

表 7

試料 No.	DS	濁り (E)				
		直 後	1 日後	8 日後	29 日後	60 日後
34	0.00	0.090	0.403	1.420	1.658	1.745
22	0.27	0.039	0.041	0.040	0.047	0.043
25	0.58	0.044	0.046	0.044	0.055	0.065
26	1.06	0.065	0.065	0.065	0.077	0.085

料は 3・4 で述べたように高い冷水溶解度をもつが、この試料は風乾状態で長期間保存することによっても次第に老化して冷水溶解性が減少してゆくのではないかと推定される。

また、凍結・解凍法によると短期間で水溶液を長期間保存したと同じ結果がえられるということである<sup>4)</sup>ので、No. 22, 25, 26 の 3 試料について 2・2・6・1 の方法によって水溶液 (約 4% ノリ) の戻りの状態を観察した。各試料とも全部で凍結・解凍を 10 サイクル行なった結果、No. 22 が 5 サイクル後から、No. 25 が 7 サイクル後から多少白濁してくるのが認められたが、No. 26 は最

4) T. J. Schoch, *Stärke* 11, 156 (1959).

後まで変化がなかった。遠心分離による水の分離はどの試料も最後まで起こらなかった。

### 3・7 DS と粘度および冷水溶解度との関係

以上にあげた全生成物について反応条件を全く考慮せずに、DS と粘度または DS と冷水溶解度の関係をプロットしてみると、DS とそれらとの間には全く相関性がみられない。しかし反応条件毎に整理してみると 3・1~4 で述べたようにある傾向がみられる。特に生成物の粘度と冷水溶解度に関する限り、カセイソーダ (濃度およびデンプンとの接触時間) が大きな因子になっており、それに DS の影響が重なっていることに注意しなければならない。

(昭和 36 年 4 月 3 日、日本化学会第 14 年会講演)

本研究は昭和 35 年度科学試験研究費補助金による研究の一部である。ここに記して謝意を表します。

また、デンプン、酸化エチレン、2-プロパノール、メタノールを多量に提供して下さった安達糊料株式会社に厚くお礼申し上げます。

## 酢酸ビニルと一酸化炭素との共重合および共重合体から

### えられた変性ポリビニルアルコール

(昭和 39 年 1 月 7 日 受理)

満谷 昭夫\*・矢野 正幸\*\*

ポリビニルアルコール主鎖中に反応性にとむカルボニル基を導入する目的で、一酸化炭素と酢酸ビニルとの共重合を行ない、えた共重合体を更に加水分解して、ビニルアルコールと一酸化炭素との共重合体をつくった。

アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、一酸化炭素と酢酸ビニルとは十分共重合し、ポリマー中に一酸化炭素が 0.1~23.6 mol% 入った共重合体をうることができた。60°C における単量体反応性比として、 $r_{VAc}=0.24\pm0.05$ ,  $r_{CO}=0.33\pm0.05$  をえた。これを加水分解してえた変性ポリビニルアルコールは黄色に着色しており、CO の含有量が多くなるほど着色が著しく、熱水に難溶であった。変性ポリビニルアルコールは紫外部の 235 および 285 m $\mu$  に強い吸収があり、赤外部には普通のポリビニルアルコールの吸収以外に 6.31, 6.10, 6.05, 5.87  $\mu$  に新しく各種のカルボニル基にもとづくと考えられる吸収が明瞭に出現する。この変性ポリビニルアルコールのフィルムの強伸度を測定したところ、強度はカルボニル基が入ったことにより、低重合度のもので若干高目になっているが伸度は著しく低下し固く脆くなっていることが認められた。

## 1 緒 言

酢酸ビニル (以下 VAc と略す) を重合してえたポリ酢酸ビニル (PVAc), またはそれを加水分解してえられるポリビニルアルコール (PVA) の主鎖中に、カルボニル基をいれる試みは主として、PVA を酸化することによって行なわれていたが<sup>1,2)</sup>、著者らは VAc と一酸化炭素 (CO) を共重合させ、更に共重合体を加水分解することによって、その目的を達した。VAc と CO との共重合に関しては Brubaker らの特許<sup>3)</sup>があるが、これについて萩原らは追試した結果、共重合体をうることができなかったと報告

