合成高分子化合物の有機化学反応

Organic Reactions of Synthetic High Molecular Compounds

井 本 稔*

Minoru IMOTO

総説¹⁻³⁾：低分子化合物の領域における有機反応にならつて置換，脱離，付加などの諸反応に分類することができるが，さらに主鎖の反応 (P_M)，側鎖の反応 (P_S)，末端基の反応 (P_E) に小さく分けられる²⁾。この稿では天然高分子（繊維素，天然ゴム，タンパク質）には触れない。それらは古くからあまりに多く研究されていて，ここで簡単に述べることができないからである。本稿での分類は次のごとくである。しかしこれが反応理論からみて正しいか否かはなお明らかであるとは言えない。

1. 置換反応 (S)：1.1 等重合度置換 (P_MS , P_SS , P_ES)
 1.2 グラフトおよびブロック重合 (P_MS , P_SS , P_ES)
 1.3 主鎖の加水分解 (P_MS)
2. 脱離反応 (E)：2.1 等重合度脱離 (P_SE)
 2.2 高分子の崩壊 (P_ME)
3. 付加反応
4. 三次元化反応 (P_MS , P_SS)

1.1 等重合度置換

等重合度置換 polymeranalogous substitution で重合度の変化を伴わない置換反応を総括する。等重合度脱離をのそくと，他のすべての反応は重合度の増大または減少を伴う。竹本，黄²⁾がまとめている。

(1) ポリエチレンの置換反応

i) ハロゲン化 CCl_4 , $CHCl_3$, C_2H_5Cl , C_2H_5I , 高級パラフィン, CCl_4-CHCl_3 などの溶媒中で Cl_2 処理し，低温ないし高温で $Cl\%$ 66.8 までのものが得られる⁴⁾。

*大阪市立大学理工学部（大阪市北区南扇町 12）

** P_M は高分子化合物を P で示し，main chain を M で示す。S は side chain, E は end group である。

光をあてると 76% のものができる⁵⁾。臭素化⁴⁾，フッ素化⁶⁾ もできる。フッ素を 75.6% 含むものが得られ，それはテフロンと類似しているという。塩素化ポリエチレンはアルカリ，第2級アミン， $AlCl_3$ など架橋化しゲル化する⁷⁾。また過酸化物もその作用がある⁸⁾。

ポリイソブチレンの塩素化の特許がある⁹⁾。 CCl_4 中でヨウ素の存在で $Cl\%$ 24 のものに，光をあてて 50% のものに塩素化される。

ii) クロロスルホン化 ポリエチレンを CCl_4 に溶かし，60~70°C で SO_2 と Cl_2 を 6 hr 通す¹⁰⁾，または溶融ポリエチレンに SO_2 と Cl_2 とを吹込む。触媒にアゾビスイソブチロニトリルそのほかのラジカル発生剤を使用する特許がある。du Pont 社の合成ゴム Hypalon は $S\%$ 1.5, $Cl\%$ 27.5 であるが，Smook らの赤外線による構造研究¹¹⁾によつても，次式のごとく考えられる。

ハイパロンの SO_2Cl 基は NH_3 によつて SO_2NH_2 基になる¹²⁾。

ポリイソブチレンも SO_2 と Cl_2 とで同様の変化をうける¹³⁾。

(2) ポリ塩化ビニルの置換反応 i) 水素化 たとえば¹⁴⁾ポリ塩化ビニル (PVC) 5 g をテトラヒドロフラン 300 cc に溶解し， AlH_3 2.0 g, $LiAlH_4$ 0.5 g を加え N_2 中に 14 hr 煮沸して Cl を H に変えた。または PVC 13.3 g, $LiAlH_4$ 13.3 g を空气中でテトラヒドロフランを溶媒として加熱しても 316 hr で 97% の Cl が H になった。この Cotman の得た炭化水素を，ポリエチレンの場合とまったく同じように，赤外線にかけて，もとの PVC には大枝や小枝があることが証明されたのである¹⁵⁾。同じような還元の結果は同時にドイツでもで

た¹⁶⁾。

最近にも Batzer ら¹⁷⁾がくわしく報告した。それによると LiAlH_4 による還元では、 N_2 中では重合度の低下はないが、空気中では低下する。また懸濁重合製品と乳化重合製品とは本質的には差異はないが、後者の方がいくぶん重合度を低下させる傾向が強い。なお還元の場合に Cl が 10% 以下になるとテトラヒドロフランに溶けなくなるのでデカリンを追加する。さらにテトラヒドロフランをジオキサンと置きかえる。

ii) ハロゲン化 PVC の塩素化は主として I.G. で発展し Igelit PC の名で製造され、アセトンを経過して Pe-Ce 繊維として溶液紡糸された。PVC に比べて軟化点も耐 HNO_3 、性も向上し、エステル、ケトン、塩素化パラフィンにも溶けるようになる。

製法^{18,2)} 四塩化エタンに PVC を 7~8% に溶かし 90°C で Cl_2 を通ずる。反応は発熱する。反応ガマの内張りには鉛、ジャケットに水を通し 120°C 以上になるのを防ぐ。24~40 hr で終了するので、冷却し、減圧で HCl を除去し、-10°C にブラインで冷し、メタノールを加えて析出させる。ろ過、メタノールで洗浄し回転ドラム乾燥機で乾かせる^{18a)}。他にクロロホルム中に 10% 濃度に懸濁せしめて 4 atm, 92°C でクロル化させる方法があるが工業化されなかつたという。 $\text{Cl}\%$ は 56% から 62~65% になる。

大江氏のくわしい研究がある¹⁹⁾。Marvel ら²⁰⁾は Zn で脱塩素したのちに塩素化した。その他 (文献²⁾ p. 47) Seipold は X 線解析から塩素化した PVC に構造式 1 の可能性があるとしたが、大江氏はじめ諸氏は 2 の方を採用する。最近に Fuchs ら²²⁾も X 線や赤外線を用いて調べ $A = \frac{\text{CH}_2}{\text{C の総数}} \cdot 100$ を求めた。 $A = 50\%$ ならば 2 の $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl}_2))_n-$ であり、 $A < 50\%$ ならば 1 の $-(\text{CHCl}-\text{CHCl})_n-$ である。実験の結果左表を得た (PVC で $\text{Cl}\% 56.8\%$, 1 で 72.6%)。しかし

Cl%	A
61.1	35.5
66.7	29.0
71.8	19.0
73.0	10.0

の反応は Cl の 3.5% がおこしたのみであつた。この反応²⁴⁾自体にもまだ結論は明確になしえない点が多いが、要するに Fuchs らも 1 か 2 の断定はなしなかつたようである。

なお後塩素化にさいして重合度が低下する場合と、し

ない場合があつた。

iii) フリーデル・クラフツ反応 Teyssié ら²³⁾はフリーデル・クラフツ反応によつて PVC の Cl を芳香核と置換した。 $\text{Cl}\% 56.5$, $[\eta] = 1.20$ の PVC 1 g を溶媒 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ 25 cc に溶かし表 1 のような反応 (抜粋) を行つた。生成物の構造を赤外線吸収法で調べた。たとえば、トルエンとの反応物では下式のごとく m -および p -置換物のほかにジヒドロインデン核も含まれる。

