プロピレン共重合体の熱酸化性^{*1,2}

(昭和41年7月3日受理)

林 郁 弥・市川 林次郎^{*3}

結晶化度の異なるポリプロピレンの130~150°Cにおける酸素吸収量を測定した。その結果、結晶化度の大きい試料ほど酸化の誘導期間は長く、また酸素吸収速度から求めた熱酸化の見掛けの活性化エネルギーは結晶化度に無関係にほぼ20 kcal/molであった。これに対して、プロピレン-スチレン共重合体とプロピレン-*p*-*N*, *N*-ジエチルアミノスチレン共重合体についてえた熱酸化の見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ28.5, 27.3 kcal/molであった。また、芳香族環を有しないプロピレンとエチレンならびにブテン-1の共重合体は、共重合による結晶化度の低下のため、ポリプロピレンより耐熱酸化性は低下することが明らかになった。このように芳香族環を有しない共重合体と先に報告した芳香族環を有する共重合体とは、熱酸化性に大きな差があり、しかも芳香族環を有する共重合体で、その相手モノマーの構造により、その共重合体の熱酸化性に大きな差があった。本報においては、これらプロピレンと芳香族環を有するビニルモノマーの共重合体の熱酸化の機構について考察した。

1 緒 言

先に¹⁾、プロピレン-スチレン共重合体がポリプロピレンより熱酸化に対して安定であることを見出し、さらに、プロピレンとスチレン核置換誘導体、ビニルナフタリンならびにその他芳香族環を有するビニルモノマーとの共重合体も熱酸化に対して安定であることを報告した²⁻⁵⁾。これは先に⁴⁾考察したように、プロピレンの熱酸化に対する安定化に芳香族環の寄与が大きいことが明らかであるが、同じスチレン誘導体でも、置換基の種類により、また、スチレンとビニルナフタリンとの間にその熱酸化に対する安定化への寄与には大きな差が認められた。

本報では、これら共重合体がいかなる理由で熱酸化に対して安定なのか考察するために、芳香族環を有しないプロピレン-エチレン共重合体、ならびにプロピレン-ブテン-1共重合体の熱酸化性、ならびにポリプロピレンの結晶化度と熱酸化性の関係について検討した。その結果とこれまで報告した種々のプロピレン共重合体の熱酸化の結果を総括し、これら共重合体がいかなる機構で耐熱酸化性が向上するのか、またいかなる理由でプロピレン共重合体のコモノマー間に熱酸化に対する安定化への寄与に差があるのか、これらの点について考察した。

2 実 験

2.1 試 薬

ポリプロピレン：三塩化チタン-トリエチルアルミニウム系触媒により重合してえたポリプロピレンについて、生成物そのまま、ならびにエーテル、*n*-ヘプタン、オクタンの各溶剤での抽出残分を用いた。

プロピレン-エチレン共重合体：三塩化チタン-トリエチルアルミニウム系触媒により共重合してえた試料で *n*-ヘプタン抽出残分を用いた。

*1 本報を「プロピレンの共重合に関する研究(第10報)」とする。

*2 前報(第9報)、林 郁弥、工化 70, 735 (1967)。

*3 Ikuya HAYASHI, Rinjiro ICHIKAWA 東洋紡績繊維研究所：滋賀県滋賀郡堅田町本堅田。

1) 林 郁弥、市川林次郎、工化、66, 1350 (1963)。

2) 林 郁弥、工化、68, 1126 (1965)。

3) 林 郁弥、市川林次郎、工化 70, 728 (1967)。

4) 林 郁弥、市川林次郎、工化、70, 733 (1967)。

5) 林 郁弥、工化、70, 735 (1967)。

2.2 熱酸化

既報¹⁾の方法で粉末状の試料につき、所定の温度での酸素吸収量を測定し、酸素吸収曲線のほぼ直線になるところ(酸素吸収量1.5~2.0 ml/g)で接線を引き、酸化の誘導期間ならびに酸素吸収速度を求めた。

2.3 比重測定

上記、各ポリプロピレンの結晶化度を求めるために比重を測定した。試料はガラス板間で溶解してフィルムを作り、酸化のときの前処理の条件に合せて145°Cで30分間熱処理し、密度向配管を用いる浮沈法により30°Cで測定した。

