

メタクリル酸メチルの精密アニオン重合 —分子量，立体規則性，末端構造の三元同時制御—

高坂 泰弘・北山 辰樹*

Precise Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate: Simultaneous Control of Molecular Weight, Stereoregularity, and End-Structure

Yasuhiro KOHSAKA and Tatsuki KITAYAMA* (Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan) kitayama@chem.es.osaka-u.ac.jp

Stereospecific living anionic polymerizations of methyl methacrylate are described with the focus on precise control of polymer structures such as molecular weight and its dispersity, tacticity and end-groups. In particular, recently developed efficient termination reaction with α -(chloromethyl)acrylates is discussed, which affords stereoregular poly(methyl methacrylate)s possessing α, β -unsaturated esters at the ω -ends. The subsequent thiol-ene click reaction resulted in a quantitative end-functionalization. The terminating reaction is also useful to evaluate reactivity of monomers and stereospecificity of propagating species in the presence of some additives.

(Received on October 22, 2014)

Key Words : Living Anionic Polymerization, Stereoregularity, End-functionalization, Stereospecific Polymerization, Tacticity, Click Chemistry

1. はじめに

精密重合化学はこの50年で目覚ましい進歩を遂げ、分子量や末端構造を制御した高分子合成が様々な重合プロセスで可能になりつつある。同時に、高分子の一次構造が高分子の特性に与える影響が明らかになり、今日では精密重合による一次構造制御が工業的にも重要な技術として認知されている。例えば、スチレンブタジエンゴムの重合末端に官能基を導入すると充填剤の分散性が向上し、ヒステリシスロスの低減に有効であることが知られている¹⁻³⁾。ポリマーの立体規則性はその特性に強く影響し、例えばポリメタクリル酸メチル (PMMA) のガラス転移点 (T_g) は、イソタクチック (*it*-) PMMAでは50℃程度だが、シンジオタクチック (*st*-) PMMAでは約120℃に上昇する。この性質を利用し、*st*-PMMAをハードセグメント、ポリアクリル酸ブチル ($T_g = -40 \sim -50^\circ\text{C}$) をソフトセグメントにもつアクリル系熱可塑性エラストマー (TPE) が工業的に生産されている⁴⁾。このような精密重合による高分子の一次構造制御についての需要の高まりを受けて、本誌でもしばしば総説が掲載されている⁵⁻¹¹⁾。

著者らはこれまで、メタクリル酸メチル (MMA) に代

表されるアクリル系モノマーの精密アニオン重合において、分子量と立体規則性の同時制御を可能にする立体特異性リビング重合を達成した¹²⁻¹⁷⁾。最近、末端への反応性基の導入を可能にする定量的停止反応にも成功し、三つの構造要素の同時制御が可能になった^{18, 19)}。本稿ではその背景について概説した後、立体規則性ポリマーの末端修飾法、ならびに同法を利用した重合反応の解析について紹介する。



高坂 泰弘；大阪大学大学院基礎工学研究科 (〒560-8531 豊中市待兼山町1-3) 助教，博士 (工学)。平成23年，東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。専門は高分子化学。



北山 辰樹；大阪大学大学院基礎工学研究科 (〒560-8531 豊中市待兼山町1-3) 教授，工学博士。昭和56年，大阪大学大学院基礎工学研究科博士後期課程修了。専門は高分子化学。

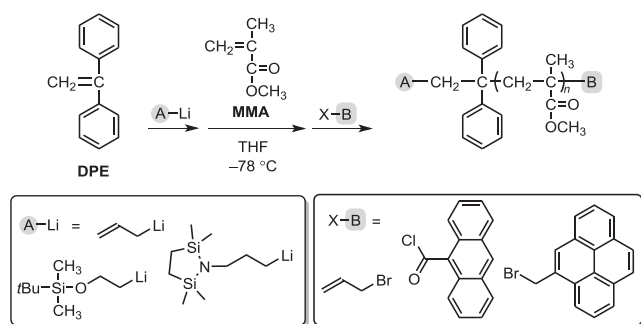


Figure 1 Synthesis of End-functional PMMA via the living anionic polymerization of MMA in THF.