表 1 PVC のフリーデル・クラフツ反応

反 応 物	AlCl_3 *	温度 °C	時間 min	生 成 物	
				Cl%	$[\eta]$
トルエン 25cc	0.25	25	40	43.3	0.24
" "	1.0	25	20	5.1	0.10
" "	1.0	0	105	16.0	0.17
m -キシレン 25cc	1.0	25	15	20.7	0.14
メシチレン "	"	"	28	22.8	—
ベンゼン "	"	"	7	11.6	ゲル化
ナフタリン "	"	"	45	11.5	0.11

* $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})$ -単位に対するモル比

またベンゼンとの反応物では主として

のごとく定量された。式の下のはベンゼン核の結合割合である。表 1 の結果の示すように橋架け化がおこっている。メタキシレンの場合には

の両型があり、メシチレンの場合にはジヒドロインデン環はできない。ナフタリンでは主として β -置換する。

反応の機構は次頁のように示された。

$[\eta]$ がはなはだしく低下するので主鎖の切断が伴つたことは明らかである。

え 0°C で 1 N-NaNO₂ 12 cc を滴下してポリアクリルアチド 2 とする。これは 0°C でも分解してイソシアネートになるが、共存する水ですぐ不溶性の sym-尿素化合物になつてしまい、ポリアミンをとりだすことはできなかった。それは次のように進んだのであろう。

第2報で^(28b)アルデヒドおよびケトンとの反応を扱っている。

3,5-ジブロム-*p*-アミノベンズアルデヒド、*o*-クロルベンズアルデヒド、*p*-アミノベンズアルデヒド、*p*-ブロムアセトフェノン、5-メチルサリチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン、*p*-オキシベンゾフェノン、テレフタルジアルデヒドなど多くが試みられいづれもヒドラゾンを与えた。

しかし HCHO, CH₃CHO, C₆H₅CHO のときは不溶性の反応物を与える。これは次のように進行するゆえであらう。

ただしアセトンは溶解性のポリアクリル酸アセトンヒドラゾン〔下式〕を与える。

式4の PAH-ヒドラゾンは通常の反応を行う。

iii) NH₂ と COOH とを交互にもつ高分子の合成
この Vrancken らの報告⁽²⁹⁾は有名である。

5の生成はポリマー 3 g, NaN₃ 5 g をジメチルホルムアミド(ジオキサンでもいい)中で反応せしめ 152°C に加熱すると 7 になる。これを加水分解する。

最後にできるポリラクタムの N% は 13.0 である。上式 8 であれば理論 N% は 14.4 であるが、このような高分子の両隣りづつの反応の確率は 87% であることはすでにたしかめられているから 14.4 × 0.87 = 13.5% が理論 N% になり、実験と一致する。そこで種々の分析を応用して、次のような構造であることがわかった。

結果の例に表 2 がある。

表 2 ポリラクタムの組成

重合物中の N%	ラクタムの割合	開環部	遊離酸	計
9.8	62.1%	9.0%	23.9%	95.0%
11.2	63.1	26.0	11.3	100.4
11.5	63.1	36.8	1.1	101.0

またポリマーをジメチルホルムアミド中で NH_2OH と 120°C に加熱してもポリラクタムになることも確かめられた。

このピロリドン環のポリマーを酢酸酸性にして必要量の NaNO_2 を加え室温に 24 hr 放置すると、左式のごとくなるが、その酢酸溶液に $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ を加えて加熱し水中に投じベンゾエートを析出せしめた。このピロリドン部(ラクタム環)を開くと開環部のように NH_2 基と COOH 基とを交互に持つものが得られるはずであるが、Conix, Smets は引き続いてその開環速度を類似化合物と比べた。50~130°C で 1 N-NaOH で反応させると

$$v=k[\text{ラクタム}][\text{OH}^-]$$

に一致する。表 3 の左側は低分子で右側はポリマーである。*) はポリ・ビニルピロリドン, **) は上述のラクタム 63.1%, 開環部 36.8% のポリラクタム, ***) はビニ

表 3 ラクタム環の開環

	E_A	logPZ		E_A	logPZ
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH---CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---N---CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	27 ± 0.5	12.3	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}^*)$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---N---CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	Kcal 25 ± 1	11.7
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{---N---CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	19 ± 0.5	10.3	ポリラクタム **)	15 ± 1	5.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{---N---CO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	17.0 ± 0.5	7.3	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH---}^{***)}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---N---COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{---CH}_2 \end{array}$	16 ± 1	6.3

ルピロリドンとマレイン酸の共重合体である。COOH があると活性化エネルギーは低下する。なお、ポリビニルピロリドンの開環については Frank の報告³¹⁾が他にある。

iv) 過酸化物の合成 三枝氏ら³²⁾や Hahn ら³³⁾は次式によって過酸化物を合成した。これらはグラフト重合

の目的をもつて合成されたものである。三枝氏らは

のごとく合成した。9 としてモノマーの 26.6% が COCl 基を持つものを得た。9 の 9.2 g を *t*-ブチルヒドロパーオキシド 60 g に溶かし、NaOH 1.2 g のメタノール溶液を加えて一夜放置後、エーテル中に滴下して 10 を析出せしめた。基本単位の 5% が過酸化物になっているものが得られた。Hahn らの報告は次のようなものを含んでいる。

ジオキサン中に行つてほとんど完全に反応したものを得ている。また次のものもまったく同様である。

さらにメタアクリル酸メチルエステルとイソプロペニルアセテートの共重合物を合成し、アセチル基をケン化すると次のものが得られる。元素分析の結果をみると n は 7 とか 15 とかの数字である。この 1~

2 g を 40~50% の H_2O_2 -ジオキサン溶液の 10~15 mole に溶かし、0.2 mole の濃硫酸を加え、30~30 hr 放置後に水で析出せしめる。すると OH 基は OOH 基に変る。ヨード滴定して活性酸素の % は 2~4

% で、やはり n が 7~15 として一致する。

(4) ポリビニルアルコールの置換反応 i) アセタール化 合成繊維ビニロンがポリビニルアルコール(PVA)をホルムアルデヒドでアセタール化したものであることは周知である。桜田氏ら³⁴⁾はその後も繊維の性質改良の見地から種々のアルデヒドを用いている。

ビニロン F...普通ビニロン (CH_2O にてアセタール化)

ビニロン C...クロルアセトアルデヒド (ClCH_2CHO)
にてアセタール化

ビニロン S... $\text{HOC}-\text{CH}_2-\text{Sx}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ にてアセタール化

ビニロン B...ベンツアルデヒドにてアセタール化

ビニロン N...ノニルアルデヒドにてアセタール化

ビニロン C は NH_3 や $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ で扱うと橋かけが起る³⁵⁾。後者はビニロン AN の名がついているが、その構造は次のごとくである。

