

種々の側鎖置換基を有する環化ジビニルエーテルポリマーの カチオン環化重合による合成

森田 一弘* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Cyclopoly(divinyl ether)s with Various Pendant Substituents by Cationic Cyclopolymerization

Kazuhiro MORITA*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 28, 2013)

Cationic cyclopolymerization of 2,2-bis(vinylloxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptane (1), 5,5-bis(vinylloxymethyl)-2-bicyclo[2.2.1]heptene (2), 1,1-bis(vinylloxymethyl)cyclohexane (3), and 4,4-bis(vinylloxymethyl)cyclohexene (4), divinyl ethers with norbornane, norbornene, cyclohexane, and cyclohexene units, respectively, were investigated with BF_3OEt_2 initiator in toluene in the wide range of temperature ($-30 \sim 70$ °C). All the cationic polymerizations proceeded in cyclopolymerization manner to give almost completed cyclized polymers (cyclopolymer). At higher polymerization temperatures, the molecular weight distributions (MWDs) of the obtained cyclopolymer became narrower, indicating that the degree of cyclization of the polymers could be higher at higher temperatures under the present polymerization conditions. Cyclopolymerizations of divinyl ether 1 with 2-vinylloxymethylbicyclo[2,2,1]heptane (5), *n*-butyl vinyl ether (6), *n*-decyl vinyl ether (7), 2-methoxyethyl vinyl ether (8), 2-(2-methoxy)ethoxyethyl vinyl ether (9), and 2-[2-(2-methoxy)ethoxy]ethoxy ethyl vinyl (10) were carried out to produce a series of new cyclopolymer with a variety of pendant substituents.

Key Words : Cationic Polymerization, Cyclopolymerization, Vinyl Ether, Divinyl Ether, Cyclopolymer, Glass Transition Temperature

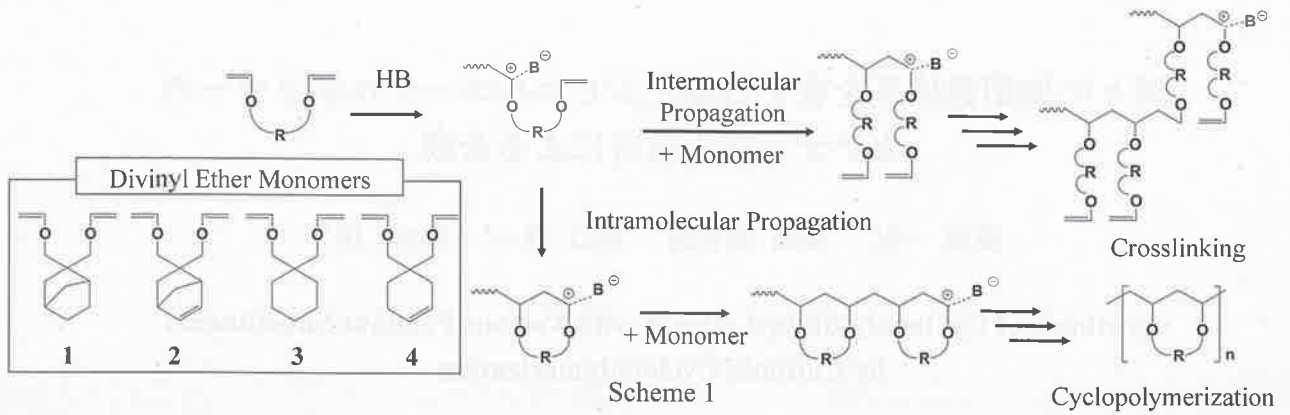
1. 緒言

ビニルエーテル (VE) は典型的なカチオン重合可能なモノマーであり、^{[1],[2]} Reppe 法を用いたアルコールのアセチレンへの付加反応が、主な工業的な製造方法として利用されている。^[3] 直鎖状のアルキル基を置換基とする従来のビニルエーテルは、カチオン重合により高分子ポリマーを容易に生成する。そ

