固 相 重 合

岡 村 誠 三*

Polymerization Reactions in Solid State

Seizo OKAMURA

I. 序

固態のモノマーが固態のまま重合してポリマーになる反応についてはかなり古くから実験結果の報告があった。部分的に発熱を伴う心配もあり、実際に反応している部分が真の固態かどうかについてはかなり疑問がある。したがってあまり本質的には問題にされていなかった。ところが最近になって融点の非常に高い固態のモノマーがその融点よりも非常に低い温度で、しかも非常に徐々に重合する場合でも固態の状態を保ったまま反応が進行する実例も数多く報告されるようになった。そのために再度注目されてきたわけである。加うるに放射線による重合反応では重合の開始が固態全体に渡って均質に起るので反応動力学的な取り扱いも可能となり、固態反応の動力学としても注目されるようになった。またラジカルやイオンの挙動を推察する他の物理化学的な手段も発達したので研究の進度も増してきた。そのためにいまでは固相重合が面白い研究課題として採り上げられるに至っている。ここでは最近特に注目されている放射線による固相重合を中心として概説しよう。

II. Rigid Medium の特異性

化学反応が固態中で進行するといろいろの特異性のあらわれることが予想される。古くから生物学の方面では粘性の高い反応の場の特異性が注目されている。放射線反応としてもたとえば S. Augenstine, G. Augenstine, R. Lippincott¹⁾ はトリプシンの放射線照射による脱活性化が、無添加の場合 0.5×10^4 r のものが 1% 程度の寒天を添加して剛体媒質にすると 12×10^4 r まで 24 倍も鈍化することを報告している。この反応の化学機構は不明であるが M. Day, G. Stein²⁾ によると放射線による $KI \xrightarrow{\gamma} I_2$ の反応は 1% 程度の寒天の添加で約 60% 促進されることを報告している。また G. N. Lewis,

D. Lipkin³⁾ はエーテル 5 部, イソペンタン 5 部, アルコール 2 部の所謂 EPA-Rigid Solution 中に溶解したたとえば tetramethylbenzidine 等が紫外線照射でイオン化およびラジカル生成をおこすことを見出している。生成するイオン・ラジカルはたとえば

化学的に生成するイオン・ラジカルと吸収スペクトル (6,500 および 5,500 Å 付近) が全く一致する。これらの分子のガスとしての普通のイオン化電圧 8~12 eV がこの様な系では 3~5 eV にまで低下しているわけがこの差は Rigid Medium に使用した Acceptor 分子への電子捕捉エネルギーに当るわけであるが、単なる Solvation か medium の Rigidity が作用しているかが重要であり、もし後者が優先していれば、今後の光化学にとっても放射線化学にとっても固相反応の意義はきわめて重要視されねばなるまい。

III. 固態での運動

物理的には分子運動の止っている固態内で化学反応が可能とすれば、化学的には原子団の運動が考えられねばならない。この方面では最近核磁気共鳴吸収 (N.M.R.) に関する研究が幾多の知見を与えつつある。たとえば M. Dole⁴⁾ はある学会の議論の中でポリプロピレンに関する N.M.R. の測定結果を紹介している。すなわちアイソタクチックなポリプロピレンは液態ヘリウム温度 (-269°C) では 6 本、液態窒素 (-196°C) で 9 本であるが -140°C に至り 17 本に分かれる。多分低温で固定されていたメチル基の運動が -200°C 付近から -150°C 付近への加温で急に回転し初めるためと解釈している。ガラス転移温度とか結晶融点などよりもはるかに低温部にこの様な意味の幾つかの転移温度が存在することとなる。C. M. Huggins, L. E. Pierre, A. M. Bueche⁵⁾ は、ポリエチレンを 2 次転移点以下で長時間

* 京都大学工学部高分子化学 (京都市左京区吉田泉殿)

anneal して結晶の寸法が変化することからある種の translational motion も可能であると考えた。固態の状態は勿論温度ばかりでなくたとえその温度にもたらした時間によって、すなわち急冷と徐冷とで大いに異なる。S. Matheson, Smaller⁶⁾ は電子スピン共鳴吸収法 (ESR) で、また Ghomley, Stewart⁷⁾ は紫外吸収スペクトル法で、それぞれ水中に放射線照射で trap された水素原子を調べ、徐冷の方が急冷の結晶よりも、はるかに多量を貯え得ることを報告している。なお M. Ebert, Wood⁸⁾ のある学会での議論によるとある種の細胞は -72°C で放射線照射を受けるさい、徐冷した方が、鈍化すると云っている。細胞内のタンパク質の分子形態も異なることが考えられなお酸素などの第3物質の共存し方なども異なるので主原因が何であるかはなかなか判定しにくいことではあるが、固態反応と関連する重要問題には違いない。

