ただし

$$\delta_1 = \frac{(k_{t11})^{1/2}}{k_{11}}, \quad \delta_2 = \frac{(k_{t22})^{1/2}}{k_{22}}, \quad \phi = \frac{k_{t12}}{2(k_{t11} \cdot k_{t22})^{1/2}}$$

なお上式で ϕ , δ_2/δ_1 の値を種々仮定して求めた重合速度と単量体組成の理論曲線と実験結果を示すと図 3, 4 のようになる。この結果, 交互停止速度定数 (Cross termination constant) $\phi = 2.0$, $\delta_2/\delta_1 = 0.55$ の時, 実験値と理論値のよい一致がみられた。ここで St の単独重合についての値 $k_{11} = 176 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$, $k_{t11} = 72 \times 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}^{20}$ を用いると, $\delta_1 = 48.2$ となり, したがって $\delta_2 = 26.5$ という値が得られた。すなわち, AL と St の共重合においては同種ラジカル間の反応より異種ラジカル間の反応の方がわずかに優先的に起こるが, ほとんどの停止は同種ラジカルのカップリングによっていることがわかった。そこで AL と St の重合の共重合性のよいのは生長反応に起因しているものと思われる。また $\delta_1 > \delta_2$ より, AL の重合体の方が St のそれよりも重合度が大であることが推察される。

3・4 重合温度と重合速度の関係

AL, St の単独重合および AL と St の仕込みモル比が 1.00 の共重合における見掛けの活性化エネルギーを求めると, それぞれ 19.6, 18.4 および 16.9 kcal/mol なる値が得られた。

- 20) M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Beivlaqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1700 (1951).

図 4 単量体組成と共重合速度の関係 (ϕ の変化)

○: 実験値
 $\delta_2/\delta_1 = 0.55$ 7: $\phi = 1.0$, 8: $\phi = 1.5$, 3: $\phi = 2.0$, 9: $\phi = 3.0$, 10: $\phi = 4.0$

塩化ビフェニルテトラゾニウムと塩化銅 (I) の付加化合物からポリフェニレンの合成^{*1}

(昭和 43 年 12 月 9 日 受理)

羽 山 茂・新 野 昭 伍^{*2}

塩化ビフェニルテトラゾニウム (BTC と略記) と塩化銅 (I) の付加化合物は非常に活性で, 有機溶媒の 10~20 vol% 水溶液中 80°C で重合した。重合体のベンゼン溶液から分別して得られたポリフェニレンの分子量は 10,000~16,000 であった。分別体はベンゼン, テトラヒドロフラン, 1,4-ジオキサン, クロロホルムに溶けた。BTC の 20 wt% 水溶液に塩化銅 (I) を 2 倍モル反応させてつくった付加化合物からは分子量の高い成分が得られた。しかし BTC 水溶液に塩酸, アンモニア, 塩化ナトリウムが存在すると, 重合体の分子量は著しく低下した。重合の活性化エネルギーは 10 kcal/mol であった。

分別体はわずかに結晶性で融点を示さなかった。元素分析, 赤外吸収スペクトルから, これらは *p*-ポリフェニレンのアゾ化合物であると判断された。それらの電気伝導率は 20°C で $10^{-8} \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

1 緒 言

芳香族化合物からのポリフェニレンの合成は, その耐熱性および電気伝導性を期待して, 種々の研究が行なわれた^{1~6)}。しかし生成物はほとんど有機溶媒に溶けず, 高分子量体を分離できなかった。それらのうち, Berlin の発表したベンジジンのテトラゾ化液にアンモニア性 Cu^+ を作用させる方法^{3,4)}は染料化学の応用

として興味を持たれたが⁶⁾, 結果は同じであった。芳香族アミンのジアゾ化液にアンモニア性 Cu^+ を作用させると, ビフェニル誘導体が得られるが, その際主生成物よりもアゾ化合物や副生成物の方が多く生じるといわれている⁷⁾。

著者らは極めて濃厚なベンジジンのテトラゾ化液から塩化ビフェニルテトラゾニウムを結晶させ, それを水に溶かして, 塩化銅 (I) との付加化合物を作った。これは非常に活性で, 有機溶媒

*1 この報文を「可溶性ポリフェニレンの合成 (第 1 報)」とする。

*2 Shigeru HAYAMA, Shôgo NIINO 山形大学工学部高分子化学科: 米沢市城南 4 丁目。

1) A. Edward, G. Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, 16, 589 (1955).

