

大有機化学

第廿二卷

合成高分子化合物 I

大有機化学

22

合成高分子化合物 I

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久保田 尙志	大阪市立大学教授・理学博士
後藤 良造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思いあきらめた人さえ少くなかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のはきたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでずい分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和 32 年 5 月

小 竹 無 二 雄

第 22 卷 合成高分子化合物 I

執 筆 者

むら 村	はし 橋	しゆん 俊	すけ 介	大阪大学理学部 教授，理学博士
たに 谷		ひさ 久	も 也	大阪大学理学部 助教授，理学博士
ゆう 結	き 城	へい 平	めい 明	大阪大学理学部 講師，理学博士
もり 森	もと 本	し 史	ろう 郎	大阪大学理学部 講師 理学博士
の 野	ざくろ 桜	しゆん 俊	いち 一	大阪大学理学部
さのき 榊	ばら 原	しゆん 俊	べい 平	大阪大学理学部
い 伊	とう 藤	やす 安	まさ 正	大阪大学南校
はき 萩	はら 原	のぶ 信	え 衛	大阪大学産業科学研究所，理学博士
みの 箕	うち 浦	ゆう 有	じ 二	大阪市立大学理工学部，助教授
きり 桐	やま 山		しげる 茂	大阪市立大学理工学部

(執 筆 順)

装 幀 原 弘

目 次

ま え が き	1
1. 概 論	村橋俊介・3
1.1 合成高分子とは	3
1.2 高分子物質の分類	5
1.3 高分子の生成	6
1.4 高分子生成反応の分類	10
1.5 低分子化合物の純度と高分子	12
1.6 高分子の特徴づけ, 分子量	13
1.7 分子量分布と平均分子量	19
1.8 高分子固体融点いわゆる二次転移点	21
1.9 高分子物質の結晶度	23
1.10 ゴム, プラスチック, 繊維と高分子の加工	24
1.11 分子間凝集力および分子の対称	26
1.12 高分子鎖の配位とゴム状弾性	27
1.13 高分子の機械的性質	29
1.14 高分子物質の溶解と反応	31
1.15 構造粘度	35
1.16 高分子の崩解	36
1.17 高分子化学一般の叢書	36
2. 不飽和単量体の重合 (付加重合) に関する概説	谷 久也・38
2.1 ラジカル重合	41
2.2 イオン重合	72
2.3 共 重 合	81
2.4 重合体の構造	93
2.5 ビニル重合体の化学反応	104
2.6 高エネルギー放射線の作用	106
3. ポリエチレン, ポリ α -オレフィンおよびエチレンの共重合体	野桜俊一・113

3.1	ポリエチレン	113
3.2	ポリ α -オレフィン	137
4.	イソブチレンの重合	萩原信衛 142
4.1	イソブチレンの製法, 性質	142
4.2	イソブチレンの重合	143
4.3	イソブチレンの共重合	149
5.	環状ビニル化合物の重合体および共重合体	結城平明 154
5.1	スチレンの重合体および共重合体	154
5.2	スチレンの誘導体およびその重合体	176
5.3	そのほかのビニルアリアル誘導体の重合体	205
5.4	複素環式化合物の C-ビニル誘導体の重合体	212
5.5	そのほかの環状不飽和単量体の重合体	222
6.	ハロゲン化モノオレフィンの重合体	村橋俊介・榊原俊平 232
6.1	モノハロゲン化エチレンの重合体	232
6.2	ジハロゲン化エチレンの重合体	254
6.3	トリハロゲン化エチレンの重合体	267
6.4	テトラハロゲン化エチレンの重合体	269
6.5	プロペンまたはそれ以上の炭素数を有する ハロゲン化モノオレフィンの重合体	279
7.	アクリル酸とそのエステル, 酸ハロゲン化物および それらの α , β 置換体の重合体	村橋俊介・榊原俊平 282
7.1	アクリル酸およびその α , β 置換体の重合体	282
7.2	アクリル酸エステルおよびその α , β 置換体の重合体	291
7.3	アクリル酸ハロゲン化物, アクリル酸無水物および それらの α , β 置換体の重合体	314
7.4	マレイン酸およびフマル酸誘導体	316
8.	アクリルニトリル, アクリルアミドならびに それらの置換体の重合体, 共重合体	森本史郎 333
8.1	アクリルニトリルの重合体ならびに共重合体	333
8.2	メタクリルニトリルの重合体および共重合体	353

