

分岐構造を持つポリビニルアルコールの合成

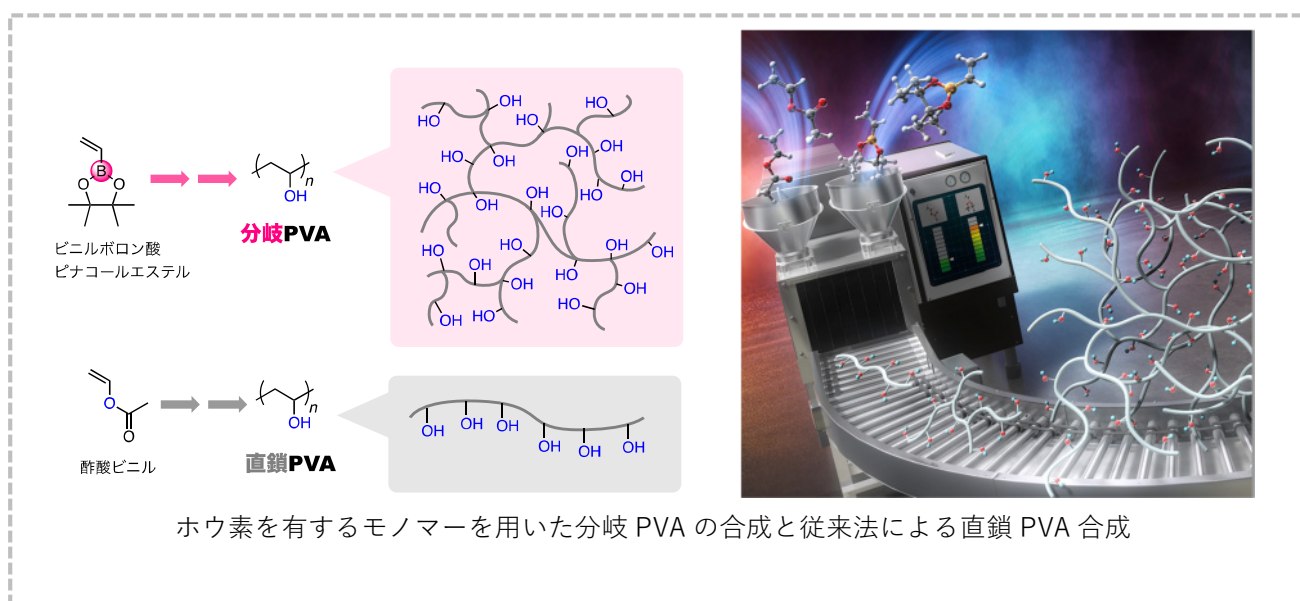
—ホウ素を活用して新しい特性を示す高分子材料を創出—

概要

京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻の西川剛 助教、金澤共晃 博士後期課程学生、大内誠 教授のグループは、接着剤や偏光フィルム・医用材料など幅広く用いられるポリビニルアルコールに効率良く分岐構造を導入することに成功しました。

ポリビニルアルコール（PVA）は日常生活のみならず先端研究の現場でも様々な目的で用いられる水溶性ポリマーです。一般的な PVA は酢酸ビニルのラジカル重合と重合後の加水分解によって得られ、直鎖構造を持っています。本研究ではこれまでほとんどモノマーとして用いられていなかったビニル基にホウ素が直接結合した化合物（ビニルボロン酸ピナコールエステル）のラジカル重合を行い、重合後に側鎖の炭素－ホウ素結合を酸化することで、多数の分岐構造を持つ PVA が得られることを明らかにしました。今回得られた分岐 PVA の物性は通常の直鎖 PVA とは大きく異なり、例えば固体状態での結晶性が低く、室温の水に速やかに溶解するという興味深い特徴が見られました。また、酢酸ビニルとの共重合によって分岐構造の割合を調整できることも見出しました。今後、分岐構造を反映した新しい物性・分解性の創出と機能性材料への展開が期待されます。

