

## 含硫黄環状ポリオレフィンの合成と特性

岡 田 隆 志  
山 本 敏 秀  
北 川 貴 裕  
山 川 浩

### Synthesis and Properties of Sulfur-containing Cyclic Polyolefine

Takashi OKADA  
Toshihide YAMAMOTO  
Takahiro KITAGAWA  
Hiroshi YAMAKAWA

In the plastic optical lens industry, thermoplastic resins that possess both high refractive index and high Abbe's number have been actively sought. In an attempt to improve the trade-off relationship between these two characteristics, two novel sulfur-containing cyclic polyolefins, Compound 13a (sulfur content 21 wt%) and Compound 14a (sulfur content 32 wt%) were synthesized through the ring-opening metathesis polymerization and hydrogenation of sulfur-containing norbornene compounds. Compound 13a gave a high refractive index of 1.583 with an Abbe's number as favorable as 49, and showed a high glass-transition temperature and a low water-absorption rate, attributable to its cyclic polyolefin structure. However, Compound 14a gave a refractive index as high as 1.626, but showed poorer thermal resistance than Compound 13a because of the higher carbon-sulfur bond content.

#### 1. はじめに

プラスチック材料は、軽量で成形し易く、一度の射出成形で多数の製品を製造できるという特徴を持っており、レンズ等の光学材料においても無機ガラスに変わってプラスチック材料が多く用いられるようになってきた<sup>1)</sup>。

近年、発展が目覚ましい携帯電話のカメラには多くのプラスチックレンズが使用されている。カメラ用のレンズは、鮮明な画像を得るため低吸水性や低複屈折が求められ、これまでのポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) やポリカーボネート樹脂 (PC) に変わり、シクロオレフィンポリマーやポリエステル樹脂等の新しい熱可塑性樹脂が多く用いられるようになってきた<sup>2-5)</sup>。一方で、携帯電話のカメラ機能は、より高

精細化、軽量小型化の方向に進んでいる。カメラの画素数が増加 (高精細化) すると使用されるレンズ枚数が増加するため、レンズを薄くする必要があり、高屈折率の材料が求められている<sup>6,7)</sup>。

材料の屈折率とアッペ数は、式 (1)、(2) で表される<sup>8)</sup>。式 (1) より、屈折率を高くするには分子屈折 [R] の大きな構造を導入すれば良いが、一方で、式 (2) より屈折率が高くなるとアッペ数が小さくなるのが分かる。高屈折率と高アッペ数を両立させるには、[R] 及び [R]/[V] の値が大きい構造の導入が必要であり、硫黄原子の導入が有効であることが知られている<sup>9,10)</sup>。

$$n = \frac{1 + \sum [R] / V}{1 - \sum [R] / V} \quad (1)$$

(n: 屈折率、[R]: 分子屈折、V: 分子容)

$$V_d = \frac{6n}{(n+2)(n+1)} \times \frac{[R]}{[R]} \quad (2)$$

( $V_d$ : アッペ数,  $n$ : D線の屈折率  
[ $R$ ]: 分子屈折, [ $R$ ]: 分子分散)

また、レンズ材料は、周辺環境に対して安定な光学特性を維持することが求められるため、低吸水性、高ガラス転移温度が重要な要求特性である<sup>11)</sup>。そこで、耐熱性、低吸水性を確保する為、環状ポリオレフィンの基本骨格とし、硫黄原子を骨格中に導入することで高屈折率と高アッペ数を併せ持つ熱可塑性樹脂の開発に着手した。本報告では、含硫黄環状ポリオレフィンの合成と特性について報告する。

## 2. 実験

### [1] 試薬

trans - 1,4 - ジクロロ - 2 - ブテンは、市販品（和光純薬工業）を塩化カルシウム存在下で蒸留精製して用いた。硫化ソーダ（ナガオ株式会社製のフレーク状含水硫化ソーダ）、Ru触媒（アルドリッチ社製）、p - トルエンスルホン酸ヒドラジド（東京化成）、脱水溶媒（和光純薬工業）及びその他の試薬（和光純薬工業）は購入品をそのまま使用した。

### [2] 実験

#### (1) モノマー合成

硫黄を含むノルボルネン誘導体の合成例は少なく、類似化合物の合成例を参考にScheme1、2に示すルートで4種類の含硫黄ノルボルネン化合物を合成した。

2 - チア - 1,2 - ジヒドロ - trans - ジシクロペンタジエン (1a) は、シクロペンタジエン (CPD) と trans - 1,4 - ジクロロ - 2 - ブテン (1,4-DCB) のディールズアルダー反応で得た trans - 2,3 - ビス(クロロメチル) - 5 - ノルボルネン (3) を、相間移動触媒存在