さらに田辺氏³⁶⁾はグリオキサール $\text{OHC}-\text{CHO}$ およびテレフタルジアルデヒドでアセタール化を行つた。井本氏³⁷⁾はクロトンアルデヒドを用いたし、八浜氏³⁸⁾はフルフラールを用いた。クロトンアルデヒドの場合は非常に固い三次元化物を与えた。アセタール化後に重合をして橋かけ化したものと推定される。

ii) ポリビニルスルホネートの合成 Reynolds ら^{39a)}はまずピリジン中でベンゼンスルホニルクロリドと処理した。スルホネート基がはいるほかに、 OH は Cl と置

換される。たとえば生成物の組成は表 4 のごとくで、ある量のスルホニル基置換のあとで塩素化が進行するか

表 4 PVA と $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ の反応生成物 ($4 \pm 1^\circ\text{C}$ にて)

反応時間 hr	生成物		スルホネートの モル数	塩化ビニルの モル数	ビニルアルコールの モル数
	S %	Cl %			
48	16.4	—	0.800	0	0.200
72	15.9	1.2	0.732	0.050	0.218
96	15.4	1.4	0.668	0.055	0.277

表 5 PVA と $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ の反応生成物 ($50^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ にて)

反応時間	N %	S %	Cl %	色 調
47 hr	<1	6.1	20.0	黄 色
71	2.1	5.2	21.9	灰 色
145	2.4	2.2	24.2	カ ッ 色
220	2.4	<1	23.9	暗カッ色

のようにみえる。

反応温度が 50°C になると塩素置換がおもになるが、さらに N が生成物の中にはいつてくる。トリル スルホニルクロリドを用いた場合には表 5 のような生成物を得る。

この N % は溶媒として使用したピリジンからくる。そのために Reynolds ら^{39b)} はポリビニルスルホネート 1 部を第 3 級アミン 5 部と加熱して次式のような反応が起ることを確めた。

たとえば 59°C にて 8 日間放置後得たものは S % 10.7、N % 3.9 であつた。その速度は図 1 のごとく $-\text{OS}_2\text{R}$ 基の R が C_6H_5 が最も速く、 CH_3 の場合が最もおそい。

図 1

第 1 級アミン、第 2 級アミンも同様に反応して^{39c)}次式構造のものを与える。(表 6 参照。)

PVA-スルホネート + $\text{R}'-\text{N}-\text{R}''$

表 6

スルホネート	アミ ン	反応時間	温度	生成物	
				N %	S %
ベンゼン	ピペリジン	6 日	50°C	8.1	0.0
	モルホリン	6	50	7.8	0.0
	エチルアミン	10	25	8.1	2.9
メタン	アニリン	18 hr	95	8.9	0.0
	モルホリン	2 日	50	7.0	6.6

なお Reynolds ら^{39d, e)}は上に記したテトラヒドロパ

イラン核を証明するために低分子のものをういて合成的に研究を行っている。

(5) ポリアクリルアミドの置換反応 i) メチロール化 ポリアクリルアミド (PAA) の水溶液に塩基性触媒の存在で (pH 8~10) ホルマリンを作用させるとメチロール化が起る⁴⁰⁾。pH が大きすぎるとケン化が併行する。トリエタノールアミン触媒 (pH 8), 70°C で 72%, リン酸三ナトリウム触媒 (pH 10), 室温で 91% のメチロール化が進行する。

このメチロール化物に少量の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加えて 100°C に加熱すると固い不溶液に変化する。

ii) ハロゲン化 光またはハロゲン化金属の存在で容易に Cl がはいる⁴⁰⁾。

iii) スルホメチル化 最近に Schiller らがくわしく報告した⁴¹⁾。PAA とホルマリンと NaHSO_3 とを NaOH アルカリ性で作用させる。

図 2 参照。生成物は土壌改良剤に使用される。

図 2 PAA と CH_2O と NaHSO_3 の反応

iv) ホフマン分解 Jones ら⁴²⁾ と Arcus⁴³⁾ はアクリルアミド, メタアクリルアミドの重合体にこの分解反応を行った。

N%から考えると理論量は,

である。Jones が PAA から得たものは N% 9.7~15.0, Arcus がポリメタアクリルアミドから得たものは N% 8.8~12.3 で, いくばくのビニルアミンを得たほかに N がはなはだしく失われていた。この場合は反応温度が湯浴上であつた。最近に Schiller ら⁴¹⁾は室温以下で行つた。たとえば表 7 のごとく収量が良くなっていることがわかる。

表 7 PAA のホフマン分解

10% PAA	97.7% NaOH	5.25% NaOCl	Br	H ₂ O	濃HCl [*]	°C 温度	時間 (分)	視野	全N %	アミノ全N %	N 比
142g	49.2	—	38.4	600g	58.4g	25~27	60	11	24.1	—	—
142	29.4	344	—	314	59.2	25~28	60	12.8	22.8	—	—
355	13.5	853	—	793	148	22~26	60	26.3	—	0.61	—
142	29.4	341	—	317	59.2	22~26	60	9.4	—	0.63	—

* HCl は 37.3~37.6%

v) アミノメチル化 Grim の特許⁴⁴⁾があつてメタアクリルアミド重合体に行っているが, Schiller ら⁴¹⁾も PAA に行っている。マンニッヒの反応である。

まず pH 10~10.5 で当量の CH_2O を作用させ (リン酸三ナトリウム使用) したのち, アミンを加え 70~75°C で 20~25 min 保つた。生成物のくわしい分析は記されていない。

(6) ポリスチレンの置換反応 i) ポリスチレンの塩素化 まず Bachman ら⁴⁵⁾の報告がある。

表 8 常温でのポリスチレンの塩素化 (Bachman)

ポリスチレン ^{a)}	溶 媒	Cl ₂	触 媒	時間	生成物	収率 ^{b)}	分 解 収量の
A 624 g	CCl ₄ 2.5 l	950g	SbCl ₅ , 11.7g	17hr	1113g	43.5%	36%
"	"	874	I ₂ , 6	15	1150	45.7	34
"	"	925	FeCl ₃ 24	13	1087	42.6	31
B 624 g	(CHCl ₃) ₂ 2.5 l	1025	FeCl ₃ , 6	14	1120	44	46
"	CHCl ₃ 2.5 l	951	I ₂ , 3	22.5	984	37	40

ただし a) ポリスチレン A は分子量 7,000, B は 50,000 と推定される。b) 収率はポリスチレンの増量から算出。c) 分解収量は 400~450°C の鉛浴中で分解させて生成してきた沸点 55~120°C/10min のものの量, 単量体への分解の容易さの比較になる。

分解生成物は次頁上の式のような組成であつた。これは過マンガン酸カリウムで酸化して塩素化安息香

酸として確められたが、次の報告と一致する結果である (ポリインデンのクロル化も CCl_4 中、 FeCl_3 の存在で $0\sim 10^\circ\text{C}$ で行っている)。

