最近の重合反応

Recent Development of Polymerization Reactions

岩 倉 義 男*

Yoshio IWAKURA

緒 言

私も先年、“重合反応の最近の進歩”と題して総説¹⁾を書いたが、その時も重合反応を広義に解釈して高重合反応、重縮合反応、重付加反応の広い分野にわたってその進歩を有機化学的に解説した。今回もその趣旨において、その後の進歩を解説してみることにした。しかしなんといつても広い分野にわたっての総説であるので、ひとりでこれをよく処理することは至難のことなので研究室の人々とともにそれぞれ興味あり、進展しつつある分野を選択して分担し、調査検討してもらい、それをまとめたものが本編である。そしてわれわれが高分子合成化学を専攻している立場上、内容は、いきおい有機化学のものに偏し、動力学的の研究はあえて触れないようにした。ここ数年の高分子化学の世界の動向をみると合成面の大きなところで、Ziegler 法にはじまつてイソタクチックポリマーの出現があり、放射線による重合反応の研究も、その緒につき、いよいよ活発になろうとしていることに気がつく。したがって、この方面の解説は相当くわしく行うことにする。またグラフトポリマー、ブロックポリマーも高重合反応の新しい研究分野であるので相当くわしい解説を行うことにする。重縮合反応の分野でもテリレン（デークロン）、ポリアミノトリアゾールなど注目すべき研究がなされているのであるが、本編では割合に縮小された形で述べるにとどめるつもりである。最後にわれわれの研究室で長年研究している重付加反応については万全を期した検討を行ってみる。

本編で扱っている高分子合成反応の分類については、すでに何回か述べているのであるが、ここでもう一度記述すると、重縮合反応とは縮合反応の繰返しで重合物の生成される反応であり、重付加反応とは付加反応の繰返しで高分子の生成される反応である。また高重合反応と

いうのは狭義の重合反応によつて高分子を生成する場合の反応である。本編ではこの分類に従つて、高重合反応、重縮合反応、および重付加反応の順に、それぞれの進歩の跡を重点的にたどつて行つてみることにする。なお本編の執筆に協力されたのは、編者の研究室の佐藤正雄（放射線重合）、民門 隆（立体特性重合、グラフト・ブロック共重合）、林 勝美（重付加反応）、池上 昭（エチレンの重合）、種田靖夫（重縮合反応）の諸氏であつて、その労を多とするものである。

I. 高 重 合 反 応

1. 立体特重合性 (Stereospezifische Polymerisation) 高重合反応の領域で理論的にも応用面でも非常に興味のある新分野が開拓されつつある。結晶性の立体特性ポリマー (Stereospezifische Polymere) と呼ばれるものがそれであつて、これにはその重合法および構造の学術的興味もさることながら、従来の無定形ポリマーに比べて飛躍的にすぐれているといわれる物理的性質の上で、工業的にも非常に期待がもたれている。この結晶性ポリマーについては、ポリビニルエーテル²⁾、ポリプロピレン³⁾、ポリスチレン³⁾、ポリプロピレンオキシド⁴⁾等について既に報告されているが、イタリアの Natta 一派の総合的研究⁵⁾は特に注目に価するものがある。この種のポリマーを合成する方法は立体特性重合と呼ばれ、特殊の触媒系 (Stereospezifische Katalysen) を用いて α -オレフィン、共役ジオレフィンを重合させるものである。そしてこのような結晶性は繰返し単位 (Monomer-Einheit) 中の不斉炭素原子の規則的な立体配置に密接な関係があるといわれる^{2,6)}。立体特性重合体として考えられるものには第一に不斉炭素原子をもっているモノマーを出発物質としてつくる規則的な構造配置をもつたポリマーが考えられる。この実例としては、Price^{7,8)} が *l*-プロピレンオキシドと *d*, *l*-プロピレンオ

* 東京工業大学資源化学研 (目黒区大岡山)

第1表 カセイカリ触媒、室温での
プロピレンオキシドの重合

	<i>l</i> 体から	<i>d, l</i> 体から
ポリマー $[\alpha]_D^{20}$	$-16 \pm 5^\circ$ (ベンゼン)	不活性
濃度 1%	$+25 \pm 5^\circ$ (クロロホルム)	
mp $^\circ\text{C}$	55.5~56.5	液状
$\ln \eta_{rel}/C$	0.13	0.12
収率 %	88	86

キシドを室温でカセイカリ触媒で重合させ第1表の結果を得ている。すなわち *l* 型のモノマーからは結晶性のポリマーを、*d, l*-ラセミ体からは分子量が同程度であるにもかかわらず、液状無定形のポリマーを得たのである。Price はこの実験事実は結晶性ポリマーと無定形のそれとの差異がポリマー連鎖中の不斉炭素原子の立体配置の規則性の相違によることを強く暗示すると言っている。Price はさらに塩化第二鉄・プロピレンオキシド付加体を触媒としてエーテル中 80°C で重合をおこなつて *l*-体、*d, l*-体のいずれからも結晶性および無定形液状ポリマーの混合物を得ている。(第2表参照)

第2表 塩化鉄触媒、 80°C でのプロピレンオキシド
の重合

	<i>l</i> 体より	<i>d, l</i> -体より
ポリマー $[\alpha]_D^{20}$ 未分別	$+17 \pm 5^\circ$ (クロロホルム)	
結晶	$+25 \pm 5^\circ$ (")	
"	$-20 \pm 5^\circ$ (ベンゼン)	
無定形	$+3 \pm 5^\circ$ (クロロホルム)	
"	$-6 \pm 5^\circ$ (ベンゼン)	
軟化点 結晶 $^\circ\text{C}$	72~74	72~74
凝固点 " $^\circ\text{C}$	75~72	75~72
結晶体収量 g	2.1	2.5
$\ln \eta_{rel}/C$	結晶	3.11
	無定形	1.37
	未分別	3.08
総収量 g	4.5	7.8

結晶性ポリマーは、触媒のいかん、および *d*-あるいは *l*-体から出発したか、*d, l*-体から出発したかのいかんによらず、X 線、赤外吸収の結果は同じであり高度の結晶性を示している。また同じ *l*-体から出発してもカセイカリ触媒で合成した結晶ポリマーは mp $55.5 \sim 56.5^\circ\text{C}$ 、塩化第二鉄では 70°C であるが旋光度は同一値を示している。Price は上述の事がらから、融点の差異は分子量の相違によるもので、後者のほうが数百倍大きいのが原因であると言っている。塩化第二鉄触媒を用いると *l*-体から出発しても *d, l*-体から出発しても無定形ポリマーが混成してくるが、カセイカリ *l*-体では無定形

が生成しないことから、塩化第二鉄は不斉素原子の変換を一部に起させるが、カセイカリはそのような作用を持たないのだと説明している。結局、以上の事実に動力学の検討を加えて Price の提案した機構は次式のようなものである。

触媒はミクロの結晶として反応系に分散している部分と溶解している部分とから成り、結晶性ポリマーの生長はミクロ結晶表面の Fe 原子にアルコラート結合している生長連鎖と同じ Fe に配位してくるモノマー分子との間の平行移動によつて進行する。固体表面に露出する Fe 原子周辺の空間はエポキシドを収容するには、空間的に相当な制限を受け、アルコラート結合にあずかつている O 原子に近接する不斉炭素原子の立体配置が次に配位してくるエポキシドの立体配置をかなりはつりと規定するものと考えられる。このような空間的制約が原因となつて生長連鎖はいつたん *d* 体から出発すれば常に *d* 体の立体配置で、*l* 体から出発すれば常に *l* 体の立体配置でのみ収容されて行く。これに反して溶解している触媒から出発する場合には配位してくるモノマー分子に対する立体的制約を欠く上にアルコラートの脱離も容易なので連鎖停止反応が起りやすく、分子量が低い結果となるようである。結局 FeCl_2 触媒でラセミ体から出発すると次の三種の立体配置が考えられることになる。

第1図 プロピレンオキシドの結晶ポリマー

d, l -体から出発した場合に生ずる結晶ポリマーが光学的に不活性なのは統計的に d 型ポリマーと l 型ポリマーが等量に生成し、ポリマーとしてもラセミ混合物になるのが原因ではないかと考えられる。

立体特性ポリマーの第二は $CH_2=CHR$ 型モノマーのビニル重合において生成されるものである。この場合は置換基 R が不斉炭素原子を持たぬかぎりモノマー自体は光学的に不活性であるが、生成するポリマーについては R の結合する第三級炭素原子は不斉炭素原子となる

わけである。末端を無視して重合度 n のポリマー分子中には少なくとも $n-2$ 個の不斉炭素原子が $-CH_2-$ 基をはさんで一つおきに並んでいることになる。Natta は広範な実験的事実に基いてビニル重合体には連鎖内の不斉炭素原子の立体配置いかんによってイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックの三種が存在しうることを唱えている。イソタクチックポリマーとは連鎖内の不斉炭素原子の立体配置がすべて同一で、その配列が規則

的なもので、シンジオタクチックポリマーは d, l の立体配置が規則的に交互に並んでいるものである。次にアタクチックポリマーは従来からあるポリマーで不斉炭素原子の配列になんらの規則性がなく、 d, l が分子内に無秩序に半々ずつあらわれてくるものである。これらに関してはポリマー主鎖のジグザグ連鎖を一平面上に引き伸ばして考えて見ると理解しやすいので第2図に示す。

