総説

高分子化学反応の基礎 (続)

今日高分子の化学反応に関しては、数多くの研究がなされているが、その基礎的様相は必ずしも明らかでない。著者らは、長年にわたり、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸メチルなどを試料に用い高分子エステルケン化という簡単な基礎的な反応について研究を行ってきた。本稿は、その総括ともみなすべきものである。高分子の化学反応の最も基礎的な特徴は反応に参与する分子が大きいということよりか、むしろ、反応にあずかる官能基が常に隣接グループを持っているということにある。この隣接グループは単に立体障害を及ぼすのみでなく、化学反応にあずかる相手を吸着結合し、あるいは反発して、反応速度に大きい影響を与え、また最高反応度をも支配する。

桜 田 一 郎*

6. タクチシティーの反応速度に及ぼす影響

高分子のタクチシティーも化学反応速度に影響を与えるであろうと考えられるが、1959年に Glavis¹⁹⁾は種々のタクチシティーのポリメタクリル酸エステルのアルカリ媒体中におけるケン化反応速度を比較し、普通（アタクチック）およびシンジオタクチックの構造のもののケン化速度は小さいが、イソタクチックのそれは大きく、また高度に進行することを報告した。

Smets と Loecker²⁰⁾はシンジオタクチックのポリメタクリル酸からつくったメタクリル酸エステルと酸のコポリマー（A）、およびアタクチックとイソタクチックのポリメタクリル酸メチルの混合物と考えられる試料から得たエステル酸の共重合体（B）、について、種々の中和度において、緩衝液を用いて加水分解を行ない、ポリマーのAは、普通のポリメタクリル酸メチルに比べて4倍から5倍もすみやかに加水分解されるが、ポリマーBの加水分解速度はきわめて遅いことを報告している。

同様の実験は Smets と Humbeeck²¹⁾がアクリル酸の共重合体について行なっている。アクリル酸とメタクリル酸エステルの共重合体の場合には、イソタクチック系の方が、普通のものに比べて3倍から5倍もすみやかにケン化された。

6-1. ポリ酢酸ビニルの加水分解

これについては、われわれの研究室で行なわれたポリ酢酸ビニルのアルカリケン化速度に及ぼすタクチシティーの影響²²⁾について述べる。

試料としては、イソタクチックのポリビニルエーテル

から得られたポリ酢酸ビニル、普通（アタクチック）のポリ酢酸ビニル、ポリ（トリフルオロ酢酸ビニル）から得たポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラールから得たポリ酢酸ビニルなどを用いた。ケン化反応は NaOH を触媒に用い、アセトン-水（容積比 7 : 3）の中で行なった。上に単に普通のポリ酢酸ビニルと称した試料は、種々のビニルエステルを種々の温度で重合させて得られたポリマーを出発物とする8種類のポリ酢酸ビニルに対する総称である。ケン化時間と、ケン化率の関係曲線は第11図に示した。

8種類のポリ酢酸ビニル試料と、ポリ（トリフルオロ酢酸ビニル）から得られたポリ酢酸ビニルのケン化反応の経過は1本の曲線で示することができるが、イソタクチックのポリ酢酸ビニルならびに、ポリビニルブチラールから得られたポリ酢酸ビニルの曲線は、いずれも普通の

第11図 種々のタクチシティーのポリ酢酸ビニルのアルカリケン化

* Ichiro SAKURADA 日本学士院会員 同志社大学教授・工博

Some Fundamental Aspects of Polymer Reactions

第4表 タクチンティーを異にするポリ酢酸
ビニルの加水分解速度

タクチンティー	k_0	m
イソタクチック	0.14	49
アタクチック	0.23, 0.21	39, 38
“頭と頭”結合に富む試料	0.50	5.6

ポリ酢酸ビニルに対するそれと、大きく異なっている。初速度定数 k_0 と自己触媒能の指標である m の数値を示すと第4表のごとくである。シンジオタクチックポリマーに対する実験は残念ながらまだ行なわれていない。

