

メタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーション

浅田幸作*1, 稲垣慎二*1, 清水 寿*2

Telomerization of Methylmethacrylate with Carbon tetrachloride

Kousaku ASADA, Shinji INAGAKI, Hisashi SHIMIZU

Using α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator, the telomerization of Methylmethacrylate (MMA) with Carbon tetrachloride (CCl_4) was carried out in variable conditions, in order to prepare the low molecular weight polymers or oligomers. And then the effect of time of reaction, temperature of reaction, molar ratio of MMA to CCl_4 and an initiator concentration on the rate of reaction and molecular weight of telomer was investigated.

The results show that,

1. in the range of temperature from 50 to 100°C, the molecular weight of telomers diminishes as temperature and time increase, and observed activation energy was ca. 9Kcal/mole,
2. in the variable molar ratio of $[\text{MMA}]/[\text{CCl}_4]$ (=0.2~2.0), the rate of reaction shows maximum as molar ratio was 1.0, and the constant of chain transfer was 3.49×10^{-2} ,
3. the initial rate of reaction was in proportion to square root of initiator concentration as well as general radical polymerization.

1. 緒 言

テロメリゼーションとは連鎖移動定数の大きい活性溶媒中でのオレフィンの溶液重合であって、一般に分子量が 10^4 以下の低重合体を合成する反応をさす。



溶媒切片にはさまれた生成物、 $\text{A}(\text{M})_n\text{B}$ はテロマーと呼ばれ、また、テロマーを与える溶媒 AB はテロゲン、オレフィン M はタクソゲンと呼ばれている。最初にテロメリゼーションなる言葉を使用したのは 1942 年の Hamford と Joyce¹⁾ であり、彼らはエチレンと四塩化炭素の反応で一連のテトラクロロアルカンを得ている。その後 Kharasch²⁻⁶⁾ らのラジカル付加反応 (1:1 アダクト生成反応) の研究などによって発展されてきて現在までにテロゲンとタクソゲンを種々組み合わせて多数の研究が発表され⁷⁾、なかには工業化に成功したのもあって、今後の研究に期待される所が極めて大きい。

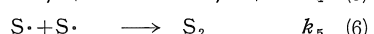
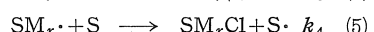
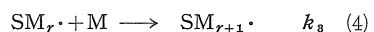
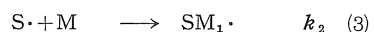
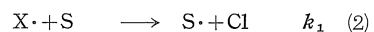
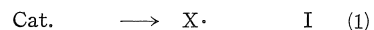
著者らは前報⁸⁾ においてメタクリル酸メチルを四塩化炭素溶液中で加圧重合を行い、テロマーを合成して推計学上のラテン方格法による解析を行って一応の結果をまとめて報告した。

本報においても同様にテロゲンとして四塩化炭素、

タクソゲンとしてメタクリル酸メチル、開始剤として α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを用い、真空封管中で反応を行って反応時間、反応温度、テロゲンとタクソゲンのモル比、および開始剤濃度がどのように反応速度と数平均重合度に影響をおよぼすかを検討した。また、得られた結果が速度式に適合するかも検討した。

2. 理 論

テロメリゼーションの速度論的研究は反応が複雑なためあまり行われていなくて、わずかに Robb⁹⁻¹¹⁾ らのステレン、メタクリル酸メチル、および酢酸ビニルとブロムトリクロロメタンとの光テロメリゼーション、および Mayo¹²⁾ のステレンと四塩化炭素のテロメリゼーションがあるのみである。著者らも本実験で速度論的な取り扱いをすることが主目的ではないが、次のような素反応式を設定して解析を行った。



ここで Cat. は α, α' -アゾビスイソブチロニトリン、M はメタクリル酸メチル、S は四塩化炭素、S \cdot はトリ

*1 愛知工業大学応用化学教室

*2 現在浜二塗料株式会社勤務

クロルメチルラゾカルを表わす。また、テロマー-SM_rCl は(5)の反応で生成する。

したがって、モノマーの減少速度、すなわち反応速度は

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[S\cdot][M] + k_3[SM_r\cdot][M] \quad (7)$$

