活性化モノマーの重合

田 附 重 夫*

1. 緒 言

付加重合反応を考える場合に「活性点にモノマーが付加して行く過程」を生長反応と割り切っているが、活性点 (P*) とは何か、モノマー (M) とは何かと突込んで考えるとわからないことが山積している。P* がイオンの場合通常対イオンが存在するが重合系の透電率やイオン強度、さらには溶媒和によってその性質は影響される。ラジカル重合においても溶液中のラジカルは気相中と同様の裸の状態が存在するのではない。ラジカル重合の生長過程には溶剤の影響はないという仮定は最近では必ずしも受け入れられない。一方モノマーについても溶剤その他との相互作用によって最初反応系に加えたのとは異なった状態で活性点に付加して行く場合もあるであろう。モノマーが何か変化を受けてから重合する例が特に最近になって意識的にまたは無意識的に研究されている。多くの場合、モノマーの重合活性を増大させる効果が取り上げられているので、表題のごとく「活性化モノマーの重合」¹⁾と名づけておこう。もちろん、反対の不活性化も起こりうる道理である。モノマー活性化の結果、従来のイオン重合、ラジカル重合の概念の適用されない重合系も見出されている。

活性化モノマーというと新しい現象と考えがちであるが自然界における重合反応では古くから起こっている。たとえば、グルコースが重合してグリコーゲンやセルロースになる反応では、まずグルコースがリン酸化されて活性化モノマーとなり、重合過程に再びリン酸基を放出することやアミノ酸が重合する場合も適当な RNA で活性化されてポリペプチドになるのはよく知られた例であろう。アミノ酸の N-カルボン酸無水物 (NCA) の重合でも重合するのは NCA そのままの形ではなく

チグラレーナッタ触媒をはじめとする多成分系有機金属重合触媒²⁾もモノマー活性化の過

程に関係ある膨大な分野であるが、小論のよく尽しうるところではないので、比較的簡単に機構の考えやすいビニル重合系に限りて述べる。

モノマーの重合活性を決定するのは電子状態と立体効果であるからこの二つの因子のうちの一方、または双方を生長反応にいっそう好ましく変化させればモノマーは活性化されたことになる。CH₂=CHX の置換基 X が変われば反応性が変化するの当然であるが、これは永久変化であるので活性化モノマーとはいいいがたい。そこで活性化に使用される手法は可逆的なもの——酸塩基の平衡、電荷移動型錯体形成、遷移金属錯体形成など——である。

2. 酸塩基相互作用による活性化

2-1. 電解質モノマーの共重合性に及ぼす溶剤の影響

電解質モノマーの反応性が重合系の pH に応じて変化する現象はしばしば認められている。たとえばアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸などの電解質モノマーとアクリロニトリルの共重合で第 1 表のごとく電解質モノマーの Q-e 値は系の pH に依存して大きく変化する。どの状態が活性化されているかの議論はさておき、解離したモノマー (すなわち酸モノマーでは高い pH で) は非解離モノマーに比べて負の e 値を有している。これは予想どおりの結果である。

DMSO 中のアリルスルホン酸の e 値が少量の水の添加で負にシフトするのは水より溶媒和力の小さい DMSO 中でイオン対として存在しているモノマーが水添加によってアニオンに解離するためと説明されている。アクリル酸の反応性が第 2 表のごとく有機溶剤の種類によって変化するのにはアクリル酸の水素結合による会合が溶媒和によって減ずるためであろう。

(アクリル酸)₂ + 溶剤 ⇌ 2 (アクリル酸……溶剤) の平衡を考えるとアクリル酸の反応性の減少する傾向 (r₁ の増加する傾向) はそれぞれの溶剤中で測定した O-H の 3000cm⁻¹ 付近の振動数の減少する傾向と一致している。

2-2. ビニルピリジニウム塩の重合

酸塩基の相互作用を巧みに利用した例に Kabanov ら

* Shigeo Tazuke 生産開発科学研究所研究員・工博・Ph. D.

