

オキセタン化合物の光カチオン硬化システムへの応用

高分子材料研究所 第一研究グループ 佐々木 裕

1 緒言

光硬化システムとは紫外線等の光照射により重合性官能基が重合反応を生じて三次元的に架橋するシステムであり、このような架橋システムを用いた無溶剤型の光硬化型材料が提案されている。光硬化型材料は木工材料の目止め塗装材料として最初に実用化され、当初はその硬化速度が比較的遅かったため適応範囲は限られたものであったが、優れた光硬化性を有するアクリレートをベースにした材料の開発に伴い、その適応範囲は現在までに多種多様なものに広がってきている。これは光硬化システムの持つ、省資源、省スペース、省廃棄物、室温硬化、高生産性等の固有の特性が、時代の要請に適合したためと考えることができる。また、近年注目されている地球環境問題に関しても、光硬化システムは基本的に無溶剤でオゾンホールや大気汚染等の環境に対する悪影響を引き起こす原因となりうる有機溶媒を含まない。また硬化に必要なエネルギーも低いため二酸化炭素の発生が少ないなどの特徴を有しているため、環境に対する負荷の低い材料である。

発生する重合開始種によりこれまでに提案されている光硬化システムを分類すると、ラジカル型とカチオン型の二種類に大きく分類できる。光ラジカル硬化システムと比較した場合、カチオン型の最も大きな特徴は空気中の酸素の影響を受けないことである。1970年代末にオニウム塩の光分解反応によりヘキサフルオロアンチモネートのような非求核性強酸が効率よく発生できる事が見いだされ、光カチオン硬化システムの実用化の可能性が一気に高まった¹⁾。光開始剤としては、ヨードニウム塩やスルフォニウム塩等がこれまでに開発されている²⁾³⁾。

酸性物質を開始剤としてカチオン重合を行うことにより、電子供与基を有する電子密度の高いビニル基（ビニルエーテル化合物、スチレン誘導体等）や、ヘテロ環状化合物（オキシラン環を有するエポキシ化合物、ラクトン化合物等）のような多種多様な官能性基を重合できることが、以前より知られている。これまでの光カチオン硬化型材料の開発においては、エポキシ基のような開環重合型の環状エーテル類とビニルエーテル化合物のようなビニル化合物の付加重合型が用いられており、その中でもエポキシ系材料は比較的値段が安く熱硬化用に開発された種々の構造を有する既存の化合物があるため、広範にその使用が検討されている⁴⁾⁵⁾。しかしながら、前述の良好な特性の反面、エポキシ系（とりわけ、安価なグリシジルエーテル系）材料は、その光カチオン重合における重合性（硬化性）が低いという欠点を有している事が知られて

おり、実用化に際してこの低い硬化性が問題になる場合が見られる⁶⁾。

我々は、エポキシ系材料で得られる特性を維持しながら同時に優れた硬化性を有する新規な官能基を有する化合物の開発を目的として、オキシラン環の類縁化合物である環状エーテル化合物に関して研究を行ってきた。

環状エーテル化合物のカチオン開環重合は、オキソニウムイオンに対する中性分子の攻撃と考えられ、一般に Sn_2 反応で進行するとされている。この場合、重合速度に大きく関与する因子として、環状エーテル化合物の環歪みエネルギー、求核性（塩基性）、立体障害などが考えられる⁷⁾。すなわち、環歪みエネルギーはモノマーの攻撃を受けた際の開環のしやすさを支配する因子であり、求核性は活性末端への攻撃の強さを表す指標である。無置換のオキシランとオキセタン環を比較した場合、環歪みエネルギーはそれぞれ 27.3、25.5 (kcal/mol) と大きな差は見られないが⁸⁾、塩基性を示す pK_b は 7.4 および 3.1 とオキセタン環の方がはるかに大きい値を示している⁹⁾¹⁰⁾。

また、硬化性を検討するためには、開始および成長反応だけではなく連鎖移動反応を考慮する必要がある。オキシラン環の場合、生成ポリマー主鎖中のエーテル酸素よりも低い塩基性に起因して重合活性末端からポリマー主鎖中のエーテル酸素への連鎖移動が生じやすく、重合速度の低下や環状オリゴマーの副生による重合度の低下が報告されている¹¹⁾。

オキシラン環と同等な高い環歪みと、より高い塩基性を有している四員環状エーテルであるオキセタン化合物は、カチオン開環重合に対する反応性がオキシラン環よりも高い可能性がある。本稿では、オキセタン基をカチオン重合性基とするオキセタン化合物の合成およびその光カチオン重合特性について、我々の研究結果を中心に紹介する。

