

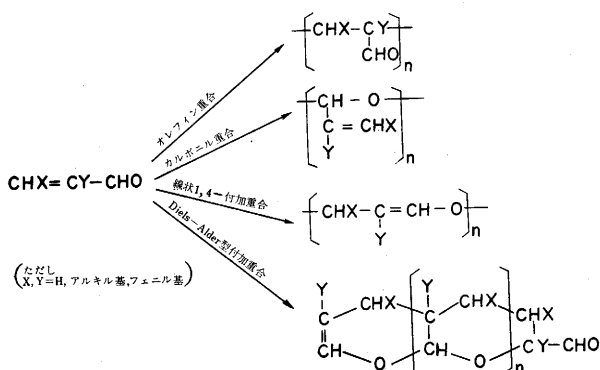
不飽和アルデヒドの重合

中 島 利 誠

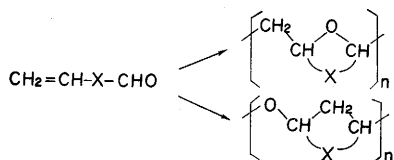
アクリロイン、メタクリロイン、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒドなどの代表的不飽和アルデヒドの重合を、オレフィン重合、カルボニル重合、1, 4-付加重合に分け、その現況を紹介した。ラジカル重合、放射線重合ではオレフィン重合が起こる。イオン重合では、触媒、溶媒、温度のいかにによりオレフィン重合、カルボニル重合が起こる。選択的 1, 4-付加重合は現在まで成功していない。生成ポリマーの応用面についても若干の紹介を試みた。

1. 緒言

アクリロインで代表される共役不飽和アルデヒドは、反応性の異なるオレフィン二重結合とアルデヒド基が共役した構造を持っているため、その重合に当たっては第 1 図のようなオレフィン重合、カルボニル重合、線状 1, 4-付加重合および環状 1, 4-付加重合 (Diels-Alder 型付加重合) の 4 種類の反応が起こり得る。また、非共役



第 1 図 共役不飽和アルデヒドの重合形式



第 2 図 非共役不飽和アルデヒドの環化重合

不飽和アルデヒドの重合では、オレフィン重合、カルボニル重合の外に第 2 図のような環化重合も起こり得る。不飽和アルデヒドの重合そのものは、古くから研究されていたが、これら多くの重合形式の存在を考慮した上での選択重合の研究は、やっとその緒についたばかりである。アクリロインの重合に関しては、すでにすぐれた総説¹⁾も多いが、上記の意味での解説は今までになされていない。この研究は、学問的には高分子合成化学者の夢の一つである選択重合性の解明に関係し、工業的には、

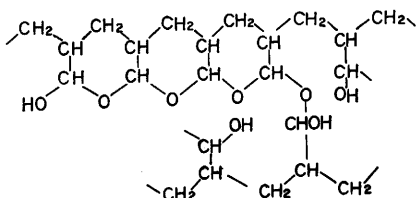
近時、話題になっている反応性高分子の合成にも関係するので、不飽和アルデヒド全般にわたり、重合の現況を紹介し、あわせてこれら生成ポリマーの利用面についても若干の紹介を試みたいと思う。

2. オレフィン重合

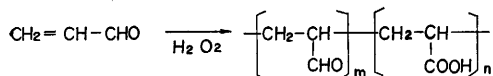
従来、不飽和アルデヒドの重合は、すべてこのオレフィン重合のみが起こるものとされていたし、またオレフィン重合に関する報文、特許は圧倒的に多い。ラジカル触媒を用いた場合に、この種の反応が起こるのであるが、イオン触媒を用いた場合にも起こり得て、モノマーの種類によってはイオン触媒によってのみ重合を起こすものもある。