本研究成果は、2024 年 7 月 12 日に、国際学術誌「Macromolecules」のオンライン版に掲載されました。



1. 背景

ポリビニルアルコール (PVA) は高い親水性や生体適合性、結晶性を有する合成高分子であり、接着剤や偏光フィルム・医療用材料など日常生活から先端研究まで様々な場面で使用される高分子材料です。最近では合成高分子である PVA を分解する酵素を有する微生物が発見されるなど、使用後の分解性に関しても注目が集まっています。PVA は、そのモノマーとなりうるビニルアルコールが不安定で直接重合できないため、通常酢酸ビニルを前駆体モノマーとして用い、そのラジカル重合と加水分解反応によって合成されます。この合成プロセスによって得られる PVA の主鎖は直鎖構造になります。一方で、ポリエチレンをはじめとする様々な高分子材料において、主鎖に分岐構造を導入することによって直鎖構造のものとは物性が大きく変化し、異なる特性の材料に用いられる例が知られています。このような背景から分岐構造を有する PVA の特性にも興味を持たれますが、酢酸ビニルを前駆体モノマーとして用いている限り、分岐構造を有する PVA を簡便かつ効率的に合成することは困難です。

一方で著者らはこれまでに、ビニル基にホウ素が直接結合した構造を有するアルケニルボロン酸誘導体が単独ラジカル重合性や汎用のモノマーとの共重合性を示すことを明らかとしてきました。得られたポリマーは主鎖に直接結合したホウ素側鎖を有しており、炭素-ホウ素結合の切断を伴う「側鎖置換」型の変換反応によって全く異なる側鎖構造に置き換え、様々な新しいポリマーの合成に成功しています。ホウ素の変換反応のうち最も信頼性が高いものの一つに、酸化反応による水酸基への変換が挙げられます。著者らはこれまでのこうした成果を踏まえ、ビニルボロン酸ピナコールエステルのラジカル重合と重合後の酸化反応によって、新しい特性を示す PVA を合成できると考え、研究を開始しました。

2. 研究手法・成果

鈴木-宮浦カップリングなどの有機反応の試薬として市販されているビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin) を購入し、これをモノマーとして用いたラジカル重合を行いました。様々な条件を検討した結果、30°Cで溶媒を用いずに重合を行うと、比較的分子量の大きいポリマーが得られました。得られたポリマーのホウ素側鎖を過酸化水素と水酸化ナトリウム用いて酸化し、ホウ素原子を水酸基に置き換える形でポリビニルアルコールへと変換しました。その構造を赤外分光法(IR)、核磁気共鳴法(NMR)を用いて調べ、酢酸ビニルから得られる一般的な PVA と比較したところ、IR 測定からはホウ素側鎖が定量的に水酸基へと変換されていることがわかりましたが、¹H NMR 測定結果は得られた PVA が酢酸ビニルから得られた PVA とは異なる一次構造を有していることが示しました。さらに ¹³C NMR 測定を行ったところ、酢酸ビニルから得られた PVA と比較してポリマー鎖末端の一級アルコールに対応するピークが増大していること、また三級アルコールに対応するピークが見られました。このことから、ホウ素モノマーのラジカル重合においては成長ラジカル種が主鎖の炭素-水素結合と反応してラジカル種を生じるバックバイティングと呼ばれる反応が頻発し、多数の分岐構造を生成し、これによって側鎖変換後に一級・三級アルコール構造が生成したと考えられます。こうして得られた PVA は三級アルコール部位を分岐点として有し、全ての繰り返し構造中における分岐点の割合はおよそ 10% ほどであることがわかりました。酢酸ビニルの重合では側鎖に対するバックバイティング反応は起こりますが、加水分解によって分岐構造はなくなります。一方、ホウ素モノマーのラジカル重合では主鎖の炭素-水素結合に対するバックバイティング反応が起こり、この構造は側鎖変換後も維持されるために分岐 PVA が生成したことになります。また、直鎖構造を与える酢酸ビニルと分岐構造を与えるホウ素モノマーのラジカル共重合とワンポット反応での側鎖の水酸化によって、PVA の分岐構造の割合を調整できることもわかりました。さら

