

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288100

研究課題名(和文) シングルサイト触媒による炭化水素系高性能熱可塑性エラストマーの開発

研究課題名(英文) Development of highly thermally-stable thermoplastic elastomers composed of hydrocarbon monomers using a single-site catalyst

研究代表者

塩野 毅 (Shiono, Takeshi)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10170846

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：通常の化学架橋した合成ゴム(エラストマー)と異なり、熱的に変化する物理的相互作用を利用した熱可塑性エラストマーは、プラスチックと同様の加工性・リサイクル性を有するエラストマー材料として期待されている。本研究では、筆者らが見出した配位重合触媒技術を用いてポリマーの一次構造を精密に制御することにより、構造の単純な炭化水素モノマー(プロピレン, 1-オクテン, ノルボルネン)から、ハードセグメントとして1-オクテン-ノルボルネン共重合連鎖(共重合組成によりガラス転移温を400℃以下で自在に制御可能)、ソフトセグメントとしてアタクチックポリプロピレン連鎖を有する新規熱可塑性エラストマーの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：Thermoplastic elastomers are expected materials due to their processability and recyclability because common elastomers chemically cross-linked needs energy and time for processing and are difficult to be recycled. In this study, we developed thermoplastic elastomers with high thermal stability from simple hydrocarbon monomers, propylene, 1-octene and norbornene, using a coordination polymerization catalyst which the authors have been developed by precisely controlling the polymer structures. The elastomers developed possessed (1-octene-stat-norbornene) sequences as a hard segment, of which glass transition temperature is controllable below 400 degree Celsius, and an atactic polypropylene sequence as a soft segment.

研究分野：高分子合成

キーワード：熱可塑性エラストマー ポリオレフィン 配位重合 リビング重合 ブロック共重合 グラフト共重合
シクロオレフィン共重合体 高耐熱

1. 研究開始当初の背景

繊維，プラスチック，エラストマー（ゴム）は，いずれも高分子でなければ実現できない重要な材料である．天然ゴムや通常の合成ゴムは，高粘性の直鎖状高分子を共有結合で架橋し，無限網目構造を形成させることによりエラストマーとしての性能を発揮する．しかし，その加工プロセスは，エネルギー多消費型であるとともに，労働集約的要素を残しており，省エネルギー化・省力化が望まれている．また，共有結合により架橋したエラストマーは不溶・不融であることから，マテリアルリサイクルやケミカルリサイクルが困難であり，サーマルリサイクルに頼っているのが現状である．

これらの化学架橋した汎用のエラストマーに対し，熱的に変化する物理的相互作用を利用した熱可塑性エラストマーは，架橋エラストマーの特徴とプラスチックと同様の加工性・リサイクル性を有する材料として，期待されている．

最も代表的な熱可塑性エラストマーは，ハードセグメントをポリスチレン（PSt），ソフトセグメントをポリブタジエン（PBd）あるいはポリイソプレン（PIp）とするもので，アニオンリビング重合により合成される．耐候性を上げるためにポリジエン部分を水素化（PEB）したポリマーも製造されている．しかし，これら非晶性のアタクチック（*ata-*）PSt（ $T_g =$ 約 100）をハードセグメントとしているために，耐熱性・耐溶剤性に劣るといった欠点を有している．これに対し，重縮合により合成されるポリエステルやポリアミドをハードセグメントとする熱可塑性エラストマーは耐熱性が高い．しかし付加重合系の熱可塑性エラストマーに比ベモノマーが高価で比重も 10～50% 大きい．オレフィンやスチレン，ブタジエンなどの炭化水素系モノマーから付加重合により，軽量で高耐熱な熱可塑性エラストマーが合成できれば，その意義は大きい．

2. 研究の目的

本研究の目的は，実施者らが見出した配位重合触媒技術を応用して，構造の単純な炭化水素モノマーから高耐熱・耐薬品性に優れた新規熱可塑性エラストマーを開発することである．

