

高分子  
重合

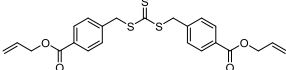
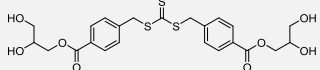
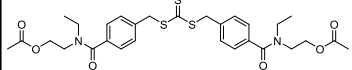

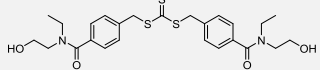
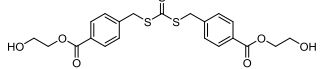
両末端反応型  
RAFT重合試薬

制御リビングラジカル重合手法の一つに、硫黄化合物の付加-開裂型可逆的連鎖移動剤 (reversible addition-fragmentation chain transfer agent) を用いた重合があります。この重合は、一般的にRAFT重合と呼ばれ、分子量の分布範囲が狭いポリマーの合成に有効です。当社では、両末端に反応性基を有する二官能性RAFT剤を販売しています。ブロック共重合体や末端反応性ポリマーの合成など高機能性ポリマーの合成にご検討ください。

■ 特長

- 分子量の分布範囲が狭いポリマーを合成可能
- 適したRAFT剤を用いることで、広範囲のラジカル重合性モノマーの重合制御が可能
- 両末端反応型のRAFT剤を用いて得られるポリマーは、鎖延長反応や架橋反応、ブロックコポリマー合成に利用可能

■ 製品一覧

No.	コードNo.	品名	構造式	規格	形状	容量	希望納入 価格(円)
				CAS RN®	色		
1	024-18991	Bis[4-(allyloxy carbonyl)benzyl] (allyloxy carbonyl)benzyl] Trithiocarbonate		有機合成用	結晶～粉末	1g	9,000
	020-18993	Trithiocarbonate		1637222-91-3	うすい黄色 ～黄色	5g	30,000
2	023-18961	Bis[4-(2,3-dihydroxypropoxy carbonyl)benzyl] Trithiocarbonate		有機合成用	結晶性粉末 ～粉末	1g	9,000
	029-18963	Trithiocarbonate		1637222-92-4	うすい黄色 ～赤黄色	5g	30,000
3	020-18971	Bis[4-[ethyl-(2-acetyloxyethyl) acetyloxyethyl] carbamoyl]benzyl] Trithiocarbonate		有機合成用	液体	1g	14,000
	026-18973	Trithiocarbonate 		948877-08-5	黄色 ～赤黄色	5g	38,000
4	029-17961	Bis[4-[ethyl-(2-hydroxyethyl) carbamoyl]benzyl] Trithiocarbonate		有機合成用	結晶性粉末 ～粉末	5g	7,000
	027-17962	Trithiocarbonate		948877-09-6	うすい黄色 ～黄褐色	25g	16,000
5	027-18981	Bis[4-(2-hydroxyethoxycarbonyl) hydroxyethoxycarbonyl] benzyl] Trithiocarbonate		有機合成用	結晶～粉末	1g	9,000
	023-18983	Trithiocarbonate		1637222-83-3	うすい黄色 ～黄色	5g	30,000

## ■ 溶解性

No.	構造	DMF	MeOH	THF	EtOAc	トルエン	MEK	アジレン	EA	水	Diglyme	PGMEA	PGME	DME
1		◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎
2		◎	△	△	×	×	×	×	×	×	○	×	○	×
3		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎
4		◎	◎	△	×	×	△	×	×	×	○	×	○	△
5		◎	○	◎	◎	×	◎	×	△	×	◎	△	◎	◎

(◎ : 10wt%以上、○ : 10~5wt%、△ : 5~1wt%、× : 1wt%以下)

Diglyme : ジエチレングリコールジメチルエーテル  
 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート  
 PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル  
 DME : ジメトキシエタン  
 MEK : メチルエチルケトン  
 EA : アクリル酸エチル  
 EtOAc : 酢酸エチル  
 MeOH : メタノール

## ■ モノマー適合性

No.	構造	スチレン 	アクリレート 	アクリルアミド 	メタクリレート 	メタクリルアミド 	ビニルエステル 	ビニルアミド 
1		C	C	C	×	×	×	×
2		B	B	C	×	×	×	×
3		B	B	C	×	×	×	×
4		B	B	C	×	×	×	×
5		B	B	C	×	×	×	×

(A : PDI<1.1, B : PDI=1.1~1.3, C : PDI>1.3を表し、×は使用に適していないことを表す。)

