

化学モノグラフ 15

改訂 高分子合成の化学

大 津 隆 行 著

大 津 隆 行

1929年 大阪府に生まれる
1951年 大阪理科大学工学部卒業
現 在 大阪市立大学工学部教授
専 攻 高分子化学
理学博士

改訂高分子合成の化学

著 者 大 津 隆 行

発行者 曾 根 寿 明

第1版 第1刷 1968年7月10日

発行所 株式会社同人

第2版 第1刷 1979年1月10日

(607) 京都市山科区西野野色町5-4
電話075(592)6649(代): 振替京都5702

第2版 第2刷 1979年7月10日

印刷所 尼崎印刷株式会社

定価 2300円

製本所 大日本製本紙工株式会社

Printed in Japan

3043-022015-0921

© T. Otsu 1979

まえがき

1968年、それまでの高分子合成化学の講義原稿をもとに学部ならびに大学院学生用の教科書として「高分子合成の化学（化学モノグラフシリーズ15）」を出版した。激しく進歩するこの分野の化学を、内容的にバランスを保ちつつ要領よく解説するためには、できるだけ基礎の立場より高分子合成全般をながめ、少なくともその原理と特徴をしっかり身につけてもらうことが一番と考え、この点に主眼をおいてまとめた。その後、読者からの要望もあって、1972年に多くの方がたの協力を得て「高分子合成の実験法」（木下雅悦氏と共著、化学同人刊）を姉妹書として刊行した。

幸いに、前書はかなりの大学で教科書として採用していただいた。しかし、その後10年を経過した現在、多くの部分で改訂する必要性が生じた。そのような点を改訂してでき上がったのが本書である。もちろん、前書の趣旨は生かしてある。改訂のおもな点は、図をいくらか小さくして内容を加筆したことと、一つの章で取り扱った高分子の化学反応を二つの章に分けて解説したことである。また、改訂に当たって最近国際的にまともなところのある高分子命名法ならびにSI単位に改めるかどうかで迷ったが、今回の改訂では見送ることとし、末尾に本書で引用されている高分子の命名と単位の換算表などを、簡単につけるにとどめた。

本書では、1章で高分子合成の勉強ならびに研究を始めるに当たって、最少限知っておかねばならない程度の高分子の構造と物性を取り扱った。ついで2章では、高分子合成の基礎と実験法について述べ、3章から14章でいろいろな高分子合成反応について詳しく解説した。とくに、ビニル化合物の重合、重縮合反応ならびに高分子の化学反応は、高分子合成の大きな柱であるので、詳しく述べた。なかでも、ラジカル重合については基礎を十分に把握していただくために、3章から5章まで多くの紙数を費やした。文献も詳しく入れたいと思ったが、教科書であるため、とくに歴史的に重要なものを中心に取り上げるにとどめ、各章の終わりにおもな参考書をあげておいた。

本書をまとめるに当たって、各章末に示した多くの高分子科学関係の成書を参考にさせていただいた。これら成書の著者に、ここで厚く謝意を表したい。また、前書の執筆以来ずっとご鞭撻を賜った大阪市立大学名誉教授 井本 稔先生、ならびに本書の出版に際していろいろとご尽力を賜った植下定一、飯岡俊一郎、中津雅夫、棚橋俊之の諸氏をはじめ編集部の方がたに感謝する

1978年12月6日

大 津 隆 行

目 次

1 高分子とその特性	1
1.1 高分子の定義	1
1.2 高分子の分類	2
1.3 高分子の化学構造	4
1.4 高分子の固体構造	6
1.5 高分子の特性	8
1.5.1 高分子と低分子の違い	8
1.5.2 多分散性と平均分子量	9
1.5.3 高分子の熱的性質	12
1.5.4 高分子の力学的性質	15
1.5.5 高分子の溶解	18
高分子関係のおもな参考書	25
2 高分子合成の基礎	27
2.1 はじめに	27
2.2 高分子合成反応の原理	27
2.3 高分子合成反応の分類と特徴	32
2.4 ビニル化合物の重合	34
2.4.1 ビニル化合物の重合の形式	34

