

プロペニルクロリド異性体の重合

清水 明 彦

The Polymerization of Propenyl Chloride Isomers

Akihiko Shimizu

The effect of the substituent on the polymerization of isopropenyl chloride (iso-PC), cis-propenyl chloride (cis-PC) and trans-propenyl chloride (trans-PC) has been investigated. These monomers homopolymerized hardly in the presence of radical or ionic catalyst: only a low molecular weight polymer of iso-PC was isolated. However, these monomers copolymerized by radical initiator with vinyl acetate, vinyl chloride and acrylonitrile, and their reactivities to polyvinyl acetate radical decreased in order of iso-PC \gg trans-PC \gg cis-PC.

The Q, e values for these monomers were estimated as follows:

iso-PC : $Q=0.06$ $e=-0.85$

trans-PC: $Q=0.009$ $e=-1.33$

cis-PC : $Q=0.005$ $e=-1.66$

From further results on copolymerization with maleic anhydride, the steric effect of the substituent for these monomers increased in order of iso-PC \ll trans-PC \ll cis-PC. On the radical polymerization of iso-PC, its degradative chain transfer reactivity was suggested to be also significant.

1. ま え が き

プロピレンの一塩素置換体であるプロペニルクロリド (以下PCと略称) には, iso-, trans- および cis- の三異性体があるが, これらはほとんど単独では重合しないことが知られている。たとえば, Starkweather¹⁾ は iso-PC および trans-, cis-PC 混合物を無触媒加圧下で重合させ油状の低重合体のみを得た。また Smets ら²⁾ はPC異性体の単独重合および共重合を行ない同じく単独重合では低重合体しか得ていない。このようなPC異性体の低重合性は重合中に付加反応のほかにもノマーからの活性水素の引き抜き反応が競争的に起こるためといわれている。

われわれは, このように重合し難いPC異性体の高重合体を得るために, まずこれら純異性体の重合性を比較検討した。具体的にはこれらPC異性体を合成, 分離し, それらの重合および共重合を行なった結果について報告する。

2. 試料および実験方法

[1] iso-PC, trans-PC および cis-PC の合成

PC異性体は1, 2-ジクロロプロパンの脱塩酸によって合成した。脱塩酸は74°Cに保持された20%苛性カリ-アルコール溶液中に1, 2-ジクロロプロパンを滴下することにより行なった(収率81%)。生成したPC異性体混合物中の各PC異性体の割合はガスクロマトグラフ分析により iso-PC 18%, trans-PC 59.6%, cis-PC 22.4%であった。粗PC異性体混合物は理論段数50段以上の精密蒸留塔により数回分留し, 各異性体に分離した。分離された純PC異性体の物理的性質および純度を表1に示す。PC異性体の純度は40°C水素ガス 30ml/min, TPCカラムによるガスクロマトグラフ分析により決定した。また, 純PC異性体の赤外吸収スペクトルは iso-PC, trans-PC および cis-PC についてそれぞれ 798, 1179, 685 cm^{-1} 固有吸収を示し文献値³⁾ と一致した。

表1 PC 異性体の生成割合, 純度および物理的性質

PC 異性体	生成割合 (%)	純度 (%)	沸点 (°C)	d ₂₀	n _D ²⁰	r.r.v.*	固有吸収スペクトル (μ)
iso-PC	18.1	99.84	22.5~23.0	0.931	—	156	12.53
cis-PC	22.3	99.38	32.4~33.0	0.947	1.4069	294	14.60
trans-PC	59.6	99.42	37.0~38.0	0.932	1.4112	374	8.48

* relative retention volume, カラム: TCP, キャリアーガス: 水素, 流速: 30ml/min, ブリッジ電流: 210mA, , 温度: 40°Cで測定。air=1 のときの r.r.v. を示す。

