

## $\epsilon$ -アミノカプロン酸とナイロン66塩の熱固相重縮合 に関する動力学

山崎 隆・梶 慶輔\*・北丸 竜三\*

### Polymerization Kinetics on the Thermo-Induced Solid-State Polycondensation of $\epsilon$ -Amino-Caproic Acid and Nylon 66 Salt

Takashi YAMAZAKI and Keisuke KAJI\*, Ryoza KITAMARU\*

*Received April 30, 1983*

**抄録** 融点以下の温度でポリアミド（ナイロン6，ナイロン66）を重合するために $\epsilon$ -アミノカプロン酸（ $\epsilon$ -ACA）とナイロン66塩を用いた。熱固相重縮合の重合過程の考察は重合体の変化率と分子量との関係から検討した。

重合の動力学は結晶性モノマーの重合がモノマー中の重合核生成と生長によるとする Papisov と Kabanov の考え方に従って考察し、 $\epsilon$ -ACA とナイロン66塩の熱固相重縮合は2相の不均一反応であることを示した。

**索引語** 熱固相重縮合。重合の動力学。ナイロン6。ナイロン66。

**Abstract.** Crystalline  $\epsilon$ -amino-caproic acid and nylon 66 salt (hexamethylenediammonium adipate) were used yielding the corresponding polyamide (nylon 6 and nylon 66) at temperature below that melting points. The polymerization processes of the thermo-induced solid-state polycondensation were investigated by the relationship between conversion and molecular weight of the obtained polymer.

Polymerization kinetics are discussed according to the concept given by Papisov and Kabanov that the polymerization of crystalline monomers involves the nucleation and growth of a new polymer crystalline phase in the monomer crystal. The results have proved to be two-phase heterogeneous reaction.

**Key Word.** Thermo-induced solid-state polycondensation, Polymerization kinetics, Nylon 6. Nylon 66.

\* 京都大学化学研究所

## 1. 緒 言

一般に固相反応では反応分子や生成分子の運動状態や配列などが制限されているので気相や液相反応とは異なる反応が起る可能性がある。有機低分子化合物の代表的な固相反応としては桂皮酸の光二量化反応<sup>1)</sup>がある。α, β および γ 型の三つの結晶変態における光に対する挙動はすべて異なり、隣接分子どうしが互いに対称心にある α 型は α-トルキシル酸を、互いに平行移動の関係にある β 型は β-トルキシ酸を生成し、γ 型は光二量化が起らない。これらのことは分子配列が直接的に反応を規定している例であり、有機低分子の固相反応についてはトポタクチック反応<sup>2)</sup>として取り扱われている。

一方、固相反応によって得られるポリマーについては、ビニル系モノマー結晶のアクリルアミドの放射線固相重合<sup>3,4,5)</sup>、アクリル酸のアルカリ塩<sup>6)</sup> およびメタクリル酸<sup>7)</sup> の同様の固相重合反応でも可能であることが明らかとなった。これらのビニル系モノマー結晶の固相重合はラジカル重合であるが、その重合機構については Adler ら<sup>4)</sup>はX線回折により重合過程を追跡し、モノマー相とポリマー相とがそれぞれ分離して存在する2相分離機構 (two-phase mechanism) を考え、重合が格子欠陥によって支配される “defect control” 説を提唱した。これに対して Morawetz ら<sup>7)</sup>は得られたポリマーのタクチシティの違いを強調し、モノマーの結晶構造がより重要であるとして、“lattice control” 説を主張し、重合が結晶格子の幾何学的配置によって支配されるとした。しかしながらビニル系モノマー結晶の固相重合で得られるポリマーの大部分は非晶性であり、たとえ結晶化が認められてもその配向性は認められない。したがってビニル系モノマーの場合には、Morawetz ら<sup>7)</sup>の “lattice control” 説、すなわちトポタクチック反応よりは Adler ら<sup>4)</sup>の “defect control” 説が有望と思われる。

他方、放射線固相重合によるトリオキサン、テトラオキサン、β-プロピオラクトンなどの開環固相重合については岡村、林ら<sup>8~11)</sup>によって数多くの研究がなされ、重合は固相結晶内のみで起り、重合連鎖の生長反応が結晶のある軸に沿ってのみ進み、したがって配向結晶性のポリマーが生じ、重合はイオン機構で進行する。重合の動力学は生成する重合反応の活性点が液相や気相における反応とは異なり隣接分子中最も反応しやすい位置にある分子とのみ反応するから生長反応はモノマー濃度に関係であるトポタクチック反応が起っていると考えられる。したがって有機低分子化合物の固相反応と放射線による開環固相重合ではトポタクチック反応が起り、ビニル系モノマー結晶の固相重合では起らないと考えることができる。