2.4.2	ビニルモノマーの構造と重合性	36
2.4.3	ビニル重合の方法	38
2.4.4	ビニル重合の研究手法	40
2.4.5	重合速度の測定法	42
	本章のおもな参考書	44
3	ラジカル重合 (I) —— 速度論と開始剤 ——	45
3.1	ラジカル	45
3.2	ラジカル重合の素反応	47
3.3	ラジカル重合の速度論	50
3.3.1	重合速度式	50
3.3.2	数平均重合度式	53
3.4	素反応の絶対速度定数の測定	56
3.4.1	非定常状態速度の解析より τ の測定	56
3.4.2	回転セクター法	57
3.5	ラジカル重合の開始剤	59
3.5.1	開始剤	59
3.5.2	二元開始剤(レドックス開始剤)	66
3.5.3	光増感剤	69
	本章のおもな参考書	70
4	ラジカル重合 (II) —— 素反応機構 ——	71
4.1	開始反応	71
4.1.1	熱重合の開始機構	71
4.1.2	光および放射線重合の開始機構	72
4.1.3	開始剤による開始機構	74
4.2	生長反応	79
4.2.1	生長反応の速度	79
4.2.2	生長反応におけるモノマーの競争付加	82
4.3	停止反応	86
4.3.1	2分子停止	88
4.3.2	1分子停止	91
4.3.3	1次ラジカル停止	93
4.4	連鎖移動反応	93

4.4.1	モノマーへの連鎖移動反応	95
4.4.2	開始剤への連鎖移動反応	96
4.4.3	溶媒への連鎖移動反応	96
4.4.4	ポリマーへの連鎖移動反応	100
4.5	重合の禁止と抑制	101
4.5.1	安定ラジカル	102
4.5.2	付加型の禁止・抑制剤	103
4.5.3	連鎖移動型の禁止・抑制剤	104
	本章のおもな参考書	105
5	ラジカル重合(Ⅲ)——共重合とモノマーの反応性——	107
5.1	ラジカル共重合	107
5.2	共重合組成式の誘導	108
5.3	モノマー反応性比(r_1 および r_2)	109
5.3.1	r_1 および r_2 の意味	109
5.3.2	r_1 および r_2 の求め方	111
5.4	交互共重合	114
5.5	Q, e 論	116
5.5.1	モノマーの Q 値	117
5.5.2	モノマーの e 値	120
5.5.3	Q, e 値からみたラジカル単独重合性	121
5.6	Q, e 論の改良と関連の取扱い	123
5.7	モノマーの反応性に関する理論的取扱い	124
5.7.1	Evans の取扱い	124
5.7.2	局在化法	126
5.7.3	共役安定化エネルギー	127
5.7.4	フロンティア電子密度	128
5.8	共重合速度	129
	本章のおもな参考書	132
6	イオン重合(Ⅰ)——ビニルモノマーのイオン重合の特徴と カチオン重合——	133
6.1	イオン重合の特徴	133
6.1.1	ラジカル重合との違い	133

6.1.2 カチオン重合とアニオン重合	136
6.2 カチオン重合	137
6.2.1 触媒と共触媒	137
6.2.2 溶媒	138
6.2.3 カチオン重合の速度論	138
6.2.4 カチオン重合の素反応	139
6.3 カチオン共重合	144
本章のおもな参考書	146
7 イオン重合 (II) ——ビニルモノマーのアニオン重合——	147
7.1 はじめに	147
7.2 アニオン重合のしやすさ	148
7.2.1 モノマーおよび触媒	148
7.2.2 溶媒	148
7.3 アニオン重合	149
7.3.1 開始反応	149
7.3.2 生長反応	151
7.3.3 停止ならびに連鎖移動反応	154
7.3.4 アニオン共重合	157
7.4 リビングポリマー	158
7.5 Ziegler-Natta 系触媒による配位アニオン重合	161
本章のおもな参考書	165
8 イオン重合 (III) ——カルボニル化合物の重合と開環重合——	167
8.1 はじめに	167
8.2 アルデヒドの重合	168
8.2.1 ホルムアルデヒドの重合	168
8.2.2 アセトアルデヒドの重合	169
8.2.3 その他のアルデヒドおよびケトンの重合	170
8.3 環状化合物の開環重合	170
8.3.1 開環重合モノマーと開環重合性	170
8.3.2 環状エーテルの開環重合	172
8.3.3 環状ホルマールの開環重合	178
8.3.4 ラクトンの開環重合	180

