

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350054

研究課題名（和文）位置特異的ラジカル重合反応による高性能高分子材料の設計

研究課題名（英文）Design of High-Performance Polymer Materials by Regio-Specific Radical Polymerization

研究代表者

松本 章一（MATSUMOTO AKIKAZU）

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00183616

研究成果の概要（和文）：高機能・高性能ポリマー材料の簡便かつ新規な合成法を開拓し、腎炎モノマーならびに酸素や二酸化硫黄など非ビニル系化合物をモノマーとして活用して共重合体の精密構造制御を行い、成長反応で高い位置選択性およびモノマー配列制御能を発現する分子設計によって、既存の高分子材料に比べて優れた熱、機械、光学特性を示す高性能高分子材料を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed new radical polymerization systems that can control the precise structure of the polymers obtained from regio-specific and sequence controlled polymerization of 1,3-diene and non-vinyl type monomers in order to design high-performance and functional polymers. The thermal, mechanical, and optical properties of the resulting copolymers with well-defined and highly-controlled chain structures were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2011年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2013年度	0	0	0
2014年度	0	0	0
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成・高部子構造物性・高分子構造制御・機能材料・ラジカル重合

1. 研究開始当初の背景

申請者の研究テーマのひとつであったジエンモノマーの固相重合による高分子構造制御に関する研究[総説 A. Matsumoto, *Topics in Current Chemistry* (2005)]に取り組んでいた際に、1,3-ジエンモノマーの一種であるソルビン酸エステルが酸素と容易に交互共重合することを見出し、分解性ビニル系ポリマーの合成に関する研究を開始した[A. Matsumoto et al., *Macromolecules* (2000)]。ポリペルオキシドは容易に熱分解するだけでなく、光、

酵素、化学反応など様々な刺激によって、低分子にまで一気にラジカル連鎖分解できる新しいタイプの分解性ポリマーであり、分解特性や分解生成物の構造を分子設計できる点に特徴がある[総説 E. Sato et al., *Chemical Records* (2009)]。この重合の特徴として、通常ラジカル重合のモノマーとしては用いられることのなかった酸素を共重合のコモノマーとした点が挙げられ、ポリペルオキシド合成の成功の鍵は、酸素とジエンモノマーを組み合わせて用いたことにある。もうひとつ

の特徴は、反応性の高いラジカル種を反応中間体とするラジカル重合機構による反応であるにも関わらず、ジエンモノマーは位置特異的に成長反応に関与し、5,4-構造の繰り返しのみからなるポリマーが得られる点である。一般に、ジエンモノマーのラジカル重合で高い位置選択性を示す例は珍しく、例えば、ブタジエンをラジカル重合すると 1,2-、cis-1,4-、trans-1,4-構造がランダムに入り混じったポリマーが生成し、決して位置特異的な生成物は得られない。ポリマーの物性は繰り返し構造に強く依存するため、重合における位置選択性は重要な因子である。

研究代表者らは、二酸化硫黄とジエンモノマーの交互共重合系において、位置特異的に成長反応が進行することを見出し、ポリジエンスルホンが従来のポリビニルスルホン同様容易に解重合する分解性ポリマーとして利用できること、水素添加によって得られるポリスルホンが新規な耐熱性透明ポリマー材料として有望でことに着目し、本格的な位置特異的なラジカル重合の反応設計と材料開発に関する研究を開始した。特に、酸素、二酸化硫黄、N-置換マレイミド、1,3-ジエンモノマーなどの汎用のビニルモノマー以外の化合物をモノマーとして積極的に活用し、共重合体の精密構造制御を行うことで既存の高分子材料に比べて優れた熱、機械、光学特性を示す高性能高分子材料を設計する本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、高機能・高性能ポリマー材料の簡便かつ新規な合成法の開拓を目的として、ジエンモノマーおよび非ビニル系不飽和化合物を用いたラジカル交互共重合で発現する位置特異的な成長反応に着目し、分子構造ならびに反応を設計することによってポリマー構造の精密制御が可能なラジカル重合反応系を開拓することを試みた。成長反応で高いモノマー選択性および位置選択性を発現できるようにジエンモノマーならびに非ビニル系モノマーの分子設計を行うと同時に、酸素や二酸化硫黄など非ビニル系化合物をコモノマーとして活用することで新規重合系を開発し、さらに、共重合体の精密構造制御を行い、既存材料に比べて著しく優れた熱、機械、ならびに光学特性を示す、ジエンモノマーならびに非ビニル系モノマーを原料として用いる新規高性能ポリマー材料の設計に関するための基礎研究に取り組んだ。