Borisova²⁾ は簡単な MO-LCAO 分子軌道法を用いて、アクリロインおよび 4 種のラジカル (CH=CHO \cdot , CH=CHCH $_2\cdot$, CH $_2\cdot$, O \cdot) との間で起こり得るすべての反応についてエネルギーを計算し、ラジカル重合により生成するポリアクリロインの理論的にもっとも起こり得る構造は、オレフィン重合物であるとしたが、実際にアクリロイン、メタクリロインをラジカル重合させるとオレフィン重合物が得られる。この場合、アルデヒド基に起因する架橋反応が起こり、不融不溶性のポリマーになる場合が多く、これを避けるために、反応率を低く抑えたり、重合系に 1 級アルコール³⁾、2 級アルコール⁴⁾、さらに広く、酸またはオキシ化合物を添加する方法⁵⁾、水-アルコール混合溶媒系で重合する方法⁶⁾、亜硫酸触媒で重合させ、生成したポリアクリロインを亜硫酸付加物として取り出す方法^{7), 8), 9)}などが採られている。また重合後にオキシム化、アセタール化¹⁰⁾したり、亜硫酸水溶液で処理して可溶化¹⁰⁾させている例もある。このポリアクリロインの亜硫酸付加物はビニルモノマーの重合、共重合時の乳化剤としてもすぐれている^{11), 12), 13)}。過酸化水素を用いて、可溶性ポリアクリロインを得ている例¹⁴⁾があるが、これは第 4 図のように一部のアルデヒド基が酸化されてカルボキシル基になった

ものである。この場合、アルデヒド基とカルボキシル基の比率は広い範囲にわたって変えられるとのことである。この外、触媒系に吸着剤⁶⁾、銀、鉄、銅のイオン¹⁵⁾、多価金属塩とケレート剤¹⁰⁾を添加して触媒効果を上げている例などもある。



第3図 ラジカル重合により得られたポリアクロレインの推定構造



第4図 過酸化水素を用いた可溶性ポリアクロレインの合成

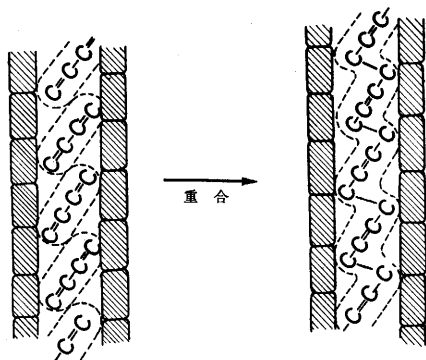
メタクロレインの場合はアクロレインの場合よりも架橋を起しにくい、これはメタクロレインのメチル基がアルデヒド基の保護作用を示すためである¹⁶⁾。

α -置換アクロレインとしてはメタクロレインの外に第1図における $X=\text{H}$, $Y=\text{Cl}$ のクロルアクロレイン, $X=\text{H}$, $Y=\text{OH}$ のピルブアルデヒドおよび $X=\text{H}$, $Y=\text{C}_6\text{H}_5$ のアトロープアルデヒドなどがあるが、これらのものについての重合例は知られていない。

β -置換アクロレインであるクロトンアルデヒド ($X=\text{CH}_3$, $Y=\text{H}$) およびシンナムアルデヒド ($X=\text{C}_6\text{H}_5$, $Y=\text{H}$) は内部二重結合を持つオレフィンの一般的性質としてラジカル重合しにくいことが知られている¹⁷⁾が、実際にラジカル触媒によるこれらの単独重合例は知られていない。

Joliot はラジウム塩や放射性トリウム-ベリリウム混合物より得られる中性子線によりアクロレインを重合させた¹⁸⁾。Henglein, Schnabel, Schulz らは Co^{60} の γ 線でアクロレインを重合させ、塊重合では亜硫酸水溶液にも不溶の架橋ポリマーしか得られなかったが、水溶液中の重合では亜硫酸に可溶のポリマーを得た。重合速度はモノマー濃度の一次、線量率の0.6次に比例した。溶液重合速度は次の順にしたがって大きくなった。アセトン、ジオキサン<クロロホルム、メタノール<*i*-プロピルアルコール<水。とくに水溶液では塊重合の10倍もの速度を有した¹⁹⁾。戸井、八浜氏らもアクロレインの Co^{60} による γ 線重合を行ない、ベンゼン-メタノール混合溶媒系での重合で、ジオキサン、ピリジン、フェノールなどに可溶のポリマーを得ている²⁰⁾。かれらはこの可溶性ポリマーをヒドロキシルアミンと反応させ、ポリオ