8.3.5	ラクタムの開環重合	181
8.3.6	環状イミノエーテルの異性化開環重合	182
8.3.7	環状オレフィンの開環重合	184
8.3.8	環状シロキサンの開環重合	185
8.3.9	環状ホスファゼンの開環重合	186
本章のおもな参考書		186
9	異性化重合と環化重合	187
9.1	はじめに	187
9.2	異性化重合	188
9.2.1	カチオン触媒による異性化重合	188
9.2.2	アニオン重合における異性化重合	192
9.3	環化重合	194
9.3.1	非共役ジビニル化合物の環化重合	194
9.3.2	跨環重合	198
9.3.3	その他の化合物の環化重合	199
本章のおもな参考書		200
10	脱離重合と重付加反応	201
10.1	はじめに	201
10.2	脱離重合	201
10.2.1	窒素脱離重合	202
10.2.2	二酸化炭素脱離重合	202
10.2.3	脱水素重合(酸化重合)	204
10.3	重付加反応	206
10.3.1	ジイソシアナートの重付加反応	207
10.3.2	ジイソシアナート以外の化合物の重付加反応	209
10.3.3	Diels-Alder 重合	210
10.3.4	1,3-dipolar cycloaddition による重合	213
10.3.5	ジオレフィンモノマーの光四点環化付加重合	213
本章のおもな参考書		214
11	重縮合反応	215
11.1	はじめに	215

11.2 重縮合の特徴と速度論	217
11.2.1 官能基の反応性	217
11.2.2 生成ポリマーの分子量とその調節	218
11.2.3 交換反応	222
11.2.4 分子量分布	222
11.3 重縮合の方法	224
11.4 線状の縮合系ポリマー	226
11.5 三次元重縮合	228
11.6 環化重縮合	232
本章のおもな参考書	233
12 付加縮合反応	235
12.1 はじめに	235
12.2 フェノール・ホルムアルデヒド樹脂	236
12.2.1 生成機構	236
12.2.2 硬化反応	239
12.3 尿素・ホルムアルデヒド樹脂	241
12.4 メラミン・ホルムアルデヒド樹脂	243
12.5 キシレン・ホルムアルデヒド樹脂	243
本章のおもな参考書	244
13 高分子の化学反応 (I) —— 分解反応 ——	245
13.1 はじめに	245
13.2 高分子の熱分解反応	246
13.2.1 主鎖切断を伴う熱分解	248
13.2.2 側鎖切断を伴う熱分解	253
13.2.3 高分子の燃焼と焼却	255
13.3 高分子の光分解	256
13.4 高分子の放射線分解	258
13.5 高分子の機械的分解	260
13.6 高分子の化学試薬による分解	261
13.6.1 加水分解	261
13.6.2 酸化解	263
13.7 高分子の微生物による分解	263
本章のおもな参考書	264

14 高分子の化学反応(Ⅱ)——高分子反応と機能性高分子——	265
14.1 はじめに	265
14.2 等重合度反応	265
14.2.1 等重合度置換反応	266
14.2.2 等重合度付加反応	270
14.2.3 分子内環化反応	272
14.3 橋かけ反応	273
14.4 ブロックおよびグラフトコポリマーの合成	275
14.5 高分子反応の特徴(高分子効果)	281
14.6 機能性高分子	283
14.6.1 酸化還元樹脂	284
14.6.2 高分子試薬	285
14.6.3 支台としての高分子の応用	285
本章のおもな参考書	287
付録1 SI 単位への換算	289
付録2 ポリマーの命名法	289
索 引	291

