- 7) G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.*, 76, 765 (1964).
- 8) T. Miyazawa, I. Idezuchi, *J. Polymer Sci., B*, 1, 389 (1963).
- 9) M. Tadokoro, M. Ukita, M. Kobayashi, S. Murahashi, *J. Polymer Sci., B*, 1, 405 (1963).
- 10) A. Schindler, *Makromol. Chem.*, 90, 284 (1966).

- 11) S. Ikeda, A. Tamaki, *J. Polymer Sci. B*, 4, 605 (1966).
- 12) S. Ikeda, A. Tamaki, Intern. Symp. Macromol. Chem., Tokyo and Kyoto, 1966, I-124.
- 13) 島村 薫, 旗野昌弘, 池田朔次, 高分子 16 年次大会(1967).
- 14) 白川英樹, 安 悦三, 池田朔次, 高分子 16 年次大会(1967).
- 15) たとえば, E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2551 (1961).

電 荷 移 動 重 合

旗 野 昌 弘^{*1}・神 原 周^{*2}

1 緒 言

われわれは過去 10 年, 半導性高分子の合成とその物性の研究を行ってきた¹⁾。これらの研究は電導性の高いアセチレン重合体の研究^{2,3)}, 電荷移動型高分子錯体の合成研究^{4,5)}, キレート型高分子錯体の合成研究へと発展したが⁶⁾, なかでも電荷移動型高分子錯体の合成研究はモノマー自身から電荷移動型錯体を形成する研究へと発展し, またキレート型高分子錯体の合成研究は Metallo-enzyme-モデルの合成研究⁷⁾へと発展している。

モノマーを電子供与体とする電荷移動型錯体は, 使用するモノマーの化学構造, 化学的および物理的性質に応じてきわめて安定な錯体を形成する場合もあるが, わずかの量の電荷移動型錯体の形成が, 電子供与体であるモノマー自身の重合反応をひきおこすこともある。

電荷移動現象の基礎的な知見と一般の重合反応における電荷移動現象の位置づけは最近, 旗野⁸⁾, 山田⁹⁾によって詳細に述べられているので, ここでは省略し, われわれの研究過程を中心として以下に電荷移動現象によって開始される重合反応とそれらの関連研究を述べることにする。

われわれは数多くのビニル化合物, ビニリデン型化合物に電子受容体を加えて, それらの反応系内の化学反応を追求した。これらを大別すると次の 3 種になる。

(1) ビニルピリジン類, *N*-ビニル-2-メチルイミダゾール, *N*-ビニルピロリドン

(2) *N*-ビニルカルバゾール, *N*-ビニルインドール, *N*-ビニルピロール, *p*-アミノスチレン

(3) ケテンジエチルアセタール

この 3 種のうち, (1) は *p*-クロルアニル等電子受容体と反応して沈殿を生成し, 化学量論的に整数比に近い単純な電荷移動型錯体を生ずる。(2) および (3) は電子受容体によって重合反応をひきおこし, 加える電子受容体の相対的モル量によって, 生成重合体の分子量が変化する。ただし, (3) では特に高分子量の生成物がえられるが, (2) の部類のビニル化合物は一般に比較

的低分子量の重合体を与える。現在のところこれらの現象を総括的に説明することはできないが一応上述の分類に従って実験結果とその考察をのべる。

2 安定な電荷移動型錯体を与えるモノマー^{10,11)}

窒素複素環式化合物のうちピリジン, イミダゾールなどのビニル化合物は電子受容体と安定な電荷移動型錯体を生ずる。

まず, 4-ビニルピリジンに *p*-クロルアニルを加えると黒色の沈殿がえられる。えられた沈殿をガラスフィルター上に集め, 溶媒として用いたアセトニトリルで十分に洗浄後乾燥した。きわめて吸湿性が高い Bulky な物質である。赤外吸収スペクトルの観測によれば, 四級化したピリジン環に特有な吸収が 1650 cm^{-1} に観測される。実験の一部を表 1 に示す。4-ビニルピリジンと *p*-クロルアニルとの相対的モル比をかえても, 生成する黒色物質はほぼ 4-ビニルピリジンと *p*-クロルアニルとの 3:1 の付加生成物である。4-ビニルピリジンの 3 分子のうち少なくとも 1 分子は四級化していることが確認されている¹¹⁾。

