超臨界二酸化炭素を媒体とする高分子合成

寺 境 光 俊*

Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide

Mitsutoshi JIKEI (Department of Material-process Engineering & Applied Chemistry for Environments, Akita University)

Supercritical carbon dioxide deserves much attention as a sustainable solvent, potentially alternative to volatile organic solvents. It has been reported that numerous polymerizations can be carried out in supercritical carbon dioxide, despite of the limited solubility of polymeric materials. The article reviews the polymerizations in supercritical carbon dioxide which are classified into three categories: 1) chain-growth polymerizations; 2) step-growth polymerizations; 3) copolymerizations with carbon dioxide in supercritical carbon dioxide. It turned out that many radical polymerizations can be carried out in supercritical carbon dioxide with or without surfactants. Melt-polycondensations are also applicable in supercritical carbon dioxide. Carbon dioxide plays a role not only as a solvent but also as a reactive monomer in some polymerization reactions.

Key Words : Supercritical carbon dioxide, Chain-growth polymerization, Step-growth polymerization, Solubility, Surfactant

1. は じ め に

超臨界二酸化炭素は多くの有機化合物を溶かすことができるため、既存の揮発性有機溶剤に置き換わる可能性を秘めた新しい反応媒体として注目を集めている。1992年にDeSimoneらが超臨界二酸化炭素中でのフッ素化アクリレートのラジカル重合を報告して以来¹⁾、多くの重合反応が二酸化炭素中で進行することが報告されている。Fig. 1に高分子の超臨界/液体二酸化炭素に対する溶解性の分類を示す。二酸化炭素は無極性でごく弱いルイス酸性を示す溶媒であり、多くの炭化水素系高分子は二酸化炭素に溶解しない(CO₂-phobic)。近年の研究で、アモルファスフッ素系高分子、シロキサン系高分子、脂肪族カーボネート共重合体が超臨界二酸化炭素に可溶であること(CO₂-philic)が明らかとなってきた。重合反応ではモノマーおよびポリマ

ーがともに二酸化炭素可溶である方が二酸化炭素中の重合で高分子量体が得られやすい。一方、一部の連鎖重合系では沈殿生成後も重合は十分な速度で進行し、高分子量重合体が得られる。本稿では超臨界二酸化炭素を不活性反応媒体とした連鎖重合系、逐次重合系、更には超臨界二酸化炭素が反応性モノマーとしての役割も果たす新しい重合系に分類し、代表的重合例を紹介する。すでに優れた総説が発表されているので併せて参照されたい²⁻⁴⁾。

2. 連 鎖 重 合

2.1 ラジカル重合

これまで最も精力的に研究され、かつ、成功例が多いのが超臨界二酸化炭素中でのラジカル重合である。そもそもラジカル重合における溶媒の主な役割は反応により生成する重合熱を効率よく分散させることであり、活性種ラジカルに対して不活性であることが望ましい。この点で二酸化

Fig. 1 Classification of the solubility of polymers in supercritical carbon dioxide.

*秋田大学工学資源学部環境物質工学科 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1)助教授、博士(工学)。平成5年、早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻修了。専門は、高分子化学。日本化学会、平成16年度東北支部幹事。高分子学会、東北支部幹事。

炭素はラジカルに引き抜かれる可能性をもった水素原子をもたないため、超臨界二酸化炭素中でのラジカル重合では溶媒が関連した連鎖移動反応が無視できる。ここでは重合をフッ素系モノマーと炭化水素系モノマーに分け、モノマー、ポリマーの超臨界二酸化炭素に対する溶解性に着目しながら解説する。

2.1.1 フッ素系モノマーの重合 DeSimoneらは1992年にフッ素化アクリル酸モノマーのラジカル重合が超臨界二酸化炭素中で効率よく進行することを報告した(scheme 1)¹⁾。生成するアモルファスフッ素化ポリマーは超臨界二酸化炭素に可溶であり、重合は均一溶液で進行する。フッ素系ポリマーはフロン系、代替フロン系溶媒にしか溶けないので、二酸化炭素を溶媒とした反応プロセスは環境的にも有利である。

工業的に重要なポリテトラフルオロエチレン(テフロン)の原料となるテトラフルオロエチレンは爆発性をもつ危険なモノマーであるが、二酸化炭素と混合すると安全に貯蔵および取扱可能となる。この混合物を出発原料とし、開始剤を添加して水との二相系で重合することにより高分子量のポリテトラフルオロエチレンが合成できる(scheme 2)⁵⁾。ポリテトラフルオロエチレンは超臨界二酸化炭素に不溶なので重合中に沈殿が生成するものの、十分なかはん条件下では収率、分子量とも高くなる。Dupont社(米国)によりこの反応プロセスを用いたパイロットプラントが稼働している。

