デンプンの科学と デンプン粒の特性

鈴木 繁 男*

1. はじめに

筆者は阪大教授二国二郎博士と協力して、デンプン研究懇談会 (Starch Round Table) を昭和 35 年に組織した。これはアメリカのコーンスターチ関係の大デンプン会社が共同に出資したトウモロコシ工業研究財団 (Corn Industries Research Foundation) で、各大学または公立研究所の学者に研究費を提供して、トウモロコシ工業の基礎研究を行なっている活動の一つとして、すでに 20 年以上前から行なわれているデンプン円卓会議の日本版である。

アメリカの会議に二国教授が出席して、うちとけた討議と、学者と産業界の技術者が腹藏のない意見を交換する協調ぶりに大いに共鳴して帰国後、その日本版をぜひ組織し、将来の産学協同の礎石にしたいというので、筆者らが協力して現在まで 5 回を重ねている。この会には、全国の大学、国および地方の試験研究機関のデンプンの研究者、諸会社のトップクラスの技術者が集って、3~4 日間ホテルで缶詰になって、デンプンの基礎および応用面の諸問題について熱心な討論をたたかわしている。

昨年 6 月に行なわれた第 5 回の席上で、北大教授中川鶴太郎博士がおもしろいことを言われた。自分はデンプンのレオロジーの研究を行なっているが、デンプンは高分子のなかでも特にむずかしいので、レオロジーの研究者は、天然ゴムや CMC または PVA などのような、解析のしやすい対象に取組みたがる傾向がある。いい換えれば、レポートになりやすいテーマにとりつきたがるようだ。自分などその意味で変り者であろうが、デンプンのレオロジーは、むずかしいなかにやればやるほどおもしろ味が出てくるという趣旨であったと思う。われわれもよく、デンプンの研究はドロ沼のようなものだと言っている。これと思いを合わせて実に興味深くお聞き

した次第である。しかしドロ沼のようだとはいうものの、その不思議な魅力には、いったんとらえられるとなかなか離れがたいものがあって、筆者もデンプンをいじりはじめてから 20 年を越えてしまった。これはこれまでの諸外国の研究者の業績を見てもその感が強い。たとえばデンプン粒が膨潤してノリ化する過程を何年もかかって映画にとったり^{1),2)}、デンプン粒をたんねんに 0.2~0.05 μ 程度の薄片にして、電子顕微鏡で連続写真をとってデンプン粒の微細構造を検討したり³⁾、とにかく根気のいる仕事で、よほどデンプンにほれこまねばできないことであろう。

本稿では、与えられた枚数もわずかで、デンプンの高分子の性質のすべてをいいつくすわけにゆかぬので、編集者から“単なる教科書的な内容にとどまらず、夢とか Philosophy がにじみ出た内容にして欲しい”というむずかしいご注文もあるので、デンプンの粒子に関する問題にしぼって、筆者の考え方などおりまぜながら筆を進めてみたい。

2. デンプンの工業原料としての性格

筆者は、デンプンまたはブドウ糖のような炭水化物の化学および利用について大学の学生に講義するときに、好んで次の言葉を冒頭に述べている。石油化学 (Petrochemical) は世界的に大発展しているが、これはしょせん大古から蓄積された資源を、なしくずしに利用しつつ消耗しているわけである。これに対して木材を総合利用しようとする、いわば木材化学 (Lignochemical) というべき分野が、アメリカやヨーロッパで注目され、日本でも企業化の試みがなされたことがある。しかし木材をこの目的に利用しようとするれば、それに必要な材料を得るためには、早くても 3~4 年またはそれ以上の期間が必要である。しかしデンプンを原料としたブドウ糖から出発する総合利用は、ブドウ糖化学 (Glucochemical) といいうるかもしれないが大きな将来性がある。その理由は、デンプンは当然のことながら、太陽エネルギーを最も能率良く固定して得られる高分子化合物だからで

