混合摩砕によるポリ塩化ビニルのメカノケミカル 分解におよぼす無機酸化物の表面活性の影響

安 江 任*・柴 田 広*・荒 井 康 夫*

Effect of Surface Activity of Inorganic Oxides on Mechanochemical Degradation of Poly (Vinyl Chloride) by Grinding

Tamotsu YASUE*, Hiroshi SHIBATA*
and Yasuo ARAI*

Abstract

Effect of surface activity of inorganic oxides such as silica gel, magnesia, and γ -alumina having acid or basic sites as additives on mechanochemical degradation of poly (vinyl chloride) (PVC) Powder by mechanical grinding of the mixture of oxide-PVC in an agate mortar were investigated.

The mechanochemical degradation of PVC powder during grinding was much accelerated by adding oxides than PVC alone. However, its extent was mainly affected by kinds and numbers of active sites on the surface of oxides as additives. The mechanical scission of C-C bond in PVC molecules was mainly accelerated by adding magnesia having basic sites, that of C-Cl bond was accelerated by adding silica gel having acid sites and the both mechanical scission was accelerated remarkably by adding γ -alumina having both acid and basic sites.

While, the hydrogen chloride disconnected from PVC in the process of grinding was caught on the active surface of oxides. Moreover, the formation of organic radical on the surface of oxides after removal of PVC powder from ground mixture was suggested by ESR spectra and the surface property was changed into hydrophobic at the same time.

要 旨

無機酸化物—ポリ塩化ビニル (PVC) 混合摩砕において、PVC 粉末のメカノケミカル分解におよぼす酸点あるいは塩基性点を持つシリカゲル、マグネシア、 γ -アルミナなどの酸化物の表面活性の影響について検討した。

昭和 52.8.8 受理

* 日本大学理工学部工業化学科

東京都千代田区神田駿河台 1—8 (〒101)

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

摩砕における PVC 粉末のメカノケミカル分解は PVC 単独より、酸化物を添加することによりいちじるしく促進されるが、分解の程度はおもに添加する酸化物表面の活性点の数および種類によって影響される。すなわち、PVC 分子中の C-C 結合の機械的切断はおもに塩基性点を持つマグネシアにより、C-Cl 結合の機械的切断は酸点を持つシリカゲルを添加することにより促進される。さらに、酸点と塩基性点を持つ γ -アルミナ添加では両者の同時切断に効果的である。

一方、混合摩砕中に PVC の分解により発生した塩化水素は酸化物の活性表面によりかなり捕獲される。さら

に、混合摩砕物から PVC を分離した酸化物表面には、ESR スペクトルにより有機ラジカルの生成が示唆され、その表面は疎水性に変化した。

1. 緒 言

無機物質と有機物質とのメカノケミカル相互作用について、著者らは一連の研究を行なっており^{1)~3)}、前報⁴⁾では二酸化ケイ素—ポリ塩化ビニル (PVC) 系粉末の混合摩砕における PVC 粉末のメカノケミカル分解におよぼす二酸化ケイ素 (石英、シリカゲル) の粉碎助剤効果および表面活性 (おもに酸点) による触媒的作用について検討を行なった。

ひきつづき、本研究においては酸化物粉体の表面活性点の範囲を拡大し酸点を持つシリカゲル、塩基性点を持つマグネシアおよび両性を示す γ -アルミナを選定し、これら酸化物が PVC のメカノケミカル分解におよぼす影響、酸化物表面において PVC から脱離した塩化水素の回収および酸化物の表面改質のための基礎的知見を得ようとしたものである。

すなわち、プラスチック中には増量剤、補強剤、顔料などの無機質充てん剤が混合されているが、最近では省資源、無公害化の立場から多量の無機質充てん剤が配合されている。この研究によって得られる知見は、このようなプラスチック廃棄物処理を効率よく行なうための粉碎時における無機質充てん剤の挙動を明らかにする。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料として用いた酸化物は関東化学(株)製クロマトグラフ用の固体酸性を有するシリカゲル ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) と同社製の鹿印特級試薬である水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムを 500°C に加熱、2時間保持して得た固体塩基性を有するマグネシア (MgO)⁵⁾、および両性を示す γ -アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) を主成分とする中間アルミナ⁶⁾ の3種である。これらはすべて 100 メッシュふるい全通物 (径 147μ 以下) として用いた。一方、PVC 粉末 (平均重合度: 1,510) は前報⁴⁾ と同じ日本ゼオン(株)製の市販 Geon 101 EP (添加剤を含まず) を熱水、熱メタノールで洗浄したものである。各酸化物と PVC 粉末の混合割合はすべて重量比 1/1、混合物の試料量は 1.6g とした。

