高性能熱硬化性樹脂の分子設計

遠藤 剛*1・南部 洋子*2・高田十志和*3

1. は し め に

フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等て代表される熱硬化性樹脂は、構造材料、工業用接着剤として広く用いられてきた。最近、材料科学の進歩に伴い物理的、化学的に高い性能を持つ材料が要求されている。上記の汎用樹脂でもハイテクノロジーの導入によって高性能化が進んでいるのが現状である。一方、種々の機能団賦与、高性能化が有機合成をベースとする分子設計に基づいて検討され、既存の材料の欠点を補ない、更に、今までにない新規性能を備えた材料が生み出されている。将来も電子材料、宇宙材料を中心として高性能材料の要求は益々高まっていくと思われる。

本小文では、著者らの研究室で展開している重合時(硬化時)に非収縮性を示す材料設計、エポキシ樹脂の機能化、耐熱化の例を分子設計の立場で述べる。

2. 重合・硬化時に体積収縮しない熱硬化性樹脂の分子設計

2.1 重合・硬化時の体積収縮

スチレン等のヒニルモノマーやエチレンオキントのような開環性モノマーが重合する際かなり大きな収縮を伴うことはよく知られている(表1)。また、エポキシ樹脂やフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂が硬化するときにも体積収縮が起こるため、この現象は接着剤、成型材料、封止剤、精密成型材料などの材料科学の分野で大きな問題となっている。もし、重合・硬化時に体積収縮しない材料が生まれれば、これらの材料分野への応用が期待でき、その際、寸法精度の向上や反り、ひずみ、クラック、隙間発生 の低減による精密な成型、また内部応力の減少による材料強度や接着力の強化など様ざまな物性向上効果が考えられる。

重合時の体積収縮の原因は、定性的にはモノマーが重合してポリマーになる際、モノマー間の分

*1 東京工業大学資源化学研究所(〒227 横浜市長津田4259)教授 工博(写真左) 昭和44年、東京工業大学大学院修了。同年、助手。57年、助教授。61年、教授。現在に至る。専門は有機合成、高分子合成
趣味 スーパーノ

*2 東京工業大学資源化学研究所(同上)研究生 理博(写真中央) 昭和56年、東工大大学院修了。同年、東工大資源研勤務。60年、旭電化工業(株)勤務。現在に至る。専門は高分子合成、有機合成
趣味 音楽鑑賞、卓球

*3 東京工業大学資源化学研究所(同上)助教授 理博(写真右) 昭和51年、岡山大学工学部合成化学科卒業。56年、筑波大学大学院修了。60年、東京工業大学資源化学研究所助手。63年同助教授。現在に至る。専門は高分子合成、有機合成
趣味 スーパーノ実戦戦

表1 種々のモノマーの重合時の体積収縮率

モノマー	体積収縮率[%]
ビニルモノマー：	
アクリロニトリル	31.0
ビニルアセテート	20.9
スチレン	14.5
メチルメタクリレート	21.2
エチルメタクリレート	17.8
n-ブチルメタクリレート	15.0
n-ブチルメタクリレート	14.3
N-ビニルカルバゾール	7.5
ビニルピレン	6.0
環状モノマー：	
エチレンオキシド	23
プロピレンオキシド	17
スチレンオキシド	9
エピクロルヒドリン	12
エポキシ樹脂(ビスフェノール A 型)	5

子間距離が van der Waals 距離から共有結合距離へと短くなるためと理解することができる¹⁾。著者らは、開環性モノマーがビニルモノマーより体

積収縮率が小さいこと、同じビニルモノマーでは分子量の大きいモノマーほど体積収縮率が小さいことなどの知見に基づいて、下に示す三つの基本骨格、ビシクロオルトエステル(BOE)、スピロオルトエステル(SOE)、スピロオルトカーボナート(SOC)が、開環異性化重合する際体積収縮しないモノマー骨格となり得ることを、重合前後のそれらの密度変化からも明らかにした(表2)。

