カチオン重合機構

東 村 敏 延*

ま え が き

本研究は 1952 年 1 月に著者が卒業研究として京都大学工学部高分子化学教室（当時は繊維化学教室）で、岡村教授のご指導で始めてから今日までの 14 年間の一連の研究である。正確には最初の 1 年余りは学生時代の実験であり、真の研究と名付けられてからは 13 年間ということになる。このように著者が学生時代から続けてきた仕事に対して、今回第 1 回高分子学会賞を受賞することになり、著者としてこれ以上の喜びはない。

一般に受賞という過去に何か成し遂げたことに対して与えられるものであるが、ここではそうでなくてまだ現在進められている未完成の研究であることを最初におことわりしておきたい。また本研究に対する受賞は著者の名前になっているが、このような大きな題目の研究は著者 1 人でこなせるものでない。ここで述べる結果はわれわれ研究グループ全体で行なったものであり、今回の受賞もわれわれグループ一同の光栄と感じている次第である。

1. 研究開始当時の状況と研究の目標

本研究を開始したころは、カチオン重合については次のようなことが知られていた。

(1) イソブテン、ビニルエーテル、スチレンなどが酸性触媒で重合し、イソブテン、ビニルエーテルなどは低温で工業的に使用される高分子量のポリマーを生じる。

(2) ハロゲン化金属によるビニルモノマーの重合では、重合の開始に共触媒としてカチオンを生じる物質が必要である（1946 年からの Manchester 学派その他イギリスにおける一連の研究）。

(3) スチレンおよびビニルエーテルなどについての若干の全重合速度が検討され、生長ポリマー間の停止反応の存在しないことが速度論的に認められた。

(4) イオン反応のため溶媒の極性が大となると重合速度が大となる（Pepper (1949) らの研究）。

(5) 一定のモノマーの組合せでは共重合反応性比が、反応機構、すなわちカチオン、アニオンおよびラジカル重合でそれぞれ異なる。しかしカチオン重合であれば反応性比は触媒や溶媒の種類によらない。また共重合の研究から、モノマーのカチオン重合性の順序づけが行なわれた（Overberger らの 1951 年以降の一連の研究）。

(6) アルキルビニルエーテルを低温で、ポリマーが反応系から析出するような条件でゆっくり重合すると、立体構造の規則正しいポリマーが得られる（Schildknecht らの 1947 年以降の一連の研究）。

このように多くの現象がみいだされてはいたが、これらの現象を統一的に説明する反応機構、カチオン重合のラジカル重合に対する本質的な特徴については全く言及されていなかった。これはカチオン重合における各素反応が、開始反応における共触媒の問題を除いて明らかにされていなかったためと考えられる。一方低分子有機反応では、カチオン機構による反応はラジカルおよびアニオン機構による反応とともに一つの分野を占めていることはいうまでもない。それゆえ付加重合の分野でも、カチオン重合はラジカル重合と同様に一つの体系を持つはずであるが、上述のように断片的な事実が知られているのみで、その体系化にはほど遠い状態であった。

これらの点に着目して、カチオン重合の速度論的研究および生成ポリマーの性質の検討からカチオン重合の機構を解明し、カチオン重合の体系化を目的としてこの一連の研究を開始した。以下述べるようにその後の研究によって若干の点が解明され、カチオン重合の体系が徐々に築かれつつある。しかしまだ重要な問題が残されており、これらの問題については現在研究が続けられている。

2. ビニルモノマーのカチオン重合の速度論的研究

2-1. 素反応の確認—特に移動反応について

カチオン重合でもポリマーが生成されることから、ラジカル重合と同様に開始および生長反応が存在することはいうまでもない。しかしその他の素反応、特にポリマーの分子量を規定する反応が何であるかは明らかにされていなかった。まずカチオン重合ではいかなる素反応が

* Toshinobu HIGASHIMURA 京都大学助教授・工博
Mechanism of Cationic Polymerization

存在するかを知るために本研究が行なわれた。

著者はモノマー濃度とポリマーの分子量の関係から、スチレンの重合反応においてモノマー移動反応が存在することを実証した^{1),2)}。第1図に示すように四塩化スズによるスチレンの重合では、 $[M]_0$ と分子量は直線関係を示さないが、それぞれの逆数は原点を通らない直線関係にある。ここで素反応として(1)~(5)式が考えられ、