Teyssié ら⁴⁶⁾は暗所で CHCl_3 や CCl_4 のポリスチレン溶液に $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ で Cl_2 ガスを通じた。触媒は FeCl_3 や AlCl_3 などとも採用したが I_2 がもつともいい再現性を

図3 ポリスチレンの塩素化

示した。図3は塩素化の速度を示しているが、溶媒に CCl_4 を用いた場合に、触媒 I_2 の量は

$$A=0.0016, B=0.0043, D=0.0071 \text{ mole/l}$$

と I_2 の量が多いほど反応は速くなる。曲線Cでは 0.0051 mole/l 用いたが、Bの場合よりおそい。これで CHCl_3 が溶媒として不適当であることがわかる。この反応はイオンの進行している。化学分析や赤外線吸収を併用して次の構造を推定した。すなわち種々の塩素化

の反応をおこなっていることがわかる。 Cl は主鎖にも置換される。ベンゼン核にはいるときは、まず *o*-か *p*-

に置換し 次いで 3,4-や 2,5-になる。2,4-というのはあつても少ない。

特に FeCl_3 触媒のときにゲル化しやすいというのは主鎖の置換 Cl がフリーデル・クラフツ型反応をおこなって橋架け化するためである。

また塩素化中に分子量の低下がみられる (ヨウ素の場合の一例、重合度 $1960 \rightarrow 1070$) のもこのためである。

上のようなイオン反応に対して Teyssié らは光照射によるラジカルの塩素化を行つたものを精査して次式のような構造⁴⁷⁾を考えた。

ii) その他のハロゲン化 Bachman ら⁴⁵⁾はポリ- α -メチルスチレン ($-15\sim -10^\circ\text{C}$ の濃硫酸中に滴下して重合させた) 340 g を CCl_4 1.5 l , FeCl_3 1 g , 20.5 hr で 442 g の Cl_2 を加えた。暗所、 $0\sim 5^\circ\text{C}$ でねばい乾燥しにくいもの 450 g を得た。クラッキングにかけて 67% 収率で塩素化された単量体を得たが、その主体は 3,4-ジクロル化物であつた。

ポリスチレンのブrom化もやはり Bachman らが報告している。ポリスチレン 104 g , CCl_4 0.5 l , 鉄触媒 2 g 中に Br_2 160 g を 4 hr で滴下させた。収量 156 g 。分解にかけると 82.5 g が留出するが、そのうち 50% は $\text{bp } 85\sim 100^\circ\text{C}/17 \text{ mm}$, 半ば以上が *p*-ブromスチレンでブrom化は主として *p*-位に起つたものと推定された。Kaganoff は溶媒なしで粉末状ポリスチレンの Cl 化および Br 化を行つた。 10°C 以下で行い $\text{Br}\%$ 57 のものを得ている。三枝氏⁴⁹⁾はコハク酸イミドブromドを用いた。 Br 含有率 32%

のものまで得た。スチレン単位の 60.7% に1ヶづつ Br がはいつた割合になる。ベンゼンにとかし Na -ブチ

レートに反応せしめて HBr をとり主鎖に二重結合を入れた。Br 含量は 32% から 8.37% に減った。これはグラフト重合に用いられたものである。

Jones ら⁵⁰⁾も CCl_4 中にポリスチレンを 1% 濃度に溶し光化学的に (3650 Å) 臭素化し, Br% 1~12 のものを得た。やはり三枝氏らのごとく第 3 級 C のところに Br がはいるものとした。

iii) ハロゲノメチル化 ポリスチレンまたはスチレンジビニルベンゼン共重合体の核に CH_2Cl を導入し, これを第 3 級アミンと反応せしめたものはアニオン交換樹脂として重要視されるので特許も多い⁵¹⁾。Jones⁵²⁾ はメチルクロロメチルエーテルを溶媒兼試剤として, 40~50°C にて Zn, ZnO, ZnCl_2 を作用せしめて CH_2Cl を置換せしめた。

このさい $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Br}$ を用いると CH_2Br がはいる。ホルマリンと HCl を使用しても CH_2Cl がはいる^{51c)}。生成物からは完全に ZnO や ZnCl_2 を除去する必要があるが, そのためにはジオキサンにとかし水で再沈させる。 ZnCl_2 がのこると不溶化し黄色化するのである。

ここに CH_2Cl 基の反応を書きそえる。Boyd⁵³⁾ は次の反応を記した。

アミンとしては $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, ジメチルエタノールアミン, プロピレンジアミン, テトラエチレンペンタミンなど。反応溶媒はジオキサン, 水など。液体アンモニアでは架橋を起す傾向がある。

Kennedy ら⁵⁴⁾ はジビニルベンゼンで架橋したポリス

チレンをクロロメチル化して上記のカチオン交換樹脂を得た。

iv) メルカプタンの合成 大河原氏はクロロメチル化合物を SH 化合物にかえた⁵⁵⁾。

なおポリビニルアルコールについても次の反応を行っている。

またこれとまったく同じだが, Parrish⁶¹⁾ はポリスチレンに CH_2Cl を入れ (Cl% 21.8), ジオキサンの膨潤させたのち, 60% 重量のチオ尿素と反応させ, それを NaOH とたいて S% 21.3 のものを得ている。

中村氏⁶⁰⁾の次の反応がある。得たものは不溶物である。

ついでに記すと *p*-チオールスチレンのポリマーは別に次のようにして Overberger らによつて⁵⁷⁾合成された。

また後掲アミノ化のところに SH の導入を記す。

v) ニトロ化 Bachman ら⁴⁵⁾は d 1.49~1.50 の発煙硝酸 60 mole 中にポリスチレン 5g を徐々に加えた。発熱して直ちに溶ける。水中に投じて析出せしめる。

収量 6.5 g, N% 9.5~10.0 ($C_6H_4(CH_2CH)NO_2$ とし

図 4

A...溶砕 B...ゼラチン化 C...不溶

て N% .94), ニトロベンゼン可溶。Zenftman は⁵⁸⁾混酸によるニトロ化をくわしく研究し図 4 の A 部のところで最もニトロ化しやすいとした。10~50°C, 1~

24 hr でニトロ化したが, 生成物の溶解度は表 9 のごとくであつた。

表 9 S (加温溶解), G (ゲル化), SW (膨潤), I (不溶)

N%	9.8%	11.7%	12.4%	13.4%	14.4%
90% 硝 酸	S	S	S	S	S
ニトログリセリン	S	S	S	S	S
フル フ ラ ール	S	S	S	S	S
シクロヘキサノン	SW	G	S	S	S
ニトロベンゼン	G	S	S	S	S
アセトン	I	I	I	SW	SW

(モノニトロ化物の N% 9.4, ジニトロ化物の N% 14.4)

その他特許参照⁵⁹⁾。

vi) ニトロ基の還元, アミノ基のジアゾ化 Bachman ら⁴⁵⁾は濃 NH_4OH 25 mole, 水 200 mole の中にニトロミ化ポリスチレンを懸垂しおき, これに過剰の $Na_2S_2O_4$ を加え 3 日間湯浴にて加熱し 2.5g の黄カッ色のポリアノスチレンを得た。 $SnCl_2-HCl$ でも還元される^{59a, 60~61)}。

