

2017年度 修士論文

ポリオレフィンへのビニル化合物のグラフト重合に関する研究

Graft polymerization of vinyl compounds to polyolefin

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻
物質生命システム工学コース

1205022

松隈 裕世

はじめに

本論文は2016年4月から2018年3月まで、高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻 物質生命システム工学コース 杉本研究室において、著者が行った研究について記したものである。

目次

第一章 序論

- 1-1. 研究の背景
- 1-2. 研究の目的

第二章 本論

- 2-1. メタクリル酸メチルの単独重合
- 2-2. メタクリル酸メチルの PP への低温グラフト重合
- 2-3. メタクリル酸メチルの PE への低温グラフト重合
- 2-4. メタクリル酸メチルのアルカンへのグラフト重合
- 2-5. n-イソプロピルアクリルアミドの PP へのグラフト重合
- 2-6. 4-ヒドロキシブチルアクリレートの PP へのグラフト重合

第三章 総括

第四章 実験の部

- 4-1. メタクリル酸メチルの単独重合
- 4-2. メタクリル酸メチルの PP への低温グラフト重合
- 4-3. メタクリル酸メチルの PE への低温グラフト重合
- 4-4. メタクリル酸メチルのアルカンへのグラフト重合
- 4-5. n-イソプロピルアクリルアミドの PP へのグラフト重合
- 4-6. 4-ヒドロキシブチルアクリレートの PP へのグラフト重合

第五章 参考文献

第六章 謝辞

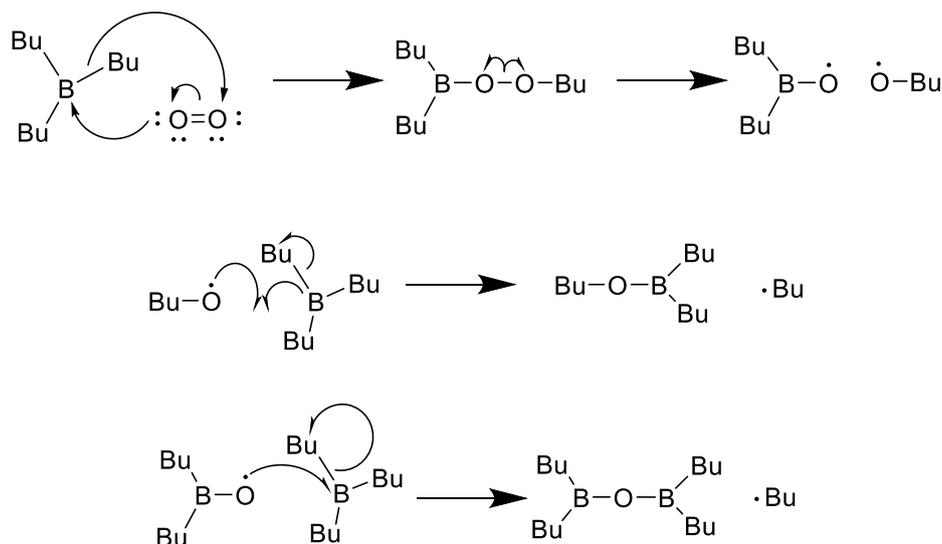
第一章 序論

1-1. 研究の背景

ポリプロピレン (PP) やポリエチレン (PE) などのポリオレフィンには機械的強度、耐衝撃性、耐薬品性などに優れ、高い加工性を持った様々な有価のプラスチックである。しかし表面の自由エネルギーが低いためにポリオレフィンの接着、着色が課題となっている。表面加工としてプラズマ加工、コロナ放電、電子ビームなどによって表面の極性を増やす方法があり、工業的に実施されている。ポリオレフィンの表面修飾のもう 1 つの魅力的な方法としてビニルモノマーをポリオレフィンにグラフト重合させる方法がある。ポリオレフィンに無水マレイン酸のような極性基を有するモノマーをグラフト重合することで、接着性、印刷性付与、ポリマーアロイ用相容化剤、炭素繊維サイジング等のポリオレフィンの高付加価値化を図ることが出来る。

従来のポリオレフィンへのグラフト反応は、ラジカル開始剤を用いた高温反応のため副反応として架橋反応や分解反応が起こり、ポリオレフィンの構造が崩れ、分子量低下や品質劣化を引き起こす事が問題となっている。物性を維持するためには架橋反応や分解反応を防いだまま、グラフト反応させることが必要となる。

PE は大きく High Density Polyethylene (HDPE) と Low Density Polyethylene (LDPE) の 2 つに分類される。HDPE は枝分かれが少なくほとんど直鎖なのに対して LDPE は枝分かれが多く存在し、3 級炭素を比較的多く持つ PE である。



Scheme 1.

トリブチルボラン (TBB) は、自然発火性の液体であるが希釈して用いることで比較的安定に取り扱うことが可能である。酸素分子と反応しパーオキサイドを経て、アルキルラジカルやアルコキシラジカル等の種々のラジカルを生成する。この反応は、低温、高温、水系溶媒、有機系溶媒、空気中問わず進行する。(Scheme 1.)

またこのようにして生成した種々のラジカルはビニルモノマーを攻撃し重合を開始することが可能なため、トリブチルボランはラジカル重合開始剤と呼ばれている。

ポリ *n*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAAm) は温度感応性ポリマーと呼ばれている。親水基であるアミド結合と疎水基であるイソプロピル基をもち下限臨海溶液温度である 32°C を境に相転位を起こす。32°C 以下の水溶液では水和しポリマー鎖が引き延ばされる事によってポリマーが溶解しているコイル構造をとり、32°C を超えると脱水和を起こしポリマー鎖が絡まるグロビュール構造をとりポリマーが溶液中に析出する。

ポリ 4-ヒドロキシブチルアクリレート (PHBA) はヒドロキシ基をもちイソシアネート化合物や酸無水物と架橋反応をする事ができる。ヒドロキシ基が結合しているアルキル鎖が長いいため架橋反応性に優れている。

1-2. 研究の目的

本研究は、アルキル硼素と酸素が反応してラジカルを発生させる反応が低温でも容易に起こることと、低温での反応はポリオレフィンに架橋や分解反応などのダメージを与えないことに着目し、ラジカル開始剤に TBB、モノマーにメタクリル酸メチル (MMA) を用いて低温で反応を行うことを条件とし、ポリオレフィンへのグラフト重合を行うことを目的として検討を行った。

MMA によるポリオレフィンの表面修飾が出来ることで、ポリオレフィンを接着できない接着剤において加工ポリオレフィンが接着できるようになると考えられる。

またポリオレフィンの高機能化を目的に機能性をもつ極性モノマーのポリオレフィンへのグラフト重合を検討した。

第二章 本論

2-1. メタクリル酸メチルの単独重合

2-1-1. MMA の低温重合性の検討

10%TBB ヘキサン溶液と酸素を開始剤に用いて重合を行なった。溶媒は、トルエンと水を使用し、溶液重合、懸濁重合を行った。開始剤に用いる酸素はモノマー及び溶媒に溶存しているものとした。重合結果を Table 1 に示す。Entry1~5 が溶媒重合、6~9 が懸濁重合の結果である。MMA の低温重合は、時間経過により収率が増加してくが、分子量は 10 量体程度であった。これより TBB と酸素を用いて MMA を低温重合できることを確認した。

