カチオン重合

田 附 重 夫・今 西 幸 男・東 村 敏 延

山 岡 仁 史・林 晃 一郎・岡 村 誠 三^{*1}

1 カチオン重合の特徴

重合反応の一つとして見るとラジカル重合との比較やアニオン重合との対比があり、またカチオン反応の一つの反応例として眺めると研究手段にかなりの特徴が見出される。

1.1 ラジカルとイオン

ラジカル重合とイオン重合を対比させると、生長反応速度定数の比較から、フリー・ラジカルとフリー・イオンの認識の必要性が生じる^{*)}。

また低温放射線重合の実験例からラジカル重合とイオン重合の判別が必要となり、そのことからラジカル機構とイオン機構の共存が確認される^{*)}。また電荷移動によるラジカルとイオンの相互転換も考察される^{*)}。またラジカル重合では高重合度のポリマーの得られていない α 、 β -二置換オレフィン等もイオン重合では高重合する可能性が出て来る^{*)}。

1.2 アニオンとカチオン

カチオン重合はアニオン重合に比べて再現性に乏しく、また移動反応をおこし易く、そのために生成ポリマーの平均重合度の高いものが得難いと言う欠点が挙げられていた。特に低温技術とか高度の脱水技術を必要とするのであるが近時いずれも満足される状態に近づいている。

1.3 研究手段

ラジカル重合に対する ESR や光化学開始手段などに対応するいろいろの研究手段の見出され難かったイオン重合に対しても、近時電気伝導度、電子スペクトル、放射線化学開始手段などが応用されるようになって一段と研究し易くなりつつある。この意味ではカチオン重合はもはや必ずしもアニオン重合よりも困難ではない。

2 カチオン重合の開始

最近数年間にわたるわれわれの研究室で研究された開始反応は大別して触媒、電荷移動および放射線照射の三つである。

2.1 重合触媒

カチオン重合は普通カチオンの付加によるカルボニウム・カチオンの生成で開始されるが共触媒の共存が必要な場合も多く重合触媒の解離度と開始能との関係も複雑である。後述の生長反応の速度定数を吟味する方法に準じてトリフェニルメチル、カチオンの電子スペクトルから開始反応の速度定数 (k_i) を求め溶媒の誘電定数との関係が吟味されたが、生長反応のカルボニウムカチオンの場合ほど大きい変化は見出せなかった¹⁾。また金属硫酸塩-硫酸コンプレックスによるビニルイソブチルエーテルの n -ヘキサ

ン中のカチオン重合では重合速度やポリマーの分子量と結合硫酸量との間に定性的な比例関係が見出された²⁾。

2.2 電荷移動

電荷移動 (CT) 重合について重合機構が明らかにされた例は極めて乏しい。一応次式に示す機構が考えられておりイオン重合とラジカル重合の双方が可能であろう。

この重合系には二つの未解決点がある。すなわち第一は開始反応であり第二は生長を含む全反応機構である。

開始反応で CT が完全におこっているか CT 錯体が分極状態のままに開始種になっているのか不明である。電子スペクトルや ESR で CT 錯体やイオンラジカルが確認はされているが開始種の断定はまだできない。例えば N -ビニルカルバゾール (VCZ) 溶液を Ce^{IV} 塩で処理すると重合がおこりシングレットの ESR シグナルが観測された³⁾。このことはカチオンラジカルの存在を示しているが、VCZ を N -エチルカルバゾールに変えても同様のカチオンラジカルが観測される。また Fe^{III} , Cu^{II} , Ce^{IV} のような酸化性金属の塩類を用いた重合系では VCZ (M_1) はスチレン (M_2) との共重合で、 $r_1 > 7$, $r_2 = 0.01 \pm 0.01$ を示しカチオン重合の傾向が強かった⁴⁾。また同じ金属塩で 4-ビニルピリジンはラジカル重合をおこすことがわかった⁵⁾。このように同一触媒が酸化反応でカチオン重合もラジカル重合もともに開始し得ることを説明するにはイオン・ラジカルによる開始を想定するのが最も妥当であろう。第二の生長反応を含む全反応機構でもわかっている例は少ない。ニトロベンゼン中の $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ による VCZ の重合では次の素反応が動力学的に想定された。

