s-トリアジン環をもつ高分子

線状 s-トリアジンポリマーは、まず耐熱性高分子として研究が開始され、最近側鎖にアミノ基を有するトリアジン系ポリマーもいくつか合成されている。従来、トリアジン環をもつ高分子はメラミン樹脂が古くから利用されている。ブチル化メラミン樹脂などはアルキド樹脂の橋かけ剤としてすぐれている。内部可塑化のためグアナミン樹脂も用いられている。さらに将来は線状アミノ-s-トリアジン系の高分子自体の特性およびその橋かけにより従来と異なる性質をもつ樹脂の出現が期待される。ここではトリアジン環をもつ線状高分子について、現在、研究されているポリマーの合成を主にまとめた。

結 城 康 夫*

1. はじめに

有機化学、高分子化学の発展に伴い数多くのヘテロ環化合物が合成され、重要な中間体、最終製品として工業上の用途が開拓されている。s-トリアジン化合物に関しても、薬剤、農薬、染料、塗料、接着剤、合成樹脂として多くの化合物が実用化されている。

ここでは、まず s-トリアジンの性質と合成について述べ、ついで s-トリアジン系高分子として特に線状高分子について、トリアジン環を側鎖にもつ高分子と主鎖にもつ高分子に分けて、最近の研究を述べることにした。多数の研究結果が発表され、すでに工業的に大いに実用化されているメラミン樹脂、グアナミン樹脂については割愛した¹⁾。なお、主としてソビエトにおける重縮合系トリアジン高分子について Kutepov の総説²⁾がある。

2. s-トリアジンの性質と合成

低分子トリアジン化合物について Smolin, Rapoport の成書の他に、すぐれた解説がある³⁾。

2-1. s-トリアジンの性質

簡単に s-トリアジンの性質をまとめると、s-トリアジンの誘導体には、メラミン、シアヌル酸など慣用名が用いられる化合物が多く、2,4-ジアミノ-6-置換-s-トリアジンはグアナミンと呼び、6-置換基は慣用名ではカルボン酸残基として命名される。その母核体である s-トリアジンは 6 π 電子系を形成し、約 20 kcal の共鳴エネルギーをもち、6 原子は同一平面上にあり芳香族化合物の特性をもつ。原子間距離は 1.32 Å で、C-N 結合

1.47 Å, C=N 結合 1.19 Å の中間である。IR スペクトルは 1560, 1415 cm^{-1} に吸収を示し⁴⁾、これは C-N, 1100 cm^{-1} , C=N, 1600~1700 cm^{-1} の中間に位置する。NMR では、ベンゼンと同様の異方性を示し、ホルモグアナミン類のプロトンシフトは 8.0~8.2 ppm である。しかしながら、窒素原子の電気陰性度のため、 π 電子は局在化し、炭素原子は電子不足の状態となっている。このため求核試薬と反応しやすく、s-トリアジンは水で容

モノマー No.	R ₁	R ₂	mp(°C)	bp(°C) (mmHg)	文 献
3	CH ₃	CH ₃	73-75(19)		14)
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	81-83		15), 16)
5	CCl ₃	CCl ₃	70-73		17)
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	12	101-102(9)	18)
7	CF ₃	CF ₃		72(58)	18)
8	CH ₃	CH=CH ₂		50-55(3)	18)
9	CH=CH ₂	CH=CH ₂	13	85(9)	18)
10	CH ₃	NH ₂	148		19)
13	NH ₂	NHCH ₃	152-153		20)
14	NH ₂		170-171		20)

モノマー No.	R	mp(°C)
23	NHC ₆ H ₄ NHCOCH ₃ (p)	186.5-187.5
24	NHC ₆ H ₄ CH ₃ (o)	144.5-145
25	N(C ₆ H ₅) ₂	170.5-171

* Yasuo YUKI 名古屋工業大学(繊維高分子工学科・466 名古屋市昭和区御器所町) 助教授・工博
Polymers Containing s-Triazine Rings

第3表 $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{N} \quad \text{R}_2 \end{array}$ の共重合パラメータ²⁰⁾

