

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05165

研究課題名(和文) アニオン共重合によるABC配列制御高分子の精密合成と天然模倣接着ゴムの創出

研究課題名(英文) Precise synthesis of ABC sequence-controlled polymers by anionic copolymerization and creation of natural-mimetic adhesive rubber

研究代表者

後関 頼太 (Goseki, Raita)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：20592215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、配列構造と特性との相関解明に向けて、モノマー配列制御法の確立に取り組んだ。特に、1-フェニル-1,3-ブタジエン(1-PBD)と1,1-ジフェニルエチレン(DPE)とのアニオン共重合を行うことで、交互性の高い共重合体の合成条件を見出した。また、1-PBDとDPE骨格を一分子内に有する二官能性モノマーにおいても自己交互的に反応が進行することを明らかにした。これらを水素添加することでエチレン-スチレン-DPE 3成分系配列制御ポリマーが得られることを見出した。加えて、カテコール基含有1-PBDのポリマー部位を有するゴム材料の開発にも着手し、その特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酵素やDNAなどの天然高分子では、ポリマー中のモノマー配列が遺伝等の情報伝達や生理活性等の高次な機能の発現に重要な役割を果たしている。一方、合成高分子では、厳密な配列制御は未解決の重要課題として残されている。そのため、本研究で見出した2成分系(もしくは1成分)から3成分系配列制御ポリマーを合成できる手法は学術的に意義のある研究であると言える。また、現行で工業的に利用されているスチレンとイソプレンからなる水添化エラストマー材料と本手法により合成されるエラストマー材料を比較することで、配列制御の意義を見出せる可能性を秘めており、工業的にも意義のある研究であると言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have attempted to establish a method for controlling the monomer sequence in order to clarify the correlation between monomer-sequence-controlled-structure and its properties. In particular, we have found the conditions for synthesizing a highly alternating copolymer by anionic copolymerization of 1-phenyl-1,3-butadiene (1-PBD) with 1,1-diphenylethylene (DPE). We have also clarified that the reaction proceeds in a self-alternating manner in bifunctional monomers that have 1-PBD and DPE skeletons in one molecule. It was successfully demonstrated that sequence-controlled polymers having ethylene-styrene-DPE repeating units can be obtained by hydrogenation of these resultant polymers. In addition, we developed a rubber material composed of 1-PBD derivatives containing a catechol group, and clarified its properties.

研究分野：高分子合成

キーワード：アニオン重合 配列制御高分子 ブタジエン誘導体 1,1-ジフェニルエチレン エラストマー カテコール 天然素材

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

酵素や DNA などの天然高分子では、ポリマー中のモノマー配列が遺伝等の情報伝達や生理活性等の高次な機能の発現に重要な役割を果たしている。一方、合成高分子では、厳密な配列制御は未解決の重要課題として残されていた。その合成方法としては、これまでに典型的な縮合反応から、カップリング反応、環拡大反応や開環重合と多種多様な方法が試みられていた。しかしながら、使用する化合物の構造が特殊なことが多く、配列制御オリゴマーの合成や対象物以外の連鎖(ホモシーケンスなどの欠陥構造)を含むなど、単離に至っていない事例や、煩雑な単離操作を必要とする例が多かった。様々な合成法の中でも連鎖重合を利用する系は、多様な官能基を有するモノマーが使用できる点や、分子量・高分子構造制御の容易さ、工業的な観点から配列制御高分子の合成法として望ましい。ただし、そもそもモノマー自体が重合性を示し、かつ異種モノマー間で交差反応が生じやすいため、2成分系でありながらも AB “AA” B のような構造欠陥を有することが明らかとなっている。また、合成高分子の配列制御化に伴う性質や特性の違いに関する知見も未だ十分ではない。それゆえ、モノマー配列制御を可能とする合成方法の開発が強く求められるようになっていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、モノマー配列を簡便に制御する技術確立し、配列に由来する特性との相関の解明することで、機能性材料の新しい設計指針を獲得することを目的とした。特に、1分子から Et-St となる2成分の繰り返し構造を与える 1-フェニル-1,3-ブタジエン(1-PBD)誘導体類に着眼し、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)とのアニオン共重合により ABC(Et-St-DPE) 3成分系配列制御ポリマーを合成可能にする手法の開発という独創的かつ挑戦的な課題に取り組んだ。また、1-フェニル-1,3-ジエン骨格はリグニン構成成分となるカフェ酸などの天然素材に見出すことができ、環境調和型の材料になり得る。加えて、天然に見られるイガイの強力な接着は、カテコール基が強く関与していると考えられており、この接着機構を模倣することで接着性ゴム材料の開発にも展開が期待できる。このような考えを基に、カテコール含有 1,3-ブタジエン誘導体の重合性や反応性を明らかにし、ゴム材料の合成を検討した。