および

添加剤効果などから生長はカチオンのためであり、開始には (1), (2) の暗反応か (3) の光反応によって生成する Au^{II} が関与するものと思われる⁶⁾。イオン重合でありながら光の影響を非常に大きく受ける。また $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ は β -プロピオラクトンの開環重合も光増感することがわかった⁷⁾。さらに非常に弱いアクセプターを用いても光照射を行なうと VCZ のカチオン重合がおこることもわかった⁸⁾。

2.3 カチオンラジカル

放射線によるビニルモノマーの重合反応に関する研究が低温照

^{*1} Shigeo TATSUKE, Yukio IMANISHI, Toshinobu HIGASHIMURA, Hitoshi YAMAOKA, Koichiro HAYASHI, Seizo OKAMURA 京都大学工学部：京都市左京区吉田，

射から固相重合を経て、イオン重合の可能性に到達したのは 1957～60 年のことであったが、その開始機構が次式に示すようにカチオンラジカルと言う形ではっきりし始めたのは最近のことである⁹⁾。

放射線イオン重合の開始種に関する研究では短寿命の活性種をガラス相や固相にトラップしてスペクトル的に示すことができる。直接には例えばカチオン重合しやすいイソブテンを 3-メチルペンタン中で低温ガラス相とし ^{60}Co の γ 線を照射するとカルボニウムカチオンの電子スペクトルとして 280 m μ の吸収が確認される⁹⁾。この場合に in-source 重合が進行し ESR で調べると重合はカチオン末端で進み他端にイソブチルラジカルが残留していることが同定された¹⁰⁾。またスチレンでは *n*-ブチルクロライドを剛性溶媒として用いると ESR でカチオンラジカルが直接同定できる¹¹⁾。なお固相重合でも ESR によってイオン重合の開始段階が研究できる。例えば塩素などの気体の電子受容体による VCZ の固相重合では重合はカチオン機構で進行するがラジカル端はカルバゾール環に非局在化して存在し幅広いシングレットの ESR パターンを与えた¹²⁾。

またイソブレン等の共役ジエンの放射線固相重合でも生長はカチオン末端でおこりラジカルは他端に共鳴構造をとって安定に残留し ESR で同定された¹³⁾。

3 カチオン重合の生長

最近数年間に行なわれたわれわれの研究室での生長反応の研究は大別して速度論と構造論に分けられ前者は触媒によるものと放射線重合によるものと二つになる。

3.1 生長反応の速度定数

従来からラジカル重合では生長反応の速度定数 (k_p) の測定法が確立されていたが、カチオン重合では知られていなかった。そこでまずヨウ素と四塩化スズによるカチオン重合の k_p の測定が試みられた。ヨウ素の場合には重合のために消費されるヨウ素の量をヨードメトリーで滴定し生長末端濃度が計算され重合速度の実測値より k_p が求められた¹⁴⁾。四塩化スズとスチレンの π -錯合体濃度は紫外スペクトルで求められるので、生長末端濃度からこの場合にも k_p が算出される¹⁵⁾。後者の方法はヨウ素の場合にも適用され *p*-メトキシスチレンでヨードメトリー法より得た値と一致する k_p が得られた¹⁶⁾。スチレンのカチオン重合で求められた k_p の値をラジカル重合の値と比較して表 1 に示した。

表 1 スチレンのカチオン重合の k_p 値

触 媒	溶 媒	重合温度 (°C)	k_p (mol/l. sec)
H_2SO_4^*	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	25	7.6
HClO_4^*	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	25	17.0
HClO_4^*	CCl_4	25	0.0012
SnCl_4	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	30	0.42
I_2	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	30	0.0037
ラジカル		25	39.7

* Pepper ら; *Proc. Roy. Soc.*, A 263, 63 (1961); *J. Polym. Sci.*, 58, 639 (1962).

