開 環 重 合

山下 雄也*・関口 自然*・津田 鉄雄*

Polymerization by Ring Opening

Yuya YAMASHITA Shizen SEKIGUCHI Tetsuo TSUDA

高分子化学の発展にともない新しいモノマーの探索はますます盛んであるが、最近ビニルモノマーと並んで環状モノマーにも著しい興味を持たれている。開環重合の研究は古くから行われていて、カプロラクタム、3,3-ビスクロルメチルシクロオキサブタン、エチレンオキシドの場合にはすでに Nylon 6, Penton, Polyox の名で工業化されているし、N-カルボキシアミノ酸無水物、エチレンイミンなど沢山の研究が発表されているものも多い。最近 Price らの立体特異重合に関する報告や Hall らの双環モノマーの重合に関する報告など興味ある文献も多いので、最近の研究を概観して参考に供したい。

I. 開環重合の熱力学

一般に重合の進行には自由エネルギーの減少することと活性化エネルギーが低いことが必要である。ビニル重合では特殊な場合を除き、重合は自由エネルギーの減少

図 1 開環重合の自由エネルギー変化

*名古屋大学工学部工業有機化学教室(名古屋市千種区不老町)

をとめない熱力学的に可能であるが、開環重合では必ずしもそうではない。Dainton らはシクロパラフィンの重合における自由エネルギー変化を計算しているが(図 1)^{1,2)} 3,4 員環はいちじるしい自由エネルギーの減少をとめない重合しやすいが、5, 6 員環では環状モノマーの方が安定で重合しない場合が多く、7 員環以上では再び重合性を示すようになる。CH₃ 基その他の置換基は一般に重合性を減退させる。しかし 25°C での自由エネルギー変化が + でも、ΔH, ΔS の如何によっては低温または高温で重合する可能性が生じ、いわゆる ceiling temperature または floor temperature を示す。シクロパラフィンの CH₂ 鎖を O, NH または COO, CONH などにかえても ΔG の値には大きな変化はないと考えられるので、複素環においてもこの傾向は変わらない^{1,3)}。シクロパラフィンではカチオン重合の特殊な場合⁴⁾を除き適当な重合法がないが⁵⁾、複素環になると重合が熱力学的に可能であれば適当な触媒と重合条件の選択によって高重合物を得ることができる。つぎに主な環状モノマーの重合性を表 1 に示す^{1,3,6)}。これを見ると 3, 4 員環および 7, 8 員環はほとんどの場合に重合していて、前者では結合角の歪が、後者では H-H の歪が重

表 1 環状モノマーの重合性

環 員 数	3	4	5	6	7	8
エ テ ル	+	+	+	-		
ホ ル マ ル			+	+	+	+
ラ ク ト ン		+	-	+	+	
カ ボ ネ ト			-	+		
酸 無 水 物			-	-	+	+
イ ミ ン	+	+				
ラ ク タ ム		+	+	+	+	+
ウ レ タ ン			+	+	+	
尿 素			+	-	+	
イ ミ ド			-	-	-	
サ ル フ ァ イ ド	+	+	-	-		

合で解消されるため自由エネルギーの減少を示す。5,6員環ではモノマー自身が歪しく安定であるため重合しにくい場合が多い。シクロパラフィンと同様に環状エーテル、尿素では6員環が安定で重合せず、酸無水物、イミド、サルファイドでは5,6員環とも重合していない。テトラヒドロフランの例を見るとその歪エネルギーは2.9 kcal/mol で天井温度は25°Cよりそう高くなく、したがって置換テトラヒドロフランの重合はすべて失効に終わっている³⁾。ラクトン、カーボネートでは5員環の方が安定であるが、これはexo二重結合の安定効果であり⁷⁾、ラクタム、ウレタンの場合には共鳴によりendo二重結合に近い形となり6員環の方がやや安定と考えられる。重合しやすい7員環ラクタムでもアルキル基が入ると重合性は減退し、重合可能な場合でも平衡モノマー濃度が増加する⁸⁾(表2)。

表2 ϵ -カプロラクタム誘導体の重合における平衡モノマー濃度とポリマーの性状⁸⁾

置 換 基	H	α -CH ₃	β -CH ₃	γ -CH ₃	δ -CH ₃	ϵ -CH ₃	N-CH ₃	γ -C ₂ H ₅	γ -C ₃ H ₇	α,δ -(CH ₃) ₂
平衡モノマー wt%	7	13	27	28	28	16	100	67	100	100
ポリマー mp°C	220	190	145	164	138	185	—	80~85	—	—
η_{rel}	2.90	2.25	1.90	2.15	1.90	1.94	—	1.43	—	—

立体歪と重合性との関係はHallらの双環モノマーの場合にもよくあてはまり、モノマーに歪のない[3:3:1]系はすべて重合しないが、重合で歪の解消する[2:2:1], [2:2:2], [3:2:1], [3:2:2]系はすべて重合している⁹⁾。図2に数例をあげる。

図2 双環モノマーの重合性

環状化合物の重合性と加水分解速度とは平行的であるといわれているが、重合性は確かに環の歪の表われであるが、加水分解の律速段階はOH⁻の環への付加であって環開裂が含まれていないため必ずしも平行的でないこともHallらによって示されている¹⁰⁾。

重合の熱力学と関連して興味ある問題として脱炭酸重合がある。Leuchsの酸無水物が脱炭酸重合してポリペプチドになることは古くから知られているが、次のような化合物も脱炭酸重合を行う(または脱COS)。

しかし低温で反応を行った場合には必ずしも脱炭酸しない重合がオキサゾリジノンの場合に認められ¹⁷⁾、モノチオールエチレンカーボネートでも推定される¹⁹⁾ので、このような脱炭酸重合の熱力学は興味深い。なお6員環以上ではこのようなことは知られていない。

もう一つ興味ある問題として可逆重合がある。古くCarothersはトリメチレンカーボネート、エチレンオキサレート、アジピン酸無水物、 δ -バレロラクトン、グリ

コライドなどの場合について、ポリマーと環状モノマーの間に可逆平衡があり、モノマーを放置しただけでも重合し、ポリマ

ーを熱分解するとモノマーに戻ること示した¹⁸⁻²¹⁾。これはすべて6員環の場合で、その他の場合には逆反応は高収率で行い難い。この容易な可逆重合のメカニズムは、モノマーの結晶構造と、ポリマーの α -helixの結晶構造が類似しているため単に結合の移動だけで結晶格子内の相互変換が起ると考えられている^{22,23)}。

II. 重合触媒と機構

一般に環状モノマーの重合はジサルファイド、6員環エステルなど特殊な場合を除き熱、光、ラジカル触媒では困難で、イオン触媒を用いるのが普通である。

塩基触媒によるアニオン重合は3員環オキシド、環状エステル、環状サルファイドなどの場合に知られている。エチレンオキシドはNaOH, KOH, RNa, NaNH₂, Triton Bなどの強塩基により容易に重合するが、反応は遅く段階的に進みあまり高重合物は生成しない²⁴⁻²⁷⁾。しかしPriceらはプロピレンオキシドのKOH粉末による重合に対して連鎖機構を示し、自己停止による末端二重結合の生成を明らかにした^{28,29)}。SrO, CaOがエチレンオキシドの高重合物を与える触媒であることは知られていたが²⁵⁾、UCC社ではSrCO₃を用いて分