本研究では単独では重合に用いることのない非ビニル系化合物をラジカル共重合のコモノマーとして積極的に原料として利用してポリマー合成を行う点に特徴があり、さらに単に共重合するのではなく、高度に配列制御し、かつそのことによって繰り返し単位の位置選択性も制御を試みたものである。位置特異的

ポリマーの合成は、従来のラジカル重合では考えられなかったことであり、しかも、構造制御することによって分解性ポリマーから耐熱性ポリマーまで特徴の異なるポリマーが合成できる点で注目され、分解性ポリマーあるいは耐熱性透明ポリマーとしての評価や応用研究への展開だけでなく、ラジカル反応ならびにラジカル重合を利用するポリマー材料設計における基礎的な設計指針として、今後の新規ポリマー材料開発の指針となることが期待される。

3. 研究の方法

まず、二酸化硫黄とジエンモノマーの位置特異的なラジカル交互共重合の成長反応機構の解析ならびに生成するポリジエンスルホンの構造ならびに基本物性評価を行った。続いて、高機能化、高性能化をめざした分子設計に重点を移し、特に光学特性に優れた耐熱透明ポリマー材料の開発を進めた。ポリマーの性能評価の成果を合成反応やモノマー分子設計にフィードバックしながら分解性ポリマーから耐熱性ポリマーまで分解特性を容易に制御できる系を構築した。さらに、これら項目に関する研究を継続すると同時に、ジエンモノマーならびに非ビニル系モノマーを用いる様々なラジカル共重合系についても高度な反応制御が可能な重合系の探索を行い、反応制御の対象をより多様な重合系へと展開することによって高分子構造制御法としての適用範囲を拡張し、一般化を図った。最終年度後半に全体を集約し、研究成果をまとめた。

具体的な以下の項目に従って、3年間で研究を進め、初年度はまず項目1から着手し、次年度以降は2と3を中心に研究を進めた。ポリマーの諸物性や反応に関する研究成果を合成計画にフィードバックしながら、最終年度は項目3を重点的に推進した。

研究項目1：二酸化硫黄とジエンモノマーの位置特異的なラジカル交互共重合(種々のジエンモノマーと二酸化硫黄の交互共重合によるポリジエンスルホンの合成、ジエンモノマーと二酸化硫黄の交互共重合の位置特異的な成長反応の理論的考察、ポリジエンスルホンの構造と物性評価、ポリジエンスルホンの分解特性と反応解析、ポリジエンスルホンの水素添加による耐熱性ポリスルホンの合成と光学特性評価)

研究項目2：高機能・高性能ポリジエンスルホンの開発(官能基を有するジエンモノマーを用いるポリジエンスルホンの合成と物性評価、環状構造をもつジエンモノマーを用いるポリジエンスルホンの合成と物性評価、硫黄原子を含むジエンモノマーを用いるポリジエンスルホンの合成と物性評価、環状スルホンモノマーを用いるポリジエンスルホンの合成と物性評価)