下で硫化ソーダと反応<sup>12)</sup>させトータル収率23%で合成した。また、2 - チア - 1,2 - ジヒドロ - endo - ジシクロペンタジエン (1b) は既報<sup>13)</sup>に従いトータル収率32%で合成した。

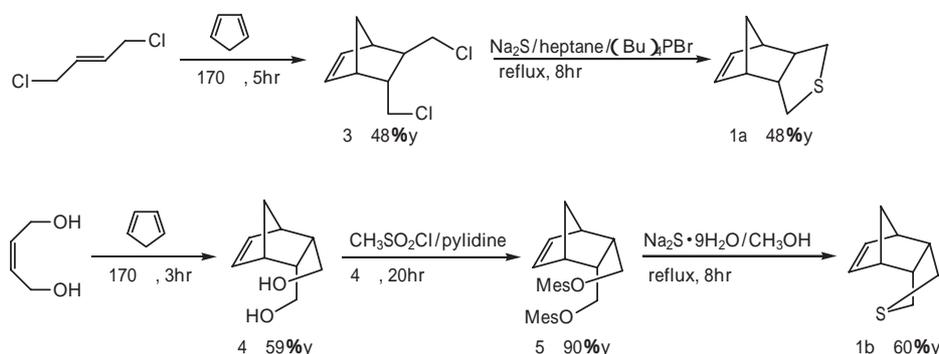
trans - 1,3 - ジチオトリシクロ - [5,4,0,1<sup>6,9</sup>] - ドデセン (2a) は、既報<sup>14)</sup>に従い trans - 2,3 - ビス(メルカプトメチル) - 5 - ノルボルネンを合成した後、アルカリ存在下でジプロモメタンを反応させてトータル収率21%で合成した。また、endo - 1,3 - ジチオトリシクロ - [5,4,0,1<sup>6,9</sup>] - ドデセン (2b) は、既報<sup>15)</sup>に従い合成した4,7 - ジヒドロ - 1,3 - ジチエピン (11) と、CPDをディールズアルダー反応してトータル収率34%で合成した。

#### (2) メタセシス重合

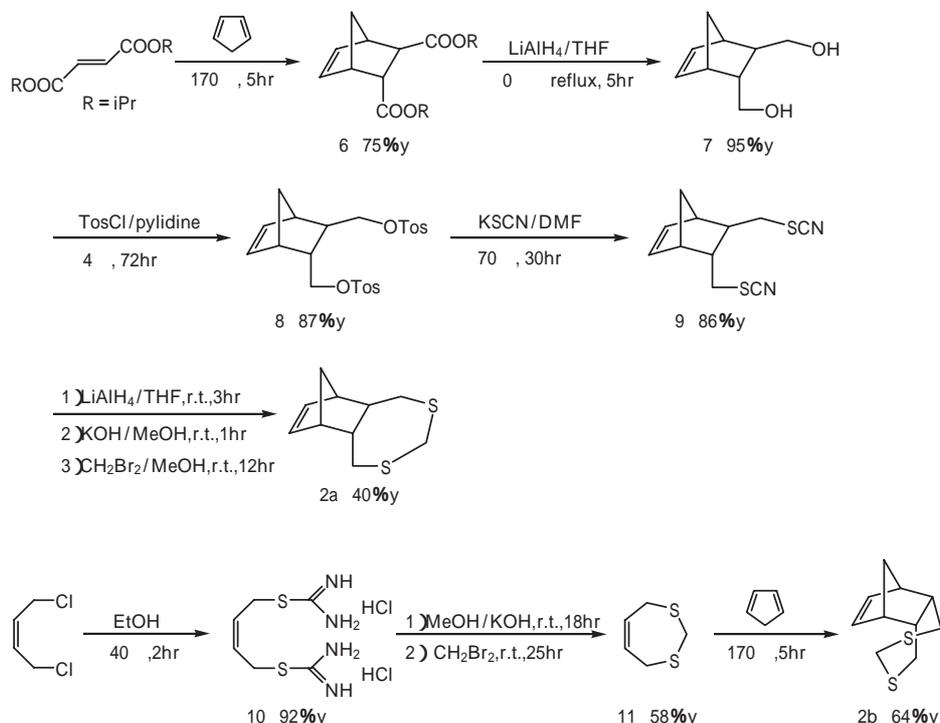
代表的な実験操作を以下に示す。重合操作は、すべて窒素下で行った。乾燥したシュレンク管に所定量の脱水塩化メチレン、モノマー、フェニルビニルスルフィドを入れモノマー溶液を調製した。別の乾燥したシュレンク管に所定量のRu触媒と脱水塩化メチレンを入れ触媒溶液を調製した。この触媒溶液にモノマー溶液をシリンジで投入し重合を開始した。4時間後、重合液をメタノールに注ぎ込みポリマーを析出させ、ろ過した後、真空下、室温で5時間乾燥した。