したがって微量の水も反応を停止させる。

アルカリ金属以外にトリエチルアルミニウムやグリニャー試薬も同様に N-Al または N-Mg ラクトムを中間体として反応を接触する^{81,83,84}。これらのアルカリ + アシル化合物の触媒系は環状ウレタン、尿素などにも有用である⁸⁵。

最近 Co^{60} などによる放射線重合を低温または固相で行うとイオン機構をとることが発見され、開環重合にも応用されるようになった。ヘキサメチルシクロトリシロキサン (mp 64°C) の融点以下の重合で架橋したポリマーが得られた²⁶²のにつづき、トリオキササン²⁶³ (mp 62°C), β -プロピオラクトン²⁶⁴ (mp -33.4°C), ジケテン²⁶⁵ (mp -6.5°C) も固相で照射すると容易に負の活性化エネルギーで高結晶性のポリマーが得られることが見出された。これらの重合には固相が必要条件である。ジケテンとアクリロニトリルの共重合は室温ではラジカル機構によりビニル重合するが、低温固相では開環重合が起る²⁶⁵。エチレンオキシド、プロピレンオキシドは低温の γ 線照射でも重合しないが、アクリロニトリルとは共重合体を生成する²⁶⁴。環状エーテルのアニオン重合は活性化エネルギーが高いので低温重合には適さないのであろう¹⁰⁶。

いずれにせよ開環重合では新しい触媒の探究が目下の問題であるため、反応機構の決定に有力な手段である速度論^{48,49,54-57,71}や共重合^{118,126,273,277}のデータが乏しく、推論の域を出ない点が多い。特に対イオンないし配位金属の種類や溶媒のえいきょうなど複雑な因子を十分に検討する必要がある^{278,280}。

III. 立 体 構 造

一般に高分子物質の機械的性質、熱的性質は枝分れない線状巨大分子の場合にはその極性と結晶構造に支配されることは明らかである。たとえば置換基のないラクタム重合によるポリアミドでは β -プロピオラクトム、 α -ピロリドン、 α -ピペリドン、 ϵ -カプロラクタムとなるにつれポリマーの融点は 350, 260, 260, 220°C と低下する。ポリエーテルのように強い極性基がなく、屈曲性の高い分子ではエントロピー的に無定形構造が安定で、融点も低い。ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドの融点はポリエチレン (134°C), ポリブ

ロピレン (176°C) にくらべて低く、それぞれ 66°C, 74°C を示す。ポリシクロオキサブタン (35°C) ポリテトラヒドロフラン (40°C, 100°C)⁹⁹ もそう高くない。

しかし適当な側鎖の導入が軟化点を向上することは3員環オキシドにおける次の傾向からも明らかである。

ビニルポリマーとの類推⁸⁵から側鎖に1個のイソプロピル, 第3級ブチル, ネオペンチル, シクロヘキシル基などの導入がいちじるしく軟化点を向上させると思われる。また特に対称二置換が有効で, $(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ などの例がある。シクロオキサブタン, β -プロピオラクトンに $(\text{CH}_3)_2$ 基を導入するとポリマーの融点は 35°C $\rightarrow$ 47°C, 86°C (120°C) $\rightarrow$ 237°C^{86,264} に, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ 基の導入は 35°C $\rightarrow$ 180°C, 86°C (120°C) $\rightarrow$ 300°C⁸⁷ に向上する。対称構造の有効なことは Hall らのポリシクロヘキシレンエーテル mp 430°C⁹¹, ポリシクロヘキシレンアミド mp > 400°C⁹ のようにポリマー鎖中に *trans*-1,4 または 1,3 のシクロヘキサン環の入ったものの例でも明らかである。

側鎖を有する環状モノマーの重合の際には側鎖の立体配置が重要な問題となる。この問題に重要な貢献を果たしたのは Price らの一連の研究である。

l-プロピレンオキシド (P.O.) の KOH 粉末による重合物は光学活性の結晶性固体であり^{28,62,63}, isotactic 構造と考えられる^{69,88}。これに対し *dl*-P.O. の KOH による重合物は液状であり, atactic 構造に起因している。最も重要な発見は FeCl_3 -P.O. complex 触媒を用いると *l* 体のみならず *dl* 体からもいちじるしく高分子量の isotactic 構造の結晶性固体が得られることである^{61,62,63}。この触媒が立体特異性を示す理由として Price らは前述のように coordinate propagation メカニズムを提唱し, 触媒表面の Fe に配位した P.O. 分子が連鎖末端に送りこまれる際に立体的な stereoregulation が起ると考えている^{62,63}。

この考え方は本質的に Mark⁸⁹, Colclough⁴¹, Robinson⁹⁰, Cram⁹¹, Corey⁹² らによって支持されている^{93,94}。Price らは不均一触媒表面が必要であると考え, Colcl-

ough らは isotactic polymer の生成に少量の水が必要であることから触媒がさらに立体制御の大きい形に変形していると考えている^{41,46}。しかし Corey はビニル重合でも触媒の不均一性は必ずしも必要ではないことから Fe の octahedral な complex を考えて説明している。その遷移状態は 図 3 のようなものである。

図 3

dl-P.O. の立体特異重合に有効な触媒はその他にも

などがあげられる。これらの重合メカニズムも Al, Fe に配位成長する同一形式と考えられ, Al が 4 配位のため立体制御が少なくなっている。これらの触媒はスチレンオキシド, エピクロロヒドリン, フェニルグリシジルエーテル, イソブチレンオキシド, 3,3-ビスクロルメチルシクロオキサブタンなどにも有用である。

3員環オキシド以外の環状エーテル, エステル, ホルマールなどではまだこういった立体規則性の研究は発展していない。Rose⁴⁹ は 2-メチルオキサシクロブタンの BF_3 による高分子量ポリマーが非結晶性である理由として, ポリマー中に CH_2OCH_2 , $\text{CH}_2\text{OCHCH}_3$, $\text{CHCH}_3\text{OCHCH}_3$ の 3 種類のエーテル結合が random に含まれるためであると考えている。

環状イミンの立体特異重合について, 箕浦, Price らは光学活性プロピレンイミンを $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ で重合させ軟化点 73°C , $\alpha_D^{25} -101.5^\circ$ の固体ポリマーを得ているが, *dl* 体からは液状ポリマーを生成するのみである⁹⁴。

また Price らは α -conidine の $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 重合で mp 94° , $[\alpha]_D^{25} 140^\circ$ の結晶性ポリマーを得ているが, この場合にもラセミ体からは無定形ゴム状物しか生じない⁹⁵。このように単なるカチオン重合では現在のところラセミ体を原料にして立体規則性ポリマーを得ることに成功していない。