研究項目3：非ビニル系モノマーならびにジエンモノマーの位置特異的および配列制御ラジカル共重合(ジエンモノマーを用いる位置特異的交互ラジカル共重合系の探索ならびに反応設計、非ビニル系モノマーを用いる位置特異的ラジカル共重合系の探索ならびに反応設計、非ビニル系モノマーを用いる配列制御ラジカル共重合系の探索ならびに反応設計、非ビニル系モノマーならびにジエンモノマーから得られるポリマーの構造解析と物性評価ならびに分解特性の評価)

4. 研究成果

(1) 二酸化硫黄とジエンモノマーの位置特異的ラジカル交互共重合

高機能・高性能ポリマー材料の新規な合成法を開拓し、ジエンモノマーと非ビニル系化合物のラジカル交互共重合で発現する位置特異的な成長反応に着目した共重合体の精密構造制御によって、既存材料に比べ優れた熱、機械、光学特性を示す新規ポリマー材料の設計を行うことを目的として、まず二酸化硫黄とジエンモノマーの位置特異的ラジカル交互共重合について重合反応機構の解析と生成ポリマーの特性解析に関する研究を行い、以下に示す成果を得た。

ジエンモノマーと二酸化硫黄の位置特異的ラジカル交互共重合法によって、主鎖中にスルホニル基を有するポリジエンスルホンの合成条件の詳細を検討した結果、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエンなどを用いて低温レドックス開始による二酸化硫黄とのラジカル共重合を行うと、高収率で高分子量のポリマーが得られることを見出した。二酸化硫黄と炭化水素系ジエンモノマーの交互共重合系における位置特異的な成長反応をポリマー構造解析の結果より確認し、さらに DFT 計算による考察に基づいて位置特異的なラジカル成長反応の機構を明らかにした。[N. Tanaka, et al., *Macromolecules* (2011); N. Tanaka et al., *Organic and Biomolecular Chemistry* (2011)]

つづいて、ポリジエンスルホンの構造と分解特性ならびに物性評価を行うため、得られたポリマーの熱特性、結晶性、機械特性、光学特性、ならびに分解挙動などを明らかにし、ポリマーの繰り返し構造と物性とを相関づけた。鎖状モノマーから得られるポリジエンスルホンのうち、主鎖中に不斉炭素を含むポリマーは多くの溶媒に可溶であるのに対し、対称性が高く立体中心を含まないポリマーは溶媒に不溶であり、主鎖上のアルキル置換基の位置が溶解性に大きく影響することがわかった。環状ジエンモノマーと鎖状ジエンモノマーを同時に用いて三元共重合を行うと、高溶解性と高耐熱性をあわせ持つポリマーを得ることができた。可溶性ポリジエンスルホンの

クロロホルム溶液をキャスト、乾燥すると透明性に優れたフィルム(400nm 光線透過率 95%以上)が得られ、屈折率は 1.53~1.55、アッペ数は 42~54 であった。また、ポリジエンスルホンの分解特性について、熱重量分析ならびに分解生成物の構造解析を行い、ポリマー中の繰り返し構造が分解特性に及ぼす影響についても明らかにした。トルエンスルホンヒドラジドによる水素添加の進行に伴って、ポリジエンスルホンの分解開始温度は高温側へとシフトし、ほぼ定量的に水素添加すると約 150°Cの耐熱性の向上が認められた。水素添加率は主鎖の不飽和結合上の置換基の構造に依存し、立体障害が大きいポリマーでは水素添加が阻害されることがわかった。さらに、ポリジエンスルホン中の不飽和結合への水素添加による耐熱性ポリスルホンの合成と光学特性評価を行い、水素化ポリジエンスルホンが耐熱性新規ポリスルホンとして優れた性質を示すことを見出した。

