

# 高分子合成反応の特徴 後編

## 代表的な連鎖重合の特徴

### ★ビニル化合物の連鎖重合

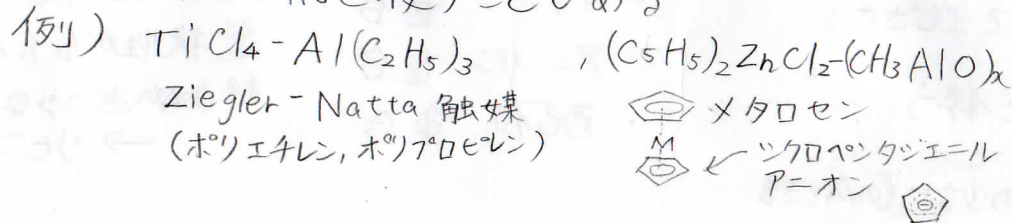


このときXにより有利な活性種が異なる

X	重合形式	活性種の構造
$-\text{OOR}, -\text{COR}, -\text{CN}$	ラジカル重合	$\sim \text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\dot{\text{C}}\text{H}}$
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{OR}$	カチオン重合	$\sim \text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}(\text{X})$
$-\text{COR}, -\text{CN}$	アニオン重合	$\sim \text{CH}_2-\overset{-}{\text{C}}\text{H}(\text{X})$
$-\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$	配位重合	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{M}}{\text{C}}\text{H}(\text{X})$ (M: 金属, L: 配位子)

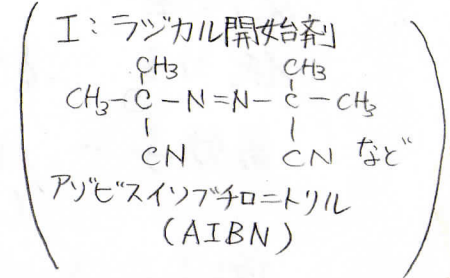
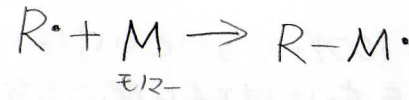
ラジカル重合以外では活性部分の近くに対イオンや金属錯体が存在 → 成長速度や立体構造に強い影響を与える

配位重合に使われる錯体は種類が多く、メタロセン開始剤を使うこともある

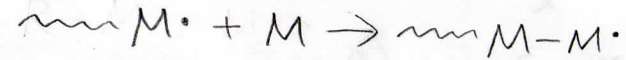


### ★連鎖重合の素反応 (ラジカル重合の場合)

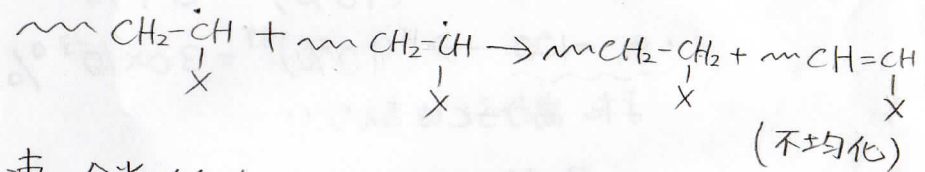
・開始反応



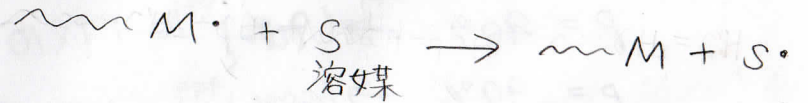
・成長反応 (生長反応)