古く Jones は 2,3-ブチレンジイミンの $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 重合を行い, *cis* または *trans* 形から立体構造の異なったポリマーが得られる可能性を指摘している⁹⁶。これらのポリマーは Natta により *threo* または *erythro diisotactic* ポリマーと名づけられているが⁹⁷, 一般に α, β

2 置換体は重合性が小さいのでまだ実現はしていない。しかし種々の環状モノマーにおける立体異性体の重合は今後興味ある分野と考えられる。

ラクタム重合の場合にもまだ立体特異重合に関する報告はないが, 桜井ら⁹²の *L*-メントンイソオキシムからの光学活性ポリマーは興味がある。

この点で注目に値するのは Doty らの *N*-カルボキシアミノ酸無水物 (NCA) の脱炭酸重合の研究である⁹⁸⁻¹⁰³。 γ -benzyl-L-glutamate NCA の重合は第一段はおそく, 重合度 7~12 の点以後はいちじるしく早い。この理由として低重合度の random coil では重合はおそく, 重合度が 10 以上になると α -helix が生成し始め, モノマーはこの末端に規則正しく付加してゆく¹⁰³ (図4)。これはポリマー鎖とモノマーとの水素結合で助けられる。

図 4

この考えは非常に興味あるものであるが, まだ確立されたものではなく, Ballard, Bamford ら¹⁰⁴は反応が homogeneous でないことなどから実験事実を説明しているようである。しかし Szwarc²⁶⁶, Ham²⁶⁷ は一般に bad solvent 中の重合では helix の対称性を保つようにモノマーが特異的に付加する (helical stereospecific addition) が, good solvent 中では random coil になるため立体特異性を失うという考えを強調しているのは興味深い。

IV. 各 論

1. 環状エーテル^{3,105,276})

i. エチレンオキシド誘導体 エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの重合に関する文献はきわめて多い^{24-48, 52, 59, 61-69, 89-93, 105-116, 268-271}。最も高分子量のポリエチレンオキシドは SrCO_3 触媒により得られ³⁰, 比重 1.15~1.26, 融点 66°C の 95% 結晶性固体で $[\eta] = 10$, 分子量 300 万に達するが, 水に易溶で水溶液はいちじるしく粘度が大きい。比較的高重合体の得られる触媒は Fe, Al 系の配位重合触媒やアルミナ-ZnEt₂ 系などである。プロピレンオキシドのポリマーは低分子量では水溶性であるが, 分子量 900 以上で水に不溶となる。しか

表 3 置換エチレンオキシドの重合

モノマー	重合触媒	ポリマー性状	文献
2,3-butylene oxide	$\text{AlR}_3 + \text{NaF}$, $\text{FeCl}_3\text{-P.O.}$	ゴム状	43, 117
isobutylene oxide	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, AlEt_3	mp 159~160°C	118
trimethylene oxide	" "	粘い固体	118
tetramethylethylene oxide	" "	mp > 300°C	118
1,1-diethylethylene oxide	AlEt_3	樹脂状	118
1-methyl-1-isopropyl ethylene oxide	ZnCl_2 , H_2SO_4	—	119
1-methyl-1- <i>t</i> -butyl ethylene oxide	" "	—	119
styrene oxide	$\text{FeCl}_3\text{-St.O.}$	mp 176°C	120, 36, 41, 43, 121~123, 256
1-methyl-1-phenyl ethylene oxide	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, AlEt_3	液状	118
1,1-diphenyl ethylene oxide	" "	2量体	118
butadiene mono oxide	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnEt}_2$	粘い固体	36, 124
cyclopentadiene mono oxide	$\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	無定形	125
epichlorohydrin	$\text{FeCl}_3\text{-P.O.}$, AlEt_3	mp 119°C	126, 127, 128, 129, 59
epifluorohydrin	$\text{FeCl}_3\text{-P.O.}$	mp 68°C	126, 127
1,1,1-trifluoro-2,3-butylene oxide	" , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$	液状	117
heptafluorohexene oxide	" "	液状	117
tetrafluoroethylene oxide	" "	重合せず	117
phenyl glycidyl ether	$\text{Al(Oi-Pr)}_3\text{-ZnCl}_2$, Et_3Al	mp 220°C	74, 130, 131, 257, 272
ethyl glycidyl ether	KOH , SnCl_4	液状	132

し atactic な構造の場合には無定形液状であり、配位重合触媒を用いると isotactic 構造の結晶性固体が得られる。 $\text{FeCl}_3\text{-P.O.}$ complex または Al , Fe アルコキシド、アルミナ- ZnEt_2 , ZnEt_2 -水などで分子量 10 万以上に達し 70~75°C の融点を示すが、相当量の atactic ポリマーの伴うことはさげられない。その他の置換エチレンオキシドの重合を表 3 に示す。スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、フェニルグリシジルエーテル、イ

ソブチレンオキシドなどからも結晶性ポリマーが得られている。スチレンオキシドとブタジエンのラジカル共重合らしい報告もある¹⁷⁶⁾。

ii. シクロオキサブタン誘導体 4 員環オキシドの重合は大部分 BF_3 触媒が用いられているが、 AlH_3 ¹³³⁾, AlEt_3 ^{68, 134, 261)}, Al(OPri)_3 ²⁶⁰⁾ を用いた例が注目される。シクロオキサブタン^{49, 68)}, 2-メチルシクロオキサブタン^{49, 68)} 以外はすべて 3 位に置換基を有するモノマーが用いられていて、特に 3,3'-ビスクロルメチル体が耐薬品性のすぐれた Penton 樹脂として発展している^{135~151, 255)}。これらを一括して表 4 に示す。

iii. その他の環状エーテル テトラヒドロフランはカチオン系触媒で低温で重合して液状ないし固体のポリマーを与える^{50, 59, 158~163, 177)}。 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{HClO}_4$ により分子量 25,000, mp 40°C¹⁵⁹⁾, PF_5 により分子量 100,000, mp 100°C[?]⁵⁹⁾ でいづれも軟化点低くそのままでは用途が少ない。最近ポリウレタン原料としてポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランが利用される。テトラヒドロフランはエチレンオキシドより重合しにくいのに、 BF_3 による共重合ではより多くポリマー中に入ることは注目される²⁷³⁾。テトラヒドロフラン誘導体はすべて重合不可能であるが³⁾, 双環性の octahydroisobenzofuran⁵⁹⁾, 1,4-cyclohexylene ether^{51, 164)} は容易に重合する。フラン、ジヒドロフランの重合は二重結合による^{165, 166, 167, 254)}。テトラヒドロピランは重合しない^{1, 3, 168)}。

表 4 シクロオキサブタン誘導体の重合

X	Y	ポリマーの mp °C	文献
H	H	47	49, 138, 140, 142
F	F	135	140, 142, 152
Cl	Cl	180	
H	Cl	—	142
Br	Br	228	139, 140, 142
I	I	290	139, 140
OH	OH	>280	138
OC_2H_5	OC_2H_5	83	138
OC_6H_5	OC_6H_5	85	138, 141
OCOCH_3	OCOCH_3	—	138, 141
OH	Cl	—	141
Cl	OCOCH_3	72	138, 141
CN	CN	液状	139
CH_3	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	"	154~157
	$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	102	138, 141