非ビニル系モノマーである N-置換マレイミドのラジカル交互共重合による耐熱性ポリマーの合成についても検討を行い、ラジカル重合系による新規熱硬化性耐熱樹脂の合成に成功した。[K. Takeda et al., *Macromolecular Chemistry & Physics* (2010)] スルホン以外の非ビニル系モノマーの利用として、酸素とジエンモノマーのラジカル交互共重合系については以前から研究を行ってきたが、優れた交互共重合性に加えて、ジエンモノマーの特異的な位置的な重合の結果、外部刺激によって効率よく分解可能なポリマーを合成することができ、これら分解性に優れたポリマーならびにリビングラジカル重合によって得られるブロックコポリマーを粘着材料として活用し、易解体性接着特性を明らかにした。[E. Sato et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2010); E. Sato et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* (2012)]

(2) 高機能・高性能ポリジエンスルホンの開発

ポリジエンスルホンを高機能化・高性能かするため、官能基を有するジエンモノマーを用いるポリジエンスルホンの合成と物性評価に取り組んだ。これまで極性基をもつジエンモノマーと二酸化硫黄の共重合の例は報告されていなかったため、まず、側鎖にエーテル、ヒドロキシ、カルボン酸、エステル、アミドなどの官能基を含むジエンモノマーを用い、重合挙動ならびに生成ポリマーのキャラクターゼーションを行ったところ、エステルなどの電子求引性基の導入はジエンモノマーと二酸化イオウとのラジカル共重合性を低下させることがわかった。電子求引性置換基を含むソルビン酸エステルの α 炭素のケミカルシフトは 139.4ppm であり、実際に重合を試みて

もポリジエンスルホンは生成しなかった。種々のジエンモノマーの ^{13}C -NMR のケミカルシフトと共重合反応性を比較したところ、共重合が進行する炭化水素系ジエンモノマーのラジカル付加を受ける炭素の ^{13}C -NMR ケミカルシフトはいずれも 130 ppm 以下の範囲にあった。そこで、エステル基を含み、かつ反応する炭素のケミカルシフトが適正値をとるジエンモノマーを新たに設計し、モノマーを合成して重合を行ったところ高収率でポリジエンスルホンを得た。これら官能基を含むポリジエンスルホンの熱安定性、光学特性、および化学反応性について詳しく検討した。

[S. Lee et al., *Macromolecules*, in preparation]

また、ポリマー合成段階で二酸化イオウを用いない重合系を開発するためことを目的として、環状スルホン型モノマーのラジカル開環重合によるポリジエンスルホンの合成についても検討した。代表的な環状不飽和化合物であるスルホレンの重合を試みたが、ポリマーを得ることはできなかった。モデル反応の密度汎関数(DFT)計算の結果から、成長ラジカルに相当するスルホニルラジカルからスルホレンモノマーへの付加の進行がエネルギー的に不利なためスルホレンをラジカル開環重合に利用することは難しいことがわかった。一方、2-ビニルスルホランのラジカル開環重合系について同様の DFT 計算結果から、炭素ラジカル、スルホニルラジカルのどちらの付加も発熱過程であることがわかり、実際に 2-ビニルスルホランの重合を行ったところ高収率でポリマーが得ることができた。生成ポリマーの ^1H -NMR スペクトルから、ビニル基へのラジカル付加の後、選択的にラジカル開環反応が進行し、エキソメチレンへのラジカル付加およびそれに続く開環反応からなる成長反応機構によって生成することが予想される繰り返し構造のポリマーが生成していることを確認した。[K. Yamanishi et al., in preparation]

(3) 非ビニル系モノマーならびにジエンモノマーの位置特異的および配列制御ラジカル共重合

電子受容性モノマーである N-置換マレイミドは、電子供与性 1,1-ジ置換型エチレンモノマーであるイソブテンとラジカル共重合し、高分子量の交互共重合体が容易に生成する。3-メチレンシクロペンテンは高いカチオン重合性を示し、位置特異的重合によって 1,4-ポリマーが生成する一方で、ラジカル重合ではオリゴマーしか得られないことが報告されている。そこで、3-メチレンシクロペンテンと N-置換マレイミドのラジカル共重合を試みたところ、位置特異的ラジカル交互重合が進行し、1,4-付加構造のみを持つ高分子量の交互共重合体が生成することを見出した。共重合挙動を詳細に検討し、得られたポリマーの