2.2 実験方法

使用した摩砕機は前報⁴⁾ と同じ自動回転式真空摩砕機 (めのう乳ばち) で、摩砕ふん囲気は空気中の H_2O 、 CO_2 の影響をさけるため、すべて乾燥窒素中で行なった。混

合摩砕物中の PVC と酸化物はテトラヒドロフラン (THF) で溶解分別し、両者は乾燥後、ただちに乾燥デシケーター中におき、内部を窒素で置換して保存し、できるかぎりすみやかに諸測定に供した。

混合摩砕物中の PVC の主鎖切断 (C-C 結合の切断) による平均重合度 ($\bar{P}$) の低下は、Ubbelohde 型粘度計により $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽中で測定し、側鎖切断 (C-Cl 結合の切断) による脱塩化水素量は PVC を炭酸カルシウムと混合後、加熱により塩化物とし、Volhard の残余滴定法から求めた⁷⁾。なお、これらの詳細は前報で述べた。重合度分布の測定は日本分光工業(株)製高速液体クロマトグラフ TRI-Rotar 型を用い、カラムは Shodex, 内径 8 mm × 長さ 500 mm, 移動相は THF で行なった。

混合摩砕中に PVC より脱離した塩化水素の酸化物表面での捕獲量は PVC を THF で溶解分別し、乾燥後の酸化物を約 0.2g 精秤し、純水中に投入し 30 分かくはん後、ガラスフィルター (11G5) で濾過し、濾液を全量 50 ml とする。この濾液について Volhard の残余滴定法より塩化水素 (mg で表示) を求め、酸化物の全量 800 mg に換算し、捕獲量とした。

混合摩砕物中の酸化物粉体の固体酸性度、固体塩基性度の測定は既報⁶⁾ に準じ行なった。酸性度はおもにニュートラルレッド ($\text{pK}_a=6.8$) を指示薬とし、0.01N n -ブチルアミンの滴定量から、塩基性度はブロムチモールブルー ($\text{pK}_a=7.2$) を指示薬として 0.01N 安息香酸の滴定量から求め、mmol/g で表わした。

PVC と酸化物表面間でのメカノケミカル相互作用についての検討は、日本分光工業(株)製赤外吸収スペクトル A3 型を用い KBr 錠剤法により、波数範囲 $400 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ での測定および日本電子(株)製電子スピン共鳴装置 FE 3 AX 型を用いて試料 60 mg について行なった。その他、X線回折、熱分析 (TG-DTA)、電子顕微鏡観察などによっても検討を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 混合摩砕による PVC の重合度低下

PVC 粉末にシリカゲル (酸量 $33.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$)、マグネシア (塩基量 $82.5 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$)、 γ -アルミナ (酸量 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ 、塩基量 $42.9 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$) を添加し、所定時間混合摩砕した場合の PVC の重合度低下の経時変化を図-1 に示した。シリカゲル添加混合摩砕では重合度低下はわずかであるが、マグネシア、 γ -アルミナの 15 時間摩砕物ではそれぞれ 700, 400 といちじるしく低下する。このように PVC の重合度低下は

Fig. 1. Degree of polymerization of PVC in the ground mixture

● : PVC, ◐ : PVC+Silica gel,
◑ : PVC+Magnesia, ○ : PVC+γ-Alumina,
● : PVC+(Silica gel+Magnesia)
All mixing weight ratio : 1/1

シリカゲル表面の酸点よりマグネシア表面の塩基性点, さらに両性の γ-アルミナの順に促進される。この両性の γ-アルミナのいちじるしい重合度低下はシリカゲルとマグネシアの混合物 (重量比 1/1, 全量 0.8g) を添加混合摩砕した場合の重合度低下の傾向が一致することからも, 酸点と塩基性点の両者を持つ γ-アルミナが有効であることが裏づけられた。

