高分子科学 最近の進歩

重縮合・重付加

今井淑夫

Yoshio Imai, 山形大学 工学部

1. はじめに

先の展望^{1)~3)}に引き続いて、その後の重縮合・重付加関係の研究動向を調査した。全般的にみて気づくことは、わが国から発表される研究がどちらかといえば基礎的研究に類するものが多いのに対して、欧米諸国においては機能性を目指した縮合系高分子材料の研究に多くの関心が向けられていることである。いずれにしても、着実に新しい成果が積み重ねられ、両面があい携えて進歩している現況にあると言える。本稿では、いくつかの話題について合成面から最近の進歩の跡をたどることにしたい。なお、緒方による別のレビューも⁴⁾併せて参照されることをおすすめする。

2. 重縮合反応

2-1. 活性ジカルボン酸誘導体を用いる重縮合

活性なジカルボン酸誘導体 **1** とジアミンの重縮合に

一つは、**1** の R の影響について検討する緒方らの研究である。カルボニル基の α 位や β 位に $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{OH}$ などのヘテロ原子を有するジエステルが高い縮合活性を示すことから、これらと脂肪族ジアミンとの反応により温和な条件下でポリアミドが合成されている^{5)~8)}。さらに、重縮合の際に多糖類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリビニ

ルピロリドンなどの高分子を添加すると、ジエステルの活性が一層高められることを見いだし^{9)~14)}、これをマトリックス重縮合なる概念で総括している¹⁵⁾。

もう一つは、**1** の脱離基 X に着目する筆者らの研究である。種々の脱離成分 HX について検討を進めた結果^{16)~20)}、酸性度が強く、かつ分子内一般塩基触媒作用の期待できる脱離成分をジカルボン酸中に導入すれば、温和な条件下で芳香族ジアミンと反応しえる高活性の **1** が得られることを結論している²¹⁾。

2-2. 直接重縮合

耐熱・難燃性繊維や高強力・高弾性率繊維との関連から、全芳香族ポリアミド（アラミド）の合成研究が続けられている。Silver は、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンの重縮合を無水硫酸中で行ない、部分的にスルホン化されたアラミドを直接合成した^{22)~24)}。さらに、この無水硫酸法をビストリクロロメチルベンゼンと芳香族ジアミンの組合せに拡張している²⁵⁾。

一方、東らは、先に開発した亜リン酸エステル-ピリジン系を縮合剤とする *N*-ホスホニウム塩法²⁶⁾の展開を精力的に図っている。新たな縮合剤として亜リン酸エステル-LiCl 系²⁷⁾と亜リン酸エステル-第四アンモニウム塩系²⁸⁾を見いだし、従来法の再検討により高分子量のアラミドの合成を可能にし^{29), 30)}、併せてポリビニルピリジン³¹⁾やポリエチレンオキシド³²⁾などの高分子の添加効果も検討している。さらに、この種の直接重縮合法を芳香族ポリエステル^{33), 34)}、芳香族ポリヒドラジド^{35), 36)}、ポリトリメリットアミド-イミド³⁷⁾、ポリペプチド^{38), 39)}の合成に巧みに応用している。

この他に、類似の縮合剤を用いるポリペプチド⁴⁰⁾やポリアミド⁴¹⁾の合成、新たな縮合剤として活性リン酸エステルを用いるポリアミドの合成^{42), 43)}、リン酸アジドを用いるポリペプチドの合成⁴⁴⁾、塩化チオニルを用いるポリアミド、ポリエステルの合成⁴⁵⁾などの報告がある。

2-3. 相間移動触媒を用いる重縮合

相間移動触媒 (PTC) を用いる重縮合は最近のトピックの一つであるが、これには大別して二つの方法（固-液系と液-液系）がある。固-液系 PTC 法は、求

今井淑夫 山形大学工学部高分子化学科 (992 米沢市城南4-3-16) 教授・工博
昭和 34 年東京工業大学化学工学課程卒。同年帝人(株)入社。45 年東工大工学部助手、46 年山形大工学部助教授、50 年同教授、現在に至る。専門は高分子合成化学(特に縮合系高分子)。

