

## 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25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・<br>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25年度では、テルペノイド類に関しては、官能基を有するリモネン誘導体などを用いて、周期的に官能基やグラフト鎖を有する特殊構造ポリマーを構築する。また、松の木から大量に採取されるが、反応性が低く重合例のない $\alpha$ -ピネンを、反応性の高いビニルモノマーへ変換し重合することで、新規なバイオベースポリマーへと導く。フェニルプロパノイド類に関しては、アネトールなどのリビングカチオン重合系を開発し、ブロック共重合体を合成することで、新規なバイオベース熱可塑性エラストマーを構築する。さらにアクリル系モノマーとして、微生物が生産し体内に貯蔵するポリヒドロキシ酪酸から誘導されるクロトン酸誘導体の精密ラジカル重合を検討する。以上により、植物から得られるオレフィン系、スチレン系、アクリル系ビニルモノマーの精密重合系を確立し、新規なバイオベースポリマー群の開発に繋げる。

### 2. 研究の実施状況

種々の植物油から得られアルコール性水酸基を有するペリリルアルコールやカルベオールを用いて、マレイミド誘導体とのラジカル共重合を、フッ素系のアルコール溶媒中で行うことで、連続する3モノマー単位ごとに水酸基を1つ周期的に有する共重合体の合成に成功した。一方、通常のリモネンと、水酸基を有する2-ヒドロキシエチルマレイミドの組み合わせでは、水酸基を2つ周期的に有する共重合体が得られた。また、これらの水酸基を利用して、リビングラジカル重合の開始点を導入したモノマーを用いることで、グラフト鎖を3モノマー単位ごとに1本或いは2本有する特殊構造ポリマーの合成が可能となった。

松脂油の主成分である $\alpha$ -ピネンを光酸化により、反応性の高い二重結合を有するピノカルボンへと変換したところ、高いラジカル重合性を示し、効率的にポリマー化できることを明らかとした。さらに、重合溶媒や温度によって、ピノカルボンの4員環が開環して重合する構造の割合が変化し、主鎖に剛直性のある環状骨格を有する新規バイオベースポリマーが得られることを見出した。

植物から得られる $\beta$ -メチルスチレン類として、アネトールなどのリビングカチオン重合を検討し、スチレン誘導体やビニルエーテルとのリビングカチオン共重合系を開発した。これに基づき、トリブロック共重合体を合成することで、アネトールを剛直性のセグメントとするバイオベース熱可塑性エラストマーへと導いた。

クロトン酸エステルに関しては、嵩高いアルミニウム化合物などのルイス酸存在下でビニルエーテルとのラジカル共重合によりポリマー化することが可能であり、さらに、チオエステルを用いたリビングラジカルRAFT重合系により分子量の制御が可能となることを見出した。

様式19 別紙1

3. 研究発表等

|                        |   |
|------------------------|---|
| <p>雑誌論文<br/>計 7 件</p>  | <p>(掲載済み一査読有り) 計 7 件</p> <p>1) 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>, <b>66</b> (5), 51-56 (2013).<br/><a href="http://www.kgk-rubberpoint.de/texte/anzeigen/4325/Controlled-Radical-Copolymerization-of-Naturally-Occurring-Terpenes-with-Acrylic-Monomers-in-Fluorinated-Alcohol">http://www.kgk-rubberpoint.de/texte/anzeigen/4325/Controlled-Radical-Copolymerization-of-Naturally-Occurring-Terpenes-with-Acrylic-Monomers-in-Fluorinated-Alcohol</a></p> <p>2) 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>, <b>46</b>, 5473-5482 (2013). <a href="http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma401021d">http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma401021d</a></p> <p>3) 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>, <b>35</b>, 161-167 (2014). <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.201300638/full">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.201300638/full</a></p> <p>4) Y. Nonoyama, K. Satoh, and M. Kamigaito, Renewable <math>\beta</math>-Methylstyrenes for Bio-Based Heat-Resistant Styrenic Copolymers: Radical Copolymerization Enhanced by Fluoroalcohol and Controlled/Living Copolymerization by RAFT, <i>Polym. Chem.</i>, <b>5</b>, 3182-3189 (2014).<br/><a href="http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01066j">http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01066j</a> - !divAbstract,<br/><a href="http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c4py90024c">http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c4py90024c</a> - !divAbstract [Back Cover に採用]</p> <p>5) 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 <math>\beta</math>-Pinene and Catalytic Hydrogenation for High-Molecular-Weight Hydrogenated Poly(<math>\beta</math>-pinene), <i>Polym. Chem.</i>, <b>5</b>, 3222-3230 (2014). <a href="http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01320k">http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c3py01320k</a> - !divAbstract<br/><a href="http://blogs.rsc.org/py/2014/04/16/paper-of-the-week-sustainable-cycloolefin-polymer-from-pine-tree-oil-for-optoelectronics-material/">http://blogs.rsc.org/py/2014/04/16/paper-of-the-week-sustainable-cycloolefin-polymer-from-pine-tree-oil-for-optoelectronics-material/</a> [Paper of the Week に選出]</p> <p>6) 佐藤浩太郎, 上垣外正己, 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>, <b>33</b> (2), 6-10 (2013). <a href="https://www.adhesion.or.jp/journal/gijutsushi/">https://www.adhesion.or.jp/journal/gijutsushi/</a></p> <p>7) 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). <a href="http://www.jpaweb.net/bpi/gpi_backnumber/gpi51.htm">http://www.jpaweb.net/bpi/gpi_backnumber/gpi51.htm</a></p> <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<br/>計 25 件</p> | <p>専門家向け 計 23 件</p> <p>1) 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>2) 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>3) 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>4) 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>5) S. Suzuki, K. Satoh, and M. Kamigaito, <i>Synthesis of Functional Thermoplastic Elastomer Using Living Cationic Polymerization of Plant-Derived <math>\beta</math>-Methylstyrene</i>, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji, Japan, September 23-28, 2013.</p> <p>6) 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 <math>\alpha</math>-Pinene</i>, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization 2013, Awaji, Japan, September 23-28, 2013.</p> <p>7) 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, 2013年5月24日.</p> <p>8) 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>9) 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>10) 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>11) 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>   |