本報告のポリアミドのモノマー結晶による熱固相重縮合反応では上述のビニル系モノマーや環状モノマーの重合とは異なり低分子の脱離とその反応系外への拡散を含んでいるため容積変化はビニル系モノマーの固相重合と比較してもはるかに大きい。したがって熱固相重縮合ではトポタクチック反応が起るとは到底考えられない。しかしながら1964年 Morosoff, Lim, Morawetz ら<sup>12)</sup>は ε-アミノカプロン酸  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$  (以下 ε-ACA と略す) の単結晶の熱固相重合体がポリマー鎖の生長方向に17%の収縮と18%の体積減少があるにもかかわらず三次元的に配向したナイロン6の α 型結晶を認めた。この重合結晶化については Morawetz ら<sup>13)</sup>はエピタクチック重合結晶化として説明した。また P.D. Frayer, J.B. Lando<sup>14)</sup> はナイロン66塩の熱固相重縮合反応の動力学的考察を行ない、彼等はトリオキサンの放射線重合<sup>10)</sup>に代表されるトポタクチック反応として取り扱った。

われわれはこのような種々の考え方のある熱固相重縮合について  $\epsilon$ -ACA とナイロン66塩  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N H}_3^+\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  結晶を用いてナイロン6およびナイロン66が合成される重合条件の影響、重合過程における変化率と生成ポリマーの分子量との関係を詳細に検討しその重合機構を明らかにする目的で行なった。

## 2. 実験方法

### i) モノマー結晶の調製

$\epsilon$ -ACA は市販1級試薬を用い、温度  $80^\circ\text{C}$  で飽和になるまで水に溶解し、 $20^\circ\text{C}$  まで急冷して粉末状の微結晶を析出させ、メタノールで洗滌後乾燥し、乳鉢で粉碎して100メッシュの粒度に分離した。ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸は市販1級試薬を用いたが、前者は炭酸塩を除くために減圧蒸留を行なって精製し、後者はそのまま使用した。ナイロン66塩は  $60^\circ\text{C}$  の水：メタノール = 1：9 の溶液にヘキサメチレンジアミンとアジピン酸をそれぞれ別個に溶解し、ジアミン溶液にアジピン酸溶液を攪拌しながら徐々に加え、室温まで冷却してナイロン66塩の粉末状結晶を得た。この66塩の80%メタノール-水飽和溶液から室温で3回再結晶を繰返して大きな結晶を生長させ、十分に乾燥した後、 $\epsilon$ -ACA と同様に100メッシュの粒度にした。このとき最初にふるい分けした試料を batch-1、残りの粒度の大きいものをさらに粉碎して100メッシュにした試料を batch-2 と区別した。

### ii) 重 合

真空乾燥した100メッシュの  $\epsilon$ -ACA は1.5 g、ナイロン66塩は1 g を精秤して直径 18 mm の硬質試験管に入れ、上部にコックを付した後、Fig. 1 に示した真空ポンプ、 $\text{CO}_2$  ガスバッグを連結した系で反応雰囲気気を3度置換した。反応中、系内の圧力が終始常圧に保たれるようにフレキシブルガスバッグ側のコックを開放しておき、重縮合によって生ずる水が速やかに固相重縮合系から取り除かれるようにした。シリコンバスの温度は  $\pm 1^\circ\text{C}$  に制御し、 $\epsilon$ -ACA は  $150\sim 180^\circ\text{C}$ 、ナイロン66塩は166, 170および  $174^\circ\text{C}$  でそれぞれ所定時間重合した。

反応終了後、冷却、乾燥した後、重合前後の重量減少 ( $w$ ) から脱水量を求めて次式によって重合変化率 ( $X$ ) を算出した。

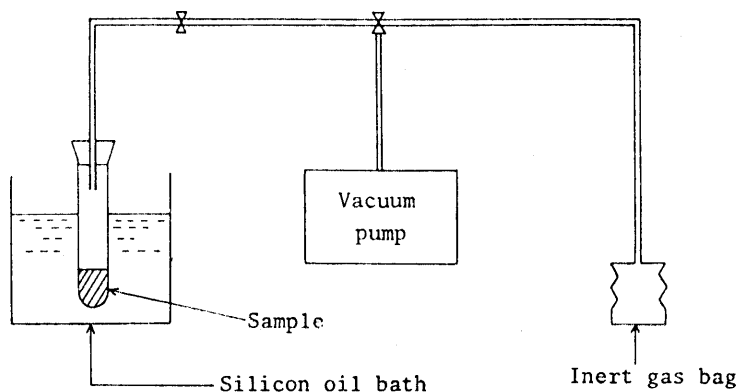


Fig. 1 Apparatus for the polymerization in the solid state.

