高分子科学 最近の進歩

光・放射線重合

山本 雅英・西島 安則

Masahide Yamamoto・Yasunori Nishijima, 京都大学工学部

1. はじめに

光重合と放射線重合は独立に発展してきているが、それぞれの詳細な反応機構が明らかになるにつれて、共通点と相違点が明確になり、広義の Radiation Chemistry として体系化されてきつつある。光重合についてみると、最近になってカチオン開始剤が見いだされて、さらに光重合の応用範囲が広がってきた。また 1969 年頃から EDA 錯体の関与する光重合が精力的に研究されてきたが、その結果、有機分子を容易に光イオン化しうることが明らかになった。そして、この光イオン化によって生成するモノマー・イオンラジカルの反応性はしだいに明らかになりつつあるが、これはまた放射線重合においても初期生成中間体であり、その反応挙動についての知見は重要であると考えられる。

光・放射線重合の最近の進歩については、本誌すでに林 (1976 年)¹⁾ による総説があり、また放射線高分子化学については町、石垣 (1978 年)²⁾ のものがあるので、今回は光重合に重点をおき、放射線重合については光重合との接点についてのみ最近の進歩を紹介する。

まず 1976 年以降の光重合の研究を十分ではないがその開始反応で分類してながめてみる (第 1 表)。光

重合は、(1) 開始剤 (分子錯体形成系も含めて) または単量体から光励起により重合開始種が生成する系、(2) 単量体と相手分子 (電子受容体または供与体) との間で電子移動を起こし、単量体が直接開始反応に関与する系、(3) 付加型光重合系とに大別される。次々と新しい光重合開始剤が見いだされているが、既存の開始剤でもそれらの反応機構について詳細に研究されているものもある。以下では (1) についてはカチオン重合を中心に、(2) についてはイオンラジカルの挙動を中心に述べることにする。(3) は大変興味ある問題であるが、紙数の関係でここではふれない。なお光重合について毎年イギリス化学会から総説³⁾ が出ているので参照されるとよい。

2. 光カチオン重合

最近、Crivello ら^{4)~10)} により環状エーテル、ビニルエーテル、ビニルモノマーを光カチオン重合しうる開始剤が見いだされた。例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}^+$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- など) は光分解してラジカルと強力なブレンステッド酸を発生しカチオン重合を開始する。この開始剤は約 320 nm 以下に吸収をもち、分解の量子収率は 0.2 (313 nm) と大きい。さらにこの系の増感色素が見いだされ、可視光領域まで感度を広げることにも可能になっている。Woodhouse ら¹¹⁾ は、 $\text{Ag}^+ \text{X}^-$, $(\text{CuSO}_4\text{CF}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ および $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ が THF の光カチオン重合を開始することを見いだしている。彼らは、モノマー・金属錯体を光励起することにより起こる電荷移動型開環を開始過程と考えている。

ところがその後、Ledwith ら^{12)~14)} は電子供与性ラジカルは、上記のいずれの金属錯体開始剤が存在してもこれらの開始剤によって酸化されてカルボニウムイオンに変換し、これがカチオン重合を開始すると考えて研究を進めている。例えば、 $\text{PhCOC}(\text{OMe})_2\text{Ph}$ と AgPF_6 を開始剤としてビニルエーテルの光重合が可能である。これは、光分解して生じた $\text{PhC}^+(\text{OMe})_2$ が銀塩で酸化されてカルボニウムイオンを生成し、これがカチオン重合の開始種になると考えている。この機構によると、錯体 (酸化剤) が存在するかぎりラジカル発生源はどんな方法であってもよく、彼らは光および熱によるカチオン重合について研究を進めている。Crivello と Ledwith のいずれの開始機構が適当かは今後の研究を待たねばならない。

