

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-07-29

含フッ素ブロック, およびスターポリマーから発現するナノポーラス構造の制御

SUGIYAMA, Kenji / 杉山, 賢次

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

科学研究費助成事業 (科学研究費補助金) 研究成果報告書

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

6

(発行年 / Year)

2012-04

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24年 4月20日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550114

研究課題名（和文） 含フッ素ブロック、およびスターポリマーから発現する
ナノポーラス構造の制御研究課題名（英文） Control of nanoporous structures induced by fluorine-containing
block copolymers and star-branched polymers

研究代表者

杉山 賢次 (SUGIYAMA KENJI)

法政大学・生命科学部・准教授

研究者番号：20282840

研究成果の概要（和文）：アニオンリビング重合法を駆使することで、従来困難とされていた含フッ素ブロックコポリマー、およびスターポリマーの精密合成法を確立した。得られたポリマーフィルムを超臨界二酸化炭素処理することによって、フィルム表面にフッ素成分が高濃度に濃縮し、優れた撥水性、撥油性を示す表面の形成に成功した。さらに、超臨界二酸化炭素処理中に発現するナノ構造の相転移について検討し、ナノポーラス構造体のサイズや形状制御に最適な処理条件を見いだした。

研究成果の概要（英文）：The precise syntheses of the fluorine-containing block copolymers and star-branched polymers have been successfully established on the basis of living anionic polymerization techniques. Supercritical carbon dioxide processing of the obtained polymer films induced the hydro- and oleophobic film surface formation due to the highly enrichment of fluorine components at the top of film surfaces. In addition, the phase transition behavior of nano-structures was examined under supercritical carbon dioxide conditions in order to optimize the processing conditions to control the size and shape of the nanoporous structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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

1. 研究開始当初の背景

ブロック共重合体に代表される異相構造を有するポリマーは、ポリマーの種類、組成比、分子量、相溶性に依存し、球やシリンダー等の様々なマイクロ相分離構造をとることがよく知られている。重要な点は、これらの構造体がナノスケールの周期的な形態を持っ

ていることである。ここで、相分離形態を保ったままマイナードメインを選択的に除去することができれば、ナノサイズの球やシリンダー型の空孔が周期的に存在するナノポーラス構造体が形成されることが考えられる。実際いくつかの研究グループによって興味深い構造体の形成が報告されている。し

かしながら、これらの手法はマイナードメインの除去にオゾン分解やアルカリ加水分解といった化学反応を用いていることから、相分離形態を保持したまま定量的にドメインの除去を行うためには細心の注意を払う必要がある点に加え、用いるポリマーの種類が限定される本質的な問題点を抱えている。これに対し、申請者らが提案している含フッ素ブロック共重合体を用いた超臨界二酸化炭素中でのナノポーラス構造の形成は、分解物が全く生じないマイナードメインの物理的な膨潤のみに基づいているため、定量性や均一性の点で有利な環境負荷の少ないクリーンな手法である。なおかつ、化学的に安定な条件下でのプロセッシングであるため、ポリマーの種類を選ばない点で優れている。現在までに、ブロック共重合体の組成比、超臨界条件下での加熱温度、ガス抜き圧力に応じてナノポーラスのサイズをコントロールすることに成功している。しかしながら、この構造体の形状をコントロールすることや、発現過程においてどのような物理現象が起きるか未だ明らかになっていない点も多い。

2. 研究の目的

本研究は、含フッ素ポリマーセグメントを有するブロック共重合体から誘導されるナノポーラス構造の発現機構を解明すること、ならびに生成ポリマーの内部構造がナノスケールで厳密に制御されていることを利用し、機能性分子が高度に分散安定化された機能性フィルムを開発を目的としている。アニオンリビング重合法を駆使することで、ブロック共重合体の一次構造は厳密に制御可能であり、分子量、セグメント比を自由に設計することができる。これは、ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造を自在に操れることを意味している。申請者は最近、含フッ素ブロック共重合体を超臨界二酸化炭素中で熱処理すると、マイクロ相分離した含フッ素ポリマードメインが膨潤し、ナノポーラス構造を発現することを世界に先駆け発見した。ただし、この構造体の形状や発現の過程に関して未だ明らかになっていない点も多い。本研究では、精密合成された種々の含フッ素ブロック共重合体を用いた系統的なアプローチによってナノポーラス構造の発現機構を解明する。さらに、ブロック共重合体に加え、非対称スターポリマーを新たに合成することで、その特徴的なマイクロ相分離構造を生かした様々な形状のナノポーラス構造の創製に取り組む。

