ビニル重合における開始の反応

—高分子合成15年間の進歩と将来への期待—

井 本 稔*

高分子の合成の諸反応の進歩は最近に詳しくまとめられた^{1),2)}。ここにはビニル重合の開始の諸反応についてのみ一応の分類と紹介を行なう。それは、重合物の合成においては、開始反応がそのあとにつづく生長と停止を運命づけるし、開始反応の発展が重合反応の発展と共通するところが多いからである。

1. カチオン重合³⁾

東村によって開始剤が分類されている。

1-1. プロトン酸

H₂SO₄, HClO₄, ポリリン酸など。

1-2. ルイス酸

AlCl₃, TiCl₄, SnCl₄ など。溶媒と共触媒の問題がみごとに解決されてきたのがめだつ。

1-3. アルキル金属およびアルコキシド

AlEt₃-H₂O, AlEt₂Cl など。また ZnEt₂-ROH のプロピレンオキシドの重合にてその活性種は Zn(OR)₂ であること, ZnEt₂-H₂O のそれは Et-(ZnO)_n-ZnEt, Et-(ZnO)_n-H, HO-(ZnO)_n-H であること, ZnEt₂-アセトン系は上の両種 (ZnEt₂-ROH と ZnEt₂-H₂O) の混合系であることなど, 最近に確かめられ⁴⁾, この方面の化学の進歩ははなはだしい。Al(OR)₃-BF₃-TiCl₄ のとき不均一の 3 元触媒も出始めている⁵⁾。

1-4. 酸性酸化物および硫化物

Al₂O₃, Al₂O₃·xCrO₃, CrO₃, Cr₂O₃, Al₂(SO₄)₃, MoS₂ など。原著者らによる著書があるのは周知⁶⁾。また総説³⁾ 参照。

1-5. カチオン交換樹脂

スチレン, イソブチルビニルエーテルなどのポリスチレンスルホン酸による重合⁶⁾。

1-6. 複分解による

2 I₂ → I₃⁻ + I⁺ の例。イオン重合でむずかしい問題は k_p, k_t などの素反応の速度定数を定めることであるが, 数少ない k_p の決定の一例は東村らによるこの I₂ 開始

剤で得られている³⁾。

1-7. 安定なカチオン生成による

たとえば

2. アニオン重合⁸⁾

7 年前に出た鶴田の第 1 表は今日でもなお価値が高い⁹⁾。アニオン重合でも対イオンのこと, (LiR)_n ⇌ LiR のこと, k_p をきめることなど多くの問題があったが, 文献⁸⁾ を参照していただく。

第 1 表 アニオン重合の開始とモノマーの極性

開始剤	モノマー	置換基の σ
SrR ₂	α-メチル-St	0.161
CaR ₂	ブタジエン	—
K, KR	St	0.009
Na, NaR		
Li, LiR	メチルメタクリレート	0.352
ケチル	メチルビニルケトン	0.516
R-MgR	エチルアクリレート	0.522
R-OK		
R-ONa, -OLi	AN	0.628
強アルカリ		
ビリジン	ニトロエチレン	0.778
NH ₃	メチルマロン酸エステル	1.044
弱アルカリ	α-シアノ EA	1.150
R-O-R	α-シアノ/ソルビン酸エステル	1.150
H ₂ O	CH ₂ =C(CN) ₂	1.256

Organized Polymerization の例が Kavanov らによって出ている¹⁰⁾。水中で 4-ビニルビリジンをジメチル硫酸でアニオン重合させる場の機構は下式であろう。溶液中では下のように N-メチル化されたモノマーが並

* Minoru Imoto 大阪市立大学教授・工博
Initiation on Vinyl-Polymerization (These 15 year
Progress and Prospect of Polymer Syntheses)

列させられる（組織化される）と考えられる。

また Matrix Polymerization の例が同じ人たちによって出ている¹¹⁾。ポリスチレンスルホン酸による 4-ビニルピリジンの重合の例である。matrix とは Oxford illust. Dict. によると “place in which thing is developed” とあるが、重合では少なくとも生長反応においても一定の影響を与えることが伴わねばならぬであろう。