キシムの窒素含量から約51%のアルデヒド基が遊離のまま存在しているとした。また、Campanile はポリアクロレイン-亜硫酸付加物の存在下、水溶液中でアクロレインを X 線で重合させ、カセイソーダ、亜硫酸水溶液に溶けるポリマーを得た。かれはメタクロレインについても行なっている²¹⁾。これらのポリマーはいずれもオレフィン重合物とその主成分をなしていると思われるが、アクロレインの放射線重合では、低温になるほど、オレフィン重合が起こりやすくなるという林らの実験例²²⁾もある。アクロレインの放射線重合での異色は White の研究²³⁾であろう。かれはブタジエンの尿素包接化合物を -78°C で固相重合させ、全トランス-1, 4-ポリマーを得たが、これに関しては第5図のような考え方をしている。すなわち、尿素は包接化合物形成時に蜂の巣状に長い六角形の孔を残して配列し、単位胞は尿素6分子からなり、孔の長さは 11.1 \AA 、その直径は最大 6 \AA 、最小 5 \AA であり、包接された分子はトンネル内で固定された

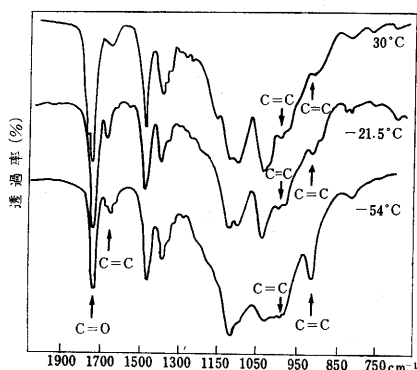


第5図 尿素包接化合物の放射線固相重合

位置を持ち、分子回転は起こさない、包接されたブタジエン分子は一定の配置を保ったまま、重合を起こし、立体規則性ポリマーになったとするものである。かれは同じ考えからアクロレインの尿素包接化合物を重合させた。目的はアクロレインの1, 4-付加重合にあつたとも思われるが、結果的には、エーテル結合、水酸基、ビニル基、カルボニル基を持った不融不溶性の架橋ポリマーを得たに過ぎず、この原因がトンネル内でのアクロレインの配列様式にあつたか、反応条件にあつたかについては論じていない。

イオン触媒による重合では、第1図に示したすべての重合形式が起こり得るのであるが、触媒はもとより、重合温度、重合溶媒の選択によっても、重合の選択性をかなり持たせることができる。一般に弱塩基触媒を用いて、比較的高温で重合させると、オレフィン重合物を得られる。Gilbert と Donleavy はカセイソーダ水溶液を触媒としてアクロレイン²⁴⁾、メタクロレイン²⁵⁾を重合させ、これらのオリゴマーを得ているが、この構造はオレ

フィン重合物である。有機ホスフィン^{41, 26)~29)}, 有機アルシン^{27), 28)}, 有機ホスファイト^{27), 28)}, ナトリウム, カリウム, セシウム, マグネシウムの亜硝酸塩^{30), 31)}, 銀, 銅, セシウム, ベリリウム, 水銀, 鉛, 錫の酸化物^{57), 32)}, ピペリジン^{33)~35)}, トリアルキルアミン^{33)~35)}, ナトリウム, カリウムのシアン化物³⁶⁾などを用いた重合はオレフィン重合物が主成分と考えられる。この場合, 重合温度が高くなるほどオレフィン重合の選択性が大きくなる³⁷⁾。いま, ジメチルホルムアミド溶媒, シアン化ナトリウムを触媒としたメタクロレインの重合の場合について, 重合温度と生成ポリマー構造の関係を赤外線吸収スペクトルと比較すると第6図のようになる。重合温度が下がるにつれて生成ポリマー中のアルデヒド基が減り, オレフィン含量の増すことがわかる。



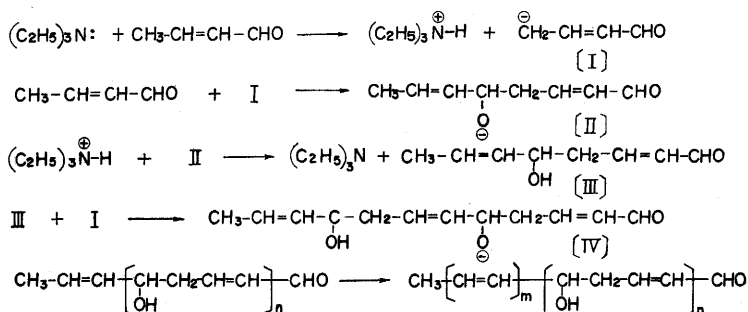
第6図 ポリメタクロレインの赤外線吸収スペクトル

クロトンアルデヒド, シナムアルデヒドは内部二重結合を持ったオレフィンとして, その重合ははなはだ興味深い。内部二重結合を持ったオレフィンの重合は, 置換基の立体障害のため, 重合しにくいことは前にも述べた通りであるが, 重合系が液体状態で, 高圧下では, モノマーの生長末端への距離を接近させることになり, 重合しやすくなる¹⁷⁾ことが考えられる。また, イオン重合の場合にも強い極性基の効果が, 立体障害に打ちかって, 重合することがある。クロトンアルデヒドの重合については, ほとんど解説されていないので, 少し詳しく紹介する。

