合に観察されることがあげられる。900 cm^{-1} 以下の吸収は未置換の Cu-Pc として α 型のもの^{9,10,11)} を使用すればさらにその関係が明瞭となる*7。本研究の試料についてみると、まずモノ置換体では 720 cm^{-1} の吸収が他の吸収に対して相対的に大であるが、ジ置換体以上のものではその置換数が増加するにしたがってこれにかわり 740 cm^{-1} の吸収が現われその強度も大となる。また同

時に 830 cm^{-1} の位置に新吸収が現われ、これも置換数の増加するにしたがって強度が大となっている。各試料のフタロシアニン核の芳香環は 4-スルホフタル酸に由来する 1,2,4-置換ベンゼン核を有するためこれら 2 吸収は明らかに 1,2,4-位置換の $\delta_{\text{O-H}}$ によるものと推定できる。次に 1150 cm^{-1} および 1020 cm^{-1} における吸収は、それらの位置と分子の構造から明らかに ν_{SO_2} によるもので、 ν_{aSO_2} として 1020 cm^{-1} に、 ν_{asSO_2} として 1150 cm^{-1} に現われたものと考えられる¹²⁾。

(昭和 43 年 4 月、日本化学会第 21 年会発表)

- 12) 中西, “赤外線吸収スペクトル (定性篇)”, 南江堂 (1960) p. 58.

9) D. N. Kendall, *Anal. Chem.*, 25, 382 (1953).

10) A. A. Ebert, H. B. Gottlieb, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2806 (1952).

11) 番匠, 関口, 鈴木, 工化, 65, 2013 (1962).

*7 Kendall によれば α 型 Cu-Pc は 720 cm^{-1} に、 β 型 Cu-Pc は 730 cm^{-1} に吸収を示す。

分子蒸留によるオリゴスチレンの分別^{*1}

(昭和 43 年 11 月 29 日 受理)

川田 力・故平 田 喬 俊・土田 英 俊・篠原 功^{*2}

スチレン- CCl_4 系のラジカル重合、液体アンモニア中スチレン- NaNH_2 系のアニオン重合によって得られた平均重合度 $\bar{P}_n < 10$ のオリゴスチレンを分子蒸留で単離することを試みた。蒸留各区分の分子量分布に正規分布型を仮定して、試料の分子量分布関数を求めた。各区分について、重合度が増すと区分分布の標準偏差 σ が増加するとして求めた試料の分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで得られる分子量分布によく一致する。

1 回蒸留と繰返し蒸留で得た区分の溶液粘度と数平均分子量の関係式は、それぞれ次式で表わされる。

$$[\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 7.75 \times 10^{-4} M^{0.58}, [\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 1.28 \times 10^{-3} M^{0.48}$$

区分の屈折率 n_D は平均分子量の増加に伴って大きくなるが、試料の末端基構造によって関係式が相違する。1 回蒸留の n_D^T と分子量および温度 T の関係式、 $n_D^T = -2.148 \times 10^{-7} \bar{M}_n^2 + 2.334 \times 10^{-4} \bar{M}_n - 8.0 \times 10^{-6} T^2 + 4.358 \times 10^{-3} T + 0.9343$ を得た。また、トルエンおよび n -ヘキサン溶液の dn_D/dc は分子量および末端基構造で変化する。

1 緒 言

重合体の分子量分布は生成反応機構や物性などに関連するので、測定法についてはよく研究されているが、低重合体に関する例はほとんどない。著者は先にオリゴスチレンの溶離カラムクロマトグラフ法による精度高い測定を報告したが¹⁾、最近ではゲルパーミエーションクロマトグラフ法の応用もみられる²⁾。

さて、この種のオリゴマー溶液の相平衡では溶質-溶媒の組合せによって、液の沈殿点が分子量増加に比例して変わるとはかぎらず、ある分子量が優先的に沈殿するので、通常の分別沈殿法や溶解抽出法などが適用できない場合があり³⁾、現象の完全な理解にまだ理論が確立していない。このような溶液相における難点をさけて低重合体を大量かつ迅速に単離する方法として、分子蒸留による方法を採用してみた。