紙面の都合でそれぞれのモノマーの合成、重合、重合時の体積変化などについては簡単に述べ(詳細については最近の論文^{1),4)}を参照)、ここでは硬化時に収縮しない材料の考え方と分子設計について述べる。

2.2 重合時に非収縮性を示すモノマーの合成

BOE の最も簡便な合成法は、対応するトリオールとオルトエステルとのエステル交換反応であり、得られた BOE はカチオン触媒により次式のように重合する。この際、体積収縮はほとんど観測されない²⁾。

表2 重合時に非収縮性を示すモノマーと体積変化率(+：膨張，-：収縮) *1

+8.4%		+4.5%*2
+4%		+0.7%
+4.4%		+0.9%
+9.7%		-0.7%
+6.6%		0%
+19%		+0.2%

*1 カチオン(開環)重合による。

*2 ラジカル(開環)重合による。

SOEはエポキシドとラク톤の酸触媒反応により容易に合成できる。これを適当なカチオン触媒で開環異性化重合させるとポリエーテルエステ

ルが得られ³⁾、その際の体積変化はほぼ0%であり収縮はない⁴⁾。

SOC(アルキル置換)を合成するにはいくつかの方法があるが⁵⁾、対応する二分子のジオールとテトラアルキルオルトカーボナート {C(OR')₄, R=Me, Et} との酸触媒反応は簡便で収率の高い反応である⁶⁾。環員数5~7の種々のSOCを得る

ことができるが、一、二の例を除けば六員環のSOC以外では次式のような重合は効率よく進行しない⁷⁾。SOCの重合では体積は一般に膨張する。

ノルボルネン構造をもつSOC 2は、複合材料添加剤として良好な特性をもつことが最近報告された⁸⁾。著者らは、その開環重合がこれまでも信じられてきた重合と異なり、初期のSOC 2の分解とそれに続く分解分子の重合からなっていることを見いだした⁹⁾。すなわち、SOC 2がまず環状カーボナートとオキセタン誘導体に分解した後、それぞれがカチオン開環重合してポリマーを

生成したものと考えられる。しかし、この重合で得られるポリマー中にはモノマーにあったオレフィンがほとんど全て消失しており、単純な環状カーボナートやオキセタンの開環重合だけでは説明できない。現在、この詳細について検討中であるが、この結果は非収縮性モノマーの考え方にとって重要であり、これからの非収縮性材料設計に少なからぬ影響を与えるであろう。

2.3 重合・硬化時の体積収縮の制御

樹脂の硬化時の体積収縮をコントロールするには、(1)非収縮性モノマーを樹脂中に添加する、(2)非収縮性機能团を持つ樹脂を合成する、といった2つの方法が考えられる。前者は操作は簡単であるが、樹脂と非収縮性モノマーとの相溶性や共有結合性が問題となる。一方、後者では、相溶性、共有結合性は問題ないが、非収縮機能团を複数個持つ新しい樹脂の合成が必要である。後者の場合、更に2つの方法が考えられる。①二又はそれ以上の非収縮性機能团をもつ多官能型モノマーを(既存のモノマーから)直接合成し、それを硬化する方法、②ランカル重合性基を持つ非収縮性モノマーのランカル重合又は他の(汎用)モノマーとの共重合により得られる側鎖、主鎖又はクラフト鎖に非収縮性機能团を持つ高分子の重合・硬化による方法が考えられる。

2.3.1 SOCを用いるエポキシ化合物の重合時の体積収縮のコントロール 表1に示したようにエポキシ化合物もそれほど大きくはないが重合時に体積収縮を示す。膨張性モノマーであるSOCを用いて、この体積変化をコントロールする目的で、フェニルクリンルエーテル(PGE)のカチオン開環重合時の体積収縮におよぼすSOCの添加効果についてSOC 1及びSOC 3を用いて検討した。その結果、PGEとSOC 1は効率よく共重合すること及びその際の体積変化はSOC 1の組成比(仕込比)に比例していることがわかった(図1)。また、ビスフェノールA-クリンルエーテル(BGE)とSOC 1との共重合ではSOC 1ユニットを含む架橋体が収率よく得られ、共重合が確認されるとともに、SOC 1を加えないときの体積収縮(-4.2%)がSOC 1の添加(25 mol%)により大きく改善(-0.1%)されることか示され