この場合、ポリマーの平均重合度は(6)式で示される。ここでモノマー移動反応が存在しないとすると、ポリマー

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{(k_t + k_{tx}[X]) + k_{tm}[M]} \quad (6)$$

の分子量はモノマー濃度に比例するはずであるが第1図に示すようにそうでない。(6)式の両辺の逆数をとると(7)式が得られ、 $1/\bar{P}$ と $1/[M]$ が直線関係にあることがわかる。第1図は(7)式の関係が成立することを示し

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_t + k_{tx}[X]}{k_p} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{k_{tm}}{k_p} \quad (7)$$

ており、(1)~(5)式で素反応が示される場合にはこの直線の切片から k_{tm}/k_p の値が求まることになる。もちろん実際にはこのほかの素反応が存在してこのように簡単な取扱ができない場合もあるが、原理的には同様の取扱で k_{tm}/k_p を求めることができる。この取扱はモノマー初濃度と生成ポリマーの分子量との関係であるが、重合の進行に伴うポリマーの分子量変化からも k_{tm}/k_p の値を求めることができる¹⁾。この方法で求めた値と(7)式から求めた値が一致することから、これらの反応系でモノマー移動反応が実在することが確認された。

SnCl₄によるスチレンの重合、30°C、
溶媒は、○：ベンゼン、●：四塩化炭素

第1図 $[M]_0$ とポリマーの分子量との関係

類似の方法で四塩化スズによるスチレンのカチオン重合について、芳香族炭化水素に対する溶媒移動反応^{3),4)}、各種塩基性物質^{5),6)}および共触媒^{7),8)}に対する移動反応、重合中に生成するポリスチレンに対する移動反応⁹⁾の存在を確認し、その定量的取扱を確立した。結果の一例を第1表に要約した。たとえばベンゼン中では $k_{tm}/k_p=1.9 \times 10^{-2}$ 、 $k_{ts}/k_p=0.2 \times 10^{-2}$ であって、モノマー移動反応がカチオン重合でポリマーの分子量を規定する重要な素反応であることが明らかとなった。

モノマー移動反応はその後 α -メチルスチレン¹⁰⁾、クロルスチレン^{11),12)}、メトキシスチレン^{13),14)}などのスチレン誘導体、イソブテン¹⁵⁾およびビニルエーテル類^{16),17)}についても検討し、ポリマーの末端構造の解析と合わせて反応機構が明らかとなってきた。また共重合反応においても移動反応の存在することが認められた。イソブテンとスチレン誘導体のカチオン重合では、共重合物の分子量は単独重合物に比して著しく小さい。これはイソブテン-カチオンがスチレン誘導体のベンゼン核を攻撃する異種モノマー間の移動反応によるものであることが明らかとなった^{18)~20)}。

このほかスチレンの四塩化スズによる重合で重合禁止期²¹⁾および溶媒の反応に対する影響^{22),23)}などが検討された。これら一連の研究によって、カチオン重合における主要な素反応が移動反応を中心としてかなり明らかになってきた。

第1表 スチレンのカチオン重合における移動反応

(触媒：四塩化スズ、30°C)

移動反応	溶媒	C ₆ H ₆	(CH ₂ Cl) ₂	C ₆ H ₅ NO ₂
モノマー		1.9×10^{-2}	0.5×10^{-2}	0.5×10^{-2}
芳香族炭化水素(溶媒)		0.2×10^{-2} (ベンゼン)	0.2×10^{-2} (ベンゼン)	⊕
塩基性添加物		⊕	⊕	⊕
ポリスチレン		—	—	⊕

⊕ は反応の存在することを、— は反応が存在しないことを示す。

2-2. 対イオンの存在の速度論的な実証

前節にも述べたようにカチオン重合もラジカル重合と同様な素反応からなりたっていることが明らかとなった。次に問題はカチオン重合とラジカル重合の本質的な差は何かということである。もちろん前者では chain carrier がカルボニウムイオンであり、後者ではラジカルであるという差異があるが、最も特徴的な事柄はカチオン重合では次式に示すように、触媒から生じた対イオンが生長末端の近くに存在することである。したがって開始反応のみでなく、その他のすべての素反応が触媒の種類の影響を受けることになる。このことは二三の研究