している<sup>4)</sup>。著者らはシクロヘキサンを溶剤とし、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、VAc と CO とが共重合することを紫外、赤外両吸収スペクトルで確認し、更に変性ポリビニルアルコールフィルムの強伸度を測定して、CO 導入の影響を調べた。

## 2 実験 方 法

### 2・1 共重合

500 ml 容のステンレス製オートクレーブに、溶剤シクロヘキサン 95 g, VAc 94 g をいれ、これに AIBN 0.05~0.4 g を加えた後、窒素置換し、更に精製した CO を圧入して指定温度で指定時間振りまぜた後、冷却して取り出した。重合体はシクロヘキサンに不溶であるため、下に沈んでいる内容物を大量の石油エーテル中に投入して常法により共重合体を析出させ、熱湯で煮沸

\* 倉敷レイヨン株式会社研究所 (現在、倉敷レイヨン株式会社企画本部、大阪市北区梅田)

\*\* 倉敷レイヨン株式会社研究所：倉敷市酒津。

1) 岡村, 本山, 日化第 11 年会 (1958).

2) 白石, 松本, 日化第 11 年会 (1958).

3) E. I. Du Pont, U. S. P. 2, 495, 280.

4) 萩原, 松本, 中川, 高分子学会昭和 31 年年会。

し、溶剤および未反応物を追い出した後、真空デシケーターで乾燥した。

## 2・2 共重合体の組成

共重合体中の VAc と CO の組成は共重合体のメタノール溶液を、水酸化カリウムのメタノール溶液で加水分解する時に消費した水酸化カリウムの量から、エステル結合の量を計算し、組成を求めた<sup>5)</sup>。

## 2・3 共重合体の重合度

共重合体の重合度は、含有 CO 量が比較的少ないから、全部をポリ酢酸ビニルとしての重合度を常法により求めた<sup>6)</sup>。

## 2・4 共重合体の加水分解

共重合によってえた共重合体を 5% メタノール溶液とし、これにポリマーのモル数の 1/3 のモル数の水酸化ナトリウムの含水メタノール溶液を加え、常温でかきまぜながら加水分解し、変性 PVA を析出させた。これをろ過し、メタノール洗浄した後で、ソックスレー抽出器を用い 12 時間メタノールで洗ったあと、減圧乾燥を行なった。

## 2・5 共重合体および変性 PVA の IR スペクトル

共重合体および変性 PVA の IR スペクトルは No. 8 の試料について島津製作所製ダブルビーム型 IR スペクトロメーターで測定した。これはポリマーを 30  $\mu$  厚のフィルムにして測定した。

## 2・6 共重合体および変性 PVA の UV スペクトル

共重合体および変性 PVA の UV スペクトルは日立 EPU 2 型、石英セルを使用して測定した。共重合体はメタノール溶液として、変性 PVA は水溶液として測定した。

## 2・7 変性 PVA の機械的性質

変性 PVA の 30  $\mu$  厚のフィルムをつくり、Instron で試料長 4 cm、引張速度 4 cm/min、初張力 0.01 g/d で測定し、弾性度は除重直後および 5 分間回復後に測定した。

# 3 実験結果および考察

## 3・1 共重合

共重合実験結果を表 1 および表 2 に示す。なお VAc は 94 g、シクロヘキサンは 95 g を使用した。

共重合体は 60°C で重合させたものは無色であるが、100°C 以上で重合させたものは淡黄色に着色しており、メタノールに難溶である。重合時の CO 圧力が高くなるほど重合率、重合度ともに低下する傾向が見られる。

Mayo, Lewis の積分法により 60°C における単量体反応性比  $r_{VAc}$  と  $r_{CO}$  との関係を求めた<sup>7)</sup>。この関係を図 1 に示す。この