モノマー No.	R ₁	R ₂	mp(°C)	r ₁	r ₂	Q	e
11	NH ₂	NH ₂	—	1.30	0.65	0.55	-0.38
15	NH ₂	N(CH ₃) ₂	191 -192	0.70	0.81	0.78	-0.05
16	NH ₂	NHC ₆ H ₄ CH ₃ (<i>o</i>)	168 -169	0.45	0.93	1.05	0.13
17	NH ₂	N(CH ₃)C ₆ H ₅	141.5-143	0.50	0.58	0.82	0.31
18	NH ₂	NHC ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	180 -181	0.80	0.30	0.48	0.40
19	NH ₂	NHC ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>)	190.5-191.5	0.78	0.29	0.48	0.42
20	NHC ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	166 -167	0.53	0.40	0.70	0.45
21	NH ₂	NHC ₆ H ₄ CN(<i>p</i>)	181 -183	0.64	0.31	0.57	0.47
12	NH ₂	NHC ₆ H ₅	174 -175.5	0.60	0.24	0.55	0.59
3	CH ₃	CH ₃	—	0.12	0.92	2.54	0.68
11*.HCl	NH ₂	NH ₂	—	0.09	0.14	2.03	1.29

* (11) の塩酸塩

易に加水分解されてギ酸アミドとなる。電子供与基を結合することによりトリアジン環は安定化する。トリアジン環に水酸基やアミノ基を導入すると、融点上昇(第1表参照)、水に対する溶解性の減少などの効果がある。これは分子間水素結合が形成されるためと考えられている。したがってジメチルアミノ基やアルコキシ基の導入では、この水への不溶化はない。

次に、アミノ-s-トリアジンの塩基性は、側鎖アミノ基が電子を供給するため環窒素が示し、プロトンは環窒素に付加する。ホルモグアナミン、アセトグアナミンでは二つのアミノ基に挟まれた窒素に付加するとされている⁹⁾。またアミノ-s-トリアジンではアミノ、イミノの互変異性が考えられるが、固体状態ではアミノ-s-トリアジンとして存在する。側鎖アミノ基の反応性はトリアジン環の電子吸引性のため、アミドのアミノ基と同様に考えられる。

2-2. s-トリアジンの合成

s-トリアジン化合物の主な合成法を次に述べる。

i) ニトリル⁹⁾、アミジン⁷⁾の三量化による。塩化シアンより塩化シアヌルが合成される。

ii) 塩化シアヌルの反応による。塩化シアヌルは酸塩化物と同様の反応性を示す三つの活性塩素原子をもち、電子供与基の導入により反応性が低下するので、活性水素をもつ化合物と段階的に反応する。数多くの誘導体が合成されている。またグリニア反応、フリーデルクラフト反応によりアルキル、アリール、アラルキル置換体が合成できる⁹⁾。

iii) ジシアンジアミド(DD)とニトリルの反応により、グアナミンが合成される。反応は強塩基を触媒とし極性溶媒中で行なわれる。小方ら⁹⁾による反応速度の研究がある。

iv) ビグアニドとカルボン酸誘導体との反応によってグアナミンが合成できる。

芳香族ビグアニドは塩酸アニリン誘導体とDDとの反応により⁹⁾、ビグアニド、脂肪族ビグアニドは大戸ら¹⁰⁾の開発した方法により合成される。カルボン酸誘導体として酸塩化物を用いるとアミド-s-トリアジンが副生する¹¹⁾。ポリリン酸を溶媒に用いるとカルボン酸、エステル、アミド、ニトリルを使うことができ、またビグアニド類は一般に塩酸塩の形で合成されるので、塩酸塩のまま用いることができる¹²⁾。

i)~iv)の反応によりs-トリアジン系高分子が合成さ

結城康夫氏 昭和44年東京工業大学大学院博士課程終了、名古屋工業大学繊維高分子工学科講師、昭和45年同大学助教授となり現在に至る。専門は高分子合成。趣味は映画、スポーツは無能。