2 オキセタン化合物の分子設計

2.1 オキセタン環の合成方法

これまでに種々のオキセタン環の合成方法が提案されている。使用する原材料の種類により分類すると、大きくは以下の三種類に分けることができる。

- ・ 1,3 - ジオール誘導体
- ・ カルボニル基を有する化合物とビニル化合物
- ・ エポキシ化合物

それらの原料を用いたオキセタン環の合成スキームをFig.1に示した。

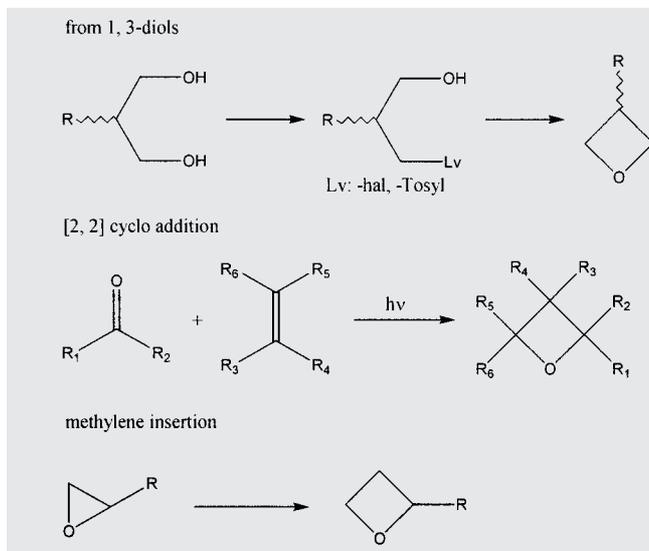


Fig.1 Synthetic paths of oxetane rings

ジオール誘導体を原料とした場合、脱離基であるハロゲン原子やトシル基を導入した後、アルカリ等による脱離反応により環化反応を行う、二段階反応でオキセタン環を生成できる^{12) 13)}。

Paterno-Bucci反応として知られている、カルボニル基を有する化合物とビニル化合物との光二量化反応によってもオキセタン環が合成できる^{14) ~ 16)}。これまでに種々の化合物の検討が行われており、原料に用いるそれぞれの基質の置換基に応じてオキセタン環の生成速度が大きく異なる事が報告されている。

イリド化合物を用いてエポキシ環にメチレン基を挿入する事によるオキセタン環の合成例も報告されている¹⁷⁾。

2.2 オキセタニル基を有する化合物の分子設計

オキセタニル基を有する化合物を合成する際に有用な原料の一つとしてオキセタンアルコール (OXA) が挙げられる。トリメチロールプロパンのようなトリオールとアルキルカーボネートを用いた場合、オキセタン環と水酸基を一分子中に有するOXAの合成が比較的高い収率で進行する事が以前に報告されている¹⁸⁾。この水酸基を利用することによりエーテル、エステル、カーボネート、ウレタン結合等を介して種々のオキセタニル基を有するモノマーが合成できる^{19) 20)}。

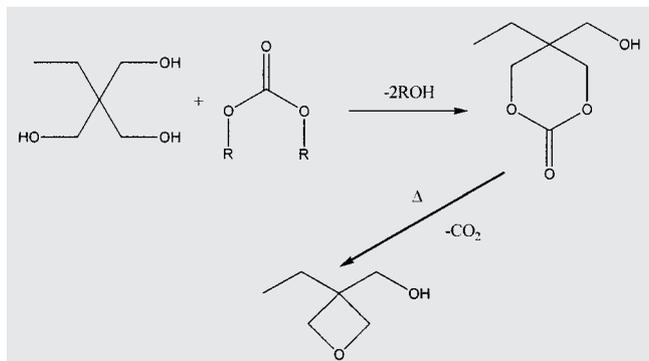


Fig.2 Synthesis of oxetane alcohol(OXA)

光硬化型材料として使用する場合、比較的低分子量のモノマーのみではなく、オリゴマー材料が必要になる場合もある。オキセタニル基を有するオリゴマーを合成する際に、前述のようにOXAを直接反応させることにより一段階で合成する方法もあるが、種々のオリゴマーを設計する事は困難である。幅広い物性を有するオリゴマーを合成する別法として、OXAに反応性の官能基を導入し、その官能基を利用してオリゴマーを合成する二段反応が考えられる。