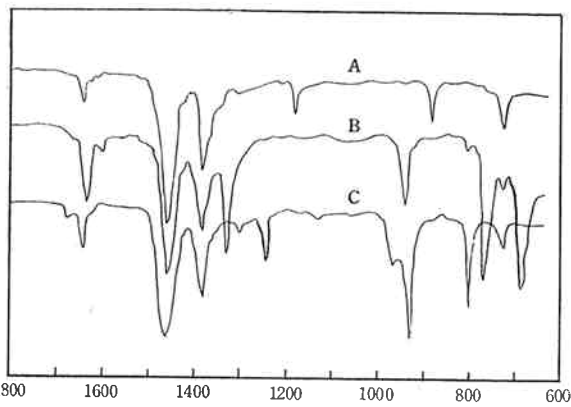


図1 プロベニルクロリド異性体の赤外吸収スペクトル (nujol 膜)

A : iso-PC
B : cis-PC
C : trans-PC

[2] 試薬の精製

コモノマーとして使用された酢酸ビニル(VAc), 塩化ビニル (VC), アクリロニトリル (AN) および無水マレイン酸 (MAH) は常法⁴⁾により精製したものを使用した。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)はエタノールから再結晶したものを使用した。BF₃·(C₂H₅)₂O は市販品を蒸留して使用した。ブチルリチウム (Hans Heinrich Hutte), ジエチルアルミニウムクロリド (Texas Alkyl Co.) および三塩化チタン (Stauffer Chem.) は市販品をそのまま使用した。

[3] 重合方法

重合および共重合は容積約 20ml の封管中で行なった。すなわち, 洗浄した封管中に所定量の開始剤, 溶媒, コモノマーを入れる。これを真空系に接続し, 封管内の内容物の凍結, 融解をくり返すことにより脱気したのち真空に保った状態で, あらかじめ真空系内で秤量したPC異性体の所定量を封管内に蒸留して仕込み, 溶封する。イオン重合には, 真空系への接合部のほかに触媒を注射

筒で仕込めるように工夫されたゴム栓のついた枝付封管を使用した。

重合および共重合は所定温度の恒温槽中でふりまぜながら, 所定時間行なった。重合終了後, 内容物を大量のメタノール (MAHとの共重合の場合はエーテル) 中に投入して生成ポリマーを沈殿させ, よく洗浄後ろ過し, 室温で真空乾燥したのち秤量した。

[4] ポリマーの分析

生成重合体の組成分析は, いずれも元素分析値 (C, H, N, Cl) より行なった。また構造の推定には赤外吸収スペクトルを用いた。モノマー反応性比 r₁, r₂ は Fineman-Ross 法⁵⁾により求めた。

PC-VC共重合体中の1, 2-ジクロリド結合含量は, 次のようにして決定した⁶⁾。

共重合体0.2~0.3gを精秤し, これをヨウ化カリウム約1.5g, ジオキサソ (過酸化物を除き精製したもの) 15mlと共に容積約30mlのガラス管中に仕込み, 内容物の凍結, 融解をくり返して脱ガス後溶封する。反応は沸騰水中で96時間行なった。反応後開封し, クロロホルム20ml, 水100mlの混合溶液中に投入し, 5%デンプン水溶液を指示薬として0.05Nチオ硫酸ナトリウム水溶液によりマイクロビュレットを用いて遊離ヨウ素を定量した。1, 2-ジクロリド結合含量(Δ)は, 次式により算出した。

$$\Delta = \frac{1}{2} (\text{遊離 } I_2 \text{ eq/g ポリマー}) (76.5dM_1 + 62.5dM_2) \times 100$$