者によって想像はされていたが、実証はされていなかった。

著者らはまず触媒および溶媒の種類が生成ポリマーの分子量に影響を与えることを第2表に示した実験結果から確認した²⁴⁾。ついで前節に述べた著者の見いだした方法によって種々の系について移動定数比を求めた^{25), 26)}。結果の一例を第3表に示した。移動定数比がこのように触媒や溶媒の種類によって変化することは、対イオンが各素反応に影響を与えることを示すものであり、対イオンが開始反応以外の素反応に影響することが速度論的に証明されたわけである。

その後速度定数比だけでなく、次節で述べるように速度定数そのものの測定が可能になり、対イオンの存在は速度論的により明確にされるようになってきた。

2-3. 素反応の速度定数の測定と反応機構の研究

カチオン重合では各素反応の絶対速度定数が求められていないことが、速度論的研究から反応機構を議論する上の最大の障害となっている。このため著者らはまず生長反応速度定数 k_p の測定を試みた。

著者らはヨウ素^{27), 28)}および四塩化スズ²⁹⁾触媒系で k_p の測定法を確立した。ヨウ素触媒では重合中消費されたヨウ素量をヨードメトリーで定量して生長末端濃度を測定する方法と、吸収スペクトルを用いる方法の二つで、四塩化スズ触媒ではモノマーと四塩化スズとの π -錯合

第2表 重合条件によるポリマーの分子量変化
([スチレン]₀: 1.72 mol/l, 30°C)

触 媒	溶 媒 組 成		ポリマーの分子量	
	(CH ₂ Cl) ₂ (vol %)	C ₆ H ₆ (vol %)	真空系	開放系
SnCl ₄	30	50	5100	4800
	80	0	10100	10600
BF ₃ ·OEt ₂	30	50	7100	7500
	80	0	9500	9400

第3表 スチレンのカチオン重合における速度定数比 (30°C)

	溶 媒	TiCl ₄	SnCl ₄	FeCl ₃	BF ₃ ·OEt ₂
$\frac{k_{tm}}{k_p} \times 10^2$	C ₆ H ₆	2.0	1.8	1.2	0.82
	(CH ₂ Cl) ₂ (30 vol%) + C ₆ H ₆	1.5	1.1	1.2	0.80
	(CH ₂ Cl) ₂ (60 vol%) + C ₆ H ₆	1.2	0.84	0.76	0.60
$\frac{k_{ts}}{k_p} \times 10^2$	C ₆ H ₆	0.51	0.22	0.17	0.11

体濃度を用いる吸収スペクトル法が用いられた。

これらの方法で種々の系に対して k_p が求められたが、ヨウ素触媒によるスチレン誘導体の重合の結果を第4表に示す³⁰⁾。イオン重合は低温で重合が進行することから、ラジカル重合に比して k_p は大きく活性化エネルギーは小さいと考えられていた。しかしスチレンのラジカル重合では 25°C で k_p は約 40 l/mol·min であり、カチオン重合の k_p よりずっと大きい値を示している。この両者の差は第4表の下に記したように、活性化エネルギーによるものでなく、主として頻度係数 A_p の差によるものであることが明らかとなった³¹⁾。

第4表で非常に特徴的なことは、反応性の大きなモノマーから生じたカルボニウムイオンの反応性が大きいことである。これはラジカル重合などから予想される結果と逆の傾向である。この原因はカチオン重合の生長反応が、(10) 式に示すようにまず対イオンの解離する段階、ついでモノマーの付加する段階の二つがあることによると思われる^{32), 33)}。

ヨウ素を対イオンとするスチレン誘導体の重合では、対イオンが解離する段階が生長反応の律速段階であるため、電子供給性の置換基を持つモノマーから生じたイオンの方が反応性が大きいのであろう。(10)式で示される遷移状態はまた A_p が小さいこととも一致するものである。ここでもまた速度論的に対イオンの存在が明らかにされたわけである。一方ビニルエーテルの重合では、第