3種の酸化物中で PVC の重合度低下がもっとも促進された γ-アルミナを例として, 原試料と 15 時間摩砕後の PVC の重合度分布⁸⁾ の相違を図-2 に示した。原試料に比較して 15 時間摩砕後の重合度分布は低重合度側に移動し, 分布幅もせばまる。また, これより求まる平均重合度と粘度法より求まるそれとは ±30 の範囲内で一致した。このように添加する酸化物の表面活性点によって重合度低下に相違がみられるが, この原因としては酸化物の硬さなどによる物理的な粉砕助剤効果も考えられる。前報⁴⁾ では石英とシリカゲルとの添加混合摩砕の比較から, 酸化物の硬さなどによる物理的效果よりも表面活性 (とくに酸点) が重合度低下に大きく寄与することを明らかにした。今回は, さらに γ-アルミナの粒径および酸, 塩基量 (酸点, 塩基性点の数) を変化させた場合について以下検討した。

Fig. 2. Distribution curves of degree of polymerization of PVC in the ground mixture
---- : Original PVC,
— : Ground for 15 hr

Fig. 3. Effect of surface activity and particle size on γ-alumina in the ground mixture

γ-アルミナの粒径および酸, 塩基量を摩砕処理 (6 時間) および加熱処理 (110~500°C) により表-1 に示すように変化させ, 3種の性状の異なる γ-アルミナ (A) ~ (C) と PVC 粉末を混合摩砕した場合の重合度変化を図-3 に示した。酸, 塩基量がほぼ同じで粒径のいちじるしく異なる (A) と (B) では, 重合度低下にあまり大きな差がみられない。これに対して, 粒径が同じで

Table 1. Surface activity and particle size of γ -alumina

	Acidity* ¹ ($\times 10^{-2}$ mmol/g)	Basicity* ² ($\times 10^{-2}$ mmol/g)	Particle size (μ)
(A)	5.5	31.4	5~8
(B)	1.0	27.3	0.06~0.09
(C)	—	18.2	0.06~0.09

Hammett's indicators

*1 Neutral red (pKa=6.8)

*2 Bromothymol blue (pKa=7.2)

Fig. 4. Effect of solid basicity on magnesia in the ground mixtureBasicity ($\times 10^{-2}$ mmol/g)

(a) : 82.5, (b) : 11.3, (c) : 5.9

Grinding atmosphere

— : In nitrogen, ---- : In air

酸、塩基量の異なる(B)と(C)では重合度低下に200程度の差がみられ、酸、塩基量の多い(B)において重合度低下は促進される。この傾向は摩砕初期においてとくに顕著である。したがって、前報と同様に酸化物の物理的効果の影響よりも、むしろ表面活性の相違が重合度低下に大きな役割をはたすことが明らかとなった。

一方、PVCの重合度低下には酸点を持つシリカゲルよりも塩基性点を持つマグネシアが低下を促進する。そこで、500~1,200°Cの加熱処理によりマグネシアの塩基量を制御し、重合度低下におよぼす影響について検討したのが図-4である。塩基量が 5.9×10^{-2} mmol/gと少量の場合には重合度低下は1,200とわずかであるが、 82.5×10^{-2} mmol/gと増大すると650付近まで低下する。以上より、マグネシアの塩基量が多いほど重合度低

下は促進されることがわかった。一方、 11.3×10^{-2} mmol/gについて、ふん囲気の影響について検討すると、窒素中での重合度低下は1,000に対して空気中では550といちじるしく促進される。

固体表面上での塩基性点の構造については、まだ十分な研究が行われていないが、水酸化マグネシウムより脱水したマグネシアの塩基性点の発現はおもに表面の O^{2-} であり、一部は孤立 OH^- であるとされている⁹⁾¹⁰⁾。前報よりPVCの単独摩砕での重合度低下は窒素中より空気中ふん囲気で促進され、二重結合の生成は窒素中で増大することを明らかにした。これは、Baramboim¹¹⁾がPVCをボールミル粉砕すると、分子鎖の切断速度は酸素中の方が窒素中より促進するという結果とよく一致する。すなわち、空气中摩砕においては酸素によってPVCが酸化され、C=O基が生成し、ポリエン($-C=C-C=C-$)の生成が抑制される。これは、生成したポリエンの二重結合が酸化され、主鎖切断が起こりポリエンが少なくなるためである。このようにPVCの主鎖切断による重合度低下は、酸化によっていちじるしく促進される。また、酸化物を含むPVCの熱分解過程において、酸化物中の O^{2-} の役割はPVCの空気酸化の場合と類似していることも示唆されている¹²⁾¹³⁾。マグネシア添加混合摩砕におけるPVCの重合度低下の促進は、マグネ