高分子とその特性

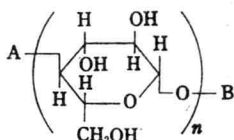
1.1 高分子の定義

高分子 (macromolecule, high polymer, polymer) とは、一般に分子量が 10,000 以上で、主として共有結合で連なっているような化合物である。しかし、10,000 という数字に特別な意味があるわけではない*。それは高分子の構造によって異なり、後述するように高分子としての性質を示すようになるのが、およそこの値という意味である。

もう一つ大切なことは、高分子はでたらめに原子が配列しているのではなく、ある構造単位が規則的に繰り返された構造よりなっていることである。たとえば、セルロース、ナイロン-66 およびポリ塩化ビニルでは、次ページの式のカッコの中に示したような単位が n 個繰り返して連なった構造を有している。

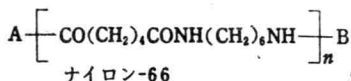
ここで、 n は平均重合度とよばれ、カッコ内の繰返し単位の分子量を n 倍したものが平均分子量を表すわけである。A および B は末端基とよばれ、高分子が生成する際の条件(開始剤など)によって決まる。通常の高分子では n は大きい値であるので、その組成式を表すときには無視される。

* 分子量が数百から数千以下(n で 2~100 以下)のポリマーはオリゴマー (oligomer) とよばれる。また、多くの熱硬化性樹脂の硬化前の高分子はプレポリマー (prepolymer) とよばれ、その分子量はふつう 100~3000 程度のオリゴマーである。



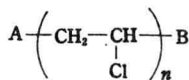
セルロース

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{もめん, 木材中}(n=7000\sim9000) \\ \text{レーヨン, セロハン中}(n=300\sim500) \end{array} \right.$



ナイロン-66

- $\left\{ \begin{array}{l} \text{衣料用}(n=100\sim150) \\ \text{成型用}(n=100\sim300) \end{array} \right.$

ポリ塩化ビニル
($n=800\sim1500$)

このような高分子化合物は天然に多く存在し、また多数のものが合成されている。これらは低分子にはみられない基質となりうる特性を有し、われわれの衣・食・住の生活に欠かせないものである。この原因は分子量が大きいことにほかならない。

1.2 高分子の分類

高分子はいろいろな観点より分類される。

もっとも簡単には、a) 天然に存在するもの、b) 純粹に合成されるもの、および c) 天然に存在する高分子を化学的に処理したもの、に大別される。

- a) 天然高分子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{天然無機高分子} \cdots \text{石棉, 雲母など} \\ \text{天然有機高分子} \cdots \text{セルロース, デンプン, タンパク質, ゴムなど} \end{array} \right.$
- b) 合成高分子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{合成無機高分子} \cdots \text{塩化ホスホントリルゴム, 合成雲母など} \\ \text{合成有機高分子} \cdots \text{ポリエチレン, アクリル樹脂, ポリアミド, ポリエステルなど} \end{array} \right.$
- c) 半合成高分子 $\left\{ \begin{array}{l} \text{半合成無機高分子} \cdots \text{ガラスなど} \\ \text{半合成有機高分子} \cdots \text{酢酸セルロース, 塩酸ゴムなど} \end{array} \right.$

また、高分子の繰返し単位のつながり方によっても分類することができる。すなわち次元によって次のごとく分類される。

- i) 一次元高分子…まっすぐ連なったもので、鎖状高分子(chain polymer)、線状高分子(linear polymer)とよばれる。

ii) 二次元高分子…平面に連なったもので、板状高分子(sheet polymer)、梯子状高分子(ladder polymer)などによばれる。

iii) 三次元高分子…三次元に広がって連なったもので、橋かけ(あるいは架橋)高分子(cross-linked polymer)、網状高分子(network polymer)とよばれる。

