

4級アンモニウムクロリド構造を有する ポリヒドロキシウレタンフィルムの作製

Fabrication of Quaternary Ammonium Chloride-functionalized Poly (hydroxyurethane) Films

松木 圀 裕之*¹ 遠藤 剛*²
Hiroyuki Matsukizono Takeshi Endo

Poly (hydroxyurethane)s (PHUs) were synthesized by the polyaddition of 2,2'-oxybis (methylene) bis (2-ethyl-1,3-propanediol) (DTMP)-derived bifunctional six-membered cyclic carbonate (DTMPC) and diamines via non-phosgene derivative and non-isocyanate routes and then chemically modified to design quaternary ammonium chloride (QAC)-functionalized PHU films for antimicrobial applications. The reaction of DTMP with excess amounts of diphenyl carbonate (DPC), which is obtainable via non-phosgene derivative routes, effectively undergoes transesterification at 140 °C to give DTMPC in high yield. The reaction of DTMPC with a subtle excess of diamines affords PHUs with well-controlled molecular weights and polydispersities. The hydroxyl side chains of these PHUs can be modified with chloroacetyl chloride to afford chloroacetylated PHUs and subsequently reacted with *N, N*-dimethyl-*n*-octylamine (DMOA) to easily give QAC-functionalized PHUs. On the other hand, the reaction of the chloroacetylated PHUs with *N, N, N', N'*-tetramethyl-1,6-diaminohexane (TMDAH) cross-linkers conducts the quaternization and simultaneously forms networked structures, which affords QAC-functionalized PHU films in one step. In particular, the use of 20 mol % of TMDAH with respect to chloroacetyl groups gives a self-supported film with well transparency and higher thermal stability. Furthermore, remaining chloroacetyl groups of the films can be modified with DMOA to afford PHU films with dual QAC moieties having the positively-charged surfaces with a zeta potential of +8.3 mV.

1 はじめに

ポリヒドロキシウレタンは有毒なイソシアナートを用いることなく二官能性の環状カーボナートとジアミンの開環重付加反応で合成できるため、今日幅広い用途で用いられているポリウレタンの代替高分子として注目されている^{1)~21)}。特に5員環カーボナートは温和な条件でエポキシドとCO₂から合成が可能であり^{2), 5)~7), 14), 15), 17)}、これまでに5員環カーボナートを原料としたPHUが数多く報告されている^{1)~17)}。一方で、6員環カーボナート由来のPHUは極めて少ないもの

の^{1), 2), 18)~21)}、6員環カーボナートは5員環カーボナートよりも環ひずみが大きく、より少ないエネルギーで開環重付加を進行させることができる利点がある²¹⁾。しかしながら、6員環カーボナートは一般的に対応する1,3-ジオールと毒性の高いホスゲンまたはクロロギ酸エステルなどのホスゲン誘導体を用いて合成されるため、より低毒性で且つ簡便に取り扱える試薬を用いて6員環カーボナートを合成する手法の開拓が必要である。

またPHUの構造的な特徴としてヒドロキシル基を側鎖に有することが挙げられる。このヒドロキシル基を化学修飾することで、様々な機能性を付与することが可能であり、こ

*1 近畿大学分子工学研究所
*2 近畿大学分子工学研究所

れまでにメタクリル酸を修飾したPHUのラジカル重合や金属アルコキシドとの相互作用を介してネットワークポリマーを作製した報告がある^{9),13)}。別の機能性部位として、カチオン性部位を導入することができれば、アニオン性の細菌の細胞膜と相互作用し細胞膜を破壊する機構で、幅広い細菌に対して抗菌性を示すPHUが得られると予想される^{22)~25)}。このようなカチオン部位を導入した高分子は、古くから用いられてきた銀材料と異なり、長期間の利用に伴う体内への蓄積や中毒等の悪影響^{26)~28)}を回避できる利点がある。さらに近年院内感染等で大きな問題になっている薬剤耐性菌に対しても効果が期待される。

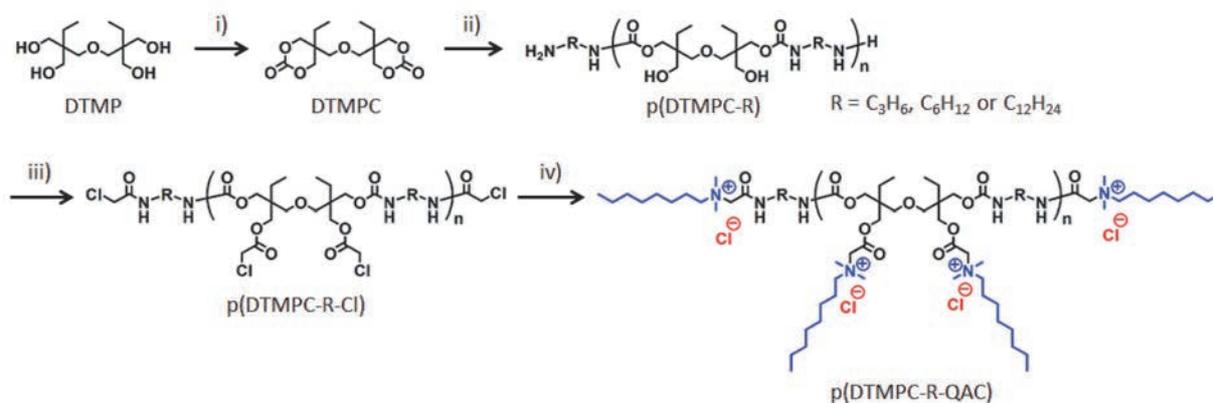
このような観点から、著者らはホスゲンやその誘導体およびイソシアナートを用いない経路でのPHUの合成法の開拓と得られたPHUの側鎖修飾を利用した4級アンモニウムクロリド(QAC)構造を有するPHUの合成を目的とした。具体的には、市販のアルコール(DTMP)とホスゲン誘導体を用いずに合成可能であり、且つそれらよりもより低毒性で取扱いの容易な炭酸ジフェニル(DPC)^{29)~32)}から二官能性

