

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実績報告書**

本様式の内容は一般に公表されません

研究課題名	植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築
研究機関・部局・職名	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
氏名	上垣外 正己

1. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	127,000,000	127,000,000	0	127,000,000	127,000,000	0	0
間接経費	38,100,000	38,100,000	0	38,100,000	38,100,000	0	0
合計	165,100,000	165,100,000	0	165,100,000	165,100,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	0	57,375,904	31,374,448	27,427,380	116,177,732
旅費	0	2,459,880	1,481,242	2,458,470	6,399,592
謝金・人件費等	0	0	0	0	0
その他	0	1,130,980	1,718,130	1,573,566	4,422,676
直接経費計	0	60,966,764	34,573,820	31,459,416	127,000,000
間接経費計	0	20,447,759	6,420,807	11,231,434	38,100,000
合計	0	81,414,523	40,994,627	42,690,850	165,100,000

4. 主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
高分解能原子間力顕微鏡	(株)アサイラム テクノロジー製 cypher型	1	34,998,600	34,998,600	2011/4/20	名古屋大学
動的粘弾性測定装置	ユービーエム製 Rhegel- E4000HP-DN	1	8,925,000	8,925,000	2011/7/8	名古屋大学
スチール製ヘンチフォート	三進金属鋳業 (株)製 HSHD- 3000D特型	1	3,927,000	3,927,000	2012/12/13	名古屋大学
動的光散乱光度計	大塚電子(株)製 DLS-8000PL	1	12,810,000	12,810,000	2013/2/22	名古屋大学
高速液体クロマトグラフ	日本分光(株)製 LC-2000Plusシ リーズ	1	2,784,600	2,784,600	2013/2/28	名古屋大学
高速液体クロマトグラフ	日本分光(株)製 LC-2000Plus series	2	2,427,600	4,855,200	2014/1/21	名古屋大学
フリース超低温槽	日本フリース(株) 製 CLN-32UW	1	1,312,500	1,312,500	2014/2/7	名古屋大学
HPLC粘度検出器	米国Wyatt Technology社 製 ViscoStar II	1	5,796,000	5,796,000	2014/2/20	名古屋大学

5. 研究成果の概要

本研究では、主に非可食性の植物から大量に採取される多様なビニル化合物群を、石油由来化合物と同じようにオレフィン系、スチレン系、アクリル系に分類し、従来の重合化学の知見を発展させ、その構造に適した精密重合系を開発することで、構造の制御された新しいバイオベースポリマー群を構築した。とくに、植物由来の化合物の特有な骨格と、精密重合による制御された構造を活かすことで、従来の石油由来のポリマーには無い優れた性能や機能を有する高分子の合成を可能とした。現代社会における石油資源の枯渇や地球温暖化などの環境問題の解決に向けた、再生可能資源に基づく循環型社会の構築に貢献すると期待される。

課題番号	GR051
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
研究成果報告書**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名 (下段英語表記)	植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築
	Precision Polymerization of Plant-Derived Monomers for Developments of Novel Bio-Based Polymers
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
	Nagoya University, Graduate School of Engineering, Professor
氏名 (下段英語表記)	上垣外 正己
	Masami Kamigaito

研究成果の概要

(和文): 本研究では、主に非可食性の植物から大量に採取される多様なビニル化合物群を、石油由来化合物と同じようにオレフィン系、スチレン系、アクリル系に分類し、従来の重合化学の知見を発展させ、その構造に適した精密重合系を開発することで、構造の制御された新しいバイオベースポリマー群を構築した。とくに、植物由来の化合物の特有な骨格と、精密重合による制御された構造を活かすことで、従来の石油由来のポリマーには無い優れた性能や機能を有する高分子の合成を可能とした。現代社会における石油資源の枯渇や地球温暖化などの環境問題の解決に向け、再生可能資源に基づくグリーン・イノベーションの推進に大きく寄与すると考えられる。

(英文): This project was directed to the developments of a series of novel well-defined bio-based polymers by designing precision polymerization of various plant-derived vinyl monomers, which can be abundantly obtained from mainly non-edible biomasses and regarded as non-polar olefins, styrenics, and acrylics, based on the accumulated knowledge of polymerization chemistry for the conventional petroleum-derived vinyl monomers. The appropriate use of characteristic plant-derived structures as well as controlled polymer structures has enabled the synthesis of high-performance or functional bio-based polymers, the features of which can rarely be attained by petroleum-derived products. These developments will greatly contribute to green innovations based on the renewable resources toward resolution of environmental issues related to depletion of petroleum resources and global warming.