2 実 験

2.1 分別試料

スチレン- NaNH_2 -liq. NH_3 系およびスチレン- CCl_4 系の低重合反応によって得られる末端基構造の異なるオリゴスチレンを分別試料とした。試料合成の条件と生成物の分子量を表 1 に示した。

表 1 分別試料の生成条件

試料番号	スチレン (g)	ベンゼン (ml)	四塩化炭素 (ml)	液体アンモニア (ml)	$[\text{NaNH}_2]$ [スチレン]	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	数平均分子量
A-1	10.0	50	—	70	1.0	20	20	405
A-2	10.0	50	—	70	1.0	10	20	350
B-1	10.0	—	100	—	—	6	130	310

反応機構および分析結果から、試料 A-1 および A-2 は $\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CHPh})_n\text{H}$ で、また B-1 は $\text{CCl}_3-(\text{CH}_2-\text{CHPh})_n\text{Cl}$ で示される構造を有しており^{4,5)}、いずれも室温で淡黄色透明な粘稠液体である。

2.2 分子蒸留装置および蒸留操作

遠心式分子蒸留装置 (Consolidated Vacuum Corp. CMS-5 型) を使用した。減圧度 10⁻³ mmHg, 回転板回転速度 1350 rpm, 試料の回転板への吹きつけ速度 25 (ml/min) の条件下で操作した。A-1 の蒸留では設定温度に対し 1 回蒸留で留分を採取したが、A

*1 この報文を「オリゴマーに関する研究 (第 28 報)」とする。前報, 工化, 72, 990 (1969)。

*2 Tsutomu KAWATA, Takatoshi HIRATA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部高分子化学研究室: 東京都新宿区西大久保。

1) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, 66, 94 (1963)。

2) H. Determann, G. Luben, T. Wieland, *Makromol. Chem.*, 73, 168 (1964)。

3) 外林秀人, J. Springer, 高分子, 15, 478 (1966)。

4) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 工化, 66, 90 (1963)。

5) 土田英俊, 篠原 功, 神原 周, 川村隆男, 高橋章一, 工化, 67, 939 (1964)。

-2, B-1 では蒸留温度間隔を広げ, 設定蒸留温度で留出分が認められなくなるまで繰返し蒸留した。

2-3 溶液粘度および屈折率の測定

変型ウペローデ粘度計 (ベンゼンの流下時間 300~350 秒) を用い, ベンゼン溶液 25°C で希釈法により 4 点の濃度変化を行なって固有粘度を求めた。また, アッペ屈折計を用い留出区分の n_D とトルエンおよび n -ヘキサン溶液の dn_D/dc を測定した。

2-4 GPC による分子量分布の測定

分子蒸留法によって得られた分子量分布と比較検討するため, ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (Waters Associates Corp.) による分子量分布測定を行なった。試料を 0.25 (wt%) のテトラヒドロフラン溶液となし, ポアサイズ 1.5×10^6 , 1.0×10^4 , 8.0×10^2 , $60 \text{ \AA}$ のポリスチレン充填カラム (3/8" ϕ , 4fts) 4 本を直列で用い, 室温で測定を行なった。分子量分布は線分法で解析した⁹⁾。

3 結果と考察

分子蒸留による分別結果を表 2 と表 3 にまとめて示す。回転板温度を蒸留温度として表示した。蒸留区分の数平均分子量 $\bar{M}_n$ は VPO 法⁷⁾ で求めた。元素分析の計算値は試料の構造と区分の分子量から計算したもので実測値とよく一致している。

A-1 の蒸留では蒸留温度の間隔を狭くすることで分別効果を期待し, 1 回蒸留の留分を取った。表から明らかなように, 蒸留温度が 10°C 増加することに留出区分の分子量は約 25 だけ増加している。区分重量は被蒸留試料の平均分子量付近で極大とならず蒸留温度が高くなるにしたがって増加している。この事実は, 各区分の分子量分布幅が一定しておらず留出温度の高い区分ほど分布が広いことを示唆している。おそらく, 1 回蒸留では低重合度留分が完全には留出されず, 後の高い蒸留温度区間で徐々に留出てくるのが原因と考えられる。

これに対し, A-2, B-2 では 40°C 間隔に蒸留温度を設定し, くりかえし蒸留を行なった。この場合区分重量は試料の平均分子量付近で最も多く, 得られた留分も比較的均一な分子量分布を有