8.3 シアン化ビニリデンあるいはメチレンマロノニトリルの 重合体および共重合体	357
8.4 アクリルニトリル, メタクリルニトリル, シアン化ビニリデンの 置換体の重合体および共重合体	360
8.5 アクリルアミドならびにメタクリルアミドの重合体および共重合体	361
8.6 アクリルアミド, メタクリルアミドの置換体	365
9. 酢酸ビニルおよび関連化合物の重合体および共重合体 ・・谷 久也・伊藤安正	369
9.1 ポリ酢酸ビニル	369
9.2 ポリビニルアルコール	381
9.3 酢酸ビニルの共重合	399
9.4 ビニルエステル誘導体	404
9.5 アリルアルコールおよびそのエステル	415
10. 酸素, イオウ, 窒素ビニル-化合物および ビニルカルボニル化合物 ・・萩原信衛	424
10.1 ビニルエーテルおよびケテン	424
10.2 イオウ-ビニル化合物	444
10.3 窒素-ビニル化合物	455
10.4 ビニルケトンおよびアルデヒド	469
11. ジエン重合体および共重合体 ・・箕浦有二・桐山 茂	485
11.1 合成ゴム	485
11.2 ブタジエンの重合体	486
11.3 ポリブタジエンの共重合体	496
11.4 イソプレン重合体とその共重合体	501
12. アセチレンおよびアレン系化合物 ・・萩原信衛	536
12.1 モノアセチレン化合物	536
12.2 エニン化合物およびポリイン化合物	541
12.3 アレン化合物	544
付 表 (共重合におけるビニル単量体の反応性比)	545
和 名 索 引	559
英 名 索 引	575

ま え が き

今日われわれの生活の周囲には十年前とはすっかり様子がちがって、合成高分子物質がいろいろと目に見えるところ見えないところに使われており、運輸交通、また工場の生産などにも不可欠のものとなりつつある。金属軽金属からたしかにプラスチックの時代に移りつつあると感ずるのである。ナイロンをはじめとする合成繊維は天然の繊維や人造繊維の領域を冒すような勢力にはなっていないが、ここ十年の間に確実な地歩を繊維界に占めるようになって来た。そしてその存在の理由を主張している。向上する文化の要求に応える一方で急速に膨張する世界人口の増大にもこたえようとしている。合成ゴムは近く天然ゴムの総生産量に匹敵する段階に来たと見てよい。第一次世界大戦の際、貧弱な性能のメチルゴムがやっと 1800 トンつくられた時代から 百数十万トンの優秀なゴムが合成されている現状を見るとき化学の進歩の大きなのに驚く。合成高分子界の今日の隆盛の基礎には化学および化学工学の発展とここ 1/4 世紀の間の高分子化学の研究の基礎的裏づけがあった。ハーバーの窒素固定以来合成化学工業は規模を大にしアセチレン工業および石油工業の発展がこれを援けた。いまや合成高分子工業は有機化学系工業において主導的立場にあると考えられる。科学は新らしい可能性を生み旧いものを改めつつ進歩をつづけている。この変化は有機系合成化学ほどはげしいものは無いであろう。合成高分子の工業はこのような基盤の上に立ち資源の乏しいわが国に最も魅力的な工業の一つとしてめざましい発展をしているのである。

高分子化学が化学の一分野として独立したのは、H. Staudinger の高分子説が K. Hess, H. Mark, M. Bergmann らの低分子会合説との論争を経て一般にみとめられるようになった 1930~1940 年頃と見られるほど新らしい学問であるが、合成高分子が有機化学者の実験室から生み出された記録は古い、これの最たるものはゴムであろう。ゴムの分解からイソプレンなる単位を見だし、この単位が重合してゴム状弾性体となる観察 (1879年) にもとづき、初期の人造ゴムの工業的合成にまで進んだのである。1930~40 年の高分子化学の独立を考えると誰しも奇異に感ぜられるであろう。重要な合成樹脂の一つとして衆知のベークライトも成型法を経験から見いだしてその工業に乗りだしたのは 1907 年である。

