

高分子化学

第8回講義

担当：菊池明彦

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

1

1

第8回講義

付加重合I

ポリマーの重合度

連鎖移動反応

ポリマーへの連鎖移動反応

— 枝分かれ —

2

2

ポリマーの重合度

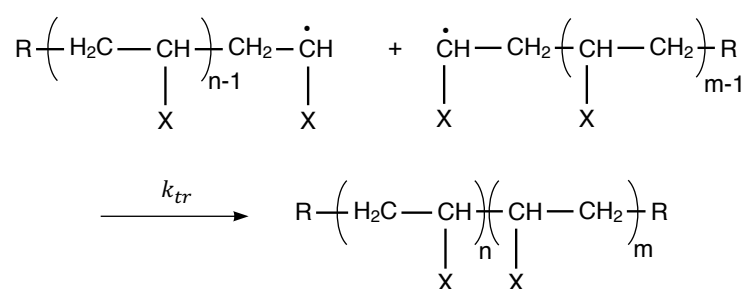
重合の副反応

前回の講義で扱った重合反応の素反応： 開始 成長 停止

停止反応：成長ポリマーラジカル同士が結合して停止反応が起こる

→ 生成ポリマーの平均重合度 = 成長反応連鎖の長さの 2 倍

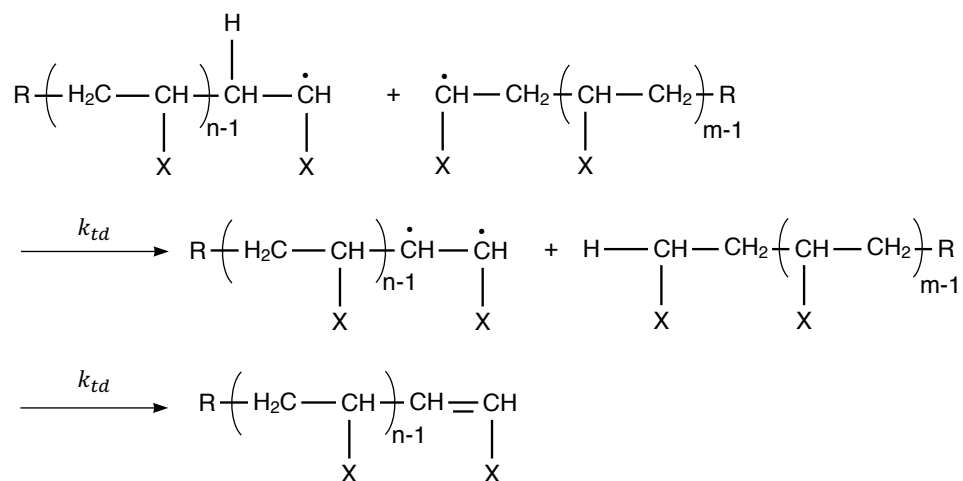
再結合停止 (Recombination termination reaction)



3

3

不均化停止 (Disproportionation termination reaction)



成長反応連鎖長と重合度は一致

4

4

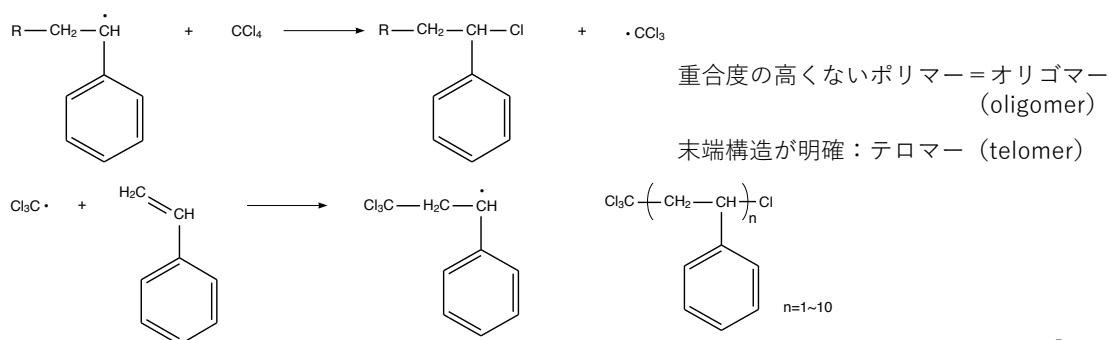
連鎖移動反応

例) トルエン中でのスチレンの重合

前回の講義を思い出そう。 高分子量のポリスチレンが生成

問い：重合反応に関わるC=C以外の結合（例えばC-Hなど）結合あるいは開始剤や溶剤に存在する結合に対しラジカル置換反応は起こりうる？

四塩化炭素（CCl₄）中でスチレンの重合を行う



5

5

前ページの一連の反応： **連鎖移動反応** (Chain transfer reaction)