表 1 4-ビニルピリジンと *p*-クロルアニルとの反応

実験番号	4-ビニルピリジン (ml)	<i>p</i> -クロルアニル (mg)	反応時間	収 量 (g)	生成物の Cl (%) ^{a)}
4	5	100.02	15 分	0.0102	—
5	5	99.99	30 分	0.1687	—
8	5	100.07	2 時間	0.2179	—
7	5	100.11	3 時間	0.2364	—
14	5	99.96	5 時間	0.2261	24.77
9	5	49.99	3 時間	0.0923	—
13	5	50.04	5 時間	0.1057	22.23
10	5	150.01	3 時間	0.3296	26.25

反応温度: 40°C

a) 4-ビニルピリジン: *p*-クロルアニル=3:1 の Cl 含量 25.26%

一方, 4-ビニルピリジンは無水マレイン酸とも安定な錯体を与える¹⁰⁾。この場合には, 逆に無水マレイン酸成分の方が多い錯体で, 黒褐色の錯体の組成は 4-ビニルピリジン: 無水マレイン酸=1:2 である。この 4-ビニルピリジンと無水マレイン酸系に Job の連続変化法を適用すると元素分析の結果とまったく一致して, 4-ビニルピリジン: 無水マレイン酸比が 1:2 の場合に生成物の収量が最大となる (表 2)。また, 4-ビニルピリジンと無水マレイン酸系では生成物がジメチルスルホキシド中にとけるので, ジメチルスルホキシドを用いて氷点降下法で生成物の分子量

*1 Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所: 仙台市片平丁。

*2 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部: 東京都小金井市。

表 2 4-ビニルピリジンと *p*-クロロアニル系の連続変化法(仕込みモル分率と収量との関係について)^{a)}

実験番号	4-ビニルピリジン (ml)	無水マレイン酸 (g)	4 VP/MAN	収 量 (g)	生成物 (g)/仕込み量 (g)
12-1	0.60	0.277	2/1	0.358	1.29
12-2	0.45	0.419	1/1	0.535	1.28
12-3	0.36	0.503	1/1.5	0.619	1.23
12-4	0.30	0.556	1/2	0.654	1.18
12-5	0.18	0.667	1/4	0.520	0.78

a) 溶媒: CH₃CN 5 ml, 反応時間: 41 hr, 反応温度: 25°C[4 VP] + [MAN] = 8.50 × 10⁻³ mol

を求めたが、濃度 0 の外挿値が 280 で、4-ビニルピリジン 1 分子と無水マレイン酸 2 分子との付加物とした場合の分子量 301 によく近似している。赤外吸収スペクトルはピリジニウム・イオン構造を支持し、無水マレイン酸の 1 分子が 4-ビニルピリジンと σ 結合し、他の 1 分子の無水マレイン酸が塩型で付加しているのではないかと考えられる。または、電荷移動型錯体としての寄与もかなり大きいものと思われる。

このように 4-ビニルピリジンと *p*-クロロアニル系と 4-ビニルピリジンと無水マレイン酸系とは若干の構造の相違点はあるが、いずれも単純な分子化合物で、その 4-ビニルピリジン成分の一部またはほとんどがピリジニウム型構造をとっているものと考えられる。

さて、この 4-ビニルピリジンに対する種々の電子受容体の化学的挙動をしらべるために、混合の初期過程における電荷移動吸収帯を観測した¹⁰⁾(表 3)。

表 3 4-ビニルピリジンと電子受容体との電荷移動吸収帯 (溶媒: CH₃CN)

表 3 の結果を各電子受容体の電子親和力 E_A 値と電荷移動吸収帯から算出した電荷移動エネルギー $h\nu_{CT}$ とをプロットするとまったくよい直線性がえられる。

以上の結果から、*p*-クロロアニル、無水マレイン酸等を電子受容体成分として 4-ビニルピリジンと反応すると電荷移動型錯体の形成を経由して、安定な分子化合物を形成し、少なくともその一部はイオン構造をとっているものと推定される。ゆえに、かかるピリジン環を含むビニル重合体と電子受容体との反応生成物はきわめて電導性の高い高分子材料を与えることと矛盾しない^{4,5)}。