しかし次のような matrix になる素地はできあがっている。そして H_3O^+ で中断されるまで重合は一挙にすすむであろう。

3. 配位重合

総説¹²⁾。その後 Rodriguez はとくに $\text{TiCl}_4\text{-AlMe}_3$ の反応を行ない、チグラ-ナッタ触媒の機構に一応のまとめを与えたようにみえる。従来の Cossee の説を一心理論とすると、これは下式のように二中心理論に属するようにもみえるが、本質的な差異があるわけではない。● は Ti, □ は空位である。

$\text{FeCl}_3\text{-(CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{)}_n$ による酸化プロピレンの重合、上述の ZnR_2 , $\text{ZnR}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{R}_3\text{Al-H}_2\text{O}$ などの有機金属による立体特異性重合もこの範囲にはいるものも少なくないであろう。

また注目されるのはイオン重合による不斉重合、光学

[1268]

活性をもつポリマーの合成である。いくつかの総説がある¹⁴⁾。

4. 放射線重合¹⁵⁾

5. ラジカル重合

この節で σ 結合の分解によるラジカルの生成に基づく重合開始を総括分類する。

5-1. C-H の解離

熱重合 (Flory 機構による) $\text{H}\cdot$ の移行。

またグラフト共重合にみられるラジカルによる $\text{H}\cdot$ の引き抜き。なおラジカル反応にて山本らの新しいハメット改変式は有効であることが多数の例で立証された。

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma + \gamma E_R$$

E_R は置換基について常に定数であるが、遷移状態での共鳴安定化定数、 γ はその反応によって決まる因子 (E_R の availability) である。 $\text{H}\cdot$ の引き抜きでもよく一致した。そのときに ρ の負のときが多い。それは攻撃ラジカルを $\text{K}\cdot$ とすると次の遷移状態があるものとして説明される。

5-2. C-C の解離

光によるモノマー M の崩壊, “mechanochemical polymerization” によるブロック共重合など。

5-3. C-N の解離

一般アゾ化合物 (AIBN など) 開始剤の例。なお、仲矢ら¹⁷⁾ はカルベンによる重合を行なったが、それも C-N の解離に始まる。

5-4. C-O, C-S の解離

光によるメチルビニルエーテルの崩壊, テトラアルキル・チウラム・モノサルファイドによる熱重合, 光重合の開始など。

5-5. C-ハロゲンの解離

とくに多い Cl-CCl_3 は後出。一例は Breslow ら¹⁸⁾ の $\text{AlEt}_3\text{-CCl}_4$ -テトラヒドロフラン (THF, 塩基として作用) による塩化ビニル (VC) の重合。30°C, 20 hr にて定量的重合 (AlEt_3 4 mmol, VC 10 g) 開始系 $\rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{Et}_2\text{ClAl} \leftarrow \text{B}$ (B は THF) $+ \cdot\text{Et}$ また $\text{CCl}_4 + \cdot\text{Et} \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{EtCl}$

「高分子」

5-6. O-H の解離

後述の金属塩による重合など。

5-7. O-S の解離

例を知らない。

5-8. O-O の解離

過酸化物による重合開始の例は甚大。またラジカル開始にて立体特異性を与える唯一の開始剤は過酸化ニッケルである¹⁹⁾。St, VAc, VCなどを報告した。Bredereck らはいわゆる活性メチレンをもつ化合物が $\text{Bu}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ と Cu^{II} にて MMA を重合させる報告をしたが²⁰⁾、これも O-O の解離に基づくことは下式。

また Mitra ら²¹⁾は CuCl , Cu 粉末が水中、酸性で MMA を重合させたが、それもこの分類にはいる。

また $\text{Cu}^+ + \text{H}^+ + \text{MMA} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H-MMA}\cdot$

5-9. O-N の解離

過酸化ベンゾイル (Bz_2O_2)-ジメチルアニリン (DMA) および無水安息香酸 (Bz_2O)-ジメチルアニリン-N-オキシド (DMA $\rightarrow$ O) の両系は O-N の解離で開始ラジカルを発生させる²²⁾。

