

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02002

研究課題名（和文）炭化水素系ポリマーの高性能化とリサイクルを指向したブロック共重合体の合成

研究課題名（英文）Synthesis of block copolymers for the improvement and recycling of hydrocarbon polymers

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） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：オレフィンと少量のブタジエンやイソプレンの共重合により主鎖に炭素炭素二重結合を有する一連のポリオレフィン（イソタクチックポリプロピレン，エチレンプロピレンゴム，シクロオレフィン共重合体）を合成し，これらのポリオレフィン間のクロスメタセシスならびにこれらのポリオレフィンとポリブタジエンやポリイソプレンとのクロスメタセシスにより，ポリオレフィンブロック共重合体を合成し物性を評価した．

研究成果の学術的意義や社会的意義

イソタクチックポリプロピレンを代表とするポリオレフィン成形加工性にすぐれた強靱な軽量材料として，省エネルギーが要求される現代社会において必要不可欠な材料である．ポリオレフィンのブロック共重合体はポリオレフィンの高性能化や廃ポリオレフィンをアップグレードリサイクルしうる材料として期待される．本研究では，主鎖に炭素炭素二重結合を有するポリオレフィンのクロスメタセシスにより，ポリマー鎖1本あたり触媒分子を一つ必要とするリビング重合を用いずにさまざまなオレフィンブロック共重合体を合成しうることを明らかにした．

研究成果の概要（英文）：A series of polyolefins, i.e., isotactic polypropylene, ethylene-propylene rubber, and cycloolefin copolymers, with carbon-carbon double bonds in the main chain was synthesized by copolymerizing olefin with a small amount of butadiene or isoprene. Then, the cross-metathesis between these polyolefins and that between the polyolefin and polybutadiene or polyisoprene were conducted to synthesize polyolefin block copolymers without using living polymerization.

研究分野：高分子化学

キーワード：ポリオレフィン ブロックコポリマー シクロオレフィンコポリマー エラストマー オレフィンメタセシス クロスメタセシス ポリプロピレン ポリエチレン

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 (共通)

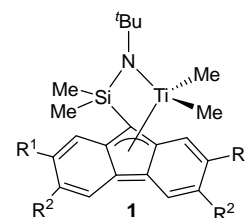
1. 研究開始当初の背景

プラスチックは成形加工性にすぐれた強靱な軽量材料として、省エネルギーが要求される現代社会において必要不可欠な材料である。高活性触媒により省エネルギープロセスで製造されるポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)は、コストパフォーマンスに優れたポリマーとして、その重要度はますます増大している。一方で、省資源の観点から石油原料由来のポリマーを植物原料由来のポリマーで代替する動きも活発化している。ポリ乳酸(密度(d) 1.26 g/cm³, 融点(T_m) 179 °C, ガラス転移温度(T_g) 59 °C)はその代表例である。エチレン、プロピレンを植物原料から製造する研究も進められており、物性・軽量性(イソタクチック(*iso*-)PP; d 0.90 g/cm³, T_m 165 °C, T_g -10 °C)を考えると後者が望ましい。また、リサイクルの観点から、単一の素材あるいは類似の素材により環境負荷の大きな既存の材料を置換えていくことが求められており、ポリオレフィン(PO)の多様性はその要求に合致している。オレフィンブロック共重合体(OBC)は単体あるいはポリマーブレンドの添加剤としてPOの高性能化・高機能化の鍵となる材料である。

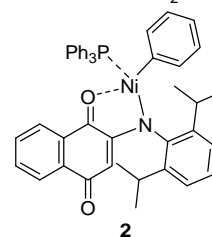
均一系遷移金属錯体をベースとしたシングルサイト触媒の進歩はリビング重合によるOBCの精密合成を可能とした。リビング重合により合成したPEと*iso*-PPからなるマルチブロック共重合体が、PE/*iso*-PP混合物の機械物性の向上やPEと*iso*-PPの接着に有効であることが報告されている¹⁾。しかし、リビング重合によるブロック共重合体の合成では、ポリマー鎖と当量の触媒を必要とし、マルチブロック共重合体の合成ではブロック数に対応した回数モノマーを逐次添加を必要とする。また、リビング重合で新規ブロック共重合体を合成するためには、それぞれのモノマーに対してリビング重合を進行させる触媒の開発が必要である。