第4表 $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{R} \end{array}$ の共重合パラメータ^{20),27)}
(M_1 =スチレン)

モノマー No.	R	mp(°C)	r_1	r_2	Q	e
22	NH ₂	247 -248	0.66	0.97	0.89	-0.13
26	N(CH ₃)C ₆ H ₅	118 -119	0.29	1.39	1.80	0.01
27	N(CH ₃) ₂	191 -192	0.32	1.17	1.45	0.29
28	NHC ₆ H ₄ OCH ₃ (<i>p</i>)	149.5-150	0.43	0.81	1.02	0.23
29	NHC ₆ H ₄ Cl(<i>p</i>)	134.5-135	0.48	0.66	0.89	0.27
30	NHC ₆ H ₅	174 -175.5	0.39	0.78	1.07	0.29
31	NHC ₆ H ₄ CH ₃ (<i>p</i>)	166 -166.5	0.43	0.61	0.93	0.35

れている。

3. 側鎖に *s*-トリアジン環をもつ高分子

3-1. ビニルおよびイソプロペニル-*s*-トリアジン

基本型であるビニル-*s*-トリアジン(1)はβ-オキシエチル-*s*-トリアジンの脱水により合成された¹³⁾。イソプロペニル-*s*-トリアジン(2)から得られたポリマー¹⁴⁾は, DMF, クロロホルムに可溶で, $[\eta]_{\text{DMF}}^{30^\circ}=0.76$, 軟化点 210°C である。その他のモノマーについては, 第1~4表にまとめた。(3)*1 の合成は下記による。

(3) のポリマーは, $[\eta]_{\text{toluene}}=1.14$ で分子量 1.22×10^6 である。水溶性で軟化点 105°C, 110~130°C で流動する。DTA による T_g は 70°C。スチレンおよび MMA との共重合により共重合パラメータが求められている¹⁴⁾ (第3表)。

(4) は 2-エチル-4,6-ジフェニル-*s*-トリアジンより収率 9% で合成された。加熱, BPO, 放射線により重合する。(5)~(9) は (3) と同様の方法で合成された。

(10) はアセトイミドイルグアニジンを用いて合成された。

(11) はアクリログアニミンであるが, ビグアニドより合成された。

アクリロニトリルと DD またはビグアニドと MA よ

りは合成されていないが, DD を用いる方法として下記の反応があり注目される²²⁾。

(11) は 250°C 付近から着色しはじめ, 300°C ぐらいで褐色となる。その TG, DTA, DSC を第1図に示す。170~250°C の重量減少は昇華によるもので, 融点はなく, 246°C から発熱し固相で重合するようである。加熱した試料の IR スペクトルは溶液重合で得られたポリマーと同一である。DMSO 溶液中で, AIBN を用いた重合が行なわれ, 重

合速度式として次式が得られている²³⁾。

$$R_p = 1.23 \times 10^9 \exp(-17300/RT) [\text{AIBN}]^{0.6} [(11)]^{1.3}$$

(11) のポリマーは, ギ酸, 酢酸, 鉍酸以外の溶媒に不溶で不均一系の重合となった。ポリマーはメチロール化により, ジオキサン, 水などに可溶となる。

フェニルビグアニドより (12) が合成された²⁴⁾。置換ビグアニドを用いて種々のアクリログアニミン類が合成されている^{20),25)}。これらの *N*-置換モノマーは融点を持ち, 融解直後に熱重合する。一例として (17) の TG と DTA を第2図に示す。

メタクリログアニミン (22) はビグアニドと MMA との反応により合成された²⁶⁾。*N*-置換メタクリログアニミンが同様の反応により, 多数合成されている^{20),27)}。メタクリログアニミン類は融解後の熱重合がおそく, 融

第1図 2,4-ジアミノ-6-ビニル-*s*-トリアジン(11)の TG (10°C/min), DSC (20°C/min), DTA (20°C/min) (空气中)

