図-15 通油温度を変えてキシレンをパーコレーションしたときの通油量と残留水分の関係

トはゲルの表面に衝突して捕えられその後内部に浸透して行く。アルミナゲル D 型がオイルミストの除去に適している理由は、形状が球で硬いため速いガス流に対しても圧損失が小さく粉末になりにくいこと、細孔径が大きいため表面に捕集されたオイルはすみやかに内部に浸透すること、細孔容積が大きいの吸油量も大きい（設計容量 15~20%）こと、耐熱性が強いから油で飽和したら焙焼して再生できることなどである。

油と水が同時にくると吸油量が激減するうえゲルが破碎するおそれがあるので、あらかじめ水分を除去しておくかガスの温度を上げ関係湿度を低下させて水分をあまり吸着できないようにしておくことが好ましい。

6 結 言

ここ数年の間に古くからある工業用吸着剤にシリカゲル、アルミナゲル、モレキュラーシーブなどの新しい種

類が加わってきたが、これらを利用する方法はいまだ学問的にも実的にも確立されておらず、どの分野においても手さぐりで研究し進んで行かなければならぬ状態にある。

いずれにしても吸着は真に興味ある精製方法の一手段であって、うまく利用すれば到底他の手段の追従を許さぬ成果を挙げることができる。原則として原料に含まれる除去したい物質が少なくかつ製品に要求される規格の厳しいほど吸着という手段が経済的に効果を上げる可能性がある。したがって吸着剤で吸着させる前の予備操作でできるだけ被吸着物質を減少させておくことがつねに大切であることを忘れてはならない。

(昭和 38 年 7 月 5 日受理)

文 献

- 1) 山本, 工化付録, **25** (1942)
- 2) 桑田, 松原, 特許公告, No. 171738, 昭和 20 年 12 月 17 日
- 3) 桑田, 松原, 特許公告, No. 173335, 昭和 21 年 8 月 1 日
- 4) 水谷, 阪口, 飯塚, 工化, **60**, 24 (1957)
- 5) 水谷, 本誌, **7**, 179 (1958)
- 6) 木之村, 本誌, **1**, 81 (1952)
- 7) 山田, 小松, 本誌, **4**, 191 (1955)
- 8) 石川, 土岐, 本誌, **5**, 327 (1956)
- 9) 石川, 田中, 化学と工業, **12**, 514 (1959)
- 10) 桑田, 同誌, **4**, 126 (1951)
- 11) 油脂および油脂製品試験法部会, 本誌, **8**, 489 (1958)
- 12) 中沢, 薄井, 高圧ガス協, **24**, 656 (1960)

ポリエーテルの合成と性質

石 井 義 郎・岡 田 鉦 彦

名古屋大学工学部工業有機化学教室 (名古屋市中種区不老町)

Synthesis and Properties of Polyethers

Yoshio ISHII and Masahiko OKADA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

(Furō-chō, Chikusa-ku, Nagoya, Japan)

近年, 高分子化学の進歩はまことと目覚ましいものがあり, 新しい高分子材料の開発をめざして絶え間ない研究が続けられている。特に最近ではビニルモノマーの利用がほぼ研究し尽された感があるので, 炭素炭素二重結合以外の不飽和化合物や環状モノマーに興味を持たれ, なかでも開環重合によるポリエーテルの合成は特に注目を集めている。周知のようにデルリン, ポリオックス, ペントンなどのすぐれた性質を持つポリエーテルが実用に供されている一方, 最近ではアセトンから結晶性ポリマーが合成されたり, ラセミ体プロピレンオキシドから光学活性ポリマーへの不整誘導の成功がみられるに至り学

問的な面での関心も一段と高まってきている。そこで本稿では環状エーテルおよびカルボニル化合物について概観し参考に供したいと思う。環の大きさによりその重合性が著しく異なっているので, 以下環状エーテルの重合を環の大きさの順を追って述べ, 最後に環状エーテルの共重合の問題にふれることにする。

1 3 員環エーテルからのポリマー

3 員環エーテルのエチレンオキシド, プロピレンオキシドなどは C-O-C 結合角が 61°17', C-C-O 角が 59°11' であって分子内に大きなヒズミがあるために非常に反応

性に富んでいる。したがってカチオン触媒、アニオン触媒、配位アニオン触媒のいずれでも重合するが、前2者ではもっぱら低重合体しか得られないので、立体規則性のよい高分子量ポリマーを得るには配位アニオン触媒を用いる必要がある。3員環エーテルからのポリマーは工業的には非イオン界面活性剤やポリオックスなどの製品として実用に供されている。

1・1 カチオン触媒による重合

BF_3 , SnCl_4 , AlCl_3 などのルイス酸はエポキシドの重合に対して活性であるが、得られたポリマーの分子量は一般に小さい。Eastham^{1)~4)} は BF_3 および SnCl_4 触媒によるエチレンオキシドの重合を詳しく調べている。それによると、 SnCl_4 触媒の場合はさておき、 BF_3 触媒によるエチレンオキシドの重合は非常に複雑である。すなわち少量の水を含む二塩化エチレン中で重合させると分子量はある一定値までしか増加せず、それ以後はもっぱらジオキサンが生成する。この分子量の一定値は系中の OH 基の含量によってきまる。一方、高分子量のポリエチレングリコールを BF_3 とエチレンオキシドの混合物に加えると解重合が起こって分子量はある一定値まで低下しジオキサンが生成する。このことから重合機構をつぎのように推定している。

これらのうち反応 (a) は速い反応であるが、エポキシドの塩基性が小さいため連鎖生長につれてポリエーテル鎖中のエーテル基が触媒と錯合体を作るようになり、す

ぐに重要でなくなる。反応 (b) はヒドロキシル基の酸素とエーテルの酸素の塩基性がほぼ似ているので、重合開始後少しの間は反応速度に寄与するであろうが、この反応はあまり速くなく、そのうえ鎖が長くなるにつれて重要性も次第に減少する。おそらくジ- およびトリエチレングリコールの段階でこの反応は重要であろう。したがって反応 (c-i) と (c-ii) が生長反応のおもなものと考えられる。(c-ii) の OH 基はオキソニウム塩をつくっているポリマー自体の末端基の場合もありうるわけで、この場合の反応速度は分子量に比例するとすれば生長速度は次式で表わせる。

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{EO}]}{dt} &= k_p [\text{ROH}] [\text{オキソニウムイオン}] \\
 &= \left\{ k_{p1} [\text{ROH}] + k_{p2} \times \frac{1}{M} \right\} [\text{オキソニウムイオン}]
 \end{aligned}$$

