新しいプラスチックの合成

Syntheses of New Plastics

井 本 稔*

Minoru IMOTO

以下は最近のプラスチックの文献の1部を、とくに筆者の興味をもつものを中心に述べるにすぎない。ことに放射線関係、ケイ素およびフッ素関係をすべて省略してある。

I. 炭化水素系

.. ポリエチレン エチレンを 7000 atm 前後でアゾイソブチロニトリルのような一般ラジカル触媒で重合させる du Pont 社の新しい製品と方法について Hines ら¹⁾の報告は注目された。Ziegler ポリエチレンの同じ分子量 (11 万) のものとくらべて $d=0.955$ と比重は同じであるにもかかわらず、1000 箇の CH_2 に対する CH_3 基の数は、Ziegler 法 3、超高压法 0.8 と少ない。結晶性は比重からも推定されるように同じ値 74.2% と出されている。この理由は実証的には全く不明であるが、低圧法では小枝が少なく大枝が多く、超高压法では反対である、とすれば説明がつかないわけではない²⁾。

Breslow, USP 2,827,446 (1958) のくわしい報告が Breslow ら³⁾と Chien⁴⁾によってでた。新しいポリエチレンをだすとともに、可溶性の Ziegler 型触媒を発見し、それによる立体特異性重合の道を拓いたものと注目される。触媒はビス・シクロペンタジエニル二塩化チタンと $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ (または $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$) であり、その錯化合物は黄色→深赤色→緑色→青色と変化して生成し、トルエン、デカリン、ヘプタンに溶ける。この色の変化からも錯化合物の生成は次のごとく考えられた。

* 大阪市立大学工学部 (大阪市北区南扇町3)

つまり Ti サンドウィッチ化合物と Al 化合物の 1:1 錯化合物がまず生じ、それに第二の Al 化合物によるエチル化がつづく。重合は $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ の間にエチレンがはいってゆくことでおこる。動力学の実験は略し、生成ポリエチレンの性格をうつす。

表 1 ポリエチレンの性質

	可溶性触媒	Ziegler 触媒
$[\eta]$	2.3	2.3
結晶部の mp	1370	132°C
結 晶 性	85%	79%
Mw/Mn	3.6	7.0
CH_3 基 %	0.05	0.86
ビニル基 %	0.036	0.044
ビニリデン基 %	0.004	0.007

CH_3 の数が少ないことが特徴的である。

Bawn は *sec*-ブチルチタネート $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ と Al $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ もヘキサンに可溶性の触媒となることを認めエチレンを重合させた⁵⁾。速度論の実験は略するが、おもに分子量 400~500 で粘い油状のポリエチレンを与えた。しかし -80°C では固形で mp 125°C のものを生じたという。

2. 立体特異性重合 現在の高分子の最大の問題の一つである立体的に一定の構造をもつ重合物の合成についてはすでに多くのすぐれた総説もあり⁶⁾、報告もつぎつぎに出されており、一応ここには省略したい。ただこの領域にぞくするものの命名法について Natta らがのべている⁷⁾。それは tacticity, (eutacticity) と atacticity について記したのち、tacticity をさらに isotacticity, syndiotacticity, シスおよびトランス-tacticity と分類し、最後に stereo-copolymer というぐあいにしてある。最後の stereo-copolymer の中には広義には atactic polymer もはいる。しかし stereoblock-copolymer というのは明確に定義できるだろう。

なお、どのビニル単体が *eutacticity* を持ちうるかという限界には興味がある。たとえば Natta ら⁸⁾が TiCl_4 または TiCl_3 と有機アルミニウム化合物からの触媒を用いてビニル芳香族化合物が結晶性ポリマーになるか、をしらべている。〔 〕は結晶性のものになり、その融点である。また X は重合しても非晶性であったことを示す。

$\text{CH}=\text{CH}_2$ 	R=H	<i>o</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	<i>p</i> -CH ₃	2,4-Me ₂
	{240}	{>360}	{215}	X	{310}
	2,5-Me ₂	3,4-Me ₂	3,5-Me ₂	2,4,6-Me ₃	<i>p</i> -Et
	{330}	{240}	{290}	重合せず	X
	<i>p</i> -1Pr	<i>p</i> -cycloHex.	<i>o</i> -F	<i>m</i> -F	<i>p</i> -F
	X	X	{270}	X	{265}
4-フェニル	2-Me-4-F	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br
X	{>360}	重合せず	X	X	X
	2-Vinyl	1-Vinyl 4-Cl			
	{>360}	X	X	重合せず	X

3. 芳香族系耐熱性プラスチック

i. ポリパラキシレン (PPX) Szwarc が *p*-キシレンを 800°C で熱分解して PPX を得てから 12 年の日がたつ⁹⁾。最近にその総報がでた¹⁰⁾。

mp 375~425°C と記されるが、この重合における停止反応はなお不明である。しかし確かに枝のあること（橋かけされていること）から考えると次のような停止が推定される。R• は長い連鎖ラジカルである。

p-キシレンをスチレンやブタジエンと共重合させることは失敗した。プソイドクメン、塩化 *p*-キシレン、2,5-ジメチルピラジンなどとは共重合させる（Roper と Szwarc による未発表実験）。その方法は両方の混合物を熱分解にかけるか、別々に熱分解させてガス生成物

を混合して急冷させるかであるが、さらに Errede のように *p*-キシレンを -80°C に冷却した溶媒の中にほそくしておいて¹¹⁾、混合して温度をあげ共重合させることもできる。この一種のラジカルのはそくは興味がある。

PPX の収量もしだいに上昇している。du Pont の特許の例では¹²⁾ Cl_2 を触媒に用いる。37% Cl_2 含有 *p*-キシレンを 3~6 mm で、水晶粒をつめ 950~60°C に加熱

した管におくる。1回の通過の変化量が 30% のとき PPX の収率は 75% になるといふ。塩素がなければ変化量は 12%。塩素含量 50% 以上なら塩素化合物が生ずる。Br や I は逆に重合を阻止 (inhibit) した。*p*-メチル塩化ベンジルから PPX を得ようとする特許がある¹³⁾。減圧 102°C で気化させ、750°C に加熱した石コウ管の中を通す。受器を室温に保っておくと重合物はその中に沈着する。40% 変化させたときその 65% が PPX になっているという。

対称性構造をもつ炭化水素系高分子の合成は電気絶縁性と耐熱性の点から注目されている。抄録文だけでよくわからないが、プロピルベンゼンを塩化エチル溶媒中、0°C 以下で AlBr_3 と HBr とを反応させ、ベンゼンとメタノールを加えるポリプロピルベンゼンの製法特許がある¹⁴⁾。分子量 2800、ただし一定の構造のものとは考えがたい。

ii. *p*-ジイソプロピルベンゼンのポリ縮合物 モスコウの Korsak は溶媒中で 170~200°C にて次のラジカル縮合を行なわせた¹⁵⁾。開始剤は *t*-ブチルペルオキシドである。

反応は逐次的に進行する。生成物は mp 210~30°C の白色結晶であるが、結晶性は 10% 以下くらいである。過酸化物：炭化水素 = 3:1 mol 比を用いると収量は定量

的になる。やはり橋架け反応がおこる。それは CH_3 基が反応するからである。不溶性のものが生ずることになる。

しかし安息香酸を加えるとかかる橋架け化が防げる。これはベンゾエートラジカルはやや効力が弱く第 3H は取れても CH_3 の第 1H はひきぬき得ないせいであって、したがって開始剤に Bz_2O_2 を使用しておくとな溶化の心配はない。