第2図 α -オレフィンの立体特性ポリマー

さて、このようにして定義されたイソタクチックポリマーは従来の、ここで言うアタクチックポリマーとどのような性質上の差異が認められるかについて Natta の表⁹⁾がある。(第3表参照)

Natta らはX線を用いてこれらのイソタクチックポリマーの結晶をくわしく解析し、この種の重合体中では単量体が厳密に head-to-tail 結合をしており、主軸に沿って同じ立体配置をもつ第三級炭素原子が規則的に配列していることを明らかにした。結晶状態では分子はラセン形の構造をとり、主鎖の軸方向に単量体3単位に相当する $6.4 \sim 6.6 \text{ \AA}$ の同等周期をもつことが特徴であると言っている⁹⁾。

次に共役ジオレフィンであるが、この場合には2つの

第3表 イソタクチックポリマーと非イソタクチックポリマーの比較

ポ リ マ ー	密 度 g/cm ³	転 移 点 °C	同 等 周 期 Å	同等周期中の モノ マ ー 数
イソタクチックポリプロピレン	0.92	160~70 1次	6.50	3
アタクチックポリプロピレン	0.85	-35 2次	—	—
イソタクチックポリブテン-1 (I)	0.91	126~28 1次	6.50	3
イソタクチックポリブテン-1 (II)	—	—	6.85	4
アタクチックポリブテン-1	0.87	-42 2次	—	—
ポリペンテン-1	0.87	75~80 1次	6.60	—
ポリ-3-メチルブテン-1	0.90	245 1次	6.84	4
ポリ-4-メチルペンテン-1	0.83	205 1次	13.85	7
ポリ-4-メチルヘキセン-1	0.86	188 1次	14.0	7
ポリ-5-メチルヘキセン-1	0.85	130 1次	6.50	3
イソタクチックポリスチレン	1.08	230 1次	6.65	3
アタクチックポリスチレン	1.05	85 2次	—	—

二重結合の一方だけが重合に関与するか、あるいは両者が関与するかによつて 1-2 結合, 1-4 結合の別があり, 後者の場合にはポリマー主鎖内の二重結合に基因してトランス, シスの幾何異性体も存在するので複雑になってくる。Natta は一番簡単なブタジエンについて, 先のようにジグザグ連鎖を一平面上に引伸した図を用いて次のように分類している。(第3図)

Natta らはこの中の 1,4-トランスポリブタジエンとイソタクチックおよびシンジオタクチック^{9,10)}の 1,2-ポリブタジエンを結晶で分離し検討している。別に Morton¹⁰⁾が 1,4-トランスのポリブタジエンを得ているが結晶性の上で不満足であつた。Natta らはまた, ポリイソブレンについて規則的な線状構造をもつ 8 種の異性体を合成した⁹⁾。そのうち, 1,4-トランスポリイソブレンは X 線の天然のグッタペルカ類似の結晶構造をもつていふ。天然ゴムは 1,4-シス構造をもつていふが, この方面の合成は 1955 年末にアメリカ化学会で報告され, 概説も見受けられる¹¹⁾。構造についての報告もある^{12,13)}。

次にこのようなポリマーの合成法についてのべるが, 今まで報告されたところでは具体的な実験法の記載は少なく, その核心をつかむことは困難である。Natta によるとイソタクチックポリマーを合成するためには次の条件を満足する特別な触媒重合の過程を経ねばならない。すなわち厳密に head-to-tail 結合をとらねばならず, 連鎖移動による分枝が起つてはならない。ポリマー中の繰返し単位は一定の規則的な立体配置をとらなくてはならない。

α-オレフィンのイソタクチックポリマー合成に際して Natta の用いた触媒は必ずマイクロ結晶として反応系内に分散しているものである。この事実を基礎としてポリマーの生長連鎖は, このマイクロ結晶表面の活性中心に化学

I 1,4-シスポリブタジエン
II 1,4-トランスポリブタジエン
III 1,2-イソタクチックポリブタジエン
IV 1,2-シンジオタクチックポリブタジエン

第3図 ポリブタジエンの異性体

的に結合しており, 新しいモノマーがこの活性中心に一定の立体配置を保ちつつ化学吸着され, 立体配置の変換をとまなうことなく生長連鎖—活性中心間に加成していくという機構が考えられる。連鎖移動が抑制され, head-to-tail でしかも一定の立体配置をもつイソタクチックポリマーを得るには, ラジカル重合なり, カチオン重合なりは必ずしも適当した方法ではないと言える。もつとも, 低温で Schildknecht¹⁴⁾ は三フッ化ホウ素を触媒としてイソブチルビニルエーテルのカチオン重合を行い, イソタクチックポリマーを得ているが, その収率は良好ではない。いずれにしても上述の条件を一般的に満足す

る重合法としてはアニオン型が都合よさそうである。Natta らは最初に K. Ziegler によつてポリエチレンの低圧重合に用いられた触媒を使用して種々重合を行つて検討した結果、新しい触媒にまで到達したわけである⁵⁾。結晶ポリマーの生成に適した触媒共通の特徴は週期律表の第 IV 族～第 VIII 族に属する遷移金属 (Übergangselemente。Natta は Zwischenschalenelemente なる表現をしている⁵⁾) の低次酸化段階の化合物が関与していることである。これらの遷移金属化合物は塩基性に富み、金属水素化物あるいは金属アルキルと付加体を形成し、この付加体中では遷移金属の低イオン化電圧に相应して、金属—水素、金属—アルキル結合が H^- 、あるいはカルボアニオンを生成する方向に強く分極している。同じ遷移金属でも、電子を放出しやすい、換言すれば、電子の仕事函数あるいはイオン化電圧が低いほど、触媒としてすぐれている。実際に VC_2 , $TiCl_2$, $TiCl_3$ のような低次酸化段階の化合物は、金属水素化物、金属アルキルのような助触媒と付加体を形成し、この付加体はカルボアニオンを生成しやすい状態においてアニオン重合触媒としての作用を発揮するものと考えられる。イソタクチックポリマーを生成するアニオン重合機構を $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ について考えてみると、まず $TiCl_3$ と $Al(C_2H_5)_3$ との反応で付加体を生成し、この付加体中に生ずる $Ti \rightarrow C_2H_5$ 結合は分極の極限で $Ti^+ \bar{C}H_2-CH_3$ のイオン構造をもっている。この正負イオン間にモノマーが一定の配置を保ちつつはいりこんで行つて固定される。以上が反応の初期段階に属する。

生長段階では、連続的にモノマーが触媒表面へ化学吸着され、 Ti —生長連鎖間へ、前と同じ一定の空間配置を保ちつつ加成して行く反応が起る。

停止段階はヒドリドイオン H^- の転移によつて起り、この結果生ずる Ti^+-H^- 結合は前述の理由により強く分極しているので、触媒は再生されたことになる。以上で生ずるポリマーは一方の末端に触媒の破片であるエチル基、他方に二重結合をもっている。

このような連鎖の破壊は生長連鎖とモノマーの間の荷電の交換によつても起りうるであろう。

以上の機構を証明する実験的事実として Natta があげているのは、(1) アルミニウムアルキルあるいはアリアルとチタン塩から得られた触媒を使用するとポリマー中に第三級炭素と結合したアルキルあるいはアリアル基が存在することを赤外吸収の結果が示している。(2) モノマー濃度を一定に保てば重合速度も一定である。これは活性中心が一定数に保たれていることを意味し、活性中心が再生されるという上述の機構に合致する。(3) 各ポリマー分子は1個ずつのビニリデン型二重結合をもっている。これは上に述べた停止反応機構を裏付ける。(4) ポリマー分子が高度に規則的に head-to-tail 結合をなし、分枝を生じないのは、触媒のカチオンに直接結合するカルボアニオンの大きな安定性に負うものである。

Natta⁵⁾ にしても Price⁶⁾ にしてもポリマー中の不斉炭素原子の配向がすべて同一になるための条件として、モノマーの生長連鎖に対して一定の配向を強制された触媒結晶表面への化学吸着が重要な役割を演ずると考えているのは興味あることである。また触媒が溶解しているか強く分散している場合には、無定形ポリマーが生ずるが、これは生長連鎖に対して被吸着モノマーに一定の配向を強制するのに必要な固体表面(マイクロオーダー)の欠如が原因であると強調している。Natta は Schildknecht²⁾ がフッ化ホウ素を使用し、 $-80^\circ C$ でイソタクチックポリマーを得たのはフッ化ホウ素が、水のような助触媒の存在で、低温で容易に固体化合物を作る点を無視できぬと言っている。具体的にはどうあれ、固体表面の活性中心と、その周囲の原子配列が重要な因子をなすであろうことは想像にかたくない。以上主として G. Natta の文献から立体特性ポリマーの概説を試みたのであるが、この問題は目下発展の初期段階にあり、理論的興味以上に工業的重要性は、はかり知れぬものがあり今後の発展が期待される。

2. エチレンの重合 エチレンの重合についてはその工業化をめぐつてわが国でもいろいろ問題になつている。ポリエチレン製造法のうち Ziegler 法, Phillips 法は前述のイソタクチックポリマー合成法に属するものと考えられる。くわしい解説も種々出されていることでもあるので一応工業的に問題となつている3つの方法をごく簡単に解説するにとどめる。