Fig. 5. Dehydrochlorination of PVC in the ground mixture

● : PVC, ○ : PVC+Silica gel,
● : PVC+Magnesia, ○ : PVC+ γ -Alumina,
● : PVC+(Silica gel+Magnesia)

All mixing weight ratio : 1/1

シアの O^{2-} に起因する塩基性点が PVC の酸化に対して触媒的に作用することが空気中と窒素ふん囲気の差より推察される。事実、酸点を持つシリカゲルでは窒素中で重合度低下が促進され、空気中では酸化による主鎖切断は促進されず、PVC の酸化に対する触媒的作用はみられない⁴⁾。

3.2 混合摩砕による PVC の脱塩化水素と酸化物による捕獲

酸化物と PVC 粉末を混合摩砕すると、PVC の主鎖切断による重合度低下とともに側鎖切断による脱塩化水素がみられる。図-5 は混合摩砕による PVC の脱塩化水素の経時変化を示したものである。なお、脱塩化水素量は PVC 原試料の全塩化水素量 (58.4%) に対する割合 (%) である。PVC の単独摩砕 15 時間では脱塩化水素量は約 3% とわずかであるが、マグネシアで 10%、シリカゲルで 15%、 γ -アルミナで 30% と順次増加する。各酸化物中でもっとも重合度低下の促進された γ -アルミナでは脱塩化水素量も大きい。これはシリカゲルとマグネシアとの混合物と PVC との混合摩砕で脱塩化水素量が 40% に達することからも両性の γ -アルミナが脱塩化水素を促進することが裏づけられる。一方、マグネシアに比較して重合度低下のわずかであったシリカゲル添加混合摩砕物が脱塩化水素を促進する傾向を示す。これは PVC の側鎖切断が SiO_2 表面の酸点により促進されることを示している。すなわち、PVC の熱分解において酸化チタン表面の酸点は脱塩化水素を促進し、これにはとくに強い酸点の存在を必要とせず、 $pK_a = 6.8 \sim 4.8$ と比較的弱い酸点で促進できるとの報告¹⁴⁾¹⁵⁾がある。シリカゲルの酸点の発現は $\equiv O_3Si^+$ に起因することから $\equiv O_3Si^+$ により PVC 分子中の C-Cl 結合の分極が起こり、脱塩化水素を促進しているものと推察される。さらに、酸化物中の金属イオンの塩素をひきつける力の大小により、PVC 中の塩素のとれやすさが左右されることが報告¹²⁾されている。つまり金属イオンの電気陰性度が C-Cl 結合の切断に影響し、金属イオンの電気陰性度が大きなるほど脱塩化水素反応は促進される。事実、Mg イオンより Si イオンの方が電気陰性度が大きいことから上記結果が裏づけられる。

つぎに、シリカゲルの酸量の増減が脱塩化水素におよぼす影響について図-6 に示した。酸量が $45.1 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ と $33.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ では、酸量の多い前者が脱塩化水素反応を促進する。

以上の結果より、シリカゲルの酸量およびマグネシアの塩基量の増減による PVC の重合度低下と脱塩化水素との関係を 15 時間摩砕物について比較検討したのが

Fig. 6. Effect of solid acidity on silica gel in the ground mixture
Acidity ($\times 10^{-2} \text{ mmol/g}$)
(a) : 45.1, (b) : 33.6

Fig. 7. Effect of solid acidity and basicity of oxides on mechanochemical degradation of PVC

図-7である。PVC のメカノケミカル分解の機構は複雑で、主鎖と側鎖切断は平行して進行するために両者を明確に分離することは困難である。しかし、シリカゲルではおもに側鎖切断が、マグネシアでは主鎖切断が促進される傾向がみられ、いずれの機械的切断も酸量、塩基量の増大により促進されることが図-7 から確認される。また、酸点と塩基性点を持つ γ -アルミナおよびマグネシアとシリカゲルの混合物では、重合度低下と脱塩化水

Fig. 8. Catch of hydrogen chloride by oxides in the ground mixture

() : Caught hydrogen chloride against total dehydrochlorination (%)

