

ラジカル共重合のモノマー反応性比を予測する固有 Q-e スキームの導出とポリマーラジカルの Q-e 値の初めての算出

株式会社 Quemix 川内 進

1. はじめに

1947年に Alfrey と Price により提案された Q-e スキーム[1]は、ビニルモノマーのラジカル共重合のモノマー反応性比を2つのパラメータで表す数理モデルである。モノマーの Q-e 値が既知であれば、未知のモノマー対について反応性比を定量的に予測することができるため、Q-e スキームは工学的な実用性だけでなく、高分子化学の基礎からも重要であり続けている。しかし、提案当初から Q-e スキームにはいくつかの欠点が指摘されており、それらは長く未解決のままであった。最近、我々は Q-e スキームを改良するために固有 Q-e スキーム (intrinsic Q-e scheme) を導出した[2]。これにより、Q-e スキームの欠点を除去するとともに、反応性比の予測精度が高くなった。さらに、ポリマーラジカルの Q-e 値をモノマーの値と個別に求めることに初めて成功した。以下に固有 Q-e スキームを解説する。

2. 末端モデルによるモノマー反応性比と Q-e スキーム

ラジカル共重合を表す最も簡単なモデルは末端モデルであり、このモデルでは生長ラジカルの性質は末端ラジカルを構成するモノマーユニットだけで決まる。2種類のモノマーM₁とM₂の間の共重合は、末端モデルでは、図1に示すような4つの生長反応で表される。

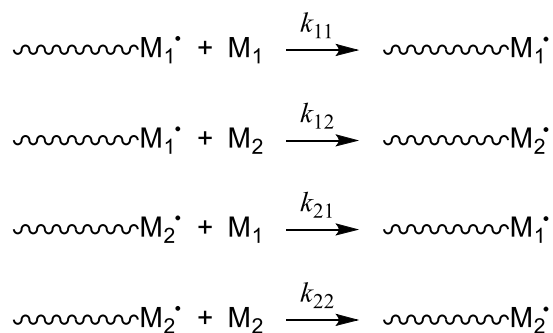


図1. 末端モデルによる共重合生長反応

ここで、 k は各生長反応の速度定数である。モノマーM₁とM₂のラジカル共重合のモノマー反応性比(r)は、次のように速度定数の比で定義される。

$$r_1 \equiv r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \#(1)$$

$$r_2 \equiv r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}} \#(2)$$

したがって、反応性比の値が大きくなるほど生長末端ラジカルは同種モノマーと反応しやすく、

小さくなるほど異種モノマーと反応しやすくなる。モノマー反応性比が既知であれば、あるモノマーの仕込み比で共重合を行った場合に生成する高分子鎖のモノマー組成や連鎖の分布を予測することが出来るため、反応性比の予測は重要である。このような目的のため、Q-e スキームは長く用いられてきた。

Alfrey と Price は、Q-e スキームの誘導に際して、ラジカル 1 とモノマー2 の間の生長反応の速度定数 (k_{12}) の活性化エネルギー項が、次のように分割できると仮定した[1]。

$$k_{12} = A_{12} \exp[-(p_1 + q_2 + e_1 e_2)] \quad \#(3)$$

ここで、 A_{12} は頻度因子、 p_1 はラジカル 1 の一般的反応性を表す活性化因子、 q_2 はモノマー2 の一般的反応性を表す活性化因子、 e_1 と e_2 はそれぞれの電氣的因子を表す。彼らは、 A_{12} は基本的に一定であると考えて、式(3)を次式のように書き換えた。

$$k_{12} = P_{R(1)} Q_{M(2)} \exp(-e_{R(1)} e_{M(2)}) \quad \#(4)$$

ここで、 $P_{R(1)}$ はラジカル 1 の特徴量を、 $Q_{M(2)}$ はモノマー2 の平均的反応性を表し、 $e_{R(1)}$ はラジカル 1 の末端基の電荷に比例する量、 $e_{M(2)}$ はモノマー2 の 2 重結合の電荷に比例する量である。モノマーとポリマーラジカルの Q-e パラメータを明確に区別するために、これ以降は添字 M と R でモノマーとポリマーラジカルをそれぞれ表し、括弧内の数字でモノマー種を表す。この関係を k_{11} 、 k_{21} 、 k_{22} にも適用して反応性比を表せば、定数 P がキャンセルされて次式のような Q-e スキームが得られる。

