主鎖にシクロブタン環をもつ ポリマーの合成と その性質に関する研究

長谷川正木*

共役系ジオレフィン化合物の結晶状態における光重合(Four-Center Type Photopolymerization in the Crystalline State)により多数の高結晶性、高融点あるいは高分解点、線状ポリマーを合成した。重合挙動の温度依存性や結晶構造解析の結果から、この光重合反応は逐次過程によるMonomer Crystal Lattice Controlled Photopolymerizationであることを結論した。また、ポリマー結晶の熱解重合過程の検討から、この熱解重合反応は Polymer Crystal Lattice Controlled Thermal Depolymerizationであることを結論し、同時にこれらの反応の間に可逆的結晶格子支配の過程(Reversible Topochemical Process)の存在を明らかにした。生成物の反応挙動について、Topochemical Processに起因する顕著な Matrix 効果を見いだした。シクロブタン環の光開裂と競合する光異性化反応構造や、選択的非対称光開裂反応などを見だし、この反応を利用した新しいタイプの光反応性ポリマーを合成した。

1. 緒 言

この研究の中心はジオレフィン化合物の結晶状態における光重合反応に関するものであり、その範囲は光有機化学、高分子合成、高分子物性の分野にわたっている。

ある種のジオレフィン化合物が結晶状態で光により2量化してシクロブタン誘導体となることは古くから知られていた。最近 Schmidt らによりこれら化合物の結晶構造解析がなされ、生成物の立体化学構造との関係が明らかにされた¹⁾。それによれば、これら化合物では結晶内で反応すべき二重結合どうしが、互に近距離(およそ 4 Å 以内)で向いあっていて、生成物の立体構造は結晶中でのオレフィン化合物の分子配列により決定される。

われわれが最初に観察した輝黄色の 2,5-ジスチルルピラジン(DSP)結晶の大日光下での退色変化は上記のオレフィン化合物からシクロブタン誘導体への結晶光2量化反応の高分子合成分野への拡張であった。

2,5-ジスチルルピラジン(DSP)

ポリ-DSP

この光重合反応を Four-Center Type Photopolymerization と名づけ、1967 年、J. Polymer Sci. に報告したが²⁾、その後、類似の反応(ジベンジリデンベンゼンジアセトニトリル誘導体結晶の光重合)が同じ年に公告された米国特許中に記述されていることを知った³⁾。また、DSP 自体の光変化についても 1958 年、J. Org. Chem. 中に報告されている⁴⁾。

2. 光固相重合によるポリマーの合成とその性質

DSP の光固相重合を見いだした後、同様の反応性を示すモノマーを探索した結果、多数の光固相重合性ジオレフィン化合物を見いだすことができた^{5)~8)}。これ

* Masaki HASEGAWA 工業技術院繊維高分子材料研究所(221 横浜市神奈川区沢渡4)第2部有機化学研究室・室長

Studies on Preparation and Properties of the Polymer with Cyclobutane in the Main Chain

第1表 重合条件とポリマーの性質

	光源 ^{†1}	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	ポリマー 収率 (%)	融点または 分解点 (°C)	還元 粘度 (dl/g)	ポリマー溶媒	重合に 関する 文献 ^{†3}
Ar: R: , R': -H	A	2	室温	定量的	339-343	1.0-10	conc. H ₂ SO ₄ CF ₃ COOH ^{†2} CHCl ₂ COOH	a ^{†4}
Ar: R: , R': -H	C	9	室温	定量的	340	0.3-2	conc. H ₂ SO ₄ CF ₃ COOH ^{†2} CHCl ₂ COOH	a ^{†5}
Ar: R: -COOH, R': -H	B	27	室温	定量的	290	0.12	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b
Ar: R: -COOCH ₃ R': -H	B A	1.5 1.5	室温 室温	定量的 55	415 —	25 9	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b
Ar: R: -COOC ₂ H ₅ R': -H	B C	1.5 50	-25 室温	定量的 定量的	347 —	1.4 0.16	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b ^{†6}
Ar: R: -COO- <i>n</i> -C ₃ H ₇ R': -H	B	50	0-5	42	360	0.26	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b
Ar: R: -COO- <i>iso</i> -C ₃ H ₇ R': -H	A	49	室温	65	320	0.45	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b
Ar: R: -COOC ₆ H ₅ R': -H	B	10	室温	85	420	0.90	aq. alkali ^{†2} (with hydrolysis)	b
Ar: R: -CONH ₂ R': -H	B	10	室温	定量的	405	1.50	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	b
Ar: R: -COOCH ₃ R': -CN	A	6-7	室温	定量的	290	0.3	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2} CF ₃ COOH	c
Ar: R: -COOC ₂ H ₅ R': -CN	A	144	室温	66	340	2.6	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	c
Ar: R: -COO- <i>n</i> -C ₃ H ₇ R': -CN	D	0.5	室温	定量的	335	3.0	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	c
Ar: R: -COO- <i>iso</i> -C ₃ H ₇ R': -CN	A	120	室温	定量的	320	1.8	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	c
Ar: R: -COO- <i>n</i> -C ₄ H ₉ R': -CN	A	144	室温	定量的	330	0.6	conc. H ₂ SO ₄ ^{†2}	c
Ar: R: -COO- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ R': -CN	A	240	室温	定量的	—	—	—	c