1. 執行金額 165, 100, 000円
(うち、直接経費 127, 000, 000円、 間接経費 38, 100, 000円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

3. 研究目的

高分子化合物は、プラスチック、繊維、ゴムに加えさまざまな用途に用いられ、現代社会に必要不可欠な物質であるが、その多くは石油資源から得られる有機化合物をモノマーとして重合することにより合成されている。一方、近年、地球温暖化や石油資源の枯渇問題を顧み、再生可能資源に基づく循環型社会の構築が重要視され、植物由来のバイオ燃料やバイオプラスチックの重要性が増している。しかし、石油を原料とする同じ有機化合物に変換してから使われる例も多く、植物由来化合物の特有かつ多様な骨格を利用した機能性材料の研究開発は未だ限られている。

本研究者らは、これまで石油資源から得られる種々のビニル化合物に対して、精密重合系を開発し、合成高分子の分子量、立体構造、モノマー配列の制御を達成し、それに基づく機能性高分子の開発を行ってきた。このような中、植物資源から豊富に得られる有機物の中に、種々のビニル化合物があることに気がついた。また、これらのビニル化合物には、非可食性の植物から採取され、世界総生産量が年間数万トンに及ぶものも存在することがわかった。

そこで、本研究では、多様な植物由来のビニル化合物に適した重合系を設計し、天然由来の特有な骨格を活かした高分子を合成することで、石油由来にはない優れた性質を有するバイオベースポリマーを開発することを目的とした。さらに、精密重合系へと発展させることで、高分子の制御構造による特性も兼ね備えた新規な材料創成へと繋げ、豊富な植物資源に基づくグリーンイノベーションの推進に貢献する研究開発を行うこととした。

4. 研究計画・方法

上記の目的に向け、植物由来モノマーの選択においては、将来的な工業化も見据え、大量に入手可能で、できるだけ非可食のバイオマスから得られるものを対象とした。中でも、(1)β-ピネンやリモネンなどのテルペノイド類、(2)アネトールや桂皮酸誘導体などのフェニルプロパノイド類、(3)可食性のコーンスターチより得られるが大量に生産されているイタコン酸誘導体などを対象とした。これらは、従来の石油由来ビニルモノマーの分類では、それぞれ、(1)非極性オレフィン系、(2)スチレン系、(3)アクリル系とみなされ、従来の知見を活かすことで、適した重合系の開発とポリマー設計を効果的に実現できると考えた。これらに対して、以下の3点を明らかにすることとした。

①多様な植物由来モノマー群の精密重合系の構築

各植物由来モノマーに対して、類似の石油由来モノマーで得られた知見を駆使して、分子量、立体構造、モノマー配列の制御をめざした精密重合系の開発を行う。分子量制御については、汎用性の高い遷移金属触媒リビングラジカル重合やRAFT重合を中心に検討する。また、種々の溶媒中で共重合などを行うことで、配列制御や立体構造制御を検討する。

②植物由来の特有な骨格と制御ポリマー構造に基づく物性の評価

天然由来の特有な骨格を活かし、耐熱性、透明性などの物性に優れたポリマー設計を行い、その構造と性質を種々の解析法により明らかとする。具体的には、生成ポリマーの構造を、種々の分光法により明らかとし、熱特性、力学特性、光学特性などの物性を評価する。

③多重制御ポリマーおよび特殊構造ポリマーへの展開

開発した種々の精密重合系を組み合わせ、分子量、立体構造、モノマー配列などが複数の因子で制御された多重制御ポリマーや、ブロックポリマーなどの特殊構造ポリマーへと展開し、植物由来の機能性高分子材料へと進展させる。

5. 研究成果・波及効果

本研究では、植物由来ビニルモノマーを3つの群(①テルペノイド類(非極性オレフィン系))、②フェニルプロパノイド類(スチレン系)、③イタコン酸誘導体など(アクリル系))に分類し、①精密重合、②物性評価、③特殊構造ポリマーを目的とし研究を進めた。(1)~(3)のいずれの群においても、その構造に適した精密重合系の設計に成功し、天然由来の骨格を活かしたポリマー設計が可能となり、耐熱性などに優れた機能性バイオベースポリマーへと展開し、①~③をほぼ達成した。

このように、植物由来原料をそのまま活かして高分子化し、優れたバイオベースポリマー材料が構築可能であることを示したことは、再生可能資源に基づく材料開発の観点から、グリーン・イノベーションの推進に寄与するものと考えられる。世界的にも、このような一連の植物由来ビニル化合物群に関する包括的な研究は行われておらず、持続可能な社会の発展に今後大きく貢献すると期待している。以下に各モノマー群における具体的な成果を記す。

(1)テルペノイド類(非極性オレフィン系)

(1)-(a)リモネンの配列制御重合(①)および特殊構造ポリマー(③)と物性評価(②)

リモネンは、柑橘類の皮などから採取される最も豊富なテルペンの一つであり、香料や医薬品の原料として工業的に広く利用されている。しかし、非共役オレフィンであるため、ラジカル単独重合性は示さず、その嵩高さから共重合性は低く、有効にポリマー化された例はほとんどなかった。

そこで、石油由来の非共役オレフィンの共重合における知見を活かし、フルオロアルコールを溶媒としてアクリル系モノマーとの共重合に用いることで、リモネンを多く含む共重合体の合成が可能であり、さらに、適切な RAFT 試薬を設計することで、分子量制御が可能となった。

とくに、共重合相手としてマレイミド誘導体を用いると、これまでにない 1:2 の選択的な共重合が定量的に進行し、その重合機構を明らかとした。また、生成ポリマーは、その骨格に起因して高いガラス転移温度をもち、天然由来化合物に基づく光学活性を示した。さらに、水酸基を有するリモネン誘導体などを用いることで、モノマー3 ユニット毎に、1 つ或いは 2 つの水酸基を周期的に有する共重合体の合成に成功し、さらにグラフト鎖を周期的に有する特殊構造ポリマーへと展開した。

