

## 重合反応の精密制御:リビング重合

リビング重合とは?

停止反応や連鎖移動反応が全く起こらない重合=ポリマー末端が「生きている(living)」

リビング重合の特徴

- ・活性末端の存在により、末端官能基化ポリマーやブロック共重合体が容易に得られる
- ・連鎖移動反応が起こらないことにより、分子量分布( $=M_w/M_n$ =多分散度)の小さなポリマーが得られる
- ・ポリマーの重合度は使ったモノマーのモル数Mと開始剤のモル数Iの比M/Iに一致する

リビングアニオン重合の一種:グループ移動重合(GTP: group transfer polymerization)

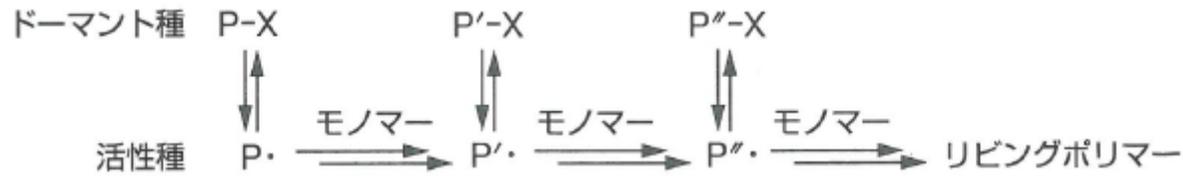
## 例題

問 リビングアニオン重合によりスチレンと2-ビニルピリジンからブロック共重合体を合成したい。どちらのモノマーを先に重合させれば良いか、理由と共に答えよ。



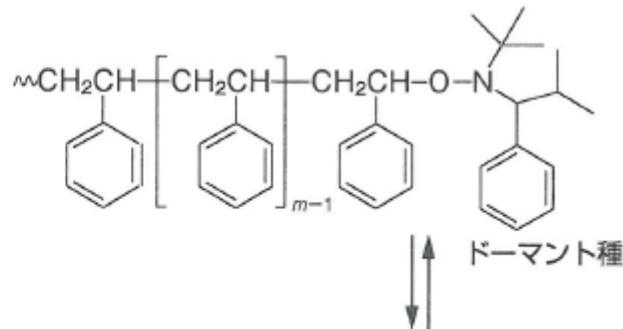
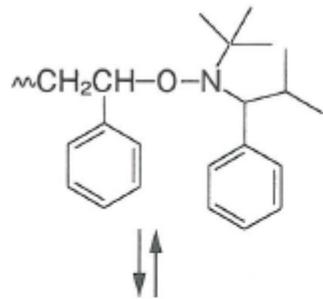
# リビングラジカル重合①

生長ラジカルR $\cdot$ を共有結合種(ドーマント種)との平衡に置くことでリビングラジカル重合が達成できる



ニトロキシドラジカルは安定であり、

のリビング重合に使える



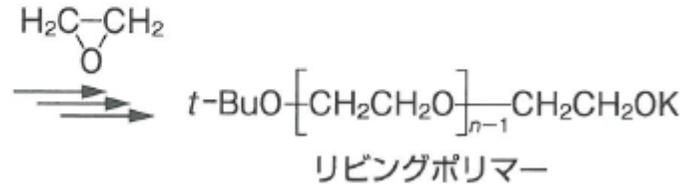
安定ラジカルであるTEMPOも  
スチレンのリビングラジカル重合に有効

2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ  
(TEMPO:第7回プリント参照・重合禁止剤)

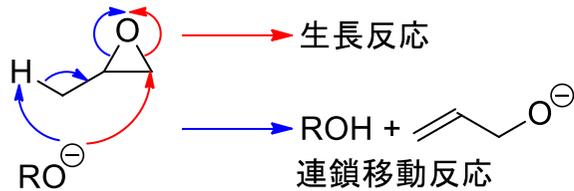


# リビングアニオン開環重合

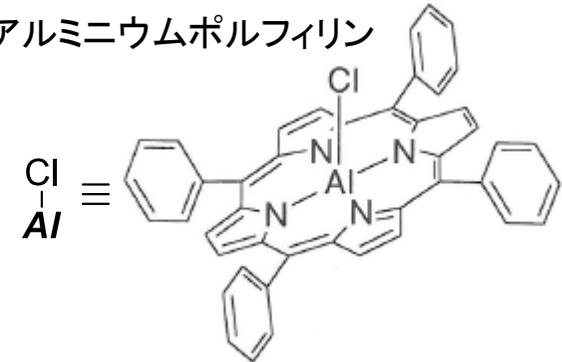
エチレンオキシドのアニオン開環重合：末端が安定なアルコキッドであるためリビング重合となる



置換エチレンオキシドのアニオン開環重合：アルミニウムポルフィリンを用いるとリビング重合になる



アルミニウムポルフィリン



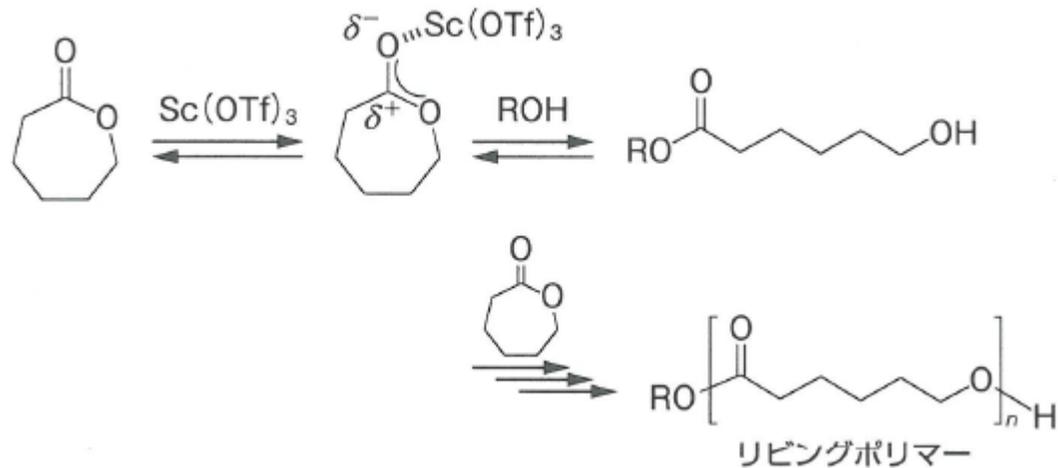
置換チイランのアニオン開環重合：何も入れなくともリビング重合になる←

# リビングカチオン開環重合

2-オキサゾリンのカチオン開環重合: 末端が安定なオキサゾリニウムイオンであるためリビング重合となる

オキサゾリニウムイオンは酸素と窒素に  
正電荷が非局在化するため安定  
側鎖としてアミドを持つポリマーが生成

ラク톤のカチオン開環重合: 末端が安定なアルコールであるためリビング重合となる



# 例題

問 分子量分布の狭いポリエチレンイミンの合成法を考えよ

