



## POLIMERIZACION DE 2-OXAZOLINAS

Juan Carlos Rueda Sánchez  
*Pontificia Universidad Católica del Perú,  
Dirección Académica de Investigación*

Las 2-oxazolininas son compuestos heterocíclicos (endo iminoéteres) cuya polimerización ha sido intensamente investigada en los últimos 30 años. La polimerización por apertura de anillo de estas sustancias ha despertado un gran interés tanto desde el punto de vista teórico como práctico. Estas sustancias son útiles para la manufactura de polímeros de alto valor agregado.

En este artículo de revisión se presentarán algunos ejemplos de los diferentes tipos de polímeros sintetizados con estos monómeros. Revisiones detalladas constan en la literatura [1, 2].

Una completa revisión de las propiedades y reacciones de las 2-oxazolininas fue hecha por Gant [3]. Las 2-oxazolininas pueden ser sintetizadas por diferentes métodos, entre los más utilizados se cuentan: ciclización de isocianatos hidroxialquilados [4], ciclización de hidroxiamidas [5], reacción de nitrilos con aminoalcoholes [6] o con ácidos carboxílicos y sus ésteres [7].

La polimerización catiónica por apertura de anillo de las 2-oxazolininas fue descubierta a mediados de los años 60 por

*Revisión*

Seeliger [8], Tomalia [9], Bassiri [10], y Kagyia [11]. Esta polimerización es iniciada por grupos electrofilos, por ejemplo: ácidos de Lewis (tricloruro de aluminio, tetracloruro de titanio, trifluoruro de boro), ácidos protónicos (ácido trifluorometano-sulfónico, ácido sulfúrico, ácido perclórico), y sus ésteres (tosilato de metilo, triflato de metilo), halogenuros de alquilo y arilo (ioduro de metilo, cloruro, bromuro e yoduro de bencilo), cloroformatos. La polimerización catiónica de las 2-oxazolinas envuelve una isomerización termodinámicamente favorable del grupo iminoéter a la amida.

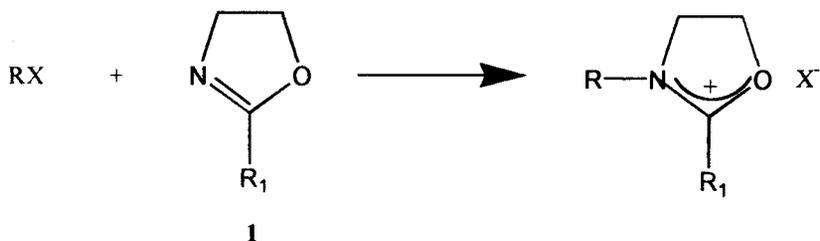


La polimerizabilidad relativamente alta de estos monómeros es resultado de la estabilización de las poliamidas resultantes así como de la tensión en el anillo oxazolinico.

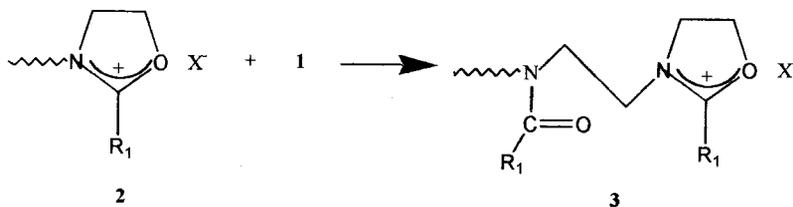
El mecanismo de polimerización de las 2-oxazolinas ha sido estudiado en gran detalle y es probablemente uno de los mejores entendidos en la química de polímeros. Existen dos tipos de mecanismos de reacción: iónico o covalente dependiendo de la naturaleza del iniciador (Fig. 1). En la polimerización catiónica de 2-oxazolinas **1**, el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno de **1** sobre el átomo de C(5) de la especie propagante oxazolinica **2** resulta en un rompimiento del enlace O(1)-C(5) e posterior isomerización de **2** para producir **3** conteniendo unidades de N-acetilenoinimas. Por otro lado cuando RX es un iniciador que genera aniones nucleofílicos débiles X<sup>-</sup>, la polimerización de **1** procede vía una especie covalente **5** o **6**. En este caso el anillo generado por la sal de oxazolinio **4** es abierto rápidamente por el ataque del contraion que tiene más alta nucleofilicidad que el monómero.

## I) TIPO IONICO

### a) Iniciación:

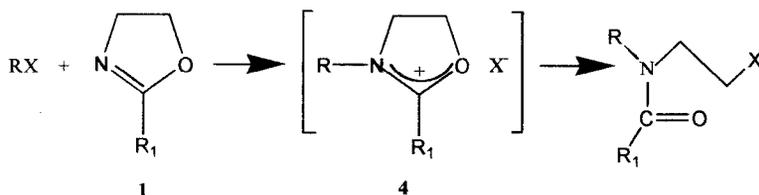


### b) Propagación:



## II) TIPO COVALENTE

### a) Iniciación:



### b) Propagación:

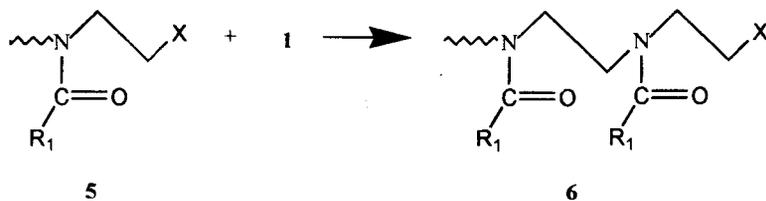
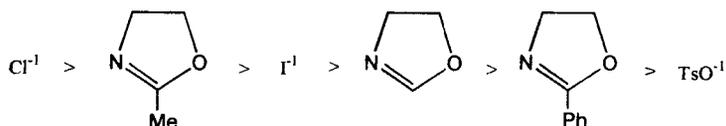


Fig. 1. Tipos de mecanismos de polimerización de 2-oxazolininas.