#### (3) 水素化

乾燥した反応器に、所定量のポリマーとo - ジクロロベンゼンを入れ、室温で攪拌してポリマーを溶解させた。このポリマー溶液に所定量のN, N - ジメチルシクロヘキシルアミンとp - トルエンスルホン酸ヒドラジドを加え、攪拌しながら110 で4時間反応した。反応液は、メタノールに投入しポリマーを析出させた後、ろ過してポリマーを得た。得られたポリマーはクロロホルムに溶解して不溶分をろ過した後、メタノールに投入し精製した。精製したポリマーは、真空下、80 で8時間乾燥した。



Scheme 1 Synthesis of 2-Thia-1,2-dihydro-*trans*-dicyclopentadiene (1a) and 2-Thia-1,2-dihydro-*endo*-dicyclopentadiene (1b)



Scheme 2 Synthesis of *trans*-1,3-dithio-tricyclo-[5,4,0,1<sup>5,8</sup>]-dodecene (2a) and *endo*-1,3-dithio-tricyclo-[5,4,0,1<sup>5,8</sup>]-dodecene (2b)

### [3] 測定

モノマーは<sup>1</sup>H-NMR (日本電子製JNM-GSX-270、溶媒; 重クロロホルム、測定温度; 25 °C) 及びGC-MS (Perkin Elmer製TurboMass/Gold) で確認した。ポリマーは、<sup>1</sup>H-NMR及び元素分析 (CHNはPerkin Elmer製2400、SはイオンクロマトグラフDIONEX製SERIES2000i/SP) で確認した。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフ (東ソー製HLC-8020、カラム; TSK-GEL GMHHR-H、溶媒; クロロホルム、標準; ポリスチレン) で測定した。ガラス転移温度はDSC (セイコー電子工業株式会社製DSC2000)、熱重量減少温度はTG/DTA (SIIナノテクノロジー製TGDTA200) で測定した。吸水率はJIS-K7209に準拠して測定した。線膨張係数はJIS-K7197に準拠して測定した (SIIナノテクノロジー製TMA/SS6100型)。比重はJIS-K7112に準拠して測定した。粘度の周波数分

散はUBM製Rheoge E-4000を用い剪断モードで測定した。光学特性は、ポリマーを180 °Cで熱プレスして厚さ100 μmフィルムを作成して測定した。屈折率、アッペ数はプリズムカップラー (メトリコン社製PC-2010)、全光線透過率はヘーズメーター (日本電色工業株式会社製NDH1000) で測定した。光弾性係数は応力下での複屈折を偏光顕微鏡 (株式会社ニコン製Optiphot2) を用いてSenarmont法<sup>16)</sup>により測定し算出した。

### 3. 結果及び考察

#### (1) メタセシス重合

近年、Fig. 1に示すようなRu系の触媒が開発され、硫黄を含む化合物のメタセシス反応が報告されている<sup>17-23)</sup>。

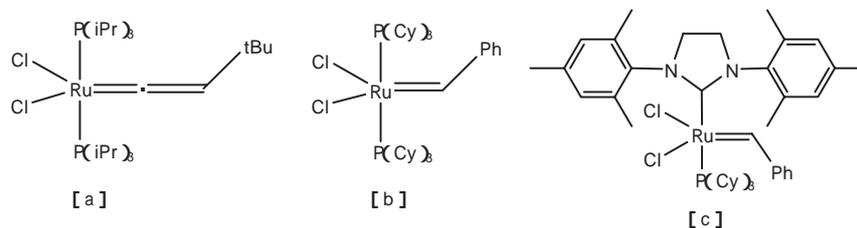
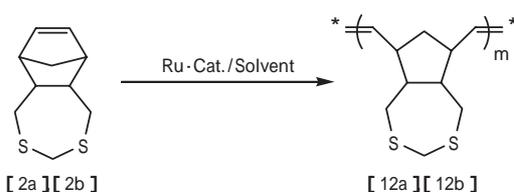
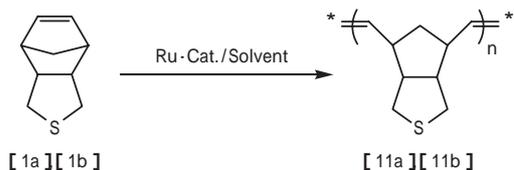