図1 PGE及びBGEのカチオン開環重合における重合時の体積変化に及ぼすSOC 1の添加効果(150°C, 無溶媒)

た¹⁰⁾。SOC 3でも同様の結果が得られた¹⁰⁾。

2.3.2 多官能性モノマーを用いる非収縮性材料の合成 SOE構造をもつ二官能性モノマー(SOE 1, 2)がBGE並びにビスフェノールA-クリンルエーテル型エポキシ樹脂(SGE)とε-カプロラクトンからルイス酸を触媒として合成された¹¹⁾¹²⁾。特に、SGEは、それ自身の重合でも体積膨張を示した。SOE 2の重合でも4.5%の体積膨張が観測された。SGEでは硬化収縮があるため実質的には収縮と見なされたが、SOE 2はほとんど熱膨張せず、本質的に高い膨張率を示すことがわかった¹¹⁾。

同様に、クレゾールノボラク型エポキシ樹脂とε-カプロラクトンとから多官能性タイプの SOE 樹脂(SOE 3)を合成した。これらの樹脂は硬化時に非収縮性を示す。これらの樹脂の硬化条件、接着剤としての性能、その他の物理的性質に

ついてはすでに報告している¹⁾ので詳細は省略する。なお、注型硬化物の耐クラック性の向上に対するこれらの材料の添加効果については最近報告した¹²⁾。

また、シイソシアナートと BOE 構造をもつアルコールとの反応によっても二官能性 BOE モノ

マー(BOE 1)が合成され、酸触媒で重合させると収縮することなく架橋体を与えた¹³⁾。

2.3.3 ラジカル重合性基を持つ非収縮性モノマーを用いる非収縮性材料の合成 エキソメチレン基をもつ SOE 4 はラジカル(共)重合性に乏しくモノマーが限定されるが、アクリロニトリルや無水マレイン酸のような電子不足のモノマーとは共重合し交互共重合体を与える¹⁴⁾。熱潜在性カ

チオン触媒(スルホニウム塩やアンモニウム塩構造をもつモノマー)との共重合により得られる非収縮性自己架橋型ポリマー(SOE 5, BOE 2)は加熱するだけで自己架橋し、しかもその際体積収縮を示さない材料である¹⁵⁾。

SOE 構造を有するラジカル重合性の高いモノマーとして SOE 構造をエステル部分にもつ(メタ)アクリレート(SOE 8-11)が合成された¹⁶⁾。エビフロムヒトリンから容易に得られるフロモメチル SOE (SOE 6, 7)と(メタ)アクリル酸とを

DBU のような強塩基で処理する直接反応が報告された。この反応の相間移動触媒を用いる改良法が報告されている¹⁷⁾。こうして得られる SOE 8-11 はアクリル酸メチルやメタアクリル酸メチルよりも高いラジカル重合性をもつことがわかった¹⁶⁾。

また、期待どおり SOE 8-11 はスチレンやアクリロニトリルなどの汎用モノマーとよく共重合する。得られた共重合体を適当なカチオン触媒で

SOE 部分を重合させることにより収率よく架橋体が得られ、この際の体積変化は +1~3% であり、わずかな膨張が観測された¹⁸⁾。

最近著者らは、イソプレンと SOE 11 との共重合により新規なエラストマー SOE 14 を合成した¹⁹⁾。この共重合体は容易にカチオン触媒により

架橋し、収縮することなく架橋体を与えた。SOE 4 では共重合体は得られるものの、共重合効率は良くない。

二つのアリル基を有する SOC 4 の重合では、アリル基のラジカル重合性の低さのため、溶媒を用いたラジカル重合では片方のアリル基のみがビニル重合する一方、カチオン重合でも SOC 部分のみが開環重合し、いずれの重合においても可溶