La naturaleza de los centros activos (si iónica o covalente), como fue probado mediante espectrometría de resonancia magnética nuclear, depende de la nucleofilicidad relativa entre la oxazolina y el contraíon generado por el iniciador, del solvente y de la temperatura. Han sido medidas constantes de velocidad para muchos sistemas siendo la velocidad de polimerización a través del mecanismo iónico mucho más alta.

La reactividad del monómero depende del tipo y posición del sustituyente. Sustituyentes retirantes o separadores de electrones como por ejemplo el grupo nitro o grupos alquílicos conteniendo átomos de flúor, disminuyen la velocidad de polimerización. Así mismo los sustituyentes sobre el anillo oxazolinico tienen la propiedad de disminuir la reactividad de estos monómeros.

Tomando en cuenta la naturaleza de la especie propagante en la polimerización de las 2-oxazolininas algunos monómeros y contraiones pueden ser colocados en el siguiente orden de nucleofilicidad:



En el caso muy especial de la polimerización de las 2-oxazolininas-2-amino sustituidas iniciada mediante cloruros o bromuros de bencilo ocurre una polimerización con doble isomerización dando como producto la poli[(1,3-diazolidina-2-ona-1,3-di-ina)tetrametileno] [12].

Generalmente, en la polimerización de las 2-oxazolininas los centros activos son estables, las reacciones de terminación y de transferencia de cadena son despreciables y el sistema llena las condiciones de una *polimerización «viva»* [13]. Una elección adecuada del monómero y del iniciador permite obtener polímeros de alto peso molecular. Litt [14] discutió la reacción de transferencia de cadena del grupo  $\alpha$ -metileno del 2-sustituyente que ocurre cuando son usadas relaciones molares iniciales monómero/iniciador relativamente altas (>1000), un hallazgo que fue más tarde corroborado por la evidencia espectroscópica RMN de ramificación de cadena [15].

Muchos sistemas han sido estudiados en gran detalle, en la mayoría de los casos 2-oxazolininas-2-sustituidas conteniendo como sustituyentes

grupos alquílicos, arílicos, y fluoroalquílicos de masas diferentes. Algunos de los sistemas estudiados son resumidos en la Tabla 1.

La sustitución del anillo oxazolírico en la posición 4 o 5 genera un centro asimétrico pudiendo ser preparados fácilmente monómeros ópticamente activos. Su síntesis y polimerización fue descrita por Schulz y Guo [16]. La ciclopimerización de bis-oxazolinas aromáticas racémicas y sus enantiómeros, produciendo polímacrociclos ópticamente activos fue reportada por Sogah y Puts [17].

Estudios de resonancia magnética nuclear confirmaron la estructura lineal de las polioxazolinas, como se deduce del mecanismo de polimerización. Estos estudios también revelaron que la rotación sobre el enlace amida N - C es restringida [1].

Han sido medidas las propiedades térmicas de algunas polioxazolinas y sus copolímeros [10, 18, 19]. La poli(2-etil-2-oxazolina) comercial tiene una estabilidad térmica relativamente alta siendo su temperatura de transición vítrea Tg de 56 -72 °C.

**TABLA 1**

**Polimerización de 2-Oxazolinas**

2-Substituyente-2-oxazolina  
( Me - metilo, Ts - tosilo, Tf - triflato, Ph - fenilo)

Substituyente	Iniciador
H	MeOTs [Saegusa, [20]] MeI [Saegusa, [20], Bassiri, [10]] SbF <sub>5</sub> , (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , TsOH [Saegusa, [21]]
Metilo	MeOTs [Saegusa, [20], Kobayashi, [22]], MeI [Kobayashi, [22]] PhCH <sub>2</sub> X, X=Cl, Br [Kobayashi, [22]], R(CH <sub>2</sub> X) <sub>n</sub> X= Cl, Br, I, R= alquilo, vinilo, vinileno, fenilo, fenileno, n=1,2 [Saegusa, [23], Kobayashi, [22]] ROCOCl [Dworak, [24]]

Substituyente	Iniciador
Alquilo (n=3 a 12)	MeOTs [Warakomski, [15]], CH <sub>3</sub> I [Rivas, [25]], R(CH <sub>2</sub> X) <sub>n</sub> X= Cl, Br, I, R= alquilo, vinilo, vinileno, fenilo, fenileno, n=1,2 [Lin, [13]]
Isoprenilo, vinilo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , TfOH, CF <sub>3</sub> COOH, HBF <sub>4</sub> [Tomalia, [9]] BFO(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , FSO <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> [Miyamoto, [26]] MeI, AgClO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub> , SnCl <sub>4</sub> [Kagyia, [27]]
Fenilo	HClO <sub>4</sub> [Kagyia, [28]] TsOH [Kagyia, [28], Litt, [14]] H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HIO <sub>4</sub> , [Kagyia, [28]] MeOTs [Saegusa, [29]] H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HBr, HCl, HNO <sub>3</sub> , CCl <sub>3</sub> COOH [Kagyia, [28]] HI [Kagyia, [28], Litt, [14]] Cloroformatos [Dworak, [24]]
Bencilo	AgClO <sub>4</sub> , MeI [Kagyia, [30]]