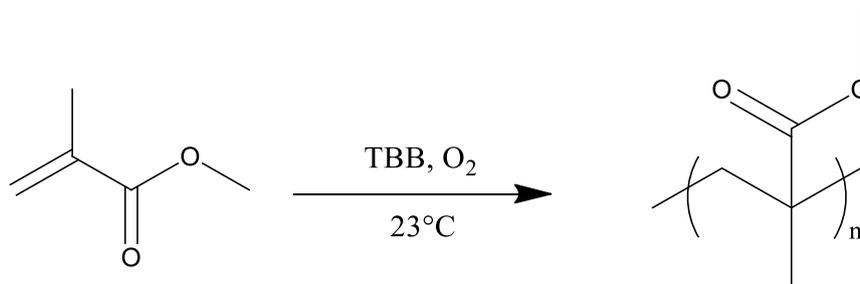


Table 1 PMMA の GPC 結果

| Entry | Time [h] | Yield [%] | GPC | | |
|-------|----------|-----------|------|------|-------|
| | | | Mn | Mw | Mw/Mn |
| 1 | 1 | 1 | 920 | 2400 | 2.6 |
| 2 | 2 | 7 | 950 | 1100 | 1.2 |
| 3 | 3 | 16 | 940 | 2300 | 2.4 |
| 4 | 12 | 21 | 1200 | 2300 | 1.9 |
| 5 | 24 | 35 | 1100 | 2000 | 1.9 |
| 6 | 1 | 4 | 1100 | 1300 | 1.2 |
| 7 | 2 | 8 | 1100 | 1300 | 1.2 |
| 8 | 4 | 32 | 1000 | 1200 | 1.2 |
| 9 | 24 | 52 | 1000 | 1200 | 1.2 |

溶媒重合、懸濁重合どちらにおいても時間に比例して収率が増加しているため、反応は徐々に進行していると考えられるが、分子量が比例せず 10 量体程度となってしまった。よって分子量向上を目的に条件を再検討した。

2-1-2. PMMA の分子量向上の検討

開始剤である TBB 溶液の濃度はヘキサンに対して TBB を 1 M とした。重合に用いる溶媒は水と THF を使用し、反応時間を 24 時間に固定して重合を行なった。重合結果を Table 2 に示す。Entry10 が THF 溶媒の溶液重合、Entry11 が水溶媒の懸濁重合の結果である。どちらの重合条件でも分子量が向上した。

Table 2 PMMA の GPC 結果

| Entry | Time [h] | Yield [%] | GPC | | |
|-------|----------|-----------|--------|--------|-------|
| | | | Mn | Mw | Mw/Mn |
| 10 | 24 | 31 | 15000 | 17000 | 1.1 |
| 11 | 24 | 10 | 230000 | 270000 | 1.2 |

THF による溶液重合で得られたサンプルはすべてポリマーであった。THF 中ではモノマー、ポリマーが可溶なため均一条件となった結果オリゴマーが生成しなかったと考えられる。懸濁重合において大幅な分子量向上が見られた。しかし得られたサンプルの 5%がポリマーで残り 95%は 10 量体のオリゴマーであった。水溶媒では酸素の他に水分子も TBB と反応しラジカルを生成するため連鎖移動、停止反応が多くなりオリゴマーが増えたと考える。

2-2. メタクリル酸メチルの PP への低温グラフト重合

MMA の低温重合性が確認できたため、次に MMA の PP への低温グラフト重合を検討した。重合条件は均一条件とするため THF 溶媒とし、1 M TBB ヘキサン溶液を開始剤とした。重合液に PP フィルム、PP パウダー、PP ファイバーのいずれかを加え重合を行った。重合温度を 23°C として反応させたところ反応前後で PP の見た目での変化は見られなかった。PMMA、PP フィルム、反応させた PP フィルムのそれぞれを赤外分光法により測定し、スペクトルを比較したところ、PMMA のカルボニル基の吸収ピークが反応させたフィルムに見られたため PMMA が PP フィルムにグラフトしたと確認した。(Fig.1, 2, 3) PP パウダーを用いた重合より 3%の重量増加を確認した。

反応前後の PP フィルム、PP ファイバーを染色したところ反応後のフィルム、ファイバーのみ染色された。また染色されたフィルムの断面を確認したところ縁取るように染色されていたため PP フィルムの表面のみに PMMA がグラフトされたと確認した。(Fig.4, 5) ファイバーは全体が薄く染まり顕微鏡にて拡大し観察すると繊維の断面が濃く染まっていた。(Fig.6) その理由として繊維は延伸して作られているため表面の結晶性が高くなる。内部は表面ほど結晶性が高くないため断面がより濃く染まったと考えられる。