■ 両末端反応型RAFT剤を用いた重合結果一覧

Entry	コードNo.	モノマー	開始剤	[M]/[CTA]/[I] <sup>※1</sup>	溶媒	S/M <sup>※2</sup>	重合温度	重合時間	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	029-17961	スチレン	VA-086	50/1/0.5	DMF	0.5	110°C	24hr	4,400	1.14
2	029-17961	スチレン	VA-086	200/1/0.4	DMF	0.5	110°C	24hr	16,500	1.15
3	029-17961	アクリル酸エチル	VA-086	50/1/0.5	DMF	0.5	90°C	6hr	5,500	1.15
4	029-17961	アクリル酸エチル	VA-086	250/1/0.5	DMF	0.5	90°C	6hr	28,500	1.14
5	029-17961	アクリル酸ブチル	VA-086	40/1/0.1	DMF	0.7	90°C	6hr	3,600	1.22
6	029-17961	アクリル酸ブチル	VA-086	160/1/0.1	DMF	0.2	90°C	6hr	14,500	1.18
7	020-18971	アクリル酸エチル	AIBN	40/1/0.1	トルエン	0.2	70°C	5hr	2,600	1.19
8	020-18971	アクリル酸ブチル	AIBN	40/1/0.05	トルエン	0.2	70°C	3hr	4,300	1.23

※1 [M]/[CTA]/[I]はモノマー、RAFT剤、開始剤の仕込モル比を示す。

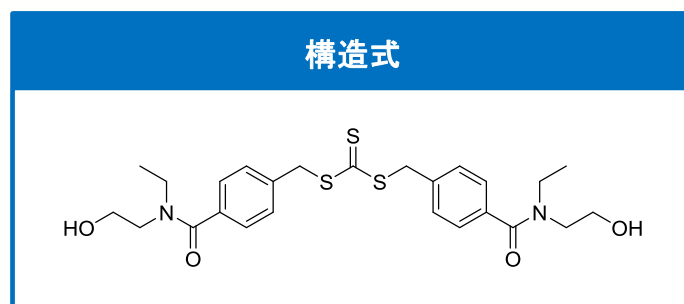
※2 S/Mはモノマーと溶媒との重量比を示す。

使用したRAFT剤の構造

Entry	コードNo.	構造式
1~6	029-17961	
7~8	020-18971	

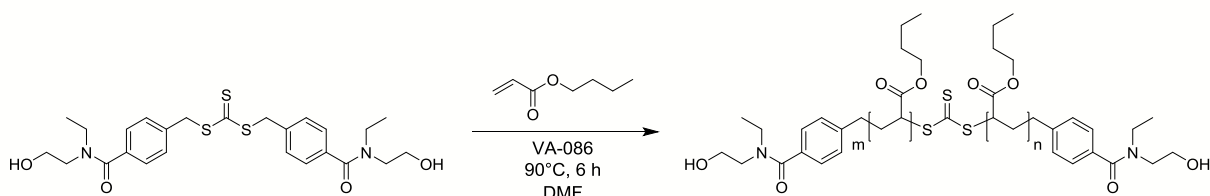
## ■ 反応例

RAFT剤(コードNo. 029-17961)を用いた重合例です。RAFT重合の基本反応からランダム共重合、ブロック共重合、ウレタン化反応といった応用反応を一例として挙げています。また、RAFT基の分解方法についても掲載しています。RAFT剤の初期検討にご活用ください。



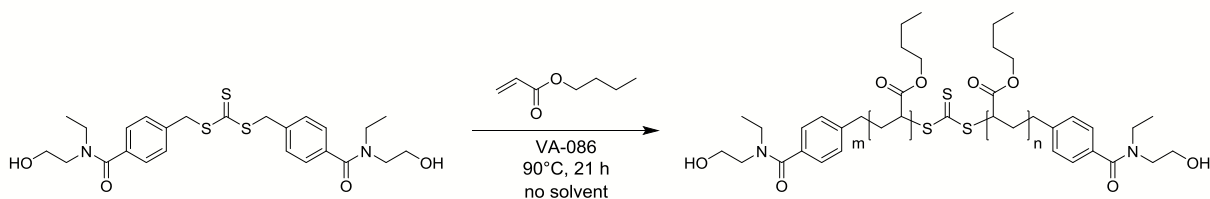
### ● RAFT重合条件

#### RAFT重合例(1)



RAFT剤(029-17961)(39.8g, 76.4mmol)とアクリル酸ブチル(391g, 3051mmol)、VA-086(1.10g, 3.81mmol)に*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF, 98g)を加えて溶解する。混合物を窒素雰囲気下、 $-15^{\circ}\text{C}$ で脱気する。次に、 $90^{\circ}\text{C}$ で6時間オイルバスで加熱して反応し、氷浴で急速冷却させることで反応を停止させる。反応物にメタノールを加え、生成したポリマーを沈殿させる。沈殿・ろ過を繰り返す。 $60^{\circ}\text{C}$ 減圧乾燥させることにより $M_n=3,600$ 、 $M_w/M_n=1.22$ のポリアクリル酸ブチルを得た。

