

4.2 ポリマーの合成

大阪市立大学工学部 大津 隆行

高分子合成反応は大きく2つに大別される。その1つは高分子合成反応を行いうるような官能基をもつ低分子化合物を重合などの反応で高分子化する方法である。この分野の研究は最近めざましい発展をとげ、重合性官能基の種類も大幅に拡張され、新しい型の高分子が数多く開発された。他の1つはある種高分子を化学反応で異種の高分子に転換することである。この分野の研究は多くの実験的困難さから定量的な研究に乏しかったが、近年では活発に研究が進められており将来の発展が期待される。以下に、これら2つの方法による高分子合成反応についてのべて行く。

4.2.1 重合反応による高分子合成

4.2.1.1 はじめに

低分子化合物が重合して高分子となる反応は今日極め

て多くの形式が見出されている。それらを分類して整理する試みは少ないが、その1つに古川、三枝氏¹⁾は生成ポリマーの結合様式とそれを与える反応の種類によって分類されており興味深い。われわれは²⁾別に低分子化合物の構造がどのような変化を経て高分子のくり返し単位の中に入っていくかに着目して高分子合成反応を分類した。くわしくはのべないが、有機高分子合成反応はi) 高分子化を通じて原子の移動をとまわず、しかもモノマーとポリマーの組成式が同じ場合(付加重合)、ii) モノマーとポリマーの組成式は同じであるが、高分子化を通じて水素原子の移動のあるような場合(水素移動重合)、iii) 高分子化を通じて何らかの分子の脱離を伴う場合(脱離重合)に大別され、表1のごとくなる。くわしくは原報²⁾を参照して戴きたい。

第1表 高分子合成反応の分類

	分類(カッコの中は簡便名)	従来のよび名
1. 付加重合	a. π 電子関与重合(付加重合)	
	i. π 電子関与鎖状重合(付加重合)	ビニル重合・ジエン重合など
	ii. π 電子関与環化重合(環化重合)	環化重合
2. 水素移動重合	b. σ 電子関与重合(開環重合)	開環重合
	a. 水素移動重合	水素移動重合
3. 脱離重合	b. 水素移動共重合	ポリ付加
	a. 水素脱離重合	酸化重合
	b. 窒素脱離重合	脱窒素重合
	c. 二酸化炭素脱離重合	脱炭酸重合
	d. 水, 塩酸など *脱離重合(縮合重合)	自己ポリ縮合
e. 水, 塩酸など *脱離重合(縮合共重合)	ポリ縮合・付加縮合	

* H₂, N₂, CO₂以外の分子の脱離がここに入り、脱離する分子の名前を脱離重合の前につけてよぶ。

最近の高分子合成反応はこの重合形式の何れかに属することは間違いないが、この分類の最大の欠点は重合機構との関連性に乏しいことである。しかし分子中に2ヶ以上の異なる官能基をもち、その一方だけが重合するような場合にこの分類でよぶことは重合形式が推察できる意味で好都合である。例えば、アセトアルデヒドは条件によってはポリビニルアルコールとポリエーテルを生成するが、これをよぶのに前者ではアセトアルデヒドの水素移動重合、後者では付加重合とよべば生成ポリマ

ーの構造を推察することができる。以下にこの分類に従って最近の高分子合成反応の実例をのべて行くことにする³⁾。

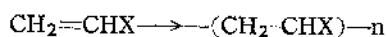
4.2.1.2 付加重合

付加重合の形式には重合に関与する官能基が π 電子か σ 電子かによって2つに大別される。前者の π 電子関与重合は単に π 結合が開いて重合する場合と、それ以外の場合(π 結合が移動して開いて重合したり、不對電子や非結合電子対が関与する場合など)がある。この中、 π

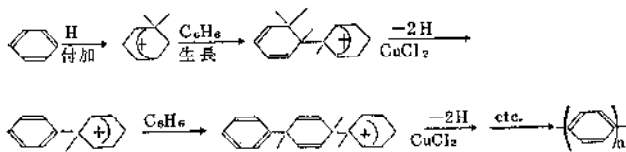
結合が開いて重合する例は $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$, $N=C=O$, $C=C=O$ といった官能基をもつ化合物について知られており、それ以外の場合としてはアンスラセン、ベンゾキノン、酸素、 CO , SO_2 , PCl_3 などのビニルモノマーとの共重合が知られている。 $C=C$ を2ヶ以上有するものは一般に架橋構造のポリマーを与えるが、ある種の非共役ジエンは環化重合をおこし鎖状のポリマーを与える場合がある。これについては最近くわしい研究が行われている。後者の σ 電子関与と重合はいわゆる開環重合といわれるもので高分子合成反応として最近では重要視されるようになった。

a. $C=C$, $C\equiv C$ 化合物の重合

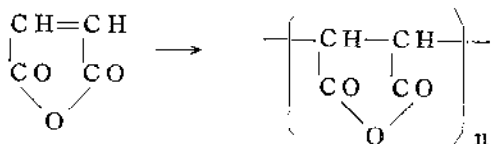
$C=C$ を1つもつ化合物の重合は最もくわしく研究されており、一般にラジカル、カチオン、アニオン重合で鎖状の高分子量のポリマーを与える。



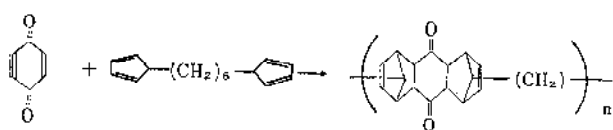
このものは Ziegler-Natta 型 (配位アニオン) 触媒、あるいは適当な触媒、条件下で重合し、立体規則性ポリマーを与える。共轭ジエン類の重合の場合も同様である。これらについてはすでに多くの文献に記されているのでここではくわしくのべないが³⁾、その中から興味あるものを2~3ひろってみる。その1つにベンゼンの二重結合がカチオン重合で開いてポリフェニレンが生成することが最近報告された⁴⁾。これからの研究の発展がたのしみである。