1) I. C. I. 法 エチレンを 1000~2000 atm の高圧下で微量の酸素を混じ、 $200^\circ C$ で反応管を通すと反応率 20%で重合が起る。未反応のエチレンは循環させる。分子量は混入する酸素の量によつて決定され、酸素が多いほど重合率は高くなるが分子量は低下する。重合熱の

制御の関係で 0.2%以上の酸素を混入することはできない¹⁴⁾。

エチレンは酸素と作用して過酸化物を作り、これが分解して開始ラジカルが発生して生長する。

生長ラジカルの破壊はラジカル同士の再結合によると考えられるので、ラジカルを十分生長させるために高いエチレン濃度が必要である。またエチレン—酸素の初期反応は 150°C 以上の反応温度を必要とするので結局この条件を満足させるためには超高压による以外方法がない。I. C. I. 高压法は生成したポリエチレンの分子量が 10,000~20,000 で、もつと高分子量のものを得ることも可能だが、そのかわり反応率が低くなるので工業的には不利である。構造上も完全な直鎖ではなく生成したポリマーとモノマーとの連鎖移動反応で分枝が起る。この点に関して主鎖メチレン 100 に対し分枝 3 のデータが出ている。このほか分枝についての赤外吸収の報告もある^{15,16)}。

2) Ziegler 法¹⁵⁾ K. Ziegler は十数年来有機金属化合物の研究を行ってきた。その基礎の上にたち塩化チタン—トリエチルアルミニウムを開始剤としてエチレンの重合を試み、初めはオートクレープ中で圧力をかけて重合したが¹⁷⁾ついに常圧でエチレンの重合を行いうるようになった。

5 l の円筒ガラス器に、トリエチルアルミニウム $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ¹⁸⁾、 TiCl_4 および 2 l の溶媒 (Fischer-Tropsch ジーゼル油) を加える。この中に常温でエチレンを吹き込むと反応熱で温度が上がるが 70°C 以下におさえつつ反応させる。エチレンは 400 l/hr の速度で吸収され、1~1.5 hr で重合が完了する。生成物を乾燥エタノールで洗い精製すると定量的にポリエチレンが得られる。このポリマーは粘度法による分子量 300,000 であるが、フィルムにするためには 170°C の高温を必要とし、加工が不便であるが触媒を適当に調節することによってその欠点を除くこともできる。すなわち Ziegler 法は分子量 10,000~3,000,000 のポリマーを触媒の調節で自由につくることができる。工業的には 50,000~100,000 のものが合成されているといわれる。

Zigler 法は常圧で反応できる利点のほか、に高压法以上に高分子量のものを良い重合率で得ることができ、生成ポリエチレンは枝分れに基因するメチル基は赤外吸収スペクトルによつても全く認められず、真の直鎖状ポリマーであると考えられている。このため高压法に比べてポリマーの剛性率、軟化点、溶媒に対する安定性の点で

すぐれている。

重合に使用されるトリエチルアルミニウムは従来から合成困難かつ高価で濃厚なものは自然発火しやすいので工業的利用に至らなかったのであるが、Ziegler は直接アルミニウム、エチレン、水素を反応させて容易に合成することに成功したので工業的に使用可能となつたのである。

Ziegler 法による重合反応機構は次のように考えられている。

この生長反応と並行して、いわゆる追い出し反応 “Verdrängungsreaktion” が次のように起る。

追い出し反応はコロイド状ニッケルの存在できわめて促進されるのでこれを利用して低級オレフィンをつくることもできる。たとえばコロイド状ニッケル存在のもとでトリエチルアルミニウムとエチレンとは 100~50 atm, 100~10°C で次のように反応して 1-ブチレンを 95%の収率で生成する。

Ni の作用と同様な効果は Co, Pt 塩でも起るがあらゆる金属塩について試みた結果 Zr 化合物は全く反対の作用を示すことを見いだした。すなわち追い出し反応は抑制され生長反応のみが進行して高分子量のポリエチレンができるのである。Th, U 塩も Zr 化合物と同様な性質があるが TiCl_4 が一番すぐれているといわれる。

3) Phillips 法¹⁶⁾ この方法は一名中圧法とも言われ酸化クロムを触媒にしてエチレンを 27~34 atm で重合させる方法である。触媒にはシリカーアルミナ (90:10) の表面に 2.5%の酸化クロムを付着したものを使用する。

“Fixed-bed 法”, “Slurry-type 法”の二種があつて Fixed-bed 法は粒状の触媒を反応管につめ 150~80°C で炭化水素溶媒に 2~4%溶かしたエチレンを反応管に導入する。この方法では分子量 5,000~20,000 が得られるのみであるが、HF-処理のアルミナを使用すると高分子量ポリマーが得られるといわれている。たとえば反応温度 132°C, 炭化水素溶媒に 1.5%のエチレンを溶かし、30 atm で液体空間速度毎時 6 で反応させて

シリカアルミナー酸化クロム触媒で分子量 14,000
HF 処理アルミナー " 45,000

のものをつくつている。

“Slurry-type 法”では 0.2~0.6% の触媒を炭化水素溶媒に混じエチレンを吹き込んで 27~34 atm に 1 hr 保たせると反応温度 150°C では分子量 40,000 のものができる。この中圧法でできたポリマーは枝分れが少なく炭素数 1000 につきメチル基の数が高圧法の 21.5 に比してわずか 1.5 以下であるといわれる。また比重も高圧法によるポリマーは 0.92 であるが Phillips 法では 0.96 を示す。その他軟化点も高く粘着力、張力および耐薬品性に富み、液体・気体の浸透性が少ない。そのためフィルムにしても繊維にしてもすぐれた性質を有している。

3. 放射線重合 放射線を用いて重合物を作る反応はその源を 1874 年 Thenard⁽⁹⁾ がガス状アセチレンに無声放電して、不溶固形物質を生成したときにさかのぼる。19 世紀末期には放射能が発見され、その後 Mund と Koch⁽²⁰⁾, Lind と Bardwell⁽²¹⁾, Coolidge⁽²²⁾ によつて放射線重合が行われ、1938 年 Hopwood と Philips⁽²³⁾ は α, β, γ -線および中性子を用いてスチレン、酢酸ビニルを重合し、その速度をディラトメーターで測定した。第二次大戦中原子爆弾が発明され、戦後原子力の平和利用が鋭意研究されるようになり、その中で放射線の高分子化学方面への利用研究もますます盛んになり、近年この方面での総括的報告も多数ある⁽²⁴⁾。

放射線を用いて重合を開始させる場合次のような特徴がある。(1)低温で重合することが可能で熱による悪影響をさけることができ、熱に不安定な単量体でも重合させうる。(2)重合開始剤や助触媒などからの分解生成物が重合物にはいつてくることがなく純粋な重合物を生成しうる。(3)固状で重合させることが可能である。(4)紫外線の透過力が小さい欠点をおぎない、紫外線重合の長所を全部備えている。(5)開始段階が温度に無関係であるから温度変化による分子量の変化をさけることが可能である。(6)生成する重合物に二次的に枝分れしたり架橋が起り分子量分布を変化させられるから生成重合物に任意に適当な性質を付与することが可能である。

1) 溶液重合：紫外線を使つた重合反応は以前から研究されてきたが、いずれも気相で行われて重合度の低い生成物を得るにとどまっていた。これを液相で行うとなるとなんらかの光増感剤を必要とし、これはむしろ重合開始剤として作用するから反応温度が低い以外に大した特徴はなかつた。これに反して高エネルギー放射線を用いると照射された物質がラジカルを生成し重合する。この場合水溶液および他の有機溶剤を用いても同様に重合

を行わせることができる。

Dainton⁽²⁵⁾ は X, γ -線を用いてアクリロニトリルの水溶液重合を行い、得られたポリマー中に水酸基の存在することを確認し、反応はラジカル型であることをのべている。Chapiro⁽²⁶⁾ はラジウムの γ -線を用いてスチレン、酢酸ビニル、ブタジエンの重合を行つた。スチレンは重合速度が最小で酢酸ビニルは最高でありスチレンの重合速度は溶剤の種類によつても非常に変化する。放射線を照射した場合のラジカル生成の難易は溶剤によつて異なる。Magat⁽²⁷⁾ らの γ -線による結果を第 4 表に掲げる。

第 4 表

化 合 物	単位線量当り 1cm ³ 中に生成されるラジカル数		エネルギー利用率 100eV 当りのラジカル生成数 G	エネルギー効率 (%)
	DPPH 法	重合法		
二 硫 化 炭 素	0.7	1.0	0.85	—
ベ ン ゼ ン	1.0	1.0	1.8	3.0
ス チ レ ン	—	0.9	1.6	2.8
ト ル エ ン	1.75	1.45	3.1	5.3
エチルベンゼン	—	5.5	9.0	15.0
アクリロニトリル	—	1.1~1.4	2.7	4.6
プロピオニトリル	2.0	—	3.9	6.8
ニトロベンゼン	3.5	—	4.5	7.8
n-ヘ プ タ ン	4.4	(1.7)	9.9	17.0
n-オ ク タ ン	5.2	—	11.4	20.0
エ ー テ ル	11.2	(7.2)	24.5	42.0
ジ オ キ サ ン	13.2	—	20.0	34.0
メ タ ノ ール	12.5	10~20	24.0	41.5
アクリル酸メチル	—	13.6	23.5	40.5
メタクリル酸メチル	—	15.0	27.5	47.5
酢 酸 エ チ ル	18.4	—	32.0	55.0
酢 酸 ビ ニ ル	—	18.7	33.0	57.0
ア セ ト ン	25.5	(50.0)	50.0	87.0
クロルベンゼン	12.4	13.0	17.5	26.0
臭 化 エ チ ル	25.6	27.0	28.0	39.0
クロロホルム	57.0	65.0	59.5	88.4
四 塩 化 炭 素	(72.0)	(200)	(70.0)	(105.0)