表 1 60°C における共重合結果

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO (atm)	30.0	90.0	60.0	10.0	0	20.0	45.0	75.0	1.0
AIBN (g)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10
反応時間 (hr)	48	48	48	48	74	96	96	96	4
ポリマー (g)	24.5	9.0	11.0	35.0	94.0	22.0	38.4	17.2	21.6
$\bar{P}$	589	197	309	512	754	481	496	375	863
ポリマー中									
VAc%	96.1	76.4	88.2	98.1	100.0	94.9	88.5	81.9	99.9
CO%	3.9	23.6	11.8	1.1	0	5.1	11.5	18.1	0.1

5) K. G. Stone, "Determination of Organic Compounds" McGraw-Hill (1956) p.100.

6) 小南, 学位論文, "ポリビニルアルコールの製造に関する研究" (1956) p.165.

表 2 100°C, 130°C における共重合

実験番号	10	11	12	13	14	15
CO (atm)	65.0	98.0	10.0	30.0	50.0	70.0
AIBN (g)	0.40	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
反応時間 (hr)	22	22	74	74	74	74
ポリマー (g)	32.0	39.0	39.5	37.9	24.0	34.0
$\bar{P}$	—	58	254	417	359	447
ポリマー中						
VAc%	—	75.8	96.7	93.3	86.1	91.0
CO%	—	24.2	3.3	6.7	13.9	9.0

10, 11, 12 は 130°C, 13, 14, 15 は 100°C にて重合

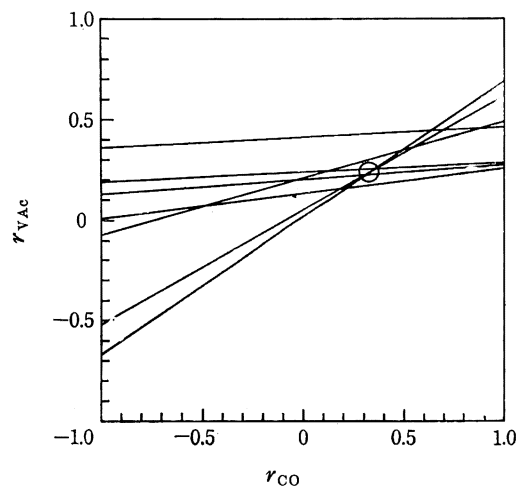


図 1  $r_{VAc}$  と  $r_{CO}$  との関係図

結果からえた単量体反応性比は、

$$r_{VAc} = 0.24 \pm 0.05, \quad r_{CO} = 0.33 \pm 0.05$$

であった。

ここで  $r_{CO} \approx 0.33$  という値がえられたが、これは末端が CO である連鎖に CO が続いてつきうることを示している。Coffmann らはエチレンと CO とからポリketonを合成する際、ポリマー中の CO が 50% を越えないことから、CO が連鎖中で続くことはないと報告しており<sup>8)</sup>、エチレンの代りに VAc を使用した時  $r_{CO} = 0.33$  をえたことは一見奇異に思われる。そこで、ポリketonにおいて CO がつづいたことによって生ずる 1,2-ジketon構造がないかどうか、ポリketonの過ヨウ素酸による分解を調べてみた。すなわち、約 1g のポリketonをジオキサン 10 ml に溶解し、共栓付褐色フラスコに秤取し、これに過ヨウ素酸の酢酸酸性水溶液を加え、室温で 1 時間反応させた後、ヨウ化カリウム溶液を加え、遊離ヨウ素をチオ硫酸ナトリウム液で滴定した。

この測定結果、ポリketon中に存在する 1,2-ジketonグルー

表 3 ポリketon中の 1,2-ジketon

ポリマー中のカルボニル基 mol%	1,2-ジketon構造をとる CO mol%
32.5	10.1
20.4	6.0
25.7	6.3
23.8	6.5
31.6	8.0
30.9	9.2

ジketon構造をとっており、しかもこの数はポリマー中にカルボニル基の多いものほど多いという傾向がみられる。なお、ジオキサンのみを過ヨウ素酸で処

7) F.R. Mayo, F.M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1594 (1944).