### 3. 研究の方法

まず(I) 1-PBD と DPE との交互共重合性を評価するため、種々の反応条件でのアニオン重合を行った。具体的には時間・温度・濃度・DPE 当量比・分子量などを変化させて検討を行った。また、(II) 1-PBD と DPE を一分子内に組み込んだ分子(**diene-DPE**)を設計し、その重合性および得られる構造についても調査を行った。(III) 加えてカテコール基を含有する 1,3-ブタジエン誘導体の合成方法の確立ならびにその重合性・反応性を明らかにし、イソプレンとのブロック共重合体を創製することで、そのゴム材料の特性を評価した。

### 4. 研究成果

(I) E 体構造となる E-1-フェニル-1,3-ブタジエン(E-1PBD)と DPE の共重合を THF 中、-78 または -40 °C で DPE 当量比(DPE/E-1PBD)を変化させて 24 h 行った。開始剤に sBuLi を用いて DPE/E-1PBD = 7.7 となるように -78 °C で重合を行ったところ、白色固体のポリマーが収率 77% で得られた。得られたポリマーの SEC 曲線は単峰性で、測定分子量 ( $M_n, \text{RALLS} = 3.8 \text{ kg/mol}$ ) はポリマー収率を考慮した計算分子量 ( $M_n, \text{Calcd.} = 3.5 \text{ kg/mol}$ ) に近い値を示し、狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.12$ ) を有していた。得られたポリマーの  $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  NMR 測定の結果から、1,4-/3,4-構造の割合は 85/15 と見積もられた。また、E-1PBD の単独重合体とは異なる位置にシグナルが観測されたが、ホモシーケンスの形成に基づくシグナルも見られた。詳細な構造解析のために、MALDI-TOF-MS 測定を行った。その結果、4 種類のピークシリーズが観測され、理想的に交互共重合が進行したもの (○) 以外に、E-1PBD のホモシーケンスが鎖中に 1 つ ( )、2 つ ( )、3 つ (×) 導入された構造からなる共重合体が見られていることが示唆された。

次に、反応温度を -40 °C として同様の条件下で重合を行ったところ、収率は 97% となり、定量的な重合の進行が確認された。得られたポリマーの SEC 曲線は単峰性であり、設計に近い分子量 ( $M_n, \text{Calcd.} = 4.4 \text{ kg/mol}$ ,  $M_n, \text{RALLS} = 4.9 \text{ kg/mol}$ ) および狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.16$ ) を有して

いた。MALDI-TOF-MS 測定の結果、4 種類のピークシリーズ (○、□、◇、×) が観測され、ホモシークエンスを 1 つ含む交互共重合体のシグナルがメインとなっていることが観測された。理想的な交互共重合体を主として得られてはいないが、温度変化により反応性比に変化があることがわかった。

そこで、DPE 当量比を約 1、16、30 と変化させて THF 中、 $-40^{\circ}\text{C}$  で 24 時間共重合を行った。DPE 当量比がほぼ等量となる 1.2 当量として共重合を行った結果、白色固体のポリマーは得られるが、いずれも定量的ではなかった。また、MALDI-TOF-MS 測定を行った結果、多種のシリーズからなるスペクトルが得られ、理想的な交互共重合体のシグナルはほとんど観測されなかった。この結果から、交互性は顕著に低下していることが示唆された。一方で、約 2 倍量となる 16 当量の DPE を用いて共重合を行ったところ、重合は定量的に進行し、白色固体のポリマーが収率 100% で得られた。このポリマーの SEC 曲線は単峰性で、設計に近い分子量 ( $M_n, \text{Calcd.} = 4.5 \text{ kg/mol}$ ,  $M_n, \text{RALLS.} = 4.9 \text{ kg/mol}$ ) と狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.34$ ) を有するポリマーが得られていることがわかった。MALDI-TOF-MS スペクトルは驚くべきことに非常に単純となり、理想的な交互共重合体に相当するピーク (○) とホモシークエンスを 1 つ含むピーク (□) の 2 種類のみが観測された (Figure 1)。特にメインピークは理想的な交互共重合体に相当するピーク (○) となっており、16 当量の DPE を用いることで反応性比が顕著に低下し、非常に交互性の高いポリマーが得られることがわかった。さらに、DPE を 30 当量として重合を行ったが、得られたスペクトルは DPE を 16 当量用いた場合と変化が見られなかった。加えて、仕込み比 (設計分子量)・溶媒・対カチオンの影響を調査したが、さらなる交互性の向上は見られなかった。