3. 研究の方法

本研究は大きく2つのパートに分かれて研究を行う。まず、様々な種類の含フッ素ブロック共重合体を合成した後、それらを用い

たナノポーラス構造の構築について検討する。ここで、ポリマーの種類、分子量、セグメント比をパラメータとして、発現する構造体との関係を系統的、かつ詳細に調べることで基礎的知見を得ると同時に発現機構の解明に取り組む。合成面で困難な事態が生じる可能性としてフッ素系ポリマーの低溶解性が関与すると思われる。非フッ素系ポリマーとのブロック共重合体をビルディングブロックとして用いることで問題の解決を図る。次に、ナノポーラスへの機能団の導入を行う。はじめにナノポーラス構造を構築した後、機能性分子を含む溶液中にフィルムを浸漬し、分子をナノポーラス中に拡散させる手法を試みる。これが困難な場合は、機能性分子の共存下でナノポーラス構造の構築を試みる。また、効率よく機能を発揮できるナノポーラスの形状と機能性分子のペアリングについて検討し、高機能性フィルムの開発を試みる。

アニオンリビング重合法を用いることで、様々な種類の含フッ素ブロック共重合体の精密合成を行う。これまでの知見に基づき、含フッ素ポリマーセグメントにはポリ(メタクリル酸 2-パーフルオロオクチルエチル) (FMA) を用いる。非フッ素ポリマーセグメントには、従来のポリスチレンに加え、ポリイソプレン、ポリ(メタクリル酸メチル)を用いる。これらのポリマーセグメントは、いずれも汎用のポリマーとして広く用いられており諸物性がよく知られており、ガラス転移温度、相溶化パラメータが互いに大きく異なることを考慮している。それぞれのポリマーについて、分子量、セグメント比の異なるサンプルを合成し、発現するナノポーラス構造との関係を系統的、かつ詳細に調べることで基礎的知見を得る。

さらに新しい展開として、特徴的なマイクロ相分離構造の発現を期待し、含フッ素ポリマーセグメントを含む非対称スターポリマーの合成とナノポーラス構造の構築を試みる。残念ながら、含フッ素スターポリマーの精密合成例は極めて少ない。その原因の多くはフッ素系ポリマーの低溶解性にある。本研究では、この問題を解決した新しい含フッ素スターポリマー合成の開発を併せて行う。その特徴は、溶解性のよい非フッ素系ポリマーとのブロック共重合体をビルディングブロックとして溶解性を保ちながら枝セグメントを導入する点にある。具体的には、最近になり開発された高反応性のベンジルブロミド基を分子鎖中に含む含フッ素ブロック共重合体と高活性のポリマーアニオンとのカップリング反応を応用する。そして、繰り返し反応によりベンジルブロミド基の数を増加させたポリマーを利用することで枝数を段階的に増加させる点は新規の方法で

ある。上記のポリマー合成に成功した場合、機能性分子の集合構造に適した形状、サイズのナノポーラス構造を構築した後、目的の分子をナノポーラス中に拡散させる手法を確立する。まず、機能性分子を含む溶液中にフィルムを浸漬する方法を試みる。ここでは、溶液濃度、浸漬時間、温度を制御することで最適な条件を求める。機能分子として、青色LEDへの応用が期待されるフルオレン誘導体、圧力や熱などの外部刺激に応答し蛍光色に変化することで注目されているピレン誘導体を用いる。いずれも芳香環のスタッキングが機能発現に大きな役割を果たしており、本研究に適している。この方法が困難な場合は、親和性を考慮し、フッ素部位を導入した機能性分子を合成し、これを共存させて超臨界二酸化炭素条件下でのナノポーラス構造の構築と機能性分子の導入を試みる。