Fig. 1 Chemical structure of Ru catalysts

そこで、Ru系触媒を用いて、2-チア-1,2-ジヒドロジシクロペンタジエン (1a)、(1b) 及び1,3-ジチオトリシクロ-[5,4,0,1<sup>6,9</sup>]-ドデセン (2a)、(2b) の開環メタセシス重合 (ROMP) を行った。

重合結果をTable 1 に示す。



Ru触媒を用いた(1a)の重合では、触媒(a)、(b)は重合活性を示さず (Run1,2)、触媒(c)で重合が進

行し、溶媒に不溶のポリマーが得られた (Run3)。連鎖移動剤にフェニルビニルスルフィドを用いて重合を行ったところ (Run4-6)、モノマー/連鎖移動剤=1/100 (モル比) で溶媒可溶のポリマーが得られた。また、(1a)の重合に対する触媒(c)の活性は高く、(1a)に対して1/10000 (モル比) の触媒量でも重合収率は70%以上であった (Run7,8)。

Run5で得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMR (Fig. 2) 及び元素分析結果 (Table 2) から、このポリマーは(1a)の開環メタセシス重合体 (11a) であることを確認した。

触媒(c)による(1b)の重合では、ポリマー収率は12%と低く、また、得られたポリマーの分子量 (M<sub>n</sub>) も5000程度と低分子量ポリマーであった (Run9)。反応温度を60 に上げることで収率は30%に向上したが分子量 (M<sub>n</sub>) は5000と低かった (Run10)。

Fig. 3 に(1a)と(1b)の転化率の経時変化を示す。

Table 1 Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of sulfur-containing norbornene derivatives (1a) (1b) using Ru catalysis

RUN	M <sup>a</sup>	Cat.	[Ru] [mmol/L]	[M <sup>a</sup> ] [mmol/L]	[CTA <sup>b</sup> ]/[M <sup>a</sup> ] [mol/mol]	Temp. [ ]	Time [hr]	Yield [%]	Mn <sup>c</sup> × 10 <sup>4</sup>	Mw/Mn
1	1a	a	4	100	0	r.t.	72	0	-	-
2	1a	b	2	50	0	r.t.	48	0	-	-
3	1a	c	0.5	500	0	r.t.	4	99	non soluble	-
4	1a	c	0.5	500	1/500	r.t.	4	99	non soluble	-
5	1a	c	0.5	500	1/100	r.t.	4	97	1.9	3.7
6	1a	c	0.5	500	1/20	r.t.	4	92	0.5	1.9
7	1a	c	0.05	500	1/100	r.t.	30	70	2.0	2.5
8	1a	c	0.05	500	1/100	60	4	87	2.2	2.5
9	1b	c	0.5	500	1/100	r.t.	24	12	0.5	2.0
10	1b	c	0.5	500	1/100	60	5	30	0.5	1.8

<sup>a</sup>M ; monomer, <sup>b</sup>CTA ; Charge transfer agent (Phenyl-Vinyl sulfid)

<sup>c</sup>Mn ; Determined by GPC relative to polystyrene standards.

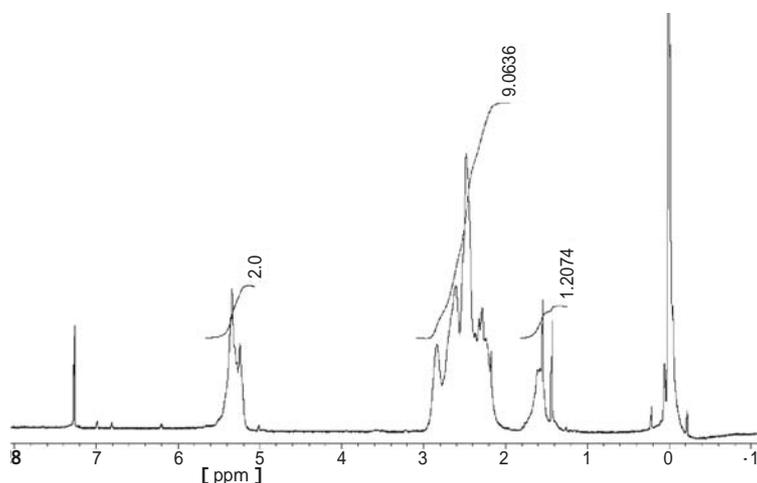


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of sulfur-containing polymer (11a)