3. EDA 錯体の関与する光重合

極性溶媒中において EDA 錯体の光励起、あるいは励起分子と他の基底状態分子との間で起こる電子移動

を通して (広義の exciplex 経由), ビニル単量体は光イオン化して, そのイオンラジカルを生成する。

筆者らは *N*-ビニルカルバゾール (VCZ) が, テレフタル酸ジメチル (DMTP) の存在下に exciplex 機構でラジカル重合 (DMF 中) すること⁶⁷⁾, また VCZ と 2,4,7-トリニトロフルオレンとの基底状態 EDA 錯体の光励起によりカチオン重合 (ニトロベンゼン中) が進行することを見だし⁶⁸⁾, これらの反応機構を動力学的に研究するとともに閃光分光法⁶⁹⁾, レーザー分光法⁷⁰⁾, および光電導法⁷¹⁾により研究を進めた。しかし VCZ⁺ の反応性についてはさらに Ledwith ら⁷²⁾ により 1,2-*trans*-シカルバゾリルシクロブタンが見いだされて始めて明らかになったといえる。いま VCZ-DMTP 系についてみると⁵¹⁾, その生成物はいくつかの溶媒 [HMPA, MeOH, (CH₂Cl)₂, PhNO₂ など] 中を除いては主生成物はシクロブタン (90% 以上) である。アセトン溶媒中では生成イオン量と二量

第1図 二量化と重合

体生成量との間に比例関係があることから, 二量体はフリーイオンから生成していることがわかった。また電子受容体の電子親和力と生成イオン量との間には逆比例の関係があることから, (M⁺...A⁻) には無輻射失活過程があること, これはAのアクセプター性が大きいほど支配的になることがわかった。この事実は基底状態の EDA 錯体励起における反応の量子収率が exciplex 機構の場合に比べて小さいこと^{51, 72)}とも関連していると考えられる。

分光法による研究は, VCZ⁺ の吸収スペクトルが γ -線剛体溶媒法で測定されており⁷³⁾, レーザー分光法⁷⁴⁾, パルスラジオリシス法⁷⁵⁾などにより研究されているが, 反応過程の動的挙動と結びつける研究^{71), 75)}は比較的少ない。林らは塩化メチレン中でステレン (St)⁵⁸⁾, α -メチルステレン (α -MSt)⁵⁴⁾, に無水ピロメリット酸を加えた系が光カチオン重合することを見いだした。その動力学的研究および生成ポリマーの分子量分布の解析を行ない, 成長反応にはフリーイオンとイオン対機構が共存していることを示した。

モノマーカチオンラジカルの反応性をみるために, 筆者らは VCZ も含めて各種の芳香族環を有するビニル単量体: St⁷⁶⁾, α -MSt⁷⁶⁾, *p*-⁷⁷⁾および *m*-メトキシステレン⁷⁸⁾ (*p*-MeOSt, *m*-MeOSt), *N*, *N*-ジメチルアミノステレン⁷⁹⁾ (DAST), 9-ビニルフェナントレン⁸⁰⁾ (VP), 2-ビニルナフタレン⁸¹⁾ (VN) などについて光反応を調べた。その結果, モノマーカチオンラジカルからは1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン型二量体あるいは1,2-*trans*-シクロブタン二量体が生成することがわかった。St, α -MSt, *m*-MeOSt, VN, VP など