一方解重合によるジオキサンの生成は生長末端で起こる場合 (d)、とポリエーテル鎖の中間で起こる場合 (e) とある。

解重合速度は、

$$\frac{d[\text{ジオキサン}]}{dt} = k_d [\text{オキソニウムイオン}]$$

生長速度と解重合速度が等しいとすると、

$$M = \frac{k_{p2}}{k_d - k_{p1} [\text{ROH}]}$$

となり分子量 M は OH 基の含量によって変わることを一応説明できる。

1・2 アニオン触媒による段階的重合

アルコール、アミン、アルキルフェノール、高級脂肪酸などの活性水素化合物へのエチレンオキシド付加体は非イオン界面活性剤として広く使われている。これらは主としてアルカリ金属の水酸化物やアルコラートによるエポキシドの段階的付加重合によって合成されるが、その反応機構は石井⁵⁾, Patat⁶⁾, Gee⁷⁾ らにより詳細に研究されている。石井らは活性水素化合物に対するエポキシドの付加速度の研究から、つぎのような3分子からなる錯化合物の遷移状態を通る重合機構を提出した。

$$-\frac{d[\text{EO}]}{dt} = k_s [\text{ROH}] [\text{EO}] [\text{R/ONa}]$$

生成ポリマーの重合度分布は Weibull 分布⁸⁾ に従い、分布定数 c によって分布の形を決めることができる。

$$c = \frac{k_n}{k_i} \cdot \frac{K_n}{K_i}$$

この c の値は種々のアルコール-エチレンオキシド付加体について求められていて^{9), 12)} メタノールの場合を除きいずれも 2 以上の値であり、枝分かれのあるアルコールでは 5 以上の大きい値になる。一方上式で k の比はほぼ 1 に近いことがわかっている⁵⁾、 c の値は主として K の比に依存することになる。

なお Patat ら⁹⁾ もナトリウムフェノキシド触媒によるフェノールへのエチレンオキシドの付加反応でやはり 3 分子からなる遷移状態を考えている。

プロピレンオキシドのアニオン重合では一般にポリマー中にかなりの二重結合が生じる。これはつぎのような移動反応によると考えられている^{7), 10)}。

Price¹¹⁾ は固体 KOH によるプロピレンオキシドの重合が連鎖反応に進むことを認めているが、この場合にも二重結合の量は多く、つぎのようなアリルエーテルとプ

ロベニルエーテルが生じる停止反応を考えている。

1.3 配位アニオン触媒による重合

以上述べたようにエポキシドのカチオン触媒およびアニオン触媒による重合では、オキソニウムイオン重合平衡とか連鎖移動反応が起こりやすいことのためにあまり高分子量のポリマーは得られない。しかし配位アニオン触媒では高分子量のしかも立体規則性のよいポリマーが得られることが Price²⁴⁾ らによって見出されて以来、研究の対象も主としてこの種の触媒による重合に向けられている。配位アニオン触媒と考えられているものには、金属アルコキシド、有機金属化合物、 FeCl_3 -プロピレンオキシド錯合体、そのほか多数あるが、いずれもその触媒活性の主体をなすものは金属酸素結合であると考えられている。

金属アルコキシド触媒によるエポキシドの重合は、Price^{13)~15)}、石井^{16), 17)}、Borkovec¹⁸⁾ などにより研究された。それによると $\text{Al}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ 、 $\text{Al}(\text{O}t\text{-Bu})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ などが特に活性であるが、いずれも立体規則性ポリマーの生成割合は低い。重合は金属原子にエポキシドが配位し、ついでアルコラートアニオンの移動が起こって進行すると考えられる。

金属アルコキシド単独では重合速度も遅く比較的活動性は低い。これに金属ハロゲン化物特に塩化亜鉛を添加すると、重合速度、立体規則性がともに増加することが認められている^{13), 16)}。これは金属アルコキシドと塩化亜鉛とが、高活性の錯合体をつくることによるものであろう。これと、類似の現象がホウ酸およびホウ酸エステルと金属塩化物系触媒による重合の場合に顕著にみられる¹⁹⁾。なお最近アルミニウムアルコキシドの部分加水分解物がエポキシドの重合に対して有効な触媒となることが報告され^{20), 21)}、加水分解によってアルコキシドが $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 結合を含む活性の大きな触媒に変わるためであると考えられた。

ルイス酸である FeCl_3 はプロピレンオキシドと反応して、

型の化合物を生じ^{22), 23)} $\text{Al}(\text{OR})_3$ の場合と同様の配位アニオン機構でエポキシドを重合させる。Price²⁴⁾ らはこの触媒での立体規則性ポリマー生成の条件として触媒の不均一性を考え、Colclough ら^{23), 25)} もアイソタクチックポリマーの生成には少量の水が必要であることから、

触媒がさらに立体制御の大きい形に変わっていると考えたか、これに対して Corey²⁶⁾ は鉄の正八面体錯合体を用いて、立体規則性の生じる機構を説明し、必ずしも触媒の

不均一性は必要でないとしている。Gee ら²⁵⁾ はこの触媒系での重合を動力学的に検討し、プロピレンオキシドの重合の際重合初期に速度が遅いのはつぎのような反応が起こっていることによるものであるとしている。

なお最近平野ら²⁷⁾ はこの触媒でのプロピレンオキシドの重合を、静磁化率、ESR の測定から錯塩化学的な立場に立って検討し、配位アニオン機構を確かめている。鍵谷ら²⁸⁾ は MgR_2 がエチレンオキシドの重合に対して著しく活性があり、容易に極限粘度が 10 以上の高分子量ポリマーを与えることを見出しているが、 $AlEt_3$ 、 $ZnEt_2$ などの有機金属化合物の活性はさして大きくはない。しかし、ここ数年来、これらの有機金属化合物に水^{29), 30)}、アルコール^{31)~33)}、キレート剤^{34)~36)}、金属酸化物³⁷⁾ など種々の化合物を添加した系がエポキシドの重合に対してすぐれた触媒活性を示すことが多数報告されている。しかし現在のところ立体規則性のよい高分子量

のポリマーを得る条件の探索に重点がおかれていて、これらの触媒系の構造とか高活性の要因などについては種々の推測はなされているものの決定的な結論は得られていないようである。最近鶴田らは $ZnEt_2$ -ROH 系触媒においてアルコールに 9,10-ジメチロールアントラセンを用いた実験で、ポリマーの末端基を UV で測定することにより³¹⁾ 触媒中のアルコールユニットがポリマー末端に入ること、また種々の低級アルコールを用いて触媒の生成過程を IR で追跡することにより³²⁾ この系の触媒がつぎの 2 段階の反応で生成し、 $RO-Zn-OR$ 型のものが活性を有することを明らかにしている。