2. 極性溶媒中でのリビングアニオン重合

テトラヒドロフラン (THF) などの極性溶媒中, アルキルリチウムと1,1-ジフェニルエチレン (DPE) から得られるアニオン種を開始剤とするMMAのアニオン重合を塩化リチウムの存在下で行うと, 重合がリビングに進行し, 分子量分散度が $M_w/M_n \leq 1.05$ のPMMAが得られることが知られている (Figure 1)²⁰. この重合ではシンジオタクチシターに富むPMMAが生成するが, その規則性は後述する非極性溶媒中の重合に比べてさほど高くない (rr 含量 $\sim 80\%$). その一方で, 極性溶媒中の重合には, 末端基の導入が比較的容易であるという長所がある. 例えば, 官能基ないしその前駆体を修飾したアルキルリチウム類²¹⁻²³やDPE誘導体⁷)を用いると, 開始末端に官能基を導入できる (開始剤法). 他方, 成長アニオンを求電子剤と反応させて停止末端を修飾することも可能で, 例えばハロゲン化アリル²¹)やハロゲン化アリール²⁴), 酸塩化物²⁴)による末端修飾が報告されている (停止剤法). 最近, 高田らはPMMAのリビングアニオン重合を $trans$ - β -ニトロスチレンと反応させ, 生成するアニオンを酸処理することで末端にニトリルオキシド基を有するPMMAを合成した²⁵). 末端のニトリルオキシド基はオレフィンと効率よく反応し, PMMAを天然ゴムにグラフト化したポリマーが誘導されている²⁵).

3. 非極性溶媒中での立体特異性リビングアニオン重合

3.1 イソタクチック特異性重合

トルエンやジクロロメタンなどの非極性溶媒中では開始剤や成長末端のアニオン種と対カチオンが複雑に会合するため, 極性溶媒中の重合と挙動が大きく異なる. 例えば, アルキルリチウム類とDPEの反応により得られるアニオン種は非極性溶媒中では円滑な重合開始が起こらず, 分子量分布の広いPMMAを与える. 一方, 嵩高いGrignard試薬 (t -BuMgBr)を開始剤に用いると重合がリビング的に進行し, 分子量分散度の小さいポリマーが得られる

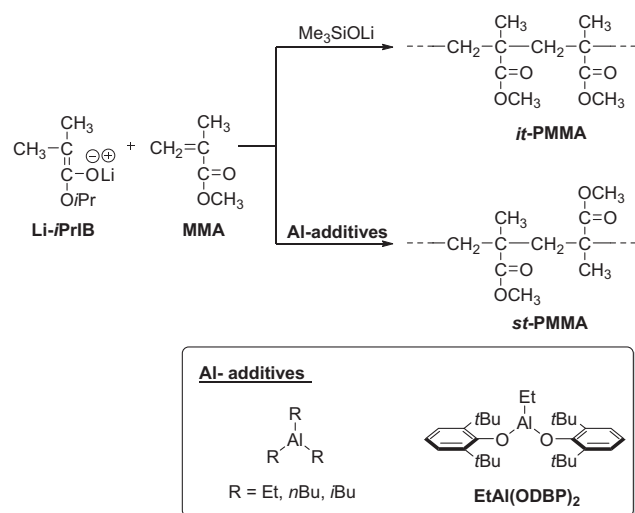


Figure 2 Stereospecific living anionic polymerization in non-polar solvents.

($M_w/M_n \sim 1.08$)¹². 極性溶媒中の重合とは対照的に, この重合では it -PMMA (mm 含量 $\sim 97\%$)が生成する. しかしながら, 重合速度が比較的遅く, 分子量が2万を超えるポリマーの合成には不向きで, MMA以外のメタクリル酸エステルの重合には有効でない.

Teyssiéらは, s -ブチルリチウムと環状シロキサンとの反応生成物を開始剤に用いるトルエン中の重合で, 分子量が3万以上の it -PMMA ($M_w/M_n \approx 1.1$, mm 含量 $90\sim 93\%$)が得られることを報告している²⁶). 著者らはこの重合系を参考に, α -リチオイソ酪酸イソプロピル (Li- i PrIB)を開始剤とするアニオン重合に過剰のリチウムトリメチルシラノレート (Me_3SiOLi)を添加すると, it -PMMA ($M_w/M_n \approx 1.2$)が得られることを見出した (Figure 2)¹³. ポリマーの立体規則性は重合温度の低下とともに向上し, $-95^\circ C$ では mm 含量 $\sim 99.5\%$ に達する. 立体規則性の統計的な解析から, 立体規則性連鎖は一次マルコフ統計に従うこと, 末端が $meso$ の成長種の $meso$ 選択性 ($P_{m/m}$)が極めて高いのに対して, $racemo$ 末端の成長種を選択性 ($P_{r/m}$)が低いことが明らかにされている. Li- i PrIB/ Me_3SiOLi 系開始剤によるイソタクチック特異性リビング重合はMMA以外のメタクリル酸第一級エステルにも有効で, 例えばシリル保護したメタクリル酸プロパルギルのイソタクチックポリマーが得られている. 脱保護後にポリマーのプロパルギル基の一部で有機アジドとの銅触媒アジド-アルキン付加環化 (CuAAC) 反応を行うと, 銅触媒とともに用いるアミン配位子の種類によって, 連鎖の異なるコポリマーが生成することが明らかにされている²⁷).

