

2. 6 イオン重合（カチオン重合，アニオン重合）

a. ビニル化合物の重合

ビニル化合物は，分子内にビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）を持つ化合物である。主なビニル化合物として，エチレン，スチレン，酢酸ビニルなどがある。

ビニル化合物を重合させる触媒には次の三種類がある。

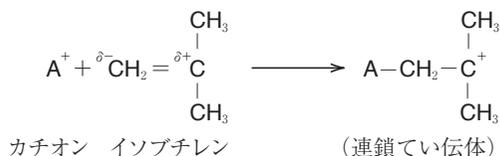
- ① ラジカルを発生させる触媒
- ② 強酸およびフリーデルクラフツ型触媒であるルイス酸
- ③ 強アルカリまたはナトリウム（Na），ナトリウムアミン（ NaNH_2 ）および有機金属化合物のルイス塩基

b. イオン重合の概念

重合反応を推進する活性種がイオンであり，イオン反応で重合が進行する場合をイオン重合と呼ぶ。カチオン，またはアニオンが活性種となる。

ブチルゴムの原料であるイソブチレン（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ）は，ビニリデン基の部分が負に帯電（ δ^- ）し，分極している。これは，ビニリデン基の二重結合に π 電子があり，しかも，メチル基は電子供与的であるためである。

負に帯電しているためイソブチレンモノマー同士は，互いに反発し合い，ラジカル重合を起こしにくい。そこで，イソブチレンを重合させるときは，正に帯電している開始剤であるカチオン A^+ と反応させる。



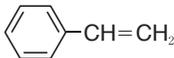
●図2-11 イソブチレンと開始剤の反応

この反応により，重合中間体は正に帯電し，イソブチレンとの反応が持続する。この正に帯電した重合中間体のような，連鎖反応を担う主役の活性種を連鎖てい伝体という。

開始剤としてカチオンが良いか，アニオンが良いかは，モノマーの種類によって異なる。表2-3にビニル化合物の重合反応における選択性を示す。



○表2-3 ビニル化合物の重合反応における選択性

モノマー	ラジカル 重合	イオン重合	
		カチオン	アニオン
イソブチレン $\text{CH}_2=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	×	○	×
スチレン 	○	○	○
エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	×	×	○
塩化ビニル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	○	×	×
酢酸ビニル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$	○	×	×
アクリロニトリル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	○	×	○

※ ○は可, ×は不可を示す

「高分子合成化学」, 山下雄也監修, 東京電機大学出版局をもとに作成

c. カチオン重合

カチオン重合の触媒には, 水素酸, ルイス酸などが用いられる。

① 水素酸

硫酸 (H_2SO_4), 塩化鉄(III) (FeCl_3), 過塩素酸 (HClO_4), 塩酸 (HCl), 臭化水素 (HBr), フッ化水素 (HF) などの H^+ (プロトン) を出すもの

② ルイス酸 (たとえば金属ハロゲン化物)

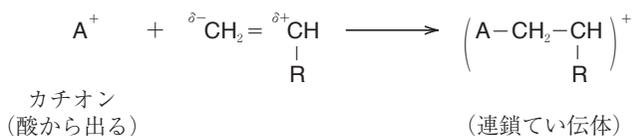
塩化ベリリウム (BeCl_2), 塩化カドミウム (CdCl_2), 塩化亜鉛 (ZnCl_2), フッ化ホウ素 (BF_3), 塩化アルミニウム (AlCl_3), 塩化チタン (TiCl_4) など

③ カチオンを発生させるもの

ヨウ素 (I_2), 過塩素酸銀 (AgClO_4) など

ビニル化合物以外にも, アルデヒドなどカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) を持つものや環状エーテルなどもカチオン触媒で重合する。

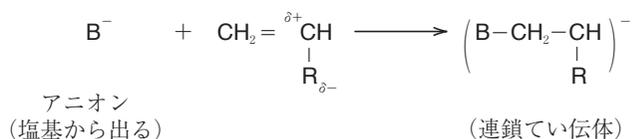
カチオン重合の停止は、プロトンの脱離やアニオンとの反応などによりなされる。



●図2-12 カチオン重合の概念図

d. アニオン重合

電気陰性度の高い官能基が結合しているビニル化合物は、塩基あるいは求核試薬によりアニオン重合を起こす。開始はモノマーにアニオンが付加し起こる。



●図2-13 アニオン重合の概念図

2.7 配位重合

エチレン、プロピレンは二官能性分子で、一般的な化合物であるにもかかわらず、重合の難しい分子であった。

初期のエチレンの重合は、高温高压化のラジカル重合が行われたが、重合物の密度は0.915～0.925g/cm³と低く、構造も枝分かれが多かった。

しかし、チーグラ（ドイツ）とナッタ（イタリア）によって開発されたチーグラ-ナッタ触媒を使うと、常温常圧でも重合が可能になった。この方法で重合すると、重合物の密度は0.94～0.96g/cm³と高く、しかも直鎖状構造で、結晶化しやすいものが得られるようになった。