また佐藤はその中で次式

にてアクリロニトリル (AN) の重合を行なった。

第1図 80°C, DMF 中での AN の重合

その結果は第1図である。 $[\text{AN}] = 3.04 \text{ mol}$, $[\text{Bz}_2\text{O}_2]$ も $[\text{AMPP}]$ 同じく $1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ である。ジメチルホルムアミド中の均一重合であるが、対イオンのピクリン酸は関係のないことが Bz_2O_2 重合曲線と Bz_2O_2 -ピクリン酸の重合曲線とが同じであることから確認される。こうして N-O の解離でラジカル重合を開始させることが確かになった。

5-10. N-N の解離

湊らの、Nが多く並んだ化合物の分解の実験が²³⁾めだつ。竹本らはナイトレンによる AN 重合を行なった²⁴⁾。R による R_p との関係は上式のハメット改変式にて $\rho =$

-1.0, $\gamma = 4$ となる。別に仲矢らは $\text{Me}_2\text{N-N=N-NMe}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Me}_2\text{N}\cdot$ による MMA の重合を動力学的に行なった²⁵⁾。

5-11. S-S の解離

テトラメチルチウラム・ジスルフィドによる重合などの例が多い。

5-12. その他

有機金属化合物と O_2 (H_2O_2 , Bz_2O_2) によるラジカル重合の開始は古川らにより詳しく行なわれた。 $\text{R}_3\text{B-O}_2$, $\text{R}_2\text{Cd-O}_2$, $\text{R}_2\text{Zn-O}_2$, $\text{AlEt}_3\text{-O}_2$ など。総説²⁶⁾。山崎らは²⁷⁾ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, AlEtCl_2 (とくに CCl_4 の共存) 系にて VC を 30°C で重合させた。Mazurek ら²⁸⁾はこれを追試してラジカル重合であろうとしている。村橋ら²⁹⁾はジエチル-Al-ジフェニルアミドは MMA を -20°C 以下でアニオン重合させるが、+20°C 以上ではラジカル重合させることを知った(第2図参照)。

第2図 MMA-St の共重合組成 (村橋ら)

Perry ら³⁰⁾も $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ でスチレン (St) を MMA と共重合させたところ、-25°C でアニオン重合、+25°C でラジカル重合であったという。

6. アミンとハロゲン化合物によるラジカル重合の開始

笹野らは 12 年前に DMA-塩化ベンジル系は 10 hr,

60°C にて MMA を定量的に重合させることを知った (CCl₄ は無効)³¹⁾。下の機構を記した。

Horner らはこれを追試して反対し、反応系中の微量の $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-CH}_3$ O₂ が左式の過酸化物を形成した可能性を述べた³²⁾。しかしアミンとハロゲン化合物とによるラジカル重合は最近にも浅原らが報告した³³⁾。CCl₄ 中とくに HOCH₂CH₂NH₂ で 60°C にてエチレンをテロメル化させた。それは N からの電子

移動を考えるのだが、アミン-CCl₄ 間の $n \rightarrow \sigma^*$ 移動による錯化合物の生成はすでに UV スペクトルで説明されている³⁴⁾ のが支持となる。

イミダゾール 0.08 g, CCl₄ 1 ml, ベンゼン 4 ml, N₂ 中 80°C, 5 hr にて下表の重合が起こる。

第2表 イミダゾール-CCl₄ による重合

モノマー (g)	重合率 (%)	分子量 (万)
AN	4.03	3.6
MMA	4.68	1.5
St	4.60	4.6
アクリル酸	5.25	6.6
MA	4.75	3.7

反応系を水で抽出すると反応前の pH 8.8 が反応系 4.6 になること、ポリマーに Cl 含有、反応系の NMR は N-H 振動が高磁場にずれることから、下の機構を推定した。

R は立体障害効果がある。分子量の大きいことがめだち、 $n \rightarrow \sigma^*$ 移動による $\cdot\text{CCl}_3$ の生成とは区別した。AN の重合にてセルロース (ティッシュ紙) を加えると、同じ条件で収率 13.1% (分子量 72.5 万)、さらにその上に水を加えると 23.1% (95.1 万) となる。

(付) 西原ら³⁵⁾は Cl₃C-COCl/水が Bu-アクリレート を 35°C でラジカル重合させることを知った。St は $R_p = k[\text{COCl}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^{2.4}$ でラジカル重合でないとした。