で表わすことができる。定常状態を仮定すると S \cdot は(2)で生成して(6)で消失するのだから、開始反応速度を R_i とすると、

$$R_i = k_5[S\cdot]^2$$

$$\text{すなわち, } [S\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{k_5}}$$

となり、さらに R_i は I に比例 (開始剤効率は 1 とする) するから、

$$[S\cdot] = \sqrt{\frac{I}{k_5}} \quad (8)$$

となる。(7)を変形して(8)を代入すると反応速度は、

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[S\cdot][M] \left\{ 1 + \frac{k_3[SM_r\cdot][M]}{k_2[S\cdot][M]} \right\} \\ = k_2[M] \sqrt{\frac{I}{k_5}} \left\{ 1 + \frac{k_3[SM_r\cdot]}{k_2[S\cdot]} \right\} \quad (9)$$

として表わされる。

また、定常状態では

$$k_2[S\cdot][M] = k_4[SM_r\cdot][S] \quad (10)$$

であるから、これを(9)に代入すると

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M] \sqrt{\frac{I}{k_5}} \left\{ 1 + \frac{k_3[M]}{k_4[S]} \right\} \quad (11)$$

を得る。

次に、開始反応と停止反応とが生成物の構造には寄与しないとすれば、モノマーと溶媒の減少速度の比として(12)が成立する。

$$\frac{d[M]}{d[S]} = \frac{k_2[S\cdot][M] + k_3[SM_r\cdot][M]}{k_4[SM_r\cdot][S]} \quad (12)$$

(10)を使用して、

$$\frac{d[M]}{d[S]} = 1 + \frac{k_3[M]}{k_4[S]} \quad (13)$$

$k_3/k_4 = 1/C$, $d[M]/d[S] = n$ とおくと、

$$n = 1 + \frac{1}{C} \frac{[M]}{[S]} \quad (14)$$

となる。ここで C は連鎖移動定数、n は数平均重合度を表わす。

3. 実験

3.1. 使用薬品

メタクリル酸メチル (以下 MMA と略す)、四塩化炭素 (以下 CCl₄ と略す)、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN と略す) は前報³⁾と同様に精製し、使用直前に再蒸留あるいは再結晶を行って使用した。

3.2. 反応

MMA, CCl₄, AIBN の所定量を内容積 50 ml の硬質ガ

ラス製アンプルに全量で 35 ml になるように仕込み、真空ラインに接続してドライアイス-メタノール浴で凍結させ、アンプル内上部の空気を除去する。常法通り凍結、脱気、溶解の操作を 3 回繰り返した後 10⁻⁴ mmHg で密封する。これを所定の温度 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) に設定した恒温水槽中に入れて所定時間。振とうさせながら反応を行った。反応終了後、ただちにドライアイス-メタノール浴で凍結させて反応を停止し開封する。一部を MMA 反応率の測定のために分取し、残りをロータリーエバポレーターを用いて窒素気流中、減圧下に未反応の MMA と CCl₄ を留去した。この際、反応の進行を防ぐため、温度を 5 $^\circ\text{C}$ 以下に保つように注意した。その後 1 mmHg 以下の減圧下で恒量になるまで室温で乾燥 (約 30~50 時間を要した) して、以下の試料とした。^{*3}

なお、テロマー中には未分解の AIBN や、その分解生成物が含まれていると思われるが、使用量が少ないことや赤外線吸収スペクトルを測定した結果から無視してもよいと考えられた。

3.3. MMA 反応率の測定

MMA の反応率は反応終了後の混合物中の MMA 未反応分を測定して、仕込量との差から求めた。未反応分の測定は二重結合に対する臭素付加法¹³⁾によった。

3.4. 数平均重合度

数平均重合度は前報と同様に末端の塩素分析値から算出した。塩素分析には柳本微量ハロゲン、イオウ分析装置 MX-3 型を使用した。なお、若干の試料についてはエブリオメーター法によって検定したが、いずれも誤差範囲内で良い一致をみた。

4. 結果と考察

タクソゲン/テロゲン ($[MMA]_0/[CCl_4]_0$) 比、反応時間、反応温度、開始剤濃度を变化させて実施したテロメリゼーションの結果を表 1 にまとめて示す。

4.1. 反応温度と反応速度、および数平均重合度

実験番号 1~15 は $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ 比を 0.2, 開始剤濃度を $1.61 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ の一定条件としてテロメリゼーションを行い、反応温度と反応速度、および数平均重合度の関係をみたものである。

