同じ「重合」でも、転化率は逐次では鎖の長さを、連鎖では鎖の本数を決める

— 逐次重合では、反応した割合 p が 0.99 でも鎖の数平均の長さは 100 にしかならず、1000 にするには 0.999 が要る — 分離子は、転化率と分子量が結びついているかである — [論文660]

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)
Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan｜山岸勇輝ラボ
2026年9月

— From thinking to syncing. —

要旨

小さな分子（単量体）をつないで長い鎖（高分子）を作ることを重合という。同じ「重合」の語が、二つのまったく違う作り方を指している。単量体どうしが手当たり次第につながり、短い鎖が集まって長くなる逐次重合と、一本の鎖が活性な先端に単量体を次々と足して一気に伸びる連鎖重合である。反応が進んだ割合（転化率）が、それぞれで何を決めるかを数える。新しい定理も法則も主張しない。 第一に、逐次重合では、転化率が鎖の長さを決める——反応した割合 p のとき鎖の数平均の長さは $1/(1-p)$ で、$p=0.9$ で 10、0.99 で 100、0.999 で 1000 になる。99 % 反応しても、鎖は 100 個の単位ほどにしかならない（第2節）。 第二に、逐次重合では、原料の比のわずかなずれが長さに上限をつける——二つの原料の比が 0.99 なら、全部反応しても数平均の長さは **199**、0.999 でも 1999 で止まる（第3節）。 第三に、これが本稿の芯である。連鎖重合では、転化率は鎖の長さではなく、本数を決める——一本の鎖の長さを平均 1000（動力学的鎖長）と置くと、転化率 1 % で鎖 1955 本・平均 **1023.0844**、50 % で 100513 本・994.8971、90 % で 180313 本・**998.2657** だった。同じ転化率の逐次重合なら、長さは 1.0101、2.0000、10.0000 である（第4節）。 第四に、分離子は、転化率と分子量が結びついているかである——逐次重合では、転化率が上がらなければ長い鎖はできない。連鎖重合では、最初の一本から長く、転化率はその本数を増やすだけである（第5節）。 キーワード：重合、逐次重合、連鎖重合、重合度、カロザースの式。

> 本稿の射程（射程注記）：新しい定理も法則も主張しない——逐次重合の数平均の長さ $1/(1-p)$（カロザース 1936）、長さの分布と重さ平均（フローリー）、原料の比による上限、連鎖重合の動力学的鎖長は、いずれも高分子化学で既知である。簡単にした前提である——連鎖重合の一本の長さは、転化率によらず平均 1000 と置いた。実際には原料が減ると短くなり、粘りが増すと停止が遅れて長くなる（ゲル効果）。停止は不均化（一本ずつ止まる）とした。扱わないもの——枝分かれ、架橋、ゲル化、共重合は扱わない。既刊との関係：論文279 は、高分子の鎖がどう広がるかの指数を変えたのが「自分を避ける」ことだけだと示した——ここでは、鎖がどう広がるかではなく、どれだけ長くなるかを、作り方で分ける。論文555 は、0.99 を 100 回掛けると 0.366032 になり、掛け算では律速でない工程も効くことを示した——逐次重合でも、一つの結合が 0.99 の確率でできるとき、鎖の数平均はちょうど 100 になる。加えたのは、逐次重合の長さを閉じた式と乱数で確かめたこと、原料の比による上限を出したこと、連鎖重合の本数と長さを転化率ごとに逐次重合と並べたこと、分離子を転化率と分子量の結びつきに置いたことである。

1. 記法と問い

逐次重合：片方の端に A、もう片方の端に B の手を持つ単量体が、A と B で手当たり次第につながる。手のうち反応した割合を p とすると、鎖の数平均の長さと重さ平均の長さは

$$X_n = \frac{1}{1-p}, \qquad X_w = \frac{1+p}{1-p}$$

である。二つの原料（A だけの分子と B だけの分子）の比が $r \le 1$ なら、全部反応しても $X_n = (1+r)/(1-r)$ で止まる。

連鎖重合：活性な先端を持つ一本の鎖が、単量体を次々に足して伸び、ある確率で止まる。一本の平均の長さ（動力学的鎖長）を 1000 と置き、転化率によらないとした。

問い：反応が進んだ割合は、それぞれの重合で何を決めるか。

2. 逐次重合

計算 2.1：反応した割合ごとに、鎖の長さを出した。

p	数平均の長さ	重さ平均の長さ	重さ÷数
0.5	2.0000	3.0000	1.5000
0.9	10.0000	19.0000	1.9000
0.99	100.0000	199.0000	1.9900
0.995	200.0000	399.0000	1.9950
0.999	1000.0000	1999.0000	1.9990

$p = 0.99$ のとき、長さ 100 を超える鎖に入っている単位の割合は 0.732065 だった。1000000 単位で結合を乱数で作ると、数平均の長さは $p = 0.9$ で 9.9838、0.99 で 101.5538 で、閉じた式と合った。