性のポリマーが得られた。二つの重合法を併用することにより架橋ポリマーが合成され、その際体積はラジカル重合で収縮し、カチオン重合で膨張することがわかった²⁰⁾。

SOC 4, 5 についてチオールが付加並びにシチオールのポリ付加が試みられ、主鎖中に非収縮性

機能团をもつポリウレタン(SOC 7)及びポリスルフィド(SOC 8)が合成された²¹⁾。

得られたポリマー(SOC 7, 8)をジカルボン酸クロリドを架橋剤として処理した結果、効率よく架

橋体を得られた²¹⁾。

上述のような側鎖及び主鎖中に非収縮性機能団をもつポリマーの他に、クラフト鎖に非収縮性機能団を有するポリマーか、高分子過酸化物を用いるクラフト重合により合成された、過酸化物構造をもつメタクリラートとスチレン又はNヒニルピロリトンとの共重合体を過剰のBOE構造をも

つメタクリラート(BOE 3)存在下DMF中120°Cに加熱することにより非収縮機能団(BOE構造)をクラフト鎖にもつ高分子(BOE 4)が得られた。このポリマーも酸触媒処理により容易に架橋体を与えた²²⁾。

3. ケイ素含有エポキシ樹脂の分子設計

3.1 エポキシ樹脂の機能化

エポキシ樹脂は接着性、機械的強度、耐薬品性、電気絶縁性などに優れ、更に素材樹脂、硬化剤、変性剤などの組合せにより多様な用途に合わせた機能を持たせることができるため、従来の塗料、接着剤、電気絶縁材料としての応用分野において、より高度な機能化が進められているばかりでなく、従来にない新しい複合機能を持たせた先端材料の開発研究も盛んである。特に近年のエレクトロニクス産業の著しい発展に伴い、より高い耐光性、耐湿性、耐熱性を付与した素材、あるい

は硬化システムの開発が進められている²³⁾。著者らは有機合成の立場からエポキシ樹脂の機能化を種々検討しており²⁴⁾、まずはじめに、シリルエーテルを用いるエポキシサイトの新規開環反応を利用したシリコン含有エポキシ樹脂の合成、及びエポキシサイト重合反応への応用について述べる。

3.2 ケイ素含有エポキシ樹脂の合成

著者らはすでに、アリールシリルエーテルによるクリンシリルエーテル型のエポキシサイト類の選択的開環反応を見いだしている²⁵⁾。CsF触媒を用いることにより式(1)の反応が進行し、高収率で位置選択的な付加生成物であるシリルエーテルが得られた。

本反応では、式(2)に示すようにまず系内でシリルエーテルとCsFの反応によりフェノキシサイトイオンが生成し、これがCs⁺への配位により活性化されたエポキシサイトのβ炭素を攻撃して反

応が進行するため、Cs⁺イオンへの配位能の高いエポキシサイト類で特異的に、しかも位置選択的な付加物が得られるものと考えられる。

上述の反応はアリールシリルエーテルに特異的でアルキルシリルエーテルではほとんど反応は進行しない。すなわちいったん生成したシリルエーテルの開環能はほとんどない。このような選択性を利用して、ケイ素を側鎖あるいは主鎖に持つエ

また、両者の等モル反応ではポリ付加体が得られた。

更に、難燃性材料であるテトラフロムヒスフェノール及び耐熱性構造を持つヒスフェノールSのシシリエーテルにおいても付加反応が進行し、同様のオリコマーが得られた²⁷⁾。

一方、BAS とフタノシオールノグリノシルエ

このオリコマーは主鎖にオリコンロキサン構造と芳香族エーテル構造が交互に並んだエポキシ樹脂で硬化物の可とう性の向上、内部応力緩和などの機能が期待される。

3.3 分子量の制御されたポリグリシジルエー

触媒量のフェニルトリメチルシリルエーテル/
CsFを用い130°Cで加熱すると、*n*-フタルクリン
シリエーテルの重合が進行し、分子量分布の狭い
ポリエーテルが得られた(表3)。シリルエーテル
のモノマーに対するモル比を増すことにより更に
分子量分布の狭いオリゴマーが得られた。一方、
PhOCsによるアニオン重合ではこのような分子
量制御はみられていない。ポリマーのGPC(図