第4表 ヨウ素触媒によるスチレン誘導体の k_p (l/mol·min)
(溶媒: 塩化エチレン, 30°C)

モノマー 生長イオン	p-ClSt	St	p-MeSt	p-MeOSt
p-ClSt ⁺	0.071	0.16	0.37	—
St ⁺	0.088	0.22	1.1	—
p-MeSt ⁺	0.88	1.4	5.7	19
p-MeOSt ⁺	—	—	82	350

スチレン {カチオン: $E_p = 6$ kcal/mol, $A_p = 10^{2-4}$
ラジカル: $E_p = 7$ kcal/mol, $A_p = 10^{6-8}$ }

5表に示すようにモノマーとイオンの反応性はスチレンと全く逆の傾向にあり、なぜモノマーによってこのように挙動が異なるかは今後の問題の一つである。

生長反応とともに開始反応および移動反応³⁴⁾などの速度定数が求められ、その機構が検討されつつある。これら一連の実験から、カチオン重合の素反応についての多くの重要な知見が得られることが期待される。

第5表 ヨウ素触媒によるビニルエーテルの k_p (l/mol. min)
(溶媒: 塩化エチレン, 30°C)

モノマー	2-クロロエチルビニルエーテル	イソブチルビニルエーテル
生長イオン		
2-クロロエチルビニルエーテル [⊕]	290	580
イソブチルビニルエーテル [⊕]	195	390

3. 立体規則性重合に関する研究

3-1. 均一系での立体規則性重合

Natta によって最初に *isotactic* 重合が報告されたときは、モノマーを吸着する固体触媒を用いることが立体規則性重合には必要と考えられた。また Schildknecht によって見いだされたビニルエーテルの立体規則性重合でも、生成ポリマーが反応系から析出することから、液体触媒の界面で重合した場合に立体規則性重合が起こるものと考えられた。

著者らは $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒による低温でのイソブチルビニルエーテル (IBVE) の重合で、触媒-溶媒(炭化水素)系にモノマーを添加すると見かけ上全く均一ですみやかに重合が進行し、しかも *isotacticity* の大きい PIBVE を得ることを見いだした^{35), 36)}。この均一系の重合は Schildknecht の行なっている不均一系重合より反応速度は大きいにもかかわらず、ポリマーの *isotacticity* はずっと大であった。この系に極性溶媒である塩化メチレンを加えたり、触媒に四塩化スズを用いたりすると、ポリマーの *isotacticity* は著しく低下した³⁷⁾。この傾向はメチルビニルエーテル (MVE) およびその他の低級アルキルビニルエーテルでも同じであった^{38)~41)}。

このように触媒および溶媒の種類が生成ポリマーの立体構造に大きい影響を与えていることは、対イオンの存在が *isotactic* ポリマーの生成に重要な因子であることを暗示しており⁴²⁾、ここでもイオン重合における対イオンの存在の重要性が示された。この考え方はスチレン誘導体にも拡張されたが、スチレン⁴³⁾および *p*-メトキシスチレン⁴⁴⁾では明確な結論を得られなかった。しかし α -メチルスチレンで結晶性ポリマーを得ることに初めて成功し^{45)~47)}、反応条件と立体構造の関係も定量的に検討され

た⁴⁸⁾。

他方対イオンの存在しないラジカル重合では、低温で *syndiotactic* ポリマーが得られる。それゆえカチオン重合でも対イオンの影響が少ない極性溶媒中で重合すると、低温では *syndiotactic* ポリマーが生ずることが予想される。事実 *syndiotactic* 部分の割合はそれほど大きくないが、*t*-ブチルビニルエーテルの重合で、この考え方が妥当なことが確かめられた^{49), 50)}。これはカチオン重合で *isotactic* 部分より *syndiotactic* 部分の方が多いポリマーが得られた最初の例として興味深い。