図 1 には MMA 反応率-反応時間曲線を示した。50 $^\circ\text{C}$ と 63 $^\circ\text{C}$ の場合にはほぼ直線関係を満足するが、75 $^\circ\text{C}$ においては 2 時間前後に変曲点が存在し、100 $^\circ\text{C}$ では 30 分ですでにその状態に達し、明らかに反応速度は初期の段階よりもかなり遅延してくる。したがって反応率 75%

*3 一般にポリ MMA を反応混合物から分離するには非溶媒 (メタノール) 中への沈殿法が用いられているが、本実験では不適當であった。すなわち、生成したテロマーの極めて低重合度の部分が冷メタノールに溶解するために、本法で得たテロマーの n との間にはかなりの差が認められた。

表 1. テロメリゼーション結果

実験 番号	[MMA] ₀ / [CCl ₄] ₀	仕入量(g)		開始剤濃度 mole/l ×10 ⁻²	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	MMA 反応率 (%)	テロマー 収量 (g)	Cl%	重合度
		MMA	CCl ₄							
1	0.2	5.91	45.65	1.61	50	60	6.90	—	—	—
2	〃	〃	〃	〃	〃	120	9.93	0.77	6.97	19.0
3	〃	〃	〃	〃	〃	240	19.53	4.31	7.21	18.1
4	〃	〃	〃	〃	63	30	7.74	0.62	5.11	26.2
5	〃	〃	〃	〃	〃	60	15.82	1.07	5.97	22.9
6	〃	〃	〃	〃	〃	120	26.94	1.98	9.12	14.0
7	〃	〃	〃	〃	〃	240	47.31	3.72	14.38	8.3
8	〃	〃	〃	〃	75	60	29.62	2.48	11.78	10.5
9	〃	〃	〃	〃	〃	120	53.19	4.19	13.32	9.1
10	〃	〃	〃	〃	〃	180	62.63	5.15	17.45	6.6
11	〃	〃	〃	〃	〃	240	71.21	5.76	19.27	5.8
12	〃	〃	〃	〃	100	30	56.06	4.31	15.15	7.8
13	〃	〃	〃	〃	〃	60	62.63	5.19	17.51	6.5
14	〃	〃	〃	〃	〃	120	63.47	5.46	19.27	5.8
15	〃	〃	〃	〃	〃	240	69.86	5.55	20.92	5.2
16	1.0	17.21	26.54	〃	63	30	10.58	3.76	1.73	80.3
17	〃	〃	〃	〃	〃	60	21.04	4.47	2.58	53.5
18	〃	〃	〃	〃	〃	120	43.23	12.07	5.09	26.3
19	0.5	11.65	35.95	〃	〃	30	6.87	—	2.10	66.0
20	〃	〃	〃	〃	〃	60	18.80	2.49	3.36	40.6
21	〃	〃	〃	〃	〃	120	33.22	4.74	5.39	24.7
22	0.1	3.26	50.15	〃	〃	30	6.74	0.40	2.63	52.4
23	〃	〃	〃	〃	〃	60	9.81	0.70	4.97	27.0
24	〃	〃	〃	〃	〃	120	36.50	—	—	—
25	〃	〃	〃	〃	〃	240	42.60	2.07	13.59	8.9
26	2.0	24.03	10.97	〃	〃	30	11.95	—	1.56	89.6
27	〃	〃	〃	〃	〃	60	17.26	6.70	1.71	81.5
28	〃	〃	〃	〃	〃	120	—	7.41	1.86	74.9
29	0.2	5.91	45.65	0.81	〃	30	—	—	2.18	63.5
30	〃	〃	〃	〃	〃	60	15.48	0.87	2.32	59.7
31	〃	〃	〃	〃	〃	120	26.77	1.63	2.47	56.0
32	〃	〃	〃	4.03	〃	30	19.53	1.20	7.97	15.2
33	〃	〃	〃	〃	〃	60	24.07	2.16	8.73	14.7
34	〃	〃	〃	〃	〃	120	42.93	3.61	11.39	10.9
35	〃	〃	〃	〃	〃	240	67.34	3.86	14.53	8.2
36	〃	〃	〃	8.05	〃	30	19.02	1.59	1.82	76.4
37	〃	〃	〃	〃	〃	60	33.84	2.45	2.29	60.5
38	〃	〃	〃	〃	〃	120	48.65	4.13	5.90	22.5
39	〃	〃	〃	〃	〃	240	74.75	6.11	15.09	7.8