れらのポリマーは、一般にガラス転移温度 (T_g) が室温より低く、古くにはゴム材料としての利用が検討された。^{[4]~[7]} 一方、我々が報告したトリシクロデカン単位を持つビニルエーテル (8-ビニロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン; TCDVE) のポリマーは、高い T_g (~ 100 °C) と、高い熱安定性を有していた (熱分解温度 (T_d) = ~ 350 °C)。また、ポリ (TCDVE) は、屈折率が比較的高く、軽量で耐水性の光学プラスチックになることを報告した。^{[8],[9]} しかし、強度の高いプラスチック成形体にするために、他の置換基を有する VE との共重合体になると、 T_g がかなり低下した。^{[8],[9]} そのために、さらに高い T_g を持つ新しい

* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

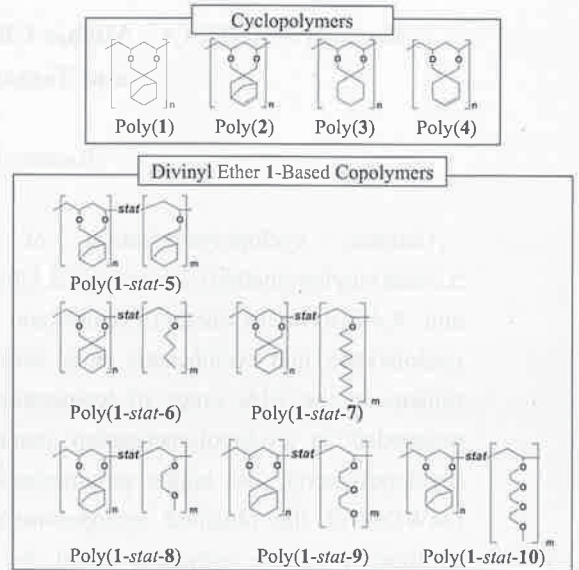
* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



脂肪族多環式置換基を有するポリ(VE)の合成が望まれている。

一般に、ポリマーの T_g を上昇させるには、側鎖だけでなく主鎖にも環構造を導入することが有効と考えられる。ビニルモノマーの連鎖重合において、二官能性のビニルモノマーの環化重合は、生成ポリマーの主鎖の繰り返し単位に環構造を導入できる重合反応である。^{[10]~[17]} 二官能性ビニルエーテル(ジビニルエーテル)は、一般には両方の官能基が独立して重合し、溶媒に不溶性の架橋したポリマーを生成するが、二つの重合官能基が分子内で成長反応を起こすと、環状単位が繰り返した主鎖を持つ環化ポリビニルエーテルが生成する(Scheme 1)。^{[15]~[17]} 我々は、塩化水素/塩化亜鉛(HCl/ZnCl₂)開始剤系を用いてノルボルナン、ノルボルネン、およびアダマンタンの多環式の脂肪族置換基を有する二官能性のビニルエーテル(ジビニルエーテル)、2,2-ビスビニロキシメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン(1)、5,5-ビスビニロキシメチル-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプテン(2)、および2,2-ビスビニロキシメチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカンのカチオン環化重合を達成し、主鎖の繰り返し単位に単環式構造、側鎖に多環式構造を有する T_g が高い耐熱性のポリ(VE)を合成した。^[18] また、これらの環化重合をリビング重合機構で達成し、分子量が規制された分子量分布の狭い環化ポリマーを合成した。^[18] しかし、HCl/ZnCl₂ 開始剤系による環化重合は、一般に低温で行うのが適しており、また、重合速度が比較的遅かった。これらの点は、環化ポリマーの工業的な製造の観点から不利である。

本研究では、一般的なルイス酸で、HCl/ZnCl₂ 開始剤系よりも活性が高い三フッ化ホウ素エーテル錯体(BF₃OEt₂) 開始剤を用いて、室温以上の温度で、かつ高速の重合により、環化ポリビニルエーテルの合成を検討した。また、ノルボルナンとノルボルネンの二環式置換基に加え、単環式のシクロヘキサンとシクロヘキセンを有するジビニルエーテル、1,1-ビ



