

高分子化学

第13回講義

担当：菊池明彦

E-mail: *kikuchia@rs.tus.ac.jp*

1

1

第13回講義


付加重合III
アニオン重合

2

2

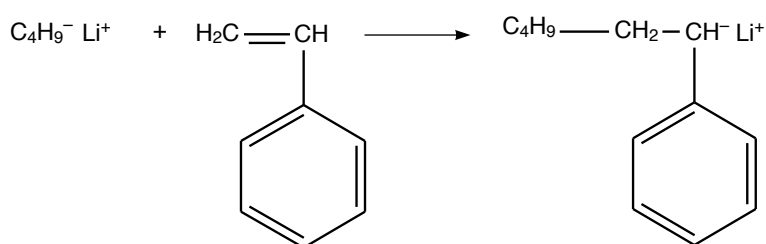
アニオン重合 (anionic polymerization)

求核試薬 グリニャール試薬: RMgX
 アミン : RNH_2
 アルキルリチウム: R-Li

付録: 次ページ参照 

アルキルリチウム: RMgX よりも求核性高い
 スチレンを重合させられる

開始反応



3

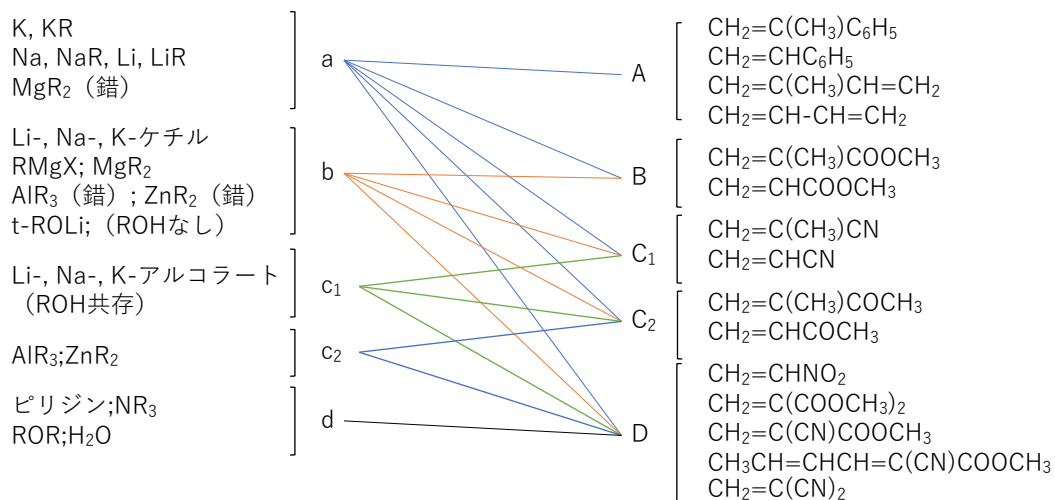
3

付録 アニオン重合におけるモノマー、開始剤の反応性



開始剤

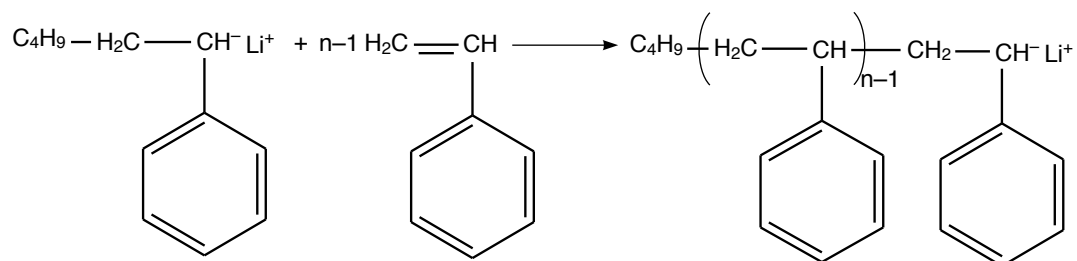
モノマー



4

4

成長反応



成長末端のカルボアニオン (C⁻) : 置換基のフェニル基と共役・安定化
→ アニオン重合しやすいモノマーのほとんどは共役型

イオン重合の開始反応と成長反応 : 本質的に同種反応

ラジカル重合 : 開始剤は、開始反応にのみ関与 開始末端にのみ結合

イオン重合 : 開始剤断片は一方の末端に結合
上述のアニオン重合におけるLi⁺は繰り返し反応に関与

5

5

停止反応

ラジカル重合 : 成長末端同士の反応で停止

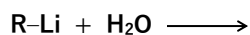
アニオン重合 : 成長末端同士は同符号のイオンである → 停止反応は

重合溶媒