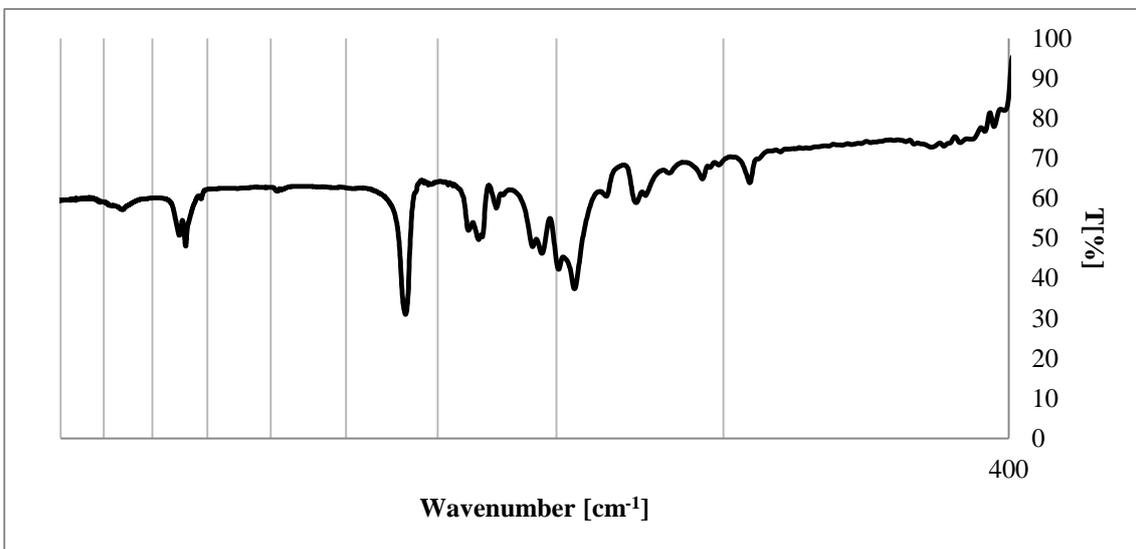


Fig.1 PMMA の IR スペクトル

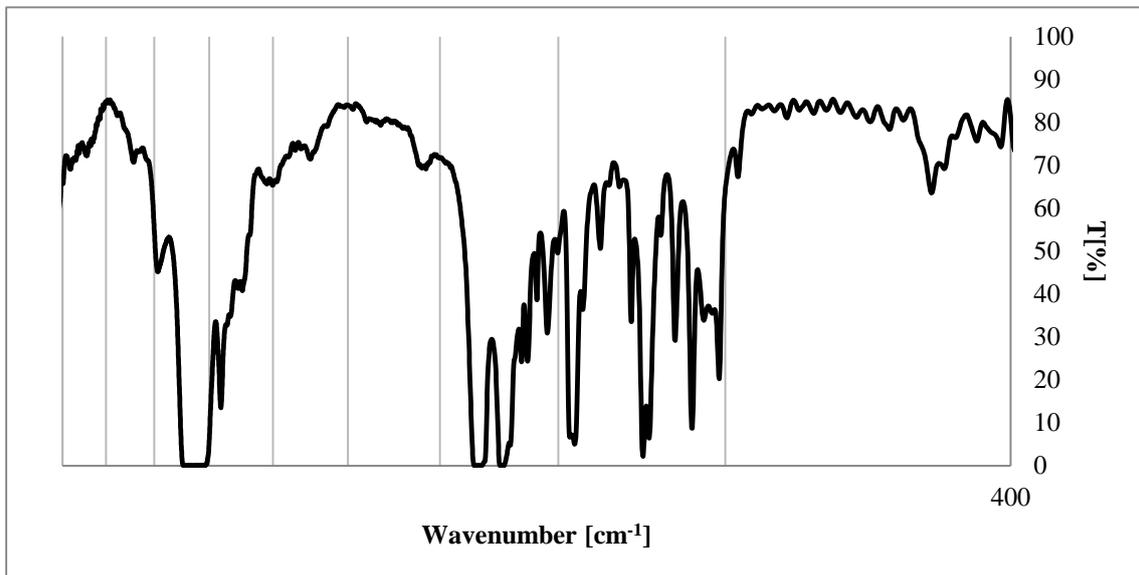


Fig.2 PP フィルムの IR スペクトル 反応前

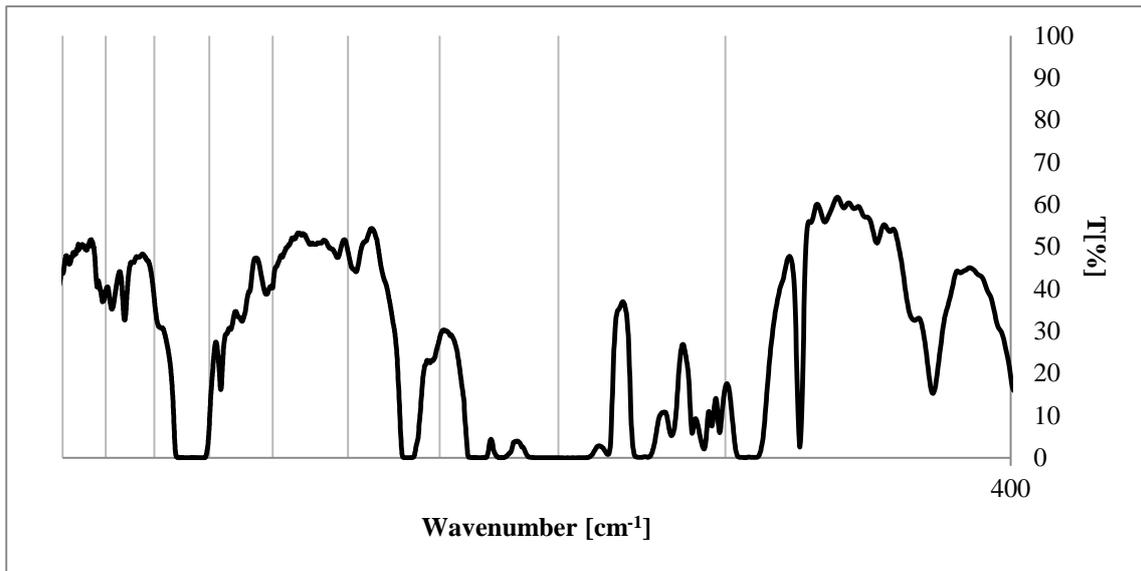


Fig.3 PP フィルムの IR スペクトル 反応後

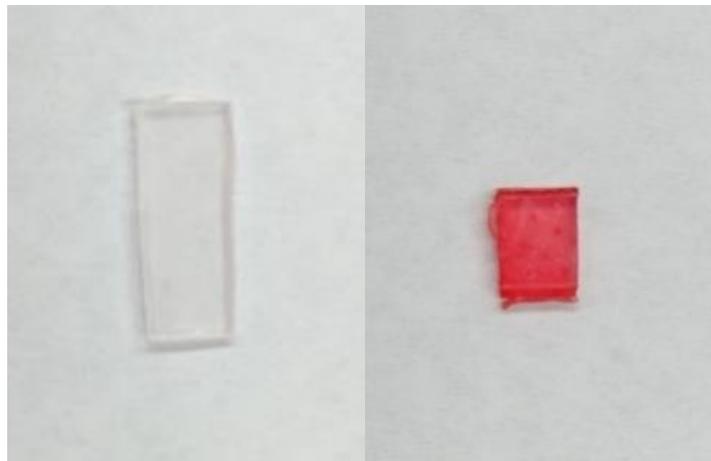


Fig.4 染色結果 (PP フィルム) 反応前 (左) と反応後 (右)

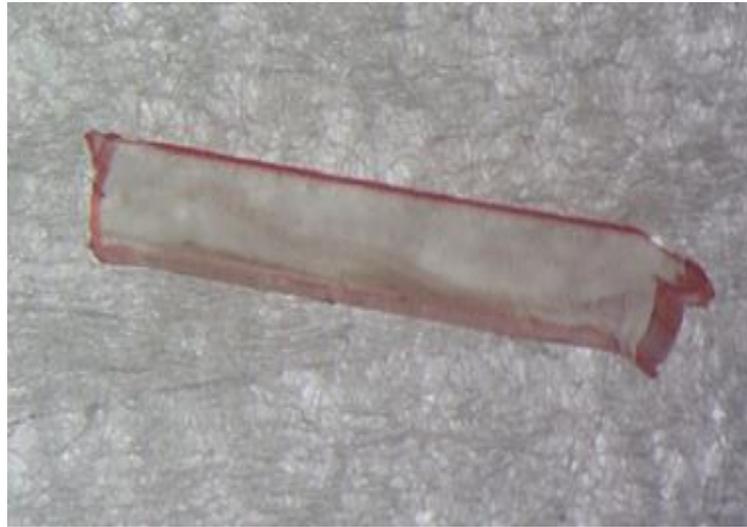


Fig.5 染色結果 (PP フィルム) 反応後の断面

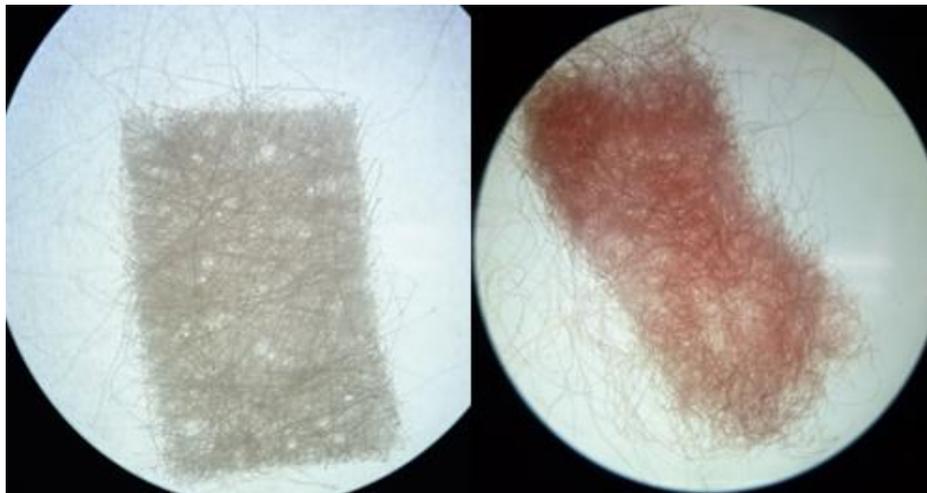


Fig.6 染色結果 (PP ファイバー) 反応前 (左) と反応後 (右)

