< 綜 説 >

(受理: 平成 17 年 10 月 11 日)

マクロモノマー法を用いた高分子微粒子の設計
Polymer Particle Design Using Macromonomer Method川口 正剛^{*}
Seigou KAWAGUCHI

1. はじめに

マクロモノマーは重合性(反応性)の官能基を有するポリマーあるいはオリゴマーの総称であり、文字通り高分子とモノマーの両方の性質を有する。低分子モノマーとの共重合は少なくとも枝成分既知のグラフト高分子を、単独重合は高密度の楕形高分子を与える¹⁻²⁾。近年の高分子合成技術の進歩に伴い、様々なマクロモノマーが合成できるようになり、目的に応じた、テーラーメイドなグラフト高分子が設計可能な時代に入っている。

高分子微粒子合成におけるマクロモノマーの利用の利点は、①マクロモノマーの高分子性に基づく高い立体安定化作用、②マクロモノマーの重合性(反応性)に基づくクリーンな(分散剤および乳化剤が重合中消費され微粒子表面にグラフト高分子として取り込まれる)微粒子合成、③機能性マクロモノマーに基づく微粒子表面の高機能化、などが上げられる³⁾。

本稿では、分散重合による機能性微粒子合成の最近の進歩を述べた後、マクロモノマーを重合性の分散剤として用いた分散重合や微粒子径制御に関する一般原理と課題について総説する。

2. 分散重合

分散重合は、重合前には完全に“均一な溶液”から立体的安定化高分子の存在下で重合を行うことによって高分子微粒子が形成される沈殿重合の1つとして定義される(図1)。一般に分散重合によって得られる微粒子の粒子径は200nmから10 μ mの範囲にあり、乳化重合と懸濁

重合の中間の粒子径を与える。特にミクロンサイズの単分散微粒子を与える点で興味が持たれている。

この重合で用いられる連続相媒体の特徴は、モノマーや開始剤および分散安定化高分子(マクロモノマー)に対しては良溶媒であること、生成する高分子に対しては非溶媒であること、したがって重合中形成するグラフト(ブロック)高分子に対しては選択溶媒であることがあげられる。これまで、溶解度パラメーターが小さな炭化水素系と大きなアルコール系が主として研究されてきた。事実、分散重合の最初の例は炭化水素媒体中、適当な分散安定化高分子の存在下で(メタ)アクリル系極性モノマーの重合によるものであった⁴⁾。このようにして合成された微粒子は、水系乳化重合粒子との対比から Non-aqueous Dispersion (NAD) 粒子と呼ばれ、特に塗料分野で大きな関心がもたれた。その後、この重合法は Almog ら⁵⁾ によってアルコール系の極性媒体を連続相として用いる重合系に拡張され、研究者の関心が寄せられることになった。分散重合は過去20年間に非常に多くの研究と進展がなされており、現在では多様な機能性高分子微粒子が様々な媒体中で設計できるようになってきた⁶⁻⁹⁾。以下には新規な機能性微粒子の合成に関する最近の進歩について紹介する。

川口 正剛

略歴: 1988年豊橋技術科学大学大学院工学研究科博士課程中退、同年豊橋技術科学大学工学部教務職員、1992年同助手、2000年より山形大学工学部機能高分子工学科助教授。
専門分野: 高分子溶液物性、高分子合成、高分子微粒子
趣味: 将棋、楽器、野球

^{*} 山形大学工学部機能高分子工学科
米沢市城南4-3-16 〒992-8510
Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University,
4-3-16, Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan

図1 分散重合前後の溶液の模式図

表1 分散重合法によって合成された機能性微粒子の合成例

分散剤	モノマー	連続相	文献
PS, PMMA 誘導体	HEMA	2-ブタノール/トルエン	10
Cellulose acetate butyrate	HEMA	アルコール/トルエン	11
PS- <i>b</i> -PB	4VP	DMF/トルエン	12
PVP	GMA	メタノール/水 or DMF	13
PVP	GMA/DVB	エタノール	14
PVP	ST/GMA	エタノール/水	15
Cellulose acetate	GMA	DMF/メタノール	16
PVME	AAM	2-ブタノール/水	17
None	AAM	2-ブタノール/水	18
PVP	CMS	エタノール/DMSO	19
PAA	CMS	2-メトキシエタノール/MeOH	20
PS- <i>b</i> -P(P- <i>alt</i> -E)	VPy	シクロヘキサン	21
PVP	ST/NVC	エタノール	22
PVA- <i>co</i> -PVAc	ST	メタノール	23
ハイブリッド微粒子			
Poly(amic acid)	ST/4VBAC	エタノール/水	24
PVP	ST/polyimide prepolymer	i-プロパノール	25
PVP	GMA/Fe ₂ O ₃	アルコール/水	26
Cellulose acetate butyrate	HEMA/GMA/Fe ₂ O ₃	アルコール/トルエン	27
PVP	HEMA/EDMA/Fe ₂ O ₃	アルコール/トルエン	28
PVP	ST/SiO ₂	エタノール/水	29
架橋微粒子			
PVP	DVB	アセトニトリル or エタノール	30
None	DVB	アセトニトリル	31
None	DVB/CMS	アセトニトリル	32
PS- <i>b</i> -P(P- <i>alt</i> -E)	Oxazoline methacrylate	ヘプタン	33
PVP-Aerosol-OT	ST/urethane acrylate	エタノール	34
PVP	MMA/EGDMA	エタノール/水	35

PS: poly(styrene), PMMA: poly(methyl methacrylate), PB: poly(butadiene), PVP: poly(N-vinylpyrrolidone), PAA: poly(acrylic acid), P: propylene, E: ethylene, PVA: poly(vinyl alcohol), PVAc: poly(vinyl acetate), HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate, 4VP: 4-vinylpyridine, GMA: glycidyl methacrylate, DVB: divinylbenzene, ST: styrene, AAM: acrylamide, CMS: chloromethylstyrene, Vpy: vinylpyrrolidone, NVC: N-vinyl carbazole, 4VBAC: vinylbenzyltrimethyl ammonium chloride, EDMA: ethylene dimethacrylate, MMA: methyl methacrylate.

3. 線状およびブロック共重合体を分散剤として用いた微粒子合成

3.1 機能性微粒子合成¹⁰⁻³⁵⁾

表1に示すように、ここ10年間に様々な新規な機能

性微粒子が分散重合法によって合成できるようになった。一般的なスチレンやアクリレートモノマーの他に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、4-ビニルピリジン (4VP)、グリシジルメタクリレート (GMA)、アクリルアミド (AAM)、さらにはクロロメチルスチ

レン (CMS), ビニルピロリドン (Vpy), N-ビニルカルバゾール (NVC) などの機能性微粒子が適切な分散剤存在下, 適切な媒体中 (混合溶媒) で合成されている。特に, アルコールや炭化水素媒体以外の溶媒としてトルエン, DMF, DMSO 等の混合溶媒が用いられており, 連続相媒体の選択がきわめて重要であることを示している。

また, 表面がポリイミドで覆われた微粒子, Fe_2O_3 や SiO_2 を内包したハイブリット微粒子も分散重合によって合成できるようになってきた。また, ポリジビニルベンゼンからなる高架橋微粒子もアセトニトリル中, 分散剤の有り無しに関係なく合成されている。

3.2 リビング分散重合による微粒子の合成^(36~50)

リビング重合を用いた微粒子合成は, 分子量の制御やリビング末端の機能化およびブロック共重合体微粒子の

合成が可能のため興味深い。表 2 にその研究例をまとめた。スチレンやブタジエン等のリビングアニオン分散重合が炭化水素媒体で行われ, 分子量分布の狭い高分子からなる微粒子が合成されている。特に近年その発展が著しいリビングラジカル重合は (① TEMPO などの安定ラジカル媒介, ② 原子移動 (ATRP), ③ 可逆付加開裂連鎖移動 (RAFT)) 機能性微粒子合成に非常に魅力的な方法であり, 今後の発展が望まれる。

3.3 ビニルモノマー以外の微粒子合成^(51~61)