2) C. Marvel, G. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 448 (1959).

3) A. A. Berlin, *J. Polmer Sci.*, 55, 621 (1961).

4) A. A. Berlin, V. I. Liogonkii, V. P. Porini, *ibid.*, 55, 675 (1961).

5) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 454 (1963).

6) 旗野昌弘, 野口宏道, 高分子, 11, 1004 (1960).

7) “化学実験学, 第 2 部, 合成編 III”, 河出書房 (1942), p. 474.

水溶液中で加熱すると、発泡しながら重合して、ポリフェニレンとなった。本報告では、分子量の高いポリフェニレンを合成するための付加化合物の生成条件、および重合体の特性について述べる。

2 実 験

2.1 塩化ビフェニルテトラゾニウム (BTC と略記) の単離

極めて濃厚なベンジジンのテトラゾ化液から BTC を結晶でとり出した。BTC 単離法の記述は見当らないので、簡単に説明する。ベンジジン塩酸塩 13 g (0.05 mol), 水 15 ml, 35% 塩酸 15 ml の混合溶液に亜硝酸ナトリウムの飽和水溶液 (15 g (0.2 mol)/30 ml) を 5~10°C で滴下し、テトラゾ化した (15 ml 必要)。そのあと全量を加えて 0°C に一夜放置した。析出した黄色の結晶をろ過し、冷アセトンで洗浄した (収率 70%)。

2.2 付加化合物の生成

BTC 7 g (0.025 mol) の 20 wt% 水溶液に塩化銅 (I) 5 g (0.05 mol) を粉末か少量の水で懸濁させて加え、液温を 10°C 以下に保った。反応溶液に BTC が認められなくなると (確認 1), 生じた茶色の沈殿を素焼板上で脱水した。

2.3 重合と分別

脱水した付加化合物はただちに *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) の 20 vol% 水溶液 50 ml に入れ、80°C に 1 時間加熱した。その間、激しく発泡して、沈殿は黒褐色に変わった。反応中に塩素ガスは発生せず、溶液中には次亜塩素酸イオンが検出されなかった (確認 2)。反応終了後塩化銅 (I) は塩化銅 (II) に変わっていた (確認 3)。ガスの発生が終ったあと、酢酸を少量加えて 30 分間煮沸し、不純物を溶解した。沈殿は十分熱水洗浄後乾燥した。

重合生成物 (黒褐色) はメタノールで洗浄 (ソックスレー抽出) し、そのあとベンゼンに溶かし、不溶解物を別した。ベンゼン溶液に石油ベンゼンを少量加えて、分別沈殿を行なった。

2.4 分子量測定および元素分析

分別体は、特級ベンゼンに溶かして、“Hitachi-Perkin-Elmer 115 型”分子量測定器を用いて、VPO 法で分子量を測定した。元素分析は柳本製 “CHN Corder” を用いて、炭素、水素、窒素の同時定量を行なった。酸素と塩素は同社製 “OX Corder” を用いて定量した。また赤外吸収スペクトルは日立回折格子型 “EPI-G 2” を使用して求めた。

2.5 確認法

2.5.1 ジアゾ基⁸⁾ ロ紙上で β -ナフトールとのジアゾカップリングによる呈色試験を行なった。

2.5.2 塩素ガスと次亜塩素酸イオン⁹⁾ ヨウ化カリウムデンプン紙を水で湿らせて、塩素ガスにかざすと、青紫色に変わる。ロ液を微酸性にして、1 N 酢酸鉛を滴下すると、白沈を生じ、加熱すると褐色になる。

2.5.3 塩化銅 (I) と塩化銅 (II)⁹⁾ 塩化銅 (I) はアンモニア水以外のアルカリ水溶液には溶けず、黄褐色沈殿となる。塩化銅 (II) はアルカリ液に入れると青色溶液となる。