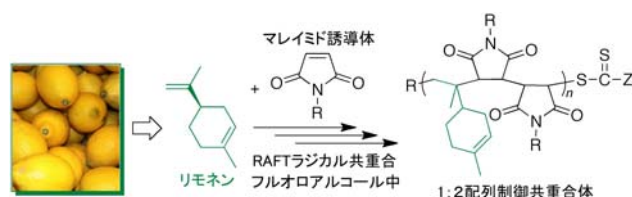


図1. リモネンとマレイミド誘導体の 1:2 配列制御 RAFT ラジカル共重合

(1)-(b) α -ピネンから得られるピノカルボンの開環選択性ラジカル重合(①)および物性評価(②)

α -ピネンは、 β -ピネンと共に、マツの木などから採取されるテレピン油の主成分であり、溶剤や医薬品原料として広く利用されている。しかし、 α -ピネンは三置換オレフィンであるため、重合反応性は非常に低く、ポリマー化された例はなかった。一方、 α -ピネンを光酸化すると、環外二重結合を有する反応性の高い二置換オレフィンであるピノカルボンに変換可能なことに着目した。

そこで、 α -ピネンを光酸化によりピノカルボンへと変換し、ラジカル重合を行うと、定量的にポリマー化が得られ、さらに溶媒としてフルオロアルコールを用いることで、開環重合が優先し、ガラス転移温度の高いポリマー ($T_g > 160^\circ\text{C}$) が得られた。

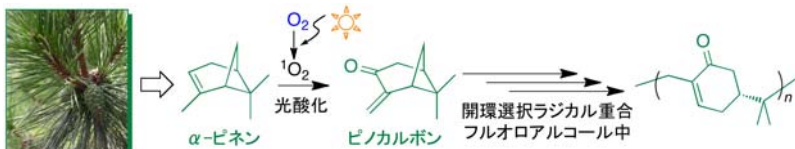


図2. α -ピネンより得られるピノカルボンの開環選択ラジカル重合

(2)フェニルプロパノイド類(スチレン系)

(2)-(a)植物由来 β -メチルスチレン誘導体のリビングラジカル共重合(①)および物性評価(②)

アネオール、イソサフロール、イソオイゲノールなどは、アニスや茴香などの植物から得られる精油の主成分であり、電子供与性の置換基を有する β -メチルスチレン誘導体と見なすことができる。しかし、1,2-二置換ビニルモノマーである β -メチルスチレン誘導体は、ビニル基周りの嵩高さのため、一般に単独重合性は示さず、共重合性も低いことが知られていた。

フルオロアルコールを共重合溶媒とすると、アクリル酸エステルとの共重合性が向上し、交互に近い共重合体を得られ、ガラス転移温度が 100°C を超えるポリマー設計が可能なることを明らかとした。また、適切な RAFT 試薬を設計することで、分子量と末端構造の制御が可能となった。

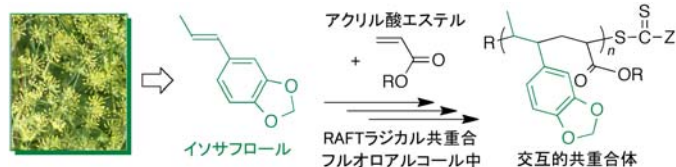


図3. イソサフロールとアクリル酸エステルとのラジカル RAFT 共重合

(2)-(b)アネオールのリビングカチオン重合(①)および特殊構造ポリマー(③)と物性評価(②)

アネオールは上述のように、単独重合性を示さないと考えられていたが、カチオン重合系の設計により単独重合が可能であり、リビングカチオン重合が進行することを初めて見出した。さらに、柔軟な骨格を与えるビニルエーテルと、*p*-メトキシスチレンとアネオールのブロック共重合を行うことで、ABA トリブロック構造から成るバイオベースの熱可塑性エラストマーへと展開した。

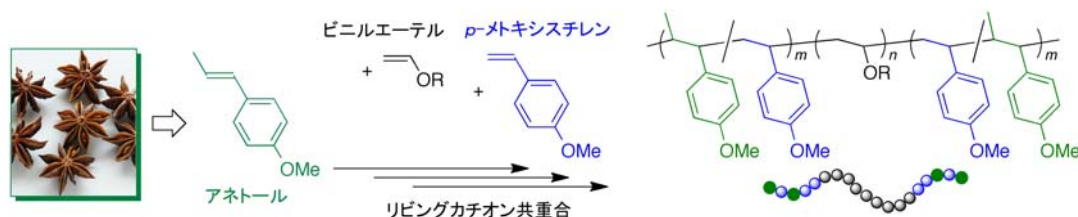


図4. アネオールとビニルエーテルおよび *p*-メトキシスチレンとのリビングカチオン重合による ABA 型トリブロックポリマー

(2)-(c)桂皮酸誘導体のリビングラジカル重合(①)および特殊構造ポリマー(③)と物性評価(②)

桂皮酸は、工業的には主に化学合成されているが、桂皮の精油などに多く含まれる化合物である。桂皮酸エステルは、ビニル基の 1,2 位に、カルボン酸エステルとベンゼン環が結合した化合物であり、アクリル酸エステルとスチレンの構造を併せ持つビニルモノマーと見なすことができるが、1,2-二置換ビニルモノマーであり、単独重合性は示さない。