スビニロキシメチルシクロヘキサン(3)と4,4-ビスビニロキシメチルシクロヘキセン(4)の環化重合を行った。さらに、得られた環化ポリマーの靱性を高めるため、二官能性ビニルエーテルとして1を用い、様々な置換基を有する一官能性ビニルエーテルとの環化共重合体の合成を検討した。モノマーとして、対応する置換基を有する一官能性ビニルエーテル、2-ビニロキシメチルシクロ[1.4]ヘプタン(5)を用いて、同じ側鎖を有する環化主鎖、非環化主鎖からなる特異な構造のコポリマー[ポリ(1-stat-5)]の合成を行った。また、他のモノマーとして、極性が小さく疎水性のアルキル鎖を有する n -ブチルビニルエーテル(6)と n -デシルビニルエーテル(7)、および、極性が大きく親水性であるオキシエチレン鎖を有する2-メトキシエチルビニルエーテル(8)、2-(2-メトキシ)エトキシエチルビニルエーテル(9)、および2-[2-(2-メトキシ)エトキシ]エトキシエチルビニルエーテル(10)を用いて、種々の側鎖置換基を有する共重合体タイプの環化ポリマー[ポリ(1-stat-6)、ポリ(1-stat-7)、ポリ(1-stat-8)、ポリ(1-stat-9)、ポリ(1-stat-10)]の合成を検討した(Scheme 2)。

2. 実験

2.1 試薬

2,2-ビスビニロキシメチルビシクロ[2,2,1]ヘプタン(1)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. 5,5-ビスビニロキシメチル-2-ビシクロ[2,2,1]ヘプテン(2)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. 1,1-ビスビニロキシメチルシクロヘキサン(3)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 74 °C/13mmHg)して精製した. 4,4-ビスビニロキシメチルシクロヘキセン(4)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 74 °C/13mmHg)して精製した. 2,2-ビニロキシメチルシクロ[1,4]ヘプタン(5)(日本カーバイド工業)は褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存し,そのまま使用した. *n*-ブチルビニルエーテル(6)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 94 °C)して精製した. *n*-デシルビニルエーテル(7)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(98 °C/5mmHg)して精製した. 2-メトキシエチルビニルエーテル(8)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回蒸留(bp = 109 °C)して精製した. 2-(2-メトキシ)エトキシエチルビニルエーテル(9)(丸善石油化学)は水酸化カリウムで一晩予備乾燥し,水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(71 °C/20mmHg)して精製した. 2-[2-(2-メトキシ)エトキシ]エトキシエチルビニルエーテル(10)(日本カーバイド工業)は水素化カルシウム上で一回減圧蒸留(98 °C/5mmHg)して精製した. 三フッ化ホウ素エーテル錯体(BF₃OEt₂, 塩化メチレン溶液中1.62 M)(シグマ アルドリッチ ジャパン)は,褐色アンプル管に入れ,冷凍庫で保存し,そのまま使用した. トルエン(和光, 一級)(重合溶媒)は塩化カルシウムで一晩乾燥し,水素化カルシウム上で二回蒸留を行い,褐色アンプル管に入れ冷凍庫で保存した. テトラリン(ガスクロマトグラフィーの内部標準)(和光, 一級)は1 L当たり,硫酸(和光, 1級)50 mL, イオン交換水 300 mL, 10 wt %水酸化ナトリウム水溶液 300 mLでこの順で各三回洗浄した. その後,イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し,塩化カルシウムで乾燥した. その後,水素化カルシウム上で二回減圧蒸留(76 °C/10 mmHg)し,褐色アンプル管に入れ,室温で保存した. その他の試薬はそのまま使用した.

2.2 カチオン重合

重合は,ヒートガンを用いて約 400 °C でベーキン

グを行った三方コックを取り付けたシュレンク管内で,窒素雰囲気下にて行った. 重合溶液の体積は 5.0 mL で行った. 開始剤系として BF₃OEt₂ を使い,反応は BF₃OEt₂ のトルエン溶液(0.5 mL)をモノマーのトルエン溶液(4.5 mL)に加えることで開始した. 重合は少量のアンモニア水を加えたメタノールを重合溶液に加えることで停止した. 重合溶液は塩化メチレンで希釈し,イオン交換水を用いて3回洗浄した. その後,減圧下で溶媒を蒸発させ,次いで真空乾燥した. NMR 分析と熱的性質に用いたポリマーサンプルは,ポリマーの THF 溶液をメタノールに注いで沈殿させて,未反応モノマーやテトラリンを除去し精製した.