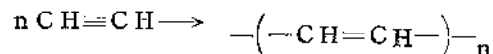
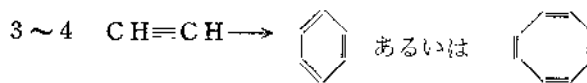
その2としては一般に1,2-ジ置換エチレンは単独重合しにくいと考えられていたが、その典型的な無水マレイン酸が通常のラジカル開始剤や光・放射線で重合することが認められた⁵⁾。いまだ重合度は200程度である。



また、Diels-Alder 反応が高分子合成に応用され、成功をみた⁶⁾。いまだ分子量は大きくないが興味深い。



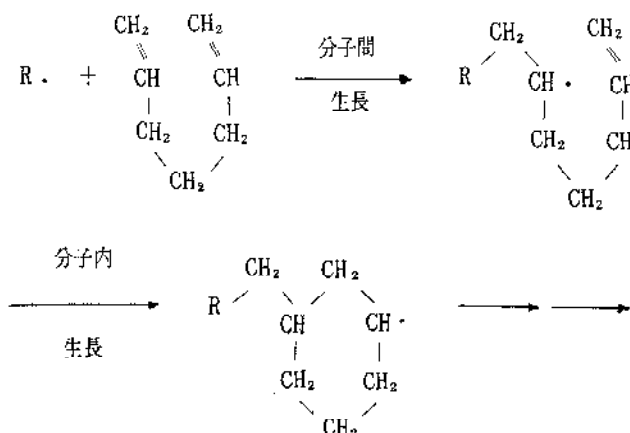
アセチレンおよびその誘導体はおもにアニオン触媒で重合し、共役ポリエンを与える。しかし、条件によっては3~4量体で環化し低分子の環状化合物を生成することは衆知のところである⁷⁾。



アセチレン、エチニルベンゼン、1,2-ジフェニルアセチレンなどは Ziegler 型触媒で重合し、黒色の共役ポリエン構造のポリマーを生成するが、一般に架橋反応を伴ない、不溶・不融性である。

b. 非共役ジオレフィンなどの環化重合

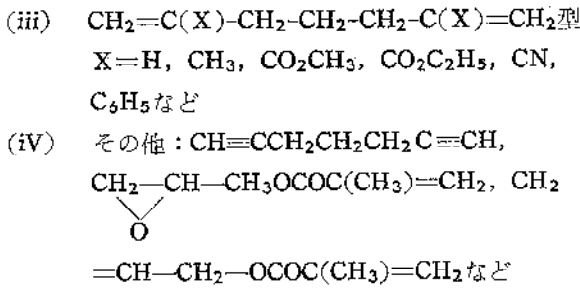
ある種非共役ジオレフィンの重合で線状の可溶性ポリマーの得られることがみとめられ、この場合には環化重合がおこると考えられた³⁾。たとえば、1,6-ヘキサジエンではつきのごとく進行する。



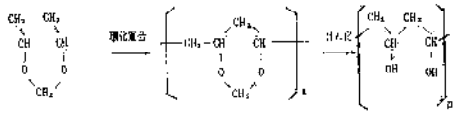
この場合、安定な6員環を形成するような非共役ジオレフィンでしかも両二重結合の反応性に大差のない場合に環化効率最大となる。重合の連鎖中間体はラジカル、カチオン、アニオンでも差支えない。つきのような構造の非共役ジオレフィンなどモノマーについて環化重合に成功しているが、環化効率が100%ということは現在のところ望めそうにない。

第2表 環化重合を行うモノマー⁸⁾

- (i) $CH_2=CH-CH_2-X-CH_2-CH=CH_2$ 型
 $X=O$, $N^+(C_2H_5)Br^-P^+(C_6H_5)(C_2H_5)Cl^-$,
 $P(O)(C_6H_5)$, $Sn(CH_3)_2$ など
- (ii) $CH_2=CH-X-Y-Z-CH=CH_2$ 型
 $X=CO$, $Y=O$, CH_2 ; $X=O$, $Y=CH_2$,
 $CHCH_3$, CHC_3H_7 , CHC_6H_5 ; $X=O$,
 $Y=CH_2$, $CHCH_3$, CHC_3H_7 , CHC_6H_5 ;
 $X=S$, $Y=CO$, CH_2 など。

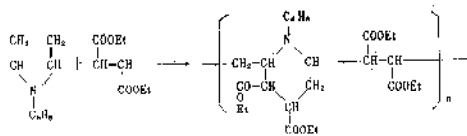


環化重合は新しい型のポリマーの合成という点で興味があると共に、もし 100%環化重合が可能な場合には規則的なビニルポリマーの合成という面でも活気的なことと思われる。たとえば、ジビニルホルマールの環化重合についてのべると、



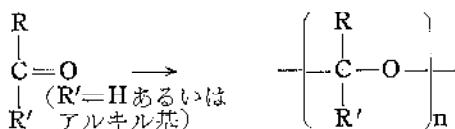
ポリビニルホルマールはとりも直さず 100%ホルマール化ポリビニルアルコールでポリビニルアルコールより合成不可能なものである。また、このもののけん化して得られるポリビニルアルコールは 1, 2-結合を全く含まない全 1, 3-結合より成っており、しかもアイソタクチックな環化がおこればアイソタクチック構造をもつポリビニルアルコールが得られることになる。しかし、現状では環化効率は低く、架橋ポリマーしか得られていない⁹⁾。

環化重合の進歩の 1 つに環化共重合がある。すなわち前節でのべた Diels-Alder 反応による高分子合成もその 1 例と見られるが、Price らはジビニルアニリンとフマル酸ジエチルの溶液共重合で可溶性ポリマーの得られることより、つきのごとき環化共重合のおこることを報告している¹⁰⁾。