$$r_{12} = \left(\frac{Q_{M(1)}}{Q_{M(2)}} \right) \exp[-e_{R(1)}(e_{M(1)} - e_{M(2)})] \quad \#(5)$$

$$r_{21} = \left(\frac{Q_{M(2)}}{Q_{M(1)}} \right) \exp[-e_{R(2)}(e_{M(2)} - e_{M(1)})] \quad \#(6)$$

ここで、井本[3]の Q-e スキームに関する重要な指摘を紹介しておこう。井本によれば、(4)式は k_{11} や k_{22} などの単独重合の場合には成立しない。この理由は、 k_{11} や k_{22} はモノマーの共鳴効果（つまり Q 値）の増加に伴って一般に減少するため、 k_{11} や k_{22} は Q 値に逆比例するはずだからである。井本はさらに次の様に記している。「いずれにしても、Q-e スキームは長い間広範に使用されてきたが、原理的に間違っていることは確かである。それにもかかわらずこのスキームは有用であり広く使用に耐える。今後の深い考察を望みたいと切に考える。」我々の固有スキームの研究は、これに答える試みでもある。

3. Q-e 値の求め方

Q-e スキームを用いて Q-e 値を求めるには、一般に Young の方法が用いられる。Young の方法では、先ず、反応性比の積 $r_{12} r_{21}$ を(5)、(6)式で表して Q パラメータを消去する。さらに、 $e_R = e_M$ を仮定すると次式が得られる。

$$r_{12}r_{21} = \exp\left[-(e_{M(2)} - e_{M(1)})^2\right] \#(7)$$

ここで、基準モノマーとしてモノマー1にスチレン(S)を用いると、目的モノマー2のe値は次式で表せる。

$$e_{M(2)} = e_S \pm \sqrt{-\ln(r_{S2}r_{2S})} \#(8)$$

Q値は、求めた $e_{M(2)}$ を(5)式を変形した次式に代入することで求めることができる。

$$Q_{M(2)} = \left(\frac{Q_S}{r_{S2}}\right) \exp[-e_S(e_S - e_{M(2)})] \#(9)$$

基準スチレンのQ-e値には、Alfrey-Priceに従って、 $Q_S = 1.0$ 、 $e_S = -0.8$ が採用される。これまでに数多くのモノマーのQ-e値がYoungの方法で求められており、Polymer Handbook 第2版[4]にまとめられている。Youngの方法で問題とされるのは、ポリマーラジカルとモノマーのe値が等しく置く仮定($e_R = e_M$)と(8)式に含まれる±の符号選択の任意性である。実際には、通常モノマーには正符号を採用し、スチレンより化学的にドナー性と考えられるモノマーには負符号が採用される。また、 $r_{12}r_{21} > 1$ や $r_{12}r_{21} = 0$ の場合にはe値の表式中の平方根が虚数になるため、適当に値を修正するという任意性も存在する。

Greenleyの方法は、これらの任意性を避ける試みである。この方法では、比較的反応性比の実験値の分布が狭い6つの主要モノマー(アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン、アクリル酸メチル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル)を基準モノマーとして追加する。Q-e値を求めるには、(3)式を変形した次式が用いられる。

$$\left[\ln \ln \left(\frac{Q_{M(1)}}{r_{12}} \right) - e_{M(1)}^2 \right] = -e_{M(2)}e_{M(1)} + \ln \ln Q_{M(2)} \#(10)$$