Table 2 Result of elemental analysis of polymer (11a) (12a)

polymer		C	H	S
		[ wt% ]	[ wt% ]	[ wt% ]
[ 11a ]	Calculation	71.0	7.9	21.0
	Experiment	70.4	7.5	21.0
[ 12a ]	Calculation	60.6	7.1	32.2
	Experiment	58.7	6.9	34.4

(1b) を用いた場合は、重合開始1時間で触媒活性がなくなっていることが分かる。このことから、(1b)

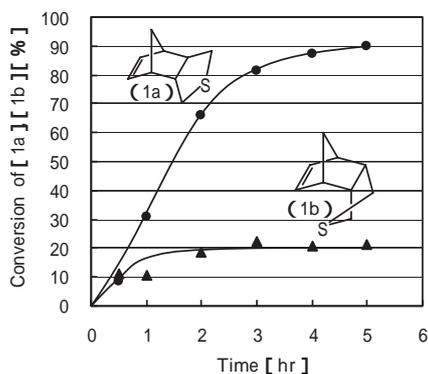


Fig. 3 Time dependence of monomer (1a) (1b) conversion

Table 3 Ring opening metathesis polymerization (ROMP) of sulfur containing norbornene derivatives (2a) (2b) using Ru catalysis

Run	M <sup>a</sup>	Cat.	[ Ru ] [ mmol/L ]	[ M <sup>a</sup> ] [ mmol/L ]	[ CTA <sup>b</sup> ] / [ M <sup>a</sup> ] [ mol/mol ]	Temp. [ ]	Time [ hr ]	Yield [ % ]	Mn <sup>c</sup> × 10 <sup>4</sup>	Mw/Mn
1	2a	c	2	500	0	60	4	52	1.8	1.7
2	2a	c	2	500	1/150	60	4	9	0.7	1.7
3	2b	c	2	500	0	60	4	8	0.6	1.2

<sup>a</sup>M ; monomer, <sup>b</sup>CTA ; Charge transfer agent (Phenyl-Vinyl sulfid)

<sup>c</sup>Mn ; Determined by GPC relative to polystyrene standards.

の重合では、生成したポリマーが触媒を失活させているものと推定した。

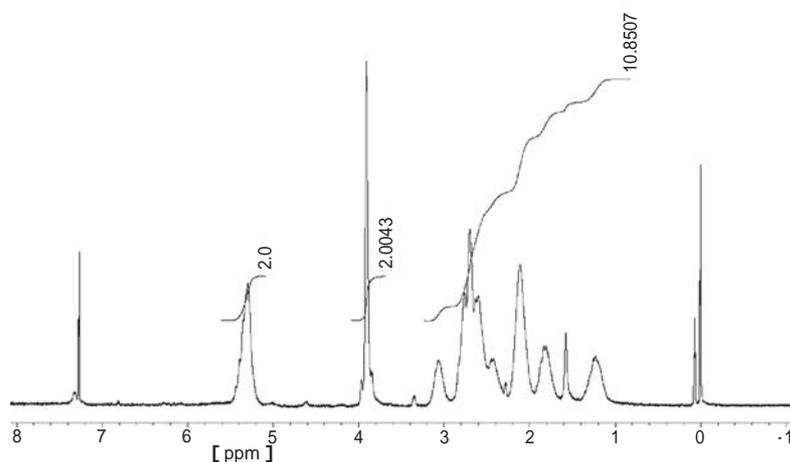
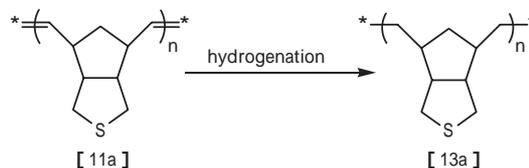
次に、硫黄原子を2つ含んだノルボルネン誘導体である(2a)と(2b)のROMPを触媒(c)で行った。