ただし,

dM₁: 共重合体中のPCのモル分率

dM₂: 共重合体中のVCのモル分率

3. 結果

[1] iso-PC, trans-PC および cis-PCの単独重合

ラジカルおよびイオン開始剤によるPC異性体の単独重合結果を表2に示す。これら異性体は BuLi (1.0×

表2 PC異性体の単独重合

モノマー*	温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	η_{sp}/c^{**}	生成重合体の分析***		
					C (%)	H (%)	Cl (%)
開始剤: [AIBN] = 1.84×10^{-2} mol/l 塊状							
iso-PC	60	100	2.1	0.017	74.42	8.92	16.47
trans-PC	60	100	0.02	—	—	—	—
cis-PC	60	100	nil.	—	—	—	—
開始剤: γ -線 (5.089×10^5 r/hr) 塊状							
iso-PC	26~27	96	4.8	0.026	52.12	8.25	24.95
trans-PC	26~27	96	0.04	—	—	—	—
cis-PC	26~27	96	nil.	—	—	—	—
開始剤: [(C ₂ H ₅) ₂ AlCl] = 5.0×10^{-2} mol/l n-ヘプタン中							
iso-PC	-78	79	nil.	—	—	—	—
iso-PC	0	15	9.8	0.037	63.87	8.58	26.38
iso-PC	26~27	192	1.9	—	—	—	—
trans-PC	-78	122	nil.	—	—	—	—
trans-PC	22~27	136	nil.	—	—	—	—
cis-PC	-78	122	nil.	—	—	—	—
cis-PC	26~27	42	nil.	—	—	—	—

* モノマー濃度: [iso-PC]=[trans-PC]=12.2, [cis-PC]=12.4mol./l 塊状;
[iso-PC]=[trans-PC]=6.1, [cis-PC]=6.2mol./l n-ヘプタン中。

** 0.2%ベンゼン溶液, 30°Cで測定。

***理論値 C, 47.06%; H, 6.54%; Cl 46.40%

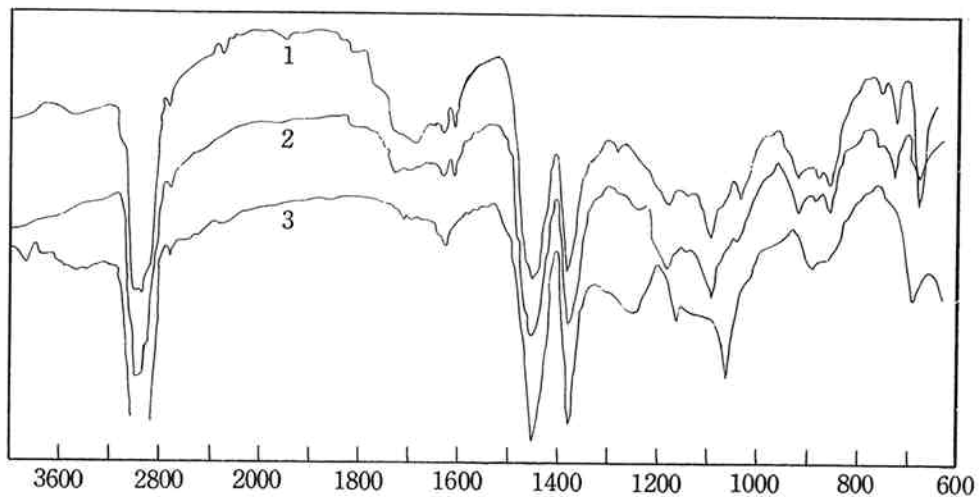


図2 ポリイソプロペニルクロリドの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

1. AIBN による重合体
2. γ -線による重合体
3. AlEt₂Cl による重合体

10^{-2} mol/l トルエン中, -78°C , 65 hrs), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (5.0×10^{-2} mol/l, トルエン中, 26~27°C, 120hrs) および $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_3$ (Ti=0.167mol/l, Al/Ti=2, n-ヘプタン中, 60°C , 30hrs) の存在下では重合しなかった。表2の結果からPC異性体の単独重合性は iso-

PC \gg trans-PC \gg cis-PC の順に減少することが明らかである。生成重合体はいずれも黄色~褐色を呈し, iso-PC 重合体のみ経時的に室温で容易に黒色不溶化した。図2は室温一週間放置した iso-PC 重合体の赤外吸収スペクトル図を示す。いずれの重合体も 1610cm^{-1} (共役

$\nu_{C=C}$, 1630cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 1720 , 1740cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) の吸収が認められる。このことは表2に示した重合体の Cl 実測値が理論値よりも小さいことから支持され

る。これらの結果は重合中または空气中に放置している時に iso-PC 重合体の脱塩酸および酸化が起きていることを示している。

表3 PC異性体と VAc, VC, AN との共重合* (60°C)