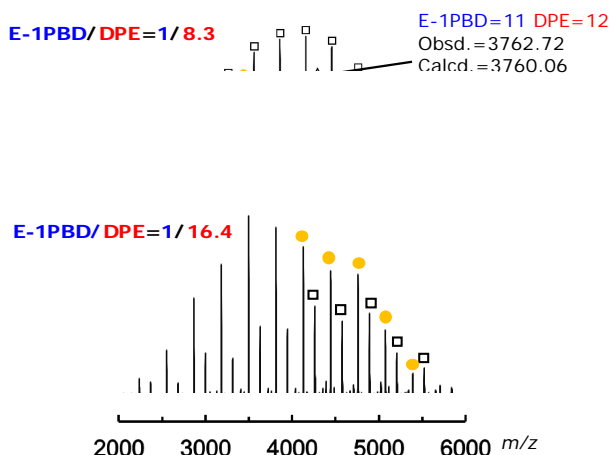


Figure 1. MALDI-ToF-MS spectra of resultant polymers (upper E-1PBD/DPE = 8.3, bottom E-1PBD/DPE = 16.4).

得られた交互性の高いポリマーを用いて *p*-トルエンスルホニルヒドラジドによる水素添加反応を行った。得られたポリマーの  $^1\text{H}$  NMR 測定から水素添加反応の進行が確認でき (Figure 2)、脂肪族領域と芳香族領域のシグナルの積分比は 9:15 となり、理想的な交互共重合が進行した値 9:15 と一致した。また、SEC 曲線は水添前と同様に単峰性が保たれていた ( $M_w/M_n = 1.23$ )。以上の結果から水添反応が副反応なく、定量的に進行したことが明らかとなった。従って、E-1PBD

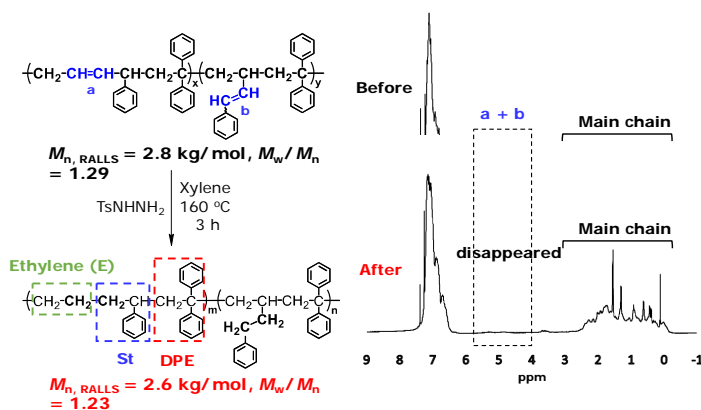


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of before and after hydrogenation.

と DPE の交互共重合体を水添反応することで Et-St-DPE の繰り返し構造からなる 3 元交互共重合体が合成できることを見出した。

最後に、窒素雰囲気下で各ポリマーの DSC 測定を行った。単独重合体の  $T_g$  は  $28^{\circ}\text{C}$  であった。これに対して、DPE との共重合体は  $T_g = 112^{\circ}\text{C}$  となった。水素添加後には  $92^{\circ}\text{C}$  となり、わずかに低下していた。

(II) これらの知見をもとに 1 分子内に DPE およびジエン骨格を有する diene-DPE を新たに設計し、その重合挙動を調査した。Diene-DPE は 4-プロモベンゾフェンを出発物質とし、4 段階の反応により合成した。得られた diene-DPE は E 体と Z 体の混合物であったが、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分別が可能であった。