Polymerization of Activated Monomers

第 1 表 電解質モノマーの反応性の pH 依存性
(M₁=アクリロニトリル)

モノマ (M ₂)	r ₁	r ₂	Q ₂	e ₂	文 献
メタクリル酸 (pH 2)	0.98±0.16	0.90±0.23	2.0	+0.7	3)
メタクリル酸アニオン (pH 7.2)	0.08±0.015	0.65±0.03	0.9	-1.0	3)
アクリル酸 (pH 2.4~2.8)	0.77±0.02	0.21±0.02	0.40	+0.25	4)
アクリル酸アニオン (pH 6.8~7.4)	0.35±0.02	1.15±0.02	0.11	-0.15	4)
スチレンスルホン酸ソーダ (pH 3)	0.10±0.02	1.20±0.10	0.70	-0.26	5)
〃 (pH 7)	0.05±0.01	1.40±0.04	1.24	-0.43	5)
アリルスルホン酸ソーダ (pH 7, DMSO 中)	1.00±0.01	0.38±0.02	0.19	+0.22	6)
〃 (pH 1.5, DMSO 中)	1.85±0.01	0.43±0.01	0.18	+0.70	6)
〃 (DMSO+H ₂ O 6%)	1.25±0.01	0.28±0.02	0.14	+0.18	6)

第 2 表 アクリル酸 (M₂) とスチレン (M₁)
の共重合に及ぼす溶剤の影響⁷⁾
[M₁]+[M₂]=2.5M, 50°C

溶 剤	r ₁	r ₂	溶剤の透電定数
バ ル ク	0.25	0.07	~ 2.5
メチルエチルケトン	0.70	0.15	18.5
ジ オ キ サ ン	0.75	0.13	2.2
T H F	0.90	0.14	8.2
D M F	1.03	0.15	27

によるビニルピリジニウム塩の重合がある^{8)~12)}。2-1. の例ではモノマーの反応性は変化しても解離, 非解離のモノマーがともに重合するが Kabanov の研究では活性化されたモノマーのみが選択的に重合することが示された。

CH₂=CH- なるモノマーを得ようとハロゲン化アルキルを用いて 4-ビニルピリジンの 4 級化を行なったところ, 目的のモノマーではなく高分子電解質が得られたという偶然の発見に端を発した研究である¹³⁾。その重合機構は以下のごとく示される⁸⁾。

この重合はメンシュトキン反応でハロゲン化アルキルが消費されてから起こり, モノマー>RX のときは未反

応モノマーが残る。したがって活性化されたモノマーのみが関与するといえよう。(2) のような分極によりモノマーは活性化されるが一方生長アニオンは 4 級化された窒素原子のため逆に反応性が低下している。このため (4) の反応は起こりえない。活性化には窒素とビニル基間の共鳴の寄与も必要であり, 共鳴の存在しない 5-ビニルピリジンではモノマーの塩を生じるのみで重合に至らない。

しかし開始剤としてジメチル硫酸を用いた場合は 2-メチル-5-ビニルピリジンより得られる 1, 2-ジメチル-5-ビニルピリジニウム硫酸は水溶液中で自然重合する¹¹⁾。その重合挙動はまことに奇妙である。ラジカル禁止剤では禁止されず NaHCO₃ で禁止されることはアニオン重合を推測せしめる。第 1 図のごとく重合速度はモノマー濃度に対して一次であるが速度定数はモノマー初濃度に依存する。また第 2 図のように重合速度に最大値を与える温度があるのに重合度は温度とともに単調に減少する。これらの実験事実を説明するために「組織化されたモノマーの重合」¹²⁾ の概念が導入された。ビニルピリジニウム塩のモノマー分子は溶液中で不安定ではあるが規則正しい配列をしていて生長反応は配列のうちでのみ起こると考える。重合温度が高すぎる場合は配列が破