VAc との共重合					VC との共重合					AN との共重合				
仕込みモノマー中の PC (mol%)	共重合時間 (hr)	収率 (%)	共重合体中の Cl (%)	共重合体中の PC (mol%)	仕込みモノマー中の PC (mol%)	共重合時間 (hr)	収率 (%)	共重合体中の Cl (%)	共重合体中の PC (mol%)	仕込みモノマー中の PC (mol%)	共重合時間 (hr)	収率 (%)	共重合体中の Cl (%)	共重合体中の PC (mol%)
iso-PC														
20.0	12.0	11.4	18.7	43.1	10.0	3	15.6	52.3	38.7	9.9	0.3	2.8	10.4	7.5
30.1	14.8	9.2	21.1	48.3	20.0	4	14.4	50.4	56.5	19.8	0.6	2.2	21.1	15.6
39.9	15.5	5.7	27.4	61.9	30.1	5	10.8	49.1	70.2	41.6	0.6	1.2	35.0	27.2
50.0	20.5	11.0	33.5	74.4	49.5	11.5	7.8	46.8	95.5	49.5	1.4	2.0	40.4	31.9
70.2	40.9	2.7	36.6	80.8	69.8	39.2	7.4	38.1	—	69.3	2.0	1.6	46.5	37.7
80.0	54.5	1.9	40.4	88.4	79.6	40.9	4.7	37.1	—	79.2	5.3	3.0	49.7	40.7
trans-PC														
19.9	5.5	13.4	3.2	7.7	10.1	2	13.5	56.8	0.1	10.0	0.3	2.0	1.5	1.1
30.2	6.0	10.3	4.7	11.1	20.0	2.5	12.3	56.2	5.2	19.8	0.6	2.6	1.9	1.3
40.0	7.3	8.1	6.0	14.7	30.2	5.0	10.6	55.4	11.5	29.7	0.6	1.5	3.0	2.1
50.0	17.8	10.2	8.1	19.6	49.9	11.8	10.7	54.6	18.4	49.6	1.4	1.8	5.5	3.9
70.4	69.7	7.1	13.2	31.3	70.0	24.0	4.0	52.6	35.7	69.4	2.0	0.9	14.2	10.3
80.0	83.2	2.9	17.1	40.4	80.2	45.0	1.0	50.2	58.7	79.3	5.3	0.9	22.8	17.0
cis-PC														
20.2	4.0	11.0	1.8	4.3	10.1	1.2	5.7	57.3	1.0	10.0	0.3	7.2	1.3	0.9
30.4	6.0	9.8	2.5	6.0	20.2	2.4	7.9	56.6	1.7	20.1	0.6	7.5	1.7	1.2
40.1	10.0	9.4	3.4	8.2	30.4	4.5	10.7	56.1	5.7	30.2	0.6	3.9	2.4	1.6
50.0	22.0	11.9	4.8	11.2	50.1	5.0	4.5	56.0	6.3	50.4	1.4	3.7	4.4	3.1
70.8	37.5	4.3	8.2	19.7	70.4	16.8	3.1	54.8	16.7	70.5	2.0	1.2	8.4	6.0
80.4	37.5	1.9	11.8	28.2	80.5	37.8	0.9	51.9	42.4	80.6	5.3	0.9	14.7	10.7

* $[\text{AIBN}] = 1.68 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ で VAc の場合は塊状, その他の場合はベンゼン中で行なった。

[2] VAc との共重合

60°C, PC異性体と VAc との共重合結果を表3に示す。共重合体組成は重合体中の Cl 分析値から算出しているため, iso-PC-VAc 共重合体の分析値に多少問題があるように思われるが (iso-PC 単独重合体は容易に脱塩酸するので), 表4の Cl 分析値から算出した C, H の計算値 (表4のカッコの値) と, C, H の実測値がよく一致しているので, この場合, 共重合体からの脱塩酸は無視できると結論できる。