IV. 固態へのエネルギーの蓄積

固態に放射線を照射するといろいろの形でエネルギーの蓄積がおこる。後でこれを重合反応に応用することも可能で従来の報告ではラジカルの形で貯えられ、後重合ないし前照射法によるグラフト重合などに利用されている。放射線照射で knock off された電子が再び正孔と中和する時にリン光を発する現象があり固態の排列が規則正しい場合にリン光を発するまでの経過時間はかなり長い。この現象を初めて定量的に取り扱ったのは H. Linschitz, M. G. Berry, D. Schweitzer⁹⁾ であった (1954)。筆者等も最近、液態窒素の温度で γ 線照射した (10^7 r 程度) 固態アセトンが室温に昇温する途中で近紫外の緑色のリン光を発する現象を認めたが、液態ヘリウムの温度では β 線ですでに E. M. Hörli¹⁰⁾ が同じ現象を報告していた。筆者が高分子の固態でこの現象のあることを知ったのは T. Westermarck¹¹⁾ からであった。彼は KI やポリスチレンについて蓄積されたエネルギー量を Fricke dosimetry や Scintillation counter によって測定し蓄積効率の計算にまで進みつつある。A. Charlesby¹²⁾ も学会の議論の中でポリスチレンに関する自身の実験を述べている。このエネルギーの蓄積が医学と結び付いて最近重要な議論に進展しつつある。すなわち R. T. Bayley, L. Holzapfel, J. Lehmann¹³⁾ はケイ肺の人が X 線照射を受けて悪化する現象と石英中に X 線照射で蓄積されたエネルギーが 4000Å 付近の短かい波長の光となって放出する現象との関連性を考えている。この点では Westermarck も若干近似した考え方を持っているようである。1960 年秋の国際固体触媒会議で M.

Haissinsky¹⁴⁾ は固体触媒に対する放射線効果の総説を行った中で電子トラップや格子欠陥の生成による酸化、還元ないし異性化反応に対する触媒作用の変化が今後の研究に重要であると強調している。具体的には金属酸化物の触媒作用等が学術上も工業上も重要であろう。

V. 半導性固態の作用

金属酸化物の放射線効果が最初にはっきりした形で報告されたのは A. Charlesby, R. Worrall, S. H. Pinner¹⁵⁾ による ZnO 中のイソブチレンの放射線重合についてであった (1958)。イソブチレンはカチオン重合するモノマーとして知られていて、このさい ZnO は電子捕捉の作用を営みカチオンの寿命を延長する役目をはたす。その後放射線によるカチオン重合が注目されてこの実験も追試されたが、M. Magat¹⁶⁾ も述べているように ZnO の重合加速作用はイソブチレンに限る特異現象であって他のビニル・モノマーでは認められていない。イソブチレンの重合における特異現象である O_2^- による減速作用が ZnO で中和されて見かけ上加速されたように現われるのかも知れない。その後 J. Préve と R. Montarnal¹⁷⁾ は ZnO, NiO あるいは ZnS などの共存で石炭酸生成量が約2倍以上も増加する現象をベンゼン・水の放射線反応で見出し、水酸基ラジカルの酸化反応加速として注目された。放高協大阪研究所では¹⁸⁾, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の共存で低温放射線重合でアニオン重合のおこることをスチレン、メタクリル酸メチル 共重合で確かめた。

なおクロロフィルの光合成反応における半導体理論と関連して A. Terenin 等¹⁹⁾ はサフラニン T を ZnO に吸着させて各種波長による光電効果を測定して1種のスペクトルを得て電荷移動機構の考察を行っている。上述の放射線反応における半導体表面と反応基質との間の電子移動を研究することは今後の重要な課題であろう。なお最近の B. A. Kargin, B. A. Kabanov, B. P. Zubov²⁰⁾ によるメタクリル酸メチル蒸気と Mg 蒸気との混合物を -100°C の冷金属表面で重合させる方法は特殊な固態重合として注目される方法である。従来ラジカル重合ではシンジオタクチックな構造を、イオン重合でアイソタクチックな構造が得られると云う常識があったにもかかわらず、この共凝縮法による重合は E.S.R. 法でラジカルが検出されているにもかかわらず、得られるポリメタクリル酸メチルはアイソタクチックな構造である点が注目される。アセトアルデヒドの冷却重合の機構²¹⁾ などと考え合わせて固態重合の1つの新しい研究課題であろう。