一方、スチレンやアクリル酸エステルなどとのラジカル共重合は可能であり、桂皮酸誘導体は、スチレン側のラジカルを生長種として位置選択的に重合が進行し、共重合相手により耐熱性や温度応答性を示すポリマーの合成が可能であった。また、遷移金属触媒や RAFT 試薬の設計により、リビングラジカル共重合が進行した。さらに、無水マレイン酸と桂皮酸メチルとの位置選択的な交互共重合を行い、メチル

エステル化することで、1:3 の配列を有するポリ置換メチレンへと変換し、高耐熱性 ($T_g = 192\text{ }^\circ\text{C}$)

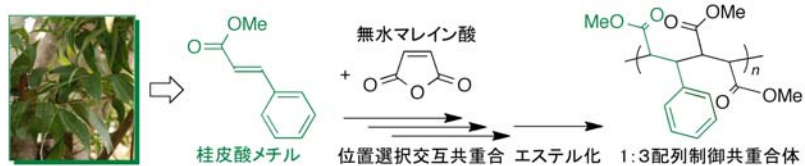


図5. 桂皮酸メチルと無水マレイン酸との位置選択的交互共重合による 1:3 配列制御重合のポリマーが得られた。

(3)イタコン酸誘導体など(アクリル系)

(3)-(a)イタコン酸類のリビングラジカル重合(①)および特殊構造ポリマー(③)と物性評価(②)

イタコン酸は、コーンスターチの微生物発酵などにより工業的に大量生産されており、その骨格から 1,1-二置換のアクリルモノマーとして見なすことができる。イタコン酸誘導体は単独ラジカル重合することが知られていたが、その精密重合についてはほとんど報告されていなかった。

そこで、種々のリビングラジカル重合系を用いて検討を行った結果、とくに RAFT 試薬を設計することで、イタコンイミドやイタコン酸エステルのリビングラジカル重合が可能であった。さらにこれを用いて、ABA 型のトリ

ブロック共重合体を合成し、バイオベースのアクリル系熱可塑性エラストマーへと展開を行った。

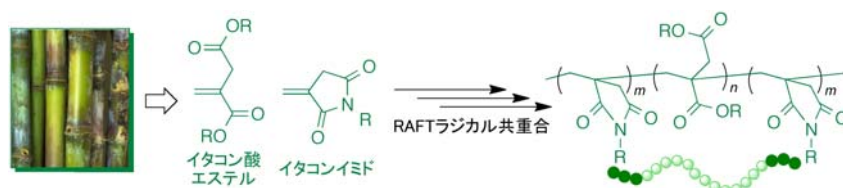


図6. イタコン酸エステルとイタコンイミドの RAFT 重合による ABA 型トリブロックポリマー

(3)-(b)シトラコン酸類のリビングラジカル重合(①)と物性評価(②)

シトラコン酸は、イタコン酸の異性化によって得られる三置換モノマーであり、単独重合性は示さず、共重合の報告例もほとんどなかった。

種々のビニルモノマーとして、スチレン、アクリル酸エステル、酢酸ビニルとのラジカル共重合を検討した結果、いずれのモノマーとも高い共重合性を示すことが明らかとなった。また、生成ポリマーは、ガラス転移温度が $200\text{ }^\circ\text{C}$ を超えるものとなった。さらに、トリチオカーボネート型の RAFT 試薬を用いることで、いずれの共重合においても分子量制御が可能となった。

6. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 9 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 9 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, 1:2-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally Occurring Terpenes with Maleimide Derivatives in Fluorinated Alcohol, <i>J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.</i>, 51, 1774-1785 (2013). http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.26556/full 2) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, Controlled Radical Copolymerization of Naturally-Occurring Terpenes with Acrylic Monomers in Fluorinated Alcohol, <i>KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe</i>, 66 (5), 51-56 (2013). http://www.kgk-rubberpoint.de/texte/anzeigen/4325/Controlled-Radical-Copolymerization-of-Naturally-Occurring-Terpenes-with-Acrylic-Monomers-in-Fluorinated-Alcohol 3) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, Periodically Functionalized and Grafted Copolymers via 1:2-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally Occurring Functional Limonene and Maleimide Derivatives, <i>Macromolecules</i>, 46, 5473-5482 (2013). http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma401021d 4) K. Satoh, D.-H. Lee, K. Nagai, and M. Kamigaito, Precision Synthesis of Bio-Based Acrylic Thermoplastic Elastomer by RAFT Polymerization of Itaconic Acid Derivatives, <i>Macromol. Rapid Commun.</i>, 35, 161-167 (2014). http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.201300638/full 5) Y. Nonoyama, K. Satoh, and M. Kamigaito, Renewable β-Methylstyrenes for Bio-Based Heat-Resistant Styrenic Copolymers: Radical Copolymerization Enhanced by Fluoroalcohol and Controlled/Living Copolymerization by RAFT, <i>Polym. Chem.</i>, 5, 3182-3189 (2014). http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01066j - !divAbstract http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c4py90024c - !divAbstract [Back Cover に採用] 6) K. Satoh, A. Nakahara, K. Mukunoki, H. Sugiyama, H. Saito, and M. Kamigaito, Sustainable Cycloolefin Polymer from Pine Tree Oil for Optoelectronics Material: Living Cationic Polymerization of β-Pinene and Catalytic Hydrogenation for High-Molecular-Weight Hydrogenated Poly(β-pinene), <i>Polym. Chem.</i>, 5, 3222-3230 (2014). http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01320k - !divAbstract http://blogs.rsc.org/py/2014/04/16/paper-of-the-week-sustainable-cycloolefin-polymer-from-pine-tree-oil-for-optoelectronics-material/ [Paper of the Week に選出] 7) 上垣外正己, 佐藤浩太郎, 植物由来ビニルモノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの構築, <i>材料の科学と工学</i>, 50, 20-25 (2013). http://www.mssj.gr.jp/J50.htm 8) 佐藤浩太郎, 上垣外正己, ささまざまな植物由来ビニルモノマーの制御重合, <i>接着の技術誌</i>, 33 (2), 6-10 (2013). https://www.adhesion.or.jp/journal/gijutsushi/ 9) 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 植物由来のビニルモノマーを精密に重合して機能性バイオベースポリマーをつくる, <i>バイオブラジャーナル</i>, (51), 12-17 (2013). http://www.jbpaweb.net/bpj/gpj_backnumber/gpj51.htm <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 79 件</p>	<p>専門家向け 計 74 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) M. Kamigaito, <i>Recent Developments in Precision Control of Radical Polymerization</i>, 2nd International Symposium on Controlled/Living Polymerization (CLP11), Antalya, Turkey, April 12-16, 2011. 2) M. Kamigaito and K. Satoh, Living Cationic and Radical Polymerization for Precision Polymer Synthesis, International Symposium on Ionic Polymerization (IP'11), Akron, USA, July 10-16, 2011, IUPAC.

	<p>3) K. Satoh and M. Kamigaito, Controlled/Living Polymerizations of Naturally-Occurring Terpenes, Establishment of Carbon-Cycle-System with Natural Rubber (ESCANBER) KICK-OFF SYMPOSIUM, Hanoi, Vietnam, August 2-5, 2011.</p> <p>4) M. Kamigaito, K. Satoh, and M. Mizutani, Simultaneous Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization and Step-Growth Radical Polymerization for Monomer Sequence Control, The 242nd National Meeting of the American Chemical Society, Denver, USA, August 28-September 1, 2011, ACS.</p> <p>5) M. Matsuda, K. Satoh, K. Nagai, and M. Kamigaito, AAB-Sequence-Regulated Radical Copolymerization of Naturally-Occurring Limonene with Maleimide: An End-to-End Sequence-Regulated Copolymer, The 242nd National Meeting of the American Chemical Society, Denver, USA, August 28-September 1, 2011, ACS.</p> <p>6) M. Kamigaito, Control of Polymer Structure by Transition Metal Catalyzed Radical Polymerization, 61st Japan Society of Coordination Chemistry, Okayama, Japan, September 17-19, 2011, JSCC.</p> <p>7) K. Satoh and M. Kamigaito, Controlled Radical Polymerization for Precision Polymer Synthesis, 5th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC-5), Shirahama, Japan, September 25-28, 2011.</p> <p>8) K. Satoh and M. Kamigaito, Precision Polymerization of Renewable Vinyl Monomers for Novel Bio-based Polymers, The 3rd International Conference on Biobased Polymers (ICBP2011), Beijing, China, October 18-21, 2011.</p> <p>9) K. Satoh, Y. Nonoyama, S. Saitoh, and M. Kamigaito, Controlled (Co)polymerization of Naturally-Occurring Styrene Derivatives, The 3rd International Conference on Biobased Polymers (ICBP2011), Beijing, China, October 18-21, 2011.</p> <p>10) Y. Terao, K. Satoh, and M. Kamigaito, Controlled/Living Radical Copolymerization of Various Cinnamic Acid Derivatives, The 3rd International Conference on Biobased Polymers (ICBP2011), Beijing, China, October 18-21, 2011.</p> <p>11) D. H. Lee, K. Satoh, and M. Kamigaito, Synthesis of Novel Bio-Based Thermoplastic Elastomer from Itaconic Acid Derivatives, The 3rd International Conference on Biobased Polymers (ICBP2011), Beijing, China, October 18-21, 2011.</p> <p>12) M. Kamigaito, Precision Radical Polymerization for Monomer Sequence Control, Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions, Nagoya, Japan, November 28-30, 2011, Nagoya University.</p> <p>13) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, 1:2 Sequence-Regulated Functional Copolymers from Naturally-Occurring Terpenes and Maleimide Derivatives, Nagoya University Global COE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Functions, Nagoya, Japan, November 28-30, 2011, Nagoya University.</p> <p>14) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization: Monomer Sequence Control and Renewable Vinyl Monomers</i>, Soochow University, Suzhou, China, May 9, 2012.</p> <p>15) M. Kamigaito and K. Satoh, <i>Precision Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers</i>, IUPAC World Polymer Congress, MACRO2012, Blacksburg, USA, June 24-29, 2012.</p> <p>16) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization: Monomer Sequence Control and Renewable Chiral Monomers</i>, The 5th Symposium on Molecular Chirality of Chinese Chemical Society & International Chiral Meeting (5th MCCC & ICM), Zhangjiajie, China, August 1-4, 2012.</p> <p>17) M. Kamigaito and K. Satoh, <i>Controlled Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers</i>, 2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (JTBP '12), Kitakyushu, Japan, September 5-8, 2012.</p> <p>18) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived β-Methylstyrenes</i>, Kyoto International Symposium on Biodegradable and Biobased Polymers (KISBP 2012), Kyoto, Japan, December 9-10, 2012.</p> <p>19) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived β-Methylstyrenes</i>, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, Japan, December 11-14, 2012.</p> <p>20) S. Suzuki, S. Saitoh, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Living Cationic Polymerization and Copolymerization of Plant-Derived β-Methylstyrenes</i>, The Second Campus Asia Symposium,</p>
--	--