表 3 にはビニルモノマー以外のモノマーからなる分散重合の例を示す。典型的な導電性高分子であるポリアニリンやポリピロール微粒子がアルコール-水媒体中, 酸化分散重合によって合成されている。また, 酵素触媒重合によるフェノール樹脂微粒子が分散重合によって合成されている。

表 2 リビング分散重合による微粒子合成例

分散剤	モノマー	連続相	文献
アニオン重合			
PS- <i>b</i> -poly(4-trimethylsilylstyrene)	ST	ヘキサソ	36
PS- <i>b</i> -PB	ST	ヘキサソ	37,38
None	ST/butadiene	ペンタン	39
PS- <i>b</i> -Poly(4- <i>tert</i> -butylstyrene)	ST	ヘキサソ	40,41
Poly(vinyl ethyl ether)	α -methylstyrene	ヘプタン	42
PS- <i>b</i> -PIB	ST	ヘキサソ	43
PS- <i>b</i> -P(PP- <i>alt</i> -PE)	ST	炭化水素	44
PS- <i>b</i> -P(PP- <i>alt</i> -PE)	MMA	ヘプタン	45
None	<i>t</i> -butylstyrene/DVB	ヘプタン	46
ラジカル重合			
PS- <i>b</i> -P(PP- <i>alt</i> -PE)	ST	デカン	47
PVP	ST	アルコール/水	48
開環重合			
Poly(dodecyl methacrylate)- <i>g</i> -poly(ϵ -caprolactone)	ϵ -caprolactone and lactide	ヘプタン/ジオキサン	49,50

PIB: poly(isobutylene), その他は表 1 を参照。

表 3 ビニルモノマー以外的高分子微粒子

分散剤	モノマー	連続相	文献
酸化重合			
PVP	Aniline	アルコール/水	51
PVME	Aniline	アルコール/水	52
PVA	Aniline	アルコール/水	53
Poly(styrenesulfonic acid)	Aniline	水	54
Methylcellulose	Aniline	アルコール/水	55
Hydroxypropylcellulose	Aniline	水	56
PVA	3,5-Xyldine	水	57
Ethylhydroxycellulose	Pyrrole	エタノール/水	58
PVME	Pyrrole	エタノール/水	59
酵素重合			
PVME, PVA, PEG	Phenol	ジオキサン/リン酸緩衝液	60
PVME	<i>p</i> -Phenylphenol	ジオキサン/リン酸緩衝液	61

PVME: poly(vinyl methyl ether), PEG: poly(ethylene glycol).

表4 マクロモノマー (反応性分散剤) を用いた分散重合の例

分散剤	モノマー	媒体	文献
PHSA 1	MMA	炭化水素	4
PLMA 2	MMA	炭化水素	4
PE 3	MMA	ドデカン, PE	62
PDMS 4	ST	シリコンオイル	63
POXZ 5	MMA	メタノール/水	64
POXZ 5	ST	エタノール/水	65
POXZ 5	CH ₂ =CHNHCHO	メタノール	66
POXZ 6	MMA	メタノール/水	67
PEO 7(m=1)	MMA, Styrene	エタノール/水	68
PEO 8(m=3,5,7)	ST	エタノール/水	69
PEO 9a	ST	エタノール/水	70
PEO 9a, 11	ST	エタノール/水	71
PEO 7(m=1, 4, 7)	ST, MMA, BMA	エタノール/水	72, 73, 74
PEO 9b(m=11)	ST	エタノール/水	75
PEO 10	ST, MMA	エタノール/水	76
PEO 9a, 9b(m=6, 10)	ST	エタノール/水	77
PEO 12	ST	エタノール/水	78
PEO 13	ST	エタノール/水	79
PVP 14	ST, MMA	エタノール	80
PVAcA 15	ST	エタノール	81
PVA 16	MMA	エタノール/水	82
P4VP 17	ST	エタノール	83
PNIPAM 18	ST	エタノール	84
PTBMA 19	ST	エタノール	85
PAA 20	MMA	エタノール/水	86
PDMS 4	MMA, ST	二酸化炭素	87
PCL 21	L, L-Lactide	ヘプタン/ジオキサン	49, 50
PMA 22	MMA	エタノール/水	88
PDMAEMA 23	ST	アルコール	89
PEO 24	ST	メタノール/水	90
Inimer 25	ST, MMA	エタノール/水	91
Transurf 26	ST	エタノール/水	92