^{†1} A=100W 高圧水銀灯; B=450W 高圧水銀灯; C=500W キセノン灯; D=50W 高圧水銀灯

^{†2} 粘度測定に用いられた溶媒

^{†3} a) 文献5, b) 文献7, c) 文献8

^{†4} モノマーの省略符号: DSP

^{†5} モノマーの省略符号: P2VB

^{†6} モノマーの省略符号: *p*-PDA Et

らモノマーの重合条件と性質の一部を第1表に示す。

光固相重合性を示すジオレフィン化合物の構造を見ると、結晶状態で光2量化することが従来から知られているスチルバゾール⁹⁾、桂皮酸¹⁰⁾、 α -シアノ桂皮酸誘導体¹¹⁾などのオレフィン化合物をそのモデルとする棒状分子に分類できる。

このように化学構造と結晶状態での反応性との間に相関性が成立するということは、結晶内の分子配列に共通性があることを示唆している。このことは結晶構造解析の結果（後述）からある程度まで実証できた。

生成するポリマーのほとんどは高融点～高分解点（300～420°C）、高結晶性の完全に線状の化合物である。それゆえ通常のポリマー溶媒には溶けにくい。また、加熱分解により高収率でモノマーにもどる。

重合したままのポリ-*p*-PDA Amide 結晶の X-線回折図を第1図に示す。

ポリマー構造中のカルボン酸エステルは、一般にきわめて加水分解されにくい、他方、酸化作用を受けやすいポリマーもある。特にポリ-DSP は酸化剤あるいは空気中の光の作用により容易に酸化分解を受ける^{5), 12)}。また、溶液中でこれらポリマーは光により解

重合する^{12)~15)}。光固相重合によって生成するポリマーのこのような挙動は、その Matrix 状態に著しく依存し、またその程度は様ではない。さらにこれらのポリマーは一度溶解後、再沈殿により非晶性となり通常溶媒にも溶けるようになる¹⁶⁾。たとえば、非晶性のポリ-DSP やポリ-1,4-ビス[β -ピリジル-(2)-ビニル]ベンゼン（ポリ-P2VB）はいずれも室温で *m*-クレゾールや *o*-クロロフェノールなどに容易に溶ける。

非晶性ポリ-DSP の再結晶化は *o*-クロロフェノールとエタノールの混合溶媒中でフィルムを処理することにより相当程度の結晶化度を示すようになる¹⁷⁾。しかし、いずれのポリマーについても再生ポリマー結晶（recrystallized crystal）はすべて元の重合したままの結晶（as-polymerized crystal）とは相違している。この事実は、重合反応が結晶状態という特殊な制約にある過程を通った結果、熱力学的に不安定なポリマー結晶が生成したことを意味している。ジクロル酢酸など数種の酸性溶媒中でポリ-DSP の極限粘度と分子量の関係式が得られている¹⁸⁾。

つぎに、重合したままのポリ-DSP 結晶の DTA と TGA 曲線を DSP の DTA 曲線とともに第2図に示す¹⁹⁾。

321°C の吸熱ピークは結晶状態を完全に保持したままに比較的重合度の低いポリマー～オリゴマーへの解重合に相当することが確認されており、339°C の大きな吸熱ピークは数量体～モノマーへの解重合、および数量体～モノマーの融解に相当すると解釈される¹⁷⁾。モノマーは昇華性なので解重合により生成すると、その後、TGA で示されるように急激に昇華する。

非晶性ポリ-DSP フィルムについては、動的粘弾

第1図 ポリ-*p*-PDA Amide 結晶の X-線回折図（文献7より転載）

第2図 ポリ-DSP 結晶と DSP の DTA および TGA 曲線 (ヘリウム中) (文献 19 より転載)

第3図 *p*-PDA Et の重合におけるポリマー収率に対する重合温度の効果 (文献 20 より転載)

性, 電気的性質などが測定されている¹⁹⁾.

