

フェニル-2-メチルグリシジルエーテル (PMGE) の光カチオン重合特性

新製品開発研究所 佐々木 裕

光カチオン硬化型材料は良好な密着性や薄膜硬化性等の多様な特性を有しているが、硬化速度が遅い欠点があることが一般に知られている。我々は、エポキシ化合物をプロモーターとしたオキセタン化合物が優れた硬化性を有することを明らかにしてきたが、高速硬化には高価なオキセタン化合物を多量に配合する必要があった。安価なグリシジルエーテル類のプロモーターとなりうる材料が見出せれば、光カチオン硬化型材料の適応範囲は更に拡大できると考えられる。

本報告では、オキシラン環の α -ジアルキル置換体であるフェニル-2-メチルグリシジルエーテル (PMGE) の単独およびフェニルグリシジルエーテル (PGE) との共重合の反応性 (重合熱量測定、および、重合時の粘弾性測定) を検討し、PGMEがPGEのプロモーターとして有用であることを見出した。分子軌道法計算によるカチオン開環重合における重合挙動の理論的な検討から、この良好な重合性は、PMGEの高い塩基性および開環のエネルギー障壁の低下に起因した開始反応の迅速化によって生じている可能性を明らかにした。

1 緒言

最近、環境を意識した「グリーン調達」が浸透してきており、無溶剤型材料の設計が可能な光硬化型材料が有する、省資源、省廃棄物、省エネルギー、高生産性等の特長が寄与することは明らかである。光硬化型材料は、その重合様式によりカチオン型とラジカル型に分類できる。光潜在性を有するオニウム塩を用いた光カチオン硬化型材料は、硬化収縮の低減による密着性の向上や薄膜硬化可能 (酸素阻害フリー) 等の多様な特性を有しているため、光ラジカル硬化型材料を補充して光硬化型材料の市場を一層拡大できる新規材料としての期待が持たれている。しかしながら、ラジカル硬化型に比べ硬化性に劣ることが一般に知られており、このことがカチオン硬化型材料の適応範囲を狭める大きな原因となっている¹⁾。

我々は、エポキシ化合物をプロモーターとしたオキセタン化合物の光カチオン重合が高速に進行し、その配合物が硬化速度に優れた光硬化型材料となることを明らかにしてきた²⁾。しかしながら、このような共重合においてはオキセタン類の高速重合のみが生じており、エポキシ化合物の重合速度に大きな変化は見られない³⁾。したがって、高速に硬化するためにはオキセタン化合物の配合量を多くする必要があったが、オキセタン化合物は現時点では高価であり、その添加量の増加は経済的には望ましいものとはいえなかった。

一方、酸無水物やアミン等により熱硬化可能なグリシジルエーテル類は広範な分野で工業的に使用されているため安価であるが、そのカチオン重合性は低く、硬化速度が遅い事が知られている¹⁾。この安価なグリシジルエーテル類のカチオン重合におけるプロモーターとなりうる重合性材料が見出せれば、光カチオン硬化型材料の適応範囲は更に拡大できると考えられる。

環状エーテル類のカチオン開環重合は、重合活性末端であるオキソニウムカチオンに対する中性モノマーの二分子開環反応で進行し、この開環重合速度に影響する因子として、環歪みエネルギー、環状の酸素原子の求核性 (塩基性)、および、立体障害が考えられている⁴⁾。

三員環環状エーテルであるオキシラン環は非常に高い環歪みエネルギーを有しているが、その塩基性はジエチルエーテルより低い⁵⁾。したがって、エポキシ化合物の重合においては、重合で生成した主鎖エーテル結合の酸素原子から重合活性末端への連鎖移動反応が起こりやすく、その場合、活性末端が環歪みのないドーマン種となり、実質的な活性種濃度が低下してしまう。このことが、オキシラン環の開環重合速度が低い原因の主たるものと考えられている⁶⁾。

塩基性は、置換基の電子供与性、酸素の孤立電子対の共役、立体障害、環の大きさ等の多様な因子により影響を受けると考えられ⁴⁾、このオキシラン環の低い塩基性は、環歪みに起因すると報告されている⁶⁾。すなわち、無置換のC-O-C結合の結合角は約 110° であり、酸素にプロトンあるいは炭素カチオンが付加して sp^2 混成軌道を取る場合、結合角は 120° へと増加する。しかしながら、オキシラン環において結合角は 60° 近傍に制限を受けるため、カチオン種の付加により環歪みエネルギーが増大し、不安定化を生じてしまう。