C. $\text{C}=\text{C}, \text{C}\equiv\text{C}$ 以外の不飽和結合をもつ化合物の重合

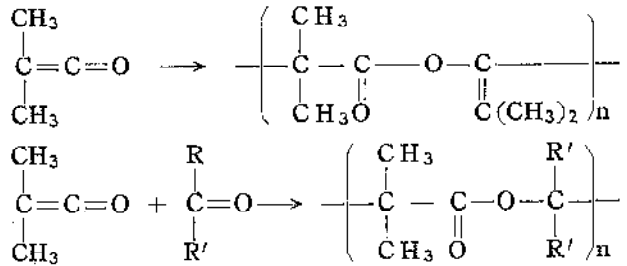
この中にはカルボニル ($\text{C}=\text{O}$)、ニトリル ($\text{C}\equiv\text{N}$)、イソシアナート ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)、ケテン ($\text{C}=\text{C}=\text{O}$) 基などの重合が知られている。なかでもカルボニル基の重合はくわしく研究されており、多くのアルデヒドあるいはケトンの重合が報告されている³⁾。



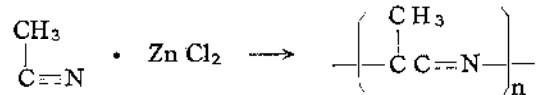
ホルムアルデヒドからは有名な Derlin を与え、アセトアルデヒドおよび高級アルデヒドも有機金属系触媒など

で重合し、結晶性ポリマーを与えるが、耐熱性は余り良くない。

アセトンおよびジメチルケテンの重合も報告されてくる³⁾。前者は液体窒素中で Mg 蒸気で白色弾性体を与え、後者は Al Et_3 で重合あるいはケトンと共重合する。

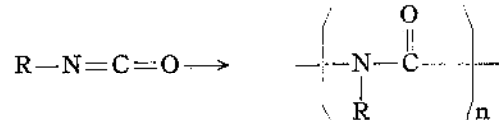


ニトリル類も有機金属触媒や放射線照射によって重合するといわれるが、収量・分子量は低い。Kargin ら¹¹⁾ はアセトニトリルと ZnCl_2 の 2 : 1 コМПレックスを 300°C を加熱すると重合し、ポリアゾメチン構造をもつポリマーを与える。



また、アクリロニトリルと ZnCl_2 の 1 : 1 コМПレックスも 200°C 付近で重合するが、 $\text{C}=\text{C}$ と $\text{C}\equiv\text{N}$ が共に開いて重合し、架橋ポリマーとなる¹²⁾。

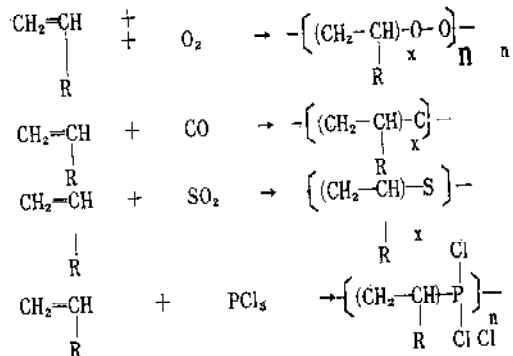
アルキルイソシアナートも低温でアニオン触媒でもって重合し、1-ナイロンを生成する¹³⁾。アルキル基とし



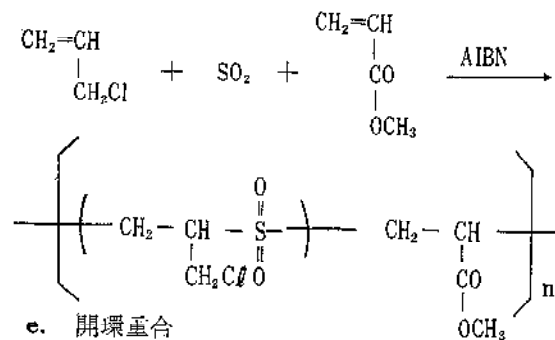
てはプロピル (180°)、ブチル (180°)、ヘキシル (120°)、ヘプチル (100°) およびアリル (180°) (カッコ内は生成ポリマーの軟化点をしめす) について研究されている

d. 特殊モノマー (擬ビニルモノマー) の重合

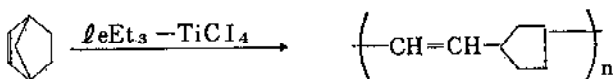
通常のビニルモノマーの構造をもたないが、不対電子や非結合電子対をもつようなある種化合物をビニル系モノマーのラジカル重合系に加えた場合、共重合に入るものがある¹⁴⁾。もちろん、それら化合物は単独重合性は全くもたない。これらには $\text{O}_2, \text{CO}, \text{SO}_2, \text{PCl}_3$ などがある。



この反応はモノマーの種類でいちじるしい選択性がある。この中でCOおよびSO₂の共重合が合成的に重要であり、殊にSO₂の共重合がくわしく研究されている。一般にSO₂は脂肪族および芳香族オレフィンなどとコンプレックスを形成し、一定の組成比のポリスルホンを形成する。たとえば、スチレンとSO₂では2:1コンプレックスを形成し、このものが重合して2:1のポリスルホンを与える¹⁵⁾。ポリスルホンを形成するものはSO₂とコンプレックスを形成す能力をもつものに限られる。従って、アクリロニトリル・アクリル酸メチルのように電子吸引性置換基をもつものではSO₂とコンプレックスを形成せず、従ってポリスルホンを生成しない。古川、三枝ら¹⁶⁾はアリルクロライドは単独重合しにくい、SO₂とコンプレックスを形成し、ポリスルホンを与えるので、別のモノマーとの共重合で新しい高分子の開発研究を行っている。たとえば、つぎのような系で研究されている。



炭素のみより成る環状化合物では開環重合しないが、ノルボルニレン¹⁷⁾など2, 3のものについては認められている。



一般には1コ以上のヘテロ原子(NH, O, S)を環のメンバーとして含むものについておこる。環員数と開環重合性の関係は自由にエネルギー変化より考察されており³⁾、その結果から一般に3~4員環では開環重合性大で、5~6員環で低下し、更に大環状化合物では増大する。また、環メンバーとしてアミノ、エーテルおよびチオエーテル結合にはさまれたカルボニル基をもつ5員環化合物は開環重合でCO₂を放出して、結局3員環化合物の開環重合に相当するポリマーを与える(二酸化炭素脱離重合の項参照)。