ボキンオリコマーの合成に成功した。

CsF 触媒存在下、ヒスフェノール A シンリルエーテル (BAS) に 2 倍モルの 2 官能性のエポキシ樹脂 BGE を反応させて、側鎖にノリルオキシ基を持つエポキシオリコマーが得られた (式 (3))²⁶⁾。

ーテルの反応ではモル比 1: 2 で上と同様の条件でもエポキシ基は完全に消失し、ケル体のみが得られた。

また、両末端にフェノキシ基を持つオリコンロキサンと BGE とを同様の条件で反応させ、主鎖にオリコンロキサン構造を持つエポキシオリコマーを得た(式(4))²⁷⁾。

テルの合成

前節で得られた知見をもとにして、シリルエーテル/CsFを触媒とする *n*-フチルクリンシリルエーテルの重合反応を検討した(式(5))²⁸⁾。

2)は高い単分散性を示し、その数平均分子量(M_n)は収率の増加につれて直線的に増加し、ノリルエーテル1分子当たり分子量の揃った1ポリマー鎖が得られる場合の計算値と良く対応している。

このようにシリルエーテルを開始剤とし、CsFを触媒とする新しい熱潜在性の重合系が見いだされた。

表3 *n*-フタルグリンシルエーテルの重合

触媒 (モル%)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	変換率 (%)	$\bar{M}_n$ (計算値)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PhOSiMe ₃ /CsF (2/1)	130	15	82	5310(5490)	1.17
PhOSiMe ₃ /CsF (10/1)	130	30	60	1040(940)	1.13
PhOCs (2)	130	30	100	5330(6590)	1.30
PhOCs (10)	130	30	100	2990(1390)	1.39
BF ₃ OEt ₂ (2)	2	60	64	1010(4210)	1.65

図2 *n*-フタルグリンシルエーテルの重合：GPC 曲線 (115°C, PhOSiMe₃/CsF (2/2モル%))

4. 耐熱構造をもつエポキシ樹脂及び硬化剤の分子設計

エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の電気・電子用

材料、航空宇宙用材料への適用が進むにつれて、その耐熱性の向上が必須課題となってきた。樹脂の耐熱性を向上させる方法としては、樹脂及び硬化剤の多官能化、もしくはイミド、イソシアヌレート、オキサゾリドン等の耐熱骨格の導入が検討されている²³⁾。著者らも最近いくつかの耐熱骨格を持つエポキシ樹脂及び硬化剤を設計し、新しい耐熱性樹脂の開発を行っている。

4.1 アラミド型エポキシ樹脂の合成

全芳香族ポリアミド(アラミド)は高い耐熱・難燃性を示し、耐熱繊維、高強度複合材料として期待されている。剛直な分子鎖と分子間水素結合がこのような物性発現に寄与しているようである。

著者らはいくつかの芳香族アミド構造をもつエポキシ樹脂を合成し、ジシアンジアミド系硬化剤による硬化物の熱特性を評価した(式(5), (6))²⁹⁾。

メタ型エポキシ樹脂(MAE)は、樹脂 GBA との 1:1 混合系で硬化させると MAE 単独硬化物に近い耐熱性(T_g : 155°C)が得られた。また 500°C まで加熱した時(TGA: 10°C/分)の重量減少はアミド型ではいずれの樹脂も 50% 弱にとどまり、樹脂 GBA の 90% 減少に比較して高い熱安定性が認められた。更にこれらの樹脂の耐水性、電気的特性

