主として粘度および分子量の変化による歯科用印象材 としてのポリサルファイドゴムの硬化機構の検討

(第8報) 考察および総括

安 田 周 治

東京医科歯科大学歯学部第二理工学教室 (指導: 神沢教授・東助教授)

(昭和 36 年 7 月 10 日受付)

Discussions on the Setting Mechanism of Polysulfide Rubber as the Dental Impression Materials, Chiefly Viewing from the Variations of Viscosity and Molecular Weight

(Part 8) Discussions and Summary

by

Shuji Yasuda

The second Department of Dental Technology, Tokyo Medical and Dental University

(Director: Prof. Yasuo Kanzawa, Assist Prof. Setuo Higashi)

ま え が き

第7報¹⁾までに著者はポリサルファイド系のゴム質印象材の縮合酸化剤として、従来使用されてきた PbO_2 と、東²⁾の提案した MnO_2 3部に PbO_2 1部の割合の混合酸化剤、および著者が新たに提案した³⁾ KMnO_4 などの縮合能力を検討し、同時にこれらの酸化剤を用いた場合の充てん剤、可塑剤、活性剤、遅延剤、環境温度などの影響を、粘度と分子量の変化から調査し、その研究結果を基礎として KMnO_4 を縮合酸化剤とする新しい歯科用印象材の試作品を調製¹⁾してその諸性質の試験を行ない、あわせて臨床実験¹⁾による検討を行なつたが、本報においては粘度と分子量の変化を追及することによつて明らかになつた第1報から第7報^{1) 3) 4-8)}までの諸結果に基づいてポリサルファイドの硬化機構の総括的な考察を行ないたい。

I 多硫化物系合成ゴムの構造について

多くの合成ゴム類はジェン類またはビニル重合体であるが、多硫化物系合成ゴムと珪素ゴムはこれらとはまったく化学構造を異にし、独特の構造を持つものと考えられる。

珪素ゴムの歴史は新しいが、多硫化物系合成ゴムは1840年に Löwig および Weidmann⁹⁾により、酒精カリと二硫化エタンとの反応により $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_n$ の化合物をえ、さらに多硫化カリとおなじく反応させて種々のゴム状物質を合成したのに始まり、1927年に J. C. Patrick¹⁰⁾ がゴム類似の可塑性物質の製法についてはじめて特許をえ、これとほとんど同時にスイスの Jean Baer¹¹⁾ が多種のハロゲン化炭化水素を多硫化アルカリと反応させて同様な特許をえている。1931年に Thio-kol Corp. により Thiokol という商品名で製造されはじめ¹²⁾、その他ドイツの I. G. 社イギリスの Dunlop-Rubbr Ltd. やカナダの Naugatuk Chemical Ltd. などで製造されたが、現在では Thio-kol Corp. が主な製造会社である。

て、粘度または分子量の上昇を測定するか、または $k = Ae^{-E/RT}$ 式²⁴⁾ (ただし k : 反応速度定数, E : 活性化エネルギー, R : gas const (ボルツマン定数), T : 絶対温度, A : Arrhenius factor) によつて反応速度の温度補正を行なうかのいずれかの方法を採るのが常識であるが、ポリサルファイドは熱の不良導体であるために、縮合による発熱を急速に冷却し、反応槽中の温度を一定に保つことは非常に困難であり、その上ポリサルファイドの反応速度定数はいまだに決定されていないために、上記の反応速度式による温度補正を行なうこともできないのである。

東²⁾ は種々の酸化剤をポリサルファイドに作用させた場合の内部温度の変化を測定し、温度時間曲線の形から酸化剤の縮合能力を帰納的に知つた。

著者は東の採用した研究方法を参照して、次の研究方法を採つた。すなわち各種酸化剤をポリサルファイドに作用させた場合は、いずれも発熱反応であるため温度の上昇がおこるが、温度の上昇は分子量の上昇にほぼ比例するものと考えられるから、室温を一定にした場合には、各酸化剤はそれぞれの縮合能力に応じた分子量—時間曲線を描くはずであり、これを検討することによつてほぼ正確にそれぞれの縮合能力を比較することができるものと考えた。