8) D. D. Coffmann, et al, *ibid.* 75, 3391 (1952).

理しても、過ヨウ素酸の消費はまったく認められず、過ヨウ素酸はポリマーの分裂にのみ消費されたものと考えてよい。この結果から考えると、Coffmann のいうように、CO の次に CO は来ないということではなく、CO が続く可能性があると推定できる。1, 2-ジケトンをとる CO とポリマー中の全 CO との比は、エチレンと CO の共重合の時の  $r_{CO}$  になると考えてよいが、この比から計算すると、 $r_{CO} \approx 0.30$  となり、VAc と CO との共重合の時にえられた  $r_{CO}$  と極めて近い値となった。

### 3.2 共重合体の加水分解

共重合体を加水分解すると、常温において反応を行なったにもかかわらず、CO を含む変性 PVA はいずれも黄色に着色し、CO 含有量の多いものほど着色の程度は著しく茶褐色に近くなっていく。CO 気流下に重合した No. 9 の共重合体もまた、加水分解の際に淡黄色に着色し、CO が入っていることを示している。このように、着色することに加えて、CO 含有率の多い変性 PVA は、熱湯に対して難溶性となり、なんらかの形で架橋もおこっているものと考えられる。

### 3.3 共重合体および変性 PVA の IR スペクトル

共重合体およびそれからえられた変性 PVA (いずれも No. 8 の試料) の IR スペクトルを、それぞれ図 2 および 3 に示す。共重合体のスペクトルは普通のポリ酢酸ビニルに比してほとんど変わったところはない。これは  $5.73 \mu$  付近のカルボニル基に基づく吸収が、酢酸ビニルの酢酸基のカルボニルの吸収と重なるためである。なお、 $6.00 \mu$  付近に明瞭なショルダーがあらわれる。

これに対し、変性 PVA のスペクトルの方をみると、普通の PVA のそれとは明らかに異なっている。すなわち、普通の PVA には  $6 \mu$  付近にカルボニル基の吸収は現われないが、ここにえた変性 PVA は、この付近に明瞭な異常吸収を示している。すなわち、 $6.31 \mu$ ,  $6.10 \mu$ ,  $6.05 \mu$ ,  $5.87 \mu$  のところに四つの新しいピークが出現する。これはポリビニルアルコール主鎖中にカルボニル基が入ったための新しい吸収であり、このうち、 $5.87 \mu$  の吸収はおそらく飽和カルボニル基の伸縮振動であると考えられる。このような飽和カルボニル基による吸収以外に、UV スペクトル