Youngの方法で求めた各基準モノマー1のQ-e値を用いて、左辺の $\left[\ln \ln \left(\frac{Q_{M(1)}}{r_{12}} \right) - e_{M(1)}^2 \right]$ を $e_{M(1)}$ に対してプロットして、傾きと切片からモノマー2の $e_{M(2)}$ と $\ln \ln Q_{M(2)}$ がそれぞれ求められる。このようにすれば基準モノマー以外のQ-e値については任意性無く求めることが出来る。GreenleyによるモノマーのQ-e値がPolymer Handbook 第4版[5]にまとめられている。なお、Greenleyの手法は、反応性比の(3)式のみを用いており、(4)式の寄与が反映されていないという指摘がある[6]。

Q-eスキームを用いれば、反応性比をただ2つのパラメータで表せるため簡便である。また、これまでの実験や量子化学計算による研究から、Q値は一般的反応性(共鳴効果)を、e値は極性効果を表すことが認識されているため、Q-e値はラジカル重合だけでなく、モノマーのカチオン重合性やアニオン重合性の判断にも役に立つ。しかし、先に述べたようなQ-e値を求める際の任意性の問題は本質的に残されている。

4. 一般化 Q-e スキーム (generalized Q-e scheme) の導出

我々の目的は e 値を求める際の任意性を除くことであり、そのために Q-e スキームに 2 つの基準モノマーを用いたスキームの構築を考えた。しかし、試行錯誤を重ねた結果、Q-e スキームをそのまま用いるのではなく、Q-e スキームを修正してラジカルの Q 値を反応性比の表式に含める必要があるという認識に至った。修正した Q-e スキームの導出に際しては、Q-e スキームのように速度定数の活性化項が各寄与に分割するのではなく、反応性比 r_{12} に対応する活性化自由エネルギー差を各寄与に分割することを考えた。以下に導出を示す。

遷移状態理論に基づけば、反応性比は次のように表せる。

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \exp \left[-\frac{(\Delta G_{R(1)M(1)}^\ddagger - \Delta G_{R(1)M(2)}^\ddagger)}{RT} \right] \#(11)$$

ここで、 $\Delta G_{R(1)M(1)}^\ddagger$ と $\Delta G_{R(1)M(2)}^\ddagger$ はそれぞれ k_{11} と k_{12} の活性化自由エネルギーを表す。次式のように、 RT 単位の自由エネルギー差がラジカル固有の値 ($q_{R(1)}$)、モノマー固有の値 ($q_{M(2)}$)、ラジカル 1 とモノマー 1、ラジカル 1 とモノマー 2 の交差項 (それぞれ、 $e_{R(1)M(1)}$ と $e_{R(1)M(2)}$) で分割できると考える。

$$-\frac{(\Delta G_{R(1)M(1)}^\ddagger - \Delta G_{R(1)M(2)}^\ddagger)}{RT} \cong -(q_{R(1)} - q_{M(2)}) - (e_{R(1)M(1)} - e_{R(1)M(2)}) \#(12)$$

ここで、次のパラメータを導入する。

$$Q_{R(1)} = \exp(-q_{R(1)}) \#(13)$$

$$Q_{M(2)} = \exp(-q_{M(2)}) \#(14)$$

さらに、交差項が次のように e 値の積で近似できると仮定する。

$$e_{R(1)M(1)} - e_{R(1)M(2)} \cong e_{R(1)}(e_{M(1)} - e_{M(2)}) \#(15)$$

これらから、次式が得られる。

$$r_{12} = \left(\frac{Q_{R(1)}}{Q_{M(2)}} \right) \exp[-e_{R(1)}(e_{M(1)} - e_{M(2)})] \#(16)$$

r_{21} についても同様にして、次式が得られる。

$$r_{21} = \left(\frac{Q_{R(2)}}{Q_{M(1)}} \right) \exp[-e_{R(2)}(e_{M(2)} - e_{M(1)})] \#(17)$$

