

1. はじめに

重合反応は「連鎖」と「逐次」の2つの反応形式に大別されます。

このうち、連鎖重合は少量の開始剤から生じた活性種にモノマーが反応して新たに同種の活性種を生成し、この反応が連続的に起こりポリマーを生成するプロセスです。モノマー構造の違いから付加重合と開環重合に分類され、さらに活性種の違いにより、それぞれラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合に分類されます。

●連鎖重合…ラジカル重合、イオン重合（アニオン重合、カチオン重合）、開環重合、配位重合

2. ラジカル重合

ラジカル重合は活性の高い中性ラジカルが成長種となり多様なビニル化合物の重合に適用できることから最も一般的な重合方法であり、工業的にも広く利用されています。ラジカル種は、水やイオンとは反応せずビニル化合物の二重結合に速やかに反応して重合が進行するため、不純物を取り除く必要がなく水中でも重合します。これに対して、イオン重合や配位重合は成長種が水や極性基に対して不安定であるため、これらの管理が重要となります。また、成長種の電子的な要因が重合反応性に影響するため、重合可能なモノマー種には制限があります¹⁾。

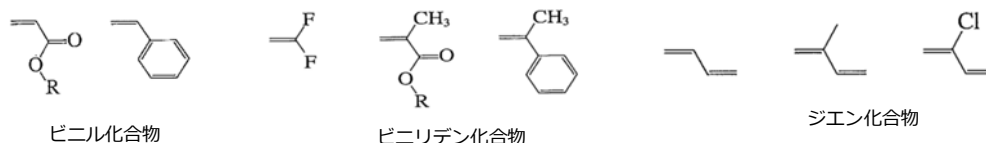
2.1 ラジカル重合が適用できるモノマー

ラジカル重合は、殆どの炭素-炭素二重結合を有する化合物に対して活性ですが、置換基の効果（立体効果、電子的効果）により単独重合が難しい例もみられます。代表的なラジカル重合性モノマーを表1に分類して示しました。

ここで、共鳴安定化効果のある置換基を有するビニルモノマー（置換エチレン型モノマー）は共役モノマーと呼ばれ、共鳴安定化に寄与しない置換基を持つ非共役モノマーと区別されます²⁾。これらは、経験的にQ値が0.2以上のモノマーを共役モノマー、それ以下を非共役モノマーとして分類します³⁾。なお、Q値とはAlfreyとPriceの提唱したビニルモノマーの重合反応性を取り扱った Q, e 論で、置換基の共鳴安定効果を表すQ値と、極性効果のe値を定義し、スチレンのQ値を1.0、e値を-0.8と仮定して求めたモノマーの実験的パラメータです。

表1 代表的なラジカル重合性モノマー

分類	モノマー名称	
	【共役モノマー】	【非共役モノマー】
一置換エチレン (ビニル化合物)	スチレン誘導体 アクリロニトリル アクリル酸エステル (アクリル酸誘導体) アクリルアミド誘導体	塩化ビニル (ハロゲン化ビニル)、 酢酸ビニル (ビニルエステル) N-ビニルピロリドン (N-ビニルアミド) α -オレフィン類、ビニルエーテル類
1,1-二置換エチレン (ビニリデン化合物)	メタクリル酸エステル メタクリルアミド誘導体	塩化ビニリデン フッ化ビニリデン
ジエン化合物	1,3-ブタジエン, イソプレン, クロロプレン	



2.2 重合開始剤

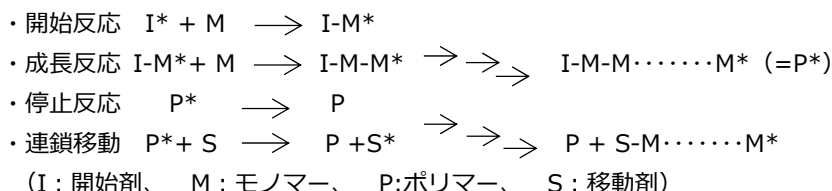
代表的な油性ラジカル発生剤について表2にまとめました。基本的にラジカル種は水やイオン性物質とは反応しないため水中での重合も可能です。代表的な水性のラジカル発生剤としては過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム（KPS）などが挙げられます。