この表から次のようなことがわかる。a) 触媒の種類で k_p が変り、触媒より生成する対アニオンが生長反応に直接影響していることがわかる。b) k_p はラジカル重合の場合より小さいが、重合速度が大きいのはカチオン重合では活性種の濃度が大きいためである。c) 溶媒の極性が大きい場合には k_p の値が大きくなる¹⁷⁾。これも対イオンが生長反応に関与していることを示すものである¹⁸⁾。

同様の方法でスチレン誘導体およびビニルエーテル誘導体の単独重合および共重合の k_p が測定された¹⁹⁾。ビニルエーテル類ではラジカル重合の場合と同様に活性なモノマーから生じたカルボニウムイオンは安定で反応性が低いことがわかった。ところがスチレン誘導体では逆の関係にあることが判明した。このことはカチオン重合の生長反応に次式に示されるような二つの段階が存在しいずれかが律速段階となると仮定することによって説明することができる²⁰⁾。

例えばヨウ素を対イオンとするスチレンのカチオン重合では対イオンの解離する上式の (I) の段階が律速となるために、電子供給性の置換基をもつモノマーすなわち活性なモノマーから生じたカルボニウムイオンの方がモノマー付加が容易となるわけである。ビニルエーテル類では律速はラジカル重合の場合と同じく (II) の付加の段階であろう。

この考え方はイソブテンとスチレンの共重合のモノマー反応性比の解釈にも応用されて有効性が実証された²¹⁾。

3.2 フリーカチオン

放射線照射でイオン重合がおこる可能性が最初に報告されたのはイソブテンの重合であったが (1957), スチレンのような普通のビニル重合で確認されたのは筆者らの研究 (1958) や Abkin ら (1959) および Chapiro ら (1959) の研究によっている。いずれもカチオン重合によく使用されるハロゲン化炭化水素を溶剤とし低温重合が行なわれたがその理由はよくわかっていなかった。その後 Metz ら^{*2)}や本研究室での実験結果によると反応系の水分

図 1 スチレンと α -メチルスチレンの共重合 (0°C, 線量率 3800 r/min)

曲線 1 CaH_2 脱水 (H_2O 10^{-3} mol/l), 曲線 2 Na-K 脱水 (H_2O なし)

*2 D. J. Metz et al., *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 419, 2295 (1966).

を充分除去すると室温で液態でもスチレンの放射線重合がイオン機構で進行することがわかった²²⁾。さらにこの重合系の禁止効果が $N(CH_3)_3 > NH_3 > C_2H_5OC_2H_5 > H_2O$ の順となり、これが陽子親和性の大きさの順と併行関係にあることからカチオン重合であることが確かめられた²³⁾。また共存する水の影響は極めて明瞭であってスチレンと α -メチルスチレンの共重合では図1に示すように Na-K 合金で脱水を行なうと曲線はカチオン触媒で得られるものと一致した²⁴⁾。

このようにして極度に脱水することによって放射線重合がカチオン機構で進行する可能性が確かめられた。次に触媒によるカチオン重合との相違について研究が進められた。モノマーの脱水をより厳密に行なうことによって重合速度が増加するばかりでなく線量率依存性が 0.5 次に近づくこともわかった²³⁾。なお Metz ら²⁾ は 0.52~0.53 次と言う数値を報告している。触媒イオン重合の場合には普通の条件では生長末端はイオン対の形にあり触媒濃度の 1.0 乗の速度をもつがフリー活性末端であるラジカル重合では 0.5 次の速度をもつことはよく知られている。このことから放射線イオン重合が見かけ上フリーイオンの形で生長していることが想像される。