*1 () 内の数字は第1~4表のモノマー No. を表わす。

第2図 2-アミノ-4-*N*-メチルアニリノ-6-ビニル-*s*-トリアジン (17) の TG と DTA (空气中)

a: 不安定結晶, b: 140°Cで融解後急冷した試料, c: 無定形固体を -76°C で γ 線照射した試料

第3図 2-アミノ-4-*N*-メチルアニリノ-6-イソプロペニル-*s*-トリアジン (26) の DSC (曲線)

解後もほとんどモノマーが回収される。*N*-フェニル置換メタクリログアナミン類では 160~170°C に天井温度があることが報告されている²⁸⁾。なお、(26) は mp 118°C であるが、ジモルフィスを示し、不安定結晶は 104°C で融解したのち結晶化して 118°C で融解する安定結晶となる²⁹⁾。その DSC 曲線を第3図に示す。また (26) を融解後急冷するとポリマー 1~3% を含む無定形固体となる。その DSC (同図) から T_g が 10~15°C に存在することがわかる。この無定形の固体の T_g 前後における放射線重合が行なわれた。 T_g 以下の温度で照射した試料の DSC 曲線 (同図) によれば、40°C から重合による発熱がみられ T_g 以下ではラジカルがトラップされていることがわかる³⁰⁾。

なお (11), (15), (22) のホモポリマーはギ酸、鉍酸に可溶、DMSO などに不溶であるが、他の *N*-置換グアナミンのポリマーは DMSO, DMF などに可溶である。

つぎに、ビニルおよびイソプロペニル-*s*-トリアジン (M_2) とスチレン (M_1) との共重合の結果を第3, 4表にまとめた。*N*-ヘテロ芳香族6員環ビニルモノマーの e 値はスチレン ($e = -0.8$) に比べ、環窒素の電気陰性度のため正にずれると予想され、実際、5-エチル-2-ビニルピリジン, $-0.74(1.37)$; 2-メチル-5-ビニルピリジン, $-0.58(0.99)$; 2-ビニルピリジン, $-0.50(1.30)$; 4-ビニルピリジン, $-0.20(0.82)$; 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)-4-ビニルピリミジン, $0.04(1.45)$; 4-ビニルピリミジン, $0.45(2.18)$ という値が得られている³¹⁾。() 内は Q 値。また 2-(*N,N*-ジメチルアミノ)-4-ビニルピリミジンではジメチルアミノ基のため、4-ビニルピリミジンに比べ e 値が 0.41 だけ減少している。これよりビニル-*s*-トリアジン類では e 値は正と考えられ、実際、(3) では e 値は 0.87(2.56) である。グアナミン類では二つの強い電子供与基のため e 値は $-0.38 \sim 0.59$ となっている。また (11) の塩酸塩ではトリアジニル基がカチオンとなり、 e 値 1.29 と大きな正の値を示している。

イソプロペニル-*s*-トリアジン類ではイソプロペニル基のメチル基のため、 Q 値の増大と e 値の減少がみとめられる。

なお、(22) あるいはシンナモグアナミン (33) のメタロール化による樹脂、(33), *N*-ベンジルアクリログアナミン (34), *N*-イソプロピルアクリログアナミン (35) などの不飽和グアナミンと AN, 酢酸ビニルなどとの共重合体からすぐれた接着剤が得られるという特許がある³²⁾。

3.2. その他

ビニル基とトリアジン環とに他の原子団をもつ化合物も、多数報告されている。合成は塩化シアヌルおよびその誘導体を原料として、ビニル基をもつアミン、アルコールとの反応³³⁾、あるいはアクリル酸クロリドとの反応³⁴⁾などがある。また DD とビニル基をもつニトリルとの反応により (36) が、塩化シアヌル誘導体より (37) が合成されている。イタコン酸無水物とヒドラジノ-*s*-トリアジンより (38) が合成され、(38) は AN と共重合し、AN の染色性を改良するのに用いられる。

また高分子反応により *s*-トリアジン環が導入されて

いる。PAN および AN-St 共重合体³⁹⁾、あるいはブタジエン-AN 共重合体と DD の反応が行なわれている。シアノメチル化ポリスチレンと DD の反応が報告されている³⁹⁾。