酸素原子2個を含む環では1,4-ジオキサンは重合しないが^{174,168)}, 1,3-ジオキソラン¹⁷⁰⁻¹⁷³⁾, 1,3-ジオキサン^{1,3,174,175,199)}などのホルマールは重合して低融点ポリマーになる。ホルマールでは7,8員環でも重合の記載がある^{175,199,200)}。酸素原子3個を含む環ではトリオキサンのSbF₅や低温放射線による重合でポリホルムアルデヒドを得^{178,263)}, ジエチレングリコールホルマールも重合する¹⁷⁹⁾。しかし一般に酸素原子の多いポリマーは融点低く、水溶性であることが多い。この点でポリオキシメチレンの高融点は注目される。

2. 環状エステル⁹⁾ (表5)

i. ラクトン 4員環ラクトンは酸、塩基触媒で容易に重合するがあまり高重合物は得られていない。この中では α -二置換体の高融点が注目される。最近発表された β -プロピオラクトン、ケテンダイマーの放射線、その他による重合で結晶性の高いものが得られていることは注目される^{264,265)}。Nattaの報告²⁷⁵⁾したジメチルケテンのEt₃Alによる重合やBuLiによる共重合も4員環ラクトンとの関連で興味深い。5員環ラクトンは重合不

可能であるが、6員環以上では重合性がある。Hallらの3または4-ヒドロシクロヘキサンカルボン酸ラクトンも面白い。

ii. その他の環状エステル 6員環以上の環状エステルは大体重合性がある。しかし一般に環状エステルでは高分子量のものは得られていない。ラクトンの環状アセタールは興味ある重合をする²⁰⁰⁾。

3. 環状酸無水物

7員環以上の酸無水物はいずれも加熱により重合するが、ポリマーは空気中の水分で分解する^{20,207)}。1,4-シクロヘキサンジカルボン酸無水物は重合するが、1,3体は重合しない。

4. 環状イミン

エチレンイミンの重合については多くの文献があるが、あまり高重合物は得られていない^{50,53-57,96)}。プロピレンイミンは古くJones⁹⁶⁾が、最近箕浦ら⁹⁴⁾が重合を行っているが、ラセミ体からは低融点のポリマーしか得られない。エチレンイミンの2,3; 2,2; 2,2,3メチル置換体なども研究されたが、2,2-ジメチル体のみ固体

表5 環状エステルの重合

	重 合 触 媒	ポ リ マ ー 性 状	文 献
β -propiolactone	FeCl ₃ , SnCl ₄ , H ₂ SO ₄ , NaOH, K ₂ CO ₃ , Co ⁶⁰	mp 86°C, 120°C	180~188, 264
β -butyrolactone	K ₂ CO ₃ , 熱		183, 186, 188
β -isovalerolactone	KOH	mp 236~237°C	182, 188
α, α -dimethyl- β -propiolactone	KOH, 酸, 塩基	mp 300°C	86
α, α -bischloromethyl- β -propiolactone	HgCl ₂ , Co ⁶⁰	mp 85~87°C, 114°C	87
diketene	—		274, 265
γ -butyrolactone	—		21
γ -valerolactone	—		21
δ -valerolactone	ZnCl ₂ , K ₂ CO ₃	mp 53~55°C	21, 22, 190, 193
δ -methyl- δ -valerolactone	+		193
δ, δ -dimethyl- δ -valerolactone	—		193
α -propyl- δ -valerolactone	—		190
ϵ -caprolactone	K ₂ CO ₃	mp 53~55°C	192
methyl- ϵ -caprolactone	Ti (OR) ₄	液 状	194, 196
dimethyl ϵ -caprolactone	Bu ₂ SnO		195
trimethyl ϵ -caprolactone	ハライド		196
4-methyl-7-isopropyl ϵ -caprolactone	Na	ゲ ル 状	6
ethylene carbonate	—		11, 21, 197
tetramethyl ethylene carbonate	—		6
2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan-5-one	—		6
<i>trans</i> -2-hydroxycyclohexaneacetic acid lactone	—		6
ethylene glycolate	熱	mp 66~68°C	6, 21, 198, 258
glycolide	熱, ZnCl ₂	mp 220°C	21
lactide	K ₂ CO ₃		21
trimethylene carbonate	K ₂ CO ₃	ガ ラ ス 状	18, 23
neopentylene carbonate	熱	mp 111~112°C	6, 23
ethylene oxalate	〃	mp 173°C	19
propylene oxalate	〃	mp 176~178°C	19

ポリマーを生ずる⁹⁶⁾。N置換エチレンイミンも容易に重合する^{55,94,203,204)}。

トリメチレンイミンも容易に重合し⁹⁶⁾、その誘導体である conidine の重合は興味がある^{95,206)}。これら環状イミンはすべて酸触媒でカチオン重合を行うが、その中間体インモニウムイオンに当る N,N-ジメチルトリメチレンインモニウムブロミドの熱重合が行われている²⁰⁵⁾。

5. ラクトム²⁰⁰⁾ (表 6)

置換基のないラクトムはすべて重合可能であるが、6員環は最も重合性少なく、5,7員環でも置換基によっては重合性を失う。ε-カプロラクトム系の研究^{8,79-74,83,84,115,216,222)}が多いが、最近ピロリドンも注目されている。8,9,11員環も知られている。Hall らの双環ラクトムにも興味あるものが多い^{9,225-119)}。

6. 環状ウレタン、尿素、イミドその他⁹⁾

5員環ウレタンは脱炭酸重合してポリエチレンイミンになるが^{12,13,230-232)}、脱炭酸せずにピロリドンと共重合する¹⁷⁾。6員環^{209,230,233)} 7員環^{233,234)}は重合する。

環状尿素は Hall²⁰⁹⁾ により究され、6員環は重合しないが、5,7員環は重合する。同じ Hall の研究した環状イミドは 5,6,7 環とも重合不可能であった。双環モノマーおよびチオラクトム、チオ尿素、チオエステルなどについては原報を参照されたい²⁰⁹⁾。

7. 環状サルファイド

エチレンサルファイドは古くから酸、塩基で容易に重合することが知られているが²⁴²⁻²⁴⁶⁾、重合物は mp 204°C の白色粉末で大い溶剂に不溶性であり研究されていない。プロピレンサルファイド^{242,246,249)}、イソブチレンサルファイド^{242,246)}、シクロヘキセンサルファイド^{242,246)}、チオエピクロヒドリン²⁵⁰⁾、スチレンサルファイド²⁵¹⁾なども重合する。しかし一般に耐熱性が低い。トリメチレンサルファイド^{252,253)}は重合するが、5,6員環サルファイドは重合しない^{252,253)}。環状ジサルファイドは容易に熱重合するが、天井温度が低く、熱力学的な重合平衡に興味を持たれている²³⁵⁻²⁴¹⁾。