ジアゾ化は困難ではない。Bachman ら⁴⁵⁾はジアゾ化物のカップリングを行つている。 β -ナフトール (赤色), ネビルウィンター酸 (赤カッ色), シェファー酸 (赤色), α -ナフトール (カッ色), プレンナー酸 (カッ色), ジメチルアニリン (酸性で赤色, 中性と塩基性でカッ色)。

Parrish は次の反応でイオン交換樹脂を得た⁶¹⁾。

Gregor ら⁶²⁾によるポリビニルチオフェノールの合成は次のごとくである。

vii) スルホン化 イオン交換樹脂の製造に関し特許が多い⁶³⁾。表 10 はその一部である。生成物はジェリー状となる。

表 10 ポリスチレンのスルホン化

ポリマー	試 剤	温度	核 1ヶ当りの SO_3H	AP
スチレン・エチレン共重合物	$ClSO_3H, H_2SO_4$	—	15箇	2645621
ポリスチレン, ポリ- α -メチルスチレン, ポリ- α -Cl-スチレン	$\left. \begin{matrix} CCl_4 + SO_3 \\ CH_2Cl_2 + SO_3 \end{matrix} \right\}$	-15°	0.7~1.1	2691644
ポリスチレン	$(ClCH_2CH_2)_2O-SO_3$	-20~+2	1.2	2533210
ポリスチレン	ジオキサン- SO_3	5°	—	2533211
ポリスチレン	$ClSO_3H, SO_3$	0~35°	—	2663700
スチレン・無水マレイン酸共重合物	$ClSO_3H$	—	—	2475866

Hale ら⁶⁴⁾は Ag_2SO_4 を触媒として 1% 加え濃硫酸とポリスチレンを 100°C に 8 hr 熱した。

スルホン化にあたり架橋反応が伴われやすいのは次のような反応によるものと考えられる。

そこで Gilbert ら⁶⁵⁾は CCl_4-SO_2 を溶媒とし, ポリスチレンの濃度を小さくして SO_3 でスルホン化した。また Signer ら⁶⁶⁾はポリスチレンの $C_2H_2Cl_2$ 溶液をジオキサン- SO_3 (1:1 付加物) と振とうして可溶性のものを得た。図 5 は反応の進行を示すが, 条件は表のと

図 5 ポリスチレンのスルホン化

	$C_6H_5 : SO_3$	温度
[1]	1:1	50°C
[2]	1:1	20
[3]	1:0.375	20

おりである。曲線 [1, 2] ではポリスチレン 26 g, SO_3 10g, ジクロロエタン 140 + 140 cc の処方である。平均して核に SO_3H を 0.1 ケ以上含むものは

水にとける。水層を NaOH で中和しイオン交換樹脂柱を通してスルホン酸を単離する。

Roth⁶⁷⁾もポリスチレンおよびポリビニルトルエンを CCl_4-SO_2 中で SO_3 でスルホン化しているが、特に α -メチル化物からは架橋しない可溶性スルホン化物が得られやすいことを認めた。しかし置換ポリスチレンではスルホン化度は低い。Wiley ら⁶⁸⁾は p -スルホンアミドスチレンとスチレンの共重合物を加水分解した。

またスルホン化ポリスチレンの物理的諸性質については Abrams らの報告参照⁶⁹⁾。

viii) アルキル化とアシル化 この実験も Bachman ら⁴⁵⁾が報告している。フリーデル・クラフツ型触媒で行ったのであるが一定の結果を記さなかつた。そのほかに表11のような例がある。

表 11 ポリスチレンのアルキル化 ($\phi = C_6H_5$)

試 剤	触 媒	溶 媒	温 度	時 間	出 所
$CH_3X, C_2H_5X, n-C_4H_9X$	$AlCl_3$	—	常温	—	(70)
CH_3X	$SnCl_4$	$\phi-CH_2Cl$	—	—	(70)
$i-C_4H_9X$	$AlCl_3$	$\phi-NO_2$	40~45°C	5.5 hr	(71)
RX, ノネン	HF	$\{\phi-NO_2, \phi-Cl_2, \phi-Cl\}$	0~5°C	2 hr	U.S.P. 2,569,400
オクタデセン	$AlCl_3$	$\phi-Cl_2(o-)$	20°C	120 hr	U.S.P. 2,658,872
RX, オレフィン	$AlCl_3$	$\{CH_3NO_2, \phi-NO_2, \phi-Cl_2, C_2H_5Cl\}$	20°C	—	{U.S.P. 2,651,628 Brit. P. 640,566}

Smyers ら⁷²⁾はスチレン、インデン、クマロンなどのポリマーのアシル化を行つている。たとえば GR-S を CCl_4 または o -ジクロロベンゼン中で $AlCl_3$ を触媒として 110~125°C で 30 min, 塩化ステアリルと反応してスチレン核にステアリル基をいれ、耐油性を改良しようとした。

ix) 過酸化化物の合成 Metz ら⁷³⁾はポリスチレンに上掲のようにイソプロキル基を導入したのち、ヒドロパーオキシドにした。

Hahn ら⁷³⁾も同じことを報告している。ジオキサン中

で 75°C で 400 hr 酸素を通すと O 含量は 15.5% に達

図 6 ジオキサン中にて

75°C で 400 hr 酸素を通すと O 含量は 15.5% に達するが (これはメタノールに溶けるようになっていゝ), 活性 O 含量は 3.8% にすぎない (図 6 参照)。ベンゼン溶媒では 70°C, 600 hr で O 含量 4.6%, 活性 O 含量 1.4% である。これを硫酸で分解するとビニルフェノール単位を含むポリスチレンとアセトンになった。

Hahn らの報告はポリスチレン自体の空気酸化も記している。はなはだ困難でジオキサン溶液として O_2 気圧, 6 atm で 75°C に 360 および 650 hr 加熱して O 含量 1.5 および 2.15% のものを得た。たしかにヒドロパーオキシド (下式) になつていゝのは, KI で I_2 が析出することと, 下式のような反応でフェノールを生ずることを確認したことと, ビニル化合物 (メチルメタアクリレート) の重合を開始させ

たこととわかる。

x) その他 最近に Dannley ら⁷⁴⁾は p, p' -ジクロロ過酸化ベンゾイルをポリスチレンのベンゼン溶液に加え還流温度で反応を行つたところ 0.60% Cl 含有のポリスチレンになることがわかつた。おそらく主鎖から $H\cdot$ がとれ, そのあとに $OCOC_6H_4Cl$ 基がはいつたものであ

る。また大津氏もポリスチレンのベンゼン溶液にテトラメチルチウラムジサルファイドを加えて加熱し次式のものを得た⁷⁵⁾。これは光で分解してラジカルを生ずるのでグラフト共重合物を容易に与えることで注目される。

1.2 グラフトおよびブロック重合 (略)