1. オゾンを縮合酸化剤とした場合

一般に各種の酸化剤を用いてポリサルファイドを硬化させているが、純粹の酸素またはオゾンのみで硬化できるか否かを調べて見た。

実験の方法

分子量約 1000 のポリサルファイドに等量 (重量) のキシロールを加えて溶解させ、攪拌装置をつけてよく攪拌しながら、これにオゾン発生装置からオゾンを通じ、1 時間後、6 時間後、12 時間後にそれぞれに蒸発しただけのキシロールを補充して、25°C における粘度をオストワルド粘度計 No 3 を用いて測定した。

また分子量約 4000 のポリサルファイドに等量

図 166 オゾンを縮合酸化剤とした場合の粘度—分子量曲線

図 167 酢酸マグネシウムの影響

(重量) のキシロールを加えて 25°C における粘度を測定し、X 軸に粘度 (秒数) をとり、Y 軸に分子量をとつて、分子量約 1000 の場合の粘度との二点を直線で結んで図 166 を作製し、これより各粘度 (秒数) に対応する分子量を求めた。

実験の結果

この実験の結果を表 78 に示す。この実験の結果からオゾンはポリサルファイドに対して縮合能力を有することが明らかになり、単独にオゾンまたは活性酸素を作用させただけでも縮合反応が行なわれることが明らかになった。

2. Pb O₂ を縮合酸化剤とした場合

表 78 オゾンを経合酸化剤とした場合の
粘度と分子量の変化

Time (hr)	Viscosity (sec)	molecular weight
0	255	1000
0	792	4000
1	258	1030
6	311	1300
12	460	2150

Thiokol LP-205, molecular-weight 1000 を使用

ポリサルファイドの硬化機構は従来次式²⁵⁾のよう
に考えられている。

このように最初の段階は二つのモノマーの間の
分子間エステル化によつて二量体が生成し、続いて
二量体モノマーと反応して三量体をつくるか、
または二量体が他の二量体と反応して四量体を造
る反応がつつぎに起る。これらの多量体はまた
順次モノマー、二量体、三量体……とつつぎに
反応して行くものである。

上述の式(2)において縮合生成物中に Pb が結
合しているか否かを確かめるために次の実験を行
なつた。

実 験

分子量約 1000 のポリサルファイド 85 g に、
PbO₂ 15 g を混合し、練和開始より 10 分毎に 60
分まで、反応進行中の試料を約 2 g ずつ採取し、
ベンゾール 100 cc ずつをおのおのに加えて、完
全に反応生成物を溶解させた後濾過し、その濾液
からベンゾールを追出した後、試料をルツボに入
れて燃焼させ、ルツボに硝酸を加えて残留物を溶
解し、硝酸溶液中に Pb が存在しているか否かを
試験²⁶⁾したが、Pb イオンの存在を認めること
はできなかつた。

この実験の結果から式(2)の反応生成物中には

Pb は結合していないことが明らかになつた。ま
た第 2 報⁵⁾において PbO を縮合剤として使つた
場合に、PbO は相当な縮合能力を持つことを報
告したが、この報告と上述の実験結果とを考察し
た結果、PbO₂ は O を放出して脱水縮合を行なう
ほかに、PbO または Pb の形でポリサルファイド
に触媒的に働いて直鎖状に縮合させるものと
考えられる。

第 2 報⁵⁾において PbO₂ の縮合能力を分子量の
上昇から検討した結果、PbO₂ は時間の経過とと
もに縮合能力が頭打ちすることが明らかになつた
が、この原因は PbO₂ は分解して PbO と O とな
り、粘度がさほど高くない時は O によつて脱水縮
合が行なわれると同時に、PbO が触媒として働
らくが粘度が高くなれば、PbO が触媒として働
らにくくなり、単に O の脱水縮合のみが主とし
て起るから縮合反応が頭打ちするのであると考
えられる。