対イオンの存在が立体規則性重合に重要な役割を演じていることがわかったが、これだけではまだ生長反応機構を詳細に決定できない。現在前末端基効果⁵¹⁾、二重結合開鎖の型式などの実験結果を蓄積中である。たとえば PMVE は NMR スペクトルによって *triad* の *tacticity* を決めることができる。トルエン溶媒中で $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ によって重合すると、*tacticity* は重合温度によって第2図に示すように変化する。この結果を中条の取扱で整理すると、ここで行なった MVE の重合では前末端基の関与した末端規制によってポリマーの立体構造が決められることが明らかになった⁵²⁾。

3-2. 不均一カチオン触媒による立体規則性重合

均一系による立体規則性重合の知見から、生長末端あるいは攻撃モノマーとの相互作用が大きい触媒を用いると、高温でも *isotactic* ポリマーが得られると考えた。そ

□は硫酸アルミニウム-硫酸錯合体触媒による重合,
[M]₀: 10 vol%, 溶媒: トルエン

第2図 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 触媒で得られた PMVE の *tacticity* と重合温度の関係

ここでアニオン重合にならって不均一触媒で重合を行なったところ、ビニルエーテル類は金属硫酸塩-硫酸錯合体触媒で *isotacticity* の大きいポリマーを生ずることが見いだされた^{53)~55)}。たとえば MVE では第2図に示したように、比較的高温で *isotacticity* の大きいポリマーの得られることが認められる。ここで興味があることは、菅野らの取扱 (*J. Polymer Sci.*, **B3**, 23(1965)) によるとこれら不均一触媒による重合が、触媒規制による立体規則性重合であることである。最初是对イオンが存在する点で均一系重合も不均一系重合も同じ機構を予想したが、同一の MVE というモノマーでありながら、触媒の差によって立体構造を規制する因子が異なることが明らかとなってきた。

以上の結果はカチオン重合における対イオンと攻撃モノマーの相互作用に関する知見を与えるものであって、生長反応の機構解明に有力な手がかりとなるであろう。

4. ビニルモノマーのイオン重合性およびその他の研究

紙面の都合で以下簡単に著者の行なった研究の項目のみを記すことにする。

4-1. ビニルモノマーのイオン重合性に関する研究

ビニルモノマーの構造とイオン重合性の関係を明らかにするため、ビニルフェニルエーテル⁵⁶⁾,⁵⁷⁾および酢酸ビニルなどとスチレンの共重合⁵⁾を行なって、二三のモノマーのカチオン重合の反応性の順序づけを行なった。またこれら実験と合わせて、分子軌道法によるモノマーの反応性の理論的研究も行なわれた^{58)~64)}。

モノマーの反応性のみでなく生長イオンの反応性についても考察を加え⁶⁵⁾、スチレンの生長イオンの吸収スペクトルが 400 mμ 付近に存在しないことを明らかにした⁶⁶⁾。

ラジカル重合では α,β-2 置換モノマーの単独重合性は著しく小さいが、カチオン重合では β-メチル基の立体障害が大きくないことが β-メチルスチレン類で明らかにされた⁶⁷⁾。同じことが β-メチルビニルエーテル類のカチオン重合でも認められた。この問題に関連して環状オレフィン^{68)~71)}および環状ジエン^{72)~74)}のカチオン重合性が検討され、特に後者の大きい反応性が見いだされた。

4-2. 環状モノマーのカチオン重合の速度論的研究

ビニルモノマーのカチオン重合と比較するため、開環カチオン重合の速度論的研究を行なった。主としてトリオキサンについて検討を行ない、ビニルモノマーのカチオン重合では存在しない複雑な反応がこの系で存在することを認めた^{75)~80)}。

4-3. 触媒固相重合

種々のカチオン重合触媒によって N-ビニルカルバゾール^{81)~83)}およびトリオキサン^{84)~86)}の固相重合を行なった。放射線固相重合と同様にモノマーの配列が重合反応に影響を与えることがわかった。また溶液重合と異なり触媒の化学的な性質のみでなく、その物理的な大きさも重合速度に影響することが認められた。これは固相重合でも対イオンの存在を暗示するものである。