また Williams ら³⁾ はシクロペンタジエンの放射線カチオン重合がアンモニア添加で減速することから次式を用いて生長速度定数 k_p の算出を試みている。

$$G_{(-M)} = G_{(i)} \frac{k_p(M)}{k_r(NH_3)} + C$$

ここに $G_{(i)}$ は重合開始種の生成の G 値、 $G_{(-M)}$ は重合速度から算出されるモノマー消費の G 値、さらに k_p は生長カチオンとアンモニアとの反応速度定数で $9.7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ と仮定された。この方法を乾燥スチレンの放射線重合に應用して 30°C における k_p の値として $8 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た²⁴⁾。またより詳しく停止反応について考察し生長カチオンと負イオンの中和による 2 分子停止以外に不純物との 1 分子停止も競合しておることを仮定して不純物濃度と線量率依存性との関係をも導いた²⁵⁾。いずれも放射線カチオン重合がフリーイオンの状態で生長していることを示すものと解釈できる。そこでフリーイオンとすれば電気伝導度の測定が應用できるはずである。最近液体モノマーの放射線によって生じる電気伝導度を測定しスチレンの場合求められた比電導度が線量率のほぼ 0.5 次に比例し、イオンの平均寿命から k_p の下限値として $2.5 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ が得られた²⁶⁾。さきの禁止効果から得られる上限値と一緒にして考えるとスチレンの放射線カチオン重合の k_p の値として $10^6 \sim 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ の範囲にあるとみなせる。これは Szwarc ら⁴⁾ の触媒アニオン重合におけるイオン対とフリーイオンに対する k_p の値と比べて、極めて大きいフリーカチオンの k_p 値と見ることができる。

またイソブチルビニルエーテルでは、重合速度の線量率依存性は 0.65 次が得られ、電気伝導度の測定から算出された k_p の値は $3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ となった²⁶⁾。アニオン重合の例としてはニトロエチレンの放射線重合で HBr の禁止剤効果から k_p の値として $4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ (10°C) が得られている²⁷⁾。

3.3 立体構造

イオン重合ではラジカル重合と異なり対イオンが生長反応に関

与するのでポリマーの立体構造がより容易に規制できることが考えられる。事実 $BF_3O(C_2H_5)_2$ 触媒によるビニルエーテルの重合では見かけ上均一な系でも低温無極性溶媒中では isotactic ポリマーが得られる²⁸⁾。また極性溶媒を使用して対イオンの影響を減少せしめると syndiotactic 構造にとむポリマーが低温で生成した²⁹⁾。いま *t*-ブチルビニルエーテルのカチオン重合で生成するポリマーの triad tacticity におよぼす溶媒の影響を NMR スペクトルによる研究で調べると表 2 のようになった³⁰⁾。

表 2 ポリ (*t*-ブチルビニルエーテル) の tacticity に及ぼす溶媒の影響

($[M]_0 = 4 \text{ vol\%}$, $[BF_3O(C_2H_5)_2] = 1 \text{ mmol/l}$, -75°C)

溶 媒	I (%)	H (%)	S (%)
$C_6H_5CH_3$	64.2	28.3	7.5
CH_2Cl_2	24.1	44.6	31.3

極性溶媒中で得たポリマーでは Syndiotactic 構造の割合が isotactic 構造の割合より多いことがわかる。なお村橋ら³⁵⁾ もビニルトリメチルシリルエーテルでこの点を明らかにした。

また α -メチルスチレンのカチオン重合では溶媒の極性とは無関係にポリマーに対する良溶媒中で生成したポリマーの方が貧溶媒中のそれに比べてポリマーの規則性は高かった³¹⁾。かさ高い置換基をもつモノマーでは良溶性の方が立体構造の規制に役立つようである。

