がアニオン重合性の高いビニルモノマーについて選択的にラジカル重合を開始することを認めた。この場合、まずモノマーが $\text{Mn}-(\text{facac})_3$ に配位して錯体を形成し、ついで電子移行がおこると仮定して説明した。

また、著者らはある種の $\text{Me}(\text{acac})_2$ がアルデヒド類あるいは環状エーテル類の高重合触媒として作用することを見出し、この場合には配位アニオン重合機構によるものと推論した¹⁶⁾。以上の

ような理由から、本研究あるいは前報⁶⁾で示したキレートによるビニル重合においては、開始過程でモノマーが錯体形成に関与し、ついで $\text{Me}-\text{O}$ 結合のホモリシスが起これると同時にリガンドとモノマーが結合した開始ラジカルを生成するものと考えられる。モノマーとキレートの錯体形成については後報で明らかにする。

(昭和 41 年 10 月, 高分子研究発表会 (名古屋) 一部講演)

- 16) T. Otsu, Y. Nishikawa, S. Watanuma, *Makromol. Chem.*, 印刷中.

メタクリル酸エステルのナトリウムメトキシドによるアニオン低重合^{*1}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

下村 猛・小野和彦・土田英俊・篠原 功^{*2}

メタノール中 CH_3ONa を開始剤としてメタクリル酸メチル (MMA) とメタクリル酸イソブチル (IBMA) のアニオン低重合反応を行なった。この系の反応は連鎖移動が主になるので生成物の重合度はメタノール濃度に著しく影響される。オリゴメタクリル酸メチル (OMMA) は 6 量体まで液体から粘稠油状であるが、それ以上の重合度では白色粉末、またオリゴメタクリル酸イソブチル (OIBMA) は 5, 6 量体以上でゲル状物として得られる。赤外吸収スペクトルでエーテル結合の $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 1100 cm^{-1} を認めるのでこれの定量から、この系がメトキシドイオンの単量体への付加で開始され、メタノールへ連鎖移動することを確認した。また、 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ の吸収強度を測定し次式により分子量を近似できる。

$$\bar{M}_n = 10^4 - 1.25 \times 10^4 D_{1100}/D_{1720} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 1500) \quad (1)$$

ここで、 $\bar{M}_n$ は OMMA の数平均分子量、 D_{1100} , D_{1720} はそれぞれ $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ および $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ の吸収強度である。OMMA の融点は重合度 20 以上で約 90°C に収束し、OIBMA では重合度 17 以上で約 0°C に収束する。

OMMA, OIBMA のベンゼン溶液中 25°C における極限粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 $\bar{M}_n$ はつぎの関係式を満足する。

$$[\eta]_{\text{MMA}} = 0.81 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.51} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 3000) \quad (2)$$

$$[\eta]_{\text{IBMA}} = 0.74 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.84} \quad (300 \leq \bar{M}_n \leq 1800) \quad (3)$$

1 緒 言

一般に CH_3ONa によるメタクリル酸メチル (MMA) のアニオン重合性は乏しく、普通は重合しない。Völker らは CH_3ONa を触媒として、かなり高い温度 $180\sim 250^\circ\text{C}$ で MMA の重合を試み、鎖状の 1~4 量体および環状 3 量体が得られると報告している¹⁾。

メタノール中のメタクリル酸エステルの重合は、まずメトキシドアニオンが単量体に付加して重合が開始され、続いて、活性アニオン末端がメタノールに速やかに連鎖移動すると考えられるので、長い連鎖生成はないと推定される。著者らは $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{ONa}$ 系での MMA およびメタクリル酸イソブチル (IBMA) の低重合反応を検討した。

2 実 験

2.1 原料の精製

2.1.1 メタクリル酸メチル 市販品を 5% 水酸化ナトリウム

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 18 報)」とする。前報, 工化, 71, 283 (1968)。

*2 Takeshi SHIMOMURA, Kazuhiko ONO, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保。

1) T. Völker, A. Neumann, U. Baumann, *Makromol. Chem.*, 63, 182 (1963)。

水溶液で 2 回洗って禁止剤を除き、中和水洗後塩化カルシウムで脱水し、使用直前に減圧蒸留を行なって $48^\circ\text{C}/100\text{ mmHg}$ の中間留分を使用した。

2.1.2 メタクリル酸イソブチル 市販品を減圧蒸留を行なって禁止剤を除き、 $56^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$ の中間留分を使用した。