同じようにして次表のような化合物から出発し、第 2, 3 行の性質のものが得られた。

表 2 ラジカル性ポリ縮合反応生成物

原 料	分子量	融 点
ジフェニル	1500	136~166
<i>p</i> -キシレン	1600	103~130
ジイソプロピルケトン	800	130~172
ジイソプロピル・フェロセン	8200	155~180
<i>p</i> -ジ塩化ベンゼン	4500	230~280

iii. ポリフェニレン Goldfinger は *p*-ジクロルベンゼンをジオキサン中で KNa_2 と加熱し、分子量 2800, $(\text{C}_6\text{H}_m)_n\text{Cl}_2$ に当るものを得た¹⁶⁾。Kern らの文献もある¹⁷⁾。われわれも追試した。mp 550°C 以上と言われる茶〜黒カッ色粉末であるが、Brown らの X 線解析図があって結晶部分もある¹⁸⁾。しかし Cl_2 を含み、枝をもっていることは明らかである。

Marvel らは¹⁹⁾おそらく枝のはなはだ少ないものの合成に成功しようとしている。すなわち次式によるものである。

1,3-シクロヘキサジエンの重合は Ziegler 触媒 (TiCl_4 と $\text{Al-}i\text{Bu}_3$) を用い、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどを溶媒として N_2 中に行なった。トルエン中の $[\eta]$ 0.03~0.16 の無色固形物、軟化点 170~80°C 種々の触媒に溶け、酸化に弱い。脱水素はクロルアニルにて行なう。キシレン中で沸とう反応させる。たとえば 5g から茶カッ色粉末 2.9g ($\text{C}\%$ 80.32, $\text{H}\%$ 5.81, $\text{Cl}\%$ 8.90), この Cl は不純物であろう。530°C でとけない。また別の例、黒い残渣を得た、 $(\text{C}_6\text{H}_{4.1})_x$ に当る。かくして純粹のポリ-*p*-フェニレンを単

離するのには成功していないが、それは適当な溶媒がみつかっていないせいである。赤外吸収は 811 cm^{-1} で強く *p*-ベンゼン核置換を示している。

iv. ポリベンジリデン フッ素化合物を触媒とするジアゾアルカンの重合は次式のような新しい構造のポリマーを与える²⁰⁾。R がフェニル基のときがポリベンジリデンである。

その機構について Bawn ら²¹⁾が最近にまとめている。次のごときものであろうと結論される。

次に生長反応がくる。

さらに、

のごとく B-C 間に新しい生長が進行し、Ziegler-Natta 触媒重合とよく似ている。停止として、たとえば [2] の両性イオンは次の H: アニオン移動で停止する。

また次のような停止も可能であろう。

R=H ならばジアゾメタンの分解重合になり分子量は 50 万以上のものとなる^{20a)}。しかし R=CH₃ であればポ

リエチリデンであるが分子量 5000, $R=C_6H_5$ のポリベンジリデンでは 3000 (氷点法にて測定) と激減する。 $R=CH_3$ を $-115^\circ C$ で行なえば 2 万のものも得られる。なお実験は Bawn らの報告がある²²⁾。ポリベンジリデンはもろい白色物質で、溶媒の蒸発残渣で得るとガラス様。220~40°C で分解しつつ軟化し、250~60°C では完全に液状である。ベンゼン、トルエン、臭化ベンゼン、 C_2H_5Br , $CHCl_3$, CCl_4 にとけるが、エーテルやパラフィン系には不溶。

v. ポリベンジル のこところは完全な *p*-ポリベンジルの合成である。それはまだ成功していない。たとえば Valentine ら²³⁾は塩化ベンジル $SnCl_4$ を用いて脱 HCl しポリ縮合せしむる反応につき動力学的に追究し、赤外線による構造など追究したが、Haas らの次式²⁴⁾が最もよく説明に耐えることを結論した。

また次のような停止もあるとした。

vi. アントラセンとスチレンの共重合物 先に Marvel らはアントラセンとブタジエンの共重合物について記したが²⁵⁾、今回はスチレン、*p*-塩化スチレンとの共重合を報告した²⁶⁾。溶液重合法ではアントラセンは完全に重合防止剤として作用するので²⁷⁾反応しないが、過硫酸カリを開始剤として乳化重合させることには成功した。たとえば

アントラセン	スチレン	ベンゼン	$[\eta]$	アントラセンの wt%
1.0 g	20 cc	10 cc	0.48	12%
"	"	"	1.40	11%

といったぐあいである。収量はアントラセンについて定量的。とくに興味ある性質が示されたわけではない。軟化点は不明だが、加熱損失が測定されている。4 hr 加熱で 305°C で 5.5%, 13.1%

などのものがある。*p*-塩化スチレンは共重合するが、アクリロニトリル、塩化ビニル、メチルメタアクリレートはしない。なおその構造は 9,10 の位置でラジカル的に重合したものと考えられる。

vii. アセナフチレンの重合物 アセナフチレンは $BF_3 \cdot Et_2O$ で容易に重合し、容易に Mn 20 万近いポリマーとなる。280°C でも変化しない²⁸⁾。最近に早乙女らはアセナフチレンとスチレンの共重合をおこない、その共重合物の組成と軟化点の関係は図 1 のごとくであることがわかった²⁹⁾。しかしこのままでは高軟化点のポリスチレン代用になりうるか否かはあやしい。また $[\eta]$ は図 2 のごとく変化し興味がある。

図 1 スチレン・アセナフチレン共重合物の軟化点

図 2 スチレン・アセナフチレン共重合物中の $[\eta]$ (ベンゼン中にて)

その共重合の動力学的研究も行なった^{29b)}。なお速度式が導き出されている。1 がスチレン、2 がアセナフチレン。

$$V_{Br} = \frac{-d([M_1] + [M_2])}{at} = \frac{k_1[M_1][C]}{1 + \delta[M_2]} \left(\frac{[M_1]}{r_1} + \frac{[M_2]}{r_2} \right) + \frac{k_2[M_2][C]}{\rho[M_1] + [M_2]} \left(\frac{[M_1]}{r_2} + \frac{[M_2]}{r_2} \right)$$

ただし M は単量体の初めの mol/l, C は触媒のそれ、

δ と ρ は cross termination に関するパラメーターである。 k_1 は単独重合における定数 $V_{Br(1)} = k_1[M_1]^2[C]$ また $V_{Br(2)} = k_2[M_2][C]$ である。 $k_1, k_2, r_1, r_2, [M], [C]$ は既知である。 δ と ρ に種々の値を入れて理論曲線を描くと 図 3 のように、 $\delta=1, \rho=2$ のあたりが一致した。

図 3 スチレン・アセナフチレンの共重合の速度

なおこの共重合速度式は後でスチレンと *p*-塩化スチレンを用いてさらに検討した³⁰⁾。ただしこの場合は 図 3 のときと異なり、極小点が出ずやや簡単になる。

反応性の比 r_1, r_2 が温度によって変化してもいいことは知られているが、アセナフチレンと *n*-ブチルビニルエーテルの共重合で、早乙女らは³¹⁾はじめて相当の差異のある例をみつけた。それはアセナフチレンの立体障害的な役割のせいであろう。アセナフチレンが 1 である。

表 3 重合温度と r_1, r_2

重合温度	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
30°C	0.38 ± 0.04	1.30 ± 0.3	$0.4 \sim 0.7$
0	0.24 ± 0.04	4.2 ± 0.8	$0.7 \sim 1.4$
-20	0.14 ± 0.03	6.0 ± 1.0	$0.8 \sim 1.1$
-78	0.04 ± 0.02	~ 20	~ 0.8