表 3 繰返し蒸留による分別結果

1. 分別試料 A-2, $\overline{M}_n=350$, 仕込重量 161.9(g)								
区番	分号	蒸留温度 (°C)	区分重量 (g)	分子 量 $\overline{M}_n$	区 モ ル 分 数 $W_n \times 10^2$	窒素分析(%)		固有粘度 [η] $\times 10^2$
						計 算 値	分 析 値	
1	80	23.68	243	9.475	5.76	5.63	1.62	
2	120	29.06	332	8.753	4.22	4.00	1.89	
3	160	32.91	426	7.725	3.29	3.15	2.11	
4	200	15.05	546	2.759	2.57	2.42	2.46	
5	240	3.77	616	0.612	2.27	2.03	2.51	
6残分	—	57.43	—	—	—	—	—	
計		161.90		29.594				

2. 分別試料 B-1, $\overline{M}_n=310$, 仕込重量 133.0(g)								
区番	分号	蒸留温度 (°C)	区分重量 (g)	分子 量 $\overline{M}_n$	区 モ ル 分 数 $W_n \times 10^2$	塩素分析(%)		固有粘度 [η] $\times 10^2$
						計 算 値	分 析 値	
1	90	22.31	230	9.700	15.42	14.83	1.26	
2	130	22.25	275	8.091	12.89	12.89	1.81	
3	170	22.06	350	6.303	10.13	99.19	1.93	
4	210	18.71	540	3.465	6.57	5.04	2.47	
5残分	—	47.67	—	—	—	—	—	
計		133.0		27.559

図 1 オリゴスチレンの屈折率と分子量の関係

していると思われる。オリゴスチレンの分子蒸留では最終残分が極めて多いが, これは装置の試料ホールドアップ量が大きく, また残分が少なくなるにしたがって試料の粘度が著しく高くなるので蒸留を続けることができなくなるためである。

図 1 は得られた分別区分の数平均分子量と屈折率の関係を示したものである。図から明らかなように, 低分子量オリゴスチレンでは A-1, A-2, B-1 留分それぞれ異なるが, n_D は分子量に伴って増加する。末端基に塩素を有する B-1 区分の屈折率は同一分子量の A-1, A-2 区分より著しく高い屈折率を示しており, 屈折率におよぼす末端基の影響は大きい。A-1 区分と A-2 区分とは同一構造であるが n_D と $\bar{M}_n$ の関係は一致しない。この理由はおそらく, 屈折率が分子量分布によっても影響されるためと考えられる。測定温度を変化させた場合にも同様な関係がなりたち, A-1 区分について次の関係式を与えた。

$$n_D^T = -2.1482 \times 10^{-7} \bar{M}_n^2 + 2.3335 \times 10^{-4} \bar{M}_n - 8.0 \times 10^{-6} T^2 + 4.3580 \times 10^{-3} T + 0.9343 \quad (1)$$

(200 < $\bar{M}_n$ < 600)

ここで, T は測定温度を示す (°K)。

さらに, トルエンおよび n -ヘキサン溶液で測定した A-2, B-1 区分の dn_D^{20}/dc を表 4 に示した。 dn/dc は高重合体では分子量に関係せず一定とされているが⁹⁾, 極めて低重合度の試料では明らかに分子量に伴って増加している。同様な例がポリエチレン

表 2 1 回蒸留による分別結果

区分 番号	蒸留温度 (℃)	区分重量 (g)	分子 量 $\bar{M}_n$	区 モ ル 分 数 $W_n \times 10^2$	窒素分析(%)		固有粘度 $[\eta] \times 10^2$
					計 算 値	分 析 値	
1	80	2.36	205	1.283	6.83	6.69	1.75
	90	3.64	210	1.733	6.67	6.80	1.77
3	100	3.36	220	1.527	6.36	6.21	1.83
4	115	6.12	240	2.550	5.83	5.80	1.94
5	125	7.39	270	2.937	5.19	5.00	2.04
6	136	4.46	280	1.593	5.00	4.91	2.06
7	146	5.69	300	1.897	4.67	4.57	2.13
8	156	6.44	330	1.952	4.24	4.14	2.26
9	166	6.64	345	1.925	4.06	3.88	2.30
10	177	6.54	365	1.792	3.84	3.62	2.35
11	187	7.87	400	1.968	3.50	3.38	2.46
12	197	7.64	420	1.819	3.33	3.19	2.52
13	207	8.33	450	1.851	3.11	2.90	2.65
14	217	7.78	490	1.588	2.86	2.74	2.67
15	228	7.85	530	1.481	2.64	2.51	2.85
16	238	10.34	550	1.880	2.55	2.43	2.93
17残分	—	44.44	700	6.349	—	—	—
計		146.89		36.125			