単離した Z 体モノマーを用い、種々の開始剤系や添加剤の使用、溶媒を変更させて重合を行った。その結果、Cs<sup>+</sup>系開始剤である Ph<sub>2</sub>CHCs を用いて -78 °C で 30 分間重合を行うと、単峰性の SEC 曲線を示すポリマーが収率 71% で得られた。得られたポリマーは狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.21$ ) と設計通りの分子量 (実測値;  $M_n = 3.7$  kg/mol, 設計値;  $M_n = 3.6$  kg/mol) を有していることがわかった。さらに重合時間を 2 時間としたが収率の向上は見られず (75%)、二峰性となる SEC 曲線が観測された。低分子量側の実測分子量 ( $M_n = 6.0$  kg/mol) は設計分子量 ( $M_n = 3.8$  kg/mol) に近い値を示すのに対して、高分子量側のシグナルから見積もった分子量 ( $M_n = 17$  kg/mol) は低分子量側のピークの分子量の約 3 倍程度となっていたことから、分子間反応が頻発していることが示唆された。従って、対カチオンの違いで重合速度が大きく低下するが、重合後期には成長反応に加えて分子間での副反応が協奏的に進行することが明らかになった。

なお、Cs<sup>+</sup>系の重合で得られたポリマーを用いて種々の NMR 測定による詳細な構造解析を行った結果、得られたポリマーの主鎖骨格は主に diene-ビニル基由来であり、わずかに

DPE ビニル基も重合に関与していることが示唆された (Figure 3)。一方、重合溶媒を非極性溶媒であるベンゼンを用いてその重合を行ったところ、白色のポリマーが収率 43% で得られ、SEC 曲線は単峰性で比較的狭い分子量分布 ( $M_w/M_n = 1.24$ ) を示した。また、<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定の結果、ジエンビニル基の選択的重合が進行していることが明らかになった。

次に E 体 (E-diene-DPE) の重合を開始剤に sBuLi を用いて、-78 °C で 10 分間行った。その結果、収率は 22% であったが、SEC 曲線は単峰性であり狭い分子量分布を有していた ( $M_w/M_n = 1.11$ )。また、実測分子量 ( $M_n = 2.0$  kg/mol) は設計分子量 ( $M_n = 1.1$  kg/mol) に近い値となった。そこで、同条件下で 3 時間重合を行った。収率は 87% に向上したが、SEC 曲線には高分子量側に肩が見られ、分子量分布の広がりが観察された ( $M_w/M_n = 1.46$ )。SEC 曲線が単峰性を示したポリマーの各種 NMR 測定による構造解析を行った結果、diene ビニル基/DPE ビニル基 = 1/1.2 と見積もられ、交互性が非常に高い単独重合体が見られていることが示唆された (Figure 4)。

また、開始剤系を変化させたところ、対カチオンによらず交互性の高いポリマーが得られることが明らかになった。特に Ph<sub>2</sub>CHK を開始剤とした場合、SEC 曲線が単峰性となる構造の明確なポリマー (実測値:  $M_n = 3.4$  kg/mol, 設計値:  $M_n = 4.8$  kg/mol,  $M_w/M_n = 1.16$ ) が定量的に得られることがわかった。一方で、非極性系溶媒のベンゼン中で重合を行うと、ジエンビニル基の選択的重合が示唆された (Figure 4)。従って、溶媒の種類によって全く異なる重合挙動を示すことがわかった。

また、E-diene-DPE より得られたポリマーの水素添加反応を行った。得られたポリマーの SEC 曲線は単峰性となり、<sup>1</sup>H NMR スペクトル測定の結果から副反応なく水素添加反応が進行していることがわかった。従って、水添反応によって得られたポリマーはエチレン-スチレン誘導体-DPE 誘導体の繰り返し単位を有する構造となっていることが推定され、狙い通り単一モノマーから三成分 ABC 型シークエンス制御高分子を得ることに初めて成功した。

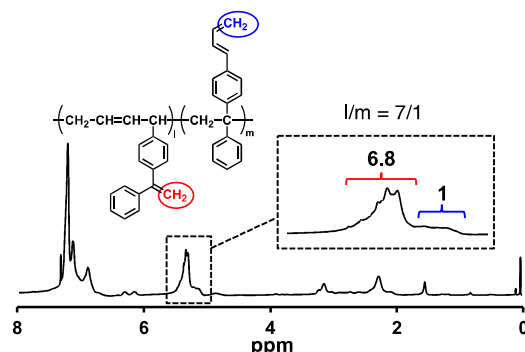


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(Z-diene-DPE).