3. 重合機構

この反応は光励起による分子間二重結合の逐次付加過程から成っている. 固相重合の立場からの興味を中心は, 重合温度の反応挙動への影響である.

p-PDA Et (融点 100°C, 結晶転移温度 56°C, とともに DSC による) の重合挙動の温度依存性を第3図に示す²⁰⁾.

第3図によれば, 重合温度 -50~+15°C の範囲で初期重合速度は昇温とともに増大するが, 重合の進行とともに 0°C 以上では見かけの重合速度は昇温とともに相対的に低下する. また, 低温で重合が進行した場合のほうが, 同一転化率においては分子鎖が長く伸びていることが確認されている. この結果から, この光固相重合が都合よく進行するためにはリジッドなモノマー結晶格子の存在が必要条件であることがわかる. そして昇温とともに Four-Center Type の重合は乱れが激しくなり, モノマーの融点付近以上の温度からは光ビニル重合の挙動を示すようになる. DSP の重合についてもほぼ同一の傾向が確認されている²¹⁾.

現在までに見出されたモノマーは例外なく 1 分子中

第4図 結晶の UV 吸収スペクトル: (a) DSP, (b) DSP オリゴマーおよび (c) ポリ-DSP (文献 22 より転載)

に互に共役関係にある2個のオレフィン結合をもっている. したがって生長過程にある分子の末端基はモノマーよりも, 低波長光によって励起される. それゆえ, この重合の素反応は次に示す (1)~(6) から成ると考えてよい.

$$(\nu_1 < \nu_2)$$

DSP を例にとり, 分子種 A, B および高分子量ポリ-DSP (B において $n \gg 1$ の場合) の吸収スペクトルを第4図に示す²²⁾.

DSP 結晶に 430 mμ 以上の波長の光を照射 (モノマーの選択励起) すると, 素反応 (1), (3) および (4) の進行により平均分子量 1000 前後のオリゴマー結晶が定量的に生成する. ついでこのオリゴマー結晶に 340 mμ 付近の光を照射すると (2) と (6) により高分子量ポリ-DSP が定量的に生成する. また, 最初から高圧水銀灯や Xe-灯を直接照射すれば, (1)~(6) の全過程によりポリマーが生成する. したがってこの重合反応では, 重合温度あるいは照射光波長を制御して生成ポリマーの平均重合度を適当に制御することができる. この原理により *p*-PDA Et から約 30% の収率で2量体が単離されポリマーの構造の検討のための基準物質として活用できた²⁰⁾.

しかし直接照射に比べ, モノマー選択励起→末端励

起の過程を経た場合、最終生成ポリマーの収率、平均分子量が著しく低下する例もある¹⁴⁾。

4. 反応における Matrix 効果

光固相重合性ジオレフィン化合物は一般にモノマーの選択励起により溶液中でも重合してオリゴマーを生成する¹²⁾。これは結晶状態でのオリゴマー生成と一応、同一素反応過程によるとみなせるが、溶液光重合により生成するオリゴマーは分子鎖中のシクロブタンが種々の立体構造から成るために非晶性である。さらに光固相重合性を示さない化学構造類似の共役ジオレフィン化合物、たとえば 1,4-ジスチリルベンゼン、2,5-ジ(4-メチルスチリル)ピラジンなども溶液光重合によりオリゴマーとなる。これら固相重合との反応性および生成物の構造の相違はいずれもモノマー結晶格子の支配の有無によると理解できる。得られるオリゴマーの平均分子量は 600~1000 程度であったが、この値はおもにそれぞれのモノマーの溶液中での素反応、(3)と(4)の相対速度比により決められるはずである。