多くの総説⁷⁶⁾が見られるので省略する。主鎖の H がポリマーと置換する点でグラフト重合は $P_M S$, ブロック重合は $P_E S$ または $P_M S$ の形をとる。

1.3 主鎖の加水分解 (略)

2.1 等重合度脱離

主鎖の加水分解, 等重合度脱離, 高分子の崩壊については Grassie⁷⁷⁾ の成書がある。等重合度脱離 polymer-analogous elimination は重合度の変化を伴わない脱離反応であるから, 側鎖の反応が主になる。

i) ポリ酢酸ビニル 190°C で熱分解してポリエンを与える。その詳細は Grassie⁷⁸⁾ が報告している。

ポリ酢酸ビニルのケン化はビニロンについてはなにくわしく研究されているが略する。総説⁷⁹⁾。

ii) ポリ塩化ビニル この脱塩酸は詳細に研究された。生成物が着色するのは共役二重結合にもとづく (ポリ酢酸ビニルの場合も同じ) としたのは古く Marvel⁷⁹⁾ による。

いつた二重結合ができると, その α 位の位置が活性化され隣接して二重結合を生じやすいのは理解される。くわしい研究を井本⁸⁰⁾がおこなっている。

ジオキサン中で Zn と加熱すると Cl がとれて, 飽和ポリマーが残る⁷⁹⁾。

ここで塩素の脱却率は 86.47% 以下であるとの有名な計算を Flory⁸¹⁾ がしたのである。

iii) ポリ塩化ビニリデン 脱 HCl してポリエンを与えることは Boyer⁸²⁾ によつてくわしく研究された。なおこれらポリ塩化ビニルやビニリデン安定剤としてマレイン酸やフマル酸系のエステルが用いられるのは Diels-Alder 反応を行わせるためと考えられる⁸³⁾。

このような熱分解のしやすさは次の順であると Rath⁸⁴⁾ がのべている。

iv) ポリ- α -クロルアクリル酸 ラクトンをつくる。

たとえば Alc. にメタノールを使うと CH_3O 含量 8.2%, Cl% 8.19, COOH (1 N-NaOH 3.26 cc/g ポリマー) のとき反応物を得る。すなわち Cl は OH になるか, HCl でとれ, COOH は COOR およびラクトンに変化したわけである。R = C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 も実験されている。

また Minsk⁸⁶⁾ は無水マレイン酸と酢酸ビニルの共重合物を同様にアルコールと硫酸で加水分解してラクトンを得ていることもここに付け加えておく。ただし γ -

ラクトンか δ -ラクトンかの区別はできていない。本邦では松本氏が酢酸ビニルとメチルアクリレートとを酸ケン

化してラクトン環の生成をみとめた⁸⁷⁾。

v) ポリアクリルアミド 分子内および分子間で NH_2 を放つて酸イミドとなる。これらは中塚氏ら⁸⁸⁾がまとめている。

興味があるのはアルカリ性でケン化しても $\text{CONH}_2 \rightarrow \text{COOH}$ になるのは全体の約 70% にすぎないことである。これは井本らも酢酸ビニルとアクリルアミドの共重合物について講演した⁹¹⁾。Arcus ら⁸⁹⁾は次式のように NH_2 が COOH にはさまれるためであると考えた。

vi) その他

なお、この分解については長尾氏らの報告参照^{92a)}。

2.2 高分子の崩壊 (略)

主鎖の分裂を含む崩壊反応であるが略す。総説は桐山氏²⁾、井上氏⁹⁷⁾のほかは Grassie⁷⁷⁾ の著書。

3. 付 加 反 応

式の上から一見して試薬の付加する反応をここにまとめておく。

i) 水素添加 Hydropol という合成ゴムはポリブタジエンに理論の 50~70% の H_2 を添加したものである。このようなことは合成ゴムや天然ゴムに対して実用上しばしば行われる⁹⁸⁾。ポリスチレン⁹⁹⁾やポリインデン¹⁰⁰⁾を Ni 触媒で加圧水添した Staudinger らの有名な実験は等重合度反応 polymeranaloge Umsetzung による高分子の存在を証明したものであった。最近に Warner らはこの水素化したポリスチレンの精製法についての特許¹⁰¹⁾を得ている。ベンゼンやデカリンに水添したポリマーを溶し、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ジオキサンなどの環状エーテルを滴下すると、水素化物だけが析出するというのである。

ii) 二重結合への付加 PVC やポリ塩化ビニリデンの安定剤は主として生成する二重結合に試剤を付加せしめようとするものである。合成高分子に対する反応ではないが、ここにとくに Ritter¹⁰²⁾ の最近の報告を紹介しておきたい。合成高分子へも応用の道が多いようであるから、それはチオール酸を天然ゴムの二重結合に付加せしめたもので、これによつて耐寒性ゴムを得た。溶剤中

でもロールの上で練つても容易に付加する。チオール酸の反応のしやすさは次のごとくである。

- 最強 $\cdots\text{Cl}_3\text{C-COSH}$
 甚強 $\cdots n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{-COSH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COSH}$
 反応性 $\cdots \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{-COSH}$, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COSH}$,
 $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-COSH}$
 弱 $\cdots n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COSH}$
 甚弱 $\cdots \text{CH}_3\text{COSH}$, $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COSH}$
 $3,5\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-COSH}$

iii) エチレンオキシドの付加 Haas ら¹⁰³⁾はオートクレープの中でナイロンと過剰の液体エチレンオキシドとを入れ 10~72 hr, 80°C に加熱した。これは次式の反応である。

用いたナイロンは 66-ナイロン, 6-ナイロン, ジュポン社の FM 6501 (6, 66, 610 各種ナイロンの共縮合物), ポリアミド-スルホンアミド共縮合物, その他である。重量でエチレンオキシドが 60%以上はいつたものも得られる。Morgan 法で次のようにして枝の長さを知ることができる。

その結果によると $n=16$ 以下ぐらいで, たとえば 66-ナイロン, 80°C , 16 hr で $n=5.72$, 置換された NH は 37.4%であつた。

ポリビニルアルコールのオキシエチル化も同氏らが以前におこなつている¹⁰⁴⁾。やはり PVA 粉末または少量

の水で膨潤させた PVA にエチレンオキシドを 60°C で 24 hr 作用させた。結合オキシド量は 35%に達した。生成物を HE-PVA とすると, 水にとけやすくなり, ゴム状になつている。PVA そのものはピリジン中で p -トルエンスルホンクロリドによつて p -トルエンスルホン酸エステルにはほとんど完全にならない (実験で確かめられた)。そこで HE-PVA で第 1 級の OH にのみ反応すると思われるので, その定量のために, この反応を行つた。しかしトシル化してみると, HE-PVA 中にはいつている $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基の mole 数よりもさらに多くのトシル基はいる。つまりオキシエチル化するために PVA の OH 間の H 結合がなくなり, かえつて反応しやすかつたためと考えられる。たとえば $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\%$ 19.4 の HE-PVA から $\text{S}\%$ 11.9, $\text{Cl}\%$ 4.8 (これは OH が変つたものである), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\%$ 6.5 のものを得るが, これを計算すると $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ が C-C 単位あたり 0.19, トシル基が 0.48, Cl が 0.176 mole あたり存在することになる。

iv) ホルマリンの付加 Cairns ら¹⁰⁵⁾は 66 ナイロン

に CH_2O を作用せしめた。

$\text{CH}_2\text{O}\%$ 5.9 (NH の 23%が置換)。ピリジン中で $130\sim 5^\circ\text{C}$ で反応させてもよい, $\text{CH}_2\text{O}\%$ 12.6 (NH の 55%が反応)。HCOOH 中でパラホルマリンとメタノールを加えると $\text{CH}_2\text{O}\%$ 9.94, $\text{CH}_2\text{O}\%$ 0.30 のものができる (下式〔1〕)。HCOOH 中で $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ とパラホルマリ