クロトンアルデヒドの重合は Degering と Stoudt らの研究³⁸⁾が最初であろう。トリエチルアミンを5%用いて, クロトンアルデヒドを 110°C, 96 時間反応させ, 分子量 350 のオリゴマーを得ている。構造についてのくわしい記載が無いが, 性質が同じ条件でアセトアルデヒドから得られたポリマーと同じであったということから, この場合は後述する転位重合が起こった可能性があ

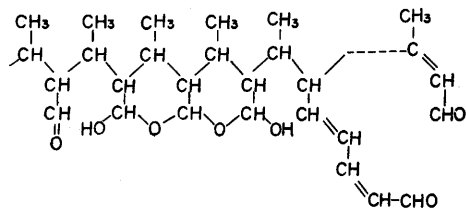
る。Klaassens と Gisolf らは高圧下の塊重合を行なっている³⁹⁾。10,000 気圧で加熱し出して, 275°C になったとき, 急に系の温度が下がったという。生成ポリマーはもろく, 140°C でも軟化しなかった。井本, 太田, 松原氏らはクロトンアルデヒドの高圧重合を再検討し, 250~1800 kg/cm² の高圧下, トリエチルアミンを触媒とし, 100~400°C の温度範囲で, 20~80 時間反応させ, 融点 70~87°C, 分子量 100~282 の黄褐色から黒褐色のオリゴマーを得た⁴⁰⁾。圧力の影響はあまり見られず, 100°C 以下では重合せず, 350°C 以上ではポリマーが分解した。その間の温度では反応温度の高いほど, 反応時間の長いほど分子量が増した。以上より, この反応は逐次反応であり, ポリマー中に触媒に基因する窒素が含まれていないこと, 赤外線吸収スペクトルよりアルデヒド基, 水酸基の存在が認められ, エーテル結合が無いことなどより, 次の反応機構による転位重合を提唱した。

祖父江, 斎藤氏らはフッ化ホウ素エーテラート触媒を用いたクロトンアルデヒドの常圧重合を行ない, 動力学的検討を行なった⁴¹⁾。重合速度は触媒濃度の一次に比例し, モノマー濃度の大きいときはモノマー濃度の二次に比例, モノマー濃度の小さいときはモノマー濃度の逆数の対数に比例した。重合温度に対する依存性も大きく, 0°C 以下では, 温度が下がるにつれ, 重合速度は著しく減少した。生成ポリマーは黄褐色のエタノール可溶部と黒褐色のエタノール不溶部であり, 20°C におけるエタノール可溶部は $[\eta]=0.02\sim0.035$ であった。生成ポリマーの赤外線吸収スペクトルより, この重合はオレフィン重合によるものと結論した。Koral はトリブチルホスフィン, トリプロピルホスフィン触媒を用いてクロトンアルデヒドを重合させた⁴²⁾。いずれの触媒でも重合速度



は変わらず, 触媒濃度, モノマー濃度を大きくしても, 重合速度が増すのみで, 生成ポリマーの分子量は変わらなかった。重合温度の高いほど重合速度は大きく, 分子量は重合率とともに増大したが, 重合率 30% 以上では約 2000 ではほぼ一定となった。生成ポリマーの赤外線吸収スペクトルから, カルボニル基, 共役カルボニル基, 水酸基, エーテル結合, 不飽和結合の存在が認められ, 赤外線吸収スペクトルの比較より共役カルボニルの 80%

以上は単共役カルボニルであることがわかった。オキシム化によるアルデヒド基の定量より、理論値の 33% が得られた。以上より重合はオレフィン重合であり、第 7 図の構造が推定された。筆者らの行なったクロトンアルデヒドの重合でもジメチルホルムアミド溶液中でのシアン化ソーダ触媒の場合、 $-21 \sim +30^\circ\text{C}$ の範囲で $[\eta] = 0.03$ の有機溶媒可溶の黄色固体ポリマーを得ている⁴³⁾。