以上の配位アニオン触媒はエチレンオキシド、プロピレンオキシド以外にも多くの置換アルキレンオキシドの重合に対して活性がある。表-1 に種々のエポキシドから得られたポリマーの性状を示した。

高分子量のポリエチレンオキシドは比重 1.15~1.26、融点 66°C で 95% 結晶性固体として得られるか水に易溶である。ポリプロピレンオキシドは低分子量のものは水溶性であるが分子量 900 以上で水に不溶となる。アタクチックポリマーは無定形で液状であるか、アイソタクチックポリマーは 70~75°C の融点を示す結晶性固体である。表にみられるように、ポリマー主鎖に対して対称的に側鎖を導入すると結晶性の高融点ポリマーが得られる。側鎖が非対称のときは、立体配置がランダムな場合には無定形ポリマーになるが、 $FeCl_3-PO$ 、 $AlEt_3-H_2O$

表-1 種々のエポキシドのポリマーの性状

モノマー	触媒	性状	文献
エチレンオキシド	$SrCO_3$	mp 66°C, 水に可溶, 結晶性	133
プロピレンオキシド	$FeCl_3-PO$, $AIP-ZnCl_2$	mp 74°C, ベンゼンに可溶, 結晶性	22, 13
イソブチレンオキシド	$FeCl_3-PO$, $AlEt_3-Co(acac)_3$	mp 160°C, 有機溶剤に不溶, 結晶性	40, 41
トリメチルエチレンオキシド	$AlEt_3$, $BF_3 \cdot Et_2O$	粘性固体, 無定形	40
テトラメチルエチレンオキシド	$BF_3 \cdot Et_2O$	mp > 300°C 有機溶剤に不溶, 結晶性	40
2,3-ブチレンオキシド	$AlEt_3-H_2O$	{ cis mp 162°C 結晶性 trans mp 114°C 結晶性	36 36
エピフルオルヒドリン	$FeCl_3-PO$	mp 68°C 結晶性	40
エピクロヒドリン	$FeCl_3-PO$, $AlEt_3-Cr(acac)_3$	mp 119°C ベンゼンに可溶, 結晶性	40, 41
エピブromヒドリン	$AlEt_3-H_2O$	mp 112°C 結晶性	36
β -クロロメチルプロピレンオキシド	$BF_3 \cdot Et_2O$, $AlEt_3-Co(acac)_3$	mp 122°C 結晶性	41
1,1-ビスクロロメチルエチレンオキシド	$AlEt_3-Cr(acac)_3$	mp 180°C 結晶性	41
1,1-ジエチルエチレンオキシド	$AlEt_3$	樹脂状	40
エチルグリシジルエーテル	$AIP-ZnCl_2$, $AlEt_3$	ゴム状	42
ϵ -ブチルグリシジルエーテル	$AIP-ZnCl_2$, $AlEt_3$	樹脂状, 無定形	42
シクロヘキシルグリシジルエーテル	$AIP-ZnCl_2$, $AlEt_3$	mp 90°C アセトンに不溶, 結晶性	42
フェニルグリシジルエーテル	$AIP-ZnCl_2$, $AlEt_3-H_2O$	mp 220°C DMF に可溶, 結晶性	36, 134
スチレンオキシド	$FeCl_3-StO$	mp 176°C 結晶性	35, 135
1-メチル, 1-フェニルエチレンオキシド	$AlEt_3$, $BF_3 \cdot Et_2O$	液状	40
ブタジエンモノオキシド	$AlEt_3-H_2O$	mp 74°C	36

AIP アルミニウムイソプロポキシド, $Co(acac)_3$ コバルトアセチルアセトナート

などの立体制御の大きい触媒を使って得られた立体的に規則正しいポリマーでは結晶性になりうる。なお一般に得られたポリマーが立体規則性ポリマーであるかどうかは特定の溶媒に対する溶解性で判断されている。たとえばポリプロピレンオキシドでは冷アセトン不溶部がアイソタクチックポリマーであるとみなされている。最近 Boothら¹⁴²⁾はポリプロピレンオキシドのポリマーをイソオクタンあるいはヘキサンで分別し、ヘキサン中光散乱で分子量を測定したところ、分子量はほぼ同じにもかかわらず第2ビリアル係数が立体規則性の程度によって著しく変化することを見出した。ただしトルエンのような良溶媒中ではこのような変化はみられない。したがって貧溶媒中での第2ビリアル係数の値をポリマーの tacticity の尺度として用いることも可能になろう。

ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドはアルデヒドから得られるポリマーほどではないがかなり分解しやすい^{136)~137)}。これらのポリマーに対して通常みられる自動酸化による分解は、まずポリエーテル鎖が酸化されてヒドロパルオキシド基が生じ、これがラジカルの分解して主鎖の切断を起こすと考えられる。ポリプロピレンオキシドはメチル基のついた炭素位置の水素が不安定であるため酸化されやすく、そのためにポリエチレンオキシドよりも安定性が悪い。アタクチックポリプロピレンオキシドはアイソタクチックポリプロピレンオキシドよりも安定性が悪い¹³⁶⁾。これらのポリマーの安定化には酸化防止剤を加えると有効であり、*n*-プロピルガレート、*N*-フェニル- α -ナフチルアミンなどがよいといわれている⁴³⁾。

高分子量ポリエチレンオキシドであるポリオックスは水溶性フィルム、凝集剤、増粘剤および粘剤として使われ、低分子量のポリマーは非イオン界面活性剤として広く利用されている。一方ポリプロピレンオキシドは低分子量のものはポリウレタン原料として用いられ、高分子量のポリマーはかなり弾性に富んでいることからゴムとしての用途が考えられている。

1.4 光学活性ポリエーテルの合成

開環重合によって光学活性ポリエーテルを合成しようとする試みはすでに 1956 年に Price ら²⁴⁾ によって発表された。かれらは L(+)-プロピレンオキシド ($[\alpha]_D^{25} = +15^\circ$ (エーテル中)) を KOH で重合させ $[\alpha]_D^{25} = +15^\circ$ (クロロホルム中) の光学活性ポリマーを得ているが、

表-2 ZnEt₂-光学活性アルコール系触媒による DL-プロピレンオキシドの重合

アルコール	溶 媒	収率 (%)	結晶性部分 (%)	η_{sp}/C	融 点 (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ (ベンゼン中)	$[\alpha]_D^{25}$ (クロロホルム中)
(+)ボルネオール	トルエン	27.6	10.2	5.63	66~68	-5.9	+7.4
(+)ボルネオール	ヘキサン	25.0	10.6	3.30	64~66	-4.9	+6.1
(+)ボルネオール	ベンゼン	30.0	11.3	3.65	66~67	-3.7	+2.5
(-)メントール	ベンゼン	17.3	2.7	0.59	63~65	-3.6	+4.2