3. 研究の方法

実施者らは，図 1 に示すチタン錯体を適切な助触媒で活性化した系がプロピレンや 1-アルケンのシンジオタクチック（*syn-*）特異的重合やノルボルネンの単独重合および 1-アルケンとのランダム共重合を 0～室温下，高活性でリビング的に進行させることを見いだした．本系は，現在のところ，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唯一の触媒である．このランダム共重合体は，高耐熱・高透明・低吸湿性の新規光

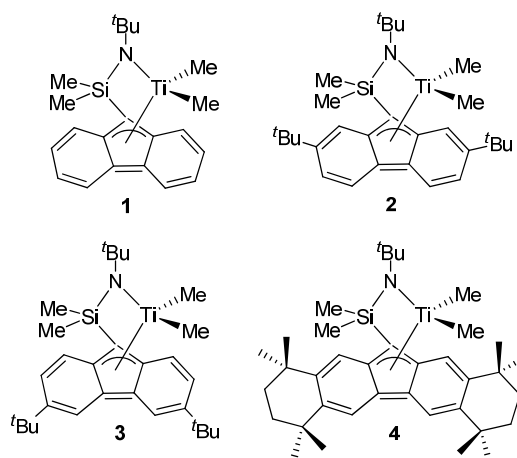


図 1 1-アルケンやノルボルネンのリビング重合に有効なチタン錯体

学プラスチックとしての応用が期待されている．

本研究では，本触媒系の特徴を利用して，高 T_g を有するノルボルネン-1-アルケンランダム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トリブロック共重合やグラフト共重合体を合成することにより，高耐熱新規熱可塑性エラストマーの開発を目指す．

4. 研究成果

(1) ノルボルネン-1-オクテン共重合連鎖をハードセグメント（A），アタクチックポリプロピレン連鎖をソフトセグメント（B）とする A-B-A 型ブロック共重合体の合成

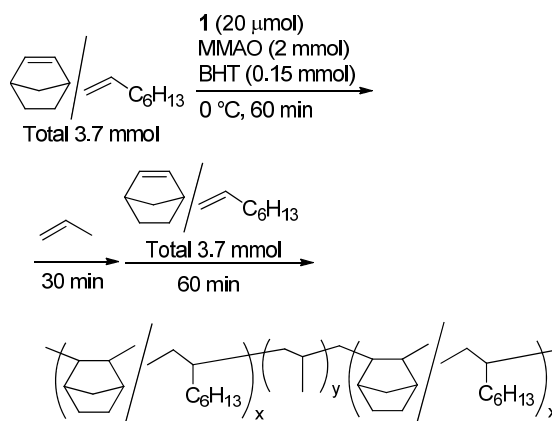


図 2 トリブロック共重合体の合成手順

プロピレン，1-アルケン，ノルボルネンの単独ならびに共重合がリビング的に進行する Ti 錯体（2）を修飾メチルアルミノキサンと 2，6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-メチルフェノール（BHT）の混合物で活性化した系を用い，同系がトルエン中でアタクチック（*ata-*）ポリプロピレン（PP）を与えることを利用して，モノマーの逐次添加により，ハードセグメントとしてノルボルネン-1-オクテンランダム共重合連鎖（poly(C⁸-*ran*-NB））を，ソフトセ

グメントとして *ata*-PP を有するトリブロック共重合体の合成を検討した．代表的な重合手順を図 2 に，重合結果を表 1 に示す．

表 1 トリブロック共重合体の合成結果

Run	NB:Oct ^a	プロピレン (mmol)	収量 ^b (g)	M_n^c ($\times 10^4$)	M_w^c/M_n^c
1 ^d	1:1	0	0.37	3.2	1.27
2 ^d	3:1	0	0.37	3.2	1.26
3	1:1	15 ^e	1.36	15.0	1.39
4	3:1	15 ^e	1.33	14.3	1.31
5	1:1	7.5 ^f	1.01	14.6	1.22