Recent Progress in Polycondensation and Polyaddition Reactions

核試薬のアルカリ金属塩(固体)と有機溶媒に溶かした求電子成分とをクラウンエーテル(18-C-6など)の存在下に反応させる方法である。曾我らは、18-C-6を用いると K_2CO_3 がジハライドと反応してポリカーボネートを生成することを見だし^{46),47)}、これをさらに展開して、ジハライドとジオールのK塩と CO_2 とから同じポリマーを得ている⁴⁸⁾。 CO_2 の代わりに CS_2 を用いるとポリチオカーボネート類が生成する^{49),50)}。また、 K_2CO_3 を酸受容剤として使用することも可能であり、18-C-6の存在下に活性芳香族ジハライドとビスフェノールの重縮合により芳香族ポリエーテルが得られている⁵¹⁾。

液-液系 PTC 法は、求電子成分の有機溶媒溶液(水に不溶)と求核試薬のアルカリ水溶液を第四オニウム塩やクラウンエーテルの存在下に反応させる方法である。筆者らは、二酸ハライド、活性ジハライドなどとビスフェノール、脂肪族および芳香族ジチオール、活性メチレン化合物との組合せから、高分子量の芳香族ポリスルホナート^{52),53)}、芳香族ポリホスホナート⁵⁴⁾、芳香族ポリエーテル⁵⁵⁾、脂肪族および芳香族ポリスルフィド^{56)~58)}、炭素-炭素鎖ポリマー⁵⁹⁾などが容易に合成できることを示した⁶⁰⁾。ここで、液-液 PTC 重縮合と界面重縮合を反応機構の面から比較した研究がある⁶¹⁾。この他に、第四アンモニウム塩を PTC とする重縮合の例として、芳香族ポリチオスルホナート⁶²⁾、ポリエーテル⁶³⁾、ポリスルフィド型ポリマー⁶⁴⁾の合成が報告されている。

以上との関連から界面重縮合についてもここでふれる。非水系界面重縮合によるポリアミドやポリエステル^{65)~67)}の合成については、緒方らによる報告がある^{65)~67)}。界面重縮合を気-液系に拡張して、ガス状の酸クロリドを有機溶媒-水系に吹き込むことにより、高分子量のポリオキサミド^{68),69)}やポリホスホナート⁷⁰⁾が合成された。また、ポリチオエステル^{71)~73)}や塩化チオニルを求電子成分とするポリスルファイト⁷⁴⁾の合成に従来からの界面法が適用されている。

2-4. その他

この項では重縮合による新しいポリマーの合成や新合成法について述べる。ビス(ドデシルジチオエステル)とジアミンの室温溶液重縮合により高分子量の脂肪族ポリチオアミドが合成された⁷⁵⁾。炭酸ジフェニルを出発物質とする芳香族ポリ尿素とポリウレタンの合成^{76),77)}や、アミノフェノールからの芳香族ポリウレタンの合成⁷⁸⁾が行なわれた(これらはいずれもイソシアナート中間体の生成を経由すると考えられるため、重付加反応としても分類できる)。シリル化ビスフェノールを用いる芳香族ポリエステル⁷⁹⁾や芳香族

ジニトロ化合物の還元重合によるアゾポリマーの合成⁸⁰⁾は新しい方法である。新種のポリマーとして芳香族ジアミンからポリホルムアミジンが合成された⁸¹⁾。山本らによる、ジハライドのグリニャール化合物をNi錯体触媒で処理するポリフェニレン、その他のポリマーの合成法はユニークである^{82)~84)}。

芳香族求核置換重合によるポリエーテルスルホンの合成の際にKFが触媒として使用された^{85),86)}。また、高分子量の芳香族ポリエーテルケトン⁸⁷⁾の合成が高沸点溶媒中で達せられ、 Na_2S から高分子量の芳香族ポリスルフィドを合成する方法が明らかにされた⁸⁸⁾。これと関連して、筆者らによるビニログの求核置換重合によるポリマーの合成もある^{89)~91)}。以上とは別に、ビス-N-メチロールイミドやビス-N-ヒドロキシイミドを用いて、二、三のイミド環を含むポリマーが合成されている^{92)~96)}。