また (39) の重縮合により側鎖にグアナミンをもつポリアミド、ポリ尿素が合成されている。ポリアミドは 5% 重量減少温度 380~420°C で耐熱性は良好である。

その他にアリルアミノ基、アリルオキシ基、エポキシ基、アジリジル基をもつトリアジン誘導体も多数合成され重合性のある化合物として興味深いが割愛した。

4. 主鎖に s-トリアジン環をもつ高分子

トリアジン環の共鳴エネルギーを利用して耐熱性高分子、あるいは側鎖のアミノ基を利用し接着剤などとして研究されている。トリアジン環をもつ化合物の重合とトリアジン環の生成による重合に大別して述べる。

4-1. トリアジン化合物の重合

i) 塩化シアヌルおよび関連化合物の重合 古く Thurston ら⁴¹⁾は、2,4-ジアミノ-6-フェノキシ-s-トリアジンあるいは2-アミノ-4,6-ビスフェノキシ-s-トリアジンの重合を行なったが、三官能性のため得られたポリマーは不融不溶であった。その後 Reimschuessel ら⁴²⁾、Ehlers ら⁴³⁾により各種の線状ポリ-s-トリアジニルイミド (I) が合成された。

次の重合も行なわれている^{44), 45)}。

次の重合によりポリシアヌレート (ポリトリアジニルエーテル) (III) が合成される。Picklesimer ら⁴⁶⁾は塩化シアヌルあるいは 2-フェニル-4,6-ジクロル-s-トリアジンと芳香族ジオールとの界面重縮合により (III) を得た。同じころ中村ら⁴⁷⁾により詳細な研究が開始され、

ソビエトにおいてもいくつかの報告が出された⁴⁸⁾。中村の解説に詳しい⁴⁹⁾が、最近も報告がある^{45), 50), 51)}。次の自己縮合の報告もある。

ii) グアナミンおよび関連化合物の重合

グアナミン、特にベンゾグアナミンの重縮合が試みられている。たとえば、ベンゾグアナミンと 2,4-ビスフェノキシ-6-フェニル-s-トリアジン⁴²⁾、2,4-ジクロル-6-置換-s-トリアジン⁵¹⁾より (I), (II) の合成、ジフェニルカーボネートよりポリ尿素 (融点 350°C 以上、硫酸に可溶) の合成^{42), 53)}、またジイソシアナートと各種グアナミンとの反応によりポリ尿素の合成が報告されている^{54), 55)}。また 2,4-ジオキシ-6-フェニル-s-トリアジンとジイソシアナートとの反応によりポリウレタンが合成されている⁵⁴⁾。しかしながらトリアジン環のためグアナミンのアミノ基は反応性が低く、グアナミンの重合には激しい反応条件が必要であり、高重合度のポリマーは得られにくい。

グアナミンのアミノ基を反応性の高い官能基に置換して高分子合成の研究が行なわれている。卯西らはクロル-s-トリアジンのヒドラジノ化⁵⁶⁾、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンのヒドラジノ化⁵⁷⁾を行ない、ビスヒドラジノ-s-トリアジン (40) を用いて各種のポリマーを

合成した。すなわち (40) とピロメリット酸無水物との反応によりポリピロメリットイミドメラミン (IV), (40) と芳香族ジアルデヒドとの反応によりポリ Schiff 塩基 (V), (40) とジイソシアナートとの反応によりポリメラミノ尿素 (VI), (40) とジカルボン酸塩化物との反応によりポリアミド (VII) が合成された。

次の方法でも (V) が得られるが、ポリマーは不溶性である。(V) よりキレートポリマーが得られる。

これらのポリマーは熱に弱い、N-N 結合を含むため、熱分解温度はいずれも 250~350°C であり、耐熱性は (I) に比べ劣るようである。

著者らは、次の芳香族ジアミン (41) を合成し、ジカルボン酸塩化物との反応によりポリアミドをジソシアナートの反応によりポリ尿素を合成した。反応温度が低い

ため、側鎖のアミノ基は反応せず、ポリマーは DMSO, DMF などに可溶である。粘度 0.52 のポリマーがあり、芳香族ポリアミドの熱分解温度は 460~470°C で耐熱性は良好である。R に脂肪族を含むポリアミドは 320~380°C で分解する。また次の対称性の芳香族ジアミン (42) を合成し、粘度 0.08~0.20 の芳香族ポリアミドを合成した。5%重量減少温度は 320~460°C である。