これらには、ラジカルの Q 値が含まれるのが Alfrey-Price のオリジナル Q-e スキームとは異なる点であり、一般化 Q-e スキームと呼ぶことにする。なお、(16)式と(17)式において、 $Q_{R(1)} = Q_{M(1)}$ と $Q_{R(2)} = Q_{M(2)}$ の場合に、一般化 Q-e スキームはオリジナル Q-e スキームと一致する。したがって、Alfrey-Price の Q-e スキームは一般化 Q-e スキームに内包されると言えよう。このように速度定数の比（つまり、活性化自由エネルギー差）が各項の寄与に分割表現できるのであれば、Q-e スキームについて指摘されているように、ラジカル共重合反応は Hammett 則などと同様に線形自由エネルギー関係[7]に従うことが考えられる。

5. 固有 Q-e スキーム (intrinsic Q-e scheme) の導出

次に一般化 Q-e スキームに 2 つの基準モノマーを適用することで、固有 Q-e スキームを誘導する。モノマー1 と、基準モノマーのスチレン (S) とアクリロニトリル (A) の間のモノマー反応性比は、(16)式、(17)式から次の 6 式で表される。

$$r_{1S} = \left(\frac{Q_{R(1)}}{Q_{M(S)}} \right) \exp(-e_{R(1)}\delta_{M(1)}) \#(18)$$

$$r_{S1} = \left(\frac{Q_{R(S)}}{Q_{M(1)}} \right) \exp(e_{R(S)}\delta_{M(1)}) \#(19)$$

$$r_{1A} = \left(\frac{Q_{R(1)}}{Q_{M(A)}} \right) \exp[-e_{R(1)}(\delta_{M(1)} - \delta_{M(A)})] \#(20)$$

$$r_{A1} = \left(\frac{Q_{R(A)}}{Q_{M(1)}} \right) \exp[e_{R(A)}(\delta_{M(1)} - \delta_{M(A)})] \#(21)$$

$$r_{SA} = \left(\frac{Q_{R(S)}}{Q_{M(A)}} \right) \exp(e_{R(S)}\delta_{M(A)}) \#(22)$$

$$r_{AS} = \left(\frac{Q_{R(A)}}{Q_{M(S)}} \right) \exp(-e_{R(A)}\delta_{M(A)}) \#(23)$$

ここで、次のようなモノマー1 とラジカル 1 のスチレンに対する相対的 e 値をそれぞれ表す $\delta_{M(1)}$ と $\delta_{R(1)}$ を導入した。

$$\delta_{M(1)} = e_{M(1)} - e_{M(S)} \#(24)$$

$$\delta_{R(1)} = e_{R(1)} - e_{R(S)} \#(25)$$

ここで、スチレンのモノマーとラジカルの Q 値が一定 (Q_S) で等しいと仮定する。

$$Q_{M(S)} = Q_{R(S)} = Q_S \#(26)$$

これにより、6 つの式のうち、3 つずつの式の組み合わせ ((18)、(20)、(22)式と(19)、(21)、(23) 式) からそれぞれ Q 値の項が消去できて、 $\delta_{M(1)}$ と $\delta_{R(1)}$ を次式のように表すことが出来る。

$$\delta_{M(1)} = \frac{\ln \ln \left(\frac{r_{A1}}{r_{S1}r_{AS}} \right)}{\delta_{R(A)}} = \frac{e_{M(1)}^\circ}{\delta_{R(A)}} \#(27)$$

$$\delta_{R(1)} = \frac{\ln \ln \left(\frac{r_{1A}}{r_{1S}r_{SA}} \right)}{\delta_{M(A)}} = \frac{e_{R(1)}^\circ}{\delta_{M(A)}} \#(28)$$

なお、ここでは以下のパラメータを定義した。

$$e_{M(1)}^\circ = \ln \ln \left(\frac{r_{A1}}{r_{S1}r_{AS}} \right) \#(29)$$

$$e_{R(1)}^\circ = \ln \ln \left(\frac{r_{1A}}{r_{1S}r_{SA}} \right) \#(30)$$

(24)、(25)式と(27)、(28)式の関係から、モノマーとポリマーラジカルの e 値は、次のように表せる。

$$e_{M(1)} = e_{M(S)} + \left(\frac{e_{M(1)}^\circ}{\delta_{R(A)}} \right) \#(31)$$

$$e_{R(1)} = e_{R(S)} + \left(\frac{e_{R(1)}^\circ}{\delta_{M(A)}} \right) \#(32)$$