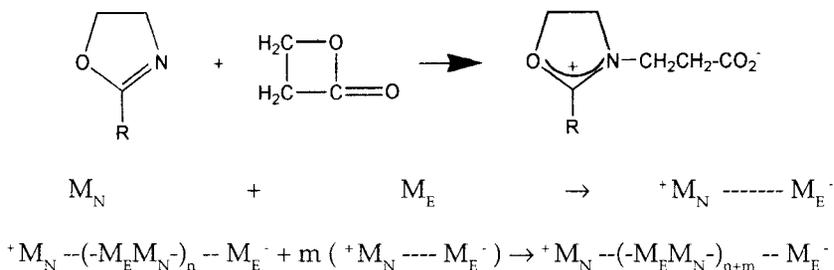
## COPOLIMERIZACIÓN

La *copolimerización estadística* de las 2-oxazolinas ha sido reportada para varios sistemas, por ejemplo: 2-(5-hidroxipentil)-2-oxazolina con 2-isobutil-2-oxazolina [31], 2-fenil-2-oxazolina con 2-isopropil-, 2-metil- y 2-bencil-2-oxazolina obteniéndose las siguientes razones de reactividad de los monómeros:  $r_1 = 0.07$ ,  $r_2 = 7.9$ ,  $r_1 = 0.02$ ,  $r_2 = 10.2$  y  $r_1 = 0.01$ ,  $r_2 = 12.2$ , respectivamente, 2-undecil-, 2-decenil-, 2-nonil-2-oxazolina con 2-pentametil di-siloxanil-2-oxazolina [19].

## COPOLIMERIZACIÓN ZWITTERIÓNICA

Las 2-oxazolinas sufren una *copolimerización «espontanea»*, sin adición de iniciador, con algunos monómeros electrofilicos. El primer ejemplo de este proceso fue la *copolimerización alternante* de la 2-metil-2-oxazolina con la  $\beta$ -propiolactona [32]. En este tipo de reacción, primero es formado un *zwitterion* a partir de la reacción de la 2-oxazolina

(monómero nucleofílico N) con un monómero electrofílico E. Esta etapa es seguida posteriormente por la reacción de los *zwitteriones*:

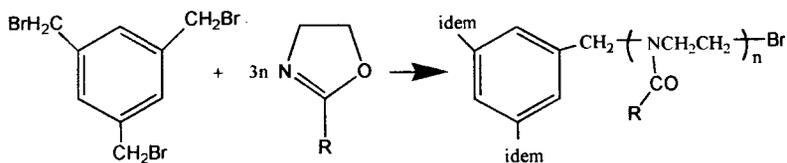


Mediante este mecanismo son formados copolímeros alternados. Los centros activos del *zwitterion* también pueden reaccionar con los comonómeros, llevando a la formación de secuencias consistiendo de N y E. Así mismo los macrozwitteriones también pueden reaccionar entre sí formándose macrociclos.

Utilizando este tipo de copolimerización han sido preparados copolímeros de 2-oxazolinas con una gran variedad de monómeros electrofílicos, por ejemplo: b-propiolactonas sustituidas [33], ácido acrílico [34, 35] y sus derivados [36], ácido meta-acrílico [37], anhídridos de ácidos carboxílicos [38], y maleimidias sustituidas [39].

## POLÍMEROS TIPO ESTRELLA

Los polímeros tipo estrella son sintetizados mediante la utilización de iniciadores trifuncionales, cuando la reacción de iniciación es suficientemente rápida. Fueron usados para este propósito iniciadores que contienen grupos bromometil, por ejemplo: 1,3,5-tris(bromometil) benceno [40, 41].



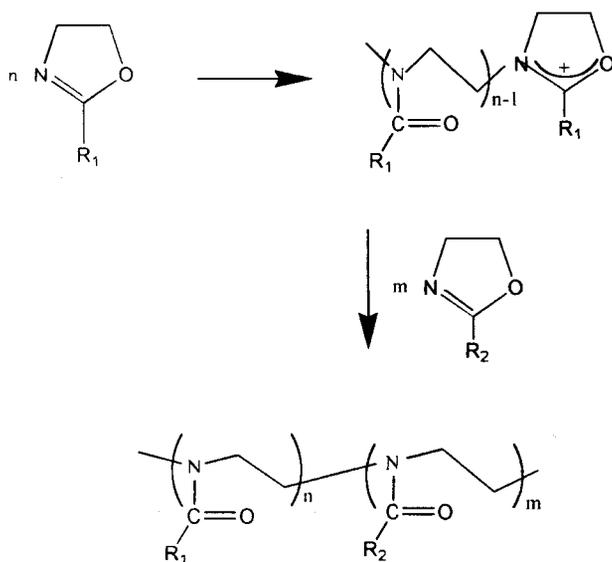
Cloroformatos de trioles también fueron usados para este fin [42]. Un polímero tipo estrella de isobutileno conteniendo tres ramificaciones

terminadas en grupos hidróxilo fue tosilado y usado para iniciar la polimerización de oxazolinas [43].