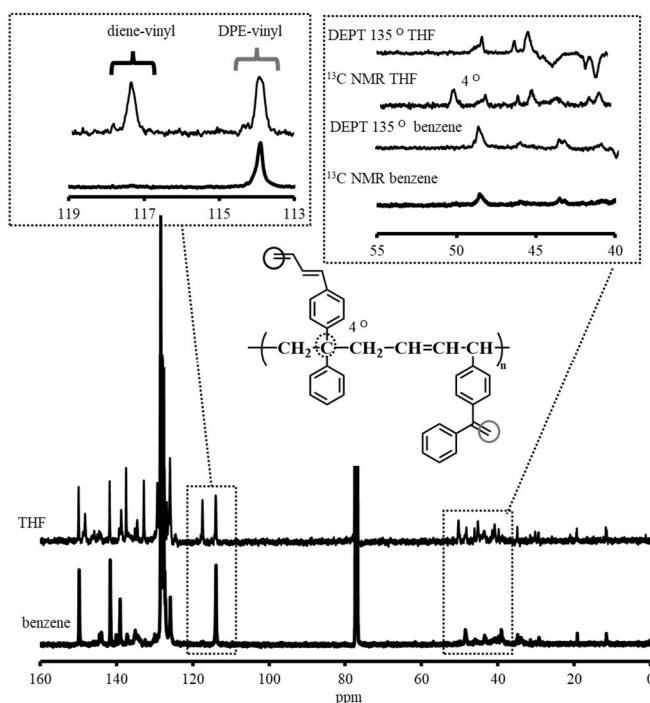


Figure 4. <sup>13</sup>C NMR spectra of poly(E-diene-DPE) (upper in THF, bottom in benzene).

(III) 次に、1-フェニル-1,3-ブタジエン誘導体としてカテコール基を有するモノマー(1)を新たに合成し、その重合性の調査を行った。1は3,4-ジヒドロキシ-ベンズアルデヒドを出発物質とし、2段階の反応によって合成した。1はTHFおよびヘプタンいずれの溶媒中でも重合の進行が確認され、THF中では0℃、1時間の条件で重合が完結し、ヘプタン中では50℃、5時間の条件で完結した。得られたポリマーはいずれにおいても単峰性のピークを示したが、理論値と異なる値となり、何らかの不純物が原因であることが考えられた。また、<sup>1</sup>H NMR測定より *trans*-1,4-構造が主となっていることが示唆された。次に1とイソプレンとの相対的な反応性を明らかにするため、ブロック共重合を行った。その結果、1の活性カルバニオンからイソプレンの重合は緩慢開始となることが示唆された。一方で、リビングポリイソプレンアニオンから1の重合は進行することが示唆された。従って、1の重合性はイソプレンよりも高いことが明らかになった。

この結果をもとに、両末端開始剤を用いてイソプレンと続く1とのブロック共重合を行った。得られたポリマーはイソプレンと1の共重合体であることが確認され、PIspの割合が89.8 mol%となる  $M_n = 84.2$  (kg/mol)の poly1-polyisoprene-poly1 が得られていることがわかった。ついで、TBDMS基の脱保護反応を Bu<sub>4</sub>NF 存在下、THF中で行った。反応後、この反応溶液をメタノール中に注ぎポリマーを沈殿させることで褐色固体を定量的に得た。得られたポリマーは溶媒を留去したところで弾性を示す固体となったが、溶媒に不溶性を示した。脱保護反応により生じたカテコール基間での架橋反応に基づくと考えられる (Figure 5)。

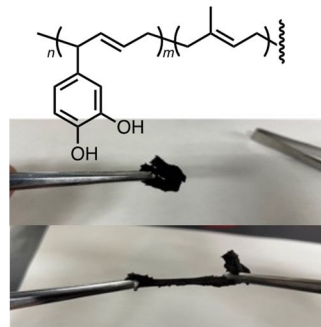


Figure 5. Chemical structure and photograph of after deprotecting poly1-PIsp-poly1.