3. 重付加反応

3-1. 二重結合の関与する重付加

累積二重結合化合物としてジアシルイソチオシアナートが合成され、ジアミンなどとの重付加が行なわれた^{97),98)}。栗田らは、グルコサミンやセロビオースなどの糖残基を含むポリマーを合成する手段として、ジイソシアナートなどとの反応を巧みに利用している^{99)~105)}。

マイケル型重付加に関しては、ビスビニルケトンとアミン、活性メチレン化合物との反応^{106),107)}や、ジビニルスルホン、ジビニルスルホキシドとジチオールとの反応^{108),109)}が検討されている。求電子型重付加については、ジビニルエーテルとジオールの重付加が興味深い^{110),111)}。さらに、ビストリアゾリンジオンとジビニルエステルからの新しいポリマーの合成が報告されている^{112),113)}。以上とは別に、ケテンダイマーとジニトリルオキシドからの1,3-極性環化重付加によるポリマーの合成の報告がある¹¹⁴⁾。

3-2. 開環重付加

ビスラクトンおよび関連化合物とジアミンの開環重付加によるポリアミド類の合成研究が、筆者らにより続けられている^{115)~122)}。一方、ビスオキサゾリンとジチオールの開環重付加により高分子量のポリマーが合成された¹²³⁾。さらに、ビスグリシジルエーテルとビスフェノールの反応により高分子量の線状ポリマーを得る方法は興味がある^{124),125)}。

4. 耐熱性高分子

耐熱性高分子は実用的見地から重要性が増しており、したがって、この方面の研究は依然として多い。

しかし、新種のポリマーの出現はほとんど見られなくなっている。Cassidy らによる一連のポリイミジンの合成と筆者らによる類似ポリマー、さらにジヒドラジンを求核試薬とする一連の複素環状ポリマーの合成については、別稿¹²⁶⁾にまとめたので、それを参照していただくことにする。

次に、既知の複素環状ポリマーの新合成法についてふれる。ポリベンゾイミダゾールがビスオルトエステルと芳香族テトラアミンの環化重縮合により¹²⁷⁾、また、ジニトリルと芳香族ジアミンから得られるポリアミジンの環化縮合により¹²⁸⁾合成された。筆者らは、ビス-*o*-アミノアミドと芳香族ジアルデヒドをNaHSO₃の存在下で環化重縮合させてポリキナゾロンを合成する方法を見いだした¹²⁹⁾。その他、ビスエトキシカルボニルイミドと脂肪族ジアミンを界面重縮合させてポリピロメリットイミドを合成する報告がある¹³⁰⁾(本法は本質的には非常に速い開環重付加と塩基触媒環化によっているとみられる^{131),132)}。以上とは別に、単結合鎖からなるポリマーよりも二重鎖複素環状構造を含むポリマーの方が耐熱性にすぐれることが、いくつかのポリマーについて示されている^{133)~139)}。

一方、加熱硬化可能な官能基を有する耐熱性樹脂の研究も多く、たとえば、ビフェニレン核や2,2'-ジ(フェニルエチニル)ジフェニル単位が有効な官能基として Marvel らにより提案されている(文献はすべて割愛する)。なお、アセチレン基を末端にもつ加熱硬化型ポリマーについては総説¹⁴⁰⁾に詳しい。その他、ユニークな耐熱性樹脂として知られるポリ(ドデカカルボラン-シロキサン)についての解説¹⁴¹⁾や、複素環状耐熱性ポリマーに関する総説^{142),143)}があるが、これらは今までの蓄積を知る上で大いに参考になる。

5. お わ り に

以上のように、縮合系高分子の合成分野(特に基礎的研究)においてはわが国の研究者が世界に伍して、第一線ですぐれた成果をあげていることは大変心強い。この周辺の今後の一層の発展が大いに期待されるところである。