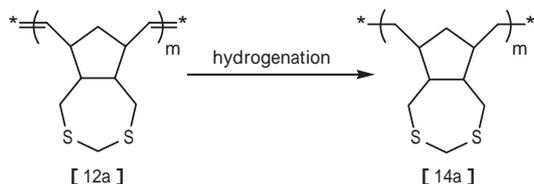
結果をTable 3に示す。

(2a)からは、収率52%で分子量(Mn)18000のポリマーが得られた(Run1)。この重合系に、連鎖移動剤であるフェニルビニルスルフィドを添加すると、分子量の低下と共に重合収率も低下した(Run2)。(2b)は、先の(1b)の場合と同様に重合収率は8%と低く、また、得られたポリマーの分子量(Mn)も6000と低いものであった(Run3)。

Run1で得られたポリマーは、<sup>1</sup>H-NMR (Fig. 4)及び元素分析結果 (Table 2) から、(2a)の開環メタセシス重合体(13a)であることを確認した。

## (2) 水素化

Fig. 4 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of sulfur-containing polymer (12a)



一般的に硫黄原子は、金属に対して強い触媒毒になることが知られているが<sup>24)</sup>、硫黄を含む化合物を貴金属触媒と水素で接触水素還元する例が報告されている<sup>25-29)</sup>。そこで、代表的な水素化触媒であるPdやRu触媒を用いて、水素ガスによる(11a)の水素化を試みた。結果をTable 4に示す。水素ガスによる(11a)の水素化は、触媒の種類、反応温度に関係なく進行しなかった。

ポリマーの水素化法として、p-トルエンスルホン酸ヒドラジド(PTSH)を還元剤に用いる方法が知られている<sup>30, 31)</sup>。そこで、PTSHによる(11a)(12a)の水素化を行った。

結果をTable 5に示す。

(11a)のオレフィン量に対して5当量のPTSHと添加剤として5当量のN,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(DMCA)を加え、o-ジクロロベンゼン(o-DCB)中、110℃で4時間反応を行った。回収したポリマーの<sup>1</sup>H-NMR分析から、オレフィンの96%が水素化されていた(Run1)。また、このポリマーの元素分析結果から、このポリマーが目的の含硫黄環状

ポリオレフィン(13a)であることを確認した(Table 6)。PTSHを用いた(11a)の水素化では、PTSHをオレフィンに対して10当量使用してもオレフィンの転化率は向上せず(Run2)、反応温度や反応濃度を上げるとオレフィン転化率は低下する傾向を示した(Run3,4)。

PTSHによる(12a)の水素化は、12当量のPTSHを用いた場合でもオレフィンの転化率は49%と低く、PTSHを18当量まで増やしたがオレフィン転化率は56%であった(Run2)。反応濃度の影響を調べたところ、濃度を0.5%に下げてもオレフィン転化率は向上しなかったが(Run7)、濃度を1%に上げることで転化率は78%まで向上した(Run8)。オレフィン転化率を上げるため、Run8で得られたポリマーを同条件で3回水素化したところ、オレフィン転化率は97%となった。このポリマーの元素分析を行い目的の含硫黄環状ポリオレフィン(14a)であることを確認した(Table 6)。

## [2] 物 性

Table 7に含硫黄環状ポリオレフィン(13a)(14a)の物性を示す。比較のため、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)及びシクロオレフィンポリマー(COP)の文献値<sup>1, 11, 32)</sup>を合わせて示した。

(13a)は、ガラス転移温度が124℃、1%重量減少

Table 4 Hydrogenation of (11a) and (12a) using Pd or Ru catalysts

Run	Cat.	solvent	H <sub>2</sub> press. [MPa]	Temp. [℃]	Time [hr]	Conv. <sup>a</sup> [%]
1	5%Ru/C	o-DCB	1	220	4	0
2	3%Pd/SiO <sub>2</sub>	o-DCB	1	220	4	0
3	Ru cat.[c]	o-DCB	1	150	4	0
4	RuHCl(CO)(PPH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	o-DCB	1	150	4	0

<sup>a</sup>Conv. ; Determined by <sup>1</sup>H-NMR.

Table 5 Hydrogenation of (11a)(12a) using p-Toluenesulfonylhydrazide

Run	polymer	solvent <sup>a</sup>	conc. [wt%]	PTSH <sup>b</sup> [eq.]	DMCA <sup>c</sup> [mmol/L]	Temp. [℃]	Time [hr]	Conv. <sup>d</sup> [%]
1	[11a]	o-DCB	1.5	5	5	110	4	96
2	[11a]	o-DCB	1.5	10	10	110	4	92
3	[11a]	o-DCB	1.5	5	5	140	4	88
4	[11a]	o-DCB	3	5	5	110	4	78
5	[12b]	TCE	0.8	12	12	110	4	49
6	[12b]	TCE	0.8	18	18	110	4	56
7	[12b]	TCE	0.5	18	18	110	6	59
8	[12b]	TCE	1	18	4	110	6	78

<sup>a</sup>o-DCB ; ortho-dichlorobenzene, TCE ; 1,1,2-trichloroethane

<sup>b</sup>PTSH ; p-Toluenesulfonylhydrazide, <sup>c</sup>DMCA ; N,N-dimethyl-cyclohexylamine

<sup>d</sup>Conv. ; Determined by <sup>1</sup>H-NMR.