いま付加モノマーの立体構造をきめる因子を考えるとポリマーの生長末端側と触媒から生じる対イオン側と二つの場合がある。本研究室では生長末端側が規制する場合を更に二つに分けて生長末端単位のみが規制因子となる場合と第 1 次近似として前末端基の影響がある場合とを区別するため次式の α -値を吟味した。

$$\alpha = P_{st}/P_{tt}$$

ここで P_{tt} は生長末端の $\sim dd$ または $\sim ll$ に d または l で付加する確率であり、また P_{st} は生長末端の $\sim dl$ または $\sim ld$ に l または d で付加する確率である。実験した範囲の結果では^{32,33)} 無極性モノマーである α -メチルスチレンでは $\alpha=1$ を示し、極性モノマーであるビニルエーテルでは $\alpha < 1$ であった。これは前者では前末端基の影響がなく、後者では前末端基効果が存在することを意味している。

なお末端基効果の実在性については中条³⁶⁾により、また触媒規制については笛野ら³⁷⁾によってそれぞれ理論的に取扱われている。これらによると上の $\alpha < 1$ であることは前末端基効果に対する充分条件ではない。そこでメチルビニルエーテルのカチオン重合が試みられ、これらの理論的取扱が実験的に検討された。まず $BF_3O(C_2H_5)_2$ 触媒による均一系カチオン重合では前末端基の関与する末端規制型の重合機構であることがわかった³⁴⁾。また不均一触媒である $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4$ 錯合体によるカチオン重合では触媒規制型の重合であることが判明した³⁵⁾。これらの研究で立体構造を規制する因子について定量的な吟味が行ない得るようになって来た。

次に生長段階でポリマーの立体構造を決めるのに重要な問題は二重結合が cis に開裂するか trans に開くかの問題である。こ

*3 Ff. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 199 (1965).

*4 M. Szwarc et al., *J. Phys. Chem.*, 69, 612 (1965).

*5 村橋ら, *Polymer Letters*, 4, 59 (1966); 高分子化学, 24, 424 (1967).

*6 中条, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 2669 (1966).

*7 笛野ら, *Polymer Letters*, 3, 23 (1965).

れを明らかにするためには α , β -二置換モノマーを用いるのが便利である。現在までの所カチオン重合については二重結合の開裂と重合条件の関係を定量的に研究した実験例はない。

ここではプロペニルメチルエーテルの $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ によるカチオン重合を行ない生成ポリマーの NMR スペクトルから表 3 に示すような実験結果が得られた³⁶⁾。

表 3 プロペニルメチルエーテルの $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ による重合での二重結合の開き方

$[\text{M}]_0=10 \text{ vol}\%$, $[\text{C}]=3 \text{ mmol/l}$, 溶媒: トルエン

重合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	cis モノマー		trans モノマー	
	cis 開裂 (%)	trans 開裂 (%)	cis 開裂 (%)	trans 開裂 (%)
0	47	53	80	20
-40	50	50	89	11
-78	60	40	Ca. 100	Ca. 0

この表よりわかるように trans モノマーは低温カチオン重合で cis 開裂が優先的に起こり, cis モノマーは cis と trans の開裂がほぼ等しい割合でおこっている。

次に不均一触媒である $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 触媒を用いると二重結合は選択的に trans 開裂をおこすことが判明した³⁷⁾。

この開裂形式の吟味に関する研究は僅かに α , β -二置換モノマーについて得られた結論にすぎず, 一置換ビニルモノマーについて適用できるかどうかは全くわかっていない。

4 停 止 そ の 他

カチオン重合としてそのほかにわれわれの研究室で取扱われた問題として一般的には移動反応の吟味と二, 三のモノマーのカチオン反応性に関する研究とがある。

4.1 移動反応

カチオン重合で高温で一般に高重合体が得られないのはモノマー移動反応が活発におこっているためであることを速度論的に確証した。例えば室温でのスチレン誘導体のカチオン重合ではモノマー移動定数比 (k_{tm}/k_p) が 10^{-2} のオーダーであり, ラジカル重合の場合の値が 10^{-5} 程度であるのに比べるとかなり大きい値であることがわかった。このことはスチレン誘導体のカチオン重合では生成ポリマーの分子量分布を吟味することでも結論された^{38, 39)}。