## COPOLIMERIZACIÓN EN BLOQUE

Este tipo de copolimerización ha sido estudiado en muchos sistemas conteniendo oxazolinas porque permite el control de las propiedades del polímero en amplios límites. Diferentes técnicas han sido usadas para la síntesis. El carácter «viviente» de las especies activas propagantes generadas en la polimerización de las 2-oxazolinas hace posible la utilización del método «one pot» [44], en el cual uno de los monómeros es polimerizado primero, y entonces el segundo monómero es adicionado al sistema «viviente».

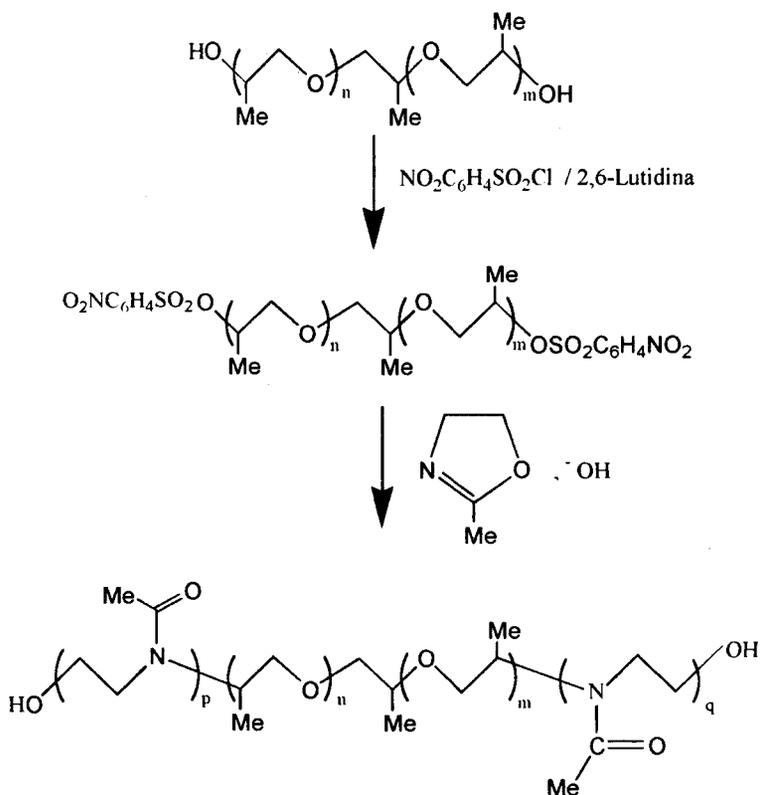
Este método fue aplicado a la síntesis de copolímeros di-bloque («one pot, two stage») y tri-bloque («one pot, three stage»), en la mayoría de los casos fueron usadas 2-oxazolinas con sustituyentes alquílicos de diferente longitud [45].



Si la diferencia de reactividad de los dos monómeros es muy grande, también pueden ser preparados copolímeros en bloque por el método «one shot» desarrollado por Saegusa [46]. En este método, el iniciador es adicionado a una mezcla de los dos monómeros. Debido a la diferente

reactividad el primer monómero reacciona completamente antes que alguna iniciación significativa del segundo monómero haya tomado lugar. Las cadenas poliméricas «vivientes» del primer monómero inician la polimerización del segundo monómero formándose de esta manera copolímeros en bloque. En algunos casos es necesario aumentar la temperatura del sistema de reacción en la segunda etapa. Utilizando este método fueron obtenidos copolímeros en bloque de 2-metil-oxazolina y 2-(heptafluoro-n-propil)-2-oxazolina.

Copolímeros consistiendo de bloques de *polioxazolina* y de *no-polioxazolina* en general no pueden ser preparados por los métodos anteriormente descritos debido a que hay grandes diferencias en la nucleofilicidad de los monómeros. Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de estos copolímeros en bloque es el *método de los macroiniciadores*.



Los macroiniciadores son preparados generalmente mediante la introducción de un grupo funcional en la cadena polimérica, el cual puede iniciar la polimerización de oxazolinas. Por ejemplo para la síntesis de copolímeros en bloque tipo poli(éter-oxazolina) los poliéter-alcoholes o glicoles fueron tosilados [47], nosilados [48], convertidos en trifluorometanosulfonatos [49], o en cloroformatos [42], los cuales inician la polimerización de oxazolinas.

Para la síntesis de los copolímeros en bloque también fue utilizado el acoplamiento de cadena [50]. Poli(éteres alquilvinílicos-bloque-oxazolinas) fueron sintetizados mediante la iniciación de la polimerización de 2-oxazolinas por cadenas «vivientes» de polialquilvinil éteres conteniendo grupos yoduro.

Copolímeros en bloque de monómeros aromáticos vinílicos y oxazolinas fueron obtenidos a través de la iniciación de la polimerización de 2-metil-2-oxazolina con poliestireno conteniendo un grupo terminal haloalquila [51].