表3から明らかに, PC異性体と VAc との共重合速度は PC異性体濃度の増加と共に著しく減少している。

図3に共重合組成曲線を示す。生成共重合体はいずれも白色~淡黄色粉末でアセトン, テトラヒドロフラン, ベンゼンなどに可溶である。また, これら共重合体の赤外吸収スペクトルは $C=C$ による吸収を示さなかった。

表4 iso-PC-VAc 共重合体の元素析出

C* (%)	H* (%)	Cl (%)
52.73 (52.29)	6.97 (6.80)	18.68
52.20 (51.84)	6.75 (6.78)	21.06
51.26 (50.64)	6.59 (6.72)	27.41
50.36 (49.50)	6.86 (6.66)	33.45
49.73 (48.91)	6.87 (6.63)	36.60
49.16 (48.19)	6.79 (6.60)	40.44

* カッコの値は Cl 分析値からポリマー組成を求め, それに基づいて算出された。

[3] VC との共重合

結果を表3に示す。図4に共重合組成曲線を示す。PC-VAc系とほぼ同じ傾向の組成曲線を示している。生成共重合体は白色~淡黄色粉末でシクロヘキサノン, テトラヒドロフラン, ニトロベンゼンに可溶である。

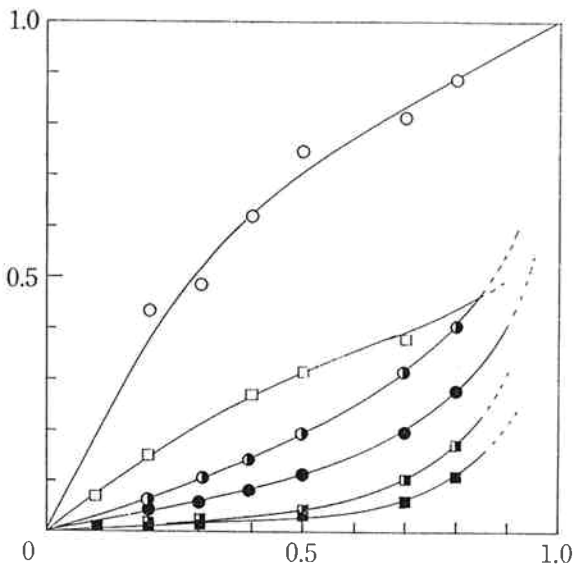


図3 共重合組成曲線 (60°C)

PC-VAc共重合系: ○iso-PC; ◐trans-PC; ●cis-PC
 PC-AN共重合系: □iso-PC; ◑trans-PC; ◒cis-PC

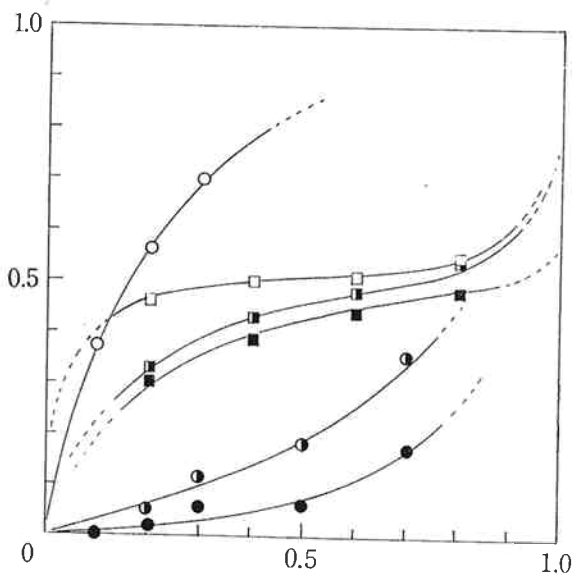


図4 共重合組成曲線 (60°C)

PC-VC共重合系: ○iso-PC; ◐trans-PC; ●cis-PC
 PC-MAH共重合系: □iso-PC; ◑trans-PC; ◒cis-PC

PC異性体のラジカル重合における頭一尾構造の規則性を知る目的で、PC-VAc共重合体中の1,2-ジクロリド結合含量をヨウ化カリウム法によって測定した。結果を図5に示す。この図から明らかに共重合体中のPC含有量の増加につれて1,2-ジクロリド結合含量は直線的に増加しており、直線の勾配(1,2-ジクロリドの増加速度)はiso-PC << trans-PC << cis-PCの順に大となっている。このような順序は後述するPC異性体のQ値から理解できる。いずれの場合にもPC異性体濃度