最後に、最近の米国化学会高分子部会における重縮合関係のシンポジウムの題目を拾ってみると、「異方性溶液と融液」(1979年4月)、「異常な条件下で使用されるポリマー」(1980年3月)、「イソシアナートからの非ウレタンポリマー」(1980年9月)などがあり、それに関連する ORPL 部会のシンポジウムとして「界面重合」(1980年3月)などがある。これらのシンポジウムは本稿とは別の観点から企画されたものであり、得るところが多い。本稿の不足の点を補う意味

で、これらの発表内容を参考にされるとよいと思う。

文 献

- 1) 今井淑夫：高分子, **26**, 799 (1977)
- 2) 今井淑夫：同上, **27**, 723 (1978)
- 3) 緒方直哉：同上, **28**, 436 (1979)
- 4) 緒方直哉：化学, **35**, 674 (1980)
- 5) N. Ogata, Y. Hosoda: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1159 (1978)
- 6) N. Ogata: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A 13**, 477 (1979)
- 7) N. Ogata, K. Sanui, T. Ohtake, H. Nakamura: *Polym. J.*, **11**, 827 (1979)
- 8) 緒方直哉, 讃井浩平, 加藤 章：高分子学会予稿集, **28**, 59 (1979)
- 9) N. Ogata, K. Sanui, H. Nakamura, M. Kuwahara: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 939 (1980)
- 10) N. Ogata, K. Sanui, H. Nakamura, H. Kishi: *ibid.*, **18**, 933 (1980)
- 11) 緒方直哉, 讃井浩平, 加藤 章：高分子学会予稿集, **28**, 938 (1979)
- 12) 緒方直哉, 讃井浩平, 田中穂積, 松尾 肇：同上, **29**, 58 (1980)
- 13) 緒方直哉, 讃井浩平, 東 千秋, 田中穂積, 阿部正彦, 林 克己, 塩崎大輔：同上, **29**, 59 (1980)
- 14) 緒方直哉, 讃井浩平, 東 千秋, 田中穂積, 平松利夫：同上, **29**, 1137 (1980)
- 15) 讃井浩平：同上, **29**, 644 (1980)
- 16) M. Ueda, O. Hara, A. Sato, Y. Imai: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 769 (1979)
- 17) M. Ueda, A. Sato, Y. Imai: *ibid.*, **17**, 783 (1979)
- 18) M. Ueda, A. Sato, Y. Imai: *ibid.*, **17**, 2013 (1979)
- 19) M. Ueda, S. Aoyama, Y. Imai: *Makromol. Chem.*, **180**, 2807 (1979)
- 20) M. Ueda, T. Harada, S. Aoyama, Y. Imai: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, in press
- 21) 今井淑夫, 上田 充：有合化誌, 投稿中
- 22) F. M. Silver: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3519 (1979)
- 23) F. M. Silver: *ibid.*, **17**, 3535 (1979)
- 24) F. M. Silver, W. B. Black: *ibid.*, **17**, 3543 (1979)
- 25) F. M. Silver: *ibid.*, **18**, 1787 (1980)
- 26) N. Yamazaki, M. Matsumoto, F. Higashi: *ibid.*, **13**, 1373 (1975)
- 27) F. Higashi, M. Goto, H. Kakinoki: *ibid.*, **18**, 1711 (1980)
- 28) 東 福次, 佐野健二, 柿木英夫：高分子学会予稿集, **28**, 54 (1979)
- 29) 東 福次, 小窪信行, 柿木英夫：同上, **28**, 53 (1979)
- 30) 東 福次, 田口祐二, 太田秀美：同上, **29**, 68 (1980)
- 31) F. Higashi, M. Goto, Y. Nakano, H. Kakinoki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**,