^a ノルボルネン:1-オクテン仕込みモル比．^b 収量 >99%．^c GPC によるポリスチレン換算値．^d ノルボルネン-1-オクテンランダム共重合 (プレポリマー)；全モノマー量 3.7 mmol．^e 重合時間 30 分．^f 重合時間 15 分．

Run 1 および 2 は全モノマー量を 3.7 mmol に固定して，ノルボルネン:1-オクテン仕込み比 1:1 および 3:1 で 1 時間共重合を行った結果である．いずれの共重合も定量的に進行し，数平均分子量 (M_n) 32000，分子量分布分散度 (M_w/M_n) 約 1.3 のポリマーが得られることを確認した．

Run 3~5 は，同一条件下でさらにプロピレンを加え 0.5 時間 (Run 5 は 15 分)，引き続いて第 1 段目の重合と同量のノルボルネン-1-オクテン混合物を加え 1 時間共重合を行った結果である．いずれの共重合においても M_n の値は単峰性を保ったまま 32000 から約 150000 まで増加しており，期待したとおりのトリブロック共重合体が得られることが明らかとなった．

得られたポリマーの熱的および機械的性質を評価した結果を表 2 に示す．プレポリマー poly(C_8 -*ran*-NB) の T_g はノルボルネン:1-オクテン仕込み比 (1:1 および 3:1) に対応して，それぞれ 169 °C，228 °C を示した．

表 2 トリブロック共重合体の物性

Run	T_g^a (°C)	引張弾性率 ^b (MPa)	引張強度 ^b (MPa)	破断伸び ^b (%)
1	169	n.d. ^c	n.d. ^c	n.d. ^c
2	228	n.d. ^c	n.d. ^c	n.d. ^c
3	-5, 170	6.89 ±0.01	10.0 ±1.5	257 ±24
4	-3, 196	78 ±23	19.3 ±3.2	384 ±60
5	-9, 164	11.9 ±3.8	4.7 ±0.3	56.3 ±14.4

^a DSC および TMA 分析により決定．^b ISO 527-3/1B/50 により決定．^c フィルムが脆く測定できず．

一方トリブロック共重合体には (poly(C_8 -*ran*-NB)連鎖に由来する T_g がノルボルネン:1-オクテン仕込み比に応じて，164~196 °C に観測されるとともに，*ata*-PP 連鎖に由来する T_g が約 -9 ~ -3 °C に観測された．また， T_g 196 °C を示す Run 4 のブロック共重合体は約 400% の破断伸びを示した．以上の結果より，本触媒系を用いることにより，所期の高 T_g を有する poly(C_8 -*ran*-NB)-*block-ata*-PP-*block*-poly(C_8 -*ran*-NB) を得られることが明らかとなった．本系はリビング重合であるため，それぞれの連鎖長やモノマー組成を詳細に検討することにより，物性の制御が可能である．

図 3 にはトリブロック共重合体フィルムの紫外-可視吸収スペクトルを示す．Run 4, 5 から調製したフィルムは 90% 以上の透過率を示し，高透明性を有することが明らかとなった．この結果は，トリブロック共重合体がミクロ層分離構造を形成していることを示唆している．

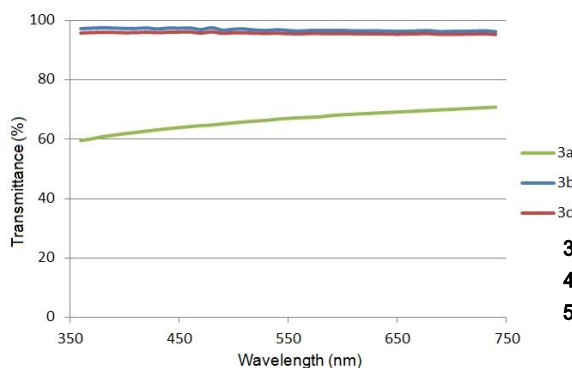


図 3 トリブロック共重合体フィルムの紫外-可視吸収スペクトル

(2) エチレン-プロピレン共重合ならびにエチレン-プロピレンノルボルネン三元共重合

前節では合成の簡便さからソフトセグメントとして *ata*-PP を用いた．しかし， T_g の観点からはエチレン-プロピレン共重合連鎖の方が望ましい．そこで，最も構造の単純な錯体 1 を用いてエチレン-プロピレン共重合を検討した．重合結果を表 3 に示す．

