

「リビングラジカル重合ガイドブック 材料設計のための反応制御」

オンラインデータ

(講談社サイエンティフィック 2024 年刊, ISBN-13: 978-4065369555)

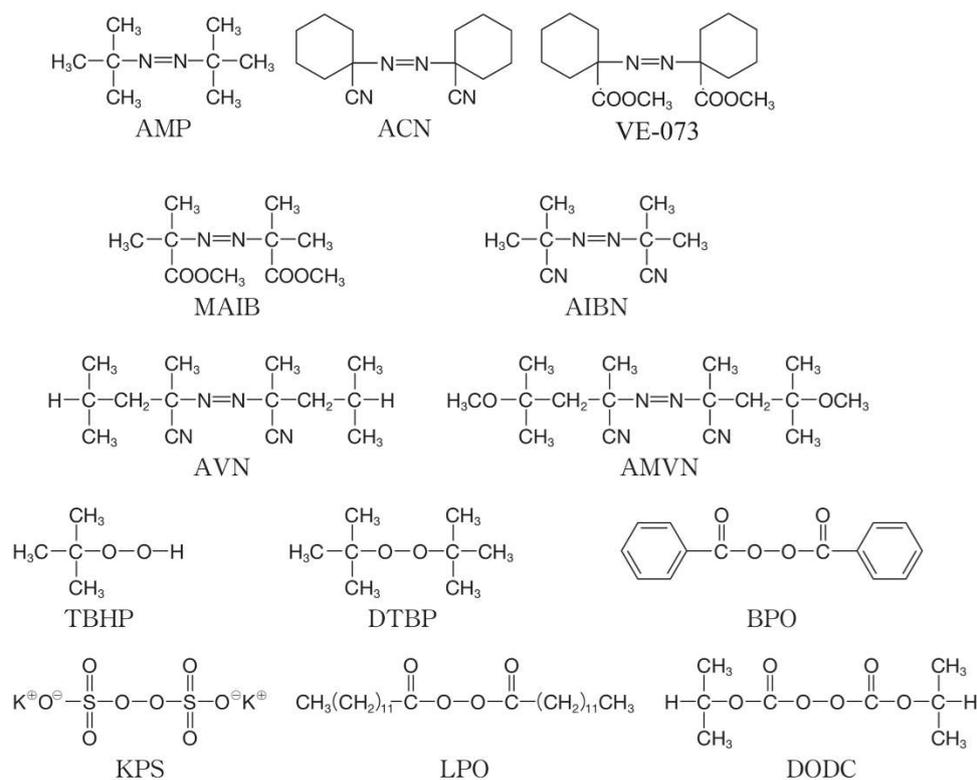
目 次

表 S1	ラジカル重合開始剤の分解速度パラメーター (表 2-2 関連データ)	S2
表 S2	<i>p</i> -置換スチレンの交差成長反応の速度定数 (図 2-3 関連データ)	S4
表 S3	ビニルおよびジエンモノマーの化学構造式と物性値 (2-5-3 節 関連データ)	S5
表 S4	ラジカル共重合のモノマー反応性比 (2-5-3 節 関連データ)	S6
表 S5	ビニルモノマーの <i>Q</i> 値と <i>e</i> 値 (2-5-3 節 関連データ)	S7
表 S6	リビングラジカル重合に関連する基本用語 (表 3-4 関連データ)	S8
	リビングラジカル重合に関する総説など一覧 (図 3-6 関連データ) 【エクセルファイル】		

