

**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)  
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

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. 当該年度の研究目的

平成23年度では、平成22年度に続き $\beta$ -ピネンやリモネンなどのテルペノイド類の共重合に関してさらに詳細な検討を行うことで、これらの共重合機構を明らかとしテルペノイド類のラジカル共重合制御のための概念を確立する。

また、新たなモノマー群として、アネオールや桂皮酸誘導体などのフェニルプロパノイド類に関して、これらを $\beta$ -メチルスチレン骨格を有するモノマーと見なして、ラジカル共重合などを用いることで、これら単独重合することが難しいと考えられてきたモノマーの有効な重合系を見出す。また、共重合におけるモノマー配列や分子量の制御を行う重合方法を確立し、より精密な構造を有する新規 $\beta$ -メチルスチレン系共重合体を構築し、これらの性質を明らかとする。とくに、 $\beta$ -メチルスチレン誘導体に特有の剛直な構造に起因する耐熱性などポリマー物性の向上の可能性を明らかとする。

### 2. 研究の実施状況

柑橘類の皮や松の木などから採取されるリモネンや $\beta$ -ピネンなどのテルペノイド類を、石油から生産される非極性オレフィンと類似の非共役ビニルモノマーとして見なして、アクリル系の極性共役ビニルモノマーとのラジカル共重合を行った。とくに、フッ素化アルコールを溶媒とすることで、植物由来のテルペノイド類が従来より多く含まれたポリマーの合成が可能となった。さらに、リモネンとマレイミドとの共重合においては、1:2の配列を有する共重合体が得られ、リモネンと類似の構造を有するオレフィンや種々のマレイミドを用いることでこの共重合機構を明らかとする研究へと展開した。

また、新たなモノマー群として、アニス、茴香、イランイランなどの植物から得られる、アネオールやイソサフロールなどのフェニルプロパノイド類に関して、これらが $\beta$ -メチルスチレン骨格を有していることに着目し、種々のビニルモノマーとのラジカル共重合を行うことで、ポリマーへと有効に変換することを検討した。これらのモノマーの共重合においても、フッ素化アルコールを溶媒とすることで、植物由来の $\beta$ -メチルスチレン誘導体が従来より多く含まれるポリマーの合成が可能となった。とくに、 $\beta$ -メチルスチレン誘導体が多く含まれることで、その共重合体のガラス転移温度は上昇し、アクリル酸メチルとの共重合体においてもガラス転移温度が100℃以上となり、耐熱性の高いポリマーが植物由来の特徴的な骨格を活かすことで合成可能であることが明らかとなった。また、同様なフェニルプロパノイド類に属するモノマーとして、桂皮などからも得られる桂皮酸誘導体に対しても、種々のビニルモノマーとのラジカル共重合を検討した。

さらに、第三の植物由来ビニルモノマー群としてあげている、糖類の発酵により得られるイタコン酸誘導体に関して、ラジカル重合における制御を検討し、重合制御が可能となることを見出した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計1件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計0件 (掲載済み一査読無し) 計0件 (未掲載一査読有り) 計1件 (1) M. Matsuda, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Controlled Radical Copolymerization of Naturally-Occurring Terpenes with Acrylic Monomers in Fluorinated Alcohol</i>, <i>KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計28件</p>	<p>専門家向け 計27件 (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (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. (14) 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。 (15) 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。 (16) 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。 (17) 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。 (18) D. H. Lee, K. Nagai, K. Satoh, and M. Kamigaito, Synthesis of Novel Bio-Based Thermoplastic Elastomer</p>

様式19 別紙1

	<p>from Itaconic Acid Derivatives, 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>(19) 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>(20) 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>(21) M. Matsuda, K. Nagai, K. Satoh, and M. Kamigaito, Incorporation of Various Functional Groups to the 1:2 Sequence-Regulated Copolymers of Maleimide Derivatives and Naturally-Occurring Limonene, 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>(22) 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>(23) 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>(24) 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>(25) 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>(26) 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>(27) 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>一般向け 計 1 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>図書 計 1 件</p>	<p>(1) K. Satoh and M. Kamigaito, New Polymerization Methods for Bio-Based Polymers from Renewable Vinyl Monomers, In "Bio-Based Polymers", Y. Kimura, ed., CMC, Japan, in press, 17 pages.</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況 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><a href="https://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html">https://chiral.apchem.nagoya-u.ac.jp/~living/index.html</a></p>
<p>国民との科学・技術対話 の実施状況</p>	<p>(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)、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。</p> <p>(2) テクノ・フェア名大 2011、2011年9月2日、名古屋大学、一般、100名程度、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。</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計 1 件</p>	<p>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」</p>
<p>その他</p>	<p>以下の名古屋大学が関与し、一般に配布、或いは一般の書店で購入可能な媒体によって本プロジェクトの概要を説明した。</p> <p>(1) 「化学のチカラ」、日経BPムック、ISBN978-4-901823-72-2、2011年5月25日発行(「高分子合成の反応を制御する: 精密に制御された重合法の開発と植物由来モノマーの精密重合」).</p> <p>(2) Press e 名古屋大学工学研究科情報誌、No. 29、2011年6月発行(「植物由来化合物の精密重合による新規バイオベースポリマーの構築」)</p> <p>(3) 名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー ニュース、No. 32、2012年2月1日発行(「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」)</p>

4. その他特記事項

## 実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されません

## 1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	127,000,000	75,000,000	0	52,000,000	0
間接経費	38,100,000	22,500,000	0	15,600,000	0
合計	165,100,000	97,500,000	0	67,600,000	0

## 2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を 除く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	75,000,000	0	0	75,000,000	60,966,764	14,033,236	0
間接経費	22,500,000	0	0	22,500,000	20,447,759	2,052,241	0
合計	97,500,000	0	0	97,500,000	81,414,523	16,085,477	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	57,375,904	測定機器、合成試薬、ガラス器具
旅費	2,459,880	国外および国内学会での成果発表及び情報収集
謝金・人件費等	0	
その他	1,130,980	測定機器修理費、使用料、維持費
直接経費計	60,966,764	
間接経費計	20,447,759	
合計	81,414,523	

## 4. 当該年度の主な購入物品(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 Rheogel- E4000HP-DN	1	8,925,000	8,925,000	2011/7/8	名古屋大学
				0		