2.1.2 炭化水素系モノマーの重合 多数の炭化水素系ビニルモノマー、重合開始剤は二酸化炭素に可溶であるが、生成重合体のほとんどは不溶である。AIBNを開始剤としたアクリル酸の重合は超臨界二酸化炭素中で沈殿が生成しながら進行し、十分分子量の高いポリマーが生成する(scheme 3)⁶⁾。一方、メタクリル酸メチルの重合に界面活性剤(または分散安定剤)を添加して超臨界二酸化炭素中で行うと収率、分子量とも大幅に向上することが見いだされた(scheme 4)⁷⁾。生成重合体は球状微粒子(1-3 μm)とし

て得られ、粒径分布も狭いことが報告された。これは超臨界二酸化炭素中における炭化水素系モノマーの分散重合に対する最初の成功例である。その後種々の炭化水素系モノマーの超臨界二酸化炭素中での分散重合が報告された。

重合可能な炭化水素系モノマーと界面活性剤(乳化重合系も含む)の一部をそれぞれFig. 2, 3に示す⁸⁻¹⁹⁾。モノマーとしてはメタクリレート系、スチレンなどのほか、アクリロニトリル、アクリルアミド、ビニルピロリドンなどの重合も報告された。ジビニルベンゼン、ビス/トリスメタクリレートなど架橋性重合体を与えるモノマーの重合も可能である。メチルメタクリレートの重合では、フッ素系配位子と銅触媒を用いた分子量を制御した重合例(Atom Transfer Radical Polymerization)も報告された²⁰⁾。CooperらはAIBNを開始剤とした超臨界二酸化炭素中での架橋ポリスチレン、架橋ポリメチルメタクリレートの合成について報告した^{21, 22)}。界面活性剤を添加せずにモノマー濃度を高くして架橋ポリメタクリレートの合成を行うと、反応容器の形をそのまま保持した多孔質架橋重合体(Monolithic Porous Polymer)が得られることが見いだされた²²⁾。

超臨界二酸化炭素中の分散重合に対する界面活性剤(分散安定剤)は、二酸化炭素に可溶性であり、かつ、生成す

Fig. 2 Vinyl monomers employed for radical polymerization in supercritical carbon dioxide.

Fig. 3 Surfactants reported for dispersion or emulsion polymerization in supercritical carbon dioxide.

るポリマー粒子に吸着性である，または化学的にグラフト化される必要がある．フッ素化ポリアクリレート (Poly-FOA) のほか，フッ素鎖をもつモノマーと炭化水素モノマーのブロック/ランダム共重合体，シロキサン鎖をもつ共重合体，更には極性基をもつフッ素化ポリエーテルオリゴマーなどが挙げられる．また，シロキサン鎖，フッ素鎖などをもつモノマーを共重成分として重合系に添加することで，重合中に生成する共重合体をそのまま界面活性剤として用いる方法も有効なことが多い．モノマーと界面活性剤の組み合わせは超臨界二酸化炭素中での分散重合の成否に大きな影響を与えるので重要である．

2.2 その他の連鎖重合

遷移金属錯体触媒を用いた超臨界二酸化炭素中での重合が報告されている．Kennedyらは塩化メチルを少量添加した超臨界二酸化炭素中でのルイス酸触媒を用いたイソブチレンのカチオン重合について報告した (scheme 5)²³⁾．生成重合体の数平均分子量は最高2500であるが，同じ条件下でヘキサン中で作製された重合体より明らかに大き

い．DeSimoneらは超臨界二酸化炭素中でのビニルエーテル，環状エーテルのカチオン重合について報告した (scheme 6)²⁴⁾．イソブチルビニルエーテルの重合では二酸化炭素中均一状態から重合するものの，生成重合体が二酸化炭素に不溶であるため重合中にポリマーの析出が観察された．一方，フッ素化スルホンアミドをもつモノマー，およびポリマーは超臨界二酸化炭素に可溶であるため重合は均一系で進行した．このポリマーの分子量分布は重合中に沈殿が生成するポリイソブチルビニルエーテルより小さくなった．同様のフッ素鎖導入による溶解性，分子量，分子量分布の改善はビニルエーテルのカチオン重合でも観察された．フッ素鎖をもつオキセタンの開環カチオン重合で数平均分子量2万，分子量分布 (Mw/Mn) 2.0のポリマーが高収率で得られている．