またニトロベンゼン溶媒中でスチレンのカチオン重合をおこなうとポリマー移動反応がおこり生成ポリマーに枝分かれの生ずることも見出された³⁸⁾。

モノマー移動反応の機構は生成ポリマーの末端構造の解析からもあわせて検討することができる。スチレン誘導体の重合におけるモノマー移動はフェニル核のアルキル化が⁴⁰⁻⁴²⁾, イソブテンの場合には生長末端のメチル基からのプロトン引き抜き反応が⁴³⁾, またビニルエーテルの重合では生長カチオンの攻撃によるエーテル酸素とアルキル基の切断反応が^{44, 45)}それぞれの移動反応の化学機構であることを明らかにした。この機構はスチレンとイソブテンの共重合でも支持された⁴⁶⁾。

また触媒や溶媒の種類で生成ポリマーの分子量が変化し従って (k_{tm}/k_p) の値が変化する。例えばスチレン誘導体の場合溶媒の誘電率が増加すると (k_{tm}/k_p) は低下し分子量は増大する。これに反しイソブテンやビニルエーテルの場合には逆の関係が得られる。ただし k_{tm} の値自身は系の誘電率の増加とともに k_p の場合

と同様に増大する場合が多い。表 4 にはヨウ素によるスチレン誘導体とビニルエーテル類のカチオン重合の実験例を示した⁴⁷⁾。

表 4 k_{tm} におよぼす溶媒の影響 (I_2 触媒 30°C)

速度定数 溶媒モノマー	k_{tm}/k_p		$k_{tm}(\text{l/mol}\cdot\text{min})$	
	CCl_4	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	CCl_4	$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$
β -メトキシスチレン	2.6×10^{-2}	0.25×10^{-2}	0.19	0.88
イソブチルビニルエーテル	0.25×10^{-2}	0.36×10^{-2}	0.017	1.4

フェニル基のアルキル化反応が他の反応に比べて誘電率の影響を受け難いものとして, このような違いが解釈できる。

室温のカチオン重合で高分子量のポリマーを得ることはかなり困難である。モノマー移動反応を抑制するために対アニオンの安定化をはかれば有効であろうと言う推定から不均一系のカチオン触媒が検討された⁴⁸⁻⁵³⁾。

4.2 α , β -二置換オレフィン

反応機構を知るためにモノマーの化学構造と反応性との間の関係を調べることは重要である。われわれは α , β -二置換オレフィンのカチオン重合を行ない次のようなことを知った。(i) ラジカル重合では単独重合で高重合度のポリマーの得難い α , β -二置換オレフィンがカチオン重合では比較的容易に高重合することを見出した。(ii) β -位にメチル基を導入するとスチレン誘導体では重合性が 1/10 から 1/20 に低下することがわかった⁵⁴⁾。ところがビニルエーテル類では β -位のメチル基は重合性を増大した⁵⁵⁾。しかしながらビニルエーテル類でもアルコキシ基がエーテル酸素の α -位で枝分かれがあると β -メチル基の導入で反応性が低下することがわかった⁵⁶⁾。(iii) α , β -置換オレフィンの trans 体より cis 体の方がカチオン重合の反応性は大きいようである^{55, 56)}。(iv) ビニルエーテル類ではかさ高いエチル基とかフェニル基を β -位に導入されても容易に高重合物が得られるが, スチレン誘導体の場合にはポリマーが得られなかった⁵⁷⁾。

このようにスチレンとビニルエーテルのカチオン重合性はかなり異なり, 生長反応における攻撃モノマーと対イオンとの相対関係がかなり異なるものと思われる。

4.3 環状オレフィンおよび環状ジエン

環状オレフィンがカチオン重合することはわかっていたが低重合度のポリマーしか得られていないので, その重合条件について詳しく調べられた。インデンはフリーデル・クラフツ触媒でスチレンよりカチオン重合性が大きく⁵⁸⁾, またベンゾフランはインデンよりもまたスチレンよりも速度も重合度も小さいことがわかった⁵⁹⁾。ところが共重合で調べるとベンゾフランのモノマー反応性はスチレンより大きく, これは生長カチオンに対するベンゾフランモノマーの選択的溶媒和で説明された⁶⁰⁾。インデン, ベンゾフランおよび 1,2-ジヒドロナフタリンの重合性は環のひずみ, 立体障害の大きさによって説明された⁶¹⁾。