Poli(dimetilsiloxano) conteniendo un grupo terminal clorobencílico, preparado mediante la terminación de las cadenas «vivientes» de polisiloxano con un grupo funcional apropiado, inician la polimerización de 2-metil-2-oxazolina produciendo copolímeros di- o tri-bloque siloxano - oxazolina [52] teniendo una estrecha distribución de peso molecular.

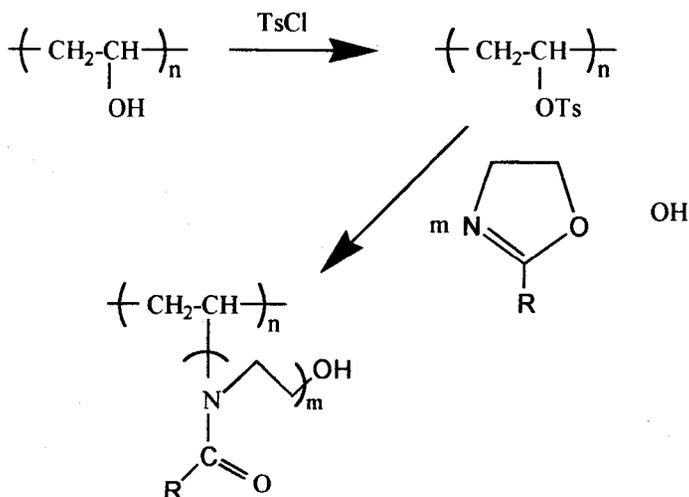
Agentes de acoplamiento tipo silano pueden ser introducidos en las cadenas de polioxazolina por la terminación del crecimiento de la cadena de polioxazolina con 3-amino-propil-trietoxi-silano o por hidrosililación. Tales telequéricos reaccionan con sílica gel o sufren copolicondensación con tetraetoxisilano, dando como producto polímeros híbridos de polioxazolina - sílica gel de interesantes propiedades absorbentes y que después de tratamiento térmico producen un material de alta porosidad [53].

## **POLÍMEROS GRAFTIZADOS**

Polímeros graftizados de oxazolinas pueden ser obtenidos a través de la graftización de monómeros de oxazolina sobre cadenas poliméricas conteniendo grupos iniciadores adecuados o por la homo- o copolimerización de macromonómeros, los cuales contienen oxazolinas.

Una gran variedad de polímeros contienen grupos funcionales que pueden iniciar la polimerización de oxazolinas o que pueden ser convertidos a grupos funcionales iniciadores de la polimerización de estos monómeros.

Los grupos hidróxilo pueden ser convertidos en ésteres de ácidos fuertes. 2-metil-2-oxazolina fue grafitada sobre celulosa tosilada [54]. Los grupos hidroxilo de poli(vinil alcohol) y de poli(acetato de vinilo) o poli(etileno-co-acetato de vinilo) hidrolizados parcialmente fueron tosilados, halogeno-acetilados [54, 55] o cloroformilados [56]; los polímeros modificados de esta forma iniciaron la polimerización de 2-metil- y 2-fenil-2-oxazolina produciendo de esta manera polímeros grafitados.

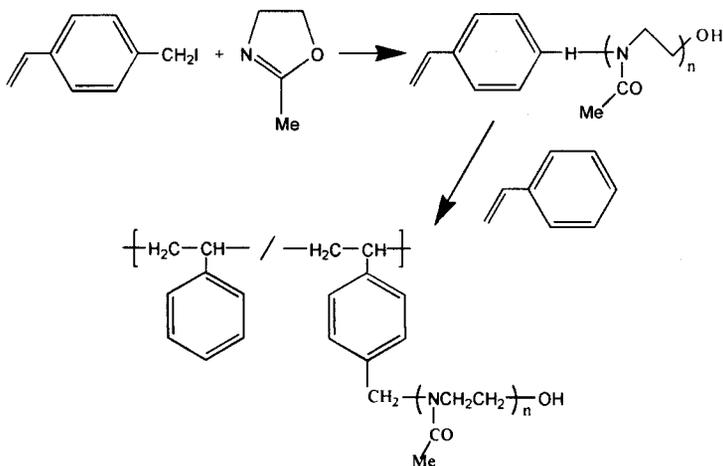


Poliestireno clorometilado fue usado para iniciar la polimerización de 2-metil-2-oxazolina [57], históricamente este fue el primer ejemplo de un polímero grafitado conteniendo oxazolinas. Nuyken et al. usaron copolímeros estadísticos de isobutileno y clorometilestireno para iniciar la polimerización de 2-metil-, 2-fenil-, 2-nonil-2-oxazolina [58, 59].

Macromonómeros que son formados de polioxazolinas y que tienen como grupo terminal un doble enlace polimerizable pueden producir una gran variedad de polímeros grafitados.

Macromonómeros con grupo terminal tipo estireno fueron obtenidos mediante la iniciación de la polimerización de 2-oxazolinas con

haluros de bencilo [60]. Estos macromonomeros fueron polimerizados con estireno.



Así mismo macromonomeros pueden ser sintetizados mediante la terminación de la polimerización de 2-oxazolinas con una amina, la cual contiene un grupo estireno [61].