NMR による構造解析と密度汎関数理論計算の結果から、位置特異的な成長反応の機構を明らかにした。生成ポリマーは高い分解開始温度、ガラス転移温度、溶解性、透明性を示した。非線形最小二乗法を用いた曲線合致法により求めたモノマー反応性比は、 $r_1=0.01$ 、 $r_2=0.008$ (M_1 : 3-メチレンシクロペンテン、 M_2 : N-フェニルマレイミド) であった。同条件下でのイソブレン(M_1)と N-フェニルマレイミド(M_2)の反応性比は $r_1=0.12$ 、 $r_2=0.036$ であり、3-メチレンシクロペンテンが著しく高い交互共重合性を示すことがわかる。共重合体の NMR スペクトル中に 1,2-や 3,4-付加構造の吸収は全く認められず、高い交互性が 3-メチレンシクロペンテンの 1,4-特異的成長に寄与していることを明らかにした。モデル反応の DFT 計算結果も、高選択的な 1,4-付加を支持した。[D. Yamamoto, et al., *Macromolecules*, in preparation]

さらに、N-置換マレイミドとエキソメチレン型のシクロアルケンを共重合して、かさ高い置換基をマレイミド共重合体の主鎖近傍に導入することでガラス転移温度(T_g)が向上することを見出し、N-メチルマレイミドと 1-メチレンベンゾシクロアルケンのラジカル共重合で 1-メチレンベンゾシクロアルケンの環員数が共重合反応性に及ぼす影響について詳しく検討した。1-メチレンベンゾシクロアルケンとの共重合により生成した共重合体の重合収率と数平均分子量は 4 員環誘導体で最も高く、環員数(4~7)が増加するにつれて重合収率および分子量は低下した。共重合体の熱分解開始温度は 340°C 以上であり、 T_g が 200 °C 以上の共重合体が得られた。モノマー反応性比を決定するため、N-n-ブチルマレイミドと 1-メチレンベンゾシクロアルケン(環員数 5~7)のラジカル共重合を行った。環員数 5~6 の誘導体との共重合では末端基モデルを用いて曲線合致法によりモノマー反応性比 r_1 と r_2 を決定でき、交互共重合体が生成することがわかった。一方、環員数 7 の誘導体との共重合では、末端モノマー単位の一つ前の繰り返し単位まで考慮した前末端基モデルを用いてモノマー反応性比を決定した。共重合組成曲線から、環員数 7 の 1-メチレンベンゾシクロアルケンとの共重合では AAB 型の繰り返し構造を持つ 2:1 組成の共重合体が優先的に生成し、末端ラジカルの反応性は前末端基の影響を受けることが明らかになった。モデル反応について DFT 計算を行い、各交差成長の活性化エネルギーを見積もり、交差成長が共重合の律速段階であり、共重合速度に大きく寄与していることがわかった。DFT 計算により見積もった活性化エネルギーの値から予想される重合反応性は、環員数が増加するにつれて重合収率および分子量が低下するという実験結果とよく一致した。また、遷移状態における分子の

コンフォメーションから1-メチレンベンゾシクロアルケンの脂環構造部位の平面性が1-メチレンベンゾシクロアルケンの反応性と共重合体の組成に影響を与えていることが明らかとなった。また、N-置換マレイミドの定序配列制御には溶媒効果もあることを見出した。

[D. Yamamoto et al., *Macromolecular Chemistry & Physics* (2012); M. Hisano, et al., *Macromolecules* (2013); M. Hisano, et al., *Macromolecular Chemistry & Physics*, in press]