第1表 最近の光重合の諸系

<p>(1) 解離による光重合系</p> <p>カチオン重合</p> <p>Ar₂I⁺X⁻ 4), 9), 12), 13)</p> <p>Ar₂Cl⁺X⁻, Ar₂Br⁺X⁻ 5)</p> <p>Ar₃S⁺X⁻ 6), 10), 13)</p> <p>Ar₃Se⁺X⁻ 7)</p> <p>ArCOCH₂S⁺RR'⁻X⁻ 8)</p> <p>Ag⁺X⁻ 11), 14)</p> <p>(Cu SO₃CF₃)₂·C₆H₆; Cu(SO₃CF₃)₂¹¹⁾</p> <p>Organic iodide+Zn or ZnI₂¹⁵⁾</p> <p>ferrocene+Lewis acid¹⁶⁾</p> <p>ラジカル重合</p> <p>直接光重合</p> <p>2-vinyl-1,3-dioxolane¹⁷⁾</p> <p>増感光重合</p> <p>無機イオン, 錯体</p> <p>Br₂+pyridine¹⁸⁾</p> <p>Br₂+THF¹⁹⁾</p> <p>Br₂+quinoline²⁰⁾</p> <p>Mn(V) complex²¹⁾</p> <p>V(V) complex²²⁾</p> <p>Fe(III) porphyrin+amine +CCl₄²³⁾</p> <p>Co(III) amine complexes²⁴⁾</p> <p>Co(III) amine complexes +KSCN²⁵⁾</p> <p>Cu(II) amino acid chelates²⁶⁾</p> <p>カルボニル化合物</p> <p>benzoin²⁷⁾</p> <p>benzoin+pyridine+CCl₄²⁸⁾</p> <p>benzophenones^{29), 30)}</p> <p>aliphatic ketones³¹⁾</p> <p>maleic anhydride+THF³²⁾</p> <p>その他</p> <p>hydrogen peroxide³³⁾</p>	<p><i>N</i>-bromosuccinimide³⁴⁾</p> <p>bis(trimethylsilyl)mercury³⁵⁾</p> <p>monocyclic acetals³⁶⁾</p> <p>機構不明</p> <p>2-furaldehyde³⁷⁾</p> <p>(2) モノマーの電子移動による光重合系</p> <p>ラジカル重合</p> <p>IBr-MMA³⁸⁾</p> <p>SO₂-MMA³⁹⁾</p> <p>organic antimonys-MMA⁴⁰⁾</p> <p>saccharides-MMA⁴¹⁾</p> <p><i>N</i>-ethylmaleimide-cyclohexene⁴²⁾</p> <p>naphthalene-acrylonitrile⁴³⁾</p> <p>カチオンラジカル重合</p> <p>TiCl₄-IB^{44), 45)}</p> <p>VCl₄-IB, butadiene, isoprene^{44), 46)}</p> <p>SnCl₄-IB^{44), 47)}</p> <p>ZnCl₂-2-vinylnaphthalene⁴⁸⁾</p> <p>ZnCl₂-2-vinylphthalimide⁴⁹⁾</p> <p>organic acceptors-VCZ^{50), 51)}</p> <p>triethylamine-VCZ⁵²⁾</p> <p>organic acceptors-styrene, α-methylstyrene⁵³⁾⁻⁵⁵⁾</p> <p>organic acceptors-<i>p</i>-methoxystyrene⁵⁶⁾</p> <p>(3) 付加型光重合系</p> <p>固相光重合</p> <p>四点付加型⁵⁷⁾⁻⁶²⁾</p> <p>ジアセチレン^{63), 64)}</p> <p>液相光重合^{55), 66)}</p> <p>MMA: メタクリル酸メチル, IB: イソブチレン</p>
---	--

ではテトラリン型二量体が主生成物であるが、VCZ, *p*-MeOSt, DAST はシクロブタン二量体 (少量のポリマーとともに) を与える。反応機構 (第1図) としては、まず結合型ダイマー ($\cdot M-M^+$) が生成し、カチオンのフェニル環への求電子的攻撃 (2) によりテトラリンを、電子供与性置換基をもつものでは 1,4-カップリング (1) によりシクロブタンを与えるものと考えられる。山口⁸²⁾による理論的考察によるとオレフィンカチオンラジカルと中性オレフィンとの協奏的環状二量化は禁制であることが示されている。重合については、カチオンあるいはラジカルの捕捉 [(3), (4)] または安定化による重合と、 $\cdot M-M^+$ から両側に同時進行する場合が考えられる。二量化と重合の関係については、(I) と (IV) が共存する場合 (VCZ, DAST) と、(II) と (III) が共存する場合 (St, α -MSt) がわかっている。多くの反応条件では分子間に比べて分子内衝突頻度が高く、したがって二量化反応が優先する。VCZ の場合、城田ら⁵⁰⁾ は (I) と (IV) との選択性をカチオンに対する溶媒和 (塩基性) で説明している。しかしいずれの場合も、カチオンとラジカルの収支が合う必要があり、この反応選択性は今後の問題である。

以上は芳香族環をもつビニル単量体についての研究であるが、Marek ら⁴⁴⁾ は TiCl_4 , VCl_4 などのルイス酸とイソブチレンなどの単量体との間で形成する EDA 錯体を光励起することにより M^+ を生成し、光カチオン重合を行なっている。この場合、 M^+ はラジカルカップリングによりジカチオンとなり成長反応が進行する。

4. 放射線重合におけるイオンラジカルの役割

林ら⁸³⁾は室温で α -MSt (二塩化エタン中) のパルスラジオリシス法による研究を行なった。そして過渡的吸収帯 680 nm は M^+ に、465 nm は会合型ダイマー $(M)_2^+$ に帰属された。460 nm 吸収帯は 30 ps 後にすでに出現することから (5) 式の過程で生成する

