

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02036

研究課題名(和文) シングルサイト触媒による精密重合を基盤とした光学樹脂の高性能化・高機能化

研究課題名(英文) Development of high performance optical plastics based on the precision polymerization by single-site catalysts

研究代表者

塩野 毅 (Shiono, Takeshi)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：10170846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：ノルボルネン/1-アルケン共重合を高速でリビング的に進行させグラジエントグラジエントコポリマーを与えるシンプルなチタン触媒系を見いだした。本触媒系を用いて一連のグラジエントコポリマーやグラジエントセグメントからなるブロックコポリマーを合成し物性を評価した結果、適切に分子量やブロック連鎖長を制御したジブロックコポリマーやトリブロックコポリマーは、靱性を有する高耐熱・高透明樹脂となることを明らかにした。また、ニッケル触媒によるノルボルネン/共役ジエン(ブタジエン、イソプレン)ランダム共重合体の合成にも成功し、新規光学樹脂としての可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光学材料は、これまで無機ガラス材料が中心であったが、省エネルギーが強く求められる今日、軽量性、柔軟性、易加工性などの面で優れた熱可塑性光学樹脂への代替が求められている。エチレンとノルボルネンの共重合で得られるシクロオレフィンコポリマーは低吸湿性の高耐熱光学樹脂として上市されているがその脆性が問題であった。本研究ではノルボルネンと1-アルケンを原料として、その一次構造を精密に制御することにより強度に優れた軽量な高耐熱光学樹脂が合成できることを明らかにした。また、高分子量のノルボルネン/共役ジエン共重合体の合成にも成功し、新規光学樹脂としての可能性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A simple titanium-based catalyst which conducts living copolymerization of norbornene and 1-alkene to give gradient copolymers was developed. A series of gradient and block copolymers were synthesized and their physical and mechanical properties were investigated in detail. Di- and triblock copolymers possessing suitable molecular weight and block length were found to be novel tough optical plastics with high heat resistance. Random copolymers composed of norbornene with butadiene or isoprene were also synthesized using a nickel-based catalyst. The detailed analyses of the copolymers indicated their potentiality for new optical plastics

研究分野：高分子化学

キーワード：シングルサイト触媒 精密重合 ノルボルネン ポリオレフィン 光学樹脂 シクロオレフィンコポリマー リビング重合 共重合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光学材料は、従来無機ガラスが中心であったが、省エネルギーが強く求められる今日、軽量性、柔軟性、易加工性などの面で優れた有機ポリマー材料への代替が進んでいる。現在用いられている代表的な光学樹脂の構造と性質を表1に示す。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は光学樹脂の代表で優れた光学特性を有するが耐熱性 (ガラス転移温度 ( $T_g$ ), 約 100 °C) や強度に問題がある。一方、ポリカーボネート (PC) は耐熱性 ( $T_g$ , 約 150 °C)・強度において PMMA に優るが光学特性に劣る。これらのポリマーの共通の問題点として、ポリマー骨格に存在する極性基による吸湿性が挙げられる。

これに対し、脂環式骨格を有する低吸湿性で耐熱性に優れた光学樹脂が開発されている。ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合した後水素化して得られるシクロオレフィンポリマー (COP) とノルボルネンとエチレンを共重合して得られるシクロオレフィンコポリマー (COC) である (図1)。

COC は単純なモノマーから合成でき、コノモノ組成やコモノ連鎖により物性が制御可能であり、水素化プロセスを必要としない点で COP に対して優位性がある。しかし、非晶性樹脂であるため脆く、その改良が求められている。