付近が反応の限界であり、これは後述するように MMA の濃度が低下してくるためであろう。

また、各試料を末端基定量して塩素分析値から数平均重合度を算出して反応時間との関係を図 2 に示した。

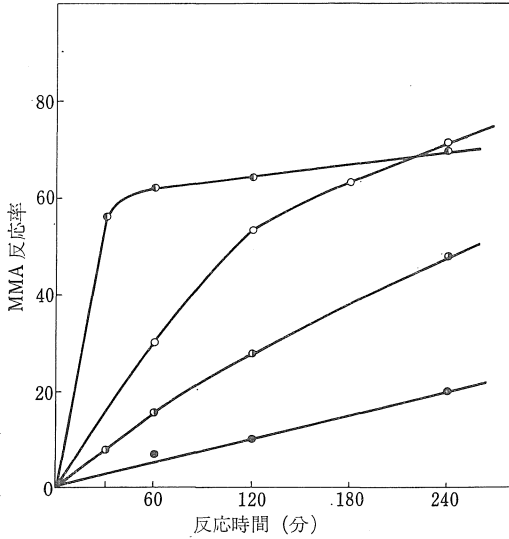


図 1. メタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーション

$[MMA]_0/[CCl_4]_0$ 比: 0.2

開始剤濃度: 1.61×10^{-2} mole/l

- 50°C
- ◐ 63°C
- 75°C
- ◑ 100°C

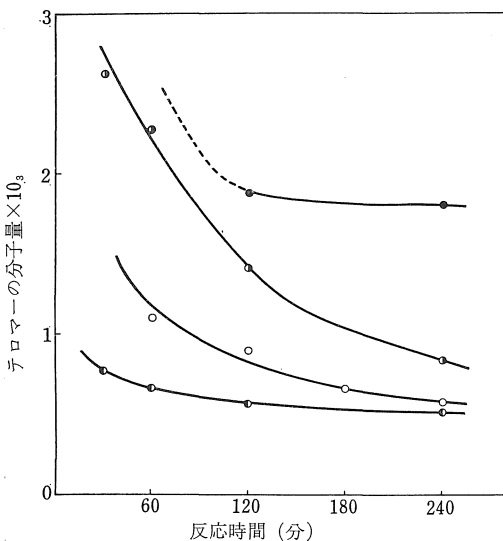


図 2. テロマー分子量の経時変化

$[MMA]_0/[CCl_4]_0$: 0.2

開始剤濃度: 1.61×10^{-2} mole/l

- 50°C
- ◐ 63°C
- 75°C
- ◑ 100°C

これから明らかなように反応温度が高いほど、また反応が長時間になるほど数平均重合度は小さくなる。このように反応の進行にともなって数平均重合度が小さくなることは MMA の消費速度が CCl_4 の消費速度よりもはるかに大きいので、 $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ 比が反応開始当時に比較してかなり減少するために生長ポリマー鎖の CCl_4 への連鎖移動が起こりやすくなり、非較的小さな連鎖長で反応が停止するためであろう。このことは後述するモル比と数平均重合度との関係で得られた結果とよく一致している。浅原と巻島¹⁴⁾は酢酸ビニル-四塩化炭素系のテロメリゼーションを行って、テロマー平均分子量と反応時間の関係を検討しているが、その変化は著者らの結果ほど著るしくはない。これは反応率を10%以下におさえて実験を行っているためにモル比の変化が無視できるほど小さいためであろう。反応温度が高くなるほど分子量が低下するのは一般の付加重合では熟知の事実であるが、高温の場合と反応が長時間の場合にはともに解重合の可能性も充分考えられるので検討する余地が残されている。

図 3 には反応時間が2時間の場合の数平均重合度と反応温度との関係を示した。この図から本条件で希望する重合度のテロマーを得るための反応温度を設定することができる。