この第 4 表から G 値は芳香族炭化水素、含窒素化合物、脂肪族炭化水素、含酸素化合物および含ハロゲン化合物の順に増加していることがわかる。モノマーの G 値の順位として、スチレン<アクリロニトリル<メタクリル酸メチル<酢酸ビニルが得られる。一方 Chapiro によると Ra 放射線によるビニルモノマーの塊状重合速度定数 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \times 10^7$) の大きさの順序は次のようになる。

ブタジエン (1) < スチレン (2) < アクリロニトリル
(5) < メタクリル酸メチル (24) < 塩化ビニル (63)
< アクリル酸メチル (76) < 酢酸ビニル (135)

これらは普通のラジカル重合での生長速度定数²⁸⁾と必ずしも一致はしていない。Chapiro はまた光重合の場合と同じように放射線重合速度は放射線吸収量の1/2乗に比例し、ベンゾキノン添加で反応が遅延することを認めた。Tobolsky ら²⁹⁾ は Sr^{90} と Y^{90} の混合物の β -線 (2.24Mev.) を 30°C でスチレンおよびメタクリル酸メチルに照射して共重合せしめ、その共重合体の組成を検討しその組成は過酸化ベンゾイル触媒重合と全く一致することを見いだした。Ballantine³⁰⁾ はスチレンとメタクリル酸メチルの共重合がラジカル型で行われ、高エネルギー γ -線では強度と速度の関係は一次式であらわされることを認めた。Bernstein ら³¹⁾ は γ -線で開始するアクリロニトリルの重合速度は一次反応、 $1/2$ 次反応のどちらにもあてはまらないと言っている。

Manowitz³²⁾ はメタクリル酸メチルの放射線無溶剤重合では普通の重合と異なり、重合温度の上昇とともに生成するポリマーの平均分子量が特に増大することを強調している。岡村ら³³⁾ は Co^{60} の γ -線を用いて酢酸ビニル、メタクリル酸メチルの重合を行い、線量と重合率・平均分子量と重合率・重合速度の温度依存性を検討し、酢酸ビニルの架橋反応は側鎖のメチル基でおこり、生成ポリマーをケン化して得られるポリビニルアルコールの分子量は小さくなっていることを見いだした。Ballantine³⁴⁾ は Co^{60} の γ -線で重合しにくいフッ素化合物の重合を行い重合速度および生成重合物の分子量は非常に小さいことを認めた。また彼は N-ビニルピロリドンは水溶液中での重合速度は非常に大きく 200,000R/hr の放射線で 15min で重合は完結すると報告している。Bretton³⁵⁾ や Martin ら³⁶⁾ はポリエチレンの重合反応を行い理論的考察および生成ポリマーの物理的性質をしらべている。

以上のことから単独および溶液で放射線を照射する場合はモノマーおよび溶剤からラジカルが生じ、これによつて重合が開始されるラジカル型重合反応であることがわかる。ラジカルの発生速度はモノマーおよび溶剤の種類によつて非常に異なる。そして重合が相当進行したとき、および末期において高分子物質に放射線を照射した場合起る架橋ならびに分解反応の程度は重合物の種類によつて著しく異なることが認められる。

2) 固状重合: X, β , γ -線などを固体状態のモノマーに照射すると安定なラジカルが生成することはそのモノマーを加熱して液化すると急速に重合が進行することと常磁性共鳴吸収³⁷⁾の測定から確認されている。このようにして固体状態で生じたラジカルはそのままの状態でも重合反応を開始することを Mesrobian, Ballantine³⁸⁾

は報告している。彼らは種々なモノマーの固状重合を γ -線によつて行い第5表の結果を得ている。

第 5 表

Monomer	Field intensity (r.e.p./hr) $\times 10^{-5}$	Polymerization temp ($^\circ\text{C}$)	Initial rate, % conversion/ hr
アクリルアミド	1.9	30	12.8
N,N-メチレン-ビス-アクリルアミド	1.9	30	1.6
メタクリルアミド	1.9	30	0.7
アクリル酸	3.1	-18	>400
メタクリル酸	3.1	-18	>400
アクリル酸カルシウム	1.9	35	18.1
アクリル酸カリウム	1.9	35	56.8
アクリル酸バリウム	1.9	35	75.1
ステアリン酸ビニル	1.9	26	20.0
ビニルカルバゾール	2.2	30	1.1 (誘導期 20hr)
無水マレイン酸	2.2	30	0 (100hr)
塩酸アリルアミン	2.2	30	0 (25hr)
アリルアミンピクレート	2.2	30	0 (25hr)
スチルベン	2.2	30	0 (100hr)

アクリルアミドの重合では少量の水分の存在が重合速度を高め、ポリマーの分子量は線強度が 3, 300r.e.p/hr $\sim$ 892, 000 r.e.p/hr の間または重合温度が $20 \sim 65^\circ\text{C}$ の間で一定であり、線エネルギーとともにいくぶん増加する。重合速度は線強度と直線関係をなし活性化エネルギーは 4.7 kcal/mole である。またアクリルアミドを -179° で γ -線を照射しても 10^{-4} 程度の濃度で遊離ラジカルが生成していることを常磁性共鳴吸収および α , α -Diphenyl- β -picrylhydrazyl 法によつて確認した。ステアリン酸ビニルの重合では速度および分子量と温度との関係曲線はモノマーの融点付近で不連続となる。アクリル酸バリウムの重合では $10 \sim 65^\circ\text{C}$ の温度範囲では重合速度の変化は認められない。Bambauer³⁹⁾ も γ -線照射による固状重合を行つている。Lawton⁴⁰⁾ は高エネルギー電子を用いてヘキサメチルシクロトリシランの重合を行い、温度と速度の関係をしらべ融点までは増加するがそれ以上の温度ではほとんど零に減少し融点付近において不連続な変化を示すと報告している。放射線総量が $2.3 \times 10^6\text{r}$ であるようにすると照射速度 0.0192r/sec と 0.192r/sec との二つの場合を比べると前者のほうが重合物収量が多い。

3) グラフト重合: Ballantine ら⁴¹⁾ はラジカルを生成しやすいポリマーとラジカルを生成しにくいモノマーとを混合して放射線を照射する方法を用いてグラフト重合を行つている。(第6表参照)

ポリエチレンとスチレンとのグラフト共重合物はスチレンの含有量が増加すると抗張力延伸率は減少するが溶

このとき生ずる $\text{Br}\cdot$ はまた、Bの重合も励起してBのホモポリマーを生ずる欠点がある。また次式のような方法もとられている。

以上はラジカル的な方法であるが、末端に反応性に富む官能基をもつポリマーを合成し、これを二官能化合物でつなぐ方法もある。スチレンまたはメタクリル酸メチルを H_2O_2 , Fe^{++} を開始剤としてレドックス法による低温重合を行わせると、両末端基に $-\text{OH}$ をもつポリマーが得られる。これらをジイソシアナートあるいはジエポキシドでつなぐことができる^{86,87}。

エチレングリコール過剰でポリエステルを合成すると末端基 $-\text{OH}$ のポリエステルを生ずる。これを上式のようにしてジイソシアナートでつないで、更に架橋させたものが最近有名な合成ゴム—バルコランである⁸⁸。特に耐摩耗性の大きいゴム状弾性体である。このバルコランについては改良に関する研究もある⁸⁹。

末端基として $-\text{OH}$ をもつポリマー—Aを合成する点は先の例と同様であるが、これの溶液中に $-\text{OH}$ によつて励起される単量体Bを加えることによつてブロックコポリマーをつくる方法がある。

この種のポリマーは **Pluoronics** なる名のもとに非イオン活性剤として商品化されている^{90,91}。また次のような例もある^{86,89}。

さらにポリエチレンオキシド (Carbowachs) とエチレングリコール、テレフタル酸ジメチルエステルを酸化鉛触媒で反応させて得られるポリエステルは一種のブロック重合体である。それについては前にも述べた^{86,92,93}。

Ayer⁹⁴ はまた窒素気流中で 6,6-ナイロンと 6,10-ナイロンを 290°C に 30min 加熱してブロックコポリマーを得ている。このほかにも2種のポリマーを酸素のない状態で素練りしてブロックコポリマーを得たという報告がある⁹⁴⁻⁹⁶。

ブロックコポリマーの生成法として一般に行われてきたのはだいたい上述の方法に尽きるが近着の J. Am. Chem. Soc.⁹⁷ に興味ある報告がある。適当な溶媒中である種の芳香族

炭化水素 1 mole は 1 原子の金属ナトリウムと反応して複塩を作り、 $[\text{Hydrocarbon}]^-\text{Na}^+$ のような構造をとる。ここに生じた $[\text{Hydrocarbon}]^-$ は electron transfer agent として作用してビニルモノマーの重合を開始させる。たとえばナフタリンはビニルモノマーと次のように反応してラジカルイオンを生ずる。