	<p>Nanjing, China, March 12, 2013.</p> <p>21) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers for Novel Bio-Based Polymers</i>, 2013 KIST-IMCM International Symposium, Seoul, Korea, May 9-11, 2013.</p> <p>22) M. Kamigaito, <i>Precision Radical Polymerization: Monomer Sequence Control and Renewable Vinyl Monomers</i>, Gordon Research Conference on Polymers, Holyoke, USA, June 9-14, 2013.</p> <p>23) M. Kamigaito and K. Satoh, <i>Precision Radical Polymerization of Renewable Vinyl Monomers</i>, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC-13), Kaohsiung, Taiwan, November 17-22, 2013.</p> <p>24) M. Kamigaito, <i>Precision Radical and Cationic Polymerization of Renewable Vinyl Monomers for Novel Bio-Based Polymers</i>, 2nd BASF Open Research Forum, Shanghai, China, March 13-14, 2014.</p> <p>25) S. Suzuki, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Synthesis of Functional Thermoplastic Elastomer Using Living Cationic Polymerization of Plant-Derived β-Methylstyrene</i>, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji, Japan, September 23-28, 2013.</p> <p>26) H. Miyaji, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Synthesis of Novel Bio-Based Polymer by Ring-Opening Radical Polymerization of Pinocarvone Derived from Naturally-Occurring α-Pinene</i>, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji, Japan, September 23-28, 2013.</p> <p>27) 上垣外正己、精密制御ラジカル重合：多重制御と植物由来モノマーへの展開、第76回高分子若手研究会[関西]、京都市、2011年8月5日、高分子学会関西支部。</p> <p>28) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマー材料の構築、第6回「ナノ粒子／ファイバーの自己組織化を活用した機能性複合材料に関する研究会」、名古屋市、2011年9月16日、科学技術交流財団。</p> <p>29) 上垣外正己、精密ラジカル重合の技術動向、次世代接着材料研究会Part III第7回例会、東京都、2011年11月15日、日本接着学会。</p> <p>30) 佐藤浩太郎、上垣外正己、新規バイオベースポリマー創出に向けた植物由来モノマーの精密重合系の開発、NPO法人近畿バイオインダストリー振興会議バイオマス研究会 第18回研究会、大阪市、2011年7月15日、NPO法人近畿バイオインダストリー振興会議。</p> <p>31) D. H. Lee, K. Nagai, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Synthesis of Novel Bio-Based Thermoplastic Elastomer from Itaconic Acid Derivatives</i>, 第60回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25-27日、高分子学会。</p> <p>32) 寺尾 雄也、永井 寛嗣、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、種々の桂皮酸誘導体の制御ラジカル共重合、第60回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25-27日、高分子学会。</p> <p>33) 松田 将、永井 寛嗣、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、マレイミド誘導体とリモネンの共重合による機能性官能基含有1:2配列制御共重合体の合成、第60回高分子学会年次大会、大阪国際会議場、2011年5月25-27日、高分子学会。</p> <p>34) M. Matsuda, K. Nagai, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Incorporation of Various Functional Groups to the 1:2 Sequence-Regulated Copolymers of Maleimide Derivatives and Naturally-Occurring Limonene</i>, グローバルCOE成果報告会2011、2011年6月15日、名古屋大学。</p> <p>35) 李 東炯、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、イタコン酸誘導体からなる新規バイオベース熱可塑性エラストマーの合成、第137回東海高分子研究会講演会、湯元グリーンホテル、三重郡、2011年9月2-3日、高分子学会東海支部。</p> <p>36) 寺尾 雄也、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、種々の桂皮酸誘導体の制御ラジカル共重合による機能性高分子の開発、第137回東海高分子研究会講演会、湯元グリーンホテル、三重郡、2011年9月2-3日、高分子学会東海支部。</p> <p>37) 寺尾 雄也、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、種々の桂皮酸誘導体の精密制御ラジカル共重合による機能性高分子の開発、第60回高分子討論会、岡山大学、2011年9月28-30日、高分子学会。</p> <p>38) 松田 将、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、マレイミド誘導体とテルペンからなる機能性官能基含有1:2配列制御共重合体、第60回高分子討論会、岡山大学、2011年9月28-30日、高分子学会。</p> <p>39) 李 東炯、佐藤 浩太郎、上垣外 正己、イタコン酸誘導体からなる新規バイオベース熱可塑性エラストマー、第60回高分子討論会、岡山大学、2011年9月28-30日、高分子学会。</p> <p>40) 松田 将、佐藤浩太郎、上垣外正己、テルペンとマレイミド誘導体からなる機能性官能基含有1:2配列制御共重合体の合成、第5回物質科学フロンティアセミナー 新時代の物質創製を目指して—金属、光、生命を操る—、名古屋大学、2011年10月21-22日、名古屋大学。</p> <p>41) 上垣外正己、植物由来ビニルモノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの創製、第</p>
--	---