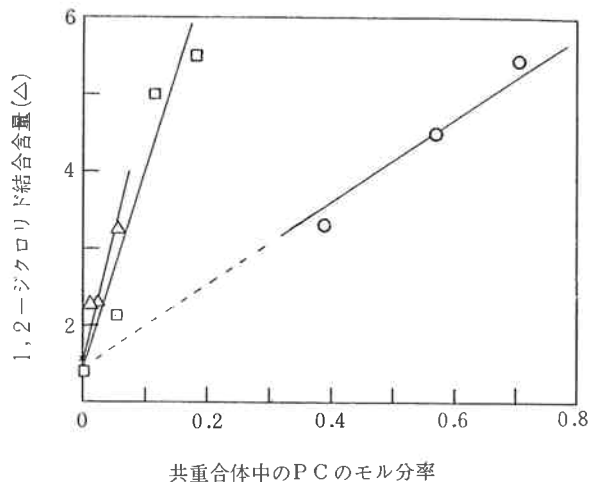


図5 PC-VC共重合体組成と1,2-ジクロリド結合含量

○ iso-PC-VC共重合体
 △ cis-PC-VC共重合体
 □ trans-PC-VC共重合体

をOに外そうした値(ポリ塩化ビニルの値)は一致しており、1.49と得られた。

[4] ANとの共重合

結果を表3に示す。図3に共重合組成曲線を示す。生成重合体は白色~淡黄色粉末でジメチルホルムアミドに

表5 PC-MAH共重合*1 (60°C)

仕込みモノマー中のPC (mol%)	重合時間 (hr)	収率 (%)	共重合体中のCl (%)	共重合体中のPC (mol%)	共重合体の η_{sp}/c *2
iso-PC					
19.9	3.5	48.4	18.7	45.6	—
39.9	//	84.1	20.0	49.2	0.51
61.4	//	73.1	20.5	50.0	—
80.0	//	39.3	22.5	54.3	—
trans-PC					
19.9	20	2.9	12.5	32.0	—
40.0	//	6.0	16.9	42.3	0.065
61.4	//	7.8	19.3	47.8	—
79.9	//	5.3	21.8	53.2	—
cis-PC					
20.2	20	4.1	11.8	30.5	—
40.3	//	7.4	15.2	38.5	0.046
61.8	//	10.2	17.4	43.5	—
80.3	//	7.5	19.1	47.3	—

*1 [AIBN]= 1.68×10^{-2} mol/l でベンゼン中で行なった。

*2 $c=0.4$ g/100ml, テトラヒドロフラン中, 30°C における還元粘度である。

可溶である。

[5] MAHとの共重合

AIBN を開始剤として60°C で共重合を行なった結果を表5に示す。図4に共重合組成曲線を示す。

表5から明らかなように、iso-PC は MAH と容易に共重合し比較的分子量の大きな無色の重合体を与えるが、trans-PC および cis-PC は MAH とゆっくりと共重合し分子量の小さいやや赤味を帯びた重合体を与えている。また、生成共重合体の組成は仕込モノマー組成とは無関係に、PC と MAH のほぼ 1 : 1 の組成を示している。

[6] r_1, r_2 および Q, e 値

Fineman-Ross 法により、 r_1, r_2 を既述の共重合系について算出した。結果を表6に示す。また、 r_1, r_2 値から PC 異性体の Q, e 値を算出した。 Q, e 値の計算には VAc ($Q_2=0.026, e_2=-0.22$)⁷⁾, VC ($Q_2=0.044, e_2=0.20$)⁷⁾ および AN ($Q_2=0.6, e_2=1.2$)⁷⁾ を用いた。表6には、またアリルクロライド (AC) のデータも示した。