DeSimoneらは超臨界二酸化炭素中でのノルボルネンの開環メタセシス重合について報告した (scheme 7)^{25, 26)}．ポリノルボルネンは二酸化炭素に不溶であるため重合進行に伴ってポリマーは析出するが，数平均分子量で 10^4 – 10^5 程度の重合体を得られる．ここで使用したルテニウム触媒は超臨界二酸化炭素に不溶であるが，重合系に少量のメタノールを添加すると超臨界二酸化炭素に可溶となり，重合が均一状態から開始できる．メタノール添加は生成重合体の立体規則性にも大きな影響を与える．超臨界二酸化炭素中で得られた重合体は主にシスビニレン骨格をもつが，メタノール添加によりトランスビニレン骨格比率が増大することが見いだされた．

Leitnerらは超臨界/液体二酸化炭素中でのロジウム錯体触媒を用いたフェニルアセチレンの重合について報告した (scheme 8)²⁷⁾．触媒であるロジウム錯体は二酸化炭素に不溶であるが，効率よくフェニルアセチレンの重合を開始することができ，重合がTHF，ヘキサンなどの有機溶媒中より速く進行することが見いだされた．超臨界二酸化炭素に可溶な配位子 (4-H²F⁶-TPP) を添加すると触媒も可溶

Fig. 4 Possible structure for poly (phenyl acetylene)

となり、重合を均一系から開始できる。生成重合体の立体構造 (Fig. 4 cis-transoidal および cis-cisoidal) は cis-cisoidal 骨格を多くもち、ヘキサン中で得られた重合体と同様である。配位子 $4\text{-H}^2\text{F}^6\text{-TPP}$ を添加すると cis-transoidal が主骨格となることが報告された。

最近、超臨界二酸化炭素中での α -オレフィン類の重合が可能であることが報告された²⁸⁾。1-ヘキセンの重合をジイミン型パラジウム錯体存在下、超臨界二酸化炭素中で行うと、塩化メチレン中とほぼ同等の分子量、分子量分布をもつポリマーが単離された。生成重合体は超臨界二酸化炭素に溶けないので重合は不均一系 (沈殿重合) で進行する。

3. 逐次重合

逐次重合系で高重合度のポリマーを合成するためには官能基のモルバランスを正確に 1 : 1 とし、かつ、反応率を高くすることが必要である。ほとんどの炭化水素系高分子は超臨界二酸化炭素に溶けないため、重合進行に伴う析出による反応停止を抑制することが最も重要な問題となる。超臨界二酸化炭素中での加熱溶融重縮合、自己縮合型の重合反応が報告されている。

3.1 加熱溶融重縮合

ビスフェノール A 型ポリカーボネートは力学、光学特性に優れた重要なエンジニアリングプラスチックの一つである。現在では大部分のポリカーボネートは人体にきわめて有害なホスゲン为原料の一つとして生産されているが、これに変わる方法として、エステル交換反応を利用する重合法が知られている。DeSimone らは超臨界二酸化炭素抽出を利用したビスフェノール A とジフェニルカーボネートのエステル交換反応について報告した (scheme 9)²⁹⁻³¹⁾。脱離分子となるフェノールが超臨界二酸化炭素に可溶であり、また、重合中にポリカーボネート溶融相が二酸化炭素により膨潤するため、効率の良いエステル交換反応が期待できる。実際、超臨界二酸化炭素抽出を利用して、不活性

scheme 9

ガス (アルゴン) 気流下での抽出よりも分子量の高い重合体が単離された (10^4 程度)²⁹⁾。また、二酸化炭素がビスフェノール A 型ポリカーボネートの結晶化を促進することを利用して、低分子量プレポリマーの結晶を用いた固相重合も報告されている^{30, 31)}。

このほか超臨界二酸化炭素中での加熱溶融重縮合として、エステル交換反応によるポリエチレンテレフタレート³²⁾、ナイロン塩の加熱溶融重縮合による脂肪族ポリアミドの合成³³⁾ が報告されている。ポリエチレンテレフタレートの場合、高真空系を用いて得られた重合体より重合度が低かった。これは脱離分子 (エチレングリコール) の超臨界二酸化炭素に対する溶解性が低いためと考えられる。脂肪族一級アミンは二酸化炭素と反応することが知られているが、ナイロン塩にすればこの副反応を抑制できる。ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸から得られる塩の加熱溶融重縮合からナイロン 66 が合成された。二酸化炭素を導入すると塩の溶融温度が約 40°C 低くなることが観察されており、より低温での重合進行が期待できる。