高分子化学確立の最初期においてポリオキシメチレンをはじめとする合成高分子が天然

高分子と対比されモデルとなってこの学問の発達に貢献して来たが、このようなことは現在もお蛋白質などの天然の神秘の扉をひらくためにつづけられている。超高压をもちいたり、または生体合成触媒にも似た錯化合物触媒によって重合体がつくられ、またケイ素やフッ素を含むまったく天然に類似のない高分子がつくられ生産や学術に寄与するなど多方面な発展を見せている。

最近高分子に関係した書物が内外において出版され、著名なものだけでも十指に余り、高分子の勉学のために大変有利になった。合成高分子に関係した専門書だけを見ても、合成ゴム、ポリスチレン、ポリエチレン、ケイ素樹脂、イオン交換樹脂とすでに大冊の専門書があらわれている。しかし有機化学の立場から一般合成高分子を取りあつた書籍はまだほとんど見当らない。年々発表される新しい研究、合成される高分子の数はおびただしい数である。これを網羅的に集録することはまったく不可能事であるが、われわれはここに工業的規模にまで発展し広い応用面をもつ合成物の記述に必ずしも片寄ることなく、広く重要な合成高分子を集める考えて編纂した。各章ごとに重要参考書、総説を付記し記述の不足を補い各個の問題について読者に世界現状を概観しさらに調査、研究を進められるに便利なよう心がけた。

純有機化学的なまたは高分子に関係のない科目の学修を終えられて合成高分子に関係する分野に入られる諸子も多いことと思う。アメリカの統計であるが大学の化学および化学工学卒業者にして卒業後高分子関係の仕事に携わる人々の数は1/3の多きに達するといわれている。わが国の事情もこれに近いものと思われる。このような化学者が合成高分子を概観し各自の専門的立場から合成高分子発展への創意を働かせることによって合成高分子は一層の進歩をするであろう。本書はまたこのような希望をももって編纂された。

高分子化学の一領域であるが合成高分子化学はその理解のためには高分子一般に関する基礎知識を必要とし、これらの基礎知識としては高分子生成理論はもちろんその外に高分子固体論、高分子溶液論、高分子粘弾性論、成型技術などがあげられる。これらについてはそれぞれの立場から取りあつた成書がありこれらの書によらねばならないと思う。ここではこれらについて本書の各論を理解するに必要な最小限の概説にとどめた。本書は25章よりなり便宜上、I(第22巻)、II(第23巻)の2冊に分けた。Iは主として高分子合成の重要な二つの方法の中の一つ付加重合でできたビニル系重合体を中心に記述し、IIは主に縮合重合によってできた高分子を主体としてさらに縮合重合以外のものを加えた。したがってI、IIの分類は若干任意的でありI、II両巻をもって大有機化学合成高分子化学編としていただきたい。

1. 概 論

まえがきにおいてのべたように、高分子化学の領域は広くその一分野をすら深くつきとめるためには専門書をひもとく必要がある。ここでは高分子化学の一般の問題を低分子の化学と対比させながら以下各論を理解するに必要な限度の解説を行う。

1.1 合成高分子とは

綿、絹、麻、羊毛、皮革、木材、ゴムなど天然には一群の日常生活に密接に結びついた機械的な強さと形態の安定さ (dimensional stability) に大きな特徴のある物質がある。この種の物は動植物の成分であって骨格をなすか、または外皮となり形態を維持し外界から保護するに役立っていた。人類歴史はこれらをはじめは素朴な形で、のち技術の向上により次第に利用法および利用度を高めて来た。これら一群の物質がいわゆる今日多く知られている低分子化合物とことなつた一群の物質であることは有機化学の発展の初期において莫然と考えられていたことであった。しかし、これらの物質が低分子の化合物と同じような原理で多数の、実に多数の原子の集まりからできている巨大分子、すなわち高分子 (macromolecule, high polymer; Makromolekül, Hochmolekül (独)) であることがはっきりと証明されされたのはごく最近 (1930 年以後) のことであり、今日ではこれらがこのような巨大な線状分子 (linear molecule) なるがゆえにかの強靱さ、不溶性、形の安定性があらわれることが合理的に理解されるようになって来ている。

絹を分解すると多くのアミノ酸からできていることや、また木材の主成分であるセルロース (纖維素) を分解するとただ 1 つのグルコースが得られること、木材と一見性質がまるでことなつたデンプンを分解しても同じようにグルコースのみが得られること、ゴムの熱分解ではイソプレンが得られることなどは前世紀においてすでにわかっていた。