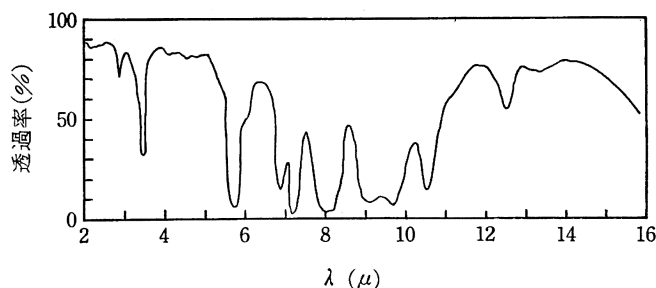


図2 共重合体 No. 8 の IR スペクトル

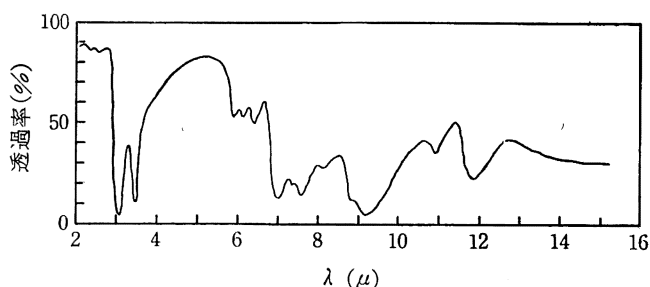


図3 変性 PVA No. 8 の IR スペクトル

にもあらわれている  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基、共役不飽和カルボニル基による吸収が当然出現して来るはずである。カルボニル基の伸縮振動は共役によって低振動数側に移り、二重結合との共役の時には一般に  $40 \text{ cm}^{-1}$  程度低波数側に移動するといわれていること<sup>9)</sup>とを考え合せ、 $5.87 \mu$  以外の 3 つの吸収は主鎖中のカルボニル基の存在によって、加水分解の際に脱水反応をおこして生じた二重結合、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基、共役不飽和カルボニル基に基づく一連の吸収であると推定することができる。

### 3.4 共重合体および変性 PVA の UV スペクトル

共重合体の中で最もカルボニル基含有量の多い No. 2 のポリマーの UV スペクトルを図 4 に示す。このポリマーの UV スペクトルには、 $280 \sim 290 \text{ m}\mu$  付近にははっきりとわかるショルダーがあらわれる。この位置の吸収は当然カルボニル基によるものである。通常の PVAc においては、飽和カルボニル基の吸光係数が小さいのでほとんどこの位置に吸収はあらわれない。ところが VAc と CO との共重合体には、主鎖中に相当多量のカルボニル基が導入されたために、この吸収が現われてきたものであろう。この  $280 \sim 290 \text{ m}\mu$  における吸収は、共重合体を加水分解してえた変性 PVA の同じ波長付近の吸収に比しては低いものであり、おそらくすべて飽和カルボニル基の状態で存在しているものと推定される。

変性 PVA の UV スペクトルの代表的な一例を図 5 に示しておく。 $60^\circ \text{C}$  で重合させた共重合体からえられた変性 PVA は、測定波長領域で  $230 \sim 240 \text{ m}\mu$  および  $280 \sim 290 \text{ m}\mu$  に 2 つの大

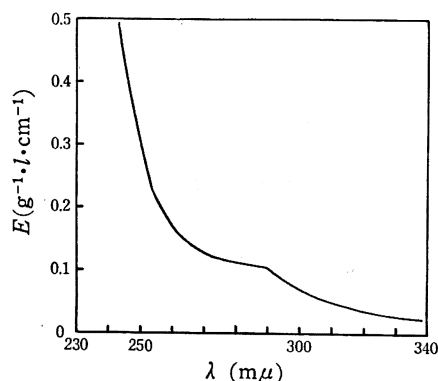


図4 共重合体 No. 2 の UV スペクトル

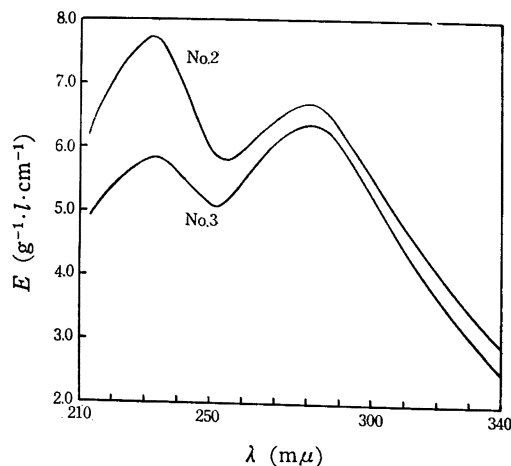


図5 変性 PVA No. 2, No. 3 の UV スペクトル

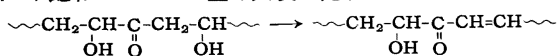
9) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" John Wiley & Sons Inc. (1958) p. 136,

きな吸収が認められる。ここには図示しなかったが、130°C で重合させた共重合体からえられた変性 PVA には、この二つの吸収以外に更に 310~320 mμ に明瞭なショルダーが認められた。