3.2 シンジオタクチック特異性重合

t -ブチルリチウムに過剰のトリアルキルアルミニウム (R_3Al)^{14, 15})やエチルアルミニウムビス (2,6-ジ- n -ブチルフェノキシド) [$EtAl(ODBP)_2$]¹⁶)を添加した二元系開始剤

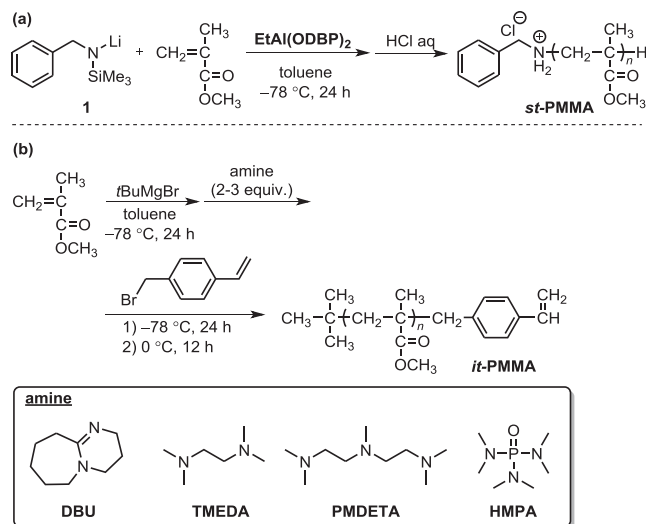


Figure 3 Synthesis of end-functional stereoregular PMMA: (a) initiator method, and (b) terminator method.

による重合では、*st*-PMMA (*rr* 含量 ~ 96%) が得られる (Figure 2). これらの重合系において、アルミニウム化合物は成長末端のアニオン種と錯体を形成し、副反応を抑制する活性種安定化剤として働くと同時に、モノマーのカルボニル基に配位して C=C 二重結合の電子密度を低下させ、モノマーの求電子性を高める活性化剤としても働いている¹⁶⁾. このようなアルミニウム化合物の働きは、立体規則性を制御する上でも重要な役割を果たしていると推測されている.

3.3 立体規則性ポリマーの末端修飾

3.3.1 開始剤法

立体特異性重合系に適用できる開始剤は限定されるため、官能基を持つ開始剤によるポリマー末端修飾は一般に困難である. 数少ない例の一つとして、シリル保護したリチウム *N*-ベンジルアミド (開始剤 1) と EtAl(ODBP)₂ を組み合わせた二元開始剤系により、末端アミノ化 *st*-PMMA が得られることが報告されている (Figure 3a)²⁸⁾.

3.3.2 停止剤法：官能基の直接導入

非極性溶媒中では成長アニオンが対カチオンや添加剤と強く相互作用し安定化されているため、極性溶媒中で有効なハロゲン化アリル等の求電子剤との停止反応は起こりにくく、末端修飾には工夫を要する. 例えば、Grignard 試薬を用いたイソタクチック特異性重合や、*t*-BuLi/R₃Al 二元系開始剤によるシンジオタクチック特異性重合では、過剰のアミン強塩基や多座配位子を添加し、さらに 0 °C まで昇温して Li⁺ カチオンや R₃Al と成長アニオンの相互作用を弱めると、ハロゲン化アリルやハロゲン化ベンジル等の求電子剤による停止反応が 12 - 48 時間でほぼ定量的に進行する²⁹⁾ (Figure 3b). 最近、上垣外らは四臭化炭素を停止剤に用いると、末端に臭素原子が導入できることを見出し、原子移動ラジカル重合 (ATRP) のマクロ開始剤とし

て利用している³⁰⁾. 一方、Me₃SiOLi や EtAl(ODBP)₂ など、成長アニオンにより強く作用する添加剤を用いた立体特異性の高い重合系では、アミンの添加や昇温を行っても求電子剤による停止反応がほとんど進行しない. 最近、著者らはこの課題を克服する新しい末端官能基の導入法を見出した. 次節にその詳細を述べる.