* Shigeo Suzuki 農林省食糧研究所園芸食品部長・農博

Present Status of the Starch Science Mainly on the Characteristics of Starch Granule

ある。しかも太陽、地球、炭酸ガス、水の共同により栽培農業が行なわれている限り、枯渇する心配はない。また木材を原料とした木材化学工業では、その主成分であるヘミセルロース、セルロース、リグニンを手ざわりよく分離せねばならず、このことは化学工学的にもいろいろ困難な点がある。ところがデンプンは他の不純物が少ないので、容易に、したがって安いコストで、かなり高純度の状態で分別できる特長がある。価格もキログラムあたり 40~60 円程度で、工業原料としての適格性は十分に持っている。ところでこれまでのデンプンは、ほとんど大部分が食糧または食品原料として消費されてきた。

すなわち、わが国は諸外国に比較しても有数なデンプン生産国である。すなわち年次によりかなりの変動はあるがサツマイモデンプン 65~75 万トン、ジャガイモデンプン 16~20 万トン、小麦デンプン 5~8 万トン、コーンスターチ 15~25 万トン、計 100~125 万トンでありかなりの数量である（10 万トンが約丸ビル 1 杯分の容積に相当する）。今後の方向として、サツマイモデンプンは主としてブドウ糖その他の低分子の糖類生産を目的とした加水分解面へ利用され、ジャガイモデンプンのかなりと、小麦デンプン、コーンスターチの大部分は、高分子的特性を利用した消費面への用途がますます拡大される傾向である。これら各種のデンプンは、種類によりその高分子的な特性が種々異なり、これまではその独特の物性に応じた利用面が開発されてきた。今後

はデンプン本来の高分子の性質を化学的に改変した、いわゆる化工デンプン、デンプン誘導体が各方面に利用されるすう勢であり、さらにはデンプンの二つの成分、すなわちアミロースとアミロペクチンに分別して、それぞれの化学的特性を利用した各種の用途面が急激に進展しつつあるのが現状である。

デンプンは植物が次代の幼植物のために用意した貯蔵物質であるから、セルロースなどの高分子に比して、非常に変化を受けやすい性質がある。そこでたとえばアミラーゼや酸などで容易に加水分解される。これがデンプンの利用に際して、都合の良いことも悪いこともある。前者の例としては、化工デンプンを酸処理法で製造する場合や、あるいはデンプンを紙のノリとして使う際に、デンプンを酵素で処理してかなり自由に性質を変えることができるので、古くから酵素処理デンプンとして、それぞれのサイジングに適するように変性して利用されていることがあげられる。都合の悪い例としては、カルボキシメチルデンプンいわゆる CMS などがある。これは CMS を原料として、せっかく利用目的に適したノリ液をつくっても、自然落下菌のアミラーゼなどで加水分解されるので、粘度が急に低下しやすい欠点が指摘されている。

次に食品および非食品工業原料としてのデンプンの定義というのと大げさになるが、デンプンの共通の性質をあげると次のようになろう。

第 1 表 各種デンプンのおもな特性（鈴木・田村）

項目	種類	原 料	サツマイモ	ジャガイモ	トウモロコシ	小 麦	コ メ*	キャッサバ
		主 な 産 地	日	日・アメリカ・欧	アメリカ・欧・日	日・欧・オーストラリア	日・ドイツ	タイ・フィリピン・ブラジル
形 状	粒 形		多面形、ツリガネ形、複粒	卵形、単粒	多面形、単粒	凸レンズ形、単粒	多面形、複粒	多面形、ツリガネ形、複粒
	粒 径 (μ)		2~40	5~100	6~21	5~40	2~8	4~35
	平 均 粒 径 (μ)		18	50	16	20	4	17
成 分	水 分 (%)		18	18	13	13	13	13
	タンパク質 (%)		0.1	0	0.3	0.38	0.07	0.02
	脂 肪 (%)		0.1	0.05	—	0.07	—	—
	灰 分 (%)		0.3	0.57	0.08	0.17	0.10	0.16
	リン (P ₂ O ₅) (%)		0.015	0.176	0.045	0.149	0.015	0.017
	アミロース (%)		19	25	25	30	19	17
	アミロペクチンの平均分枝鎖長		27	22~24	25~26	23	—	23
物 性	X 線 図 形		C	B	A	A	A	C
	6% ノリ	ノリ化温度	72.5	64.5	86.2	87.3	63.6	69.6
		最高粘度(BU)	685	1028	260	104	680	340
		℃ 温度	90.2	88	92.5	92.5	73.4	75.2
		92.5℃ 10 分後粘度 (BU)	640	940	85	85	445	185