第 7 図 ポリクロトンアルデヒドの推定構造

3. カルボニル重合

カルボニル重合はイオン触媒によってのみ得られている。アクロレイン、メタクロレインのイオン触媒による重合は前にも触れたが、かなり古くから行なわれており、生成ポリマーの性質がラジカル重合物と異なっていることは知られていたが、これがカルボニル重合によるものであるかどうかは、選択的カルボニル重合物ができるまでわからなかった。Schulz はフッ化ホウ素エーテラートをを用いてアクロレインの重合を行ない、アルデヒド含量の少ない生成ポリマーを得たが⁴⁴⁾、この時にはカルボニル重合の可能性には言及しなかった。Andreeva, Koton, Kovaleva らはアクロレイン、メタクロレイン、エチルアクロレインをフッ化ホウ素ガスを触媒として低温重合させた⁴⁵⁾。重合速度は置換基の大きくなるにしたがって減少し、水分の添加は重合速度を増大させたが、分子量の低下をきたした。生成ポリマーの構造はむしろオレフィン重合物としている。筆者らはフッ化ホウ素エーテラートを触媒としてメタクロレインの重合を行なった⁴⁶⁾。重合温度の高いほど、重合速度は増大したが、生成ポリマーの分子量は減少し、カルボニル重合性も低下し、 30°C のときで、ほぼ 40% であった。しかし、いずれにしても、フッ化ホウ素エーテラート触媒では選択的オレフィン重合物は得られなかった。Schulz, Passmann らは、ナトリウム、ナトリウム・ナフタリンその他の塩基触媒を用いてアクロレインを重合し、生成ポリマーの赤外線吸収スペクトル、フェニルヒドラゾンの合成、水素添加および水素添加物の加水分解よりプロピオンアルデヒドの生成することなどより、生成ポリマーがカルボニル重合物を主成分としたポリマーであることを初めて確認した⁴⁷⁾。鍵谷、住友、藤本、福井氏らは各種有機金属触媒のカルボニル重合に対する選択性の序列が定性的に炭素、金属結合のイオン性の序列と一致すること、ア

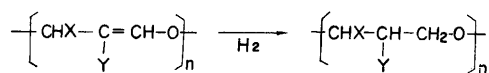
ルキル基の異なる有機リチウム触媒のカルボニル選択重合性は、アルキル基がメチル、*n*-ブチル、*t*-ブチルと変わるにつれて減少すること、溶媒のカルボニル重合の選択性に及ぼす影響は、テトラヒドロフラン、エーテル、*n*-ヘプタンの順に減少すること、ポリアクリロニトリルなどの含窒素化合物を有機リチウム溶液で処理した触媒が重合活性の大きくなることを認めた⁴⁸⁾。このことはトリエチルアルミニウム触媒によるメタクロレインの重合の際、ピリジン溶液重合では、重合活性も大きくなり、不飽和度の高いポリマーが得られる筆者らの結果⁴⁶⁾とも関連して興味深い。また、田中、中村、島崎氏らは、各種アルカリ金属化合物のカルボニル選択重合性を検討し、その選択性がナトリウム、リチウム、カリウムの順に減少すること指摘している⁴⁹⁾。メタクロレインの場合はアクロレインに比してカルボニル重合性が小さく、テトラヒドロフラン中、カリウム・ナフタレンを用いた重合では、重合温度 -78°C でもカルボニル重合性はほぼ 70% である⁵⁰⁾。

クロトンアルデヒド、シナムアルデヒドのカルボニル重合性についてはいまだわかっていない。

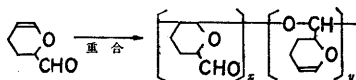
ベンズアルデヒドは不飽和アルデヒドの一種であり、ビニルモノマーのスチレンに対応するアルデヒドであるが、現在まで、この単独重合例は無い。ただ、ジメチルケテンとの共重合物がジエチル亜鉛触媒⁵¹⁾、ブチルリチウム触媒⁵²⁾で得られている外、Friedel-Crafts 触媒でトリオキサンとの共重合物⁵³⁾が、フッ化ホウ素触媒下スチレンとの共重合物⁵⁴⁾が作られている。スチレンとの共重合においては、ベンズアルデヒドの反応性はブチルアルデヒドの反応性よりも大きいといわれている。