2.1.3 メタノール 市販品を金属マグネシウムで脱水し、窒素気流中で蒸留を行なって 64.5°C の中間留分を使用した。

2.1.4 ベンゼンおよびその他の溶剤類 市販品を $25\text{ mm}\phi \times 1000\text{ mm}$ のヘリックス充填塔を用いて蒸留精製した。

2.1.5 ナトリウムメトキシド-メタノール溶液 金属ナトリウムをメタノール中で反応させた。 CH_3ONa 濃度は単量体濃度に対して 2.5 vol% で使用した。

2.2 重合反応

硬質ガラス製の重合管に、一定体積になるように計算された $\text{CH}_3\text{ONa}-\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液と MMA を所定のモル比で取り、常法どおり脱ガス、真空封管し、 $100 \pm 0.01^\circ\text{C}$ で所定時間振盪重合させた。反応終了後、 10°C 以下にして反応を停止させ、反応混合物をベンゼンに溶解して水洗により未反応物を除去、無水硫酸ナトリウムで脱水、乾燥剤を別して除き、ベンゼン溶液を留去して試料を得た。この系の IBMA の重合および精製は MMA の場合と同様の方法で行ない試料を得た。

2.3 分析

分子量測定は試料のベンゼン溶液を蒸気圧 (VPO) 法および溶

液粘度により測定した。また、赤外吸収スペクトルは日本分光 IR-S 型を用い、1.5% KBr 錠剤法または溶液セル (0.1 mm 厚) 法を用い、液状物については岩塩板塗布法によった。窒素分析はマイクロデュマ法によった。

3 結果と考察

メタノールと単量体のモル比を一定にしたときの、開始剤濃度 $[\text{CH}_3\text{ONa}]$ が重合速度におよぼす効果を図 1, 図 2 に示した。四塩化炭素やイソプロピルアルコールの系でのラジカル重合に比較して図 1 にみられるように、この系の MMA の重合速度は遅い^{2,3)}。IBMA の場合は図 2 に示したようにスチレンの熱重合反応における *p*-ベンゾキノンに類似の曲線を示すが⁴⁾、これはメタノールが後述するように見かけ上抑制剤のように作用することが原因と考えられる。メタノールと IBMA の比を変えたときの重合速度の変化を図 3 に示した。この図から、系がある重合率に達すると重合速度が急激に上昇するのが観測され、また組成比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が大きいほど重合速度が低下する傾向

図 1 メタクリル酸メチルの重合速度に及ぼすナトリウムメトキシド濃度の影響

重合条件： $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]=0.56$, 100°C , 曲線 1, 2, 3, 4 および 5 はそれぞれ $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{MMA}]$ が, 0.0128, 0.0064, 0.0032, 0.0025 および 0.0016

図 2 メタクリル酸イソブチルの重合速度に及ぼすナトリウムメトキシドの影響

重合条件： $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]=0.150$, 40°C , 曲線番号それぞれ $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]$ が 1): 0.02, 2): 0.014, 3): 0.01 を示す。

図 3 メタノールとメタクリル酸イソブチルのモル比が重合速度に及ぼす影響

$[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]=0.014$, 重合温度 40°C の重合条件で 1 は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]=0.06$, 2: 0.1, 3: 0.15, 4: 0.2, 5: 0.3 を示す。

にあることから、重合初期においてメタノールの連鎖停止に関与する割合が多いと考えられる。実際、図 3 において重合率 10% 以下の生成物について重合度を調べてみると、いずれの条件でも重合度はほぼ 2 となる。また曲線 4, 5 の例では重合率 20~30% までの生成物が重合度 2 を示す。この事実から、この系では重合が開始されてもすぐメタノールによる連鎖移動のために 2 量体が優先的に生成するが、系にあるほとんどのメタノールが消費されると急激に重合鎖が生長し始め、そのため重合速度もきわめて大きくなると考えられる。実際、図 3 においておのおのの仕込みの例で全部の $[\text{CH}_3\text{OH}]$ が連鎖移動で消費されると仮定したときの 2 量体の重合収率は、仕込みモル比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が 0.066, 0.1, 0.15, 0.2 および 0.3 の順序にしたがって、おのおの 12, 20, 30, 40, 60% となるので、これを図 4 中に ○ 印で示した。さて、 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ のモル比が重合速度におよぼす影響を示したものが図 4 であるが、図からモル比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が小さいほど、すなわち $[\text{IBMA}]$ が大きくなるにしたがって重合速度は速くなることがわかる。この理由は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が小さい条件では、さきに述べたようにメタノールへの連鎖移動が支配的となる反応期間が短かく、それに代わって生長反応が起こり易くなるためと考えられる。結局、この系では重合時間とともに重合度が増加する傾向にある。この一例として $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]=0.32$, $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{MMA}]=0.063$ における重合率と重合度の関係を図 5 に示した。この系の生成物の重合度は約 2 で、著しく小さいが、モル比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]=0.32$ で比較的溶媒