3. MnO₂ 3 部と PbO₂ 1 部の割合の混合酸化 剤の場合

第 3 報⁶⁾において著者は東²⁾の提案した MnO₂
3 部と PbO₂ 1 部の割合の混合酸化剤の縮合能力
を分子量の上昇から検討した結果、PbO₂ に比較
してはるかに強力であることが明らかになつた
が、この原因が結合様式にも関連性があると推察
されるので、次の実験を行なつてその原因を追及
した。

実験の方法

分子量約 1000 のポリサルファイドに、縮合酸
化剤として、PbO₂ 15 %、混合酸化剤(MnO₂ 3
部：PbO₂ 1 部)30 %および KMnO₄ 10 %を混
合した場合と、PbO₂ 15 %と混合酸化剤 30 %に
それぞれいおうを 3 %添加した場合の 5 種類の試
料を調整し、練和開始後 3 分、6 分、10 分、12
分、15 分、20 分、25 分、30 分、40 分、50 分、
60 分経過ごとに反応進行中の試料約 1 g ずつを
採取し、キシロール約 15 cc を入れた試験管にこ
れを手早く投入してよく攪拌し、1 昼夜放置して
その溶解状態を検討した。

表 79 溶 解 度

Time (min)	3	6	10	12	15	20	30	50	60
混合物									
PbO ₂	S	—	S	—	—	S	S	S	S
PbO ₂ + S	S	—	S	—	—	S	S	S	S
混合酸化剤	S	S	SiS	iS	iS	iS	—	—	—
混合酸化剤 + S	S	iS	iS	iS	iS	iS	—	—	—
KMnO ₄	SiS	SiS	iS	iS	iS	iS	—	—	—

S: soluble SiS: slightly insoluble iS: insoluble

実験の結果

この実験の結果を表 79 に示す。表 79 の結果から、PbO₂ と PbO₂ にいおうを添加したものはいずれもすべてキシロールに溶解し、混合酸化剤は練和開始後 10 分で一部不溶性となり、12 分後に完全に不溶性となった。混合酸化剤にいおうを混合した場合は 6 分で不溶性となり、KMnO₄ は 3 分から一部不溶性となり、10 分で完全に不溶性となった。この不溶化現象を一般に“ゲル点”と称している。

ゲル点²⁷⁾について

いわゆる“ゲル点”は高分子状態への進行中に現われる重合あるいは縮合度のクニックと考えられるもので、物質はこの点で急に粘稠な液体から弾性ゲルに変化するのである。ゲル点前においては、すべての重合体は適当な溶媒に溶解し、また熔融する。ゲル点を越えると熔融しても液状にならず、また溶剤にもまったく溶解しない。一方線状構造の高分子物質は、その重縮合度に無関係に常に適当な溶媒に溶解し、また熔融すれば液状にもなるのである。

このゲル化ならびにそれに伴う不溶化現象は、すべての非線状重合反応において常に現われるものであつて、これらの特性は高分子物質内にある無限の大きさの三次元ないし空間網目構造の束縛効果によるもので、これこそ多くの非線状構造の高分子物体を線状のものから区別する効果的な方法である。

一般に多官能性の分子が存在すると非常に大き

な化学構造をつくるようになり、それに対しては無限網目構造というのが適當である。普通の分子の大きさの標準からみれば拵がりは限りないとみてよいから、無限網目という言葉を使うのであるが、これらの三次元的な網目構造は常にゲル化という現象の原因となるもので、たとえばビニールとジビニル共重合や、ゴムの加硫や、フェノールとホルムアルデヒドからできる熱硬化性樹脂の成型や、塗料用油脂の乾燥の場合などによく見られる現象である。

