

最先端・次世代研究開発支援プログラム
事後評価書

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

【研究目的】

本研究では、ビニル基を有する多様な植物由来化合物をモノマーとして用い、これらの精密重合を開発することで、植物由来の特有な構造のみならず、精密重合による制御構造を併せもつポリマーへと変換し、優れた性能や機能を有する新規バイオベースポリマー材料を構築する。

とくにモノマーは、大量に入手可能で、できる限り非可食バイオマスから得られるものを対象とする。中でも、(a) β -ピネンやリモネンなどのテルペノイド類、(b)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、(c)コーンスターチの微生物発酵に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する（図1）。これら3つの群は、ビニル基周りの構造に基づいて従来の石油由来モノマーと同じように分類すると、それぞれ非極性オレフィン系、スチレン系、アクリル系とみなされ、その重合法開発およびポリマー設計において従来の知見も活かすことで、新たな植物由来バイオベースポリマーへと導くことが期待できる。とくに重合法に関しては、一般に広く用いられているラジカル重合を中心に検討し、さらに本研究者が携わってきた精密制御ラジカル重合へと展開することで、工業的にも有利な重合法による機能性の新規バイオベースポリマー群を創出する。具体的には、以上の3つのモノマー群に対してそれぞれ、以下の点を明らかとする。

(1)多様な植物由来モノマー群の精密重合系の構築 主にラジカル重合を用いて、リビング重合、立体特異性重合、配列制御重合系を開発し、分子量、立体構造、モノマー配列が制御された多様な新規バイオベースポリマーを構築する。

(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 これらのモノマーの多くは、天然物由来の複雑な環状骨格や光学活性などを有しているため、種々の解析法により生成ポリマーの構造を明らかにすると共に、その構造からポリマーに期待される熱的性質や光学的性質などの物性評価を行う。とくに、耐熱性、透明性など植物由来化合物に特有な分子骨格を活かした材料設計を行い、多様な植物由来資源に基づく新規ポリマーの性質を明らかとする。

(3)多重制御ポリマーおよび特殊構造ポリマーへの展開 開発したさまざまな精密重合系を用いて、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、星型ポリマーなどの特殊構造ポリマーへと展開する。それぞれの植物由来モノマーに固有な性質である剛直性と柔軟性、疎水性と親水性などと、ポリマーの各制御構造に基づく性質を組み合わせることで、より高度な