ポリビニルブチラールから得られた試料の構造はまだ明りょうでない。しかし、ポリビニルアルコールの形にしてとったこの試料の赤外スペクトルは普通のポリビニルアルコールのそれといくぶん異なっている。かつてわれわれは、この試料はシンジオタクチック構造に富んでいると考えた。しかし、最近の未発表の研究によると、普通のポリビニルアルコールは、“頭と尾”型の結合が圧倒的に多いのに対して、この試料は“頭と頭”型結合に富んでいると考えた方がより妥当なようである。

第4表より明らかなように、初期速度は、アタクチックポリマーの方が、イソタクチックポリマーより大きい、一方前者の m は後者のそれより小さい。アタクチック構造においては、イソタクチック構造に比べて、アセチル基間の距離は大であるから、立体障害はより少ない。したがってアタクチックポリマーの k_0 は大きい。ケン化がある程度進むと、イソタクチック構造における方が、他よりも、アセチル基と水酸基、したがってアセチル基と吸着されたイオンとの距離は小さく、イソタクチックポリマーの方が大きい m を示すことになる。

上の三つのグループの試料についてアセタール化反応

桜田一郎氏 1904年1月1日京都生。京都一中、三高を経て1926年京都帝国大学工学部工業化学科卒業、理研研究生、研究員などを経て1936年京都大学教授、1967年定年退官、現在同志社大学教授、日本原子力研究所客員研究員（大阪研究所長）、京都大学名誉教授、日本学士院会員、高分子学会会長

COOH 0.010 N, 20°C

第12図 ポリアクリル酸の滴定曲線
(A 普通の試料, B 特別の試料)

も比較した。第5表にはアセタール化の平衡定数を示したが、この場合にも三つのグループの間に大きい反応性の差のあることが認められた。

第5表 タクチンティーを異にするポリビニル
アルコールのアセタール化平衡定数

タクチンティー	平衡定数
イソタクチック	3,100
アタクチック	1,200, 1,400
“頭と頭”結合に富む試料	17

6-2. ポリアクリル酸メチルの加水分解

われわれは以前に²³⁾、アクリル酸エステルの種々の条件下におけるラジカル重合物をケン化して得られたポリアクリル酸および、アクリル酸を種々の条件下にラジカル重合して得られたポリアクリル酸など十数種類の試料につき中和滴定曲線を求めて比較した。その結果は第12図に示すごとく1個の例外を除き、他はすべて、実験誤差内で1本の滴定曲線で示されることを知った。

この例外のポリアクリル酸というのは、アクリル酸の重合を、生長鎖の末端と、モノマー間の静電的反発が大きいような条件で行ない得られたものである。すなわち、それは溶剤 水-エタノール (95:4)、モノマー濃度 1%、開始剤アゾビスイソブチロニトリル、液のpHを7に保ち、重合温度は 60°C で得られたものである。この重合条件で得られたポリアクリル酸の中和曲線は、図より明らかなように、普通のアクリル酸の中和曲線の上に位置している。重合条件や滴定曲線の位置から、われわれはこの例外的なポリアクリル酸はシンジオ構造に富んでいるものと考えた。

次に、これらの種々のポリアクリル酸をメチルエステ

A: $k_0 = 0.09 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 B: $k_0 = 1.7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
 ポリマー 0.059 基本 mol/l
 NaOH 0.059 mol/l
 アセトン-水 (7:3), 30°C

第 13 図 ポリアクリル酸メチル加水分解
 (A 普通の試料, B 特別の試料)

ルに変え、アセトン-水 (容積比 7:3) 中でケン化を行ない、反応曲線を比較した。結果は第 13 図に示すごとく、滴定曲線に対応し普通のポリアクリル酸のケン化反応の進行はすべて 1 本の曲線で示されるが、シンジオ構造に富む試料のそれのみは別の曲線となった。