の6員環カーボナート(DTMPC)を合成し、これを種々のメチレン鎖を有するジアミンと反応させることでPHUを合成した(Scheme 1)。その後、側鎖のヒドロキシル基をクロロアセチル化し、3級アミン(DMOA)と反応させることで、QAC構造を有するPHUを合成した。また応用を面からPHUのフィルム化は重要である。そこでクロロアセチル化PHUを3級アミンの2量体(TMDAH)と反応させることで4級アンモニウム部位の形成とPHU鎖間の架橋を同時に起こし、一段階でQAC部位を導入したPHUフィルムの作製を行った(Scheme 2)。

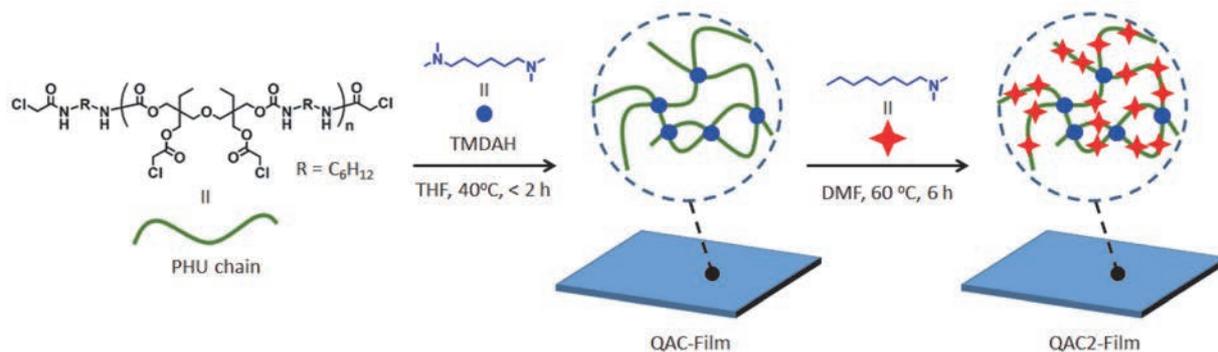
2 結果と考察

2.1 DTMPとDPCからのDTMPC合成

DTMPとDPCを異なる仕込み比で混合し、140℃で48時間反応させ、¹H NMRスペクトル測定から算出したDTMPの反応率およびDTMPCの生成率を仕込み比(DPC/DTMP)に対してプロットした結果をFigure 1に示す。DTMPの反応率は仕込み比に依らず、ほぼ100%で



Scheme 1 Synthesis of QAC-functionalized PHUs from DTMP by four steps: transesterification, polyaddition, chloroacetylation and quaternization. i) 4 equiv. of DPC, 140 °C, 48h. ii) 1.1 equiv. of aliphatic diamines, DMF, 70 °C, 24h. iii) 1.5 equiv. of chloroacetyl chloride, 1.1equiv. of pyridine, 0 °C to r. t., overnight, iv) 6 equiv. of DMOA, DMF, 80 °C, 6h.



Scheme 2 Fabrication of QAC-functionalized PHU films(QAC-Film) via quaternization by TMDAH cross-linkers and subsequent modification with DMOA to form PHU films with dual QAC moieties(QAC2-Film).

あった。一方、DTMPCの生成比は仕込み比に大きく依存し、DTMPに対して4等量以上のDPCを用いることで効率よくDTMPCが得られた。この結果から、DPCが過剰の条件において生成したDTMPCの副反応が抑えられ、DTMPCの生成率が増加したと考えられる。実際に4等量のDPCを用い、140℃で48時間反応させた場合、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製の後、DTMPCを約70%の収率で得ることができた。これは過去にクロロギ酸エチルで合成した場合とほぼ同等の収率である³³⁾。