この測定値から次式⁶⁾を用いて試料の結晶化度を求めた。

$$\frac{1}{d} = \frac{X}{dx} + \frac{1-X}{da}$$

(*d*=比重, *X*=結晶化度, *dx*=0.935, *da*=0.851)

3 実験結果ならびに考察

3.1 ポリプロピレン、プロピレン共重合体の熱酸化の活性化エネルギー

各試料の130, 140, 150°Cでの酸素吸収曲線を図1, 2, 3に示す。これより酸化の誘導期間ならびに酸素吸収速度を求めた。また、この酸素吸収速度から、アレニウスプロットを行ない(図4)、これら試料の酸化の見掛けの活性化エネルギーを求めた。こ

図1 ポリプロピレン(粗ポリマー)の酸素吸収曲線(酸素圧740 mmHg)

(1): 150°C (2): 140°C (3): 130°C

6) G. Natta, *Ind. Plastiques Mod.*, 10, 40 (1958).

表 1 結晶化度の異なるポリプロピレンの酸化の誘導期間，酸素吸収速度ならびに見掛けの活性化エネルギー

ポリマー	抽出残 留率 (wt%)	[η]	比 重 (g/ml)	結晶 化度 (%)	酸化の誘導期間 (min)			酸素吸収速度 (ml/g·min)			見掛けの活性 化エネルギー (kcal/mol)
					130℃	140℃	150℃	130℃	140℃	150℃	
粗 ポリマー	100	1.12	0.9009	61.7	92	35	17	0.150	0.265	0.625	20.1
エーテル抽出残分	80.8	1.45	0.9085	70.5	88	40	17	0.185	0.302	0.620	20.3
n-ヘプタン抽出残分	55.5	1.70	0.9160	78.9	102	40	19	0.193	0.364	0.586	19.7
オクタン抽出残分	9.9	2.90	0.9284	92.8	—	62	—	—	0.266	—	—

表 2 プロピレン共重合体の熱酸化の見掛けの活性化エネルギー

ポ リ マ ー ^{a)}	コモノマ ー含量 (mol%)	酸化の誘導期間 (min)					酸素吸収速度 (ml/g·min)					見掛けの活性 化エネルギー (kcal/mol)
		130℃	140℃	145℃	150℃	155℃	130℃	140℃	145℃	150℃	155℃	
ポリプロピレン	0	102	40	—	19	—	0.193	0.364	—	0.586	—	19.7
プロピレン-スチレン共重合体	15.1	110	66	—	35	—	0.044	0.092	—	0.250	—	28.8
プロピレン-p-N,N-ジエチルアミノスチレン共重合体	1.5	—	—	244	130	77	—	—	0.081	0.125	0.176	27.3

a) いずれも n-ヘプタン抽出残分

図 2 ポリプロピレン (エーテル抽出残分) の酸素吸収曲線 (酸素圧 740 mmHg)
(1): 150℃ (2): 140℃ (3): 130℃ 図 3 ポリプロピレン (n-ヘプタン抽出残分, オクタン抽出残分) の酸素吸収曲線 (酸素圧 740 mmHg)
(1): 150℃, (2): 140℃, (3): 140℃, (4): 130℃
(1), (2), (4): n-ヘプタン抽出残分 (3): オクタン抽出残分

これらの結果を一括して表 1 に示した。

熱酸化に用いた試料は粉末であり，一方，結晶化度の尺度とした比重の測定は，この粉末を溶解して作ったフィルムを用いたので，必ずしも直接対応しないが，大体その試料の結晶化度を示していると考えられる。表 1 に示すように，結晶化度の増大につれて，酸素吸収速度は試料間あまり差は認められないが，酸化の誘導期間は，わずかであるが長くなっている。このことは，初期の酸化が非晶領域で起こり易いことを示している。また，130～

図 4 ポリプロピレンの熱酸化反応の活性化エネルギー

●: 粗ポリマー $E=20.1$ kcal/mol
 ◐: エーテル抽出残分 $E=20.3$ kcal/mol
 ○: n-ヘプタン抽出残分 $E=19.7$ kcal/mol