イオン重合の例にしたがい、 $r_1 \cdot r_2 \sim 1$ であるが、この新しい r_1 と r_2 の例は特異的であった。

II. ポリ塩化ビニル

通常のラジカル開始剤以外のものを用いて塩化ビニルを重合せしめ、すこしでも枝の少ない重合物を得ようとすることは、低温重合とあいまって注目されており、古川氏や芦刈氏により、次のような触媒が発見されるにいった。

ホウ素系, BR_3 ^{32, 33a)}, R_2BCl ^{33b)}, R_2BOR ^{33b)}, R_2BOH ³⁴⁾ (R_2B)₂O³⁴⁾

カドミウム系, $CdEt_2$ ³⁵⁾

リチウム系, $LiR + AlR_3$ ³⁶⁾

亜鉛系, $ZnEt_2$ ³⁷⁾

スズ系, ベンジルスズ化合物³⁸⁾

鉛系, $PbEt_4 + AgNO_3$ ³⁹⁾

(R として C_2H_5 , $n-C_4H_9$, $iso-C_4H_9$ など)

ホウ素系では $-60^\circ C$ という低温でも相当の速さで重合可能である。表 4 は古川氏らの塊状重合の結果である⁴¹⁾。

表 4 BEt_3 による VC の重合 (60 min)

重合温度	重合率	重合速度 (M/sec)	重合度
10°C	35.6%	2.84×10^{-3}	1270
-10	19.9	1.03 "	1600
-30	5.0	0.258 "	—

また空気中では発火するが BR_3 は水、アルコール中では安定なので乳化、懸濁重合を行ないうる便利がある。VC-スチレン、VC-アクリロニトリルの共重合も可能であった。ホウ素系の反応はラジカル重合であることが古川氏らによって明かになった。 O_2 とは R_2B-O-O のごとき不安定中間体をつくり、これは重合開始に有効と考えられた^{33b)}。また H_2O_2 や金属酸化物によって共触媒作用がある⁴⁰⁾ことなど確実となった。

$CdEt_2$ に 25 mol% の $TiCl_4$ を加えると VC のラジカル重合がすすむことが発見された³⁵⁾。 $AlEt_3$, $CdEt_2$, $ZnEt_2$ による VC の重合は BEt_3 の場合と同じく、酸素や過酸化物が共触媒としてよく作用する、とくにクメンヒドロペルオキシドがいちじるしい。活性化エネルギーからみれば

で BEt_3 の重合能が大きいことがわかる。 $ZnEt_2$ や $AlEt_3$ 単独では VC の重合ははなはだおそく、Ag や Cu の塩を加えて進行する。いずれの場合も生成するポリ塩化ビニルは溶解性や軟化点で通常のラジカル重合によるものといくらか違っている。そのほか古川氏の考案がある⁴¹⁾。

1. VC の低温重合 塩化ビニル (VC) を重合させて、可及的に枝の少ない、規則的な構造をもつポリマーを得ることは期待される。軟化点の上昇にも役立つであろう。そのために低温で重合させることが渡辺氏らによってとりあげられた⁴²⁾。各種金属の硝酸塩をメタノールの $N/100$ 溶液とし、VC を入れ紫外線照射下に重合さ

せた。とくに UVI 塩がよく -50°C でも重合した。ただし UVI は作用が小さい。 -25°C にて次の結果が出ている。

UVI 80 min, 収率 23.4% (Pn 2090)

UVI 100 min 4.1 (Pn 1100)

重合機構は

というレドックス的な開始剤 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ の発生にはじまるものである。動力学的にもくわしく研究され次式が結論された⁴⁴⁾。

$$R_p = K \frac{k_p}{k_t^{0.5}} [\text{M}] [\text{C}]^{1/4} \text{I}^{1/2}$$

C は増減剤, I は光強度である。

興味があるのは低温で生成した PVC の性質である。渡辺らは⁴⁵⁾比重, 赤外線, X 線などからまず結晶性を論じた。まず比重は下表のごとくになった (4 回の測定値

表 5 重合温度と比重 (PVC)

市 販 品	d_{30}° 1.403
+30°C	1.405
+4°C	1.406
-10°C	1.407
-30°C	1.407
-50°C	1.411
-78°C	1.412

の平均)。結晶化は確かに増大している模様であり, X 線赤外線ともに市販品と異なる点がある。

低温重合による PVC の枝の増減については藤掛氏ら⁴⁶⁾

が実験している。それは Roedel らおよび Cotman にしたがって⁴⁷⁾ LiAlH_4 により PVC を $\text{Cl} \rightarrow \text{H}$ と還元してポリエチレンの形となし (Cl の 60% ていどが H となった), その部分還元物につき CH_3 基の含量を CH_2 基に対して赤外吸収スペクトルから比較したのである。その鍵とした波長は CH_3 が 1378 cm^{-1} , CH_2 が 1370 cm^{-1} である。結果だけを簡単に記すと,

表 6 10%重量の添加剤を加えた VC の光重合

添 加 剤	重合温度	1000 箇の CH_2 当りの CH_3 基の数	$\bar{P}_n$
ベンジール	+30°C	47	160
	0	37	190
	-50	32	190
シクロヘキサノン	+30	16	940
	-20	15	1490
	-50	13	1670
アセトン	+30	73	980
	-20	39	1820

(3650 Å 照射の結果)

シクロヘキサノンの場合に CH_3 基の数の減少が目立つ。低温重合物は次第に溶解しにくくなる。

2. ポリ塩化ビニルの架橋 適当に PVC を架橋することも改良法のうちにはいる。Evans らは⁴⁸⁾ヒドラジン類で PVC を架橋できるとした。竹本氏は⁴⁹⁾ゴムの架橋剤に用いられるフェノールホルマリン樹脂を用いた。ただし前もって PVC を熱分解し適当に二重結合を生ぜしめておかねばならぬ。反応は次のようにすすむと考えられる。[1]のごとく *o*-メチロール・フェノール

基を2箇もつ樹脂で橋架け可能となる筈である。また PVC に SH 基やエポキシ基を導入してから橋架けもできる(後述)。ついでに記しておけば PVC から二重結合のできる機構はなお明確とは言えない。最近に3報文が出た⁵⁰⁻⁵²⁾。

III. 成環重合⁵³⁾

Butler ら⁵⁴⁾ はジアリル化合物 [1] の重合を行なった。たとえばジアリルジエチルアンモニウム臭素塩

[1]

$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

8 g, 水 4 g の溶液に *t*-Bu-OOH を加えて 60°C で 48 hr ラジカル重合をさせて, 8 g の重合物を得た。346 $\sim 54^{\circ}\text{C}$ でいくらか分解する。 O_2 の無い場合の方がいくらか重合度が大である。ある例では重合度 (N_2 中

で停止は再結合として 15, O_2 で 25)。ところが驚ろくべきことにこのポリマーは水に溶けた。シエン化合物が二重結合を2つとも失なった場合では無いことは明らかである。そこで Butler らは, 次式のような環を作りながら重合してゆくことを考えた。この構造が誤りでないことは, 次の報告で⁵⁵⁾化学的に証明しているが, それはここには省略する。

この新しい成環重合 cyclopolymerisation はただちに Marvel らにうつけがれた。まず⁵⁶⁾ [2] をラジカル重合させるとやはり, 可溶性の $\bar{P}_n$ の線状ポリマーが