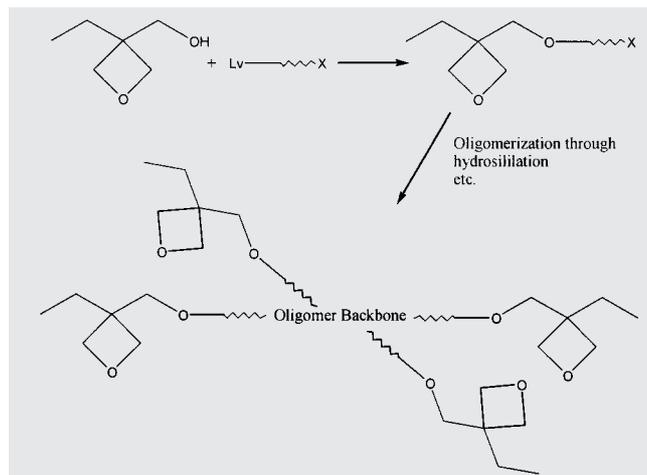


Fig.3 Synthetic tactics for oligomer

たとえば、アリル基を利用した場合、ハイドロサイリレーションによりシリコン主鎖を有するオリゴマーが合成できる²¹⁾。また、グリシジル基を導入すると、オキセタン環とオキシラン環の反応性の違いを利用して種々のオリゴマーを合成する事が可能となる。グリシジルオキセタンをフェノール類と反応させた場合、オキシラン環の開環付加反応によりオキセタニル基を有する誘導体を合成できる。また、このモノマー中のオキシラン環のみをアニオン重合することにより、側鎖にカチオン重合性のオキセタニル基を有する反応性ポリマーを合成することができる²²⁾。

3 オキセタン化合物の反応性

我々はオキセタニル基をカチオン重合性反応基とするオキセタン化合物の光カチオン重合特性の検討を以前に行っている²³⁾。それらの結果を以下に示した。

3.1 オキセタン化合物とエポキシ化合物の反応性の比較

以下に示したフェニル基を有するフェニルオキセタン (PHO) と類似の構造であるフェニルグリシジルエーテル (PGE) およびテトラアリルスルフォニウム塩であるジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート (PI) を用いて、オキセタン化合物の単独重合における反応特性を、Realtime FT-IR 法を用いて比較した結果をFig.4に示した。

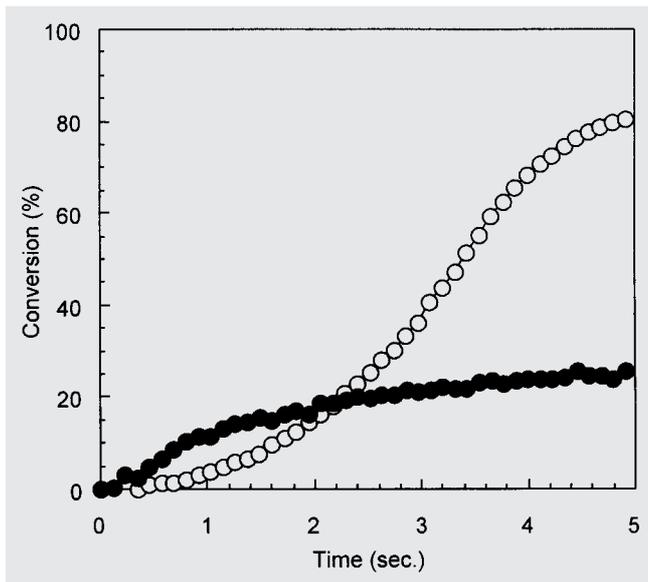
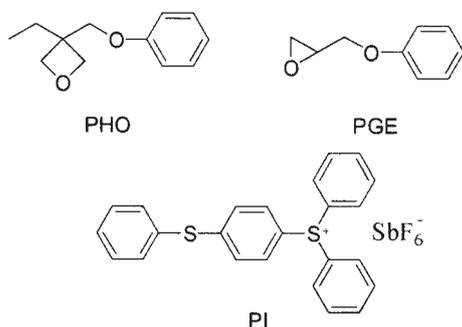


Fig.4 Time-Conversion curves for PHO(○) and PGE(●) using 0.5 mol% of PI at a UV intensity of 44.2 mW/cm²

PHOの光カチオン重合において、オキセタン基の消失曲線はS字型の曲線を示し明らかな誘導期間が認められた。誘導期間終了後、重合はほぼ一定の速度で進行し5秒間の照射で80%以上の転換率に達した。一方、PGEの光カチオン重合においては誘導期間は認められなかったが、20%程度の転換率のところから急速に重合速度が低下した。