3 結果と考察

3.1 付加化合物の生成条件と重合体

3.1.1 BTC の濃度 BTC 7 g を純水に溶かして濃度のちがった液を作り、これに 5 g の塩化銅 (I) を作用させて作った付加化合物を 2.3 の方法で重合させた。図 1 に重合体の収率および分別体の分子量に対する BTC 濃度の影響を示す。BTC の濃度が高いと、ベンゼン可溶成分は多くなるが、分別体の分子量 (分子量の最高値) は 20 wt% 程度が最も大きくなった。一方、ベンゼン不溶解成分は BTC の低濃度液の方が多くなった。

図 1 付加物形成時の BTC の濃度 (CuCl を 2 倍モル添加)

3.1.2 BTC に対する塩化銅 (I) のモル比 図 2 は BTC 20 wt% 水溶液に塩化銅 (I) のモル比を変えて作用させ、2.3 の方法で得られた重合体の収率を示す。モル比 1.5 以下ではベンゼン可溶成分の収率は低下したが、分別体の分子量は変わらないようである。それらでは付加化合物形成時に未反応の BTC が残っていた。BTC 水溶液は付加化合物を脱水するとき除かれるので、重合体の収率は下がるが、分子量には、差がなくなったと考えられる。

図 2 BTC に対する塩化銅 (I) のモル比

3.1.3 重合媒体としての DMF 水溶液の濃度 図 3 に 2.2 の方法で作った付加化合物を DMF の濃度を変えた水溶液中で重合させて、分子量変化を求めた。DMF の濃度は 10~30 vol% のとき、分子量の高い成分が得られた。濃度がこれ以上高いときは重合初期から液が黒色となった。初期重合体が高濃度の DMF 水溶液に溶解して、高分子量成分がでにくいと考えられる。

図 1~3 の結果より、BTC 水溶液と塩化銅 (I) から作った

8) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 20 巻) 有機化合物の合成 II”, 丸善 (1956), p. 347

9) 日本化学会編, “化学便覧基礎編 II”, 丸善 (1966), p. 1320.

図3 DMF 水溶液の濃度変化と分別体の分子量

付加化合物を DMF 水溶液中で加熱重合させるときの最適条件は, BTC 濃度が 20 wt%, 塩化銅 (I) は BTC に対して 2 倍モル, DMF 濃度は 20 vol% となった (2・2, 2・3 参照)。以下の実験はこの条件で行なった。

3・1・4 共存イオンの影響 BTC 7 g の 20 wt% 水溶液に塩化ナトリウムを溶かしておき, 付加化合物形成および重合に対する塩化ナトリウムの影響を図 4 に示す。ベンゼン可溶成分の収率は塩化ナトリウムの BTC に対するモル比が 3 まで大差ないが, 分別体の分子量は著しく低下した。塩素イオンおよびナトリウムイオンが共存すると BTC と銅 (I) の配位が妨害され, そのような付加化合物からは高分子量体ができにくいと考えられる。

図4 BTC 20 wt% 水溶液への塩化ナトリウム添加モル比と分子量

次に付加化合物形成時の酸およびアルカリの影響を調べた。図 5 は酸性, アルカリ性液中で付加化合物を作って重合させた時の収率および分別体の分子量を示す。酸性側の付加化合物は BTC 5 g を塩酸水 10 ml に溶かしておき, 同じ規定度の塩酸水 10 ml に 3.6 g の塩化銅 (I) (モル比 2) を懸濁させながら加えて作った。BTC はアルカリ水溶液に入れると, ただちに反応して有機溶媒に溶けないポリマーを作る。そこでアルカリ側の付加化合物を作るには, BTC 5 g を純水 10 ml に溶かしておき, アンモニア水 10 ml に 3.6 g の塩化銅 (I) を懸濁させながら加えた。したがって図 5 のアンモニアの規定度は実際に使用した規定度の 1/2 の値で示されている。

図 5 において塩酸およびアンモニアの 1 N 以下の液を用いて作った付加化合物から分子量の高い成分が得られ, 濃厚な酸性お

図5 酸性, アルカリ性液中の付加化合物生成と重合体

よびアルカリ性液で作った付加化合物を重合させると, 生成物は著しく違ったものになった。酸性が濃くなると, メタノール可溶成分が多く, ベンゼン溶解成分は直線的に減少し, 分子量も極めて小さくなった。塩酸が付加化合物の配位を妨げたと考えられる。一方, 濃厚アンモニア水の場合は, 大部分がベンゼン不溶成分で, 少量の可溶成分でも分子量は 1100 程度であった。この場合は, BTC 水溶液にアルカリ液を加えたときの生成物と似ていた。付加化合物の形成よりも BTC に対する水酸イオンの作用が優先すると考えられる。