普通およびシンジオに富むポリマーのケン化反応の初速度定数はそれぞれ 0.09 および $1.71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。後者の $1.71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ なる値は、第 2 表に示した methyl isobutyrate に対する値と、ほぼ一致する。この結果から考えると、シンジオタクトチック構造ではポリアクリル酸メチルのエステル基は、より孤立した状態にあり隣接基の立体障害の影響を受けることが少なく、類似の構造の低分子エステルとよく似た反応を示すものと思われる。

7. 高分子の化学反応における疎水性相互作用²⁵⁾

7-1. 高分子スルホン酸によるエステルのケン化

近時われわれの研究室における研究により、高分子の化学反応において、疎水性相互作用が大きい役割を演じることが明らかになった。その第 1 の例は、ポリスチレンスルホン酸のような高分子スルホン酸による低分子エステルのケン化である。

塩酸のような低分子酸を触媒に用いて、低分子エステルをケン化する場合には、エステル分子も酸分子も溶液中に均一に分散され、反応は、反応系のどこにおいても均一に起こりうると考えることができる。他方高分子スルホン酸を触媒に用いるときには、スルホン基の対イオンである水素イオンは全部高分子の近所にだけ存在している (第 14 図 a 参照)。高分子の近所以外には、水素イオンはケン化反応を起こしうる程度の濃度には存在してい

a エステルの吸着が起こっていない場合 b エステルの吸着の起こっている場合

O: エステル, ●: 酸, +: 水素イオン

第 14 図 低分子エステルの高分子スルホン酸による加水分解

ないから化学反応は高分子の存在する場所以外においては起こりえない。もし、この場合に低分子エステルが、系全体に均一に分配されておれば、反応速度は見かけ上低分子酸を触媒に用いたときと変わらない。というのは、実際に反応の起こりうる空間が少なくなったということは、反応の起こりうる場所で水素イオン濃度が高くなったことによって、正確に補われるからである。もしエステル分子が高分子スルホン酸に吸着されれば、事情は変化してくる (第 14 図 b 参照)。この場合にはちょうど水素イオン濃度の高い場所でエステルの濃度も高くなる。このような場合には高分子スルホン酸は、低分子の塩酸や硫酸などより、より大きい見かけの速度定数を与えるであろうと考えられる。

実験としては、ポリスチレンスルホン酸によるエステルのケン化反応速度を、塩酸によるそれと比較した。使用したポリスチレンスルホン酸は、スチレンスルホン酸モノマーの重合によって得られたポリスチレンスルホン酸 (PSS) と、ポリスチレンのスルホン化物 (PS-S) であり、PS-S のスルホン化度は 23 から 77 mol % の間である。典型的な実験として、酢酸メチルおよび酢酸 *n*-ブチルのケン化反応を、PSS および PS-S を用いて行ない塩酸によるケン化と比較した例を第 6 表に示す。表の最後の行の r は、高分子スルホン酸による見かけの速度定数と塩酸によるその比である。すなわち $r = k/k_{\text{HCl}}$ である。

第 6 表より明らかなように、酢酸メチルはポリスチレンスルホン酸により塩酸によるよりも大きい速度でケン化される。この比較は、同一のスルホン基の濃度で行なっているわけであるが、スルホン化度の低い方がより強い触媒であることがわかる。このことは、スルホン化されていないベンゼン環が、協同効果を發揮していることを物語るものである。