第 1 図 1, 2-dimethyl-5-vinylpyridinium sulfate の重合, 25°C (モノマー濃度の一次プロットで表わしてある)

[1,2-dimethyl-5-Vinylpyridinium sulfate]₀
= 3M, [η] は 0.05 N KBr 溶液中で測定
第2図 初期重合速度 $\{(dq/dt)_0\}$ および極限
粘度 $[\eta]$ の温度依存性¹²⁾

曲線 1: 4-ビニルピリジンで滴定, 曲線 2:
ピリジンで滴定
第3図 ポリアクリル酸の粘度と pH¹²⁾

壊されて重合はおそくなる。また第1図の結果もモノマー初濃度によってモノマー配列の度合が決定され重合中それが保持されるとすれば説明可能である。さらに、ビニルピリジンの組織化を容易にするようなポリスチレンスルホン酸⁹⁾, ポリエチレンスルホン酸¹²⁾, ポリアクリル酸¹²⁾ によっても重合することが見出された。酢酸では4-ビニルピリジンは重合しないのでポリアクリル酸がモノマーを組織化して活性化していることは明らかである。ポリアクリル酸を4-ビニルピリジンで滴定していくと第3図のごとく pH 5 付近で polyacid と polybase の塩となって沈殿してきて溶液の粘度は低下する。沈殿物にはほぼ等量のポリアクリル酸とポリビニルピリジンが含まれている。

以上は化学的な活性化と配列を利用した例であるが溶液中の配列 (liquid crystal) を応用した重合として *p*-methacryloyloxybenzoic acid と *p*-cetyloxybenzoic acid の会合で液晶状態をつくり重合する例がある¹⁴⁾。液晶中の重合は DMF 中の溶液重合に比べて重合度、重合速度ともに大である。

Kabanov の仕事には今後活性化剤である polyacid の

第4図 *p*-methacryloyloxybenzoic acid と
p-Cetyloxybenzoic acid の等モル
混合物の推定構造¹⁴⁾

立体規則性と重合性の問題や組織化されたモノマーを定量的に物理化学的手段で研究するなどの興味ある展開が期待される。

3. 電荷移動錯体による活性化

3-1. 交互共重合

交互共重合の説明として生長段階における活性点とモノマー間の電荷移動による遷移状態の安定化で論ずる説とモノマー間で形成された錯体が重合するという説が1940年代から提出されている。初期においてはモノマー会合の物理的証拠や動力学的確証が乏しく、溶媒によってモノマーの反応性の変化が認められないことなどのため錯体モノマー説を立証しえなかった。しかしその後ビニル化合物と SO₂ の共重合で錯体が確認され、特に Zutty の SO₂-ノルボルネンの共重合¹⁵⁾ は 1:1 錯体を考えねば理解しがたい。この重合は無触媒ですみやかに進行し第5図のごとく重合収率飽和後も重合度は増加するので (5) 式のようなラジカルによる living free radical 機構が推定された。

無水マレイン酸 (MAH) の交互共重合でもスチレンおよびその誘導体^{16), 17)} を始めとしてビニルエーテル¹⁷⁾, *p*-ジオキセン¹⁸⁾, 1,2-ジメトキシエチレン¹⁹⁾, ジオキソール²⁰⁾ 等々の電子供給型モノマーと MAH の錯体体が認められている。岩月¹⁸⁾ はビニルエーテル類, *p*-ジオキサン, *p*-ジオキセン, THF などと MAH の混合系の電子スペクトルの検討 (第6図) より電子供給性でも二重結合を有しない場合には錯体生成が起こらないことを

○: M_1 , M_2 等重量, ⊙: M_1 , M_2 等モル, -○ノマー
濃度 15wt%, ( ) 内の数字は収率 (%)