2.2 DTMPCからのPHU合成

異なる仕込み比のDTMPCと1,6-ジアミノヘキサン(C_6H_{12})のDMF溶液を70℃で攪拌し、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)測定により生成するPHU(p(DTMPC- C_6H_{12}))の数平均分子量(M_n)および多分散度(M_w/M_n)を算出した。Figure 2に反応時間に対して M_n および M_w/M_n の値をプロットした結果を示す。 $C_6H_{12}/DTMPC$ が1.0の場合、 M_n および M_w/M_n が反応時間の増加とともに徐々に増加してゆき、100時間後には M_n が7,000 $g\ mol^{-1}$ 、 M_w/M_n がおよそ4.5となった。一方で、 $C_6H_{12}/DTMPC$ が1.1の場合、6時間後には M_n が4,500 $g\ mol^{-1}$ 、 M_w/M_n が2.5となり、反応時間を延長しても変化しなかった。これらの値は理論値($n=10$, $M_n=4,300\ g\ mol^{-1}$, $M_w/M_n=2.0$)に近く、従って、ジアミンがやや過剰の場合において構造が制御されたPHUを合成しやすいと言える。

生じたPHUは、反応溶液を水に加えて再沈殿することにより精製を行った。精製後の CD_3OD 中における $^1H\ NMR$ スペクトルをFigure 3に示す。ヒドロキシル基またはウレタン結合のNHに隣接するメチレンプロトンのシグナルが3.4と3.2 ppmにそれぞれ現れている。 $C_6H_{12}/DTMPC$ が1.1

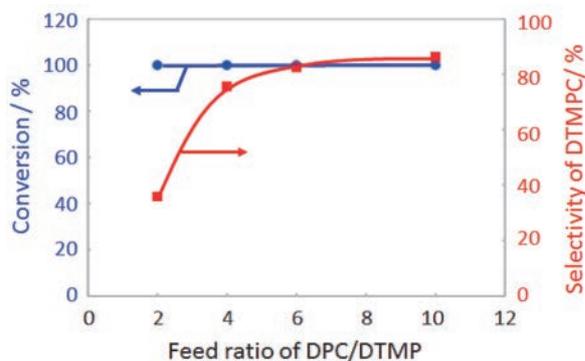


Figure 1 The effect of DPC/DTMP feed ratios on the conversion of DTMP (left axis) and the selectivity of DTMPC formation (right axis) after the DTMP/DPC solutions were reacted at 140℃ for 48h.

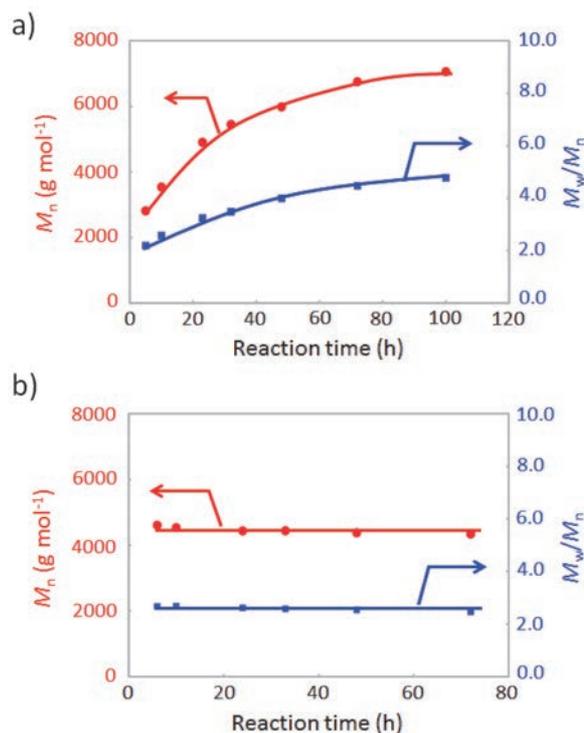


Figure 2 Time-course analysis of the polymerization of DTMPC and C_6H_{12} with different DTMPC/ C_6H_{12} feed ratios in DMF at 70℃. The $C_6H_{12}/DTMPC$ feed ratios were a) 1.0 or b) 1.1. M_n and M_w/M_n were calculated by SEC traces and plotted as a function of reaction time.

の仕込み比で合成したため、得られるPHUの平均的な重合度(n)は10で、且つ両末端がアミンで修飾された構造である。実際に末端のアミノ基に隣接するメチレンプロトンのシグナル(δ)が2.6 ppmに現れており、その積分比はおよそ10量体で算出した値(0.4)に近い。従って目的の構造のPHUが合成できていることが分かった。

また異なるメチレン鎖を有するジアミン(C_3H_6 , $C_{12}H_{24}$)を用いて得られたPHUの結果も併せてTable 1に示す。 C_3H_6 を用いて合成したPHUの場合は収率が他の2つよりも低かった。これはPHUの鎖長が短く、沈殿しにくいと考えられる。いずれの場合もSEC測定の結果から算出された M_n は理論的に見積もられた値に近く、 M_w/M_n も理想的な値2.0より広いものの、比較的狭い値であった。これらの結果よりホスゲン誘導体およびイソシアナートを用いることなく、市販のアルコールから M_n , M_w/M_n ともにPHUが合成可能であることが分かった。