一般に、環状化合物にアルキル基等の電子供与性基を導入した場合、その環歪みエネルギーは低下することが知られている⁷⁾。これは、置換基を導入した原子と隣接する結合距離が増加するためと考えられている。したがって、オキシラン環に電子供与性を有する置換基を導入することにより環歪みが低下すれば、オキシラン環の酸素原子の塩基性が増加することが期待できる。

また、オキシラン環のカチオン開環重合においては一分子開環反応の関与も提案されている²⁾。例えば、オキシラン環のジメチル置換体であるイノブチレンオキサイドの 20° での単独重合において、環状オリゴマーの生成が優先して生じることが以前に報告され、この生成機構に関して一分子開環反応による3級の炭素カチオン関与が提案されている³⁾。このイノブチレンオキサイドからの炭素カチオンの生成は、グリシジルエーテル類の開環重合に対するプロモーターとして有効な可能性が考えられるが、これまでにグリシジルエーテル誘導体との共重合に関する報告はなされていない。また、オキシラン環の炭素に電子供与性基であるアルキル基を導入することにより、一分子開環反応中間体である炭素カチオンの安定性が向上し、エネルギー障壁が低下する可能性も考えられる。

一方、2-メチルエピクロルヒドリンは、上記のイノブチレンオキサイドの誘導体であり、クロルメチル基がエピクロルヒドリンと同様なエーテル化反応を行うことが可能である。従って、これまでにグリシジルエーテル類で蓄積された多様な特性を有する構造(ビスフェノールA、ピフェニル、ナフタレン等)と類似した2-メチルグリシジルエーテル類の誘導体を合成することが可能である

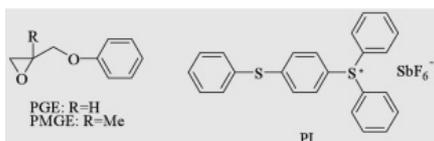
本報告では、オキシラン環のジアルキル置換体であるフェニル2-メチルグリシジルエーテル(PMGE)を合成し、その単独、および、フェニルグリシジルエーテル(PGE)との共重合での光カチオン重合の挙動について、Photo-DSCによる重合発熱量測定、および、Realtime Dynamic Rheological Analysis(Realtime-DRA)による重合時の粘弾性変化の測定により検討を行った。

また、分子軌道法計算により、環歪みエネルギー、プロトン親和性等のモノマー特性の算出、および、一分子あるいは二分子開環反応の反応経路の計算を行い、上記のモノマーのカチオン開環重合における重合挙動の理論的な検討も行った。

2 実験

2.1 モノマーおよび光カチオン重合開始剤

フェニルグリシジルエーテル(PGE)は、市販のものを蒸留して使用した。PMGEは2-メチルエピクロルヒドリンとフェノールから四級アンモニウム塩を用いた相間移動反応により合成した。モノマー構造はIR、 $^1\text{H-NMR}$ により確認した。ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(光カチオン重合開始剤)は既報に従い合成した⁹⁾。



光重合は、0.5mol%のスルフォニウム塩光開始剤(PI)を添加したそれぞれのモノマー溶液を用いた。

2.2 測定方法

(GPCによる分子量測定)

それぞれのモノマー溶液をバイアル瓶中に入れ、2分間紫外線照射($23\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量: $2.75\text{J}/\text{cm}^2$)した後、生成したポリマーを少量のアンモニア含有のテトラヒドロフラン溶液に溶解し、GPC測定を行った。GPC測定は、S8010GPC system(TOSOH, Columns:TSK Gel G-7000HXL, 5000HXL, 4000HXL and MHXL)を用いて、 40° で測定した。

(Photo-DSC測定)

光カチオン重合による重合熱は、UV-1紫外線照射装置(200W Hg-Xe lamp, Seiko Instruments Inc.)を取り付けたDSC220C(Seiko, Instruments Inc.)を用いて、アルミニウム/インの上の約1mgのサンプルに 20° で紫外線を照射し測定を行った。