それではアミノ酸やグルコースまたはイソプレンから、どのようにして、またいかなる形の巨大分子がつくられているのであろうか。X 線や化学的な諸研究によってタンパク質やセルロースのアミノ酸やグルコース単位からの組み立てについては今日明かとなっているが、生物がいかにしてこの単位からあるいはさらにこの単位となる先駆物質からこれらを合成して行くのであるかについてはわれわれはまだこれを知らないし、試験管内で合成することもできていない。ゴムの場合、天然のゴムとほとんど差別のできないものがイソプレンから最近合成できるようになったが、疎水性のイソプレンからの試験管内の合成

と、おそらく酢酸を出発点としているであろう細胞内の合成とは当然様子がことなっているであろうことは想像されるのである。

セルロイドや人造絹糸の工業のように天然の高分子物質を利用しこれを工業に導く種類のいわゆる天然高分子利用工業の発展に対して、有機化学の進歩は他方で合成による高分子化学を発展させて来た。古く学問として高分子化学の一分科ができ上げる以前に実験室的に幾つかの高分子の生成が見いだされていたが、しかし当時はまだ有機合成化学の規模も大きくなく価値の認識も低く部分的な成果を収めたに止まった。今日の本格的な高分子工業の基礎は高分子化学の基礎の確立と同時に起ったと見てよいであろう。H. Staudinger (1920~44), W. Carothers (1929~35) は方面をちがえてそれぞれ合成高分子の発展に重要な寄与をした。この頃ようやく有機合成化学は染料合成より脂肪族の化学に重点が移り触媒反応が工業に取り入れられ、その規模はようやく大きくなって来た。ペークライト樹脂、ブナ系およびクロロブレン系合成ゴム、ナイロン、ポリエチレン、シリコン、テフロンなどの発見とその工業化は合成高分子発展史における道標となり、われわれはここに合成によって自然界に類例のない新しい高分子合成の可能性をも見だすにいたった。テフロンのごとき偶然の発見にかかるものであるが、炭素、フッ素のみを含む数百万の分子量を持った、有機物質にまれに見る高い耐熱性と耐腐蝕性の高分子物質が容易に利用する時代となった。

高分子の世界を眺める時、これらの天然および合成の有機高分子物質のほかに、無機の高分子の世界のあることを忘れてはならない。この記述は本書の範囲外にあるけれども、線状巨大分子としてケイ酸塩に属するアスベストがあり、板状にひろがった形を持つ高分子として雲母、滑石などを見ることができ古くゴム状弾性を持つホスホニトリルクロリドが合成されている。超耐熱性の高分子としてこの方面の重要性は今後認識をあらたにされることであろう。

天然高分子であるセルロースがグルコース分子間の脱水によるエーテル結合の生成によって連続した線状巨大分子（厳密に言えば 1,4- β -グルコシド結合）であるように、多くの合成高分子においても反覆されるある構造の単位 (repeating unit) の連続からできている。低分子から合成される合成高分子においてこのことは当然予想されるのである。構造単位 (chemical structural unit) のことを mer と呼ぶことがある。mer はギリシャ語で part を意味する。mer の連続によってできたと考えられる高分子物質を重合体 (polymer) とよび、この高分子生成の過程を重合 (polymerization (米, 独), polymerisation (英)) という。高分子をつくっている mer の数、すなわち repeating unit

の数を重合度 (degree of polymerization) とよぶ。結合の連続が一次的に進行した場合には当然線状の巨大分子 (linear polymer) ができるはずであり、二次元的に進行した場合には板状の巨大分子、板状重合体 (sheet polymer) ができるであろう。三次元的に生長が行われた場合には立体網状重合体 (net work polymer, space polymer) の生成が予想される。実際後にのべるように低分子原料と条件によって重合は線状にもまた三次元的な網状重合体へも進むのである。これらのうち以下の各章でのべることく高分子として重要なのは主に線状重合体 (linear polymer) なので、以降特にことわらない限り普通に高分子はという時は線状の巨大分子を指すものと了解されたい。