2.3 QAC構造を有するPHUの合成

合成したPHUは水による再沈殿を行わず、得られたPHUのDMF溶液にクロロアセチルクロリドを加えることでク

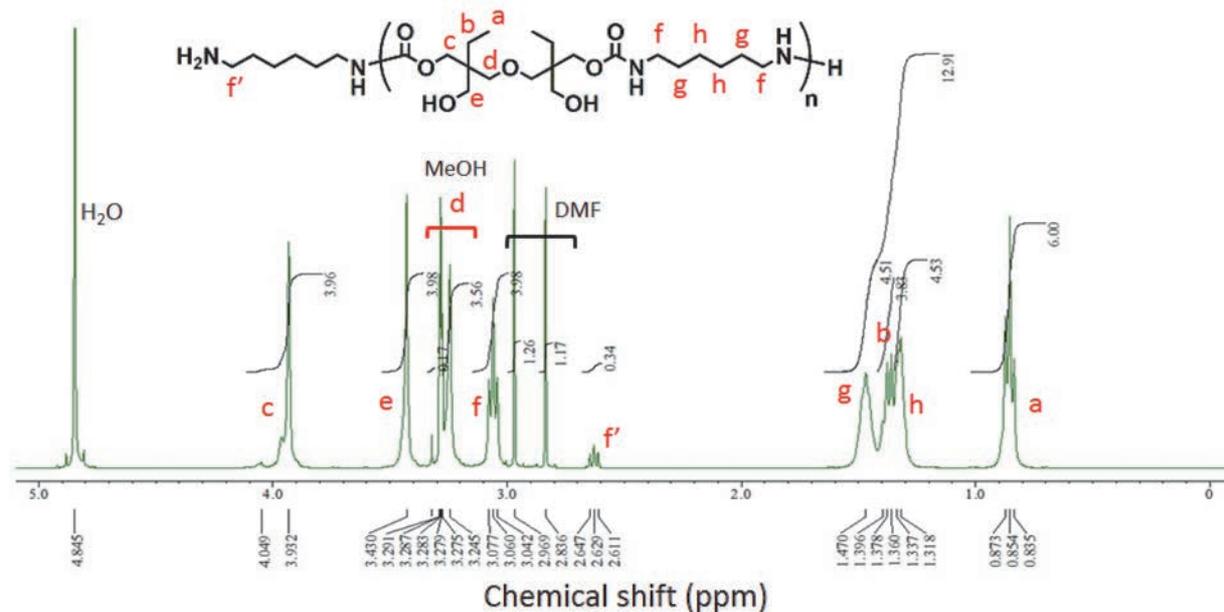


Figure 3 ^1H NMR spectrum of p(DTMPC- C_6H_{12}) in CD_3OD . The PHU was synthesized from DMF solution of DTMPC and C_6H_{12} ($\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{DTMPC}=1.1$).

Table 1 Characterization of PHUs synthesized from DTMPC and diamines with different numbers of methylene spacers ($\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$) at a diamine/DTMPC feed ratio of 1.1 before/after chemical modifications

R	p(DTMPC-R)			p(DTMPC-R-Cl)			p(DTMPC-R-QAC)		
	Yield /% ^a	$M_n/\text{g mol}^{-1b}$	M_w/M_n^b	Yield /% ^a	$f(\text{Cl})/\%c$	$M_n/\text{g mol}^{-1b}$	M_w/M_n^b	Yield /% ^a	$f(\text{N})/\%c$
C_3H_6	40.0	3,800(3,800)	2.11	89.2	101	4,100(5,500)	2.15	80.4	99.1
C_6H_{12}	85.9	5,300(4,300)	2.56	96.7	98.5	5,800(6,000)	2.46	78.9	98.9
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	99.3	6,300(5,200)	2.61	99.2	99.3	8,800(6,900)	2.25	81.8	90.0

^a Yields after purification. ^b Determined by SEC measurements (eluent: DMF, 10 mM LiBr) with polystyrene standard. Values within blankets mean theoretical M_n . ^c Fractions of chloroacetylation ($f(\text{Cl})$) or quaternization ($f(\text{N})$) calculated by ^1H NMR spectroscopy.

クロロアセチル化を行った。その後ジクロロメタンに溶解させ、蒸留水による洗浄後、乾燥を行うことで、クロロアセチル化PHU (p(DTMPC-R-Cl)) を粘性液体として得た。得られたPHUの収率、 M_n 、 M_w/M_n およびクロロアセチル基の導入率 ($f(\text{Cl})$) をTable 1に示す。90–100%の収率で得られ、 M_n 、 M_w/M_n ともに理論値と近い値である。そしてほぼ定量的にクロロアセチル基が導入されていた。

このクロロアセチル化PHUをDMOAとDMF中、80 °Cで反応させることでQAC構造を有するPHU (p(DTMPC- C_6H_{12} -QAC)) の合成を行った。得られたPHUは水に可溶であり、DMF/THF溶液、次いでジクロロメタン/*n*-ヘキサン溶液から再沈殿することで精製を行った。CD₃OD中での ^1H NMRスペクトルをFigure 4に示す。DMOA部位のプロトンに基づくシグナル (j–n) が現れており、これらのシグナル (j, k) の化学シフトの値から3級アミンが4級化していることが分かる。またDMOA部位のシグナルの積分比 (k,

l) から、クロロアセチル基がほぼ定量的にQAC構造に変換されていることが分かった。

同様の手法により、異なるメチレン鎖を有するPHUにもクロロアセチル化とその後のQAC構造の導入を行った。Table 1に示すように、クロロアセチル基の導入はほぼ定量的に行われ、 M_n も理論値と近い値であり、 M_w/M_n もほとんど変化していなかった。QAC導入後は M_n と M_w/M_n の値を算出していないが、 ^1H NMRスペクトルからQAC構造への変換が90%以上の割合で行われており、目的の構造のQAC構造を有するPHUが得られていると考えられる。