次のジオール (43) から自己縮合によりポリエーテルが、ジカルボン酸との反応によりポリエステルが合成されている。

また次の反応により分解温度 300°C のポリヒダントインが合成されている。

iii) その他 (44) とジオールとの反応によりポリウレタンが合成されている。

またメチル-s-トリアジンのメチル基は活性であり、アルデヒドと反応する。この反応を二官能に拡張して全共役系ポリマーが得られている。2,4,6-トリメチル-s-トリアジンからは不溶性ポリマーが得られる。

4.2. トリアジン環の生成による重合

i) ニトリル、アミジンの重合 芳香族ジニトリルの重合により耐熱性のよい不溶性ポリマーが得られた⁶⁸⁾。同様の反応がパーフルオロアジポニトリルなどについて行なわれ、フッ素を有するポリマーが合成された⁶⁹⁾。

次の反応によりキレートポリマーが得られた⁷⁰⁾。

ニトリルとアンモニアよりアミジンが得られるが、アミジンを用いてフッ素を含む耐熱性ポリマーが合成され⁷¹⁾、その物性が調べられている⁷²⁾。

ビスアミジンと酸無水物との反応により線状ポリマーが合成され、物性も報告されている。

- 19(1972); シアヌル酸および関連化合物, 北野尚男, 谷本文男: 化学の領域, **25**, 58, 135, 232, 346(1971); メラミン, 大島好文, 本田格: 有合化, **22**, 631 (1964), B. Bann, S. A. Miller: *Chem. Rev.*, **58**, 131 (1958)
- 4) C. Grundmann, A. Krentzberger: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5646 (1954)
- 5) 森本五良: 日化, **87**, 785, 790 (1966)
- 6) 大戸敬二郎: 化学と工業, **17**, 1234 (1964)
- 7) 谷本重夫: 有合化, **67**, 551 (1969)
- 8) Y. Ogata, A. Kawasaki, K. Nakagawa: *Tetrahedron*, **20**, 2755 (1964)
- 9) G. Cohn: *J. Prakt. Chem.*, **84**, 394 (1911)
- 10) 河野賢太郎, 大戸敬二郎: 有合化, **20**, 649 (1962) など
- 11) Y. Yuki, T. Kakurai, T. Noguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2444 (1971)
- 12) 結城康夫, 加倉井敏夫, 野口達弥: 有合化, **26**, 1119 (1968)
- 13) USP 2845422: *C. A.*, **52**, 20217 (1958)
- 14) A. T. Coscia, R. L. Kugel, J. Pellon: *J. Polymer Sci.*, **55**, 303 (1961)
- 15) H. Reinhardt, E. Schiefer: *Chem. Ber.*, **90**, 2643 (1957)
- 16) E. Dumont, H. Reinhardt, E. Schiefer: *Ger.* 1042230; *C. A.*, **55**, 4043 (1961)
- 17) Z. N. Pazenko, T. N. Lebedeva: *Ukr. Khim. Zh.*, **29**, 1192 (1963)
- 18) Brit. 935787; *C. A.*, **60**, 2987 b (1964)
- 19) 長坂英樹, 市川英一, 大戸敬二郎: 有合化, **25**, 1048 (1967)
- 20) Y. Yuki, T. Kakurai, T. Noguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2123 (1970)
- 21) C. G. Overberger, F. W. Michelotti: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 988 (1958)
- 22) Fr. 1563255; *C. A.*, **71**, 81431g (1969)
- 23) 結城康夫, 平松伸哉, 加倉井敏夫, 野口達弥: 高化, **26**, 134 (1969)
- 24) C. G. Overberger, S. L. Shapiro: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1061 (1954)
- 25) 結城康夫, 加倉井敏夫, 野口達弥: 高化, **26**, 141 (1969)
- 26) USP 2461943; *C. A.*, **43**, 3854 (1949)
- 27) 古田光和, 結城康夫, 長野正満: 高化, **28**, 766, (1971)