実施者らは図2に示すチタン錯体 1 と  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  を組み合わせた系が、スカベンジャーとして Octyl<sub>3</sub>Al 共存下、ノルボルネンと 1-アルケンとの共重合を高活性で進行させることを見いだした。得られるポリマーの  $T_g$  はポリノルボルネンの  $T_g$  (約 400 °C) を上限として自在に制御可能であり可視光透過性は 90% 以上であることを明らかにした<sup>1)</sup>。さらに、修飾メチルアルミノキサン (MMAO) から  $\text{R}_3\text{Al}$  (R = Me, *t*Bu) を取り除いた dMMAO<sup>2)</sup> や 4-methy-2,6-*t*Bu<sub>2</sub>-phenol (BHT) を添加した MMAO (MMAO/BHT)<sup>3)</sup> を助触媒に用いると 1 やその誘導体によりノルボルネンと 1-アルケンのリビング共重合が進行することを明らかにした。実施者らは、また、図2に示すニッケル錯体 2 を  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  で活性化した系が高活性でビニル付加型のポリノルボルネン (PNB) を与えることを見だし、得られた PNB はシクロヘキサンなどを用いた溶液キャスト法により高耐熱・高透明フィルムに成型できることを報告している。<sup>4)</sup>

2. 研究の目的

実施者らが開発した上述のノルボルネンの付加重合に有効な錯体触媒を用い、ノルボルネンと 1-アルケンや共役ジエンとの共重合を行い、共重合体の一次構造を制御することにより、構造の単純な炭化水素モノマーから高性能・高機能光学樹脂を開発する。

表1 代表的な光学樹脂<sup>a)</sup>

ポリマー	$T_g$ (°C)	複屈折 (nm)	吸水性 (%)
PMMA	105	< 20	0.3
PC	145	< 65	0.2
COP	160	< 20	< 0.01
COC	~ 180	< 20	< 0.01

a) 可視光透過性はいずれも 90% 以上。

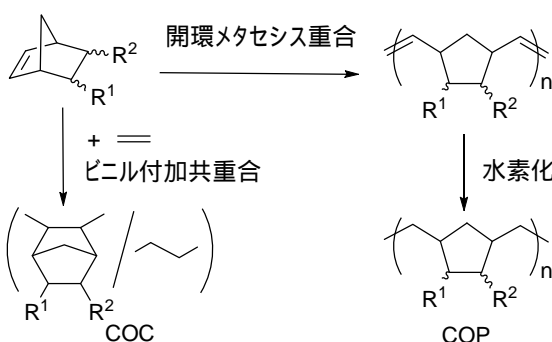


図1 ノルボルネンから製造される光学樹脂

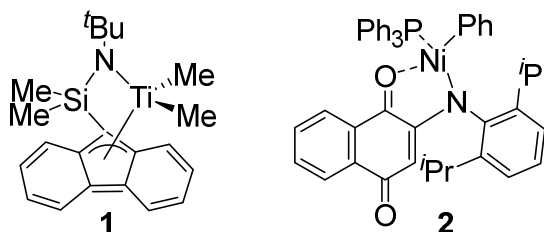


図2 ノルボルネンの付加重合に有効な錯体

### 3. 研究の方法

(1) ノルボルネンと1-アルケンのリビング共重合が進行するチタン錯体 **1** を用いて、高  $T_g$  を有するノルボルネン/1-アルケン共重合連鎖をハードセグメント、1-アルケン（共）重合連鎖をソフトセグメントとするブロック共重合を合成し、マイクロ相分離構造を利用した靱性を有する新規高耐熱・高透明 COC を開発する。

(2) Ni 錯体は、一般にブタジエンなどの共役ジエンの重合に優れた触媒能を示すことから、ノルボルネンの単独重合に優れたニッケル錯体 **2** を用いたノルボルネンと共役ジエンとの共重合による新規 COC の開発について検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) ノルボルネン/1-アルケングラジエント共重合体の合成と物性評価

まず、**1** とさまざまな活性化剤を組み合わせ、ノルボルネン/1-オクテン仕込みモル比 1/1 で共重合を検討した結果、助触媒に  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、スカベンジャーとして  $\text{R}_3\text{Al}/\text{BHT}$  混合物 ( $\text{R} = \text{Octyl}$  or  $i\text{Bu}$ , モル比 1/2) を用いると定量的に共重合が進行し、単分散ポリマーが得られることがわかった (表 2)。

