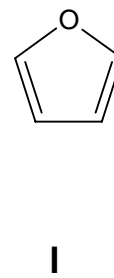
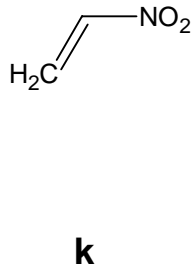
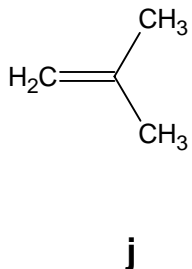
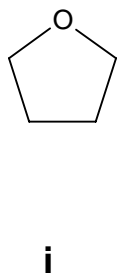
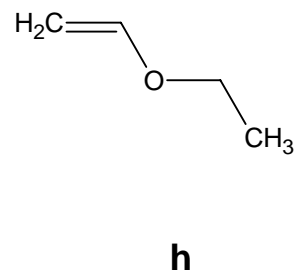
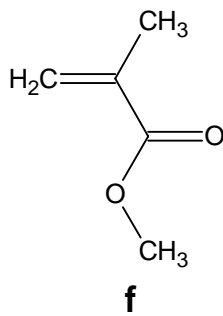
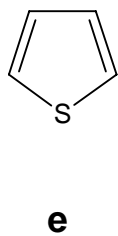
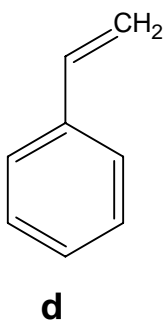
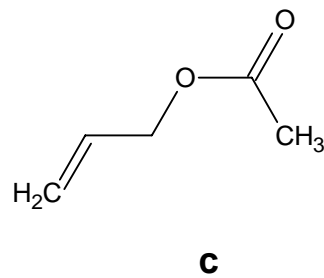
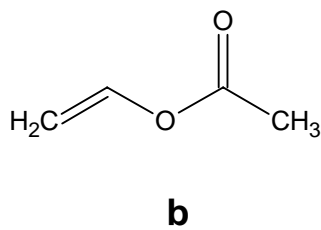
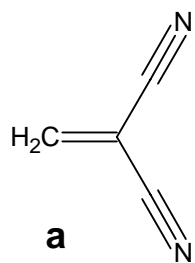


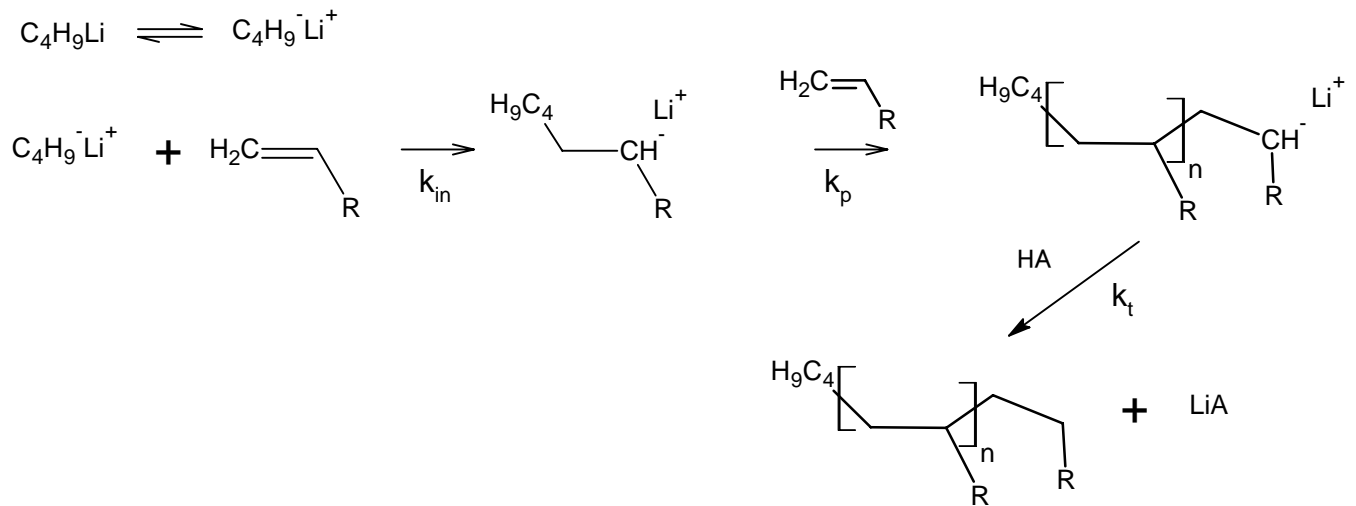
問題 26. イオン重合

重合はイオン種によっても開始される。生長末端の電荷によって、カチオン重合およびアニオン重合に区別される。ラジカル重合と同様にイオン重合も、開始反応、生長反応、停止反応、および連鎖移動反応の4つの段階から成り立っている。カチオン重合は強酸や他の求電子化合物によって開始される。一方、アニオン重合は強塩基や電子供与剤によって開始される。

1. 下記の各モノマーにおいて、それらに係わりのある重合様式（ラジカル、アニオン、カチオン）を全て選択せよ。



金属アルキルによって開始されるアニオン重合は、以下の速度論的な図式で表すことができる。これには、開始反応、生長反応、および停止反応が含まれている。最後の反応は、カルボアニオンと酸(HA)のような停止剤との反応によって起こる。



2. a) モノマーおよび生長活性種（マクロアニオン）の濃度をそれぞれ $[M]$ および $[M^-]$ で表すこととして、モノマーの消費速度を反応速度式で記せ。

b) アニオン重合では、ほぼ単分散のポリマーの合成を行うことができる。この事実に基づき、開始反応と生長反応の速度定数を定性的に比較せよ。

c) 600 ml の1,4-ジオキサン中で 0.234 g のナフタレンと0.042 g の金属ナトリウムの存在下、100 g のスチレンを重合させた。58.9% のモノマーが重合により消費されたとき、得られるポリマーの分子量を計算せよ。

重合は様々な形やサイズの鎖状分子を設計することを見込んだ合成手段である。但し、停止反応は、新しいモノマーユニットを連結できない分子を生成するために、この手段の欠点とみなすことができる。

3. a) ラジカル重合およびアニオン重合では、どの停止反応が起こりうるか。表を完成せよ。

停止反応のタイプ	ラジカル重合	アニオン重合
不均化		
再結合		
溶媒への連鎖移動		
モノマーへの連鎖移動		

b) アニオン重合によって得られるポリマーの方がラジカル重合で得られるポリマーよりも分子量分布が狭い理由を説明せよ。

c) アニオン重合では次のような溶媒が用いられる。

(a) ベンゼン、(b) 1,4-ジオキサン、(c) テトラヒドロフラン、(d) 1,2-ジメトキシエタン

これらの溶媒をその溶媒中で進む重合速度の大きな順に並べよ。

d) ナトリウムナフタレニド、カリウムナフタレニドおよびセシウムナフタレニドを開始剤として用いた場合のアニオン重合の速度を比較せよ。