表6 PC異性体 (M_1) の共重合における r_1, r_2 および Q, e

M_2	r_1	r_2	$1/r_2$	M_2 に対する M_1 の相対反応性	Q	e
$M_1 = \text{iso-PC}$						
AN	0.01	1.4	0.72	21	0.04	-0.86
VC	5.21	0.18	5.56	67	0.24	-0.14
VAc	1.84	0.22	4.55	33	0.06	-0.85
MAH	0.06	0.06	16.7	6.8	—	—
$M_1 = \text{trans-PC}$						
AN	0.01	18.0	0.057	2	0.008	-0.11
VC	0.18	4.0	0.25	3	0.01	-0.37
VAc	0.08	3.56	0.28	2	0.009	-1.33
MAH	0.05	0.26	3.84	1.6	—	—
$M_1 = \text{cis-PC}$						
AN	0.005	29.5	0.034	1	0.005	-0.18
VC	0.08	12.1	0.083	1	0.004	0.02
VAc	0.01	7.0	0.14	1	0.005	-1.66
MAH	0.004	0.41	2.44	1	—	—
$M_1 = \text{AC}$						
AN	0.05*	3.0*	0.33	9.7	0.056**	0.11**
VAc	0.67*	0.7*	1.43	10	0.056**	0.11**

* Agron ら⁸⁾ のデータ (68°C)

** Chapin ら⁹⁾ のデータ (60°C)

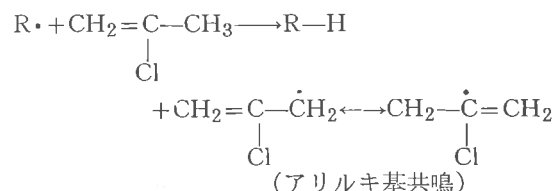
この表から明らかなごとく、PC異性体の Q 値およびポリマーラジカルに対する PC 異性体の反応性を示す $1/r_2$ 値は PC 異性体の単独重合性の順列と一致している。

4. 考 察

表2から明らかなごとく、PC異性体の単独重合性は極めて低く、iso-PC \gg trans-PC \gg cis-PC の順に減少した。同じような反応性の順列が共重合においても見いだされた(表4)。エチレンの 1, 2-ジ置換体である trans-PC および cis-PC の低反応性はこれら異性体の置換基の立体効果によって理解される。

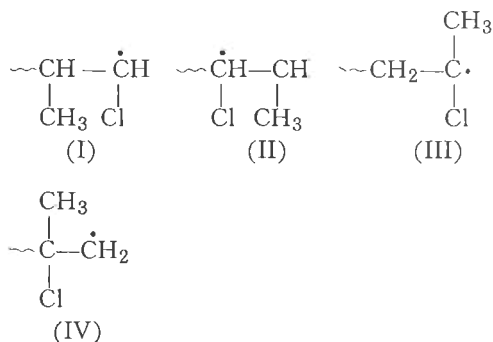
表6から、trans-PC のポリマーラジカルに対する反応性は cis-PC のそれよりも 2~3 倍大きい。この相違は Lewis, Mayo らの cis- および trans- ジクロロエチレンについての結果¹⁰⁾ と一致しており、遷移状態における共役安定化エネルギーの差で説明される。すなわち、遷移状態でモノマーの構造がそのまま保たれるならば、共役安定化エネルギーは共役系が同一平面になり得ない Gauch 型の cis- 異性体よりも同一平面になり得る trans- 異性体の方がより大きいので、trans- 異性体の方が cis- 異性体よりもその差だけ反応性が大きいわけである。このことは表6の trans-PC の Q 値よりも cis-PC の Q 値がより小さいことから支持される。

しかしながら、trans-PC および cis-PC よりも立体効果が小さい iso-PC のラジカル重合においては、iso-PC の低重合性は、AC の重合においてみられるごとくつぎのような退化的モノマー連鎖移動が重要であることを示している。