- 851 (1980)
- 32) F. Higashi, Y. Nakano, M. Goto, H. Kakinoki : *ibid.*, **18**, 1099 (1980)
 - 33) F. Higashi, K. Kubota, M. Sekizuka, M. Goto : *ibid.*, **18**, 385 (1980)
 - 34) F. Higashi, K. Kubota, M. Sekizuka : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 457 (1980)
 - 35) F. Higashi, N. Kokubo : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1639 (1980)
 - 36) 東 福次, 石川正純 : 高分子学会予稿集, **29**, 67 (1980)
 - 37) 東 福次, 田口祐二, 柿木英夫 : 同上, **28**, 55 (1979)
 - 38) 東 福次 : 織学誌, **34**, P-283 (1978)
 - 39) F. Higashi, K. Sano, H. Kakinoki : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1841 (1980)
 - 40) L. Le Guilly, A. Brack, G. Spach : *Makromol. Chem.*, **179**, 2829 (1978)
 - 41) N. Ogata, K. Sanui, M. Harada : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2401 (1979)
 - 42) 山口和夫, ガブリエル・ロキツキ, 川野辺渉, 中浜精一, 山崎 升 : 高分子学会予稿集, **29**, 1141 (1980)
 - 43) ガブリエル・ロキツキ, 山口和夫, 中浜精一, 山崎 升 : 同上, **29**, 1145 (1980)
 - 44) N. Nishi, B. Nakajima, N. Hasebe, J. Noguchi : *Int. J. Biol. Macromol.*, **2**, 53 (1980)
 - 45) Y. Imai, S. Aoyama, T.-Q. Nguyen, M. Ueda : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 655 (1980)
 - 46) 曾我雄雄 : 高分子学会予稿集, **28**, 573 (1979)
 - 47) K. Soga, S. Hosoda, S. Ikeda : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 517 (1979)
 - 48) K. Soga, Y. Toshida, S. Hosoda, S. Ikeda : *Makromol. Chem.*, **179**, 2379 (1978)
 - 49) K. Soga, Y. Toshida, I. Hattori, K. Nagata, S. Ikeda : *ibid.*, **181**, 979 (1980)
 - 50) G. Rokicki, W. Kuran, J. Kielkiewicz : *ibid.*, **180**, 2779 (1979)
 - 51) R. Kellman, D. Gerbi, R.F. Williams, J.L. Morgan : *ACS Polym. Preprints*, **21** [2] 164 (1980)
 - 52) Y. Imai, M. Ueda, M. Ii : *Makromol. Chem.*, **179**, 2085 (1978)
 - 53) 今井淑夫, 上田 充, 飯井昌弘 : 高分子論文集, **35**, 807 (1978)
 - 54) Y. Imai, N. Sato, M. Ueda : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 419 (1980)
 - 55) Y. Imai, M. Ueda, M. Ii : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 85 (1979)
 - 56) Y. Imai, A. Kato, M. Ii, M. Ueda : *ibid.*, **17**, 579 (1979)
 - 57) Y. Imai, M. Ueda, M. Komatsu, H. Urushibata : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 681 (1980)
 - 58) 今井淑夫, 上田 充, 坂井尚之, 小松正暢 : 高分子学会予稿集, **29**, 61 (1980)
 - 59) Y. Imai, T.-Q. Nguyen, M. Ueda : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, in press
 - 60) Y. Imai : *ACS ORPL Preprints*, **42**, 257 (1980)
 - 61) Z.K. Brzozowski, J. Dubczynski, J. Petrus : *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 875 (1979)
 - 62) F. Bottino, S. Foti, G. Montaudo, S. Papalardo, I. Lüderwald, M. Przybylski : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 3131 (1978)
 - 63) T.D. N'Guyen, S. Boileau : *Polym. Bull.*, **1**, 817 (1979)
 - 64) G.R. Pettit : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 345 (1980)
 - 65) 緒方直哉, 讃井浩平, 小野崎孝夫 : 高分子論文集, **35**, 551 (1978)
 - 66) H. Nakamura, S. Imanishi, K. Sanui, N. Ogata : *Polym. J.*, **11**, 661 (1979)
 - 67) N. Ogata, K. Sanui, T. Onozaki, S. Imanishi : *ACS ORPL Preprints*, **42**, 390 (1980)
 - 68) T.C. Pletcher, P.W. Morgan : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 643 (1980)
 - 69) W. Diets, O. Vogl : *ACS ORPL Preprints*, **42**, 386 (1980)
 - 70) F. Millich, L.L. Lambing : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2155 (1980)
 - 71) W. Podkoscilny, A. Kultys : *ibid.*, **14**, 655 (1976)
 - 72) W. Podkoscilny, W. Charmas : *ibid.*, **17**, 2429 (1979)
 - 73) W. Podkoscilny, W. Charmas : *ibid.*, **17**, 3811 (1979)
 - 74) J.E. Hallgren, R. O. Matthews : *ibid.*, **18**, 1615 (1980)
 - 75) G. Levesque, J.-C. Gressier : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 281 (1979)
 - 76) N. Yamazaki, T. Iguchi, F. Higashi : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 835 (1979)
 - 77) N. Yamazaki, S. Nakahama, F. Higashi : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **18**, 249 (1979)
 - 78) K. Kurita, S. Matsuda, Y. Iwakura : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 211 (1980)
 - 79) H.R. Kricheldorf, G. Schwarz : *Polym. Bull.*, **1**, 383 (1979)
 - 80) A. de Souza Gomes, T.D.R. de Olivera Calvalcanti : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2671 (1978)
 - 81) L. J. Mathias, C.G. Overberger : *ibid.*, **17**, 1287 (1979)
 - 82) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
 - 83) T. Yamamoto, K. Sanechika, Y. Hayashi, A. Yamamoto : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 181 (1979)
 - 84) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto : *ibid.*, **18**, 9 (1980)
 - 85) T.E. Attwood, D.A. Barr, T. King : *Polymer*, **18**, 359 (1977)
 - 86) Y. Imai, M. Ueda, M. Ii : *Makromol. Chem.*, **179**, 2989 (1978)