上記のポリジエンスルホンやマレイミド系ポリマーを含む高性能高分子材料の設計の一環として、新規アクリル系透明性樹脂の開発も行った。耐熱性と柔軟性を両立させた耐熱透明ポリマーの設計を目的として、精密な分子設計とラジカル重合反応制御によって、熱、機械、光学特性を示す高性能高分子材料を合成した。[A. Ozaki et al., *Macromolecules* (2013); R. Nakano et al., *Macromolecules*, in preparation]

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

①Radical Copolymerization Reactivity of N-Substituted Maleimides with α -Substituted Styrenes with Various N- and α -Substituents and Thermal and Optical Properties of the Resulting Copolymers, M. Hisano, T. Takashima, Z. Jin, A. Shiibashi, and A. Matsumoto, *Macromol. Chem. Phys.*, in press

②Sequence Controlled Radical Polymerization of N-Substituted Maleimides with 1-Methylenebenzocycloalkanes and the Characterization of the Obtained Copolymers with Excellent Thermal Resistance and Transparency, M. Hisano, K. Takeda, T. Takashima, Z. Jin, A. Shiibashi, and A. Matsumoto, *Macromolecules*, **46**(9), 3314-3323 (2013)

③Synthesis of Poly(decahydro-2-naphthyl methacrylate)s with Different Geometric Structures and Effects of Side-Group Dynamics on Polymer Properties Investigated by Thermal and Dynamic Mechanical Analyses and DFT Calculations, A. Ozaki, K. Sumita, K. Goto, and A. Matsumoto, *Macromolecules*, **46**(8), 2941-2950 (2013)

④Penultimate Unit and Solvent Effects on 2:1 Sequence Control during Radical Copolymerization of N-Phenylmaleimide with beta-Pinene, D. Yamamoto and A. Matsumoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **213**(23), 2479-2485 (2012)

⑤Facile Synthesis of Main-Chain Degradable Block Copolymers for Performance Enhanced

Dismantlable Adhesion, E. Sato, T. Hagihara, and A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(4), 2057-2064 (2012)

⑥Highly-Controlled Regiospecific Free-Radical Copolymerization of 1,3-Diene Monomers with Sulfur Dioxide, N. Tanaka, E. Sato, and A. Matsumoto, *Org. Biomol. Chem.*, **9**(10), 3753-3758 (2011)

⑦Thermally Stable Polysulfones Obtained by Regiospecific Radical Copolymerization of Various Cyclic and Acyclic 1,3-Diene Monomers with Sulfur Dioxide and Subsequent Hydrogenation, N. Tanaka, E. Sato, and A. Matsumoto, *Macromolecules*, **44**(23), 9125-9137 (2011)

⑧Thermosetting Maleimide/Isobutene Alternating Copolymer as a New Class of Transparent Materials, K. Takeda and A. Matsumoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**(7), 782-790 (2010)

⑨Cohesive Force Change Induced by Polyperoxide Degradation for Application to Dismantlable Adhesion, E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**(9), 2594-2601 (2010)

[学会発表] (計 57 件)

①ラジカル重合による分解性ポリマーの合成と解体性接着材料の設計, 松本章一, 第 51 回日本接着学会年次大会学会賞受賞講演, 明治大学, 東京, 2013 年 6 月 20-21 日, 講演要旨集, pp. 11-16.

②ラジカル重合によるポリマー材料設計: 現在・過去・未来, 松本章一, 高分子学会第 57 回高分子夏季大学, 大津, 2012 年 7 月 17-19 日, 講演要旨集, pp. 35-38.

③Radical Copolymerization of N-Substituted Maleimide with 1-Methylenebenzocycloalkene, M. Hisano, A. Matsumoto, The 9th SPS International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, December 11-14, 2012, 13P2G1-129a, Abstracts.

④Regiospecific Radical Alternating Copolymerization of N-Substituted Maleimides with Conjugated Diene Monomers, D. Yamamoto, E. Sato, A. Matsumoto, The 9th SPS International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, December 11-14, 2012, 13P2G1-130b, Abstracts.