なお、紫外線はバンドパスおよびNDフィルターを用いて365nmの単色光($2.0\text{mW}/\text{cm}^2$)を照射した。

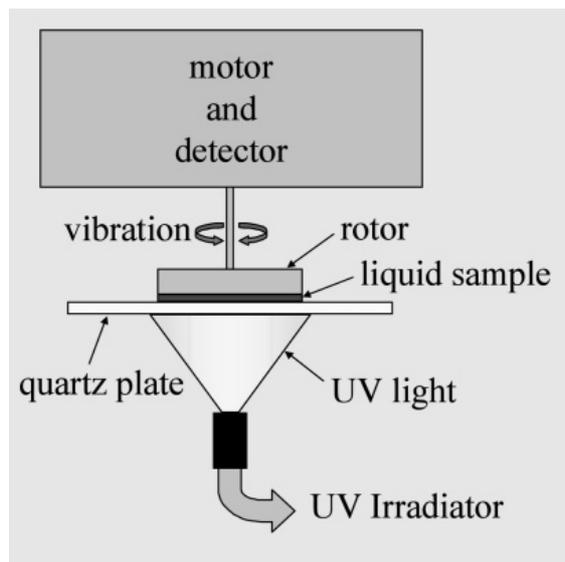


Fig. 1 Apparatus for Real-Time Dynamic Rheological Analysis (DRA)

(Realtime-DRA測定)

ストレス制御型レオメータを用いることにより、液状サンプルの下部から紫外線照射を行い光重合中の粘弾性変化をリアルタイムに測定することが可能となる。装置の概略図をFig.1に示した。

測定は、パラレルプレート(=20mm)を取り付けたVAR-50 Viscoanalyser(Reologica Inst.A.B.)を用いて、石英プレート上のモノマー溶液に対して下側から紫外線照射(200W Hg-Xe lamp, Hamamatsu)し、 20° で測定した。

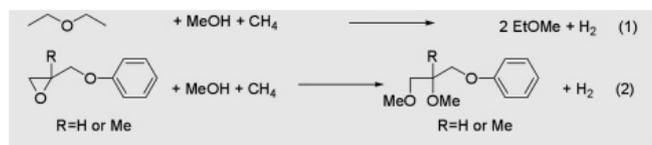
なお、紫外線強度はPhoto-DSC測定と同様にバンドパスおよびNDフィルターを用いて365nmの単色光($2.0\text{mW}/\text{cm}^2$)に調整した。適正な粘弾性データを得るため、ギャップは $100\mu\text{m}$ とし、歪み制御モード(歪み:1%)で測定を行った。

2.3 分子軌道法計算

分子モデリング、および、半経験的分子軌道法(AM1)計算のインターフェイスはSPARTANを、*ab initio*分子軌道法の計算のインターフェイスはGAMESSをそれぞれ用いた。全ての分子はSPARTANの配座発生プログラムを用い配座を発生し、それぞれの配座の構造最適化計算を行い、最安定構造を決定した。

(環歪みエネルギー)

それぞれのモノマーの環歪みエネルギーの計算は、Hehreらがシクロアルカンの環歪みエネルギーを計算している方法を応用した¹⁰⁾。Scheme1に示した反応式にしたがってそれぞれの分子の生成熱を半経験分子軌道法(AM1)により計算し、反応(1)と比較して反応(2)から放出されるエネルギーの過剰分を環歪みエネルギーとして算出した。



Scheme 1 Calculation Method for Ring Strain Energy

(プロトン親和力)

プロトン親和力は、Hehreらがアルキルアミンの塩基性を計算している方法を応用し¹¹⁾、Scheme2に示した反応式のエネルギー収支を*ab initio*分子軌道法(基底:6-31G**)を用いて計算し、ジエチルエーテルとの相対的な親和力として算出した。



Scheme 2 Calculation Method for Relative Proton Affinity

(一分子および二分子開環反応)

一分子および二分子開環反応は、それぞれの反応系の遷移状態構造を反応座標計算により推定し、*ab initio*分子軌道法(基底:6-31G**)により検討を行った。遷移状態構造の妥当性については、基準振動解析により基準振動数の内、ただ一つのみが虚数であることにより確認した後、固有反応座標計算(IRC)を用いて、求めた遷移状態構造から反応系及び生成系に帰結できることを確認した。なお、二分子開環反応においては、計算の簡略化のため、フェニル基をメチル基に変更したモデル化合物(MEG、MMGE)を用いて計算した。



3 結果と考察

3.1 光カチオン重合性の検討

(Photo-DSC測定)