一般に環状エーテルのカチオン開環重合はFig.5に示したようなS_N2反応経路で進行するとされている。

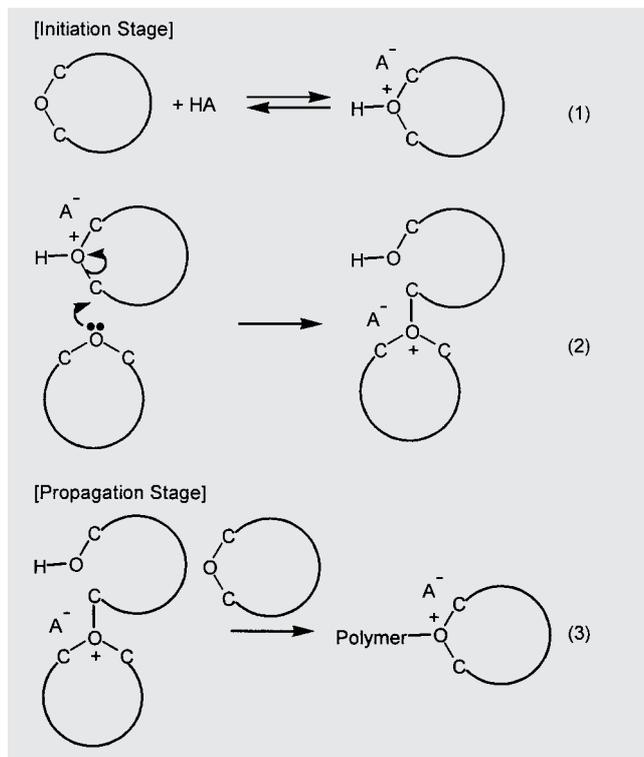


Fig.5 Cationic ring opening polymerization of cyclic ether monomer

開始反応において酸の付加によりジアルキルオキソニウムカチオンが生成し(式1)ここに次のモノマーが攻撃してトリアルキルオキソニウムカチオンが生成する(式2)ジアルキルオキソニウムカチオンの方が開環反応を受けにくいいため、トリアルキルオキソニウムカチオンを生成する反応(式2)が重合の律速段階であり、その生成速度(すなわちその濃度)が重合速度を支配すると考えられている。

PHOの重合でみられた誘導期間は、重合がS_N2反応経路で進行して式2の環状トリアルキルオキソニウムカチオンの生成が律速になっているために生じたものと考えられる。

PGEにおいては誘導期間が認められないことから、オキシラン環の重合においては初期の段階からトリアルキルオキソニウムカチオンが発生している可能性が示唆される。また、重合速度の低下は、生成したポリマー鎖への活性種の連鎖移動により環歪みのないトリアルキルオキソニウムカチオンが生じ、実質的に重合が停止したものと考えられる。

光カチオン重合により生成したポリマーの分子量をそれぞれ測定した結果をFig.6に示した。ピークトップにおける数平均分子量はそれぞれ、2390、13900であり、PHOからのポリマーの分子量はPGEの約5倍程度の大きな値を示した。PHOはオキセタン環の高い塩基性に起因して重合反応中に連鎖移動反応が生じにくいいため比較的高分子量のポリマーが生成するが、PGEの重合においては連鎖移動が生じやすいため大環状化合物の副生などにより、この生成ポリマーの分子量の違いが生じていると考えられる。

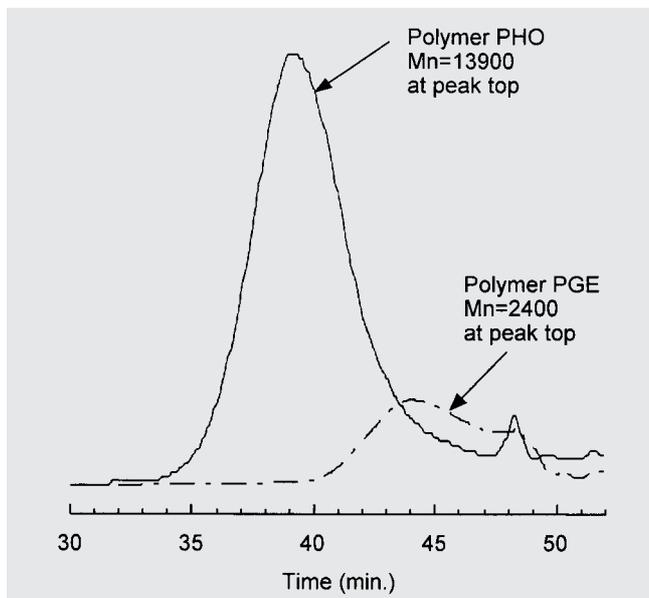


Fig.6 GPC elution of polymer PHO and PGE using 0.5 mol% of PI at a UV intensity of 44.2 mW/cm² and a total irradiation energy of 1.33 J/cm²

3.2 エポキシ化合物の添加によるオキセタン化合物の高速重合以前に、三枝らはルイス酸を用いたオキセタン化合物のカチオン重合系において、エポキシ化合物が促進剤として働くことを報告している²⁴。この加速効果について、オキシラン環がオキセタン環よりも容易にカチオン開環重合しトリアルキルオキソニウムカチオンが生じる機構が提案されているが、反応の詳細な検討はこれまでになされていない。

PHOの光カチオン重合におけるPGEの添加効果について検討した結果、オキセタン環の消失速度が7倍以上に加速されていた (Fig.7) また、光カチオン重合により生成したポリマーのGPC溶出曲線をFig.8に示した。エポキシ化合物の添加により、生成ポリマーの分子量は低下していた。