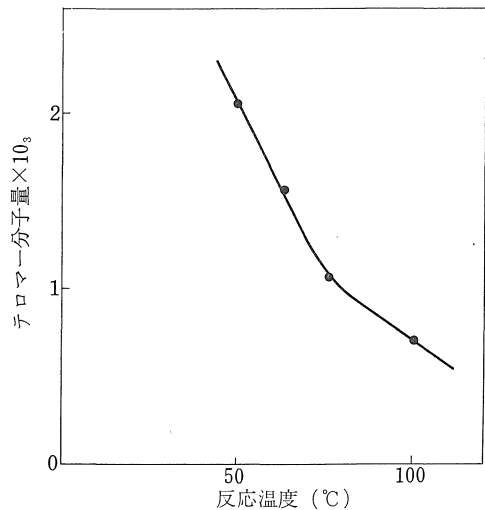


図 3. 反応温度と分子量の関係

$[MMA]_0/[CCl_4]_0$: 0.2

開始剤濃度: 1.61×10^{-2} mole/l

反応時間: 120分

図 1 の MMA 反応率-反応時間曲線から初速度を取り、アレニウスプロットをして図 4 に示した。

多少のばらつきは見られるが、傾きから見かけの活性化エネルギーとして $9Kcal/mole$ を得た。

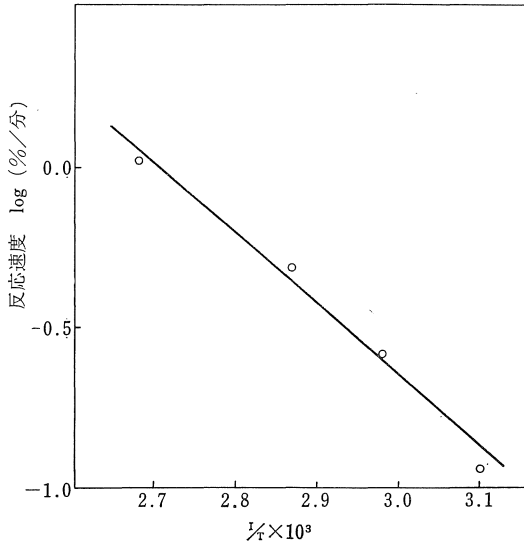


図 4. 反応速度と温度の関係
 $[MMA]_0/[CCl_4]_0 : 0.2$
 開始剤濃度 : $1.61 \times 10^{-2} \text{ mole/l.}$

4.2 モル比と反応速度, および数平均重合度
 実験番号16から 28までは反応温度を $63 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 開始

剤濃度を $1.61 \times 10^{-2} \text{ mole/l.}$ の一定条件として $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ を種々変化させてテロメリゼーションを行い, モル比と反応速度, および数平均重合度との関係を調べたものである. MMA 反応率-反応時間曲線を図 5 に示し, これから初速度を取って $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ に対してプロットして図 6 に示した.