5. 結 語

カチオン重合でのモノマー付加の際の二重結合の開鎖の型式が明らかでないので、上述のように多くの事実が見いだされているながら、最も興味深い生長反応機構についてまだ明確な結論を出すことはできない。現在の段階ではカチオン重合のイオン対機構による生長反応は(11)式の形で書かれることが予想される。このとき k_p は

$$P_n^+ \cdots A^- + M \xrightleftharpoons{K} (P_n M)^+ \cdots A^- \xrightarrow{k} P_{n+1}^+ \cdots A^- \quad (11)$$

$$k_p = \frac{kK}{K[M] + 1} \quad (12)$$

(12) 式となり、 k_p に対する活性化エネルギー (E^*) として (13) 式が与えられる。

$$E^* = (\text{定数}) - (E_{rs} + aE^*) \quad (13)$$

すなわち E^* はカルボニウムイオンとモノマーの π-錯合体生成エネルギー (E^*) と結合生成に関するエネルギー (E_{rs}) の和に関係することになる。ここで極性のあまり大きくない媒体中の生長末端の構造として、対イオン

が末端炭素イオンの面上に存在する(14)式のような模型を考えると、スチレン誘導体のカチオン共重合の MRR の反応条件による変化³³⁾,⁶⁸⁾、均一系での立体規則性重合⁴²⁾およびその他の現象を比較的都合よく説明できる。もちろんここで述べたことはまだ想像の域を脱しないものであって、カチオン重合機構の研究がこのあたりまでしか進んでいないことを示すものである。

以上著者および著者のグループが行ってきた研究の概要を簡単に説明した。この問題は大きく、しかも底の深いものである。今回の受賞の感激で気分を新たに、今後この研究を通じて高分子化学の発展に寄与すべくいっそうの努力をする所存である。