あるいは $\cdot\text{CHX}-\text{CH}_2\cdot$:

このラジカルイオンは低温で直ちに二量化する。

このようにして生じた両端にカルボアニオンを持つダイマーはモノマーの存するかぎり両末端でアニオン重合して行く。したがつてモノマーを触媒に対して過剰に加えておけば、両末端にカルボアニオンをもつ活性ポリマーが生じモノマーがなくなるまで連鎖は生長する。第一のモノマーが消費され尽くしたときにもアニオン活性が保存されているので第二のモノマーを加えるとさらにアニオン重合が進行して BBBBBAAAAAAAAAABBBB の形のブロックコポリマーを得ることができるという。

II. 重縮合反応

縮合反応の繰返しにより高分子化合物が合成される反応であつて, Carothers の研究以来, 広範囲に発達した分野である。ここでは特に最近話題になつている二, 三の問題にのみ注目してその進歩を紹介することにする。

1. ポリアミド 合成繊維として 6,6-ナイロン, 6-ナイロンなどポリアミドの占める地歩は固く, 今後ともその工業進展の動向をめぐつていろいろな問題が提起されていくことと思う。一方新しいポリアミド合成の研究も依然として行われて最近の傾向としてはポリアミドに側鎖として適当な置換基を導入して吸水性の増大, 耐熱性, 耐光性の改良をはかることに向けられている。たとえば分枝を有するジアミン, ジカルボン酸を原料とする重縮合反応¹⁰⁰⁾, あるいは水酸基を有するポリアミドの合成^{101~103)}などが試みられている。また共重縮合ポリアミドについても, シアミン-ジカルボン酸-アミノカルボン酸三成分共重縮合物に関する研究^{104, 105)}が行われている。ドイツですでに工業化されているポリアミド繊維に90%のヘキサメチレンジアンモニウムアジペートと10%のε-カプロラクタムとからの Eftreton, ヘキサメチレンジアンモニウムテレフタレート57%とε-カプロラクタム43%とから作つた Wetreron がある¹⁰⁶⁾。共重縮合により, ナイロン-66 とナイロン-6 の欠点が除かれ, 製造が容易でしかもナイロンの長所は十分生かされている。熱および酸素に対する安定性もこの共ポリアミドはナイロン-66 に比較すると相当改善されている。またテレフタル酸を用いた Wetreron は圧縮弾性のよい羊毛様のポリアミド繊維を与えている。

フランスで生産されているリルサン (Rilsan)¹⁰⁷⁾ は, ヒマシ油から得られるウンデシレン酸を原料とするナイロン-11 である。

この製法において, 最近はウンデシレン酸より直接アミノ化によつて ω-アミノ酸を得ているようである。

日本ではオレイン酸を原料としてナイロン-9 およびポリノナメチレン尿素の製造が企画されている。(第4図参照)

高価なアジピン酸に代つてシユウ酸などの安い原料を用いてポリアミドを合成しようとする研究は以前からなされていたが, 繊維として適当なものは得られていなかった。しかし最近再び研究が行われ, 熔融紡糸に適したポリオキサミドが合成されるようになってきている¹⁰⁸⁾。

-R- として 2-(または 3-)メチルヘキサメチレン, 3-メチルヘプタメチレン, 3-アルコキシヘキサメチレン等のものが特に繊維として適当なものであることがわかつた。このようなポリオキサミドはナイロン-66 より特に日光に対して安定であるといわれる。

ラクタムの重合反応機構については近年多くの報告があり, たとえば Hanford¹⁰⁹⁾, Matthers¹¹⁰⁾, Wiloth¹¹¹⁾, Skuratow¹¹²⁾, Meggy¹¹³⁾, 鶴田¹¹⁴⁾, 由本¹¹⁵⁾等の報告がそれである。

最近岩倉, 石塚は N-カルボキシアミノ酸¹¹⁶⁾を, 野口は N-カルボチオフェニルアミノ酸¹¹⁷⁾をそれぞれ安定なモノマーとして合成し, これらが脱炭酸して重縮合反応によりポリペプチドを生成することを見いだした。

(第4図)

この方法で α -アミノ酸からのポリペプチドはもとより、 β , γ , δ および ϵ -アミノ酸から種々のポリアミドが得られる¹¹⁸⁾。この方法で作られたポリグリシル-L-アラニンの X 線図および赤外吸収曲線は絹フィブロインのそれとほとんど一致し、このことは絹フィブロインの構造決定に大きな示唆を与えるものである¹¹⁹⁾。

2. ポリエステル この分野ではテレレン、デークロンとして重要なテレフタル酸-エチレングリコールポリエステル合成に関する研究が数多くなされている。一般にポリエステル化はポリアミド化より困難である。テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル交換によるポリエステル化はまず常圧で触媒の存在のもとで行つてテレフタル酸ビス- β -ヒドロキシエチルエステルとし、次に真空中で重縮合を行う。テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル交換触媒として Mg- または Na-OCH₃¹²⁰⁾, 金属 Na¹²¹⁾, リサージ^{122, 123)}, Ca(OAc)₂¹²⁴⁾, Zn(OAc)₂¹²⁵⁾, Pb(OAc)₂¹²⁵⁾, B₂O₃¹²⁵⁾, アルカリ金属のアルミネート¹²⁴⁾, K₂CO₃¹²⁶⁾, Na₂CO₃¹²⁶⁾, その他多数の塩基性触媒が用いられる。一般に縮合は無溶媒で行われるが², 2-メチルナフタリン, ジフェニル, ジフェニルエーテル, ジフェニルメタン等を溶剤として用いると常圧でエチレングリコールを共沸により除くことができる¹²⁷⁾。

エチレングリコールを用いないでエチレンカーボネートを用いてテレフタル酸と重縮合反応を行わせ、ポリエステルを作る研究があるが³, この場合、エチレンカーボネートはテレフタル酸のよい溶媒であるから反応時間を短縮することができる¹²⁸⁾。

テレレン以来、他に適当な繊維形成能あるポリエステルを合成しようとする研究も多くなされている。エチレングリコールの代りにポリメチレンジオールを使用する^{129, 130)}とか、あるいはエチレングリコールとともにポリエチレングリコールを用いると融点はほとんど変わらずに染色性の改善されたポリエステルを得る¹³¹⁾。また芳香族ジオール¹³²⁾を用いるとか、あるいはまたヒドロキシカルボン酸 (HOOC-C₆H₄-CH₂OH, HOOC-C₆H₄-OCH₃, HOOC-C₆H₄-OCH₂CH₂OH 等) の自己重縮合¹³³⁾によるポリエステル合成などが行われ

ている。他の芳香族ジカルボン酸を用いて、たとえば *h, h'*-ジフェニルジカルボン酸 HOOC-C₆H₄-C₆H₄-COOH とエチレングリコールとからは mp 346°C の結晶化の速いポリエステルが得られる¹³⁴⁾。また、二つのベンゼン核が種々の原子団で隔離されているようなジカルボン酸を用いた多くのポリエステルが作られているがこの場合顕著に融点は低下している¹³⁵⁾。

分枝のあるグリコール、たとえば 1,2-プロピレン-, 1,3-ブチレングリコール等ではかなり低い mp (122°C, 80°C) を示す¹³⁶⁾。その他興味のあるものとして、アミノ酸、オキシ酸またはタンパク質を Modifier として有機溶媒に可溶で耐火性のポリエステル・ポリアミド樹脂が作られるという特許もある¹³⁷⁾。

3. ポリアミノトリアゾール この重縮合物について British Celanese Co. の組織的広範な研究がある。等モルのジカルボン酸とヒドラジンとからポリヒドラジドが合成されるが¹³⁸⁾, ジカルボン酸シヒドラジドをヒドラジン水溶液と少量のアセトアミドとを粘度安定剤として加えて 210°C で 15hr 加圧重合させ、後、常圧で 270°C, 3hr 反応させるとポリアミノトリアゾールが得られることが見いだされた^{139, 140)}。

Fischer¹⁴¹⁾ はヒドラジドが脱水反応で N, N'-ジヒドロテトラジンとなり、これが異性化してポリアミノトリアゾールになるという反応機構を提出している。

ドイツではセバコニトリルとヒドラジンとの重縮合反応の研究、オクタメチレンビス(イミノエチルエーテル)とヒドラジンとからポリアミノトリアゾールを合成する方法とが研究された¹⁴²⁾。セバチン酸を原料としたものでは mp 258°C で溶融紡糸性があり、得られた繊維は酸性染料、アセテート染料で染色性がよく将来性のある合成繊維として注目されている。

III. 重付加反応

ジイソシアナートとグリコールとの反応によりポリウレタンを生成する反応のように、付加反応の繰返しにより高分子化合物を生成する反応をわれわれは“重付加反応 Polyaddition reaction”と呼んで、他の重縮合反応、高重合反応と区別して分類した^{143, 144, 145}。その後の重付加反応の研究において、通常のビニル型化合物の重合反応 High polymerization reaction にみられると同様に、重付加反応にもイオンの機構によるものと、ラジカルの機構によるものがあることが明らかにされたことは特に興味ある発展といえる。以下各反応別にその後の進歩の概略を紹介する。