に、分岐構造を有する PVA は、示差走査熱量測定(DSC)・X 線回折測定(XRD)によって結晶性を示さないこと、さらに結晶性がないために室温の水に速やかに溶解することがわかりました。これら物性は結晶性、難水溶性を示す直鎖 PVA とは大きく異なります。

3. 波及効果、今後の予定

本研究ではホウ素の特性を活用することによって合成例の少ない分岐構造を持つ PVA の合成に成功しました。酢酸ビニルから合成される PVA と同じ繰り返し構造を持ちながら、結晶性や水への溶解挙動が大きく変化するなど、物性が大きく変化することを明らかにしています。PVA の特性として生体適合性や分解性も注目されているため、分岐構造の有無およびその割合がこれらの特性に与える影響を調べることで、PVA の新しい応用が期待されます。さらに、分子中のホウ素は酸素以外の様々な元素へと変換できるために、多様な側鎖構造を有する分岐ポリマーの合成が可能になると考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)さきがけ(JPMJPR23N6)、文部科学省科学研究費助成事業(22K14724, 19H00911)の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

[注 1]赤外分光測定(IR)：化合物に赤外光や近赤外光を照射し、透過もしくは反射した光を測定することで、分子構造解析や定量を行う分析手法の一つ。水酸基やカルボニル基、シアノ基等は特徴的な波長域にピークを生じることが知られており、このような特定の官能基の検出やその周辺環境の変化の検出に用いられる。

[注 2]核磁気共鳴法(NMR)：強い磁場中の置かれた分子中の水素や炭素などの原子核にラジオ波を照射し、特定の周波数における核磁気共鳴を検出することで分子構造やその周辺環境について調べる手法。水素原子を対象とする場合は ^1H NMR, 炭素原子を対象とする場合は ^{13}C NMR と呼ばれる。化合物の構造に関する様々な情報(官能基の種類, 水素原子の数, 隣接する官能基の組み合わせなど)を得ることができる。

[注 3]バックバイティング：連鎖重合において、ポリマー鎖末端の成長種が分子内の主鎖炭素に結合した水素を引き抜く副反応の一つ。エチレンやアクリレートのラジカル重合において起こりやすいことが知られている。成長種の位置が末端からポリマー鎖中に移動するため、その化学種から再び重合が開始されれば分岐構造が生じるが、 β 開裂と呼ばれる炭素-炭素結合の切断反応が起こることで分子量が低下する場合もある。

[注 4]結晶性高分子：分子間/分子内相互作用によって分子が規則的に並んで結晶状態をとる高分子を指す。明確な融点を示し、耐溶剤性が高いほか、硬くて剛性が高いものが多い。

[注 5]示差走査熱量測定(DSC)：ガラス転移や融解・結晶化など、化合物の加熱・冷却時の変化や相転移挙動を測定する手法。同じ熱条件において試料と基準物質に対する入力エネルギーの差を検出する。

[注 6]X 線回折測定(XRD)：試料に対して X 線を照射した際の散乱の様子から、試料中の結晶構造や分子の配向状態など、オングストロームからナノメートルのスケールに対応する情報を得るための手法。

<研究者(西川剛)のコメント>

我々のグループではホウ素を持つモノマーの示すユニークな重合挙動やホウ素変換反応の研究に取り組んでいますが、研究開始当初は通常の PVA とは異なるスペクトルが得られ、その理由が分からず戸惑いの連続でした。博士課程学生の金澤共晃君がバックバイティングによる分岐生成の可能性に気付いた瞬間はとてもエキサイティングであり、改めて研究の醍醐味を感じました。今回見出した分岐 PVA が新しい機能性高分子として発展することを期待しています。