そこで、脱保護反応後の溶液から直接フィルムを作製して接着試験および引っ張り試験を行った。3 wt% 脱保護後のポリマー溶液からマイクロピペットを用いて 3 μL をシリコン基板 (1 cm×3 cm)上に滴下し、もう一つのシリコン基板を張り合わせた。これを真空乾燥機に入れ 60℃で30分間乾燥させた。これを引張試験機に取り付け、引張速度 1 mm/min でサンプルの応力を測定した。引張速度に対して応力は向上しないままサンプルがせん断したことから、シリコン基板と試料が接着していないことが示唆された。そこで、原子間力顕微鏡 (AFM)にて材料表面の形状像および位相像の観察を行った。その結果、形状像からはフラットな像が観測されたのに対して位相像はドット状の明暗が観察された。暗視野は固い部分を示し、明視野は柔らかい部分を示すことから、脱保護されたカテコール含有ブロックセグメントが凝集構造を形成していることが示唆された。従って、カテコール基はシリコン基板に接着することなく速やかにカテコール間での酸化重合が進行していると考えられる。

また、反応溶液をテフロンシート上に直接キャストし、大気中室温で一晩乾燥させることで引張試験用のサンプルを作製した。同様の手順で、比較サンプルとなる polystyrene (PS)-*b*-poly(Isp)-*b*-PS トリブロック共重合体 SIS のフィルムを作製した。測定を行った結果、poly(1-OH)-*b*-PI-*b*-poly(1-OH)および SIS の引張破断強度は 2.20 MPa、0.295 MPa となり、破断伸長は 1170%、845%となった (Figure 6)。これらのことから poly(3-OH)ブロックが強固な架橋点の役割を果たしていることが示唆された。

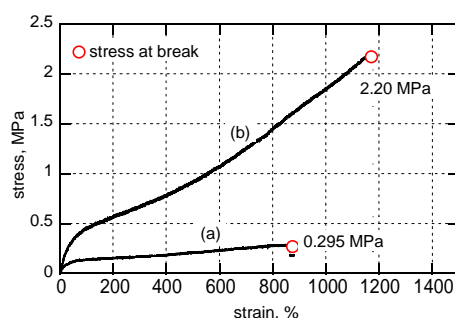


Figure 6. Stress-strain curves of deprotecting poly1-PIsp-poly1 and SIS.

poly(3-OH)-*b*-PI-*b*-poly(3-OH)は乾燥されると溶媒に対し不溶性を示すことからカテコールの架橋反応が進行していることが推定され、それによって形成される化学結合が PS ブロックの物理的架橋と比較して強固な架橋点となったことが考えられる。現在、1を用いて DPE との交互共重合に取り組んでいる。併せて、配列制御と物性との相関を明らかにするために 1-PBD とイソプレンとのトリブロック共重合体の合成とその水添化なども検討している。