開環重合によって得られるポリマーは縮合重合(後述)によっても合成される。しかし、開環重合は縮合重合法のように高温、減圧で脱離する物質を除去する必要のないこと、出発原料の当量性の必要のないこと、および副反応を防げることなどの特徴があるので、現在でも合成反応として屢々用いられ、将来はさらに発展するも

のと期待される。

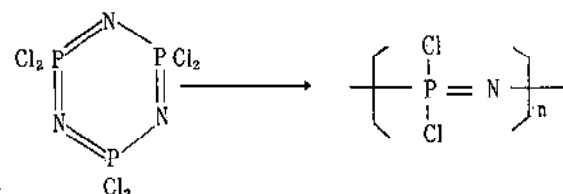
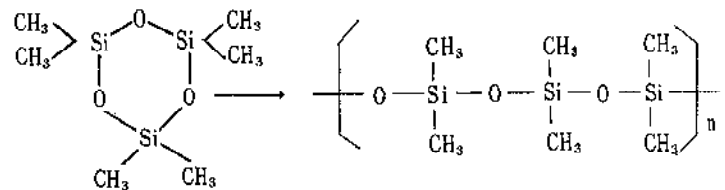
一般に、ヘテロ原子を含む環状化合物について現在成功しているものをまとめておく。

第3表 開環重合しうる環状化合物³⁾

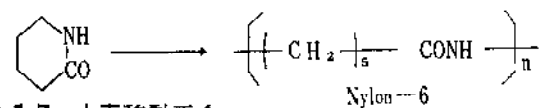
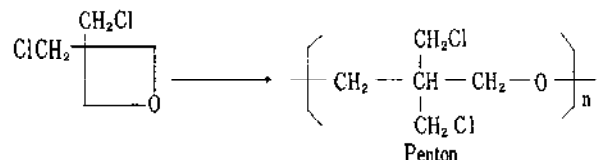
モノマー	-X-	環員数*
エーテル	-O-	3, 4, 5
スルフィド	-S-	3, 4
イミン	-NH-	3
ラクトン	-OCO-	4, 6, 7, 8
ラクタム	-HNCO-	4, 5, 6, 7, 8
酸無水物	-OCOCO-	7, 8
ホルマール	-O-CH ₂ -O-	5, (6), 7, 8
カーボネート	-OCOO-	(5), 7
ウレタン	-NHCOO-	(5), 6, 7
尿素	-NHCONH-	5, 7

*カッコで示したものは分解しながら重合するもの。

以上のほかにもトリオキサン、シクロポリシロキサン塩化ホスホニトリルの開環重合も重要である。



この中で工業的に重要なのは上記シクロポリシロキサンと塩化ホスホニトリルの開環重合とエチレンオキドからCarbowax, Polyoxの合成、3,3'-ビス(クロロメチル)オクタセンからPentonの合成およびε-カプロラクタムよりNylon-6の合成である³⁾。

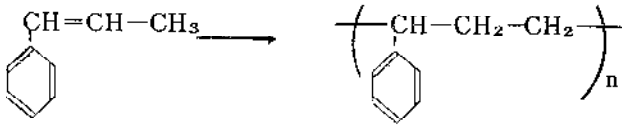


4.2.1.3 水素移動重合

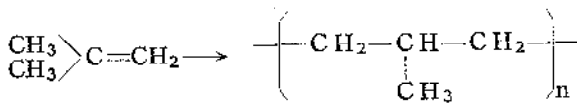
モノマーとポリマーの組成式は変わらないが、水素原子の移動の含まれる場合を水素移動重合とよべる。1種のモノマーから水素移動重合する場合は極めて少ないが

2種のモノマーから相互に水素原子が移動して重合するような水素移動共重合は従来ポリ付加とよばれていたもので実例は非常に多い。

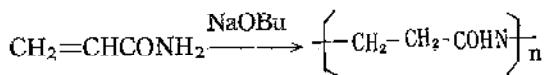
a. 水素移動重合. この重合形式は歴史的には古くより知られており, Staudinger¹⁸⁾ らによってプロピニルベンゼンの重合で提唱された。



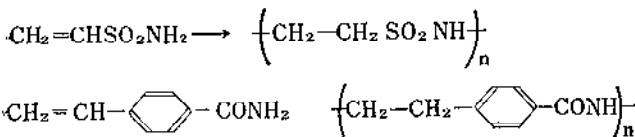
同様な機構は Topchieu¹⁹⁾ らによってイソブテンの Ziegler 型触媒重合についてもみとめられた。



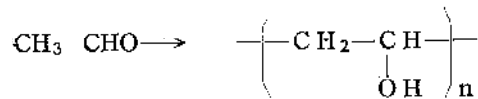
しかしながら, 最も確実に水素移動重合がおこるとのべられたのはアクリルアミドのアニオン重合において Ny-lon-3 が生成することが認められた報告である²⁰⁾。



続いて, エチレンスルホンアミドについても水素移動重合のおこることが認められたが²⁰⁾, P-ビニル安息香酸およびそのアミドについては水素移動重合はおこらなかった²¹⁾。

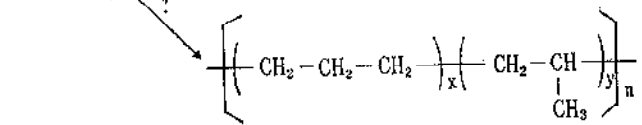
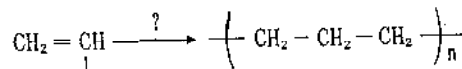
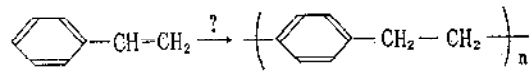