7. 金属とハロゲン化合物によるラジカル重合の開始

1954 年に古川は塩化ベンジルやジクロロメチルエーテルが銅の存在で MMA を重合させられることを知っ

た³⁷⁾。次いで H.-Olivé らは³⁸⁾ CCl₄ 中で第3表のような膠状金属にて MMA の重合を行なった。R_p は金属のイオン化ポテンシャルによる。

第3表 金属の IP と MMA の重合の難易

金属	R _p の比	酸化電位
V	1	1.18 V (V ⁰ → V ²⁺)
Cr	~10	0.74 V (Cr ⁰ → Cr ³⁺)
Co	~100	0.28 V (Co ⁰ → Co ²⁺)

この表からみても、次の電子移動に基く反応であろう。

ハロゲン化合物側の活性は

茂木ら³⁹⁾も CCl₄-Sn でエチレンのテロメル化を行なっている。

CCl₄-Ni 系は岩月らが公表した⁴⁰⁾。別に大津ら⁴¹⁾が MMA 5 ml, ベンゼン 5 ml, CCl₄ 0.5 ml, Ni 0.81 原子 mol/l, 60°C, N₂ 中, 3 hr で重合させたとき見た Ni の素性による収量は、Raney-Ni 41.0%, 漆原 Ni 54.4%, ギ酸 Ni からの分解 Ni 36.5%, 還元 Ni 97.1%, 市販粉末 Ni 0%。

また Co, Cu, Fe, Pd, Ag を試みている。ハロゲン側の活性の順は上の H.-Olivé の場合にはほぼ一致した。また

$$R_p = k[\text{Ni}]^{\frac{1}{2}}[\text{CCl}_4]^{\frac{1}{2}}[\text{M}]$$

という典型的なラジカル重合速度式を確かめた。

Bamford らの Me⁰(CO)_n-CCl₄ 系もこの分類の中に入れてよいであろう⁴²⁾。おそらく Me⁰ → Me⁺ + e の反応であると考えられる部分もあるから。

最近に CO の一部をジフェニル、またはジメチル、ホスフィンにすると、さらに反応が速くなるという報告を出している⁴³⁾。

8. 金属塩を用いるラジカル重合の開始

8-1. レドックス重合

R は多く H である。

8-2. 金属塩による重合

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ による St., ブタジエン (Bd) などの重合。総説⁴⁴⁾。落合ら⁴⁵⁾は $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ による Bd の重合について下式を記した。ESR の結果か

らであるが⁵, 同様のことは Cramer の報文参照⁴⁶⁾ (わかりやすく言い直すと,

によるラジカ重合の開始が起こっている)。Schulz はノルボルネンを PdCl_2 で重合させて下式を記した⁴⁷⁾。R は CH_2OH , CH_2OCH_3 , COOH , CH_2OAc である。

末端が $\text{>CH}^+ + \text{Pd}^+\text{Cl}^-$ とするとアニオン重合の形であるが、報告が簡単で判然としない。

$\text{Me}(\text{acac})_n$ による重合は注目をひいている⁴⁸⁾。それは次式の反応であろうといわれる (cf. Arnett⁴⁹⁾)

田附ら⁵⁰⁾は水中で 4-ビニルピリジンが $\text{Cu}^{II}(\text{OAc})_2$ にてラジカル重合することを知った。 $R_p = k[\text{Cu}^{II}]^{\frac{1}{2}}[\text{VP}]^2$ また $\text{Cu}^{II} \rightarrow \text{Cu}^I$ が証明された。骨子は $\ddot{\text{N}} + \text{Cu}^{II} \rightarrow \text{N}^+\cdot + \text{Cu}^+$ である。そして

の反応が結局は進行したのであろう。

8-3. 金属塩と CCl_4

茂木ら⁵¹⁾はナフテン酸鉄 II - CCl_4 にて 50°C でのテロメル化を行なった。重合しやすい順は

プロピレン > VC > Bd > エチレン > ブテン

いうまでもなく, $\text{CCl}_4 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{CCl}_3$ という電子移動の結果である。また H. Olivé らの $[\text{Co}(\text{dipyridyl})_3]^{2+} - \text{CCl}_4$ による MMA の重合も同じ機構である⁵²⁾。Bamford らの $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COONH}_4 - \text{Cu}^{2+}(\text{acac})_2$ による MMA の重合は, C^{14} を用いて下式の機構が確