PMG単独、PMGE単独および、10あるいは40mol%のPMGEをPGEに添加した配合物、それぞれの重合におけるPhoto-DSC測定を行い、それらの発熱曲線をFig.2に、また、発熱曲線より算出した単独重合におけるモノマー転換率および重合速度(R_p)をFig.3に示した。なお、それぞれのオキシラン環の開環重合熱は後述のように環歪みエネルギーより算出し、PGEでは136.41kJ/mol、および、PMGEでは118.50kJ/molを用いた。

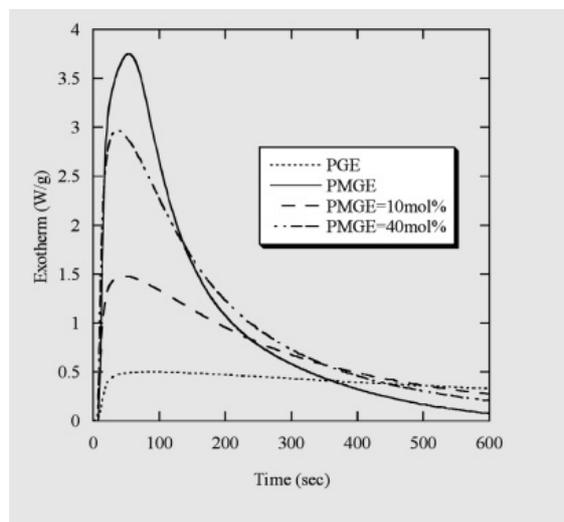


Fig. 2 Photo-DSC Exotherm Curves for PGE, PMGE and Their Formulations at 20°C

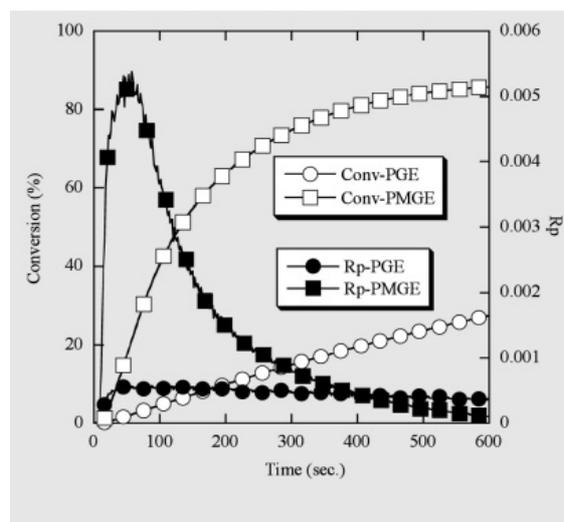


Fig. 3 Time-Conversion curves and Rps for PGE- and PMGE-Homo-polymerizations

PGEおよびPMGEの単独重合を比較した場合、Fig.2および3から明らかなように、PMGEは迅速な重合の開始および成長反応を示し、重合速度(R_p)の最大値はPGEに比べ10倍程度大き

な値となっていた。また、共重合においては、PMGEの重合熱はPGEよりも小さいにもかかわらず、PGEに添加することにより発熱曲線の最大値が大きくなっていることから、PMGEの添加によりPGEの重合に対しても加速が生じているものと推定できた。

(GPC測定)

Fig.4にGPCにより、重合により生成したポリマーの分子量分布を測定した結果を示した。なお、45分前後に流出してくるモノマーのピークの高さが、それぞれの流出曲線ではほぼ一定となるようにプロットを行った。PMGEの単独重合においては、イソブチレンオキサイドの重合で報告されているのと同様に、環状体と推定される低分子オリゴマー(40~43分)が多量に生成していた。しかしながら、PGEとの共重合においては、このようなオリゴマー成分の生成量が少ないことから、PGEの存在下ではPMGEの環状オリゴマーの生成が抑制されているものと考えられる。この詳細な反応機構は現在検討中である。また、PMGEの添加量の増加に伴い、ポリマー成分の割合が増加していることから、PGEの重合の成長反応に対してもPMGEは有効に働くものと考えられる。