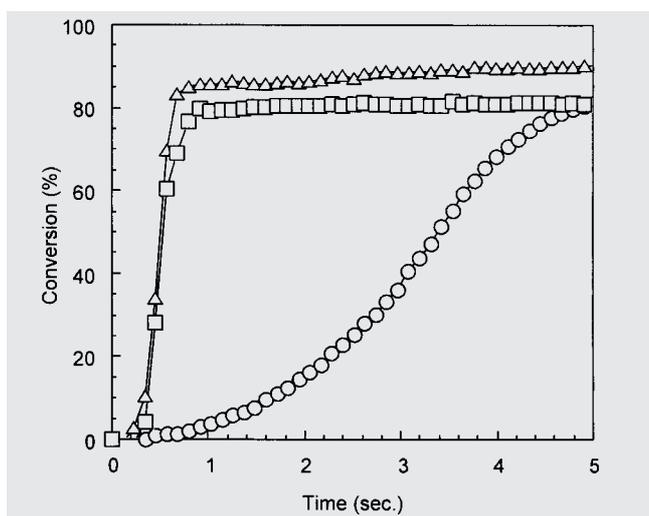


Fig.7 Time-Conversion curves for PHO(○) and PHO/PGE=95/5 mol/mol(□) and 90/10 mol/mol(△) using 0.5 mol% of PI at a UV intensity of 44.2 mW/cm²

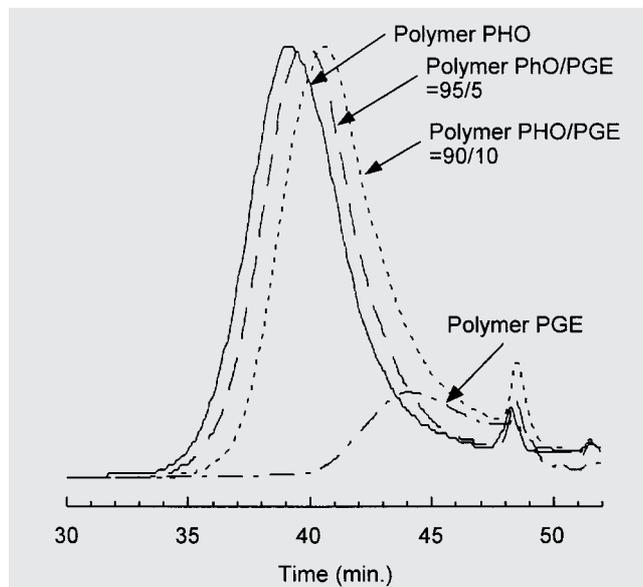
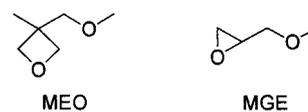


Fig.8 GPC elution of polymer PHO, PGA and formulations using 0.5 mol% of PI at a UV intensity of 44.2 mW/cm² and a total irradiation energy of 1.33 J/cm²

前述のように、無置換のオキシラン及びオキセタン環を比較した場合、環歪みエネルギーには大きな差は見られないが、塩基性はオキセタン環の方がはるかに大きい。重合がS_N2反応経路だけで進行している場合、このわずかな環歪みエネルギーの差により塩基性の低いオキシラン環のカチオン開環性が大きく異なっているとは考えにくい。

3.3 計算化学による反応機構の検討

3.1 で示したように、PHOの単独重合において初期に誘導期間が認められ、これは重合がS_N2反応経路で進行して環状トリアルキルオキソニウムカチオンの生成が律速になっているために生じたものと考えられる。PGEでは誘導期間が認められないことから、エポキシ化合物の添加によるオキセタン化合物の高速重合においてはS_N2反応経路のみでは進行していない可能性が考えられる。このオキセタン化合物の高速重合の重合機構を明らかにするため、モデル化合物として以下に示した3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン (MEO) およびメチルグリシジルエーテル (MGE) を用いて半経験的分子軌道法 (AM1) により重合の開始機構の検討を行った。



3.3.1 エポキシ化合物の開始機構

Fig.9にプロトン付加したMGEの炭素 - 酸素結合距離の比較及び反応座標計算により求めた生成熱のエネルギー変化を示した。MGEにおいて炭素との結合距離が長いことからこの結合が切れやすい事が推定できた。

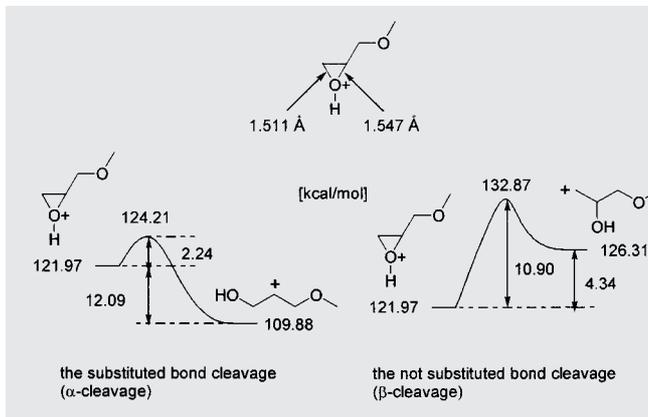


Fig.9 Reaction diagram of ring-opening reaction of protonated oxirane MGE

反応座標計算により計算した結果、反応障壁エネルギーはそれぞれ2.24、10.90 kcal/molであり、開裂の方がかなり小さいこと、及び、開裂は12.09 kcal/molの安定化が生じることが判った。これらの計算結果より、オキシラン環においては2級の炭素カチオンを生成する。開裂は動力学的及び熱力学的に進行しやすい反応であることが確認できた。