4. マクロモノマーを用いた微粒子合成^{4, 62~92)}

マクロモノマーを用いた分散重合の合成例を表4にまとめた。非極性媒体中ではポリ (12-ヒドロキシステアリ酸) (PHSA), ポリ (ラウリルメタクリレート) (PLMA), ポリエチレン (PE), ポリジメチルシロキサン等のマクロモノマーが利用されている。アルコール-水系では, ポリ (オキサゾリン) (POXZ), ポリ (エチレンオキサイド) (PEO), ポリ (N-ビニルピロリドン) (PVP) 他, 多くのマクロモノマーが利用されている。また, マクロモノマーのアゾ開始剤 25 や末端チオール化 PEO 連鎖移動剤 26 が用いられ, 分散安定化や微粒子表面の高機能化に利用されている。

5. 微粒子系制御

Paine⁹⁾ は, アルコール中 PVP の存在下スチレンの分散重合を連鎖移動によるグラフト共重合体の生成と, これによる立体安定化で定量的な説明を試みている。これを少量のマクロモノマー存在下での分散共重合に適用すると, 図2のような5つの過程で重合が進行すると考

えられる。この過程の中で最も重要なところは, (4) の立体安定化微粒子が形成される時点で, その時の粒子数と重合率が求まれば最終的な粒子径が決定されるということになる。詳細は論文⁷⁹⁾に譲るとするが, 微粒子半径 R は最終的に (1) 式で与えられる。

$$R = \theta^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3W_o}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{M_D r_1}{W_{Do} S_{crit}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{0.386k_2}{4\pi k_p} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{k_t}{2k_d f [I]_o} \right)^{\frac{1}{12}} \quad (1)$$

ここで, W_o , W_{Do} , M_D , $[I]_o$ は仕込みのモノマー, マクロモノマー量, マクロモノマーの分子量および開始剤濃度で, k_2 , k_p , k_t , k_d , f , r_1 は, 同じ径の不安定微粒子間の拡散律速凝集速度, 成長速度, 停止速度, 開始剤分解速度定数および開始剤効率, モノマーを M_1 としたときのモノマー反応性比である。また, ρ および N_A はポリマーの密度, アボガドロ数で, S_{crit} はマクロモノマー1分子が微粒子表面を覆うことができる面積であり, 回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と次の関係式が成り立つ。

$$S_{crit} = \frac{5}{3} \pi \langle S^2 \rangle \quad (2)$$

(1) 式はマクロモノマーを用いた分散重合において,

構造式

仕込み組成やマクロモノマーの分子量および構造、溶媒によって粒子径が設計・合成できることを示す基本式である。

表5には、理論の妥当性を評価した研究例を示す。モノマー濃度依存性の指数 a は、理論からの値 (2/3) に比べて一般的に高い。これは重合初期のモノマーが溶媒として振舞うために、ポリマー鎖に対する溶解性の向上に起因していると考えられる。マクロモノマー濃度依存性の指数 b はスチレン系の場合においては概ね 0.5 ± 0.1 の範囲になっており、理論との良い一致が観察された。図3には、ポリエチレンオキシドマクロモノマー7 ($m=4$, $n=45$) を用いて、アルコール-水媒体中でのスチレンの分散共重合で得られる粒子径をマクロモノマー濃度

に対して両対数プロットしたものを示す。実線は $\theta=1$, $\rho=1.05\text{gcm}^{-3}$, $N_A=6.02 \times 10^{12}$, $k_2=10^9\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p=350\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t=6.1 \times 10^7\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_d(\text{AIBN})=3.2 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$, $f=1$, $S_{\text{crit}}=10\text{nm}^2$, $r_1=1$ とした場合、(1)式からの計算曲線である。実験値との一致は極めて良好で、この重合が図2で示されるような機構で進行していることを強く支持する。なお、 $S_{\text{crit}}=10\text{nm}^2$ の値は、PEOのアルコール中の回転半径を考えると極めて妥当な数値である。