a) 試料番号 A-1, $\bar{M}_n=405$, 仕込重量 147.7 (g)

6) 中村 茂, 分析化学, 16, 748 (1967).

7) 篠原 功, 土田英俊, 川田 力, 早大理工研報告, 26, 52 (1964).

8) W. Heller, J. Polymer Sci., A-2, 4, 209 (1966).

表 4 分別区分の分子量と dn_D/dc の関係

区 番 号	分子 量	dn_D^{20}/dc		区 番 号	分子 量	dn_D^{20}/dc	
		トルエン	n-ヘキサン			トルエン	n-ヘキサン
A-2	350	0.089	0.185	B-2	390	0.094	0.211
1	243	0.081	0.178	1	230	0.081	0.200
2	332	0.084	0.188	2	275	0.087	0.210
3	426	0.088	0.202	3	350	0.104	0.212
4	546	0.095	0.212	4	540	0.110	0.221
5	616	0.102	0.216

図 2 分別区分の固有粘度と分子量の関係

○: A-1 留分, ●: A-2 留分, ⊙: B-1 留分, ⊕: Allen らのデータ⁹⁾,
●: Bianchi らのデータ¹⁰⁾

グリコールでも観測されている⁹⁾。

図 2 は分子蒸留で得られた各区分の固有粘度と分子量の関係を表わしたものである。このような極めて低重合度のオリゴスチレンにおいても Mark-Houwink 式が成立しており、A-1 の分子蒸留物では

$$[\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 7.75 \times 10^{-4} M^{0.58} \quad (2)$$

A-2, B-1 の分別区分では

$$[\eta]_{\text{benzene}}^{25} = 1.28 \times 10^{-3} M^{0.48} \quad (3)$$

のそれぞれ異なる二つの関係式を与えた。A-1 と A-2 または B-1 とは分子蒸留の条件が異なっており、粘度の関係式からみて 1 回蒸留で得られた分別区分 (A-1 留分) が A-2, B-1 より広い分子量分布を有しているものと思われる。A-2 と B-1 区分ではオリゴスチレンの末端基構造が異なるが、両分別区分は同一の関係式で表わすことができるので、粘度によらず末端基の効果は少ないものと思われる。図 2 には Allen⁹⁾ および Bianchi¹⁰⁾ らのデータを併記したが、これらの関係は (3) 式とよく一致している。一般に、このような低重合体では Mark-Houwink 式の指数 α が 0.5 に近づき、溶液は見掛け状態を取ることが

知られている⁹⁾。

分子蒸留は理論段数が極めて小さく、試料の完全分離は期待できないが、上記した分別区分の性質と分子量の関係式から、測定試料について各分別区分は比較的均一な分子量分布幅を有しているものと考えられる。分子蒸留で得られた各区分の分子量分布が既知であれば被測定試料の分子量分布を評価することが可能であるので、次に区分の分布を正規分布で近似させ試料 A-1 の分子量分布を求めてみた。低重合体の分子量分布は一般に正規分布に近いので¹⁾、このような取扱いができる。正規分布は平均分子量 $\bar{M}_n$ と分布幅つまり標準偏差 σ で定められる。ここでは区分の平均分子量は既知であるが σ は明らかでないので、各留分は 4~5 種類の分子量の異なるスチレン同族体からなり、標準偏差 σ が各区分ではほぼ等しい場合 (I) と σ が区分の分子量に伴って増加する場合 (II) のそれぞれについて分子量分布を求めた。