最後に本研究に関して終始ご指導下された岡村誠三教授、ご指導ご鞭撻をいただいた桜田一郎教授、また本研究にご協力をいただいた研究室の方々に感謝する。

- 1) 岡村誠三, 東村敏延: 高化, **13**, 262 (1956)
- 2) S. Okamura, T. Higashimura: *J. Polymer Sci.*, **21**, 289 (1956)
- 3) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **13**, 397 (1956)
- 4) 東村敏延, 米沢貞次郎, 福井謙一, 岡村誠三: 高化, **13**, 431 (1956)
- 5) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **17**, 635 (1960)
- 6) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **15**, 702 (1958)
- 7) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **13**, 342 (1956)
- 8) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **17**, 57 (1960)
- 9) 東村敏延, 今西幸男, 福島忠久, 今西淑子, 岡村誠三: 高化, **22**, 205 (1965)
- 10) 今西幸男, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **17**, 236 (1960)
- 11) 今西幸男, 溝手敦信, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **20**, 49 (1963)
- 12) 今西幸男, 溝手敦信, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **20**, 58 (1963)
- 13) Y. Imanishi, S. Matsushita, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **70**, 68 (1964)
- 14) 今西幸男, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **22**, 241 (1965)
- 15) 今西幸男, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **18**, 333 (1961)
- 16) 今西幸男, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **19**, 154 (1962)
- 17) 今西幸男, 中山博之, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **19**, 565 (1962)
- 18) 岡村誠三, 東村敏延, 武田啓扶: 高化, **18**, 389 (1961)
- 19) 今西幸男, 靱山善次郎, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **20**, 369 (1963)
- 20) Y. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2455 (1965)
- 21) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **15**, 708 (1958)
- 22) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **13**, 338 (1956)
- 23) 岡村誠三, 東村敏延: 高化, **16**, 441 (1959)
- 24) 岡村誠三, 東村敏延, 桜田 洋: 高化, **16**, 49 (1959)
- 25) 岡村誠三, 東村敏延, 桜田 洋: 工化, **61**, 1640 (1958)
- 26) 岡村誠三, 東村敏延, 小川康弘: 高化, **16**, 230 (1959)
- 27) S. Okamura, N. Kanoh, T. Higashimura: *Makromol. Chem.*, **47**, 19 (1961)
- 28) S. Okamura, N. Kanoh, T. Higashimura: *Makromol. Chem.*, **47**, 35 (1961)
- 29) 加納夏樹, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **19**, 181 (1962)
- 30) N. Kanoh, A. Gotoh, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **63**, 106 (1963)
- 31) N. Kanoh, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **56**, 65 (1962)
- 32) N. Kanoh, A. Gotoh, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **63**, 115 (1963)
- 33) N. Kanoh, K. Ikeda, A. Gotoh, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **86**, 200 (1965)
- 34) 東村敏延, 加納夏樹: 高化, **23**, 114 (1966)
- 35) 岡村誠三, 東村敏延, 山本博一: 工化, **61**, 1636 (1958)
- 36) S. Okamura, T. Higashimura, I. Sakurada: *J. Polymer Sci.*, **39**, 507 (1959)
- 37) 東村敏延, 児玉恒雄, 岡村誠三: 高化, **17**, 163 (1960)
- 38) 岡村誠三, 東村敏延, 山本博一: 高化, **16**, 45 (1959)
- 39) 東村敏延, 須永葉子, 岡村誠三: 高化, **17**, 257 (1960)
- 40) 児玉恒雄, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **18**, 267 (1961)
- 41) S. Okamura, T. Kodama, T. Higashimura: *Makromol. Chem.*, **53**, 180 (1962)
- 42) T. Higashimura, T. Yonezawa, S. Okamura, K. Fukui: *J. Polymer Sci.*, **39**, 487 (1959)
- 43) 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **17**, 263 (1960)
- 44) 松下慎哉, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **17**, 456 (1960)
- 45) 岡村誠三, 東村敏延, 今西幸男: 高化, **16**, 69 (1959)
- 46) 岡村誠三, 東村敏延, 今西幸男: 高化, **16**, 129 (1959)
- 47) 岡村誠三, 東村敏延, 今西幸男: 高化, **16**, 244 (1959)
- 48) Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **4**, A1, 923 (1966)
- 49) T. Higashimura, T. Watanabe, K. Suzuoki, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **C4**, 361 (1963)
- 50) T. Higashimura, K. Suzuoki, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **86**, 259 (1965)
- 51) Y. Ohsumi, T. Higashimura, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3729 (1965)
- 52) 大隅行彦, 東村敏延, 岡村誠三, 中条利一郎, 佐藤至郎, 長井榮一: 第14回高分子討論会講演要旨集, **73** (1965)
- 53) 山岡仁史, 東村敏延, 岡村誠三: 高化, **18**, 561 (1961)
- 54) S. Okamura, T. Higashimura, T. Watanabe: *Makromol. Chem.*, **50**, 137 (1961)
- 55) 東村敏延, 渡辺俊経, 岡村誠三: 高化, **20**, 680 (1963)
- 56) 岡村誠三, 東村敏延, 藤井 洸: 高化, **15**, 425 (1958)
- 57) 岡村誠三, 東村敏延, 藤井 洸: 高化, **15**, 431 (1958)
- 58) 米沢貞次郎, 東村敏延, 片桐啓三, 岡村誠三, 福井謙一: 高化, **14**, 533 (1957)
- 59) T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura, K. Fukui: *J. Polymer Sci.*, **26**, 311 (1957)
- 60) 東村敏延, 加納夏樹, 米沢貞次郎, 福井謙一, 岡村誠三: 高化, **81**, 550 (1960)
- 61) K. F. O'Driscoll, T. Higashimura, S. Okamura: *Makromol. Chem.*, **85**, 178 (1965)
- 62) K. F. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2215 (1965)
- 63) K. F. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 17 (1966)
- 64) K. F. O'Driscoll, T. Yonezawa, T. Higashimura: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 1 (1966)
- 65) T. Higashimura, Y. Imanishi, T. Yonezawa, K. Fukui, S. Okamura: *Polymer*, **3**, 167 (1962)
- 66) T. Higashimura, N. Kanoh, S. Okamura: *J. Macromol. Chem.*, **1**, 109 (1966)
- 67) A. Mizote, T. Tanaka, T. Higashimura, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 2567 (1965)
- 68) 溝手敦信, 田中 亨, 東村敏延: 高化, **23**, 78 (1966)
- 69) 溝手敦信, 田中 亨, 東村敏延: 高化, **23**, 84 (1966)
- 70) 溝手敦信, 田中 亨, 東村敏延: 高化, **23**, 239 (1966)
- 71) A. Mizote, T. Tanaka, T. Higashimura, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **4 A1**, 869 (1966)
- 72) 靱山善次郎, 今西幸男, 東村敏延: 高化, **23**, 56 (1966)
- 73) 今西幸男, 靱谷信三, 靱山善次郎, 東村敏延: 高化, **23**, 119 (1966)
- 74) 今西幸男, 山根忠之, 靱山善次郎, 東村敏延: 高化, **23**, 152 (1966)
- 75) 岡村誠三, 東村敏延, 富川昌也: 工化, **65**, 712 (1962)