4. クリック反応による立体規則性ポリマーの末端基修飾

4.1 α-(クロロメチル) アクリル酸エステルによる重合停止

著者らは最近、α-置換アクリル酸エステルの重合について研究を展開している^{18, 19, 31, 32)}. この一環で、立体規則性 PMMA のリビングアニオンに α-(アルコキシメチル) アクリル酸エステル 2 を加えてブロック共重合を試みたところ、2 の重合はほとんど進行せず、むしろ成長アニオンからアルコキシドイオンが脱離する停止反応が進行し、C=C 二重結合を末端に有する立体規則性 PMMA が得られることがわかった (Figure 4)³²⁾. より優れた脱離基であるハロゲン原子を有する 3, 4 を用いると、停止反応のみが効率よく進行した^{18, 19)}.

3 による停止反応は、アミンの添加や昇温を必要とせず、重合温度で添加するだけでほぼ定量的に進行する. Me₃SiOLi や EtAl(ODBP)₂ を用いた重合系にも有効で、極めて高い立体規則性の末端官能性ポリマーが得られる

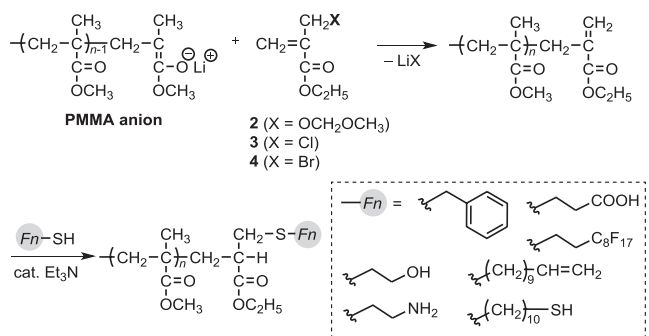


Figure 4 Synthesis of end-functional stereoregular PMMA via terminating reaction with α-substituted acrylate and the subsequent thiol-ene click reaction catalyzed by weak base.

Table 1 Terminating reaction of stereospecific living anionic polymerization of various monomers.

Monomer (equiv.) ^a	Additive	$M_n/10^3$	M_w/M_n	Tacticity / %			$F^b/$ %
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	
MMA (20)	Me ₃ SiOLi	7.0	1.18	98	2	0	90
	EtAl(ODBP) ₂	3.2	1.06	0	13	87	98
VMA (20)	Me ₃ SiOLi	7.4	1.08	98	2	0	98
	EtAl(ODBP) ₂	4.7	1.05	0	13	87	98
TMSMA (50)	Me ₃ SiOLi	14.0	1.46	94	4	2	94
	EtAl(ODBP) ₂	2.5	1.09	1	3	96	96
<i>n</i> BA (50)	EtAl(ODBP) ₂	12.0	1.12	-	-	-	80

^a Equivalent to the initiator (Li-*i*PrIB).

^b End-functionalization ratio.

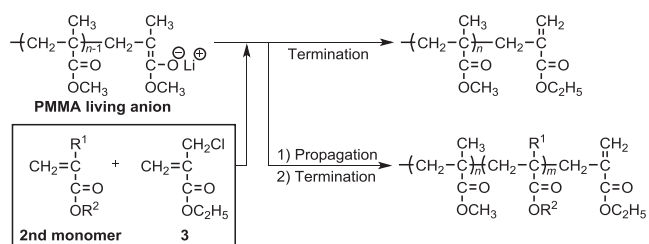


Figure 5 Competitive reactions between propagation of 2nd monomer and termination with **3** against PMMA living anion.

(Table 1). また、停止反応はメタクリル酸ビニル (VMA) やメタクリル酸トリメチルシリル (TMSMA) の重合系でも円滑に進行した¹⁹⁾. いずれのポリマーも加水分解によって、末端修飾ポリメタクリル酸を与える. 一方、アクリル酸ブチル (*n*BA) の重合系では、成長アニオンの反応性がPMMAのそれより低く、末端導入率は最大でも80%であり、モノマー構造のわずかな違いが反応性に大きく影響するアニオン重合の特徴が反映される結果となった³³⁾. 定量的な末端基導入にはさらなる検討が必要である.