Finemann-Ross 法により **1**-  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-Octyl}_3\text{Al}/\text{BHT}$  系によるノルボルネン/1-オクテン共重合のモノマー反応性比を求めたところ、 $r_{\text{NB}} = 5.97$ ,  $r_{\text{O}} = 0.46$  であった。同様にしてノルボルネン/1-ドデセン共重合のモノマー反応性比は  $r_{\text{NB}} = 4.20$ ,  $r_{\text{De}} = 0.10$  と求められた。これらの値は、いずれの共重合においてもノルボルネンの重合が優先し、リビング共重合ではノルボルネンに富む連鎖から共重合が開始し、1-アルケン連鎖に富む連鎖で共重合が終了することを示している。

**1**-  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\text{-Octyl}_3\text{Al}/\text{BHT}$  系によるノルボルネン/1-オクテン共重合の経時変化を調べた (図 3)。ノルボルネンの重合が優先して起こり、共重合は 6 分で完結することがわかった。

共重合の進行に伴う共重合連鎖中のノルボルネン組成の変化を図 3 より求め、モノマ

表 2 1 によるノルボルネン/1-オクテン共重合

Run	スカベンジャー	収量 (%)	$M_n$ ( $\times 10^4$ )	$M_w/M_n$
1	Octyl <sub>3</sub> Al	96	2.7	1.66
2	<i>i</i> Bu <sub>3</sub> Al/BHT	100	4.8	1.20
3	Octyl <sub>3</sub> Al/BHT	100	5.5	1.20

**1** = 20  $\mu\text{mol}$ , 助触媒 =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\text{Ti}/\text{B}/\text{Al} = 1:1:10$  (モル比), ノルボルネン = 1-オクテン = 5.4 mmol, 溶媒 = トルエン (全量 30 mL), 0 °C, 60 min.

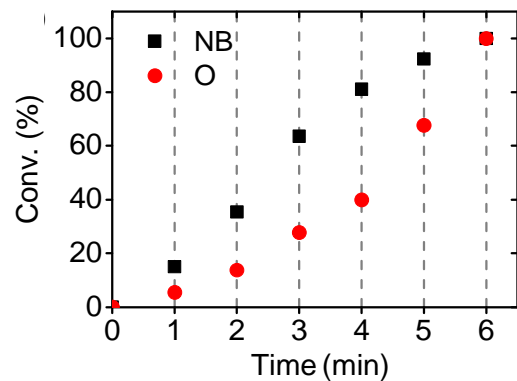


図 3 ノルボルネン (NB)/1-オクテン (O) 共重合における各モノマーの転化率の経時変化

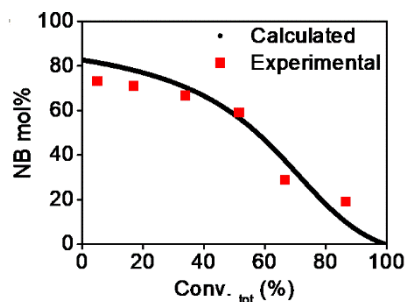


図 4 ノルボルネン/1-オクテン共重合におけるノルボルネン組成の経時変化

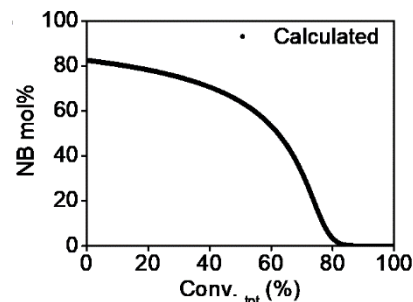


図 5 ノルボルネン/1-ドデセン共重合におけるノルボルネン組成の経時変化

ー反応性比から計算した値とともに図 4 に示す。これより得られたノルボルネン/1-オクテン共重合体は傾斜構造を有していることが確認された。モノマー反応性比から求めたノルボルネン/1-ドデセン共重合におけるノルボルネン組成変化を図 5 に示す。ノルボルネン/1-ドデセン共重合体も類似した傾斜構造を有するが終了末端付近はほぼ 1-ドデセン連鎖であることがわかる。