第5図 Bicyclo [2, 2, 1] hept-2-eneと
SO₂ の溶液共重合 (0°C)¹⁵⁾

第6図 *p*-ジオキセン-無水マレイン酸系の連続変化法¹⁸⁾

認め、(6) 式の錯体生成を考えた。しかし NMR や IR 測定の結果は *p*-ジオキセンと MAH の吸収のみしか認められず錯体生成定数のきわめて小さい一時接触電荷移動錯体と説明されている。この dative bond 型の錯体の濃度は小さくても非常に活性化されており、交互共重合に関与するのであろう。さらに三元共重合を利用して溶剤効果や錯体が重合している動力学的根拠が得られている²¹⁾。

以上は単独で重合しにくいモノマーが電荷移動錯体をへて活性化される例である。ノルボルネン-SO₂ 系のようにラジカル重合禁止剤の作用を受けない系もあるが、本質的にはラジカル重合である。

3-2. 電荷移動重合

Scott²²⁾ や Ellinger²³⁾をはじめ、多くの研究者によって研究された N-ビニルカルバゾールの電子受容体または酸化剤による重合はきわめてカチオン的である。Ellinger の提出した相互分極による重合の考え方は本誌にもすでに紹介されているので²⁴⁾省略するが現段階では実験事実が十分でなく真疑のほどは判じがたい。問題点は、付加していくモノマーがすべて活性化された電荷移動錯体が否かである。電荷移動錯体またはイオンラジカ

ルが少なくとも生成していることは電子スペクトル²³⁾や ESR スペクトル測定^{25), 26)}より確実と思われるが、生長活性点の性質と活性化モノマーの寄与については動力学的検討および共重合実験が必要であろう。

電荷移動開始とプロトン酸による開始の差を共重合反応性より比較すれば上述の疑問に答えうるであろうが、ビニルカルバゾールの重合活性がきわめて大きいゆえ、適当なモノマー組み合わせが見出されていない。

その他の N-ビニル化合物²⁷⁾や 1,1-ジエトキシエチレン²⁸⁾の電子受容体による重合も報告されている。

4. 金属錯体による活性化

π 錯体による活性化の例は無数といえるほどあるが、ここでは第Ⅷ族金属塩による重合を示す。ブタジエンの重合で配位子や中心金属の種類で生成ポリマーのマイクロ構造が変化するが重合機構は明らかでない。Rh 塩によるブタジエンの重合の動力学が DMA などの有機溶剤中で検討され次の機構が実験事実を最もよく説明するとされた²⁹⁾。

水その他プロトン酸、還元剤 ($\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$ ($E = -1.20$ V) の還元を行ないうる酸化還元電位を有するもの、アルデヒドや塩化第一銅) は重合を加速し、強い配位子であるアミンは重合を抑制する。活性種が Rh^{I} か $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{H}$ か議論があるが生長反応に先だってモノマーが Rh 塩に配位して活性化することが必要である。第VIII族金属塩はその他ノルボルネン^{30)~32)}、ノルボルナジエン³²⁾、アセチレンおよびその誘導体^{33), 34)} などの重合開始剤となる。ノルボルネン誘導体では置換基の種類で重合様式が変化する。

スチレンおよびメタクリル酸メチルの過塩素酸銀を開始剤とする重合⁸⁵⁾も Ag^{I} -モノマー錯体から活性種を生じ次々とモノマーが配位しては水素移動で生長する機構が推定されている。生成したポリメタクリル酸メチルの立体構造は通常のラジカル重合物と同じであるので Ag^{I} が生長反応中活性点とモノマーをコントロールする程度は小さいのであろう。

第7図 メタクリル酸メチルの過塩素酸銀による重合機構³⁵⁾

線量率: $7 \times 10^3 \text{ rad/hr}$, 全線量: $1.6 \times 10^4 \text{ rad}$, 20°C , 7.2 気圧