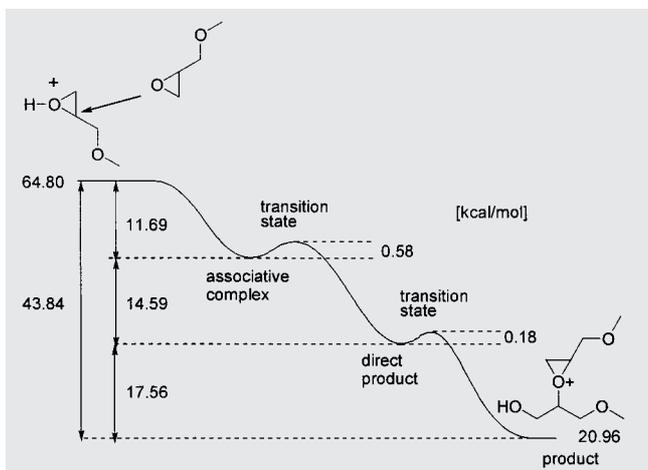


Fig.10 Reaction diagram of second initiation stage of MGE through SN2 mechanism on β -carbon

プロトン付加したMGEに化合物が炭素を攻撃した場合の反応座標計算を行った結果をFig.10に示した。炭素を攻撃した場合二つの遷移状態が計算され、第一の遷移状態において、攻撃する化合物の酸素と炭素との距離は比較的遠距離であるのに、開裂する結合の距離は増加していた。この遷移状態から固有反応座標計算を行った結果、オキシラン環が一分子的に開環した2級の炭素カチオンを有する化合物が生成する事が計算された。この生成物より反応座標計算を行ったところ、2級の炭素カチオンに化合物が攻撃する反応系が計算された。このことから、化合物が炭素を攻撃した場合、化合物酸素原子が炭素に配位した状態でオキシラン環の一分子的開環が生じているもの、すなわちSN1反応経路で進行すると推定できた。一方、炭素を攻撃した場合、遷移状態からの固有反応座標計算からは、SN2反応経路で生成した反応物が計算できた。エポキシ化合物の重合において、生成ポリマー

中には頭尾構造だけではなく、頭頭および尾尾構造が存在することが報告されている。この実験結果と今回の計算結果より、エポキシ化合物のカチオン重合はSN1反応経路でも重合が進行する可能性が確認できた。

3.3.2 オキシタン化合物の開始機構

MEOに関してMGEと同様に検討を行ったところプロトン付加体の開環反応は、反応障壁エネルギーは14.84 kcal/molであり、生成物の最安定構造における生成熱は反応物と比較して13.74 kcal/mol不安定化することが判った。また、開始反応の第二段階における遷移状態の開裂する結合と生成する結合のそれぞれの結合距離もSN2反応が妥当に進行している計算結果を示した。

3.3.3 高速重合の反応機構

開始機構の検討より、エポキシ化合物の重合においては炭素カチオン経路でのSN1的な反応も進行する可能性が推定できた。オキシタン化合物の重合においてエポキシ化合物を添加した場合、照射により光開始剤から発生した酸がオキシラン環に付加し、部分的には一分子反応で開環し2級の炭素カチオンを生成する。このオキシラン環由来の炭素カチオンは容易にオキシタン環を攻撃し重合活性種であるトリアルキルオキシニウムカチオンを生じ、これにオキシタン化合物が攻撃することにより成長反応が進行する。

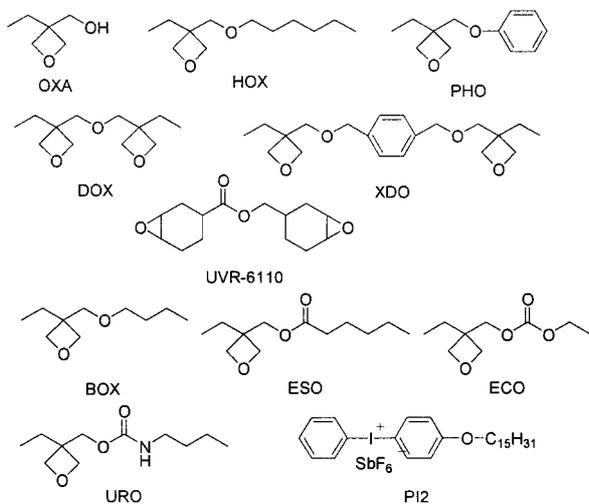
エポキシ化合物の添加により炭素カチオン経路によるトリアルキルオキシニウムカチオンの生成速度が増加し、単独重合で見られた誘導期間が無くなり重合速度も増大したものと考えている。また、エポキシ化合物の添加による分子量の低下は、活性種濃度の増加により説明できる。