一方, 井本(立)²²⁾ らはアセトアルデヒドをアマルガム触媒で重合した場合に, 比較的低重合度(10程度)ではあるがポリビニルアルコールの得られることを認めた



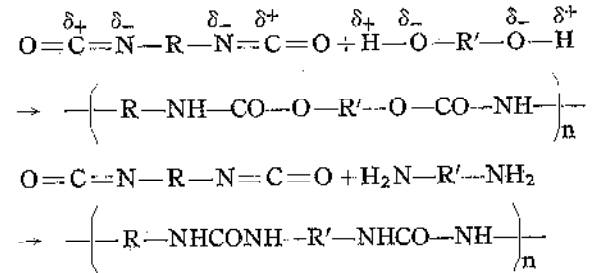
この場合も水素移動重合の例と思われる。

最近, スチレンおよびプロピレンの水素移動重合が成功したとか, しないとか議論されているが, もしそれらが成功したとなれば前者よりベンゼン核を主鎖に含むポリマーが, 後者からはポリエチレンが(一部おこればエチレン-プロピレン共重合体)得られることになり, 高分子合成上極めて興味深いものがある。



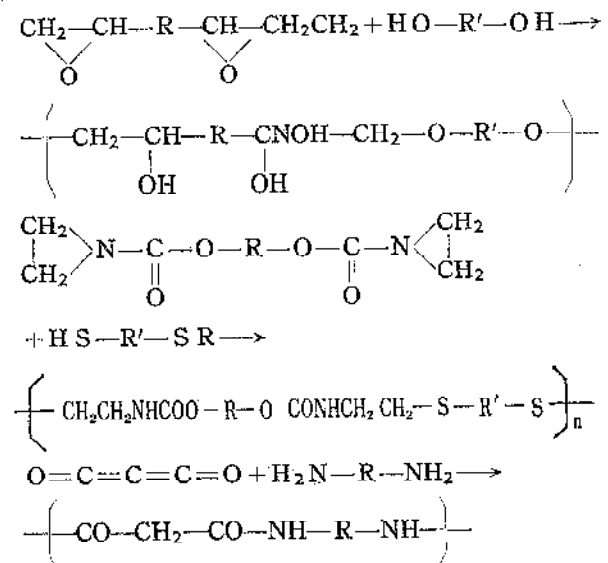
b. 水素移動共重合

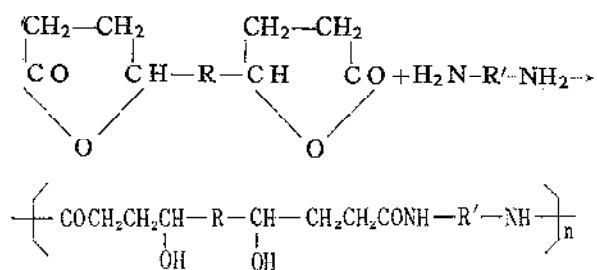
いわゆるポリ付加とよばれていたものがこの反応に属する。すなわち, 両端に付加をおこしうような官能基をもつもの(A)と活性水素を分子の両端にもつような化合物(B)の反応でおこる。A化合物の代表的なものはジイソシアナートであり, たとえばBとしてジオールを用いた場合にはOHのH⁺がイソシアナート基のδ⁻Nに付加し, ジオール残基がδ⁺のCに付加することでおこる。



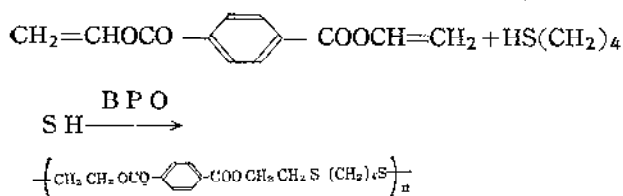
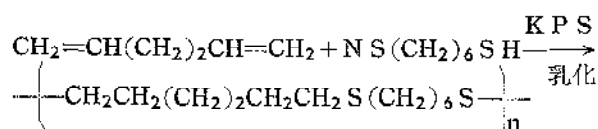
このようにジイソシアナートに対してB化合物としてジオールを用いた場合にはポリウレタンが, ジアミンを用いた場合にはポリ尿素が生成する。これらはいずれも高分子材料として現在でも既に利用されている。

ジイソシアナートのほかにA化合物としては種々のものがある。たとえばビスエポキシド, ビスエチレンイミン, ジケテン, ビスラクトン化合物などと活性水素化合物との組合せが報告されている³⁾。





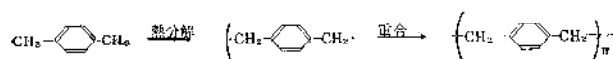
以上は何れもイオニックな機構でおこるが、ラジカル的におこる場合もある。つぎのような例が報告されている³⁾。



4.2.1.4. 脱離重合

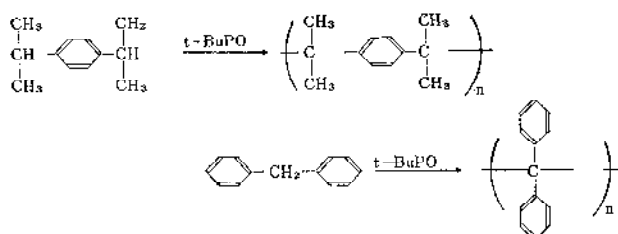
a. 窒素脱離重合

いわゆる酸化重合あるいは結合重合とよばれているものである。P-キシレンを熱分解し、その分解ガスを冷却するとポリ-P-キシレンが得られる反応はこの例である²³⁾。



しかし、もし中間に生成するP-キシリレンジラジカルをモノマーと考えると単なる付加重合となる。このようなポリマーの生成は多くのアルキル置換芳香族炭化水素についてみとめられている。

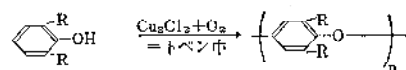
また、P-ジイソプロピルベンゼンなどのごとく容易にラジカルで引抜かれ易い水素原子をもつものでは比較的大量のt-ブチルペルオキシドと共に溶液中で120°~150°に加熱すると水素の引抜きと再結合を繰返してポリマーが生成する。ジフェニルメタンについても同様である²⁴⁾。