植物由来の機能性高分子材料の開発へと進展させる。

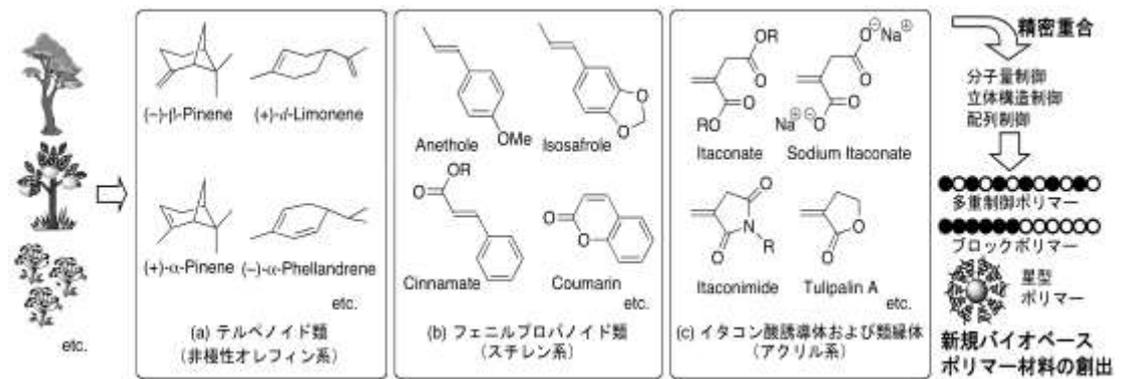


図 1. 植物由来モノマーの分類と精密重合系の開発および新規バイオベースポリマーの構築

【総合評価】	
	特に優れた成果が得られている
○	優れた成果が得られている
	一定の成果が得られている
	十分な成果が得られていない

【所見】	
① 総合所見	
<p>植物由来の再生可能資源ビニルモノマーをその構造に基づき、非極性オレフィン系、スチレン系、アクリル系の3つの化合物群に分類し、それぞれについて目的(1)多様な植物由来モノマー群の精密重合系の構築、(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、(3)多重制御ポリマーおよび特殊構造ポリマーへの展開、について検討した。</p> <p>ビニル基周りの構造により分類した3つの植物由来モノマー群に対して、それぞれのモノマーの構造を活かした重合系を見出し、その精密重合系を設計・達成し、植物由来の構造と精密制御構造に基づく物性評価を行い、さらに特殊構造ポリマーへと展開した。いずれの群においても、研究上残された課題はない。</p> <p>重合化学の観点からは、これまで重合することが困難と考えられていた複雑な骨格を有するビニル化合物を効果的に重合する方法を見出すと共に、さらに配列制御重合やリビングラジカル重合を開発したことで、高分子合成の基礎的な研究分野の進展に寄与した。さらに、ポリマーの構造制御が容易にできることから、従来にない性質や機能を有する高分子材料の創製が期待でき、材料分野の進展に寄与できる。複雑な骨格を有するビニル化合物の重合に成功しており、高分子重合分野の今後の進展に寄与する成果である。また、高分子材料の分野では、新規バイオベースポリマーの開発が達成できており、将来の材料開発分野への貢献が期待できる。</p> <p>本研究課題で非可食植物に存在する豊富な植物由来のビニル化合物の精密重合が可能となったこと、またこれらビニル化合物の重合により高耐熱性のポリマーが得られることや特殊構造ポリマーが熱可塑性エラストマーとしての性質を示すなど、新しいバイオベースポリマーの創出につながる。バイオベースポリマーの創出により石油</p>	

をベースにしたポリマーからの脱却が図れるため、社会的にも経済的課題の解決が見込める。

高分子材料化学の観点からは、ポリマー化できるビニル化合物の構造範囲が広がり、その構造に起因した、これまでにない物性や機能を有するポリマーの合成が可能となり、新たなポリマー材料の創出に波及効果をもたらすと期待される。

植物由来、特に非可食性植物由来の原料を用いたバイオベースポリマーの開発は、社会的ニーズが非常に高いテーマであり、本研究成果は社会的課題・グリーン・イノベーションへの貢献が大きいと見込まれる。

本研究により、豊富な植物由来ビニル化合物の多くが、重合系の設計により重合および精密重合が可能となり、新たなバイオベースポリマーの創出につながると思われる。またこれらビニル化合物は、非可食植物から得られるものが多く、既に工業化されているトウモロコシやサトウキビを原料とする重縮合系のポリマーとは物質的にも社会的にも状況が異なる。今後、新しい高分子材料設計および食糧問題の観点からも、持続可能型の社会の発展に貢献すると期待される。

研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は、適切であった。

インパクトファクターの高い学術雑誌に論文を数多く発表した。知的財産権の獲得も積極的であった。新聞・一般雑誌等への掲載もある。

国民との科学技術対話が適切に実施された。一般公開の「テクノ・フェア名大」や「名古屋大学オープンキャンパス」で、あるいは学会の一般公開展示会などで研究紹介した。高校から所属機関に依頼された授業も活用した。

② 目的の達成状況

・ 所期の目的が

(全て達成された ・ 一部達成された ・ 達成されなかった)

本研究では、植物由来の再生可能資源ビニルモノマーをその構造に基づき、

(a) β -ピネンやリモネンなどのテルペノイド類 (非極性オレフィン系)

(b) 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 (スチレン系)

(c) イタコン酸誘導体などのエステル系化合物 (アクリル系)

の3つの化合物群に分類し、それぞれについて以下の目的(1)から(3)の研究を進めた。

(1) 多様な植物由来モノマー群の精密重合系の構築

(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

(3) 多重制御ポリマーおよび特殊構造ポリマーへの展開

以下にそれぞれの達成状況を記す。

(a)テルペノイド類 (非極性オレフィン系) : 以下のように、テルペノイド類に関しては、モノマーの範囲が拡充し、物性に優れたポリマーと種々の特殊構造ポリマーの合成ができ、所期の目的以上にその目的は達成された。