一方、極性モノマーである MMA の分散重合では、メタノール-水 (8:2, 7:3) の場合、 $b=-1.2$ と異常に高いマクロモノマー濃度依存性が観察された (表5)。しかし、水含量が40%以上では-0.5付近まで減少する

図2 分散重合のプロセスの模式図

表5 マクロモノマーを用いた分散重合での粒子径に及ぼす指数
 $R = K[\text{モノマー}]^a[\text{マクロモノマー}]^b[\text{開始剤}]^c$

マクロモノマー	モノマー	連続相	a	b	c	文献
理論式 (1)			0.67	-0.50	-0.083	
7, m=4, n=45	ST	メタノール/水(9:1)	0.63	-0.52	-0.068	72
7, m=1, 4, 7, n=53, 110	BMA	メタノール/水(8:2)	0.82	-0.54	-0.10	73
7, m=1, n=45	MMA	メタノール/水(8:2)	—	-1.17	—	74
7, m=1, n=45	MMA	メタノール/水(7:3)	0.85	-1.15	-0.030	74
7, m=1, n=45	MMA	メタノール/水(6:4)	—	-0.51	—	74
7, m=1, n=45	MMA	メタノール/水(5:5)	—	-0.52	—	74
9b, m=11, n=40	ST	エタノール/水(9:1)	1.02	-0.60	-0.090	75
4, n=130	ST	シリコンオイル(M=2700)	—	-0.40	—	63

BMA: n-butyl methacrylate

図3 PEO マクロモノマー 7 を用いたスチレンの分散共重合で得られる微粒子径のマクロモノマー濃度依存性

ことが分かった。この高い指数の原因はまだ良く分かっていないが、PMMA-*g*-PEO のメタノールに対する親和性（溶解性）が原因と考えられる。

以上、連続相となじみのある極性ポリマー微粒子の粒子径制御については、今後の研究が必要であるが^{93~95)}、極性溶媒中で疎水性モノマーとマクロモノマーを用いた分散重合で得られる粒子径は (1) 式でほぼ表されるものと考えられる。

6. おわりに

現在、多種多様な機能性微粒子が分散重合によって合成可能となっている。鍵となるのは分散剤や連続相媒体の適切な選択にある。様々なマクロモノマーが合成可能であるので、様々な機能表面をもった微粒子の合成が

可能であろう。分散重合の粒子形成メカニズムはかなりの理解が進んできた。分散重合は重合前に均一溶液という定義であるので、他の不均一系重合法よりも適用できるモノマーや連続相媒体の種類が豊富である。今後、多くの新規な微粒子が合成されることを期待したい。