エチレン、プロピレンなどのビニルモノマーが、触媒の活性中心金属に配位した後、新たなモノマーが金属-アルキル結合に挿入することにより重合が進行するため、この重合は配位重合と呼ばれている。

近年は、チーグラ-ナッタ触媒に替わって、カミンスキー触媒などシングルサイト触媒を用いた重合が主流になっている。



ワンポイント

ラジカル

原子軌道でも分子軌道でもあるひとつの軌道は、スピンの向きが反対の2個の電子で満たされている。これで軌道は安定で反応性も示さない。他方、不安定ではあるが、軌道に電子がひとつしか入っていない反応性の高い化学種 (chemical species) もあり、これをラジカル (フリーラジカル) もしくは遊離基と呼んでいる。

ラジカルは、化学反応を起こすのに十分なエネルギーをもっているので、他の分子と反応して、付加、置換、引抜き、転移および分解などの反応を引き起こす。また、ラジカルとラジカルが反応し (結合を不均化して) 共有結合を形成する場合もある。

表2-4に、ラジカルを発生させる化合物とラジカル発生反応を示す。

○表2-4 ラジカルを発生させる化合物と反応

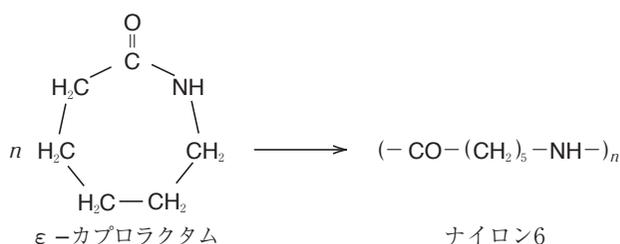
化合物	反応
有機過酸化物, アゾ化合物, 有機金属化合物	熱分解
過酸化物, アゾ化合物, カルボニル化合物, 硫黄化合物, ハロゲン化合物	光分解
過酸化物と有機または無機の還元剤系	酸化還元反応
芳香族アニオンラジカル, 電極反応	電子移動

ラジカルは不対電子を持つので常磁性であり、電子スピン共鳴吸収法 (ESR) で検出される。また、一般にはラジカルは不安定で、例えばビニル重合におけるラジカルの寿命は1~10秒である。

2.8 開環重合

連鎖重合のうち、環状のモノマーが環を開くことによって反応し、ポリマーを作る重合を開環重合という。

ナイロン（ポリアミド）の一種であるナイロン6は、環状化合物である^{イシロン}ε-カプロラクタムを原料として、アニオン重合によって工業化されている。ナイロン6生成の化学反応式を図2-14に示す。



●図2-14 開環重合によるナイロン6の生成

2.9 逐次重合（重縮合、重付加、付加縮合）

連鎖反応で鎖長を伸ばす連鎖反応に対し、逐次重合では、モノマーまたはポリマーが有する官能基が反応し、鎖長は次第に長くなる。たとえば、モノマーとモノマーが反応すると二量体になり、二量体と二量体が反応すると四量体になる。

逐次重合は、重縮合（縮合重合）、重付加、付加縮合に分類される。

a. 重縮合

重縮合では、ポリマーは、酸性末端とアルカリ性末端との反応を逐次進行させる中和反応、酸とヒドロキシル基との反応で進行させるエステル反応などで、鎖長を延ばす。

重縮合によるナイロン（ポリアミド）は、ジアミン（ $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ ）とジカルボン酸（ HOOC-R'-COOH ）から合成される、一般式は $(-\text{R-NH-CO-})_n$ である。

ナイロンには、分子構造の違いにより多くの種類があるが、繊維やプラスチックとして広く使われているのはナイロン66である。ナイロン66生成の化学反応式を図2-15に示す。