4. 研究成果

アニオンリビング重合法を用いることで、様々な種類の含フッ素ブロック共重合体の精密合成を行った。これまでの知見に基づき、含フッ素ポリマーセグメントにはポリ(メタクリル酸 2-パーフルオロオクチルエチル) (FMA) を用いた。一方の非フッ素ポリマーセグメントには、従来のポリスチレンに加え、ポリイソプレン、ポリ(メタクリル酸メチル)を用いた。これらのポリマーセグメントは、いずれも汎用のポリマーとして広く用いられており諸物性がよく知られており、ガラス転移温度、相溶化パラメータが互いに大きく異なることを考慮した。これらのポリマーは、分子量、セグメント比を変えることで、発現するナノポーラス構造との関係を系統的、かつ詳細に調べることに有意である。さらに新しい展開として、特徴的なマイクロ相分離構造の発現を期待し、従来非常に困難であった、ポリスチレンとポリ(メタクリル酸エステル)から構成される、構造が厳密に制御されたエグザクト・グラフトコポリマー、およびマルチブロックコポリマーの新規合成法の開発を試みた。その特徴は、高反応性のベンジルプロミド基、または α -フェニルアクリロイル基を分子鎖中に位置選択的かつ定量的に導入することである。そして、枝、あるいは側鎖導入と高反応性基の導入に、繰り返し反応を適用することで、枝数、ブロック数を段階的に増加させることに初めて成功した。

続いて、アニオンリビング重合法を用いることで、様々な種類の含フッ素ブロック共重合体、およびヘテロアームスターポリマーの精密合成を行った。含フッ素ポリマーセグメントにはポリ(メタクリル酸 2-パーフルオロオクチルエチル)に加え、溶解性の高さと取り扱いの容易さを考慮し、ポリ(メタクリル

酸 2-パーフルオロブチルエチル)を用いた。一方の非フッ素ポリマーセグメントには、ポリスチレン、ポリ(メタクリル酸メチル)を用いた。これらのポリマーセグメントは、いずれも汎用のポリマーとして広く用いられており諸物性がよく知られており、ガラス転移温度、相溶化パラメータが互いに大きく異なることを考慮した。さらに、新規セグメントとして、優れたレドックス特性を示すポリ(メタクリル酸フェロセニルメチル)を採用し、これを含むスターポリマー合成を行った。合成されたポリマーは、いずれも設計通りの分子量と狭い分子量分布、望み通りのセグメント比を有しており、発現するナノポーラス構造との関係を系統的、かつ詳細に調べることに最適である。また、従来非常に困難であった、ポリスチレンとポリ(メタクリル酸エステル)から構成される構造が厳密に制御されたエグザクト・グラフトコポリマー、およびマルチブロックコポリマーの新規合成法の開発に成功した。高反応性のベンジルプロミド基、または α -フェニルアクリロイル基を分子鎖末端、あるいは分子鎖中に中に定量的かつ、位置選択的に導入し、これを末端官能基化A Bブロック共重合体のリビングポリマーと定量的に反応させることで、枝、あるいは側鎖を望みの位置に導入することが可能となった。この反応の最大の特徴は、繰り返し行うことによって枝数、ブロック数を段階的に増加させ得ることにある。得られたエグザクト・グラフトコポリマー、およびマルチブロックコポリマーは、特徴的なマイクロ相分離構造を発現し、ナノポーラス構造体の形成に新たな展開が期待される。

このようにして得られた一次構造の明確な含フッ素ブロックコポリマーを用い、ポリマーフィルムを調製し、その超臨界二酸化炭素処理を行った後、表面及び内部構造について検討した。XPS 測定の結果よりフィルム表面にPFMAが濃縮し、撥水撥油性表面が形成されていることが示された。続いて、イオンエッチングにより表面の含フッ素セグメント層を除去したフィルム表面のSEM観察を行った結果、Si基板では15MPa、KBr板では20MPaで超臨界二酸化炭素処理を行った場合に、最も明確なナノポーラス構造が形成されることを見いだした。次に、機能性分子として、青色LEDへの応用が期待されるフルオレン誘導体を合成し、上記で製作したナノポーラス中への封止を試みた。まず、ナノポーラス構造を形成したフィルムへのフルオレン誘導体の浸漬を試みたが、ナノポーラス構造内壁のフッ素部分と機能分子のフッ素部分同士の親和力が期待したよりも低いため、封止は困難であることがわかった。一方、ブロックコポリマーの製膜時にフルオレン誘導体を共存させることで、含フッ素セグ