リビングアニオン重合により合成したポリスチレン(T_g 100 °C)をハードセグメント(H)、ポリブタジエン(PBd)やポリイソプレン(PiP)をソフトセグメント(S)とするH-S-H型のブロック共重合体ならびにその水素物は熱可塑性エラストマーとして実用化している。ハードセグメントをPEやPPにできれば、高強度化・高耐熱化が期待できるが、オレフィンと共役ジオレフィンのブロック共重合を進行させる触媒は存在しない。実施者らは、1-アルケンやノルボルネン(NB)のリビング共重合が可能なチタン錯体触媒(1)を見だし、ポリノルボルネン(PNB, $T_g \approx 400$ °C)やNB/1-オクテン共重合連鎖(PNO, T_g 150 ~ 400 °C)をH、エチレン/プロピレン共重合連鎖やアタクチックPP連鎖をSとするH-S-H型ブロック共重合体やNB/1-オクテンからなるグラジエント共重合体の合成に成功した²⁻⁵⁾。これらの共重合体により、低吸湿性の高耐熱・高透明樹脂として上市されているNB/エチレン共重合体の欠点である脆性が改善されることを明らかにした。さらに、本触媒系はNB/1-オクテン/*Ip*三元共重合にも有効で*Ip*が1,4-挿入した共重合体(M_n 7000 ~ 27000, *Ip*含率 2 ~ 7 mol%, T_g 94 ~ 150 °C)を与えることを報告した⁶⁾。

さらに、ニッケル錯体(2)がNBの付加重合に高活性を示すことを見だし、同触媒がNBとブタジエン(Bd)やイソプレン(*Ip*)のランダム共重合を進行させ、共役ジエンが高1,4-選択的に挿入したCOC(M_n 15000 ~ 83000, ジエン含率 15 ~ 41 mol%, T_g 97 ~ 205 °C)を与えることも明らかにしている^{7,8)}。



- a: R¹ = R¹ = H
- b: R¹ = ^tBu, R² = H
- c: R¹ = H, R² = ^tBu
- d: R¹ = R² = -CH₂CMe₂-



2. 研究の目的

上述したようにシングルサイト触媒によるオレフィンのリビング重合が可能となり、オレフィンブロック共重合体の機能性材料としての有用性が明らかになりつつある。しかし、リビング重合では高分子鎖と当量の高価な触媒を必要とする。また、リビング重合によるマルチブロック共重合体の合成ではブロックの数だけモノマーを逐次添加しなければならぬ。優れたプラスチックであるPOと優れたエラストマーである*cis*-PBdや*cis*-PiPとのブロック共重合体は新規なブロック共重合体として興味深い。オレフィンと共役ジエンとの共重合は、いまだ配位重合における課題の一つで有り、オレフィンと共役ジエンのブロック共重合が可能触媒は見いだされていない。

本研究では、主鎖にC=C結合を有するPOどうしやポリ共役ジエンとオレフィンクロスメタセシスを行うことで、リビング重合を用いない簡便な炭化水素系マルチブロック共重合体合成法を検討する。さらに、得られた共重合体の物性を評価することで炭化水素系ポリマーの高性能化・高機能化を図るとともに、炭化水素系ブロック共重合体ライブラリーの構築を目指す。

3. 研究の方法

実施者らはこれまでにPOの官能基化・高性能化を目指して、オレフィンと共役ジエンの共重合を検討し、主鎖にC=C結合を有するPE、*iso*-PPおよびCOCの合成について報告し