#### RAFT重合例(2)



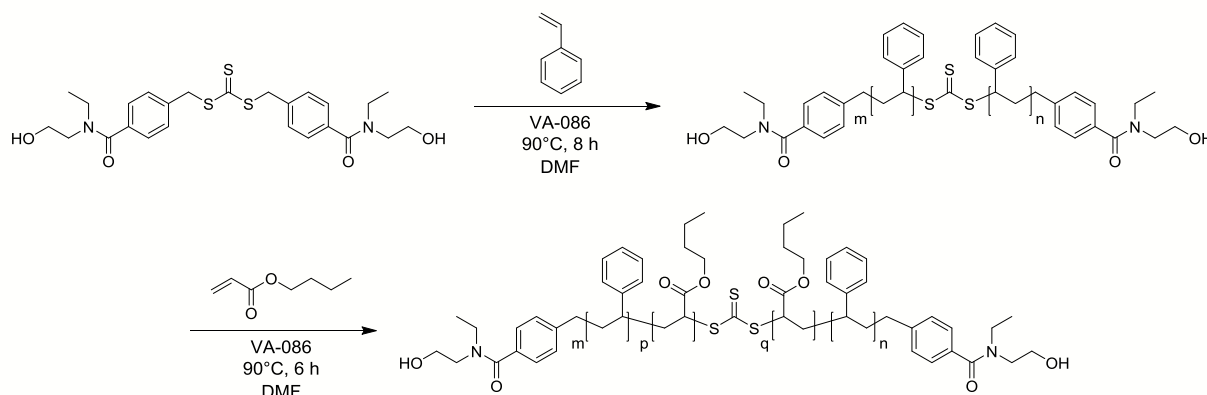
RAFT剤(029-17961)(14.1g, 27mmol)とアクリル酸ブチル(138g, 1080mmol)、VA-086(0.39g, 1.4mmol)を混合し、窒素雰囲気下、 $-15^{\circ}\text{C}$ で脱気する。次に、 $90^{\circ}\text{C}$ で21時間オイルバスで加熱して反応させる。RAFT剤は反応中に徐々に溶解していき、3時間ですべて溶解する。氷浴で急速冷却させることで反応を停止させ、反応物にメタノールを加え、生成したポリマーを沈殿させる。沈殿・ろ過を繰り返す。 $60^{\circ}\text{C}$ 減圧乾燥させることにより $M_n=5,200$ 、 $M_w/M_n=1.19$ のポリアクリル酸ブチルを得た。

## ● ランダム共重合

RAFT剤(コードNo. 029-17961)を用いたアクリル酸ブチル(BA)とメタクリル酸メチル(MMA)のランダム共重合の結果を示す。BA/MMAのモノマー仕込モル比が80/20の場合は $M_n=5,700$ 、 $M_w/M_n=1.32$ で78/22の組成のランダム共重合が得られた。MMAの仕込量が増えると分子量分布が広がる。

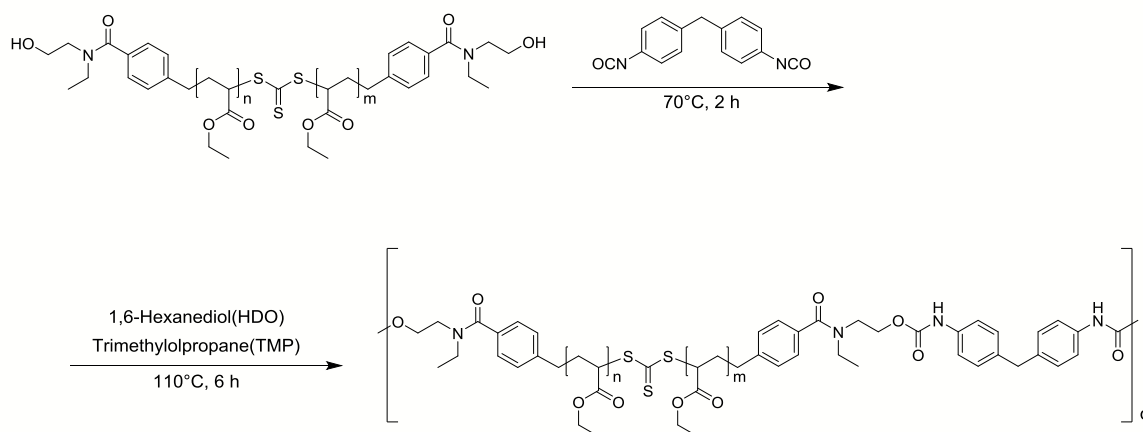
コードNo.	構造式		モノマー仕込み比	分子量			共重合組成
	M1	M2	[M1] <sub>0</sub> /[M2] <sub>0</sub>	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	[M1]/[M2]
029-17961	アクリル酸ブチル	メタクリル酸メチル	80/20	5,700	7,500	1.32	78/22
	アクリル酸ブチル	メタクリル酸メチル	50/50	4,700	8,000	1.72	42/58
	アクリル酸ブチル	メタクリル酸メチル	20/80	6,300	11,900	1.89	16/84