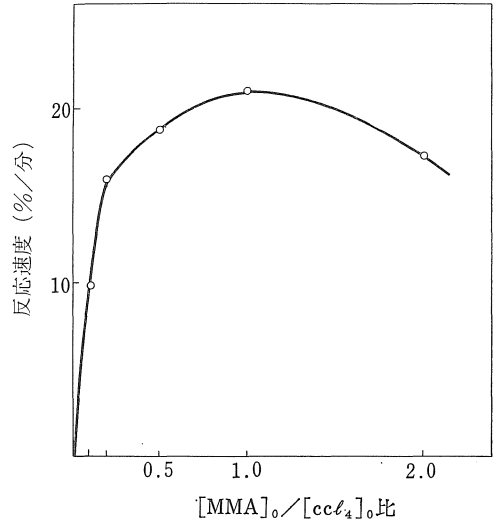


図 6. 反応速度とモル比の関係
 反応温度 : 63°C
 開始剤濃度 : $1.61 \times 10^{-2} \text{ mole/l.}$

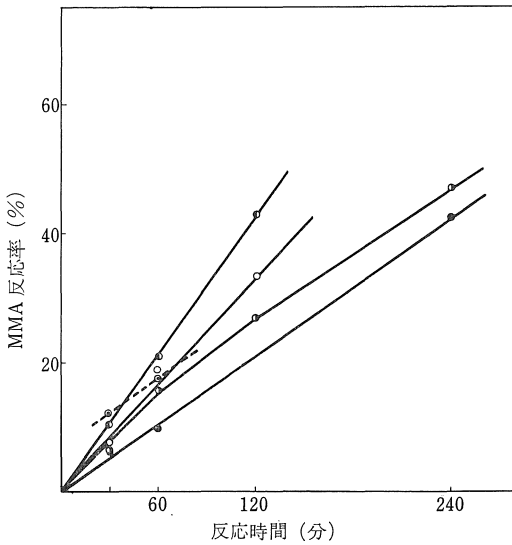


図 5. モル比を変化させたメタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーション
 反応温度 : 63°C
 開始剤濃度 : $1.61 \times 10^{-2} \text{ mole/l.}$
 ● $[MMA]_0/[CCl_4]_0 = 2.0$
 ● $// = 1.0$
 ○ $// = 0.5$
 ● $// = 0.2$
 ● $// = 0.1$

反応速度はモル比が1.0までは増加する傾向を示すが, 2.0では逆に低下する. モル比が2.0以上では反応系が極めて粘稠となってテロマーの分離と MMA 反応率の測定が本方法では困難なために速度を取らなかったが, 最大速度を示すのはモル比が1.0, すなわちモル分率が0.5の時である. このことは理論の所で述べた式(11)から予測することができ, また Robb^{9,10)}らのスチレン, および MMA とブromトリクロルメタン (CB_7Cl_3) との光テロメリゼーションでも同様の結果を示している本実験とよく一致している.

さて, 前にも述べたように反応が進行すると $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ が変化するので, MMA 反応率を10%程度におきえて成長反応速度定数と連鎖移動定数がラジカル連鎖長によって変化しないとすれば式(5)が成立する. ここで1の項は他の項に比べて小さいので無視して数平均重合度 n に対する $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ の関係を図 7 に示した.

モル比が0.2のものを除いては直線関係を満足し, これから連鎖移動定数 C を計算すると 3.49×10^{-2} となる. ここでこれまでに MMA と CCl_4 との溶液重合で得られている連鎖移動定数を表 2 に示す.

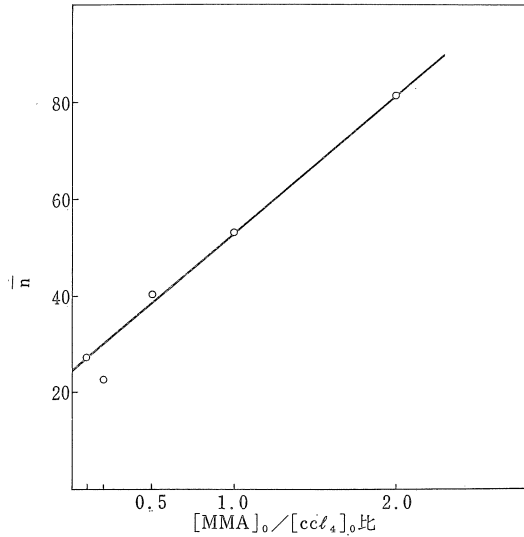


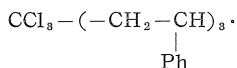
図 7. 数平均重合度とモル比との関係
 反応温度: 63°C
 開始剤濃度: 1.61×10^{-2} mole/l.

表 2. 連鎖移動定数

重合法	重合温度 (°C)	C × 10 ⁴	実験者
熱重合	60	2.393	S.R.Palit ら ¹⁵⁾
	80	2.39	S.Bosu ら ¹⁶⁾
開始剤重合	60	2.400	S.R.Palit ら ¹⁵⁾
	60	0.925	R.N. Chodha ら ¹⁷⁾
	80	2.421	S.R. Palit ら ¹⁵⁾
本実験	63	349	著者

これから明らかなように著者らの得たC値は他のものと異なり、かなり大きな値であるが、これはテロマーという低重合体に問題を置いたためである。また、表2の実験者らはポリマーの分離に沈殿法を採用しているため、低重合度のポリマーを損失しているだろう。

さて、Robb^{9~11)}らのスチレン、酢酸ビニル、およびMMAとCB₇Cl₃の光テロメリゼーションでは成長ラジカルの大きさによって反応性が異なり、反応性極少が存在することを示している。すなわち反応温度が30°Cの場合にスチレンではn=3、酢酸ビニルとMMAではn=4という結果を得ている。スチレンの場合