素反応の両者の作用が併発して PVC のメカノケミカル分解はさらに促進される。

一方、混合摩砕中に PVC から脱離した塩化水素はすべて揮散せずに、一部酸化物表面上に吸着あるいは反応することにより捕獲される。図-8 は酸化物によって捕獲された塩化水素量の経時変化を示したものである。図中のかっこ内は図-5 の脱塩化水素量に対する捕獲量 (%) である。マグネシア添加 15 時間摩砕物の場合、脱塩化水素量は少ないにもかかわらず、捕獲量はシリカゲルなどに比較して大きく 33% 程度である。また、 γ -アルミナ添加では脱塩化水素量は大きいにもかかわらず、捕獲量は 9% と非常に少ない。このような γ -アルミナ、シリカゲルの捕獲量の低下は各酸化物表面での脱塩化水素の吸着および反応による捕獲形態、脱塩化水素の脱離速度などに起因するものと考えられる。

3.3 混合摩砕による酸化物の酸量および塩基量変化

PVC のメカノケミカル分解には酸化物表面の酸点および塩基性点などの活性点が重要な役割をはたすことが明らかとなったが、つぎに混合摩砕中の酸化物表面の酸、塩基量変化について検討を行なった。

図-9 は混合摩砕による酸化物粉体の酸、塩基量の経時変化を示したものである。酸量はニュートラルレッド ($pK_a=6.8$)、塩基量はプロムチモールブルー ($pK_a=7.2$) を指示薬として測定した結果である。混合摩砕による γ -アルミナおよびマグネシアの酸量 (実線)、塩基量 (破線) 変化はいちじるしく、マグネシアの塩基量は

Fig. 9. Solid acidity and basicity of oxides in the ground mixture

Fig. 10. Infrared spectra of PVC in the ground mixture

(a) : Original PVC, (b) : Ground for 15 hr

原原料の $82.5 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ から 10 時間摩砕後には $1.0 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$ に低下する。

一方、 γ -アルミナではマグネシアと同様に塩基量は摩砕初期においていちじるしく減少するが、酸量は逆に増加する。しかし、シリカゲルの酸量はあまり低下しない。 γ -アルミナの酸量が混合摩砕することによって増大するのは、表面に酸点を持つ塩化物が生成したものと推察される。事実、 γ -アルミナによる脱塩化水素の捕獲

量を測定すると純水中にはかなりの水溶性の Al イオンが確認される。このように、 γ -アルミナにみられる摩砕過程における酸量の増大は脱塩化水素を促進するおもな要因と考えられる。また、マグネシア、シリカゲルについても塩化物の生成が考えられるが、シリカゲルからの塩化物は固相として存在しないためにシリカゲル表面での脱塩化水素の捕獲形態は吸着と考えるのが妥当である。なお、マグネシアでは塩化物の形態で捕獲されることが赤外吸収スペクトルから確認された。

3.4 酸化物と PVC とのメカノケミカル相互作用

マグネシア添加混合摩砕物中の PVC の赤外吸収スベ

Fig. 11. Infrared spectra of Magnesia in the ground mixture

(a) : Original magnesia,
(b) : Ground for 15 hr

クトルを図-10 に示す。混合摩砕物中の PVC には新たに $1,710\text{cm}^{-1}$ にカルボニル基, $1,650\text{cm}^{-1}$ 付近に二重結合の吸収がみられる。また, $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近の C-Cl の吸収は原試料に対して摩砕物ではわずかに低下する。これらの傾向はシリカゲル, γ -アルミナ添加混合摩砕物においても同ようであった。

一方、マグネシア添加混合摩砕物中のマグネシアの赤外吸収スペクトルを図-11 に示す。 $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近の C-Cl の吸収がみられないのに $1,650\text{cm}^{-1}$ 付近に二重結合, $2,830\sim 2,970\text{cm}^{-1}$ 付近の $-\text{CH}_2$ の吸収がみられ、熱分析 (TG-DTA) によると 250°C 付近から減量が開始し、 700°C までで約 $4\sim 5\%$ の減量を示すことから酸化物表面への PVC のメカノケミカル分解物の吸着お

Fig. 12. Electron spin resonance spectra of PVC and silica gel in the ground mixture

(a) : Original PVC, (b) : PVC in ground mixture for 15 hr, (c) : Original silica gel, (d) : Silica gel in ground mixture for 15 hr