図 4 メタクリル酸イソブチルの 2 量体生成とその重合速度
 $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]=0.014$, 重合温度 40°C の重合条件で 1 は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]=0.066$, 2: 0.10, 3: 0.15, 4: 0.20 を示す。ただし、○ は仕込みメタノールが 2 量体生成にのみ消費されたと仮定した場合のオリゴマーの理論重合収率。

- 2) R. N. Chadha, J. S. Misra, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 240 (1957).
- 3) 下村 猛, 土田英俊, 篠原 功, 工化, 71, 1074 (1968).
- 4) J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2822.

図 5 オリゴメタクリル酸メチルの重合率と分子量の関係
重合条件: $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]=0.32$, $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{MMA}]=0.063$, 100°C

に対して MMA 量が多い条件でも重合度の低い生成物が得られることは、この系でメタノールへの連鎖移動が非常に起こり易いと考えてよい。IBMA の場合を図 6 に示したが、重合時間とともに重合度は増加し、この傾向は MMA に比べて著しい。つぎに、開始剤 CH_3ONa の濃度によって生成物の重合度がどう変わるかを図 7 に示した。 $[\text{CH}_3\text{ONa}]$ が大きいほど速やかに高重合度の生成物を生ずるが、これは開始濃度が高くなるため重合初期に連鎖移動が急激に起こり $[\text{CH}_3\text{OH}]$ が消費され、短時間で生長鎖が伸びるためであり、この点、図 2 の結果と考え併せれば容易に理解できる。オリゴメタクリル酸イソブチル (OIBMA) の重合度が重合時間とともに増加する現象は、図 2, 3 および 4 の説明に関連して記述したように生長鎖のメタノールへの連鎖移動が関係す

図 6 メタノールとメタクリル酸イソブチルのモル比の分子量-重合時間への影響

$[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]=0.014$, 重合温度 40°C の重合条件で 1 は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が 0.066, 2: 0.10, 3: 0.15, 4: 0.20, 5: 0.30 を示す。

図 7 開始剤濃度とメタクリル酸イソブチル濃度のモル比が重合時間-分子量の関数に及ぼす影響

$[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]=0.15$, 重合温度 40°C の重合条件で 1 は $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{IBMA}]$ が 0.02, 2: 0.014, 3: 0.01 を示す。

る。モル比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ が小さい条件では生長鎖の連鎖移動で短時間に大部分のメタノールが消費され、ついで生長反応のため重合速度が急激に増加するとともに、生成物の分子量が急激に増大すると考えられる。そして、モノマーが大部分消費されると重合速度の変化は目立たなくなる。また、モル比 $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{IBMA}]$ がかなり大きい重合系では重合率にともなう重合度の変化が少なく、生成物はほとんど 2 量体となるので分子量分布の狭いオリゴマーとなる。

つぎに、オリゴメタクリル酸メチル (OMMA) の重合度と $[\text{CH}_3\text{ONa}]$ の関係を図 8 に示したが、 $[\text{CH}_3\text{ONa}]$ は重合度に影響しない。 $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{MMA}]$ を一定にして $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]$ を変えたとき、生成物の重合度変化の関係を図 9 に示した。重合度は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]$ によって著しく影響を受け、この比が小さくなるにしたがって重合度は大きくなる。この結果はさきほど述べた IBMA の例と同じである。

図 8 開始剤濃度がオリゴメタクリル酸メチルの重合度に及ぼす影響

重合条件は $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{MMA}]=0.56$, 重合時間 4 hr, 重合温度 100°C で行なった。

図 9 モル比 [溶媒]/[モノマー] がオリゴメタクリル酸メチルの重合度に及ぼす影響

重合条件は $[\text{CH}_3\text{ONa}]/[\text{MMA}]=5 \times 10^{-3}$, 重合時間 4 hr, 重合温度 100°C で行なった。