DL-モノマーから光学活性ポリマーを得ることには成功していない。最近鶴田ら⁴⁴⁾ は ZnEt₂-光学活性アルコール系触媒を用いて DL-プロピレンオキシドからある程度の光学活性を持ったポリマーを得た。表-2 にその結果を示す。得られたポリマーのうち非晶性部分は光学活性を示さない。また回収した未反応プロピレンオキシドの旋光度は (-) であったので、(+) モノマーが優先的に重合して、光学活性ポリマーを生じたことが確かめられた。この種の触媒を用いてラセミ体のエピクロロヒドリンおよびスチレンオキシドから光学活性ポリマーを合成するのにも成功している⁴⁵⁾。一方古川ら⁴⁶⁾ は ZnEt₂-水系触媒に光学活性のアルコール、たとえば *d*-ボルネオールを併用して DL-プロピレンオキシドから $[\alpha]_D^{25} = +2.5^\circ$ (ベンゼン中) の光学活性ポリマーを得た。

これに反して Price ら⁴⁷⁾ はまず L-プロピレンオキシドを Al(O i Pr)₃-ZnCl₂ 系触媒あるいは ZnEt₂-水系触媒で重合させ、これに DL-プロピレンオキシドを加えて光学活性のポリマーを得ようとしたが、生じたポリマーの光学活性は DL-プロピレンオキシドを加える前に触媒についたポリマーが有していた光学活性をもとにして下図より算出した値以上にはならず、目的は達せられなかった。

これらの結果から不整誘導による光学活性ポリマーの生成反応が触媒のどういう性質に基づくものかについて明確な結論を下すことはまだ困難で、今後の成果が待たれる。

2 4 員環エーテルからのポリマー

オキサシクロブタン (オキセタン) はカチオン触媒によって容易に重合するが、高温で重合させると環状4量体が著しく生成することが認められた⁴⁸⁾。この4量体はエポキシドの重合の場合と同じようにオキソニウムイオンから生じるものと考えられる。置換オキセタンのうち特に 3,3-ビスクロロメチルオキセタンのポリマーがベントンとして有名で、Farthing^{50), 51)} 以来多くの報告があり^{52)~56)}、Hercules 社の特許も多い⁵⁷⁾。このモノマーは BF₃、AlEt₃-H₂O などのカチオン系触媒のほか AlEt₃、AlH₃、Al(OR)₃ のようなアニオン系触媒でも 120~200°C の高温であれば重合する。ポリマーは融点 180°C の高結晶性物質で室温では通常の有機溶剤には不溶、高温で *o*-ジクロロベンゼン、シクロヘキサノンなどに可溶である。このポリマーは化学的には熱安定性、耐薬品性がすぐれており溶融紡糸もでき、機械的にはポリエチレ-

表-3 種々の置換オキセタン のポリマーの性状

(a) 対称オキセタン		$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -(\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-)_n \\ \\ \text{R}' \end{array}$		
R	R'	性 状	融点 (°C)	文 献
H	H	ワックス状, ベンゼンに可溶	35	48,52,58
CH ₃	CH ₃	結晶性, ベンゼンに可溶	47	85,51,58
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		170	58
CH ₂ F	CH ₂ F		135	53,85
CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	結晶性	180	15,53,58
CH ₂ Br	CH ₂ Br		220	51,58
CH ₂ I	CH ₂ I		290	51,58
CH ₂ CN	CH ₂ CN	樹脂状, エタノール, アセトンに可溶	—	51,58
CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ COCH ₃	無定形	—	51,58
CH ₂ OH	CH ₂ OH	結晶性, 水に不溶	>280	51
CH ₂ OC ₂ H ₅	CH ₂ OC ₂ H ₅	結晶性, 水に不溶	83	51
CH ₂ OC ₆ H ₅	CH ₂ OC ₆ H ₅	無定形	85	51
-CH ₂ OC(CH ₃) ₂ OCH ₂ -		無定形, ベンゼンに可溶	—	51
-CH ₂ OCH ₂ -			>300	58
-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		結晶性	152	49
-CH ₂ CH ₂ -		結晶性	45	49
(b) 非対称オキセタン				
R	R'	性 状	融点 (°C)	文 献
H	CH ₃	ワックス状, ベンゼンに可溶	—	48,52
CH ₂ Cl	CH ₃	ゴム状	—	48,52
CH ₂ Cl	C ₂ H ₅		120	57,58
CH ₂ Cl	CH ₂ F		95	58
CH ₂ Cl	CH ₂ Br		180	58
CH ₂ Cl	CH ₂ I		220	58
CH ₂ Cl	CH ₂ CN	樹脂状	—	58
CH ₂ Cl	CH ₂ OH	樹脂状	—	51,58
CH ₂ Cl	CH ₂ OCOCH ₃	無定形, 水に不溶	72	51,58
CH ₂ Cl	CH ₂ OCH ₃	ベンゼンに可溶	70	57
CH ₂ Br	C ₂ H ₅		130	58
C ₂ H ₅	CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	液 状	—	141
-CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂ -		結晶性	102	49
-CH-CH=CHCHCH ₂ - CH ₂		結晶性	190	49
-CHCH ₂ CH ₂ CHCH ₂ - CH ₂		結晶性	208	49
-CHCH ₂ CH ₂ CHCH ₂ - CH ₂ CH ₂		結晶性	290	49
-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -		結晶性	165	49

ンとナイロンの中間の性質をもち、電気的にはテリレンの性質に近いといわれている。最近林、渡辺ら⁵⁸⁾は 19 種類の 3,3-ビス置換オキセタンの放射線重合を行ない、置換基の原子半径および双極子能率と重合性との関係づけている。表-3 に種々の置換オキセタンの性状をまとめて示した。結晶性ポリマーになるには分子の対称性が重要な因子になっていることがわかる。