Table 6 Result of elemental analysis of hydrogenated polymer (13a) (14a)

polymer		C	H	S
		[ wt% ]	[ wt% ]	[ wt% ]
[ 13a ]	Calculation	70.0	9.1	20.8
	Experiment	70.2	9.1	21.0
[ 14a ]	Calculation	60.0	8.0	32.0
	Experiment	59.6	7.8	32.6

温度が360 と高い熱安定性を有する材料であることが分かった。また、レンズ材料の重要な要求特性である吸水率は0.04%とCOPと同等の低い値を示し、線膨張係数、密度は既存のレンズ材料と同程度であった。光学特性は、屈折率が1.583とPCと同等の高屈折率を示しながら、アッペ数は49とCOPに近い値を示し、光弾性係数はPCの1/5程度と低複屈折性を示した。

(14a) は、ガラス転移温度が127 と高い値を示したが、1%重量減少温度は280 と熱安定性は低かった。一般的に、C-S結合エネルギーは低く熱的に不安定であることが知られていることから、熱安定性の低下はC-S結合の増加が影響しているものと推定される。光学特性は、屈折率1.626、アッペ数41とPCを凌ぐ高屈折率と高アッペ数で、光弾性係数もPCの1/5程度と低複屈折性を示したが、全光線透過率は86%と低いものであった。

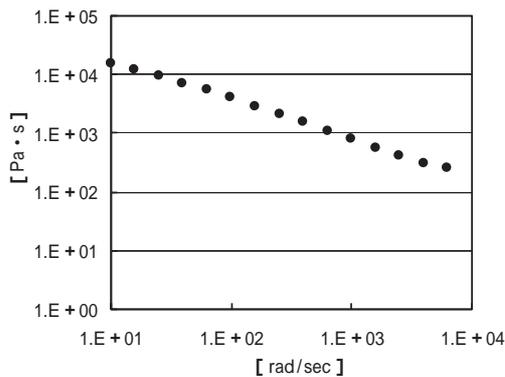


Fig. 5 Angular velocity dependence of fusion viscosity

Fig. 5 に、(13a) の180 での、角速度 に対する溶融粘度の依存性を示した。(13a) の溶融粘度は、角速度が大きくなると急激に小さくなることが分かった。ここで、角速度と剪断速度の間にCox - Merz則が成立すると仮定すると、一般的な射出成形時の剪断速度域 (10<sup>3</sup>以上) では、1000Pa·s以下の低溶融粘度になることが分かった。

4. ま と め

2種類の含硫黄環状ポリオレフィンを合成し、その特性を評価した。環状ポリオレフィン骨格に硫黄原子を導入することで、高屈折率と高アッペ数を両立する材料になることが分かった。硫黄含量が32%のポリマー [14a] は、熱分解温度が低く熱的に不安定であったが、硫黄含量21%のポリマー [13a] は、熱分解温度が高く高剪断領域では、溶融粘度が低くなる特性を有していることが分かった。また、レンズ材料の重要な要求特性である吸水率も低く、射出成形用のプラスチックレンズ材料として期待できる。

5. 参考文献

- 1) 安田、プラスチック成形技術、2002年臨時増刊号、1 (2002)
- 2) 2007年光機能材料・製品市場の全貌、富士経済(株) 発行
- 3) 小原、MATERIAL STAGE、5(8)、23 (2005)
- 4) ポリファイル、2004.9号、38 (2004)
- 5) 川崎、山田、電子材料、2005年7月号、49 (2005)
- 6) 永田、三原、光技術コンタクト、42(9)、482 (2004)
- 7) 大槻、NIKKEI ELECTRONICS、2004.9.13号、79 (2004)

Table 7 The properties of sulfur-containing polyolefine (13a) and (14a)

