高分子科学 最近の進歩

重縮合・重付加

緒方 直哉

Naoya Ogata, 上智大学 理工学部

最近の重縮合、重付加反応の進歩については、すでに本誌の昭和53年10月号で取り上げられ¹⁾，“縮合系高分子の新展開”と題する特集記事が組まれて、縮合系高分子の現況、合成反応の新しい動向、構造と物性の関連、さらには機能性材料としての応用についての詳細な紹介がなされた。またナイロン6の合成に関するこれまでの研究をまとめた総説²⁾、Kevlarをはじめとする新しい繊維の動向についてのシンポジウム³⁾、あるいはナイロン以降のポリアミドの合成についての解説⁴⁾も発表されているので、全般的な動向についてはこれらを参照されたい。ここではこれらの文献との重複を避けるため、視点を変えて既存の縮合系、重付加系高分子の改質あるいは改良を合成反応的に行なう場合についての1978年での研究を主に述べることにする。

重縮合、重付加反応はこれまでに主に繊維、耐熱性樹脂を対象として研究が進められてきたが、研究が一段落した今日、次の方向をさぐるために重縮合、重付加反応についてのシンポジウムが日本では1977年11月⁵⁾、アメリカで1978年9月⁶⁾に相次いで開催されたので、これらの発表内容も参考にするとよい。

1. 重縮合反応

1-1. ポリアミドの合成

水の存在下でのε-カプロラクタムの重合を密封系で行なった場合の重合の動力学的取り扱い^{7),8)}、薄膜

ぬれ壁流下方式による連続重合の理論⁹⁾が報告された。低温での活性ジエステルとアミンの縮合反応の動力学¹⁰⁾がまとめられたが、250°Cの高温でメチルエステルを用いてポリアミドを合成する場合にはアミンのN-メチル化が副反応として起こるために分子量が上がらなくなる¹¹⁾。芳香族ポリアミドの合成についての研究が目立って多いが、*p*-アミノ安息香酸のプレポリマーの固相重合によるポリ(*p*-ベンズアミド)の合成¹²⁾や、一方、温和な条件での重縮合を目的として塩化チオニルを縮合剤に用いた直接重縮合¹³⁾、あるいはモノマーの反応性を上げるためにジアミンをN-ジメチルホルムアミジン化したり¹⁴⁾、ジカルボン酸を2-ベンゾチアゾリル化¹⁵⁾、擬アセチルフタロイル塩化物¹⁶⁾としたり、あるいは5-オキサゾロンの開環反応¹⁷⁾によってポリアミドを合成する例もある。Kevlar型の芳香族ポリアミドの溶液挙動はその液晶構造と関連して多くの報告があるが^{18)~22)}、芳香族ポリアミドオリゴマーを合成し、その性質が調べられた²³⁾。また芳香核に塩素置換²⁴⁾、あるいはメチル基を導入²⁵⁾して溶解性を向上する試みもあるが、耐熱性は一般に低下する。

新しいポリアミドの合成としてはナイロン12²⁶⁾、ヨウ素/ホスファイト系によるα-アミノ酸の直接重縮合²⁷⁾、核酸塩基を有するβ-アラニンの重縮合²⁸⁾、あるいは薬理活性を期待して2,6-ジクロロベンズアルデヒドを側鎖にホルマール結合させたポリアミドが合成された²⁹⁾。環を有する新しいポリアミドとしてペルヒドロアゼピン環³⁰⁾、テトラヒドロピラン環³¹⁾を有するポリアミドが合成され、分離膜への応用が検討された。また水溶性ポリアミド³²⁾、光学活性ポリアミド³³⁾、高いガラス転移点を有するポリアミド³⁴⁾が合成された。

1-2. ポリエステルの合成

ポリ(エチレンテレフタレート)を中心とするポリエステル合成における動力学については、これまでも多数の研究が発表されているが、最近でも依然として多い。ジメチルテレフタレートとグリコール類のエステル交換反応におけるグリコール鎖長の影響³⁵⁾や、テレフタル酸と、エチレンオキシドとの反応で副生するエーテル結合の生成についての速度論的研究³⁶⁾がある。またコハク酸とエチレングリコールからのポリエステル生成の動力学^{37),38)}、あるいはテレフタル酸とプロピレングリコールからのポリエステル生成をNMRで解析³⁹⁾したり、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)の重縮合反応に対する触媒効果がMn, Co, Znのアセチルアセトナートを用いて調べられた⁴⁰⁾。触媒活性は、Mn<Co<Znの順に早くなり、