これらの吸収は IR スペクトルの結果とも考え合せ、すべてカルボニル基に基づく吸収と考えられるが、共重合体の UV スペクトルの場合と異なり、280~290 mμ の吸収はおそらく共役不飽和カルボニル基  $O=C-C=C-C=C-$  に基づくものと思われる。この理由は、この波長付近に吸収をもつはずの飽和カルボニル基の吸光係数が 15 であるのに対し、同じ波長付近の共役不飽和カルボニル基の吸光係数は 27,000 であり<sup>10)</sup>、この位置の吸収が飽和カルボニル基のみに基づくとすると、あまりにも強すぎると考えられるからである。

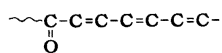
230~240 mμ の大きい吸収は、吸光係数約 16,000 の  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基<sup>11)</sup>によるものであろう。

このようなカルボニル基の吸収は、図示しなかったが、CO を多く含む変性 PVA ほど吸収の強さが著しく大きくなっている。 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル基や共役不飽和カルボニル基が多いのは、



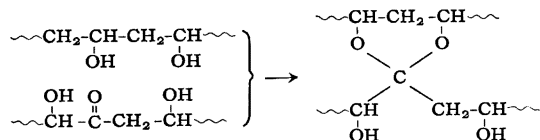
のように、カルボニル基の存在で加水分解の際アルカリ触媒で脱水反応がおこるためであろうと思われるが、この反応は CO を主鎖中に多数含むものほど、その故にいっそう促進されておこるであろう。

130°C でえられた共重合体からえられた変性 PVA に 310~320 mμ にショルダーがあるのは、この付近に吸収をもつ、



かまたは、226 mμ の位置に吸光係数 14,600 で、338 mμ に吸光係数 70 で、2つの対の吸収をもつ  $O=C-C=C-C=O$ <sup>12)</sup> のいずれかに基づくものと考えられる。

また、カルボニル基を多くもつ変性 PVA ほど熱湯によって膨潤はするが、溶解し難くなる。この原因は加水分解の際にアルカリ触媒の接触作用によって、カルボニル基の位置で分子間または分子内で、



のような形で架橋がおこり、部分的に3次元化がおこるためと推定される。

以上のように、不飽和結合と共役したカルボニル基が生成すると共に、架橋もおこることが予想され、CO の多く入った変性 PVA ほど、着色が著しく、また熱湯に難溶性となって来る。共重合体は 60°C で重合させたものはまったく着色しておらず、このような着色の原因となる基は、加水分解の際にアルカリを触媒として生ずるものといえる。

### 3.5 変性 PVA の機械的性質

変性 PVA および比較的低重合度の普通 PVA を使用してそれぞれ 30 μ 厚のフィルムをつくり、その強伸度を測定した。まず、

10) K. W. Hausser, et al, *Z. physik. Chem.* B 29, 371(1935) など。

11) B. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1123(1941) など。

12) K. Bowden, et al, *J. Chem. Soc.* 1946, 39,

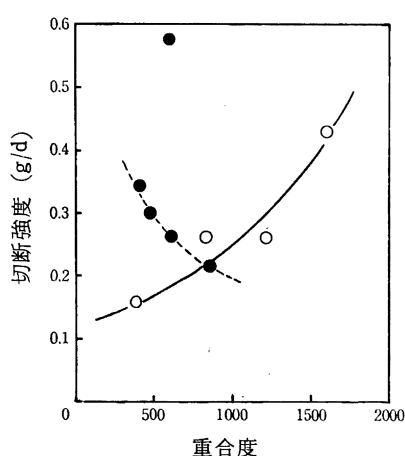


図 6 重合度と切断強度との関係

●: 変性 PVA, ○: 普通 PVA

切断強度を重合度に対してプロットすると図 6 のようになり、変性 PVA は普通の PVA に比し同一重合度で比較すると切断強度はやや高目になるが、この差はカルボニル基含有量とは直接の関係はないように思われる。カルボニル含有量が 0.1% というように非常に少ない No. 9 のものでは、普通 PVA とほと