モノマーとポリマーラジカルの Q 値は、(18)、(19) 式を書き換えて次のように表せる。

$$Q_{M(1)} = \left(\frac{Q_S}{r_{S(1)}} \right) \exp(e_{R(S)}\delta_{M(1)}) = Q_S Q_{M(1)}^\circ \exp(e_{R(S)}\delta_{M(1)}) \#(33)$$

$$Q_{R(1)} = r_{1S}Q_S \exp(e_{R(1)}\delta_{M(1)}) = Q_S Q_{M(1)}^\circ \exp(e_{R(S)}\delta_{M(1)}) \#(34)$$

ここでは、以下のパラメータを定義した。

$$Q_{M(1)}^\circ = \frac{1}{r_{S1}} \#(35)$$

$$Q_{R(1)}^\circ = r_{1S} \#(36)$$

(31)、(32)式を一般化 Q - e スキームの(16)式に代入して整理すると、反応性比 r_{12} は以下の様に表せる。

$$\begin{aligned} r_{12} &= \left(\frac{Q_{R(1)}}{Q_{M(2)}} \right) \exp[-e_{R(1)}(e_{M(1)} - e_{M(2)})] = \left(\frac{Q_{R(1)}}{Q_{M(2)}} \right) \exp[-e_{R(1)}(\delta_{M(1)} - \delta_{M(2)})] \\ &= \left(\frac{Q_{R(1)}^\circ}{Q_{M(2)}^\circ} \right) \exp(e_{R(1)}\delta_{M(1)} - e_{R(S)}\delta_{M(2)}) \exp[-e_{R(1)}(\delta_{M(1)} - \delta_{M(2)})] \\ &= \left(\frac{Q_{R(1)}^\circ}{Q_{M(2)}^\circ} \right) \exp(\delta_{R(1)}\delta_{M(2)}) = \left(\frac{Q_{R(1)}^\circ}{Q_{M(2)}^\circ} \right) \exp\left(\frac{e_{R(1)}^\circ e_{M(2)}^\circ}{\delta_{M(A)}} \delta_{R(A)} \right) \#(37) \end{aligned}$$

ここで、(26)式で仮定したスチレンと同様に、アクリロニトリルのモノマーとポリマーラジカルの Q 値が一定 (Q_A) で等しいと仮定する。

$$Q_{M(A)} = Q_{R(A)} = Q_A \#(38)$$

アクリロニトリルとスチレンの Q 値の仮定から、(22)式と(23)式の積は次のように簡単に表せる。

$$r_{AS}r_{SA} = \exp(-\delta_{R(A)}\delta_{M(A)}) \#(39)$$

この関係式を用いると、(37)式はさらに次のように表せる。

$$r_{12} = \left(\frac{Q_{R(1)}^\circ}{Q_{M(2)}^\circ} \right) \exp \left[-\frac{e_{R(1)}^\circ e_{M(2)}^\circ}{\ln \ln (r_{AS}r_{SA})} \right] \#(40)$$

反応性比 r_{21} についても同様に次のように表せる。

$$r_{21} = \left(\frac{Q_{R(2)}^\circ}{Q_{M(1)}^\circ} \right) \exp \left[-\frac{e_{R(2)}^\circ e_{M(1)}^\circ}{\ln \ln (r_{AS}r_{SA})} \right] \#(41)$$