$$X = (w/M_{H_2O}) / (W/M_{\epsilon-ACA}) \times 100 \quad (1)$$

ここで  $W$  はモノマーの仕込量,  $M_{H_2O}$ ,  $M_{\epsilon-ACA}$  はそれぞれ水,  $\epsilon-ACA$  の分子量である。ジアミンとアジピン酸からなるナイロン66塩の場合は基本的には (1) 式と同じであるが, 反応により生ずる  $H_2O$  分子は1モノマー単位当り2個であるから  $2 \cdot M_{H_2O}$  とした。

### iii) 重合度の測定

$\epsilon-ACA$  重合物の重合度はオストワルド粘度計を用い, 0.4 g/100 ml の  $m$ -クレゾール溶液について 25°C で測定した。 $[\eta]$  は (2) 式の Huggins の式を用いて計算し, 分子量は渡辺<sup>15)</sup> の式 (3) 式) により計算した。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (2)$$

$$\bar{M}_n = 10400[\eta]^{1.61} \quad (3)$$

ナイロン66塩については, 重合初期段階での変化をより定量的に追跡するために所定温度および時間重合した試料のアミノ末端基を測定した。重合試料は水可溶性成分を除くために 90°C, 4 時間蒸留水で抽出し, 水不溶性成分を分離した後, 前者は 1/50 N-HCl で, 後者はフェノール : エタノール = 4 : 1 混合溶媒に重合物を溶解し, 1/50 N・エタノール HCl で, 指示薬としてメチルオレンジを用い中和滴定法でそれぞれのアミノ末端基量を定量した。この際, モノマー以外に水抽出される可能性のあるオリゴマーは重合の極く初期以外にはないと考えられる<sup>14)</sup>。水抽出分のアミノ末端基当量数を  $a$ , 水不溶性ポリマーのアミノ末端基当量数を  $b$  として (4) 式によって重合変化率 ( $X$ ) を算出した。

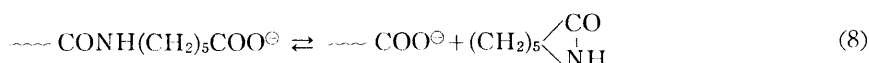
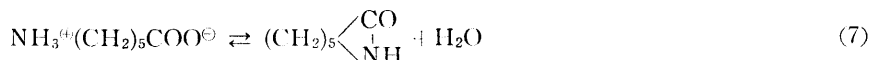
$$X = [1 - (a + b)] \times 100 \quad (4)$$

重合変化率が70%以上になるとアミノ末端基の測定が困難になるため, オストワルド型粘度計で 25°C にて1点測定し (5) 式の Hoshino<sup>16)</sup> の粘度式より固有粘度数  $[\eta]$  を求めた。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.11[\eta]^2 c \quad (5)$$

## 3. 結 果

$\epsilon-ACA$  およびナイロン66塩はいずれも結晶中では zwitter ion を形成していることが前者は仁田ら<sup>17)</sup>, また後者は仁田ら<sup>18)</sup> および Brown<sup>19)</sup> によって決定された結晶構造で明らかにされている。このような zwitter ion 構造から判断すれば熱固相重縮合によって合成される, 例えばナイロン6の ion 間の反応には次の3つの反応が存在すると考えられる。



予備実験の結果, 重合温度が 180°C 以上になると (7), (8) 式の反応によってポリマーと平衡するラクタム%も大きくなり, ラクタムの昇華も激しくなることがわかったので重合温度はこのような環化反応の生じない温度領域で行なった。融点以下の固相重縮合では (6) 式のようにイオン