んど等しい値を示した。

一方切断伸度の方は図 7 に示したように、いずれも同一重合度付近で普通 PVA に対して変性 PVA では著しく低い値を示している。この図からも明らかなように、重合度が下がるにつれて、切断伸度が低下するが、それ以上に CO が主鎖に入ったことによる切断伸度の低下効果が著しい。主鎖中のカルボニル基の量と切断伸度との間の関係をみると、主鎖中にカルボニル基がわずかに入ったことによって切断伸度は急激に低下し、カルボニル基含有量が 5% 程度以上になると、それ以上の低下はあまりみられなくなることがわかる。

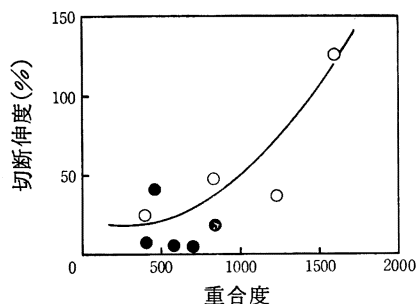


図 7 重合度と切断伸度との関係

●: 変性 PVA, ○: 普通 PVA

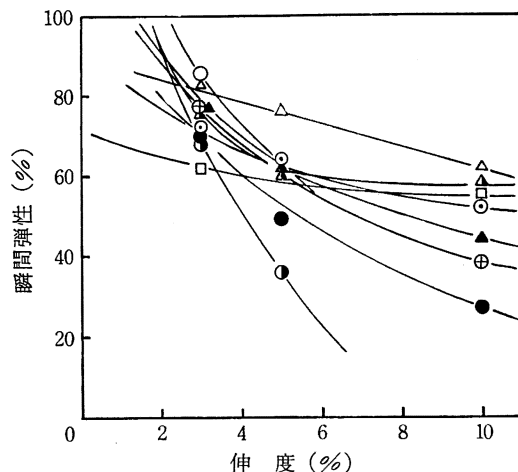


図 8 瞬間弾性と伸度との関係

P は普通 PVA で重合度は、P-1 389, P-2 832, P-3 1223, P-4 1600

○: No. 1, ⊙: No. 4, ●: No. 6, ⊙: No. 7, ⊕: No. 9,

△: P-1, Δ: P-2, □: P-4

次に、伸度 3%, 5%, 10% の時の瞬間弾性を比較すると図 8 に示されたように、変性 PVA は伸びがますます従って瞬間弾性が普通 PVA の場合に比し著しく大きく低下し、これが単に重合度が低いばかりでなく、カルボニル基が主鎖中に入ったために固く脆くなっていることに起因していると推定できる。

以上、スペクトルからみて、VAc と CO との共重合によって、カルボニル基をポリマー連鎖中に大量に含む PVAc, 更にこれを加水分解してカルボニル基を連鎖中に大量に含む変性 PVA がえられることが確認された。えられた変性 PVA が着色しているこ

と、および同じ重合度の普通 PVA に比べて固く脆くなっていることがみとめられ、これらの性質が連鎖中に導入されたカルボニル基に起因していることが推定された。

なお、本研究の概要は昭和 36 年 4 月日本化学会第 14 年会で報告した。

本研究に対してご討議いただいた当研究所 松本昌一所長、実験に協力された江口幸雄、三宅稠、津田昇の 3 君、発表を許可された会社当局に感謝致します。

## 液体アンモニア中におけるスチレンのアニオン低重合†

(昭和 39 年 1 月 14 日 受理)

土田英俊\*・篠原 功\*・神原 周\*・川村隆勇\*\*・高橋章一\*\*

液体アンモニア-有機液媒中におけるナトリウムを用いたスチレンのアニオン低重合反応を検討した。溶媒の極性が大きいと重合収率がよく、生成物の重合度は金属量に比例するほか、温度や溶媒種にも重要な影響をうける。重合の途中で反応を停止すると、モノマー、オリゴスチレンおよびエチルベンゼンがえられ、生成物の鎖端にアミノ基が存在しない、三量体は H-T と T-T の構造の混合物であることなどから重合反応がまずラジカルアニオンを生じ、ついでラジカルの結合でダイアニオンとなり、続いてアニオン重合が進行すると考えられる。重合に際して認められる赤系の着色は、鎖端のアニオンだけでなく、連鎖単位の  $\alpha$ -炭素位のメタル化に基づくスチルアニオンに起因する。なお、10 量体以下の生成物の分子量と極限粘度および屈折率の間に、次の関係式が成立する。