前者よりの生成ポリマーは一部架橋しており、可溶部の分子量は1万程度、後者は線状ポリマーを与え、分子量は90万程度である。

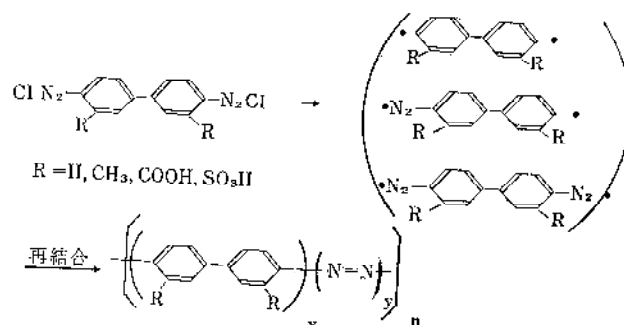
酸化重合という名前ではよばれるようになったのは O,

O'-ジアルキルフェノールを酸化剤と共に加熱して重合に成功して以来である。R=CH₃ の場合には分子量2.8万のポリフェニレンエーテルを与えるという²⁵⁾。



b. 窒素脱離重合

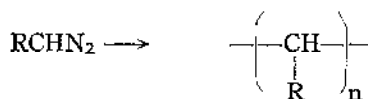
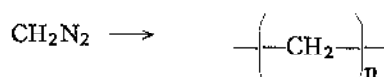
芳香族ジアゾニウム塩は分解して窒素ガスを発生して重合する。得られたものは不融性のものであるが、ベンゼン核：-N=N-は4~10：1である。COOH, SO₃H基のごとき電子吸引基が入ると-N=N-基の割合は低下するという⁷⁾。この反応も結合重合ともよばれている



また、類似のものとしてベンゼンジアゾニウムオキシドの窒素脱離重合も報告されている。



しかし、窒素脱離重合の本命はやはりジアゾメタンおよびそのアルキル置換体の重合である。ジアゾメタンからはポリメチレンが生成する。

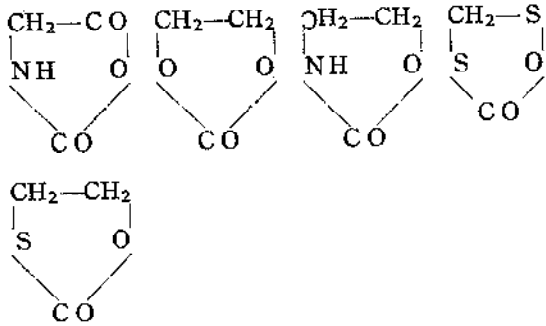


(R=CH₃, C₂H₅, C₆H₅など)

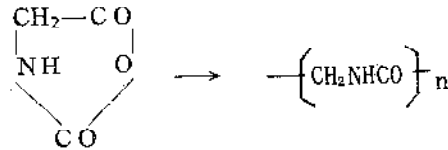
最近、ジアゾアルカンの分解をAuCl₃の存在下で行った場合に結晶性のポリアルキリデンが生成し、注目されている²⁶⁾。

c. 二酸化炭素脱離重合

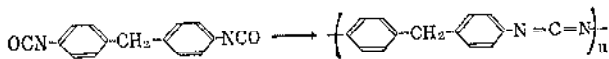
すでに開環重合のところで、アミン、エーテル、チオエーテル結合ではさまれたカルボニル基をもつ環状化合物は開環重合と同時にCO₂を放出することをのべた。つぎのような構造のものが二酸化炭素脱離重合を行うことが知られている³⁾



なかでも、N-カルボキシル酸無水物の重合が有名であり重合は連鎖的に進むといわれている。



このほか、最近ジイソシアナートがつぎのごとく単独で重合することが報告された。これも二酸化炭素脱離重合の1例で、耐熱性樹脂として注目されている樹脂である。(27)

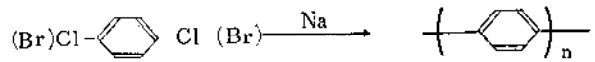
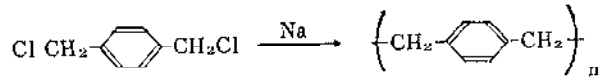


d. 縮合重合

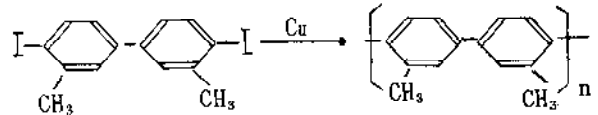
ここでのべる水素・窒素・二酸化炭素以外の分子が脱離して重合するような縮合重合、および次項でのべる縮合共重合は二重結合の付加重合と並んで高分子合成反応の中で最も重要なものである。そして反応の種類も極めて多種多様で通常のポリ縮合、ポリ付加縮合とよばれているものが骨となっている。しかしながら、ここでのべる縮合重合と縮合共重合を厳密に区別することはむづかしい、たとえば Nylon-6,6 の合成といってもヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮合共重合で得られるのであるが、実際には両者の塩を合成しておき、これを縮合重合で高分子化しているからである。何れにしても、この分野の研究は最近、界面縮合共重合法が見出されて以来いちじるしく重合が容易に行えるようになった。いまだこの方法で実際に工業的に応用する段階に到っていないようであるが、将来は大いに活用されるものと思われる。