(1)精密重合 リモネンおよび β -ピネンに、マレイミド誘導体を組み合わせ、1:2モノマー配列制御重合を確立し、リビングラジカル共重合へ展開した。 α -ピネンは、その構造に起因して直接重合することは困難であったが、光酸化によりピノカルボンへ変換し、このラジカル開環選択性重合を初めて見出し、さらにリビングラジカル重

合を達成した。

(2)物性評価 リモネンおよび β -ピネンとマレイミド誘導体から成る 1:2 配列制御ポリマーは、高い耐熱性と不斉炭素による光学活性を示した。さらに、ポリ(ピノカルボン)は、開環選択性を上げることで非常に高い耐熱性 ($T_g \geq 160$ °C) を示した。

(3)特殊構造ポリマー リモネン誘導体の 1:2 の配列で官能基やグラフト鎖を周期的に有するポリマーを合成した。

(b)フェニルプロパノイド類 (スチレン系) : 以下のように、この系の精密重合を達成し、物性評価を行い、特殊構造ポリマーへと展開し、所期の目的を達成した。

(1)精密重合 アネトールおよびイソサフロールとアクリル酸エステルとの共重合で植物由来成分が 50 mol% (60 wt%) まで含まれた共重合体を合成し、リビングラジカル共重合へと発展させた。アネトールの単独リビングカチオン重合系も見出した。種々の桂皮酸誘導体およびクマリンの位置選択性ラジカル重合を見出し、さらにリビングラジカル共重合を可能とした。とくに無水マレイン酸と共重合することで、1:3 の配列を有するポリ置換メチレンの合成に成功した。

(2)物性評価 アネトールおよびイソサフロールとアクリル酸エステルの共重合体が、高い耐熱性 ($T_g = 120$ °C) を有することを見出した。さらに、1:3 配列制御ポリ置換メチレンは、非常に高い耐熱性 ($T_g = 192$ °C) を有していた。

(3)特殊構造ポリマー アネトールのリビングカチオン重合を用いて、ビニルエーテルとの ABA 型トリブロック共重合体を合成し、ゴム状領域の広いバイオベース熱可塑性エラストマーへと導いた。

(c)イタコン酸誘導体などのエステル系化合物 (アクリル系) : 以下のように、アクリル系モノマーに関して、若干の計画変更を行ったが、シトラコン酸などへ展開することで、より一連の流れに則した研究となり、所期の目的を達成した。

(1)精密重合 イタコン酸ジエステル、イタコンイミドの単独リビングラジカル重合を、RAFT 試薬の設計により達成した。イタコン酸の異性化により容易に得られるシトラコンイミドが、汎用ビニルモノマーと高いラジカル共重合性を有し、そのリビングラジカル共重合系を見出した。クロトン酸エステルの精密ラジカル共重合も見出した。

(2)物性評価 イタコン酸をベースにして、アルキル基と環状骨格の導入により、ガラス転移温度が低いもの ($T_g = -30$ °C) から高いもの ($T_g = 240$ °C) まで作り分けた。さらに、シトラコンイミドと β -ピネンの共重合で得られた全植物由来共重合体は、高い耐熱性 ($T_g = 180$ °C) を示した。

(3)特殊構造ポリマー イタコン酸ジブチルとイタコンイミドの ABA 型トリブロック共重合体を合成し、粘弾性、DSC、AFM 測定よりマイクロ相分離構造を確認し、新規な全植物由来アクリル系熱可塑性エラストマーへと展開した。

上述したように、ビニル基周りの構造により分類した 3 つの植物由来モノマー群に対して、それぞれのモノマーの構造を活かした重合系を見出し、その精密重合系を設計・達成し、植物由来の構造と精密制御構造に基づく物性評価を行い、さらに特殊構造ポリマーへと展開した。

いずれの群においても、研究上残されている課題はない。

③ 研究の成果

・これまでの研究成果により判明した事実や開発した技術等に先進性・優位性が
(■ある ・ □ない)

・ブレイクスルーと呼べるような特筆すべき研究成果が
(■創出された ・ □創出されなかった)

・当初の目的の他に得られた成果が (■ある ・ □ない)