Si la polimerización de 2-metil- o 2-etil-2-oxazolina es iniciada por un grupo vinil iodoacetato son producidos macromonomeros conteniendo como grupos terminales ésteres vinílicos [62]. Macromonomeros con grupos terminales tipo acrílico fueron preparados mediante la terminación de la polimerización de 2-oxazolinas con ácidos acrílico, meta-acrílico o sus derivados [63]. Estos macromonomeros fueron copolimerizados con estireno o metacrilato de metilo para producir copolímeros graftizados [61]. La copolimerización en emulsión de estos macromonomeros con estireno produce microesferas de tamaño uniforme, conteniendo polioxazolina sobre la superficie de las mismas.

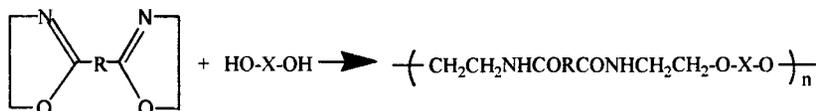
Cuando las cadenas crecientes de polioxazolinas son terminadas con 2,2'-iminoetanol son obtenidos macromonomeros con grupo terminal tipo glicol [64], los cuales producen poli(uretanos-graft-2-oxazolina) mediante la reacción con di-isocianatos.

Uyama [65] inicio la polimerización de 2-metil- y 2-n-butil-2-oxazolina con iodoacetato de vinilo y copolimerizó el macromonomero

con acetato de vinilo, obteniendo microesferas de PVA enriquecidas con oxazolina en su superficie.

## POLIMERIZACIÓN DE 2-OXAZOLINAS MEDIANTE ADICIÓN CON ABERTURA DE ANILLO

Las 2-oxazolininas pueden reaccionar con los ácidos carboxílicos, tioles, epóxidos e isocianatos. Estas reacciones fueron usadas para la modificación de polímeros y polimerizaciones [66].

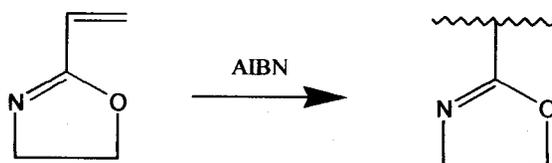


A través de la reacción de 2,2'-etileno- o 2,2'- (1,4-fenileno-bis-2-oxazolina) con ácido adípico fueron producidos poli(ésteres amídicos) termorígidos [11]. La reticulación es obtenida a través de la adición de la oxazolina al grupo amida.

Un curso similar toma la reacción de bis-oxazolina con ditioles y bisfenoles. Poliadicción también es obtenida con 2-oxazolininas conteniendo un substituyente con grupos ácidos, ej. 2-carboxialquil-2-oxazolina.

## POLÍMEROS CONTENIENDO ANILLOS OXAZOLÍNICOS

Las 2-oxazolininas que contienen substituyentes con un doble enlace pueden ser polimerizadas a través de estos enlaces preservando el anillo de oxazolina:



Poli(2-isopropenil-2-oxazolina) fue el primer ejemplo de tales polímeros [27], mas tarde esta y otras 2-oxazolininas conteniendo substituyentes vinílicos fueron polimerizadas o copolimerizadas con monómeros vinílicos [67]. Tales polímeros pueden ser modificados o reticulados a través de las reacciones por apertura de anillo de las 2-oxazolininas [67]. La copolimerización con ácido meta-acrílico produce polímeros autocurables.

## RETICULACIÓN DE OXAZOLINAS

Varios métodos han sido descritos para la reticulación (crosslinking) de polioxazolinas, en la mayoría de los casos la reticulación fue usada para conseguir la estabilización de los geles hechos a partir de polioxazolina.

La copolimerización de mono- y bis-oxazolinas produce polímeros reticulados [68]. La hidrólisis parcial de polioxazolinas a poli(etilenoimina-co-oxazolina) hace posible la reticulación con di-isocianatos [69].

Polímeros «vivos» de 2-oxazolinas fueron terminados con aminas secundarias y reticulados con isocianatos [70].

## PROPIEDADES Y APLICACIONES

Polioxazolinas con sustituyentes alquilo de bajo peso molecular (metil, etil) son muy solubles en agua. Esta alta hidrofiliidad es reflejada en las propiedades de los hidrogeles no-iónicos, preparados a partir de 2-metil-2-oxazolina.

El carácter hidrofílico de la poli(2-metil-2-oxazolina) y poli(2-etil-2-oxazolina) puede ser combinado con las propiedades hidrofóbicas (lipofílicas) de polímeros de otras 2-oxazolinas, las cuales contengan sustituyentes fenilo, perfluoroalquilo o alquilo de mas alto peso molecular (propil o mayores). Geles que contienen unidades de estos dos tipos de monómeros absorben tanto agua como solventes orgánicos (geles anfifílicos).

Si las oxazolinas hidrofílicas son conectadas con elementos hidrofóbicos en una cadena polimérica dan como resultado sustancias con propiedades surfactantes. Tales surfactantes no-iónicos pueden ser polímeros en bloque de 2-metil- o 2-etil-2-oxazolina (parte hidrofílica) con bloques de 2-oxazolina conteniendo oxazolinas con sustituyentes de mas alto peso molecular (propil, butil, etc), sustituyentes perfluoroalquilos, polímeros en bloque con óxido de etileno, con óxido de propileno, éteres vinilalquílicos, o tetrahidrofurano [1]. Los elementos hidrofóbicos también pueden ser introducidos por terminación.