		[ 13a ]	[ 14a ]	PC <sup>1), 11)</sup>	PMMA <sup>1), 11)</sup>	COP <sup>32)</sup>
Glass transition temperature <i>T<sub>g</sub></i>	[ ]	124	127	147	107	138
1% Weghit loss temperature	[ ]	360	280	-	-	-
Refractiv indices <i>n<sub>D</sub></i>	[ - ]	1.583	1.626	1.586	1.492	1.525
Abbe numder <i>V<sub>D</sub></i>	[ - ]	49	41	31	57	56
Transmittance	[ % ]	89	86	90	93	92
Stress optical coeff. for glassy resime <i>C<sub>g</sub></i>	[ × 10 <sup>-12</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	17	16	75	- 6	7
A coeff. of linear expansion	[ × 10 <sup>-5</sup> cm/cm/ ]	7	no data	6	7	7
Water absorption	[ % ]	0.04	no data	0.2	0.3	<0.01
Density	[ g/cc ]	1.16	no data	1.2	1.19	1.01

- 8) プラスチック・機能性高分子材料辞典、産業調査会編
- 9) 河合、MATERIAL STAGE、2(12)、8 (2003)
- 10) 越智、日本レオロジー学会 高分子加工技術研究会 第57回研究会例会 予稿集、11 (2005)
- 11) 堂、MATERIAL STAGE、5(4)、102 (2005)
- 12) D. Landini, F. Rolla, *Organic Syntheses*, 833
- 13) P. Wilder, Jr., L. A. Feliu-Otero, *J. Org. Chem.*, 30, 2560 (1965)
- 14) J. Houk, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 6825 (1987)
- 15) D. N. Harpp, K. Stelou, B. T. Friedlander, *Organic Preparation and Procedures Int.*, 10(3), 133 (1978)
- 16) 粟屋、高分子素材の偏光顕微鏡入門
- 17) R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, New York, (2003)
- 18) S. K. Armstrong, B. A. Christie, *Tetrahedron Letter*, 37(52), 9373 (1996)
- 19) Y. S. Shon, T. R. Lee, *Tetrahedron Letter*, 38(8), 1283 (1997)
- 20) a) J. E. O'Gara, J. D. Portmess, K. B. Wagener, *Macromolecules*, 26, 2837 (1993),  
b) K. B. Wagener, K. Brzezinska, J. D. Anderson, T. R. Younkin, K. Steppe, W. DeBoer, *Macromolecules*, 30, 7363 (1997)
- 21) H. Katayama, Y. Fukuse, Y. Nobuto, K. Akamatsu, F. Ozawa, *Macromolecules*, 36, 7020 (2003)
- 22) B. R. Stepp, S. T. Nguyen, *Macromolecules*, 37, 8222 (2004)
- 23) M. Zhang, D. L. Flynn, P. R. Hanson, *J. Org. Chem.*, 72, 3194 (2007)
- 24) 村上雄一監修、触媒劣化メカニズムと防止対策、技術情報協会発行
- 25) R. Mazingo, S. A. Harris, D. E. Wolf, C. E. Hoffhine, Jr., N. R. Easton, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 2092 (1945)
- 26) L. Bateman, F. W. Shipley, *J. Chem. Soc.*, 2888 (1958)
- 27) H. S. Broadbent, C. W. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3587 (1959)
- 28) a) C. Bianchini, V. Herrera, M. V. Jimenez, A. Meli, R. Sanchez-Delgado, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 8567 (1995), b) C. Bianchini, A. Meli, S. Moneti, W. Oberhauser, F. Vizza, V. Herrera, A. Fuentes, R. A. Sanchez-Delgado, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 7071 (1999)
- 29) A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Donnadieu, B. Chaudret, *Organometallics*, 22(23), 4803 (2003)
- 30) S. F. Hahn, *J. Poly. Sci. A. Poly. Chem.*, 30, 397 (1992)
- 31) C. P. Radano, O. A. Scherman, N. S. Stutzmann, C. Muller, D. W. Breiby, P. Smith, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12502 (2005)
- 32) 南、機能材料、20(8)、23 (2000)

## 著者

氏名 岡田 隆志  
Takashi OKADA

入社 昭和62年4月1日

所属 四日市研究所  
新規分野  
ファインポリマーグループ  
主任研究員

氏名 山本 敏秀  
Toshihide YAMAMOTO

入社 平成2年4月1日

所属 四日市研究所  
新規分野  
ファインポリマーグループ  
主任研究員

氏名 北川 貴裕  
Takahiro KITAGAWA

入社 平成16年4月1日

所属 四日市研究所  
新規分野  
光学材料グループ  
副主任研究員

氏名 山川 浩  
Hiroshi YAMAKAWA

入社 昭和59年4月2日

所属 ポリマー事業部