停止剤を加えた段階で未反応モノマーが残存していた場合、成長反応と停止反応が競争し、分子量分布が広がる懸念がある. 両反応の選択性を調べる目的で、EtAl(ODBP)₂ 存在下で調製した *st*-PMMA のリビングアニオンに対し、**3**と4.2当量のメタクリル酸エチル (EMA) の混合物を加えた (Figure 5). 生成ポリマーの¹H NMR スペクトルの解析から、EMAはほとんど重合せず (EMAの重合度 $m = 0.14$), 停止反応が選択的に進行することが明らかになった¹⁸⁾. このことから、**3**の反応性はEMAの約30倍に相当すると見積もられ、未反応モノマーの存在下でも、重合を速やかに停止することが明らかになった.

4.2 クリック反応による末端官能基の修飾

3による停止反応で導入された末端C=C二重結合はカルボニル基によって活性化されており、塩基触媒によるチオール類のMichael付加を許容する. この反応は定量的かつ官能基選択的に進行し (クリック反応), ヒドロキシ基, アミノ基, カルボキシ基など様々な官能基を持つチオール類の定量的な修飾が可能である (Figure 4)^{18, 19)}. さらに、前述の開始剤**1**を用いた重合を停止剤**3**で停止すると、開始末端にアミノ基, 停止末端にC=C二重結合を有するヘテロテレケリックポリマーが得られ、チオールによる停止末端の修飾と、イソシアナートによるウレア形成を利用した開始末端の修飾ができる (Figure 6a)¹⁹⁾. 一連の反応はone-potで実施可能で、異なる官能基で両末端を機能化した立体規則性ポリマーが簡便に得られる.

エステル置換基にプロパルギル基を有する停止剤**5**を用いると、末端にC=C二重結合とC≡C三重結合を有する立体規則性PMMAが得られる (Figure 6b)³⁴⁾. C=C二

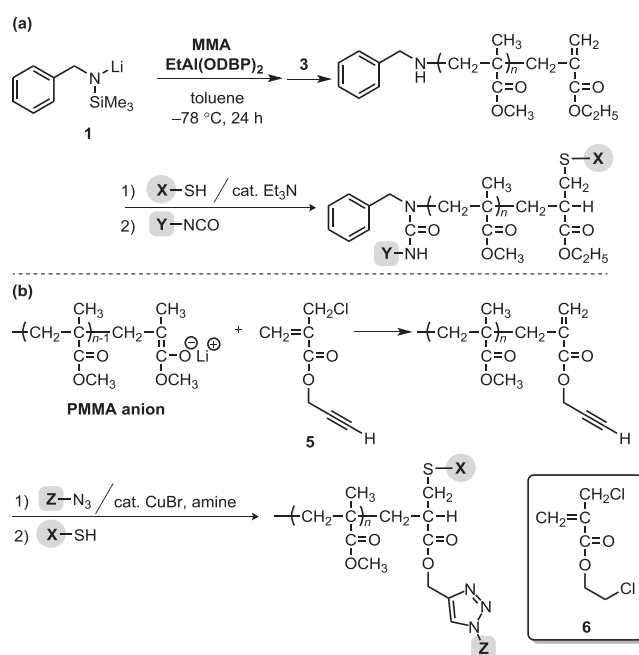


Figure 6 Double end-functionalization of stereoregular PMMA via double click reactions.

Table 2 Relative reactivity of various (meth)acrylates.

Monomer	Relative Reactivity	<i>e</i> -value	δ (β - ¹³ C) /ppm
<i>n</i> BA	88	0.85	130.2
<i>t</i> BA	9.8		130.3
3	1 (standard)	0.91	128.1
EMA	0.037	0.17	125.0
MMA	0.029	0.40	125.2
TMSMA	0.010	0.40	125.8

重結合はチオールのMichael付加, C≡C三重結合はCuAACクリック反応が可能で、ポリマーの一方の末端を異なる官能基で二重に修飾することに成功した. これらのクリック反応は同時に実施でき、すべての試薬を一度に添加するだけで定量的に進行する. また、停止剤にクロロエチルエステル**6**を用いて重合を停止し、続いてポリマーをアジ化ナトリウムで処理すると、末端にアジ基が導入できる³⁴⁾. このポリマーもチオールのMichael付加およびCuAAC反応による末端二重修飾が可能である.