メントに機能分子を閉じ込めることに成功した。しかしながら、超臨界二酸化炭素処理の途中で機能分子の流出が観察され、さらに強固な分子間相互作用を導入することが必要であると考えている。一方、新たな材料開発への展開を期待し、不溶性セグメントである含フッ素ポリマーを含む ABCD 型 miktoarm スターポリマーを合成するための新しい概念に基づく方法論を展開した。すなわち、可溶性セグメントを導入したリビングブロックコポリマーと官能基化試薬を開発することで、従来困難であった様々な形態の含フッ素ポリマーへの道筋を切り開いた。さらにまた、フルオレン誘導体を含むブロックコポリマーとフラーレン誘導体から構成される超分子複合薄膜を用いた不揮発性メモリデバイスへの基礎的知見を得ることに成功し、機能材料開発への応用が期待される。

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 16 件)

- ① 杉山賢次、パーフルオロアルキル基を含むポリマーの表面構造解析、高分子、査読無、60、2011、673-674
- ② 杉山賢次、リビングアニオン重合による分岐ポリマーの精密合成、成形加工、査読無、23、2011、524-531
- ③ A. Hirao, Y. Matsuo, T. Oie, R. Goski, T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Groeschel, A. Mueller, Facile synthesis of triblock co- and terpolymers of styrene, 2-vinylpyridine, and methyl methacrylate by a new methodology combining living anionic diblock copolymers with a specially designed linking reaction, *Macromolecules*, 査読有、44、2011、6345-6355
- ④ J.-C. Hsu, C. Li, K. Sugiyama, R. Mezzenga, A. Hirao, W.-C. Chen, Synthesis and morphology of new asymmetric star polymers of poly[4-(9,9-dihexylfluorene-2-yl)styrene]-block-poly(2-vinylpyridine) and their non-volatile memory device applications, *Soft Matter*, 査読有、7、2011、8440-8449
- ⑤ A. Hirao, M. Uematsu, R. Kurokawa, T. Ishizone, K. Sugiyama, Facile synthetic approach to exact graft (co) polymers and double-tailed polystyrene: linking reaction of living anionic polymers with specially designed in-chain-multifunctionalized polystyrenes, *Macromolecules*, 査読有、4
- 4、2011、5638-5649
- ⑥ A. Hirao, R. Inushima, T. Nakayama, T. Watanabe, H.-S. Yoo, T. Ishizone, K. Sugiyama, T. Kakuchi, S. Carlotti, A. Deffieux, Precise synthesis of thermo-responsive and water-soluble star-branched polymers and star block copolymers by living anionic polymerization, *Eur. Polym. J.*, 査読有、47、2011、713-722
- ⑦ J.-C. Hsu, C.-L. Liu, W.-C. Chen, K. Sugiyama, A. Hirao, A supramolecular approach on using poly(fluorenylstyrene)-block-poly-(2-vinylpyridine): PCBM composite thin films for non-volatile memory device applications, *Macromol. Rapid Commun.*, 査読有、32、2011、528-533
- ⑧ R. Zhang, C. Dutriez, K. Sugiyama, T. Ishizone, H. Yokoyama, Thermally robust nanocellular thin films of high-Tg semifluorinated block copolymers foamed with supercritical carbon dioxide, *Soft Matter*, 査読有、7、2011、4032-4038
- ⑨ A. Abouelmagd, K. Sugiyama, A. Hirao, Synthesis of well-defined miktoarm star-branched polymers consisting of perfluorinated segments by a novel methodology using soluble in-chain-benzyl bromide-functionalized AB diblock copolymers as key building blocks, *Macromolecules*, 査読有、44、2011、826-834
- ⑩ J.-C. Hsu, K. Sugiyama, Y.-C. Chiu, A. Hirao, W.-C. Chen, Synthesis of new star-shaped polymers with styrene-fluorene conjugated moieties and their multicolor luminescent ordered microporous films, *Macromolecules*, 査読有、43、2010、7151-7158
- ⑪ K. Sugiyama, T. Oie, A. Abouelmagd, A. Hirao, Synthesis of well-defined (AB)_n multiblock copolymers composed of polystyrene and poly(methyl methacrylate) segments using specially designed living AB diblock copolymer anion, *Macromolecules*, 査読有、43、2010、1403-1410
- ⑫ A. Hirao, K. Murano, R. Kurokawa, T. Watanabe, K. Sugiyama, Precise synthesis of exact graft copolymers, poly(methyl methacrylate)-exact graft-polystyrene, by iterative methodology using a specially designed in-chain-functionalized AB diblock copolymer anion, *Macromolecules*, 査読有、