反応連鎖の長さ（＝重合度）は成長反応速度と停止反応速度・連鎖移動反応の速度の兼ね合い

連鎖移動が起こらない場合

$$\nu = \frac{\text{成長反応速度}}{\text{停止反応速度}} = \frac{k_p[M\cdot][M]}{2k_t[M\cdot]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t(f\frac{k_d}{k_t})^{\frac{1}{2}}[I]^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_p}{2(fk_dk_t)^{\frac{1}{2}}} \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}}$$

再結合停止： $x_n = 2\nu$ 不均化停止： $x_n = \nu$

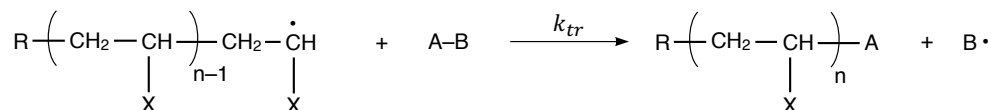
重合度は $\frac{1}{[I]^{\frac{1}{2}}}$ に比例 $\frac{1}{[I]^{\frac{1}{2}}}$ に反比例

重合度の高いポリマーを得るには

6

6

連鎖移動反応が溶媒A-Bに起こる場合



$$x_n = \frac{k_p[M \cdot][M]}{2k_t[M \cdot]^2 + k_{tr}[M \cdot][A-B]}$$

連鎖移動が起こる場合の数平均重合度： x_n

連鎖移動が起こらない場合の数平均重合度： $x_{n,0}$

$$\frac{1}{x_n} = \frac{1}{x_{n,0}} + \frac{k_{tr}[A-B]}{k_p[M]}$$

実験的に $\frac{[A-B]}{[M]}$ を変えて x_n を測定すると直線の傾きから $\frac{k_{tr}}{k_p}$ が求まる

$\frac{k_{tr}}{k_p}$: 連鎖移動定数 (chain transfer constant)

7

7

表4.1 種々溶媒中でのスチレン、メタクリル酸メチルの重合における連鎖移動定数

溶媒	スチレン(60°C)	メタクリル酸メチル(80°C)	(教科書p. 65より)
ベンゼン	0.8×10^{-5}	0.75×10^{-5}	
シクロヘキサン	0.24×10^{-5}	1.00×10^{-5}	
トルエン	1.25×10^{-5}	5.25×10^{-5}	
エチルベンゼン	6.7×10^{-5}	13.5×10^{-5}	
イソプロピルベンゼン	8.2×10^{-5}	19.0×10^{-5}	
四塩化炭素	9.2×10^{-3}	23.9×10^{-5}	
ドデシルメルカプタン	19	—	

スチレンの重合の場合

ベンゼン中に比べ四塩化炭素中では約 1000 倍溶媒への連鎖移動が起こりやすい

R-SHをもつメルカプタンでは連鎖移動がより起こりやすい

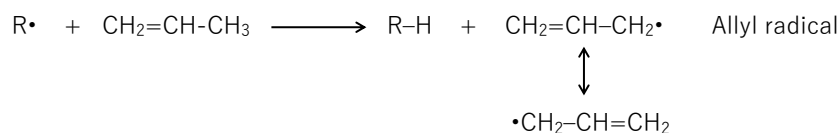
→ 積極的に連鎖移動を行い重合度を調節するために用いることができる

= 連鎖移動剤 (Chain transfer agent)