4.3 停止反応を利用したモノマーの反応性評価

4.1で述べたように、*st*-PMMAのリビングアニオンに対してEMAと**3**を同時に添加し、生成ポリマー中のEMAの重合度から、**3**を基準としたEMAの相対反応性を評価することができる (Figure 5). 同様の実験をアクリル酸エステルについて行くと、リビングアニオンが**3**と反応して直接重合停止した場合と、*n*BAと反応した後に重合停止した場合とで末端ビニリデン基の¹H NMR信号が異なる位置に観測された³⁶⁾. 前者の積分強度から、*n*BAと反応することなく重合停止したリビングアニオンの割合が全ポリマーの4.5%と見積もられ、添加比 ([**3**]₀ : [BA]₀ = 4.1 : 1) を考慮して求めたBAの相対反応性は**3**の88倍で

あった。この実験を種々のモノマーについて行い、その相対反応性を求めた (Table 2)³³⁾。

アニオン重合系におけるモノマーの相対反応性の指標として、従来から $Q-e$ スキームの e 値や β -炭素の ^{13}C NMR における化学シフト値が用いられてきた。しかしながら、これらの値と今回求めた相対反応性の序列は、必ずしも一致しない (Table 2)。 e 値や β -炭素の ^{13}C NMR 化学シフト値はモノマーが単独の状態でのビニル基の電子密度を表す指標であるが、今回実施したアニオン重合系では、添加剤として用いた $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ がモノマーのカルボニル基に配位し、ビニル基の反応性を高める活性化効果が明らかになっている。すなわち、本実験で求めた相対反応性は $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ による活性化効果の寄与を反映した値であり、実際の重合系における反応性をより忠実に表していると考えられる。

各モノマーの相対反応性を比較すると、アクリル酸 t -ブチル ($t\text{BA}$) は $n\text{BA}$ の約 $1/9$ 程度の反応性であることがわかる。 $t\text{BA}$ ではエステル置換基の立体障害が $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ のカルボニル基への配位に対して不利に働くため、このような反応性差が生じたと考えられる。また、アニオン重合ではアクリル酸エステルは概してメタクリル酸エステルより高い反応性を示すが、 $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ を助剤として用いるこれらの重合では、アクリル酸エステルへの配位活性化が優先し、反応性の違いがさらに強調される。停止剤を用いる本手法の結果では、 $n\text{BA}$ は MMA の約 3000 倍の反応性を示す。実際、 $n\text{BA}$ と MMA の共重合を行うと、重合初期では $n\text{BA}$ が選択的に反応し、 $n\text{BA}$ の消費後に MMA が重合してブロック共重合体が自発的に生成することが明らかになっている³⁵⁾。

4.4 停止反応を利用した重合の立体規制機構の解析

MMA のアニオン重合および **3** による停止反応を様々な条件で行い、生成ポリマーの ^1H NMR スペクトルを詳しく解析したところ、停止反応は成長反応と同傾向の立体特異性を示すことが明らかになった³⁴⁾。停止反応はリビングアニオンのビニル基への Michael 付加と、続く塩素原子の脱離の 2 段階で起こると考えられるが、第 1 段階の Michael 付加の過程が成長反応と同様の機構で生じるために、類似の立体特異性で進行したと予想される。

停止反応における立体特異性の知見は、リビングアニオンの立体規制機構を調べる上で有用である。例えば、著者らは it -PMMA のリビングアニオンに $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ を添加し、さらに MMA の重合を行うと、 it -PMMA に st -PMMA が連結したステレオブロックポリマーが生成することを見出している (Figure 7a)³⁶⁾。この反応では $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ の添加によって活性種がシンジオタクチック特異的に変化すると予想されたが、 $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ の添加直後に停止剤 **3** を加えたところ、停止反応は $meso$ 選択的に進行し、