会合型ダイマーと帰属された。ここで S は溶媒、 $(M)_2$ は中性会合ダイマーを表わす。この $(M)_2^+$ は (6) 式のように結合型ダイマーに変換することも可能であろうと考えた。(7) 式の過程は除外された。田畑ら⁸⁴⁾もパルスラジオリシス法を用いて -165°C で St, α -MSt (イソペンタン-BuCl 混合溶媒) の吸収スペクトルの時間変化挙動を研究した。St では、630 nm と 350 nm の吸収帯が M^+ に、近赤外帯と 600 nm 帯は

$(M)_2^+$ に、450 nm 帯は $(M-M)^+$ に帰属された。 M^+ は M とゆっくり反応して $(M)_2^+$ および $(M-M)^+$ を生成する。高モノマー濃度では St^+ から $(M)_2$ へのホール移動により $(M)_2^+$ または $(M-M)^+$ が生成すると考えている。また $(M-M)^+$ の減衰とともに 340 nm に新しい吸収帯が現われるが、これを成長カルボニウムイオンによるものと考えている。450 nm 吸収帯の帰属についての見解の相違^{83), 84)}についてはさらに詳細な研究が必要であろう。

前述のようにわれわれは光重合系で M^+ に特徴的な反応生成物である二量体を見いだしたが、放射線重合系についても反応生成物の分析を行ない、重合開始機構について研究した⁸⁵⁾。スチレン (塩化メチレン中) の γ -線照射によりポリマーとともに二量体が得られた。得られたポリマーの分子量分布の二峰性からカチオン重合とラジカル重合が起こっていること、二量体には 1,2-*trans*-ジフェニルシクロブタンと 1-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンが生成しており、 $(M-M)^+$ が反応中間体であることが見いだされた。ラジカル重合は同時に進行する反応であるが、カチオン重合は二量化反応と競争的に起るものと考えている。

5. む す び

以上、光重合、放射線重合について開始反応に重点をおいて概観した。まずはじめに光重合系を開始反応に基づいて分類し、第1表に示した。従来はラジカル重合が主であったが、イオン重合系が見いだされて、基礎的にも実用的にも重要性が増している。ここでは光カチオン重合、イオンラジカルを生成する EDA 錯体の関与する光重合および放射線重合におけるその役割などについて私見をまじえて考察した。このほか、光固相重合についての詳細な研究⁵⁷⁾⁻⁶¹⁾、特に結晶状態での不斉光重合⁶²⁾、ミセルの⁶³⁾特徴を生かした光重合⁶⁴⁾、レーザー分光法を用いたカルボニル化合物の重合開始についての研究⁸⁷⁾など、興味ある研究がみられるが誌面の都合で割愛した。]

文 献

- 1) 林晃一郎: 高分子, **25**, 200 (1976)
- 2) 町 末男, 石垣 功: 高分子, **27**, 118 (1978)
- 3) Specialist Periodical Repts.: Photochemistry, The Chem. Soc., Polymer Photochemistry の章
- 4) J. V. Crivello, J. H. W. Lam: *Macromolecules*, **10**, 1307 (1977)
- 5) J. V. Crivello, J. H. W. Lam: *JPS, PL Ed.*, **16**, 563 (1978)
- 6) J. V. Crivello, J. H. W. Lam: *JPS, PC Ed.*, **17**, 977 (1979)