表2 油性ラジカル発生剤

	過酸化化物	アゾ化合物
ラジカル種	2分子に分解し 酸素ラジカル を発生する。	窒素分子と 炭素ラジカル に分解する。 (一旦分解すると元には戻らない)
開始剤効率	約0.9 分解したラジカルが再結合しても元の過酸化化物に戻るため、かご(効果)を脱して作用する。	約0.6 分解したラジカルの40%が再結合や不均化により失活する。
ラジカルの反応性	非常に反応性に富む。溶媒やモノマーから水素を引き抜き、誘発分解やC=Cへの付加以外の副反応を伴う。スチレン重合の場合、C=C結合への逆付加(6%)芳香環への可逆的置換反応(14%)が生じる。MMA重合の場合、αメチル基からの水素引き抜きにより反応が複雑になる。	酸素ラジカルに比べて低い。 誘発分解、水素引き抜き反応は起こらず、ほぼ100%マルコフニコフ付加となる。
例	過酸化ベンゾイル	アゾビスイソブチロニトリル

2.3 反応機構 (素反応)

連鎖重合では少量の開始剤によりモノマーが**活性化**(下式*印で示す)し、別のモノマーと反応して結合します。同時に結合されたモノマーが活性化され、さらに別のモノマーと結合し**活性点**も移動します。この反応が連鎖的に起こり、ポリマーが得られます。末端の**活性点**には電子が1個(ラジカル重合)、過剰(アニオン重合)、不足(カチオン重合)の3つのケースがありますが、基本的な反応機構は共通で以下の4つの素反応から成り立っています⁴⁾。



ラジカル重合の場合、開始剤から高活性の中性ラジカルが発生する**開始反応**を経て、このラジカル種が連鎖的に次々とモノマーに付加する**成長反応**が進行し、高分子が効率的に得られます。重合系内で、これらのポリマー連鎖を伸ばす反応しか起こらなければ精密に重合がコントロール(リビング重合)できるわけですが、中性のラジカル種は上記の反応以外に成長末端同士の再結合や不均化による**停止反応**、重合系の他の化学種と反応して成長ラジカルの移動-再開が起こる**連鎖移動反応**などポリマー鎖成長を妨げる反応も同時に起こります。中性ラジカルは高活性である反面、反応制御が難しいという欠点を伴うということになります⁴⁾。

2.4 重合プロセス

ラジカル重合には塊状(バルク)、溶液、懸濁、乳化の各重合様式(プロセス)があります。

このうち、懸濁重合および乳化重合は重合発熱の除去や系の粘度が低く抑えられる点で量産化に適した方法と言えます。重合プロセスの概要を表3に示しました。また、表4に工業的に重要な水系重合プロセスである懸濁重合と乳化重合の原理と特長を対比して纏めました⁵⁾。

表 3 ラジカル重合プロセス

重合方法	均一系		不均一系	
	塊状重合	溶液重合	懸濁重合	乳化重合
モノマー	液体	溶媒に可溶	水に不溶もしくは難溶	水に不溶もしくは難溶
開始剤	モノマーに可溶	溶媒に可溶	モノマーに可溶	水溶性
溶媒 (分散媒)	なし	水や有機溶媒	水 (逆相の場合:有機溶媒)	水
生成ポリマー	高分子量、分散度大	低分子量、分散度小	ビーズ状または微粒子	高分子量、微粒子
特長	比較的高分子量体で高純度のポリマーが得られる。	重合熱は発散可で重合反応の解析に有利。取り出しも容易。	モノマー液滴中のバルク反応で温度調節が容易。ビーズ状で得られ取り出しが容易。	高分子量が得られる。乳濁液(ラテックス)として得られ、取扱いが容易。
課題	除熱が難しい。反応槽からの取り出しも難。	有機溶媒の残存	リン酸カルシウム塩やPVAなどの分散剤が必要 ポリマー中残存の懸念	乳化剤の残存。ポリマーの取出すには凝固剤が必要、乾燥工程も。
利用	MMAの注型重合やPS系押出連続法	溶液で利用される塗料・接着剤、機能性高分子	PS,PMMA,PVC等	塗料・接着剤、合成ゴムラテックス