2.3 測定

各モノマーの重合率は,ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて,内部標準としてテトラリンを使用し,残存モノマー濃度を測定して求めた. 本体には,島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-8A を使用した. ポリマーの分子量(M_n)および多分散度(M_w/M_n)(M_w :重量平均分子量)はゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いて,標準ポリスチレン(分子量:775000, 355000, 168000, 50000, 17700, 2800)により作成した検量線を基にポリスチレン換算で求めた. GPC 本体に島津製作所製 LC-10AD, 示差屈折計(RI)に島津製作所製 RID-6A を用いて,プレカラムとして昭和電工製 Shodex K-G とカラムとして昭和電工製ポリスチレンゲルカラム K-807L, K-805L, K-804L を直列につなぎ,溶媒にクロロホルムを用いて,0.5 wt/vol %に調製した試料溶液を装置に注入し,流速 1.0 mL/min, 温度 40 °C で測定した. ポリマーの分子量分別は,分取用ゲルパーミエーションクロマトグラフ(分取 GPC)で行った. 本体に日本分光製 Tri Rotar-II, 示差屈折計(RI)に昭和電工製 Shodex RI SE-31, プレカラムに昭和電工製 Shodex GPC K-LG, カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラム Shodex Megapak GEL201 を使用した. 流速は 3.0 mL/min, カラム温度は室温で,溶媒にクロロホルムを用いて行った. 核磁気共鳴(NMR)スペクトルは,日本電子製 LA-500 FT-NMR スペクトルメーターを使用し,内部標準にテトラメチルシラン(TMS)を用いてトルエン-*d*₈中,室温で測定した. ポリマーの T_g は,示差走査熱量測定(DSC)により測定した. 本体には,リガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し,標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い,窒素雰囲気下で測定した. 温度変化の設定は,室温から昇温 10 °C/min で 220 °C にした後,降温,昇温速度 5 °C/min で,0 °C から 220 °C の範囲

で測定した。ポリマーの熱分解温度 (T_d) は、熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) により測定した。本体には、リガク製 TG-DTA 8071G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で 10 °C /min の昇温速度で測定した。 T_d は 5% 重量損失した時の温度とした。

3. 結果と考察

3.1 様々な温度条件下での重合

二官能性ビニルエーテル **1**, **2**, **3**, および **4** を, BF_3OEt_2 開始剤を用いて, トルエン中で重合を行った。各試薬濃度は, $[\text{Monomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$ とし, 重合温度は $-30 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。重合時間は主に 2 分程度とした。図 1 と図 2 に, 生成したポリ (**1**) とポリ (**2**) の分子量分布 (MWD) 曲線, 重合率, M_n と M_w/M_n をそれぞれ示す。モノマーの重合率は, 25 °C 以上の重合温度では 2 分以内にほぼ 100% に達した。**1** と **2** の重合において, 40 °C より低い重合温度では, 重合初期から不溶部が生じる場合もあった。一方, 40~60 °C の重合温度では, 高分子量体で分子量分布の広い多峰性のポリマーが得られた。そして, 70~90 °C の重合温度では, 高分子量体で分子量分布の狭い単峰性のポリマーが得られた。40 °C 以上での重合では, ゲル化は起こらず溶媒に可溶性ポリマーが得られた。