* 表中コメの諸性質は日本コメのものをあげた

- 1) ブドウ糖の重合体である。
- 2) 重要な炭水化物で、エネルギー源としての栄養価がある。
- 3) 各種の微生物や酵素または酸で、かなり容易に分解される。
- 4) 冷水に溶けない白色の微粒子(1~150 μ)である。水に溶けず沈殿するからデンプンと言われた歴史がある。
- 5) 水中で加熱する場合、一定温度(ノリ化温度)を過ぎると次第に膨潤して、コロイド状のノリ液になる。このノリの特性は、デンプンの種類により大きく変化する。
- 6) 化学的には直鎖構造のアミロースと分岐構造のアミロペクチンの高分子同族体の混合物である。普通その比率は、ほぼアミロース 20~25 %、アミロペクチン 75~80% である。糯(モチ)種の米、トウモロコシなどは、5 % ぐらいアミロースを含むものもあるが、ほとんど全部がアミロペクチンであるといっている。またエンドウの一種である Wrinkled pea や、トウモロコシの中で high amylose corn では 50~85% のアミロースを含んでいる。このようなアミロース含量は、植物の種類や品種でほぼ一定している。

現在工業的に利用されている各種デンプンの主な特性を第1表に示した。

3. デンプンの粒子構造と高分子的特性

1940 年ごろまでのデンプンに関する諸報告では、デンプン粒とデンプン分子、さらにはデンプン分子の化学構造などの概念が混乱していたが、これを解明したのが K. H. Meyer⁴⁾ のすばらしい業績である。彼の考えから今日のデンプン化学が誕生したといつてさしつかえないであろう。その考え方により、これまで不統一で解釈に苦しんでいたデンプン粒のいろいろの挙動が理解できるようになった。Meyer はデンプン分子は、構造の全く違う二つの高分子多糖類(同族体といってもよい)アミロースとアミロペクチンとの混合物であると考えた。すなわち Meyer は、アミロースおよびアミロペクチンに次の明確な定義を与えた。すなわち、"枝分かれしない分子で β -アミラーゼによって完全に糖化される炭水化物をアミロースといい、枝分かれ分子で β -アミラーゼによって限界デキストリンまでしか分解されない炭水化物をアミロペクチンと定義する"。このようにして Meyer が、デンプンは直鎖および分岐状の2成分からなる混合物であることを明らかにしたので、混乱していたデンプン化学がようやく整理の緒についたわけである。そこでデンプンという言葉で諸現象を論ずる場合は、アミロース、アミロペクチンの成分を一緒にして論ずるか、また

第1図 アミロース分子

第2図 アミロペクチン分子

(太い部はデンプン分子のミセルをあらわす)