結合の部分からの水分子の脱離が優先して重合が進行するものと仮定した。

### 3.1 重合条件の重合変化率および分子量におよぼす影響

$\epsilon$ -ACA およびナイロン66塩を所定温度で所定時間重合したときの重合変化率 ( $X$ ) と時間  $t$  の

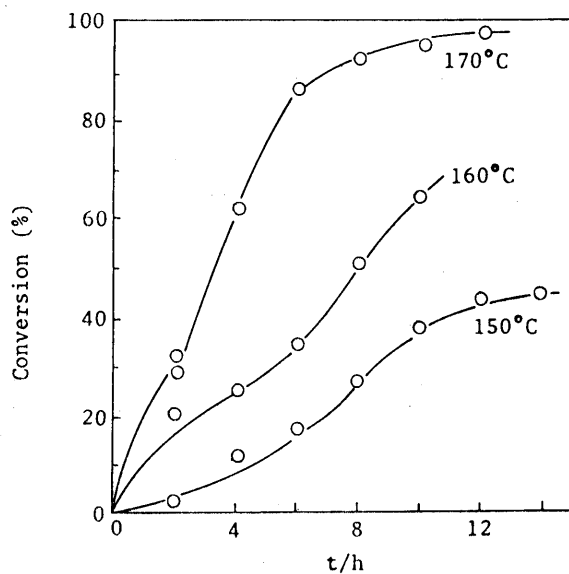


Fig. 2 Time-conversion curves for the polymerization of  $\epsilon$ -ACA in the solid state.

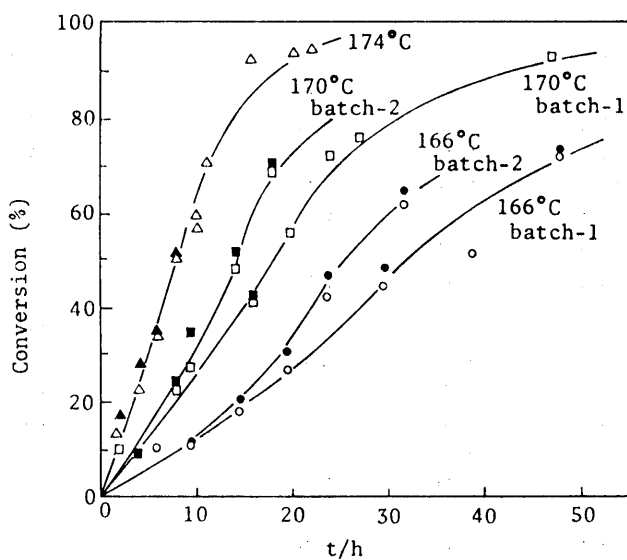


Fig. 3 Time-conversion curves for the polymerization of nylon 66 salt in the solid state.

Open symbol: batch 1. Solid symbol: batch 2.

**Table 1** Comparison of calculated and observed values of degree of polymerization.

| Conversion X | $(P_\eta)$ obs | $(P_w)$ calc |
|--------------|----------------|--------------|
| 0.848        | 24             | 12           |
| 0.952        | 42             | 41           |
| 0.98         | 95             | 99           |
| 0.98         | 96             | 98           |

 $P_\eta$ : viscosity average degree of polymerization. $P_w$ : weight average degree of polymerization.**Table 2** Number-average molecular weight in the whole system and number-average degree of polymerization.

| Temp. (°C) | Time (h) | conversion | $(P_n)_t$ | $(P_n)_b$ | $M_n$ | $[\eta]$ |
|------------|----------|------------|-----------|-----------|-------|----------|
| 166        | 6.0      | 0.10       | 1.11      | 38        | 5000  | —        |
|            | 10.0     | 0.11       | 1.21      | 31        | 4100  | —        |
|            | 15.0     | 0.21       | 1.26      | 50        | 6500  | —        |
|            | 20.1     | 0.31       | 1.45      | 50        | 6500  | —        |
|            | 24.0     | 0.47       | 1.88      | 68        | 8900  | —        |
|            | 30.0     | 0.48       | 1.94      | 70        | 9200  | —        |
|            | 32.0     | 0.65       | 2.85      | 76        | 10000 | —        |
|            | 39.2     | 0.52       | 2.09      | 82        | 10700 | —        |
|            | 48.0     | 0.73       | 3.67      | 88        | 11500 | —        |
|            | 71.0     | 0.97       | 12.5      | —         | —     | 0.87     |
| 170        | 4.0      | 0.095      | 1.11      | 26        | 3400  | —        |
|            | 8.0      | 0.23       | 1.31      | 45        | 5900  | —        |
|            | 9.7      | 0.35       | 1.55      | 31        | 4000  | —        |
|            | 14.2     | 0.52       | 2.89      | 63        | 8200  | —        |
|            | 16.0     | 0.42       | 1.71      | 66        | 8600  | —        |
|            | 18.0     | 0.71       | 3.39      | 68        | 8900  | —        |
|            | 20.0     | 0.55       | 2.22      | 76        | 9900  | —        |
|            | 24.0     | 0.72       | 3.57      | —         | —     | 0.68     |
|            | 27.0     | 0.76       | 4.17      | —         | —     | 0.69     |
|            | 48.0     | 0.93       | 14.28     | —         | —     | 0.75     |
| 174        | 2.0      | 0.17       | 1.21      | 15        | 2000  | —        |
|            | 4.5      | 0.28       | 1.39      | 27        | 3600  | —        |
|            | 6.1      | 0.35       | 1.54      | 35        | 4600  | —        |
|            | 8.1      | 0.50       | 2.00      | 37        | 4900  | —        |
|            | 10.1     | 0.57       | 2.34      | 33        | 4300  | —        |
|            | 11.8     | 0.70       | 3.33      | —         | —     | 0.66     |
|            | 15.5     | 0.93       | 14.28     | —         | —     | 0.67     |
|            | 20.0     | 0.93       | 14.28     | —         | —     | 0.72     |
|            | 24.2     | 0.94       | 16.66     | —         | —     | 0.75     |