3.2 酸化重合

2,6-ジメチルフェノールの酸化重合によるポリフェニレンオキシド樹脂の合成は通常、トルエンなどの有機溶媒中で行われている。DeSimone らは超臨界二酸化炭素中での 2,6-ジメチルフェノールの酸化重合について報告した (scheme 10)³⁴⁾。界面活性剤を添加せずに重合するとすぐにポリマーの析出がおこり、収率、分子量ともに低くとどまる。一方、ポリスチレン-フッ素化ポリアクリレートブロック共重合体を界面活性剤として用いると収率、分子量とも大幅に向上した。ポリスチレンとポリフェニレンオキシドは相溶性であるため、このブロック共重合体はポリスチレン鎖が成長ポリマー粒子に、フッ素鎖が二酸化炭素に親和性をもつ両親媒性分子として機能したと考えられる。

scheme 10

ルイス酸触媒を用いた超臨界二酸化炭素中でのポリピロール³⁵⁾、ポリチオフェン³⁶⁾ の合成が報告されている (scheme 11)。Armes らはカルボキシ基をもつピロールの脱カルボン酸化させ、ルイス酸を加える二段階重合法を超臨界二酸化炭素中で行った。カルボキシピロール、塩化鉄は二酸化炭素には溶けにくい、ピロール、トリフルオロメタンスルホン酸鉄はよく溶ける。トリフルオロメタンスルホン酸鉄を用いた方が重合収率が向上した (87%)。一方、伝導度は 10^{-2}S/cm 程度であり、触媒の影響をほとんど受けていなかった。電子顕微鏡写真 (SEM) から、超臨界二酸化炭素中で作製したポリピロールは繊維状であり、水中で作製したポリピロール膜 (粒状) とは大きく異なるモ

ルホロジーをもつことが示された。同様反応条件下での超臨界フルオロホルム中でのピロールの重合もあわせて報告されている³⁵⁾。

scheme 11

トリフルオロメタンスルホン酸鉄を触媒とした超臨界二酸化炭素中でのアルキル置換ピチオフェンの酸化重合も報告されている³⁶⁾。生成重合体の分子量と導電性はニトロベンゼン中で作製された置換ポリチオフェンとほぼ同等であるが、分子量分布は大きくなった(Mw/Mn=4.7)。超臨界二酸化炭素に対する生成ポリチオフェンの低い溶解性が影響したと考えられる。架橋ポリスチレン存在下でアルキル置換ピチオフェンの重合を行い、 10^{-4} S/cmの伝導率をもつ架橋ポリスチレン-ポリチオフェン複合体が得られている。

最近、アセトニトリル、支持電解質を添加した超臨界二酸化炭素中でのピロール、アニリンの電解重合が報告された³⁷⁾。ピロールの重合で得られた膜の導電性は4.4S/cmで通常の溶媒を使用して得られたポリピロール膜と同等である。得られた膜表面の電子顕微鏡(SEM)では小さな粒(0.3-0.5 μ m)が観察され、有機溶媒中で作製された膜(波状)のモルホロジーは大きく異なる。触媒酸化重合の例でも観察されているように、超臨界二酸化炭素中で作製した導電性高分子のモルホロジーは有機溶媒/水中で得られた膜とは大きく異なるようである。

3.3 架橋性高分子の合成

架橋性高分子を超臨界二酸化炭素中で作製すると圧力は大気圧下にもどすだけで溶媒成分を取り除くことができる。更に二酸化炭素の界面張力は有機溶媒、水に比べて無視できるほど小さいので、溶媒除去時の収縮を抑制でき、多孔質体の作製に有利である。架橋ポリスチレンの作製については2.1項で述べた。ここでは重縮合反応による架橋高分子の合成について解説する。

超臨界二酸化炭素中でのゾルーゲル反応によるシリカ多孔質体(エアロゲル)の作製が報告されている(scheme 12)³⁸⁾。アルコキシシランの加水分解には通常水が必要であるが、超臨界二酸化炭素に対する水の溶解性は低い。これを克服するためギ酸を用いた無水ゾルーゲル反応が用いられた。テトラメトキシシラン、1,4-ビス(トリエトキシ

scheme 12

シリル)ベンゼンのゾルーゲル反応は速やかに進行し、表面積200-590m²/g、空孔径24-121Åのシリカ多孔質体が得られている。テトラエトキシシランでは12時間でもゲルは形成されず、加水分解に対する反応性が低いためと考察されている。1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンを用いたとき、超臨界二酸化炭素中で作製したエアロゲルはアルコール中でゲル化させた試料より表面積が大きく(約30倍)空孔径が小さくなった(約半分)。