3.4 その他の特徴

オキシタン化合物の窒素中での光カチオン重合において高速な重合が進行する事が報告されている^{25) 26)}。この高速重合機構の詳細は不明であるが、オキシタン化合物が関与した光開始剤であるオニウム塩のレドックス反応により開始剤分解効率が高くなったものと推定されている。

4 光カチオン硬化型材料への応用

前節で示したように、オキシタン化合物は光カチオン重合においてエポキシ化合物とは異なる重合特性を有していることが明らかとなった。この重合特性の違いを利用して、新規な光硬化型樹脂の設計ができる可能性がある。本節では以下のオキシタン化合物を用いて、その光カチオン硬化型材料への応用の検討を行った結果を示した。



4.1 OXAの利用

OXAは、開環重合性を有するオキセタン環と水酸基を一分子中に有している。環状エーテル化合物のカチオン開環重合において、水酸基は連鎖移動剤として働くことが知られており、OXAはオキセタン環が開環重合に関与するのみならず、水酸基が重合活性末端に連鎖移動することにより重合促進および架橋成分として有効な可能性が考えられる。また、OXAは非常に低粘度であるため希釈成分としても有効である。市販の脂環式エポキシ化合物と配合した系の硬化性について検討した結果をTable.1に示した。

Table.1 Formulation of OXA and epoxy monomer with or without XDO¹⁾

UVR-6110 ²⁾	OXA	XDO	Viscosity (cps at 25°C)	Cure Rate ³⁾ (m/min.)
90	10	-	214	>50
85	15	-	170	>50
80	20	-	138	30
70	20	10	134	>50
50	20	30	128	>50
60	30	10	96	>50
40	30	30	93	>50

- 1) 3 parts of UVI-6990 (Union Carbide Corp.) was added as photoinitiator
- 2) Cycloaliphatic epoxy monomer, available from Union Carbide Corp.
- 3) Coated on TFS with a #4 bar and cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp.

OXAの添加量に応じて配合物の粘度は低減できたが、20部添加した場合表面硬化性の低下が生じた。これはオキセタンアルコールの水酸基当量が高いため、照射後も未反応の水酸基が残存し表面硬化性が低下したものと推定している。二官能化合物であるXDOの併用により、オキセタンアルコールの添加量を30部に増加しても表面硬化性を維持したまま低粘度化できる事も確認された。これは、二官能であるXDOの高速重合により、速やかにネットワークの形成が生じた結果と考えられる。

4.2 単官能オキセタン化合物の利用

単官能オキセタン化合物を配合した場合の硬化性の評価結果をTable.2に示した。オキセタンアルコールとは異なり、30部添加した場合でも、硬化性の低下は見られず配合物の粘度を大きく低減できる事が確認された。

Table.2 Formulation of monofunctional oxetanes (PhO, HOX) with epoxy monomer¹⁾

UVR-6110 ²⁾	PhO	HOX	Viscosity (cps at 25°C)	Cure Rate ³⁾ (m/min.)
100	-	-	381	>50
70	30	-	122	>50
70	-	30	44	>50

- 1) 3 parts of UVI-6990 (Union Carbide Corp.) was added as photoinitiator
- 2) Cycloaliphatic epoxy monomer, available from Union Carbide Corp.
- 3) Coated on TFS with a #4 bar and cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp.

4.3 二官能オキセタン化合物の利用

分子中に二個のオキセタニル基を有する二官能性のオキセタン化合物であるXDOおよびDOXの検討結果をTable.3に示した。いずれの配合においても高い表面硬化性を維持していた。脂環式エポキシ化合物単独では後硬化の寄与が顕著であり、硬化直後にはアセトン耐性をほとんど有していないが、二官能オキセタン化合物との配合により硬化直後のアセトン耐性の向上が見られた。とりわけ、生成するゲルの架橋点間距離が短くなり強固なネットワークを形成すると考えられるDOXとの配合においては、その改良効果は大きいものであった。

Table.3 Formulation of difunctional oxetanes (XDO, DOX) with epoxy monomer¹⁾

UVR-6110 ²⁾	XDO	DOX	Viscosity (cps at 25°C)	Cure Rate ³⁾ (m/min.)	Acetone Resistance ⁴⁾ 10 min.	1 hr	10 hrs
100	-	-	381	>50	0	0	>200
80	20	-	339	>50	20	40	>200
60	40	-	304	>50	20	80	>200
80	-	20	154	>50	20	80	>200
60	-	40	109	>50	110	>200	>200

- 1) 3 parts of UVI-6990 (Union Carbide Corp.) was added as photoinitiator
- 2) Cycloaliphatic epoxy monomer, available from Union Carbide Corp.
- 3) Coated on TFS with a #4 bar and cured with 80 W/cm of high pressure Hg lamp.
- 4) Cured at 10m/min. conveyor speed