ンを反応させると 2 を得る, $\text{S}\%$ 7.39 (NH の置換% 31)。

次いで¹⁰⁶⁾メトキシメチル化ナイロンの反応を行つた。

なおメトキシメチル化ナイロン〔3〕の性質は表12のごとくであつた。

表 12 メノキシメチル化ナイロン

NH 基の置換%	0 %	35%	50%
mp	264°C	150~160	100~110
熱 80% EtOH への溶解度	不溶	約 40%	>60%
抗張力 psi	8000~10000	4500~6000	2000~3000
100%延伸からの回復	30~35%	70~80	90~95
モジュラス 10^3psi	290	14.2	3.0

このメチロール化反応は Jackson ら¹⁰⁷⁾によつて羊毛にも応用されている。

終りに文献調査に協力いただいた当研究室の黄慶雲, 竹本喜一両氏ならびに御教示をいただいた神戸大学工学部奥正己教授に深謝の意を表する。

文 献

- 1) G. Smets: *Angew. Chem.* **67**, 57 (1955)
- 2) 大津隆行, 桐山茂, 井本稔, 竹本喜一, 黄慶雲,

- 森彌生, 箕浦有二, 谷垣禎一: 高分子展望 **13**, 1 ~107 (1956)
- 3) 井本稔: 第4回高分子夏季大学テキスト (1956, 7月) p. 57 (本稿はこれを書きなおした)。
- 4) U. S. P. 2,183,556 (1939), BP575,096 (1946), 576, 119 (1946), 623,705 (1949), 627,376 (1950), 705, 974 (1954), 709,963 (1954)
- 5) U. S. P. 2,481,188 (1946)
- 6) Brit. P. 710,523 (1954)
- 7) U. S. P. 2,261,757 (1941)
- 8) BP. 619,905 (1949)
- 9) U. S. P. 2,181,144 (1939), 2,275,164 (1941), 2,291, 574 (1942)
- 10) U. S. P. 2,592,814 (1952), 2,615,000 (1952), 2,640, 048 (1953)
- 11) M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer: *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2731 (1953)
- 12) W. F. Busse, F. W. Billmeyer: *J. Polym. Sci.* **12**, 599 (1954)
- 13) U. S. P. 2,458,841 (1949)
- 14) J. D. Cotman, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2790 (1955)
- 15) J. D. Cotman, Jr.: *Annals of N. Y. Academy of Sci.* **57**, 417 (1955)
- 16) H. Batzer, A. Nisch: *Makromol. Chem.* **16**, 69 (1955). W. Hahn, W. Müller: *ibid.* **71**
- 17) H. Batzer, A. Nisch: *ibid.* **22**, 131 (1957)
- 18) R. Hill: *Fibers from Synthet. Polymers* (1953), p. 75. F. Kainer: *PVC und VC-Mischpolymerisate* (1951), p. 120. C. E. Schildknecht: *Vinyl and Related Polymers* (1953), pp. 38, 412
- 19) 大江秀雄: 工化 **45**, 67, 824 (1942); **48**, 89 (1945); 高分子化学, **3**, 29 (1941); 合成繊維研究 **2**, 33 (1943)
- 20) C. S. Marvel, J. H. Sample M. F. Roy: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3241 (1939)
- 21) O. Seipold: *Chem. Abst.* **48**, 7338 (1954)
- 22) W. Fuchs, D. Louis: *Makromol. Chem.* **22**, 1 (1957)
- 23) Ph. Teyssié G. Smets: *J. Polym. Sci.* **20**, 351 (1956)
- 24) T. L. Davis, R. Heggie: *J. Org. Chem.* **2**, 470 (1938)
- 25) H. Wechsler: *J. Polym. Sci.* **11**, 233 (1953)
- 26) H. Stach: *Angew. Chem.* **63**, 267 (1951)
- 27) H. Rath, L. Heiss: *Melliand Textilber.* **35**, 536 (1954)
- 28) W. Kern, Th. Hucke, R. Holländer, R. Schneider: *Makromol. Chem.* **22**, 31, 39 (1957)
- 29) M. Vrancken, G. Smets: *J. Polym. Sci.* **14**, 521 (1954)
- 30) A. Conix, G. Smets: *J. Polym. Sci.* **15**, 221 (1955)
- 31) H. P. Frank: *J. Polym. Sci.* **12**, 565 (1954)
- 32) 三枝武夫, 野崎正士, 小田良平: 工化 **57**, 243, 333 (1954)
- 33) W. Hahn, A. Fischer: *Makromol. Chem.* **16**, 36 (1955)
- 34) 桜田一郎, 山本晃, 安武侑, 辻和一郎: 日本化学繊維研究所講演集 **10/11**, 55 (1954); 桜田一郎, 森昇: 同上, **12**, 76 (1955); 桜田一郎, 森昇, 田中毅, 桜井潔, 安武侑: 繊維学会誌 **11**, 526 (1955)
- 35) 桜田一郎, 山本晃, 坂口康義: 高分子展望 **6**, 58 (1952)
- 36) 田辺健一, 大野康次: 繊維学会誌 **12**, 258, 543 (1956)
- 37) 私信 (未発表)
- 38) 八浜義和, 井本稔, 浅尾千代: 工化 **47**, 919 (1944)
- 39) D. D. Reynolds, W. O. Kenyon: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1584, 1587, 1591, 1593, 1597 (1950)
- 40) American Cyanamide CO.: *New Product Bulletin*, No. 28 (1952)
- 41) A. M. Schiller, T. J. Suen: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 2132 (1956)
- 42) G. D. Jones, J. Zomlefer, K. Hawkins: *J. Org. Chem.* **9**, 500 (1944)
- 43) C. L. Arcus: *J. Polym. Sci.* **8**, 365 (1952)
- 44) U. S. P. 2,328,901 (1943)
- 45) G. B. Bachman, H. Hellman, K. R. Robinson, R. W. Finholt, E. J. Kahler, L. J. Filar, L. V. Heisey, L. L. Lewis, D. D. Micucci: *J. Org. Chem.* **12**, 108 (1947)
- 46) Ph. Teyssié, M. C. de Wilde, G. Smets: *J. Polym. Sci.* **16**, 429 (1955)
- 47) Ph. Teyssié, G. Smets: *Simpos. Internat. Chim. Macromol.* **1954**, 187
- 48) BP 606,400 (1948)
- 49) 三枝武夫, 小田良平: 工化 **59**, 700 (1955)
- 50) M. H. Jones, H. W. Melville, W. G. P. Robertson: *Nature*, **174**, 78 (1954); *Simposio Internat. Chim. Macromol.* **1954**, 271
- 51) U. S. P. 2,616,877 (1952), 2,629,710 (1953), 2,642, 417 (1953), 2,694,702 (1954). Brit. P. 677,350 683,399 683,400 (1952)
- 52) G. D. Jones: *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2686 (1952)
- 53) G. E. Boyd: *Ann. Rev. of Phys. Chem.* **2**, 1309 (1951)
- 54) J. Kennedy, R. V. Davies: *Chem. & Ind.* **1956**, 379
- 55) 大河原信, 仲川勤, 井本英二: 工化 **60**, 73 (1957)
- 56) 中村儀郎: 工化 **58**, 269 (1955)
- 57) C. G. Overberger, A. Lebovits: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3675 (1955)
- 58) H. Zenftman: *J. Chem. Soc.* **1950**, 982
- 59) U. S. P. 2,274,551 (1942), 2,539,824 (1951), Brit. P. 616,453 (1949)
- 60) U. S. P. 2,366,007 (1945)
- 61) J. R. Parrish: *Chem. & Ind.* **1956**, 137
- 62) H. P. Gregor, D. Dolar, G. K. Hoeschele: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3675 (1955)
- 63) 総説: 小田良平: 化学 **8**, 21 (1953); **9**, 696, 776, 849 (1954)