ただし、 $R \cdot$ は開始剤あるいはポリマーラジカルである。このような退化的モノマー連鎖移動の重要性は生成重合体の分子量(粘度)が極めて小さいこと、および VAc, VC あるいは AN との共重合速度がこれら PC 異性体濃度の増大によって低下することから理解される。この事実はまた iso-PC が trans-PC および cis-PC よりも容易に MAH と共重合し、高分子量の交互共重合体を与えることから支持される。したがって、PC 異性体の重合性を比較する場合、cis- および trans-PC では置換基の立体効果が、iso-PC では退化的モノマー連鎖移動が支配的な役割を果しているとして、上記の順序を説明することができる。

PC異性体のQ, e値は共重合の相手モノマーの種類によって多少異なるが, VAc その結果が分析精度などからして正しいものと思われる。Q値はいずれの異性体でも小さく, そのなかでも iso-PC ≫ trans-PC > cis-PC の順になっている。今, PC異性体の生長ポリマー末端について考える。



ただし, 構造 (I) および (II) は trans-PC および cis-PC の生長末端構造を示し, 構造 (III) および (IV) は iso-PC 生長末端構造を示す。

Q値 (表6) から, cis- および trans-PC では I と II の構造の間で共役安定化エネルギーにほとんど大差ないと考えられるが, iso-PC では III の構造の方が IV の構造よりも相当安定化されていることが考えられる。したがって後者よりも前者の方がくり返しモノマー単位の不規則性 (頭一頭構造の存在) が予想される。

この可能性がVCとの共重合体中の1, 2-ジクロリド含量の測定により確かめられた。図5から明らかなごとく, VCとの共重合体中の1, 2-ジクロリド単位の生成速度は iso-PC ≪ trans-PC < cis-PC の順に増加し, これら異性体の重合性の順列とは逆の順列を示している。

5. むすび

以上, プロベニルクロリド三異性体の高重合体を得ることを目的としてこれら異性体の重合性について比較検討し, 次の知見を得た。

(1) これら三異性体の重合および共重合性は



の順に減少し, この相違はモノマーへの退化的連鎖移動と置換基の立体効果により説明された。

(2) 三異性体のQ (共鳴因子), e (極性因子) 値として次の値を得た。

$$\text{iso-PC} : Q=0.06 \quad e=-0.85$$

$$\text{trans-PC} : Q=0.009 \quad e=-1.33$$

$$\text{cis-PC} : Q=0.005 \quad e=-1.66$$

以上の結果から, これら異性体の高重合体を得るためにはコモノマーとして $e \gg 0$ でしかも立体効果の小さい

エチレンの1-置換または1, 1-置換体を選ぶ必要があると思われる。

(本研究は大阪市立大学井本稔教授のもとで行ない, 1963年11月, 高分子とゴムに関する研究発表会 (名古屋) で発表した。本研究を行なうにあたり終始ご指導, ご鞭撻を賜わった大阪市立大学工学部井本稔教授, 大津隆行助教授, ならびに当社研究第三室長小坂勇次郎氏, また本研究の発表を許可された研究部長井本利一郎氏に厚く感謝します。なお, 元素分析のご便宜を与えられかつ有益なご助言をいただきました当社研究第六室長高木利治氏ならびに室員の諸氏に深く感謝します。)

文 献

- 1) Starkweather, H. W., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1870 (1934).
- 2) Aelterman, M., G. Smets, Bull. soc. chim. Belg., **60**, 459 (1952).
- 3) Spell, H. L., Anal. Chem., **31**, 1442 (1959).
- 4) Blout, E. R., W. P. Hohenstein, H. Mark, "Monomers", Interscience, 1949 : 大津隆行, 竹本喜一「ビニル重合実験法」共立出版, 1960.
- 5) Fineman, M., S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 269 (1950).
- 6) Mayo, F. R., K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1124 (1949) : Marvel, C. S., J. H. Sample, M. F. Roy, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3241 (1939).
- 7) Young, L. J., J. Polymer Sci., **54**, 411 (1961).
- 8) Agron, P. T., T. Alfrey, Jr., Bohrer, H. Hass, H. Weehsler, J. Polymer Sci., **3**, 157 (1948).
- 9) Chapin, E. C., G. E. Ham, C. L. Mills, J. Polymer Sci., **4**, 597 (1949).
- 10) Lewis, F. M., F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1533, 1536 (1948).