150℃ の温度範囲での酸化の見掛けの活性化エネルギーは，結晶化度に関係にほぼ 20 kcal/mol である。

なお，上の試料は結晶化度の大きい程 [η] すなわち分子量が大きい，ポリエチレンの酸化で知られているように⁷⁾ 分子量の酸化に及ぼす効果はないものと考えられる。

また，プロピレン-スチレン共重合体，プロピレン-p-N,N-ジエチルアミノスチレン共重合体について，130～155℃ の温度範囲での酸素吸収量を測定し，これより求めた酸素吸収速度よりアレニウスプロットを行ない，熱酸化の見掛けの活性化エネルギーを求めた。これらの結果を表 2 に示す。前節でえたポリプロピレンについての結果も，表 2 に併記した。この結果より，プロピレン-スチレン共重合体，プロピレン-p-N,N-ジエチルアミノスチレン共重合体の見掛けの活性化エネルギーは，いずれもポリプロピレンの 19.7 kcal/mol に比べ大きい。

3.2 プロピレン-エチレン共重合体ならびにプロピレン-ブテン-1 共重合体の熱酸化

プロピレン-エチレン共重合体，ならびにプロピレン-ブテン-1 共重合体の酸素吸収曲線から求めた酸化の誘導期間ならびに酸素吸収速度を表 3 に示す。

表 3 より，共重合体のエチレンならびにブテン-1 の含量に対して共重合体の酸化の誘導期間をプロットした(図 5)。この図のように，エチレン，ブテン-1 の含量の増大につれて酸化の誘導期間はわずかであるが短くなっている。これは 3.1 のポリプロピレンの実験結果と対比して共重合体のエチレン，ブテン-1 含

7) B. Baum, J. Appl. Polymer Sci., 2, 281 (1959).

エチレンならびにブテン-1 含量 (mol%)

図 5 プロピレン-エチレンならびにプロピレン-ブテン-1 共重合体のモノマー含量と酸化の誘導期間

●：プロピレン-エチレン共重合体
○：プロピレン-ブテン-1 共重合体

表 3 プロピレン-エチレンならびにプロピレン-ブテン-1 共重合体の酸化の誘導期間ならびに酸素吸収速度^{a)}

試料 No.	ポリマー	Et. ならびに But 含量 (mol%)	[η]	酸化の誘導期間 (min)	酸素吸収速度 (ml/g·min)
H-4294-H-r	ポリプロピレン	0.4	2.18	54	0.290
O-1063-H-r	プロピレン-エチレン共重合体	0.8	2.34	47	0.290
H-4293-H-r	"	1.0	2.60	43	0.379
H-4290-H-r	"	1.2	2.25	45	0.326
H-4295-H-r	"	2.1	2.50	31	0.276
O-1061-H-r	"	3.2	—	32	0.219
H-4280-H-r	プロピレン-ブテン-1-共重合体	1.5	2.20	52	0.359
H-4282-H-r	"	2.9	2.15	44	0.332

a) 酸化温度 140℃, 酸素圧 740 mmHg

量の増加により、共重合体の非晶部分が増加したためと考えられる。

先に述べたとおり、プロピレンと芳香族環を有するビニルモノマーとの共重合体が熱酸化に対して安定なのに比べ、プロピレンとエチレンならびにブテン-1 との共重合体はポリプロピレンよりむしろ熱酸化に対し不安定である。これらの結果は、共重合体の耐熱酸化性は芳香族環の導入によって得られるということを明示している。

3.3 実験結果の総括

これまで報告した各種のプロピレン共重合体、ならびにポリプロピレンの熱酸化における酸化の誘導期間と酸素吸収速度を検討した結果の代表例を一括して表 4 に示した。

この表からつぎのことが示される。

(1) 芳香族環をもたない共重合体はポリプロピレンより熱酸化に対して不安定である。

(2) スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン、アリルベンゼン、ならびに 4-フェニル-1-ブテンとの共重合体は、ほぼ同程度の耐熱酸化性を示す。