無限網目構造を持つ^{28) 29)}縮合重合分子には、たくさんはまだ反応していない官能基が残つていて、同じ分子の中の官能基の 1 対が反応を起こすことがよくあり、その分子内反応が、分子間の縮合に比して相当の程度まで進むということは Kienle およびその協同研究者^{30) 31)}たちのグリセリンと二塩基性酸との縮合の実験で示されている。

無限網目の生成過程において起る線状構造体分子間での化学結合を、通常これを架橋といい、ゴムの加硫はこの種の過程でもつとも著るしいもので、いおうや促進剤などの作用によつて硫化物の架橋ができるものと触積されている。

Signer と Tovel³²⁾はセルローズ誘導体における水酸残基に塩化オキザリルを作用させてメチルセルローズをゲル化し、Jullander と Blom Sallin は³³⁾チタニウムとシリコンの四塩化物が >CH—Cl のように分子間で水酸基を結ぶ作用を使つて、硝酸セルローズに架橋を

行ない、水酸基を持つている重合体はジイソシアナート (diisocyanate) で架橋させ、Fordyce と Ferry³⁴⁾ はスチレン-無水マレイン共重合体をグリコールの作用で架橋した。

第3報⁶⁾において混合酸化剤(MnO₂ 3部: PbO₂ 1部) 30%をポリサルファイドに作用させた場合には、練和開始後10分より粘度および分子量が急速に上昇することが認められ、またMO₂ (ただしMは2価または4価の金属) を縮合酸化剤として用いた場合に考えられる硬化機構の一つである。

$2-RSH+MO \rightarrow R-S-M-S-R+H_2O$
 によつて生成が想像される金属メルカプチド結合を持つ-R-S-M-S-R-は、加熱によるか、少量のいおうを添加することによつて

のように二硫化物とMSになるという機構が報告²⁵⁾されており、また上述の実験において練和開始後約10分でゲル化が起り始めることなどを検討した結果、次のことがらが推察される。

すなわち混合酸化剤30%を作用させた場合は、はじめの約10分間は脱水縮合反応のみが起つて、直鎖状の高分子物質が生成されるが、10分以後は脱水縮合反応の他にMnOによる架橋反応が起つて網目構造になるため、急速に粘度および分子量が増大するものと考えられ、次式のような機構を考えて見た。

ii

iii

すなわち i, ii の場合は MnO が触媒の作用を

iii の場合は少量のSの添加によつてマンガンメルカプチド結合からMnがMnSの形で脱出し、

うものと推察される。

4. KMnO₄ を縮合酸化剤とした場合

第6報³⁾においてKMnO₄ 10%をポリサルファイドに作用させた場合には、練和開始後3分ですでに粘度および分子量の急速な上昇が認められ、また表79から3分後からゲル化が始まることを検討した結果次のことがらが推察される。

i KMnO₄ が分解して活性酸素を発生して、ポリサルファイドを脱水縮合させる。

ii その場合に生成したH₂OとKMnO₄が反応して次式の反応が起り、

活性酸素は引き続いて脱水縮合を行ない、KOHは反応系をアルカリ性雰囲気にして縮合反応を促進する。

iii KMnO₄ が分解して生成したMnO₂は、混合酸化剤中のMnO₂と同様にMnOとOに分解し、MnOが触媒の作用を行なつて

すなわちKMnO₄によるポリサルファイドの縮合反応は、活性酸素による脱水縮合のほかに、MnO₂の生成による架橋効果に加えて、強アルカリであるKOHの促進作用が現われ、いつそうはげしく推進されるものと解釈される。

第6報³⁾においてKMnO₄にいおうを混合し

た場合に、いおうが酸化されて亜硫酸または硫酸を生成してアルカリ性雰囲気をそこなう結果、縮合能力を低下させるものと推察したが、pH 測定器を用いて次の実験を行なつてこの推察が正しいかどうかを確認してみた、