$$[\eta]_{\text{benzene}}^{25^{\circ}\text{C}} = 3.86 \times 10^{-4} M^{0.67}, \quad \log M = 15.81 [n_D^{25}] - 22.33$$

### 1 緒 言

液体アンモニア（液安）は非常に極性の強い特徴ある非水溶媒なので、この中での重合反応には興味を持たれている。一般にアルカリ金属の液安溶液は、モノマーをアニオン重合させることがよく知られているが、スチレンに関しては Wooding らが検討を加えている<sup>1)</sup>。アルカリ金属としてカリウムを用いたスチレンの重合では、スチレンが還元されてエチルベンゼンに変わり、カリウムアミドが生成する。このカリウムアミドのアミドイオンが、スチレンに付加してアニオン重合が開始される。

従って、生成したポリスチレンの鎖末端にアミノ基が存在する。そこでこれを利用して、イソシアナートと反応させ、重合体鎖にスチレンをグラフトさせる報告もみられる<sup>2)</sup>。また、アミノ基はスチレンのフェニルに対して必ず  $\beta$  炭素に位置していることが、Astafev ら<sup>3)</sup> の分光分析的研究によって確認されている。

著者らは低重合体に関する研究の一環として、液安中、アルカリ金属を触媒とするスチレン低重合体（オリゴスチレン）の生成反応を検討したので報告する。

### 2 実 験

#### 2・1 原料の精製

2・1・1 ベンゼン 常法により精製し、完全に脱水したものを用了。

2・1・2 テトラヒドロフラン (THF) 市販の 1 級試薬に金属ナトリウムをいれて還流させ、完全に脱水したのち蒸留精製し、直ちに使用した。

2・1・3 スチレン 市販品を特別に設計した圧力、温度、還流比、自動調節式真空蒸留塔 (15  $\phi$   $\times$  1500 mm ヘリックス充填) を使って、窒素雰囲気下に精密蒸留し、精製した。bp 57~58°C/40 mmHg,  $n_D^{25}$  1.5443。

2・1・4 液体アンモニア 液安は常温では約 8 atm の圧力を有するので、耐圧器具を利用する。一定容積の液安を耐圧容器に採取し、温度差を利用した蒸留により精製して使用した。

#### 2・2 低重合反応

反応には、ガラス製オートクレーブ (容積 200 ml, 耐圧 20 atm) に一定量の金属ナトリウムを仕込み、精製した液安 70 ml を採取すると、ナトリウムは直ちに溶けて濃青紫色の溶液となる。また反応にナトリウムアミドも使用したが、このときにはあらかじめ極微量の硝酸鉄 (Ⅲ) を加えておけば数分から数十分で、溶液が脱色し、白色の活性なナトリウムアミドが生成し沈殿してくる<sup>4)</sup> のでこれを利用する。

重合を行なうには、液安-ナトリウムまたは液安-ナトリウムアミドのいずれかに、溶媒で希釈したスチレン 10.4 g (0.1 mol)

4) 下光太郎, 液安有機化学, 技報堂 (1957),

† 本報を「オリゴマーに関する研究(第 6 報)」とする。前報 工化 65, 1495 (1962)

\* 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区戸塚町。

\*\* 大日本インキ化学工業株式会社開発研究部：埼玉県蕨市蔵。

1) N. S. Wooding, W. C. E. Higginson, *J. Chem. Soc.* 760, 1178 (1952).

2) R. K. Graham, *J. Polymer Sci.* 24, 367 (1957).

3) I. V. Astafev, E. A. Rainovich, *Vysokomol. Soed.* 3, 555 (1961).