(3) スチレン誘導体の中で *p*-N, N-ジアルキルアミノスチレンがその他のスチレン誘導体に比べ、共重合体の熱酸化に対する安定化の寄与が著しく大きい。

(4) ビニルナフタリンはスチレンに比べ、熱酸化に対する安定化の寄与が著しく大きい。

また、既報¹⁻⁵⁾の芳香族環を有する各種プロピレン共重合体の熱酸化において、一般にモノマー含量の大なるほど、酸化の誘

表 4 各種プロピレン共重合体の酸化の誘導期間ならびに酸素吸収速度

ポリマー	モノマー含量 (mol%)	酸化の誘導期間 (min)			酸素吸収速度 (ml/g·min)		
		140℃	145℃	150℃	140℃	145℃	150℃
ポリプロピレン	0	54	3~30	10	0.290	0.34~0.20	0.292
プロピレン-エチレン共重合体	2.1	31	—	—	0.276	—	—
プロピレン-ブテン-1-共重合体	2.9	44	—	—	0.332	—	—
プロピレン-スチレン共重合体	5.0	—	48	—	—	0.268	—
プロピレン- <i>o</i> -クロルスチレン共重合体	0.1	—	37	—	—	0.280	—
プロピレン- <i>p</i> -クロルスチレン共重合体	2.3	—	36	—	—	0.247	—
プロピレン- <i>p</i> -メチルスチレン共重合体	2.2	—	68	—	—	0.240	—
プロピレン- <i>p</i> -N, N-ジメチルアミノスチレン共重合体	1.3	—	—	193	—	—	0.066
プロピレン- <i>p</i> -N, N-ジエチルアミノスチレン共重合体	2.1	—	—	570	—	—	0.040
プロピレン-1-ビニルナフタリン共重合体	1.0	—	—	270	—	—	0.107
プロピレン-2-ビニルナフタリン共重合体	0.6	—	—	205	—	—	0.068
プロピレン-アリルベンゼン共重合体	1.6	—	49	—	—	0.194	—
プロピレン-4-フェニル-1-ブテン共重合体	2.0	—	92	—	—	0.153	—

導期間は長く、酸素吸収速度は小さい。しかし、この関係は必ずしもすべての共重合体について、定量的には成り立たなかった。しかしながら、これら共重合体について酸化の誘導期間と酸素吸収速度の関係をプロットすると、図 6、図 7 のようになり、ほぼすべての共重合体について酸化の誘導期間の長い共重合体ほど酸素吸収速度は小さいことが示される。このことは、共重合体中の各種モノマーが共重合体の熱酸化において、酸化の誘導期間の

図 6 酸化の誘導期間と酸素吸収速度との関係 (145℃)

×：プロピレン-スチレン共重合体
●：プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合体
○：プロピレン-*p*-クロルスチレン共重合体
■：プロピレン-*o*-クロルスチレン共重合体
▲：プロピレン-アリルベンゼン共重合体
△：プロピレン-4-フェニル-1-ブテン共重合体

図 7 酸化の誘導期間と酸素吸収速度との関係 (150℃)

○：プロピレン-*p*-N, N-ジメチルアミノスチレン共重合体
●：プロピレン-*p*-N, N-ジエチルアミノスチレン共重合体
△：プロピレン-2-ビニルナフタリン共重合体

延長と酸素吸収速度の低下の両方に平行して寄与していることを示している。

3.4 プロピレン共重合体の熱酸化の機構

本研究で得た種々のプロピレンと芳香族環を有するビニルモノマーとの共重合体が熱酸化に対して安定な理由として、つぎの機構が考えられる。初めにプロピレン-スチレン共重合体について考えると、この共重合体ではプロピレン単位にもスチレン単位にも活性な第三級水素が存在し、この2種の第三級炭素の位置で酸化が進むものと考えられる。しかし、スチレン単位の α 位の水素の脱離したのち生成したラジカルはベンゼン環で共鳴構造をとるため、スチレン単位の第三級水素の方が水素の脱離が容易に起こるものと考えられる。一方、このラジカルは共鳴構造をとるために酸素との反応が小さく、自動酸化に必要なヒドロペルオキシドの生成が抑制され、酸化の誘導期間が長くなるものと考えられる。

また、誘導期間中あるいはそれ以後にプロピレン単位の第三級水素が引き抜かれ、(II)、(III)のラジカルが生成したとすると、スチレン単位の第三級水素から $H\cdot$ の移動が起こり、(II)、(III)のラジカルは(II)', (III)'にかわる。これらのラジカルは先に述べたとおり共鳴安定化する。ゆえに、プロピレン-スチレン共重合体の酸素吸収速度はポリプロピレンに比べ小さくなるものと考えられる。スチレン単位の第三級水素の $H\cdot$ としての移動は、既報¹⁾でポリプロピレンにポリスチレンを混合しても耐熱酸化性の向上がみられなかった実験事実から主に分子内に限られるものと考えられる。