分布計算の手順を以下に示す。まず蒸留区分の平均分子量から区分に存在する同族体の数 m を仮定し、各同族体の分子量 M_i を決定する。スチレン同族体は分子量 104 単位で増加するが、ここでは計算を容易にするため 100 単位で増加する同族体を仮定し M_i を決定した。次に標準偏差の定義、 $\sigma = \Sigma(M_i - \bar{M}_n)/m$ から σ を求め、 M_i の規準化すなわち $Z_i \equiv (M_i - \bar{M}_n)/\sigma$ から Z_i を計算する。この Z_i を用いて標準正規分布表から累積正規分布の数値 $F(M_i)$ を得る。分子量 M_i と M_{i+1} の範囲に存在するオリゴスチレンの分子量を $M_i' = [(M_i + M_{i+1})/2]$ で代表させ、 M_i' のモル率 f_i を $f_i = F(M_{i+1}) - F(M_i)$ から算出し、区分に存在する分子量 M_i' のオリゴスチレンのモル数 F_i を $F_i = f_i W_n$ から求める。ここで、 W_n は区分モル数である。同様の手順で各区分の M_i' と F_i の関係を得て試料の分布関数を求めた。計算結果は表 5 にまとめて示した。

表 5 正規分布仮定による分別区分の分子量とモル数の算出

区分 番号	標準 偏差 σ	分 子 量 分 布 (I)										平均分子量		
		モ ル 数 $F_1 \times 10^3$										測定 値	計算 値	
		M_1'		300	400	500	600	700	800	900	1000			1100
		100	200											
1	92.2	3.562	5.219	3.287	0.762								205	210
2	90.9	4.412	7.199	4.650	1.071								210	214
3	87.0	3.236	6.432	4.563	1.049								220	222
4	82.3	3.516	10.45	9.233	2.298								240	240
5	84.1	2.243	9.656	12.44	5.025								270	269
6	87.0	1.084	4.701	6.815	3.329								280	278
7	95.8	1.104	4.615	7.531	5.719								300	294
8	84.1		3.340	8.271	6.418	1.491							330	331
9	81.8		2.368	7.717	7.234	1.931							345	345
10	117		2.930	5.104	5.716	3.127	1.043						365	368
11	111		1.773	4.650	6.833	4.650	1.773						400	401
12	113		1.215	3.653	6.094	4.917	2.312						420	419
13	122			3.815	5.440	5.440	2.860	0.955					450	455
14	112			1.677	4.030	5.439	3.498	1.235					490	491
15	84.1				2.534	6.275	4.870	1.131					530	531
16	81.7				2.055	7.345	7.345	2.055					550	551
17	198					14.20	11.28	12.53	11.28	7.606	4.152	2.438	700	714
計		19.16	59.90	83.41	65.61	54.81	34.98	17.91	11.28	7.606	4.152	2.438		
分 子 量 分 布 (II) ^{a)}														
区分 番号	標準 偏差 σ	モ ル 数 $F_1 \times 10^3$										平均分子量		
		$F_1 \times 10^3$										測定 値	計算 値	
		M_1'		300	400	500	600	700	800	900	1000			1100
		100	200											
15	143			1.537	2.724	3.969	3.610	2.054	0.915				530	532
16	141			1.491	3.000	4.909	4.909	3.000	1.491				550	550
17	229			4.000	4.755	7.612	9.847	11.06	9.847	7.612	4.755	4.000	700	700
計		19.16	59.90	90.44	71.45	43.49	29.85	18.30	12.25	7.612	4.755	4.000		

a) 区分 1~14 までは分布 (I) と同じ値である。

9) T. Altares, D.P. Wyman, V.R. Allen, *J. Polymer Sci.*, A2, 4533 (1964).

10) C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, *Makromol. Chem.*, 41, 31 (1960).