本文を草するにあたりご指導をいただいた名古屋大学石井義郎教授に感謝の意を表する。

表 6 ラクトムの重合

	重合性	ポリマーの性状	文 献
β-propiolactam	?		208, 209, 256
α-pyrrolidone	+	mp 250°C	77, 78, 79, 84, 209~212
(1 or 5)-methyl α-pyrrolidone	-		209
α-piperidone	+	mp 256~253°C	77, 80, 81, 211
ε-morpholone	-		209, 213
diketopiperazine	+		214
ε-caprolactam	+	mp 220°C	
α-methyl-ε-caprolactam	+	190	217, 219
β- " "	+	145	217, 219
γ- " "	+	164	217, 218, 219
δ- " "	+	138	217
ε- " "	+	185	217
N " "	-		220
α-ethyl ε-caprolactam	+	ゴム 状	221
γ-ethyl " "	+	mp 80~85°C	217
β,δ-dimethyl "	-		217
γ-propyl " "	-		217, 219
β-methyl ε-isopropyl	+	mp 160~170°C	217
enantholactam	+		208, 235
capryllactam	+		223
laurinlactam	+		224

文 献

- 1) F. S. Dainton, K. J. Ivin, *Quart. Rev.* **12** 61 (1958)
- 2) F. S. Dainton, T. R. E. Delvin, P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1710 (1955)
- 3) P. A. Small, *Trans. Faraday Soc.* **51** 1717 (1955)
- 4) H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2315 (1953)
- 5) G. S. Hammond, R. W. Todd, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4081 (1954)
- 6) H. K. Hall Jr., A. K. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6409 (1958)
- 7) H. C. Brown, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 467 (1954)
- 8) H. Yumoto, *J. Chem. Phys.* **29** 1234 (1958)
- 9) H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6412 (1958)
- 10) H. K. Hall Jr., M. K. Brondt, R. M. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6420 (1958)
- 11) 種田, 有合化 **17** 783 (1959)
- 12) J. I. Jones, *Chem. & Ind.* **1956** 1454
- 13) 小田, 宮軒, 岡野, 日化 13 年会, 高分子 9 年会講演 (1960)
- 14) J. H. Bradbury, J. D. Leeder, *Tex. Res. J.* **30** 118 (1960)
- 15) D. D. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 4351 (1957)
- 16) A. Schöberl, *Makromol. Chem.* **37** 64 (1960)
- 17) 三宅, 高分子 9 年会講演 (1960)

- 18) W. H. Carothers, F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 314 (1930)
- 19) W. H. Carothers, J. A. Arvin, G. L. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 3292 (1930)
- 20) J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 4110 (1930)
- 21) W. H. Carothers, Dorough, F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 761 (1932)
- 22) V. Stannett, M. Szwarc, *J. Polymer Sci.* **10** 587 (1953)
- 23) S. Sarel, L. A. Pohoryles, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 4596 (1958)
- 24) S. Perry, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 2599 (1940)
- 25) H. Staudinger, H. Lohmann, *Ann.* **505** 41 (1933)
- 26) G. Gee, W. C. E. Higginson, G. T. Merrall, *J. Chem. Soc.* **1959** 1345
- 27) 石井, 関口, 工化 **62** 1051 (1959)
- 28) L. E. St. Pierre, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 3432 (1956)
- 29) G. J. Dege, R. L. Harris, J. S. Mac Kenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3374 (1959)
- 30) F. N. Hill, F. E. Bailey jr., J. T. Fitzpatrick, *Ind. Eng. Chem.* **50** 5 (1958)
- 31) F. N. Hill, J. T. Fitzpatrick (UCC), *USP* 2,866,761; *C.A.* **53** 6689 (1959)
- 32) F. N. Hill, J. T. Fitzpatrick (UCC), 日特公昭 33-9486
- 33) F. N. Hill, F. E. Bailey Jr. (ucc), *BP* 818, 737; *C. A.* **54** 10394 (1960)
- 34) F. E. Bailey Jr. (UCC), *USP* 2,914,491; *C.A.* **54** 5166 (1960)
- 35) W. Münster (Badische), *GP* 821,349; *C.A.* **48** 12170 (1954)
- 36) 古川, 鶴田, 三枝他, 工化 **62** 1269 (1959), **63** 1817 (1960)
- 37) J. Furukawa 他, *J. Polymer Sci.* **34** 541 (1959)
- 38) J. Furukawa 他, *Makromol. Chem.* **32** 90 (1959)
- 39) M. Osgan, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **34** 153 (1959)
- 40) R. A. Miller, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **34** 161 (1959)
- 41) R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.* **34** 171 (1959)
- 42) E. T. Borrows, D. G. Stewart (Petrochemicals), *BP* 785,053; *C.A.* **52** 4241 (1958)
- 43) D. G. Stewart (Petrolite), *BP* 799,955; *C. A.* **53** 2684 (1959)
- 44) A. B. Borkovec (Dow), *USP* 2,844,545; *C.A.* **52** 21232 (1958)
- 45) A. B. Borkovec (Dow), *USP* 2,861,962; *C.A.* **53** 4819 (1959)
- 46) A. B. Borkovec (Dow), *USP* 2,873,258; *C.A.* **53** 8709 (1959)
- 47) 石井, 関口, 高分子 **8**, 9 年会講演 (1959, 1960)
- 48) D. J. Worsfold, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 897,900 (1957), **82** 120 (1960)
- 49) J. B. Rose, *J. Chem. Soc.* **1956** 542,546
- 50) K. Hamann, *Angew. Chem.* **63** 231 (1951)
- 51) E. L. Wittbecker, H. K. Hall jr., T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1218 (1960)
- 52) D. G. Stewart, D. Y. Walden, E. T. Borrows (Petrochemicals), *BP* 785,229; *C.A.* **52** 5038 (1958)
- 53) G. D. Jones, A. Langsjoen, M. M. C. Neumann, J. Zomlefer, *J. Org. Chem.* **9** 125 (1944)
- 54) H. Bestian, *Ann.* **566** 210 (1950)
- 55) W. G. Barb, *J. Chem. Soc.* **1955** 2564,2577
- 56) E. Leibnitz, H. G. Könnecke, G. Gawalek, *J. pr. Chem.* **6** 289 (1958)
- 57) H. G. Könnecke, M. Heise, *J. pr. Chem.* **9** 232 (1959)
- 58) W. R. Longworth, P. H. Plesch, *Proc. Chem. Soc.* **1958** 117
- 59) E. L. Muettert (du Pont), *USP* 2,856,370; *C.A.* **53** 2683 (1959)
- 60) A. K. Schneider (du Pont), *USP* 2,795,571, *C.A.* **51** 18699 (1957)
- 61) M. E. Pruitt, J. M. Baggett (Dow), *USP* 2,706,181~2; *C.A.* **49** 9325 (1955)
- 62) C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 690 (1956)
- 63) C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4787 (1956)
- 64) A. B. Borkovec, *J. Org. Chem.* **23** 828 (1958)
- 65) D. G. Stewart, E. T. Borrows (Petrochemicals), *BP* 793,065; *C.A.* **52** 19255 (1958)
- 66) D. G. Stewart, D. Y. Walden, E. T. Borrows (Shell), *USP* 2,870,100; *C.A.* **53** 5756 (1959)
- 67) P. E. Ebert, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **34** 157 (1959)
- 68) S. Kambara, M. Hatano, *J. Polymer Sci.* **27** 584 (1958)
- 69) G. Natta, P. Corradini, G. Dall'Asta, *C.A.* **50** 16279 (1956)
- 70) O. Wichterle, *Makromol. Chem.* **35** 174 (1960)
- 71) 井本, 化学 **15** 540, 736 (1960)
- 72) 由本, 緒方, 東洋レ集報 **13** 185 (1958)
- 73) 由本, 緒方, 高分子 **6** 462 (1957)
- 74) 古川, 小田, 工化 **55** 673 (1952)
- 75) W. E. Hanford, R. M. Joyce, *J. Polymer Sci.* **3** 167 (1948)
- 76) O. Wichterle, *Faserforsch. u. Textiltech.* **6** 237 (1955)
- 77) W. O. Ney jr., M. Crowther (Arnold Hoffman), *USP* 2,739,959; *C.A.* **50** 13504 (1956)
- 78) *BP* 749,332 (1956)
- 79) W. O. Ney Jr., W. R. Numny, C. E. Barnes (Arnold Hoffman), *USP* 2,638,463; *C.A.* **47** 9624 (1953)