一方、ビニルメチルイミダゾール 2 ml と *p*-クロロアニル 20.04 mg をアセトニトリル 40 ml 中で 66 時間反応させてえた沈殿も塩素含量が 17.41% である単純な分子化合物である。このモノマーの重合体から誘導したポリ-*N*-ビニル-2-メチルイミダゾリウム・(TCNQ)₂⁻もよい電導性高分子である^{4,5)}。

以上の事実から、窒素複素環式化合物のビニル誘導体において窒素原子の孤立電子対が sp² 軌道にあって、他の環状 π ・システムと共役しないようなイミダゾール、ピリジンのような化合物のビニル誘導体では、窒素複素環状構造のうちの窒素原子の上に電子受容体が恐らく強く結合して錯体を生成し、安定化して重合反応はおきないものと考えられる。

3 電荷移動型錯体の形成を経て重合反応をひきおこすモノマー¹²⁻¹⁸⁾

われわれは *N*-ビニル化合物の重合反応が種々の電子受容体によって開始されることを報告した^{12,13)}。*N*-ビニル化合物のうち最も広範に研究されているのは *N*-ビニルカルバゾールである。

この方面の研究の一般的総括はすでに山田⁹⁾、篠野⁸⁾の総説で詳細にのべられているのでここでは主としてわれわれの研究の経過のみにふれる。

Scott¹⁹⁾は 4-ビニルピリジンも *p*-クロロアニルによって重合することを報告しているが、前節でのべたように Scott の観察はまったくのあやまりである。

電子受容体によって重合反応を開始することができるモノマーは現在の所、次のモノマーに限られている。すなわち、*N*-ビニルカルバゾール¹²⁾、*N*-ビニルインドール¹³⁾、*N*-ビニルピロー¹³⁾、ジブロム-*N*-ビニルカルバゾール¹⁴⁾、*p*-アミノスチレン¹⁷⁾、ケテンジエチルアセタール²⁰⁾などである。この他にも電荷移動現象を経由して重合反応を開始する例は必ずしもないわけではないが⁸⁾、その開始過程に類似性はとぼしい。

さて、*N*-ビニルカルバゾールは DDQ, TCNE, TCNQ, CA, DQ^{*3} などの電子受容体によって効率よく、速やかに重合する。この重合反応においては特有の発色が観測される。そこで、Benesi-Hildebrand 法で電荷移動吸収帯を確認したが、この場合も E_A と $h\nu_{CT}$ との間にかなりよい直線性が成立する (表 4)。

表 4 各種電子受容体とカルバゾールとの錯体の電荷移動吸収帯

電子受容体 ^{*3}	電子親和力 E_A (eV)	$h\nu_{CT}$ (eV)	λ_{CT} (m μ)
DDQ	1.95	2.07	601
TCNE	1.80	2.20	565
CA	1.37	2.41	515
DQ	1.1	2.84	437

N-ビニルカルバゾールの重合において重合溶媒の極性が大きいほど、重合初速度が大きい (表 5)。このことは電荷移動型錯体 DA が電子受容体 A と電子供与体 D とから生成し、それが Wurster 型イオンへ解離する場合、式 (1) の K_2 または K_3 を溶媒の極性がより大きくするという事実とも対応する⁸⁾。

しかし、アセトニトリル溶媒中での *N*-ビニルカルバゾールの *p*-クロロアニルによる重合の見かけの活性化エネルギーが約 17 kcal/mol であるのは少し大きすぎるように思われる。この点については今後の検討が必要であり、この方面の動力学的研究の必要性を痛感する。

次に、この *N*-ビニルカルバゾールの *p*-クロロアニルによる重合が重合成長過程でどのような現象をおこしているであろうかと考え、2 種の *N*-ビニル型化合物の共重合を行なった^{11,14)}。

N-ビニルカルバゾールと *N*-ビニルインドールとの共重合を計画したが、生成重合体の単量体組成比を算出するための窒素含量にあまりちがいがいがないので、ハロゲン原子を含む *N*-ビニルカルバゾールとジブロム *N*-ビニルカルバゾールとの共重合を行なった。

*3 略号 DDQ: ジクロロジシアノ-*p*-ベンゾキノン, TCNE: テトラシアノエチレン, TCNQ: 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン, CA: *p*-クロロアニル, DQ: 2,5-ジクロロ-*p*-ベンゾキノン。