イオン重合 : 溶媒の極性が反応に影響する

開始剤 R-Li の会合状態を変化させる
成長末端への溶媒和を起こす

水中で R-Li によるスチレンの重合は起こらない



R-Li は水、アルコールなどプロトン性化合物と速やかに反応

R-Li によるアニオン重合を停止させるには を加えるとよい

6

6

リビング重合 (Living polymerization)

R-Li によるスチレンの重合： 反応率（重合率）の上昇 → 重合度の上昇

$$\text{重合が100\%進行したときの平均重合度} = \frac{[\text{feed monomer}]}{[\text{initiator}]} \quad \frac{M_w}{M_n} = 1.01$$

重合反応では、開始反応、成長反応のみが進行

開始剤分子のすべてが同時に反応

成長反応は全成長ポリマー分子について揃って反応進行

$$\text{モノマーが100\%反応したとき} \quad \text{ポリマーの重合度} = \frac{[\text{monomer}]_0}{[\text{initiator}]_0}$$

成長末端は C-Li^+ モノマーを加えるとさらに重合が進行 Micheal Swarcが見出す

Living polymer \longleftrightarrow Dead polymer (ラジカル重合)

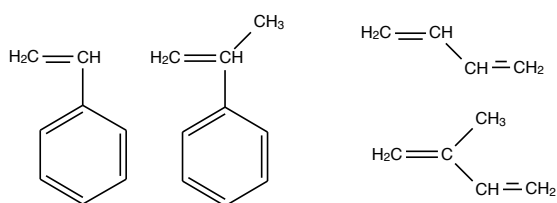


7

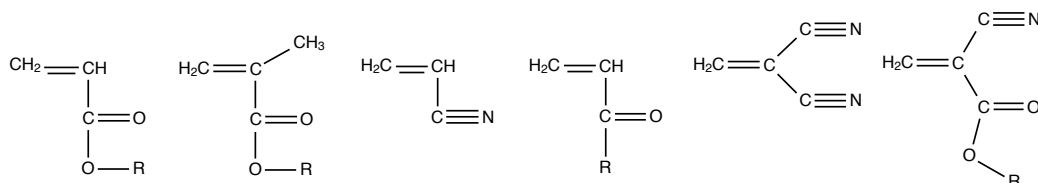
7

アニオン重合しやすいモノマー (教科書p. 98, 表6.1)