が、のちに桜井氏によって報告された⁶⁴⁾。これは旋光度をもつ高分子として興味がある。

Hall らは⁶⁵⁾ラクトン、ウレタン、尿素、イミド、酸無水物の環状のものについても報告した。文献も併せて、ラクトンでは4環状(3+0)種、5環状(0+6)種、6環状(11+6)種、7環状(2+1)種、8環状(2+0)種、12環状(1+0)種である。やはり(a+b)種のうちaが重合したもの、後者がしなかった数である。環状イミドは5環(0+6)、6環(1+4)種で重合は一般にしない。環状尿素と環状チオ尿素では5環(1+3)、6環(0+2)、7環(1+3)でやはり重合困難である。酸無水物もしない。重合したテトラメチレン尿素はおそら

く式のようにイソシアネート基と NH_2 とに分解してのち重合にはいってゆくものかもしれぬ。

双環化合物の重合は実用的興味も加わるが Hall の次の報告である⁶⁶⁾。文献にはすでに次のような種類が記されている。

さて Hall のまとめた表は次のごとくである。モノマーの合成は略した。

表 7 架橋した双環性モノマーの重合性

(M は単量体, P はカ重合物が本報で単離された)

(1) 2:2:2 系

(2) 3:2:1 系

(3) 3:3:1 系

(4) 3:2:2 系

表の中で番号をつけた〔1~5〕の性質は次表のごとくである。

表 8

モノマー	触媒	温度	重 合 物	
			mp	$[\eta]$
[1]	NaH*	260°C	>400°C	0.38 (硫酸)
[2]	NaH	210	>400	0.41 (")
[3]	Na	150	195	0.40 (クレゾール)
[4]	Na	150	75	0.04 (アセトン)
[5]	Pb ₃ O ₄	150	170	0.06 (")

*) N-アセチルカプロラクタムを少量添加。

なおピロリドンの開環重合も容易に行なわれるようになったことが注目される。村橋氏らの報告参照⁷¹⁾。

1. ポリホルマリンの生成 最近に注目をあびているポリエーテルについては最近に三枝氏のくわしい総説がある⁷²⁾。古川氏や井本も書いた^{72b,c)}。

$n=3$ ならばオキサシクロブタンの重合であり、そのシ CH_2Cl 誘導体はペントン樹脂となる。 $n=4$ はテトラヒドロフランでその開裂もおこなわれた。 $n=2$ はエチレンオキシドの場合で既に多くが記されている。ここに特に記しておきたいのはデルリン Derlin またはデルリンアセタール樹脂の名で du Pont 社から市販される $n=1$ の場合のものである。

デルリンの製造特許はかつて⁷³⁾ USP 2,768,994; 2,734,889; BP 742,097; 744,336; 748,335; 748,336; 748,856 の7種を紹介したことがある。そのほかに次のような du Pont の特許があることがわかったので並べておく。USP 2,369,504 (1945), 2,519,550 (1950), 2,529,622 (1950), 2,775,570 (1950), 2,795,571 (1957), 2,828,286 (1958), 2,828,287 (1958), 2,844,561 (1918), 2,841,570 (1958), BP 753,229 (1954), 742,135 (1953), 742,196 (1954), 766,524 (1955), 766,629 (1955), 770,717 (1955), 793,673 (1958), 日特公告昭 32-9794, イスラエル特許 10,384 (1958), 10,397 (1958) など。s-トリオキサンからつくる特許も含まれていることが注目される。

またデルリンの化学構造が上記の $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ であることが X 線的にも支持されることは斎藤氏によって実験された⁷⁴⁾。なお A. J. Hall の合成繊維の粗原料としてのポリホルマリンに関する報文がある⁷⁵⁾。

デルリンのメチル化物のごとき構造を有するポリアセトアルデヒドも知られてきたが^{72c)}、最近に古川氏らは⁷⁶⁾ アルミナ、アルミナ・シリカなどの触媒を用いて高収量で高重合させることに成功し、新合成ゴムとして発表した。

ついでにここに記しておくが、谷垣氏は⁷⁷⁾ 次式のポリエーテルを合成した。すなわちハイドロキノン α, α' -ジ

塩化ジエチルエーテル (ジエチレングリコールの塩素化物) を KOH にて縮合せしめた。100°C, 8 hr の加熱で得られるものはジオキサン, テトラヒドロフラン, 熱水に可溶の固形物であるが, さらに N_2 中 1 mm 圧にて 130°C に 30 hr 加熱し高分子としたものは軟化点 100°C 以上で, 熱水, ジオキサンなどに不溶の無色固体であ

る。別の実験でややカッ色の軟化点 140°C 以上のものも得られている。

V. イオウを含むポリマー

1. チウラムスルフィドによる重合 加硫促進剤として知られる TMTD (テトラメチルチウラムジスルフィド) や TETD (テトラエチル同族体) などを開始剤として用いるビニル化合物の重合は Tobolsky ら⁷⁸⁾, Kern⁷⁹⁾, 大津氏ら⁸⁰⁻⁸⁴⁾ によっておこなわれた。 V_{Br} (重合全速度) にいろいろ特異性がある。 $V_{\text{Br}} = \text{const} [\text{C}]^m [\text{M}]^n$ とするとき, 大津氏らは次のような結果を結論した⁸⁴⁾。

表 9 60°C にての実験結果

単量体	メチルメタアクリレート		スチレン	
	TMTD	TETD	TMTD	TETD
m { (開始剤の低濃度)	0.313	0.266	0.433	0.395
" { (開始剤の高濃度)	0	0		
n { (開始剤の低濃度)	—	1.70	1.58	1.58
" { (開始剤の高濃度)	—	2.10		
α	0.28	0.37	0.51	0.53
C_i	0.89	0.48	1.11	0.72

ただし $\alpha = (\text{アジビスイソブチロニトリルとチウラム開始剤とを共用したときの重合速度}) / (\text{アゾ開始剤だけ用いたときの重合速度} + \text{チウラム開始剤のみ用いたときの重合速度})$ で, α が小なるほどチウラム開始剤の重合抑制能が大である。 C_i はチウラムへの連鎖移動定数。

同様な特許に Kern のものがある⁸⁵⁾。2-メルカプトベンゾ-チアゾール や -オキサゾール, -イミダゾールを開始剤にしてアクリロニトリル, スチレン, メタアクリレートなどを重合させることができるとある。

興味があるのはチウラムを用いた重合物からブロック重合物やグラフト重合物が得られることである^{82b,84)}。たとえばまず含イオウポリスチレンを作る。TETD 0.1 g, スチレン 10 cc を 80°C に 4 hr 反応せしむれば 2.8 g のポリマーをうる。S 分析からおそらく開始剤切片を2箇所もつ。 $P_n = 230$ 。

生じたポリマーは

の形をもつ。たとえばこの重合物 1.5 g をベンゼン 50 cc, アクリロニトリル 25 cc に加え, 30°C にて 3650 Å 超高圧 Hg 灯照射線にあて 6 hr 光重合させると, TT 部分がラジカル分解し, そこから新しく AN の重合が

はじまる。かくて

または $\text{AN-AN}\cdots\text{AN-T-St-St}\cdots\text{St-T-AN-AN}\cdots\text{AN}$ のときブロックポリマーを生ずる。ブロックポリマーを分別し (AN 68.6~81.4%, St 31.4~18.6% 成分) のものを得た。