定した⁵³⁾。C-C の σ 結合の解離を伴っている例にな

る。有名な渡辺らの KMnO_4 -シュウ酸による AN の重合⁵⁴⁾もこの分類にはいる。

8-4. 有機金属と CCl_4 そのほか

Razuvaev ら⁵⁵⁾は VC の重合を 20°C で行なうにあたり $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti} + \text{CCl}_4$ で収率 60% ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ti}$ のみでは収率 0%) を得た。前述の山崎の場合も $\text{Ti}(\text{OBu})_4 - \text{AlEtCl}_2$ での 56.8% の収率を CCl_4 は 95.7% にした (この場合は f を高める?)。Nicora らは $\text{PbEt}_4 + \text{Ce}^{IV} \rightarrow \text{PbEt}_3 + \text{Ce}^{III} + \cdot\text{Et}$ にて VC を重合させている。

9. 無水マレイン酸を受容体とする重合

電子移動に基づく重合はいうまでもなく電子供与体 (donor) と受容体 (acceptor) が共存してはじまる。受容体に無水マレイン酸 (Manh) を用いるのは興味がある。岩月らの例⁵⁷⁾。

また高倉ら⁵⁸⁾は Bz_2O_2 と Manh によるトリオキサンのカチオン重合を行なった。めずらしい話である。

またカルボニル化合物と Manh とに光をあててカチオン重合の開始を認めたのも同じ人たちであった⁵⁹⁾。

10. 液体亜硫酸を用いる重合

戸倉ら⁶⁰⁾は SO_2 中アントラセン (Ar)- O_2 で St を 0°C で収率 93% で容易に重合させた。下式のカチオン重合とした。

アントラセン不在でも重合するが、それはやはり

によるのである。松田ら⁶¹⁾は SO_2 中、ピリジン (N-Et-イミダゾール)- CCl_4 で MMA, St, 2-メチル-5-ビニルピリジンなどを容易に重合させた。ピリジンが donor, SO_2 が acceptor として作用し、おそらくラジカル重合とした。Ghosh ら⁶²⁾は 30°C で MMA を重合させるのに SO_2 -共存物をもってした。共存物と重合物収量は次のごとくである。ベンゼン 5.5%, ピリジン 3.4%, ジメチルスルホオキシド 6.8%, メタノール 6.1%, ジメチルホルムアミド 4.5%, 酢酸 0%。

Zutty ら⁶³⁾はノルボルネンが, Solomon ら⁶⁴⁾は N-ビニルカルバゾールが, SO_2 中に加えられただけで容易に重合することを発見した。ESR にて Zutty は次の機構とした。

しかし、むしろ次のように考えた方が良くないかと井本は述べた。

11. N-ビニル化合物の特異な重合⁶⁵⁾

西井ら⁶⁶⁾は N-ビニルカルバゾール (NVC) の Cl_2 による重合を行なったが、 -196°C で ESR によりラジカルの証明をした。

がその開始反応であることを示した。NVC が CCl_4 のみにて重合することは Chapiro の記載以来よく知られているが⁶⁷⁾, Chapiro や Breitenbach らが $\dot{\text{N}} + \text{CCl}_3 \rightarrow \dot{\text{N}}^+ + \text{Cl}^- + \cdot\text{CCl}_3$ によるラジカル重合 (それは上の西井らの Cl_2 の場合と類似) とするに對し、カチオン重合とする考え方は強い (総説⁶⁵⁾ 参照)。また Ellinger は NVC が MMA や AN で重合するとしたが、もしラジカル重合なら下式の機構を井本は考える。

野守ら⁶⁹⁾はクロラニル>ジクロルキノ>テトラシアノエチレンなどで $\text{NVC} > \text{N-ビニルインドール} > \text{N-ビニルピロール}$ を重合させた。この順序は重合しやすい順序である。