42、2009、7820-7827

- ⑬ C. Li, J.-C. Hsu, K. Sugiyama, A. Hirao, W.-C. Chen, R. Mezzenga, Synthesis and self-assembly behavior of poly(fluorenylstyrene)-block-poly(2-vinylpyridine) block copolymers and their blends with SWCNT's, *Macromolecules*, 査読有、42、2009、5793-5801
- ⑭ C.-L. Liu, J.-C. Hsu, W.-C. Chen, K. Sugiyama, A. Hirao, Non-volatile memory devices based on polystyrene derivatives with electron-donating oligofluorene pendent moieties, *Appl. Mater. Interface*, 査読有、1、2009、1974-1979
- ⑮ K. Sugiyama, K. Inoue, T. Higashiura, H. Hayashi, A. Hirao, Synthesis of well-defined block copolymers and star-branched polymers by using terminal 1,3-butadiene functionalized polymers as reactive building blocks, *Reactive and Functional Polymers*, 査読有、69、2009、480-492
- ⑯ K. Sugiyama, A. Hirao, J.-C. Hsu, Y.-C. Tung, W.-C. Chen, Living anionic polymerization of styrene derivatives para-substituted with π -conjugated oligo(fluorene) moieties, *Macromolecules*, 査読有、42、2009、4053-4062
- [学会発表] (計 28 件)
- ① 新海智照, 横山英明, 伊藤耕三, 酒井康博, 杉山賢次, ブロックコポリマーの超臨界二酸化炭素中における高膨潤状態での相転移挙動, 第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学
- ② 伊藤真陽, 酒井康博, 伊藤耕三, 杉山賢次, 横山英明, 超臨界二酸化炭素によるブロック共重合体のモルフォロジー転移と膨潤の in-situ 測定, 第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学
- ③ 蔵重麻純, 杉山賢次, 末端にパーフルオロアルキル化アゾベンゼンを有するポリスチレンの合成、日本化学会第 5 回関東支部大会、2011 年 8 月 30 日、東京農工大学
- ④ 相澤麻美子, 杉山賢次, 側鎖にパーフルオロアルキル化アゾベンゼンを含むメタクリル酸メチルの重合、日本化学会第 5 回関東支部大会、2011 年 8 月 30 日、東京農工大学
- ⑤ 山田岳史, 杉山賢次, イオン結合性末端パーフルオロアルキル化ポリスチレンの合成、日本化学会第 5 回関東支部大会、2011 年 8 月 30 日、東京農工大学
- ⑥ 佐藤友紀, 杉山賢次, パーフルオロアルキル基を含む水溶性ポリメタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチルの合成、日本化学会第 5 回関東支部大会、2011 年 8 月 30 日、東京農工大学
- ⑦ 山田真也, 杉山賢次, シンナモイル基を有する含フッ素ポリマーフィルム表面の安定化、日本化学会第 5 回関東支部大会、2011 年 8 月 30 日、東京農工大学
- ⑧ 山田真也, 杉山賢次, シンナモイル基を有する含フッ素ポリマーフィルム表面の安定化、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場
- ⑨ 山田岳史, 杉山賢次, イオン結合性末端パーフルオロアルキル化ポリスチレンの合成、第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25 日、大阪国際会議場
- ⑩ 尾家俊行, 杉山賢次, 松尾悠里, 平尾明, リビングアニオン重合法を用いた新規のシークエンシャルトリブロック共重合体の精密合成、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学
- ⑪ A. Abouelmagd, K. Sugiyama, K. Murano, T. Oie, A. Hirao, Precise Synthesis of Architectural Polymers by Using Chain-Functionalized AB Diblock Copolymers, 第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学
- ⑫ 伊藤真陽, 酒井康博, 横山英明, 伊藤耕三, 杉山賢次, 超臨界二酸化炭素によるブロック共重合体の圧力誘起モルフォロジー転移、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学
- ⑬ 新海智照, 酒井康博, 横山英明, 伊藤耕三, 杉山賢次, フッ素を含むブロックコポリマーの超臨界二酸化炭素選択膨潤: 二酸化炭素の選択性の影響、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学
- ⑭ K. Sugiyama (招待講演)、Synthesis of Well-defined Multiblock Copolymers by Means of Living Anionic Polymerization Based on Iterative Methodology, 2010 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium, 2010 年 7 月 1 日、北海道大学
- ⑮ 村野耕太, 上松正弘, 黒川良介, 杉山賢次, 平尾明, 構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の合成と溶液挙動、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜
- ⑯ 平野智之, 小座間洋子, 杉山賢次, 平尾明, ポリ(フェロセニルメチルメタクリレート)セグメントを含むスターポリマーの精密合成、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26 日、パシフィコ横浜