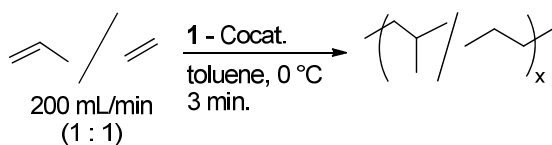
1 は助触媒に MMAO/BHT を用いると高活性で共重合が進行し，重合時間 3 分で M_n が 300000 を超える単分散ポリマーを与えることが確認された．

本触媒のモノマー反応性比を求めた結果， r_E は 0.6~0.8， r_P は 1.3~1.6 とほぼランダム共重合性を示すが，エチレンよりもプロピレンの方がむしろ反応性の高い系であることがわかった．

ついで本触媒系を用いてエチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合を検討した．まず，エチレン/プロピレン気相組成を 1:1 と固定しノルボルネンの仕込み量を変えて三元共重合を行った．重合結果を表 4 に示す．

三元共重合も仕込み組成によらず高活性で進行し、重合時間 3 分で M_n が 250000 ~ 310000, M_w/M_n が 1.2 ~ 1.4 のポリマーを与えた。

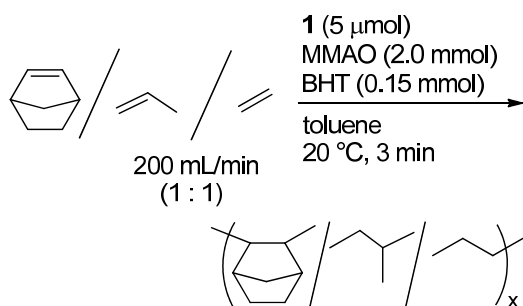
表3 エチレン-プロピレン共重合



Run	助触媒 (mmol)	活性 ^a	M_n^b (10^3)	M_w^b/M_n	N^b (%) ^c
6	MMAO(8.0)	202	34	1.7	150
7	MMAO(2.0) BHT(0.15)	2333	363	1.3	32
8	MMAO(8.0) BHT(0.60)	2940	323	1.3	45

重合条件：トルエン 30 mL, エチレン/プロピレン = 1:1 (モル比) 混合ガス 200 mL/min 流通下 ^a kg(molTi⁻¹)h⁻¹. ^b GPC により標準ポリスチレン換算で決定. ^c M_n と収量から求めた **1** に対するポリマー鎖数の割合.

表4 エチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合



Run	NB 仕込量 (mmol)	活性 ^a	M_n^b (10^3)	M_w^b/M_n
9	3.7	3200	273	1.35
10	7.5	2100	95	1.37
11	11	3200	276	1.23
12	19	2100	316	1.34
13	37	2300	248	1.26

^a kg(molTi⁻¹)h⁻¹. ^b GPC により標準ポリスチレン換算で決定.

¹³CNMR で求めた共重合組成と DSC により求めた T_g の値を表 5 に示す. ノルボルネン仕込み量の増加に伴いノルボルネン含率は 9%から 54%まで増加し, それに伴い T_g の値も 25 °C から 165 °C まで上昇した. 一方, エチレン含率は 20%前後でほぼ一定であり, プロピレン含率が 70%から 20%に低下した.

次いでノルボルネン仕込み量を一定にしてエチレン/プロピレン比を変えて三元共重合を行った. 重合結果を表 6 に示す.