1) イオンの重付加反応 最も古くから研究され、多くの報告が提出されているものはジイソシアナートによる重付加反応である。イソシアナートはきわめて反応性に富む化合物であつて、活性水素を有する化合物、たとえばアミン、アルコール、メルカプタンとは容易に反応し付加物を与える。われわれはこの反応を二官能性化合物に拡張し、直鎖状重付加物を得た。

特にテトラメチレンジイソシアナートとヘキサメチレングリコールよりのポリウレタンは優秀なる繊維を与える（このポリウレタンをポルランと命名した）。同様の研究は第二次大戦中のドイツにおいても行われ、ヘキサメチレンジイソシアナートとテトラメチレングリコールとのポリウレタンは Igamid U として知られている。ジイソシアナートならびにジチオイソシアナートの重付加反応についてはわれわれの一連の研究があるが紙面の関係から詳述できないので文献¹⁴⁶のみ記載する。

イソシアナートと同様に付加反応をする化合物としてケテンがあり、最も簡単なジケテンとして岩倉¹⁴⁷)は carbonsuboxide $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ を合成し、ポリメチレンジアミンとの重付加反応によりポリメチレンマロンアミドの得られることを明らかにした。

ジカルボン酸より誘導されるビスジアゾケテンのジアミン中での反応からポリアミドを生成するとの報告^{148, 149})も Arndt-Eistert 反応の機構より推察されるように、ジケテンの重付加反応として理解されるものである。

一般に環状化合物は開環付加反応を行うことが知られている。両端に開環しやすい環を有する化合物は当然重付加反応することが期待できるわけで、その目的に沿って数種のビスシクロ化合物が合成され、それらの重付加反応性についての研究が行われている。特に開環の容易な三員環としてエチレンジイミン環、エポキシ環を有する化合物がある。ビスエチレン尿素¹⁵⁰、ビスエチレンチオ尿素¹⁵¹、ビスエチレンウレタン¹⁵²、ビスエチレン酸アミド¹⁵³の重付加反応についてはわれわれの研究がある。

たとえばビスエチレンウレタン¹⁵²とジメルカプタンとは加熱により容易に反応し繊維形成能を有する直鎖状重合物を生成する。

ビスエポキシ化合物の合成ならびにこのものの重合反応についての応用的研究は多数行われているが、重付加反応としての研究は比較的少ない。反応例としては *p*-フェニレンジグリシジルエーテルとジピペラジルの反応により紡糸性を有する直鎖状重付加物が得られるとの特許¹⁵⁴)が提出されている。

古川¹⁵⁵)はビスエポキシ化合物とモノカルボン酸アミドとの重付加反応を行つている。岩倉、松崎¹⁵⁶)は 2,2'-ビス(*p*-グリシジロキシフェニル)プロパンおよび *p*-フェニレンジグリシジルエーテルを合成し、これらのもの

とポリメチレンジカルボン酸、ポリメチレンジメルカプタン、モノアミン等との一連の重付加反応を行い直鎖状重合物を得ている。

エノールラクトン環も開環による重付加反応を行うものであるが、両端にエノールラクトン環を有する化合物としてシアズラクトン¹⁵⁷⁾、ジ- α -アングリカラクトン¹⁵⁸⁾が合成され、これらの化合物もジアミン、グリコール等と容易に反応し、重付加物を生成することが明らかにされている。

八浜ら¹⁵⁹⁾は両端に五員環ラクトンを有する r, r' -ジヒドロキシセバチン酸ジラクトンの合成ならびにジアミンとの重付加反応を試み、ポリアミドが得られることを報告している。

また七員環であるカプロラクタム環を両端に有する化合物ポリメチレンジスルホニル-ビス- ϵ -カプロラクタムとジアミン、グリコールとの重付加反応により良好な繊維形成能をもつポリマーが得られるとの記載¹⁶⁰⁾もある。

ジニトリルとジ-*sec*-アルコールあるいはジ-*tert*-アルコールとの反応によりポリアミドが得られるとの報告¹⁶¹⁾があるが、この反応は以上に述べてきたものとは異なった形式の重付加反応と考えることができる。

2) ラジカル的重付加反応 オレフィンとメルカプタンあるいはアルデヒドとは光照射または過酸化物の存在でラジカル的に付加反応しスルフィドあるいはケトンを生成する。

この反応を二官能性化合物に拡張し、ジオレフィンとジメルカプタン、ジアルデヒドとを反応させればラジカル的重付加反応により高分子化合物が生成されるであろうことは当然予想されるところである。アリルメルカプタンの蒸留の際、常にアリルメルカプタンの重合に基づく残留分を生成するとの報告¹⁶²⁾があるが、これはラジカル的重付加反応の最初の研究と考えることもできる。

その後Braun, Plate¹⁶³⁾は数種の不飽和アルキルメルカプタンの重合についての研究を行い、液状重合物が得られることを報告しており、Vaughan, Rust¹⁶⁴⁾はビアリルおよびジアリルエーテルと硫化水素との反応により低分子量のポリマーの生成を認めている。またCoffmann¹⁶⁵⁾はジメルカプタンとジオレフィンとの反応によるポリスルフィドの生成を報告している。最近になつてMarvelらはポリスルフィドの合成を目的として、ジオレフィンとジメルカプタンとの反応について更に詳細な研究を行い、一連の報文¹⁶⁶⁾を発表している。ヘキサメチレンジメルカプタンとヘキサジエン-1,5はシクロヘキサン溶媒中で紫外線の照射あるいは過酸化水素触媒の存在によつて重付加反応を行い、線状のポリヘキサメチレンジスルフィドを生成する。

この種の重付加反応は種々のジメルカプタンと共役していない各種のジオレフィンとの間で行われ、ポリスルフィドを生成する。また上記の反応をエマルジョン系で行うと比較的分子量の大きい重合物が得られ、これから得られた繊維は冷延伸することにより顕著な配向性を示すことが見いだされている。

岩倉ら¹⁶⁷⁾はラジカル的重付加反応の研究という立場から、ジカルボン酸のジビニルエステルおよびメチレンビスアクリルアミドとジメルカプタンとの反応についての研究を行っている。アジピン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸のジビニルエステルとポリメチレンジメルカプタンとよりの重付加物は比較的低融点の物質で紡糸性はないが、テレフタル酸ジビニルエステルよりの

ポリエステルポリスルフィドは相当高い融点(エタンジチオールのとき mp 135°C)を示し、溶触紡糸により良好な繊維を与える。

以上の反応はいずれも炭素-炭素二重結合へのメルカプトフリーラジカルの付加反応であるが、前述したようにアルデヒドとオレフィンとの付加反応をはじめとして他にもその可能性は考えられる。ラジカルの重付加反応によりケイ素を含む高分子化合物を得る反応としてジアルキルジアルシルシランとジメルカプタンあるいはジ(β-メルカプトプロピル)-ジ-アルギルシランとジオレフィンとの反応等があるが¹⁶⁸⁾、最近 Curry¹⁶⁹⁾ はジアルキルビニルシランの重合反応について報告しており、新しいタイプの重付加反応として興味あるものである。

ラジカルの重付加反応についてはまだその例は少なく今後の研究が期待される。

以上で重付加反応についての概説を終るが、近年ある程度の分子量を有する重縮合反応物を更にジイソシアナートにより連結させ更に分子量の大きい高分子化合物を合成する等の反応が行われてきているが、ブロック重合あるいはグラフト重合の項において多少述べるものとし、本項においては記述しないことにした。重付加反応には i) 重縮合反応にみられる水、アルコール等の脱離はなく、副生成物を全く生成しない、ii) 比較的低温度で反応が円滑に進行するといったすぐれた一般の特徴を有しているので今後の発展が期待される。

付記 本編執筆にあたり助言をいただいた織工試石塚由雄氏に感謝する。

文 献

- 1) 有機合成化学協会編: “有機合成最近の進歩” 第1集 (1953)
- 2) C. E. Schildknecht, et al.: *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2104 (1948); C. E. Schildknecht, S. T. Gross, A. O. Zoss: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1998 (1949)
- 3) G. Natta: *J. Polymer Sci.* **16**, 143 (1955); G. Natta, P. Corradini: *Makromol. Chem.* **16**, 77 (1955); C. W. Bunn, E. R. Howells: *J. Polymer Sci.* **18**, 307 (1955)
- 4) H. Staudinger: “*Hochmolekulare Organische Verbindungen*” Springer, Berlin 1932 p. 295; M. E. Pruitt, J. M. Baggett: U. S. P. 2706181 (1953); M. E. Pruitt, J. M. Baggett, R. J. Bloomfield, J. H. Templeton: U. S. P. 2706182