8

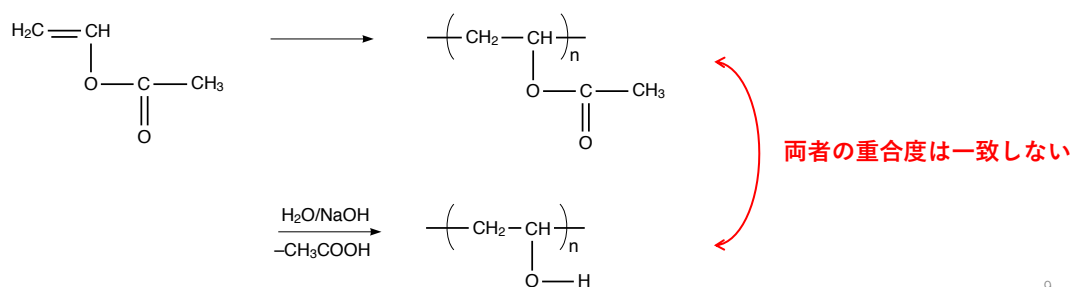
8

モノマーへの連鎖移動



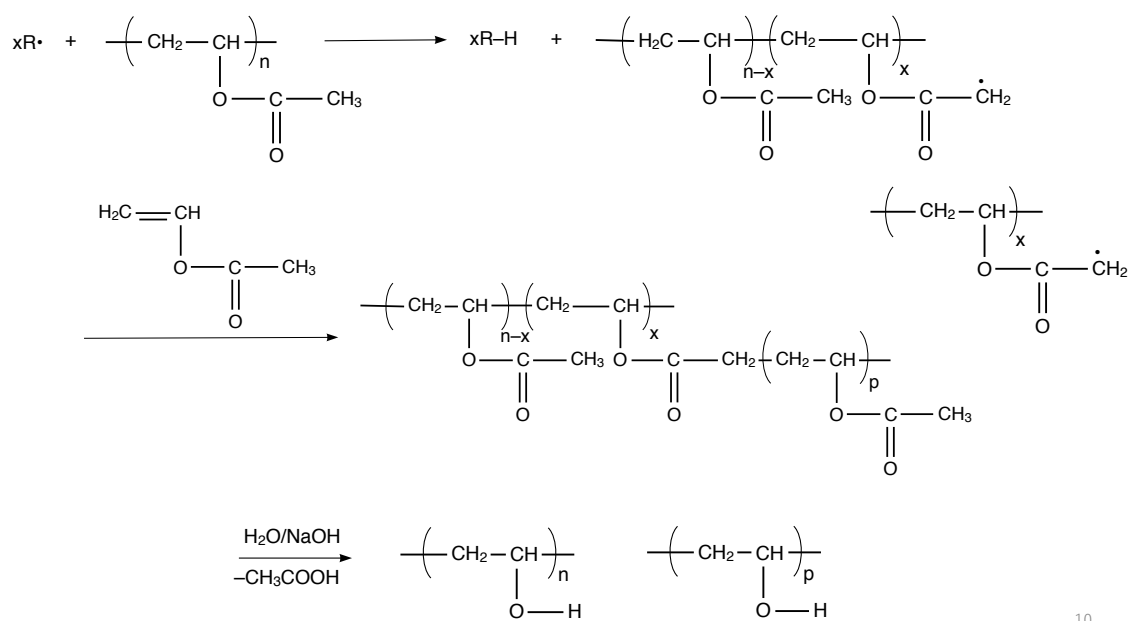
ポリマーへの連鎖移動

ポリマーへの連鎖移動：量的寄与は小さいが生成ポリマーの性質に大きな影響を及ぼしうる



9

9

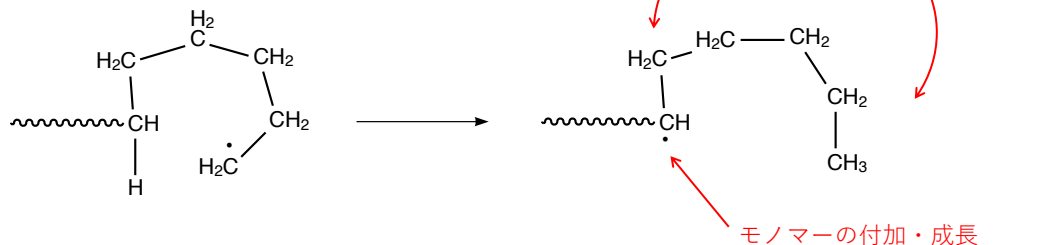


10

10

主鎖のC-H結合における連鎖移動

例) エチレンの高温・高圧下での重合



高密度ポリエチレン
(High density PE; HDPE)

密度：0.942以上
高引張り強度・耐衝撃性
耐寒性（ $\sim -80^{\circ}\text{C}$ ）
延伸により強度増
ロープ、漁網、ポリバケツ、ポリタンクなど



低密度ポリエチレン (Low density polyethylene; LDPE)

密度：0.91~0.93未満
軟質ポリエチレン
フィルム成形すると透明：エアキャップ
耐水・耐薬品性
耐衝撃性
ゴミ袋、散水ホース、衛生手袋など

11

11

第8回講義のまとめ

付加重合I

- ポリマーの重合度
- 連鎖移動反応
- ポリマーへの連鎖移動反応
- 枝分かれ—

第8回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第8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8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。

12

12