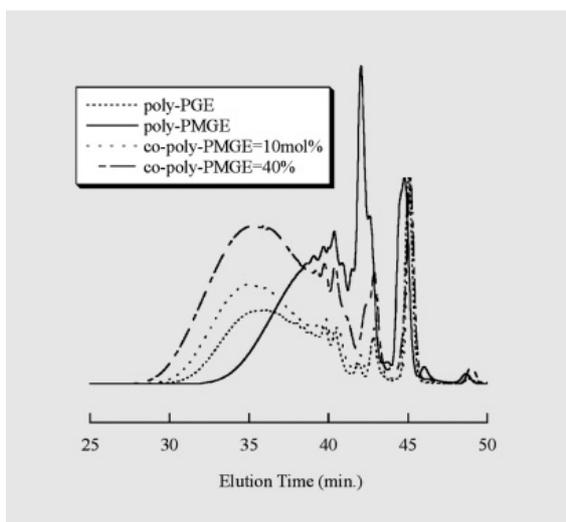


Fig. 4 GPC Elution Curves for Photo-Polymerized Polymers

(Realtime-DRA測定)

Realtime-DRA測定結果をfig.5に示した。PMGEは単独重合よりもPGEとの共重合のほうが貯蔵弾性率の高い重合物を与えた。これは、前述のポリマーの分子量分布から推定されたように、PMGE単独重合で生成する環状オリゴマーへの転換が抑制され、ポリマー成分が増加したためと考えられる。また、PMGE共重合物の貯蔵弾性率はPGE単独重合物よりも高いものであった。これは、PMGEの開環重合により形成されるポリマー主鎖はメチル基を有しているため、PMGの重合により形成されるものより剛直性が増しているためと推定できる。

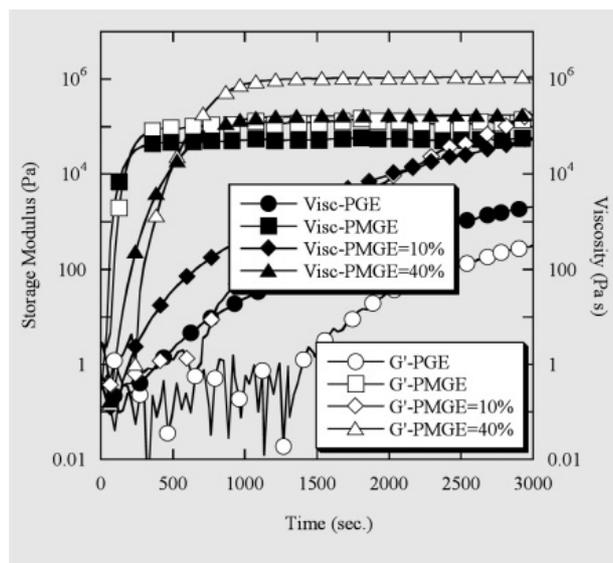


Fig. 5 Realtime-DRA Results for PGE, PMGE and Their Formulations Measured at 20°C

3.2 分子軌道法による反応機構の検討
(環歪みエネルギーおよびプロトン親和力)

それぞれのモノマーの開環にともなうエネルギー変化(環歪みエネルギー)を半経験分子軌道法により計算した結果、および、それぞれのモノマーのプロトン親和力(PA)についてジエチルエーテルとの相対的な値として算出(ab initio分子軌道法:6-31G**)し、Table1に示した。

また、我々は以前に、本方法により算出される開環に伴うエネルギー変化が実測された重合熱とよい相関を示し、これは下記の計算式で表せることを見出している¹²⁾。下式により、それぞれの重合熱(Hp)を算出した結果もTable1に併せて示した。

$$\text{Heat of polymerization}(H_p) = 0.9046 * \text{Calculated Ring Strain Energy} \quad (R^2 = 0.9625)$$

Table 1 Ring Strain Energy, Calculated Heat of Polymerization and Relative Proton Affinities of PGE and PMGE

	Ring Strain Energy (kJ/mol)	Calculated Hp (kJ/mol)	Relative PA (kJ/mol)
PGE	150.80	136.41	20.10
PMGE	131.00	118.50	1.51

オキシラン環にメチル基を導入することにより、PMGEの開環エネルギーはPGEよりも19.80kJ/mol減少していることが確認できた。また、PMGEはPGEよりも相対的なPAは18.59kJ/mol向上しており、ジエチルエーテルに近い親和力と考えられる。PGEに比べてPMGEの高い塩基性は環歪みエネルギーの低下によるものと推定できる。

(最適化構造からの反応性の推定)

上記プロトン親和性の計算に用いたPGEおよびPMGEのモノマ-およびプロトン付加体の最安定構造におけるオキシラン環上の、炭素、および、酸素原子の原子間結合距離と結合角度をTable2にまとめた。