- (1955)
- 5) G. Natta: *Angew. Chem.* **68**, 393 (1956)
- 6) P. J. Flory: “*Principle of Polymer Chemistry*” Cornell Univ., New York 1953. p. 56
- 7) C. G. Price, M. Osagan, R. E. Hughes, C. Shambelan: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 690 (1956)
- 8) C. G. Price, M. Osagan: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4787 (1956)
- 9) G. Natta: *Makromol. Chem.* **16**, 213 (1955)
- 10) A. A. Morton: *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1488 (1950)
- 11) *Chem. Eng. News* 3472, 3553, 4518, 5026 (1955)
- 12) F. W. Stavely: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 778 (1956)
- 13) S. E. Horne et al.: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 784 (1956)
- 14) I. C. I. Ltd.: U. S. P. 2153553; 2188465
- 15) K. Ziegler: *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955)
- 16) A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1152 (1956)
- 17) K. Ziegler: *Angew. Chem.* **64**, 3231 (1952)
- 18) K. Ziegler: U. S. P. 2691608
- 19) P. Thenard: *Compt. rend.* **78**, 219 (1874)
- 20) W. Mund, W. Koch: *Bull. soc. chim. Belges* **34**, 125, 241 (1925)
- 21) S. C. Lind, D. C. Bardwell: *Science* **62**, 422 (1925)
- 22) W. D. Coolidge: *Science* **62**, 441 (1925)
- 23) F. L. Hopwood, J. T. Phillips: *Proc. Phys. Soc. (London)* **50**, 438 (1938); *Nature* **143**, 640 (1939)
- 24) 池田: 高分子 **3**, 486 (1954); 団野: 同誌 **4**, 178 (1955); 古市, 須貝: 同誌 **4**, 408 (1955); 岡村, 東村: 同誌 **4**, 468 (1955); 化学 **11**, No. 6. 68 (1956); 篠原, 斎藤, 渡部: 原子力工業 **2**, No. 7. 24 (1956); 雨宮, 渡部, 井口: 化学と工業 **9**, 419 (1956); J. C. Hayward, Jr.: *NYO-3313* (1955); D. S. Ballantine: *Mod. Plastics* **32**, No. 3. 131, 228 (1954); L. C. Anderson, J. J. Martin: *ibid.* **32**, No. 7. 94, 210 (1955)
- 25) F. S. Dainton: *Nature* **160**, 268 (1947); *J. Phys. and Colloid Chem.* **52**, 490 (1948); *J. chim. phys.* **48**, 182 (1951); *J. Chem. Soc.* **1952**, 1533
- 26) A. Chapiro: *Compt. rend.* **228**, 1490 (1949); **229**, 827 (1949); *J. chim. phys.* **47**, 747 (1950); *Compt. rend.* **233**, 792 (1951)
- 27) A. Prevost-Bérnas, A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler, M. Magat: *Discuss. Faraday Soc.* **12**, 98 (1952)
- 28) Melville, Burnett: *J. Polymer Sci.* **13**, 417 (1954)
- 29) W. H. Seitzer, R. H. Goeckermann, A. V. Tobolsky: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 755 (1953)
- 30) D. S. Ballantine, B. Manowitz: *B. N. L.* 229 (T-35) Mar. 1953
- 31) I. A. Bernstein, E. C. Farmer, W. G. Roth-

- child, F. F. Spaulding: *J. Chem. Phys.* **21**, 1303 (1953)
- 32) D. B. Ballantine, P. Colombo, A. Glines, B. Manowitz: *Nuclear Eng.* (1) 267 (1954)
- 33) 岡村, 山下, 東村: *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 647 (1956); 高分子学会討論会 (1956. 10), 高分子年次大会 (1956. 5)
- 34) D. S. Ballantine: *Modern Plastics* **32**, No. 3, 131, 228 (1954)
- 35) R. D. Bretton, et al.: *N. Y. O.* 3310, July 25 1952; 3311, Oct. 30 1952; 3312, June 30 1953
- 36) J. J. Martin, et al.: *C. O. O.* **124**, 33, Mar. 1953; **196**, 21, Sept. 1953
- 37) E. E. Schneider: *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 158 (1955); *J. Chem. Phys.* **23**, 978 (1955); Gordy, Smith, Trambarulo: "Microwave Spectroscopy" p. 239 (1953); J. Comrisson, J. Uebersfeld: *Compt. rend.* **238**, 1397 (1954)
- 38) R. B. Mesrobian, P. Ander, D. S. Ballantine: *J. Chem. Phys.* **22**, 565 (1954); A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. J. Dienes, D. J. Metz: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2939 (1956)
- 39) R. Schulz, A. Henglein, H. E. v. Steinwehr, H. V. Bambauer: *Angew. Chem.* **67**, 232 (1955)
- 40) E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit: *J. Polymer Sci.* **19**, 455 (1956)
- 41) D. S. Ballantine, A. Glines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian, A. J. Restaino: *J. Polymer Sci.* **19**, 219 (1956)
- 42) M. Magat: 1956 年 国際高分子シンポジウム講演
- 43) P. A. Goodwin: *Modern Plastics* **32**, No. 7, 102, (1955); F. J. Bockhoff, J. A. Neumann: *ibid.* **32**, No. 7, 103 (1955)
- 44) F. M. Merrett: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 759 (1954)
- 45) G. Smets, S. Claesen: *J. Polymer Sci.* **8**, 289 (1952)
- 46) T. G. Fox, S. Gratch: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **57**, 367 (1953)
- 47) R. B. Carlin, N. E. Shakespeare: *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 876 (1946); R. B. Carlin, D. L. Huford: *ibid.* **72**, 4200 (1950)
- 48) R. C. Houtz, H. Adkins: *ibid.* **55**, 1609 (1933)
- 49) 岡村, 他: 高分子化学 **1**, 79 (1944)
- 50) H. W. Coover, J. B. Dickey: U. S. P. 2649434 (1953)
- 51) J. R. Roland, L. M. Richards: *J. Polymer Sci.* **9**, 61 (1952)
- 52) E. I. Jones, et al: Brit. Pat. 715194 (1954)
- 53) T. E. Stanin, J. B. Dickey: U. S. P. 2649435 (1953)
- 54) 住友, 八浜: 高分子合成討論会 (1955)
- 55) D. J. Metz, R. B. Mesrobian: *J. Polymer Sci.* **16**, 345 (1955)
- 56) W. Hahn, H. Leuchtenböhmer: *Makromol. Chem.* **16**, 50 (1955)
- 57) 三枝, 野崎, 小田: 工化 **57**, 243, 333 (1954)
- 58) W. Hahn, A. Fischer: *Makromol. Chem.* **16**, 36 (1955)
- 59) H. Mark: *Textile Research J.* **23**, 294 (1953)
- 60) J. Schmets, G. Smets: *Bull. soc. chim. Belges* **63**, 59 (1954)
- 61) 三枝, 小田: 工化 **58**, 700 (1955)
- 62) J. C. Bevington, G. M. Guzman, H. W. Melville: *Nature (London)* **170**, 1026 (1952)
- 63) M. H. Jones, H. W. Melville, W. G. P. Robertson: *Nature (London)* **174**, 78 (1954)
- 64) D. J. Angier, W. F. Watson: *J. Polymer Sci.* **18**, 129 (1955)
- 65) A. Henglein: *Makromol. Chem.* **14**, 128 (1954)
- 66) D. Coleman: *J. Polymer Sci.* **14**, 15 (1954)
- 67) H. C. Haas, et al.: *ibid.* **15**, 427 (1955)
- 68) J. A. Goodman: *Research* **6**, 428 (1953)
- 69) P. Compagnon, J. Le Brass, C. R. Hebd: *Séances Acad. Sci.* **212**, 616 (1941); *Bull. soc. chim. France* **11**, 553 (1944); *Rev. Gen. Caoutchouc* **24**, 241, 281 (1947); *Rubber Chem. & Technol.* **20**, 938 (1947); Fr. P. 972455 (1951)
- 70) G. S. Whitby: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 806 (1955)
- 71) J. L. Lang: U. S. P. 2646418 (1953)
- 72) J. L. Bolland, H. W. Melville: *Chemi-Ztg.* **42**, 201 (1939)
- 73) A. S. Dunn, B. D. Stead, H. W. Melville: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 279 (1954)
- 74) Brit. P. 679562 (1952)
- 75) A. Henglein: *Makromol. Chem.* **15**, 188 (1955)
- 76) P. Alexander, M. Fox: *J. Polymer Sci.* **12**, 533 (1954)
- 77) H. W. Melville, A. J. R. Murray: *Trans. Faraday Soc.* **46**, 996 (1950)
- 78) J. L. Amos, J. L. Mc Curdy, O. R. Mc Intire: U. S. P. 2694692 (1954)
- 79) Holl. P. 75849 (1954)
- 80) P. Alexander, M. Fox: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 605 (1954)
- 81) M. Fox, C. R. Hebd: *Séances Acad. Sci.* **237**, 1682 (1953)
- 82) J. Durup: *J. Chim. Phys.* **51**, 64 (1954)
- 83) E. J. Lawton, A. M. Bueche, J. S. Balwit: *Nature (London)* **172**, 76 (1953)
- 84) A. S. Dunn, H. W. Melville: *Nature (London)* **169**, 699 (1952)
- 85) J. A. Hicks, H. W. Melville: *Nature (London)* **171**, 300 (1953); *J. Polymer Sci.* **12**, 461 (1954); *Proc. Roy. Soc. (London)* A. **226**, 314 (1954)
- 86) L. Valentine: *Fibres* **16**, 12, 60 (1955)
- 87) W. Kern, M. A. Achon, R. Schulz: *Makromol. Chem.* **15**, 161 (1955)
- 88) O. Bayer: *Ann.* **549**, 286 (1941); *Angew. Chem.*