- 87) T. E. Attwood, P. C. Dawson, J. L. Freeman, L. R. J. Hoy, J. B. Rose, P. A. Staniland : *ACS Polym. Preprints*, **20** [1] 191 (1979)
- 88) H. W. Hill, Jr. : *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **18**, 252 (1979)
- 89) M. Ueda, K. Otaira, Y. Imai : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2809 (1978)
- 90) Y. Imai, N. Sakai, J. Sasaki, M. Ueda : *Makromol. Chem.*, **180**, 1797 (1979)
- 91) M. Ueda, N. Sakai, Y. Imai : *ibid.*, **180**, 2813 (1979)
- 92) K. Kurita, H. Itoh, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 779 (1978)
- 93) K. Kurita, H. Itoh, Y. Iwakura : *ibid.*, **17**, 1187 (1979)
- 94) K. Kurita, H. Imajo, Y. Iwakura : *ibid.*, **17**, 1619 (1979)
- 95) H. Imajo, K. Kurita, Y. Iwakura : *ibid.*, **18**, 2189 (1980)
- 96) D. K. Dandge : *ibid.*, **18**, 355 (1980)
- 97) 嶋野安雄, 佐々木庄一 : 高分子論文集, **36**, 81 (1979)
- 98) 嶋野安雄, 佐々木庄一 : 同上, **37**, 131 (1980)
- 99) K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura : *Makromol. Chem.*, **178**, 2939 (1977)
- 100) K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura : *ibid.*, **180**, 855 (1979)
- 101) K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura : *ibid.*, **180**, 2331 (1979)
- 102) K. Kurita, N. Hirakawa, H. Morinaga, Y. Iwakura : *ibid.*, **180**, 2769 (1979)
- 103) K. Kurita, K. Miyajima, T. Sannan, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 359 (1980)
- 104) K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura : *ibid.*, **18**, 365 (1980)
- 105) K. Kurita, N. Hirakawa, Y. Iwakura : *Makromol. Chem.*, **181**, 1861 (1980)
- 106) 横田和明, 河合義秋, 覚知豊次, 高田善之 : 高分子学会予稿集, **28**, 100 (1979)
- 107) 横田和明, 河合義秋, 覚知豊次, 高田善之 : 同上, **28**, 101 (1979)
- 108) Y. Imai, Y. Asamidori, M. Ueda : *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 659 (1980)
- 109) Y. Imai, Y. Asamidori, T. Inoue, M. Ueda : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, (1981) (in press)
- 110) J. Heller, D. W. H. Penhale, R. F. Helwing : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 293 (1980)
- 111) J. Heller, D. W. H. Penhale, R. F. Helwing : *ibid.*, **18**, 619 (1980)
- 112) K. A. Matyjaszewski, K. B. Wagener, G. B. Butler : *ibid.*, **17**, 65 (1979)
- 113) K. B. Wagener, K. A. Matyjaszewski, G. B. Butler : *ibid.*, **17**, 129 (1979)