・本研究で得られた研究成果の先進性・革新性・優位性はある。
従来重合が難しいと考えられていた植物由来のビニル系モノマーを上記 3 種類の化合物群に分けて研究を進め、リビングラジカル重合技術やリビングカチオン重合技術を用いることにより 1 : 2 モノマー配列制御重合や分子量が制御できること示し、植物由来のモノマーをベースにした精密構造制御ポリマー合成が可能となったこと、さらに精密構造制御されたポリマーが高耐熱性を有するなど、これまでにない物性や機能を有する高分子材料創製につながることを示しており、先進性・優位性があると認められる。

各種の植物由来モノマーを原料とし、高度な精密重合技術を用いて、高耐熱性及び光学活性を有するバイオベースポリマーを開発できた。この研究成果は、従来技術に比較し、非可食バイオマス利用の観点から先進性・優位性が高い。

従来比較的着目されることの少なかった種類の化合物にまで対象を広げ、植物由来再生可能資源の活用の道を新たに広げている。特に、テルペノイド類やフェニルプロパノイド類は豊富な資源で直接利用可能であるにも関わらず、これまで注目されなかった資源であり、本プロジェクトの成果による波及効果が大きいと考えられる。

・本研究で得られた研究成果で特筆すべきものはある。

植物由来のビニル系モノマー群は単独重合反応性が低いモノマーに分類されるが、コモノマーを適切に選択して共重合を行うことや、共重合体中にそれら植物由来のモノマー単位を多く取り込むことに成功している。また、生成する共重合体中におけるモノマー単位を 1 : 2 や 1 : 3 に配列させることにより、高耐熱性高分子材料となりうることを見出しており、植物由来のビニル系モノマー群の材料への応用の可能性が示された。特筆すべき成果である。

当初研究対象になかった α -ピネンが、光酸化反応によりピノカルボンに定量的に変換可能であること、更にこの化合物の重合の検討を行い開環重合して高耐熱性ポリマーになる可能性を見出している。植物から多量に採取される α -ピネンの有効利用の可能性が期待でき、バイオベースポリマー分野でブレイクスルーとなる研究成果である。

アネトールは単独重合しないとされていたが、重合系の設計により、単独リビングカチオン重合が可能なることを初めて見出した。さらに、特殊構造ポリマーとして、ビニルエーテルとの ABA 型のトリブロック共重合体を合成し、熱可塑性エラストマーとなることを見出した。

植物から大量に採取されるリモネンは、重合させることが困難であったが、定量的に重合し、これまでにない 1:2 のモノマー配列制御重合を達成し、高耐熱性で光学活性なバイオベースポリマーを開発した。さらに、これを用いて 1:2 で官能基が配列した特殊構造ポリマーへと展開した。非可食で豊富なバイオマスの利用、これまでにない精密構造制御ポリマーの合成の観点から、先進性・優位性が高い。

立体障害のため重合性が低かった植物由来の β -メチルスチレン類を重量比で60%以上含んだ共重合体が、ラジカル共重合で合成可能なことを見出した。またカチオン重合では、これまで報告例のない β -メチルスチレン類の単独リビングカチオン重合を達成し、優れた熱物性を有するバイオベーススチレン系ポリマーを開発した。重合系の設計により、これまで困難とされてきたことを達成し、先進性に優れた成果である。

④ 研究成果の効果

・研究成果は、関連する研究分野への波及効果が

(見込まれる ・ 見込まれない)

・社会的・経済的な課題の解決への波及効果が

(見込まれる ・ 見込まれない)

・本研究の成果は、関連する研究分野の進展に寄与が見込まれる。

これまで重合することが困難と考えられていた複雑な骨格を有するビニル化合物を効果的に重合する方法を見出すと共に、さらに配列制御重合やリビングラジカル重合を開発したことで、高分子合成の基礎的な研究分野の進展に寄与した。

リビング重合法（ラジカル及びカチオン）により、複雑な構造の化合物を配列制御重合できることは、高分子合成の基礎的研究に大きく寄与する成果である。更に、ポリマーの構造制御が容易にできることから、従来にない性質や機能を有する高分子材料の創製が期待でき、材料分野の進展に寄与できる。