第3図 K. H. Meyer のデンプン粒子内ミセル配列模型

はこの2成分の混合物である天然デンプンを指すべきで、化学構造を論ずる場合には直鎖成分のアミロースと分岐成分のアミロペクチンを明確に区別して考える注意が必要である。また Meyer の考えたデンプン粒子の模型は、デンプン粒子の一見無秩序な各種の挙動に、合理的な解釈を与えることに大きな寄与をした。すなわち第3図のように、デンプン粒子内にミセルが束のように配列しているが、それぞれの分子と分子の間には、空隙がかなりあるわけである。この空隙の内部へ、蒸気や液体や各種の溶質の侵入は十分に可能である。デンプン粒子の特徴として、粒子の状態のままで化学反応させても、かなり均等な生成物が得られるが、これは前述の空隙の部分に蒸気、液体、溶質が侵入し、デンプン粒の内部の弱い部分から反応すると考えれば容易に理解できる。このことは各種の化工デンプンの製造の際に有利な性質である。たとえばアメリカで紙のサイジング材料として、化工デンプン中で最も多く利用されている酸化デンプンの製造の場合にも好都合である。これはデンプンの懸濁液に、塩素または次亜塩素酸ソーダを加え、pH 9 程度のアルカリ性で常温付近で酸化し、粒子状のままで洗浄し乾燥して製品とする^{5),6)}ものである。この方法は、1) デンプンを粒子状のままで加工処理できること、2) デンプンに対する有効塩素の消費量をコントロールすると、酸化の程度を調節できること、3) その結果できた

酸化デンプン製品のノリ液の性状を予測できること、4) いいかえれば、使用目的にかなった酸化デンプンを製造できることなどの製造上の利点があり、さらに製品はノリにした場合に、粘度が安定で液の透明度が良いなどの特長がある。また八木⁷⁾は、硫酸第一鉄を触媒として、デンプンの懸濁液に過酸化水素とアスコルビン酸の混合物で酸化して、あらかじめ予測した特定粘度の酸化デンプンを製造することに成功したが、これも同様に粒子反応の有利性を活用したものである。

デンプン粒子中のミセルで、分子と分子の近づいたところでは、OH 基の間に水素結合が強く形成されて、分子が冷水中へ拡散することが妨げられている。そのためにデンプン粒子は冷水中で膨潤しないと考えられている。

第4図 デンプンミセルの水素結合の模式図

デンプン粒子の平衡水分は穀類デンプンで 10~12%、イモデンプンで 17~18 % とかなり異なり、ジャガイモデンプンを相対湿度 100 % の湿潤状態で高温処理 (100~110°C) すると、平衡水分や X 線回折図がトウモロコシデンプン型に変わる⁸⁾ ことは、デンプンミセル中での水の、水素結合への関与の仕方が種類によって異なることを推測させる。

またデンプンのノリ化温度がそれぞれ異なるのも、それぞれのデンプンの水素結合の熱エネルギーによる分子運動に対する抵抗力の差によって起こると考えれば、水素結合の強弱を示唆するものであろう。いずれにせよ平衡水分、ノリ化温度、X 線図形などの特性が各種デンプンにより相違することは、第4図で示したような、水を介し、または介さない水素結合の存在が重要な一つの原因となるものであろう。

またデンプン粒子は、多孔性微粒子の諸性状を示し、酸やアルカリを吸着するが、この際 Freundlich の吸着等温式に従う。その場合に食塩、硫酸ソーダ、硫酸マグネシウム (その他硫酸根をもつもの) などの塩類は、脱水的に作用して水素結合を強めるので、ノリ化温度を高める作用がある。ところがアルカリは、デンプンに吸着してミセル内の水素結合をといて水和し、ノリ化温度を低める作用⁹⁾ がある。また三、四級アミン類は、アルカリほど良くデンプンに吸着されないが、デンプンミセルに楔を入れるように押し広げるので、やはりノリ化

温度を下げる作用がある¹⁰⁾。またデンプン粒子のイオン交換性も注目すべき性質である。たとえば、ジャガイモデンプンは、リン酸残基をかなりもっているの、陽イオン交換性がある¹¹⁾。ジャガイモ細胞内にある時は、カリウム塩型のジャガイモデンプンが、デンプン製造の際に使用水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンを交換して、その条件によりジャガイモデンプンのノリ液の粘度が変化することも知られている¹²⁾。

4. デンプン粒の結晶性

デンプン粒の中のアミロースとアミロペクチンは 3. でもふれたように、無秩序に集まっているものでなく、一種の球晶と考えられている。偏光顕微鏡では黒十字の複屈折が見られ、X 線粉末法では結晶様の回折図形が得られることはよく知られている。デンプンの X 線回折像に