第8図 ポリエチレン収量の銀濃度依存性³⁷⁾

第9図 AlEt_3 を増感剤とするメタクリル酸メチルの光重合 256°K ³⁹⁾

錯体が開始, 生長が各過程に関係する場合は複雑である。エチレン^{36), 37)} またはイソブレン³⁸⁾ は銀塩水溶液中で触媒または放射線重合するが自然重合は認められない。これらの重合系ではモノマー-銀塩の π 錯体が重合していると思われる。イソブレン-硝酸銀系ではイソブレン/ $\text{Ag}^+ = 1/2$ の錯体が確認されている (生成定数 = $0.18 \text{ l}^2 \cdot \text{m}^{-2}$, $\epsilon_{380 \text{ nm}} = 1.4$)。銀塩はモノマーの溶解度を増してモノマー濃度を高める効果とモノマー活性化の二

つの役割を果たしている。

変わった例としてトリエチルアルミニウムを用いたアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルの光重合³⁹⁾がある。重合はラジカル的是であるがスチレン-メタクリル酸メチルの共重合でラジカル重合に比べてポリマー中のスチレン含量が若干低い。また, 光遮断後の後効果が大きい。したがって配位重合機構が提出されている。

光増感過程に (11) 式のような電荷移動を考えると挿入型の重合が光増感作用を受けることも可能である。

モノマーと金属塩間に σ 錯体 (酸素や窒素などのヘテロ原子の孤立電子対の配位が結合の主成分となる錯体) を生じモノマーの重合性を変化させる例としてメチルメタクリレート^{41), 42)}, アクリロニトリル-塩化亜鉛⁴²⁾, ビニルピリジン^{43), 44)}, N-ビニルイミダゾール⁴⁵⁾-第 II 亜族金属塩などがあげられる。ここに用いられている金属塩は酸化還元反応にはきわめて不活性であるから, ラジカル重合においては生長活性点を不活性化する懸念はまずないと考えられる。錯体生成により若干熱重合速度の大きくなることもあるが錯生成の影響はほぼ k_p のみに現われるといえる。Bamford らの k_p , k_t の測定結果もこれを支持している。

井本, 大津らの共重合反応性に及ぼす ZnCl_2 の影響を第4表に示す。 ZnCl_2 添加によってメタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルの反応性が増加している。単独重合速度も ZnCl_2 添加により著しく増加する。この結果はモノマーの活性な場合は単独重合速度が小さいというラジカル重合の通則に反するが, e 値の変化の大きなことより極性効果の寄与が著しいためであろう。金属で束縛された結果, 生成ポリマーの立体構造が変化する可能性が指摘されたが現在では否定されている⁴⁷⁾。錯体生成の影響は立体的なものより主として電子状態の変化

第3表 メタクリル酸メチルの k_p , k_t に及ぼす ZnCl_2 の影響 (光増感剤: AIBN, 25°C)⁴⁰⁾

	$10^{-3} k_p$ ($\text{m}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$)	$10^{-7} k_t$ ($\text{l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
ZnCl_2 添加せず	2.5 ± 0.3	2.3 ± 0.6
$[\text{ZnCl}_2] = 1.42 \text{ M}$	6.1 ± 1.0	2.2 ± 0.6

第4表 塩化亜鉛添加系の共重合反応

i) メタクリル酸メチル(M₁)-塩化ビニリデン(M₂)⁴¹⁾

[ZnCl ₂]/[MMA]	r ₁	r ₂	Q _{MMA} *	e _{MMA} *
0	2.50	0.50	0.74	+0.4
0.089	12.0	0.08	2.82	+0.8
0.214	20.0	0.04	6.63	+1.1

* Q_{VCl₂}=0.2, e_{VCl₂}=+0.6 として計算

ii) アクリロニトリル(M₁)-アリル化合物(M₂)⁴⁶⁾

M ₂	ZnCl ₂ 無添加		[ZnCl ₂]/[AN]=1	
	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
allyl alcohol	2.6	0.05	0.6	0
allyl chloride	4.5	0.1	1.0	0
allyl acetate	8.0	0.05	1.9	0