3 5 員環エーテルからのポリマー

テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどの 5 員環エーテルはカチオン触媒によってのみ重合可能である。テトラヒドロフランの重合は Meerwein ら⁵⁹⁾によって詳しく研究された。BF₃, AlCl₃ などのルイス酸単独では重合しないが, R₃⊕OBF₄⊖ などのトリアルキルオキソニウム塩を用いると容易に重合する。さらにルイス酸にエチレンオキシド, プロピレンオキシドなどのエポキシド, 塩化アセチル, 無水酢酸などを共触媒として使うと効果がある。最近これらの共触媒以外にトリオキサン, ジケテン, プロピオラクトンなども有効であることが見出され⁶⁰⁾, また AlEt₃ に塩化アセチル, エピクロルヒドリンなどを用いて高分子量のポリテトラヒドロフランを得ることも報告されている⁶¹⁾。これら共触媒の作用はルイス酸あるいは AlEt₃ と反応してカルボニウムイオンを生じることによるものであろう。

Burrow ら⁶²⁾は BF₃-テトラヒドロフラン錯合体触媒をモノマーに対して 5~20% と多量に用いてテトラヒドロフランの重合を行ない分子量 40 万以上のポリマーを得, Muettetries⁶³⁾は PF₅ 触媒で分子量 30 万の高重合体を得ている。ポリテトラヒドロフランは比重 1.08 でエーテル, ベンゼンに易溶であり軟化点は約 40°C で低く, そのままでは実用にならないが, 低分子量のポリマーはポリウレタンの原料として利用されている。なお宮川ら⁶⁴⁾は P₂O₅ の存在下に AlEt₃, ZnEt₂ などを触媒としてシクロヘキサランに不溶の主鎖にリン酸エステル型の構造を含む軟化点の高いポリマーを得たと報告している。

1,3-ジオキソランは BF₃⁶⁵⁾, HClO₄-(CH₃CO)₂O⁶⁶⁾, AlEt₂Cl⁶⁷⁾ などで重合し, エチレンオキシド単位とホルムアルデヒド単位が交互に連なった融点 50~55°C の結晶性ポリマーになるが, ホルマル構造から予期されるように酸に対しては不安定である。置換テトラヒドロフラン⁶⁸⁾および置換 1,3-ジオキソラン⁶⁹⁾の単独重合体はいままで得られていない⁶⁹⁾。しかし Cambell⁷¹⁾らは一種のジ置換テトラヒドロフランと考えられる 7-オキサビシクロ [2.2.1] ヘプタンおよびその誘導体を FeCl₃-SOCl₂, PF₅ 触媒などで重合させ高融点のポリマーを得た。これはおそらくブリッジ構造によるヒズミが重合によって解放されるためであろう。

これら生成ポリマーが trans-1,4-シクロヘキサン構造からなることから、重合の遷移状態はカルボニル中間体よりもオキソニウムイオン中間体であると考えられる。

Bodenbener⁷⁰⁾ は 1,4,6-トリオキサスピロ (4,4) ノナンを $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 触媒で開環重合させてエチレンオキシドと γ -ブチロラクトンの 1:1 交互共重合体を得た。

4 6 員環エーテルからのポリマー

テトラヒドロピラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンは単独重合しにくい、トリオキサンはルイス酸などの典型的なカチオン触媒によって容易に重合する⁷³⁾。Kern⁷⁵⁾ らは BF_3 触媒によるトリオキサンの重合を動力学的に調べ、水が共触媒作用をもたないことからつぎのようなカルボニウムイオンによる機構を提出した。

オキソニウムイオン (I) が開環して生じるカルボニウムイオン (II) は (II') との共鳴により安定化されるのでトリオキサンはテトラヒドロフランなどの環状エーテルよりも開環が容易であると考えられる。トリオキサンを BF_3 触媒で重合させるときには明らかに誘導期がみられるが、このことは (II') から (IV) への解重合がまず優先して起こりホルムアルデヒドが生成し、ある平衡濃度に達するとポリマーの生長反応が起こるとして説明された。上の機構にみられるように Kern らは生長鎖が Zwitterion の型であると考えているが、岡村ら⁷⁶⁾ は

表-4 収率および分子量の重合時間依存性⁷⁴⁾
60°C, シクロヘキサン中, $\text{FeCl}_3 \cdot 4 \times 10^{-2} \text{ mol}\%$

重合時間 (min)	重合率 (%)	$\bar{M}_n$
3	25	100,000
10	30	48,000
55	36	27,000
1,800	52	3,000

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ での重合において重合系中の誘電率の測定からはイオン対 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{O} \sim \text{OCH}_2^+ : \text{BF}_3\text{OC}_2\text{H}_5^-$ を推定している。

さらに興味あることは表-4 に示すように長時間重合させたときにみられる著しいポリマーの分解反応である。このような主鎖の切断反応は MgR_2 によるエチレンオキシドの重合においてルイス酸や第一、第二アミンを加えたときにも顕著に起こることが観察されている²⁸⁾

トリオキサンの重合は溶液重合のほかに固相イオン重合⁷⁷⁾、固相放射線重合⁷⁸⁾ も行なわれているし、スチレン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサンなどとの共重合の試みもある⁷³⁾。

5 カルボニル化合物からのポリマー

5.1 アルデヒドからのポリマー

アルデヒド類はカチオン触媒、アニオン触媒、配位アニオン触媒いずれでも重合する。ホルムアルデヒドの重合は Staudinger の研究以来数多くの報告があり、重合触媒も多種多様である。最近では Enikalopyan⁷⁹⁾、Macháček ら^{80), 81)} によりアミン触媒による動力学的な研究も行なわれている。

アセトアルデヒドも Travers, Letort の凍結重合をはじめ多くの研究がなされてきた。ルイス酸⁸⁴⁾ やポリリン酸-アミン系触媒などのカチオン触媒はいずれも活性は大きい生成ポリマーの重合度は比較的小さい。Karal は pK_a 8 以上のトリアルキルホスフィンが有効であると述べている⁸⁶⁾。アルミナ⁸⁷⁾ やシリカ⁸⁸⁾ などではアタクチックポリマーしか得られないが、アルミナ- ZnEt_2 系触媒ではアイソタクチックポリマーとアタクチックポリマーとからなるステレオブロックポリマーが生じることが見出されている⁸⁹⁾。古川⁹⁰⁾ らはアルミナ、金属アルコキシドの部分加水分解物および金属アルコキシドへのアセトアルデヒドの吸着状態を IR のカルボニル基の吸収位置のシフトから測定し、もっとも強く吸着が起こるアルミナではアタクチックポリマーが中程度の吸着が起こる部分加水分解物ではステレオブロックポリマー、吸着がもっとも弱い金属アルコキシドではアイソタクチックポリマーが生じることを示した。AlEt₃、ZnEt₂ などの有機金属化合物を触媒にするとアイソタクチックポリマーが得られるがその割合はあまり大きくはない^{82), 83)}。しかし室温でアセトアルデヒドに触媒を加えてのち低温重合させるとか⁹²⁾、水^{91), 93)} やアルコール⁹⁴⁾ を有機金属触媒に添加するとアイソタク