ている．本研究では，オレフィンと少量の Bd や Ip を共重合させることで主鎖に C=C 結合を有する PO を合成し，Grubbs 触媒を用いてこれらの PO 間でクロスメタセシスを行うことで PO ブロック共重合体を合成する．また，これらの PO と PBd や PIp とのオレフィンのクロスメタセシスにより PO とポリ共役ジエンからなる新規マルチブロック共重合体を合成する．さらに，得られた共重合体の熱的・機械的性質を調べることで，これら炭化水素系ブロック共重合体のポリマー材料の可能性について明らかにする．

4. 研究成果

4-1 NB/共役ジエン共重合体とポリ共役ジエンとのオレフィンのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成

脂環式炭化水素を含む環状オレフィン共重合体は COC (Cyclic Olefin Copolymer) と呼ばれ，高耐熱性，高透明性，低吸湿性，耐薬品性などの特性を有した非晶性の光学樹脂として着目されているが脆性の改善が課題である．COC とポリ共役ジエンのマルチブロック共重合体を合成できれば，ポリ共役ジエンの優れたエラストマー性により COC の脆性の改善が期待できる．また COC とポリ共役ジエンブロック共重合体の共役ジエン連鎖を水素化すれば，1,4-PBd であればポリエチレン連鎖，1,4-PIp であればエチレン/プロピレン交互共重合連鎖となり，酸化劣化などポリ共役ジエンの欠点が解消された新規オレフィンブロック共重合体となることが期待される．

以上のような観点から，高分子量かつ低ジエン量の NB/共役ジエン共重合体とポリ共役ジエンとのクロスメタセシスによる NB/共役ジエンマルチブロック共重合体，COC とポリエチレン連鎖やエチレン/プロピレン交互共重合連鎖からなるマルチブロック共重合体の合成を検討した．

1) NB/Bd 共重合体 (P(NB/Bd)) と *cis*-1,4-PBd のクロスメタセシス

P(NB/Bd) ($M_n = 63000$, $D = 1.8$, Bd 含率 = 0.85 mol%, 0.5 g) と PBd ($M_n = 658000$, $D = 2.0$, 0.5 g) を室温でクロロホルムに溶解し，Grubbs 第二世代触媒を加えてクロスメタセシスを行った．原料および反応生成物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 曲線 (Figure 1) では，PBd は正に，P(NB/Bd) は負にピークが検出された．反応後に PBd の溶出曲線は消失し，P(NB/Bd) の溶出曲線は高分子量側に移動しており，ポリマー間でのクロスメタセシスが進行したことを示している．また生成物示差走査熱量 (DSC) 測定では原料の *cis*-1,4-PBd に由来する T_g を確認することができた．これらの結果は，P(NB/Bd) と PBd のクロスメタセシスにより目的とするブロック共重合体が得られたことを示している．