図 1 と図 2 に示すように, 高温にするほど分子量が低下し, 分子量分布が狭い単峰性のポリマーとなる傾向が見られた。二官能性ビニルエーテルの重合においては, 主鎖に環構造を与える分子内環化成長反応だけでなく, 未閉環成長種とモノマーとの間の分子間成長反応が進行すると, ポリマー中に未反応ビニル基が生じる (Scheme 1)。この未反応ビニル基が成長ポリマー鎖と反応すると, ポリマー中に分岐鎖や架橋鎖を生じさせて, ポリマーの分子量分布が多峰性になったり, 非常に広がったりする。そこでポリマー中の未反応ビニル基含量を測定した。図 3 に 70 °C の条件下で得られたポリ (**1**) の ^1H NMR スペクトルを示す。ポリマー中の未反応ビニル基含量は, 未反応ビニル基の強度 (b') と主鎖のメチン基 (b, d) と側鎖のメチレン基 (e, f) のピーク強度を比較して求めた。しかし, 得られたスペクトルには, 未反応のビニルエーテル基のピーク b' (δ 6.4) が全く観測されなかった。(未反応ビニル基が 100 mol% のとき, これは, ポリマーのすべての繰り返し単位の側鎖に, 1 個のビニル基が存在することを意味する)。さらに, いずれの温度で得られたポリマーも未反応ビニル基

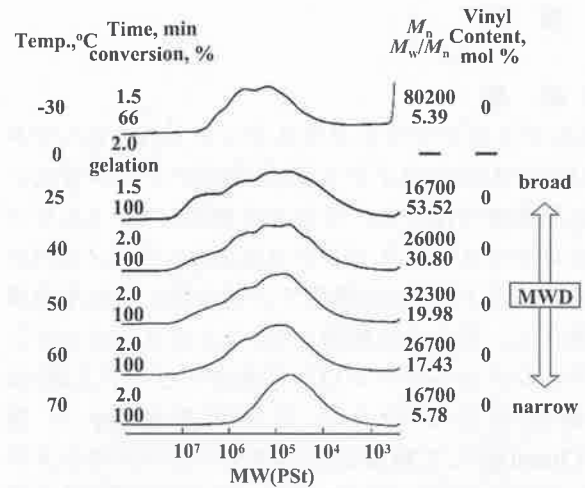


Fig 1. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **1** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

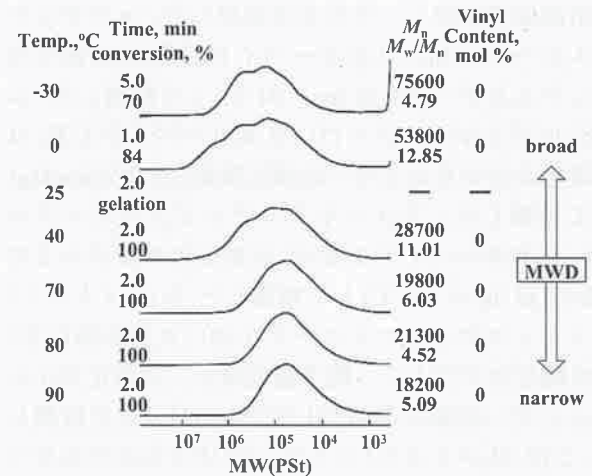


Fig 2. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **2** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{2}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

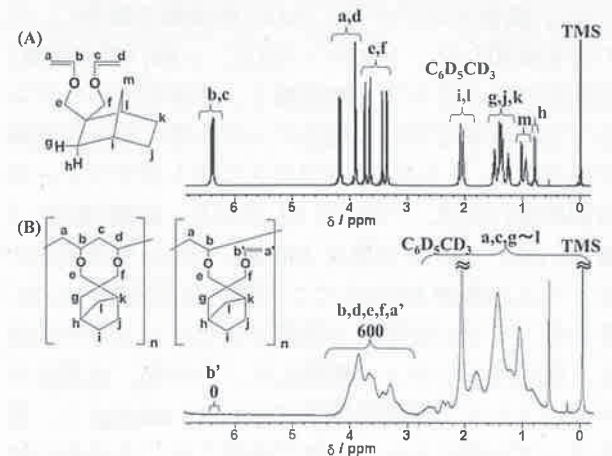


Fig 3. ^1H NMR spectra of (A) **1** and (B) Poly(**1**) in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Polymerization condition: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$, in toluene at 70 °C.