20=4°における回折強度を一定にしてトウモロコシ (A 形) からジャガイモ (B 形) まで重ねたもの、中間のものはすべて C 形

第5図 天然デンプンの X 線回折図形

は、トウモロコシデンプンで見られる A 図形と、ジャガイモデンプンの B 図形とがある。その他の各種のデンプンの X 線回折像は、A と B のほか両者の中間に相当するものがあり、C 図形と呼ばれていた。ところがこれらをならべて見ると第5図のように一種のスペクトル模様を得られ、C 図形を示すデンプンは、現在では A と B の種類の割合の混合物であると考えられるようになった。

またきわめて最近檜作¹³⁾、二国¹⁴⁾らにより、これらの結晶形は植物の生育する環境条件 (主として温度) により変化し、これまで考えられていたように植物の種類 (Species) で固定したものではないことが明らかにされた。デンプン粒はこのように結晶質であるが、全部が結晶状になっているものでなく、いわゆるミセル構造 (第3図) であって、結晶の部分があれば非晶質の部分もある。その結晶化度は X 線法で測定できるので^{15), 16)}、ジャガイモは 25 % 程度、トウモロコシ、コメ、サツマイモなどは 40 % 程度であることが知られている。ここでデンプンの結晶性に関してはアミロペクチンの影響が大きいことが考えられる¹⁷⁾。すなわちデンプンから分離したアミロースは、きわめて結晶しやすいが、デンプン粒

子のアミロース含量が多いものほど結晶化度が少ないので現在のところアミロペクチンのミセル部分が結晶化し、アミロースはその間に不定形にうずまっているものと考えられている。これはデンプンを温水で浸出すると、アミロースが容易に溶出することからもうかがわれる。

5. デンプン粒の反応の特異性

デンプン粒の形態については、19世紀ごろ多数の植物学者の研究があり、その化学構造は1940年ごろに多数の高分子学者によって研究されたが、3.で述べたようにK. H. Meyerにより新しい見解に統一された。またデンプンの合成酵素については、これまでホスホリラーゼが主体と考えられていたが、きわめて最近Leloir¹⁸⁾や赤沢¹⁹⁾によって、アデノシン二リン酸グルコースのグルコース(第6図)をデンプン分子に転位して、 α -1,4結合をつくる酵素があること、またこの際にデンプン粒子自体が一つの複合酵素系のように作用することを明らかにし、画期的な進展を遂げた。

第6図 アデノシン二リン酸グルコース

天然のデンプンを顕微鏡で見ると、大きさや形態が違う微小な粒子の混合物である。この粒子の大小により、デンプンの性状は大きく変化する。たとえばノリ化に対する抵抗性が異なり、一般に同一のデンプンでは、大粒子の方が小粒子よりはるかにノリ化しやすい。またアミラーゼなどの酵素作用や、いろいろの反応試薬に対する抵抗性も小粒子の方が大きい。さらにまた、一粒のデンプン粒に限っても、外部から熱その他の物理的または薬品による化学的作用を与えた場合には、それにより与える変化は、決して全面的に進行するのではなく、デンプン粒子の部位によりその速度が非常に異なることがわかった。たとえば酵素による消化に対しては、デンプン粒の内部の方が外部より抵抗性が弱いことが、超薄マイクローム切片の電子顕微鏡観察によって知られている^{17), 20)}。これらのことは、デンプン粒の内部構造が不均一であることを示すもので、デンプン分子の構造的配位の粗密、または結晶構造の強弱が、外部から与えられた酵素的、化学的、物理的作用に対して、部分的に反応するためと解釈してよい。このようにデンプンの性質、特にデンプンの内部構造に基づく物理的諸性質を論ずる場合に、デンプンが均質な一定した物質でなく、アミロース、アミロペクチンという高分子多糖類の複雑な混合物であり、しかもその配列により結晶的性格が異なることに注目する必要がある。そこで天然デンプンのいろいろ