	<p>4回「バイオマス由来有機材料設計研究会」、名古屋市、2012年4月23日。</p> <p>42) 上垣外正己、植物由来モノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの創製、2012年度繊維学会夏季セミナー、奈良市、2012年8月8日。</p> <p>43) 上垣外正己、精密ラジカル重合：配列制御と植物由来モノマーへの展開、第38回中国四国支部高分子講座、松山市、2012年9月27日。</p> <p>44) 上垣外正己、精密重合の基礎と最近の進歩、関西H&I研究会 第34回研究会、吹田市、2012年10月16日。</p> <p>45) 上垣外正己、精密ラジカル重合の開発と植物由来モノマーへの展開、第21回ポリマー材料フォーラム、北九州市、2012年11月1日。</p> <p>46) 上垣外正己、精密ラジカル重合の動向と接着材料への応用、接着講座マスターコース2013、名古屋市、2013年1月25日。</p> <p>47) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、精密ラジカル共重合による機能性官能基含有1:2配列共重合体の合成、第61回高分子学会年次大会、パシフィック横浜、2012年5月29-31日。</p> <p>48) 町田峻宏、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来シトラコン酸誘導体と種々のビニルモノマーの制御ラジカル共重合、第61回高分子学会年次大会、パシフィック横浜、2012年5月29-31日。</p> <p>49) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、D-Glucal誘導体を用いた精密カチオン重合系の開発、第61回高分子学会年次大会、パシフィック横浜、2012年5月29-31日。</p> <p>50) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、精密ラジカル共重合による機能性官能基含有1:2配列共重合体の合成、第1回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、日本大学、2012年8月23-24日。</p> <p>51) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、D-Glucal誘導体を用いた精密カチオン重合系の開発、第1回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム、日本大学、2012年8月23-24日。</p> <p>52) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来β-メチルステレン類のリビングカチオン重合および共重合、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>53) 町田峻宏、松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来シトラコン酸誘導体の制御ラジカル共重合による新規バイオベースポリマーの開発、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>54) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、リモネン/マレイミド誘導体の共重合による新規1:2周期配列グラフトポリマーの合成、第61回高分子討論会、名古屋工業大学、2012年9月19-21日。</p> <p>55) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来β-メチルステレン類のリビングカチオン重合、第2回CSJ化学フェスタ2012、東京工業大学、2012年10月14-17日。</p> <p>56) 松田将、佐藤浩太郎、上垣外正己、<i>Synthesis of Novel 1:2 Sequenced Graft Polymers by Copolymerization of Limonene and Meleimide Derivatives</i>、グリーン自然科学国際教育研究プログラムIGER Annual Meeting 2012、名古屋大学、2013年1月10日。</p> <p>57) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来アネトールのリビングカチオン重合、日本化学会 第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月22-25日。</p> <p>58) 上垣外正己、精密制御重合の現状と課題、日本ゴム協会2013年年次大会、名古屋市、2013年5月24日。</p> <p>59) 上垣外正己、精密重合におけるモノマー連鎖制御による新規重合体の構築、第62回高分子学会年次大会、京都市、2013年5月29日。</p> <p>60) 上垣外正己、植物由来モノマーの精密重合による新規バイオベースポリマーの開発、「ソフトインターフェースの分子科学」第10回公開シンポジウム、東京都、2013年7月12日。</p> <p>61) 上垣外正己、精密ラジカル重合：連鎖制御と植物由来モノマーへの展開、第328回ゴム技術フォーラム、東京都、2013年10月1日。</p> <p>62) 上垣外正己、精密ラジカル重合：モノマー連鎖制御と植物由来モノマーへの展開、東京工業大学大学院理工学研究科講演会、東京都、2013年11月29日。</p> <p>63) 上垣外正己、精密ラジカル重合：モノマー連鎖制御と植物由来モノマーへの展開、広島大学大学院工学研究科講演会、東広島市、2014年1月9日。</p> <p>64) 大倉久和、佐藤浩太郎、上垣外正己、クロトン酸誘導体の精密制御ラジカル重合系の開発、第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013年5月29-31日。</p> <p>65) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来α-ピネンから誘導されるピノカルボンのラジカル重合、第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013年5月29-31日。</p> <p>66) 鈴木慎也、齋藤翔一、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来アネトールのリビングカチオン重合およびブロック共重合、第62回高分子学会年次大会、京都国際会館、2013年5月29-31日。</p>
--	---