Table 1. Thermal Property of Cyclopolymers^{a)}

Polymer	Temp., °C	$M_n^a)$	$M_w^b)$	$M_w/M_n^b)$	$T_g^c), °C$	$T_d^d), °C$
Poly(1)	-30	95400	418000	4.38	179	325
	60	47600	337000	7.08	194	350
Poly(2)	-30	67200	325000	4.83	167	265
	60	50600	545000	10.78	183	274

^{a)} Polymerizations were carried out with BF_3OEt_2 in toluene: $[\text{Monomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

^{b)} Measured by GPC with polystyrene calibration.

^{c)} Measured by DSC.

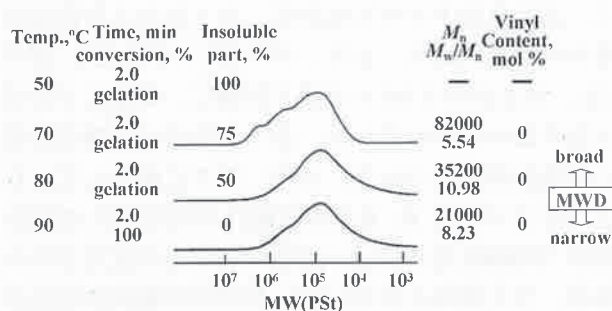


Fig 4. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **3** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{3}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

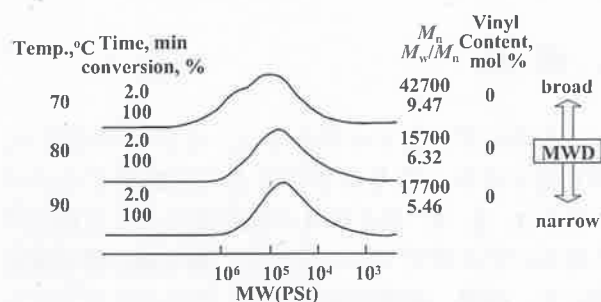


Fig 5. MWD curves of the products obtained by the polymerizations of **4** with BF_3OEt_2 in toluene: $[\mathbf{4}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

含量は 0 mol%であった(図1と図2). このことから, すべての重合において, 未閉環成長種が分子内環化成長反応のみを起こした(環化率 100%), または, ポリマー中に未反応ビニル基は生じるが(環化率 100%未満), ポリマー鎖間での反応により後に消費されたかのどちらかである. 図1と図2の生成ポリマーのMWDを見ると, 多峰性であったり単峰性でも最確分布($M_w/M_n = 2$)よりかなり広がったりするので, ポリマー中には, 分岐構造やわずかな架橋構造が含まれていると考えられる. しかし, 得られたポリマーのMWDは, 高温で重合するほど狭くなった(図1と図2). したがって, 高温で得られたポリマーほど, ポリマー中の分岐や架橋の程度は小さいこと

がわかる. したがって高温での重合ほど, 環化率の高いポリマーが生成していると考えられる.

表1に -30°C の低温での重合で得られた環化ポリビニルエーテルと, 60°C の高温での重合で得られた環化ポリビニルエーテルのガラス転移温度(T_g)を示す. ポリ(1)の T_g は, -30°C の重合温度では 179°C で, 60°C の重合温度では 194°C であった. また, ポリ(2)の T_g は, -30°C の重合温度では 167°C で, 60°C の重合温度では 183°C であった. すなわち, 高温で生じた環化ポリマーほど T_g が高いことがわかる. ポリマーの T_g は, 主鎖に剛直な環構造単位が導入されることによって上昇するので, 高温での重合で得られたポリマーのほうが, 環化構造単位の多い, すなわち環化率の高いポリビニルエーテルであると考えられる. このことから, 高温での重合の方が, 環化率のより高い環化ポリマーを生じる重合が起こっていることが示唆される.