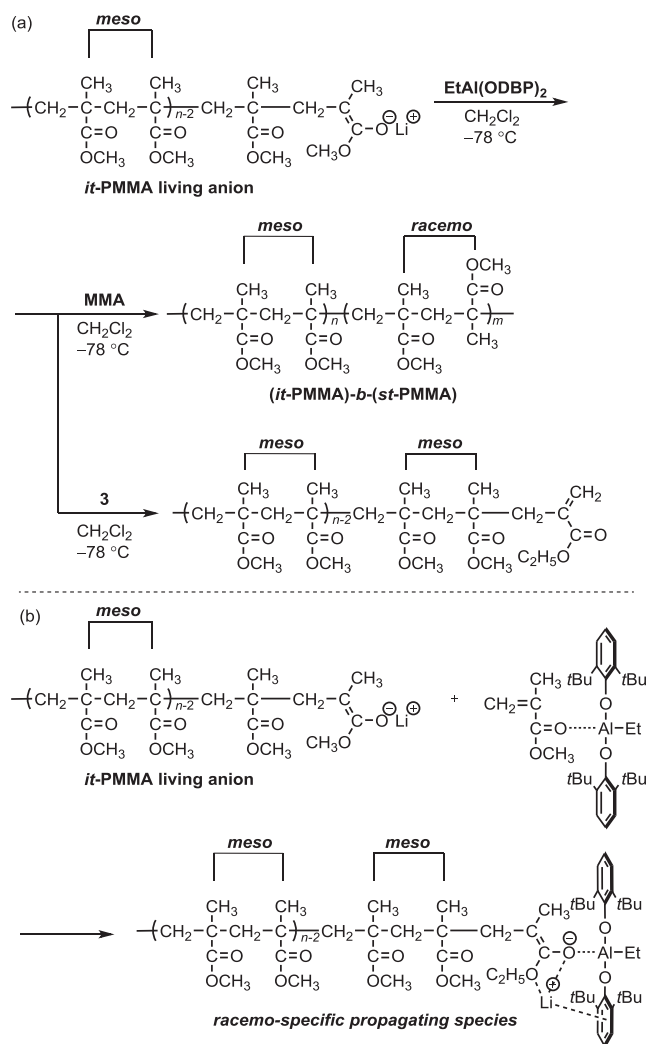


Figure 7 (a) Stereospecificity-transformation in living anionic polymerization of MMA and (b) its proposed mechanism.

$\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ を添加しただけではシンジオタクチック特異的にならないことがわかった³³⁾。この結果から、立体特異性変換の機構を Figure 7b のように推測している。すなわち、 $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ は MMA のカルボニル基に配位し、より反応性の高い会合種を形成することが知られているが、リビングアニオンはもっぱらこの会合種と反応し、新たに末端となった MMA 単位に $\text{EtAl}(\text{ODBP})_2$ がとどまることで、シンジオタクチック特異的活性種に変換されたと考えている。

5. お わ り に

冒頭にも述べたように、ポリマーの立体規則性はしばしばその特性を左右する。末端反応性ポリマーの高分子材料創製への活用においても立体規則性のより精密な制御が求められる。立体規則性ポリマーへの末端官能基導入は当該分野の大きな課題であったが、停止剤 **3** による停止反応に続くクリック反応により、分子量・立体規則性・末端構造の三元制御が可能になった。これらの成果をもとに、末端

基の反応性を利用した、立体規則性ポリマーの複合化や表面修飾等の材料設計に期待したい。

停止剤**3**の反応性はMMAより極めて高く、未反応モノマーの存在下でも選択的に停止反応が進行した。これとは逆に、もしモノマーより反応性が顕著に低い停止剤が開発できれば、重合の初期は重合が選択的に進行し、モノマーがほぼ完全に消費された段階で停止反応が進行する重合系が実現する。このような重合系では、反応剤を一度に混合するだけで開始・成長・停止反応が自発的に制御され、簡便な操作で分子量・末端構造を制御することができる。著者らは現在、この新しい重合系（アトロポス重合系）の実現に向けて研究を進めている。