触媒と結合した混合錯体内の BHET 末端 OH 基の求核性の向上が反応促進の理由であるとされた。一般にポリエステルは熔融状態で重合されるが、ポリアミドの場合と同様に固相でも重縮合が進む。ポリ(エチレンテレフタレート)の固相重縮合についての報告がなされた⁴¹⁾。

新しいポリエステルの合成についてはクラウンエーテルの存在下でアクリル酸の重付加によるポリエステルの合成が報告された⁴²⁾。18-クラウン-6 の存在下でカルボン酸塩を開始剤に用いてアクリル酸をラジカル重合禁止剤の存在下で加熱すると、反応速度は著しく増大し、生成物の重合度も増大する。これはクラウンエーテルによって活性種である、カルボキシレートアニオンが活性化されるためである。核酸塩基を有するポリエステルとしてピリミジンを有する低分子量のポリエステルが合成された⁴³⁾。またフラン、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン環を有するポリエステル⁴⁴⁾、⁴⁵⁾が合成され、熱硬化型のポリエステルとなることが報告されている。ポリエステルの難燃剤を目的としてテトラブromビフェノールを共重合成分として難燃性ポリエステルの合成⁴⁶⁾したり、2,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジリデン)シクロペンタノン

を用いて感光性ポリエステル⁴⁷⁾が得られた。また Ca, Mg などの金属結合を主鎖に含むポリエステル⁴⁸⁾が合成された。二酸化炭素を用いるポリエステルの合成についてはまだ成功していないが、 α, ω -ジハロ化合物とジアルコキシドを二酸化炭素中、18-クラウンエーテルの存在下で加熱すると低分子量のポリカーボネートが得られた⁴⁹⁾。

1.3. 共重縮合反応

新しい型のポリマー合成についてはモノマーや重合法などの制約があるため工業化に至るには多くの困難があるので、最近は共重縮合反応によって新しいポリマーを合成したり、改質を試みる研究が非常に増えており、最近の研究の中で一つの方向となっている。これらの中から主だったものを取り上げてみよう。

ナイロン 66 の改質を目的として活性エステル法を用いて低温で逐次重縮合を行なってナイロン 66/62, 66/64, 66/610 の交互コポリマーが得られ、その熱的性質が調べられた⁵⁰⁾。またヘキサメチレンジアミン／

ヘキサメチレングリコールとテレフタル酸からの交互コポリエステルアミドが合成され、その結晶性⁵¹⁾、溶液中における広がり⁵²⁾が研究された。炭素数 13 の長鎖ジカルボン酸を用いて種々のコポリアミドが合成され、吸水性の少ないナイロンが得られた⁵³⁾。ピペラジン環を含むコポリアミド中の連鎖分布が¹³C-NMR を用いて調べられた⁵⁴⁾。*m*-あるいは *p*-フェニレンジアミンから芳香族コポリアミドを溶液あるいは界面法によって合成する場合のコポリマーの連鎖分布に対する溶媒効果が調べられ⁵⁵⁾、非極性溶媒を用いるとブロック性、極性溶媒中ではランダム性コポリアミドとなることが報告された。さらに相溶性のない有機溶媒を用いる非水系界面重縮合によって芳香族コポリアミドが合成され、有機アミンを脱酸剤に用いて高収率でコポリアミドが得られた⁵⁶⁾。*m*-/*p*-フェニレンジアミンとイソフタル酸クロリドからのコポリアミドを溶液法で合成する場合に、LiClO₄, Mg(ClO₄)₂ を添加すると分離膜としての性能が変化することが見いだされた⁵⁷⁾。シュウ酸を有するジアミン

を用いて種々の交互コポリアミドが合成され、湿式紡糸によって繊維を得て、その性能が検討された⁵⁸⁾、⁵⁹⁾。シクロブタン環を有する芳香族ジアミンを用いてコポリアミドが合成され、熱硬化型のポリアミドが得られた⁶⁰⁾。また長鎖ジアミン、ジオールを用いてポリエステルアミドが合成され、組成による熱的性質の変化が調べられた⁶¹⁾。