	<p>67) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来アネトールのリビングカチオン重合およびブロック共重合、第2回JACI/GSCシンポジウム、メルパルク大阪、2013年6月6-7日。</p> <p>68) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来 α-ピネンから誘導されるピノカルボンのラジカル重合、第2回JACI/GSCシンポジウム、メルパルク大阪、2013年6月6-7日。</p> <p>69) 大倉久和、佐藤浩太郎、上垣外正己、クロトン酸誘導体の精密制御ラジカル重合系の開発、第2回JACI/GSCシンポジウム、メルパルク大阪、2013年6月6-7日。</p> <p>70) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、α-ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合による新規バイオベースポリマーの合成、第62回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、2013年9月11-13日。</p> <p>71) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来β-メチルスチレン類のリビングカチオン重合を用いた機能性熱可塑性エラストマーの合成、第62回高分子討論会、金沢大学角間キャンパス、2013年9月11-13日。</p> <p>72) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来 β-メチルスチレン類のリビングカチオン共重合による新規バイオベースポリマー、第44回中部化学関係協会支部連合秋季大会、静岡大学浜松キャンパス、2013年11月2-3日。</p> <p>73) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来 α-ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合、第12回産官学接着若手フォーラム、愛知工業大学本山キャンパス、2013年12月6日。</p> <p>74) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来 α-ピネンから誘導されるピノカルボンの開環ラジカル重合、日本化学会第94春季年会、名古屋大学東山キャンパス、2014年3月27-30日。</p> <p>一般向け 計5件</p> <p>1) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、テクノフェア名大2011、名古屋市、2011年9月2日、名古屋大学。</p> <p>2) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、Polymer EXPO 2012(高分子学会設立60周年記念展示会)、横浜市、2012年5月28-30日。</p> <p>3) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、テクノフェア名大2011、名古屋市、2012年8月31日、名古屋大学。</p> <p>4) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、テクノフェア名大2013、名古屋市、2013年9月6日、名古屋大学。</p> <p>5) 上垣外正己、植物由来モノマー群の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築、FIRSTシンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ、ベルサール新宿グランド、2014年2月28日-3月1日。</p>
<p>図書</p> <p>計2件</p>	<p>1) K. Satoh and M. Kamigaito, <i>New Polymerization Methods for Bio-Based Polymers from Renewable Vinyl Monomers</i>, In "<i>Bio-Based Polymers</i>", Y. Kimura, ed., CMC, Japan, 2013, pp. 95-111. ISBN978-4-7813-0271-3.</p> <p>2) 上垣外正己、佐藤浩太郎、植物由来のポリマー材料、太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー(I)—材料・デバイス編—、名古屋大学大学院工学研究科 材料バックキャストテクノロジー研究センター 編、コロナ社、2013, pp. 150-170. ISBN978-4-339-06627-2.</p>
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻上垣外研究室 https://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html</p>

<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) 名古屋大学オープンキャンパス、2011年8月9日、名古屋大学、一般(主に高校生)、高分子に関する一般的説明と本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 2) テクノ・フェア名大 2011、2011年9月2日、名古屋大学、一般、一般講演およびポスター形式において本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 3) Polymer EXPO 2012(高分子学会設立60周年記念展示会)、2012年5月28-30日、パシフィコ横浜、一般無料公開、招待ポスター形式において、本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 4) 豊北ユニバーシティ、2012年7月26日、豊田北高校、「身のまわりの高分子と植物からつくる新しい高分子」と題して、高分子に関する一般説明と本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 5) テクノ・フェア名大 2012、2012年8月31日、名古屋大学、一般無料公開、一般講演およびポスター形式において本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 6) 名古屋大学オープンキャンパス、2013年8月7日、名古屋大学、一般(主に高校生)、10名程度、高分子に関する一般的説明と本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 7) テクノ・フェア名大 2013、2013年9月6日、名古屋大学、一般無料公開、約1000名参加、一般講演およびポスター形式において本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。 8) FIRST シンポジウム「科学技術が拓く2030年」へのシナリオ、2014年3月1日、ベルサール新宿グランド、一般無料公開、ポスター形式において本プロジェクトにおいて得られる植物由来高分子の説明を行った。
<p>新聞・一般雑誌等掲載計2件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) 中部経済新聞、2011年11月1日、4頁、「新しい植物由来ポリマーを作る」 2) 化学工業日報、2013年3月18日、7頁、「真にサステイナブルな材料創成へ」(2013年3月22-25日、立命館大学びわこ・さつキャンパスで開催された日本化学会第93春季年会において、本研究内容も関連する特別企画として「サステイナブル高分子の設計・合成・解析・応用」を企画・開催し、その内容が掲載された。)
<p>その他</p>	

7. その他特記事項

- 1) 本研究に関連して、共同研究者の以下の受賞があった。
 - ・平成24年度高分子学会旭化成賞、佐藤浩太郎准教授
 - ・日本化学会秋季事業-第2回CSJフェスタ2012優秀ポスター賞、鈴木慎也(大学院生)
 - ・Biomacromolecules (ACS) Poster Prize at KISBP2012、鈴木慎也(大学院生)
 - ・第2回JACI/GSCシンポジウムGSCポスター賞、宮治久宜(大学院生)
- 2) 雑誌論文5)は、Polymer Chemistryの特集号"Sustainable polymers: replacing polymers derived from fossil fuels"のBack Coverに採用された。
- 3) 雑誌論文6)は Polymer ChemistryのPaper of the Weekに選出され、Web上で紹介をされた。