- 64) D. K. Hale, D. Reihenberg: *Disc. Faraday Soc.* No. 7, 79 (1949)
- 65) E. E. Gilbert, E. P. Jones: *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1916 (1955)
- 66) R. Signer, A. Demagistri, C. Müller: *Makromol. Chem.* **18/19**, 139 (1956)
- 67) H. H. Roth: *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2435 (1954). *Brit. P.* 746,616 (1956)
- 68) R. H. Wiley, S. F. Reed: *J. Phys. Chem.* **60**, 533 (1956)
- 69) I. M. Abrams: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1469 (1956)
- 70) R. H. Boundy, R. F. Boyer: *Styrene* (A. C. S. Monograph, 1952), p. 683,689,771
- 71) D. J. Metz, R. B. Mesrobian: *J. Polym.Sci.* **16**, 345 (1955)
- 72) AP 2,529,316 (1950)
- 73) W. Hahn, H. Lechtenböhmer: *Makromol. Chem.* **16**, 50 (1955)
- 74) R. L. Dannley, E. L. Kay: *J. Polym. Sci.* **19**, 87 (1956)
- 75) 大津隆行: 日化年会 (昭 31, 於東京) にて講演, *J. Polym. Sci.* 印刷中
- 76) 三枝武夫, 小田良平: 高分子 **4**, 522 (1955); 井本稔: 有合化 **14**, 10 (1956); E. H. Immergut, H. Mark: *Makromol. Chem.* **18/19**, 322 (1956).; 森彌生, 箕浦有二²⁾, 谷垣禎一²⁾, 大津隆行: 樹脂加工 **5**, 527 (1956)
- 77) N. Grassie: *Chem. of High Polymer Degradation Processes* (Butterworths Sci. Pub. London, 1956)
- 78) N. Grassie: *Trans. Farad. Soc.* **48**, 379 (1952); **49**, 835 (1953)
- 78a) 桜田一郎: ポリビニルアルコール討論会 (1955), p. 1; 坂口康義, *ibid.* p. 43
- 79) C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3241 (1939)
- 80) 井本稔, 太田益司: 工化 **54**, 470 (1951). 井本稔, 大津隆行: 工化 **54**, 771 (1951), **56**, 615 802,899 (1953); **57**, 245 (1954), **58**, 472 (1955). 太田益司: 工化 **55**, 31 (1952)
- 81) P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1518 (1939).
- 82) R. F. Boyer: *J. Physic. and Colloid Chem.* **51**, 80 (1947)
- 83) V. W. Fox, J. G. Hendricks, H. J. Ratti: *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1774 (1949). L. A. Matheson, R. F. Boyer: *ibid* **44**, 867 (1952)
- 84) C. S. Marvel: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3498 (1940)
- 85) L. M. Minsk, W. O. Kenyon: *ibid* **72**, 2650 (1950)
- 86) L. M. Minsk, G. P. Waugh, W. O. Kenyon: *ibid* **72**, 2640 (1950)
- 87) 松本恒隆: 高分子化学 **7**, 142 (1945)
- 88) 中塚和夫, 大津隆行, 松田実: 樹脂加工 **6**, 73 (1957)
- 89) C. L. Arcus: *J. Chem.Soc.* **1949**, 2732
- 90) S. H. Pinner: *J. Polym. Sci.* **10**, 379 (1953)
- 91) 井本稔, 松田実: 合成纖維討論会年 (1956 11月), p. 17
- 92) R. C. Houtz: *Textile Res. J.* **20**, 786 (1950). 小寺秀彦, 高分子化学 **10**, 496 (1953)
- 92a) 長尾英夫, 内田盛也, 山口晃雄: 工化 **59**, 698,940 (1956)
- 93) AP 2,566,250 (1951)
- 94) C. S. Marvel, C. L. Levesque: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 280 (1938)
- 95) F. T. Wall: *ibid.* **64**, 269 (1942)
- 96) C. S. Marvel, E. H. Riddle, J. O' Connor: *ibid* **64**, 92 (1942)
- 97) 井上良三: 高分子展望 **9**, 1 (1953)
- 98) G. S. Whitby, C. C. Davis, R. F. Dunbrook: *Synthetic Rubber* (1954), p. 628
- 99) H. Staudinger, V. Wiedersheim: *Ber.* **62**, 2406 (1929)
- 100) H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann, V. Weidersheim: *Helv.* **12**, 962 (1929)
- 101) U. S. P. 2,726,233 (1955)
- 102) E. J. Ritter: *Delft Rubber-Stichting*, 報告 No. 324 (オランダ, Delft, Oostingel 178), p. 1~125 (1956)
- 103) H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby: *J. Polym. Sci.* **15**, 427 (1955)
- 104) S. G. Cohen, H. C. Haas, H. Slotnick: *ibid* **11**, 193 (1953)
- 105) T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider, R. S. Schreiber: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 651 (1949)
- 106) T. L. Cairns, H. W. Gray, A. K. Schneider, R. S. Schreiber: *ibid* 655
- 107) D. L. C. Jackson, M. Lipson: *Textile Res. J.* **21**, 156,655 (1951)

〔本稿脱稿後の報告ならびに二, 三の見残していたものは, 続報として近畿化学会・日化近畿支部共編「最新の化学とその応用」第9集 (1957, 9月刊, 横書店) に掲載する〕