関係を前者は(1)式、後者は(4)式にしたがって計算した結果をそれぞれ Fig. 2, 3 に示した。Fig. 3 中、166と170°C で重合したときの変化率曲線が batch-1 と batch-2 の2本の曲線で示されているのは実験方法の項で述べたように粉碎によって生じた defect の違いによるものと思われる。いずれの重合条件でも zwitter ion を形成している ε-ACA とナイロン66塩では、重合過程は初期、中期および後期の3つの領域に分かれており重合温度の低いほどその区別は明瞭であり、また重合速度は温度の高いほど大きい。

次に重合率と分子量の関係を ε-ACA では粘度平均重合度から、またナイロン66塩では数平均重合度からしらべた。ε-ACA の場合の粘度平均重合度による分子量分布は最確分布 (most probable distribution) であると仮定すると、重量平均重合度  $\bar{P}_w$  と重合変化率 ( $X$ ) との間には

$$\bar{P}_w = (1+X)/(1-X) \quad (9)$$

なる関係がある。(3) 式の  $[\eta]$  の指数が1.6のときは  $\bar{P}_\eta \approx 1.1\bar{P}_w$  である<sup>20)</sup> から  $\bar{P}_w$  と粘度平均重合度  $\bar{P}_\eta$  とはほぼ等しいので (9) 式から計算した  $(\bar{P}_w)_{\text{calc}}$  と実測した粘度平均重合度  $(\bar{P}_\eta)_{\text{obs}}$  を Table 1 に比較した。Table 1 から反応度の大きいときには理論値とほぼ一致するが小さくなると大きくずれる。これは反応度の小さいときほど固相反応の不均一性の効果が顕著に現われるためと思われる。

数平均重合度と重合変化率 ( $X$ ) との間関係についてはナイロン66塩の熱固相重縮合で検討した。一般に2官能性分子が等モル存在する系での縮合重合では系全体の数平均重合度  $(P_n)_t$  と

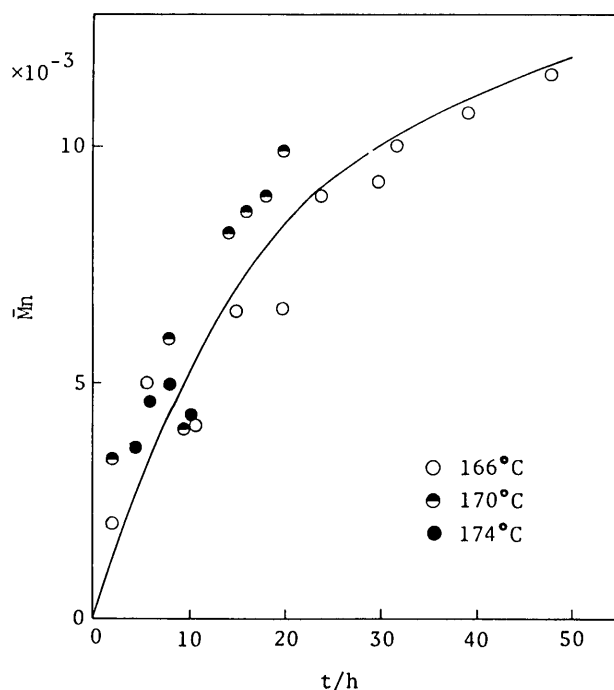


Fig. 4 Relationship between the polymerization time and the number-average molecular weight of nylon salt in the solid state.