Table 2 Bond Length and Angles of Oxirane Ring in PGE, PMGE and Their Proton Adducts optimized by 6-31G**

	Distance (Angstrom)			Angle (Degrees)		
	α C-O	β C-O	α C- β C	α C-O- β C	α C- β C-O	β C- α C-O
PGE	1.405	1.404	1.453	62.327	58.873	58.800
PGE-H+	1.523	1.495	1.447	57.281	62.352	60.367
PMGE	1.410	1.405	1.456	62.276	59.029	58.695
PMGE-H+	1.570	1.484	1.450	56.621	64.671	58.708

PMGEのそれぞれの結合距離はPGEと比較して長くなっていた。この原子間結合距離の増加が上記の環歪みエネルギーの低下の原因と考えられる。また、いずれの分子においても、炭素と酸素の結合は炭素とのものより長く、各プロトン付加体においてはこの結合が更に伸びている。そして、PMGEにおける伸張の方が大きいため、この結合が切れやすくなっていると推定される。

(一分子開環反応)

プロトン付加体の開始反応の検討を行うため、上記の最安定構造の結合距離から推定した、より切れやすいと考えられる開裂での一分子開環反応の遷移状態を*ab initio*分子軌道法(6-31G**基底)により計算した。Fig.6および7に遷移状態からのIRC計算を行い反応経路を算出した結果を示した。

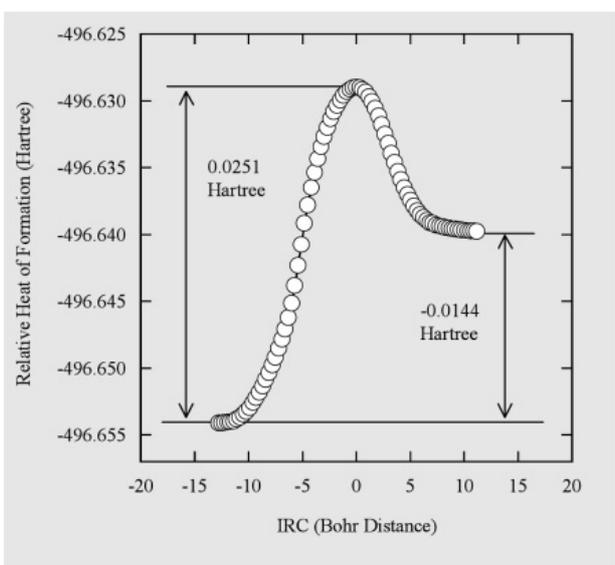


Fig. 6 Energy Change during IRC Calculations for the S_N1 Ring Opening Reaction of Protonated MGE

Fig.6に示したように、一分子開環反応では、PGEは生成系(Direct Product)のエネルギーのほうがプロトン付加体である反応中間体

(Associative Complex)より高い結果となった。以前に、MGEの開裂による一分子開環反応を半経験分子軌道法(AM1)で計算した際には、開環による安定化が生じていた²⁾。しかしながら、より正確性の高いと期待される本*ab initio*計算では不安定化していた。したがって、熱力学的に考えた場合、置換基を有しないPGEの一分子開環反応は進行しにくいものと考えられる。

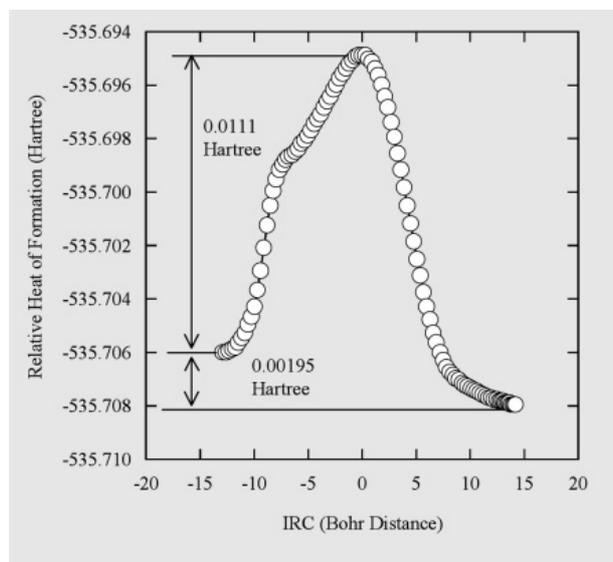


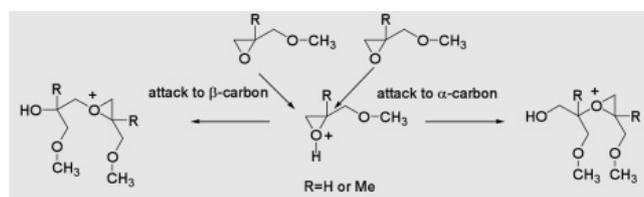
Fig. 7 Energy Change during IRC Calculations for the S_N1 Ring Opening Reaction of Protonated MMGE