以上の結果から、23℃においてグラフト重合を行うことで、フィルムの変形や分解などのダメージを与えないでグラフト重合することができることが分かった。グラフト重合はPPが染料によって染色されていることから確認できた。またPPにPMMAをグラフトしたポリマーは、PMMAが可溶性クロロホルムを用いてソックスレー抽出を行っているため、フィルムに物理的に付着しているとは考えにくいのでPPにPMMAが化学的に結合していると考えられる。

グラフト反応はTBB由来のラジカルがPPの3級炭素を攻撃して、一部安定したラジカルが生成し、そこから重合が開始される、または生成した活性種をもつポリマーが結合する事によりグラフトが進行していると考えられる。

2-3. メタクリル酸メチルのPEへの低温グラフト重合

次にPEへのグラフト重合を検討した。PPと同様に重合を行い、赤外分光法により解析を行った。反応後のフィルムのIRスペクトルにPMMAのカルボニル基の吸収ピークが見られたため、PMMAがPEにグラフトしたことが確認できた。(Fig.1, 7, 8)

反応前のPEフィルムと反応後のPEフィルムを染色したところ、反応後のPEフィルムが強く染色された。また染色されたフィルムの断面を確認したところ縁取るように染色されていたためPEフィルムの表面のみにPMMAがグラフトされたと確認した。(Fig.9, 10)

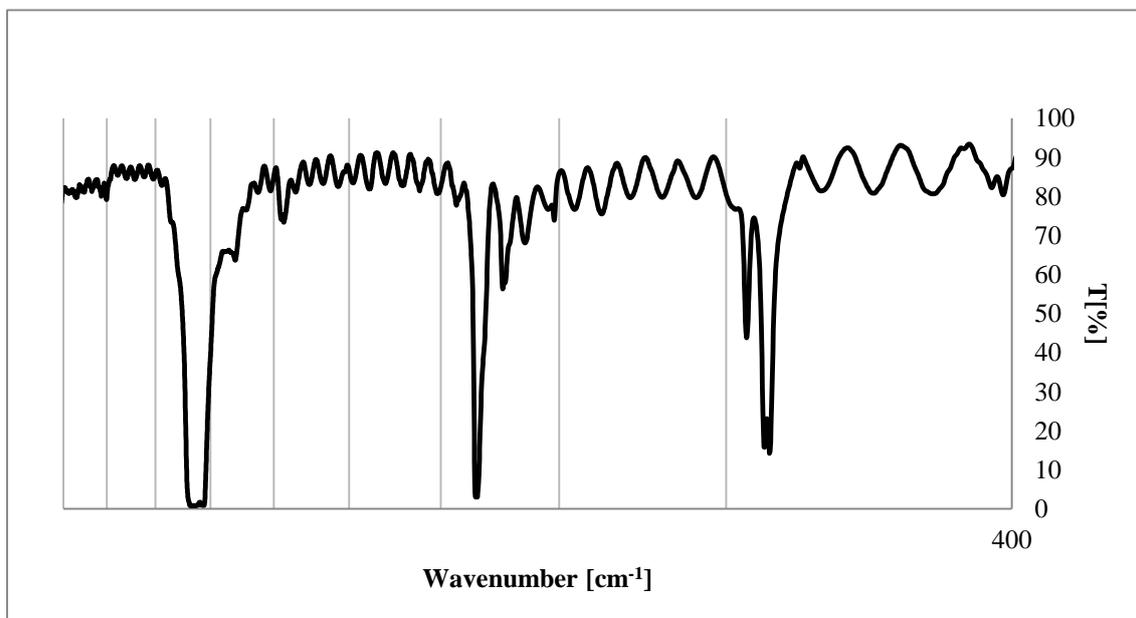


Fig.7 PE フィルムの IR スペクトル 反応前

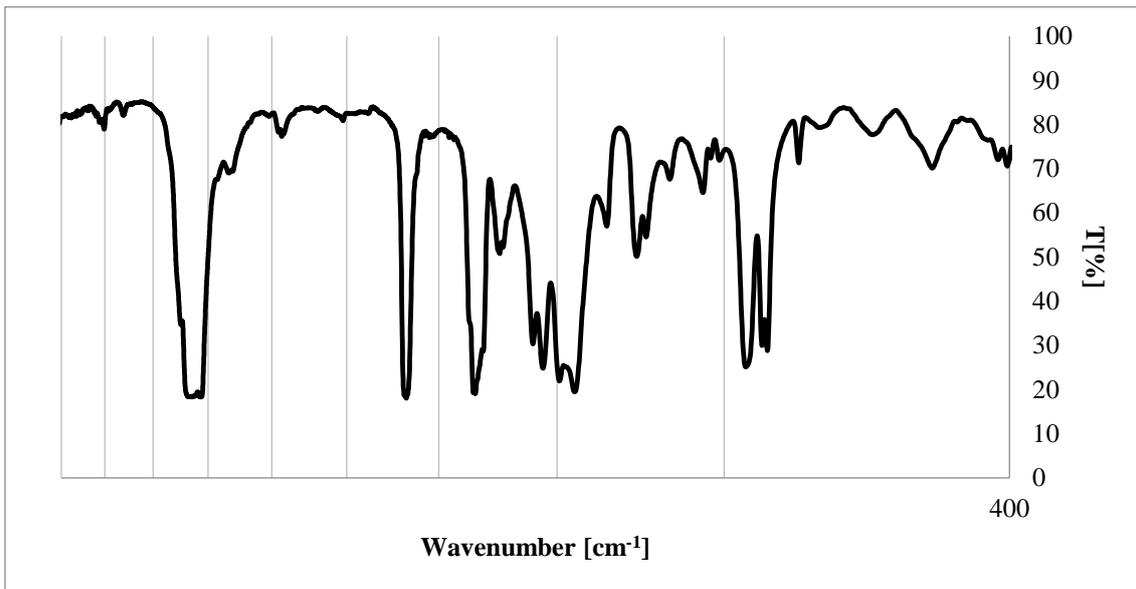


Fig.8 PE フィルムの IR スペクトル 反応後

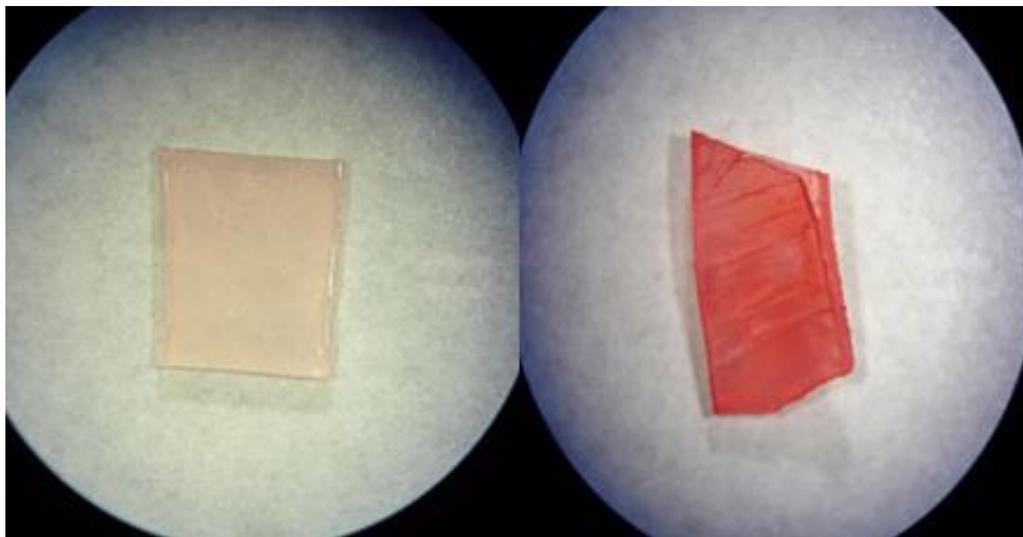


Fig.9 染色結果 (PE) 反応前 (左) と反応後 (右)