の性質——たとえば粒子のまま加熱するとか、酸を作用させる場合に見られる反応など——は、それぞれのデンプン粒の個々の性質の総和として現われてくることになる。デンプンを塩化ビニルなど単なる高分子化合物の粉末の混合物のように考えてその挙動を解析するわけにゆかない理由がこれである。

6. む す び

以上デンプン粒の高分子的特性について概説してきたが、デンプン粒の性状、特にデンプン粒に水を加えて加熱する際にノリ化する特性、そのノリ液の性状、デンプンに少量の水を加え加熱ノリ化させて、デンプン粒のある位置での接着力を段ボールその他に利用する gelatinization in situ、アミロースによる皮膜その他興味ある問題が多い。本稿がこれらの諸問題への興味を喚起し、デンプンの研究に近づく何らかのきっかけになれば筆者の望外の幸である。日本でのデンプン粒についての研究は、かなり進んでおり、二国²⁰⁾、檜作²¹⁾、駒井²²⁾氏その他のすぐれた総説^{23), 24)}がある。またデンプンの化学的、物理的性質の詳細については、それぞれの面で特徴のある成書^{25)~28)}があるので、本稿末尾にかかげた文献とともに参照していただきたい。

文 献

- 1) Z. Nikuni, R. L. Whistler: *J. Biochem. (Japan)*, **44**, 227 (1957)
- 2) 二国二郎: 電子顕微鏡によるデンプン粒の研究, **4**, 12 (1959)・蛋白質核酸酵素
- 3) R. M. Sandstedt: *Cereal Chem. Supplement*, **32**, No. 3, 17~47 (1955); Gelatinization of Potato Starch 16 ミリ映画 (1957)
- 4) K. H. Meyer, P. Bernfeld: *Helv. Chim. acta*, **23**, 890 (1940)
- 5) R. L. Mellies, C. L. Mehlretter, I. A. Wolf: *Ind. Eng. Chem.*, **50**, No. 9, 1311 (1958)
- 6) R. L. Whistler, R. Schweiger: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, No. 20, 6460 (Dec 1957)
- 7) 八木一文, 鈴木博久: 昭和39年度日本農芸化学会大会講演要旨集, 252 (1964)
- 8) L. SAIR, W. R. Fetzer: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, No. 3, 205~208 (1944)
- 9) H. W. Leach, T. J. Schoch, E. F. Chessmann: *Die Stärke*, **13**, No. 6, 200 (1961)
- 10) J. Muetgeert, P. Hiemstra, W. C. Bus: *Die Stärke*, **10**, No. 12, 303 (1958)
- 11) H. Wegner: *Die Stärke*, **19**, No. 10, 196 (1957)
- 12) G. Tegge, W. Kempf: *Die Stärke*, **13**, No. 8, 292 (1961)
- 13) S. Hizukuri, M. Fujii, Z. Nikuni: *Nature*, **192**, 239 (1961)
- 14) 二国二郎, 檜作 進, 藤井ミチ子, 土井健二, 長谷川浩, 森脇 勉, 奈良省三, 前田 敏: 日農化, **37**, 673 (1963)

- 15) H. F. Zobel, F. R. Senti: Program of 45th Annual Meeting of American Association of Cereal Chemist, 40 (1960)
- 16) C. Sterling: *Die Stärke*, **12**, 182 (1960)
- 17) 檜作 進, 藤井ミチ子, 二国二郎: 日本農芸化学会大会講演要旨集, 4 (1960)
- 18) L. F. Leloir: *Biochem. J.*, **94**, 1 (1964)
- 19) 赤沢 堯: 化学と生物, **3**, No. 6, 282 (1965)
- 20) 二国二郎: 農化, **30**, A 131 (1956)
- 21) 檜作 進: 化学と生物, **2**, No. 6, 282 (1964)
- 22) 駒井嘉彰: 化学と工業, **16**, No. 5, 563 (1963)
- 23) 福井俊郎: 化学, **19**, No. 1, 44 (1964)
- 24) 鈴木繁男: 魚肉ソーセージ研究の進歩第1集 (昭和34年10月10日) 全国魚肉ソーセージ協会 (澱粉の性状—糊化現象を中心にして—)
- 25) R. W. Kerr: "Chemistry and Industry of Starch" 2nd Ed. Academic Press Inc. Pub. (1950)
- 26) J. A. Radlay: "Starch and its Derivatives 3rd. Ed. Chapman & Hall Ltd. London, I, II, (1953)
- 27) 二国二郎: デンプンハンドブック, (1960) 朝倉書店
- 28) 二国二郎: デンプン; 大有機化学, **20**, 天然高分子化合物II, 81~172 (1959) 朝倉書店