この方法でポリスチレン-ポリ酢酸ビニル, ポリスチレン-ポリビニルアルコール, ポリスチレン-ポリメタアクリル酸などがすでに得られている。

グラフト重合物はたとえばアゾビスを開始剤として $[\eta]=0.810$ のポリスチレンを調製しおき, その 0.45 g をベンゼン中で TETD 0.30 g と 100° に 24 hr 照射すると等重合度反応して $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-CS-S}$ 基を 3~4 箇所つポリスチレンとなる。おそらく,

の反応をしたものである。これを上述ブロック重合の場合のごとくして他種モノマーと混合し照射してグラフト重合物となしうる。種々のものがすでに得られている。

i. チオエーテルによる重合の開始 Brederick らは⁸⁶⁾多数の α -アミノ および α -オキシ・チオエーテルを合成した。前者はチオフェノール類を原料とする。

17 種。たとえば,

のごときものである。また後者は

のごとくして3種が得られた。これらのチオエーテルは MMA, アクリル酸, アクリロニトリル, メタアクリル酸, テトラメチレンジメタアクリレートなどを重合せしめ, VAc, アクロレイン, ビニルメチルケトンなどを重合せしめなかった。ただし O_2 と Cl^- の共存を必要とする。重合例, MMA 1 g (0.006% ハイドロキノン含有) に Cl^- としてジブチルアミン塩酸塩を飽和せしめ, 助触媒の Cu^{2+} を 0.0001% だけアセチルアセトネートとして加え, 4% のアセトニトリル追加。1.5% のチオエーテルを最後にとかして重合を空气中ではじめさせる。この開始機構は明かにされていないが, 自動酸化であることは確かであろう。そのために Cu^{2+} や Cl^- は作用することはすでに論じられているし⁸⁷⁾, またひきつづいて Brederick らは R-SH ($\text{R}=\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(}p\text{), C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$,

$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12}\text{-}$, $t\text{-Bu-}$, $p\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}$) による重合をおこない, Cl^- と O_2 が開始に必要なことをのべているのである。

2. ポリスルフィドポリマー (チオコール) ポリスルフィド重合物はチオコールとして知られ, 次のようにしてつくられる。

この S_x の構造は従来から種々と論議されてきたが其浦氏の研究によって -S-S-S- という線状結合であることが明かになった⁸⁸⁾。最近に $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-S}_x\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ にて $x=7$ までをすべて合成し得たのである⁸⁹⁾。

かかるポリスルフィド重合物を H_2 還元すると, 分裂を生じ, 分子は小さくなる。液状ポリスルフィドポリマーとよばれ (分子量 500~4000) 市販される。

両側に SH 基をもつ。これは PbO_2 や H_2O_2 ペルオキシド類にて酸化されジスルフィドになる。たとえば

したがって液状ポリマーは硬化する。塗料, 接着剤などになるが, エポキシ化合物やフェノール樹脂らと共に硬化させることはさらにおもしろい。この既知のものをここに記すのは新しい発展が期待されるからである。文献⁹⁰⁾。

3. ポリスルホンポリマー オレフィンと SO_2 との共重合によるポリスルホンの生成は昔から相当に報告されている。ことに Barb の⁹¹⁾スチレンと SO_2 , Dainton の⁹²⁾ブテン-1 と SO_2 の共重合は動力学的にもくわしく, ceiling temperature の問題もふくめてほぼ解決している⁹³⁾。スチレンの場合は常に $[(\text{スチレン})_2\text{以上SO}_2]_n$ のポリマーであって, Marvel ら (1938~9) の塩化ビニルの場合 $[(\text{VC})_2\text{SO}_2]_n$ と一致する。戸倉研でも研究されているが, その総報は Barb によって記されている⁹⁴⁾。しかしポリスルホンポリマーが相当に容易に得られるにかかわらず実用化されなかったのは耐薬品性 (とくに耐アルカリ性) が悪く, とくに特徴がなかったためといわれる。したがって Noether が⁹⁵⁾ポリスルホン合成繊維がすぐれていることを述べた報告は注目された。つくり方は,

したがってここに $\text{P}_{m,n}\text{SO}_2$ 型 (メチレン CH_2 の数が交互に m, n になっているポリスルホン・ポリマー) が生成するが, m と n が同じ数であれば P_mSO_2 型と記される。

このうち P_6SO_2 すなわちヘキサメチレンスルホン ([2] にて $m=n=6$) が融点よりも $20\sim 30^\circ\text{C}$ 高い温度で溶融紡糸された。その性質は

$d=1.29$ 糸にした上での屈折率 1.578 (繊維方向に平行) および 1.516 (直角方向), 引張り強度 2.5 $\sim$ 3.8 g/d, 伸度 10 $\sim$ 18%, 湿強度, 節およびループ強度, いずれも乾強度の 95%, 弾性率 30 $\sim$ 40 g/d, 77°F, 65% 相対湿度での吸湿度 2.2% など。

なおこの報告に出ている [1] の $[\eta]$ と [2] の mp は次表のごとくである。

表 1 [1] の $[\eta]$ と [2] の mp

型 [1] の $[\eta]^*$	型 [2] の融点 ($^\circ\text{C}$)
P_4S	0.82
$\text{P}_{4.5}\text{S}$	0.80
P_6S	0.67
$\text{P}_{6.5}\text{S}$	0.73
$\text{P}_{5.5}\text{S}$	0.72
P_6S	1.02**
P_4SO_2	271 または以上
$\text{P}_{4.5}\text{SO}_2$	246 $\sim$ 7
$\text{P}_{6.5}\text{SO}_2$	243 $\sim$ 6
P_6SO_2	243
$\text{P}_{5.5}\text{SO}_2$	223
P_6SO_2	220

* $[\eta]$, m-クレゾール中 0.1% ではかつた $\ln(\eta_{\text{rel}}/c)$ 。

** なおこの P_6S からつくった P_6SO_2 の $[\eta]=1.14$ であつた。

そのほか繊維としてのくわしい試験は原報に出ているが, ナイロンを偲ばせるのは興味がある。

4. チオール基を有する高分子 イオン交換樹脂による選択吸着のことを考えると SH 基をもつ高分子は意味が大きくなる。すでに中村氏は⁹⁹⁾ ポリスチレンに $-\text{SO}_2\text{Cl}$ を導入し還元し SH としたし, ポリビニルアルコール (PVA) をチオ尿素, HBr と反応させて, SH を 17% といどもつものを合成した。広く研究しているのは大河原氏らである^{97, 98)}。

また最近には次のものの合成を発表した⁹⁹⁾。

竹本氏も¹⁰⁰⁾ ポリ塩化ビニル (PVC) を脱塩酸せしめて 100 単位あたり 2.4 箇の二重結合を入れたものに, 次の付加反応をおこなったが, これは全く PVC の改良という別の目的をもつものであった。

ついでに記すと,

の両反応が報告されたが, これらとイオウ化合物との反応も今後興味があるであろう。

ここで Marvel 氏らのおこなった H 重合によるポリスルフィドの合成, その他をつけ加える必要があるかもしれないが荻原氏, 滝沢氏らがすでにまとめられているのを参照されたい¹⁰¹⁾。

VI. グラフト重合

最近には放射線によるグラフト重合物の生成がさかんに行なわれているが省略する。その他の最近の成果のみ簡単に記す。総説¹⁰²⁾。Mino らは¹⁰³⁾ Ce^{4+} イオンを用いる水溶液中のレドックス重合で種々の興味あるグラフト重合物の得られることを発見した。