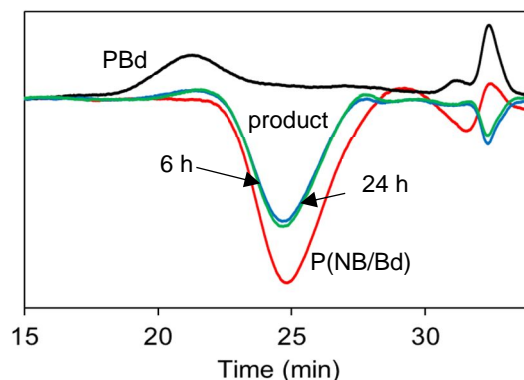


Figure 1. GPC elution curves P(NB/Bd), PBd and their cross-metathesis product

2) (P(NB/Bd)) と部分水素化 *cis*-1,4-PBd のクロスメタセシス

次に P(NB/Bd) と部分水素化 PBd (HPBd) のクロスメタセシスにより COC とポリエチレン連鎖からなるマルチブロック共重合体の合成を検討した．クロスメタセシスは P(NB/Bd) ($M_n = 67000$, $D = 1.8$, Bd 含率 = 0.93 mol%, 0.5 g) と HPBd ($M_n = 94000$, $D = 3.3$, 0.5 g) をオルトジクロロベンゼンに 130 °C で溶解し，Hoveyda-Grubbs 第二世代触媒を加えて，30 分反応を行なった．ブレンドポリマーと反応生成物の GPC 曲線を Figure 2 に示す．ブレンドポリマーの GPC 曲線では HPBd は正に，P(NB/Bd) は負にピークが検出された．反応生成物の GPC 曲線では HPBd と P(NB/Bd) のピーク間に新たなピークが出現した．また DSC 測定では，ブレンドポリマーの融点 (T_m) 114.3 °C に対し，反応生成物の T_m は 111.9 °C に低下した．また融解エンタルピーも 27.1 J/g から 22.9 J/g へと減少し，結晶性の低下が確認できた．熱分析の結果からも P(NB/Bd) と HPBd とのクロスメタセシスが進行していることが示唆された．

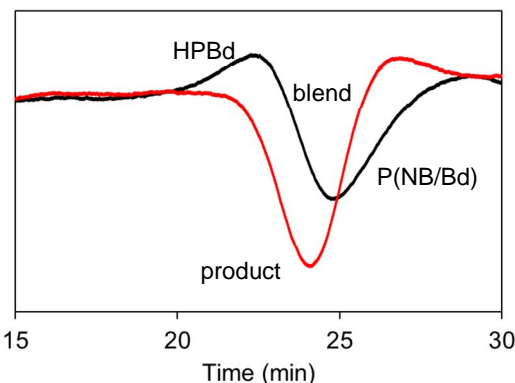


Figure 2. GPC elution curves of the blend of P(NB/Bd) and HPBd and its cross-metathesis product

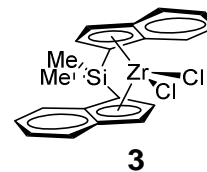
物性測定のために熱プレスによりブレンドポリマーとクロスメタセシス生成物のフィルム成型を試みたがフィルムは得られなかった．Bd 含率の低い P(NB/Bd) では NB の連鎖長が長いため， T_g が高くなりすぎたことが原因であると考えている．

3) NB/1-オクテン/Ip 三元共重合体 (P(NB/O/Ip)) と *cis*-1,4-PIp のクロスメタセシス

実施者はチタン錯体 1 を用いて Ip が 1,4-挿入した NB/1-オクテン/Ip 三元共重合体 P(NB/O/Ip)の合成にも成功している。この三元共重合体の T_g は NB/O 組成比により自在に制御できることから、P(NB/O/Ip)と *cis*-1,4-PIp のクロスメタセシスを行ったが反応の進行は認められなかった。同一条件で *cis*-1,4-PIp どちらのメタセシス反応は進行することから、Ip 単位に隣接する P (NB/O) 連鎖の立体障害が原因と考えている。

4-2/プロピレン/Bd 共重合体とエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合体のオレフィンクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成

実施者らは、先に、*iso*-特異的 C_2 対称ジルコノセン触媒 *rac*-Me₂Si[1-Ind]₂ZrCl₂ (3) を修飾メチルアルミノキサン (MMAO) で活性化した触媒系を用いたプロピレン/Bd (Bd) 共重合により、1,4-選択的に Bd が挿入した *iso*-PP の合成を報告している⁹⁾。得られた共重合体の融点 (T_m) は 146 °C であったが、Bd の添加により触媒活性は 19 ~ 56 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ まで低下した。最近、LaPointe と Coates らは新規 Hf 触媒を用いたプロピレン/Bd 共重合により、Bd が 1,4-選択的に挿入した *iso*-PP を 35 ~ 359 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ で得ることに成功しているが、共重合体の T_m は 110 °C 程度である¹⁰⁾。