海外文献紹介誌「海外高分子研究」内容紹介

Vol. 12, No. 3 (通巻 100 号)

1965年3月号雑誌掲載論文題目 '65-L-19

- (42) 二官能性有機ケイ素化合物およびそのポリマーの合成と性質
- (43) アンチモン化合物によるテトラヒドロフランの重合
- (44) カラム法で分別したポリスチレンの粘度数と分子量
- (45) ポリビニルアルコールの溶液中における構造形式
- (46) 濁度滴定法による高分子の溶解度曲線の測定
- (47) ホルムアルデヒドの新しい熱安定性共重合体
- (48) リビング重合におけるモノマー移動
- (49) メタクリル酸メチルの酸化禁止とその重合 II 芳香族アミンの効果
- (50) 環状シロキサン酸の触媒重合 第1報 無水塩化第2鉄—塩化水素によるオクタメチルシクロトランシロキサンの重合の動力学
- (51) スチレン-ブタジエンラテックスへのキレートモノマーのグラフト重合
- (52) ポリベンジルの酸化分解
- (53) sec-フマレートとスチレンとの共重合
- (54) オレフィンのチーグラー重合 第5報 電子供与体による Site Removal と Site Activation
- (55) テトラヒドロフラン中でのナトリウム-ポリスチレンのアニオン重合と電解解離
- (56) アニオン重合による単分散立体的規則性ポリメタクリル酸メチル
- (57) ポリ- α -シアノスチレン
- (58) ポリ-1,3-シクロヘキサジエンの合成と芳香族化および架橋 II
- (59) 環化重合機構による 4-ビニルシクロヘキサセンの重合
- (60) ミネラルを触媒とする反応 I スチレンの重合

Vol. 12 No. 4 (通巻 101 号)

1965年4月号雑誌掲載論文題目 '65-L-27

- (61) 水の存在下におけるトリオキサンの重合の動力学
- (62) 微量の水の存在下におけるトリオキサンのカチオン重合について
- (63) ポリアクリレートおよびコポリアクリレートと有機アンモニウムカチオンとの相互作用
- (64) 電子供与体を添加した $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 触媒系によるプロピレンの重合
- (65) 高分子結晶化の動力学——アイソタクチックポリスチレン——
- (66) 架橋反応によるゾル生成成分率からポリイソプレンの分子量分布の決定
- (67) ラジカル重合における拡散律速停止
- (68) ポリ(クロラルデヒド) I. ポリクロラルの安定化 II. クロラルの重合
- (69) メタクリル酸メチルのアニオン重合機構 IV 二分子的交換反応による可逆停止反応からの分子量分布の計算
- (70) ブタジエンの触媒によるオリゴメリゼーションおよび共オリゴメリゼーション
- (71) トリオキサンのカチオン重合の移動反応による熱安定性末端基を有するポリオキシメチレンの生成について
- (72) トリオキサンのブロック共重合体とグラフト共重合体
- (73) 2-ビニルピリジンと α -スチルバゾールとの交互共重合体
- (74) トリエチルアルミニウム—ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート系による極性モノマーのラジカル重合
- (75) ポリオキシエチレンの Configuration
- (76) 相容性ポリマー混合物のガラス転移温度