酢酸 *n*-ブチルは、酢酸メチルより長いアルキル基をもっており、ケン化に対する挙動は定性的には両者同じであるが、高分子触媒の効果は、酢酸 *n*-ブチルに対す

第6表 酢酸メチルおよび酢酸 *n*-ブチルの水中におけるポリスチレンスルホン酸による加水分解

触 媒 () 中の数字はスルホン化度(mol%)を意味する	酢酸メチル エステル濃度: 2.50×10^{-2} M; 触媒濃度: 5.00×10^{-3} N; 温 度: 40°C		酢酸 <i>n</i> -ブチル エステル濃度: 2.85×10^{-2} M; 触媒濃度: 5.00×10^{-3} N; 温 度: 40°C	
	$k \times 10^2$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	r	$k \times 10^2$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)	r
HCl	2.31	1.00	2.30	1.00
PSS	2.39	1.03	4.42	1.92
PS-S (77)	2.79	1.21	5.91	2.57
PS-S (65)	3.25	1.41	6.94	3.02
PS-S (52)	3.53	1.53	10.35	4.50
PS-S (40)	3.63	1.57	14.5	6.31
PS-S (33)	4.86	2.10	18.3	7.96
PS-S (23)	5.06	2.19	23.5	10.22

第7表 酢酸 *n*-ブチルのポリスチレンスルホン酸による加水分解速度に及ぼすアセトン添加の影響 (エステル濃度: 2.85×10^{-2} M, 触媒濃度 5.00×10^{-3} N, 温度: 40°C)

アセトンの容積 (%)	下記触媒に対する r	
	PS-S(40)	PSS
0	6.31	1.92
15	2.61	1.48
30	1.55	1.12

る方が大きい。

類似の実験を、種々のエステルを用いて、種々の温度で行ない。 r が1より大きくなる原因は、疎水性相互作用により、高分子付近のエステル濃度が高くなることにあるとの結論に達した。もし、この結論が正しいならば反応媒体の水に有機液体を加えれば r が減少することが期待される。そこでケン化反応を、純水中で行なうかわりにアセトンの水溶液で行なった。第7表に示すようにアセトンの添加とともに r は減少した。

このような疎水性相互作用は、高分子スルホン酸であれば、その構造に無関係に認められるかといえ、そうではない。強い疎水性のグループを持った高分子スルホン酸だけが、疎水性相互作用を示す。第8表には、 $r=1$ の高分子スルホン酸、 $r>1$ の高分子スルホン酸の例を示した。

エステルの高分子に対する吸着を、実際に証明し、吸着量と、触媒効果の関係を明らかにするために、クロソリンクしたスルホン化ポリスチレンを用いて実験を行なった²⁶⁾。実際に使用したのは Dowex 50 であった。H-型の樹脂に使えば、ケン化反応が起こり、エステルの吸着量の測定は行なえないから、それは Na-型の樹脂を用

第8表 高分子スルホン酸の触媒作用

A. 低分子酸と異ならない例 ($r \approx 1$)

PVS	ポリビニルスルホン酸
PVS-VA	ビニルスルホン酸とビニルアルコールの共重合体
PVBS	ポリビニル ブチラールスルホン酸
PVBeS	ポリビニル・ベンザールスルホン酸

B. 低分子酸より大きい触媒効果を示す例 ($r > 1$)

PSS	ポリスチレンスルホン酸
PS-S	ポリスチレンの部分スルホン化物
PVS-ST	ビニルスルホン酸とスチレンの共重合体
PAN-ST	ポリアセナフチレンの部分スルホン化物
PMS-S	ポリ- α -メチルスチレンの部分スルホン化物
PS-Sti-S	スチレンとスチルベン共重合体の部分スルホン化物

いて実験した。 C_0 を系の最初のエステル濃度、 C_i を樹脂相におけるエステル濃度とすれば、 C_i/C_0 は高分子付近におけるエステルの濃縮化の指標になる。Na-型で測定した C_i/C_0 と、H型で測定した r を比較して示したのが第9表である。表からわかるように、 r の値と C_i/C_0 の値の間には密接な平行関係がある。したがって、大きい r は、高分子付近におけるエステルの濃縮化に原因するという説明は決定的な支持を得たといえる。

この機会に高分子スルホン酸によるエステルの加水分解の際における静電的相互作用について一言する。

もし、加水分解の実験にエステルとしてアミノ酸のエステルを使用すれば、高分子触媒付近のエステル濃度はスルホン酸グループと、アミノ基の間の相互作用によ

第9表 クロスリンクしたスルホン化ポリスチレンのエステル吸着能 C_i/C_0 と、接触作用の効果 r との比較 (40°C)