3・2 重合体の分別と組成および構造

2・2, 2・3 で作った重合体を分別して, 各区分ごとの測定結果を表 1 に示した。表 1 の区分 1 と 2 はベンゼン, テトラヒドロフラン (THF), 1,4-ジオキサン, クロロホルムには完全に溶けたが, DMF, メチルエチルケトン (MEK) には一部溶けないものが残った。分子量の小さくなる区分は多くの有機溶媒 (アセトンなど) によく溶けた。一方, ベンゼン不溶成分は THF におわずかに溶けて, その他の溶媒には溶けなかった。

表1 重合分別体の分子量と組成

区分	色	収率 (%)	分子量	mp (°C)	N (%)	組成: フェニル基数	アゾ基数
1	黒褐色	7	16,000	なし	3.1	204	20
2	"	6	11,300	"	3.0	144	14
3	褐色	6	5,000	310	2.9	64	6
4	"	6	3,800	290	3.3	48	5
5	"	28	< "	—	—	—	—
6	黄褐色	15	メタノール可溶	—	—	—	—
7	茶褐色	21	ベンゼン不溶	なし	3.6	—	—

図 5 の (a) : 中性付近, (b) : 酸性, (c) : アルカリ性に相当する重合分別体の赤外吸収スペクトルを図 6 に示す。図 6 の (a) は $3030 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (フェニル核の $\nu\text{-CH}$) のほか, 1600 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} (フェニル核の $\nu\text{-C=C}$), 1100 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} (フェニル核の面内 $\delta\text{-CH}$), 810 cm^{-1} (1,4-置換フェニル) に強い吸収を示す。これらのうち $1480, 1000, 810 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は, p -ターフェニル, p -クオターフェニル¹⁰⁾ にも強く認められ, パラフェニレンに特有な吸収とされている^{2,9)}。

1600 cm^{-1} の吸収はベンゼン核に非共有電子対をもつ基がつい

10) J. E. Stewart, M. Hellman, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **60**, 125 (1958).

図6 重合分別体の赤外吸収スペクトル

付加化合物形成条件 (a): 中性付近, (b): 酸性, (c): アルカリ性

たとき強くなるといわれ¹¹⁾, この付近の吸収は *p*-ターフェニル, *p*-クォーターフェニルには弱い, アゾベンゼンには強く現われる。また 1100 cm^{-1} の吸収はフェニル基に極性基がついたとき強くなる¹²⁾。この付近の吸収は *p*-アミノジフェニルには認められないが, アゾベンゼンおよび *p*-アミノアゾベンゼンでは強く現われる。したがって (a) の分別体は *p*-ポリフェニレンのアゾ化合物と考えられる。

表1の分別体成分の元素分析値はいずれも炭素と水素の比が誤差の範囲内で 72:4 の割合となり, 酸素と塩素は“OX corder”で直接定量したが, どちらも検出できなかった。そこで炭素と水素をフェニル基, 窒素をアゾ基と考えて, フェニル基数とアゾ基数を計算して表1に掲げた。いずれもその割合は 10:1 程度となった。

図6の (b) は (a) とほとんど同じである。*p*-クォーターフェニルにも認められる¹⁰⁾ 末端フェニルの影響が 1400 cm^{-1} (δ -CH) および 700 cm^{-1} (面外 δ -CH) 付近に現われた。この試料 (分子量 2670) から酸素は検出されず, 塩素は 13.5% (末端基を塩素と考えた値の5倍) 存在した。強酸性で付加化合物を作ったため, 赤外吸収スペクトルの 700 cm^{-1} の吸収は塩素 (C-Cl) の影響とも考えられ, 複雑な置換反応が起こったといえよう。

