2012年度　高分子化学 (第9回) 6/14　　担当:応用化学科　山下　誠

イオン重合①:カチオン重合

カチオン重合の重合形式

カチオン重合の開始剤(求電子種)による開始・生長反応

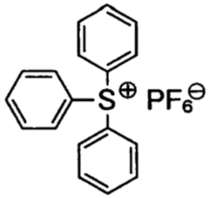
ブレンステッド酸:$HClO_4$, H_2SO_4, Cl_3CCOOH　　ルイス酸:BF_3, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SnCl_4$

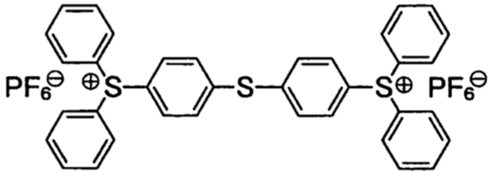
その他:I_2, $(C_6H_5)_3CCl$など

カチオン重合開始剤

熱カチオン重合開始剤:

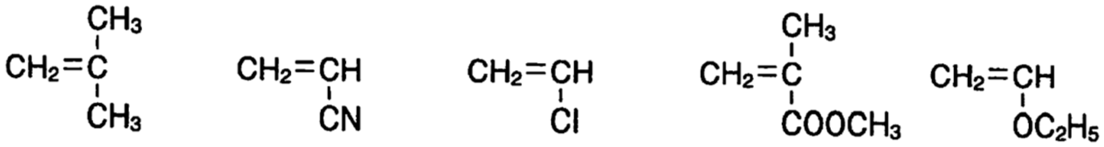
光カチオン重合開始剤:





例題：カチオン重合しやすいモノマー

問　以下のビニルモノマー類からカチオン重合しやすいモノマーを選べ。



カチオン重合の素反応①生長反応

生長反応

生長反応速度に対する開始剤・溶媒・モノマーの効果

モノマー	触媒	溶媒[*1]	温度(℃)	k_p (L mol^{-1} s^{-1})
スチレン	$HClO_4$	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	25	17.0
スチレン	$HClO_4$	$(CH_2Cl)_2/CCl_4$(7.0)	25	3.17
スチレン	$HClO_4$	$(CH_2Cl)_2/CCl_4$(5.16)	25	0.40
スチレン	$HClO_4$	CCl_4(2.3)	25	0.0012
スチレン	$SnCl_4$	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	0.42
スチレン	I_2	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	0.0037
p-クロロスチレン	I_2	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	0.0012
p-メチルスチレン	I_2	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	0.095
p-メトキシスチレン	I_2	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	5.8
イソブチルビニルエーテル	I_2	$(CH_2Cl)_2$(9.72)	30	6.5

*1 （ ）内は反応系の誘電率

開始剤の効果

溶媒の効果

モノマーの効果

生長反応途中でのカルボカチオン転位

途中で2級カルボカチオンから
3級カルボカチオンへの転位が起こる

カチオン重合の素反応②停止反応・連鎖移動反応

停止反応(カチオンの消滅)

カチオンーアニオン再結合

アリルカチオン生成

連鎖移動反応(開始剤再生によるプロトン移動)

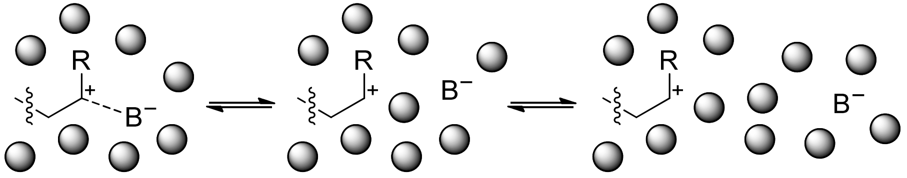
室温付近では非常に起こりやすい反応
→カチオン重合は低温で行う方が良い

カチオン重合における温度効果・溶媒効果

温度効果

溶媒効果

生長イオン対の状態 (黒丸＝溶媒分子)



(A) (B) (C)

重合反応活性は

非極性溶媒中では
極性溶媒中では
→

非極性溶媒:
極性溶媒:

ただしプロトン性溶媒や塩基性溶媒は使えない

プロトン性溶媒:
塩基性溶媒:

カチオン重合に関する例題

問　カチオン重合の溶媒としてニトロベンゼンは適しているが、ベンゼンは用いられない。
その理由を述べよ。

問　カチオン重合の溶媒としてトルエンは適しているが、ベンゼンは用いられない。
その理由を述べよ。