様式19 別紙1

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
|                                     | <p>12) 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>13) 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>14) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\alpha</math>-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>15) 鈴木慎也、斉藤翔一、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>16) 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>17) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\alpha</math>-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>18) 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>19) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、<math>\alpha</math>-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>20) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\beta</math>-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>21) 鈴木慎也、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\beta</math>-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>22) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\alpha</math>-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>23) 宮治久宣、佐藤浩太郎、上垣外正己、植物由来<math>\alpha</math>-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2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2013、名古屋市、2013年9月6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、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(1)—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<br/>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<br/>(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<br/><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、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。</p> <p>2) 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。</p> <p>3) 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>  |
| <p>新聞・一般雑誌等掲載</p> <p>計0件</p>        |  |

様式19 別紙1

|     |  |
|-----|--|
| その他 |  |
|-----|--|

4. その他特記事項

- ・本研究に関連して、共同研究者の宮治久宜(大学院生)が第2回 JACI/GSC シンポジウムにて GSC ポスター賞を受賞した。
- ・雑誌論文 4)は、Polymer Chemistry の特集号"Sustainable polymers: replacing polymers derived from fossil fuels"の Back Cover に採用された。<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/py/c4py90024c-!divAbstract>
- ・雑誌論文 5)は Polymer Chemistry の Paper of the Week に選出され、Web 上で紹介をされた。  
<http://blogs.rsc.org/py/2014/04/16/paper-of-the-week-sustainable-cycloolefin-polymer-from-pine-tree-oil-for-optoelectronics-material/>

## 実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

## 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<br>(前年度迄の<br>累計) | ③当該年度受<br>領額 | ④(=①-②-<br>③)未受領額 | 既返還額(前<br>年度迄の累<br>計) |
|------|-------------|------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| 直接経費 | 127,000,000 | 101,000,000            | 26,000,000   | 0                 | 0                     |
| 間接経費 | 38,100,000  | 30,300,000             | 7,800,000    | 0                 | 0                     |
| 合計   | 165,100,000 | 131,300,000            | 33,800,000   | 0                 | 0                     |

## 2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

|      | ①前年度未執<br>行額 | ②当該年度受<br>領額 | ③当該年度受<br>取利息等額<br>(未収利息を除<br>く) | ④(=①+②+<br>③)当該年度<br>合計収入 | ⑤当該年度執<br>行額 | ⑥(=④-⑤)<br>当該年度未執<br>行額 | 当該年度返還<br>額 |
|------|--------------|--------------|----------------------------------|---------------------------|--------------|-------------------------|-------------|
| 直接経費 | 5,459,416    | 26,000,000   | 0                                | 31,459,416                | 31,459,416   | 0                       | 0           |
| 間接経費 | 3,431,434    | 7,800,000    | 0                                | 11,231,434                | 11,231,434   | 0                       | 0           |
| 合計   | 8,890,850    | 33,800,000   | 0                                | 42,690,850                | 42,690,850   | 0                       | 0           |

## 3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

|         | 金額         | 備考                    |
|---------|------------|-----------------------|
| 物品費     | 27,427,380 | 測定機器、実験装置、合成試薬、ガラス器具  |
| 旅費      | 2,458,470  | 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     | 1,573,566  | 測定機器修理費、使用料、学会参加費     |
| 直接経費計   | 31,459,416 |                       |
| 間接経費計   | 11,231,434 |                       |
| 合計      | 42,690,850 |                       |

## 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<br>等                            | 数量 | 単価<br>(単位:円) | 金額<br>(単位:円) | 納入<br>年月日 | 設置研究機関<br>名 |
|-------------|---|----|--------------|--------------|-----------|-------------|
| 高速液体クロマトグラフ | 日本分光(株)製<br>LC-2000Plus<br>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<br>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<br>Technology社製<br>ViscoStar II | 1  | 5,796,000    | 5,796,000    | 2014/2/20 | 名古屋大学       |