4. 1, 4-付加重合

1, 4-付加重合には第 1 図にも示したように、線状 1, 4-付加重合と Diels-Alder 型付加重合がある。Koton, Andreeva, Getmanchuk らアクロレインをベンゼン溶媒下にナトリウム触媒を用いて、 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ で重合させたところ、不飽和度の高いポリマーを得、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴吸収スペクトルより、このポリマーがジエン型重合により生成したものと推定した⁵⁵⁾。筆者らはメタクロレインのナトリウム・ナフタリン触媒による重合で反応温度を上げた場合、1, 4-付加重合の起こる率が増えることを、生成ポリマーの赤外線吸収スペクトルより論じた⁵⁰⁾。この種のポリマーができれば、水素添加することによりポリトリメチレンオキシド誘導体が得られるはずであるから確認できるはずであるが、今まで選択的 1, 4-重合物が得られた確証は無い。



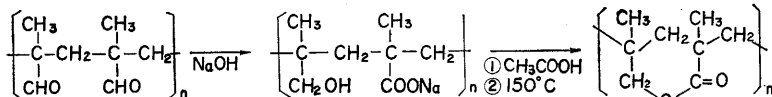
Diels-Alder 型付加重合については、古く Scherlin, Berlin, Sserebrennikowa, Rabinowitsch らが、アクロレインの熱重合の際に提唱したが、その確証はされていない。この類似の構造がオレフィン重合物のアルデヒド基の閉環反応によってもできる(第3図参照)。この二者の違いは末端基にある。アクロレイン、メタクロレインはヒドロキノンの存在下に加熱すると Diels-Alder 反応により二量化してジヒドロピランカルボキシアルデヒドおよびそのジメチル誘導体になるが、この化合物もビニルエーテルとアルデヒド基を持っているため、これら



の選択重合が考えられる。Koral はトリブチルホスフィン、トリエチルアルミニウム、フッ化ホウ素エーテラートおよびヨウ素を触媒とし、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボキシアルデヒドの重合を行ない、生成ポリマーのスペクトルの吸収強度の比較より、それぞれ y/x の値を 100, 15, 3 および $1/15$ としている⁵⁶⁾。

5. ポリ不飽和アルデヒドの応用

以上、不飽和アルデヒドの重合について概説したが、生成ポリマーが何に役立つかということも大切なことである。まず、オレフィン重合物から説明すると、反応性のアルデヒド基を活かして、有機中間体^{3), 30)}として用いられる。またポリビニルアルコールやアルキッド樹脂の架橋剤³⁾に用いられる。鞣皮剤³⁾にも役立つ。紙、接着剤、繊維、フィルムなどの変成剤^{3), 15)}にも用いられる。



亜硫酸で可溶化したポリアクロレイン水溶液に漂白したサルファイト紙を浸し、乾燥すると、見かけ、感じ、柔軟性は変えずに、耐折度、寸法安定性、耐加水分解性、湿潤強度を改善させることができる¹⁰⁾。メタノールでアセタール化したポリアクロレインは熱可塑性樹脂として使え、約 150°C で成形できる¹⁰⁾。ポリアクロレインの亜硫酸付加物が乳化剤に用いられることはすでに述べた通りである。ポリアクロレインのアルデヒド基を水素で還元して、アルコールとし、無水フタル酸、椰子油脂脂肪酸と反応させてアルキッド樹脂を製った後、尿素ホルマリン樹脂と混ぜて焼付け塗料に用いることも多い^{27), 28), 31), 37)}。また、還元したポリアルコールを可塑剤、塗布剤に用いることもある³⁰⁾。また木粉、珪藻土、煤煙、小麦粉、生石灰、酸化鉄などを重合時に入れておいて、ビニルポリマーの填剤に用いる³⁵⁾ときもある。またポリメタクロレインをカセイソーダで処理すると、Cannizza-

ro 反応が起こり、アルデヒド基がアルコールとカルボン酸になるが、生成したポリマー電解質は界面活性剤、土壌安定剤、繊維サイジング剤などに用いられる。さらに、このポリマー電解質を酸性にして加熱すると、不溶性の架橋ラクトンになる。この性質を利用して、防皺繊維、防縮羊毛、鑄造核心用結着剤⁵⁸⁾などに用いられる。

カルボニル重合物については、ポリマー中の二重結合が不飽和ポリエステルの場合と同様に働き、スチレンその他のビニルモノマーと共重合するので、このことを利用した各種の用途が考えられている。