ブロック型コポリマーを合成するときには交換反応によってランダム化するが、この場合の統計的取り扱いがなされ、実際にコポリエーテル-エステルアミドを用いて実験的に確かめられた⁶²⁾。一方、このような交換反応を避けるにはポリオレフィンとポリアミドの構造にすればよい。そこでアニオン重合によって得たポリスチレンアニオン、ポリイソブレンアニオンを α -ピロリドンと反応させ、これを促進剤に用いて α -ピロリドンをアニオン重合させてブロックコポリマーが得られた⁶³⁾。実際にはポリマーアニオンをトルイレンジイソシアナートと反応させてイソシアナート末端とし、これと α -ピロリドンを反応させて *N*-アシル化- α -ピロリドンとして促進剤に用いるとブロック性のよいコポリマーが得られる⁶⁴⁾。またポリ(エチレングリコール)を過剰の二塩基酸クロリドと反応させて両端が酸クロリドとなったポリエーテルをジアミンと反応させて、融点 251~257°C のブロックポリエーテルアミドが合成された⁶⁵⁾。トリクロルアセチルクロリドを連鎖移動剤に用いてスチレン、酢ビを放射線重合させ

て、末端を酸クロリドとしたポリ(スチレン)、ポリ(酢酸ビニル)をエチレンジアミンと縮合させてカップリングし、ブロックコポリマーが得られた⁶⁶⁾。

コポリエステル合成についても多くの報告がある。C₂~C₁₂のジオールと種々の二塩基酸からコポリエステルを合成し、連鎖分布を¹³C-NMRで測定したり⁶⁷⁾、ビスフェノールA/ネオペンチルグリコールとテレフタル酸からのコポリエステルの連鎖分布が求められた⁶⁸⁾。さらに4,4'-ジヒドロキシナフタリン/2,2'-ビス(4-ヒドロキシ)プロパンとテレフタル酸のコポリエステルが合成され、誘電緩和現象が調べられた⁶⁹⁾。酪酸とグリコール酸からのコポリエステルの組成がマスマスペクトルを用いて測定されている⁷⁰⁾。一方、スチレンのアニオン重合で得たポリ(スチレン)アニオンにエチレンオキシドを作用させて、末端をヒドロキシエチル化したポリ(スチレン)を得、金属アルコキシドを触媒に用いてε-カプロラク톤をブロック重合してポリ(スチレン)-ポリ(ε-カプロラク톤)ブロックコポリマーが得られた⁷¹⁾。ポリシロキサンと不飽和ポリエステルのブロックポリマー⁷²⁾、ビスフェノールフルオレノン・ポリカーボネートとジメチルシロキサンからのブロックコポリマー⁷³⁾、あるいはε-カプロラクタムとε-カプロラク톤の共重合でオリゴエステルアミドを得て、これから無水マレイン酸との反応で不飽和ポリエステルを合成する⁷⁴⁾例も報告されている。

2. 重付加反応

重縮合反応では新しいポリマーの合成や、反応について数多くの報告が発表され、活発な研究が行なわれているのに対して、重付加反応では比較的報告が少ない。ジマレイミド/ジアミンの重付加やDiels-Alder型重付加のように耐熱性樹脂として注目されている反応もあるが、工業的に見るとウレタンエラストマーを中心とする比較的限られた応用範囲にあることがその理由であろう。

ポリ(エチレングリコール)とジイソシアナートの重付加の動力学⁷⁵⁾、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)と種々のグリコールとの重付加⁷⁶⁾、あるいはMDIとジオール末端のポリエステルからポリウレタンを合成し、ペルオキシドで橋かけする反応⁷⁷⁾が調べられた。またジイソシアナートとジエチレントリアミンからポリ(ウレタン尿素アミン)を得て、これとエピクロルヒドリンとの反応によって熱硬化性の樹脂加工用ポリウレタンエマルジョンが合成された⁷⁸⁾。またアクセプター性の強いトリニトロフルオレノン基を有するジオールとジイソシアナートからポ

リウレタンが合成され、ドナー分子との電荷移動錯体の形成が調べられた⁷⁹⁾。フェニアラニンのエチレングリコールジエステルと、ジイソシアナートの反応によって交互ポリ(エステル尿素)を合成し、キモトリプシンによる生分解特性が検討された⁸⁰⁾。ジイソシアナートとテトラカルボン酸の無水物あるいはジメチルエステルとからポリイミドが得られるという報告もある⁸¹⁾。

ビスケテンイミンとジカルボン酸の重付加によってポリ(N-アクリルアミド)が得られた⁸²⁾。インドリンとヒドロキサム酸クロリドの1,3-双極成環付加によってスピロ(インドリン-イソオキサゾリン)を含むポリマーが合成された⁸³⁾。このポリマーは紫外線を照射すると1,5-ジアゾチン-2-オン環に転換する。2-ピロン類はフェニルアセチレンとDiels-Alder付加反応を起こし⁸⁴⁾、この反応を利用してポリ(p-フェニレン)が合成された⁸⁵⁾。