一次元高分子は適当な溶媒に溶け、また多くのものは加熱によって溶融し、冷却すると元の固体高分子に戻る性質(熱可塑性)を有している。このような一次元高分子は熱可塑性樹脂(thermoplastic resin)とよばれ、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル樹脂など多くの高分子が含まれる。ただし、ビニル系高分子のなかで繰返し単位がところどころで枝分れして連なっているものがある。このような高分子は枝分れ高分子(branched polymer)とよばれる。たとえば、低圧法ポリエチレンは線状高分子であるが、高圧法ポリエチレンは枝分れ高分子である。

これにたいしてフェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂などの硬化物は三次元高分子であり、溶融も溶解もしない。しかし、このような高分子も硬化前には粘稠な低分子量の熱可塑性樹脂(プレポリマー)であるが、加熱などによって三次元高分子に変化(硬化)するので、熱硬化性樹脂(thermosetting resin)とよばれる。熱可塑性および熱硬化性樹脂の分類は高分子の熱的な挙動から区別したものである。現在知られている合成高分子は一次元か、三次元の構造よりなっている。二次元高分子には石墨や雲母があるが、有機系の純粋な二次元高分子はいまだ合成に成功していない。

高分子はその性質、用途からも分類できる。すなわち、繊維、ゴムおよびプラスチックなどである。それぞれ繊維形成能のある高分子(ポリアミド、ポリエステル、セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンなど)、ゴム弾性を示す高分子(ポリブタジエン、ポリイソプレン、シリコンゴムなど)、およびプラスチック成型品として用いられるような高分子(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアミド、ポリエステルなど)である。

また、合成高分子については、高分子の生成する反応名や原料名、ある

いは生成高分子中の繰返し単位の一般名から区別することもできる(2章参照)。たとえば、次のごとくである。

付加重合体… $\left\{ \begin{array}{l} \text{ビニル重合体} \cdots \text{ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレン,} \\ \text{ポリ塩化ビニルなど} \\ \text{ジエン重合体} \cdots \text{ポリブタジエン, ポリイソプレンなど} \end{array} \right.$

開環重合体……ポリエーテル, ポリアミド, ポリエステルなど

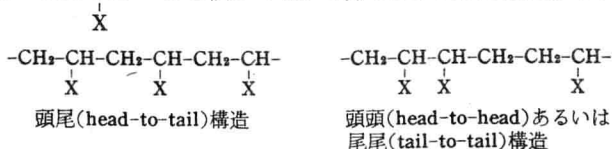
重付加高分子……ポリウレタン, ポリ尿素など

重縮合高分子……ポリアミド, ポリエステル, ポリカーボネート, アルキド樹脂など

付加縮合高分子……フェノール樹脂, 尿素樹脂, メラミン樹脂など

1.3 高分子の化学構造

1.1節で述べたように、高分子はある繰返し単位(repeating unit)*¹が連なった構造よりなっている。そのつながり方を、ビニル系高分子について、さらに細くながめると、各種の異性体構造が存在する。いま、繰返し単位、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-$ の3個のつながり方で示すと次の構造がある。



通常のビニル系高分子では、主として頭尾構造よりなることが証明されている。この場合にもXが同じ側にくるように連なったアイソタクチック(isotactic)構造と、反対側にくるように連なったシンジオタクチック(syndiotactic)構造の2種の立体異性体が存在する*²。

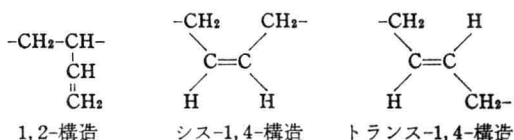


*¹ モノマー単位(monomer unit)ともよばれる。

*² このように立体異性体の生じる位置を1個含むポリマーをモノタクチックポリマー、1,2-ジ置換エチレンモノマーからのポリマーのように2個有する場合にはジタクチックポリマーと区別される。後者には、トレオジアイソタクチック、エリトロジアイソタクチックおよびシンジオタクチック構造がある。