1) スチレン系 共役ジエン系など 共役型炭化水素モノマー



2) 電子吸引性基を持つモノマー

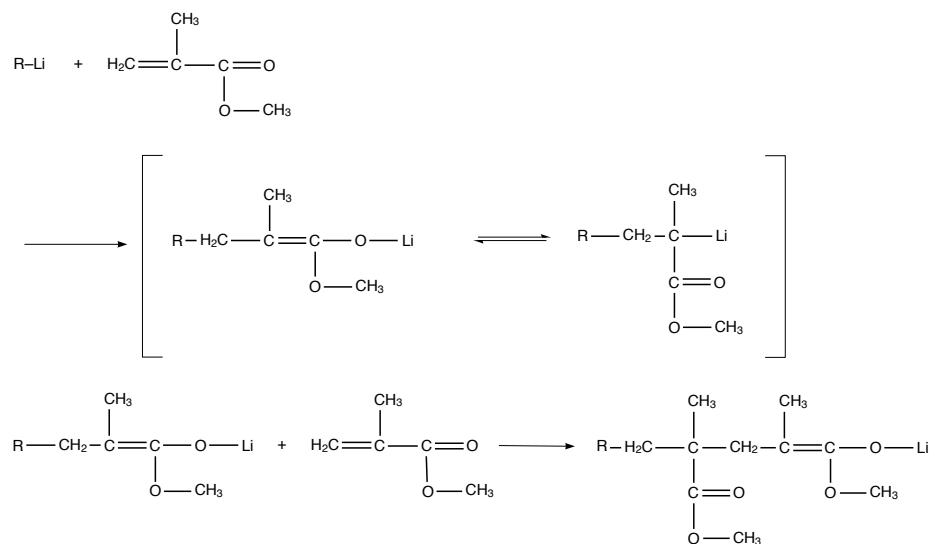


8

8

電子吸引性基を有するモノマーにおける副反応

R-Li の α, β -不飽和カルボニルへの共役付加

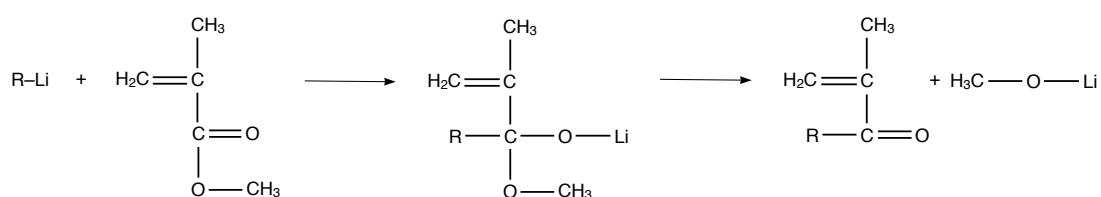


9

9

電子吸引性基を有するモノマーにおける副反応

カルボニル基への求核剤の付加



生成したビニルケトン はメタクリル酸メチルより反応性が高い

メタクリル酸メチルポリマーの成長末端にビニルケトンが反応 (エノラート型)

成長末端のビニルケトン (エノラート型) は反応性低い

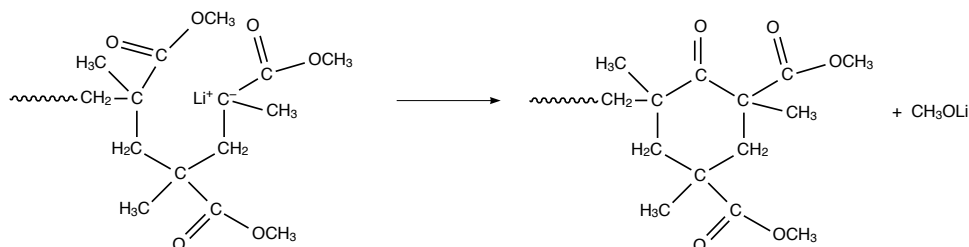
→ 共役型モノマーからなる活性種の安定性による

10

10

電子吸引性基を有するモノマーにおける副反応

成長末端アニオンの同一分子内反応による環化



これらの副反応を避けるために

低温での重合反応を行う

11

11

第13回講義のまとめ

付加重合III
アニオン重合

第13回講義の質疑・コメントならびに課題について

LETUSに第13回講義のフォーラムを立ち上げています。質疑、コメント等はフォーラムに書き込んで相互理解を深められるようにしましょう。

第13回講義の課題をLETUSにアップロードしています。課題の解答を指定期日までにpdfフォーマットでアップロードしてください。

課題、ならびに皆さんの解答をSNS等にアップロードすることは違法行為です。

12

12