> **観察 2.2**
>
> 逐次重合では、転化率が鎖の長さを決める。短い鎖どうしがつながって初めて長い鎖になるので、ほとんど全部が反応するまで長い鎖はできない。99 % 反応しても数平均は 100 で、1000 にするには 99.9 % が要る——0.99 から 0.999 への一歩が、長さを十倍にする。

3. 原料の比

計算 3.1：二つの原料の比が $r = 0.99$ なら、全部反応しても数平均の長さは 199.0000、$r = 0.999$ で 1999.0000 だった。

> **観察 3.2**
>
> 逐次重合では、原料を量る精度が長さの上限になる。多いほうの手が端に余り、それ以上つながれない。1 % のずれで、どれだけ反応を進めても 199 で止まる——逐次重合の長さは、反応の進み具合と、量り方の両方に縛られる。

4. 連鎖重合

計算 4.1：動力学的鎖長 1000 の鎖を、原料 2×10^{8} 単位から作った。転化率ごとに、できた鎖の本数と数平均の長さを出し、同じ転化率の逐次重合と並べた。

転化率	鎖の本数	数平均の長さ	逐次重合なら
1 %	1955	1023.0844	1.0101
10 %	20086	995.7290	1.1111
50 %	100513	994.8971	2.0000
90 %	180313	998.2657	10.0000

> **観察 4.2**
>
> これが本稿の芯である。連鎖重合では、転化率は鎖の本数を決め、長さは決めない。一本の鎖は、生まれてから止まるまでの短い間に 1000 個ほどの単位を足しきってしまう。だから転化率 1 % でも、できている鎖はもう長い。反応が進むと、同じ長さの鎖が増えていく——同じ転化率 1 % で、連鎖重合の鎖は逐次重合の 1012.8536 倍長い。

5. 分離子

> **観察 5.1**
>
> 分離子は、転化率と分子量が結びついているかである。逐次重合では、転化率を上げなければ分子量は上がらず、原料の比も長さを縛る。連鎖重合では、分子量は一本の鎖の伸び方で決まり、転化率は量だけを増やす——同じ「重合」の一語が、長さを反応の最後に作る作り方と、最初に作る作り方を隠している。

> **観察 5.2**
>
> 論文279 と論文555 と並べる。279 は、高分子の鎖の広がりの指数を変えたのが「自分を避ける」ことだけだと示した。ここでは広がりではなく長さを、作り方で分けた。555 は、0.99 を 100 回掛けると 0.366032 になることを示した——逐次重合でも、結合が 0.99 の確率でできるとき、鎖が次の結合へ続く確率を掛けていくと、数平均はちょうど 100 になる。

> **観察 5.3**
>
> 言わないこと。連鎖重合の鎖長を一定と置いたので、原料の減りやゲル効果による長さの変化は入っていない。枝分かれ・架橋は扱わない——示したのは、転化率が二つの重合で違うものを決めていることである。

6. 点呼と結び

1. $p = 0.99$ で数平均 100（計算 2.1）：逐次重合。
2. $p = 0.999$ で 1000（計算 2.1）：0.99 からの一歩で十倍。
3. 長さ 100 を超える鎖の単位 0.732065（計算 2.1）：分布は広い。
4. 乱数で 101.5538（計算 2.1）：閉じた式と合う。
5. 原料の比 0.99 で **199**（計算 3.1）：量り方が上限になる。
6. 連鎖重合 1 % で平均 **1023.0844**（計算 4.1）：最初から長い。
7. 90 % で **998.2657**（計算 4.1）：長さは変わらない。
8. 本数 1955 から 180313（計算 4.1）：転化率は本数を決める。
9. 同じ転化率 1 % で 1012.8536 倍長い（観察 4.2）：本稿の芯。
10. 転化率と分子量の結びつき（観察 5.1）：分離子・論文279・論文555。

結び：同じ「重合」の語が、二つの作り方を指している。逐次重合では、転化率が鎖の長さを決め、99 % 反応しても数平均は 100、原料の比が 0.99 なら全部反応しても 199 で止まった。連鎖重合では、鎖は最初から長く、転化率 1 % でも平均 1023.0844、90 % でも 998.2657 で、転化率は本数を 1955 本から 180313 本へ増やしただけだった——長さを反応の最後に作るか、最初に作るかが、二つを分けている。分離子は、転化率と分子量が結びついているかである。既刊との位置——論文279 が鎖の広がりを分けたのに対し、ここでは鎖の長さの作られ方を分けた。正直に言えば——連鎖重合の鎖長を一定と置いた模型で、枝分かれとゲル効果は入っていない。

参考文献

1. Carothers, W. H. (1936). Polymers and polyfunctionality. *Transactions of the Faraday Society*.
2. Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
3. 山岸勇輝 (2026). 『鎖の指数を変えたのは「自分を避ける」ことだけであり、四次元より上ではその代価が消える』[論文279]. Zenodo. 10.5281/zenodo.22170222

4. 山岸勇輝 (2026). 『掛け算では、いちばん悪い工程でなくても直せば効く』[論文555]. Zenodo. 10.5281/zenodo.23014208

— From thinking to syncing. —

山岸 勇輝 (Yuuki YAMAGISHI)

© 2026 Yamagishi Complexity Torus Lab, Japan · Licensed under Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0)