1.2 高分子物質の分類

高分子の物質はいろいろな立場からこれを種々に分類することができる。いま高分子を概観するのに便利ように二、三の分類をつぎに示した。

(1) 産出より見た分類

天然高分子物質	無機高分子 (石綿, 雲母, 石墨など)
	有機高分子 (セルロース, デンプン, タンパク質, ゴムなど)
合成高分子物質	無機高分子 (人造雲母, 岩綿など)
	有機高分子 (合成繊維すなわちナイロン, ビニロンなど, 合成ゴム, テフロン, 有機ケイ素樹脂など)
半合成高分子物質	天然高分子より化学的に誘導されたもの
	無機高分子 (ガラス)
	有機高分子 (酢酸セルロース, 硝酸セルロースなど)

(2) 分子構造のジメンションより見た分類

一次元高分子	絹, セルロース (天然), ポリ塩化ビニル, ナイロン (合成)
二次元高分子	雲母, 石墨 (天然) (有機合成高分子には例がない)
三次元高分子	ダイヤモンド (天然), 石炭酸樹脂, 尿素樹脂, 加硫ゴム (合成)

(3) 熱的性質より見た分類

1. 熱可塑性樹脂 (thermoplastic resins). ポリ塩化ビニル, ナイロンなど 加熱により可塑性が大きくなり成型できるもの。
2. 熱硬化性樹脂 (thermosetting resins). 石炭酸樹脂, 尿素樹脂など 加熱により化学反応が起き三次元結合を生じ成型と同時に不溶不融となるもの。

3. 熱分解性樹脂。セルロース（天然）、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリルなど 可塑性を示す温度が高くこの温度に達する前に分解を起すもの。

(4) 高分子物質の機械的性質による分類としてはゴム、プラスチック、繊維に普通大別される。この中の前二者を Elastomer と Plastomer に分けた。H. L. Fischer による分類を次に示す。

Elastomer	{	Elastprene (天然ゴム, ジエン系合成ゴム)
		Elastolen (他の合成ゴム)
		Elastothiomers (チオコール系ゴム)
Plastomer	{	True thermoplastics
		Thermosetting plastics

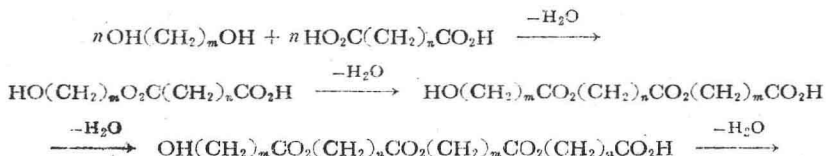
1.3 高分子の生成

1.3.1 縮合重合

それでは、次に、このような重合はいかなる条件が満たされた場合低分子の間で起るであろうか。高分子合成での重要な反応は大まかにいって二つにわけられる。いま分子が共有結合 (covalent bond) を形成するような反応性のある基をもっている場合、われわれはこれを官能基 (functional group) をもっているとよんでいる。低分子一価アルコールと有機酸（一塩基性）の組合せを考える時反応によって当然エステル結合を生成するであろう。この場合アルコールの OH 基と有機酸の CO₂H 基は官能基であり、これらはおのおの一つの官能基をもつ化合物である。

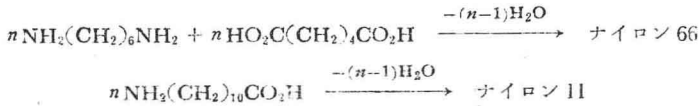


1 分子中に 2 個の官能基を有する酸およびアルコールの組合せ、すなわちグリコールと二塩基酸の組合せ、または同一分子内に 1 個ずつの CO₂H, OH, 合せて 2 個もつホキシ酸を考えた場合には反応は終局においてどうなるであろうか。実験は環化反応が起るよう



な不都合な（3 員環、6 員環が形成されるような）場合を除きエステル化反応（H₂O の生成をともなう縮合反応である）が進むにしたがって重合度をまし高分子の生成を見るであ

ろう。われわれはこのような例をナイロン 66 すなわちヘキサメチレンジアミン（炭素 6 個）、とアジピン酸（炭素 6 個）の組合せにみることができる*し、またオキシ酸に対応するものとしてリルサン（ナイロン 11）の生成に見ることができる。