エステル		酢酸 メチル	酢酸 <i>n</i> -ブチル	酢酸 <i>t</i> -ブチル	酢酸 フェニル	酢酸 ヘキシル
Dowex W×2	C_0^*		0.0305	0.0295		
	C_i^*		0.0863	0.0758		
	C_i/C_0		2.83	2.57		
	r		2.70	1.74		
Dowex W×4	C_0^*	0.0504	0.0305	0.0295	0.0157	0.0136
	C_i^*	0.0814	0.0956	0.0804	0.0789	0.0721
	C_i/C_0	1.62	3.13	2.73	5.02	5.30
	r	1.52	2.90	1.84	6.30	4.70

* C_0 および C_i の単位は mol/l

第15図 パラアミノ安息香酸の50% アセトン水溶液中におけるポリスチレンスルホン酸による加水分解(触媒濃度 0.05 N, エステル濃度 0.08 M, 温度 80°C)

第16図 酢酸 *n*-ブチルのポリスチレンスルホン酸による水溶液中での加水分解(触媒濃度 0.05 N; エステル濃度 0.0285 M; 温度 40°C)

て上昇し、そのために高い加水分解速度が見出されるであらうと期待できる。

実験は、*o*-および *p*-アミノ安息香酸を用い50%のアセトン溶液で行なった。初速度定数 k_0 は実験結果の外挿により求めた。結果は第15図に示すようである。期待どおり r は大きい値を与える。PS-S のスルホン化度の増加に伴い r が大きくなるということは特に注目すべきであり、スルホン化度の増加とともに r が小さくなった疎水性相互作用の場合と正に反対である。孤立したスルホン酸グループが、 r の増大に寄与しているとすれば、この事実は理解しにくい。というのは、低スルホン化度のポリスチレンのスルホン酸グループの接触作用は塩酸のそれと、ほとんど同じであるからである。大きい r を示すのには、スルホン酸グループの何個かの連続が必要であるように思われる。

7-2. 長鎖アルキルあるいは長鎖アルキルベンゼンスルホン酸による高分子エステルのケン化²⁷⁾

次には、上に述べた例と反対の場合を取り扱う。すなわち、エステルは高分子であり、触媒は低分子の長鎖アルキルあるいは長鎖アルキルベンゼンスルホン酸の場合である(第17図参照)。実験は主として水溶性の部分

a. スルホン酸の吸着が起こっていない場合 b. スルホン酸の吸着が起こっている場合

第17図 高分子エステルの低分子スルホン酸による加水分解

第10表 部分酢化ポリビニルアルコールの低分子スルホン酸による加水分解

触 媒	触媒 濃度 (N)	温度 (°C)	下記の酢化度 (mol %) のポリ ビニルアルコー ルに対する r		
			9.21	23.3	33.6
オクチルスルホン酸	0.010	40	1.1	1.1	1.3
ドデシルスルホン酸	〃	〃	12.5	13.5	12.4
ヘキサデシルスルホン酸	〃	〃	—	19.1	22.1
ドデシルベンゼンスルホン酸	〃	〃	20.7	20.6	20.7
ドデシルスルホン酸	0.0050	50	10.4	9.3	10.8
ヘキサデシルスルホン酸	〃	〃	19.3	20.0	—
オクタデシルスルホン酸	〃	〃	—	19.1	22.1
ドデシルベンゼンスルホン酸	〃	〃	19.3	16.7	19.9

酢化ポリビニルアルコールを用いて行なった。結果は第10表に示したごとくである。

第10表からわかるように、オクチルスルホン酸の r の値は1に近く、したがってその触媒としての効果はほとんど塩酸のそれと同一である。しかし、それより高級なドデシル-, ヘキサデシル-, オクタデシル-あるいはドデシルベンゼンスルホン酸の場合には r は1よりはるかに大きい。このように大きい r を与える原因は、高分子エステル付近において疎水性相互作用により長鎖アルキルあるいはアルキルベンゼンスルホン酸の濃度が高くなったことにあると思われる。その結果としてエステルの濃度の高い場所において水素イオン濃度が高くなり、反応速度は大いに上昇したわけである。