文 献

- 1) K. Ito, *Prog Polym Sci*, **23**, 581 (1998).
- 2) K. Ito, S. Kawaguchi, *Adv Polym Sci*, **142**, 129 (1999).
- 3) S. Kawaguchi, K. Ito, *Adv. Polym. Sci.*, **175**, 299 (2005).
- 4) K.E.J.Barret (ed) *Dispersion polymerization in organic media*. Wiley, London (1975).
- 5) Y. Almog, S. Reich, M. Levy, *Br Polym J*, **14**, 131 (1982).
- 6) C. K. Ober, K. P. Lok, M. L. Hair, *J Polym Sci Polym Lett Ed*, **23**, 103 (1985).
- 7) C.M.Tseng, Y.Y.Lu, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff, *J Polym Sci Polym Chem Ed*, **24**, 2995 (1986).
- 8) M. Okubo, K. Ikegami, Y. Yamamoto, *Coll Polym Sci*, **267**, 193 (1989).
- 9) A. J. Paine, *Macromolecules*, **23**, 3109 (1990).
- 10) K. Takahashi, S. Miyanori, H. Uyama, S. Kobayashi, *J. Polym Sci Polym Chem Ed*, **34**, 175 (1996).
- 11) D. Horák, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **37**, 3785 (1999).
- 12) K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromol Rapid Commun*, **18**, 471 (1997).
- 13) K. Takahashi, H. Uyama, S. Kobayashi, *Polym J*, **30**, 684 (1998).
- 14) K. Y. Park, W. W. Jeong, K. D. Suh, *J Macromol Sci, A50*, 617 (2003).
- 15) W. Yang, J. Hu, Z. Tao, L. Li, C. Wang, S. Fu, *Colloid Polym Sci*, **277**, 446 (1999).
- 16) A. Horák, P. Shapoval, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **38**, 3855 (2000).
- 17) B. Ray, B.M.Mandal, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **37**, 493 (1999).
- 18) K. Lee, S. Lee, B. Song, D. Lee, *Polymer (Korea)*, **24**(5), 629 (2000).
- 19) S. Margel, E. Nov, I. Fisher, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **29**, 347 (1991).
- 20) T. Bahar, A. Tuncel, *Polym Eng Sci*, **39**, 1849 (1999).
- 21) A. Horák, M. Kryštůfek, J. Spěváček, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **38**, 653 (2000).
- 22) W. Yang, H. Zhou, Z. Tao, J. Hu, C. Wang, S. Fu, *J Mat Sci-Pure Appl Chem*, **A37**, 659 (2000).
- 23) J. V. Dawkins, D. J. Neep, P. L. Shaw, *Polymer*, **35**, 5366 (1994).
- 24) S. Watanabe, K. Ueno, K. Kudoh, M. Murata, Y. Masuda, *Macromol Rapid Commun*, **21**, 1323 (2000).
- 25) S. Omi, M. Saito, S. Hashimoto, M. Nagai, G-H. Ma, *J Appl Polym Sci*, **68**, 897 (1998).
- 26) D. Horák, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **39**, 3707 (2001).
- 27) D. Horák, J. Boháček, M. Šubrt, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **38**, 1161 (2000).
- 28) D. Horák, N. Semenyuk, F. Lednický, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **41**, 1848 (2000).
- 29) E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J Coll Interface Sci*, **197**, 293 (1998).
- 30) K. Li, H. D. H. Stöver, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **31**, 2473 (1993).
- 31) K. Li, H. D. H. Stöver, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **31**, 3257 (1993).
- 32) J. S. Downey, R. S. Frank, W-H. Li, H. D. H. Stöver, *Macromolecules*, **32**, 2838 (1999).
- 33) W-H. Li, H. D. H. Stöver, *Macromolecules*, **33**, 4354 (2000).