- 7) J.V. Crivello, J.H.W. Lam: *ibid.*, **17**, 1047 (1979)
- 8) J.V. Crivello, J.H.W. Lam: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 415 (1979)
- 9) J.V. Crivello, J.H.W. Lam: *JPS, PC Ed.*, **16**, 2441 (1978)
- 10) J.V. Crivello, J.H.W. Lam: *ibid.*, **17**, 1059 (1979)
- 11) M.E. Woodhouse, F.D. Lewis, T.J. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 996 (1978)
- 12) A. Ledwith: *Polymer*, **19**, 1217 (1978)
- 13) F.A.M. Abdul-Rasoul, A. Ledwith, Y. Yağci: *ibid.*, **19**, 1219 (1978)
- 14) F.A.M. Abdul-Rasoul, A. Ledwith, Y. Yağci: *Polym. Bull.*, **1**, 1 (1978)
- 15) T. Diem, J.P. Kennedy, R. T. Chon: *ibid.*, **1**, 281 (1979)
- 16) K. Kaeriyama: *JPS, PC Ed.*, **14**, 1547 (1976)
- 17) T. Ouchi, T. Nakamura, M. Oiwa: *JMS, Chem.*, **A11**, 1651 (1977); T. Ouchi, T. Nakamura, K. Yonekura: *JPS, PC Ed.*, **17**, 147 (1979)
- 18) P. Ghosh, P.S. Mitra: *ibid.*, **14**, 981 (1976)
- 19) P. Ghosh, A.N. Banerjee: *ibid.*, **15**, 203 (1977)
- 20) P. Ghosh, P.S. Mitra: *ibid.*, **15**, 1743 (1977)
- 21) C.H. Bamford: *Polymer*, **17**, 321 (1976); C. H. Bamford, S.U. Mullik: *ibid.*, **17**, 225 (1976); *J.C.S. Faraday I*, **72**, 368 (1976)
- 22) S.M. Aliwi, C.H. Bamford: *Polymer*, **18**, 375, 381 (1977)
- 23) Y. Inaki, M. Takahashi, Y. Kameo, K. Takemoto: *JPS, PC Ed.*, **16**, 399 (1978)
- 24) R. Bhaduri, S. Aditya: *Makromol. Chem.*, **178**, 1385 (1977)
- 25) 竹村富久男, 坂口克恵: 日化誌, **9**, 1470 (1976)
- 26) P. Natarajan, K. Chandrasekaran, M. Santappa: *JPS, PL Ed.*, **14**, 455 (1976)
- 27) L.H. Carlblom, S.P. Pappas: *JPS, PC Ed.*, **15**, 1381 (1977)
- 28) K. Inoue, N. Nakagawa, T. Tanigaki: *Polym. J.*, **8**, 254 (1976)
- 29) J. Barton, P. Werner, I. Capek: *Makromol. Chem.*, **180**, 1007 (1979)
- 30) J. Barton, I. Capek, O. Susoliak: *ibid.*, **179**, 2937 (1978)
- 31) E.A. Lissi, M.V. Encina, M.T. Abarca: *JPS, PC Ed.*, **17**, 19 (1979)
- 32) A. Torres, F. Castano, J.M. Alvarino: *Makromol. Chem.*, **179**, 2653 (1978)
- 33) C. Pinazzi, J.C. Lenain, J.C. Brosse, G. Legedy: *ibid.*, **177**, 3139 (1976)
- 34) P. Ghosh, P.S. Mitra: *JPS, PC Ed.*, **14**, 993 (1976)
- 35) H. Ikeda, Y. Miura, M. Kinoshita: *Makromol. Chem.*, **177**, 2647 (1976)
- 36) T. Ouchi, M. Hamada: *JPS, PC Ed.*, **14**, 2527 (1976); T. Ouchi, Y. Komatsu: *JMS, Chem.*, **A11**, 483 (1977)
- 37) N. Galego, A. Gandini: *JPS, PC Ed.*, **15**, 1027 (1977)
- 38) P. Ghosh, H. Banerjee: *ibid.*, **16**, 633 (1978)
- 39) P. Ghosh, S. Chakraborty: *Eur. Polym. J.*, **15**, 137 (1979)
- 40) H. Matsuda, T. Isaka, N. Iwamoto: *Makromol. Chem.*, **179**, 539 (1978)
- 41) H. Kubota, Y. Ogiwara, K. Matsuzaki: *JAPS*, **20**, 1405 (1976)
- 42) E. Wipfelder, H. Heusinger: *JPS, PC Ed.*, **16**, 1779 (1978)
- 43) I. Capek, J. Barton: *ibid.*, **17**, 937, 943 (1979)
- 44) M. Marek: *JPS, PS*, **56**, 149 (1977)
- 45) J.P. Kennedy, T. Diem: *Polym. Bull.*, **1**, 29 (1978)
- 46) L. Toman, M. Marek: *Makromol. Chem.*, **177**, 3325 (1976); J. Pilar, L. Toman, M. Marek: *JPS, PC Ed.*, **14**, 2399 (1976); L. Toman, J. Pilar, J. Spevacek, M. Marek: *ibid.*, **16**, 2759 (1978)
- 47) L. Toman, J. Pilar, M. Marek: *ibid.*, **16**, 371 (1978)
- 48) D.H. Davies, D.C. Phillips, J.D.B. Smith: *ibid.*, **15**, 2673 (1977)
- 49) D.H. Davies, D.C. Phillips, J.D.B. Smith: *ibid.*, **17**, 1153 (1979)
- 50) Y. Shirota, H. Mikawa: *JMS, Rev.*, **16**, 129 (1978)
- 51) (a) 山本雅英, 大岡正孝, 西島安則: 第24回高分子討論会講演予稿集, 第2分冊, 599 (1975); (b) M. Oh-oka, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *Polymer Preprints, Japan*, **26**[4], 662 (1977); (c) 光化学討論会講演要旨集, **1978**, 102
- 52) Y. Shirota, H. Fujioka, H. Mikawa: *JPS, PL Ed.*, **16**, 428 (1978)
- 53) M. Suzuki, Y. Yamamoto, M. Irie, K. Hayashi: *JMS, Chem.*, **A10**, 1607 (1976)
- 54) Y. Yamamoto, M. Irie, K. Hayashi: *Polym. J.*, **8**, 437 (1976)
- 55) T. Gotoh, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *JPS, PL Ed.*, **17**, 143 (1979)
- 56) T. Gotoh, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *Polymer Preprints*, **26**[4], 666 (1977)
- 57) M. Hasegawa, H. Nakanishi, T. Yurugi: *JPS, PC Ed.*, **16**, 2113 (1978)
- 58) H. Nakanishi, M. Hasegawa, Y. Sasada: *JPS, PP Ed.*, **15**, 173 (1977)
- 59) H. Nakanishi, K. Ueno, Y. Sasada: *ibid.*, **16**, 767 (1978)
- 60) H. Nakanishi, M. Hasegawa, H. Kiriara, T. Yurugi: *J. Chem. Soc., Jpn*, **1977**, 1046
- 61) W. Meyer, G. Lieser, G. Wegner: *JPS, PP Ed.*, **16**, 1365 (1978)
- 62) L. Addadi, M. Lahav: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2838 (1978); *ibid.*, **101**, 2152 (1979)
- 63) R.R. Chance, G.N. Patel: *JPS, PP Ed.*, **16**, 859 (1978)
- 64) B. Tieke, G. Wegner: *Makromol. Chem.*, **179**, 2573 (1978)
- 65) F.C. De Schryver, N. Boens, J. Put: Ad-