- 80) C. E. Barnes, W. R. Nummy, W. O. Ney Jr., *USP* 2,806,841; *C.A.* **52** 3405 (1958)
- 81) N. Yoda, A. Miyake, *J. Polymer Sci.* **43** 117 (1960)
- 82) 桜井, 河野, 日化 12, 13 年会講演 (1959, 1960)
- 83) S. Schaaf, *Faserforsch. u. Textiltech.* **10** 224, 257, 328 (1959)
- 84) 伊藤, 日化 12 年会講演 (1959)
- 85) T. W. Campbell, A. C. Haven Jr., *J. Appl. Polymer Sci.* **1** 73 (1959)
- 86) R. J. W. Reynolds, E. J. Vickers (ICI), *BP* 766,347 (1957)
- 87) R. J. W. Reynolds, E. J. Vickers (ICI), *USP* 2,853,474; *C.A.* **53** 10042 (1959); *Can P* 549,347 (1957)
- 88) E. Stanley, M. Lit, *J. Polymer Sci.* **43** 453 (1960)
- 89) F. Eirich, H. Mark, *J. Coll. Sci.* **11** 748 (1956)
- 90) R. Robinson, *Tetrahedron* **5** 95 (1959)
- 91) D. J. Cram, K. R. Copecky, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2748 (1959)
- 92) E. J. Corey, *Tetrahedron Letters* **1959** (2) 1
- 93) 石井, 高分子 **9** 379 (1960)
- 94) Y. Minoura, M. Takebayashi, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4689 (1959)
- 95) M. S. Toy, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2613 (1960)
- 96) G. D. Jones, *J. Org. Chem.* **9** 484 (1944)
- 97) G. Natta, M. Farina, M. Peraldo, *J. Polymer Sci.* **43** 142 (1960)
- 98) P. Doty, R. D. Lundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4310 (1956)
- 99) M. Idelson, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3948 (1957)
- 100) J. C. Mitchell, A. E. Woodward, P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 3955 (1957)
- 101) D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2336 (1957)
- 102) P. Doty, R. D. Lundberg, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2338 (1957)
- 103) H. Weingarten, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 352 (1958)
- 104) D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, A. Elliott, *Makromol. Chem.* **35** 222 (1950)
- 105) 三枝, 化学 **14** 381,494 (1959)
- 106) D. H. Richards, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **55** 1644 (1959)
- 107) F. E. Bailey Jr., G. M. Powell, K. L. Smith, *Ind. Eng. Chem.* **50** 8 (1958)
- 108) K. L. Smith, R. van Clene, *Ind. Eng. Chem.* **50** 12 (1958)
- 109) H. Meerwein, U. Eisenmeyer, H. Matthiae, *Ann.* **550** 150 (1950)
- 110) F. G. A. Stone, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1950** 2755
- 111) E. T. Borrows, D. G. Stewart (Shell), *USP* 2,870,099; *C.A.* **53** 5756 (1959)
- 112) D. G. Stewart (Shell), *USP* 2,870,101; *C.A.* **53** 6682 (1959)
- 113) M. E. Pruitt, J. M. Baggett (Dow), *USP* 2,811,491; *C.A.* **52** 2454 (1958)
- 114) A. E. Gurgio, H. D. Ledbetter (Dow), *USP* 2,911,377; *C.A.* **54** 4050 (1960)
- 115) M. E. Pruitt, J. M. Baggett (Dow), *USP* 2,706,189; *C.A.* **49** 9326 (1955)
- 116) N. G. Gaylord, H. F. Mark, *Linear and Stereoregular Addition Polymers* p. 305 (1959) Interscience.
- 117) F. B. Jones, P. B. Stickney, *J. Polymer Sci.* **26** 81 (1957)
- 118) 石田, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 924 (1960)
- 119) M. S. Malinovskii, A. G. Yudasina, *C.A.* **54** 8772 (1960)
- 120) J. A. Blanchette (Monsano), *USP* 2,916,463; *C.A.* **54** 6199 (1960)
- 121) L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkky, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1107 (1957)
- 122) 川崎, 古川, 鶴田他, 工化 **63** 871 (1960)
- 123) J. D. Bartheson, *USP* 2,792,375; *C.A.* **51** 12545 (1957)
- 124) 川崎, 古川, 鶴田他, 工化 **63** 868 (1960)
- 125) M. Korach, *USP* 2,916,462; *C.A.* **54** 5161 (1960)
- 126) 石田, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 727,731 (1960)
- 127) 石田, 村橋, *J. Polymer Sci.* **40** 571 (1959)
- 128) J. M. Baggett, M. E. Pruitt (Dow), *usp* **2**, 871,219; *C.A.* **53** 8708 (1959)
- 129) *BP* 477,843
- 130) A. Noshay, C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **34** 165 (1959)
- 131) Narracott, *British Plastics* **26** 120 (1953)
- 132) 桑村, 高分子化学 **17** 175 (1950)
- 133) E. O. Klug (Hercules), *USP* 2,895,931; *C.A.* **53** 18548 (1959)
- 134) J. A. Hudy (Hercules), *USP* 2,895,924; *C.A.* **53** 18545 (1959)
- 135) E. W. Cronin, *Mod. Plastics* **34** 150 (1957)
- 136) A. C. Farthing, *J. Appl. Chem.* **8** 188 (1958)
- 137) A. C. Farthing, R. J. W. Reynolds, *J. Polymer Sci.* **12** 503 (1954)
- 138) A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.* **1955** 3648
- 139) T. W. Campbell, *J. Org. Chem.* **22** 1029 (1957)
- 140) 神原, 旋野, 工化 **59** 77 (1956), **60** 1535 (1957), 904 (1958), **62** 290 (1959)
- 141) A. C. Farthing (ICI), *BP* 723,777; *C.A.* **49** 15286 (1955)
- 142) G. B. Feild, W. H. Markwood, G. M. Taylor (Hercules), *USP* 2,722,340; *C.A.* **50** 2991 (1956)
- 143) G. E. Hulse (Hercules), *USP* 2,722,520; *C.A.* **50** 3009 (1956)
- 144) R. H. Ralston (Hercules), *USP* 2,722,492; *C.A.* **50** 9788 (1956)
- 145) T. W. Campbell (du Pont), *USP* 2,855,386;