- 76) T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 2067 (1965)
 77) T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 25 (1965)
 78) T. Higashimura, T. Miki, S. Okamura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 31 (1966)
 79) J. Miki, T. Higashimura, S. Okamura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 36 (1966)
 80) T. Miki, T. Higashimura, S. Okamura: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 41 (1966)

- 81) 岡村誠三, 東村敏延, 松田正: 高化, **22**, 180(1965)
 82) 岡村誠三, 東村敏延, 松田正: 高化, **23**, 269(1966)
 83) 岡村誠三, 東村敏延, 松田正: 高化, **23**, 273(1966)
 84) S. Okamura, T. Higashimura, K. Takeda: *Makromol. Chem.*, **51**, 217 (1962)
 85) S. Okamura, E. Kobayashi, K. Takeda, M. Tomikawa, T. Higashimura: *J. Polymer Sci., C4*, 827 (1963)
 86) S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura: *Makromol. Chem.*, **88**, 1 (1965)

(6610)

バックナンバー在庫紹介

下表に在庫分の巻, 号, 頒価を掲げます。購入希望の方は下記あてお申し込み下さい。なお, 各巻の 12 月号にその年発行された分の総目次が掲載してあります。

東京都千代田区神田須田町 2-11

電話 東京 (253) 8703 (直)・(251) 5545

高分子学会会員課バックナンバー係

高 分 子

巻	通巻 (号)	金額(円) (ただし送料は実 費いただきます)
1	(1)~(7)	(120)
2	(1)~(12)	(100)
3	(1)~(12)	
4	(3), 37~40 41~45	
5	46~51, 55, 57	以下10巻まで(150)
6	60, 63~69	
7	70, 72, 73, 75~81	
8	82, 84~87, 89, 90, 92, 93	{100号 106号} (300)
9	96, 97, 100~102, 104, 105	
10	106~117	
11	120~129	以下(220)
12	130~141	
13	142~153	
14	154~165	但し 142号 (300) 127号 (650) 163号 (850) 128号(1200) 172号以下 (300)
15	168, 171 172~174	

高分子文献集

年	号	金 額 (円)
1954	2 ~ 6	150
1955	7 ~ 1	150
1956	14~21	150
1957	22, 24	150

高分子化学

巻	号	金 額 (円)
9	86, 87, 89~91	(200)
〃	88, 92	以下15巻まで(100)
10	93~104	
11	105~116	但し 133号 147号 (200) 150号
12	117~119	161号 (130) 163号 (130)
〃	122~128	264号 (250) 162号 (350)
13	129~140	以下(130), (250)
14	145, 147, 148, 152	
15	158~164	下記の号は (250)
16	165~167	
17	183~188	165号, 183号, 186号, 192号
18	190~196, 198, 200	201号, 210号, 213号
19	201, 202, 209~212	219号, 231号, 234号
20	213~215, 218~222	240号, 243号, 246~249号
〃	224	252号, 253号
21	231~236, 229	255号以下 (180), (350)
22	237~248	255号 (350)
23	249~250, 252~256	

海外高分子研究

巻(年)	号 (通巻番号)	金 額 (円)
1	1, 6	150
2	2~6	150
3	1~6	150
4	1~6	150
5	2, 4~6	150
6	2, 4, 9	150
7	1, 4, 1	150
(1961)	(54)	200
(1962)	(55)~(65)	200
(1963)	(68)~78(78)	200
(1964)	(79), (81)~(86)	200
(1965)	(87)~(102)	200
(1966)	(103)~(111)	200