7-3. 高分子エステルの高分子スルホン酸によるケン化²⁸⁾

最後に、高分子エステルの高分子スルホン酸によるケン化に関し簡単に述べる。もし、疎水性相互作用が存在すれば、エステルも触媒も両者とも高分子の場合には、その効果はいっそう顕著になるであろうと考えられる。実験は、この場合にもエステルとしては水溶性の部分酢化ポリビニルアルコール、触媒としてポリスチレンスルホン酸を用いて行なった。実験の詳細および結果は第11表に示したごとくである。表より明らかなように、すべての部分酢化ポリビニルアルコールに対し、ポリスチレンスルホン酸は大きい r を与える。この場合に見出された最大の r は40であった。これは、同一条件下において、ポリスチレンスルホン酸は塩酸の40倍もの接触能力を有することを意味する。酢酸化度の増加に伴い r も大となる。またPS-S(31)はPSSより大きい触媒効果を発揮する。さらに、酢酸基の長い連続からできている部分酢化ポリビニルアルコールの方が、ランダムに酢化されたポリビニルアルコールより大きい r を与える。これらの事実はすべて、部分酢化ポリビニルアルコールのアセチル基とポリスチレンスルホン酸のベンゼン核の間の疎水性相互作用がケン化反応において大きい役割を演じることを物語るものである。

結論として、高分子の化学反応の最も重要な特徴は、

第11表 部分酢化ポリビニルアルコールのポリスチレンスルホン酸による加水分解（基質濃度：3.0 g/l, 触媒濃度 0.0050 N, 温度：50°C）

酢化度 (mol %)	9.2	9.8*	15.4	21.5	27.0	28.2*	33.6
r							
PSS	4.8	10.8	8.8	13.0	17.5	20.2	19.5
PS-S(31)	18.5	36.1	22.2	29.9	34.2	36.7	38.3

* これらの試料の酢酸基は幾分長く連続して存在している。

分子が大きいということそれ自身ではなく、分子が常に隣接グループを持っていることにあるということ強調したい。ある場合には、これらの隣接グループはMorawetz, Smetsらが指摘したように、官能基との間に特異の相互作用をする。しかし、隣接基と反応相手の分子間の親水性、静電的特に疎水性相互作用の方が、より一般的であり、したがって基礎的に重要である。

文 献

- 1) P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3334 (1939); K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz, G. Steinbrunn: *Chem. Ber.*, **63**, 1510 (1930)
- 2) 大杉鉄郎: 合成繊維研究, **2**, 192 (1944); 桜田一郎: 高分子展望, **5**, 64 (1951)
- 3) A. Conix, G. Smets: *J. Polymer Sci.*, **15**, 221 (1955)
- 4) 桜田一郎, 坂口康義, 福井節也: 高化, **13**, 355, 361, 408 (1956)
- 5) 桜田一郎, 坂口康義, 福井節也: 高化, **17**, 83 (1960)
- 6) 桜田一郎, 坂口康義: 高化, **13**, 441 (1956); 桜田一郎, 坂口康義, 石黒薫孝: 高化, **17**, 115 (1960)
- 7) 長井栄一, 相根典男: 高化, **12**, 195 (1955)
- 8) 桜田一郎, 坂口康義, 加賀 宇: 高化, **17**, 87 (1960)
- 9) A. Kachalsky, N. Shavit, H. Hisenberg: *J. Polymer Sci.*, **8**, 69 (1954)
- 10) 桜田一郎, 野間夫之, 加藤 晃: 高化 **15**, 799 (1958)