表 S1 ラジカル重合開始剤の分解速度パラメータ

名称(略号)	活性化エネルギー, E [kJ mol ⁻¹]	頻度因子, A $\times 10^{-15}$ [s ⁻¹]	分解速度定数 (60 °C), $k_d \times$ 10^6 [s ⁻¹]	10 時間半 減期温度, [°C]	参考文献
アゾ開始剤					
2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)(AMP)	180.4	91.7	$\sim 5 \times 10^{-6}$	161	A1
1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)(ACN)	149.1	71.0	0.286	88	A2
1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボン酸メチル)(VE-073)	136.1	6.50	2.92	73	A3
2,2'-アゾビスイソ吉草酸ジメチル(MAIB)	124.0	0.248	8.68	66	A4
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)	128.9	1.58	9.41	65	A5
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(AVN)	123.7	1.39	54.2	52	A6
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メキシバレロニトリル)(AMVN)	123.3	13.6	632	36	A7
[クロロホルムから再結晶して単離したメソ体]					
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メキシバレロニトリル)(AMVN)	115	10.3	930	17	A8
[市販品, メソ体とラセモ体の混合物, 製品名 V-70]					
過酸化物					
<i>tert</i> -ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)	174.2	7.97	$\sim 4 \times 10^{-6}$	168	B1
<i>ジtert</i> -ブチルペルオキシド(DTBP)	152.7	2.16	2.37×10^{-3}	125	B2
過酸化ベンゾイル(BPO)	139.0	9.34	1.45	78	B3
過硫酸カリウム(KPS)	148.0	709	4.25	69	B4
過酸化ラウロイル(LPO)	125.3	0.393	8.60	66	B5
ジイソプロピルペルオキシジカルボネート(DODC)	126.7	9.75	129	46	B6

ラジカル開始剤の化学構造式



参考文献

アゾ開始剤

- A1) J. C. Martin, J. W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 978 (1970).
A2) C. G. Overberger, M. B. Berenbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2078 (1953).
A3) 富士フイルム和光純薬株式会社アゾ重合開始剤総合カタログ (<https://specchem-wako.fujifilm.com/jp/azo-polymerization-initiators/>)
A4) T. Otsu, B. Yamada, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **3**, 187 (1969).
A5) J. P. van Hook, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 779 (1958).
A6) C. G. Overberger, M. B. Berenbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2618 (1951).
A7) B. Yamada, A. Matsumoto, T. Otsu, *Makromol. Chem.*, **192**, 1921 (1991).
A8) Polymer Handbook 参照; ラセミ体のみを単離したものが V-70L の製品名で和光純薬工業株式会社(現富士フイルム和光純薬株式会社)から市販されていた(現在は製造中止)。

過酸化物

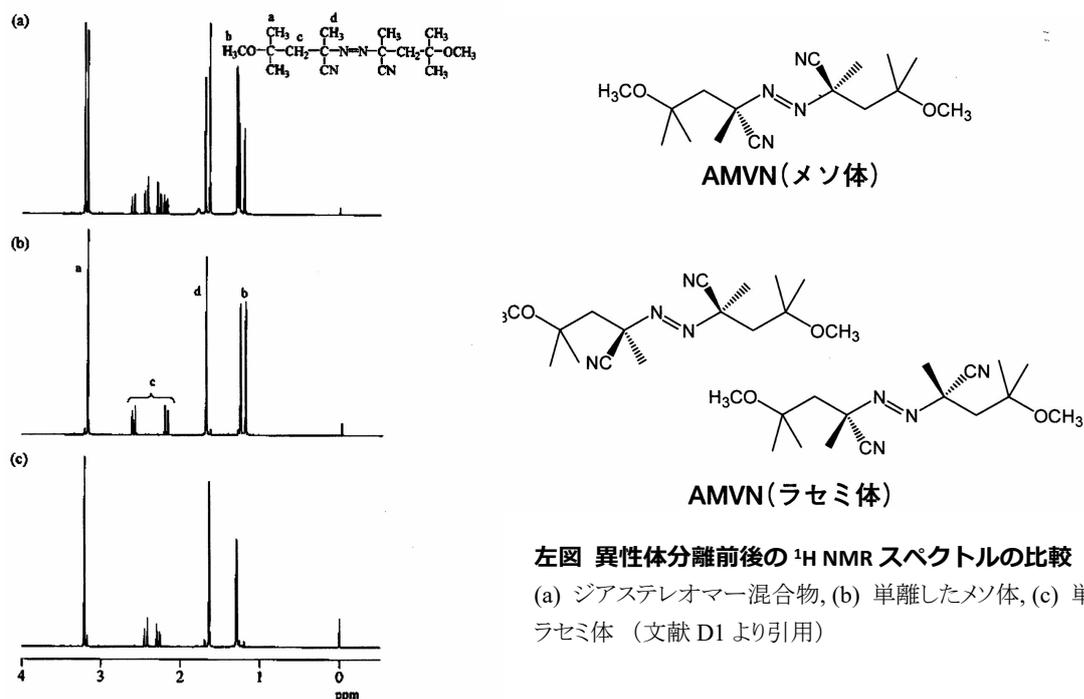
- B1) R. Hiatt, W.M. J. Strachan, *J. Org. Chem.*, **28**, 1893 (1963).
B2) R. Hiatt, T. Mill, K. C. Irwin, J. K. Castleman W.M. J. Strachan, *J. Org. Chem.*, **33**, 1421 (1968).
B3) E. G. Janzen, C. A. Evans, C. A. Nishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8236 (1972).
B4) I. M. Kolhoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055 (1951).
B5) C. E. H. Bawn, R. G. Halford, *Trans Faraday Soc.*, **51**, 780 (1955).
B6) M. Yamada, K. Kitagawa, T. Komai, *Plast. Ind. News*, **17**, 131 (1971).