実験の方法

いおう 3 % を混合した KMnO_4 を縮合酸化剤とする次の組成の歯科用印象材を作製した。

A 剤：ポリサルファイド 72 %， SiO_2 15 %，
半水セツこう 10 %，いおう 3 %。

B 剤： KMnO_4 4 %， SiO_2 32 %， ZnO 32 %，
D.B.P. 32 %。

練和開始後 20 秒ごとに反応中の試料約 1 g を採取し、水 10 cc を入れた試験管中にただちにこれを投入し、よく振つて pH 測定器でこの水溶液の pH を測定した。

実験の結果

この実験の結果を表 80 に示す。表 80 によれば、

表 80 KMnO_4 にたいする S の影響

Sample No.	Time (sec)	Hydrogen ion exponent (pH)
31	20	8.02
32	40	6.20
33	60	8.01
34	80	6.55
35	100	7.65
36	120	8.28

練和開始 20 秒後は pH 約 8.02 であるが、40 秒後に至り約 6.2 となつて微酸性を示し、60 秒後に微アルカリとなつて縮合反応が活発化するが、80 秒後には pH は 6.55 の微酸性をふたび呈し、以後はしだいにアルカリ性が強くなつて反応の急上昇が認められ、第 6 報³⁾ の仮説が正しいことが証明された。

以上のことから KMnO_4 は、活性酸素による脱水縮合と、 MnO の触媒作用による

成物 KOH のアルカリ性雰囲気構成による促進作用の三者の総合的な働らきによつて、非常に強力な縮合能力を発揮するものと考えられる。

III 充てん剤について

i カーボンは優れた充てん剤であるが、汚染性が強いので歯科用としては避けるべきである。

ii SiO_2 は無難な充てん剤と考えられる。

iii 半水セツこうはわずかながら縮合反応に活性化作用を示すが、一応無難であると考えられる。

iv ZnS を 10 % ないし 15 % 添加した場合には、縮合反応を促進する傾向が認められるから、A 剤側への充てん剤として良好なものではないと考えられる。

v TiO_2 を 10 % 以上添加すると、ある程度の活性化作用を行ない縮合反応を助長するから、A 剤に混合する充てん剤としては不適當であるが、B 剤に混合すれば良好であると考えられる。

IV 可塑剤について

i ジブチルフタレート(D.B.P.)を混合酸化剤に配合した場合はひまし油に劣るが、 KMnO_4 には最適である。なおジオクチルフタレート(D.O.P.)はポリサルファイドと共溶性がないから使用できない。

ii Monsanto HB-40 を混合酸化剤に配合した場合は、D.B.P. と同程度の効果があるが、 KMnO_4 を使用する場合には不適當である。

iii ひまし油は混合酸化剤には最良の可塑剤であるが、 KMnO_4 に配合した場合には、第 6 報³⁾ に詳述したように、ひまし油の主成分であるリシノール酸グリセリドが、 KMnO_4 によつて脱水され共やく二結合を有するリノール酸グリセライドに変わり、 KMnO_4 の分解によつて生成した活成酸素によつて重合し、 KMnO_4 の縮合能力を低下させるために、可塑剤として使用してはならない。

V 活性剤について

i いおうを混合酸化剤に混合した場合は、添加量 2.4 % 以下では縮合反応を遅らせ、2.8 % 以上になると促進することを認めたが、 KMnO_4 に添加した場合は本報 II に詳述したように、反応系を

酸性雰囲気にして縮合反応を遅らせるために、 KMnO_4 と共用してはならない。しかしながらポリサルファイド系ゴムの場合でも、その他のゴムと同様にいおうと配合するのが常識になっていることが障害となつて、 KMnO_4 をポリサルファイドの縮合酸化剤として使用することを見落していたものと考えられる。

ii ZnO を 10 % 以上添加すると、わずかながら縮合反応を促進するが、有効な促進剤とは考えられない。

iii 酢酸マグネシウムは一般に促進剤と考えられているが、第 5 報において混合酸化剤に添加した場合に逆の傾向を示したので再検討して見たい。

実験の方法

分子量約 1000 のポリサルファイド 40 g に、混合酸化剤(PbO_2 1 部 : MnO_2 3 部) 10 g を混合する場合に、酢酸マグネシウム 20 % 水溶液をそれぞれ 0.1 cc, 0.3 cc, 0.5 cc 添加して温度上昇を測定した。