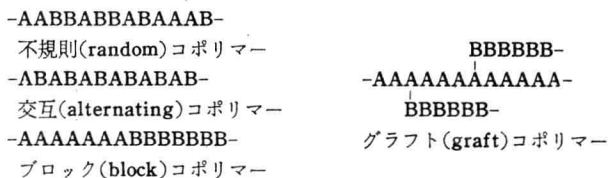
これらはポリマー鎖を軸方向に引き延ばして示してあるが、とくにアイソタクチックポリマーの場合には少しずつねじれ、らせん構造をとっている(図 7-3 および表 7-8 参照)。通常のビニル系高分子^{*1}では、アイソタクチックなつながりとシンジオタクチックなつながりが不規則にまざったような構造よりなっている。これはアタクチック(atactic)構造とよばれる。アイソタクチックおよびシンジオタクチック構造からなる高分子は特別な触媒や条件下で合成される(7.5 節参照)。

ジエン系高分子、たとえばポリブタジエンでは次の異性体構造が存在する^{*2}。



ただし、1,2-構造には 1,2-アイソタクチックと 1,2-シンジオタクチック構造がある。このような構造単位の含まれる割合によって、高分子の性質は著しく変化する。

2 種の異なった繰返し単位からなる高分子は^{*3}、コポリマー(共重合体 copolymer)とよばれるが、そのつながり方にも次の 4 種の構造が存在する。ただし、A および B は繰返し単位を示す。



この中で、グラフトコポリマーは枝分れ高分子であり、他のものは線状高分子である。もちろん、このような化学構造からなる高分子は、単一の

^{*1} 通常の条件下でのラジカル重合で合成したようなもの。

^{*2} ポリイソプレンでは、1, 2-, 3, 4-, シス-1, 4- およびトランス-1, 4- 構造がある。

^{*3} 3 種の繰返し単位からなる高分子はターポリマー(terpolymer)とよばれる。

繰返し単位からなる高分子(ホモポリマー homopolymer)と著しく性質を異にする。

1.4 高分子の固体構造

低分子の固体の場合には完全な(100%)結晶体か、あるいは完全な非結晶体のいずれかであるが、高分子固体の場合には一般に結晶している部分と結晶していない部分が共存している(二相構造)*¹。これは高分子のように長い分子ではからみ合っているために、かりに結晶核が生成してもその生長が起こりにくいためである。そこで高分子固体中には多数の結晶化した小さい部分(クリスタリット crystallite)が、非結晶体のなかに分散したような微細構造を有している〔図 1-1(b)および(c)〕のである*²。このことが高分子固体の特徴である。

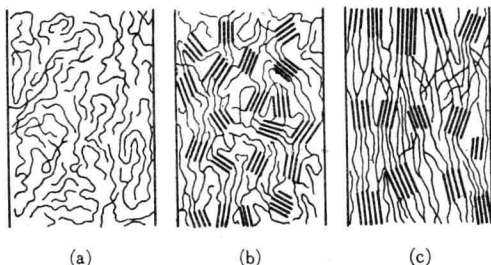


図 1-1 高分子の固体構造

- (a) は 100% 非結晶高分子(ゴム)
 (b) はクリスタリットが無秩序に配列した高分子(プラスチック)
 (c) は延伸によりクリスタリットが配列した高分子(繊維)

このような高分子固体を延伸すると図 1-1(c)のようにクリスタリットの配向が起こり、同時にその生長がみられる。クリスタリットの構造は X 線回折によって明らかにされ、ポリビニルアルコールの場合には $\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\text{O-}$

*¹ ゴムやフェノール樹脂などのように 100% 非結晶体や、高分子単結晶のように 100% 結晶体がある。

*² 瀬戸内海のようにたくさんの小さい島が散らばってあることを連想していただきたい。また、クリスタリットには 1 点を中心に放射状に配向した球晶(spherulite)を形成している場合やラメラ構造をとる場合がある(図 1-3 参照)。