2.4 QAC構造を有するPHUフィルムの作製

クロロアセチル化PHU (p(DTMPC- C_6H_{12} -Cl)) と3級アミンの2量体であるTMDAHをクロロアセチル基に対して20 mol%の割合でTHFに溶解させ、内径6 cmのガラスシャーレ内において、40°Cで2時間静置するという簡便な操作で、QAC構造の形成とPHU鎖の架橋に伴うネット

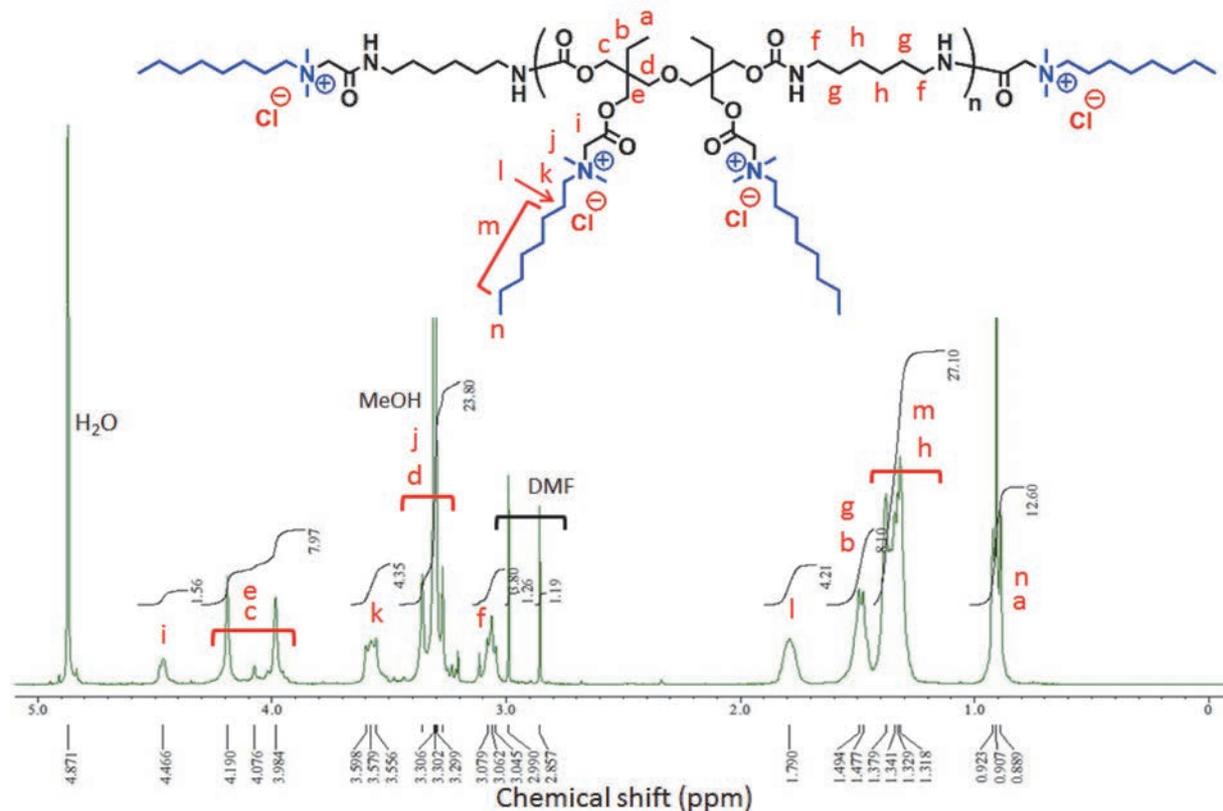


Figure 4 ^1H NMR spectrum of p(DTMPC- C_6H_{12} -QAC) in CD_3OD . p(DTMPC- C_6H_{12}) was synthesized from DMF solution of DTMPC and C_6H_{12} ($\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{DTMPC}=1.1$) and then subsequently chloroacetylated followed by reacted with DMOA.