Debido a sus propiedades anfifílicas polímeros de oxazolina también fueron aplicados como emulsificantes para los sistemas agua/estireno, acrilato de butilo/agua, sales fundidas/polibutadieno y en la síntesis de microesferas poliméricas [1]. Estas propiedades anfifílicas también ha-

cen posible la aplicación de polioxazolinas como catalizadores de transferencia de fase.

Un creciente interés es observado sobre el uso de oxazolinas para modificar las propiedades de polímeros comerciales y recubrimientos, usando las reacciones de adición y poliadición de oxazolinas. Las propiedades como recubrimientos de resinas alquídicas son mejoradas bastante cuando las resinas son copolimerizadas con 2-alquil- y 2-fenil-2-oxazolinas. La copolimerización de 2-oxazolinas con resinas epóxicas mejora la resistencia de los recubrimientos [71].

La miscibilidad de polioxazolinas con muchos polímeros comerciales ha sido investigada. Las polioxazolinas son miscibles en amplios rangos con polímeros que contienen grupos donantes de protones, por ejemplo: polímeros y copolímeros de ácido acrílico, poli(vinil fenol) y resinas de fenol- formaldeído. Blendas de poli(alquinoxazolinas) (metil-, etil- y propil-) son miscibles con poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno) y poliestireno [1,2]. Estas propiedades son la base para la aplicación de polioxazolinas como compatibilizadores, también para blendas reactivas.

Una importante aplicación de las polioxazolinas es su uso para obtener polietileneimina lineal de alto peso molecular, en comparación la polimerización de las aziridinas producen polietileneimina ramificadas de bajo peso molecular.

Las polioxazolinas son susceptibles tanto de una hidrólisis ácida como básica. Fue descrito el mecanismo y la cinética de la hidrólisis ácida de homopolioxazolinas no-sustituidas y sustituidas con metilo, etilo y fenilo [72, 73]. Litt estudio la cinética de la hidrólisis de los copolímeros de 2-alquil- y 2-fenil-2-oxazolina e hidrolizó selectivamente los bloques en forma selectiva [74]. Polietilenoiminas de mas alto peso molecular sin ramificaciones de cadena puede ser obtenidas atraves de la hidrólisis de poli(2-fenil-2-oxazolina) [73]

Otras aplicaciones cubren la industria de adhesivos, también para la fabricación de productos que deben ir en contacto con alimentos, productos con propiedades antiestáticas, floculantes, productos biotecnológicos.

## REFERENCIAS

- 1) K. Aoi and M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 151, (1996)
- 2) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990)
- 3) T. G. Gant and A. I. Meyers, *Tetrahedron*, **50(8)**, 2297 (1994)
- 4) U. Schöllkopf, R. Jentsch, K. Madawitand and R. Harms, *Liebigs Ann. Chem.*, 2105 (1976)
- 5) D. M. Rausch and M. M. Parthel, *Synth. Commun.*, **15**, 675 (1985)
- 6) H. Witte and W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.*, 996(1974)
- 7) H. Möller, W. Fristad and H. J. Krause, *Fat. Sci. Technol.*, **95**, 151 (1993)
- 8) W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, *Angew. Chem.* **78**, 913 (1966)
- 9) D. A. Tomalia, B. Thill and M. Fazio, *Polym. J. (Tokyo)*, **12(9)**, 661 (1980)
- 10) T. G. Bassiri, A. Levy and M. H. Litt, *Polym. Letters*, **5**, 871 (1967)
- 11) T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda and K. Fukui, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **B4**, 257 (1966)
- 12) M. Miyamoto, K. Aoi, S. Yamaga and T. Saegusa, *Macromolecules*, **25(19)**, 5111 (1992)
- 13) Q. Lin, M. Konas and J. S. Riffle, *Macromolecules*, **26(21)**, 5572 (1993)
- 14) M. H. Litt, A. Levy and J. Herz, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9(5)**, 703 (1975)
- 15) J. M. Warakowski and B. P. Thill, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **28(13)**, 3551 (1990)
- 16) X. Q. Guo and R. C. Schulz, *Polym. Int.*, **34(2)**, 229 (1994)
- 17) R. Puts and D.Y. Sogah, *Macromolecules*, **28(1)**, 390 (1995)
- 18) B. L. Rivas, G. Pizarro, R. E. Catalan and L. H. Tagle, *Thermochim. Acta*, **160(2)**, 307 (1990)
- 19) G. Cai and M. H. Litt, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **30(4)**, 659 (1992)
- 20) T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii, *Macromolecules*, **6(3)**, 315 (1973)
- 21) T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii, *Polym. J.*, **3(1)**, 35 (1972)
- 22) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **3**, 179 (1986)
- 23) T. Saegusa, S. Kobayashi and A. Yamada, *Makromol. Chemie*, **177(8)**, 2271 (1976)
- 24) A. Dworak and R. C. Schulz, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 881 (1990)
- 25) B. L. Rivas and S. I. Ananias, *Polym. Bull. (Berlin)*, **28(9-15)**, 3 (1992)
- 26) M. Miyamoto, Y. Sano, Y. Kimura and T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **187(8)**, 1807 (1986)
- 27) T. Kagiya and T. Matsuda, *Polym. J.*, **3(3)**, 307 (1972)
- 28) T. Kagiya and T. Matsuda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **5(8)**, 1265 (1971)