固相反応、溶液反応のいずれによって得られたオリゴマーでも、分子末端に残ったオレフィン部位を溶液中で光励起すると(たとえば、第4図より DSP のオリゴマーでは、およそ 400 mμ 以下の波長の光)、シクロブタン環が開裂して解重合の方向に反応は進む¹²⁾~¹⁵⁾。この挙動は溶液でのシクロブタンの生成と開裂の平衡が照射光波長により左右されるという一般的挙動と対比すれば容易に理解されよう。逆にモノマー結晶から直接得られたままのオリゴマー結晶(as-polymerized Oligomer Crystal)は、末端オレフィンの励起によりポリマー結晶となる¹³⁾,¹⁴⁾,²²⁾。この場合もポリマー結晶と同様、一度溶解後の再生オリゴマー結晶(Recrystallized Oligomer Crystal)は結晶型が異なり、かつ光照射をしてもポリマーとはならなくなる。これらの挙動は光固相重合過程で得られるオリゴマー結晶の構造が、モノマー結晶と同様、重合しやすい分子配列を保持していることの証拠である。

光固相重合によって生成した、重合したままの高分子量ポリマー結晶は光に安定であるが、溶液中では予想されるように芳香環側鎖の励起によりオリゴマー同様解重合を起こす。また、おもしろいことには非晶性ポリ-DSP は真空中では光に安定であるが、空気中では急速に光酸化崩壊する¹²⁾。

さらに重合したままのポリ-DSP は非晶性ポリ-DSP に比べ著しく熱安定性にまさっている¹⁷⁾。すなわち、ポリ-DSP を 290°C に 40 分間加熱後、結晶ポリマーからは UV スペクトルによりモノマーは検出されず、X-線回折図も熱処理前と著しくは変わら

ないが、非晶性ポリマーは 30% 以上がモノマーにまで解重合している。さらに強い熱処理条件によって、結晶ポリマーは結晶を保持したまま解重合を起こし、X-線回折図の比較から、この熱解重合過程は結晶構造の転移という観点からも、DSP の光重合過程とまったく逆過程——すなわち、ポリマー結晶格子の支配による熱解重合過程(Polymer Crystal Lattice Controlled Thermal Depolymerization)であることが確認された。ここで特に興味深いのは、熱解重合過程でのオリゴマー段階では、モノマーの選択励起により生成するオリゴマーの回折図(DSP への Xe-光の直接照射では得られない回折図)と正確に一致することである。

光固相重合過程は完全なモノマー結晶格子の支配による光重合(Monomer Crystal Lattice Controlled Photopolymerization)であることが実証されており(後述)、さらにここに述べたように、溶液重合、熱や光による解重合など、その関連する反応過程の総合的検討により顕著な Matrix 効果が確認された。DSP について第5図にこれを示す¹²⁾,¹³⁾,¹⁷⁾。

第5図において最下段の光重合と熱解重合が、いわゆる結晶支配による反応過程(Topochemical Process)である。

5. 主鎖にシクロブタン環をもつポリマーの性質と問題点

互に共役関係にあるオレフィンをもつ2個有する光重合性化合物は溶液中でのシクロブタンの生成と開裂についての光平衡の存在が原因となり、溶液重合によって分子鎖は高分子量ポリマーにまでは生長しない¹²⁾。他方、互に非共役なジオレフィン化合物からは溶液重合によって高分子量ポリマーが得られる場合もある²³⁾。われわれは桂皮酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸の各2量体であるシクロブタンジカルボン酸エステルあるいは同テトラカルボン酸無水物に、種々のジアミンを反応させて、主鎖にシクロブタン環を含む新しいポリアミドやポリイミドを合成した^{24)~26)}。予

第5図 DSP の光挙動

想されたように、桂皮酸 2 量体に相当する α -トルキシル酸あるいは δ -トルクシン酸構造を有するポリアミドは光分解挙動を示した。特に後者からのポリアミドからは非対称開裂 (asymmetric cleavage) による少量のスチルベンの生成も確認した。また、溶液中でのクマリンとクマリン 2 量体 (head-to-head, trans) の間で光平衡が確認された。

興味あることには、同 2 量体のラク톤の開環した誘導体(中性〜アルカリ性水溶液中で容易に開環する)に 277 mμ の光を照射するとほぼ定量的に非対称開裂が進行する²⁷⁾。そしてこの反応をポリマー合成に拡張