その他の参考資料

- C1) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley-Interscience, 1999
C2) G. Moad, D. H. Solomon, "The Chemistry of Radical Polymerization: Second Fully Revised Edition", Elsevier, 2006

AMVN の異性体分離に関する追加情報ならびに参考文献

- D1) 竹谷秀司, 杉本祐子, 松本章一, *高分子加工*, **54**, 51 (2005).
D2) M. Matsugi, K. Gotanda, C. Ohira, M. Suemura, A. Sano, Y. Kita, *J. Org. Chem.*, **64**, 6928 (1999).



左図 異性体分離前後の ¹H NMR スペクトルの比較

(a) ジアステレオマー混合物, (b) 単離したメソ体, (c) 単離したラセミ体 (文献 D1 より引用)

表 S2 *p*-置換スチレンのラジカル共重合に対する交差成長反応の速度定数 (k_{12} , 単位は $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, 30°C), 太字は単独重合の成長速度定数 (k_p)

スチレンモノマーの <i>p</i> -置換基	ポリスチレンラジカルの <i>p</i> -置換基			
	CH ₃ O	H	Cl	CN
CH ₃ O	71	106	214	258
H	84	106	136	183
Cl	148	161	150	156
CN	764	558	440	219

参考文献

- ・井本稔, "近代工業化学 16 高分子工業化学 I 上", 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井, 岩倉義男編, 朝倉書店 (1966), pp. 242-253

スチレン誘導体の単独成長速度定数

- ・「スチレン, メチルスチレンおよびメキシスチレンのラジカル重合」, 木下雅悦, 井本稔, 高分子化学, **20**, 231 (1963)
- ・「クロルスチレンおよびシアノスチレンのラジカル重合」, 木下雅悦, 高分子化学, **20**, 237 (1963)
- ・「*p*-フルオルスチレンのラジカル重合の解析」, 木下雅悦, 工業化学雑誌, **66**, 982 (1963) (関連する参考論文)

ラジカル共重合のモノマー反応性比

- ・「二,三のpara置換スチレンのラジカル共重合」, 木下雅悦, 井本稔, 工業化学雑誌, **68**, 2454 (1965).