なども評価し、良好な結果が得られた³⁰⁾。

4.2 トリアリールイソシアヌレート誘導体の合成

芳香族イソシアヌレート構造はポリウレタンに高い耐熱性と難燃性を付与することが知られているが、機能団を持つ低分子芳香族イソシアヌレート誘導体の合成例は少ない。著者らはその機能性

表4 種々の触媒によるフェニルイソシアナートの三量化

触媒*	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	三量体(二量体) (%)
CsF	室温	20	80.2(8.8)
CsF	130	5* ²	90.5
Bu ₄ NF (THF)	室温	5* ²	98.8
KF	室温	20	1.4
Bu ₄ NCl	室温	20	0

*¹ 触媒: 2 モル% *² 1 分で反応終了

に着目し, まず反応性基を持つ芳香族イソシアナートの選択的三量化触媒を検討し, 更に機能団を持つ新しいイソシアヌレート誘導体の合成と, 耐

熱性熱硬化性樹脂への応用を検討している。

耐熱骨格としてイソシアヌレート構造を持つエポキシ樹脂トリグリシジルイソシアヌレート(TGI)は, 高い機械的, 熱的及び電気的特性を持つ硬化物を与え, 広く利用されている。しかしTGIはポットライフが短く, また他の樹脂との相溶性が低いために硬化剤及び硬化方法にかなりの制約を受けざるをえない。これらの欠点を補い, しかもより優れた耐熱性が期待できるトリアリールイソシアヌレート構造をもつ新規エポキシ樹脂を合成し(式(7)), 硬化物の耐熱性を検討した³¹⁾。

ここで得られた3官能性エポキシ樹脂(TGPI)は多くの有機溶媒によく溶け, しかも汎用のビスA型エポキシ樹脂BGEとの相溶性も高いものであった。この樹脂を, BGEとの1:1混合系でジアミノジフェニルを用いて硬化させた結果, BGEの単独硬化物(T_g : 177°C)に比べ高い耐熱性(T_g : 247°C)を示した。一方, アリル基を持つ合成中間体TAPIもラジカル反応性基を持つ三官能性耐熱性架橋剤としての応用が期待できる。更にTAPIはクライゼン転位により高収率でアリル基と水酸基を持つ誘導体に変換される³²⁾。

芳香族イソシアナートの三量化反応はポリウレタン合成においても重要であり, 数多くの触媒が検討されている。

著者らは種々の触媒を用いてフェニルイソシアナートの三量化によるトリフェニルイソシアヌレート生成反応を検討しており, フッ化物塩のなかでも可溶性のBu₄NFが高活性を示すことを見出した(表4)³³⁾。

これらの触媒はウレタン生成にも高活性を示し, イソシアヌレート構造を含むポリウレタン合成への応用が期待されるものである。

また本触媒系で反応性基を持つ芳香族イソシアナートの選択的三量化が進行し(式(8)), 高い収率で種々の反応性置換基を持つ新しい芳香族イソシアヌレート誘導体(TXPI)が合成された。更にTXPI (X=OSiMe₃: COOSiMe₃)の加水分解により, OH基, COOH基を持つ誘導体を得られた³²⁾。これらの反応性基をもつアリールイソシアヌレート誘導体は, 硬化剤あるいは架橋剤として, エポキシ樹脂, ポリウレタン, ポリエーテル, ポリエステル等への耐熱性・耐薬品性・難燃性の付与が可能と考えられ, その有用性が期待できる。