- ⑰ 伊藤真陽, 酒井康博, 横山英明, 伊藤耕三, 杉山賢次, 超臨界二酸化炭素によるフッ素を含むブロック共重合体薄膜のモルフォロジー変化, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィコ横浜
- ⑱ A. Abouelmagd, K. Murano, K. Sugiyama, A. Hirao, Precise synthesis of exact graft copolymers via new methodology based on living anionic polymerization, 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, パシフィコ横浜
- ⑲ 村野耕太, 黒川良介, 杉山賢次, 平尾明, 鎖中に官能基を有するポリマーアニオンを用いたグラフト共重合体の精密合成, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学
- ⑳ 尾家俊行, A. Abouelmagd, 杉山賢次, 平尾明, 鎖末端に官能基を有するブロック共重合体を用いた (AB)_n マルチブロック共重合体の合成, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学
- ㉑ 横山英明, 伊藤真陽, 酒井康博, 伊藤耕三, 杉山賢次, ブロックコポリマーテンプレートと超臨界二酸化炭素によるナノ多孔体薄膜の創成と構造解析, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学
- ㉒ 村野耕太, 黒川良介, 杉山賢次, 平尾明, 鎖中に官能基を有するポリマーアニオンを用いたグラフト共重合体の精密合成, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学
- ㉓ 井上享一, 江原清登, 杉山賢次, 平尾明, α -フェニルアクリロイル基とアニオンリビングポリマーを用いた新規繰り返し法による星型ポリ(メチルメタクリレート)の合成, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場
- ㉔ 中山貴文, 犬島玲子, 杉山賢次, 平尾明, A. Deffieux, リビングアニオン重合を用いた新規水溶性非対称スターポリマーの精密合成, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場
- ㉕ 村野耕太, 黒川良介, 杉山賢次, 平尾明, 分子量及び分岐点間距離が厳密に制御されたグラフト共重合体の合成, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場
- ㉖ 尾家俊行, A. Abouelmagd, 杉山賢次, 平尾明, AB 二元ブロック共重合体を用いた多段 (AB)_n ブロック共重合体の精密合成, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場
- ㉗ 黒川良介, 杉山賢次, 平尾明, リビング

アニオン重合を基にした構造が制御されたグラフトポリマーの精密合成, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場

- ㉘ 伊藤真陽, 眞弓皓一, 酒井康博, 横山英明, 伊藤耕三, 大坂昇, 柴山充弘, 杉山賢次, フッ素を含むブロック共重合体の超臨界二酸化炭素中におけるモルフォロジー変化, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸国際会議場

[図書] (計 3 件)

- ① H. Yokoyama, K. Sugiyama, John Wiley & Sons, Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly, 2011, pp. 717-737
- ② 澤本光男, 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 青島貞人, 金岡鐘局, 平尾明, 杉山賢次, 講談社, 高分子の合成 (上) —ラジカル重合・カチオン重合・アニオン重合—, 講談社, 2010, pp. 297-458
- ③ 渡辺順次, 足立 馨, 打田 聖, 久保山敬一, 黒木重樹, 杉山賢次, 戸木田雅利, 中嶋 健, 早川晃鏡, 丸善, 分子から材料までどンドンつながる高分子, 2009, pp. 20-23, 89-93, 101-105, 16-120, 129-134, 193-197

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 賢次 (SUGIYAMA KENJI)
法政大学・生命科学部・准教授
研究者番号: 20282840