## ● ブロック共重合



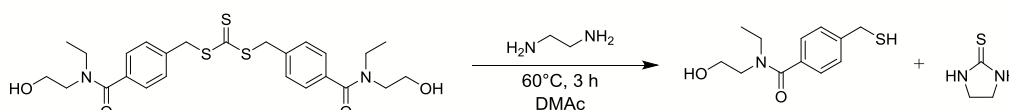
RAFT剤(コードNo. 029-17961)(20.4g, 39mmol)とスチレン(81.5g, 783mmol)、VA-086(1.2g, 5.2mmol)にDMF(23g)を加えて溶解する。混合物を窒素雰囲気下、 $-15^{\circ}\text{C}$ で脱気する。次に、 $90^{\circ}\text{C}$ で8時間オイルバスで加熱して反応し、氷浴で急速冷却させることで反応を停止させる。反応物にメタノールを加え、生成したポリマーを沈殿させる。沈殿・ろ過を繰り返す。 $60^{\circ}\text{C}$ 減圧乾燥させることにより $M_n=1940$ 、 $M_w/M_n=1.15$ のポリスチレンを得た。このポリスチレン87.7gをマクロRAFT剤として、アクリル酸ブチル(232g, 1810mmol)、VA-086(0.65g, 2.8mmol)、DMF(55g)で $90^{\circ}\text{C}$ 、6時間反応させる。藩王物を同様に再沈殿精製を行い、 $M_n=4,900$ 、 $M_n/M_w=1.29$ のスチレン-アクリル酸ブチルのABAタイプのブロック共重合を得た。

● ウレタン化反応



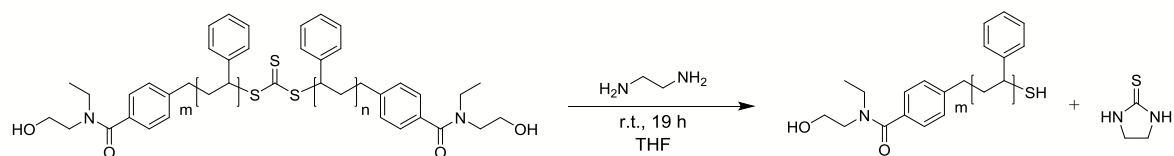
両末端水酸基ポリアクリル酸エチル(Mn=2,500、Mw/Mn=1.28) 23gとジフェニルメタンジイソシアナート(MDI, 2.7g)を混合し、70°Cで2時間反応させ、その後、鎖延長剤として1,6-ヘキサジオール(HDO, 0.8g)とトリメチロールプロパン(TMP, 0.1g)を加え、混合液を型枠に流し込み減圧下、110°Cで6時間反応させた。Mn=8,700、Mw=23,800、Mw/Mn=2.7のポリウレタンが得られた。

● トリチオカルボナート基分解反応



RAFT剤(コードNo. 029-17961)(1.0g, 1.9mmol)を*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc, 3g)に溶解させた。それにエチレンジアミン(0.23g, 3.8mmol)を加え、60°C、3時間反応させた。反応後、液体クロマトグラフィー分析により、RAFT剤由来のピークが消失していたことから、定量的にトリチオカルボナート基が分解された。

● ポリマー主鎖中のトリチオカルボナート基分解反応例



RAFT剤(コードNo. 029-17961)を用いて重合したポリスチレン(Mn=11,000、Mw/Mn=1.15、2g)をTHF(20g)に溶解させ、エチレンジアミン(3g)を加え、室温で19時間反応させた。反応後、メタノール再沈殿により精製し、白色固体を得た。処理後の分子量はMn=7,200、Mw/Mn=1.30であった。