以下に縮合重合に属する高分子合成反応を有機の反応がどのように高分子合成に応用されているかが解るよう反応名をあげて順次のべて行く。

i) Wurtz-Fittig 反応：P-キシリレンジクロライドあるいはP-ハロゲノベンゼンに Na 金属を反応させると、それぞれ次式で示すようにポリ-P-キシリレンおよびポリ-P-フェニレンが生成する。しかし、いづれも重合度は小さく(2~3000)、架橋をおこし易い⁷⁾。



ii) Ullman 反応：芳香族ジハライドにCuを加えて加熱すると炭化水素ポリマーが生成する⁷⁾。



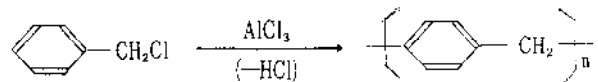
このものは分子量27万のものまで得られている。

iii) Wittig反応：この反応も芳香族アルデヒドに応用して高分子化する研究も行われている²⁸⁾。



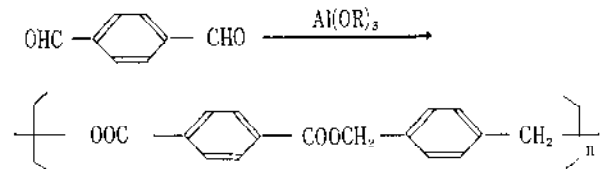
生成ポリマーは全共役系で、分子量は1000程度である。芳香族ジアルデヒドとの Wittig 反応の応用は次項でのべる。

iv) Friedel-Crabts反応：芳香族ハロゲン化物と AlCl₃ などFriedel-Crabts 触媒と反応させると高分子が得られる。

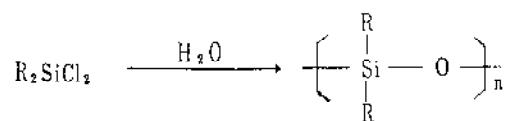


しかしながら、この反応は上式のごとく適当な線状構造ではなく、分枝・架橋の多いポリマーである。

v) Tschitschenko 反応：つぎのように芳香族ジアルデヒドに Al-アルコラートを反応させ、高分子化が行われた²⁹⁾。

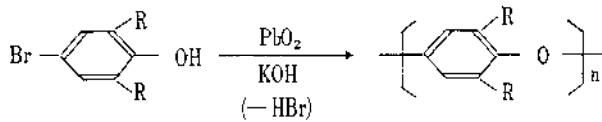


vi) 加水分解(シリコン樹脂)：ジアルキルジクロロシランの加水分解でポリジアルキルシロキサンが得られる。



vii) 酸化重合：P-ブロム-O, O'-ジアルキルフェ

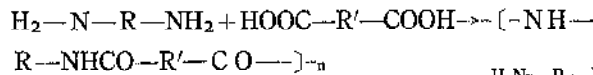
ノールをアルカリ性で酸化剤と共に加熱するとポリ-P-フェニレンオキシドが生成する³⁰⁾。



e. 縮合共重合

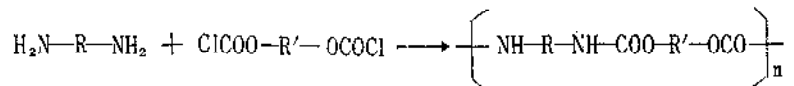
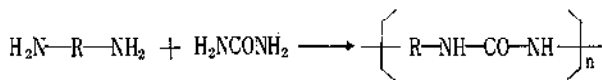
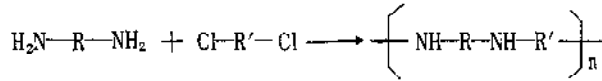
この中には現在工業的に製造されているものが相当あるそれをまづあげ(i)~V), ついで最近の文献より興味ある縮合共重合についてのべてゆく。

i) ポリアミド: ジアミンとジカルボン酸を当モル混合し, 減圧下に加熱して得られる。実際には両者の塩を作っておき, これを加熱重合して得られる。

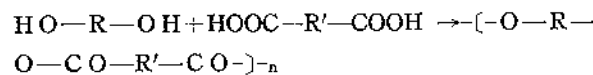


しかし界面縮合共重合では反応性を高めなければいけないので, ジアミンとジカルボン

クロライドより得られる。すなわち, ジアミンの水溶液に生成塩酸を中和するに必要なアルカリをとかし, 一方ジカルボン酸ジクロライドをクロロホルムあるいは四塩化炭素に溶解し, 両者を混合, 攪拌すると同時に重合が完結する。

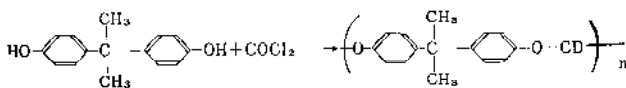


ii) ポリエステル: ジオールとジカルボン酸より合成される。しかし実際にはジカルボン酸に2モルのジオールをエステル化しておき, 加熱しながら1モルのジオールを留去しながら重合させる。

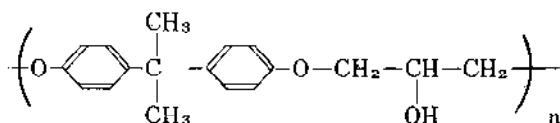
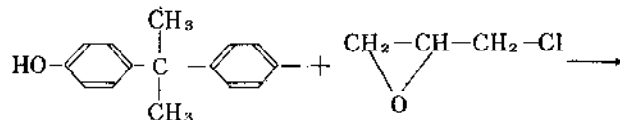


界面重合ではジカルボン酸をジクロライドとして用いる。

iii) ポリカーボネート: ビスフェノールにホスゲンを通じて合成される。



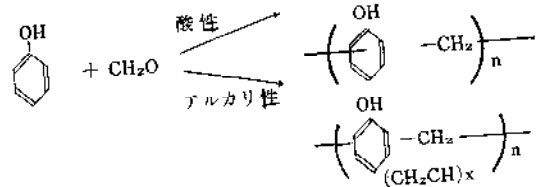
iv) エポキシ樹脂: エピクロルヒドリンとビスフェノールを反応させて得られる。



この場合, やや過剰のエピクロルヒドリンを用いると末端にエポキシ基をもつ, いわゆるエポキシ樹脂が得られ

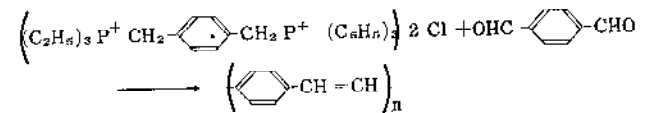
る。

V) フェノール・ホルムアルデヒド樹脂(尿素, メラミン, キシレン, アミン・ホルムアルデヒド樹脂など): これらは何れも付加縮合に属していたものである。フェノール・ホルムアルデヒド樹脂についてのみ記すとつぎのごとく表わされる。