3,6-ジブロム-N-ビニルカルバゾールは井波²¹⁾の方法で合成した。生成した共重合体の単量体組成比は生成共重合体中の臭素含量より求めた。それらの結果を表6に示した。また、比較対照として行なったカチオン共重合、ラジカル共重合の結果も表7に示した。

表6 NVC と DBrVC との *p*-クロルアニルによる共重合^{a)}

モノマー中の DBrVC の mol %	反応時間	重合収率 (%)	共重合体中の 臭素含量 (%)	共重合体中の DBrVC の mol %
10	6 時間	7.4	2.29	2.83
10	4 時間15分	5.5	0.82	1.00
25	6 時間	5.3	3.37	4.22
25	5 時間	6.9	4.60	5.83
40	8 時間	3.9	6.60	8.54
40	8 時間	10.8	7.20	9.37
50	4 時間	8.0	8.03	10.55
60	8 時間	7.8	10.67	14.42
60	4 時間	2.9	8.26	10.88
75	4 時間	6.4	16.10	23.15
90	4 時間	3.2	25.94	42.17
50	7 時間	31.2	[η]=0.18	

a) [NVC]+[DBrVC]=4 mmol; [*p*-クロルアニル]=0.0813 mmol; トルエン=40 ml; 反応温度 40°C, NVC: *N*-ビニルカルバゾール; DBrVC: 3,6-ジブロム-N-ビニルカルバゾール

表7 NVC と DBrVC とのカチオン共重合とラジカル共重合^{a)}

モノマー中の DBrVC の mol %	触媒 (mmol)	反応 温度 (°C)	反応時間	重合 収率 (%)	共重合体中の DBrVC の mol %
50	AIBN, 0.122	60	1 時間15分	8.7	46.73
50	AIBN, 0.122	60	2 時間	13.9	48.01
50	SnCl ₄ , 0.93×10 ⁻⁴	0	1 時間15分	2.7	8.28
60	SnCl ₄ , 0.93×10 ⁻⁴	0	1 時間15分	1.9	11.73
60	SnCl ₄ , 1.87×10 ⁻⁴	0	45 分	10.0	12.83
75	SnCl ₄ , 0.93×10 ⁻⁴	0	1 時間30分	1.3	20.60
50	SnCl ₄ , 1.87×10 ⁻⁴	0	1 時間15分	15.4	(η)=0.43
50	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅) ₂ , 2.44×10 ⁻⁴	0	1 時間30分	86.2	不 溶

a) [NVC]+[DBrVC]=4 mmol

表6と表7の結果をみると明らかなように *p*-クロルアニルによる共重合と典型的カチオン触媒による共重合と非常によく類似した組成の共重合体を与える。ラジカル共重合とはまったく対照的に異なる結果を示している。この事実より *p*-クロルアニルによる共重合反応はいわゆる Wurster 型イオンの形成を経由して生ずるカルボニウムイオンによるカチオン重合によって進行することが推測される。ただし、この現象はトルエン溶媒中での現象で、アセトニトリル中での現象は典型的カチオン重合とはかなり異なる¹⁸⁾。

トルエン中での共重合反応をみると、典型的カチオン重合触媒によってえられる共重合体は比較的重合度が大きい。しかし、*p*-クロルアニルによって開始される共重合反応における生成物は比較的分量が小さい。このことはこの種の電荷移動重合では、成長末端の対アニオンである *p*-クロルアニルアニオン・ラジカルが不安定であって、この対アニオンが成長末端に作用して成長連鎖を停止するものと考えられる。そのために生成重合体の分子量が比較的小さいのであろう。

このことはスペクトルのにも観察される¹¹⁾。*p*-クロルアニルを *N*-ビニルインドールに加えると重合の進行とともに 400 m μ 付近に吸収端をもつ電子スペクトルが現われるが、このことは現在のところ重合連鎖末端の *p*-クロルアニルアニオン・ラジカルとの反応で生ずる *p*-クロルアニルのセミキノンまたはその類縁体の吸収と考えられる。なぜならば、*p*-クロルアニル・テトラクロルヒドロキノン錯体の吸収と類似しているからである。このよう