それによりアルコール(ポリオールも)はラジカル重合による枝を生長せしめる。アルコールの他にチオール、アルデヒド、アミン類が使用可能である。詳細は氏らの日特許公告をみると知りうる¹⁰⁴⁾。(例1): PVA 5, $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ 5, 水 100, 0.1 N-硝酸セリウム・アンモニウム 4, 1 N- HNO_3 4 を混合し 25°C, 40 min. アセトンで沈殿させるとアクリルアミドの重合率 79.8%。遊離の PVA は共存したが、遊離のポリアクリルアミドは存在しない。全部グラフトした。(例2) 綿やレーヨンにアクリロニトリルやビスメチレンアクリルアミドをグラフトせしむる例がある。(例3) スチレン 40, アクロレインを乳化重合させて, 23% ラテックスとしたのち, エチルアクリレートを加え CeIV でグラフト重合させる。木村氏による追試によっても本法は相当に容易に進行し, 種々の組み合わせによって実用的興味のあるものを与えることがわかった¹⁰⁵⁾。

次にイオン重合によるグラフト化が問題になってきている。はじめ Haas, Kamath らは^{106,107)} ポリスチレンおよびその誘導体の存在でカチオン重合をさせた。そのうちでポリ-*p*-メトキシスチレンの存在でスチレンを重合させるときにグラフトした。それは次式の機構である。

そしてこの (+) の C のところにカチオン重合が始まることになる。しかし同時に *p*-メトキシスチレン重合物の核にスチレンの生鎖鎖がカチオノイド置換してゆくことも考えられ, むしろこの方が可能性が大きい。

Smets らは¹⁰⁸⁾ ポリスチレンの核をクロロメチル化したのち AlCl_3 を用い (CS_2 中で), カチオノイド化し, それにイソブテンをグラフト共重合させた。

Plesch は幹に PVC を用いた¹⁰⁹⁾。PVC 250 g (分子量 35000) をクロロベンゼン 1 l とニトロベンゼン 1 l の混液にとかし, TiCl_4 24 cc を加える。それに反応系が 45°C 以下に保たれるような速度でスチレン 400 cc を加えてゆく。エタノール中に投じて沈殿を析出せしめ, 沸とうヘキサンで抽出し残査 350 g, 白色, 80 mol% の PVC を含むが, 冷 CHCl_3 によくとける。ベンゼンで抽出すると約 50% が出てくるが, それは約 70 mol% PVC 含有率であった。これは,

ポリインデンも枝になる。*trans*-スチルベンやインドールも可能らしい。イオングラフト化は新しい性質をもつ高分子を与える希望があり注目される。

グラフト共重合物の枝の長さも論ぜられるようになった¹¹⁰⁾。Jones は¹¹¹⁾ Br を核に入れたポリスチレンに光でポリメチルメタアクリレートの枝をつけ, 消費された Br から枝の長さを計算したが, 森らはポリスチレンの枝のある天然ゴムを $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$, 次で HIO_4 で寸断し, 枝のポリスチレンを残す方法¹¹²⁾, ポリメチルメタアクリレートの枝のある幹の天然ゴムをオゾンで切断してしまう方法¹¹³⁾でそれぞれの枝の長さを測定した。その結果は自由に生ずるポリスチレンやポリメチルメタアクリレートと全く同じ長さであると結論し, Banderet らは¹¹⁴⁾ 枝につくポリマーのほうが自由に生じたポリマーよりも短かい, としたことと一致していない。これはグラフト化の機構にも関係し興味がある。詳細を省略したがやがて解決されるであろう。

VII. 熱硬化性樹脂, その他

1. 変性フェノール樹脂 フェノールホルマリン樹脂のとくに生成に関する問題については最近に井本がまとめた¹¹⁵⁾。ここではそれ以外についてあつかう。変性フェノール樹脂については東氏の総説がある¹¹⁶⁾。井本英二氏は¹¹⁷⁾ アリル-*p*-クレゾール ([1] にて $\text{R}=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) やプロベニル-*p*-クレゾール ($\text{R}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$)

を酸性にて CH_2O と反応せしめた。たとえば後者から上式のごとき種々のものを得た。かかる環状アセタール化は OH 基によっても生ずることが東氏らによってよく知られている¹¹⁸⁾。たとえば次式のごとくである。

また東氏らは¹¹⁹⁾フェノール核間にチオフェン核をふくむものを合成した。たとえば式 (1)。

ただし生成樹脂の分子量 720, S% 9.8%。これを 30% NaOH にとかし, Raney Ni にて脱イオウすると (2) のごときものになる。いまだ正しく (1), (2) であ

るか否かは別とされるが、興味がある。

これとは別に (3) にて $n=1, 2, 6$ のものを合成し, それとホルマリンとを塩酸性で反応させている。

また同氏は¹²⁰⁾フェノール核間をエステル基, アミド基で結合させ, それと CH_2O との

R は

反応を追究した。〔4, 5〕のごときもので, 得られたノボラック樹脂をヘキサメチレンテトラミンで硬化させ, 衝撃値がよく上昇することを知った。

フェノール系のマンニッヒ塩基を合成して新しい樹脂としたのも氏らである¹²¹⁾。それは樹脂化するが, フェ

ノールを加えるととくに速くなることもわかった。(6)を用いる反応¹²²⁾。

なおジクロロフェノールと石炭酸と CH_2O を酸性で反応せしめて耐熱性樹脂をうるという Wagner の特許がある¹²³⁾。

シクロヘキサノンをホルマリンと NaOH にて 90~95°C で縮合せしむると黄金色透明の樹脂を与えること Blagoravova は報告した¹²⁴⁾。mp 90~100°C, 塗料用になるようである。Lenna Werk の特許では¹²⁵⁾セルロースグリコレートを混合して同様の反応を行なわせ “sand-like” なものを得たという。

2. キシレン樹脂とナフタリン樹脂 最近に別のところにまとめたので省略する¹²⁶⁾。

3. その他 最近に私はとくに興味のあった 3 つの報告を次にのせておいて終りたい。

i. N-ビニル酸アミドの合成 ビニルアミンはただちに異性化してエチレンイミンになることが知られている。したがってその誘導体を単量体の形で得ることは興味深い。柳氏らは¹²⁷⁾ N-ビニルフタルイミドを 10% KOH (または NaOH) 中に振って N-ビニルフタル酸モノアミド〔7〕を得た。同様に〔3〕へのケン化も成功した。

同様の〔9〕が Backskai らによっても次のようにして合成された。

bp は次のごとくである。

R が H 93~5°C, CH_3 107~9°C, C_2H_5 123~26°C
 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 147~8°C

これらはラジカル重合して水溶性のポリマーになった。

ii. ビニル-β-ジケトンの重合物 Despić らは¹²⁹⁾次式のごとくビニル基をもつ β-ジケトンを合成した。

bp 51~51.4°C/5 mm, d_4^{25} 1.001, n_D^{25} 1.4506。エチレンジアール-ジメチルアクリレートとの共重合をおこなった。興味があるのは β-ジケトン構造のためカチオンとキレート環をつくることでイオン交換樹脂として使用で