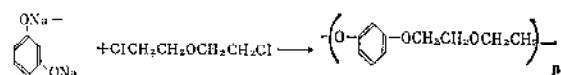


Vi) ポリアミン, ポリ尿素, ポリウレタン: つぎに示すとき反応によってそれぞれ合成される。重合度は余り大きくならない。

Vii) Wiffig 反応の応用: つぎのような反応で高分子化が行われた。しかし, 分子量は1200程度である²⁸⁾

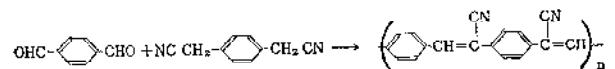


Viii) Williamson 反応の応用: つぎの反応が試みられた。

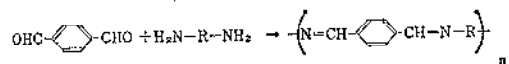


この場合の生成ポリマーも低重合度のものであったという¹⁾。

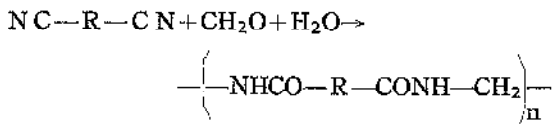
ix) Knoevenagel 反応の応用: テレフタアルデヒドとベンゼン-1, 4-アセトニトソルよりつぎのごとくして耐熱性ポリマーが合成された³¹⁾。



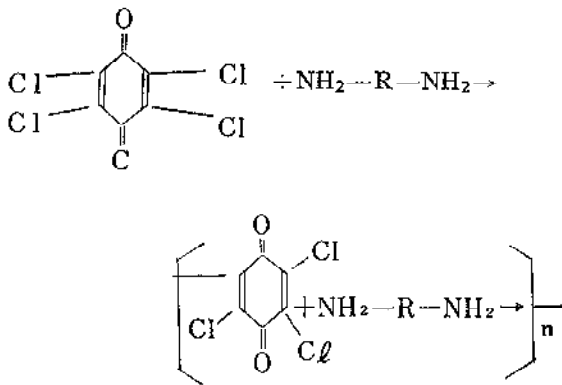
X) 芳香族ジアルデヒドとジアミンの反応: 芳香族アルデヒドはアミンと反応して Schiff 塩基を形成する。これをジアルデヒドに応用すると高分子 Schiff 塩基が得られる。このものは比較的不安定である¹⁾。



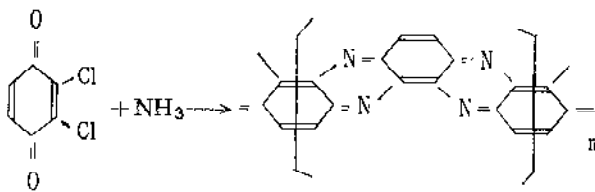
Xi) ジエトリルとホルムアルデヒドの反応: ジエトリルとホルムアミドを反応させるとつぎのようにポリアミドポリマーが得られる³²⁾.



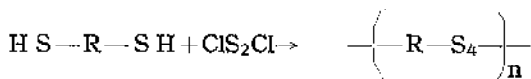
Xii) ジアミンと活性ハロゲン化合物の反応: つぎのごとき反応でポリマーが得られた³³⁾.



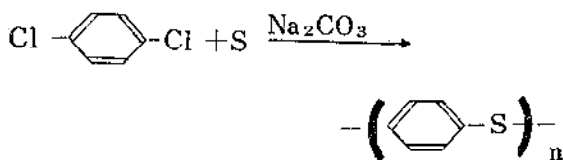
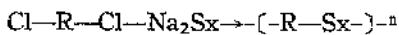
また, つぎの反応でシート状半導体ポリマーの合成も行われている³⁴⁾.



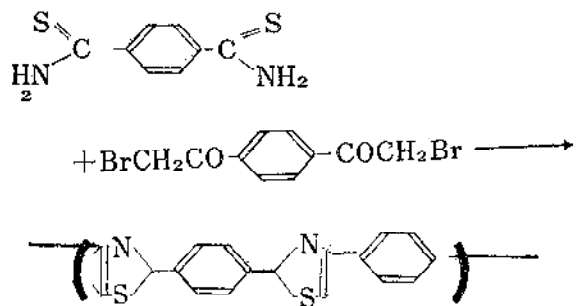
Xiii) ジメルカプタンと塩化イオウの反応: つぎの反応でポリアルキルテトラスルフィドが得られた. もちろん不安定なものである.



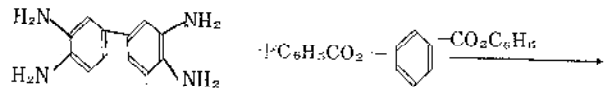
Xiv) ジハライドと多硫化ソーダあるいはイオウとの反応: つぎのごとくポリアルキルポリスルフィド, あるいはポリアルキルスルフィドが生成する¹⁾.



XV) その他 (耐熱性樹脂の合成): つぎのような反応でそれぞれ耐熱性樹脂を合成する目的で試みられている⁷⁾.

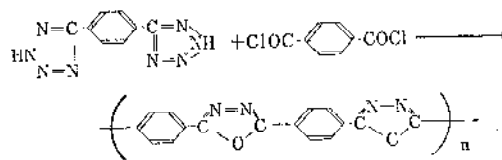


ポリフェニレン・チアゾール (軟化点 350°C , 分子量 $3000\sim 5000$)

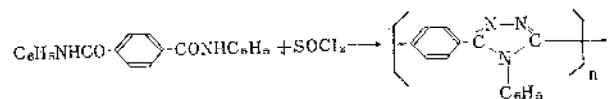


ポリベンツイミダゾール (軟化点 770°C , 分子量 5.4 方)

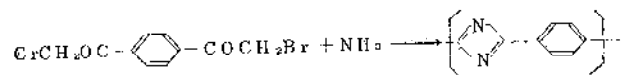
ポリフェニレンオキサジアゾール



ポリフェニレン・オキサジアゾール



ポリフェニレン・トリアゾール



ポリフェニレン・ピラジン