- vances in Photochemistry, **10**, John Wiley & Sons (1977) p 359
- 66) C.D. Phillips, D.H. Davies, A. Jackson: *Makromol. Chem.*, **177**, 3049 (1976)
- 67) M. Yamamoto, T. Ohmichi, M. Oh-oka, K. Tanaka, Y. Nishijima: *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, **12**, 457 (1969)
- 68) M. Yamamoto, S. Nishimoto, M. Oh-oka, Y. Nishijima: *Macromolecules*, **3**, 706 (1970)
- 69) M. Yamamoto, M. Oh-oka, K. Kitagawa, S. Nishimoto, Y. Nishijima: *Chem. Lett.*, 745 (1973)
- 70) M. Nakamura, A. Tsuchida, M. Oh-oka, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *Polymer Preprints*, **26**[1] 222 (1977)
- 71) S. Nishimoto: Studies on the Relaxation Phenomena in Photophysicochemical Systems, Doctoral Dissertation, Kyoto Univ., 1977; 西本清一, 木田克己, 山本雅英, 西島安則: 第23回高分子年次大会講演要旨集, 第1分冊, 85, 86 (1974)
- 72) A. Ledwith: *Acc. Chem. Res.*, **5**, 133 (1972)
- 73) Y. Shirota, K. Kawai, N. Yamamoto, K. Tada, T. Shida, H. Mikawa, H. Tsubomura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 2683 (1972)
- 74) Y. Taniguchi, Y. Nishina, N. Mataga: *ibid.*, **46**, 1646 (1973)
- 75) S. Tagawa, A. Sugahara, Y. Tabata, K. Hamanoue: *Polymer Preprints*, **25** [8] 1735 (1976); S. Tagawa, M. Washio, A. Kira, Y. Tabata, M. Imamura: 26th Int. Congress Pure and Appl. Chem., Abstracts, Part 3, V, 1294 (1977)
- 76) T. Asanuma, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *J.C.S. Chem. Commun.*, **1975**, 608
- 77) M. Yamamoto, T. Asanuma, Y. Nishijima: *ibid.*, **1975**, 53
- 78) H. Yoshikawa, T. Gotoh, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *Polymer Preprints*, **28** [1] 170 (1979)
- 79) T. Asanuma, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *J.C.S. Chem. Commun.*, **1975**, 56
- 80) 後藤哲哉, 浅沼 正, 山本雅英, 西島安則: 日化会第36春季年会講演予稿集II, 914 (1977)
- 81) 浅沼 正, 山本雅英, 西島安則: 光化学討論会講演要旨集, 157 (1976)
- 82) K. Yamaguchi: *Chem. Phys.*, **25**, 215 (1977)
- 83) K. Hayashi, M. Irie, D. Lindenau, W. Schnabel: *Eur. Polymer J.*, **13**, 925 (1977)
- 84) S. Egusa, Y. Tabata, S. Arai, A. Kira, M. Imamura: *JPS, PC Ed.*, **16**, 729 (1978)
- 85) T. Gotoh, M. Yamamoto, Y. Nishijima: *Polymer Preprints, Japan*, **28** [1] 169 (1979)
- 86) M. Tsunooka, M. Tanaka: *JPS, PL Ed.*, **16**, 119 (1978)
- 87) R. Kuhlmann, W. Schnabel: *Polymer*, **17**, 419 (1976); *ibid.*, **18**, 1163 (1977); *Angew. Makromol. Chem.*, **57**, 195 (1977); *ibid.*, **70**, 145 (1978)
- ここでは次の省略記号を用いた. *JPS, PC Ed.* = *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, *JPS, PP Ed.* = *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, *JPS, PL Ed.* = *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, *JPS PS* = *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, *JAPS* = *J. Appl. Polym. Sci.*, *JMS* = *J. Macromol. Sci.*