図6の (c) は (a) の吸収以外に, 3300 cm^{-1} 付近 (ν -OH), 1700 cm^{-1} (ν -CHO) および $1400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 付近 (ν -CHO または ν -OH) の吸収が現われた。アルカリ性で作った付加化合物から DMF で重合したため, -OH と -CHO が導入されたと考えられる¹³⁾。この試料 (分子量 1190) の酸素は 1.3% 検出された。またこの試料に対応するベンゼン不溶解成分は酸素が 2.8% 検出され, ベンゼン可溶成分の2倍になった。赤外吸収スペクトルも $1700\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にかけて幅広い複雑な吸収帯が見られた。この重合条件では付加化合物形成より直接アンモニアと BTC の反応が優先し, BTC のフェノール化, ついでジアゾカップリングなどのイオン反応^{7,8)} が進行して大部分が溶媒に溶けない成分になったといえよう。

表1の 1, 2 の区分は黒色に近く, ベンゼン不溶解成分は茶褐色であった。色調からいえば深色的成分が共役二重結合が長いと

考えられる¹⁴⁾。そこで分子量 10,000 近くの成分を 1,4-ジオキサンに溶かし, 清浄な銅板上に塗布して, 薄膜を形成させ, 20°C における電気伝導度を測定した。 $10^{-8}\sim 10^{-10}\text{ }\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の値が得られた。

3.3 付加化合物の反応性

3.3.1 重合媒体 2.2 で作った付加化合物は, DMF 以外にジメチルスルホキシド (DMSO), THF, MEK, アセトン, ピリジンおよびそれらの水溶液中でも重合した。得られた結果を表2に示す。これらの重合媒体は水溶液濃度が 50 vol% 以上になると, 初期重合体を溶かして, 重合体の分子量が大きくならなかった (2000~3000)。

表2 重合媒体を変えた重合体

重 合 条 件				分 別 体				
媒 体	温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (%)	分子量	N (%)	フェニル 基数	アゾ 基数	
DMF aq 20 vol%	80	2	7	16,000	3.1	204	20	
DMSO "	"	"	3	19,000	3.2	242	24	
THF "	"	"	5	7,300	3.6	92	11	
MEK "	"	"	6	24,800	2.7	318	24	
水	"	"	8	19,000	—	—	—	
NaOH aq 10 wt%	"	"	6	9,500	3.9	120	15	
Na ₂ CO ₃ aq "	"	"	3	12,800	—	—	—	
HCl aq 1 N	20	"	3	15,000	3.4	188	22	

次に 2.2 の付加化合物は有機溶媒水溶液のほか, アルカリ水溶液および塩酸水溶液中で加熱しても重合した。結果を表2にまとめて示した。中性付近で作られた付加化合物は活性であるから, これらの液中でも重合が進み, 高分子量のベンゼン可溶成分を生成することが示される。

表2の分別体の赤外吸収スペクトルはいずれも図6の (a) とよく一致した。元素分析値は, 窒素だけわずかに異なるが, 炭素, 水素の割合はほとんど変わらなかった。酸素, 塩素の検出は困難であった。重合媒体は違っても分別体の組成および構造はほとんど変わらない (アゾ基の割合は違う) と考えられる。また表2の分別体は真空中および空気中で加熱すると, いずれも 350°C 前後で軟化するが, そのあと硬化して, 500°C に加熱しても融解しなかった。真空中で 500°C に加熱したものの赤外吸収スペクトルは変化しないが, ベンゼンその他の溶媒に溶けなくなった。また空気中で 500°C に加熱したものは酸素は検出されなかったが, 重量が5%減少し, 窒素もほぼ同程度の減少率であった。これも溶媒にはまったく溶けなくなった。炭素, 水素, 窒素の放出でラジカルが発生し, 複雑な橋かけ反応が起こったと考えられる。

表2の分別体のX線回折写真は, いずれもわずかに結晶性を示し, 三つのリングが認められた。それらの写真から求めた面間隔と自記X線装置で記録したピークから求めた面間隔は, いずれの場合も, ほぼ一致した値になった。それらはすでに報告されている^{2,5)} 結晶性ポリフェニレンの面間隔とよく一致し, $9.26\text{ }\text{\AA}$, $6.4\text{ }\text{\AA}$, $3.4\sim 4.5\text{ }\text{\AA}$ (ゆるやかなピークで最も強い) であった。

3.3.2 重合機構 BTC と塩化銅 (I) の付加化合物が DMF 水溶液中の加熱で重合する機構は式 (1) で示される。式 (1) の反応速度を窒素の発生速度を目安として求め, 図7から活性化

11) 中西香爾, “赤外吸収スペクトル定性編”, 南江堂 (1966), p. 32.