Fig.10 染色結果 (PE) 反応後フィルム断面

PEにおいても23°Cでの重合でフィルムにダメージを与えることなくグラフト反応させることができるとわかった。染色において反応後のフィルムがダメージを受けている様に見えるが、これはソックスレー抽出の際、熱をかけたためであり、反応終了時点でのダメージは見られなかった。反応前のフィルムが薄く染まっているがPEが薄く染まる染料のためであり、断面を反応後と比べるとほとんど染色されていないため、反応後のフィルムのみ表面がPMMAで修飾されているとわかった。

用いたPEがLDPEなのでTBB由来のラジカルが反応し枝分かれの根元部分の3級炭素に安定したラジカルが生成する事でPPと同様にグラフトが進行したと考える。

2-4. メタクリル酸メチルのアルカンへのグラフト重合

PP,PEにグラフト重合できたので直鎖アルカン、3級炭素をもつアルカンへのMMAのグラフト重合を検討した。直鎖アルカンとしてノルマルデカン、3級炭素をもつアルカンとしてイソヘキサンとメチルシクロヘキサンを用いて重合を行った。アルゴン雰囲気下TBBと酸素を開始剤に用いてTHF溶媒で23°C24時間反応させた。得られたサンプルを¹³C NMR、¹H NMRスペクトルにて解析を行なったがいずれのアルカンも反応が進行していなかった。(Fig.)理由としてノルマルデカンは3級炭素を持たないためアルカン上にラジカルを生成することができなかった、またイソヘキサンおよびメチルシクロヘキサンは3級炭素をもつが生成したラジカルがPPやPEのような高分子体ほど安定できなかったことが考えられる。

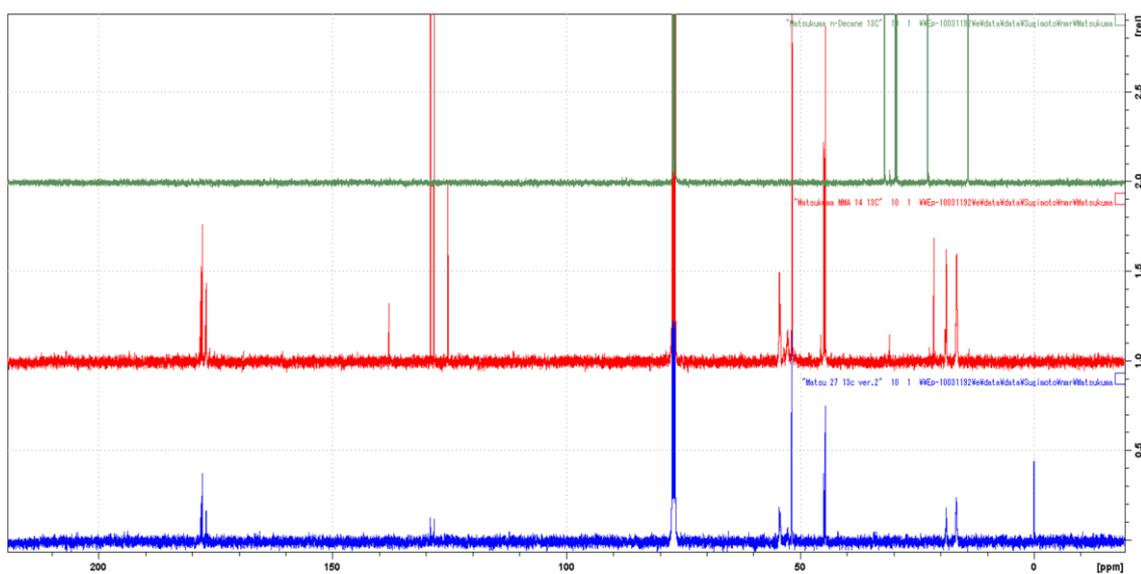


Fig.11 ノルマルデカンへのグラフト重合 ^{13}C NMR スペクトル測定結果
ノルマルデカン (上)、PMMA (中)、実験サンプル (下)

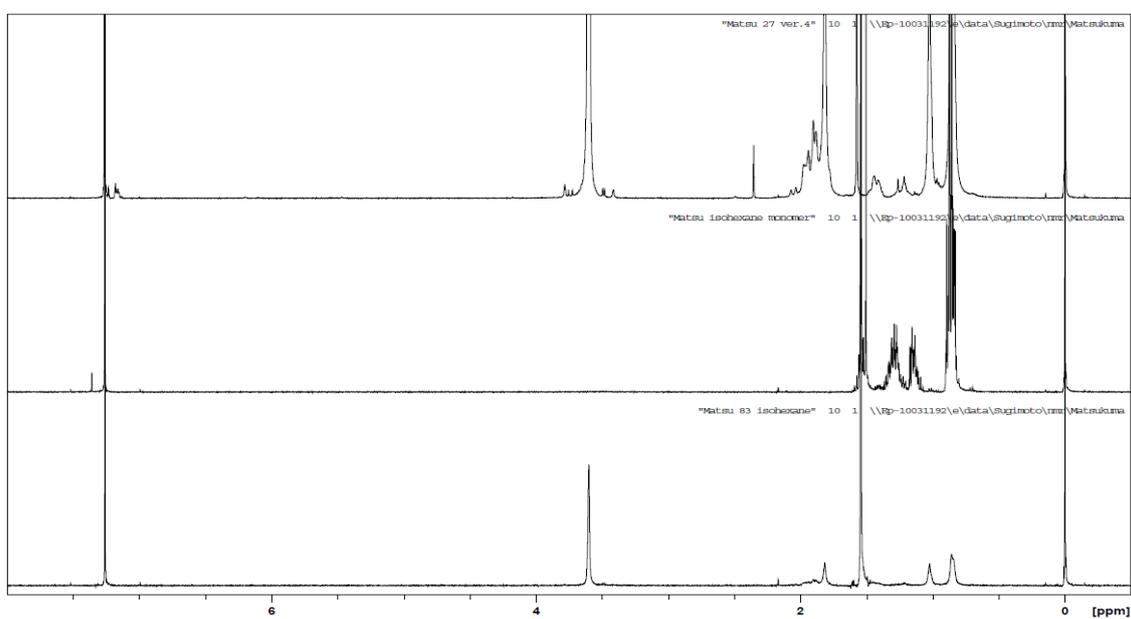


Fig.12 イソヘキサンへのグラフト重合 ^1H NMR スペクトル測定結果
PMMA (上)、イソヘキサン (中)、実験サンプル (下)