VI. 固 態 重 合

固態の中でもしっかりした格子をもつ結晶のモノマーがあまり形を崩さないで重合する例を拾って見るとラジカル重合およびイオン重合それぞれにかなり古くからあるが、固態でも重合すると云うかなり古い報告はさておき、最近ではイオン重合らしいもののがかなり殖えている。固態での共重合と云う形式も考えにくいのが固溶体の形でいずれ問題になるので簡単に溶媒の影響について溶液低温重合にも触れておく。

1. ラジカル重合 固態重合として最初に放射線重合の特徴がうまく使われたのは吸着しないアダクト重合である。まず Brawn ら²²⁾は尿素とブタジエンとのアダクトを作り β 線を照射してそのままの形で重合させると *cis*-1-4 のポリブタジエンが得られることを知り、極度の排列重合の例として報告した。その後桜田教授ら²³⁾も塩化ビニルの尿素アダクトの放射線重合を行い結晶性の高いポリ塩化ビニルを得た。ラジカル固態重合が最も詳しく研究されているのはアクリルアミド (融点 84°C)²⁴⁾ であるがアクリルアミドは過酸化ベンゾイル・ヘキサン溶液中に結晶を分散させると云う方法で普通のラジカル触媒によっても固態重合を行わせることができる²⁵⁾。アクリルアミドの放射線重合については R. Schulz, A. Henglein, H. E. von Steinwehr, H. V. Bambar²⁶⁾ は重合後モノマーを抽出し去ると残りのポリマーは無定形で得られることからモノマー結晶がそのままで重合するものでないことを述べている。その後の多くの研究もポリマー結晶が得られた実例はなく、かりにかなり立体規則性の良いポリマーが得られる可能性はあるとしても、そのままで結晶状のしかもモノマーの結晶における排列に近い排列をとったままで重合することは望みにくいようである。ただし後述するようにイオン固相重合ではその希望が持てる点注目される。最近になっていくつかの固相ラジカル重合の実験例が報告された。R. H. Wiley, D. J. Parish²⁷⁾ は Diethyl fumarate の -52°C における γ -線固相重合を試み 1,2 置換モノマーも特殊な形態では重合の可能性あることを示して注目されている。また C. H. Bamford, A. D. Jenkins²⁸⁾ はメタアクリル酸の結晶に紫外線を照射して固相でラジカル重合を試み 0.01 wt% 程度の水分の共存が重合を加速することを見出している。なお C. H. Bamford ら²⁹⁾によりメタアクリル酸の固態は Tesla-coil 内の放電で重合することが見出されている。放電、超音波、短波、紫外線等の作用が放射線の作用と類似していることは今後の課題となるであろう。A. J. Restaino,

R. B. Mesrobian, H. Morawetz, D. S. Ballantine, G. Dienes, D. J. Metz³⁰⁾ は古くからアクリルアミドの放射線重合を研究し低温では重合しないが、照射後 10 ないし 60°C 位に加温すると固態のままで (融点 84°C) 重合することを見出した。その後重合成長の末端付近は重合熱のために溶融しているおそれがあるとして見かけ上の固相重合は反応機構的には大きい意味をもたない云う見解も行われたが、W. Burlant, A. Adicoff³¹⁾の研究によるアクリル酸バリウムの固相重合などは融点 (約 300°C) 以下 250°C も低い固相であり、また重合速度もかなりおそいところで実験が行われているのでおそらく真の意味の固態のままで反応が進んでいると考えざるを得ない。

最近 T. A. Fadner, H. Morawetz³²⁾ はアクリルアミドの結晶状態での重合を詳細に取り扱い重合機構については E.S.R. 測定からラジカルを確認しているが簡単に普通のラジカル重合とは考えず次のようなイオン・ラジカル存在を否定していない。