チックポリマーの生成量が増す。

炭素数が 3 以上のアルデヒドの重合については、高圧重合⁹⁶⁾、有機金属化合物^{82), 83), 97), 98)}、金属アルコキシド⁸⁴⁾、ルイス酸⁸³⁾などの触媒による重合例があり、一般に低温で有機金属および金属アルコキシドを用いると結晶性のポリマーが得られる。

これらアルデヒドから得られたポリマーは通常安定性が悪く容易に分解するのが欠点である。ポリオキシメチレンの分解反応はつぎの 5 種類が考えられる^{73), 138)~140)}。

i) 末端からの解重合。約 100°C から起こる。

ii) ヒドロペルオキシドのラジカル分解による主鎖の切断。約 170°C から起こる。

iii) 分解で生じたホルムアルデヒドの酸化生成物であるギ酸による主鎖の切断。→ v)

iv) 熱による主鎖のラジカル分解。270°C 以上で起こる。

v) 加水分解

ポリアセトアルデヒドは側鎖のメチル基のためにヒドロペルオキシドができやすくポリオキシメチレンよりも一層不安定である¹²⁶⁾。

アルデヒドのポリマーの安定化には、末端基をアセチル化またはエーテル化して末端からの解重合を防ぎ、酸化防止剤やラジカル禁止剤を加えて自動酸化分解を抑えることが行なわれている。最近ではアルデヒドとオレフィンとのブロック共重合¹⁰⁰⁾やエポキシドとの二段共重合⁹⁵⁾により安定性のよいポリマーを得ようとする試みもなされている。

デルリンは高分子量のポリオキシメチレンジアセテートに少量の安定剤を加えたもので、比重 1.40~1.45、常温では有機溶媒に不溶であり 190°C で溶融紡糸ができ繊維としてもすぐれた性質を持っている。また成形品の強度が強いので各種歯車、カム、電気材料など利用範囲は広い。アセトアルデヒドなどその他のアルデヒドからのポリマーはまだ実用化されていないがゴム状物質としての利用が考えられよう。

5.2 ジアルデヒドの環化重合によるポリマー

ジビニル化合物の分子間分子内重合によって主鎖に環状単位を持つ直鎖状ポリマーが得られることはよく知られているが、最近では α, ω ジアルデヒドあるいは α, ω ジエポキシドについてもこのような環化重合による可溶

性ポリマーの合成が試みられている。たとえばグリタルアルデヒドからは主鎖にテトラヒドロピラン環を有するベンゼンに可溶のポリマーが得られている^{101)~104)}。

この重合はつぎのように進む。

このほか β -フェニル、および β -メチルグリタルアルデヒド^{103), 105)}、コハク酸ジアルデヒド¹⁰⁶⁾などの α, ω ジアルデヒドや 1,5-ヘキサジエンオキシド¹⁰⁷⁾、オルトビス(エポキシエチル)ベンゼン¹⁰⁷⁾などのジエポキシドから同様な環化重合によって可溶性ポリマーを得ようとする試みもある。しかしいずれにせよ現在の段階では完全に分子間分子内重合を行なわせることは困難であってかなりの 1,2 重合やクロスリンクが起こることは避けられない。

5.3 ケトンからのポリマー

以上述べたアルデヒド類は比較的容易に重合するが、ケトン類は一般に非常に重合しにくい。Kargin ら¹⁰⁸⁾はアセトンと Mg の蒸気を高真空下で液態窒素で冷却した器壁に凝縮させてゴム状のポリアセトンを得、岡村ら¹⁰⁹⁾は低温放射線重合で弾性ポリマーを得ているが、いずれも安定性が悪く室温に放置するとすみやかにアセトンに分解する。これに反し古川ら¹¹⁰⁾は α -オレフィンの共存下に AlEt_3 - TiCl_4 などでアセトンを重合させ、融点 58~60°C の結晶性ポリマーを得た。このポリマーは窒素下 200°C でも安定であり、ポリマーのフィルムは透明で冷延伸が可能である。なお安定化のために加えられた α -オレフィンはランダムにポリマー中に入っているのではなくブロックとして入っていることが示されている。

Natta の報告以来注目されているジメチルケテンの重合は、モノマーが重合可能な二重結合とカルボニル基を持つために生成ポリマーの構造もポリアセタール、ポリエステル、ポリケテンの 3 種があって複雑であり、重合条件とこれら生成物の構造との関係が、検討されている^{112)~115)}。一種のポリエーテルであるポリアセタールは融点 125°C の結晶性固体であり、DMF、DMSO などの極性溶媒中で $\text{K}^{\oplus}$ 、 $\text{Na}^{\oplus}$ を対イオンとするアニオン重合触媒を用い、しかも触媒濃度の低い場合に選択的に得られるが、常に少量のポリエステルが同時に生成する¹¹⁵⁾。

6 環状エーテルの共重合

ここ 2~3 年のうちに環状エーテル相互の、あるいは環状エーテルと環状エステルおよびビニル化合物との共

るポリエーテルの合成について簡単に記述した。放射線による重合についてはほとんどふれなかったし、Price ら⁷²⁾ の縮合反応によるポリエーテルの合成法など紙数の都合で割愛した。ポリエーテルは一般に安定性が悪いために 2,3 の場合を除いて実用化が妨げられているが、近い将来必ず解決されることであろうし、原料面からみても石油化学の発展とともに非常に有利であることから今後大いに工業的開発が期待され、同時に複雑な触媒による立体規則性ポリマーの生成機構の解明など学問的な面での進展も望まれる。

(昭和 38 年 7 月 12 日受理)