— 資 料

官・学・民の連携必要

昭和 53 年度科学技術白書

昭和 53 年度科学技術白書——
実りある研究活動の展開のために——を発表した。

(以下一部を抜粋紹介する)

第1部 柔軟性のある研究体制への志向

第2章 多様化する要請への対応

最近の複数ニーズに応えた技術開発の成功例を中心に引き上げ、その研究開発の過程を追い、今後の研究開発の方向を展望している。その内容を事例調査によってみると、要請項目別の出現割合では「品質・性能の向上」、「省力化」、「環境保全」の順。要請の強さでは4位の「省資源」が目立っている。また出現割合では4位、5位である「量産化」および「便利性・快適性」が要請の強さでみると同率で8位となっている。

また技術開発開始時点におけるシーズの所在で、外部と全く関係しなかったもの、つまり「社内でも研究を始めた」シーズと「社内技術としてすでに蓄積されていた」シーズの中で、共同研究していたものを除いたものを合計すると78%となり、自前のシーズを利用したり、独力でシーズ研究を行なった技術開発例が多いのが注目される。

一方、わが国の研究開発は従来のような欧米追従型から自主技術開発型への転換を必要としているほか、多様化する要請に速やかに応えるには基礎研究の成果の蓄積が不可欠となっている。このため、民間企業では基礎・応用研究投資が減退、停滞傾向にあることから、もっと大学や国公立研究機関で蓄積された知識、経験を有効

に活用した開発研究を展開することが望ましいとしている。

しかし、現状では各組織の閉鎖性が強く、基礎・応用研究組織と開発研究組織との交流が必ずしも十分に行なわれておらず、国全体として研究費の使用や人材の活用の面で効率的な研究体制となっていないことをあげている。この課題を打開するには、大学では学問上の要請とともに社会的要請に対して、また国立研究機関では短期的、長期的な社会経済の要請に対してそれぞれ積極的に受容することができ柔軟な研究体制をめざす必要がある。また開発研究組織でもぜい弱化しつつある基礎・応用研究投資の補てん、シーズの効率的収集のうえから、基礎・応用研究組織の活用を推進する体制づくりを進めて官・学・民それぞれの役割にしたがった柔軟性のある研究体制が必要と結んでいる。

(日刊工業 9月5日)