きる。詳細略。またはじめからこのように三次元ポリマーにしないで、キレート環を形成せしむる発展の道はありそうに思える。

VII. 終 り に

新しいプラスチックの合成という題目の下に書くべきことは無限と思えるほどに多い。最初に触れないことを断ったほかに、ポリエステル、ポリカーボネート、種々のポリアミド、ポリエーテルなども見すごしている。立体特性ポリマーも扱わなかった。ことにジエン化合物の重合は今ではプラスチックの領域でも重要になっている。絶えず内外の雑誌に報告や紹介が出ている。それらを見ていただくの他はない。筆者の興味のまに記しきたったことを詫びねばならぬとともに、文献そのほかで御助力を得た大阪府立大学工学部助教授大河原信博士、当研究室の黄慶雲氏、大津隆行氏の3氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. A. Hines, W. M. D. Bryant, A. W. Larchar, D. C. Pease, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1071 (1957)
- 2) 井本稔, プラスチックスエージ 1958 No. 10 p. 15
- 3) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 81 (1959)
- 4) J. C. W. Chien, *ibid.* 86
- 5) C. E. H. Bawn, R. Symcox, *J. Polymer Sci.* **34** 139 (1959)
- 6) 古川淳二, 化学の領域 **12** 85 (1958); 鶴田禎二, 化学 **13** 614 (1958); J. K. Stille, *Chem. Revs.* **58** 541 (1958); 村橋俊介, 野校俊一, 尾山外茂男, 田所宏行, 高分子 **8** 208 (1959)
- 7) G. Natta, *J. Polymer Sci.* **34** 3 (1959)
- 8) G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromol. Chem.* **28** 253 (1958)
- 9) M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16** 128 (1948); *J. Polymer Sci.* **6** 319 (1951); *ibid.* **13** 317 (1954)
- 10) L. A. Errede, M. Szuarc, *Quart. Revs.* **12** 301 (1958)
- 11) L. A. Errede, B. F. Landrum, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4952 (1957)
- 12) L. A. R. Hall (du Pont へ), *USP* 2,719,131 (1955); **50** 1363 (1956)
- 13) L. A. R. Hall (du Pont へ), *USP* 2,836,571 (1958); C. A. **52** 21244 (1958)
- 14) L. S. Cohen, J. R. Zietz (Ethyl Corp. へ), *USP* 2,839,517 (1958); C. A. **52** 16793 (1958)
- 15) V. V. Korsak, *Kunststoffe*, **49** 23 (1959), (紹介)
- 16) G. Goldfinger et al., *J. Polymer Sci.* **16** 589 (1955);
- 17) W. Kern et al., *Makromol. Chem.* **7** 46 (1951); **15** 170 (1955)
- 18) C. J. Brown, A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1953** 3270
- 19) C. S. Marvel, G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 448 (1959)
- 20) S. W. Kantor, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 931 (1953); J. Feltzin, A. J. Rostaino, R. B. Mesrobian, *ibid.* **77** 206 (1955); C. E. H. Bawn, T. B. Rhodes, *Trans. Farad. Soc.* **50** 934 (1954)
- 21) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Matthies, *J. Polymer Sci.* **34** 93 (1959)
- 22) C. E. H. Bawn, A. Ledwith, P. Matthies, *ibid.* **33** 21 (1958)
- 23) L. Valentine, R. W. Winter, *J. Chem. Soc.* **1956** 4768
- 24) H. C. Haas, D. I. Livingston, M. Saundevs, *J. Polymer Sci.* **15** 503 (1955)
- 25) C. S. Marvel, W. S. Arderson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 4600 (1953)
- 26) C. S. Marvel, B. D. Wilson, *J. Org. Chem.* **23** 1479 (1958)
- 27) J. J. Batten, *J. Chem. Soc.* **1956** 4687
- 28) 井本稔, 竹本喜一, 高分子化学 **11** 385 (1954)
- 29) 早乙女和雄, 井本稔, 同上 **15** 368, 373 (1958)
- 30) 早乙女和雄, 井本稔, 工化 **61** 1500 (1958)
- 31) 早乙女和雄, 井本稔, 工化印刷中
- 32) J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, *J. Polymer Sci.* **26** 235 (1957)
- 33) N. Ashikari, *ibid.* **28** 250, 641 (1958); **31** 249 (1958)
- 34) J. W. L. Fordham, *ibid.* **33** 503 (1958)
- 35) J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, *ibid.* **28** 234 (1958)
- 36) 古川淳二, 鶴田禎二, 藤田雄二, 川崎明裕, 日化第12年会(京都1959)講演番号16061
- 37) 古川淳二, 鶴田禎二, 塩谷茂夫, 川崎明裕, 工化 **62** 268 (1959)
- 38) 森川洗, 吉田経之助, 第11年日化年会番号, 4 F40 (東京, 1958)
- 39) A. Jones (Bakelite Ltd. へ), *BP* 767,417 (1957); C. A. **51** 10124 (1957)
- 40) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.* **28** 227 (1958)
- 41) 古川淳二, 鶴田禎二, 川崎明裕, 塩谷茂夫, 工化 **61** 1362 (1958)
- 42) 古川淳二, 鶴田禎二, 大西章, 三枝武夫, 笹野高之, 井上祥平, 川端成彬, 工化 **61** 723 (1958)
- 43) 渡辺弘道, 天城康雄, 工化 **61** 888 (1958)
- 44) 渡辺弘道, 豊田靖, 天城康雄, 同上 893
- 45) 渡辺弘道, 堀田鉄也, 奥田謙介, 同上 1322
- 46) 藤掛康夫, 井本稔, 未発表
- 47) M. J. Roedel et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 6110 (1953); D. C. Cotman, Jr., *J. Am. New York Acad. Sci.* **57** 417 (1953)
- 48) R. F. Evans, J. Jones, *Chem. & Ind.* **1958** 915
- 49) 竹本喜一(プリジストンタイヤへ)特許申請中
- 50) D. E. Winkler, *J. Polymer Sci.* **35** 3 (1959)
- 51) R. R. Stromberg, S. Straus, B. G. Achamer,