(付) そのほかの電子移動の例

山田ら⁷⁰⁾は VOCl_3 と電子供与体 D (アンスラセン, フルオレン, ジフェニルアミン, CS_2 など) でイソブチレンを重合させた。

$\text{V} + \text{D} \rightarrow \text{錯合体} \rightarrow \text{V}^+ + \text{D}^+ \cdot$, $\text{D}^+ \cdot + \text{M} \rightarrow \text{C} + \text{M}^+ \cdot \rightarrow \text{M} - \text{M}^+ \rightarrow$ カチオン重合。興味があるのはジフェニルアミンと VOCl_3 のとき, D/V のモル比 1.00 のとき重合率 1.5%, 0.1 のとき定量的。必ず V が D よりも多いことが必要なのか (?), そうすると V-D-錯合体 (に 1 モル比) が上の反応のために「発生源」として働くという興味あることになる。

12. デンプン, セルロース, 絹-水系によるラジカル重合

木村ら⁷¹⁾はデンプン-水, 井本, 竹本, 近藤ら⁷²⁾はセルロース, 絹, ナイロン, ビニロンなどと水とが MMA を重合させ、元の高分子にグラフトさせることを発見した。たとえば第 4 表のごとくである。

動力学的研究ではデンプン-水-MMA (またはエチルアクリレート) で,

$$R_p = k [\text{デンプン}]^{\frac{1}{2}} [\text{M}]^0 \quad \text{木村ら}^{73)}$$

低分子量の PVA ($n: 4 \sim 9$)-水-MMA にて

$$R_p = k [\text{PVA}]^{\frac{1}{2}} [\text{M}]^1 \quad \text{井本, 竹本, 大槻}^{74)}$$

であった。しかし低濃度では $[\text{M}]^1$, 高濃度では $[\text{M}]^0$ であることで、この間に矛盾はない。

この系に CCl_4 を加えると、重合率は激増し、グラフト率は減る⁷⁵⁾。MMA 1 ml, セルロース 0.1 g, 85°C , 5 hr, N_2 中の実験結果は第 5 表。

この重合機構について考えられるのは、 CCl_4 のない場合に下式である。

第 4 表 繊維-水系による MMA の重合

	採取量 (g)	単 独 P-MMA	布+グラフト (g)	MMA の重合率 (%)	
綿	0.4817	1.8621 $[\eta]=5.12$	1.0082	50.9	MMA 4.7 g
絹	0.3733	0.7581 $[\eta]=2.38$	4.2598	98.0	水 60 ml, N_2 中
ナイロン	0.481	1.194 —	0.494	26.0	90°C , 2 hr
ビニロン	0.493	0.975 $[\eta]=3.94$	1.320	38.0	

第5表 セルロース-水-CCl₄ 系による
MMA の重合

水 (ml)	CCl ₄ (ml)	重合率 (%)	Cellの重 量増加(%)	グラフト 効率(%)	ホモポリマー の分子量(万)
5	0	11.4	20.3	19.5	150
4.5	0.5	92.6	23.5	2.8	—
2.5	2.5	60.7	4.0	0.7	25

H・が3個のO非共有電子対にて囲まれたときの共役安定化エネルギーは約25 kcal/molにのぼる⁷⁶⁾。この機構が正しければ、(セルロース・水)+M $\xrightarrow{\text{Zn}}$ 錯化合物 $\rightarrow$ 生成物ということ、(セルロース・水)が触媒であること、MMAやEAのようなモノマーに限られる特異性などにより、ラジカル生成ではあっても酵素模型を考えることができる。またCCl₄共存時にはセルロース・CCl₄間にStaudingerの述べた包接化合物(inclusions-compound)を考えるべきであろう。現在の推定式は下記のとおりである。Cl・がOHのHに囲まれた時の

安定化エネルギーもHMOで約5~8 kcal/molと計算されている。図のようにCCl₄がセルロース分子と不對電子をもつものとの間を隔てるのでグラフト化率は低下すると説明される。

13. 4点中心重合

最後にイオンまたはラジカルの機構でない4点反応による重合がHermansらによって記されている⁷⁷⁾。塊状重合またはベンゼン中でAgClO₄がMMAやStを重合させるのだが、それは下式のような、むしろ逐次重合に近いものとされた。