実験の結果

実験の結果を表 81 に示す。表 81 の各項に対応する温度—時間曲線を図 167 に示す。この実験の結果から、酢酸マグネシウム 20 % 水溶液を 0.3 cc および 0.5 cc 添加した場合は、無添加の場合より最高温度が約 2°C 低くなっていることがわかる。温度の上昇は分子量の上昇にほぼ比例するものと考えられるから、遅延剤として働いたものと考えられる。

VI 遅延剤について

i ステアリン酸は 1 % 以上添加すると顕著な遅延効果を示す。

ii ステアリン酸鉛はステアリン酸ほど顕著な遅延効果を示さない。

iii オレイン酸は 1 % 添加すると相当な遅延効果を示し、ステアリン酸と比較しても 1 % 程度の添加の場合は大した差はないものと考えられる。

VII 環境温度の影響について

表 81 酢酸マグネシウムの影響

Time (min)	Sample	Mg (Ac) ₂ 0.1 cc	Mg (Ac) ₂ 0.3 cc	Mg (Ac) ₂ 0.5 cc
1	29.0	29.8	29.8	29.8
2	33.8	36.5	36.0	36.8
3	37.3	39.7	38.3	39.0
4	40.0	41.5	39.7	40.0
5	41.6	43.0	40.8	41.0
6	42.8	43.8	41.5	41.7
7	43.5	44.3	42.0	42.1
8	44.1	44.8	42.3	42.4
9	44.4	45.0	42.6	42.7
10	44.6	45.0	42.7	42.8
11	44.7	45.0	42.8	42.9
12	44.7	45.0	42.7	42.7
13	44.5	44.8	42.5	42.5
14	44.2	44.6	42.2	42.2
15	44.0	44.3	42.0	42.0
16	43.7	43.9	41.7	41.8
17	43.2	43.4	41.3	41.4
18	42.8	43.0	39.8	41.0
19	42.3	42.6	39.3	40.5
20	41.9	42.2	38.8	40.1

室温 25°C 湿度 72 %

30°C までは温度の上昇にともなつて硬化速度は順次上昇するが、 35°C 付近からは非常に促進される。したがつて、硬化速度の調節には印象材自身の温度を調整する方法が理想的である。

VII KMnO_4 を縮合酸化剤とする新しいポリサルファイド系の歯科用印象材について

著者が新らしく提案した KMnO_4 を縮合酸化剤とする歯科用印象材の試作品は次の特色を持っている。

i 従来のもののように有害な PbO_2 をまったく混合していないため、衛生的見地から心配ない。

ii プセジョン可塑性は 1.228 となり、従来のもの(約 1.1)に比べると非常に優れている。とくにプセジョンかたさ H_1 は約 300 を示し、従来のものは 170 付近であるから、弾性はきわめて優秀であり、しかも残留ひずみ H_2 は 50 前後で従来

のものとはほとんど変わらない点からみて寸法の精度のよいことも期待しうる。

iii 空気中での寸法変化はない。

iv 短時間の浸漬では、水中でも寸法変化はなく、エチルアルコール中でも同様に变化なく、アルコールによる消毒も可能で、市販品には見られない特長である。

v ベンゼン中での寸法変化は通常の市販品とほぼ同様であるが、これは実用上さしつかえない。

vi 印象の忠実性は 99.982 % で市販品 (99.75 ~ 99.914) より優れている。

vii 狭窄部と最大膨隆部の比が 10 : 12 の金属の型に送入して硬化時間—変化(%)曲線を作製した結果、練和開始後 5 分間で硬化および寸法変化を終り (従来のもので約 15 分かかる)、しかも寸法変化(%)は 0.75 % 以下で市販品 (1 % 以上) よりはるかに優秀である。