- 34) W-H. Li, L-K. Li, H. D. H. Stöver, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **37**, 2295 (1999).
- 35) M. Hölderle, G. Bar, R. Mülhaupt, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **35**, 2539 (1997).
- 36) J-W. Kim, K-D. Suh, *Colloid Polym Sci*, **276**, 878 (1998).
- 37) J-X. Huang, X-Y. Yuan, X-L. Yu, H-T. Zhang, *Polym Int*, **52**, 819 (2003).
- 38) M. Schneider, R. Mülhaupt, *Polym. Bull*, **32**, 545 (1994).
- 39) M. A. Awan, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **34**, 2633 (1996).
- 40) M. A. Awan, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **34**, 2651 (1996).
- 41) I. Tausendfreund, F. Bandermann, H. W. Siesler, M. Kleimann, *Polymer*, **43**, 7085 (2002).
- 42) J. Kim, S. Y. Jeong, K. U. Kim, Y. H. Ahn, R. P. Quirk, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **34**, 3277 (1996).
- 43) J.G.Murray, F.C.Schwab, *Ind Eng Chem Pod Rev Dev*, **21**, 93 (1982).
- 44) G. B. Stampa, *J Appl. Polym Sci*, **14**, 1227 (1970).
- 45) S. Keki, G. Deak, L. Daroczi, A. Kuki, M. Zsuga, *Macromol Symp*, **157**, 217 (1999).
- 46) F. C. Schwab, J. G. Murray, In: *Advances in Polymer Synthesis*. Plenum, NY (1985).
- 47) A. D. Jenkins, D. Maxfield, C. G. dos Santos, D. R. M. Walton, J. Stejskal, P. Kratochvil, *Makromol Chem Rapid Commun*, **13**, 61 (1992).
- 48) O. Okay, W. Funke, *Macromolecules*, **23**, 2623 (1990).
- 49) M. Holderle, M. Baumert, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **30**, 3420 (1997).
- 50) L. I. Gabaston, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Macromolecules*, **31**, 2888 (1998).
- 51) S. Sosnowski, M. Gadinowski, S. Slomkowski, S. Penczek, *J Bioact Compat Polym*, **9**, 345 (1994).
- 52) S. Sosnowski, M. Gadinowski, S. Slomkowski, *Macromolecules*, **29**, 4556 (1996).
- 53) H. Eisazadeh, K. J. Gilmore, G. C. Wallace, A. J. Hodgson, G. Spinks, G. C. Wallace, *Coll Surf A*, **103**, 281 (1995).
- 54) P. Banerjee, B.M. Mandal, *Synth Met*, **74**, 257 (1995).
- 55) S. P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J. G. Berry, S. Gottesfeld, *Langmuir*, **7**, 1447 (1991).
- 56) K. Shannon, J.E.Fernandez, *J Chem Soc Chem Commun*, **643** (1994).
- 57) D. Chattopadhyay, B. M. Mandal, *Langmuir*, **12**, 1585 (1996).
- 58) J. Stejskal, M. Špírková, A. Riede, M. Helmstedt, P. Mokreva, J. Prokeš, *Polymer*, **40**, 2847 (1999).
- 59) M. Okubo, T. Masuda, T. Mukai, *Colloid Polym Sci*, **276**, 96 (1998).
- 60) T.K.Mandal, B.M.Mandal, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **37**, 3723 (1999).
- 61) M.L.Digar, S.N.Bhattacharyya, B.M.Mandal, *Polymer*, **35**, 377 (1994).
- 62) H. Uyama, H. Kurioka, S. Kobayashi, *Chem Lett*, **795** (1995).
- 63) S. Kobayashi, H. Uyama, M. Ohmae, *Bull Chem Soc Jpn*, **74**, 613 (2001).
- 64) S. Kawaguchi, T. Okada, K. Tano, K. Ito, *Des Monomers Polym*, **3**, 263 (2000).
- 65) T. Uchida, S. Kawaguchi, K. Ito, *Des Monomers Polym*, **5**, 285 (2002).
- 66) S. Kobayashi, H. Uyama, J. H. Choi, Y. Matsumoto, *Proc Jpn Acad Ser B*, **67**, 140 (1991).