文 献

- 「近代工業化学」16上, 下, (朝倉書店, 1966, 1967)
- B. B. Коршак (原著), 稲葉弥之助, 三宅康彦, 飯山

- 比呂美 (訳): 「高分子合成化学」(朝倉書店, 1967)
- 東村敏延: 「近代工業化学」, 16 下, 68 (1967); 古川淳二: 「近代工業化学」, 16 下, 263 (1967)
- 石森岐洋, 鶴田禎二ほか: 工化, 70, 548, 964, 970 (1967) ほか
- J. Furukawa, T. Saegusa: "Polymerization of Aldehydes and Oxides" (Intersci. Pub., N. Y., 1963)
- S. Aoki, T. Otsu, M. Imoto: *Makromol. Chem.*, 99, 133 (1966)
- たとえば山本隆治, 今西幸男, 東村敏延: 高化, 24, 397, 405, 412 (1967)
- 東村敏延: 「近代工業化学」, 16 下, 123 (1967); 三田達, 化学の領域, 21, 624 (1967)
- 鶴田禎二: 化学増刊, 7, 54 (1961)
- B. A. Каванов и др.: Докл. АН СССР, 168, 1350 (1966)
- О. В. Каргина, В. А. Каванов, В. А. Каргин и др.: Высокомолекулярное соединение, А 9, 340 (1967)
- 村橋俊介: 「近代工業化学」, 16 下, 331 (1967); 古川淳二: 「近代工業化学」, 16 下, 266 (1967)
- L. A. M. Rodriguez et al.: *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 1905 (1966)
- たとえば M. Goodman et al.: *Macromol. Reviews*, 1, 1 (1967)
- 林晃一郎: 「近代工業化学」, 16 下, 429 (1967)
- 大津隆行, 山本忠弘: 有合成協, 23, 643 (1965)
- M. Imoto, T. Nakaya, K. Ohashi: *Polymer Letters*, 4, 955 (1967)
- D. S. Breslow et al.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 73 (1967)
- T. Nakata, T. Otsu, M. Imoto et al.: *J. Macromol. Chem.*, 1, 553, 563 (1966) およびその以前
- H. Bredereck et al.: *Makromol. Chem.*, 92, 70 (1966)
- B. C. Mitra et al.: *Makromol. Chem.*, 98, 285 (1966)
- M. Imoto, K. Takemoto, T. Sato, H. Yano: *Makromol. Chem.*, 95, 117, 128 (1966); T. Sato. *Makromol. Chem.*, 98, 66 (1966); 104, 297 (1967)
- H. Minato et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1049 (1966); 工化, 69, 966 (1966) それ以前
- K. Takemoto, M. Fijita, M. Imoto: *Makromol. Chem.*, 100, 249 (1967)
- 仲矢忠雄, 牧 義和, 井本 稔: 未発表