のk_sが非常に小さいということであり、これはCCl₃のClと3個めのスチレンラジカル部分とが近接し、semi bondを生成してk_sが小さくなり、CB₇Cl₃は

吸電子的であり、k_sは変化しないからであると考えている。すなわち、立体障害によるものと提案している。しかし、反応温度が高く(50°C)なるとこの反応性極少は消失する。著者らはすべての反応を50°C以上で行ったためか、このような傾向は見られなかったが、[MMA]₀/[CCl₄]₀を非常に小さく取れば、もっと低重合度のテロマーが生成して生長ラジカルの大きさによる反応性の変化が見られる可能性もあり、この点に問題を残している。

4.3 開始剤濃度と反応速度、および数平均重合度

実験番号29から39までは[MMA]₀/[CCl₄]₀を0.2、反応温度を63±0.1°Cの一定条件として反応を行い、開始剤濃度と反応速度、および数平均重合度との関係を調べたものである。MMA反応率—反応時間曲線を図8に示し、これから初速度を取って開始剤濃度の平方根との関係を図9に示した。

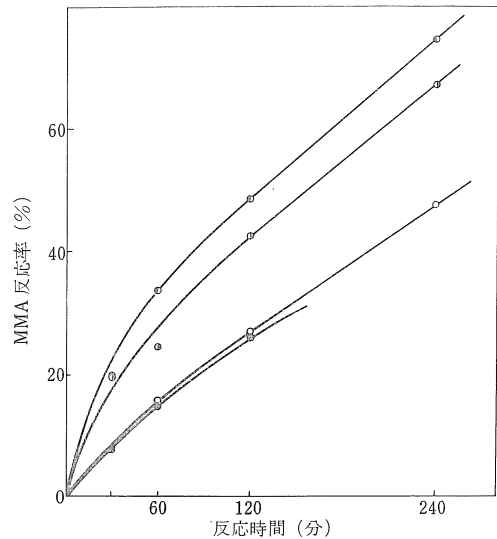


図 8. 開始剤濃度を変化させたメタクリル酸メチルと四塩化炭素のテロメリゼーション
 [MMA]₀/[CCl₄]₀: 0.2
 反応温度: 63°C
 ● 開始剤濃度 = 0.81×10^{-2} mole/l
 ○ // = 1.61 //
 ◐ // = 4.03 //
 ◑ // = 8.06 //