つぎに、プロピレンとアリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテンならびにビニルナフタリンの共重合体もベンゼン環ならびにナフタリン環に対して α 位の炭素に結合している水素が活性で、先にプロピレン-スチレン共重合体について考察した機構とまったく同一の機構により、これら共重合体が熱酸化に対して安定なものと考えられる。また、プロピレン-ビニルナフタリン共重合体がその他の共重合体に比べ耐熱酸化性が著しく大きいのは、共役系が長い安定化効果がさらに大きくなるものと考えられる。

また、プロピレンとスチレン誘導体の共重合体の耐熱酸化性は、プロピレン-*p*-*N*, *N*-ジアルキルアミノスチレン共重合体が

他の共重合体に比べ著しく耐熱酸化性が大きい。その理由は、プロピレン-*p*-*N*, *N*-ジアルキルアミノスチレン共重合体ではプロピレン-スチレン共重合体と同様に、ポリマーラジカルの共鳴安定化による効果のほかに、第三級アミン $R_2NC_6H_5$ の抗酸化剤的作用について知られているように⁸⁾ *p*-*N*, *N*-ジアルキルアミノスチレン単位の窒素原子の非共有電子対が次式に示されるように、酸化反応過程で、ポリマーラジカル ($R\cdot$) あるいはポリマーペルオキシラジカル ($RO_2\cdot$) に1個の電子を与え、ラジカルをラジカルイオンに変え不活性化し、自動酸化を抑える作用があるためと考えられる。

その他のスチレン誘導体の共重合体と、プロピレン-スチレン共重合体とは、大きな差がないが、先に²⁾示したように *p*-置換体について、酸化の誘導期間に及ぼす効果はわずかの差であるが、置換基について、 $CH_3 > H > Cl$ の順序である。これは置換基の電子供与性の大きさの順序であり、スチレン単位の α 位の炭素原子の電子密度の増大するほど、この位置での炭素-水素結合が弱められ、 $H\cdot$ として、より引抜かれ安定化の効果がより大きくなるためと考えられる。

最後に、芳香族環を有しないプロピレン-エチレン共重合体ならびにプロピレン-ブテン-1共重合体では、3.2で考察したように、共重合体の結晶化度の低下のためポリプロピレンより、耐熱酸化性は若干低下するものと考えられる。

以上の結果を総括すると、

(1) ポリプロピレンでは、結晶化度の大きい試料ほど酸化の誘導期間は長く、酸化の初期反応(ヒドロペルオキシドの生成)は非晶領域で起こりやすいものと考えられる。また、酸素吸収速度から求めた熱酸化の見掛けの活性化エネルギーは結晶化度に関係にほぼ 20 kcal/mol である。

(2) 芳香族環を有するプロピレン共重合体の酸素吸収速度から求めた熱酸化の見掛けの活性化エネルギーは、ポリプロピレンのそれよりも大きい。

(3) 芳香族環を有しないプロピレンとエチレンならびにブテン-1の共重合体は、共重合による結晶化度の低下のために、ポリプロピレンより耐熱酸化性は若干低下する。

(4) 芳香族環を有する共重合体は、環に対し、 α 位の炭素に結合している水素が、引き抜かれた後のラジカルは芳香族環で共鳴構造をとって安定化し、共重合体の耐熱酸化性を向上させる。

8) W.A. Water, "Mechanism of Oxidation of Organic Compounds", Methuen & Co. Ltd., London (1964) p. 138,

(5) したがって、共役系の長いビニルナフタリンの方がスチレンよりも熱酸化の安定化の寄与は大きい。

(6) スチレン誘導体では、置換基の電子供与性が大きいほど、安定化の寄与が大きい。

(7) プロピレン-*p*-*N*, *N*-ジアルキルアミノスチレン共重合体は他の共重合体に比べ著しく熱酸化に対して安定である。その理由は、(4)の効果の外に *p*-*N*, *N*-ジアルキルアミノスチレン

の窒素原子の非共有電子対の1個が酸化反応中に生成したポリマーラジカルに電子1個を与え、ポリマーラジカルをラジカルイオンに変え自動酸化を抑制するためと考えられる。

終りに、本研究をまとめるにあたり、種々ご討議いただいた東京工業大学神原 周教授、池田朔次助教授、山崎 升助教授、また、本研究の発表を許可された東洋紡績繊維研究所長、森本佐一常務取締役役に深く感謝いたします。

テトラヒドロフルフラールの重合

(昭和41年7月29日受理)