・停止反応



・連鎖移動反応

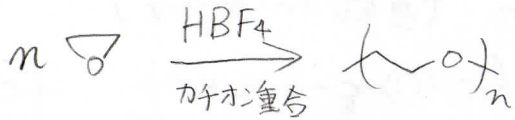


停止反応や連鎖移動反応が起こりやすいと、高分子量体が得にくくなる

イオン重合でも似た素反応だが、対イオンの存在により複雑化する

☆ヘテロ原子を主鎖に含む高分子

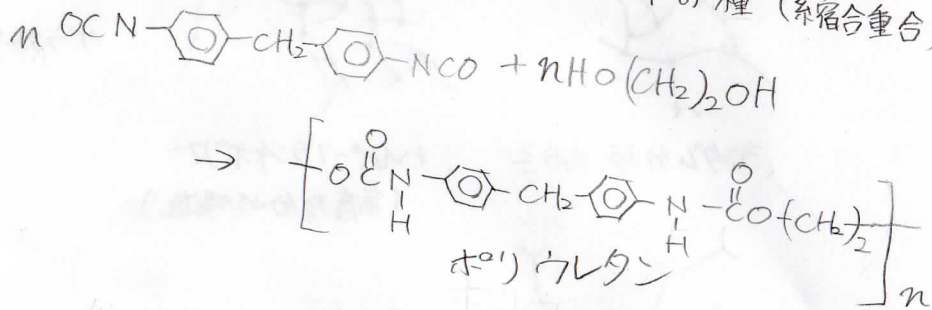
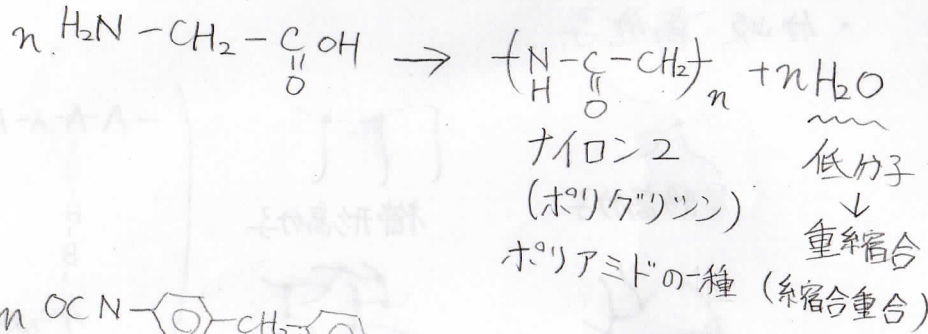
・連鎖 → 開環重合



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

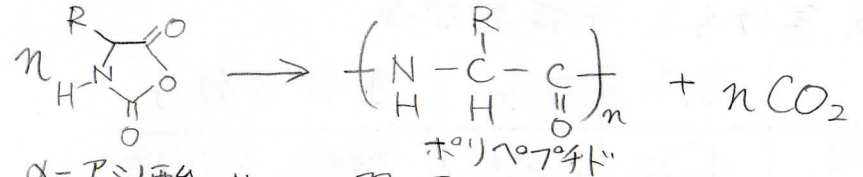
環ひずみの解消  
が反応のトリガー

・非連鎖 → 重縮合, 重付加



低分子の脱離を伴わない → 重付加  
(付加重合)

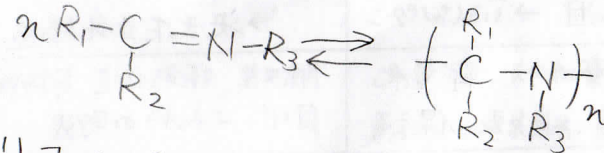
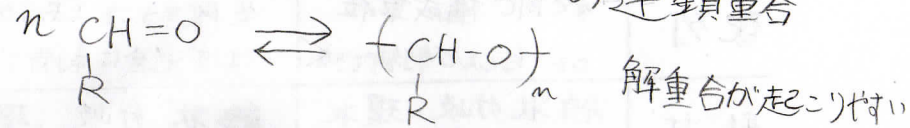
・縮合的連鎖重合



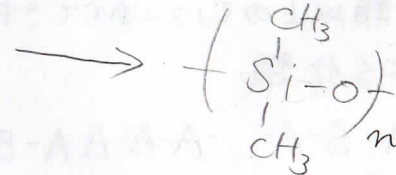
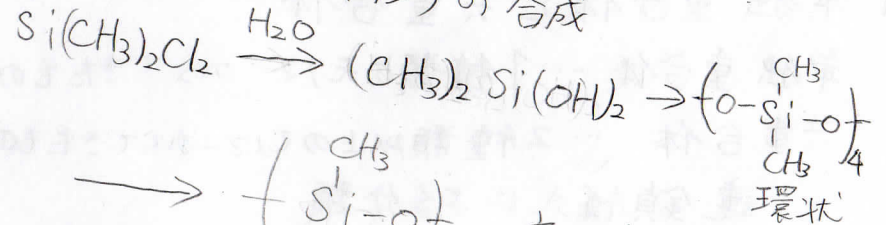
α-アミノ酸-N-  
カルボン酸無水物  
(NCA)

開環と縮合が同時に起こる重合  
→ 開環脱離重合

・ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, イミンの連鎖重合



・シリコーン (ポリシロキサン) の合成



高い安定性  
直鎖の場合  
n < 2000 油状  
n > 5000 ゴム状  
分枝やアシル基 樹脂