図9の開始剤濃度の平方根と反応速度との間には多少のばらつきは見られるが、ほぼ直線関係を満足し、理論の所で述べた式(11)の平方根則が成立する。

図10には各触媒濃度による数平均重合度と反応時間の関係を示した。

一般に開始剤濃度が高ければ数平均重合度は低い値を示すものと考えられるが、初期の段階において最高濃

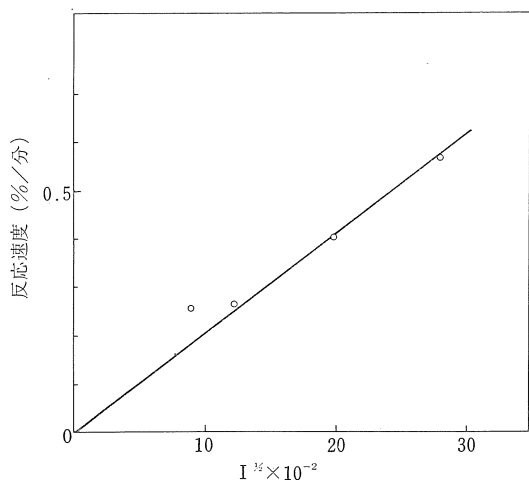


図 9. 開始剤濃度と反応速度の関係

$[MMA]_0/[CCl_4]_0$ 比 : 0.2
 反応温度 : 63°C

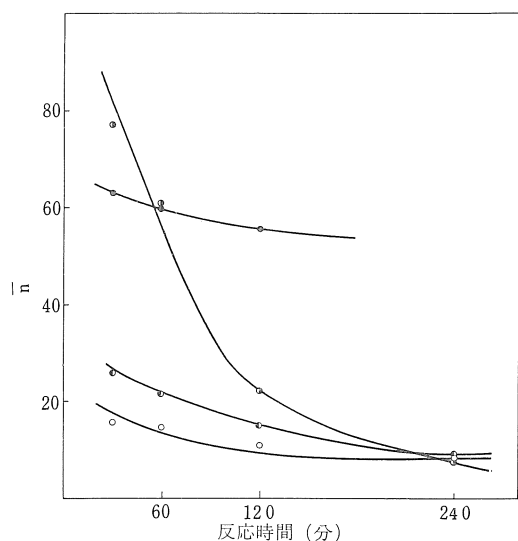


図 10. テロマー重合度の経時変化

$[MMA]_0/[CCl_4]_0$: 0.2
 反応温度 : 63°C

- 開始剤濃度 = 0.81×10^{-2} mole/l
- ① // = 1.61 //
- // = 4.03 //
- ② // = 8.05 //

度 (8.05×10^{-2} mole/l) のものだけはこの規則にあてはまらない。しかし、反応時間が4時間のものについては上記の規則があてはまることから、開始剤濃度が高い場合には反応初期において系内が均一とはならなくてその

ために開始剤の分解に影響を与え、比較的重合度の高いテロマーを生成するものと考えられる。また、未分解の開始剤も多少存在していて Cl% を不正確にし、真の重合度を与えていないと考えられる。

5. ま と め

以上のように MMA と CCl_4 のテロメチゼーションにおいて反応速度およびテロマーの数平均重合度におよぼす反応条件の影響について検討したが、それらの結果から次のようなことがわかった。

- 1) 反応速度は温度に対する依存性が非常に大きく、とくに高温の場合にはただちに限界に達し、同時に重合度も低いものが得られる。また、見かけの活性化エネルギーとして 9 kcal/mole ($50 \sim 100^\circ\text{C}$) を得た。
- 2) $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ を 0.1~2.0 まで変化させた結果、反応速度は 1.0 で極大値を示し、連鎖移動定数として $3.49 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$ を得た。
- 3) 開始剤濃度と反応速度の間には $1/2$ 乗則が成立した。
- 4) 重合度の低いテロマーを得るためには $[MMA]_0/[CCl_4]_0$ を小さくし、開始剤濃度を高くして、しかも高温で長時間反応させることが必要である。

付記. 本研究を行うにあたり有益な御助言を戴いた堀卓也講師、ならびに御助力を戴いた水野謙治助手に謝意を表します。

文 献

- 1) W.E. Hanford, R.M. Joyce, U.S.P. 2440,800.
- 2) Kharasch, Tensen, Urry, *Science*, **102**, 128 (1945).
- 3) Kharasch, Tensen, Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1100 (1947).
- 4) Kharasch, Reinmuth, Urry, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1105 (1947).
- 5) Kharasch, Simon, Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **18**, 328 (1953).
- 6) Kharasch, Friedlander, *J. Org. Chem.*, **18**, 150 (1953).
- 7) 綜説 a). 内田安三, 化学工場 **6**, 8号, 43.
 b). 永坂晃, 化学, **10**, 479 (1955).
 c). 高木行雄, 浅原照三, 有合化, **19**, 172(1961).
 d). 土田英俊, 篠原功, 有合化, **22**, 33 (1964).
 e). 浅原照三, 平野二郎, 油化学, **14**, 153(1965).
 f). 増尾富士雄, 高分子, **15**, 204 (1966).
- 8). 浅田幸作, 稲垣恒二, 愛知工大研報 **2**, 119(1966).
- 9). J.C. Robb, D. Vofsi, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 558 (1959).
- 10). W.J. Kirkham, J.C. Robb, *Trans. Faraday*

- Soc.*, **57**, 1757 (1961).
- 11). J.C. Robb, E. Senogles, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 708 (1962).
 - 12). F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3689(1948).
 - 13). 高分子学会, “高分子実験学講座 9 卷単量体合成法” P. 150, 共立出版 (1961).
 - 14). 浅原照三, 卷島徳雄, *工化*, **69**, 2173 (1966).
 - 15). S.R. Palit, U.S. Nandi, N.G. Soha, *J. Polymer Sci.*, **14**, 294 (1954).
 - 16). S. Basu, J.N. Sen. S.R. Palit, *Proc. Roy. Soc.*, **A202**, 485 (1950).
 - 17). R.N. Chodha, J.S. Shukla, G.S. Misra, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 240 (1957).