Diels-Alder 型付加重合物は耐熱性が期待される。

6. 結言

以上、不飽和アルデヒドの重合の現況を述べ、最後に生成ポリマーの応用にも若干触れた。熱可塑性樹脂は成形はやさしいが、本質的に耐熱、耐薬品性が悪い。一方、熱硬化性樹脂は耐熱、耐薬品性は良いが、成形が難しい。ポリ不飽和アルデヒドは、本来、熱可塑性樹脂であるが、成形後、ポリマー中の官能基を反応させ架橋構造を持たせると、熱硬化性樹脂と同じになり、耐熱、耐薬品性が上がるので、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の中間物質といえる。また、反応中間体としての用途を考えるとき、原則的には有機化学反応におけるアルデヒド基、オレフィン結合の関与するすべての反応を行なわせて、より有用な化合物に変化させ得るから、広い利用面が期待される。現在の高分子合成の焦点は安定なポリマーの合成であるが、不安定な分解しやすいポリマーが得られたとすれば、この意味での利用価値もまた大きい。

線状 1, 4-付加重合物には、この意味での期待がかけられる。

終わりに、ご助言をいただいた永井芳男教授に深謝いたします。

なお、本文脱稿直前に Schulz の総説⁶⁰⁾を入手したが、これはポリアクロレインに関して、筆者と同じ思想のもとに書かれたものである。参照せられたい。

(1964年7月18日受理)

文 献

- 1) W. Kern, R. C. Schulz: *Angew. Chem.* **69**, 162 (1957)
R. C. Schulz *Kunststoffe* **47**, 303 (1957)
齋藤, 高橋 *生産研究* **13**, 70 (1961)
- 2) N. P. Borisova: *Zh. Strukt. Khim.* **3**, 613 (1962); *C. A.* **59**, 768 g
- 3) H. C. Miller, H. S. Rothrock: *U. S. P.* 2,657,192 (1953); *C. A.* **48**, 3723 e
- 4) R. L. Eifert, B. M. Marks: *Ger. P.* 1,081,231(1960) *Cl.* 39 c; *C. A.* **55**, 21673 d
- 5) R. F. Fischer: *U. S. P.* 3,079,357 (1963); *C. A.* **59**, 11683 c
- 6) E. I. du Pont de Nemours & Co.: *Brit. P.* 829,601 (1960); *C. A.* **54**, 13743 d