- C.A. **53** 2683 (1959)
- 146) W. M. Schilling (Hercules), *GP* 959,949; C.A. **53** 14582 (1959)
- 147) W. M. Schilling (Hercules), *USP* 2,909,492, C.A. **54** 2811 (1960)
- 148) R. F. Goddu (Hercules), *USP* 2,905,647; C.A. **54** 2811 (1960)
- 149) M. M. Koton, N. A. Glukhov, A. N. Baburina 他, C.A. **54** 10988 (1960)
- 150) P. B. Moseley (Hercules), *USP* 2,913,464; C.A. **54** 6192 (1960)
- 151) W. M. Schilling (Hercules), *BP* 769,116; C.A. **51** 9215 (1957)
- 152) M. Y. Etienne, *Kunststoffe* **47** 119 (1957)
- 153) M. Y. Etienne, *Angew. Chem.* **69** 187 (1957)
- 154) H. Schnell, J. Nentuig 他 (Bayer), *BP* 789,415; C.A. **52** 10641 (1958)
- 155) H. Schnell, J. Nentuig 他 (Bayer), *GP* 1,027,178; C.A. **54** 9366 (1960)
- 156) H. Schnell, J. Nentuig 他 (Bayer), *USP* 2,917,468; C.A. **54** 8154 (1960)
- 157) K. Raichle, H. Schnell 他 (Bayer), *GP* 1,023,227; C.A. **54** 5165 (1960)
- 158) H. Meerwein, *Angew. Chem.* **59** 168 (1948)
- 159) 庄野, 辻野, 八浜, 工化 **61** 1347 (1958)
- 160) E. J. Goldberg (du Pont), *USP* 2,906,738; C.A. **54** 2810 (1960)
- 161) 八浜, 庄野, 大阪大学報告 **9** (361) 229 (1959)
- 162) V. A. Engelhardt (du Pont), *USP* 2,691,038; C.A. **49** 1372 (1955)
- 163) P. R. Curstin, O. W. Cars, *USP* 2,811,512; C.A. **52** 2452 (1958)
- 164) J. P. Wilkins (du Pont), *USP* 2,764,559; C.A. **51** 4053 (1957)
- 165) D. A. Barr, J. B. Rose, *J. Chem. Soc.* **1954** 3766
- 166) A. V. Topchiev, B. A. Krentsel, Yu A. Gol'd-farb; C.A. **53** 20028 (1959)
- 167) J. G. M. Bremmer (ICI) *USP* 2,543,685; C.A. **45** 7603 (1951)
- 168) J. Grimley, A. K. Holliday, *J. Chem. Soc.* **1954** 1215
- 169) G. T. Vaala, R. B. Carlin (du Pont), *USP* 2,385,661; C.A. **40** 244 (1946)
- 170) W. F. Gresham (du Pont), *USP* 2,394,910; C.A. **40** 3022 (1946)
- 171) W. F. Gresham (du Pont), *USP* 2,395,265; C.A. **40** 3010 (1946)
- 172) D. J. Loder, W. F. Gresham (du Pont), *USP* 2,497,315; C.A. **44** 5642 (1950)
- 173) T. L. S. Cairns, D. M. Mc Queen (du Pont), *USP* 2,436,138; C.A. **42** 2884 (1948)
- 174) G. T. Vaala, R. B. Carlin (du Pont), *USP* 2,385,661, C.A. **40** 244 (1946)
- 175) A. A. Sterepikheev, A. V. Volokhina, C.A. **49** 15860 (1955)
- 176) F. G. Ponomarev 他, C.A. **54** 12633 (1960)
- 177) K. Bodenbenner (Bayer) *Ger. P.* 1,027,400; C.A. **54** 21268 (1960)
- 178) A. K. Schneider (du Pont), *USP* 2,795,571; C.A. **51** 18699 (1957)
- 179) H. Frommelt, *Angew. Chem.* **69** 148 (1957)
- 180) T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 998,1003 (1948)
- 181) T. L. Gresham, J. E. Jansen (Goodrich), *USP* 2,449,990; C.A. **43** 1053 (1949)
- 182) T. L. Gresham, J. E. Jansen (Goodrich), *USP* 2,526,554; C.A. **45** 2500 (1951)
- 183) J. E. Jansen, W. L. Bzears (Goodrich), *USP* 2,568,635; C.A. **46** 3557 (1952)
- 184) A. B. Japs (Goodrich), *USP* 2,568,636; C.A. **46** 3557 (1952)
- 185) J. E. Jansen (Goodrich), *USP* 2,623,070; C.A. **47** 3039 (1953)
- 186) F. E. Kung (Goodrich), *USP* 2,361,036; C.A. **39** 2080 (1945)
- 187) J. R. Caldwell (Eastman), *USP* 2,455,731; C.A. **43** 2032 (1949)
- 188) H. E. Zaugg, *Organic Reactions* **8** 305 (1954)
- 189) W. H. Carothers, G. L. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 711 (1930)
- 190) W. H. Carothers, *Chem. Rev.* **8** 353 (1931)
- 191) J. W. Hill, W. A. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **55** 5031 (1933)
- 192) F. J. van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 455 (1934)
- 193) R. P. Linstead, H. N. Rydon, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1955
- 194) D. M. Young, F. Hostettler, R. W. Laughlin (UCC), *USP* 2,878,236; C.A. **53** 12744 (1959)
- 195) D. M. Young, F. Hostettler, C. F. Horn (UCC), *USP* 2,890,208; C.A. **53** 18546 (1959)
- 196) F. Hostettler, L. C. Shriner (UCC), *USP* 2,914,556; C.A. **54** 8586 (1960)
- 197) 橋本, 化学 **13** 495 (1958)
- 198) E. Hollo, *Ber.* **61** 895 (1928)
- 199) J. W. Hill, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 925 (1935)
- 200) D. B. Pattison (du Pont), *USP* 2,870,097; C.A. **53** 8709 (1959)
- 201) K. Bodenbenner, *Ann.* **623** 183 (1959)
- 202) H. Bestian, K. Karrenbauer (Hoechst), *GP* 915,743; C.A. **52** 11471 (1958)
- 203) Badisch Anilin u. Soda Fabrik, *BP* 784,059; C.A. **52** 5034 (1958)
- 204) H. Bestian, *Angew. Chem.* **62** 451 (1950)
- 205) C. F. Gibbs, C. S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 1137 (1935)
- 206) E. R. Lavagnino, R. R. Chaunette, W. N. Canon, E. C. Kornfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 2609 (1960)
- 207) J. W. Hill, W. H. Carothers, *J. Am. Chem.*