1-アルケンのアルキル鎖長を変え等モルのノルボルネンと共重合を行った(表 3)。1-アルケンの種類によらず定量的に共重合が進行し数平均分子量 ( $M_n$ ) が 10 万を超える単分散ポリマーが得られた。

1-オクテン共重合体と 1-ドデセン共重合体では-17 °C 付近に終了末端部分の高 1-アルケン含有連鎖に由来する  $T_g$  が観測された。一方, 1-ドデセン共重合体の  $T_g$  は-48 °C に観測されたが, これは図 4 に示したように終了末端付近がポリ(1-ドデセン)連鎖となるためである。

熱プレス (210 °C, 20 MPa, 5 min) によりフィルムを作成し物性を評価した(表 3)。1-アルケンのアルキル鎖が長くなるに従い弾性率, 強度とも低下する傾向を示したが, 1-ドデセン共重合体では破断伸びが一桁増大した。これは,  $T_g$  と同様に傾斜構造の違いに由来するものと考えている。なお, いずれの共重合体フィルムも 80% 以上の可視光透過性を示した。

表 3 1 によるノルボルネン/1-アルケン共重合とグラジエント共重合体の物性

Run <sup>a</sup>	収量 (%)	$M_n$ ( $\times 10^4$ )	$M_w/M_n$	$T_g^b$ (°C)	弾性率 <sup>c</sup> (MPa)	強度 <sup>c</sup> (MPa)	破断伸び <sup>c</sup>
P(NB/O)	100	10.4	1.24	-16.5	327 ± 14	6.5 ± 0.2	0.03 ± 0.01
P(NB/De)	100	11.2	1.30	-16.6	154 ± 12	3.8 ± 0.9	0.04 ± 0.01
P(NB/Do)	100	12.4	1.28	-47.9	158 ± 15	4.8 ± 0.2	0.2 ± 0.10

重合条件:  $\mathbf{1} = 20 \mu\text{mol}$ , 助触媒 =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , スカベンジャー = Octyl<sub>3</sub>Al/BHT, Ti/B/Al = 1:1:10 (モル比), ノルボルネン = 1-アルケン = 10.8 mmol, 溶媒 = トルエン (全量 30 mL), 0 °C, 10 min. <sup>a</sup> NB = ノルボルネン, O = 1-オクテン, De = 1-ドデセン, Do = 1-ドデセン. <sup>b</sup> DSC および TMA 分析により決定. <sup>c</sup> ISO 527-3/1B/50 により決定.

## (2) ノルボルネン/1-アルケングラジエントセグメントからなるブロック共重合体の合成と物性評価

1-  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Octyl<sub>3</sub>Al/BHT 系が短時間でノルボルネン/1-アルケンからなるグラジエント共重合体を与えることから, 本触媒系を用いて等モル組成のノルボルネン/1-オクテングラジエントセグメントからなるブロック連鎖長ならびに分子量の異なる一連のジブロックおよびトリブロック共重合体を合成し物性を評価した。合成したブロック共重合体の応力-ひずみ曲線を図 6 に示す。サンプル名 P(NB-co-O)<sub>x</sub>-Y の x はブロック数 (n はマルチブロック = 疑似ランダムを意味す