重合変化率 ( $X$ ) との間では(10)式が成り立つ<sup>21)</sup>。

$$(P_n)_t = 1/(1-X) \quad (10)$$

反応系全体の重合変化率とその数平均重合度および抽出ポリマーのアミノ末端基定量から求めた数年平均重合度との比較を Table 2 に示した。(10)式から求めた系全体の数平均重合度  $(P_n)_t$  と抽出残渣であるポリマーの数平均重合度  $(P_n)_p$  を比較すると後者の方がはるかに大きく前者の数十倍である。このことは縮合系の熱固相反応が不均一重合によって進行していることを顕著に示しているものと思われる。

熱固相重縮合における不均一重合をより明確にするためにナイロン66塩の場合の抽出残渣であるポリマーの数平均分子量を重合時間に対してプロットしたのが Fig. 4 である。図からも明らかなようにポリマーの分子量は重合変化率や重合温度とは無関係で重合時間のみの関数でありほぼ一本の曲線で示される。この結果は重合核が大部分重合初期に生成し、核生成後は重合核とモノマー結晶と界面でのみ重合生長することを示しており、すなわち不均一重合の重要な証拠を与えている。

#### 4. 考 察

固相重合の動力学の一般的な取り扱い *Papissov, Kabanov*<sup>22)</sup> によって行なわれた。その基本的な考え方は次の通りである。結晶モノマーが重合するためには、まず 1) ポリマー鎖からなる重合核がモノマー単結晶中に生成しなければならない。次に、2) この重合核（オリゴマー相からなるポリマー相）とモノマー相との界面で重合が進行し核が生長していく。安定な重合核ができるための最小の大きさ、すなわち臨界核の大きさは重合熱が小さく、重合温度が低く、モノマー結晶の格子エネルギーが大きく、またポリマーとモノマーの結晶構造が異なるほど大きな

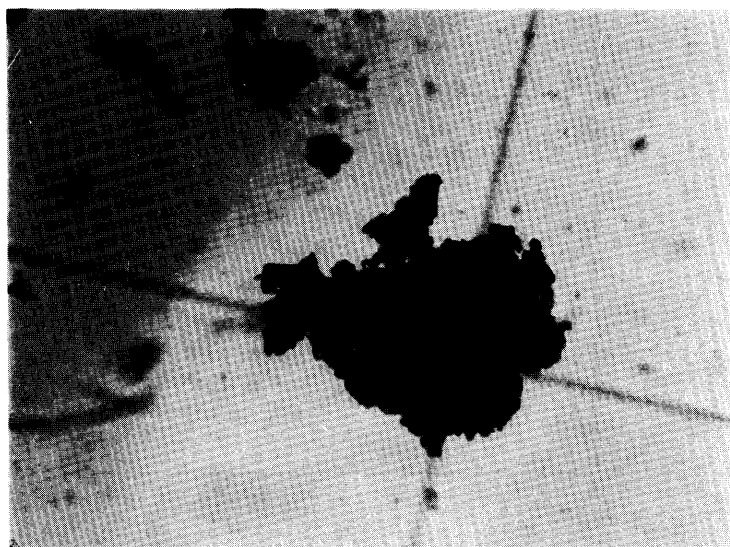


Fig. 5 Optical microscopic photograph of the finely ground  $\epsilon$ -ACA crystals polymerized for 1h at 165°C.

る。大きな臨界核が生成するためには、モノマー結晶中のある領域に活性種が集中しなければならないが、この位置は grain boundary, dislocation, crack その他の欠陥がその集中場所になると考えられる。このような重合核を伴う重合反応は不均一反応である。

ε-ACA とナイロン66塩の熱固相重縮合の場合はそれぞれのモノマー結晶中で密に水素結合をとっており、格子エネルギーが非常に大きい上、ポリマーとモノマーの結晶構造も異なるので温度の低い場合は重合の臨界核は大きくなりその生成は遅いと考えられる。Fig. 2 の 150 および 160°C と Fig. 3 の 166°C の重合において誘導期間が明瞭に見られるのはこのためと考えられる。

このような不均一 2 相系に対する重合の動力学式を誘導した。安定な重合核の生成速度はモノマー結晶の欠陥濃度に比例するが、本実験のように 100 メッシュの粒度に粉碎した場合には、欠陥がモノマー結晶中に均一に分布しているときには残存モノマー濃度に比例すると考えられる。