- Soc. **55** 5023 (1933)
- 208) R. W. Holley, A. D. Holley, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2129 (1949)
- 209) H. K. Hall jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** 6404 (1958)
- 210) 村橋, 結城, 纖維科学研年報 **10** 88, 93, 96 (1957), **11** 50 (1958)
- 211) 早乙女, 伊藤, 日化 13 年会講演 (1960)
- 212) W. B. Black, H. G. Clark (Chemstrand), *USP* 2,912,415; C.A. **54** 2810 (1960)
- 213) R. Leimu, J. I. Jansen, C.A. **41** 769 (1947)
- 214) A. B. Meggy, *J. Chem. Soc.* **1956** 1444
- 215) A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 289 (1960)
- 216) A. Hamann, *GP* (East) 11,086; C.A. **53** 1827 (1959)
- 217) A. Schäffler, W. Ziegenbein, *Chem. Ber.* **88** 1374, 1906 (1955)
- 218) Z. A. Rogovin, E. Khaït 他, C.A. **42** 4939 (1948)
- 219) S. Landa, J. Prochazka, *Chem. Listy* **37** 158 (1943)
- 220) J. Procházka, *Chem. Listy* **37** 208 (1943)
- 221) F. Somlo, O. Giolitti, *It. P* 536,475; C.A. **54** 2821 (1960)
- 222) M. P. Kozina, S. M. Skuratov, C.A. **54** 284 (1960)
- 223) N. L. Cox, *J. Polymer Sci.* **3** 85, 167 (1948)
- 224) A. Müller, R. Pflüger, *Kunststoffe* **50** 203 (1960)
- 225) H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1209 (1960)
- 226) R. Hill, *Fibers* **18** 402 (1957)
- 227) Inventa A. G., *Swiss P* 270,546; C.A. **46** 780 (1952)
- 228) " *ibid.* 276, 924; C.A. **46** 7370 (1952)
- 229) " *ibid.* 280, 367; C.A. **47** 351 (1952)
- 230) E. Dyer, H. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 672 (1957)
- 231) O. Sundén, *Swed. P* 148,559; C.A. **50** 2679 (1956)
- 232) M. Crowther, W. R. Nummy, *USP* 2,806,839; C.A. **52** 3405 (1958)
- 233) E. K. Drechsel (Am. Cyanamid), *USP* 2,806,017; **52** 792 (1958)
- 234) W. Hechelhammer (Bayer), *GP* 880,654; C.A. **52** 9655 (1958)
- 235) A. V. Volokhina, C.A. **54** 10382 (1960)
- 236) A. V. Tobolsky, F. Leonard, G. P. Roeser, *J. Polymer Sci.* **3** 604 (1948)
- 237) F. S. Dainton, J. A. Davies, P. P. Manning, S. A. Zabir, *Trans. Faraday Soc.* **53** 813 (1957)
- 238) A. V. Tobolsky, B. Baysal, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1757 (1953)
- 239) F. O. Davis, E. M. Fettes, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2611 (1948)
- 240) R. B. Whitney, M. Calvin *J. Chem. Phys.* **23** 1750 (1955)
- 241) J. G. Affleck, G. Dougherty, *J. Org. Chem.* **15** 865 (1950)
- 242) 大田, 化学の領域 **7** 756 (1953)
- 243) C. C. J. Culvenor, W. Davies, M. S. Heath, *J. Chem. Soc.* **1949** 282
- 244) 大田, 大井, 日化 **75** 985 (1954)
- 245) H. R. Snyder, J. M. Stewart, J. B. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2672 (1947)
- 246) D. S. Tarbell, D. P. Harnish, *Chem. Rev.* **49** 1 (1951)
- 247) 古川, 野村, 小田, 工化 **55** 671 (1952)
- 248) H. R. Snyder, W. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 217 (1948)
- 249) C. S. Marvel, E. D. Weil, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 61 (1954)
- 250) 古川, 野村, 小田, 工化 **56** 184 (1953)
- 251) A. Noshay, C. C. Price, *Univ. Microfilm* 59-4649
- 252) R. W. Bost, M. W. Conn, *Ind. Eng. Chem.* **25** 526 (1933)
- 253) R. W. Bost, M. Conn, *Ind. Eng. Chem.* **23** 93 (1931)
- 254) V. V. Korshak, A. S. Sultanov, A. A. Abduvaliev, C.A. **54** 12642 (1960)
- 255) 秋吉, 麻生, 田中, 工化 **63** 541 (1960)
- 256) L. Shechter, J. Wynstra, R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1107 (1957)
- 257) L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **48** 86, 94 (1956)
- 258) M. H. Palomaa, U. Toukola, *Ber.* **66** 1629 (1933)
- 259) F. E. King, *J. Chem. Soc.* **1949** 1318
- 260) C. C. Price (Hercules), *USP* 2,895,921; C.A. **54** 16011 (1960)
- 261) R. F. Goddu (Hercules), *USP* 2,895,922; C.A. **54** 16011 (1960)
- 262) E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, *J. Polymer Sci.* **19** 455 (1956)
- 263) 岡村, 林, 中村, 西井, 放射線化学討論会 (1960)
- 264) 岡村, 林, 高分子討論会 (1960)
- 265) 北西, 林, 岡村, 放射線化学討論会 (1960)
- 266) M. Szwarc, *Chem. & Ind.* 1589 (1958)
- 267) G. E. Ham, *J. Polymer Sci.* **40** 569 (1959)
- 268) A. E. Gurgiolio (Dow), *USP* 2,934,505; C.A. **54** 16918 (1960)
- 269) A. E. Gurgiolio (Dow), *USP* 2,933,459; C.A. **54** 16922 (1960)
- 270) W. L. Bressler, A. E. Gurgiolio (Dow), *USP* 2,917,470; C.A. **54** 20329 (1960)
- 271) F. E. Bailey, Jr., J. T. Fitzpatrick (UCC), *USP* 2,941,963; C.A. **54** 20347 (1960)
- 272) M. F. Sorokin, L. G. Shode, C.A. **54** 15994 (1960)
- 273) W. J. Murbach, A. Adicoff, *Ind. Eng. Chem.* **52** 772 (1960)
- 274) 古川, 三枝, 川崎, 三瀬, 有機合成化学研究発表講演会 (1960)
- 275) G. Natto, G. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4742,5511 (1960) *makromol Chem.* **39** 243 (1960)
- 276) A. M. Eastham, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **2**, 18 (1960)
- 277) F. E. Bailey Jr., H. G. France, *J. Polymer Sci.* **45** 243 (1960)
- 278) W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1502 (1960)
- 279) H. Meerwein 他, *J. pr. Chem.* **154** 83 (1939)
- 280) C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2910 (1959)