一方、PMGEは開環反応より生成系の安定化(0.00195 Hartree; 1.22kcal/mol)が生じ、また、反応中間体と遷移状態(Transition State)とのエネルギー障壁は0.01114Hartree(6.99 kcal/mol)でありPMGEより低かった。これは、電子供与性を有するメチル基の導入により、遷移状態における炭素カチオンの安定化が生じたためと考えられる。

したがって、PMGEにおいては、プロトン付加による一分子開環反応が生じる可能性が確認できた。しかしながら、その値は後述の二分子開環よりはるかに高いものであり、本計算においては一分子開環反応の寄与は小さいものと推定できた。

(二分子開環反応)

モデル化合物としてMGEおよびMMGEを用いて、プロトン付加体の炭素に対する中性モノマーの攻撃による二分子開環反応(Scheme3)を検討した(6-31G**基底)。



Scheme 3 S_N2 Reactions on α - or β -carbon of MGE or MMGE

開環反応の各ステップにおけるエネルギーの計算結果をTable3にまとめた。なお、原系(Reactants)は、プロトン付加体と中性モノマーのそれぞれの最安定構造における生成エネルギーの和であり、二分子会合体(Associative Complex:AC)、遷移状態、直接生成物(Direct Product)は、IRC計算により算出した値である。また、最終生成物(Conformational Change)は、直接生成物の配座を最安定構造とした場合の生成エネルギーを示した。開環にともない放出されるエネルギー(Released Energy)は、原系と最終生成物との差分を示した。

MGEのプロトン付加体への二分子開環反応において、 α -開裂および β -開裂を比較した場合、いずれの中性モノマーの攻撃においても β -開裂のエネルギー障壁の方が若干小さいものであった。これは、プロトン付加体において、 β -炭素と酸素の間の結合距離が長くなっており、この結合が切れやすくなっているためと推定できる。プロトン親和性が高いことから、より求核性の高いと考えられるMMGEが反応した場合、 α -および β -開裂の双方でエネルギー障壁は低下していた。

一方、MMGEのプロトン付加体において、 α -開裂のエネルギー障壁はMGEより先低下(約1.5~2kcal/mol)していたが、 β -開裂では増加していた。また、 β -開裂においてはいずれのモノマーの攻撃でもエネルギー障壁はほぼ同等な値であり、MGEのプロトン付加体より先開環反応が生じやすいことが確認できた。

開環にともない放出されるエネルギーを比較すると、MMGEのプロトン付加体の開環においては、MGEより先約10~20%程度少なくなっており、メチル基の導入により環歪みエネルギーが小さくなっていることが確認できた。

(重合機構の推定)

実際の光カチオン重合(Fig.2,3および5)において、PMGEはPGEより先迅速な開始反応が生じていた。プレシテッド酸による環状エーテルモノマーの開環重合において、プロトンと環上の酸素との反応は平衡反応である。プロトンの移動度が高いため、プロトン付加体であるジアルキルオキソニウムカチオンの開環反応が律速段階になるものとされている。PMGEは迅速な開始反応が生じることから、光照射によるプロトン発生直後に開始反応が生

じて、重合の真の活性種であるトリアルキルオキソニウムカチオンが高濃度で生成していることが推測される。

この開始反応挙動の違いは、第一には、PMGEの高いPAに起因しているものと考えられる。すなわち、プロトンおよび中性モノマーとジアルキルオキソニウムカチオンとの平衡反応において、PMGEの場合は平衡常数が大きくなり、開始反応の前駆体であるプロトン付加体の存在確率はPGEより先高くなっていると推定できる。