して、光照射により主鎖から *o*, *o'*-ジヒドロキシスチルベンが脱離してゆく新タイプの光反応性線状ポリアミドを合成した²⁸⁾。

溶液中での光解重合挙動をさらに詳細に究明したところ、ポリ-DSP は容易にモノマーにまで解重合するが、ポリ-*p*-PDA Et の場合は、オリゴマーからモノマーへの解重合がきわめて進行しにくいことが明らかとなった¹⁵⁾。そこでポリ-*p*-PDA Et のモデルに相当する化合物 (I) と、同オリゴマー末端構造モデルに相当する化合物 (II) を合成して光開裂挙動を検討したところ、比較条件下で (II) のほうが (I) よりも光開裂がはるかに進行しにくく、(II) についてはオレフィン基の光異性化のみが顕著に観察された。したがって現在では、オリゴマーについては末端オレフィンのシス-トランス光異性化反応が優先するためシクロブタン環の光開裂を見かけ上抑制していると解釈している。

熱安定性についても検討した結果、シクロブタン環自体は比較的安定であるが、同環に種々の置換基が導入されることにより熱分解しやすくなることが確認された。たとえば、シクロブタンテトラカルボン酸無水物からのポリイミドは、TGA によれば 400°C 付近までは重量減少をほとんど示さないが²⁹⁾、ポリ-DSP

第2表 結晶データ

		分解点 (°C)	結晶系	空間群	a (Å) (α (°))	b (Å) (β (°))	c (Å) (γ (°))	z	ρ_c (g/cm ³)
DSP	monomer (plate)	236	orthorhombic	Pbca	20.638	9.599	7.655	4	1.244
	monomer (needle)	235	monoclinic	P2 ₁ a	13.84	18.71 (87.5)	5.84	4	1.349
	oligomer	285 290	orthorhombic	—	20.6	10.3	7.5	4	1.18
P2VB	polymer	339	orthorhombic	Pbca	18.36	10.88	7.52	4	1.257
	monomer	232	orthorhombic	Pbca	21.060	9.567	7.311	4	1.281
	polymer	340	orthorhombic	Pbca	18.9	10.5	7.53	4	1.26
<i>p</i> -PDA Me	monomer	171	triclinic	P $\bar{1}$	7.190 (95.08)	8.404 (117.06)	5.883 (78.00)	1	1.319

第6図 DSPの結晶構造(b軸投影)(文献32より転載)

では 320°C を過ぎると重量減少が認められる(第2図)。これらの結果は、熱分解の中間体として想定されるピラジカルの安定性で、ほぼ説明できるようである^{28),24)}。

非晶性ポリ-DSPの空気中におけるすみやかな光酸化崩壊はすでにふれたが¹²⁾、同様のことを他の二三のポリマーについて調べると、ポリ-DSPの劣化が最も顕著であり、ポリ-P2VBはやや遅く、ポリ-*p*-PDA Etでは光酸化の傾向はほとんど認められない²⁹⁾。また、ポリビニルピラジンも光酸化崩壊の挙動を示した。くり返し構造中のどの構造単位が光酸化挙動の主因となっているかは未確認であるが、興味深いことには、ポリ-DSPの光酸化崩壊をIRスペクトルで追究すると非常に早い時期からニトリル基に相当するピークが現われ、ピラジン環の崩壊を示唆している。

6. 結晶構造解析

ジオレフィン化合物の光固相重合では、モノマー結晶構造の役割の重要性を示唆するような種々の結果が得られている。すでに述べたように、重合挙動の温度依存性はその中の一例である^{20),21)}。また、DSPの鱗片状結晶はすみやかに光重合するが、針状結晶は光に対してまったく安定である³⁰⁾。そして重合性の鱗片状

第7図 ポリ-DSPの走査型電顕写真(文献35より転載)

DSP結晶とP2VB結晶は互に同系結晶であり、ポリ-DSPとポリ-P2VBの結晶の関係についても同様である^{31)~33)}。さらに、*p*-PDA Meの結晶系は、DSPやP2VBのそれとは異なるが³⁴⁾、結晶内の分子の配列様式は非常によく似ている。

これら結晶データを第2表に、またDSPの結晶構造(b軸投影)を第6図に示す。

重合前後において、ポリマー結晶の3軸はモノマー結晶の3軸と方向が厳密に一致していることも確認されている³⁰⁾。第2表からわかるように、重合による結晶変換に伴う結晶格子内での原子の変位は、*a*軸と*b*軸ではほぼ相殺され、ポリマー鎖生長方向の*c*軸にはあまり著しい影響を与えていない。第7図のポリ-DSP結晶の電顕写真では、*c*軸方向に伸びた柱状結晶の集合体が観察され上記の事実を裏付けている³³⁾。