- 28) 結城, 大谷ら: 中部学協会秋季大会予稿集 p 4 (1971)
- 29) 鯛家, 結城ら: *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中
- 30) 鯛家, 結城ら: 日化 24 年会予稿集 p 2192 (1971)
- 31) G. E. Ham: "Copolymerization" p 845, Interscience Publishers (1964)
- 32) USP 2689228; *C. A.*, **55**, 667 h (1961); USP 2689238; *C. A.*, **55**, 668 b (1961); USP 2726229; *C. A.*, **56**, 10447 a (1962)
- 33) G. Manecke, D. Rewicki: *Makromol. Chem.*, **81**, 129 (1965); M. Oertel: *J. Prakt. Chem.*, **16**, 188, 193 (1962)
- 34) USP 3153015; *C. A.*, **62**, 6591 h (1965); USP 3271478; *C. A.*, **66**, 3170 r (1967)
- 35) L. S. Luskin, P. L. de Benneville, S. Melamed: *J. Org. Chem.*, **23**, 1032 (1958)
- 36) F. C. Schaefer, J. R. Dudley, J. T. Thurston: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3004 (1951); R. G. Hiskey, J. Hollander, J. F. Bunnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5474 (1960)
- 37) G. F. D'Alelio, L. X. Mallavarapu: *Makromol. Chem.*, **81**, 129 (1965)
- 38) 野村幸雄, 吉田豊彦, 加倉井敏夫, 野口達弥: 有合化, **24**, 125 (1966)
- 39) 瀬尾, 加倉井ら: 日化 23 年会予稿集 p 2067 (1970)
- 40) Y. Yuki, S. Sakurai, T. Kakurai, T. Noguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2130 (1970)
- 41) J. T. Thurston, F. C. Schaefer, J. R. Dudley, D. Holm-Hansen: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2992 (1951)
- 42) H. K. Reimschuessel, A. M. Lovelace, E. M. Hagerman: *J. Polymer Sci.*, **40**, 270 (1959)
- 43) G. F. L. Ehlers, J. D. Ray: *J. Polymer Sci.*, A-2, 4989 (1964); *ibid.*, A-1, 1645 (1966)
- 44) Brit. 963811 (1964); *C. A.*, **61**, 9603 c (1964); R. Audebert: *C. R. Acad. Sci., Paris, ser C*, **268**, 1586 (1969); J. Sundquist, H. Heinz: *Angew. Makromol. Chem.*, **14**, 203 (1970)
- 45) R. Audebert, J. Néel: *J. Polymer Sci., C*, **16**, 3245 (1968)
- 46) L. G. Picklesimer, T. L. Saunders: *J. Polymer Sci., A-3*, 2673 (1965)
- 47) 中村儀郎, 田村浩作: 工化, **68**, 711 (1965) など
- 48) V. N. Skopenko, S. A. Frenkel: *Ukr. Khim. Zh.*, **32**, 305 (1966); Yu. A. Muravév, D. F. Kutepov: *Tr. Mosk. Khim.-Tekhnol. Inst.*, **52**, 159 (1967) など
- 49) 中村儀郎: 神戸編 "高分子の耐熱性" p 93, 培風館 (1970)
- 50) L. W. Breed, R. L. Elliot: *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 2749 (1969);
- 51) A. Roland, J. Néel: *Bull. Soc. Chem. Fr.*