3. ま と め

重縮合、重付加反応の中で、依然として報告の多い耐熱性高分子については紙数の関係もあって、ここでは割愛したが、最近の研究では成形性の向上を目指したポリイミドの合成についての報告が非常に多いのが特長である。またポリスルホン⁸⁶⁾、ポリチオエーテル⁸⁷⁾、アゾポリマー⁸⁸⁾、ポリシッフ塩基⁸⁹⁾などヘテロ原子を主鎖に有するポリマーの合成についての報告も見られる。いずれにせよ、重縮合、重付加反応の分野での最近の研究の動向は新しいモノマーや複雑な反応によって新しい構造のポリマーを合成することよりも、これまでに存在するモノマーの新しい組合せによって新しいポリマーを合成しようとする試みが多く、このための新しい合成反応の開発や、共重合反応の規制などに重点が置かれている。特に低温における直接重合反応は溶媒、あるいは促進剤、添加剤の存在などによってモノマーの反応性を制御できる可能性が強く⁹⁰⁾、今後この点についての研究の充実が期待される。

一方、材料としての縮合系、重付加系高分子は分離膜、医用材料などの種々の機能性高分子としての応用の可能性が大きく、これらの合成を目的とする研究が多く行なわれており、繊維、樹脂以外の応用分野の拡大が今後一層盛んになるものと思われる。

文 献

- 1) 高分子, 27 [10] (1978)
- 2) H. K. Reimschuessel: *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 12, 65 (1977)
- 3) M. Lewin, Ed.: *Fiber Science, Appl. Poly-*