次に, ポリ(3)とポリ(4)のMWD曲線, 重合率, M_n と M_w/M_n を図4と図5に示す. **3**の重合では, 重合温度が 80°C でも不溶部が生じた. また, **4**の重合では, 重合温度が 70°C でも多峰性のポリマーが生成した. 不溶部が生じたり, ポリマーのMWDが多峰性になったりするのは, ポリマー中に生成した未反応ビニル基が架橋反応や分岐反応を起こすためであるので, 生成したポリ(3)とポリ(4)中の未反応ビニル基含量が多かった, すなわち**3**と**4**の重合では, **1**と**2**の重合に比べ, 生成ポリマーの環化率は低いと考えられる. 逆に言うと, **1**と**2**は, 環化重合が進行しやすいジビニルエーテルであることがわかる. 高環化率の環化ポリマーが生じるためには, 分子内の成長反応に比べ分子間の成長反応が抑制されなければならない(Scheme 1). **1**と**2**は二環式のかさ高い置換基を有しており, その立体障害により分子内成長反応が抑制されるのに対し, **3**と**4**の置換基は単環式でかさ高さが乏しく, 分子間成長反応を抑制する効果が小さいので, 生成ポリマーの環化率がやや低くなったと推定される.

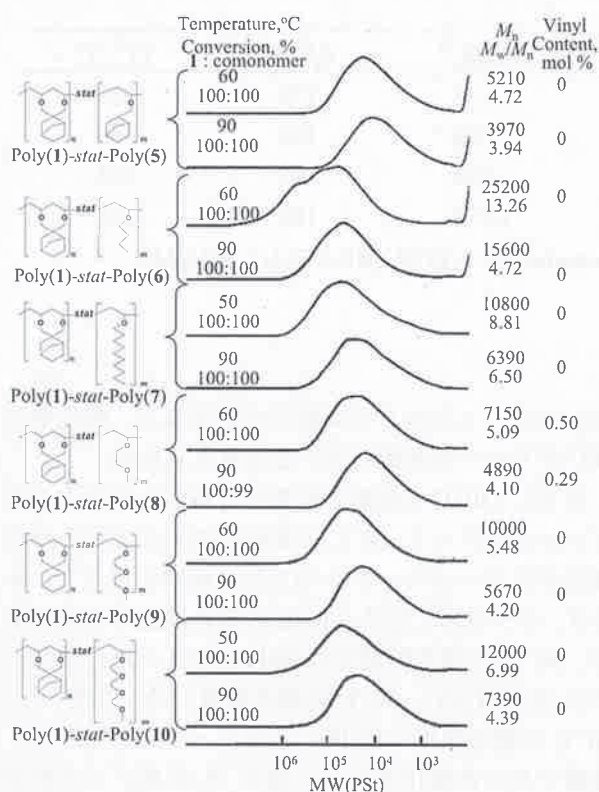


Fig 6. MWD curves of poly(1)-based copolymers by copolymerization of 1 with comonomers 5 – 10 with BF_3OEt_2 in toluene for 2 min: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$; $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$.

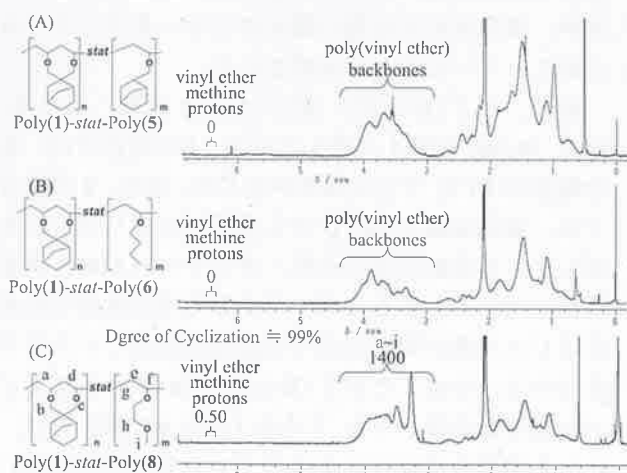


Fig 7. ^1H NMR spectra of poly(1)-based copolymers with (A) 5, (B) 6, and (C) 8 in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$. Polymerization conditions: $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$, in toluene at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 環化主鎖と非環化主鎖からなる共重合体の合成