文 献

- 1) A.M. Eastham, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **2**, 18 (1960)
- 2) D.J. Worsfold, A.M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 899 (1957)
- 3) D.J. Worsfold, A.M. Eastham, *ibid.*, **79**, 900 (1957)
- 4) G.A. Lateremoille, G. Merrall, A.M. Eastham, *ibid.*, **82**, 120 (1960)
- 5) 石井ら, 工化, **61**, 358, 1473, (1958); **62**, 86, 413, 1051 (1959); **63**, 1387, 1751, 2177 (1960); **64**, 1583 (1961); **65**, 360, 945, 1041, 1363 (1962); **66**, 355 (1963)
- 6) F. Patat *et al.*, *Monatsh. Chem.*, **83**, 322 (1952); **87**, 483 (1956); *J. Polmer Sci.*, **12**, 489 (1954); *Makromol. Chem.*, **37**, 1 (1960)
- 7) G. Gee, W.C.E. Higginson, G. Meral, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1345; **1961**, 4298
- 8) B. Weibull, B. Nycander, *Acta. Chem. Scand.*, **8**, 847 (1954)
- 9) E. Goldish, *J. Chem. Edu.*, **36**, 408 (1959)
- 10) D.M. Simons, J.J. Verbanc, *J. Polymer Sci.*, **44**, 303 (1960)
- 11) L.E. St. Pierre, C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3482 (1956)
- 12) 長瀬, 坂口, 工化, **63**, 588 (1960); **64**, 1043 (1961)
- 13) M. Osgan, C.C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959)
- 14) R.A. Miller, C.C. Price, *ibid.*, **34**, 161 (1959)
- 15) P.E. Ebert, C.C. Price, *ibid.*, **46**, 455 (1960)
- 16) 石井, 関口, 服部, 工化, **64**, 1497 (1961)
- 17) 岡田, 林, 山下, 石井, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 18) A.B. Borkovec (Dow), *U.S.*, 2,844,545; 2,861,962; 2,873,258 (1958)
- 19) 山下, 宮川, 高分子討論会 (1962); 日化 16 年会 (1963)
- 20) 古川, 三枝, 加藤, 日化 15 年会 (1962)
- 21) 石井, 山下, 鷺見, 高分子, **20**, 403 (1963)
- 22) M.E. Pruitt, J.M. Baggett (Dow), *U.S.*, 2,706,181, 2,706,182 (1957)
- 23) R.O. Colclough, G. Gee, W.C.E. Higginson, J.B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **34**, 171 (1959)
- 24) C.C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690, 4787 (1956)
- 25) G. Gee, W.C.E. Higginson, J.B. Jackson, *Polymer*, **3**, 231 (1962)
- 26) E.J. Corey, *Tetrahedron Letters*, **1959** (2), 1
- 27) 平野, 米田, 牧島, 日化 15 年会 (1962); 高分子討論会 (1962)
- 28) 鍵谷, 清水, 八田, 福井, 高分子討論会 (1962); 高分子学会第 12 年次大会 (1963) ほか
- 29) R.O. Colclough, G. Gee, A.M. Jagger, *J. Polymer Sci.*, **48**, 273 (1960)
- 30) 古川, 三枝, 三井, 渡辺, 日化 15 年会 (1962)
- 31) 井上, 古賀, 鶴田, 古川, 日化 15 年会 (1962)
- 32) 石森, 井上, 鶴田, 古川, 日化 15 年会 (1962); 高分子研究発表会, 大阪 (1962)
- 33) K.T. Garty, T.B. Gibb, Jr., R.A. Clendinning, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 85 (1963)
- 34) 神原, 高橋, 高分子学会第 11 年次大会 (1962); 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 35) 谷, 小国, 岡本, 日化 16 年会 (1963); 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 36) E.J. Vandenberg, *J. Polymer Sci.*, **47**, 486 (1960)
- 37) 岡崎, *Makromol. Chem.*, **43**, 84 (1961); 工化 **64**, 342, 346 (1961)
- 38) L.A. Bakalo, B.A. Krentsel, V.A. Topchiev, *Vysoko. Soed.*, **4**, 1361 (1962)
- 39) 紙尾, 児島, 大門, 日化 15 年会 (1962)
- 40) 石田, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 727, 924 (1960)
- 41) 神原, 高橋, *Makromol. Chem.*, **58**, 226 (1962)
- 42) 岡田, 藤井, 山下, 石井, 工化, **66**, 115 (1963)
- 43) Union Carbide Co., *Ger.*, 1,082,733 (1959)
- 44) 井上, 鶴田, 古川, *Makromol. Chem.*, **53**, 215 (1962)
- 45) 石森, 鶴田, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 46) 古川, 三枝, 安久津, 渡部, 日化 16 年会 (1963); 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 47) N.S. Chu, C.C. Price, *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 1105 (1963)
- 48) J.B. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 542, 547
- 49) T.W. Cambell, V.S. Foldi, *J. Org. Chem.*, **26**, 4654 (1961)
- 50) A.C. Farthing, R.J.W. Reynolds, *J. Polymer Sci.*, **12**, 503 (1954)
- 51) A.C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3648
- 52) 神原, 簗野, *J. Polymer Sci.*, **27**, 284 (1958); **95**, 275 (1959)
- 53) 神原, 簗野, 工化, **59**, 77 (1956); **60**, 1585 (1957); **61**, 904 (1958)
- 54) 秋吉, 麻生, 田中, 工化, **63**, 541 (1960)
- 55) V.A. Kropachev, B.A. Dolgoplosk, N.M. Geller, Y.M. Rosinoer, *Vysko. Soed.*, **1**, 1844 (1959)
- 56) T.W. Cambell, *J. Org. Chem.*, **22**, 1029 (1957)
- 57) Hercules Powder Co., *U.S.*, 2,722,340; 2,722,492; 2,722,493; 2,722,520 (1955) *et al.*
- 58) 林, 渡辺, 坂本, 中山, 岡村, 高分子討論会 (1962)
- 59) H. Meerwein, D. Delfs, H. Marshel, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960)
- 60) 三枝, 今井, 古川, *Makromol. Chem.*, **54**, 218 (1962)
- 61) 三枝, 今井, 平井, 古川, 高分子学会第 11 年次大会 (1962)
- 62) R.C. Burrow, B.F. Crowe, *J. Appld. Polymer Sci.*, **6**, 465 (1962)
- 63) E.L. Muettterties (du Pont), *U.S.*, 2,856,370 (1958)
- 64) 山下, 芹沢, 宮川, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 65) W.F. Gresham (du Pont), *U.S.*, 2,394,910 (1945)
- 66) 岡田, 工化, **65**, 691 (1962)
- 67) 岡田, 石井, 日化 16 年会 (1963)
- 68) C.L. Hamermesh, V.E. Hawry, *J. Org. Chem.*, **26**, 4748 (1961)
- 69) F.S. Dainton, T.R.E. Delvin, P.A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1710 (1955)
- 70) K. Boddenbenner, *Ann.*, **633**, 183 (1959)
- 71) E.L. Wittbecker, H.K. Hall, Jr., T.W. Cambell,