- 65) S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, Y. Matsumoto, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **31**, 3133 (1993). Y. Shimano, K. Sato, S. Kobayashi, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **33**, 2715 (1995).
- 66) H. Uyama, H. Kato, S. Kobayashi, *Chem Lett*, 261 (1993).
- 67) S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Narita, *Makromol Chem Rapid*, **13**, 337 (1992). S. Kobayashi, H. Uyama, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 209 (1993).
- 68) H. Furuhashi, S. Kawaguchi, S. Itsuno, K. Ito, *Coll Polym Sci*, **275**, 227 (1997).
- 69) R. Shen, C. Akiyama, T. Senyo, K. Ito, *Compt Rend Chimie*, **6**, 1329 (2003).
R. Shen, T. Senyo, C. Akiyama, T. Atago, K. Ito, *Polymer*, **44**, 3221 (2003).
- 70) C. Prestige, T. F. Tadros, *J Coll Interf Sci*, **124**, 660 (1988).
- 71) I. Capek, M. Riza, M. Akashi, *Makromol Chem*, **193**, 2843 (1992). M. Riza, I. Capek, A. Kishida, M. Akashi, *Angew Makromol Chem*, **206**, 69 (1993). I. Capek, M. Riza, M. Akashi, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **35**, 3131 (1997). I. Capek, S. H. Nguyen, D. Berek, *Polymer*, **41**, 7011 (2000).
- 72) M. B. Nugroho, S. Kawaguchi, K. Ito, *Macromolecular Reports*, **A32**, 593 (1995).
- 73) S. Kawaguchi, M. A. Winnik, K. Ito, *Macromolecules*, **28**, 1159 (1995).
- 74) K. Ito, *Kobunshi Kako*, **30**, 510 (1994). T. Hattori, M. B. Nugroho, S. Kawaguchi, K. Ito, *Polym. Prepr. Jpn*, **45**, 157 (1996).
- 75) J. Liu, L. M. Gan, C. H. Chew, C. H. Quek, L. H. Gan, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **35**, 3575 (1997). J. Liu, C. H. Chew, S. Y. Wong, L. M. Gan, J. Lin, K. L. Tan, *Polymer*, **39**, 283 (1998).
- 76) H. Imai, S. Kawaguchi, K. Ito, *Polym J*, **35**, 528 (2003).
- 77) M. Akashi, T. Yanagi, E. Yashima, N. Miyauchi, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **27**, 3521 (1989). T. Serizawa, S. Takehara, M. Akashi, *Macromolecules*, **33**, 1759 (2000). M-Q. Chen, T. Serizawa, A. Kishida, M. Akashi, *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, **37**, 2155 (1999).
- 78) P. Lacroix-Desmages, A. Guyot, *Macromolecules*, **29**, 4508 (1996).
P. Lacroix-Desmages, A. Guyot, *Coll Polym Sci*, **274**, 1129 (1996).
- 79) J. S. Shay, R. J. English, R. J. Spontak, C. M. Balik, S. A. Khan, *Macromolecules*, **33**, 6664 (2000).
- 80) M. Akashi, T. Yanagi, E. Yashima, N. Miyauchi, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **27**, 3521 (1989).
- 81) I. Iwasaki, E. Yashima, M. Akashi, N. Miyauchi, K. Marumo, *Polym Prepr Jpn*, **40**, 2597 (1991).
- 82) K. Ishizu, N. Tahara, *Polymer*, **37**, 1729 (1996). K. Ishizu, M. Yamashita, A. Ichimura, *Macromol Rapid Commun*, **18**, 639 (1997).
- 83) M. Riza, S. Tokura, A. Kishida, M. Akashi, *Polym Prepr Jpn*, **42**, 4617 (1993).
- 84) M. Q. Chen, A. Kishida, M. Akashi, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **34**, 2213 (1996).
- 85) M. Riza, S. Tokura, M. Iwasaki, E. Yashima, A. Kishida, M. Akashi, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **33**, 1219 (1995).
- 86) K. Ishizu, M. Yamashita, A. Ichimura, *Polymer*, **38**, 5471 (1997).
- 87) K. A. Shaffer, T. A. Jones, D. A. Canelas, J. M. Desimone, S. P. Wilkinson, *Macromolecules*, **29**, 2704 (1996).
- 88) K. Ishizu, N. Tahara, *Polymer*, **37**, 2853 (1996).
- 89) S. F. Lascelles, F. Malet, R. Mayada, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Macromolecules*, **32**, 2462 (1999).
- 90) T. Senyo, Y. Atago, H. Kiang, R. Shen, K. Ito, *Polym J*, **35**, 513 (2003).
- 91) U. Yilidiz, B. Hazer, I. Capek, *Angew Makromol Chem*, **231**, 135 (1995).
U. Yilidiz, B. Hazer, *Polymer*, **41**, 539 (2000).
- 92) E. Bourgeat-Lami, A. Guyot, *Coll Polym Sci*, **275**, 716 (1997).
E. T. W. M. Schipper, O. Sindt, T. Hamaide, P. Lacroix-Desmazes, B. Müller, A. Huyot, M. J. W. A. van den Enden, F. Vidal, J. J. G. S. van Es, A. L. German, A. M. Montaya Goñi, D. C. Sherrington, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, M. Sjöberg, *Coll Polym Sci*, **276**, 402 (1998).
- 93) M. Yasuda, H. Yokoyama, H. Seki, H. Ogino, K. Ishimi, H. Ishikawa, *Macromol Theory Simul*, **10**, 54 (2001).
- 94) M. Yasuda, H. Seki, H. Yokoyama, H. Ogino, K. Ishimi, H. Ishikawa, *Macromolecules*, **34**, 3261 (2001).
- 95) P. Lacroix-Desmazes, J. Guillot, *J Polym Sci Part B Polym Phys*, **36**, 325 (1998).