viii 臨床実験の結果から印象材として次の適応性が認められた。

練和は比較的かんたんで臭はほとんどなく、薄いクリーム色で、印象面は滑らかであり、為害作用およびアレルギー作用なく、汚染および粘着を起こさず、特に練和開始 5 分間で印象を撤去しても変形は非常にわずかである。

ix 工業的利用について

歯科用印象材の場合は KMnO_4 約 4 % の使用で、20°C の場合に、約 10 分間で硬化を完了させることができる点から考えると、現在工業的に 24 時間加硫を行なう場合に、縮合酸化剤として PbO_2 は約 7.5 %、クメンハイドロパーオキシドは約 6 % を使用しているのであるから、 KMnO_4 の縮合能力は抜群であり、はるかに少量の使用で十分目的を達成できるものと推察され、しかも性質のよい生成物をうる事が証明されたので、この研究を基礎としてその他の工業的応用が生れることは必至である。

む す び

本稿を閉じるに当つて御指導をたまわつた 神沢康夫教授ならびに東節男助教授に厚く謝意を表したい。

参考文献

- 1) 安田周治：口腔病学会雑誌，Vol. 28, No 3, Part VII. (1961).
- 2) S. Higashi, "Bulletin, Tokyo Medical Dental University" Vol 6, Part I (1959).
- 3) 安田周治：口腔病学会雑誌，Vol. 28, No 3, Part VI, (1961).
- 4~6) 安田周治：齒科理工学雑誌，Vol. 2, No 1, P. 58, (1961).
- 7~8) 安田周治：口腔病学会雑誌，Vol. 28, No 3, part IV, V. (1961).
- 9) "The Chemistry of Synthetic Resin" II, P. 1169 (1935).
- 10) J. C. Patrick: Brit. P. 302, 270 (1927).
- 11) Jean Baer; Brit. P. 279, 406 (1926).
- 12) India Rubber World, 18, 44 (1938).
- 13) J. C. Patrick: Ind. Eng. Chem, 28, 1145 (1936).
Trans. Faraday Soc, 32, 347 (1937).
- 14) J. R. Katz: Trans. Faraday Soc, 32, 77, (1936).
- 15) C. S. Fuller: Chem, Rev, 143 (1940).
- 16) J. Donohne, V. Schomaker: J. chem. phys, 16, 92 (1948).
- 17) J. E. Beer, M. Carmack: J. Am. chem. Soc, 71, 1215 (1949).
- 18) H. P. Kock: J. Chem. Soc, 387, 394 (1949).
- 19) 箕浦有二：東京工科大学位論文.
- 20) 箕浦有二：日化, 73, 131 (1952).
- 21) 箕浦有二：日化, 73, 244 (1952).
- 22) Y. Minoura: J. Institute of polytechnics: Osaka City University, 5, C. 206 (1956).
- 23) 箕浦有二：日化, 75, 869 (1954).
- 24) K. J. Laidler: "Chemical Kinetics" Mcgraw-Hill Book Co, New York (1950).
- 25) Thiokol Chemical Corp, March, (1956).
- 26) 化学便覧：P. 764.
- 27) P. J. フローリ：高分子化学，岡小天，金丸競共訳。P. 45 (1960).
- 28) P. J. Flory: J. Am. Chem. Soc, 63, 3083, (1941).
- 29) P. J. Flory: Chem. Revs, 39, 137 (1946).
- 30) R. H. Kienle, P. A. Van der Meulen, F. E. Petke: J. Am. Chem. Soc, 61, 2258, 2268 (1939).
- 31) R. H. Kienle, F. E. Patke: ibid, 62, 1053, (1940), 63, 481 (1941).
- 32) R. Signer, P. Tavel: Helv. Chim. Acta, 26, 1972 (1943).
- 33) I. Jullander, B. Blorn-Sallin: J. Polymer Soc, 3, 804 (1948).
- 34) D. B. Fordyce, J. D. Ferry: J. Am. Chem. Soc 73, 62 (1951).