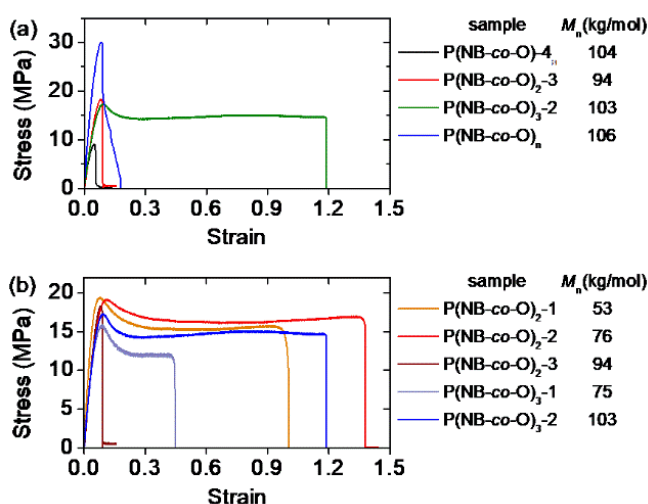


図 6 ノルボルネン/1-オクテンのグラジエントセグメントからなるブロック共重合体の応力-ひずみ曲

る), Y は整理番号である。

フィルムの弾性率, 引張強度, 破断伸びは, ブロック数, ブロック長に依存し, マルチブロック(疑似ランダム)コポリマーが高弾性・高強度・低破断伸びを示すのに対し, 適切にブロック連鎖長を制御したジブロックおよびトリブロックポリマーは, 引張応力をほぼ一定に保ったまま 2 倍程度延伸することが明らかとなった。

ついで, 等モルのノルボルネンと 1-ドデセンからなるノルボルネン/1-ドデセン共重合体と 1-ドデセンと等重量分率の 1-オクテンを含むノルボルネン/1-オクテン共重合体を合成し, 1-アルケンが物性に及ぼす影響を調べた(図 7)。いずれの共重合体もジブロック構造とすることで引張強度を損なうことなく破断伸びは 3 倍近くまで増大したが, 破断強度は 1-オクテン共重合体の方が高い値を示した。

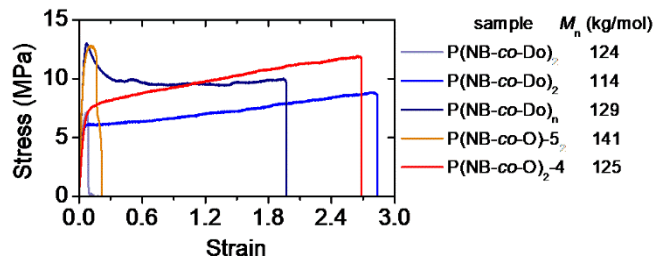


図 7 等モル組成のノルボルネン/1-ドデセンからなるグラジエント, グラジエントジブロック, 疑似ランダム共重合体とこれらのポリマーと等重量分率の1-ドデセンを含むノルボルネン/1-オクテン共重合体の応力-ひずみ曲線

### (3) ノルボルネン/共役ジエン共重合体の合成と物性評価

ニッケル錯体 2 およびその誘導体 3 と 4 を MMAO で活性化し, ノルボルネンと共役ジエン(ブタジエン, ノルボルネン)との共重合を検討した。ノルボルネンとジエンのモル仕込み比を 8:2 とし 70 °C で共重合を行った結果, いずれの錯体でも共重合体が進行したが, 4 が最も高活性であった。ノルボルネン/ブタジエン共重合では, ジエン含率 15 ~ 17 mol%,  $M_n$  30000 ~ 41000 ( $M_w/M_n$  1.3 ~ 1.5), ノルボルネン/イソプレン共重合では, ジエン含率 23 ~ 27 mol%,  $M_n$  56000 ~ 83000 ( $M_w/M_n$  1.3 ~ 1.7) の共重合体が得られた。4 によるノルボルネン/ブタジエン共重合とノルボルネン/イソプレン共重合のモノマー反応性比は, それぞれ  $r_{NB} = 0.82$ ,  $r_{BD} = 0.037$  と  $r_{NB} = 0.52$ ,  $r_{IP} = 0.039$  であった。

仕込み組成を変えて得られた共重合体の  $T_g$  はジエン含有率が増えるに従い減少しており, ジエンが共重合体中に均一に分布していることを示している(図 8)。また, 同じジエン含有率の共重合体では, イソプレン共重合体の方が  $T_g$  は低いことがわかった。