モノマー分子の重心は結晶の*c*軸(重合の生長方向)に沿って7,655 Åの間隔で並んでいて、重合により重

心間距離は、たとえば、DSP の場合 1.8% 減少するだけで、その移動は非常に少ない。これらのことが定量的に高分子量ポリマーを生成するための要因となっているのであろう。

以上のことから、この光固相重合は、モノマー結晶の三次元配向下での結晶-結晶間の直接的転移によるものであることを結論した³⁰⁾。そしてさらに述べたポリ-DSP 結晶の熱解重合とあわせて、光と熱による可逆的 Topochemical 過程の存在を実証した。

7. おわりに

この研究は本年3月までの4年間、通商産業省工業技術院の特別研究テーマとして行なわれたものであります。

このたび、上記の研究成果に対しまして高分子学会賞を受賞できましたことは身にあまる光栄と存じます。

本研究は非常に多数の研究者のご協力を得て成しえたものであり、私はたまたまそのまとめ役を果たすまでであります。

昭和42年以降、何の不足もなく研究に集中できる環境を整えるために、一方ならずご尽力下さいました繊維高分子材料研究所、万木正前所長（現東京農工大学教授）鈴木三男現所長、上田重幸第2部長、岡太昭第1部長にお礼申し上げます。さらに本研究当初より現在に至るまで一貫してご協力下さいました当所第2部有機化学研究室、中西房枝 M.S.、中西八郎修士、鈴木靖三学士に特に感謝いたします。

また、物性分野でご協力、ご指導いただきました当所第3部物理化学研究室、主任研究官、藤重昇永、井口正俊両博士ならびに構造物性研究室（金網久明室長）の皆様にも感謝いたします。結晶構造解析につきましては東京工業大学笹田義夫先生と同研究室の方々のご指導により成しえたものであります。このほかにもまだご協力下さいました多数の研究者がおられますが、それらの方々にもこの紙面をかりてお礼申しあげます。

文 献

- 1) たとえば G.M.J. Schmidt: *Pure and Appl. Chem.*, **27**, 647 (1971)
- 2) M. Hasegawa, Y. Suzuki: *J. Polymer Sci.*, **B**, **5**, 813 (1967)
- 3) M. J. Holm, F.B. Zienty: U.S. Pat. 3312688; CA. **67**, 12151 (1967); *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **10**, 1311 (1972)
- 4) C.F. Koelsch, W.H. Gumprecht: *J. Org.*

Chem., **23**, 1603 (1958)

- 5) M. Hasegawa, Y. Suzuki, F. Suzuki, H. Nakanishi: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 743 (1969)
- 6) M. Hasegawa, F. Suzuki, H. Nakanishi, Y. Suzuki: *ibid.*, **B**, **6**, 293 (1968)
- 7) F. Suzuki, Y. Suzuki, H. Nakanishi, M. Hasegawa: *ibid.*, **A-1**, **7**, 2319 (1969)
- 8) F. Nakanishi, M. Hasegawa: *ibid.*, **A-1**, **8**, 2151 (1970)
- 9) J.L.R. Williams: *J. Org. Chem.*, **25**, 1839 (1960)
- 10) C. Liebermann: *Chem. Ber.*, **22**, 124, 782 (1889)
- 11) W. Baker, C.S. Howes: *J. Chem. Soc.*, **1953**, 119
- 12) Y. Suzuki, T. Tamaki, M. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中
- 13) M. Hasegawa, Y. Suzuki, T. Tamaki: *ibid.*, **43**, 3020 (1970)
- 14) Y. Suzuki, M. Hasegawa, N. Kita: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **10**, 2473 (1972)
- 15) 中西房枝, 田才 猛, 鈴木靖三, 長谷川正木: 第21回高分子学会年次大会, 講演要旨集第2分冊, p. 397 (1972)
- 16) S. Fujishige, M. Hasegawa: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **7**, 2037 (1969)
- 17) 万木 正, 石田勝夫, 長谷川正木, 中西八郎: 第22回高分子学会年次大会, 講演要旨集第1分冊 p. 217 (1973)
- 18) 長谷川正木, 藤重昇永, 小寺 明, 浄光悦郎, 斉藤隆英: 第20回高分子学会年次大会講演要旨集第2分冊 p. 386 (1971)
- 19) H. Kanetsuna, M. Hasegawa, S. Mitsuhashi, T. Kurita, K. Sasaki, K. Maeda, H. Obata, T. Hatakeyama: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **8**, 1027 (1970)
- 20) H. Nakanishi, F. Nakanishi, Y. Suzuki, M. Hasegawa: *ibid.*, **A-1** 印刷中
- 21) H. Nakanishi, Y. Suzuki, F. Suzuki, M. Hasegawa: *ibid.*, **A-1**, **7**, 753 (1969)
- 22) T. Tamaki, Y. Suzuki, M. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1988 (1972)
- 23) たとえば F.C. DeSchryver, W.J. Feast, G. Smets: *J. Polymer Sci.*, **A-1**, **8**, 1939 (1970)
- 24) H. Takahashi, H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa: *Polym. Letts.*, **9**, 685 (1971)