- 26) 井本 稔:「近代工業化学」, 16 上, 164 (1966)
- 27) N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara: *Polymer Letters*, 2, 487 (1964)
- 28) V. V. Mazurek et al.: 高化, 24, 91 (1967)
- 29) 村橋俊介, 結城平明ほか: 高化, 24, 198 (1967)
- 30) E. Perry: *Makromol. Chem.*, 65, 145 (1963)
- 31) T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, 15, 594 (1955); 36, 107 (1959)
- 32) L. Horner, K. H. Knapp: *Makromol. Chem.*, 93, 69 (1966)
- 33) 浅原照三, 平野二郎: 工化, 69, 1512 (1966)
- 34) D. P. Stevenson et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 149 (1962); K. M. C. Davis et al.: *Soc.*, 1967, 28
- 35) M. Imoto, K. Takemoto, T. Otuki, N. Ueda, S. Tawara, H. Azuma: *Makromol. Chem.* 印刷中
- 36) 西原貢二, 谷垣禎一, 迫田真一: 高分子討論会, 15, 443 (1966)
- 37) 古川淳二ほか: 高化, 11, 71 (1954)
- 38) G. Henrici-Olivé et al.: *Makromol. Chem.*, 88, 117 (1965)
- 39) 茂木 登, 高浜 弘: 日化年会, XIX 年会, 予稿集 IV-187 (1966)
- 40) S. Iwatsuki, Y. Yamashita: *Makromol. Chem.*, 104, 254 (1967)
- 41) 大津隆行, 山口昌美, ほか: 高分子討論会, 15, 447 (1966)
- 42) C. H. Bamford, C. A. Finch et al.: *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1459 (1965)
- 43) C. H. Bamford, W. R. Maltman: *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2823 (1966)
- 44) 井本稔:「近代工業化学」, 16 上, 176 (1966)
- 45) E. Ochiai, S. Makishima: *Polymer Letters*, 4, 1003 (1966)
- 46) R. Cramer: *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1633 (1967)
- 47) R. G. Schulz: *Polymer Letters*, 4, 541 (1966)
- 48) E. -G. Kastning et al.: *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965); C. H. Bamford et al.: *Chem. & Ind.*, 1965, 1627
- 49) E. M. Arnett: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3824 (1962)
- 50) S. Tazuke, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 141 (1966)
- 51) 茂木 登, 高浜 弘, 高橋 彰: 工化, 69, 1224 (1966)
- 52) G. Henrici-Olivé et al.: *Intern. Sympo. Makro. Pragne* (1965)
- 53) C. H. Bamford et al.: *Polymer*, 7, 573 (1966)
- 54) 袖口貞夫, 渡辺正元: 高化, 18, 273 (1961); S. Palit et al.: *J. Polymer Sci.*, 2A, 2817 (1964) その以前
- 55) Г. А. Разуваев, К. С. Минскер и др.: Докл. АН СССР, 163, 905 (1965)
- 56) C. Nicora et al.: *Polymer Letters*, 4, 151 (1966)
- 57) S. Iwatsuki, Y. Yamashita: *Makromol. Chem.*, 89, 209 (1965)
- 58) K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, 4, A-1, 1731, 1747 (1966)
- 59) N. Yamada, K. Takura, K. Hayashi, S. Okamura: *Polymer Letters*, 4, 509 (1966)
- 60) N. Tokura, T. Nagai, Y. Sonoyama: *Tetrahedron Letters*, 1965, 1145
- 61) 松田 実, 石下安洋: 第15回高分子学会年次大会, 67 (1966); *Polymer Letters*, 4, 815 (1966): *Inter. Symp. Makro. Tokyo-Kyoto II-48* (1966)
- 62) P. Ghosh, K. F. O'Driscoll: *Polymer Letters*, 4, 519 (1966)
- 63) N. L. Zutty: *J. Polymer Sci.*, A 3, 2781 (1965)
- 64) O. F. Solomon et al.: *Makromol. Chem.*, 89, 171 (1965)
- 65) 山田 昇: 有合協, 25, 381 (1967)
- 66) 西井正信, 辻 孝三, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三: 高化, 23, 445 (1966)
- 67) A. Chapiro et al.: *J. Chim. phys.*, 59, 993 (1962); J. W. Breitenbach et al.: *J. Polymer Sci.*, B 2, 685 (1964)
- 68) L. P. Ellinger: *Polymer*, 6, 549 (1965)
- 69) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara: *Polymer Letters*, 4, 623 (1966)
- 70) N. Yamada, K. Shimada, T. Hayashi: *Polymer Letters*, 4, 477 (1966)
- 71) S. Kimura, Z. Takitani, M. Imoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 2013 (1962)
- 72) M. Imoto, K. Takemoto, M. Kondo: *Makromol. Chem.*, 98, 74 (1966)
- 73) 木村彰一, 小栗弘夫, 上野 学: 日化第19年会, IV 203 (1966)
- 74) M. Imoto, K. Takemoto, T. Otsuki: *Makromol. Chem.*, 104, 244 (1967)
- 75) M. Imoto, K. Takemoto, H. Sutoh: *Makromol. Chem.* 印刷中
- 76) 仲谷忠雄, 竹本喜一, 井本 稔: 工化, 印刷中
- 77) J. P. Hermans, G. Smets: *J. Polymer Sci.*, A 3, 3175 (1965)