表 S3 ラジカル重合および共重合によく用いられるビニルおよびジエンモノマーの化学構造式と物性値

ビニルおよびジエンモノマー	化学構造式	沸点 [融点] (°C)	d_4^{20}
エチレン	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103.8 [-169.4]	0.5699 (-103.8°C)
イソブテン	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-6.90 [-140.35]	0.6299 (-9.5°C)
ブタジエン	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-4.413 [-108.92]	0.6274 ($d_{15.56}^{15.56}$)
イソプレン	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	34.067 [-145.95]	0.6867 ($d_{15.56}^{15.56}$)
クロロプレン	$\text{CH}_2=\text{CClC}=\text{CH}_2$	59.4 [-130]	0.9585 (10°C)
スチレン	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	145.2 [-30.628]	0.9019 (25°C)
α -メチルスチレン	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	165.38 [-23.2]	0.9062 (25°C)
塩化ビニル	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-13.80 [-153.69]	0.9013 (25°C)
塩化ビニリデン	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	31.56 [-122.5]	1.2132
酢酸ビニル	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	72.7 [-92.8]	0.9338
アクリル酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	52/20mmHg [13.5]	1.045 (25°C)
アクリル酸メチル	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	80.3	0.952 (25°C)
アクリル酸エチル	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$	99.7	0.919 (25°C)
アクリル酸 <i>n</i> -ブチル	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	147	0.894 (25°C)
メタクリル酸	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	106.6/100mmHg [15]	1.0153
メタクリル酸メチル	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	46/160mmHg [-45.3]	0.943
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	68/1mmHg [-45.3]	1.071
アクリロニトリル	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	77.3 [-83.5]	0.8060
アクリルアミド	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	87/2mmHg [84.5]	1.127 (25°C)
4-ビニルピリジン	$\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	81/30mmHg	0.988 (15°C)
エチルビニルエーテル	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$	36 [-115]	0.7541
イソブチルビニルエーテル	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	83 [-112]	0.7692
2-クロロエチルビニルエーテル	$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	109 [-70]	1.0493

表 S4 スチレン、メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルのラジカル共重合のモノマー反応性比

モノマー (M ₁)	モノマー (M ₂)	r ₁	r ₂
スチレン	N-(2,2,2-トリフルオロエチル) マレイミド	~0	~0
	無水マレイン酸	0.04	0
	アクリロニトリル	0.040	0.04
	N-フェニルマレイミド	0.07	0.01
	マレイミド	0.1	0.1
	無水イタコン酸	0.10	0.60
	p-シアノスチレン	0.19	1.2
	アクロレイン	0.22	0.33
	アクリル酸	0.29	0.075
	メタクリロニトリル	0.29	0.2
	エチルビニルケトン	0.35	0.31
	ペンタフルオロスチレン	0.43	0.22
	イタコン酸ジメチル	0.48	0.14
	アクリル酸ブチル	0.48	0.15
	メタクリル酸メチル	0.52	0.46
	メタクリル酸グリシジル	0.53	0.44
	4-ビニルピリジン	0.54	0.7
	アクリル酸ベンジル	0.55	0.20
	p-クロロスチレン	0.74	1.025
	アクリル酸メチル	0.75	0.18
	ブタジエン	0.78	1.3
	p-ビニルフェノール	0.79	1.20
	p-メチルスチレン	1.12	0.82
	p-メキシスチレン	1.16	0.83
	アクリルアミド	1.44	0.30
	塩化ビニル	17	0.02
安息香酸ビニル	38	0.05	
酢酸ビニル	55	0.01	
メタクリル酸メチル	α-シアノアクリル酸メチル	0.10	0.13
	ブタジエン	0.25	0.75
	メタクリルアミド	1.05	0.30
	アクリロニトリル	1.35	0.18
	N,N-ジメチルアクリルアミド	1.8	0.45
	アクリル酸	1.86	0.24
	アクリル酸メチル	1.99	0.33
	マレイミド	2.50	0.17
	アクリルアミド	3.3	0.2
	無水マレイン酸	6.7	0.02

表 S4 (つづき)

メタクリル酸メチル	塩化ビニル	12.5	0
	酢酸ビニル	20	0.015
酢酸ビニル	フマル酸ジエチル	0.011	0.444
	<i>N</i> -フェニルマレイミド	0.02	0.66
	メチルビニルケトン	0.05	7.00
	無水マレイン酸	0.055	0.003
	アクリロニトリル	0.06	4.05
	アクリル酸メチル	0.1	9
	<i>N</i> -ビニルカルバゾール	0.126	2.68
	マレイン酸ジエチル	0.17	0.043
	塩化ビニル	0.32	1.68
	安息香酸ビニル	0.35	0.99
	酢酸アリル	0.60	0.45