○: 4-ビニルピリジン } [M]₀=0.43M
 △: 2-メチル-5-ビニルピリジン } [アジブシイソブチロニトリル]=1.22×10⁻²M
 ●: 2-ビニルピリジン [M]₀=0.85M, [アジブシイソブチロニトリル]=2.44×10⁻²M 重合時間: 8時間

第10図 酢酸亜鉛存在下のビニルピリジンの重合 (溶剤: DMF, 50°C)⁴⁴⁾

に基くと考えられる。ルイス酸である亜鉛塩にカルボニル基またはニトリル基が配位した結果、ビニル基の電子密度は低下し e 値の正方向への増大をもたらす。一方、本質的には σ 錯体ではあるが亜鉛の π 軌道(おそらく $p\pi$ 軌道)はモノマーの共役系と重なり、共役の増大、すなわち Q 値の増加をきたすとして説明される。ビニルピリジン類の錯体の単独重合、共重合も同様に説明される。第10図に単独重合結果を示したが錯体生成により2-ビニルピリジンは不活性になっている。このモノマーでは配位した金属塩とビニル基の間に立体障害も考えられる。錯体モノマーは常にフリーのモノマーと一部平衡状態にあるゆえ、定量的なデータを得るためには金属塩大過剰で錯体生成定数の大きなモノマーを用いて実験する必要がある。金属塩とモノマーの構造によりモノマーの活性化の様相も変化するはずである。今後定量的なデータが蓄積され活性化機構の理論づけが望まれる。

田附らは錯体モノマーおよび錯体ラジカルの量子化学

- 1: 単独重合, 4-ビニルピリジン (4-VP)
- 2: " 2-メチル-5-ビニルピリジン (MVP)
- 3: " 2-ビニルピリジン (2-VP)
- 4: 共重合 4-VP(M₁)-スチレン (M₂)
- 5: " " "
- 6: " 2-VP(M₁) - " "
- 7: " " - " "
- 8: " MVP(M₁) - " "
- 9: " " - " "
- 10: " 4-VP コンプレックス (M₁) - " "
- 11: " " - " "
- 12: " MVP コンプレックス (M₁) - " "
- 13: " " - " "

第11図 ビニルピリジンの相対反応性と共役安定化エネルギーの差⁴⁴⁾

メタクリル酸メチルの単独重合、共重合 (M₂: 塩化ビニリデン) およびアクリロニトリルの単独重合について

- 1, 3: ZnCl₂ 無添加および添加系の r₁
- 2, 4: " " " r₂
- 5: メタクリル酸メチルの単独重合, ZnCl₂ 添加, 無添加系の速度比
- 6: アクリロニトリルの単独重合, " "

第12図 共役安定化エネルギーの差と相対反応速度^{44), 48)}

的計算を簡単な LCAO 近似に基づいて行なった⁴⁴⁾。この計算では電子状態の変化のみを扱うので立体障害の考えられる系では実験との一致は良くないが、ビニルピリジン類、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルの錯体の反応性が Superdelocalizability や共役安定化エネルギー