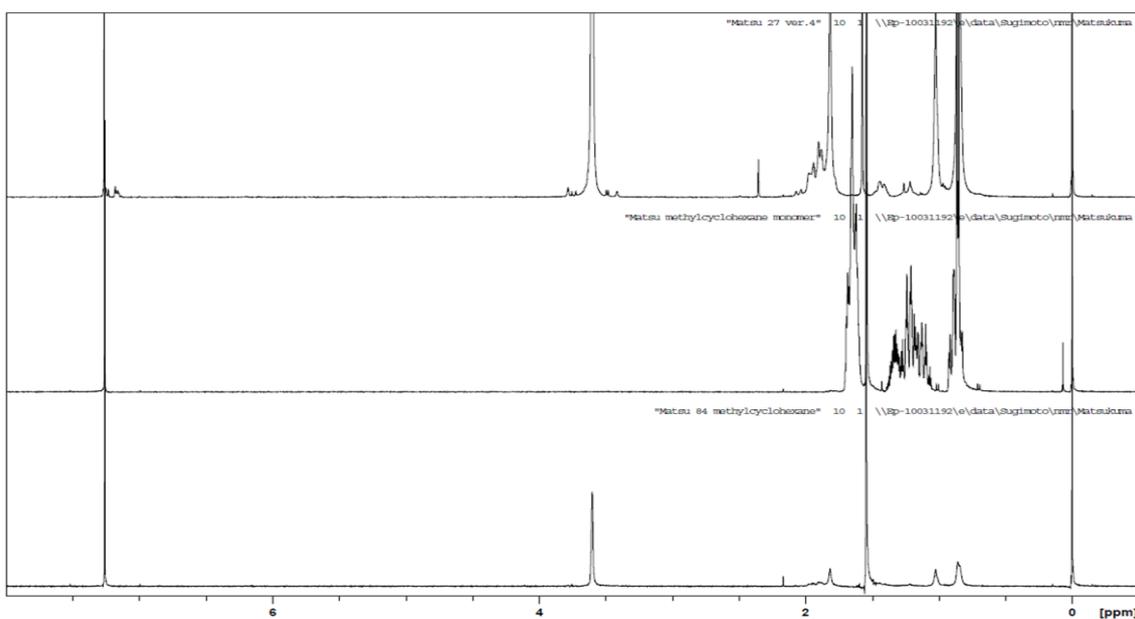


Fig.12 メチルシクロヘキサンへのグラフト重合 ^1H NMR スペクトル測定結果
メチルシクロヘキサン (上)、PMMA (中)、実験サンプル (下)

2-5. n-イソプロピルアクリルアミドのPPへのグラフト重合

次にポリオレフィンの高機能化を目的に NIPAAm の PP フィルムへのグラフト重合を検討した。条件はバルク重合と THF 溶媒での溶液重合を行った。バルク重合は 65°C で反応させると 1 分後に粘度が上昇し攪拌が停止した。メタノールで開始剤を処理した後濾過を行い得られた重合体は NIPAAm のホモオリゴマーであった。(Table 3, Fig.13, 14) 溶液重合ではモノマーと TBB の比を 40:1、1:1 で 23°C 24 時間反応させたがグラフトを確認する事はできなかった。(Fig.15) その理由として、アミド結合の活性水素が TBB 由来のラジカルと反応する事で重合開始剤としての働きが弱まってしまふ事やイソプロピル基にラジカルが安定化されることが考えられる。

Table 3. PNIPAAm の GPC 結果

| Time [h] | Yield [%] | GPC | | |
|----------|-----------|------|------|-------|
| | | Mn | Mw | Mw/Mn |
| 24 | 45 | 1200 | 1700 | 1.4 |

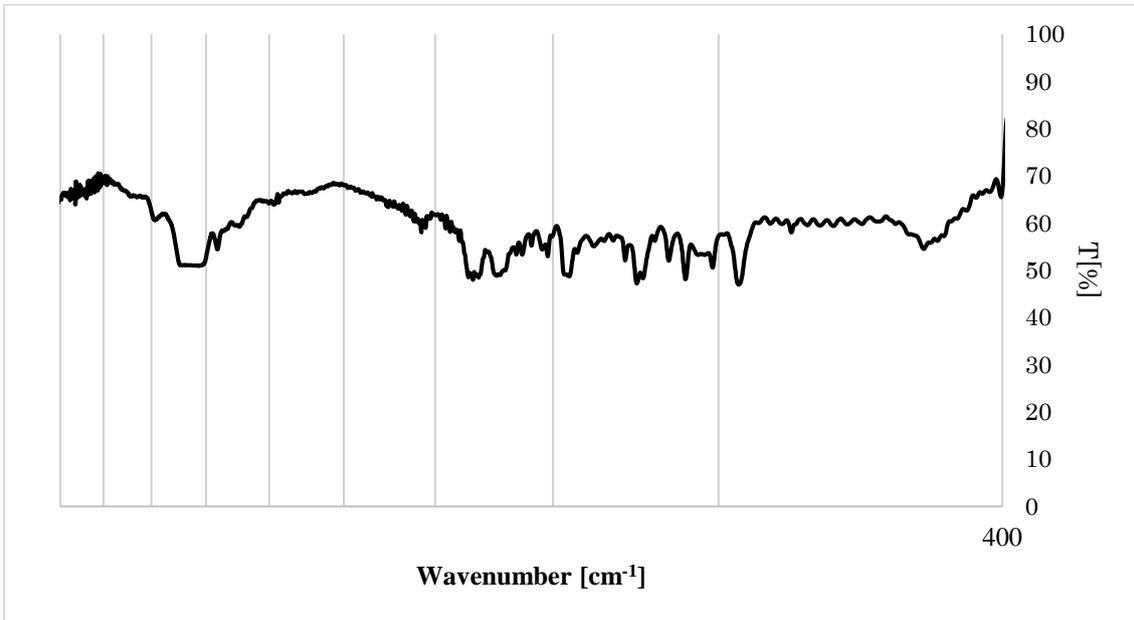


Fig.13 2-4 NIPAAm バルク重合後の PP フィルムの IR スペクトル

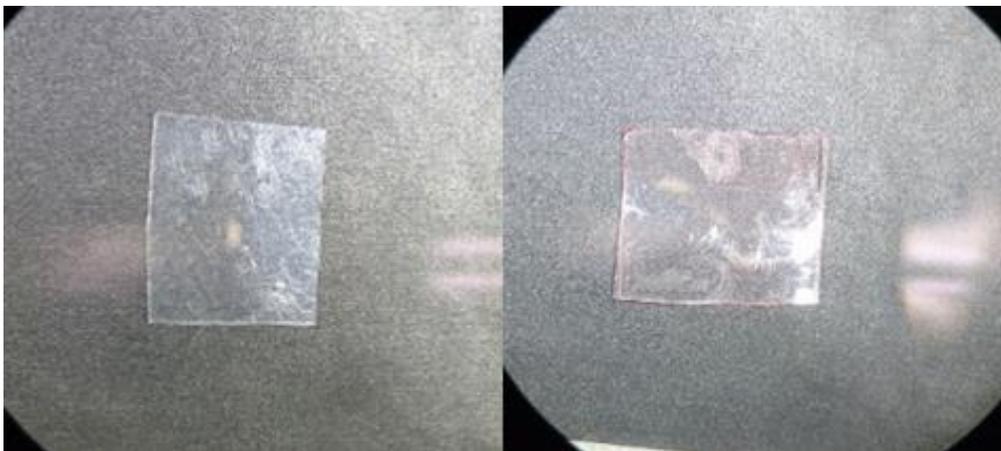


Fig.14 2-4 2-4 NIPAAm バルク重合後の PP フィルムの染色結果
反応前 (左) と反応後 (右)