- 7) W. Albert: Ger. P. 1,060,599 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 6046 e
- 8) O. Schweitzer: Ger. P. 1, 062, 012 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 6925 h
- 9) K. H. Rink, O. Schweitzer: Ger. P. 1,138,546 (1962) Cl. 39 c; C. A. 58, 4661 b
- 10) Shell International Research Maatschappij N.V. Brit. P. 916,614 (1963); C. A. 58, 11534 a
- 11) W. Kern, R. C. Schulz 外: Ger. P. 1,062,937 (1959) Cl. 39 b; C. A. 55, 6932 c
- 12) W. Kern, R. C. Schulz 外: Ger. P. 1,076,372 (1960) Cl. 39 c; C. A. 55, 18178 f
- 13) H. Cherdron, R. C. Schulz 外: Makromol. Chem., 32, 197 (1957)
- 14) K. H. Rink: Ger. P. 1,071,339 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 9965 a
- 15) W. Göltner, P. Schlack: Ger. P. 1,081,670 (1960) Cl. 39 c; C. A. 55, 24106 b
- 16) M. M. Koton, I. V. Andreeva 外: Dokl. Akad. Nauk SSSR 144, 1091 (1962); C. A. 57, 11377 b
- 17) 村橋, 野桜: 化学増刊 13, “新しい高分子合成化学” p. 47 (1964) 化学同人
- 18) J. F. Joliot: Fr. P. 966,760 (1950); C. A. 46, 4850 e
- 19) A. Henglein, W. Schnabel, R. C. Schulz: Makromol. Chem. 31, 181 (1959)
- 20) 戸井, 八浜: 工化誌 62, 1924 (1959)
- 21) V. A. Campanile: U. S. P. 3,081,244 (1963) Cl. 204-154; C. A. 58, 11492 d
- 22) 田畑, 林: 放射線高分子化学 P. 207 日刊工業新聞社 (1963)
- 23) D. M. White: J. Am. Chem. Soc., 82, 5678 (1960)
- 24) E. E. Gilbert, J. J. Donleavy: J. Am. Chem. Soc., 60, 1911 (1938)
- 25) E. E. Gilbert, J. J. Donleavy: J. Am. Chem. Soc., 60, 1737 (1938)
- 26) Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G.: Brit. P. 763, 900 (1956); C. A. 51, 11761 d
- 27) E. C. Shokal: U. S. P. 2,840,617 (1958); C. A. 52, 16795 b
- 28) E. C. Shokal: U. S. P. 3,044,996 (1962); C. A. 57, 11386 h
- 29) R. L. Eifert, B. M. Marks: Brit. P. 872,331 (1961); C. A. 58, 3522 a
- 30) N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij: Brit. P. 783,741 (1957); C. A. 52, 4240 i
- 31) G. W. Hearne, D. S. LaFrance, E. C. Shokal: U. S. P. 2,809,185 (1957); C. A. 52, 10648 i
- 32) N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij: Brit. P. 783,936 (1957); C. A. 52, 4240 i
- 33) K. H. Rink: Ger. P. 1,059,661 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 7920 i
Ger. P. 1,059,662 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 7920 i
- 34) K. H. Rink, A. Weihe: Ger. P. 1,059,663 (1959) Cl. 39 c; C. A. 55, 7921 b
- 35) K. H. Rink: Ger. P. 1,072,993 (1960) Cl. 12 o; C. A. 55, 18191 e
- 36) 中島, 永井: 生産研究 15, 392 (1963)
- 37) 永井, 中島: 高分子学会第 12 年会 (1963)
- 38) E. D. F. Degering, T. Stoudt: J. Polymer Sci., 7, 653 (1951)
- 39) K. H. Klaassens, J. H. Gisolf: J. Polymer Sci., 10, 149 (1953)
- 40) 井本, 太田, 松原: 日化誌 82, 378 (1961)
- 41) 祖父江, 斎藤: 工化誌 65, 1630 (1962)
- 42) J. N. Koral: Makromol. Chem., 62, 148 (1963) J. Polymer Sci., 61, S 37 (1962)
- 43) 永井, 中島: 未発表
- 44) R. C. Schulz: Makromol. Chem., 17, 62 (1955)
- 45) I. V. Andreeva, M. M. Koton, K. A. Kovaleva: Vysokomolekul. Soedin., 4, 528 (1962); C. A., 57, 12707 i
- 46) 永井, 中島: 工化誌 66, 1905 (1963)
中島, 永井: 生産研究 15, 366 (1963)
- 47) R. C. Schulz, W. Passmann: Makromol. Chem., 60, 139 (1963)
- 48) 鍵谷, 住友, 藤本, 福井: 第 12 回高分子討論会 (1963)
- 49) 田中, 中村, 島崎: 高分子学会第 13 年会 (1964)
- 50) 永井, 中島: 高分子学会第 13 年会 (1964)
- 51) R. G. J. Miller, E. Nield, A. Turner-Jones: Chem. & Ind. (London) 1962, 181
- 52) G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, G. Pozzi: Belg. P. 616,909 (1962); C. A. 58, 3525 a
- 53) British Industrial Plastics Ltd.: Belg. P. 609,208 (1961); C. A. 58, 2516 b
- 54) A. A. Durgaryan, A. O. Agwnyan: Vysokomolekul. Soedin. 5, 1755 (1963); C. A. 60, 5647 b
- 55) M. M. Koton, I. V. Andreeva, Yu. P. Getmanchuk: Vysokomolekul. Soedin. 4, 1537 (1962) C. A. 59, 1764 h
- 56) J. N. Koral: Makromol. Chem., 63, 217 (1963)
- 57) E. C. Shokal: U. S. P. 2,819,252 (1958); C. A. 52, 6843 i
- 58) E. E. Gruber, E. F. Kalafus: U. S. P. 2,999,830 (1958); C. A. 59, 2586 i
- 59) S. M. Scherlin, A. J. Berlin, T. A. Sserebrennikowa, F. E. Rabinowitsch: Chem. Zbl. 1939, I, 1971
- 60) R. C. Schulz: Angew. Chem., 76, 357 (1964)

表紙説明

表紙はバキューム・ドライボックス装置を示す。バキューム・ドライボックスは空気中の酸素、水分などに敏感な物質を不活性気体中で取り扱うための不可欠な装置で、図は窒素雰囲気中で、イオン重合用の有機金属触媒の調整を行なっているところ。