- 59, 257 (1947); O. Bayer, et al.: *ibid.* **62**, 57 (1950)
- 89) H. H. Abernathy: *Rubber World* **131**, 765 (1955)
- 90) Wyandotte Chemicals Corporation, Wyandotte, Mich., U. S. A.
- 91) H. Mark: *Chem. Week* 2 April (1955)
- 92) O. B. Edgar, R. Hill: *J. Polymer Sci.* **8**, 1 (1952)
- 93) D. Coleman: *Brit. P.* 682866 (1952)
- 94) L. E. Paly: U. S. P. 2681898 (1954)
- 95) D. J. Angier, W. F. Watson: *J. Polymer Sci.* **18**, 129 (1955)
- 96) H. G. Davis jr., W. L. Durette, E. C. Johnson: U. S. P. 2656297 (1953)
- 97) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2656 (1956)
- 98) C. W. Ayers: *J. Applied Chem.* **4**, 444 (1954)
- 99) ブロック, グラフト共重合の最近の総説として E. H. Immergut, H. Mark: *Makromol. Chem.* **18**, 322 (1956)
- 100) J. A. Sommers: *Brit. Rayon & Silk J.* **31**, No. 370. 64 (1955)
- 101) Société Organico: *Brit. P.* 684972 (1952)
- 102) K. G. Asher, G. Champetier: *Compt. rend.* **234**, 1555 (1952)
- 103) G. Champetier, J. Despas: *Bull. soc. chim. France* **1955**, 431, 427
- 104) 井上: 高分子化学 **9**, 326 (1952)
- 105) N. McDonald: U. S. P. 2671772 (1955)
- 106) H. Ludwig: *Faserforschung u. Textiltech.* **6**, 278 (1955)
- 107) R. Aélion: *Fibers, Eng. and Chem.* **17**, No. 3. 79 (1956)
- 108) E. I. du Pont de Numouyes & Co.: *Brit. P.* 737939, 740928 (1956)
- 109) W. E. Hanford, R. M. Joyce: *J. Polymer Sci.* **3**, 167 (1948)
- 110) A. Matthers: *Makromol. Chem.* **5**, 197 (1951); **13**, 90 (1954); *Faserforsch. u. Textiltech.* **6**, 32, 252 (1955)
- 111) F. Wiloth: *Makromol. Chem.* **14**, 156 (1954); **15**, 98, 104 (1955)
- 112) S. M. Skuratow, A. A. Steptikheer, E. N. Kanarskaya: *Kolloid Zhur.* **14**, 185 (1952); *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.* **86**, 1155 (1952)
- 113) A. B. Meggy: *J. Applied Chem.* **4**
- 114) 鶴田, 小林, 堀: 工化 **55**, 494, 548 (1954)
- 115) H. Yumoto: *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 94, 98 (1954)
- 116) 岩倉, 石塚: 高分子化学 **11**, 526 (1954); 日特, 200360 (日特公 昭 28-1690)
- 117) 野口: 日化 **74**, 961 (1953)
- 118) 岩倉, 石塚, 中西, 岩田: 高分子化学 **11**, 535 (1954); 野口, 高藤, 石野: 日化 **75**, 641 (1954); 野口, 浅井, 石野, 早川: 日化 **75**, 642 (1954); 野口, 石野, 広野: 日化 **75**, 643 (1954); 野口, 早川, 石野: 日化 **75**, 645 (1954); 野口, 早川, 犀川: 日化 **75**, 849 (1954); 野口, 早川, 鈴木, 江幡: 日化 **76**, 648 (1955); 石塚: 日化 **76**, 802, 892, 894 (1955); 野口, 早川, 西村: 日化 **77**, 463 (1956); 野口, 石野, 早川, 飯田: 日化 **76**, 457 (1955); 野口, 早川, 石崎, 下谷: 日化 **76**, 466 (1956); 野口, 中西, 下谷, 早川: 日化 **77**, 472 (1956)
- 119) 吳, 野口, 浅井, 早川: 高分子化学, **13**, 171 (1956)
- 120) J. W. Fisher, E. W. Wheatley, H. Bates: *Brit. P.* 613020; U. S. P. 2512600-1
- 121) J. R. Whitfield, J. T. Dickson: *Brit. P.* 578039 (1946)
- 122) J. W. Fisher, E. W. Wheatley, G. W. I. Sheavyn: *Brit. P.* 625526; U. S. P. 2512625
- 123) E. F. Izard: U. S. P. 2534028 (1950)
- 124) N. Flectcher: U. S. P. 2711402 (1955)
- 125) Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A-G.: *Brit. P.* 727729, 727790 (1955)
- 126) 秋吉, 橋本, 加藤: 工化 **57**, 161 (1954)
- 127) Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A-G.: *Brit. P.* 720120 (1954)
- 128) J. G. N. Drewitt, J. Lincoln: *Brit. P.* 707913 (1954)
- 129) Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A-G.: *Brit. P.* 725120, 725201 (1955)
- 130) J. T. Dickson, H. P. Huggill, J. C. Welch: *Brit. P.* 590451 (1947)
- 131) D. Coleman: *J. Polymer Sci.* **14**, No. 73. 15 (1954)
- 132) 安積, 林: 工化 **55**, 475 (1952)
- 133) J. Lincoln: U. S. P. 2692248 (1954)
- 134) V. V. Korsak, T. A. Sovoleva: *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel Khim Nauk* **1952**, 526
- 135) J. A. Somers: *Man-Made Textiles* **32**, No. 376. 70 (1955)
- 136) O. B. Edgar, E. Ellery: *J. Chem. Soc.* **1952**, 2633
- 137) E. L. Kropa: U. S. P. 2240516 (1948)
- 138) J. W. Fisher: *Chemistry & Industry* **44**, 244 (1952)
- 139) J. W. Fisher, E. W. Wheatley: *Brit. P.* 693172 (1953)
- 140) F. G. Leinschrod, J. W. Fisher: *Brit. P.* 682999 (1952)
- 141) J. W. Fisher: *J. Applied Chem.* **4**, 212 (1954); *Angew. Chem.* **66**, 449 (1954)
- 142) K. Muema, T. Leiser: *Ann.* **564**, 64 (1949)
- 143) 岩倉: 高分子化学, **2**, 316 (1945)
- 144) 星野, 岩倉: *Proceedings Japan Acad.* **23**, 9 (1947); 岩倉: 高分子化学,
- 145) 岩倉, 鈴木: “有機合成最近の進歩” 第1集上 p-264. 技報堂版, 昭和 28 年
- 146) 星野, 岩倉, 他: 合成纖維研究, **1**, 363~430

- (1944); 岩倉: 有合化, **3**, 69, 73 (1945); 合成纖維研究, **2**, 65 (1944); 高分子化学, **2**, 305 (1945); 岩倉, 岩崎: 同誌, **2**, 318 (1945); 岩倉: 同誌, **4**, 91 (1947); 岩倉, 石塚: 同誌, **4**, 97 (1947); 岩倉, 小山: 同誌 **8**, 306 (1951); 岩倉, 石塚, 藤川: 同誌, **8**, 309 (1951); 岩倉, 松本, 藤川: 同誌 **8**, 524 (1951); 岩倉, 長久保, 林, 坂本: 高分子化学討論会発表 (1956年, 東京)
- 147) 岩倉: 高分子化学, **8**, 314 (1951)
- 148) U. S. P. 2533455, Dec. 12, 1950: *Chem. Abst.* **45**, 2265
- 149) L. Horner: *Chem. Ber.* **85**, 225 (1952)
- 150) 岩倉: 高分子討論会発表 (昭和 30 年, 大阪)
- 151) 岩倉: 同上
- 152) 岩倉, 安田, 岩淵: 日化第 7 年会発表 (昭和 29 年, 東京)
- 153) 三浦: 東京工業大学修士論文 (1955)
- 154) *Brit. P.* 664271
- 155) 古川: 工化, **57**, 652 (1954)
- 156) 岩倉, 松崎: 高分子学会年次大会発表 (1955 年 5 月, 東京)
- 157) Cleaver, Pratt: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1541 (1955)
- 158) 岩倉, 長久保, 林: 工化, 投稿中
- 159) 八浜: 高分子討論会発表 (1956 年 10 月, 東京)
- 160) *BIOS*, No. 1472
- 161) Somers: *Brit. Rayon & Silk J.* **1953**, 52
- 162) Braun, Hahn: *Ber.* **59**, 1202 (1926)
- 163) Braun, Plate: *Ber.* **67 B**, 281 (1934)
- 164) Vaughan, Rust: *J. Org. Chem.* **7**, 473 (1942)
- 165) Coffmann: U. S. P. 2347182
- 166) Marvel, Chambers: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 993 (1948); Marvel, Aldrich: *ibid.* **72**, 1978 (1950); Marvel, Baumgarten: *J. Polymer Sci.* **6**, 127 (1951); Marvel, Nowlin: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5026 (1950); Marvel, Markhart: *ibid.* **73**, 1064 (1951); *J. Polymer Sci.* **6**, 711 (1951); Marvel, Kotch: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 481 (1951); Marvel, Roberts: *J. Polymer Sci.* **6**, 717 (1951); Marvel, Caeser: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1097 (1951); Marvel, Cripps: *J. Polymer Sci.* **8**, 313 (1952); *ibid.* **9**, 53 (1952); Marvel, Hinman, Inskip: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1997 (1953)
- 147) 岩倉, 青木, 細金: 高分子学会第 5 回年次大会発表, 昭和 31 年 5 月
- 145) Burkhard: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1708 (1950)
- 149) Curry: *ibid.* **78**, 1686 (1956)