Pragliola は *rac*-Me₂Si(3-tert-butyl-1-Indenyl)₂ZrCl₂-MAO 触媒系を用いてエチレン/ Bd およびプロピレン/Bd 共重合を行い、エチレン濃度がプロピレン濃度の約 1/10 であるにもかかわらず、エチレン/ Bd 共重合の活性はプロピレン/Bd 共重合の約 33 倍であることを報告している^{11,12)}。そこで、3-MMAO 触媒系を用いて、少量のエチレン存在下プロピレン/Bd 共重合を行い主鎖に C=C 結合を有する *iso*-PP ランダムコポリマー (*iso*-PP-R) (PP ランダムコポリマーとはエチレンを数 mol% 含む PP の総称) の合成について検討するとともに、同触媒系を用いてエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合を行い主鎖に C=C 結合を有するエチレンプロピレンゴム (EPM) を合成した。さらに、得られた共重合体をクロスメタセシスすることで *iso*-PP-R 連鎖と EPM 連鎖からなるマルチブロック共重合体の合成を検討した。

1) 主鎖に C=C 結合を有するポリプロピレンランダムコポリマーの合成

3-MMAO 触媒系を用いたエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合により *i*PP-R-*co*-Bd の合成を検討した。所定量の 3 と Bd を溶解させたトルエン溶液に 0.1 MPa のエチレン/プロピレン混合ガス (E/P 流速比 = 0 ~ 10, 全流量 400 mL/min) を流通させ、0 °C で 30 分間重合を行った。

Bd 濃度 0.09M, エチレン流量 2.5 ~ 7.5 mL/min の条件下では 843 ~ 2049 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ の活性でポリマーが得られ、同条件でのプロピレン/Bd 共重合 (Run 2) の活性と比較して約 30 ~ 75 倍高かった。エチレン流量 5 mL/min で Bd 濃度を 0.09 M から 0.15 M に上げると、触媒活性は 1686 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ から 677 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ に低下し、さらに Bd 濃度 0.18M に上げると、43 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ と急激に低下した。生成ポリマーの数平均分子量 (M_n) は 57 ~ 108 kg/mol ($M_w/M_n = 1.3 ~ 1.4$) で、PP ホモポリマー ($M_n = 112$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.4$) とプロピレン/Bd 共重合体 ($M_n = 49$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.3$) の値の間であった。

共重合体の解析は、まず ¹³C NMR スペクトルから E/P 比を求め、次いでこの E/P 比を用いて ¹H NMR スペクトルから 1,4-Bd と 1,2-Bd の含有率を求めた。エチレン流量に応じてエチレン含有率 0.7 ~ 3.4 mol%/(E + P) の共重合体を得られた。一方、Bd 濃度を 0.18 M まで上げると、1,4-Bd は 0.74 mol%, 1,2-Bd は 0.24 mol% まで増加したが、1,4-/1,2-Bd に大きな変化はなかった。 M_n と Bd 含有率から、ポリマー鎖 1 本あたり 1,4-Bd 単位が 4.9 ~ 7.7 個、1,2-Bd 単位は 1.2 ~ 3.0 個存在し、1,4-Bd 単位数と M_n から C=C 二重結合間の *i*PP-R 平均連鎖長は 8.2 ~ 15.2 kg/mol と求められた。

DSC により求めた *i*PP-R-*co*-Bd の T_m は 103 ~ 140 °C で、エチレンおよび Bd 含有率の増加により低下した。以上の結果から、3-MMAO 触媒系を用いたエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合において、エチレン流量と Bd 濃度を調整することで、677 ~ 2049 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹ の触媒活性で主鎖に C=C 二重結合を有する T_m が 125 °C 以上の *i*PP-R が得られることがわかった。