金 琮 性・古 沢 至 誠^{*1}

触媒として、トリエチルアルミニウム (AlEt_3)、ジエチルアルミニウムジフェニルアミン ($\text{Et}_2\text{AlNPh}_2$) を用い、テトラヒドロフルフラール (以下 THFF と記す) の重合を行なった。

生成ポリマーについて、アセチル価の測定、2重結合の定量、ならびにメルカプタール化を行ない、そのメルカプタール化ポリマーの元素分析およびニトロベンゼン中で分子量を測定した結果、ポリマーはアルドール縮合型構造の分子量約700のものである。

1 緒 言

アルデヒド類の重合については1830年代から¹⁻⁴⁾数多くの研究が行なわれている⁵⁾。

これらの文献によれば、一般に高重合度のポリマーはいずれももっぱらポリアセタール型のものであり、その他アルドール縮合型ポリマー等はいずれも低分子量のものにとどまっている。

これらに比べ、モノ複素環化合物であるフルフラールおよびその誘導体についての重合研究はきわめて少なく、テトラヒドロフルフラール (以下 THFF と略記) については旭化成工業のイギリス特許⁶⁾の中に一部含まれているのみで一般論文はまったく見受けられない。

THFF の重合はモノマーが普通の状態ではアルドール縮合型ダイマーとして存在することから、重合の様式もこの種の型が考えられる。

Vogl⁷⁾らはアルデヒド類のカルボニル基の重合反応性とその赤外吸収スペクトル $\nu_{\text{C=O}}$ との関係を論じているが、それによれば $\nu_{\text{C=O}}$ が 1750 cm^{-1} 以上のクロラルおよびホルムアルデヒドは重合性がきわめて大きく、ピリジン等の弱塩基でも重合し、 $\nu_{\text{C=O}}$ $1750\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ の一般脂肪族アルデヒドは金属アルキルや、金属アルコキサイドのような高活性の触媒によって重合し、 $\nu_{\text{C=O}}$ が 1725 cm^{-1} 以下のものは重合性が乏しいといっている。

THFF の $\nu_{\text{C=O}}$ は 1730 cm^{-1} であることから、その重合性は興味あるものといえよう。

つぎにもう一つの重合形式として、ヘテロ環の開環重合が考えられるが、これは Small⁸⁾ らによる5~6員環では、自由エネルギーの減少が少なく、重合性がないかあるいはあっても非常に小さいこと、および Ishigaki⁹⁾ らによるテトラヒドロフランの2置換体である2-メチルテトラヒドロフランの単独開環重合は起こりにくい等の報文から、開環重合様式は考えられない。

2 実験と結果

2.1 モノマーの合成

THFF は Bremmer¹⁰⁾の方法による気相接触酸化法を用い市販のテトラヒドロフルフリルアルコールより合成した。

2.2 モノマーの性質および確認

THFF は通常の状態ではアルドール縮合型のダイマーとして存在することが知られており¹⁰⁾、これについては屈折率の時間的変

化と赤外吸収スペクトルで確認するとともに、また、その誘導体として2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンおよび1,1-ベンジルフェニルヒドラゾンを合成し、その赤外吸収スペクトルおよび元素分析からも確認した。

2.2.1 THFF の赤外吸収スペクトル (ダイマー) THFF の赤外吸収スペクトルでは 3380 cm^{-1} に OH 基、 1730 cm^{-1} に -CHO 基、 1080 cm^{-1} および 930 cm^{-1} に環状エーテルの吸収がそれぞれ認められる。

*1 Jong Seong KIM, Shijō FURUSAWA 中央大学理工学部 高分子化学教室：東京都文京区春日町。

1) J. Liebig, *Ann.*, 1, 194, 209 (1832).

2) A. Butlerov, *Ann.*, 111, 245 (1859).

3) M. S. Travers, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 246 (1936).

4) M. Letort, *Compt. Rend.*, 202, 767 (1936).

5) 三枝武夫, 工化, 68, 792 (1965).

6) 旭化成工業, B. P., 971, 148.

7) O. Vogl, W. M. D. Bryant, *J. Polymer Sci.*, Part A, Vol. 2, 4633 (1964).

8) P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1717 (1955).

9) A. Ishigaki, T. Shono, Y. Hachihama, *Makromol. Chem.*, 79, 171 (1964).

10) J. G. M. Bremmer, *J. Chem. Soc.*, 1949, S 25