4.4 官能基の影響

一般に、エステルやウレタン結合のカルボニル基はカチオン重合を阻害することが知られている。この影響を確認するために、種々の官能基を有する化合物の光カチオン重合性をRealtime-IR法により検討した結果をFig.11に示した²⁰⁾。エステル、カーボネートあるいはウレタン結合を有する化合物では顕著な重合抑制効果が見られた。

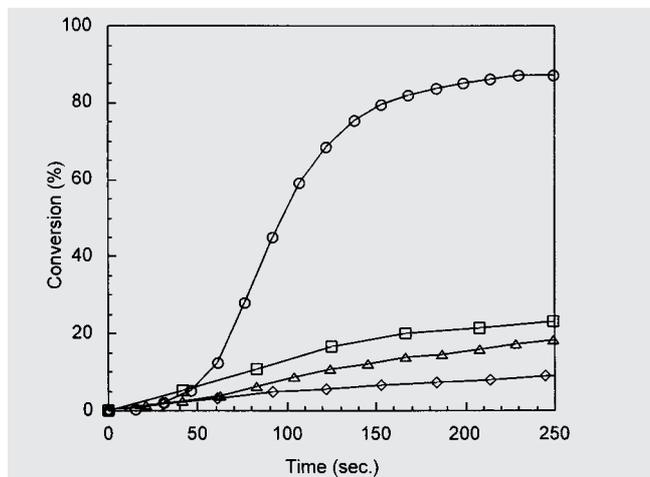


Fig.11 Time-Conversion curves for BOX(○),ESO(□),ECO(△)and URO(◇)using 0.5 mol% of PI2 at a UV intensity of 13 mW/cm²

4.5 硬化収縮

二官能化合物であるキシリレンジオキセタン化合物の光カチオン重合における硬化収縮が測定されており、その硬化収縮は3.9%と比較的小さいことが報告されている²⁷⁾。

5 まとめ

光カチオン硬化型材料は酸素による重合阻害を受けない等のラジカル硬化型材料とは異なる特徴があるため、日本においても光カチオン硬化型材料の開発が急速に進行している。これまで示してきたように、オキセタン化合物は既存のエポキシ材料には見られない重合特性を有しており、その特性を生かした光カチオン硬化型材料への応用例が次第に見られるようになってきている。一部のモノマーの上市も近々予定されており、今後使用できるモノマーの種類の増加により、ラジカル硬化型材料では実現できなかった特性を有する新規材料を開発できる可能性があり、新規な光カチオン硬化型材料としての応用範囲が一層広がるものと考えられる。

引用文献

1. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *Macromol.*, 10, 1307(1977).
2. J.V. Crivello, *CHEMTECH*, Oct., 624(1980).
3. J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 17, 977(1979).
4. J.V. Crivello and J.H.W. Lam, *ACS Symposium Series*, 114, 1, American Chemical Society (1979).
5. J.V. Crivello, J.L. Lee and D.A. Conlon, *J. Rad. Cur.*, 1, 6(1983).
6. F. Sitek, *Radcure Europe '87*, 274(1987).
7. S. Penczek, P. Kubisa and K. Matyjaszewski, *Adv. in Polym. Sci.*, 37, 5(1980).
8. A.S. Pell and G. Pilcher, *Trans. Farad. Soc.*, 61, 71(1965).
9. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada and S. Iwatsuki, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 2121(1966).
10. S. Searles, M. Tamres and E.R. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2775(1953).
11. S. Penczek and S. Slomkowski, "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, 3, 725(1989).
12. T.W. Campbell, *J. Org. Chem.*, 22, 1029(1957).
13. T.W. Campbell, V.S. Foldi, *J. Org. Chem.*, 26, 4654(1961).
14. H.A.J. Curless, "Synthetic Organic Photochemistry", Plenum, NewYork(1984).
15. M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 33, 213(1985).
16. S.H. Schroeter, *J. Org. Chem.*, 34, 5, 1181(1969).
17. A.O. Fitton, J. Hill, D.E. Jane, R. Miller, *Synth.*, 12, 1140(1987).
18. D.B. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3455(1957).
19. H. Sasaki and J.V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A29, 10, 915(1992).
20. J.V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A30, 2&3, 189(1993).
21. J.V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, A30, 2&3, 173(1993).
22. H. Sasaki, T. Kakuchi, *Polym. Prep. Jpn.*, 45, 7, 1359(1996).
23. H. Sasaki, J.M. Rudzinski, T. Kakuchi, *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.*, 33, 11, 1807(1995).
24. T. Saegusa, H. Imai, S. Hirai and J. Furukawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 66, 474(1963).
25. H. Sasaki, A. Kuriyama and T. Kakuchi, *Macromol. Rep.*, A31, (SUPPL. 5), 635(1994).
26. H. Sasaki, A. Kuriyama, T. Kakuchi, *J. Macromol. Sci. :Pure Appl. Chem.*, A32, 10, 1699(1995).
27. O. Nuyken, R. Bohner, C. Erdmann, *Macromol. Symp.*, 107, 125(1996).