フェノール樹脂オリゴマー(ノボラック)のフルフルールによる架橋反応を高圧二酸化炭素中で行い、架橋微粒子、エアロゲルを作製する研究例がある^{39, 40)}。二酸化炭素に親和性をもつポリジメチルシロキサンを添加すると球状微粒子が生成することが報告された。反応時には架橋微粒子成分のほか、多量のヘプチルアルコールを添加されているが、二酸化炭素に対する共溶媒としての効果は議論されていない。

4. 二酸化炭素をモノマーとした重合反応

二酸化炭素をモノマー成分として用いた重合反応は脂肪族ポリカーボネートをはじめとして古くから研究されてきた。ここでは特に二酸化炭素の臨界点以上で行われた重合について焦点を絞る。

Beckmanらはアルミニウム触媒を使ったプロピレンオキシドの重合を超臨界二酸化炭素中で行い、得られたポリエーテルカーボネートが超臨界二酸化炭素に可溶であることを見いだした(Fig. 5)⁴¹⁾。立体的に込み合ったアルミニウム触媒を用いて環状プロピレンカーボネートの生成を抑制している。得られた共重合体(カーボネート15.4mol%)の曇り点圧力はフッ素鎖をもつポリエーテルより小さく、この共重合体が超臨界二酸化炭素に高い溶解性をもつことが示された。超臨界二酸化炭素に可溶なポリマーとして、高度に柔らかく自由体積の大きなセグメントとルイス塩基性をもつセグメントを結合させた共重合体が有効であると述べられている。

Ikariyaらは超臨界二酸化炭素中でのアジリジンと二酸化炭素からのポリウレタン共重合体の合成について報告した(scheme 13)⁴²⁾。この反応自体はすでに報告があるものの、ウレタン含量が3割以下と低いものであった。超臨界

Fig. 5 Structure of CO₂-philic poly(ether-carbonate) copolymer.

scheme 13

二酸化炭素中で重合を行うと収率は最高30%程度と低いものの十分分子量が高く ($M_w=10^3-10^5$), かつ, ウレタン含量が多い ($n = 0.47-0.62$) 共重合体が生成した。モノマーは二酸化炭素に可溶であるがポリマーは溶けないので重合進行に伴って沈殿が生成する。少量のジメチルアセトアミド (DMAc 3.6%) を添加すると重合が均一系で進行し, 収率, ウレタン含量ともにわずかに向上した。生成重合体は低温域で水に可溶, 温度上昇に伴い析出する, 可逆的な LCST (lower critical solution temperature) 挙動を示すことが報告されている。

5. まとめと展望

1990年代以降, 様々な重合反応が超臨界二酸化炭素中で実施可能であることが報告されてきた。二酸化炭素は不燃性で人体に無害であるため, 既存の有機溶媒に置き換えることができれば, 環境に優しい反応プロセスを開発することが可能となる。また, Beckmanらの研究で炭化水素系高分子でもうまく骨格をデザインすれば高分子が超臨界二酸化炭素中に可溶となることが示された。一方で, 超臨界二酸化炭素を使用するためには高圧反応システムが必要であること, 二酸化炭素に可溶な高分子はまだごく一部に限られていることなどの欠点もある。今後は超臨界二酸化炭素中でのみ達成可能な重合, 特異的挙動を示す重合系, 反応プロセスと結びつけた重合系などが有望であると考えられる。