文 献

- 1) 遠藤 剛: 熱硬化性樹脂, 5(2), 30 (1984)
- 2) 遠藤 剛: 高分子加工, 33, 222 (1984)
- 3) Bodenbenner, K.: *Ann.*, 625, 183 (1959)
- 4) Bailey, W. J., Sun, R. L., Katsuki, H., Endo, T.: *Ring-Opening Polymerization*, Saegusa, T., Goethals, E. Ed., ACS Symp. Ser. 59, Am. Chem. Soc., Washington D. C. (1977), p. 38
- 5) 遠藤 剛, 高田十志和: 反応性モノマーの新展開, CMC (1988), 東京, p. 174; 石油学会誌, 32, 237 (1989)
- 6) Endo, T., Okawara, M.: *Synthesis*, 837 (1984)
- 7) Sakai, S., Fujinami, T., Sakurai, S.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 11, 631 (1973); Fujinami, T., Tsuji, H., Sakai, S.: *Polym. J.*, 9, 553 (1977); Takata, T., Endo, T.: *Macromolecules*, 21, 900 (1988)
- 8) Piggott, M. R., Phshnov, T.: *Am. Chem. Soc. Polym. Mat. Prepr.*, 54, 18 (1986); *Chem. & Eng. News*, May 12, p. 21 (1986); Lam, S. M. Y., Piggott, M. R.: *33rd Int. SAMPE Symp.*, 736 (1988)
- 9) Takata, T., Amachi, K., Kitazawa, K., Endo, T.: *Macromolecules*, 22, 3188 (1989)
- 10) 高田十志和, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 37, 241, 1559 (1988)
- 11) 北村直也, 高田十志和, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 38, 277 (1989)
- 12) 渡辺 誠, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 37, 801 (1988)
- 13) Endo, T., Okawara, T., Bailey, W. J.: *Polym. J.*, 14, 927 (1982)
- 14) Fukuda, H., Hirota, M., Endo, T., Okawara, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 2935 (1982); 遠藤 剛, Mai, S., 大河原信: 高分子学会予稿集, 30, 49 (1981)
- 15) Tagoshi, H., Endo, T.: *J. Polym. Sci., Part C*, 26, 77 (1988); Uno, H., Takata, T., Endo, T.: *J. Polym. Sci., Part A*, 27, 1675 (1989); *Macromolecules*, 22, 2502 (1989)
- 16) Endo, T., Kitamura, N., Takata, T., Nishikubo, T.: *J. Polym. Sci., Part C*, 26, 517 (1988)
- 17) Isobe, N., Nishikubo, T., Tagoshi, H., Endo, T.: *Makromol. Chem.*, 189, 287 (1988)
- 18) Kitamura, N., Takata, T., Endo, T., Nishikubo, T.: *J. Polym. Sci., Part A*, 投稿中; 高分子学会予稿集, 36, 503 (1987)
- 19) Igarashi, M., Takata, T., Endo, T.: *Macromolecules*, 投稿中; 高分子学会予稿集, 38, 218 (1989)
- 20) Endo, T., Maruoka, S., Yokozawa, T.: *Macromolecules*, 20, 2690 (1987); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 25, 2925 (1987)
- 21) Tagoshi, H., Endo, T.: *Chem. Lett.*, 2363 (1987); *Macromolecules*, 22, 3834 (1989)
- 22) 増田 司, 高田十志和, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 36, 502 (1987); 日本化学会第54春季年会講演予稿集, 1586 (1987)
- 23) 南部洋子, 遠藤 剛: 日接協誌, 24, 56 (1988)
- 24) 南部洋子, 遠藤 剛: 日接協誌, 25, 414 (1989)
- 25) Nambu, Y., Endo, T.: *Tetrahedron Lett.*, 31(12), 1723 (1990)
- 26) 南部洋子, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 37, 268 (1988)
- 27) 南部洋子, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 37, 1514 (1988)
- 28) 南部洋子, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 38, 274 (1989); 39, III-4-12 (1990)
- 29) 阿部恵示, 南部洋子, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 38, 448 (1989)
- 30) 阿部恵示, 南部洋子, 遠藤 剛: 高分子学会予稿集, 38, 2184 (1989)
- 31) 阿部恵示, 南部洋子, 遠藤 剛: 日化第57春季年会講演予稿集Ⅱ, p. 1149 (1988)
- 32) 南部洋子, 遠藤 剛: 日化第59春季年会講演予稿集Ⅱ, p. 1540 (1990)
- 33) 南部洋子, 遠藤 剛: 日化第59春季年会講演予稿集Ⅱ, p. 1539 (1990)

×

×

×

×

×