に電荷移動重合ではその反応過程内に水素移動反応が含まれていることは、同様の現象を *p*-アミノスチレンの電荷移動重合でも確認している¹⁸⁾。

N-ビニルカルバゾールに限らず *N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロールも電子受容体によって重合する。その重合性の順序は

である。Kosower²²⁾によるとこの順位はむしろ逆になるべきであってもよい。式(2)の順位はちょうど各モノマーのイオン化ポテンシャルの大きさの逆である。Kosower の発案によれば、同一条件下ではイオン化ポテンシャルの小さいものほど、不安定な電荷移動型錯体を与え、重合の初速度はむしろ式(2)の逆になると考えられる。われわれの定性的研究では式(2)のような順位であるが、今後の検討がさらに必要であろう。

さて、ここでもう一度イオン化ポテンシャルにもどってみる。

ピロールとベンゼン、インドールとナフタリン、カルバゾールとフェナントレンの電子スペクトルはそれぞれよく似たパターンを示す。最高被占準位から最低空準位への遷移に対応するいわゆる *p*-バンドはむしろ炭化水素の方がより低エネルギー側にあるけれどもよく対応している。

近似的にイオン化ポテンシャルは π - π^* 遷移のエネルギー値と直線関係にあるはずであるから、*p*-バンドの一致にもかかわらず窒素複素環式化合物と炭化水素類との電荷移動エネルギーにも大きな差があるとは考えられない⁸⁾。

表8 種々の化合物の電子スペクトルにおける *p*-バンド

化合物名	波長 (m μ)	化合物名	波長 (m μ)
ピロール	209.9	ベンゼン	206.8
インドール	286.7	ナフタレン	288.5
カルバゾール	290.9	フェナントレン	293.1
ビニルピロール	244.5	スチレン	247

しかし、両者の間には大きな開きがあり、一般に窒素複素環式化合物の方が電荷移動エネルギーが著しく小さい。また、ビニルピロールやビニルインドールが電荷移動重合するにもかかわらず、等電子類縁体であるスチレン、ビニルナフタリンは電荷移動重合もしないし、*N*-ビニルカルバゾールと実質上共重合もしない。そこで、この事情を説明するには *N*-ビニル化合物における窒素原子上のフロンティア電子密度、また窒素原子に隣接するビニル基上のフロンティア電子密度も考慮されねばならない。

共同研究者の一人、野守はこの点に着目し、分子軌道の計算によって、窒素原子および各炭素原子上のフロンティア電子密度を計算した¹¹⁾。

また、一方電荷移動重合することが見いだされた *p*-アミノスチレン^{17,18)}についても、われわれは分子軌道の計算を行なった¹⁶⁾。その結果と考察はこのシンポジウム記載の報文^{16,17)}に詳細にのべたのでここでは省略する。

ここで、われわれが見出した *N*-ビニル化合物、*p*-アミノスチレンの電荷移動重合では、電子供与体である *N*-ビニル化合物または *p*-アミノスチレンの非共有電子対から電子が供給されて、ラジカル・カチオンすなわち Wurster 型イオンが形成される。

この場合 *N*-カチオン・ラジカルの不對電子は多核芳香環またはベンゼン環の π -電子系と共役して安定化するものと期待され

る。この効果が等電子的炭化水素における電荷移動エネルギーよりも、かかる *N*-ビニル化合物または *p*-アミノスチレンなどの電荷移動エネルギーが著しく小さい原因と考えられる。電荷移動エネルギーは一種の共鳴エネルギー類似の安定化エネルギーと理解できること⁸⁾とよく対応する。

そして、報文¹⁰⁾記載のように *p*-アミノスチレンではアミノ基とビニル基の β -炭素に電子密度が集中し、Wurster 型カチオンを形成しやすく、ビニルピロールでの計算¹¹⁾におけるようにカチオン・ラジカルではビニル基の β -炭素が著しく大きい正電荷をもつこととなる。

現在までのところこのような Wurster 型イオンを確実に証明しうる実験結果はないが、*N*-ビニルインドールの *p*-クロルアニルによる重合系でみられる 460 m μ , 500 m μ の Doublet¹¹⁾, *p*-アミノスチレンの種々の電子受容体による重合系で共通してみられる 420 m μ 付近の吸収はおそらく Wurster 型のカチオン・ラジカルによる吸収と考えられる¹⁷⁾。