(40)式と(41)式を固有 Q-e スキームと呼び、 $Q_{R(1)}^\circ$ 、 $Q_{M(1)}^\circ$ 、 $e_{R(1)}^\circ$ 、 $e_{M(1)}^\circ$ を固有 Q-e パラメータと呼ぶことにする。固有 Q-e スキームに固有 Q-e パラメータを代入すると次式が得られる。

$$r_{12} = r_{1S}r_{S2} \exp \left[-\frac{\ln \ln \left(\frac{r_{1A}}{r_{1S}r_{SA}} \right) \ln \ln \left(\frac{r_{A2}}{r_{S2}r_{AS}} \right)}{\ln \ln (r_{AS}r_{SA})} \right] \#(42)$$

$$r_{21} = r_{2S}r_{S1} \exp \left[-\frac{\ln \ln \left(\frac{r_{2A}}{r_{2S}r_{SA}} \right) \ln \ln \left(\frac{r_{A1}}{r_{S1}r_{AS}} \right)}{\ln \ln (r_{AS}r_{SA})} \right] \#(43)$$

したがって、固有 Q-e スキームを用いれば、モノマー 1 と 2 の間の反応性比はモノマー 1 と 2 のモノマーの基準モノマー S と A に対する反応性比が既知であれば計算できる。また、固有 Q-e スキームの導出に用いた仮定は(26)式と(38)式だけであるため、固有 Q-e スキームによる反応性比の計算には任意性は全く無い。

ここで、Q-e スキームとは別に開発されていた Jenkins の revised patterns A,S スキームの表式 [8]を次に示す。

$$\log \log r_{12} = \log \log (r_{1S}r_{S2}) - \frac{\log \log \left(\frac{r_{AS}r_{S2}}{r_{A2}} \right) \log \log \left(\frac{r_{SA}r_{1S}}{r_{1A}} \right)}{\log \log (r_{AS}r_{SA})} \#(44)$$

$$\log \log r_{21} = \log \log (r_{2S}r_{S1}) - \frac{\log \log \left(\frac{r_{AS}r_{S1}}{r_{A1}} \right) \log \log \left(\frac{r_{SA}r_{2S}}{r_{2A}} \right)}{\log \log (r_{AS}r_{SA})} \#(45)$$

これらは、(42)、(43)式と表現が異なるだけで数学的に等価である。Patterns スキームは連鎖移動反応を利用してポリマーラジカルの反応性を測るというアイデアから導出されたものであり

Q-e スキームとは着想が全く異なる。したがって、最終的な反応性比の表式がこのように一致することは驚くべき事であり、我々にとっては予想外であった。一連の revised patterns スキームは、Q-e スキームよりも反応性比の予測精度が高いとされているが、残念ながら Q-e スキームほどは利用されてこなかった。固有 Q-e スキームの研究は、Jenkins の業績を Q-e スキームの観点から見直すことにも繋がるだろう。

6. 固有 Q-e スキームによるモノマー反応性比の予測精度

この項では、固有 Q-e スキームによる反応性比の予測例をいくつか紹介しよう。Alfrey-Price の Q-e スキームによる予測が比較的良好な一般的なモノマーの組み合わせの例を表 1 に、Q-e スキームでは予測が難しい特殊なモノマーの組み合わせの例を表 2 に示した。表 1 に示したモノマー対の反応性比では、オリジナル Q-e スキームによる予測値は実験値をよく再現している。固有 Q-e スキームも同様であるが、実験値との誤差はオリジナル Q-e スキームよりも小さい。一方で、表 2 に示したモノマー対では、オリジナル Q-e スキームの予測値は実験値との誤差が大きく劣っているのに対して、固有 Q-e スキームの予測値は実験値に良く対応しており誤差が小さい。このように、固有 Q-e スキームは、オリジナル Q-e スキームよりもモノマー反応性比の予測精度が高い。

表 1. 一般的モノマー対の反応性比の Q-e スキームと固有 Q-e スキームによる予測値

モノマー対 1/2		実験値	Q-e ^a	固有 Q-e
MMA/MA	r ₁₂	2.15	1.91	2.22
	r ₂₁	0.40	0.49	0.29
MMA/MAN	r ₁₂	0.75	1.01	0.88
	r ₂₁	0.50	0.91	0.54
MA/MAN	r ₁₂	0.50	0.54	0.51
	r ₂₁	2.00	1.86	2.69
平均絶対誤差			0.20	0.18