環状ジエンのカチオン重合については 1963~65 年頃からかなりの報告が開始しているが重合中の架橋や酸化のために複雑となり重合条件と構造の間の関係など明らかになっていない。ここではシクロペンタジエンを中心として低温カチオン重合の条件と生成ポリマーの性質について研究した。まずシクロペンタジエンの $\text{TiCl}_4\text{-CCl}_3\text{COOH}$ 触媒による重合では低重合率で重合が停止することを見出し⁶²⁾, この重合停止系にモノマーや共触媒を添加しても重合は進行しないが, TiCl_4 を加えると重合することを知り触媒 1 分子とモノマー 2 分子が不活性な複合体を作るものと解釈

した⁶³⁾。またイソブテンとのカチオン共重合でモノマー反応性がシクロペンタジエン>シクロヘキサジエン $\approx$ イソブテンであることがわかった⁶⁴⁾。なお放射線重合で低温と高温を使い分けてカチオン重合とラジカル重合が試みられ、シクロヘキサジエンはカチオン重合性の方が大であり、ジメチレンシクロヘキサンはラジカル重合性の方が大であった⁶⁵⁾。

一文 献一

総 説

- a) 岡村, 東村, 今西, 日本化学繊維研講演集, 20, 65 (1963).
- b) Okamura, Hayashi, Yamaoka, Tihany Conference Report (1966).
- c) Okamura, Takakura, Hayashi, Prague Symposium Report (1965).
- d) Okamura, Mizote, Higashimura, Brussels Symposium Report (1967).

論 文

- 1) 東村, 福島, 岡村, *J. Macromol. Sci.*, A, 1, 683 (1967).
- 2) 東村, 渡辺, 岡村, 高分子化学, 20, 680 (1963).
- 3) 田附, ジョア, 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A-1(1967) in press.
- 4) 田附, 中川, 岡村, *Polymer Letters*, 3, 923 (1965).
- 5) 田附, 岡村, *Polymer Letters*, 3, 135(1965); *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 141 (1966).
- 6) 田附, 浅井, 岡村, 高分子年会, 16 (1967).
- 7) 田附, 池田, 岡村, 高分子討論会, 15, II-E-07 (1966).
- 8) 田附, 浅井, 池田, 岡村, *Polymer Letters*, (1967) in press.
- 9) 神山, 林(晃), 岡村, 日化, 20, 年会 I-p. 538 (1967).
- 10) 辻, 吉田, 林(晃), 岡村, *J. Polymer Sci.*, B, 5, 313 (1967).
- 11) 岩本, 吉田, 林(香), 林(晃), 高分子学会年会, 16, II-B-11 (1967).
- 12) 辻, 高倉, 西井, 林(晃), 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 2028 (1966).
- 13) 竹田, 吉田, 林(晃), 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 4, 2710 (1966); *Mem. Kyoto Univ.*, 28, 213 (1966).
- 14) 加納, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 47, 19 (1961).
- 15) 加納, 東村, 岡村, 高分子化学, 19, 181 (1962).
- 16) 加納, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 47, 35 (1961).
- 17) 加納, 池田, 後藤, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 86, 200 (1965).
- 18) 加納, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 56, 65 (1962).
- 19) 加納, 後藤, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 63, 106 (1963).
- 20) 加納, 後藤, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 63, 115 (1963).
- 21) 今西, 東村, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A, 3, 2455 (1965).
- 22) 上野, 林(晃), 岡村, *Polymer*, 7, 431 (1966).
- 23) 上野, F. Williams, 林(晃), 岡村, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1478 (1967).
- 24) 上野, 林(晃), 岡村, *J. Polymer Sci.*, B, 3, 363 (1965).
- 25) Ff. Williams, 林(香), 上野, 林(晃), 岡村, *Trans. Fa-*

raday Soc., 63, 1051 (1967).