図3 分子蒸留法によるオリゴスチレン A-1 の微分分布曲線

(I): 表 1-I の分布曲線, (II): 表 1-II の分布曲線,
(III): GPC で実測した分布曲線

図3は得られた分子量分布曲線である。比較のため GPC で測定した分布曲線 (III) を併記した。分布型は予想されたように正規分布に近い。分布 (II) は実測された分布 (III) とよく一致している。分布 (II) のピークは分布 (III) のそれよりやや高分子量側にずれているが、 σ の計算において低分子量側でさらに狭い分布を仮定し、高分子量の区分で分布幅を広くすれば実測値と一層近い分布曲線が得られることは明らかである。

したがって、前述したように1回蒸留で得られた各区分の分子量分布は初期蒸留区分では極めて狭い分布となり、区分の分子量

が増加するに伴って分子量分布も広がっているものと推論される。

4 結 語

10 量体以下のオリゴスチレンを分子蒸留で単離することを試み、さらに得られた分別区分に正規分布型を仮定して被測定試料の分子量分布を求め実測値とよく一致することを示した。

分子蒸留法はカラム法や沈殿法などと比較して多量かつ短時間で単離できることや、分別後の溶液の除去を必要としない利点を有するが、測定試料が液状低重合体に限られることや分離効率が低いために、従来これを重合体の分別に適用した例は報告されていない。分子蒸留法による分子量分布の評価には、例えば、装置の分離能とも関連するが、操作法として最終残分をできるだけ少量におさえることや、分布計算において分別区分に妥当な分布型を仮定するなど、任意性がある程度含まれる難点もある。

分子蒸留で得られた分別区分は平均して 3~4 種の同族体混合物であり、これを完全に単離することは容易でないで、ここでは各区分に妥当と思われる σ 値を与え、これに基づいて計算した分布曲線を実測値と比較することで分別区分の分散度、つまり、分子蒸留による分別効果を推定した。 σ 値の設定に関しては、分別区分について σ 値を一定とみなした場合と後期蒸留区分で σ 値を増加させた場合の 2 例についてのみ遂行したが、正規分布以外の近似や σ 値をパラメーターとした場合の分布関数の変化を追求することも必要である。

(昭和 39 年 5 月, 高分子学会第 14 年会講演)

この研究に当り、分子蒸留について御協力いただいた東京工業試験所第 5 部豊田 健博士に感謝する。

高 分 子 溶 融 物 用 平 板 式 ク リ ー プ 計 の 試 作

(昭和 43 年 8 月 28 日 受理)

藤 山 光 美・高 柳 素 夫^{*1}

既報の平板式応力緩和計 (plate relaxometer) の主要部であるセルとプレートの組合わせを用いて、平板式クリープ計 (plate creepmeter) を試作した。測定方法は箱形のセル中の高分子溶融物試料の中心にプレートを挿入し、プレートに一定の力を加え、その変位の時間変化を測定するものである。この場合、装置の幾何学的因子を消去して溶融物自体の粘弾性値を評価するための寸法的検討はなされている。既報の平板式応力緩和計による測定結果との比較をポリプロピレン溶融物について、緩和弾性率 $G(t)$ および粘度 η に換算したものについて行なった。 $G(t)$ の測定範囲である $10^{6.5}$ dyn/cm² から 10 dyn/cm² にわたり両者のデータの一致は良好であった。また本装置により直接測定した定常流粘度 η は、平板式応力緩和計により測定した $G(t)$ から計算した η と良く一致した。なおデータの信頼度を検討するために、グリブタール樹脂の η を本クリープ計により測定し、これを落球式粘度計による η と比較した。

1 緒 言

前報¹⁾において平板式応力緩和計 (plate relaxometer) について報告したが、その主要部であるセルとプレートの組合わせを用いれば原理的にクリープの測定も可能である。すなわち、セルを固定し、プレートに一定の力を加え、その変位の時間変化を測

定すればよい。この方法の利点は高分子溶融物試料をセル中に保つため、測定中の試料の流動による変形を考慮する必要がないことである。問題になる点は、セルとプレートの幾何学的因子の影響を消去して、高分子溶融物試料自体の粘弾性値を評価することにある。この目的は、前回緩和計について確定した測定結果と、今回のクリープ計による結果とを線形粘弾性関数間の数学的関係を用いて換算し比較することによって果される。以下に以上の原理に基づいて試作した平板式クリープ計 (plate creepmeter) の測定結果とその信頼性について検討した結果を報告する。試料と

^{*1} Mitsuyoshi FUJIYAMA, Motowo TAKAYANAGI 九州大学工学部応用化学教室：福岡市箱崎町。

1) 藤山, 植村, 高柳, 工化, 71, 540 (1968)。