表5 エチレン-プロピレンノルボルネン三元共重合体の組成とガラス転移温

Run	エチレン (%)	プロピレン (%)	NB (%)	T_g^d (°C)
9	21	70	9	25
10	27	55	18	62
11	16	48	36	92
12	16	42	42	123
13	26	20	54	165

表6 エチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合

Run	E/P ^a	活性 ^b	M_n^c (10^3)	M_w^c/M_n
14	3.0	1500	209	1.19
15	2.0	2600	184	1.14
16	1.0	2300	248	1.26
17	0.5	2200	242	1.16
18	0.33	2100	162	1.19

重合条件: ノルボルネン 37 mmol, 1.5 mmol, MMAO 2.0 mmol, BHT 0.15 mmol, トルエン 30 mL, 20 °C, 3min. ^a エチレン/プロピレン仕込み比 (気相, 全ガス流量 200 mL/min). ^b kg(molTi⁻¹)h⁻¹. ^c GPC により標準ポリスチレン換算で決定.

エチレン/プロピレン仕込み組成によらず高活性で進行し、重合時間 3 分で M_n が 160000 ~ 250000, M_w/M_n が 1.1 ~ 1.3 のポリマーが得られた. 三元共重合体を ¹³CNMR で分析した結果, エチレン/プロピレン仕込み (気相) が 3.0 から 0.33 に減少するとエチレン含率は 32%から 22%に低下, プロピレン含率は 10%から 27%に増加した. 結果としてノルボルネン含率は 58%から 51%に減少し, T_g の値は 170 °C から 164 °C にわずかながら低下した. すなわちノルボルネン含率の高いエチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合体では T_g はエチレン/プロピレン比にはほとんど依存せず, ノルボルネン含率のみで決まることがわかった.

以上の結果はエチレン-プロピレン混合ガスを流通させた共重合においてノルボルネンを逐次添加することにより, エチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合連鎖とエチレン-プロピレン-ノルボルネン三元共重合連鎖からなるマルチブロック共重合体を容易に合成できることを示している.

(3) ノルボルネン-1-オクテン共重合連鎖への極性官能基の導入

他の物質との親和性やハードセグメントの強度の向上を期待して, (poly(C₈-ran-NB) 連鎖へ官能基を導入する手法を検討した結果, 1, 7-オクタジエンと 9-ボラビシクロ [3.3.1] ノナン(9-BBN)から調製した 7-アルケ

ニルホウ素化合物をモノマーとして用いるとノルボルネンとの共重合やノルボルネン、1-オクテンとの三元共重合がリビング的に重合することを見いだした。側鎖のホウ素結合を過酸化水素で酸化することにより水酸基の導入に成功した。

(4) ノルボルネン-1-オクテン共重合体マクロモノマー合成法の開発

リビング重合はブロック共重合体を精密に合成する優れた手法であるが、ポリマー鎖と当モルの開始剤を必要とし、類似の物性を有する高分子材料をより効率的に合成する手法が望まれる。本触媒系に連鎖移動剤を組み合わせ (poly(C=8-ran-NB)) マクロモノマーを触媒的に合成することを検討した。ジエチル亜鉛共存下で 1-オクテン-ノルボルネン共重合を行い、連鎖移動により生成した末端亜鉛-ポリマー結合を臭化アリルと反応させることにより、末端にビニル基を有する (poly(C=8-ran-NB)) マクロモノマーを合成することに成功した。今後は、共重合反応性に優れた本触媒系を用いて主鎖にソフトセグメント、側鎖にハードセグメントを有するグラフト共重合体の合成を検討する。

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 18 件)