溶液キャスト法により共重合体フィルムを作成し物性を評価したところ, 可視光透過率は 80 ~ 90%, 破断伸びは 23 ~ 27% であった。

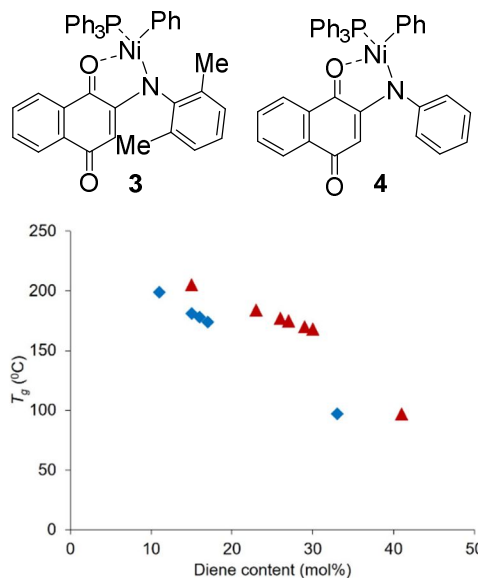


図 8 ノルボルネン/ジエン共重合体のジエン含有率と  $T_g$  の関係:  $\blacklozenge$ , ブタジエン;  $\blacktriangle$ , イソプレン

### <引用文献>

- 1) T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai, T. Ikeda, *Macromolecules*, **41**, 8292–8294 (2008).
- 2) Z. Cai, R. Harada, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules*, **43**, 4527–4531 (2010).
- 3) R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.*, **52**, 267–271 (2014).
- 4) M. Okada, Y. Nakayama, T. Shiono, *J. Organometal. Chem.*, **798**, 384–387 (2015).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuan Haobo, Kida Takumitsu, Kim Hyunchul, Tanaka Ryo, Cai Zhengguo, Nakayama Yuushou, Shiono Takeshi	4. 巻 53
2. 論文標題 Synthesis and Properties of Gradient Copolymers Composed of Norbornene and Higher $\alpha$ -Olefins Using an ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph3C][B(C6F5)4] Catalyst System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4323 ~ 4329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c00431	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Suo Hongyi, Yuan Haobo, Tanaka Ryo, Nakayama Yuushou, Sun Wen-Hua, Shiono Takeshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Norbornadiene homopolymerization and norbornene/norbornadiene/1-octene terpolymerization by ansa-fluorenylamidotitanium-based catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 6803 ~ 6810
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01180k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yuan Haobo, Kida Takumitsu, Tanaka Ryo, Cai Zhengguo, Nakayama Yuushou, Shiono Takeshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis and properties of block copolymers composed of norbornene/higher $\alpha$ -olefin gradient segments using ansa-fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph3C][B(C6F5)4] catalyst system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 189 ~ 195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0py01370f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Chowdhury Samiul Islam, Tanaka Ryo, Nakayama Yuushou, Shiono Takeshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Copolymerization of Norbornene and Styrene with Anilinonaphthoquinone-Ligated Nickel Complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1100 ~ 1100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11071100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -



1. 著者名 Kida Takumitsu, Tanaka Ryo, Nitta Koh-hei, Shiono Takeshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Effect of the number of arms on the mechanical properties of a star-shaped cyclic olefin copolymer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5578 ~ 5583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY01186B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chowdhury Samiul Islam, Tanaka Ryo, Nakayama Yuushou, Shiono Takeshi	4. 巻 187
2. 論文標題 Copolymerization of norbornene and conjugated dienes using anilinoanthraquinone-ligated nickel complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122094 ~ 122094
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.122094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chowdhury Samiul Islam, Tanaka Ryo, Nakayama Yuushou, Shiono Takeshi	4. 巻 221
2. 論文標題 Coordination Insertion Copolymerization of Norbornene and p Substituted Styrenes Using Anilinoanthraquinone Ligated Nickel Complexes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 1900494 ~ 1900494
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.201900494	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Copolymerization of Norbornene and Conjugated Dienes using Anilinoanthraquinone-ligated Nickel Complexes
3. 学会等名 高分子学会第68年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Shiono
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Tailor-Made Norbornene/1-Alkene Copolymers Using Titanium-Based Single-Site Catalysts
3. 学会等名 East Asian Symposium on Polymers for Advanced Technology (EASPAT2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Shiono
2. 発表標題 Synthesis and properties of gradient copolymers composed of norbornene and 1-octene
3. 学会等名 5th Blue Sky Conference on catalytic olefin polymerization (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Shiono
2. 発表標題 High-performance optical plastics composed of simple hydrocarbon monomers
3. 学会等名 International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Shiono
2. 発表標題 Heterogeneity of silica supported modified methylaluminoxane as a cocatalyst for olefin polymerization
3. 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (APCAT-8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 申間 由依, 塩野 毅, 中山 祐正, 田中 亮
2. 発表標題 ポリノルボルネン-graft-ポリエチレンの合成とその性質
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Copolymerization of Norbornene and Divinylbenzene using Anilino-naphthoquinone-ligated Nickel Complexes and Its Application for Synthesis of Graft Copolymers
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 申間 由依, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ポリノルボルネン-graft-ポリエチレンの合成とその性質
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yuan, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Synthesis and properties of gradient copolymers composed of norbornene and higher $\alpha$ -olefins using ansa-fluorenylamidodimethyltitanium/Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> catalyst system
3. 学会等名 第49回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Yuan, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2 . 発表標題 Synthesis and Properties of Gradient Copolymers Composed of Norbornene and Higher $\alpha$ -olefins Using ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium/Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Catalyst System
3 . 学会等名 The 8th Asian Polyolefin Workshop (APO2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Kushima, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2 . 発表標題 Synthesis and properties of polynorbornene-graft-polyethylene
3 . 学会等名 The 8th Asian Polyolefin Workshop (APO2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 S. I. Chowdhury, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2 . 発表標題 Copolymerization of Norbornene and p-Substituted Styrenes using Anilinonaphthaquinone-ligated Nickel Complexes
3 . 学会等名 The 8th Asian Polyolefin Workshop (APO2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Kim, H. Yuan, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2 . 発表標題 Synthesis and Properties of Gradient Copolymers Composed of Norbornene and 1-Octene
3 . 学会等名 5th Blue Sky Conference (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 申間 由依, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ポリノルボルネン-graft-ポリブタジエンの合成とその物性評価
3. 学会等名 高分子学会第69年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 亮, 木田 拓充, 新田 晃平, 塩野 毅
2. 発表標題 星型シクロオレフィン共重合体における腕ポリマーの数が物性に与える影響
3. 学会等名 高分子学会第69年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 申間 由依, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ポリ(ノルボルネン-co-炭化水素系マクロモノマー)の合成とその性質
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haobo Yuan, Takumitsu Kida, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Block Copolymers Composed of Norbornene/ -Olefin Gradient Segments Using ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph3C][B(C6F5)4]
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haobo Yuan
2. 発表標題 Synthesis of Gradient Copolymers from Norbornene and Higher Olefins Using an ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph3C][B(C6F5)4] Catalyst System and their Properties
3. 学会等名 The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology(JCREN2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Haobo Yuan, Takumitsu Kida, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono
2. 発表標題 Synthesis and properties of star polymers with poly(norbornene-co-octene) gradient arms using ansa-fluorenylamidodimethyltitanium-[Ph3C][B(C6F5)4]
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 串間 由依, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ポリ(ノルボルネン-co-ポリブタジエンマクロモノマー)の合成とその性質
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>広島大学 大学院先進理工系科学研究科 応用化学プログラム 高分子化学研究室ホームページ  <a href="https://koubunsi.hiroshima-u.ac.jp/index.html">https://koubunsi.hiroshima-u.ac.jp/index.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	中山 祐正  (Nakayama Yuushou)  (20273576)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授    (15401)	
研究 分 担 者	田中 亮  (Tanana Ryo)  (60640795)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・助教    (15401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
中国	State Key Laboratory, Donghua University	Institute of Chemistry, CAS	