^aGreenley の Q-e 値を用いた。

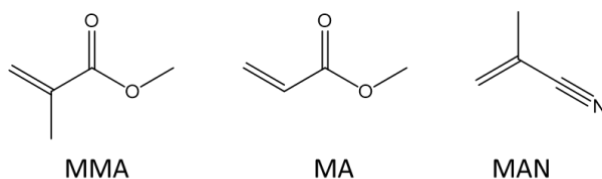
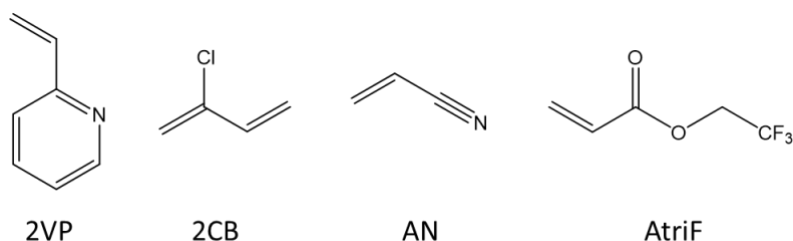


表 2. 特殊なモノマー対の反応性比の Q-e スキームと固有 Q-e スキームによる予測値

モノマー対 1/2		実験値	Q-e ^a	固有 Q-e
2VP/2CB	r ₁₂	5.19	1.07	4.71
	r ₂₁	0.06	0.07	0.04
AN/AtrIF	r ₁₂	1.25	0.54	1.03
	r ₂₁	0.93	1.71	0.78
平均絶対誤差			1.41	0.22

^aGreenley の Q-e 値を用いた。



7. ポリマーラジカルとモノマーの Q-e 値の算出

ここでは、固有 Q-e スキームを利用して、ポリマーラジカルとモノマーの Q-e 値を個別に求める。このためには、(31)-(34)式を用いれば良い。スチレンの Q-e 値には Alfrey-Price の値 ($Q_S = 1$, $e_{M(S)} = e_{R(S)} = -0.8$) を用い、アクリロニトリルの Q-e 値には Greenley の値 ($e_{M(A)} = e_{R(A)} = 1.23$) を用い、スチレンとアクリロニトリルの間の反応性比としては $r_{AS} = 0.04$ と $r_{SA} = 0.38$ を用いると、(31)-(34)式は次のように表せる。

$$e_{M(1)} = -0.8 + \frac{1}{2.03} \ln \ln \frac{r_{A1}}{0.04r_{S1}} \quad \#(46)$$

$$e_{R(1)} = -0.8 + \frac{1}{2.03} \ln \ln \frac{r_{1A}}{0.38r_{1S}} \quad \#(47)$$

$$Q_{M(1)} = \frac{1}{r_{S1}} \exp \left[\frac{-0.8 \ln \ln \left(\frac{r_{A1}}{0.04r_{S1}} \right)}{2.03} \right] \quad \#(48)$$

$$Q_{R(1)} = r_{1S} \exp \left\{ \left[-0.8 + \frac{\ln \ln \left(\frac{r_{1A}}{0.38r_{1S}} \right)}{2.03} \right] \left[\frac{\ln \ln \left(\frac{r_{A1}}{0.04r_{S1}} \right)}{2.03} \right] \right\} \quad \#(49)$$