表 4 懸濁重合と乳化重合の比較

重合様式	懸濁 (ビーズ) 重合	乳化 (エマルジョン) 重合
重合法の概要	油性開始剤が添加された疎水性モノマーを分散媒 (通常は水) 中で機械的に分散させて 0.1~1mm 程度の液滴とし、安定剤を加えて分散状態を保ちます。これを加熱重合させることで、球状のポリマー粒子が得られます。	水(媒体)に乳化剤や界面活性剤を溶解させ、水に不溶もしくは難溶性のモノマーを加えてかき混ぜることで球状ミセルが形成されます。これに水溶性の開始剤 (例えば過硫酸カリウムなど) を加えて加熱により重合させます。
重合の原理	開始剤がモノマー油液滴中に存在するので、本質的に塊状重合と同じです。 懸濁重合では重合の進行とともに液滴の粘度が上昇し、液滴同士が粘着しやすくなる為、よく分散するように激しく攪拌させるだけではなく、液滴の安定化に水溶性高分子や不溶性粉末 (分散剤) を添加します。	モノマーは球状ミセル中に液滴として存在するが開始剤は水相中に存在し、発生したラジカルはミセル中のモノマーに達してはじめて重合を開始します。また、重合に関するラジカルはミセル中には1つだけで、次のラジカルが水相よりミセル中に供給されるまで重合が停止しません。上記より、塊状重合や懸濁重合と大きく異なり、比較的高分子量体が見られることとなります。
分散媒	通常は水	通常は水
開始剤	モノマーに可溶 (疎水性)	水溶性
重合場	モノマー液滴中	ミセル
適用可能なモノマー種	水に不溶もしくは難溶	水に不溶もしくは難溶
メリット	反応熱の除去が容易、分散ポリマーの取出し容易	反応熱の除去が容易、高分子量体が見られる
デメリット	分散剤の洗浄除去が必要	活性剤の残存、ポリマー取出しプロセスが必要
反応条件	圧力…常圧~加圧下 温度…開始剤の10時間半減期温度が目安	圧力：常圧

3. ラジカル重合実験例

表 5 懸濁重合の実験例

分類	材料名	1	2
モノマー	メタクリル酸メチル(MMA)	100	-
	スチレン	-	100
開始剤	AIBN	0.5	0.5
分散剤	リン酸カルシウム	1.2	1.2
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.004	0.004
分散助剤	塩化ナトリウム	0.12	0.12
	脱イオン水	400	400
操作手順	<ul style="list-style-type: none"> ・モノマーの N₂ バブリング (30 分) ⇒脱酸素 ・上記モノマーに開始剤を添加し溶解 (モノマー溶液) ・1L セパラブルフラスコに分散媒(水)と分散剤の所定量を量り取り、添加しモノマーと同様 N₂ バブリング 30 分 ・上記分散媒を攪拌(300rpm)させながら前記モノマー溶液を分散媒に滴下(室温)) ・セパラブルフラスコを水浴 or 油浴に浸漬し攪拌下で内温を 65℃ に設定 ・上記条件で 10 時間 反応を継続 ・反応終了後に塩酸を滴下してリン酸カルシウムを中和 ・重合物は吸引ろ過により回収 		

表 6 懸濁重合物の分子量測定結果

項目	PS		PMMA	
	懸濁重合	市販ペレット(参考)	懸濁重合	市販ペレット(参考)
Mn ($\times 10^4$)	8.42	8.9	39.3	5.37
Mw ($\times 10^4$)	30.4	20	147	9.84
Mw/Mn	3.61	2.24	3.75	1.83

参考文献

- 1) 遠藤剛編, 高分子の合成(上巻), p.3, 講談社 (2010)
- 2) 遠藤剛編, 高分子の合成(上巻), p.7-15, 講談社(2010)
- 3) 大津隆行, 有機合成化学, Vol.28(12), 1183-1196 (1970)
- 4) 遠藤剛編, 高分子の合成(上巻), p.299-301, 講談社(2010)
- 5) 高分子学会編, 高分子実験学第 2 巻「高分子の合成-反応(1)付加系高分子の合成」, p.8-10, 共立出版 (1995)