関連商品 『アゾ重合開始剤』

コードNo.	品名	10時間 半減期温度	規格	容量	希望納入 価格(円)
010-11091	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) 【V-70】 F 劇-III 危	30°C (トルエン)	和光一級	5g	2,850
018-11092				25g	3,250
012-11095				500g	9,600
011-11082	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) 【V-65】 Ref 劇-III 危	51°C (トルエン)	和光一級	25g	1,950
015-11085				500g	6,300
019-04932	2,2'-Azobis(isobutyronitrile) 【AIBN】 Ref 劇-III 危	65°C (トルエン)	和光特級	25g	1,450
013-04935				500g	4,000
014-19252	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitrile) 【V-59】 Ref 劇-III 危	67°C (トルエン)	和光一級	25g	2,950
018-19255				500g	12,000
014-11072	1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) 【V-40】 Ref 劇-III 危	88°C (トルエン)	和光一級	25g	2,400
018-11075				500g	9,500
017-19362	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Dihydrochloride 【VA-044】	44°C (水)	和光一級	25g	2,800
011-19365				500g	15,000
014-19372	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] Disulfate Dihydrate 【VA-046B】 Ref	47°C (水)	和光一級	25g	3,000
018-19375				500g	19,000
010-19352	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] 【VA-061】 Ref	61°C (水)	和光一級	25g	2,800
017-21332	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine) Dihydrochloride 【V-50】	56°C (水)	和光一級	25g	1,600
011-21335				500g	9,200
012-19312	2,2'-Azobis[N-(2-carboxyethyl)-2-methylpropionamidine] n-Hydrate 【VA-057】 Ref	57°C (水)	和光一級	25g	5,000
016-19315				500g	20,000
013-19342	2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide] 【VA-086】 Ref	86°C (水)	和光一級	25g	2,850
017-19345				500g	15,500
011-19262	2,2'-Azobis[N-(2-propenyl)-2-methylpropionamide] 【VF-096】 Ref 危	96°C (メチルセロソルブ)	和光一級	25g	15,000
015-19282	2,2'-Azobis(N-butyl-2-methylpropionamide) 【VAm-110】 Ref	110°C (エチルベンゼン)	和光一級	25g	24,000
043-28532	Dimethyl 2,2'-Azobis(isobutyrate) 【V-601】 Ref 危	66°C (トルエン)	和光一級	25g	2,800
047-28535				500g	9,200
016-19332	4,4'-Azobis(4-cyanovaleric Acid) 【V-501】 Ref	69°C (水)	和光一級	25g	4,000
010-19335				500g	14,000

Ref…2~10°C保存 F…-20°C保存 80…-80°C保存 表示が無い場合は室温保存です。  
 特定 劇-I …特定毒物 劇-II …毒物 劇-III …劇物 毒薬 …劇薬 危 …危険物 向 …向精神薬 特麻 …特定麻薬向精神薬原料 カルタヘナ …カルタヘナ毒  
 第1 …化審法 第一種特定化学物質 第2 …化審法 第二種特定化学物質 化兵1 …化学兵器禁止法 第一種指定物質 化兵2 …化学兵器禁止法 第二種指定物質  
 覚せい剤取締法…「覚せい剤原料研究者又は取扱者」の免許を取得して、ご購入には、譲受証及び譲渡証による受け渡しが必要となります。覚  
 国民保護法…生物・毒素兵器の製造、使用防止のため、「毒素等」を試験研究用に使用することを確認する証を頂戴しております。毒薬等  
 上記以外の法律及び最新情報は、siyaku.com (https://www.siyaku.com/) をご参照下さい。

- 本文に記載しております試薬は、試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医療品」、「食品」、「生活用品」などとして使用できません。
- 希望納入価格には消費税等が含まれておりません。

## 富士フイルム 和光純薬株式会社

本 社 〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL 06-6203-3741 (代表)  
 東京本店 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目4番1号 TEL 03-3270-8571 (代表)

- 九州営業所 ● 中国営業所
- 東海営業所 ● 横浜営業所
- 筑波営業所 ● 東北営業所
- 北海道営業所

フリーダイヤル 0120-052-099  
 フリーファックス 0120-052-806  
 試薬URL : https://labchem.wako-chem.co.jp

■ FUJIFILM Wako Chemicals U.S.A. Corporation 1600 Bellwood Road, Richmond, VA 23237, USA TEL: +1-804-714-1920 FAX: +1-804-271-7791  
 ■ FUJIFILM Wako Chemicals Europe GmbH Fuggerstraße 12, 41468 Neuss, Germany TEL: +49-2131-311-0 FAX: +49-2131-311-100

Online Catalog: www.e-reagent.com