⑤Reactive Block Copolymer Synthesis by Living Radical Polymerization and Their Application to Dismantlable Adhesion, E. Sato, T. Inui, A. Matsumoto, The 12th Pacific Polymer Conference

(PPC12), Jeju, Korea, November 13-17, 2011, Abstracts.

⑥ Sequence-Regulated Radical Copolymerization of N-Substituted Maleimides with 1,1-Disubstituted Ethylenes: Effects of Solvent and Polymerization Temperature, D. Yamamoto, E. Sato, A. Matsumoto, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-5), Shirahama, September 25-28, 2011, P-24, Abstracts.

⑦ Thermosetting Maleimide/Isobutene Alternating Copolymer as a New Class of Transparent Materials, M. Hisano, K. Takeda, A. Matsumoto, 3rd International Symposium on Network Polymers (Baekeland 2011), Toyohashi, September 11-14, 2011, Abstracts.

⑧ Highly-Controlled Regiospecific Radical Copolymerization of 1,3-Diene Monomers with Sulfur Dioxide and the Subsequent Hydrogenation for the Synthesis of Thermally Stable Polysulfones, N. Tanaka, E. Sato, A. Matsumoto, The 242nd American Chemical Society (ACS) National Meeting, Denver, August 28-September 1, 2011, Abstracts.

⑨ Synthesis of Thermally Stable Polysulfones by Regiospecific Radical Copolymerization of 1,3-Diene Monomers with Sulfur Dioxide, A. Matsumoto, N. Tanaka, E. Sato, The 2nd International Symposium Frontiers in Polymer Science, 2011, Lyon, France, May 29-31, 2011, P.3.032, Abstracts

⑩ Synthesis of Poly(diene sulfone)s Using Diene Monomers by Regiospecific and Alternating Radical Copolymerization and Their Characterization, N. Tanaka, A. Mihashi, E. Sato, A. Matsumoto, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, December 15-20, 2010.

⑪ Facile Synthesis of Degradable Polyperoxides by Radical Alternating Copolymerization and Their Application as Functional Materials, E. Sato, H. Tamura, A. Matsumoto, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, December 15-20, 2010.

⑫ Dismantlable Adhesives Using Polyperoxide-Based Degradable Polymers, E. Sato, H. Tamura, A. Matsumoto, 4th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-IV), Arcachon, France, September 26-30, 2010, O-16.4, Abstracts p.140.

⑬ Synthesis and Functionalization of Main-Chain Degradable Polyperoxides by Radical Alternating Copolymerization, E. Sato, H. Tamura, A. Matsumoto, 43rd IUPAC World Polymer Congress (MACRO2010), Glasgow, UK, July 11-16, 2010, C11-P11

〔図書〕 (計 4 件)

① 反応性ポリマーを利用する機能性材料設計, 佐藤絵理子, 松本章一, 塗装工学, **47**(9), 309-319 (2012)

② 熱分解性ポリマー接着剤, 松本章一, 接着・解体技術総覧: 資源・環境・エネルギー, 宮入裕夫ら編, エヌジーティー, pp. 339-345 (2011)

③ 交互共重合, 松本章一, 新訂版ラジカル重合ハンドブック, 監修 蒲池幹治, 遠藤 剛, 岡本佳男, 福田 猛, エヌ・ティー・エス, pp. 320-333 (2010)

④ ポリペルオキシドの合成と機能ポリマー材料設計への応用, 佐藤絵理子, 松本章一, 日本接着学会誌, **46**(6), 230-237 (2010)

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計 1 件)

名称: マレイミド系重合体

発明者: 松本章一, 金正哲, 高嶋 務

権利者: 公立大学法人大阪市立大学, JX 日鉱日石エネルギー株式会社

種類: 未公開

番号: 特願 2012-110711

出願年月日: 平成 24 年 5 月 14 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 章一 (MATSUMOTO AKIKAZU)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00183616

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

佐藤 絵理子 (SATO ERIKO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 30422075