さて、つぎにこれら重合反応における生成物の構造を述べる。生成物は重合度に関係なく赤外吸収スペクトル (図 10) で連鎖端にメトキシジイオンの付加に基づくエーテル結合に基因する 1100 cm^{-1} およびエステル基の特性吸収である $\nu_{\text{C=O}} 1720\text{ cm}^{-1}$, さらにまた、 α 炭素のメチル基による $\delta_{\text{CH}_3} 1380\text{ cm}^{-1}$, また、OIBMA ではこのほかに、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -基の特性吸収に基づく 1380 cm^{-1} の枝分れ 1370 cm^{-1} , および 1170 cm^{-1} が認められる。連鎖末端のエーテル結合の吸収速度が図 11 に示したように重合度増加に比例して減少し、重合度約 20 以上でこの吸収帯がほとん

図 10 オリゴメタクリル酸メチルおよびオリゴメタクリル酸イソブチルの赤外吸収スペクトル

1はオリゴメタクリル酸メチル(分子量 230), 2はオリゴメタクリル酸イソブチル(分子量 380)を示す。

と認められなくなることから、エステル基の $\nu_{C=O}$ 1720 cm^{-1} との吸収強度比 D_{1100}/D_{1720} からつぎの関係式により数平均分子量を求めることができる。この関係を図 12 に示す。

$$\bar{M}_n = 10^4 (1 - 1.25 D_{1100}/D_{1720}) \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 1500) \quad (4)$$

生成物の構造は上述の赤外吸収スペクトルおよび分子量測定、元素分析値などから次式で示される構造と考えられる。

$R = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

2量体については同じ赤外吸収スペクトルを示すので、分子量測定、元素分析を併せて表 1 に示す構造と考えた。

さて、生成物が (5) 式の構造であれば、その重合機構はメトキシドイオン CH_3O^-

図 11 オリゴメタクリル酸メチルの重合度による ν_{C-O-C} 1100 cm^{-1} 吸収ピークの強度変化

Aは $\bar{P}_n=2$, B: $\bar{P}_n=9$, C: $\bar{P}_n=17$, D: 分子量約 10 万のポリメタクリル酸メチルを示す。

図 12 オリゴメタクリル酸メチルの重合度と吸収強度比 D_{1100}/D_{1720} の関係

表 1 オリゴメタクリル酸エステル(2量体)の性質

構造式	沸点 (°C)	分子量 ^{a)} (VPO)	元素分析値 ^{a)} (%)		
			C	H	N
MMA 2量体 $\text{CH}_3\text{O}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H}\right]_2$	241 (760 mmHg)	230 (232)	57.01 (56.87)	8.34 (8.70)	34.65 (34.43)
IBMA 2量体 $\text{CH}_3\text{O}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{H}\right]_2$	120~122 (0.1 mmHg)	321 (316)	64.18 (64.50)	9.84 (10.27)	25.98 (25.23)

a) () は計算値である。

がモノマーの β 炭素に付加して開始され、次式に示すメタノールへの連鎖移動が生成反応の主要な反応機構となる。これは生成物の赤外吸収スペクトルで $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1} を認めず、したがって、不均化停止は起こっていないし、生長鎖末端がアニオンなので、ラジカル重合に見られるような再結合が起こらないことからいえる。

ただし、 $R = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (6)

この重合系で生成するメタクリル酸エステルのオリゴマーについて測定したベンゼン溶液 25 (± 0.01) °C における極限粘度と数平均分子量の関係は図 13 となり、これからおのおの (7) および (8) 式を得た。

$$[\eta]_{\text{MMA}} = 0.81 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.51} \quad (200 \leq \bar{M}_n \leq 3000) \quad (7)$$

$$[\eta]_{\text{IBMA}} = 0.74 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.84} \quad (300 \leq \bar{M}_n \leq 1800) \quad (8)$$

Mark-Houwink 式における α 値は OMMA の場合には 0.5 に近い値であるが、OIBMA では $\alpha = 0.84$ とかなり大きく、Nair ら⁵⁾ が 60°C, AIBN または過酸化ベンゾイルを用いたメタクリル酸 n -ブチル重合体の α 値 0.893 に近似している。

数平均分子量と融点の関係を図 14 に示した。OMMA では重合度 20 以上で 90°C に収束し、この温度はアイソタクチック・シンジオタクチックの部分からなるブロックポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度 (T_g) 95°C とほぼ一致する⁶⁾。

図 13 オリゴメタクリル酸メチル(1)およびオリゴメタクリル酸イソブチル(2)の極限粘度と数平均分子量の関係

5) A. S. Nair, M. S. Muthana, *Makromol. Chem.*, **47**, 114 (1961).

