

氏名	大嶽 和久
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 8974 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	脂肪酸やテルペノイドを原料とした反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾
主査	筑波大学教授 博士(工学) 神原 貴樹
副査	筑波大学教授 理学博士 木島 正志
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 桑原 純平
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 崔 準哲
副査	(連携大学院)
副査	筑波大学講師 博士(材料科学) 大石 基

## 論 文 の 要 旨

本博士論文は、「脂肪酸やテルペノイドを原料とした反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾」と題する研究を行い、植物由来の化合物の特徴的な構造を活用することで、石油化学資源からは得難い独自性の高い反応性ポリオレフィン材料の開発を行った成果をまとめたものである。研究内容は、植物産生の不飽和脂肪酸の化学転換と位置選択的な重合による新規ポリオレフィンの合成(第2, 3章)、得られたポリオレフィンの化学修飾・架橋反応による反応性の評価(第2, 3章)、植物由来のテルペノイドの化学転換・位置選択的な重合による反応性エラストマーの開発(第4章)から構成されている。

以下、各章の要旨を記述する。

第1章「序論」では、研究の背景として反応性高分子について概説するとともに、近年の反応性ポリオレフィンの研究動向、研究事例を紹介し、それらの背景に基づいて、本研究の目的と意義について述べている。

第2章「オレイン酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と自動酸化による接着性の発現」では、オレイン酸を原料とした新規ポリオレフィンの合成手法を開発している。オレイン酸を脱カルボキシル化して効率よくオレフィンモノマーに転換するとともに、末端オレフィン部位で位置選択的な重合が進行する重合触媒系を見出している。この重合で得られるポリマーは、各ユニットの側鎖に内部オレフィン部位を有していることから、空気下で加熱することで内部オレフィ

ン部位を起点とした自動酸化反応が起こり、熱硬化が進行して透明なフィルムが形成される。また、基板に塗布して加熱することで、接着性が発現することを明らかにしている。

第3章「植物性脂肪酸を原料とした反応性ポリオレフィンの合成と化学修飾」では、第2章の知見に基づき、植物産生の各種長鎖脂肪酸から新規ポリオレフィンの合成を行っている。第2章の化学転換の手法を利用して新たに2種類のポリオレフィンの合成が可能となり、さらに、複数のモノマーを用いた共重合を実施している。得られたポリマーの反応性は、自動酸化反応によって比較を行い、複数の内部オレフィンを側鎖に持つポリマーが高い反応性を示すことを明らかにしている。さらに、側鎖内部オレフィンの反応性に注目したエポキシ化、臭素化、クロスメタセシス反応を行い、種々の官能基が導入可能な反応性ポリオレフィンとして機能することを確認している。

第4章「テルペノイド由来の1,3-ジエン成分を原料とした反応性ポリオレフィンの合成」では、植物性のテルペノイドから得られる1,3-共役ジエンユニットを位置選択的に重合することで新たなポリオレフィンの合成を行っている。*cis*-1,4-構造を有するポリマーでは、これに起因する弾性が発現し、エラストマーとして機能することを明らかにしている。さらに、複数の内部オレフィン部位における自動酸化反応を行い、エラストマーから熱硬化性樹脂への転換を確認している。

第5章「総論」では、本論文で開発した反応性ポリオレフィンの合成技術について総括している。本研究が植物油の化学転換における新しい試みであること、また、反応性ポリオレフィンの開発において有用な知見が得られたことを述べている。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

本博士論文は、植物が生み出す長鎖不飽和脂肪酸及びテルペノイドの特異な化学構造に注目し、それらを化学変換・重合することで、新規の反応性ポリオレフィンの開発に取り組んだものである。開発されたポリマーはいずれも石油原料由来の化合物からは合成が難しい新しいバイオプラスチックである。さらに、複数のオレフィン部位を持つモノマーに対して、位置選択的な重合触媒系を開発することで、側鎖に内部オレフィンを保持するポリオレフィンを合成するとともに、その内部オレフィンを起点とする種々の高分子反応を達成している。これらの研究成果は、学術論文として掲載されており、国内外で行われた関連学会においても口頭発表並びにポスター発表をしていることから、本研究を通して学術並びに社会的貢献は十分になされたものと考えられる。

以下、各章における批評をまとめる。

第1章では、反応性高分子について述べ、反応性ポリオレフィンの合成に係わる研究動向と課題を整理することで、本研究の位置付けを明らかにするとともに、その意義を明確にしてしていると判断する。

第2章では、オレイン酸を原料とする反応性ポリオレフィンの開発を行っている。オレイン酸はオリーブ油や椿油などの主成分であり、持続生産性の高い植物産生資源である。これを効率よく化学転換するとともに、位置選択的かつ立体選択的な重合を達成している。さらに、ポリマーの側鎖の内部オレフィンの自動酸化反応性に注目し、熱硬化性樹脂並びに接着剤としての機能を見

出している。新規のバイオプラスチックの開発であり、機能性材料としての利用展開も進めていることから、十分に意義のある成果であると判断する。

第3章では、植物産生の各種長鎖脂肪酸を原料とするポリオレフィンの合成を行っている。第2章の合成技術を利用して種々のポリオレフィンを合成するとともに、側鎖の不飽和基の数を増やすことで、熱硬化性及び接着性の向上を達成している。さらに、側鎖の不飽和基の反応性に注目し、高分子反応により各種官能基に転換できることを実証している。反応性高分子の新たな設計指針に繋がる成果であり、植物油の特徴を活かした新しいバイオプラスチックの開発として意義のある成果であると判断する。

第4章では、植物産生のテルペノイドを原料とする新規のポリオレフィンの合成を行っている。テルペノイド由来の共役ジエン構造に注目し、構造選択的な重合を行うことで、エラストマーとして機能するポリマーの合成を達成している。さらに、側鎖不飽和基を利用することで、弾性体から熱硬化性樹脂に転換できることを明らかにしている。今後のバイオプラスチック材料の開発に貢献しうる意義のある成果であると判断する。

審査会では、主に重合における反応機構と得られたポリマーの機能に関する質疑応答がなされた。第2章では、ポリマーの熱架橋の反応条件並びに接着性について質疑応答が行われた。第3章では、モノマーの反応性と重合触媒の役割について詳細な説明が求められた。また、ポリマーの高分子反応の詳細について質疑応答が行われた。第4章では、重合反応条件に関する確認がなされるとともに、得られるポリマーの構造制御について議論がなされた。これらの質疑に対して、いずれも自らの実験結果並びに関連文献の情報に基づいて論理的な回答をしており、博士学位に相応しいレベルのプレゼンテーション能力を備えているものと判断できる。

#### 〔最終試験結果〕

平成31年 2月 19日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。