- ibid.* 355
- 52) 井本稔, 日化第 12 年会講演番号 18037 (京都, 1959)
- 53) 大河原信氏の訳による, 三洋油脂ニウス **11** No. 4, 8 (1959)
- 54) G. B. Butler, R. J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3128 (1957)
- 55) G. B. Butler, A. Crawshaw, W. L. Miller, *ibid.* **80** 3615 (1958)
- 56) C. S. Marvel, A. D. Vest, *ibid.* **79** 5771 (1957)
- 57) C. S. Marvel, J. K. Stille, *ibid.* **80** 1740 (1958)
- 58) C. S. Marvel, R. D. Vest, *ibid.* **81** 984 (1959)
- 59) J. F. Jones, *J. Polymer Sci.* **33** 7 (1958)
- 60) J. F. Jones, *ibid.* 15
- 61) J. F. Jones, *ibid.* 513
- 62) F. S. Dainton, R. J. Ivin, *Quart. Revs.* **12** 82 (1958): 由本碩亮, 緒方直哉, 東洋レ集報 **13** 185 (1958)
- 63) H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6404 (1958)
- 64) 桜井英樹, 井本稔, 日化第 12 年会 (1959, 京都) にて。講演番号 16088
- 65) H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6409 (1958)
- 66) H. K. Hall, Jr., *ibid.* 6412
- 67) Inventa A-G für Forschung und Patent Verwertung, *Swiss P* 270,546; *C.A.* **46** 780 (1952)
- 68) 同上社, *Swiss P* 276,924; *C.A.* **46** 7370 (1952); *Swiss P* 280,367; *C.A.* **47** 351 (1953)
- 69) R. Malachowski, J. Jonkiewicsowna, *Ber.* **67** 1783 (1934)
- 70) H. Batzer, G. Fritz, *Makromol. Chem.* **14** 213 (1954)
- 71) 村橋俊介, 結城平明, 関口煜, 繊維科学研年報 **10** 88, 93, 96 (1957); 村橋, 結城, 鈴木忠, 同上 **11** 50 (1958)
- 72) 三枝武夫, 化学 **14** 381 (1959); 古川淳二, 化学工業 1958 No. 5 p. 424 井本稔, 樹脂加工 **6** 125 (1957)
- 73) 井本稔, 高分子, **6** 389 (1957)
- 74) 斎藤喜彦, 未発表 (高分子夏季大学 1958 (雲仙) テキスト p. 85 にて井本が紹介した)
- 75) A. J. Hall, *Fibres, Eng. and Chem.* **18** 256, 271 (1957)
- 76) 古川淳二, 三枝武夫, 鶴田禎二, 藤井弘保, 多々納俊雄, 日化第 12 年会 (1959, 京都) 講演番号 16079
- 77) 谷垣禎一, 井本稔, 未報告
- 78) T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 4510 (1955); *J. Polymer Sci.* **35** 313 (1959)
- 79) P. J. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 1383 (1955)
- 80) 大津隆行, 納谷佳世子, 武藤一郎, 今井雅也, *Makromol. Chem.* **27** 142 (1958); 工化 **62** 281 (1959)
- 81) 大津隆行, 納谷佳世子, *Makromol. Chem.* **27** 149 (1958); 工化 **62** 284 (1959)
- 82) 大津隆行, *J. Polymer Sci.* **21** 559 (1956); **26** 236 (1957)
- 83) 大津隆行, 元岡弘, 工化 **62** 287 (1959)
- 84) 大津隆行ら未報告
- 85) P. J. Kern, *USP* 2,773,822; *C.A.* **52** 791 (1958)
- 86) H. Brederbeck, E. Bäder, W. Nübliug, A. Wohuhas, *Makromol. Chem.* **18-19** 431 (1956)
- 87) H. Brederbeck, A. Wagner, K. G. Kottenhahn, A. Kottenhahn, R. Blaschke, *Angew. Chem.* **70** 503 (1958)
- 88) 箕浦有二, *J. of Inst. of Polytechnics, Osaka City Univ.* **5C** 206 (1956)
- 89) 箕浦有二, 森吉孝, 日化第 12 年会 (1959, 京都) 講演番号 11099
- 90) G. Göbel, *Kunststoffe* **49** 56 (1959)
- 91) W. G. Barb, *Proc. Roy. Soc. A* **212** 66, 177 (1952); *J. Polymer Sci.* **10** 49 (1953)
- 92) F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Proc. Roy. Soc. A* **212** 96, 207 (1952)
- 93) 井本稔, 大津隆行, 有合化 **16** 734 (1958)
- 94) C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, *Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanisms* p. 189~97 (1958) Butterworth Publ
- 95) H. D. Noether, *Text. Res. J.* **28** 533 (1958)
- 96) 中村俊郎, 工化 **58** 269 (1955)
- 97) 大河原信, 仲川勤, 井本英二, 工化 **60** 73 (1957)
- 98) 大河原信, 住友義治, 工化 **61** 1508 (1948)
- 99) 大河原信, 高分子討論会 (1958 10 月, 大阪) にて講演
- 100) 竹本喜一, 同上
- 101) 荻原信衛, 大有機化学 (小竹無二雄監修), **22** 444 (1958, 朝倉); 滝沢武夫, 同上 **23** 235 (1958)
- 102) 最近には, 森彌生, ゴム協 **31** 206 (1958)
- 103) G. Mino, S. Kajzerman, *J. Polymer Sci.* **31** 122 (1958)
- 104) G. Mino, S. Kaizerman (American Cyanamide Co.), 日特公告 昭 33-8691
- 105) 木村彰一, 井本稔, 未報告
- 106) H. C. Haas, P. M. Kamath, N. W. Schuler, *J. Polymer Sci.* **24** 85 (1957)
- 107) P. M. Kamath, C. Haas, *ibid.* 143
- 108) G. Kockelbergh, G. Smets, *J. Polymer Sci.* **33** 227 (1958)
- 109) P. H. Plesch, *Chem. & Ind.* **1958** 954
- 110) D. Barnard, *J. Polymer Sci.* **22** 213 (1956); A. Banderet et al., *Compt. rend.* **224** 604 (1957); J. A. Blanchett et al., *J. Polymer Sci.* **20** 317 (1956)
- 111) M. H. Jones, *Can. J. Chem.* **34** 948 (1956)
- 112) 森彌生, 箕浦有二, 井本稔, *Makromol. Chem.* **24** 205 (1957); **25** 1 (1957); 工化 **61** 109, 203 (1958)
- 113) 森彌生, 日化第 12 年会 (京都, 1959) 講演
- 114) A. Banderet, W. Kobyrner, *Rev. Gen. Caout.*

- 34 10 (1957); (訳) ゴム **5** 291 (1958)
- 115) 井本稔, 工化 **62** 8月号 (1959)
- 116) 東敬一, ケミカルエンジニアリング **1958** No. 2, p. 41; No. 3, p. 69
- 117) 井本英二, 東敬一, 工化 **57** 579 (1954)
- 118) 東敬一, 高辻浩, 井本英二, 工化 **57** 938 (1954)
東敬一, 大石敏夫, 井本英二, 工化 **58** 981 (1955)
- 119) 東敬一, 浜口隆也, 鍛冶四郎, 井本英二, 工化 **61** 469 (1958)
- 120) 東敬一, 福崎芳男, 井本英二, 工化 **61** 619 (1958)
- 121) 東敬一, 北村俊幸, 福崎芳男, 井本英二, 同上 1035
- 122) 東敬一, 井本英二, 同上 1043
- 123) G. M. Wagner, *USP* 2,816,090 *C.A.* **52** 15138 (1958)
- 124) A. A. Blagonravova, G. A. Levikovich, K. V. Smilza, *C.A.* **52** 3398 (1958)
- 125) VEB Leuna Werk, *GP* 12,433 *C.A.* **53** 3780 (1959)
- 126) 井本稔, 化学と工業 **12** 757 (1959)
- 127) K. Yanagi, C. Aso, S. Akiyoshi. *J. Org. Chem.* **24** 428 (1959)
- 128) R. Baeskaï, L. Halmos, *C.A.* **52** 3396 (1958)
- 129) A. R. Despic, D. Kosanovic, *Makromol. Chem.* **29** 151 (1959)

「有機化合物合成法」

原稿募集についてのお知らせ

かねてから当協会で編集, 発行いたしております「有機化合物合成法」の原稿を下記により広く募集いたします。有機化合物の合成についてのデータをお持ちのかたはこのさいふるつてご投稿ください。

はじめに化合物の名と, その合成方法の概要 (反応式でもよい, 収率を入れること) をハガキに書いて当協会内「有機化合物合成法」編集委員会あてお送りください。重複をしらべたうえ原稿用紙をお送りいたします。

執筆についてお願い

1. ある特定の有機化合物をとりあげ, これを1項目としてその合成法をくわしく記載すること (具体的な執筆要項は「合成法」第10集もしくは第11集の巻頭に記載されておりますからご参照ください)。

2. とりあげるべき合成方法としては, なんらかの意味で特長をもっていること (たとえば収率がよいこと, ひじょうに純粋なものが得られること, 操作がかんたんであること, あるいは原料がきわめて入手しやすいこと)。実験室でまちがい

なく, そのまま操作できることが確実ならば, 既刊の成書あるいは報告書にある方法をもとにして, あるいは少し改良して, それをくわしく述べてもさしつかえない。

3. 合成法にかぎらず, 工業製品の実験室的な精製法 (たとえば *m*-キシレンの精製法), あるいは天然物の分離精製法でもさしつかえない。

4. すでに本書に採用されている項目は第11集巻末に記載されてあります。