表 S5 代表的なビニルモノマーの *Q* 値と *e* 値

モノマー	構造	<i>Q</i> 値	<i>e</i> 値
テトラフルオロエチレン	CF ₂ =CF ₂	0.049	1.22
アクリロニトリル	CH ₂ =CHCN	0.60	1.20
アクリル酸メチル	CH ₂ =CHCOOCH ₃	0.69	0.68
メタクリル酸メチル	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	0.74	0.40
塩化ビニリデン	CH ₂ =CCl ₂	0.22	0.36
塩化ビニル	CH ₂ =CHCl	0.044	0.20
エチレン	CH ₂ =CH ₂	0.015	-0.20
酢酸ビニル	CH ₂ =CHOCOCH ₃	0.026	-0.22
スチレン	CH ₂ =CHC ₆ H ₅	1.00	-0.80
イソブテン	CH ₂ =C(CH ₃) ₂	0.033	-0.96
ブタジエン	CH ₂ =CHCH=CH ₂	2.39	-1.05
イソプレン	CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂	3.33	-1.22
α -メチルスチレン	CH ₂ =C(CH ₃)C ₆ H ₅	0.98	-1.27
イソブチルビニルエーテル	CH ₂ =CHOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	0.023	-1.77

表 S6 リビングラジカル重合に関連する基本用語 [IUPAC2010 年勧告より抜粋. ここに示した日本語訳は著者によるものであり, 日本語での表記法はまだ確定していない]

可逆的不活性化(制御)ラジカル重合 (Reversible-deactivation radical polymerization, **RDRP**, Controlled reversible-deactivation radical polymerization): 可逆的に不活性化(ドーマント化)するラジカルによって成長する連鎖重合で, 複数存在する可能性のある活性種とドーマント種間の平衡状態を含む

連鎖不活性化 (Chain deactivation): 連鎖伝達体(a chain carrier)の不活性種への変換

(連鎖重合における)連鎖開始 (Chain initiation (in chain polymerization)) [あるいは単に開始] [Initiation]: 開始種がモノマー分子に付加して連鎖伝達体を生成する化学反応

可逆的不活性化(制御)ラジカル重合 (Reversible-deactivation radical polymerization, **RDRP**, Controlled reversible-deactivation radical polymerization): 可逆的に不活性化(ドーマント化)するラジカルによって成長する連鎖重合で, 複数存在する可能性のある活性種とドーマント種間の平衡状態を含む

連鎖不活性化 (Chain deactivation): 連鎖伝達体(a chain carrier)の不活性種への変換

(連鎖重合における)連鎖開始 (Chain initiation (in chain polymerization)) [あるいは単に開始] [Initiation]: 開始種がモノマー分子に付加して連鎖伝達体を生成する化学反応

連鎖重合 (Chain polymerization): ポリマー鎖の成長が, モノマーとポリマー鎖上の活性部位間の反応によってのみ進行し, 各成長段階の終わりごとに活性部位が再生される連鎖反応

(連鎖重合における)連鎖成長 (Chain propagation (in a chain polymerization)) [あるいは単に成長] [Propagation]: ポリマー鎖の成長と少なくとも 1 つの連鎖伝達体を再生する, 連鎖伝達体とモノマー分子間の化学反応

連鎖(再)活性化 (Chain reactivation, chain activation): 不活性鎖から連鎖伝達体への変換

(連鎖重合における)連鎖停止 (Chain termination (in a chain polymerization)) [不可逆的な連鎖不活性化, あるいは単に停止] [Irreversible chain deactivation, Termination]: 新しい連鎖伝達体を形成することなく, 連鎖伝達体が不可逆的に非成長種に変換される化学反応