いくつかのモノマーについて算出したモノマーとポリマーラジカルの Q-e 値を表 3 に示した。ポリマーラジカルとモノマーの Q-e 値を個別に求めることに成功したのは、我々が初めてである。モノマーとポリマーラジカル間の Q 値は比較的似ているが、モノマーとポリマーラジカルの e 値には、数値だけでなく符号が異なるものが存在する。したがって、オリジナル Q-e スキームにおいて、Q-e 値を求めるときに採用した仮定 ($e_R = e_M$) は必ずしも成立しないことが分かる。たとえば、表 2 の特殊なモノマー対の例で取り上げた 2CB では、モノマーとポリマーラジカルの e 値は符号が異なっていてポリマーラジカルの e 値は負値である。これは、ポリマーラジカルの方がモノマーよりもドナー性であることを示唆しており、このことはポリマーラジカルとしての 2CB はアリルラジカルを形成するためドナー性と考えられることと一致する（つまり、電子を放出したアリルカチオンがより安定であるため）。また、興味深いことに、Greenley の Q-e 値は、ここで求めたモノマーの Q-e 値に対応していることが明らかとなった（詳細については文献 2 参照）。したがって、Young の e 値はモノマーとポリマーラジカルの平均的性質を示しているのに対し、Greenley の e 値はモノマーの性質だけを示しているため、どちらの e 値を使用するかについては注意が必要である。

表 3. 算出したモノマーとポリマーラジカルの Q-e 値

モノマー	Q_M	Q_R	e_M	e_R
スチレン (S): 基準	1	1	-0.8	-0.8
アクリロニトリル (A): 基準	0.51	0.54	1.26	1.26
ブタジエン (B)	1.20	0.83	-0.32	-1.10
2-クロロブタジエン (2CB)	6.64	3.10	0.92	-0.47
イソプレン (I)	1.80	1.44	-0.56	-1.02
無水マレイン酸 (MAh)	0.26	0.04	2.17	0.42
メタクリル酸 (MAc)	2.37	0.30	-0.10	-0.80
メタクリロニトリル (MAN)	0.70	0.72	0.85	0.48
アクリル酸メチル (MA)	0.29	0.42	1.10	0.44
メタクリル酸メチル (MMA)	0.93	0.55	0.15	0.20
酢酸ビニル (VA)	0.01	0.02	-0.35	0.13
塩化ビニル (VC)	0.03	0.04	-0.07	-0.42
ビニルエチルエーテル (VEE)	0.02	0.06	-1.67	-0.23
2-ビニルピリジン (2VP)	1.02	0.66	-0.04	-0.84
塩化ビニリデン (VDC)	0.24	0.14	0.28	0.21

8. 結論

本稿では、Alfrey-Price の Q-e スキームを拡張してポリマーラジカルの Q 値を含めた一般化 Q-e スキームに対し、2つの基準モノマーを用いることで固有 Q-e スキームを導出できることを示してきた。固有 Q-e スキームのモノマー反応性比の予測精度は Alfrey-Price の Q-e スキームより優れており、より一般的に用いることができる。また、モノマーとポリマーラジカルの Q-e 値を個別に求めることもできる。固有 Q-e スキームを用いれば、反応性比の予測には最早これらの Q-e 値は不要となるが、これらの値はモノマーやポリマーラジカルの解釈や設計に活かせる可能性がある。現在は、得られたモノマーとポリマーラジカルの Q-e 値について DFT 計算による詳細な研究を行っている。また、ラジカル共重合で重要な前末端基効果についても研究を進めているところである。

[参考文献]

1. T. Alfrey and C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101–106 (1947).
2. S. Kawauchi, A. Akatsuka, Y. Hayashi, H. Furuya, T. Takata, *Polymer Chemistry* **13** (8), 1116–1129 (2022).
3. 井本稔、ラジカル重合論、東京化学同人 (1987)。
4. L. J. Young, in *Polymer Handbook*, eds. J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley-International, New York, 2nd Ed., pp. 387–404 (1975).
5. R. Z. Greenley, in *Polymer Handbook*, eds. J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, Wiley-Interscience, New York, 4th Ed., p. II/309–319 (1999).
6. G. C. Laurier, K. F. O’Driscoll and P. M. Reilly, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **26**, 17–26 (1985).
7. Y. D. Semchikov, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **32**, 177–187 (1990).

8. A. D. Jenkins, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **34**, 3495–3510 (1996).