このような高分子生成の形式を縮合重合（condensation polymerization）とよび高分子合成の一つの重要な形式をなしている。反応は通常の低分子の反応とかわりなく（step-wise reaction）であり反応の途中ではどこを取り出しても安定な分子をなしている。

ペークライトの生成、尿素、メラミン樹脂の生成も詳細には多少こととなるけれど少なくとも反応の一部はこの部類に入るものとしてとり扱われている。官能基を 2 個以上もっている化合物の組合せではどうであろうか。グリセリンとフタル酸の組合せによるポリエステル生成がよく例にひかれる。これはグリプタル樹脂の主成分であるがグリセリンは三価のアルコールでありフタル酸は二価の酸で官能性 f (functionality) はそれぞれ $f=3$, $f=2$ である。この場合縮合反応の進行とともに未反応の官能基を次第に沢山つけた線状の分子ができ、この未反応の基が一度反応すると生長する分枝をもつことになり、ついには複雑なる立体網状の高分子の生成がみられる。統計的な考察ではこのような網状巨大分子ができはじめる点（ゲル点）（gel point）がどの程度反応が進行したところでおこるかを予測することができるし、また、事実ほぼ予想点でゲル化のおこることを示している。縮合反応混合物はこのゲル点で急に粘性の液態からゲル状となり部分的な不溶化がおこる。それ以後の反応では系内のゾル分を消費してゲル化が進みついに全体の固化を来し、不溶不融の三次元高分子物質となる。

ペークライトや尿素樹脂はこのようなゲル化以前の状態をとらせ、成型用の型に入れた後に加熱して網目構造をもった三次元的樹脂とした後成型物を取り出すという加工法に特徴をもっており、一般の線状高分子とちがった用法がとられていることは注意される。

1.3.2 付加重合

高分子合成法のもう一つの重要な方法として、不飽和化合物の重合がある。この場合 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型の分子、すなわちビニル化合物が、巨大分子へと重合する性質をもっている代表的な物質であるところからビニル重合ともいわれている。このような重合性をもつ

* ナイロンのヘキサメチレンジアミン、アジピン酸など重合体を形成する単位となる化合物を縮合組成体（comer）という。

た低分子化合物を単量体 (monomer) とよんでいる。この重合反応は前述の縮合反応による重合に比べ、付加反応によって高分子の生成が行われるところから付加重合 (addition polymerization) とよばれている。エチレンをはじめ $\text{CH}_2=\text{CHX}$ の X としていろいろの原子または原子団をもったものがこの重合反応を行うほか $\text{CH}_2=\text{CX}_2$, あるいは $\text{CH}_2=\text{CXY}$ も同様に重合するが、



$\text{XCH}=\text{CHX}$, $\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2$ 型の化合物は X がフッ素の化合物以外には高重合度のものが得られないのが普通である。ここでもまた官能基の数をもって生成する重合体の形を予想することができる。二重結合は重合に際し開裂し、左右 $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ に手をのばす。ゆえに二官能性でありつまり二官能化合物間の反応と見ることができる。したがって上式のように線状の高分子が得られる。

表 1.1 線状高分子と反復単位

重 合 体 (polymer)	反復単位 (mer)	単量体 (monomer)
ポリエチレン	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
テフロン	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
ポリ塩化ビニル	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
ポリイソブチレン	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
Rubber (Coral)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_3(\text{シス})$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$

1 分子の内に 2 個の二重結合を有する化合物について考えよう。二重結合が共役しない場合、たとえばジビニルベンゼン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ は上記の理由により四つの官能基をもつ単量体であるから、このものの自身の重合はもとよりスチレンに極少量このものが入ってすら平均の f は 2 以上の反応となり生成重合体は網状の三次元重合体を与えることになる。共役二重結合をもった化合物の重合たとえば $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ は 1,2 および 1,4-開裂がおこり ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)、一応二官能化合物間の反応として考えられるが実際には複雑である。

このような複雑な問題は後章にゆずり再び線状高分子のできる場合に限定して話を進めよう。このような重合反応がいかなる動機をもってはじまるであろうか。上式に示した $\text{CH}_2=\text{CHX}$ の重合の例では $\text{R}\cdot$ によって、すなわち遊離ラジカルが重合開始剤となり順次単量体を加え途中は遊離ラジカルをもつ鎖をつくりながらついに安定な高分子になるの