ワーク化を同時に行い、QAC構造を有するPHUフィルム(QAC-Film)の作製を行った。Table 2に元素分析結果を示す。C/NおよびCl/Nの値が実測値と計算値とよく一致しており、目的の構造のフィルムが形成していることが分かる。次に、クロロアセチル基に対してTMDAHの割合を10–50 mol%まで変化させてフィルムを作製した。TMDAHが10 mol%以下では剥離可能なフィルムが得られなかったが、それ以上の条件では自立膜が得られた(Figure 5)。特にTMDAHが10–30 mol%の場合では420–2000 nmの波長領域で80%以上の透過率を示すフィルムが得られた(Figure 6a)。一方で、40 mol%以上の条件では透過性が大きく低下し、50 mol%では不透明で白濁した領域の多いフィルムが得られた。

これらのPHUフィルムの熱安定性をTGA測定により調べた。Figure 6bにTGA曲線を示す。TMDAHが0 mol%の場合(p(DTMPC- C_6H_{12} -Cl))では250–500 $^{\circ}\text{C}$ で徐々に重量減少が生じており、これは従来のポリウレタンの挙動と同じである³⁴⁾。PHUフィルムの場合、TMDAHの増加とともにTMDAH部位の熱分解に基づく200–350 $^{\circ}\text{C}$ の重量減少が増加した。一方で、350–500 $^{\circ}\text{C}$ のウレタン結合の

分解に基づく重量減少は10–30 mol%のTMDAHを用いて作製したフィルムの場合には高温側にシフトしており、ネットワーク化による耐熱性の向上が生じていると考えられる。しかしながら、それ以上のTMDAHの添加では200–350 $^{\circ}\text{C}$ の重量減少がより大きくなり、耐熱性は低下している。これらの結果から、10–30 mol%のTMDAHの条件で透過性に優れ、且つ耐熱性の高いPHUフィルムが得られることが分かった。

2.5 異なるQAC構造を有するPHUフィルム作製

クロロアセチル基に対して理論等量以下のTMDAHを用いて作製したPHUフィルムには未反応のクロロアセチル基が残存しており、これらをDMOAと反応させることで、PHUフィルムをさらに修飾することが可能である。そこで、Scheme 2に示すように、20 mol%のTMDAHから作製したフィルム(QAC-Film)を過剰のDMOAのDMF溶液に浸漬し、60 $^{\circ}\text{C}$ で静置することで異なるQAC構造を有するPHUフィルム(QAC2-Film)の作製を行った。得られたフィルムの写真をFigure 7に示す。やや黄色みがかっているものの、透過性は保持されていた。またFigure 8に修飾前後のTGA曲線を示す。どちらも同じ温度範囲で類似の重

Table 2 E. A. results of PHU films prepared with 20 mol% of TMDAH(QAC-Film) and PHU film after modification of DMOA(QAC2-Film).

		C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)	C/N	Cl/N
QAC-Film	Found	50.83	7.65	5.92	11.28	8.59	1.91
	Calcd ^a	53.31	8.24	6.43	11.94	8.29	1.86
QAC2-Film	Found	53.97	9.44	6.45	8.58	8.37	1.33
	Calcd ^b	59.12	9.88	7.05	8.93	8.39	1.27

^a Determined for a p(DTMPC-C₆H₁₂-Cl)/TMDAH ratio of 1/4(C₂₉₀H₅₃₄N₃₀O₈₂Cl₂₂). ^b Determined for a p(DTMPC-C₆H₁₂-Cl)/TMDAH/DMOA ratio of 1/4/14(C₄₃₀H₈₅₆N₄₄O₈₂Cl₂₂).

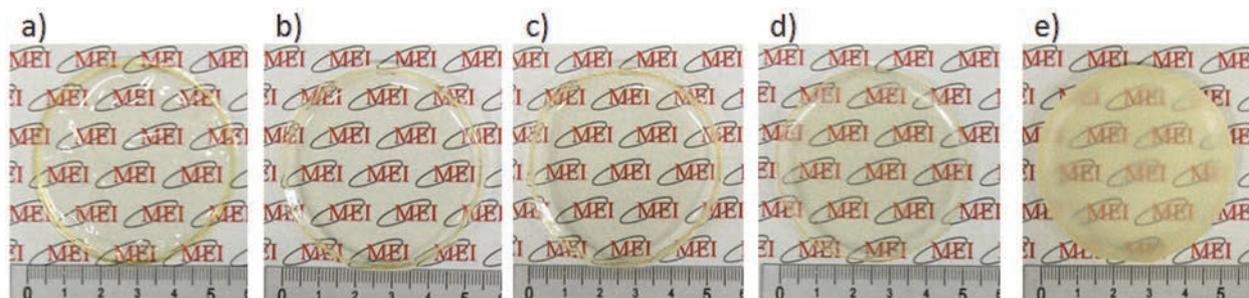


Figure 5 a-c) Photographs of PHU films prepared from p(DTMPC-C₆-Cl) and a different amount of TMDAH. The mole fractions of TMDAH were a) 10, b) 20, c) 30, d) 40 or e) 50 mol% with respect to the chloroacetyl groups of the PHU unit.