また重合速度を生成ポリマーの分子量で割って平均の開始速度を求め $G_{\text{開始}}$ として 0.5 ないし 0.8 の値を得た。このように開始の G 値が小さいのは結晶状態では再結合が激しいためであるとし、また急冷で微結晶を作ると格子欠陥が多く生成するためか $G_{\text{開始}}$ の値が 2 倍程度増大する。

またプロピオンアミドを加えて混晶を作って放射線重合を行ったところ、重合速度は 50% 添加でもほとんど不変で重合度のみ急激に低下した。計算されたプロピオンアミドの連鎖移動定数は液態重合の場合の 100 倍も大きいことがわかり生長末端が移動剤分子に接近し易いためと解釈している。なお丁寧に低温で徐々に重合させてもまたメタアクリル酸について固相重合を試みたところでもポリマー結晶は得られなかった。Morawetz らの考えによる格子欠陥と活性化格子点との相互作用で重合が開始し、重合は格子によって支配されると云う機構であれば、重合したままで結晶を保持しない場合でも一たん溶解後あとで結晶化処理を行ったりすれば立体規則性のポリマーが得られる場合もあってよいことになるが、F. A. Bovey らと協同研究で調べているようであるが未だ成功していない。

2. イオン重合 筆者の考えではこの意味で興味あるのは放射線によるイオン固態重合である。M. Magat¹⁹⁾が指摘したようにイオン重合しかしないと考えられてい

る hexamethylcyclotrisiloxane (1) が固相で放射線低温重合したと云う E. J. Lawton, W. T. Gruff, J. S. Balwit³³⁾ の研究は固相イオン重合の可能性を開いたものと云うことができる (1956)。

重合速度は融点下数度のところが大きくなってそれより高温でも低温でも小さくなる。その後、祖父江教授、田畑氏³⁴⁾は -200°C 程度の低温でのアクリロニトリルの固相重合を行い γ 線照射による重合が 0.4 kcal/mol 程度の小さい活性化熱で進行していること、誘導期が認められないことさらにラジカル捕捕剤の共存で重合速度が変わらないことなどから放射線イオン重合がおこっていることを推定された。

その後、A. Chapiro と V. Stannett³⁵⁾ は -78°C における X 線によるスチレンの固相重合を行い次のような結果からこの重合がイオン重合おそらくアニオン重合であろうと推定した。

添 加 物	濃 度 (%)	重合速度 (%/hr)
な し	—	0.17
DPPH	1	0.165
Benzoquinone	1	0.30
"	5	0.36

なお最近 Chapiro は固相重合では後重合に注意する必要があることを強調し非常に (1mm 程度が望ましい) 薄いモノマー固態で X 線照射による研究を続けている。この方法で照射を終了してただちに溶解してポリマーを分離することが可能となった。この方法で従来の固相重合の実験結果の誤りが大部改正されるだろうと Chapiro は言っている。ただし固相ラジカル重合と異なり固相イオン重合の場合にも後重合が相当に問題になるかどうかは今後の吟味を待たねばならない。また M. Magat, Chachaty³⁶⁾ は -100°C 以下 -196°C までのホルムアルデヒドの固相 γ 線重合を研究し重合速度と重合温度との間に興味ある関係を見出した。すなわち -100°C から -160°C までは重合温度の低下に伴って重合速度は徐々に増大し -160°C で極大値を示し -160°C 以下に温度が下ると重合速度は急激に低下する。-160°C と云う温度の物理的な意味については触れられていないが反応と云う意味でのある種の運動の停止する温度と考えたと -160°C と融点である -100°C との間は純液態か

ら純固態に移る特殊な転移範囲であると考えられる。この間では重合機構も液態のそれ（おそらくラジカル機構）から固態のそれ（おそらくイオン機構）への移り変りの範囲であり、見かけ上の活性化熱が負に見出されても（すなわち重合温度が低温の方が重合速度が見かけ上大きくても）自然のことと思われる。

この解釈は後述の筆者等の実験結果から想像した拡張解釈であるが、筆者が Magat 研究室で討論した結果強い反対意見はなくこの線に沿っての今後の研究が両研究室で行われる予定である。その後、Wiley, Gensheiner³⁷⁾ は Ethylene Sulfonamide の、また M. Magat³⁸⁾ は Isobutene の重合を低温で γ 線照射で行い固態重合を観察している。