References

- 1) Hayashi, M.; Inagaki, K.; Imai, A.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 91 (2005)
- 2) Hattori, I.; Tadaki, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 140 (2007)
- 3) Sone, T.; Yuasa, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 103 (2010)
- 4) Morishita, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **86**, 321 (2013)
- 5) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 522 (2009)
- 6) Yamago, S.; Nakamura, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 35 (2010)
- 7) Hayashi, M.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 8 (2007)
- 8) Sugiyama, K.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 59 (2007)
- 9) Sugiyama, K.; Hirao, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **80**, 100 (2007)
- 10) Kanaoka, S.; Aoshima, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 151 (2010)
- 11) Kanaoka, S.; Aoshima, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **84**, 287 (2011)
- 12) Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Okamoto, Y.; Kitayama, T.: *Polym. J.*, **18**, 1037 (1986)
- 13) Kitaura, T.; Kitayama, T.: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1889 (2007)
- 14) Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakamoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K.: *Makromol. Chem., Suppl.*, **15**, 167 (1989)
- 15) Nishiura, T.; Abe, Y.; Kitayama, T.: *Polym. J.*, **42**, 868 (2010)
- 16) Kitayama, T.; Hirano, T.; Hatada, K.: *Tetrahedron*, **53**, 15263 (1997)
- 17) Hirano, T.; Yamaguchi, H.; Kitayama, T.; Hatada, K.: *Polym. J.*, **30**, 767 (1998)
- 18) Kohsaka, Y.; Kurata, T.; Kitayama, T.: *Polym. Chem.*, **4**, 5043 (2013)
- 19) Kohsaka, Y.; Kurata, T.; Yamamoto, K.; Ishihara, S.; Kitayama, T.: *Polym. Chem.*, **6**, 1078 (2015)
- 20) Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jérôme, R.; Teyssié, P.: *Macromolecules*, **23**, 2618 (1990)
- 21) Al-Takrity, E. T. B.; Jenkins, A. D.; Walton, D. R. M.: *Makromol. Chem.*, **191**, 3077 (1990)
- 22) Dhara, M. G.; Baskaran, D.; Sivaram, S.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 2132 (2008)
- 23) Varshney, S. K.; Song, Z.; Zhang, J. X.; Jerome, R.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3400 (2006)
- 24) Al-Takrity, E. T. B.; Jenkins, A. D.; Walton, D. R. M.: *Makromol. Chem.*, **191**, 3069 (1990)
- 25) Wang, C.-G.; Koyama, Y.; Uchida, S.; Takata, T.: *ACS Macro Lett.*, **3**, 286 (2014)
- 26) Teyssié, P.; Fayt, R.; Hautekeer, J. P.; Jacobs, C.; Jérôme, R.; Lee-mans, L.; Varshney, S. K.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **32**, 61 (1990)
- 27) Kitaura, T.; Tomioka, H.; Fukatani, N.; Kitayama, T.: *Polym. Chem.*, **4**, 887 (2013)
- 28) Kitayama, T.; Kitaura, T.: *Polym. J.*, **35**, 539 (2003)
- 29) Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; Masuda, E.; Shinozaki, T.; Yamamoto, M.: *Polym. Bull.*, **21**, 165 (1989)
- 30) Aoshima, H.; Sato, K.; Kamigaito, M.: *ACS Macro Lett.*, **2**, 72 (2013)
- 31) Kohsaka, Y.; Yamaguchi, E.; Kitayama, T.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **52**, 2806 (2014)
- 32) Kohsaka, Y.; Suzawa, K.; Kitayama, T.: *Macromol. Symp.*, accepted.
- 33) Kohsaka, Y.; Ishihara, S.; Kurata, T.; Kitayama, T.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **63** (2), 2K02 (2014)
- 34) Yamamoto, K.; Kurata, T.; Kohsaka, Y.; Kitayama, T.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **63** (1), 2Pc005 (2014)
- 35) Kitayama, T.; Tabuchi, M.; Kawachi, T.; Hatada, K.: *Polym. J.*, **34**, 370 (2002)
- 36) Kitaura, T.; Kashioka, M.; Kitayama, T.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **57**, (2), 1G11 (2008)

日本語表記文献

- 1) 林真弓, 稲垣勝成, 今井昭夫, 平尾明: 日本ゴム協会誌, **78**, 91 (2005)
- 2) 服部岩和, 但木稔弘: 日本ゴム協会誌, **80**, 140 (2007)
- 3) 曾根卓男, 湯浅毅: 日本ゴム協会誌, **83**, 103 (2010)
- 4) 森下義弘: 日本ゴム協会誌, **86**, 321 (2013)
- 5) 山子茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **82**, 522 (2009)
- 6) 山子茂, 中村泰之: 日本ゴム協会誌, **83**, 35 (2010)
- 7) 林真弓, 平尾明: 日本ゴム協会誌, **80**, 8 (2007)
- 8) 杉山賢次, 平尾明: 日本ゴム協会誌, **80**, 59 (2007)
- 9) 杉山賢次, 平尾明: 日本ゴム協会誌, **80**, 100 (2007)
- 10) 金岡鐘局, 青島貞人: 日本ゴム協会誌, **83**, 151 (2010)
- 11) 金岡鐘局, 青島貞人: 日本ゴム協会誌, **84**, 287 (2011)
- 33) 高坂泰弘, 石原翔哉, 倉田崇, 北山辰樹: 第63回高分子討論会予稿集, 2K02 (2014)
- 34) 山本一貴, 倉田崇, 高坂泰弘, 北山辰樹: 第63回高分子学会年次大会予稿集, 2Pc005 (2014)
- 36) 北浦健大, 樫岡雅大, 北山辰樹: 第57回高分子討論会予稿集, 1G11 (2008)

*

*

*

*

*