1. R. Tanaka, C. Yanase, Y. Nakayama, T. Shiono: Structure-stereospecificity relationships of propylene polymerization using substituted ansa-silylene(fluorenyl)(amido) titanium complexes; *J. Organomet. Chem.*, 804, 95-100 (2016) (10.1016/j.jorganchem.2015.12.028). 査読有
2. X. Song, Q. Ma, Z. Cai, R. Tanaka, T. Shiono, R. B. Grubbs: Facile Synthesis of Novel Polyethylene-Based A-B-C Block Copolymers Containing Poly(methyl methacrylate) Using a Living Polymerization System; *Macromol. Rapid Commun.*, 37, 227-231 (2016) (10.1002/marc.201500614). 査読有
3. 田中亮, 塩野毅: オレフィンと 13 族アルケニル化合物の共重合による官能基化ポリオレフィンの合成; *触媒*, 58[1], 27-31 (2016). 査読無
4. R. Tanaka, T. Ikeda, Y. Nakayama, T. Shiono: Pseudo-living copolymerization of norbornene and -alkenylborane - Synthesis of monodisperse functionalized cycloolefin copolymer; *Polymer*, 56, 218-222 (2015) (10.1016/j.polymer.2014.11.059). 査読有
5. R. Tanaka, I. Kamei, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Ethylene-propylene copolymerization behavior of ansa-dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dime thyltitanium complex: application to ethylene-propylene-diene or ethylene-propylene-norbornene terpolymers; *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.*, 53, 685-691 (2015) (10.1002/pola.27494). 査読有
6. R. Tanaka, M. Goda, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Synthesis of Polystyrene-grafted Cycloolefin Copolymer; *Polymer*, 70, 252-256 (2015) (10.1016/j.polymer.2015.06.036). 査読有
7. M. Okada, Y. Nakayama, T. Shiono: Highly Soluble Polynorbornene Prepared by an Anilinonaphthoquinone-Ligated Nickel Complex via Coordination-Insertion Polymerization; *J. Organometal. Chem.*, 70, 384-387 (2015) (10.1016/j.jorganchem.2015.06.028). 査読有
8. R. Tanaka, T. Hirose, Y. Nakayama, T. Shiono: The preparation of boron-containing aluminoxanes and their application as cocatalysts in the polymerization of olefins; *Polym. J.*, 58, 67-71 (2015) (10.1038/pj.2015.81). 査読有
9. 田中亮, 柳瀬千絵, 蔡正国, 中山祐正, 塩野毅: 計算化学的手法によるフルオレニルアミドチタン錯体を用いたプロピレン重合の機構解析; 次世代ポリオレフィン総合研究, 9, 27-30 (2015). 査読無
10. Z. Cai, H. Su, Y. Nakayama, T. Shiono, M. Akita: Synthesis of C1 symmetrical ansa-cyclopentadienylamidotitanium complexes and their application for living polymerization of propylene; *J. Organomet. Chem.*, 770, 136-141 (2014) (org/10.1016/j.jorganchem.2014.08.019). 査読有
11. 田中亮, 塩野毅: ジメチルシリレン架橋(フルオレニル)(アミド)ジメチル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; *有機合成化学協会誌*, 72, 118-125 (2014). 査読無
12. R. Tanaka, T. Suenaga, Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono: Synthesis and their thermal, mechanical, and optical properties of A-B-A or A-B block copolymers containing poly(norbornene-co-1-octene); *J. Polym. Sci. PART A, Polym. Chem.*, 52[2], 267-271 (2014) (10.1002/pola.26999). 査読有
13. 田中亮, 廣瀬貴彰, 中山祐正, 塩野毅: 新規含ホウ素アルミニウム錯体の合成とオレフィン重合触媒としての応用; 次世代ポリオレフィン総合研究, 8, 59-62 (2014). 査読無
14. J.-W. Lee, S. Jantasee, B. Jongsomjit, R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono: Copolymerization of Norbornene with ω -Alkenylaluminum as a Precursor Comonomer for Introduction of Carbonyl Moieties; *J. Polym. Sci. PART A, Polym.*