筆者等は上述の点から放射線固相イオン重合が i) 後重合がラジカル重合の場合ほど激しくないと考えられる点と ii) 排列した結晶のままで重合して排列結晶ポリマーを得る可能性がラジカル重合の場合よりも多い点、その理由の1つであり i) の後重合を待つ必要のないことが原因なのであるが iii) として低温でかなりの重合速度が得られる点とこの3点を考えて興味深い研究課題であると思っている。なお結晶状重合で最も重要であり、かつ現在のところ皆目わかっていないのは重合に都合のよいモノマー結晶中の分子の排列の仕方である。歴史的に最も早く固相イオン重合に成功した例が前述の hexamethyl cyclotrisiloxane でありこれが (1) に示したような環状化合物である点に注目すると、あるいは環状モノマーが結晶排列としてはいづれにしても重合し易い形に近いのではないとも想像される。この2つの方針から生れてくる方向は環状モノマーの放射線固相イオン重合と云う課題であり、この方向に現在研究が続行されつつある。現在までにわかった 2, 3 の点を列挙して見る。

まず (1) に類似した形で K. Hayashi および Y. Nakamura³⁹⁾ は Trioxane (2) の固相 γ 線重合を試みた。

$4.4 \times 10^5 \gamma$ の重合率を比較すると液態 (80°C) では 1%, 55°C および 50°C (固態) でそれぞれ 22% および 16% が得られ (1) の場合と同じ傾向が見出された。徐々に重合を進めれば生成ポリマーの X 線図もかなりよく結晶化している。また Y. Kitanishi および K. Hayashi⁴⁰⁾ は同じ趣旨から 4 員環の β -propiolactone

(3) の固相 r 線重合を行った。

まずモノマーを徐冷して長さ数 mm の完全な針状結晶を作りあまり強くない r 線量率で低温で重合させ、モノマーを除いてそのまま X 線解析図を撮って見ると排列したポリマーの結晶図形が得られた。この場合生成するポリエステルは $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O})_n-$ の形であり

簡単なためか繊維周期が求めにくい。そこで次には⁽¹⁾ケテンダイマーである Diketene (4) についてやはり同様な r 線固相重合を行った。

この場合にも徐冷で長い完全なモノマー結晶を作り低温で固相イオン重合を行うと生成するポリマーはそのまま排列した結晶化図形が X 線解析像として得られた。この場合にはイオン重合で

の形のポリエステルが得られるが、高温で液態で重合させると $-(\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-)_n-$ の形の 1 種のビニルポリマーが得られる。

なおフランやチオフェンなどの 5 員環やエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどの 3 員環の放射線固相重合も試みている。このような方法で固態結晶モノマーから分子排列をあまり乱すことなく重合させて固態結晶ポリマーが得られるとすると、今後はその様な真の意味での固相重合の反応機構の特徴を掴める必要がある。ここでラジカル重合でなくイオン重合にかなりの意味を持たせて考えているが、放射線重合でラジカルとイオンとの反応機構の区別がどうしてつけられるかは固相重合にとっても大きい問題である。現在のところ固相重合では共重合と云う手段はその不均一組成の故をもって使用できないが、反応機構の区別と云う意味から若干の意味もあるので次に共重合の問題に触れておこう。

低温放射線重合がラジカル機構で進んでいるか、イオン機構で進んでいるかを判定する手段の 1 つとしてスチレンのようなカチオン重合し易いモノマーと、メタクリル酸メチルのようなアニオン重合し易いモノマーとの 1:1 の混合モノマーを共重合せしめ、初期生成共重合物の組成分析からスチレン成分の多い場合はカチオン機

構が、またメタクリル酸メチル成分の多い場合はアニオン機構が、さらに等モルに近い場合にはラジカル機構が起っているように判断する場合が多い。ところが特に放射線固相重合の立場から低温の実験をしていると相の変化のためにこの関係が乱れることもあり⁽²⁾、またカチオン重合し易い溶剤とかアニオン重合を進め易い溶剤があるので⁽³⁾、溶剤によっても共重合組成は変化するので⁽⁴⁾この判定には大いに注意する必要がある。