- 25) H. Takahashi, M. Sakuragi, M. Hasegawa, H. Takahashi: *J. Polymer Sci., A-1*, **10**, 1399 (1972)
- 26) F. Nakanishi, H. Takahashi, M. Hasegawa: *Polymer* 印刷中
- 27) M. Hasegawa, Y. Suzuki, N. Kita: *Chem. Letts.*, 317 (1972)
- 28) Y. Suzuki, N. Nishikawa, M. Hasegawa: *Polym. Letts.*, **11**, 173 (1973)
- 29) 西垣昌彦, 桜木雅子, 長谷川正木: 第22回高分子学会年次大会講演要旨集第2分冊 p. 566 (1973)
- 30) H. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasada: *J. Polymer Sci., A-2*, **10**, 1537 (1972)
- 31) M. Iguchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa: *ibid.*, *A-1*, **6**, 1055 (1968)
- 32) Y. Sasada, H. Shimanouchi, H. Nakanishi, M. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1262 (1971)
- 33) H. Nakanishi, K. Ueno, M. Hasegawa, Y. Sasada: *Chem. Letts.*, 301 (1972)
- 34) 上野勝彦, 中西八郎, 長谷川正木, 笹田義夫: 第20回高分子学会年次大会講演要旨集第2分冊 p. 113 (1971)
- 35) H. Nakanishi, N. Nakano, M. Hasegawa: *J. Polymer Sci., B*, **8**, 755 (1970)

*講演要旨集頒布案内

高分子の電気物性講演・討論会

開催日 6月14日 500円

〔内容〕1. 高分子材料の電気物性(東工大)和田八三久 2. 電気物性と電気 電子材料への応用(電総研)斉藤省吾 3. 高分子半導体の応用(松下電器・無線研)森本和久

第18回静電気研究発表会

開催日 7月5, 6日 1,800円
(内容は5月号行事予定欄に掲載)

第21回高分子夏季大学

開催日 7月17日~20日
3,000円
(内容は6月号行事予定欄に掲載)

第6回反応工学講演会

開催日 5月30日 300円
〔内容〕1. 凝集の工学(荏原インフィルコ)遊佐美津雄 2. 高分子によるコロイド凝集の機構(東理

大)北原文雄 3. 高分子の凝集機構とその実例について(住友化学)鈴木 守

第22回高分子年次大会

開催日 5月29日~6月1日
2,500円(第1分冊=物性・構造・加工)

第3回高分子の構造と物性コロキウム

開催日 5月15日 600円
〔内容〕1. ブロック共重合体の溶液物性(東工大)島美喜子 2. 共重合エステル体の構造と物性(東洋紡)村野政生ほか 3. ブロックおよびグラフト共重合体のマイクロ相分離と相分離組織(京大)河合弘迪 4. グラフトポリマーのミセル形成と乳化作用(京大)堀井文敬ほか 5. 共重合体の結晶化(東工大)河合徹 6. 共重合体の転移(東工大)植松市太郎 7. 共重合体の力学的性質(三菱レ)井手文雄 8. 共重合体の高分解能NMRと得られる情報(東工大)中條利一郎

(以下の内容は、7月号に掲載)
第2回高分子電気物性シンポジウム

開催日 4月26日 領価1,000円

MS 73/3 生体と高分子集合体

開催日 4月19日 領価600円

MS 73/2 ポリアミノ酸 II

開催日 3月13日 600円

第2回医用高分子シンポジウム—抗血凝固と高分子材料—

開催日 2月17日 600円

第6回反応工学討論会

開催日 2月2日 300円

*領価は、送料を含みます

連絡先 [104] 東京都中央区銀座5-12-8 高分子学会 各行事係 電話東京(03)543-3771