- J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1218 (1960)
- 72) C.C. Price *et al.*, *ibid.*, **82**, 3632 (1960); *J. Polymer Sci.*, **49**, 267 (1961)
- 73) W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, *Angew. Chem.*, **73**, 177 (1961)
- 74) V. Jaacks, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **62**, 1 (1963)
- 75) W. Kern, V. Jaacks, *J. Polymer Sci.*, **48**, 399 (1960)
- 76) 岡村, 東村, 富川, 工化, **65**, 712 (1962)
- 77) 岡村, 東村, 武田, *Makromol. Chem.*, **51**, 217 (1962)
- 78) 林, 北西, 西井, 岡村, *Makromol. Chem.*, **47**, 237 (1962)
- 79) N.S. Enikalopyan, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1301 (1962)
- 80) Z. Machacek, J. Mejzlik, J. Pac, *J. Polymer Sci.*, **52**, 309 (1961)
- 81) J. Mejzlik, J. Mencikova, Z. Machacek, *Vysoko. Soed.*, **4**, 769, 779 (1962)
- 82) 古川, 三枝, 藤井, *Makromol. Chem.*, **37**, 149 (1960)
- 83) G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, I.W. Bassi, *Makromol. Chem.*, **37**, 156 (1956)
- 84) O. Vogel, *J. Polymer Sci.*, **46**, 261 (1960)
- 85) 宮川, 山本, 工化, **65**, 390 (1962); 高分子討論会 (1962)
- 86) J.N. Koral, B.W. Song, *J. Polymer Sci.*, **54**, S 34 (1961)
- 87) 古川ら, *Makromol. Chem.*, **33**, 32 (1959); *J. Polymer Sci.*, **36**, 546 (1959); 工化, **62**, 1925 (1959)
- 88) K. Weiselmel, W. Schmiedel, *Makromol. Chem.*, **51**, 39 (1962)
- 89) 藤井, 古川, 三枝, *ibid.*, **40**, 226 (1960)
- 90) 藤井, 三枝, 古川, 工化, **65**, 695 (1962)
- 91) 三枝, 藤井, 藤井, 古川, *Makromol. Chem.*, **55**, 232 (1962)
- 92) 石田, 高分子化学, **18**, 187 (1961)
- 93) 石田, *J. Polymer Sci.*, **62**, 1 (1962)
- 94) 藤井, 三枝, 古川, 和才, 高分子研究発表会, 大阪 (1962)
- 95) 藤井, 藤井, 三枝, 古川, 工化, **66**, 846 (1963)
- 96) A. Novak, E. Whalley, *Can. J. Chem.*, **37**, 1710 (1950)
- 97) 紙尾, 児島, 大門, 工化, **66**, 246 (1963)
- 98) 祖父江, 久保田, 日化 15 年会 (1962); 高分子討論会 (1962)
- 99) 祖父江, 斎藤, 工化, **65**, 1630 (1962)
- 100) 太田, 三枝, 古川, 高分子学会第 11 年次大会 (1962)
- 101) C.G. Overberger, S. Ishida, H. Dingsdorf, *J. Polymer Sci.*, **62**, S 1 (1962)
- 102) W.W. Moyer, Jr., D.A. Grem, *Polymer Letter* **1**, 29 (1963)
- 103) K. Meyersen, R.C. Schultz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **58**, 204 (1962)
- 104) 麻生, 相戸, *ibid.*, **58**, 195 (1962)
- 105) 麻生, 相戸, 日化 16 年会 (1963)
- 106) 麻生, 相戸, 吉田, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 107) 麻生, 相戸, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 108) V.A. Kargin, V.A. Kananov, V.P. Zubov, I.M. Paisov, *Doklady. Akad. Naul S.S.S.R.*, **134**, 1098 (1960)
- 109) 岡村, 林, 森, 中村, 高分子学会第 10 年次大会 (1961)
- 110) 太田, 真壁, 三枝, 古川, 日化 15 年会 (1962)
- 111) G. Natta, G. Mazzanti, G.F. Pregaglia, M. Binaghi, *Makromol. Chem.*, **44~46**, 537 (1961)
- 112) G. Natta, G. Mazzanti, G.F. Pregaglia, M. Binaghi, M. Grambini, *ibid.*, **51**, 148 (1962)
- 113) G.F. Pregaglia, G. Mazzanti, M. Binaghi, *ibid.*, **48**, 234 (1961)
- 114) 山下, 布本, *ibid.*, **58**, 244 (1962); 工化, **66**, 467 (1963)
- 115) 山下, 三浦, 中村, 高分子学会第 11 年次大会 (1963)
- 116) L. Höhr, H. Cherdron, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **52**, 59 (1962)
- 117) 福田, 垣内, 日化 16 年会 (1963)
- 118) 三枝, 多田, 古川, 日化 16 年会 (1963)
- 119) 多田, 三枝, 古川, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 120) 三枝, 今井, 平井, 古川, 高分子学会第 11 年次大会 (1962)
- 121) W.J. Murbach, A. Adicoff, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 772 (1960)
- 122) 石井, 関口, 川上, 水谷, 工化, **65**, 979 (1962)
- 123) 石田, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 731 (1960)
- 124) 石垣, 庄野, 八浜, 日化 16 年会 (1963)
- 125) 藤尾, 鶴田, 日化 16 年会 (1963)
- 126) G. Delzenne, G. Smets, *Makromol. Chem.*, **18**, 82 (1956); **23**, 16 (1957)
- 127) 岡村, 林, 渡辺, 工化, **65**, 740 (1962)
- 128) 三枝, 今井, 平井, 古川, 工化, **65**, 699 (1962)
- 129) 山岡, 林, 岡村, 藤原, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 130) 山下, 津田, 石川, 清水, 高分子学会第 12 年次大会 (1963)
- 131) S. Searles, M. Jamres, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3704 (1951); **75**, 2775 (1953)
- 132) E.M. Arnett, C.Y. Wu, *ibid.*, **84**, 1684 (1962)
- 133) F.N. Hill, E.E. Bailey, Jr., J.T. Fitzpatrick, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958)
- 134) A. Noshay, C.C. Price, *J. Polymer Sci.*, **34**, 153 (1959)
- 135) J.A. Blanchette (Monsanto), *U.S.*, 2,916,463 (1959)
- 136) S.L. Madorsky, S. Straus, *J. Polymer Sci.*, **36**, 183 (1959)
- 137) C.W. McGay, Jr., *ibid.*, **46**, 51 (1960)
- 138) J. Mejzlik, *Makromol. Chem.*, **59**, 184 (1963)
- 139) W. Kern, H. Cherdron, *ibid.*, **40**, 101 (1960)
- 140) H. Cherdron, L. Höhr, W. Kern, *ibid.*, **52**, 48 (1962)
- 141) H. Schnell, J. Nentuig (Bayer), *Brit.* 789415 (1957)
- 142) C. Booth, M.J. Jones, E. Powell, *Nature*, **196**, 772 (1962)