- 26) 林(香), 山沢, 高垣, Ff. Williams, 林(晃), 岡村, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1489 (1967).
- 27) 山岡, 内田, 林(晃), 岡村, 高分子化学, 24, 79 (1967).
- 28) 東村, 渡辺, 鈴置, 岡村, *J. Polymer Sci.*, C, 4, 361 (1963).
- 29) 東村, 鈴置, 岡村, *Makromol. Chem.*, 86, 259 (1965).
- 30) 東村, 大隅, 岡村, Intern. Sym. on Macromol. Chem., Tokyo-Kyoto, I-152 (1966).
- 31) 大隅, 東村, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 4, 923(1966).
- 32) 大隅, 東村, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A, 3, 3729 (1965).
- 33) 大隅, 東村, 岡村, 高分子化学, 23, 613 (1966).
- 34) 大隅, 東村, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 849(1967).
- 35) 東村, 黒田, 大隅, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 5, 863 (1967).
- 36) 大隅, 東村, 中条, 黒田, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 印刷中 (1967).
- 37) 東村, 楠堂, 大隅, 溝手, 岡村, *J. Polymer Sci.*, A-1, 投稿中 (1967).
- 38) 東村, 今西, 福島, 今西, 岡村, 高分子化学, 22, 205 (1965).
- 39) 今西, 東村, 岡村, 高分子化学, 22, 241 (1965).
- 40) 今西, 松下, 東村, 岡村, *Makromol. Chem.*, 70, 68 (1964).
- 41) 今西, 溝手, 東村, 岡村, 高分子化学, 20, 49 (1963).
- 42) 今西, 溝手, 東村, 岡村, 高分子化学, 20, 58 (1963).
- 43) 今西, 東村, 岡村, 高分子化学, 18, 333 (1961).
- 44) 今西, 東村, 岡村, 高分子化学, 19, 154 (1962).
- 45) 今西, 山中, 東村, 岡村, 高分子化学, 19, 565 (1962).
- 46) 今西, 籾山, 東村, 岡村, 高分子化学, 20, 369 (1963).
- 47) 加納, 東村, 高分子化学, 23, 114 (1966).
- 48) 山岡, 東村, 岡村, 高分子化学, 18, 561 (1961).
- 49) 岡村, 東村, 渡辺, *Makromol. Chem.*, 50, 137 (1961).
- 50) 東村, 渡辺, 岡村, 高分子化学, 20, 680 (1963).
- 51) 山本, 今西, 東村, 高分子化学, 24, 397 (1967).
- 52) 山本, 今西, 東村, 高分子化学, 24, 405 (1967).
- 53) 山本, 今西, 東村, 高分子化学, 24, 412 (1967).
- 54) 溝手, 田中, 東村, 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A, 3, 2567 (1965).
- 55) 溝手, 楠堂, 東村, 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 印刷中 (1967).
- 56) 東村, 楠堂, 大隅, 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 投稿中 (1967).
- 57) 東村, 溝手, 楠堂, 岡村, 未発表 (1967).
- 58) 溝手, 田中, 東村, 高分子化学, 23, 78 (1966).
- 59) 溝手, 田中, 東村, 高分子化学, 23, 84 (1966).
- 60) 溝手, 田中, 東村, 高分子化学, 23, 239 (1966).
- 61) 溝手, 田中, 東村, 岡村, *J. Polymer. Sci.*, A-1, 4, 869 (1966).
- 62) 籾山, 今西, 東村, 高分子化学, 23, 56 (1966).
- 63) 今西, 籾谷, 籾山, 東村, 高分子化学, 23, 119 (1966).
- 64) 今西, 山根, 籾山, 東村, 高分子化学, 23, 152 (1966).
- 65) 三宅, 和田, 林(晃), 岡村, 高分子化学, 22, 265(1965).