- mer Symposia, vol. 31, Interscience, New York (1977)
- 4) R. S. Lenk : *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **13**, 355 (1978)
 - 5) 縮合系高分子の再評価, ミクロシンポジウム 77/2 講演要旨集, 高分子学会 (1977)
 - 6) Symposium on Advances in Condensation Polymerization, *Polymer Preprints*, **19**, No. 2 ACS (1978)
 - 7) 古川 薫, 吉崎 修 : 高分子論文集, **35**, 291 (1978)
 - 8) 古川 薫, 竹 勝生, 塚本千秋, 吉崎 修 : 同上, **35**, 299 (1978)
 - 9) 古川 薫, 竹 勝生, 塚本千秋, 吉崎 修 : 同上, **35**, 771 (1978)
 - 10) N. Ogata, K. Sanui, H. Nakamura : *Polym. J.*, **10**, 499 (1978)
 - 11) J. E. Flannigan, G. A. Mortimer : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1221 (1978)
 - 12) K. Sugamiya, S. Thampaisoj, T. Komoto, T. Kawai : *Polym. J.*, **10**, 275 (1978)
 - 13) M. Ueda, S. Aoyama, M. Konno, Y. Imai : *Makromol. Chem.*, **179**, 2089 (1978)
 - 14) J. W. Spiwak : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2303 (1978)
 - 15) M. Ueda, A. Sato, Y. Imai : *ibid.*, **16**, 475 (1978)
 - 16) M. Ueda, T. Takahashi, Y. Imai : *ibid.*, **16**, 1735 (1978)
 - 17) M. Ueda, K. Kino, K. Yamaki, Y. Imai : *ibid.*, **16**, 155 (1978)
 - 18) V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova : *Macromolecules*, **11**, 306 (1978)
 - 19) D. G. Baird, J. K. Smith : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 61 (1978)
 - 20) D. G. Baird : *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2701 (1978)
 - 21) W. F. H. Borman : *ibid.*, **22**, 2119 (1978)
 - 22) L. Penn, F. Larsen : *ibid.*, **23**, 59 (1979)
 - 23) 小島敬和, 一瀬浩一, 中村俊範, 保坂義信 : 高分子論文集, **35**, 629 (1978)
 - 24) B. Milland C. Strazielle : *Makromol. Chem.*, **179**, 1261 (1978)
 - 25) R. Takatsuka, K. Uno, F. Toda, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 361 (1978)
 - 26) A. A. Owadh, I. W. Parsons, J. N. Hay, R. N. Haward : *Polymer*, **19**, 386 (1978)
 - 27) L. Le Guilly, A. Brack, G. Sapch : *Makromol. Chem.*, **179**, 2829 (1978)
 - 28) M. Draminski, J. Pitha : *Makromol. Chem.*, **179**, 2195 (1978)
 - 29) E. Schacht, G. Desmarests, Y. van Bogaert : *ibid.*, **179**, 837 (1978)
 - 30) H. Nakamura, T. Nakahara, K. Sanui, N. Ogata : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3035 (1978)
 - 31) 松倉利夫, 木下隆利, 滝沢 章, 辻田義治, 住友 宏, 橋本和彦 : 高分子論文集, **35**, 803 (1978)
 - 32) N. Ogata, Y. Hosoda : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1159 (1978)
 - 33) V. Jarm, Z. Janovic : *ibid.*, **16**, 3007 (1978)
 - 34) L. T. C. Lee : *ibid.*, **16**, 2025 (1978)
 - 35) 三軒 齊, 山本安威 : 日化誌, **1978**, No. 5, 753
 - 36) 鎌谷博善 : 同上, **1978**, No. 9, 1271
 - 37) C. C. Lin, P. C. Yu : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1005 (1978)
 - 38) C. C. Lin, P. C. Yu : *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1797 (1978)
 - 39) A. W. Birley, J. V. Dawkins, D. Kyriacoo : *Polymer*, **19**, 1433 (1978)
 - 40) 鎌谷博善, 小長谷重次 : 高分子論文集, **35**, 787 (1978)
 - 41) M. Dröschner, G. Wegner : *Polymer*, **19**, 43 (1978)
 - 42) 山田文一郎, 安田 裕, 松下敏郎, 大津隆行 : 高分子論文集, **35**, 607 (1978)
 - 43) M. Hattori, H. Takai, M. Kinoshita : *Makromol. Chem.*, **179**, 905 (1978)
 - 44) J. A. Moore, J. E. Kelly : *Macromolecules*, **11**, 568 (1978)
 - 45) A. J. Moore, J. E. Kelly : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2407 (1978)
 - 46) P. L. Kinson, C. M. Orlando : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 155 (1979)
 - 47) P. G. Borden : *ibid.*, **22**, 239 (1978)
 - 48) H. Matsuda : *ibid.*, **22**, 3371 (1978)
 - 49) K. Soga, Y. Toshida, S. Hosoda, S. Ikeda : *Makromol. Chem.*, **179**, 2379 (1978)
 - 50) E. Djodeyre, F. Carrière, H. Sekiguchi : *Eur. Polym. J.*, **15**, 69 (1979)
 - 51) A. De Chirico : *ibid.*, **14**, 329 (1978)
 - 52) A. E. Tonell : *ibid.*, **14**, 305 (1978)
 - 53) Ki-Soo Kim, A. J. Yu : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 439 (1979)
 - 54) H. R. Kricheldorf, K. H. Rieth : *Polym. Lett.*, **16**, 379 (1978)
 - 55) N. Ogata, K. Sanui, S. Kamiyama : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1991 (1978)
 - 56) 緒方直哉, 讀井浩平, 小野崎孝夫 : 高分子論文集, **35**, 551 (1978)
 - 57) M. A. Kraus, M. Nemas, M. A. Frommer : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 445 (1979)
 - 58) F. M. Silver, F. Dobinson : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2141 (1978)
 - 59) F. M. Silver, F. Dobinson, J. S. Ridgway : *ibid.*, **16**, 2151 (1978)
 - 60) R. J. Swedo, C. S. Marvel : *ibid.*, **16**, 2711 (1978)
 - 61) P. Akcatel, B. Jasse : *ibid.*, **16**, 1401 (1978)
 - 62) E. Sorta, the Late A. Melis : *Polymer*, **19**, 1153 (1978)
 - 63) Y. Nitadori, P. Rempp, E. Franta : *Makromol. Chem.*, **179**, 941 (1978)

(435 頁へ続く)

クト型が結晶性でないものでもアイソタクト型になれば結晶したりする。溶媒への溶解性や融点への効果には立体規則性以外に分子量や分子量分布、枝分かれの影響も入り、これらを分離して考えることはできない。第3表にチーグラー触媒により得られたポリプロピレンの溶離温度に対する立体規則性と分子量の影響を示す⁴⁾。

この他、誘電損失において、チーグラー触媒によるアイソタクト型ポリスチレンとアニオン重合による単分散ポリスチレンとラジカル重合によるものを比較した例を第5図に示す⁵⁾。この中で特に熱重合によるものが大きく変化しているが、ポリスチレン鎖の中に酸素を含んだ鎖が存在するためであるらしい。