引用文献

- 1) DeSimone, J.M., Guan, Z., Eisbernd, C.S.: *Science*, **257**, 945 (1992)
- 2) Shaffer, K.A., DeSimone, J.M.: *Trends in Polym. Sci.*, **3**, 146 (1995)
- 3) Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L., DeSimone, J.M.: *Chem. Rev.*, **99**, 543 (1999)
- 4) Beckman, E.J.: *J. Supercritical Fluids*, **28**, 121 (2004)
- 5) Romack, T.J., Kipp, B.E., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **28**, 8432 (1995)
- 6) Romack, T.J., Maury, E.E., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **28**, 912 (1995)
- 7) DeSimone, J.M., Maury, E.E., Menciloglu, Y.Z., McClain, J.B., Romack, T.J., Combes, J.R.: *Science*, **265**, 356 (1994)
- 8) Hsiao, Y.-L., Maury, E.E., DeSimone, J.M., Mawson, S., Johnston, K.P.: *Macromolecules*, **28**, 8159 (1995)
- 9) Canelas, D.A., Betts, D.E., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **29**, 2818 (1996)
- 10) Shaffer, K.A., Jones, T.A., Canelas, D.A., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **29**, 2704 (1996)
- 11) Shiho, H., DeSimone, J.M.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2429 (1999)
- 12) Shiho, H., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **33**, 1565 (2000)
- 13) Carson, T., Lizotte, J., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **33**, 1917 (2000)
- 14) Shiho, H., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **34**, 1198 (2001)
- 15) Giles, M.R., O'Connor, S.J., Hay, J.N., Winder, R.J., Howdle, S.M.: *Macromolecules*, **33**, 1996 (2000)
- 16) Lepilleur, C., Beckman, E.J.: *Macromolecules*, **30**, 745 (1997)
- 17) Beuermann, S., Buback, M., Schmaltz, C.: *Macromolecules*, **31**, 8069 (1998)
- 18) Christian, P., Howdle, S.M., Irvin, D.J.: *Macromolecules*, **33**, 237 (2000)
- 19) Wang, W., Naylor, A., Howdle, S.M.: *Macromolecules*, **36**, 5424 (2003)
- 20) Xia, J., Johnson, T., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **32**, 4802 (1999)
- 21) Cooper, A.I., Hems, W.P., Holmes, A.B.: *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 353 (1998)
- 22) Cooper, A.I., Holmes, A.B.: *Adv. Mater.*, **11**, 1270 (1999)
- 23) Pernecker, T., Kenedy, J.P.: *Polym. Bull.*, **32**, 537 (1994)
- 24) Clark, M.R., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **28**, 3002 (1995)
- 25) Mistele, C.D., Thorp, H.H., DeSimone, J.M.: *J. Macromol. Sci. Part A, Pure Appl. Chem.*, **A33**, 953 (1996)
- 26) Hamilton, J.G., Rooney, J.J., DeSimone, J.M., Mistele, C.: *Macromolecules*, **31**, 4387 (1998)
- 27) Hori, H., Six, C., Leitner, W.: *Macromolecules*, **32**, 3178 (1999)
- 28) Vries, T.J.de, Duchateau, R., Vorstman, M.A.G., Keurentjes, J.T.F.: *Chem. Commun.*, 263 (2000)
- 29) Gross, S.M., Givens, R.D., Jikei, M., Royer, J.R., Khan, S., DeSimone, J.M., Odell, P.G., Hamer, G.K.: *Macromolecules*, **31**, 9090 (1998)
- 30) Gross, S.M., Roberts, G.W., Kiserow, D.J., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **34**, 3916 (2001)
- 31) Shi, C., DeSimone, J.M., Kiserow, D.J., Roberts, G.W.: *Macromolecules*, **34**, 7744 (2001)
- 32) Burke, A.L.C., Maier, G., DeSimone, J.M.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, 248 (1996)
- 33) Givens, R.D., Jikei, M., DeSimone, J.M.: *Polym. Prepr.*, **38**, 468 (1997)
- 34) Kapellen, K.K., Mistele, C.D., DeSimone, J.M.: *Macromolecules*, **29**, 495 (1996)
- 35) Kerton, F.M., Lawless, G.A., Armes, S.P.: *J. Mater. Chem.*, **7**, 1965 (1997)
- 36) Abbett, K.F., Teja, A.S., Kowalik, J., Tolbert, L.: *Macromolecules*, **36**, 3015 (2003)
- 37) Anderson, P.E., Badlani, R.N., Mayer, J., Mabrouk, P.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10284 (2002)
- 38) Loy, D.A., Russick, E.M., Yamanaka, S.A., Baugher, B.M.: *Chem. Mater.*, **9**, 2264 (1997)
- 39) Lee, K.-N., Lee, H.-J., Kim, J.-H.: *J. Supercritical Fluids*, **17**, 73 (2000)
- 40) Lee, K.-N., Lee, H.-J., Kim, J.-H.: *J. Dispersion Sci. Tech.*, **22**, 79 (2001)
- 41) Sarbu, R., Styranec, T., Beckman, E.J.: *Nature*, **405**, 165 (2000)
- 42) Ihata, O., Kayaki, Y., Ikariya, T.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 717 (2004)

*

*

*

*

*