- Chem., 51, 5085-5090 (2013) (10.1002/pola.26940). 査読有
15. T. Shiono, M. Sugimoto, T. Hasan, Z. Cai: Facile Synthesis of Hydroxy-Functionalized Cycloolefin Copolymer Using ω -Alkenylaluminum as a Comonomer; Macromol. Chem. Phys., 214, 2239-2244 (2013) (10.1002/macp201300347). 査読有
 16. R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono: Synthesis of high-molecular weight block copolymers of norbornene and propylene with methyl methacrylate initiated by fluorenylamido titanium complex; Polym. Chem., 4, 3974-3980 (2013) (10.1039/C3PY00400G). 査読有
 17. T. Shiono: Trialkylaluminum-free Modified Methylaluminoxane as a Cocatalyst for Living Polymerization of Olefins; Adv. Polym. Sci., 258, 143-161 (2013): " - Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II ", W. Kaminsky ed., Chapter 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013 (10.1007/12_2013_211). 査読有
 18. 田中 亮, 中山祐正, 塩野 毅: プロピレン, ノルボルネン, メタクリル酸メチルからなるブロック共重合体の合成とその性質; 次世代ポリオレフィン総合研究, 7, 49-52 (2013). 査読無

[学会発表](計 76 件)

1. T. Shiono, "Novel cycloolefin copolymers synthesized by *ansa*-dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)titanium based catalysts", Asian Polyolefin Workshop (APO 2015), Tokyo Metropolitan University, Japan, 27th November 2015, IL28, Tokyo Metropolitan University Tokyo (Japan)
2. T. Shiono, "Tailor-Made Cycloolefin Copolymers Using *ansa*-Dimethylsilylene-(fluorenyl)(amido)titanium-Based Catalysts", IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), 21st October 2015, 3C15IL, Yokohama (Japan)
3. T. Shiono, "Precise synthesis of cyclic olefin copolymers by *ansa*-dimethylsilylene-(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium-based catalysts" 250th ACS fall national meeting, 17th August 2015, PMSE 119, Boston (USA)
4. 塩野 毅, "配位重合の基礎と最前線", 第 60 回高分子夏季大学, 2015 年 7 月 9 日, A-2, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)
5. 塩野 毅, "錯体触媒によるシクロオレフィン共重合体の精密合成", 第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 1A12IL (招待講演), 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)
6. T. Shiono, "Co- and terpolymerization of ethylene, propylene and cycloolefin by *ansa*-dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium-based catalyst" International Workshop on Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins (IWCOP 2014), 25th October 2014 (Invited Lecture), Shanghai (China)
7. 塩野 毅, "配位重合による炭化水素系ポリマーの精密合成", 高分子学会講演会: 精密重合が創り出す未来, 2014 年 7 月 24 日, 東京工業大学蔵前会館(東京都・目黒区)
8. T. Shiono, Chie Yanase, R. Tanaka, Y. Nakayama, "Controlled Copolymerization of Norbornene and 1 Alkene with *Ansa* Dimethylsilylene(Fluorenyl)(Alkylamido) Dimethyltitanium Derivatives", IUPAC Macro 2014, 8th July 2014, SYNT-O-7, Chiang Mai (Thailand)
9. Takuya Suenaga, R. Tanaka, Zhengguo Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, "Synthesis and Properties of Block Copolymers Containing Poly(norbornene-*ran*-1-octene) as Hard Segments", Asian Polyolefin Workshop 2013, 17th October 2013, Beijing (China)

[図書](計 4 件)

1. 塩野 毅, 精密重合が拓く高分子合成-高度な制御と進む実用化-(分担); 日本化学会編, 化学同人, p. 90-95, 2016.

[その他]

ホームページ等
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/~koubunsi/publicationlist.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塩野 毅 (SHIONO TAKESHI)
 広島大学・工学研究院・教授
 研究者番号: 1 0 1 7 0 8 4 6

(2) 研究分担者

中山 祐正 (NAKAYAMA YUUSHOU)
 広島大学・工学研究院・准教授
 研究者番号: 2 0 2 7 3 5 7 6

(3) 研究分担者

田中 亮 (TANAKA RYOU)
 広島大学・工学研究院・助教
 研究者番号: 6 0 6 4 0 7 9 5