以上のように、本研究では当初目的を達成し、配列制御高分子の合成方法を確立できた。さらにその他にも多くの知見を得ることができた。本研究で得られた基礎的な知見は、より発展的な基礎研究や応用的な開発研究へと展開できることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kim Hamin, Goseki Raita, Homma Chihiro, Ishizone Takashi	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis of Sequence-Controlled Homopolymer via Anionic Self-Alternating and Chemoselective Polymerization of 4-Vinyl-1,1-diphenylethylene Derivatives	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8796 ~ 8805
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.3c01672	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 Hamin Kim, Raita Goseki, and Takashi Ishizone	4. 巻 55
2. 論文標題 Anionic Self-alternating Polymerization of 1-(4-Vinylphenyl)-1-phenylethylene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8642-8650
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.2c01515	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 Yoshimichi Shimomura, Kazunobu Igawa, Shunsuke Sasaki, Noritaka Sakakibara, Raita Goseki, Gen-ichi Konishi	4. 巻 28
2. 論文標題 Flexible Alkylene Bridges as a Tool To Engineer Crystal Distyrylbenzene Structures Enabling Highly Fluorescent Monomeric Emission	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 e202201884
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202201884	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 Raita Goseki, Ayaka Oguri, Yuki Kurishiba, and Takashi Ishizone	4. 巻 54
2. 論文標題 Selective Anionic Polymerization of 2,5-Divinylthiophene Derivatives	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8173-8181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01331	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26件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 西嶋 智彦・高畑 和津樹・後関 頼太・石曽根 隆
2. 発表標題 リビングアニオン付加反応を用いた両末端にビニル基を有する定序性オリゴマーのワンポット合成
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後関 頼太・板谷 義人・Kim Hamin・小池 浩太郎・石曽根 隆
2. 発表標題 異なる反応性ビニル基を有する二官能性モノマー類の自己交互重合
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神谷 有紀・後関 頼太・石曽根 隆
2. 発表標題 芳香族4-アシルスチレン類のアニオン重合
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小池 浩太郎・板谷 義人・金 夏 民・後関 頼太・石曽根 隆
2. 発表標題 1-フェニル-1,3-ブタジエンと1,1-ジフェニルエチレンの交互共重合体の合成
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福井 文菜・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 6位に置換基を有するベンゾフルベン類のアニオン重合挙動
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 栗芝 裕享・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 5位に置換基を有する2-イソプロペニルチオフェン類 のアニオン重合性
3. 学会等名 第71回高分子学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後関 頼太・板谷 義人・Kim Hamin・石曾根 隆
2. 発表標題 異種反応性ビニル基を有する二官能性モノマーの自己交互重合
3. 学会等名 2022年繊維学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀部 和生・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 鎖末端にテトラフェニルエチレン骨格を有する高分子の合成と発光特性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 小池 浩太郎・板谷 義人・金 夏 民・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 1-フェニル-1,3-ブタジエンと 1,1-ジフェニルエチレンのアニオン共重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後関 頼太・板谷 義人・Kim Hamin・石曾根 隆
2. 発表標題 異なる反応性ビニル基を有する二官能性モノマーの自己交互重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石曾根 隆・後関 頼太・福井 文菜
2. 発表標題 6-フェニル-1,2-ベンゾフルベンのアニオン重合と構造解析
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 栗芝 裕享・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 5-フェニル-2-イソプロペニルチオフェンのアニオン 重合性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神谷 有紀・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 芳香族 4-スチリルケトン類のアニオン重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高畑 和津樹・西嶋 智彦・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 リビングアニオン付加反応を利用した定序性高分子のワンポット合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 裕貴・後関 頼太・石曾根 隆
2. 発表標題 含窒素ヘテロ環構造を有するメタクリルアミド類のアニオン重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hamin Kim・Raita Goseki・Takashi Ishizone
2. 発表標題 Substituents effect on self-alternating polymerization behavior of 1-(4-vinylphenyl)-1-phenylethylene derivatives
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hamin Kim・Raita Goseki・Takashi Ishizone
2. 発表標題 Substituents effect on self-alternating polymerization behavior of 1-(4-vinylphenyl)-1-phenylethylene derivatives
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hamin Kim・Raita Goseki・Takashi Ishizone
2. 発表標題 Substituents effect on self-alternating polymerization behavior of 1-(4-vinylphenyl)-1-phenylethylene derivatives
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 板谷 義人, Kim Hamin, 後関 頼 太, 石曾根 隆
2. 発表標題 反応性が異なる2つのビニル基を有する二官能性モノマーの自己交互重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 後関 頼太, Kim Hamin, 板谷 義人, 石曾根 隆
2. 発表標題 反応性に立脚したモノマー設計による(自己)交互性ポリマーの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kim Hamin, 後関 頼太, 石曾根 隆
2. 発表標題 1-(4-ビニルフェニル)-1-フェニルエチレン類の自己交互重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板谷 義人, Kim Hamin, 後関 頼太, 石曾根 隆
2. 発表標題 反応性の異なるビニル基を2つ有する AB 型モノマーの自己交互重合性評価
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kim Hamin, 後関 頼太, 石曾根 隆.
2. 発表標題 1-(4-ビニルフェニル)-1-フェニルエチレン類のアニオン重合
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池浩太郎, 板谷義人, Kim Hamin, 後関頼太, 石曾根隆
2. 発表標題 1-フェニル-1,3-ブタジエンと1,1-ジフェニルエチレンのアニオン共重合
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hamin Kim, Raita Goseki, Takashi Ishizone
2. 発表標題 Substituents effect on the self-alternating polymerization behavior of 1-(4-vinylphenyl)-1-phenylethylene derivatives
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 後関 頼太、板谷 義人、Kim Hamin、石曾根 隆
2. 発表標題 2種類の反応性基を有する二官能性モノマーの自己交互重合
3. 学会等名 第71回高分子年次大会
4. 発表年 2022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

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