熱分解における変化は前号に述べたが、具体例を第4表に示す⁶⁾。このような末端基の違いによる熱分解点の差異のほか、TG 曲線の微小構造差にもアニオン重合とラジカル重合の差は現われる。

重合方法による構造と物性の変化について、いくつかの例を出して説明してきたが、特に物性についてはまだ未解明な点が大部分のように思われる。今後、重合方法による物性の変化という面からの研究の発展を

期待するものである。

参 考 書

- 1) 高分子化学 改訂版, 村橋俊介; 谷久他編著, 共立出版
- 2) 高分子化学 朝倉化学講座 20, 小野木重治・中島章夫編, 朝倉書店
- 3) 高分子の分子物性 (上), (下), 中島章夫・細野正夫共著, 化学同人
- 4) 高分子の固体物性, 和田八三久著, 培風館
- 5) 高分子の構造, 田所宏行著, 化学同人
- 6) 高分子の物性 (II), 化学増刊 22, 小野木重治他著, 化学同人

文 献

- 1) H. W. McCormick : *J. Polym. Sci.*, **41**, [327] (1959)
- 2) I. Sakurada : 2nd International Meeting on Radiation Processing, Miami, USA (1978)
- 3) 今村喜夫 : 第9回高分子夏季大学テキスト (1961) p. 76
- 4) 西城 彰, 他 : 高分子化学, **24**, 775 (1967)
- 5) 高分子学会編, 高分子の電気物性とそれの応用 (1972)
- 6) 三田 達 : *NETSU*, **2** [3] 69 (1975)

(439 頁より続く)

- 64) Y. Nitadori, E. Franta, P. Rempp : *ibid.*, **179**, 927 (1978)
- 65) L. Castaldo, G. Magilio, R. Palumbo : *Polym. Lett.*, **16**, 643 (1978)
- 66) Y. Ikeda, K. Maejima, H. Iwata : *Makromol. Chem.*, **179**, 865 (1978)
- 67) H. R. Kricheldorf : *ibid.*, **179**, 2133 (1978)
- 68) J. H. Mackey, V. A. Pattson, J. A. Pawlak : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2849 (1978)
- 69) D. Sek, S. Śmigasiewicz : *Eur. Polym. J.*, **14**, 849 (1978)
- 70) E. Jacobi, I. Lüderwald, R. C. Schulz : *Makromol. Chem.*, **179**, 277 (1978)
- 71) J. -J. Herman, R. Jerome, P. Teyssié, M. Gervais, B. Gallot : *ibid.*, **179**, 1111 (1978)
- 72) P. J. Madec, E. Marechal : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3157, 3165 (1978)
- 73) R. P. Kambour, W. V. Ligon, R. R. Russel : *Polym. Lett.*, **16**, 327 (1978)
- 74) P. Huczkoński, J. Kapko : *Makromol. Chem.*, **179**, 571 (1978)
- 75) I. Yogör, E. H. Orhan, B. H. Baysal : *ibid.*, **179**, 109 (1978)
- 76) A. Zochniak : *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 215 (1978)
- 77) W. Dzierża : *ibid.*, **22**, 1331 (1978)

- 78) K. Matsuda, H. Ohmura, Y. Tanaka, T. Sakai : *ibid.*, **23**, 141 (1979)
- 79) S. Tazuke, H. Hagahara : *Polym. Lett.*, **16**, 525 (1978)
- 80) S. J. Huang, D. A. Bansleben, J. R. Knox : *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 429 (1979)
- 81) W. M. Alvino, L. E. Edelman : *ibid.*, **22**, 1983 (1978)
- 82) K. Kurita, H. Sakata, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 667 (1978)
- 83) S. Watarai, H. Katsuyama, A. Umehara, H. Sato : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2039 (1978)
- 84) R. T. Kohl, T. Katto, J. N. Braham, J. K. Stille : *Macromolecules*, **11**, 340 (1978)
- 85) J. N. Braham, T. Hodgins, T. Katto, R. T. Kohl, J. K. Stille : *ibid.*, **11**, 343 (1978)
- 86) Y. Imai, M. Ueda, M. Ii : *Makromol. Chem.*, **179**, 2085 (1978)
- 87) A. Zuk, M. Wejchan-Judek, E. Rogal : *Polymer*, **19**, 438 (1978)
- 88) A. de Souza Gomes, T. R. de Oliveira Cavalcanti : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2671 (1978)
- 89) 上原勝也, 功刀泰碩 : 日化誌, **1979**, No. 2, 265
- 90) 東 福次, 他 : 高分子学会予稿集, **27**, 860, 864 (1978)