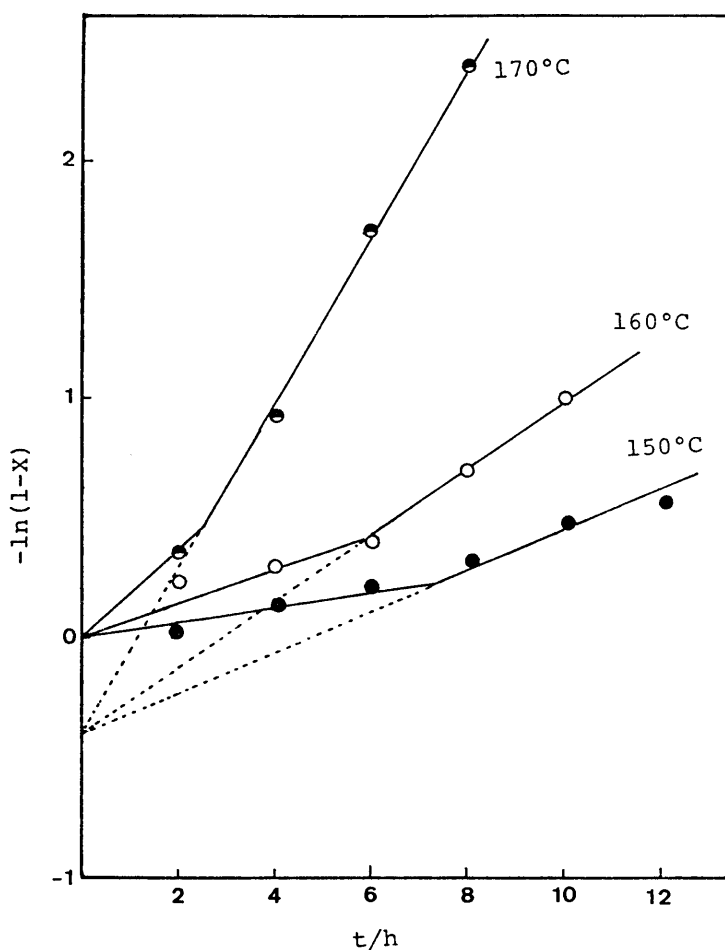


Fig. 6 Plot of  $-\ln(1-X)$  vs. time for the solid state polycondensation of  $\epsilon$ -ACA.  $X$ : conversion.

すなわち、各重合系における微結晶の大きさは直径が 0.147 mm 以下であり、数は 1.5 g 中  $8 \times 10^5$  個以上である。しかも各微結晶には粉碎によって欠陥が多数含まれていると思われる。Fig.5 は 165°C で 1 時間 ε-ACA を重合したときの顕微鏡写真であり、重合によって失透が微結晶全体に均一に起っていることから上述の考え方が正しいと結論される。さらに、重合が進行すると縮合重合によって生じた収縮のために重合界面とモノマー間の距離が大きくなり重合の進行が止るために核生成速度は減少する。したがって生長核の失活する確率を  $K_t$  とすると重合核の生成速度として次式を得る。

$$dn/dt = K_d(1-X) - K_t n \quad (11)$$

ここで、 $n$  は重合核の濃度、 $X$  は重合率、 $K_d$  はモノマー中の欠陥濃度に比例する定数である。また重合速度は重合核の濃度に比例するから

$$dX/dt = K_p n \quad (12)$$

が成り立つ。ここで  $K_p$  は生長速度定数である。(11)、(12)式より

$$d^2 Y/dt + K_t dY/dt + K_d K_p Y = 0 \quad (13)$$

$$Y = (1-X) \quad (14)$$

なる微分方程式を得る。(13)式を解くと

$$1-X = c_1 e^{-\frac{1}{2}(K_t - \sqrt{K_t^2 - 4K_d K_p})t} + c_2 e^{-\frac{1}{2}(K_t + \sqrt{K_t^2 - 4K_d K_p})t} \quad (15)$$