- 29) T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii, *Polym. J.*, **4(1)**, 87 (1973)
- 30) T. Kagiya and T. Matsuda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **6(1)**, 135 (1972)
- 31) A. Levy and M. H. Litt, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 1883 (1968)
- 32) T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii, *Macromolecules*, **54(4)**, 359 (1972)
- 33) T. Saegusa, S. Kobayashi and Y. Kimura, *Macromolecules*, **7(1)**, 1 (1974)
- 34) T. Saegusa, S. Kobayashi and Y. Kimura, *Macromolecules*, **7(1)**, 139 (1974)
- 35) B. L. Rivas, G. S. Canessa and S. A. Pooley, *Eur. Polym. J.*, **28(1)**, 43 (1992)
- 36) T. Saegusa, S. Kobayashi and Y. Kimura, *Macromolecules*, **8 (3)**, 374 (1975)
- 37) T. Balakrishnan and M. Periyasamy, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1(5)**, 307 (1980)
- 38) S. Kobayashi, M. Isobe and T. Saegusa, *Macromolecules*, **15(3)**, 703 (1982)
- 39) B. L. Rivas, G. Pizarro and G. S. Canessa, *Polym. Bull. (Berlin)*, **19(2)**, 123 (1988)
- 40) T. N. Demopolis, G. Cai, I. M. Krieger and M. H. Litt, *Polym. Prepr. ACS*, **29(2)**, 23 (1988)
- 41) G. Cai and M. H. Litt, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **27(11)**, 3603 (1989)
- 42) A. Dworak and R. C. Schulz, *Makromol. Chem*, **192(2)**, 437 (1991)
- 43) V. Percec, S. Gukaniyogi, J. Kennedy and B. Ivan, *Polym. Bull. (Berlin)*, **8(1)**, 25 (1982)
- 44) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 11 (1985)
- 45) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19(3)**, 535 (1986)
- 46) T. Saegusa et al., *Makromol. Chem., Makromol Symp.*, **32**, 1 (1990)
- 47) C. I. Simionescu and I. Rabia, *Polym. Bull. (Berlin)*, **10(7-8)**, 311 (1983)
- 48) M. Miyamoto, K. Aoi, H. Yamanaka and T. Saegusa, *Polym. J. (Tokyo)*, **24(4)**, 405 (1992)
- 49) M. Miyamoto, S. Sano, T. Saegusa and S. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **19(10-11)**, 955 (1983)
- 50) G. H. Hisne et al., *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **26(11)**, 3043 (1988)
- 51) Y. Moriishima, T. Tanaka and S. Nozakura, *Polym. Bull. (Berlin)*, **5(1)**, 19 (1981)
- 52) J. S. Riffle et al., *Polymer Prepr. Acs*, **29(2)**, 93 (1988)
- 53) T. Saegusa and Y. Chujo, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **127(13-14)**, 1603 (1990)
- 54) I. Ikeda, Y. Kurushima, H. Takashima and K. Suzuki, *Polym. J. (Tokyo)*, **20(3)**, 243 (1988)

- 55) S. Kobayashi, Y. Shimano and S. Saegusa, *Polym. J. (Tokyo)*, **23(11)**, 1307 (1991)
- 56) A. Dworak, et al., *Polym. Int.*, **34**, 157 (1994)
- 57) T. Saegusa, S. Kobayashi, A. Yamada, and S. Kashimura, *Polym. J.*, **11(1)**, 1 (1979)
- 58) O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, B. Voit, *Macromol. Rapid Comm.* **18**, 125, (1997)
- 59) O. Nuyken, J. Rueda-Sanchez, B. Voit, *Polymer Bulletin*, **38**, 657, (1997)
- 60) S. Kobayashi et al., *Polym. Prepr. Japan*, **35**, 48 (1986)
- 61) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada and T. Saegusa, *Polym. Bull. (Berlin)*, **13(5)**, 447 (1985)
- 62) H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **14(2)**, 614 (1991)
- 63) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22(7)**, 2878 (1989)
- 64) S. Kobayashi et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11(1)**, 11 (1990)
- 65) H. Uyama et al., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **31(1)**, 123 (1993)
- 66) S. McManus, W. Petterson and C. Pittman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13(7)**, 1721 (1975)
- 67) T. Nishikubo et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23(6)**, 1805 (1985)
- 68) Y. Chujo, K. Seda, K. Matsumoto and T. Saegusa, *Polym. Bull. (Berlin)*, **21(4)**, 353 (1989)
- 69) S. Kobayashi and H. Uyama, *Macromolecules*, **24(19)**, 5473 (1991)
- 70) Y. Chujo, Y. Yoshifiji, K. Seda and T. Saegusa, *Macromolecules*, **22(3)**, 1074 (1989)
- 71) U. Eicken and U. Nagorny, *Farbe und Lack*, **99(11)**, 911 (1993)
- 72) B. L. Rivas, G. S. Canessa and S. A. Pooley, *Makromol. Chem.*, **187(1)**, 71 (1986)
- 73) R. C. Schulz and E. Schwarzenbach, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **13/14**, 495 (1988)
- 74) M. H. Litt and C. S. Lin, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **30(5)**, 779 (1992)