VII. 結

固相重合と言う表題のもとにここでは完全に放射線固相重合にしかも主として放射線低温固相イオン重合に限って述べたきらいがある。他の手段によるラジカル固相重合も無いわけではないが、固態と云う特徴があまり発揮されていないと云う点で興味はやや弱い感じがある。ただし放射線によるイオン重合と云う課題は重合に関与しているイオン種が触媒イオン重合の場合のそれと同じであるか違うものかと云う根本問題を未解決に残したまままで先きへと進んでいるきらいがある。ラジカル重合の場合に放射線高分子化学が E.S.R. と云う研究手段でラジカルと云う活性分子種の解明に役立っているように、たとえば固相のイオン重合と云う新しい反応形態に何か適当な物理的な手段が応用されて今度はイオンと云う活性分子種の性格がはっきりしてくれば、学問的に固相重合の果す役割は、工業的にももしろい応用が考えられる以上に大きいのではないかと考えられる。

文 献

Rigid Medium の特異性

- 1) S. Augenstine et al., *J. Phys. Chem.* **64** 1211 (1960)
- 2) M. Day et al, *Nucleonics* **8** 34 (1951)
- 3) G. N. Lewis et al, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2801 (1942)

固態での部分運動

- 4) M. Dole et al, *Comp. Effect of Rad.* (1960)
- 5) A. M. Bueche et al, *J. Phys. Chem.* **64** 1304 (1960)
- 6) S. Matheson et al, *J. Chem. Phys.* **23** 521 (1955)
- 7) Ghomley et al, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 2934 (1956)
- 8) M. Ebert et al, *Comp. Effect of Rad.* (1960)

固態での Stored Energy

- 9) H. Linschity et al, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 5833 (1954)
- 10) E. M. Hörll, *J. Chem. Phys.* **31** 564 (1958)
- 11) T. Westermarck, *Risø Report* No.16 (1960)
- 12) A. Charlesby, *Comp. Effect Rad.* (1960)
- 13) R. T. Bayley et al, *Naturw.* **20** 464 (1960)

- 14) M. Haissinsky et al., *Conf.* (1960)
Semi-conductor の作用
- 15) A. Charlesby et al, *Int. J. Appl. Rad.* **4** 84 (1958)
- 16) M. Magat, *Wiesbaden Conf.* (1959)
- 17) J. Prve et al, *J. Chim. phys.* 1959, 1667
- 18) Natori, Hayashi, Nakamura, *I. R.* **3** 417 (1959)
- 19) A. Terenin et al, *Disc. Faraday Soc.* **27** 83 (1960)
- 20) B. A. Kargin et al, *Bisko. Soed.* **2** 303 (1960)
- 21) *Moscow Symposium* (1960. 6)
Solid State Polymerization, Radical Mechanism
- 22) Brawn, *I. Eng. News* (1958)
- 23) 桜田, 南部, 日化 (1958)
- 24) R. B. Mesrobian et al, *J. Chem. Phys.* **22** 565 (1954)
- 25) 武脇君, 卒業論文 (1955)
- 26) A. Henglein et al, *Angew. Chem.* **67** 232 (1955)
- 27) R. H. Wiley et al, *J. Polymer Sci.* **45** 503 (1960)
- 28) C. H. Bamford et al, *Nature* **185** 713 (1960)
- 29) C. H. Bamford et al, *Nature* **185** 714 (1960)
- 30) H. Morawetz et al, *J. Polymer Sci.* **45** 475 (1960)
- 31) W. Burlant et al, *J. Polymer Sci.* **27** 269 (1958)
- 32) T. A. Fadner et al, *J. Polymer Sci.* **45** 475 (1960)
- Ionic Mechanism
- 33) Lawton et al, *J. Polymer Sci* **19** 355 (1956)
- 34) H. Sobue et al, *J. Polymer Sci* **43** 459 (1960)
- 35) A. Chapiro et al, *J. Chim. Phys.* **57** 35 (1960)
- 36) M. Magat et al, *Moscow Synp.* 1960 Set II p 427
- 37) Wiley et al, *J. Polymer Sci* **42** 119 (1960)
- 38) M. Magat, *Makromol. Chem.* (1960)
- 39) Hayashi, Nakamura, *I. R.* **3** 416 (1959)
- 40) Kitanishi, Hayashi, *I. R.* (1960)
- 41) Kitanishi, Hayashi, *I. R.* **3** 346 (1959)
- Copolymerization
- 42) Natori, Hayashi, *I. R.* **4** (1960)
- 43) Y. Tsuda, *J. Polymer Sci.* in press (1961)
- 44) C. G. Overberger, *ACS. Meeting* (1960)
-