2) 主鎖に C=C 結合を有するエチレンプロピレンゴム (EPM) の合成

3-MMAO 触媒系を用いたエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合においてエチレン濃度を上げることで EPM-*co*-Bd の合成を検討した。*i*PP-R-*co*-Bd の合成条件と比較してエチレン濃度が高いため、より高活性 (1109 ~ 4400 kg-polymer mol-Zr⁻¹ h⁻¹) でポリマーが得られた。一方、 M_n は 33.6 ~ 41.2 kg/mol に低下した。

共重合体の解析は *i*PP-R-*co*-Bd と同様におこなった。エチレン含有率は 42.4 ~ 68.3 mol%/(E+P) で、E/P 流速比が高くなるに従い高くなった。E/P 流速比の最も高い条件 (E/P = 120/290) では、1,2-Bd 末端へのエチレン挿入とそれに引き続く 1,2-Bd の再挿入により形成されるシクロペンタン環の構造が確認された。1,4-および 1,2-Bd 含有率は、Bd 濃度の増加に伴いそれぞれ 0.93 mol%, 0.26 mol% まで増加したが、1,4-/1,2-Bd の比率は変わらなかった。 M_n と Bd 含有率から算出したポリマー鎖 1 本あたりの 1,4-Bd 単位は 2.6 ~ 5.8 個、1,2-Bd 単位は 0.4 ~ 1.6 個であり、1,4-Bd 単位数と M_n から C=C 二重結合間の EPM 平均連鎖長は 4.9 ~ 10.6 kg/mol と求められた。

得られたポリマーの DSC 曲線には、EPM に由来する T_g が $-46.6 \sim -58.2 \text{ }^\circ\text{C}$ に観測された。E/P 流速比が最も高い条件で得られたポリマーには、エチレン連鎖由来と推定される融解エンタルピーが $-50 \sim 0 \text{ }^\circ\text{C}$ にかけて観測された。以上の結果、3-MMAO 触媒系を用いたエチレン/プロピレン/Bd 三元共重合において、E/P 流速比と Bd 濃度を適切に設定することで、触媒活性 $1109 \sim 4400 \text{ kg-polymer mol-Zr}^{-1} \text{ h}^{-1}$ で主鎖に C=C 二重結合を有する EPM が得られることがわかった。

3) *i*PP-R-*co*-Bd と EPM-*co*-Bd の高分子クロスメタセシス

*i*PP-R-*co*-Bd と EPM-*co*-Bd の等重量混合物 (C=C 二重結合モル比, 1 : 1.3) のトルエン溶液に、C=C 二重結合に対して 1 mol% の Hoveyda-Grubbs 第二世代触媒を加え、ポリマー濃度 20wt% および 50 wt% で高分子クロスメタセシスを行った。メタセシス反応後に得られたポリマーを Et₂O によりソックスレー抽出し、*i*PP とブロックになっていない EPM-*co*-Bd を分別した。

クロスメタセシス生成物の Et₂O 可溶部の重量は、ポリマー濃度 20 wt% で行った場合は 20.0 %、ポリマー濃度 50 wt% ではわずか 5 wt% であった。すなわち、クロスメタセシスの効率は、ポリマー濃度に大きく依存し、高濃度にするだけでほぼ定量的に進行することがわかった。ポリマー濃度 50 wt% で得られた Et₂O 不溶部の M_n は 100 kg/mol で、ブレンドポリマー (55.8 kg/mol) の約 2 倍に増加し、 M_w/M_n は 1.5 から 3.6 に広がった。

DSC により求めたポリマー濃度 50 wt% で得られた生成物の T_m は $130 \text{ }^\circ\text{C}$ でブレンドポリマー (T_m , $132 \text{ }^\circ\text{C}$) よりわずかに低下したが、 T_g は $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ でブレンドポリマーに比べ約 $8 \text{ }^\circ\text{C}$ 上昇した。