$(K_t > 2K_d K_p)$

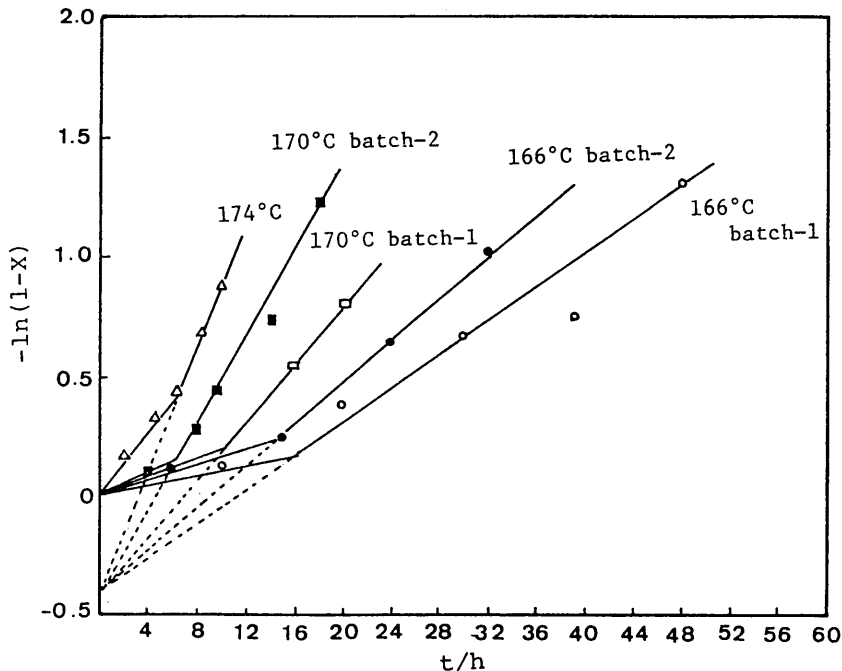


Fig. 7 Plot of  $-\ln(1-X)$  vs. time for the solid state polycondensation of nylon salt. X: conversion. Open symbol: batch 1. Solid symbol: batch 2.

ただし、 $K_g = \sqrt{K_d K_p}$  である。重合時間  $t$  が大きいところでは

$$-\ln(1-X) = \frac{1}{2}(K_t - \sqrt{K_t^2 - 4K_g^2})t - \ln c_1 \quad (16)$$

となる。したがって  $\ln(1-X)$  を  $t$  に対してプロットすると直線関係が得られるはずである。Fig.6, 7 は ε-ACA とナイロン66塩についてそれぞれプロットしたものであり、いずれも重合率が約35% (すなわち、 $-\ln(1-X)=0.4$  に相当) 以上で(16)式が成り立っていることがわかる。ここで(16)式の  $c_1$  の値は重合温度には無関係であり、一定の値をとるはずであるが、実際にも一定であり  $c_1=1.5$  と得られる。さらに重合の初期条件から  $c_2=-0.5$  となる。(15)式を完全に解くためには重合初期のデータを用いればよいが、本実験のように重合初期で2つの過程が予想される場合には(15)式で全重合過程を表わすことはできないのでこれ以上は検討しなかった。ただ  $K_t > 2K_g$  の条件が異なると(15)式は異なった形の式になるが重合時間  $t$  の大きいところでは(16)式と似た形になるので  $K_t, K_g$  の内容を議論しないときには(16)式で十分である。

## 文 献

- 1) F.L. Hirshfeld, G.M. Schmidt: J. Polymer Sci., **A2**, 2181 (1964)
- 2) H. Morawetz: Science., **152**, No. 3273, 706 (1966)
- 3) B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, P. Colombo: J. Polymer Sci., **44**, 117 (1960)
- 4) G. Adler, W. Reams: J. Polymer Sci., **A2**, 2617 (1964)
- 5) T.A. Fadner, I. Rubin, H. Morawetz: J. Polymer Sci., **37**, 549 (1959)
- 6) T.A. Fadner, H. Morawetz: J. Polymer Sci., **45**, 475 (1960)
- 7) H. Morawetz, I.D. Rubin: J. Polymer Sci., **57**, 669 (1962)
- 8) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Nakamura: Isotopes and Radiation., **3**, 416 (1959)
- 9) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi: Isotopes and Radiation., **4**, 346 (1960)
- 10) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii: Macromol. Chem., **47**, 230, 237 (1961)
- 11) K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura: J. Polymer Sci., **C4**, 839 (1963)
- 12) N. Morosoff, D. Lim, H. Morawetz: J. Am. Chem. Soc., **86**, 3167 (1963)
- 13) E.M. Macchi, N. Morosoff, H. Morawetz: J. Polymer Sci., **6**, A-1, 2033 (1968)
- 14) P.D. Frayer, J.B. Lando: Proc-Symp Orga. Solid State Chem., 465 (1969)
- 15) 渡辺正元, 星野孝平: 高化, **6**, 216 (1949).
- 16) K. Hoshino: Bull. Chem. Soc., Japan, **19**, 158 (1944)
- 17) A. Takenaka, T. Yamamoto, K. Yamasaki, A. Furusaki and I. Nitta: Kwansei Gakuin University Annual Studies. **18**, 127 (1967)
- 18) S. Hirokawa, T. Ohashi, I. Nitta: Acta Cryst., **7**, 87 (1954)
- 19) C.J. Brown: Acta Cryst., **21**, 185 (1966)
- 20) H.G. Elias "Makromoleküle: Struktur-Eigenschaften-Synthesen-Stoffe", Hüthig & Wept Verlag Basel-Heidelberg, 1975, p. 247
- 21) 例えば高分子化学序論, 化学同人, p. 200
- 22) I.M. Papissov, V.A. Kabanov: J. Polymer Sci., **Part C**, **16**, 911 (1967)