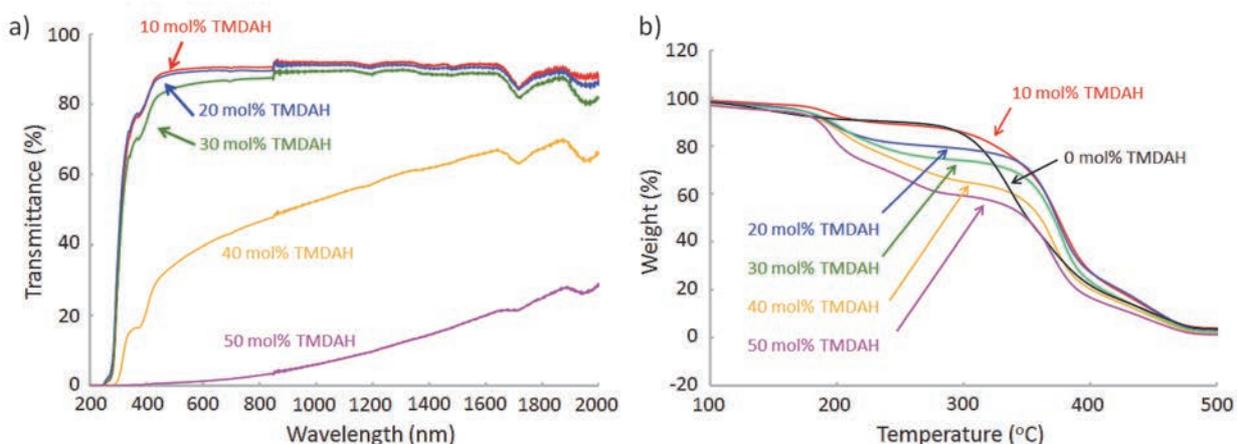


Figure 6 Characterization of QAC-Films prepared by the reaction of p(DTMPC-C₆H₁₂-Cl) with different amounts of TMDAH. a) UV/Vis. -NIR absorption spectra. Absorbance was converted to transmittance. b) TGA profiles. TMDAH were 0 (black line), 10 (red line), 20 (blue line), 30 (green line), 40 (orange line) or 50 mol% (purple line) with respect to the chloroacetyl groups of the PHU unit.

量減少を示したが、修飾後はDMOA部分に由来するとみられる200–350 °Cの重量減少が増加した。またIRスペクトル測定からメチレン鎖の伸縮振動の増加が確認された。さらにTable 2に示す元素分析の結果より、C/NとCl/Nの実測値が理論値とほぼ一致している。これらの結果から、異なるQAC構造を有するPHUフィルムが簡便に作製できることが分かった。

また抗菌性材料への展開を考えた場合、作製したフィルムが正に帯電した表面を構築していることが重要であ

る。実際にQAC2-Filmのゼータ電位を測定した結果、+8.3 mVと正の電位を有する表面が形成されていることが分かった。従って、QAC2-Filmは細菌と相互作用しやすい表面を有しており、抗菌性を示す可能性が示唆された。

3 おわりに

毒性の高いホスゲンやその誘導体を用いずに合成可能であり、且つ低毒性で取扱いが容易なDPCを用い、市販

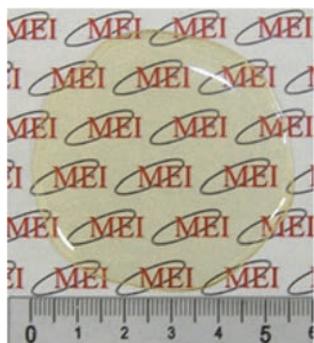


Figure 7 Photograph of QAC2-Film prepared by the reaction of QAC-Film with DMOA in DMF at 60 °C for 6h. The QAC-Film was prepared at 20 mol% of TMDAH.

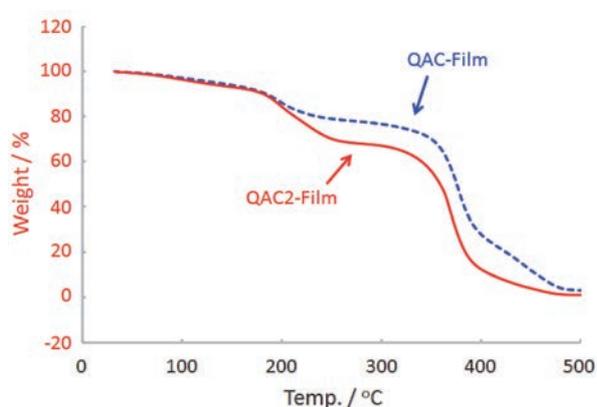


Figure 8 TGA profiles of QAC-Film prepared from p(DTMP-C₆H₁₂-Cl) with 20 mol% of TMDAH before/after the secondary modification with DMOA.

のDTMPから高収率でDTMPCを合成した。そしてDTMPCと種々のジアミンの開環重付加反応により構造制御されたPHUを合成し、得られたPHUの側鎖のヒドロキシル基をクロロアセチル化し、次いでDMOAと反応させることでQAC構造を有するPHUを合成した。またクロロアセチル化PHUを架橋性のTMDAHと反応させることにより、アミンの4級化反応とPHU鎖の架橋反応を同時に起こし、一段階でQAC構造を有するPHUフィルムを得ることができた。さらにフィルムに残存するクロロアセチル基をDMOAと反応させることで、異なるQAC構造を有するPHUフィルムを作製することも可能であった。特にクロロアセチル基に対して20 mol%のTMDAHを用いて作製したフィルムは良好な透過性と耐熱性を示した。さらにDMOAと反応させた後のフィルムは+8.3 mVと正に帯電した表面を有するため、抗菌性を示す可能性が示唆された。

発表論文

- H. Matsukizono, T. Endo : *J. App. Polym. Sci.*, **132**, 41956(2015).
 H. Matsukizono, T. Endo : *RSC Adv.*, **5**, 71360(2015).
 H. Matsukizono, T. Endo : *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **54**, 487(2016).