(連鎖重合における)連鎖移動 (Chain transfer (in a chain polymerization)): 成長するポリマーまたはオリゴマー分子から別の分子または同じ分子の別の部位に活性中心が移動する, 連鎖重合中に発生する化学反応

連鎖移動剤 (Chain-transfer agent): 元の連鎖伝達体が失活し, 新たな連鎖伝達体が生成する反応により, 連鎖伝達体と反応できる物質

制御重合 (Controlled polymerization): 重合のある速度論的な特徴あるいは重合によって形成されるポリマー分子の構造的な側面, またはその両方の制御を示す用語

交換型連鎖移動 (Degenerative chain transfer) [縮重型連鎖移動] [Degenerate chain transfer]: 元の連鎖伝達体および連鎖移動剤と同じ反応性を持つ新しい連鎖伝達体および新しい連鎖移動剤を生成する連鎖移動反応

ドーマントポリマー鎖 (Dormant polymer chain): 一時的ドーマント化(不活性化)する連鎖伝達体

開始種 (Initiating species): モノマーが付加して連鎖重合を開始する化学種

リビング重合 (Living polymerization): 連鎖停止や不可逆的な連鎖移動のない連鎖重合

ラジカル重合 (Radical polymerization): 活性中心がラジカルである連鎖重合

可逆的連鎖不活性化 (Reversible chain deactivation): 可逆的に活性種から不活性種へ変換し, 成長ポリマー鎖の寿命の範囲内で元の連鎖伝達体上の活性中心を再生する, 連鎖重合における連鎖伝達体の不活性化

表 S6 (つづき)

可逆的不活性化(制御)ラジカル重合 (Reversible-deactivation radical polymerization, RDRP, Controlled reversible-**可逆的不活性化(制御)重合** (Reversible-deactivation polymerization, RDP) [Controlled reversible-deactivation polymerization]: 可逆的に不活性化(ドーマント化)する連鎖伝達体によって成長する連鎖重合で、複数存在する可能性のある活性種とドーマント種間の平衡状態を含む

安定ラジカルを用いる重合 (Stable-radical-mediated polymerization, SRMP) [Stable-free-radical-mediated polymerization, SFRP]: 安定な(長寿命の)フリーラジカルの可逆的なカップリングを含む不活性化による可逆的不活性化制御ラジカル重合 (注: IUPAC の命名法では「フリーラジカル」の使用を推奨していない)

アミノキシルを用いる重合 (Aminoxyl-mediated radical polymerization, AMRP) [Nitroxide-mediated (radical) polymerization, NMP, NMRP]: アミノキシルラジカルの可逆的な結合(カップリング)を含むラジカル不活性化による安定ラジカル介在重合 (注: IUPAC 命名法では「ニトロキンド」ではなく「アミノキシル」の使用を推奨している)

有機金属を用いるラジカル重合 (Organometallic-mediated radical polymerization, OMRP): 金属-炭素結合の可逆的な開裂を含むラジカルの不活性化による安定ラジカル介在重合 (注: 最もよく知られた OMRP の例はコバルト介在ラジカル重合, CMRP である)

原子移動ラジカル重合 (Atom-transfer radical polymerization, ATRP): 通常(必ずというわけではない)遷移金属錯体による可逆的な原子移動あるいは可逆的な原子団移動を含むラジカルの不活性化による可逆的不活性化制御ラジカル重合

遷移金属を用いるラジカル重合 (Transition-metal-mediated radical polymerization): 遷移金属錯体あるいは有機金属化合物による可逆的不活性化制御ラジカル重合

交換型連鎖移動ラジカル重合 (Degenerate-transfer radical polymerization, DTRP): 原子団あるいは原子の交換型移動を含むラジカルの不活性化による可逆的不活性化制御ラジカル重合

可逆的付加開裂型連鎖移動重合(RAFT 重合) (Reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT polymerization, RAFT): 2 段階の付加開裂機構によって起こる交換型の連載移動過程を含む連鎖活性化および連鎖不活性化による交換型連鎖移動ラジカル重合
