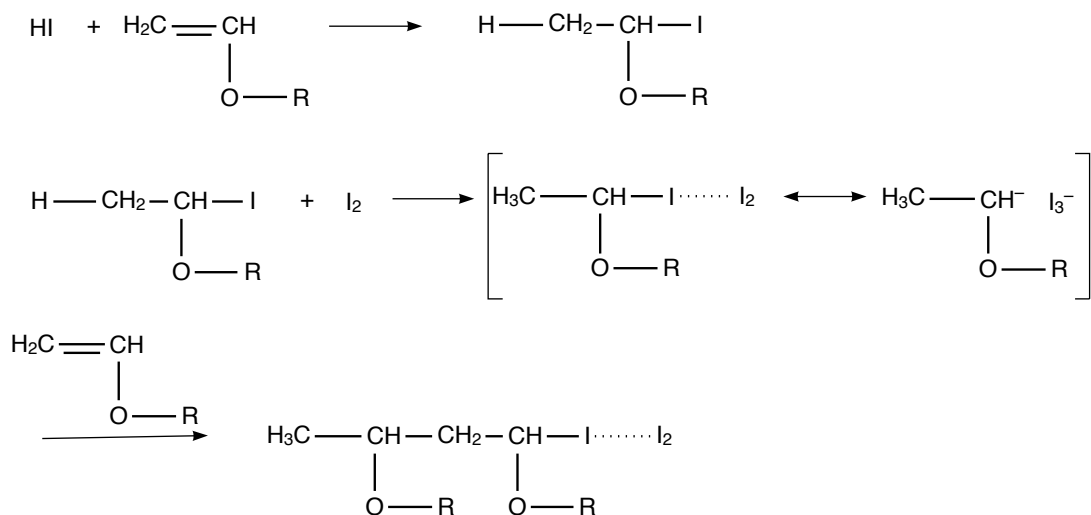
停止、連鎖移動のいずれになるかは、
ルイス酸、置換基Xに依存するポリマー末端のC-OH C-Clの反応性による

一般的に
ハロゲン化アルキルとルイス酸の組み合わせでできる活性種の対イオンの求核性は低い
→ 高重合体生成に適する

11

11

ビニルエーテルのカチオン重合



12

12

イオン共重合

ラジカル重合の反応性：ラジカルの共鳴安定化

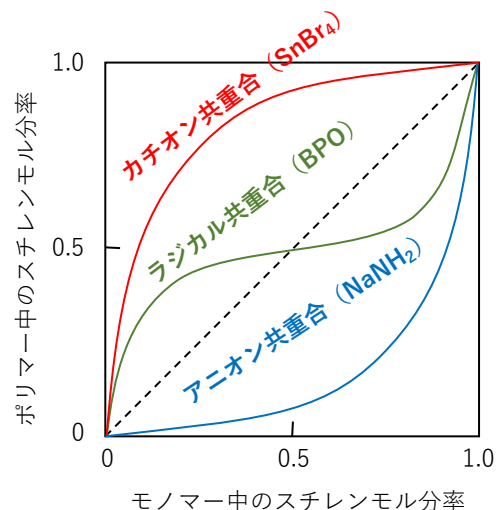
イオン重合の反応性：成長活性種の極性の寄与大
成長末端：イオンまたは分極した共有結合

スチレンとメタクリル酸メチルの共重合
いずれも共役型モノマー

ラジカル共重合：両者の反応性は同程度

アニオン共重合：電子吸引性基を有するメタクリル酸メチルリッチ

カチオン共重合：電子供与性基を有するスチレンリッチ



スチレンとメタクリル酸メチルの共重合曲線
重合方法による比較 (図6.1 教科書p. 110)

13

13

第14回講義のまとめ

付加重合III

- カチオン重合
- イオン共重合

第14回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第14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14回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題を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。

到達度評価について

対面で実施

2025年1月20日（月）1限 302教室

14

14