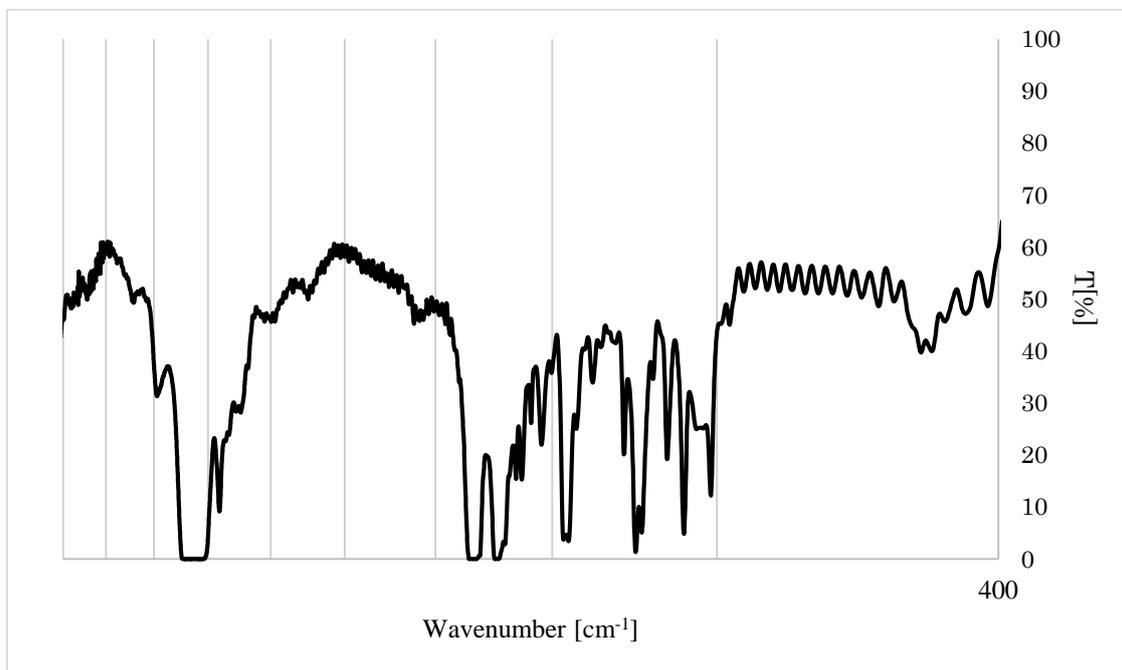


Fig.15 2-4 NIPAAm 溶液重合後の PP フィルムの IR スペクトル

2-6. 4-ヒドロキシブチルアクリレートの PP へのグラフト重合

もう 1 つの機能性をもつモノマーとして HBA の PP へのグラフト重合を検討した。THF 溶媒で 23°C 24 時間反応させたが、グラフトは確認できなかった。(Fig.16, 17) また反応後の溶液の粘度が上昇していたため、HBA が架橋性に優れている事を踏まえると TBB 由来のラジカルが主に重合開始剤としてより架橋剤として働いている事が原因として考えられる。

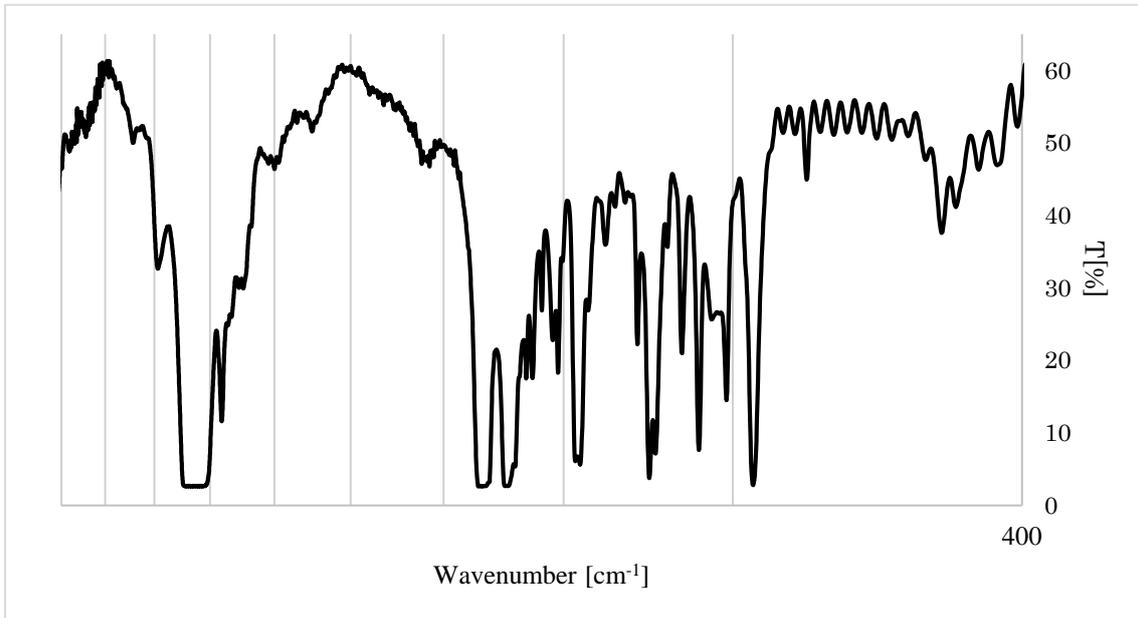


Fig.16 HBA グラフト重合後の PP フィルムの IR スペクトル

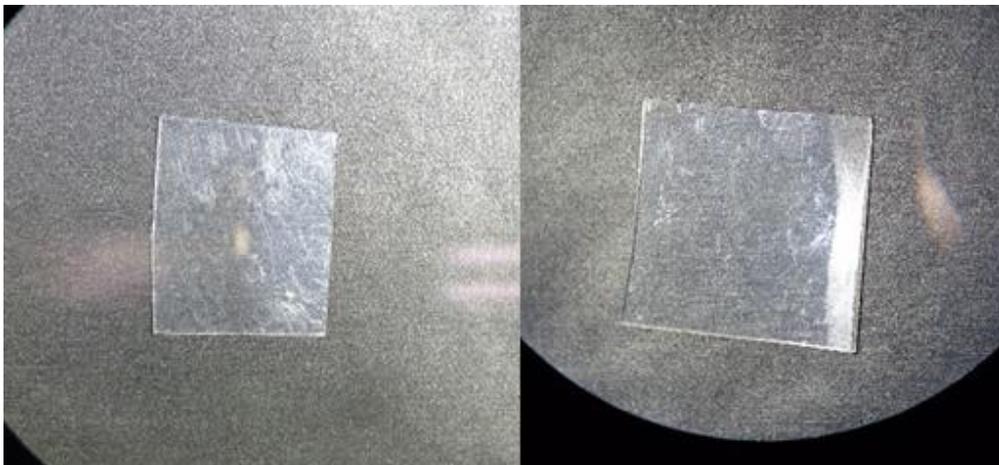


Fig.17 HBA グラフト重合後の PP フィルムの染色結果
反応前 (左) と反応後 (右)

第三章 総括

TBB を用いて低温で MMA を重合することが可能であることが分かった。TBB をモノマーに対し 40 分の 1 の濃度にし、THF 溶媒での均一条件で重合を行なう事で分子量が向上した。水溶媒ではポリマーの分子量が飛躍的に向上するもののオリゴマーの割合が大きくなった。水溶媒では酸素分子以外にも水分子が TBB と反応しラジカルを生成するため、連鎖移動、停止反応が多くなりオリゴマーが増えてしまったと考える。