メタセシス反応前後の ¹H NMR スペクトルを Figure 3 に示す。メタセシス反応後のスペクトルでは、ブレンドポリマーで観測された 1,2-Bd ピークが減少し、1,4-Bd ピーク付近に新たなピークが出現した。特に、ポリマー濃度 50 wt% で得られた生成物では、1,2-Bd ピークは完全に消失した。これらの結果は 1,2-Bd と主鎖中の C=C 二重結合とのクロスメタセシスが進行し分岐ポリマーが生成したことを示唆している。メタセシス反応後に分子量が増加したことも分岐ポリマーの生成を支持している。

4) 物性評価

ブレンドポリマーとメタセシス生成物の物性評価を行った。

まず、周波数 10 Hz で 0.02 % の伸張ひずみを与えながら温度を $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ から $150 \text{ }^\circ\text{C}$ まで $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で変化させてその応力応答を測定した。ブレンドポリマーの伸長貯蔵弾性率 (E') はメタセシス生成物の E' よりも高いが、これはブレンドポリマーでは弾性率の高い結晶性 PP が連続相を多く形成しているためである。ブレンドポリマーの伸長損失弾性率 (E'') と損失正接 ($\tan\delta$) には EPM 成分と *i*PP-R 成分それぞれの T_g に由来する緩和極大ピークが $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近と $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近に現れており、明瞭な相分離構造の形成が確認できた。一方、メタセシス生成物の E'' と $\tan\delta$ では *i*PP 由来のピークは消失し、EPM 由来の $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ のピークがブロード化した。

引張試験は引張速度 $10 \text{ mm}/\text{min}$ 、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で行い、ブレンドポリマーとメタセシス生成物それぞれ 3 つのサンプル片を測定した。ブレンドポリマーは延性を示さず脆性的に破断し、測定後のサンプル片には多数のクレイズが観察された。一方、メタセシス生成物の応力ひずみ曲線 (Figure 4) では、いずれのサンプル片も非常に高い延性を示し、測定後のサンプル片にクレイズは観察されなかった。メタセシス生成物はブレンドポリマーと比較して、応力が約 3 倍、ひずみは約 15 倍向上した。

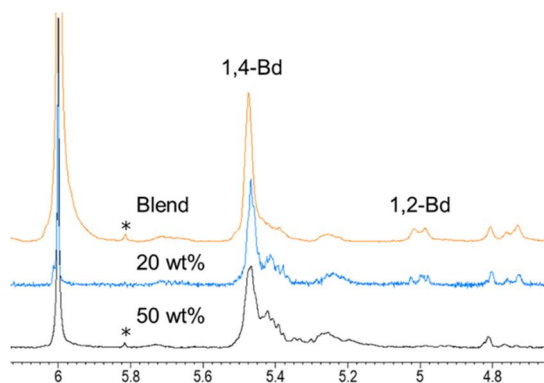


Figure 3. ¹H NMR spectra of *i*PP-R-*co*-Bd/EPM-*co*-Bd before and after cross-metathesis (olefinic region) (500 MHz, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, C₂D₂Cl₄), * satellite peak of the solvent.