ポリマーの主鎖の繰り返し単位に環構造を与える二官能性ビニルエーテルとして **1** を用い、種々の一官能性ビニルエーテルとの共重合を行ない、ポリ(1)

と同じ側鎖置換基や、柔軟で疎水性であるアルキル基や柔軟で親水性のオキシエチレン鎖を側鎖置換基として有する、環化主鎖と非環化主鎖からなる特異な構造を有する環化共重合体の合成を検討した。

BF_3OEt_2 開始剤を用いて、トルエン中、 $50 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ で共重合を行った。各モノマーの重合率は、重合時間 2 分でほぼ 100% であった。各試薬濃度は、 $[\mathbf{1}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{Comonomer}]_0 = 0.30 \text{ M}$, $[\text{BF}_3\text{OEt}_2]_0 = 5.0 \text{ mM}$ とした。得られた共重合体の MWD 曲線、重合率、 M_n と M_w/M_n を図 6 に示す。すべての重合において、高温条件下でゲル化が起こることなく可溶性共重合体を得られた。また、ポリ(1)、ポリ(2)、ポリ(3)、およびポリ(4)の合成と同様に、高温にするほど分子量の低下が見られ、分子量分布が単峰性で狭い共重合体を得られた。また、図 7 に例として、**1** とモノマー **5**, **6**, **8** との共重合で得られた共重合体の ^1H NMR を示す。コポリマー中の未反応ビニル基は、全く検出されないか、わずかに観測されるのみであった。このことから、共重合においても、ジビニルエーテルは環化重合をもつぱら起こし、一官能性ビニルエーテルの置換基由来の様々な側鎖置換基を有する環化共重合体を得られたことがわかった。

4. 結論

ノルボルナン、ノルボルネン、シクロヘキサン、およびシクロヘキセンを有する二官能性ビニルエーテル **1**, **2**, **3**, および **4** の環化重合による環化ビニルエーテルポリマーの合成を、 BF_3OEt_2 開始剤を用いて、高温、高速で達成した。得られたポリマーは高分子量体であり、重合温度を高温にするほどポリマーの分子量分布は狭く、環化率の高い環化ポリビニルエーテルとなることを見出した。また、様々な側鎖置換基を有する環化主鎖と非環化主鎖からなる特異な構造を持つ環化共重合体の合成も達成した。

参考文献

- [1] M. Sawamoto: *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111 (1991).
- [2] S. Aoshima and S. Kanaoka: *Chem. Rev.*, **109**, 5245 (2009).
- [3] K. Weissmehl, H. J. Arpe: *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, Chapter 9, p 237 (2003).
- [4] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 248 (1963).
- [5] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1159 (1963).

- [6] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 5, 785 (1967).
- [7] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 3471 (1965).
- [8] T. Namikoshi, T. Hashimoto, and M. Urushisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45, 4389 (2007).
- [9] T. Namikoshi, T. Hashimoto, Y. Suzuki, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, E307 (2012).
- [10] G. B. Butler: *Cyclopolymerization and Cyclocopolymerization*, Marcel Decker: New York, Chapter 1, p 1 (1992).
- [11] W. E. Gibbs, J. M. Barton: In *Kinetics and Mechanisms of Polymerization*, Volume 1, Vinyl Polymerization; Ham, G. E., Ed.; Marcel Dekker: New York, Chapter 2, p 59 (1967).
- [12] T. Kodaira: *Prog. Polym. Sci.*, 25, 627 (2000).
- [13] H. J. Lee, T. Kodaira, M. Urushisaki, and T. Hashimoto: *Polymer*, 45, 7505 (2004).
- [14] H. J. Lee, H. Nakai, T. Kodaira, M. Urushisaki, and T. Hashimoto: *Eur. Polym. J.*, 41 1225 (2005).
- [15] S. Rahman, T. Hashimoto, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 281 (2003).
- [16] T. Hashimoto, K. Watanabe, and T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42, 3373, (2004).
- [17] T. Hashimoto, H. Takagi, Y. Hasegawa, H. Matsui, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48, 952 (2010).
- [18] K. Morita, T. Hashimoto, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 51, in press (2013).