この Wurster 型イオンの検出、証明には新たな実験手段を適用しなければならないであろう。

4 電荷移動型錯体の形成の確認が十分ではない が電子受容体によって重合するモノマー

この種の例は今後数多く見い出されるものと考えられるが、われわれの研究室において野口²⁰⁾の見出した式 (3) に示すケテ

ンジエチルアセタールは ZnCl_2 のようなごく弱いLewis酸によってもよく重合する。THF 中で TCNE とアルキルビニルエーテルとが反応して 1:1 付加物を与え、これがシクロブタン型の構造をもつことが報告されている。式 (3) も野口²⁰⁾によれば同様に TCNE と THF 中で反応して 1:1 付加物を与える。しかし、トルエン中では -78°C , 20 時間で 42.6% の収率で 2.4×10^3 の分子量をもつ重合体がえられ、同様に TCNQ により 22.8% の収率で 3.0×10^3 の分子量をもつ重合体をえている。もちろん、この種の電子受容体を加えた際に着色、褪色もみられるが詳細な研究はなされていない。

同様の例が *p*-メトキシスチレンについても行なわれたが¹⁷⁾, この場合はごく限られた E_A 値の最も大きい電子受容体によってのみ重合反応がおきる。

N 化合物においてみられた様な現象がかかる酸素化合物のオクソニウム・イオンを経由しておきているのかどうかは目下の所不明である。

この方面の研究はまだまだ始められたばかりであり、1 でのべたように総合的な考察を行なえるまでには至っていない。詳細な研究、新しい方面への発展が期待される。

この研究は主として東京工業大学 神原研究室で行なわれた。東工大大学院学生野守弘之、利根川幸三郎、田村紀義の諸氏、東北大研究生浜谷健生氏の協力によることを記して感謝の意を表す。

一文 献—

- 1) 井口, 中田, 篠野編 “有機半導体”, 第7章, 共立出版 (1966).
- 2) M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polymer Sci.*, 51, S26 (1961).
- 3) K. Shimamura, M. Hatano, S. Kambara, I. Nakada, *J. Phys. Soc. Japan*, 23, 578 (1967).
- 4) 野守弘之, 篠野昌弘, 神原 周, 工化, 67, 1608 (1964).
- 5) M. Hatano, H. Nomori, S. Kambara, “Am. Chem. Soc. Polymer Preprints.”, 5, 849 (1964).
- 6) 能勢義紀, 篠野昌弘, 神原 周, 工化, 67, 1600, 1604 (1964).
- 7) 篠野昌弘, 能勢義紀, 野沢庸則, 神原 周, 工化, 69, 566, 571 (1966); 70, 760, 763 (1967); *Makromol. Chem.*, 98, 136 (1966) など.
- 8) 篠野昌弘, 高分子, 16, 905, 1023 (1967).
- 9) 山田 昇, 有機合成化学, 25, 381 (1967).
- 10) 利根川幸三郎, 野守弘之, 篠野昌弘, 神原 周, 高分子学会第 16 回年次大会講演 (1967).
- 11) 野守弘之, 篠野昌弘, 神原 周, 池田朔次, 第 16 回高分子討論会講演 (1967).
- 12) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *Polymer Letters*, 4, 261 (1966).
- 13) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *ibid.*, 4, 623 (1966).
- 14) H. Nomori, M. Hatano, S. Ikeda, S. Kambara, *Polymer Letters*, in Press.
- 15) 篠野昌弘, 田村紀義, 神原 周, 工化, 70, 2012 (1967).
- 16) 篠野昌弘, 田村紀義, 神原 周, 工化, 70, 2016 (1967).
- 17) 篠野昌弘, 田村紀義, 神原 周, 工化, 70, 2019 (1967).
- 18) 篠野昌弘, 浜谷健生, 未発表.
- 19) H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, *Tetrahedron Letters*, 14, 1073 (1973).
- 20) H. Noguchi, S. Kambara, *Polymer Letters*, 3, 271 (1965).
- 21) 井波 章, 森本和久, 村上嘉信, 工化, 85, 880 (1964).
- 22) 東北大における私的討論における発言.