引用文献

- 1) B. Nohra, L. Candy, J. -F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, Z. Mouloungui : *Macromolecules*, **46**, 3771(2013).
- 2) M. S. Kathalewar, P. B. Joshi, A. S. Sabnis, V. C. Malshe : *RSC Adv.*, **3**, 4110(2013).
- 3) S. M. Guillaume: *Eur. Polym. J.*, **49**, 768(2013).
- 4) M. Helou, J. -F. Carpentier, S. M. Guillaume : *Green Chem.*, **13**, 266(2011).
- 5) X. Sheng, G. Ren, Y. Qin, X. Chen, X. Wang, F. Wang : *Green Chem.*, **17**, 373(2015).
- 6) B. Ochiai, H. Kojima, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **52**, 1113(2014).
- 7) R. H. Lambeth, T. J. Henderson : *Polymer*, **54**, 5568(2013).
- 8) B. Ochiai, S. Sato, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3400(2007).
- 9) B. Ochiai, S. Sato, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 3408(2007).
- 10) B. Ochiai, Y. Sato, T. Endo : *Green Chem.*, **7**, 765(2005).
- 11) B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6613(2005).
- 12) B. Ochiai, J. Nakayama, M. Mashiko, Y. Kaneko, T. Nagasawa, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5899(2005).
- 13) N. Kihara, Y. Kushida, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **34**, 2173(1996).
- 14) M. Kathalewar, A. Sabnis : *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41391(2015).
- 15) L. Maisonneuve, A. S. More, S. Foltran, C. Alfos, F. Robert, Y. Landais, T. Tassaing, E. Grau, H. Cramail : *RSC Adv.*, **4**, 25795(2014).
- 16) L. Annunziata, A. K. Diallo, S. Fouquay, G. Michaud, F. Simon, J. -M. Brussion, J. -F. Carpentier, S. M. Guillaume: *Green Chem.*, **16**, 1947

-
- (2014).
- 17) M. Fleischer, H. Blattmann, R. Mülhaupt : *Green Chem.*, **15**, 934(2013).
- 18) Y. He, H. Keul, M. Müller : *React. Funct. Polym.*, **71**, 175(2011).
- 19) L. Maisonneuve, A. -L. Wirootius, C. Alfos, E. Grau, H. Cramail : *Polym. Chem.*, **5**, 6142(2014).
- 20) H. Tomita, F. Sanda, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 860(2001).
- 21) H. Tomita, F. Sanda, T. Endo : *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 162(2001).
- 22) V. W. L. Ng, J. P. K. Tan, J. Leong, Z. X. Voo, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang : *Macromolecules*, **47**, 1285(2014).
- 23) A. C. Engler, J. P. K. Tan, Z. Y. Ong, D. J. Coady, V. W. L. Ng, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick : *Biomacromolecules*, **14**, 4331(2013).
- 24) W. Chin, C. Yang, V. W. L. Ng, Y. Huang, J. Cheng, Y. W. Tong, D. J. Coady, W. Fan, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang : *Macromolecules*, **46**, 8797(2013).
- 25) S. Q. Liu, C. Y. Y. Huang, X. Ding, Y. Li, W. M. Fan, J. L. Hedrick, Y. -Y. Yang: *Adv. Mater.*, **24**, 6484(2012).
- 26) S. Marius, H. Lucian, M. Marius, P. Daniela, G. Irina, O. R. -Iulian, D. Simona, M. Viorel : *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, **22**, 789(2011).
- 27) D. Paul, S. Paul, N. Roohpour, M. Wilks, P. Vadgama : *J. Funct. Biomater.*, **4**, 358(2013).
- 28) I. Francolini, V. Ruggeri, A. Martinelli, L. D'Ilario, A. Piozzi : *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 233(2006).
- 29) R. Kanega, T. Hayashi, I. Yamanaka : *ACS Catal.*, **3**, 389(2013).
- 30) T. Murayama, T. Hayashi, R. Kaneda, I. Yamanaka : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10607(2012).
- 31) R. Nishihara : *Catal. Surv. Asia*, **14**, 140(2010).
- 32) K. Okuyama, J. Sugiyama, R. Nagahara, M. Asai, M. Ueda, K. Takeuchi : *Green Chem.*, **5**, 563(2003).
- 33) L. -Q. Yang, B. He, S. Meng, J. -Z. Zhang, M. Li, J. Guo, Y. -M. Guan, J. -X. Li, Z. -W. Gu : *Polymer*, **54**, 2668(2013).
- 34) P. Nayak, D. K. Mishra, D. Parida, K. C. Sahoo, M. Nanda, S. Lenka, P. L. Nayak : *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 671(1997).