さらに、二分子反応の検討結果より、MMGEのプロトン付加体は β -開裂経路でエネルギー障壁が小さく、開環反応が迅速に進行するものと考えられる。

また、分子軌道法により算出されたMMGEの一分子開環反応のエネルギー障壁は、二分子開環反応より高いものであったが、重合の初期段階において光照射により多量のプロトンが発生した際には、プロトン付加体の存在確率の高さもあまって、この一分子反応が大きく関与している可能性も考えられる。

重合機構の詳細な検討には、プロトン付加体からの開始反応の検討だけではなく、アルキル付加体(成長反応の活性種)への反応および重合により形成されたポリマー主鎖中の酸素原子による連鎖移動反応を考慮した検討が必要と考えられる。これらの検討は現在計算中であり、近日中に発表予定である。

まとめ

本報告では、オキシラン環のジアルキル置換体であるフェニル2-メチルグリシジルエーテル(PMGE)のカチオン開環重合挙動について検討を行った。

PMGE単独およびフェニルグリシジルエーテル(PGE)との共重合の、重合発熱量測定、および、重合時の粘弾性変化の測定により反応性の検討を行い、単独重合においてPMGEがPGEより先迅速な開始反応が生じ、成長反応も速いことが明らかになった。また、共重合において、PMGEの添加により配合系全体の重合速度も加速されることから、グリシジルエーテル類のプロモーターとして有用であることを見出した。

分子軌道法計算によるカチオン開環重合における重合挙動の理

Table 3 Energy Change of Protonated Monomers through S_N2 Ring-Opening Reaction Attacked by MGE or MMGE on 6-31G** basis

Protonated Monomers	Attacking Monomer	Ring Opening Position	Reactants (Hartree)	Associative Complex (Hartree)	Transition State (Hartree)	Energy Barrier (kcal/mol)	Direct Product (Hartree)	Conformational Change (Hartree)	Released Energy (kcal/mol)
Protonated MGE	MGE	α -cleavage	-611.91962	-611.96163	-611.95453	4.46	-611.97682	-611.99846	49.47
	MGE	β -cleavage		-611.96172	-611.95283	5.58	-611.98373	-611.99179	45.29
	MMGE	α -cleavage	-650.96428	-651.00631	-651.00005	3.93	-651.02655	-651.04232	48.97
	MMGE	β -cleavage		-651.00573	-650.99886	4.31	-651.03377	-651.03473	44.21
Protonated MMGE	MGE	α -cleavage	-650.97214	-651.01248	-651.00844	2.53	-651.02280	-651.03745	40.98
	MGE	β -cleavage		-651.01199	-651.00030	7.33	-651.02714	-651.03413	38.89
	MMGE	α -cleavage	-690.01680	-690.05689	-690.05290	2.51	-690.07169	-690.07387	35.81
	MMGE	β -cleavage		-690.05654	-690.04648	6.31	-690.07701	-690.07812	38.48

論的な検討から、この良好な重合性はPMGEが有するより高い塩基性および開環反応における開環のエネルギー障壁の低下による開始反応の迅速化に起因する可能性を明らかにした。

引用文献

- 1) F. Sitek, Radcure Europe'87,274(1987)
- 2) H. Sasaki, J.M. Rudzinski, T. Kakuchi, J. Polym. Sci:Part A, 33, 1807(1995)
- 3) H. Sasaki, J. Photopolym. Sci. Tech, 13, 1, 119(2000)
- 4) S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, "Cationic Ring-Opening Polymerization", Adv. in Polym. Sci, 37, 5 (1980)
- 5) AS. Pell, G. Pilcher, Trans Faraday Soc., 61, 71(1965)
- 6) S. Penczek, P. kubisa, "Comprehensive Polymer Science", PERGAMON PRESS, 3, 751(1989)
- 7) F.S. Dainton, KJ. Ivin, Quart. Rev. Chem. Soc., 12, 61 (1958)
- 8) Y. Yamashita, K. Iwao, K. Ito, Polym. Bul., 1, 73(1978)
- 9) S.R. Akhtar. J.V. Crivello, J.L. Lee, J. Org. Chem., 55, 13, 4222(1990)
- 10) W. J. Hehre, L. D. Burke, A. J. Shustermann, W. J. Pietro, "Experiments in Computational Organic Chemistry", 9, Wavefunction, Inc(1993)
- 11) W. J. Hehre, L. D. Burke, A. J. Shustermann, W. J. Pietro, 117, *ibid.*
- 12) **未発表データ**