レオロジーハンドブック

高分子学会編

A 5 判
892 ページ
6000 円
丸善(株)発行

当学会編集の「レオロジーハンドブック」は会員に限り一割引でお頒ちすることができます。ご希望の方は直接学会あてにお申し込み下さい。

なお、本書に対する内容紹介は「高分子」Vol. 14, No. 162, 778 ページの書評をのぞり下さい。

- 11) 高化に発表予定
- 12) R. C. Schulz: *Makromol. Chem.*, **42**, 205 (1961)
- 13) H. Morawetz, P. E. Zimmering: *J. Phy. Chem.*, **58**, 753 (1954)
- 14) P. E., Zimmering, E. W. Westhead, Jr., H. Morawetz: *Biochem. Biophys. Acta*, **25**, 376 (1957); *Chem. Abstr.*, **51**, 16617 d (1957)
- 15) W. De Loecker, G. Smets: *J. Polymer Sci.*, **40**, 203 (1955); G. Smets, W. De Loecker: *J. Polymer Sci.*, **41**, 375 (1959); **45**, 461 (1960)
- 16) 野間夫之, 沢頭長之: 高化, **4**, 46 (1947)
- 17) 野間夫之, 黄 天平, 常田隆博: 高化, **6**, 439 (1949)
- 18) 桜田一郎, 坂口康義, 大村恭弘: 高化, **21**, 564 (1964)
- 19) F. J. Glavis: *J. Polymer Sci.*, **36**, 547 (1959)
- 20) G. J. Smets: *J. Polymer Sci.*, **45**, 461 (1960)
- 21) G. J. Smets: *Angew. Chem.*, **74**, 337 (1962)
- 22) 桜田一郎, 坂口康義, 椎木善弥, 西野 潤: 高化, **21**, 241 (1964)
- 23) 桜田一郎, 坂口康義: *Makromol. Chem.*, **61**, 1 (1963)
- 24) 桜田一郎, 坂口康義, 岩垣武久, 三葛康也: 高化, **21**, 426 (1964)
- 25) I. Sakurada, Y. Sakaguchi, T. Ono, T. Ueda *Makromol. Chem.*, **91**, 243 (1966)
- 26) 桜田一郎, 坂口康義, 小野友義, 桑原宣彰: 高化, **24**, 130 (1966)
- 27) I. Sakurada, Y. Sakaguchi, Y. Omura: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University*, **43**, 149 (1965)
- 28) I. Sakurada, Y. Sakaguchi, Y. Omura: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University*, **44**, 135 (1966)

高分子学会講演要旨集実費頒布

下記要旨集は残部が多少ございますのでおわけします。氏名・送付先を明記し、代金をそえて
高分子学会講演会係にお申込み下さい。

行 事	開催年月	大きさ	印刷方法	ページ数	頒価(送料とも)
重合反応工学討論会	43年1月	B5	オフセット	24	300円
M. Goodman 講演会	43年1月	B5	タイプ	15	200円
高分子機械材料ゼミナール	42年11月	B5	オフセット	70	700円
'67年秋季印刷適性講演会	10月	B5	〃	22	500円
第16回レオロジー討論会	9月	B5	〃	192	1100円
第12回静電気研究発表会	6月	B5	〃	78	955円
重合反応工学講演会	5月	B5	〃	12	125円
静電気講習会	4月	B5	〃	58	545円
紙の加工に関する講演会	3月	B5	オフセット	42	345円
第15回高分子討論会	41年11月	B5	オフセット	486	1100円
高分子機械材料ゼミナール	11月	B5	〃	78	555円
Preprints of Scientific Papers (International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo-Kyoto, 1966)全6冊(英文)	9,10月	B5	タイプ・オフセット	1427	3600円(送料別)
Polymer Industry in Japan (英文)	9月	A4	オフセット	268	2000円
調湿と乾燥講習会	40年11月	B5	タイプ	64	545円
第9回 高分子と水討論会	11月	B5	〃	52	335円
多成分系のレオロジー講座	11月	B5	〃	72	545円
射出成形講習会	5月	B5	〃	68	545円