12) 中西香爾, “赤外吸収スペクトル演習編”, 南江堂 (1966), p. 134.

13) S. Yaroslavsky, *Tetrahedron Letters*, 1503 (1965).

14) 日本化学会編, “実験化学講座 (第1巻) 基礎技術 I (上)”, 丸善 (1959), p. 188.

エネルギーを計算して、9.8 kcal/mol の値が得られた。この値は加熱によるラジカル発生の活性化エネルギーより少ない(約1/2)。したがって式(1)はBTCと銅(I)の配位がDMF水溶液によりたち切られてラジカルを発生し、ラジカル同志の結合で重合すると解釈される。DMF以外の有機溶媒水溶液の作用も同様と考えられる。

次に塩酸水溶液、純水、アルカリ水溶液中での加熱重合の活性化エネルギーを実測して10~12 kcal/molの値を得た。これらの水溶液も、DMF水溶液と同様の作用で付加化合物を重合させると考えられる。

(昭和43年4月、日本化学会第21年會に一部発表)

終りに、赤外吸収スペクトル、X線回折の測定に御協力いただいた本学石塚教授、松田助教授、岡本講師ならびに電気伝導度を測定していただいた電子工学科犬飼助手に感謝する。また元素分析、分子量測定を行なった遠藤技官に感謝する。

図7 活性化エネルギー

ポリ(エーテル)ウレタンエラストマーの過塩素酸解重合

(昭和44年1月27日受理)

鈴木 肇・小野 浩^{*1}

ポリオキシテトラメチレングリコールをエーテルセグメントとするポリ(エーテル)ウレタンエラストマーの過塩素酸解重合を15°Cより60°Cの間で検討した。その結果ポリエーテルセグメントの解重合は主鎖のエーテル基の酸素にプロトンが付加して分解が始まり、テトラヒドロフランになる。この活性化エネルギーは約12 kcal/molであった。

ウレタンセグメントの分解速度はポリエーテルセグメントの分解速度より小さく、またウレアセグメントはこの条件ではほとんど分解せず、次の構造のポリウレアオリゴマーとして分離された。

このポリウレアオリゴマーの数平均分子量は末端滴定法により求めた。分析結果とランダム重合反応と仮定して計算した値とを比較した結果、ポリウレアセグメントの数平均分子量は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの二つのイソシアネート基の反応性が等しいとして求めた値より大きい事が認められた。

1 緒 言

重合体の解重合または劣化反応を利用して重合体の組成分布の研究を行なった報告は多数^{1,2)}ある。しかしポリ(エーテル)ウレタンエラストマー(PEUE)の組成分布について研究された報告はない。そこでポリオキシテトラメチレングリコール(PTG)、ヒドラジン(HD)および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)より合成されるPEUEの解重合により組成分布の検討を試みた。PEUEの構造は複雑で次の三つのセグメントよりなっているといえる。

ポリエーテルセグメント $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$

ウレタンセグメント

ウレアセグメント

これら個々のセグメントの酸³⁾またはアルカリ⁴⁾による分解を扱った報告はあり、PEUEのアルカリ解重合⁵⁾についても検討されている。しかしこれらの反応では組成分析には利用されるが、組成分布の解析には利用できない。そこでPEUEの過塩素酸解重合反応に各セグメントのモデル重合体を用いて検討し、PEUEの組成分布の解析に利用することを試みた。

2 実 験

2.1 試 料

PEUEは二段重合法により、MDIおよびHDと分子量1000

*1 Hajime SUZUKI, Hiroshi ONO 東洋紡繊維研究所：大津市本堅田町。

- 1) K. J. Bombaugh, C. E. Cook, B. H. Clampitt, *Anal. Chem.*, **35**, 1834 (1963).
- 2) A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Polymer*, **2**, 27 (1961).

3) T. Hoshino, T. Mukaiyama, H. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3097 (1952).

4) I. Christenson, *Acta. Chemica Scandinavica*, **18**, 843 (1964).

5) R. J. Corrish, *Anal. Chem.*, **31**, 1298 (1959).