- 1970, 606
- 52) Ger. 1246238; C.A., **67**, 82550 z (1967)
- 53) 小田良平, 上田恒雄: 工化, **64**, 2081 (1961)
- 54) E. Oikawa, M. Miyake, T. Sudo: *J. Polymer Sci., B*, **4**, 775 (1966)
- 55) Z.N. Pazenko, V.N. Skopenko: *Sim. Fiz. - Khim. Poliuretanov*, **1967**, 41; C.A., **69**, 97267c (1968)
- 56) 本田格, 毛海敬, 下村与治: 工化, **72**, 593 (1969)
- 57) 卯西昭信, 大前忠史, 藤原守, 本田格: 有合化, **28**, 346 (1970)
- 58) 本田格, 卯西昭信ら: 工化, **72**, 1110 (1969); 工化, **74**, 121, 1247 (1971)
- 59) 卯西昭信, 清水時彦, 本田格: 工化, **72**, 2661 (1969)
- 60) E. Oikawa, H. Tatsuishi: *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 913 (1971)
- 61) 卯西昭信, 片山信明, 影山享介, 本田格: 工化, **74**, 1941 (1971)
- 62) 卯西ら: 日化第 26 春季年会予稿集, p 1923 (1972)
- 63) 結城, 小坂ら: 第 21 回高分子年次大会予稿集, p 441 (1972)
- 64) D.F. Kutepov, V.G. Kliot: USSR 260886; C.A., **73**, 15354 z (1970); USSR 271008 (1970); C.A., **73**, 9940 d (1970); *Tr. Mosk. Khim-Tekhnol. Inst.*, **66**, 184 (1970); *Plasty Massy* **1971**, 19
- 65) L. Stoicescu-Crivat, E. Mantaluta, I. Zugravescu: *Rev. Roum. Chim.*, **15**, 129 (1970)
- 66) V.G. Ostroverkhov, L.M. Goncharenko, A.A. Kornienko: *Sin. Fiz. - Khim. Polim.*, **1970**, 75; C.A., **75**, 64430 w (1971)
- 67) H-G. Elias, E. Greth; *Makromol. Chem.*, **123**, 205 (1969); **125**, 33 (1969)
- 68) D.R. Anderson, J.M. Holovka: *J. Polymer Sci., A-1*, 1689 (1966)
- 69) USP 3317484; C.A., **67**, 22455 n (1967)
- 70) G. Manecke, D. Wöhrle: *Makromol. Chem.*, **120**, 176 (1968)
- 71) H.C. Brown: *J. Polymer Sci.*, **44**, 9 (1960)
- 72) H. Kawai, R.S. Stein: *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 349 (1960)
- 73) I.E. Kardash, A. Ya. Ardeshtnikov, A.N. Pravednikov: *Vysokomol. Soedn. Ser. A*, **9**, 1081 (1967)
- 74) E. Greth, H-G. Elias: *Makromol. Chem.*, **125**, 24, 33 (1969)
- 75) E. Dorfmann, W.E. Emerson, P.L.K. Carr, C.T. Bean: *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 1175 (1966); W.R. Griffin: *ibid.*, **39**, 1178 (1966); E. Dorfmann, et al.: *Angew. Makromol. Chem.*, **16/17**, 75 (1971)
- 76) W. Albert: Ger. 1045643; C.A., **55**, 1027 (1961)
- 77) 瀬尾, 加倉井ら: 第 20 回高分子学会要旨集, (1), p 243 (1971)
- 78) 結城康夫, 加倉井敏夫, 野口達弥: 有合化, **27**, 64 (1969)
- 79) 結城康夫, 加倉井敏夫, 野口達弥: 高化, **29**, 127 (1972)
- 80) 結城ら: 高化誌投稿中
- 81) 海老原成圭, 岡太昭: 有合化, **27**, 1095 (1969); 瀬尾, 加倉井ら: 第 21 回高分子学会要旨集, p 460 (1972)
- 82) 結城ら: 未発表
- 83) 小坂, 結城ら: 中部学協会秋季大会予稿集, p 59 (1970)

高分子学会の図書

高分子の電気物性とその応用

電気絶縁材料誘電体として利用されてきた高分子物質の性能に対して、急速に発展する電気電子技術の要求も多い。本書は電気物性の基礎と電力技術、電子技術、情報処理技術に高分子をいかに利用するか、さらに主導性高分子を生体の電気現象について解説 A 5・250ページ・定価 1800 円

内容見本は本会図書出版係あてにご請求下さればお送りいたします。

(7207)