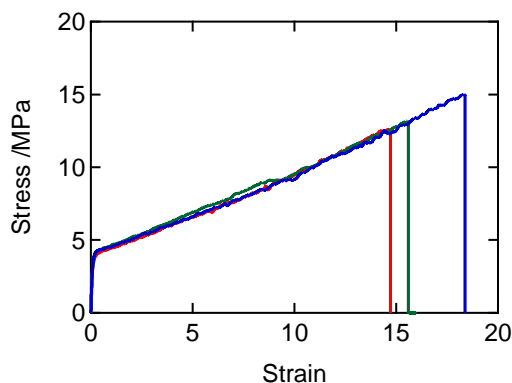


Figure 4. S-S curves of metathesis product

[参考文献] 1) J. M. Eagan, *et al.*, *Science*, **2017**, 355, 814. 2) Z. Cai, *et al.*, *Macromolecules*, **2010**, 43, 4527. 3) R. Tanaka, *et al.*, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.* **2014**, 52, 685. 4) X. Song, *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8, 299. 5) H. Yuan, *et al.*, *Macromolecules*, **2020**, 53, 4323. 6) R. Tanaka, *et al.*, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.*, **2017**, 55, 2136. 7) M. Okada, *et al.*, *J. Organometal. Chem.*, **2015**, 798, 384. 8) S. I. Chowdhury, *et al.*, *Polymer*, **2020**, 187, 122094. 9) T. Ishihara and T. Shiono, *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.*, **2007**, 45, 5731. 10) A. L. Kocen, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 12613. 11) S. Pragliola, *et al.*, *Macromol. Symp.*, **2006**, 234, 128. 12) S. Pragliola, C. Costabile, V. Venditto, *Eur. Polym. J.* **2014**, 58, 157-163. 13) P. Longo, *et al.*, *Macromolecules*, **2003**, 36, 9067.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 塩野 毅
2. 発表標題 ノルボルネンと1-アルケンの精密共重合
3. 学会等名 TPE研究会（招待講演）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 O. A. Ajala, M. Ono, Y. Nakayama, R. Tanaka, T. Shiono
2. 発表標題 Copolymerization of Ethylene with functionalized 1,1-Disubstituted Olefins using a fluorenylamido-ligated titanium catalyst
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Shiono
2. 発表標題 Novel tailor-made cycloolefin copolymers obtained using ansa-fluorenylamidodimethyltitanium-based catalysts
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (APO2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Tanaka
2. 発表標題 Application of boronic acid-functionalized polyolefins synthesized by direct copolymerization
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (APO2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Usabayashi, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Solvent Effects in Ethylene/Norbornene Copolymerization with ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Complex
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Yahagi, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Synthesis and Application of Polypropylene Random Copolymer Possessing C=C Bonds in Main Chain
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Cheng, R. Tanaka, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono
2. 発表標題 Effects of Solvent on Norbornene/ -olefin Copolymerization with [t-BuNSiMe2Flu]TiMe2-MMAO Catalyst System
3. 学会等名 Asian Polyolefin Workshop 2023 (AP02023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩野 毅
2. 発表標題 私の研究人生 配位重合とともに四十余年
3. 学会等名 第49回高分子講座 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳 雄太, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 主鎖にC=C結合を有するポリプロピレンランダムコポリマーの合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 右佐林 汰一, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体によるエチレン/ノルボルネン共重合における溶媒効果
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩野 毅
2. 発表標題 有機チタン錯体触媒によるシクロオレフィン共重合体の精密合成
3. 学会等名 有機合成化学協会九州山口支部 第2回有機合成化学講演会(招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 柳 雄太, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 主鎖にC=C結合を有するポリプロピレンランダムコポリマーの合成とその応用
3. 学会等名 第53回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 塩野 毅
2. 発表標題 4族重合触媒を用いたポリオレフィンの高機能化
3. 学会等名 21-1グリーンケミストリー研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚 理輝, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ノルボルネン/ブタジエン共重合体と部分水素化ポリ共役ジエンとのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価
3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳 雄太, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ジルコノセン触媒によるエチレン/プロピレン/ブタジエン三元共重合体の合成
3. 学会等名 第68回高分子研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳 雄太, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ジルコノセン触媒によるエチレン/プロピレン/ブタジエン三元共重合体の合成とクロスメタセシス反応
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 柳 雄太, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 エチレン/プロピレン/ブタジエン三元共重合体とイソタクチックプロピレン/ブタジエン共重合体のクロスメタセシス反応
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大塚 理輝, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大塚 理輝, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅
2. 発表標題 ノルボルネン/ブタジエン共重合体とポリブタジエンのクロスメタセシスによるマルチブロック共重合体の合成と物性評価
3. 学会等名 第51回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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)	

6. 研究組織（つづき）

	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	田中 亮 (Tanaka Ryo) (60640795)	広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授 (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