Table 2. Dispersibility of oxides in the ground mixture

	Grinding time (hr)	Dispersion medium					
		H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	n-C ₄ H ₁₁ N	C ₆ H ₆ /H ₂ O	H ₂ O/CCl ₄
Silica gel	0	◎	×	×	△	×/○	◎/×
	15	○	△	△	○	○/△	△/○
Magnesia	0	◎	△	△	△	△/○	◎/△
	15	○	○	○	○	○/△	×/○
γ -Alumina	0	◎	×	△	△	×/○	○/×
	15	○	△	○	○	△/×	×/△

◎ : Very good, ○ : Good, △ : Middle, × : Bad

よび反応も考えられる。また、マグネシアには PVC より脱離した塩化水素との反応により、新たに 600, 480 cm^{-1} 付近に MgCl_2 の吸収が出現する。しかし、 γ -アルミナ、シリカゲル添加混合摩砕物中には塩化物の生成が、原試料の吸収とかさなるため確認はできなかった。

混合摩砕物中の各酸化物の表面性状について定性的な知見を得るために、混合摩砕後の PVC を分離した酸化物の分散性について検討した。表-2 は分散媒に水、ベンゼン、四塩化炭素、 n -ブチルアミンを用いて分散性試験を行なったものである。分散性はもっとも簡便な方法¹⁶⁾¹⁷⁾、すなわち試験管に分散媒を適量入れ、この中に酸化物粉体を投入し、かくはん後の分散の程度を示したものである。Very good は静置後も白濁して不透明、Bad はただちに酸化物粉体が沈降することを示す。原試料に比較して 15 時間混合摩砕後の酸化物粉体は疎水性の傾向を示す。このような混合摩砕による酸化物表面の疎水化は、酸化物の ESR スペクトルに有機ラジカルの存在が確認されたことから裏づけられる。

図-12 はシリカゲル添加混合摩砕物中の PVC およびシリカゲルを例として ESR スペクトルを示したものである。PVC およびシリカゲル原試料ではいずれもスペクトルはみられないが、混合摩砕物中のシリカゲルには有機ラジカル¹⁸⁾のスペクトルが認められる。また、マグネシア、 γ -アルミナ混合摩砕物中にも有機ラジカルの生

成が確認された。このことから酸化物表面の一部では、PVC とのメカノケミカル相互作用が起きていることが十分推察できる。

参考文献

- 1) 荒井康夫：金属表面技術, 27, 1 (1976)
- 2) 荒井康夫：工業と製品, No. 59, 23 (1976)
- 3) 安江 任, 荒井康夫：石膏と石灰, No. 139, 7 (1975)
- 4) 安江 任, 相沢 貞, 荒井康夫：日化, 1976, 415-
- 5) 荒井康夫, 安江 任, 三宅久利：日化, 1972, 547.
- 6) 荒井康夫, 安江 任, 山口 勇：日化, 1972, 1395.
- 7) 清田 寿, 山本俊夫：分析化学, 4, 16 (1955)
- 8) 山田三郎衛, 北原清一郎, 服部嘉浩, 安藤信夫：工化, 70, 1778 (1967)
- 9) J. B. Peri : *J. Phys. Chem.*, 69, 211 (1965)
- 10) 田部浩三：化学と工業, 19, 18 (1968)
- 11) N. K. Baromboim : *Zhr. Fiz. Khim.*, 32, 1049 (1958)
- 12) 上原善彦：塩化ビニールとポリマー, 16, 14 (1976)
- 13) 長富力雄, 佐伯康治：工化, 65, 393 (1962)
- 14) 岡崎 進, 錦織輝親：工化, 74, 1085 (1971)
- 15) 岡崎 進：塩化ビニールとポリマー, 12, 17 (1972)
- 16) 川北公夫：粉体と工業, 6, 69 (1974)
- 17) 岡崎 進, 菅野 隆：日化, 1973, 1285.
- 18) J. Robek, G. Canbäck, J. Lucky, B. Ranly : *J. Polymer Sci. Polymer Chem.*, 14, 1447 (1976)

色材協会誌 Vol.51, No.3 (予告)

報 文

シクロペンタジェンとダタジェンの Diels-Alder 反応から

得られる三量体とその ^{13}C -NMR スペクトル 関西大学

中井成人 他

鉄改質-カオリン粉体の調整とその性質 東京理科大学

武林 敬 他

一般資料

世界の塗料動向 関西ペイント

中西 俊一