<論文タイトルと著者>

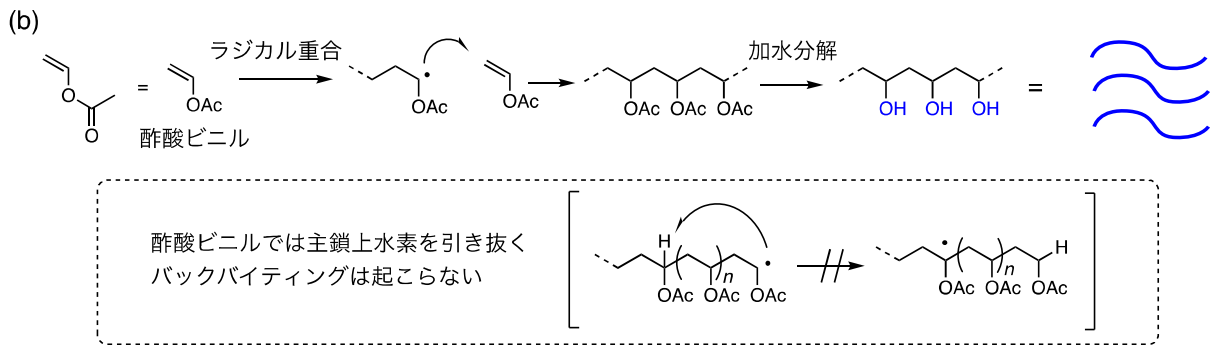
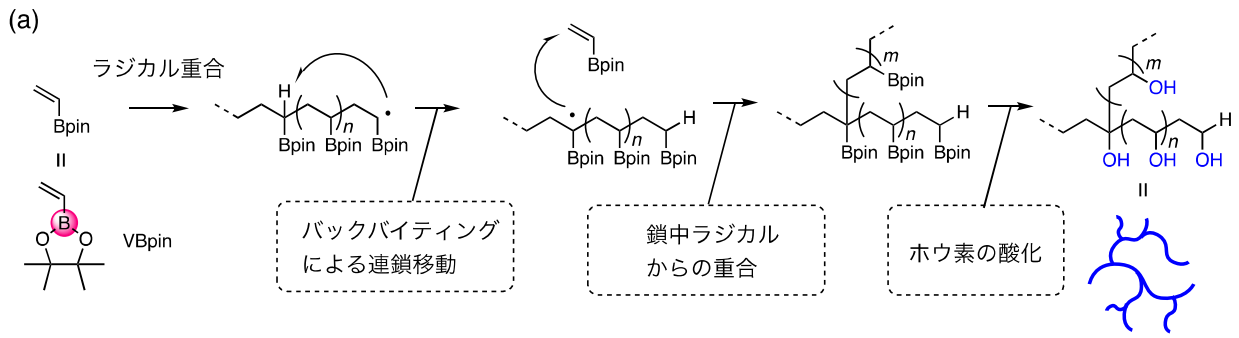
タイトル：Radical Polymerization of Vinyl Boronate Involving Backbiting Chain Transfer and Post-Polymerization Oxidation Affording Branched Poly(vinyl alcohol)s

(ビニルボロン酸エステルのラジカル重合におけるバックバイティング型の連鎖移動反応と重合後変換を鍵とした分岐 PVA の合成)

著者：金澤共晃、西川剛、大内誠

掲載誌：Macromolecules 誌 DOI：10.1021/acs.macromol.4c00744

< 参考図表 >



(a)ホウ素モノマーから分岐 PVA が得られるメカニズム (b)酢酸ビニルを用いた一般的な直鎖 PVA 合成

(a)

分岐PVAは結晶性が低下しているため室温の水に速やかに溶解する

水 室温 15分

(b)

結晶性の高い直鎖PVAは室温の水に溶解しない

分岐 PVA(a)と直鎖 PVA(b)の水への溶解挙動比較