- 17) E. R. Garrett, R. L. Gulle: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3958 (1953)
- 18) 岩月章治, 山下雄也: 工化, **67**, 1470 (1964)
- 19) 岩月章治, 井口昌次, 山下雄也: 工化, **69**, 145 (1966)
- 20) N. D. Field: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3504 (1961)
- 21) 岩月章治, 辻 守彦, 山下雄也: 第 15 回高分子討論会要旨集, 475 (1966) (大阪)
- 22) H. Scott, G. A. Miller, M. Labes: *Tetrahedron Letters*, **17**, 1073 (1963)
- 23) L. P. Ellinger: *Polymer*, **5**, 559 (1964); **6**, 549 (1965)
- 24) 野桜俊一: 高分子, **15**, 568 (1966)
- 25) 西井正信, 辻 孝三, 高倉孝一, 林晃一郎, 岡村誠三: 高化, **23**, 254 (1966)
- 26) S. Tazuke, T. B. Tjoa, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, 印刷中
- 27) S. Kambara, M. Hatano, H. Nomori: 国際高分子化学シンポジウム, II-17 (1966) (東京-京都)
- 28) H. Noguchi, S. Kambara: *Polymer Letters*, **3**, 271 (1965)
- 29) C. E. H. Bawn, D. G. T. Cooper, A. M. North: *Polymer*, **7**, 113 (1966)
- 30) F. W. Michelotti, W. P. Keaveney: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 895 (1965)
- 31) R. E. Rinehardt, H. P. Smith: *Polymer Letters*, **3**, 1049 (1965)
- 32) R. G. Schultz: *Polymer Letters*, **4**, 541 (1966)
- 33) Y. Odaira, M. Hara, S. Tsutsumi: *Technol. Reports Osaka Univ.*, **16**, 325 (1965)
- 34) P. Teyssié, F. Tripiet, A. Isferdiyaroglu, B. François, V. Sinn, J. Parrod: *Compt. rend.*, **261**, 997 (1965)
- 35) J. P. Herman, G. Smets: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3175 (1965)
- 36) G. Bier, G. Messwarb, E. Nölken, M. Lederer, W. Eichhern, L. Hoffmann: *Angew. Chem.*, **74**, 977 (1962)
- 37) S. Rössinger, St. Müllner: Conf. Application of Large Radiation Sources in Industry. Salzburg (1963)
- 38) 藤岡修二, 市村忠男, 篠原康夫, 林晃一郎: 工化, **69**, 736 (1966)
- 39) P. E. M. Allen, B. A. Casey: *European Polymer J.*, **2**, 9 (1966)
- 40) C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne: *Nature*, **209**, 292 (1966)
- 41) M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada: *Makromol. Chem.*, **65**, 180 (1963)
- 42) M. Imoto, T. Otsu, M. Nakabayashi: *Makromol. Chem.*, **65**, 194 (1963)
- 43) S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 2461 (1966)
- 44) S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yonezawa: 国際高分子化学シンポジウム, II-52 (1966) (東京-京都)
- 45) 田附重夫, 岡村誠三: 第 15 回高分子討論会要旨集, 445 (大阪); *Polymer Letters*, **5**, 95 (1967)
- 46) 井本 稔, 大津隆行, 山田文一郎: 工化, **68**, 1132 (1965)
- 47) F. A. Bovey: *J. Polymer Sci.*, **58**, 480 (1962)
- 48) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 「量子化学入門」上, (1963) 化学同人
- 49) V. P. Zubov, M. B. Lachinov, V. B. Golubev, V. F. Kulikova, V. A. Kabanov, L. S. Polak, V. Kargin: 国際高分子化学シンポジウム, II-56 (1966) (東京-京都)
- 50) 中田忠志, 木下泰男, 大津隆行, 井本 稔: 工化, **68**, 858 (1965)
- 51) 中田忠志, 木下泰男, 大津隆行, 井本 稔: 工化, **68**, 864 (1965)

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近、会誌・論文集などの刊行物の返送されてくるものがとみに多くなっております。住所・勤務先などの移動のあった場合は下記の注意事項を厳守し、すみやかにご連絡下さるようお願いいたします。変更通知のない場合、当学会よりの諸通知や案内、会誌その他の刊行物などがとどきませんし、今秋刊行予定で目下整備中の名簿にも誤って記載されることになります。会員諸氏の強力なるご協力をお願いします。

▶移動通知は下記のひな型に従い、官製ハガキを使用することを必ずお守り下さい。

会員 No.	氏 名
勤務先(所在地) (新)	(旧)
住所(自宅) (新)	(旧)
連絡先 (新)	(旧)
購読誌名および購読者 No.	

▶あて先 高分子学会会員課 東京都中央区銀座東5の2の4 本州ビル4階