本研究課題で非可食植物に存在する豊富な植物由来のビニル化合物の精密重合が可能となったこと、またこれらビニル化合物の重合により高耐熱性のポリマーが得られることや特殊構造ポリマーが熱可塑性エラストマーとしての性質を示すなど、新しいバイオベースポリマーの創出につながる。バイオベースポリマーの創出により石油をベースにしたポリマーからの脱却が図れるため、社会的にも経済的課題の解決が見込める。

複雑な骨格を有するビニル化合物の重合に成功しており、高分子重合分野の今後の進展に寄与する成果である。また、高分子材料の分野では、新規バイオベースポリマーの開発が達成できており、将来の材料開発分野への貢献が期待できる。

高分子材料化学の観点からは、ポリマー化できるビニル化合物の構造範囲が広がり、その構造に起因した、これまでにない物性や機能を有するポリマーの合成が可能となり、新たなポリマー材料の創出に波及効果をもたらすと期待される。

・本研究の成果は、グリーン・イノベーションへの貢献が見込まれる。

植物由来、特に非可食性植物由来の原料を用いたバイオベースポリマーの開発は、社会的ニーズが非常に大きいテーマであり、本研究成果は社会的課題・グリーン・イノベーションへの貢献が大きいと見込まれる。

本研究により、豊富な植物由来ビニル化合物の多くが、重合系の設計により重合および精密重合が可能となり、新たなバイオベースポリマーの創出につながる。またこれらビニル化合物は、非可食植物から得られるものが多く、既に工業化されているトウモロコシやサトウキビを原料とする重縮合系のポリマーとは物質的にも社会的にも状況が異なる。今後、新しい高分子材料設計および食糧問題の観点からも、持続可能な型の社会の発展に貢献すると期待される。

⑤ 研究実施マネジメントの状況

・適切なマネジメントが（行われた ・ 行われなかった）

・ 研究目的達成に向けての研究計画の適切性、研究実施体制の適切性、マネジメントの適切性は高い。助成金の有効な利活用、指摘事項への対応状況は、適切であった。

准教授、助教と協力し、学生を指導する体制が整えられていること、また研究成果を1週間ごとに報告させることで研究の進捗状況の把握に努めている点から、研究実施体制上十分なマネジメントができています。

助成金については、本研究課題を進めるに当たり必要とされる設備備品が初期に購入されており、これを用いた研究成果が十分得られていることから、適切に使用されている。

指摘事項に適切に対応している。

・ 論文発表、会議発表、知的財産権の出願・取得状況、その他への研究成果の積極的な公表や発信が適切に行われた。

インパクトファクターの高い学術雑誌に論文を数多く発表しました。知的財産権の獲得も積極的であった。新聞・一般雑誌等への掲載もある。名古屋大学から一般に配布される広報誌（**Press e**、**VBL ニュース**）で研究を紹介した。日経 **BP** ムックから発行され、主に高校生を対象とした大学の紹介冊子である「化学のチカラ」で、サイエンスライターによる研究の紹介があった。所属機関を通じて、中部経済新聞に研究を紹介した。日本化学会第 93 春季年会において、本研究の関連する特別企画「サステイナブル高分子の設計・合成・解析・応用」を行い、化学工業日報の取材を受け、報道された。

・ 国民との科学技術対話が適切に実施された。

所属機関が主催し、一般公開を行っている「テクノ・フェア名大」において、「名古屋大学オープンキャンパス」において、研究紹介した。前者においては、主に企業の研究者に加え科学に興味のある一般人が、後者においては高校生や一般人の参加があり、身のまわりの高分子に加えて、本研究で対象となる植物から得られる高分子に興味を喚起した。

豊田北高校「豊北ユニバーシティ」で出前授業を行った。サンプルを持参し回覧した。高校生が興味をもって授業に臨み、質問も多く、好印象の感想がもたらされた。

パシフィコ横浜で一般無料公開された高分子学会設立 60 周年記念展示会（**Polymer EXPO 2012**）において、招待ポスター形式で研究者および一般人に説明を行った。

「名古屋大学オープンキャンパス 2013」に加え、一般公開された **FIRST** シンポジウム「科学技術が拓く 2030 年」でポスター発表を行った。前者においては、一般人や高校生・高専生に研究内容を紹介し、後者においては一般人および異分野の研究者との交流を深めた。