PP、PE へのメタクリル酸メチルのグラフト重合は、ともに低温で行うことでフィルムへのダメージがなく反応できることが確認できた。IR スペクトルより反応後の PP、反応後の PE の両方に PMMA 由来のカルボニル基の吸収ピークが見られたため、グラフトしたことを確認した。染色結果よりフィルムの表面に PMMA がグラフトしていることが確認でき、ファイバーは延伸して作られるため表面の結晶性が高くなった結果、結晶性の比較的低い断面がよりグラフトしやすいことが分かった。グラフト反応は TBB 由来のラジカルが PP の 3 級炭素を攻撃して、一部安定したラジカルが生成する。そこから重合が開始される、または生成した活性種を持つポリマーが結合することによりグラフトが進行していると考えられる。PE は LDPE を用いたため枝分かれ部分の 3 級炭素にラジカルが生成しグラフトが進行したと考える。

直鎖アルカンおよび 3 級炭素をもつアルカンへのグラフト重合の進行は見られなかった。直鎖アルカンは 3 級炭素を持たないためアルカン上にラジカルが生成しにくく、3 級炭素をもつアルカンは生成したラジカルが高分子体ほど安定できなかつたためと考えられる。

機能性をもつモノマー NIPAAm と HBA どちらも PP へのグラフト重合の進行は見られなかった。NIPAAm はアミド結合由来の活性水素をもつため TBB 由来のラジカルが重合を開始するのを阻害してしまう事が主な原因とされる。またラジカルがイソプロピル基に安定化されてしまうことも挙げられる。HBA は粘度が上昇していることと架橋し易いモノマーであることを踏まえると TBB 由来のラジカルが重合開始剤としてではなく架橋剤として働いていることが考えられる。

第四章 実験の部

4-1. メタクリル酸メチルの単独重合

4-1-1. 溶液重合

MMA は減圧蒸留にて重合禁止剤を取り除き、脱気をした。30 mL ナスフラスコに MMA 10 mmol, 溶媒としてモレキュラーシーブス 4A を用いて脱水したトルエン 1 mL を加え数分攪拌した。ヘキサンで 10% (v/v) に希釈した TBB を 0.2 mL を加え反応させた。23 °C で所定の時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、FT-IR, SEC (PS standard) により解析を行った。

4-1-2. 懸濁重合

30 mL ナスフラスコに MMA 10 mmol, 溶媒として脱イオン水 10 mL を加え数分攪拌した。ヘキサンで 10% (v/v) に希釈した TBB を 0.2 mL を加え反応させた。23 °C で所定の時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、FT-IR, SEC (PS standard) により解析を行った。

4-1-3. 溶液重合 (分子量向上検討)

30 mL ナスフラスコを脱気しアルゴンで満たした後 MMA 10 mmol, 溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.25 mL を加え反応させた。23 °C で 24 時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、FT-IR, SEC (PS standard) により解析を行った。

4-1-4. 懸濁重合 (分子量向上検討)

30 mL ナスフラスコを脱気しアルゴンで満たした後 MMA 1 mmol, 溶媒として脱イオン水 10 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.25 mL を加え反応させた。23 °C で 24 時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、FT-IR, SEC (PS standard) により解析を行った。

4-2. メタクリル酸メチルのポリプロピレンへの低温グラフト重合

30 mL ナスフラスコに PP (フィルム、パウダー、ファイバーのいずれか) を入れ脱気しアルゴンで満たした後 MMA 10 mmol, 溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.25 mL を加え反応させた。23 °C で 24 時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過後、フィルムを取り出し、クロロホルムにてソックスレー抽出を 24 時間行った。その後 FT-IR により解析を行った。フィルム、ファイバーの染色は樹脂用染料 SDN (大阪化製品) を用いた。

4-3. メタクリル酸メチルのポリエチレンへの低温グラフト重合

30 mL ナスフラスコに PE フィルムを入れ脱気しアルゴンで満たした後 MMA 10 mmol, 溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.25 mL を加え反応させた。23 °C で 24 時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過後、フィルムを取り出し、クロロホルムにてソックスレー抽出を 24 時間行った。その後 FT-IR により解析を行った。フィルムの染色は樹脂用染料 SDN (大阪化製品) を用いた。

4-4. メタクリル酸メチルのアルカンへのグラフト重合

30 mL ナスフラスコを脱気しアルゴンで満たした後 MMA 10 mmol, アルカン (ノルマルデカン、イソヘキサン、メチルシクロヘキサンのいずれか) 5 mmol, 溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.25 mL を加え反応させた。23 °C で 24 時間反応させた後、メタノールを加え沈殿物を濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、¹H NMR, ¹³C NMR により解析を行った。

4-5. n-イソプロピルアクリルアミドの PP へのグラフト重合

4-5-1. バルク重合

30 mL ナスフラスコに NIPAAm を 4 mmol、PP フィルムを加え脱気しアルゴンで満たした後 65°C まで加熱しモノマーを溶融させた。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.1 mL を加え反応させた。1 分間反応させた後粘度が上昇したため攪拌が停止した。メタノールを加え開始剤を処理し、熱トルエンにて沈殿し濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、SEC

(PS standard)により解析を行った。フィルムはクロロホルムにてソックスレー抽出を 24 時間行った。その後 FT-IR により解析を行った。フィルムの染色は樹脂用染料 SDN (大阪化製品) を用いた。

4-5-2. 溶液重合

30 mL ナスフラスコに NIPAAm を 4 mmol、PP フィルムを加え脱気しアルゴンで満たした後溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.1 mL または 4 ml を加え反応させた。24 時間反応させた後、メタノールを加え開始剤を処理し、熱トルエンにて沈殿し濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、SEC (PS standard) により解析を行った。フィルムはクロロホルムにてソックスレー抽出を 24 時間行った。その後 FT-IR により解析を行った。フィルムの染色は樹脂用染料 SDN (大阪化製品) を用いた。

4-6. 4-ヒドロキシブチルアクリレートの PP へのグラフト重合

30 mL ナスフラスコに HBA を 4 mmol、PP フィルムを加え脱気しアルゴンで満たした後溶媒として超脱水 THF 3 mL を加え数分攪拌した。1 M TBB ヘキサン溶液を 0.1 mL を加え反応させた。24 時間反応させた後、メタノールを加え開始剤を処理し、熱トルエンにて沈殿し濾過、自然乾燥、真空乾燥を行った。乾燥後の重合体を、SEC (PS standard) により解析を行った。フィルムはクロロホルムにてソックスレー抽出を 24 時間行った。その後 FT-IR により解析を行った。フィルムの染色は樹脂用染料 SDN (大阪化製品) を用いた。

第五章 参考文献

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 125, 3335-3344 (2012)

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 47, 6163-6167 (2009)

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 45, 4394-4400 (2007)

Macromolecules, Vol. 38, 8966-8970 (2005)

Reactive and Functional Polymers, Vol. 122, 167-174 (2018)

Polymer, Vol. 121, 247-255 (2017)

第六章 謝辞

本研究を行うにあたり、指導して下さった杉本隆一教授に心よりお礼申し上げます。適切な助言により、日々の研究を行うことができました。

トリブチルボランを提供していただいた日本アルキルアルミ株式会社様に心よりお礼申し上げます。