6) T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, S. Grath, J. F. Kincard, A. Spell, J. D. Stroupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).

図 14 オリゴメタクリル酸メチルおよびオリゴメタクリル酸イソブチルの分子量と融点の関係

以上を総合して、この重合系の素反応は (9)~(11) 式で示される機構によって進行するとしてよい。

開始

生長

連鎖移動

ここで、M はモノマー、 $\text{M}^{\cdot-}$ は生長アニオンを示す。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会講演)

なお、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチルを提供していただいた藤倉化成株式会社に感謝する。

メタクリル酸メチルのイソプロピルアルコールによる低重合^{*1}

(昭和 42 年 6 月 6 日 受理)

下 村 猛・土 田 英 俊・篠 原 功^{*2}

過酸化ジ *tert*-ブチル (DTBP) を開始剤としてメタクリル酸メチル (MMA) をイソプロピルアルコール (*iso*-PrOH) 中で溶液重合させた。重合温度 100~150°C, $5 \leq [\text{iso-PrOH}]/[\text{MMA}] \leq 30$ の条件では平均重合度 6~100 で、生成物は重合度により粘稠な油液から白色粉末として得られる。生成重合体の構造は、連鎖の末端に開始剤切片 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$ が付加しているが、溶媒切片は付加していない。したがって、この系の開始反応機構は開始剤ラジカルが MMA の β 炭素に付加して生じることが考えられる。*iso*-PrOH の MMA に対する連鎖移動定数は 0.0043 (130°C) でかなり大きい。

分子量 10000 以下のオリゴメタクリル酸メチルのベンゼン溶液中 25°C における極限粘度 $[\eta]$ と数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、次の関係式で示される。

$$[\eta] = 6.86 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.58}$$

1 緒 言

アルコール中でメタクリル酸メチル (MMA) を低重合させた報告は少ないが、連鎖移動定数を求めた例はかなりみられる。成長ラジカルの各種アルコールに対する連鎖移動は水酸基の水素が関与するのではなく、炭素に付いた動き易い水素、例えばイソプロピルアルコール (*iso*-PrOH) では水酸基に対する α 炭素位の水素が成長ラジカルに引き抜かれて移動することが明らかにされている^{1,2)}。

著者らは *iso*-PrOH 系の MMA の低重合反応を試み、生成物の構造から反応機構を検討した。

2 実 験

2.1 原料の精製

2.1.1 メタクリル酸メチル 市販品を亜硫酸水素ナトリウム

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 19 報)」とする。前報, 工化, 71, 1070 (1968)。

*2 Takeshi SHIMOMURA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部: 東京都新宿区西大久保 4 丁目。

1) R. N. Chadha, J. S. Schukula, G. S. Misra, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 240 (1957)。

2) S. Basu, J. N. Sen, S. R. Palit, *Proc. Roy. Soc., A*, 202, 485 (1950)。

飽和水溶液で洗ったのち、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、イオウ華を少量加え、30 mmφ×100 mm のヘリックス充填カラムを用いて蒸留し、bp 43°C/90 mmHg の留分を使用した。

2.1.2 イソプロピルアルコール 市販試薬 1 級品 (水の含有量 0.5% 以下) に酸化カルシウムを加えて蒸留し、bp 82.4°C の留分を使用した。

2.1.3 過酸化ジ *tert*-ブチル (DTBP) 市販品を吸着アルミナカラムを通した後、これを減圧蒸留にかけ bp 45°C/70 mmHg の留分を用いた。

2.2 重合反応

内容積 50 ml の硬質ガラス製重合管に、*iso*-PrOH と MMA のモル比を変えて取り、全量が 40 ml になるように計算して仕込む。開始剤 (DTBP) 5×10^{-3} mol/[*iso*-PrOH] mol の割合で添加し、脱ガス、真空封管する。重合は重合槽を用いた振盪重合およびオートクレーブ中かきまぜて重合する方法も実施した。所定の温度と時間、反応させてから反応混合物を取り出し、8~10 倍容の水に落して生成重合体を沈殿させ、これをろ別してメタノールで洗い、真空乾燥して試料とした。

2.3 測定

数平均分子量はベンゼン溶液について蒸気圧法 (VPO) で、粘度はベンゼン溶液について、温度 25(±0.01)°C で測定した。ガスクロマトグラフィー (柳本 GCG-550 TP 型) はキャリアーガ