- 114) K. Kurita, N. Hirakawa, T. Dobashi, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2567 (1979)
- 115) M. Ueda, M. Takahashi, Y. Imai : *Makromol. Chem.*, **179**, 2783 (1978)
- 116) Y. Imai, H. Hirukawa, K. Okuyama, M. Ueda : *ibid.*, **180**, 25 (1979)
- 117) Y. Imai, M. Ueda, K. Okuyama : *ibid.*, **180**, 1413 (1979)
- 118) M. Ueda, M. Funayama, Y. Imai : *Polym. J.*, **11**, 491 (1979)
- 119) M. Ueda, Y. Imai : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1163 (1979)
- 120) Y. Imai, M. Ueda, K. Okuyama : *ibid.*, **17**, 1901 (1979)
- 121) M. Ueda, M. Takahashi, S. Hishiki, Y. Imai : *ibid.*, **17**, 2459 (1979)
- 122) M. Ueda, M. Takahashi, Y. Imai : *ibid.*, **17**, 2477 (1979)
- 123) 西久保忠臣, 飯沢孝司, 渡辺正之 : 高分子学会予稿集, **29**, 158 (1980)
- 124) A. K. Banthia, J. E. McGrath : *ACS Polym. Preprints*, **20** [2] 629 (1979)
- 125) G. Rokicki, W. Kuran : *Makromol. Chem.*, **181**, 985 (1980)
- 126) 今井淑夫 : 織学誌, **35**, P-369 (1979)
- 127) C. D. Dudgeon, O. Vogl : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1831 (1978)
- 128) R. A. Brand, M. Bruma, R. Kellman, C. S. Marvel : *ibid.*, **16**, 2275 (1978)
- 129) Y. Imai, R. Takasawa, S. Sato, M. Ueda : *ibid.*, in press
- 130) K. Taguchi : *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 525 (1980)
- 131) Y. Imai : *J. Polym. Sci., Part B*, **8**, 555 (1970)
- 132) 今井淑夫, 阿部 崇 : 日化誌, **1972**, 1922
- 133) M. Ueda, T. Aizawa, Y. Imai : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2739 (1977)
- 134) P. R. Srinivasan, V. Mehadevan, M. Srinivasan : *Makromol. Chem.*, **180**, 1845 (1979)
- 135) K. Niume, K. Nakamichi, R. Takatsuka, F. Toda, K. Uno, Y. Iwakura : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2371 (1979)
- 136) K. Niume, K. Nakamichi, F. Toda, K. Uno, M. Hasegawa, Y. Iwakura : *ibid.*, **18**, 2163 (1980)
- 137) M. Sato, M. Yokoyama : *Europ. Polym. J.*, **15**, 733 (1979)
- 138) M. Sato, M. Yokoyama : *ibid.*, **16**, 79 (1980)
- 139) M. Sato, M. Yokoyama : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2751 (1980)
- 140) P. M. Hergenrother : *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem.*, **C19**, 2 (1980)
- 141) E. N. Peters : *ibid.*, **C17**, 173 (1979)
- 142) P. E. Cassidy, N. C. Fawcett : *ibid.*, **C17**, 209 (1979)
- 143) C. Arnold, Jr. : *J. Polym. Sci., Macromol. Revs.*, **14**, 265 (1979)