

ポリビニルアルコールの多重構造制御

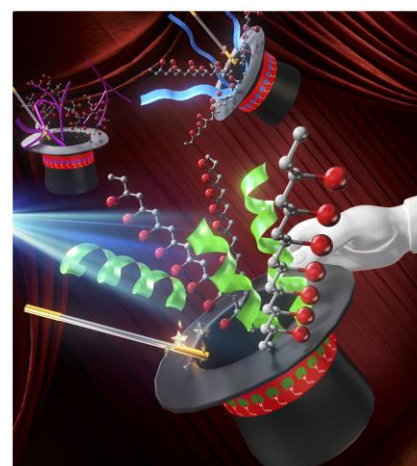
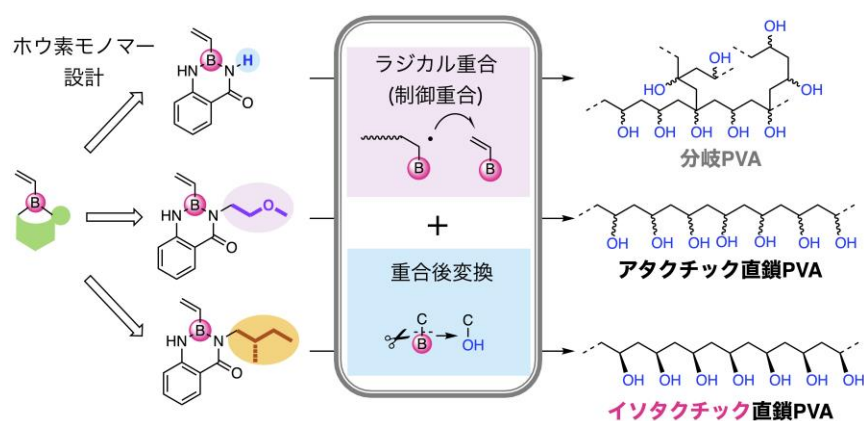
—ホウ素を持つモノマーの分子設計により実現—

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、鈴木宏史 博士後期課程学生、大内誠 教授のグループは、一次構造が多重制御されたポリビニルアルコールの合成手法を開発しました。

ポリビニルアルコール（PVA）は医療材料や偏光フィルムといった先端機能材料から身近な接着剤・洗濯のりまで様々な用途に用いられる重要な高分子であり、近年ではその分解性にも注目が集まっています。PVA は炭化水素主鎖に水酸基側鎖が直結した構造を持ち、水酸基の親水性、水素結合性などが物性や機能において重要な役割を果たします。分子量・分岐構造・立体規則性^{注1}などの一次構造を多重に制御できれば、水酸基の周辺環境の違いに依存した PVA 特性の変化が期待され、更なる用途拡大や高機能化（例：目的に応じた水溶性・耐水性の制御や力学物性の向上など）につながります。本研究では、著者らが独自に研究を進めてきたホウ素を有するモノマー^{注2}の分子設計に基づいてラジカル重合^{注3}における立体規則性を制御し、重合後にホウ素側鎖を水酸基に変換することで、立体規則性が制御された PVA の合成を達成しました。また、分子内連鎖移動による分岐生成も抑制可能であり、分子量制御や異種ポリマーとのブロックコポリマー化も実現しました。これら一次構造を多重に制御した PVA は特徴的な結晶性を示しました。

本研究成果は、2025 年 4 月 4 日に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に掲載されます。



ホウ素モノマーの分子設計を鍵とするポリビニルアルコール（PVA）の多重構造制御の概要、およびそのイメージ図

1. 背景

ポリビニルアルコール（PVA）は、医療用材料や偏光フィルムといった先端機能材料から洗濯のりや接着剤といった身近な用途まで、幅広く利用される高分子材料です。その理由は PVA の有する高い親水性や生体適合性・結晶性などの特異な性質にあり、PVA を分解する微生物が発見されるなど、近年ではその分解性にも注目が集まりつつあります。分子量や立体規則性の制御、および異種ポリマーとのブロックコポリマー化などを可能とする PVA の精密合成技術を見いだすことができれば、PVA の用途拡大や更なる高機能化（例：目的に応じた水溶性・耐水性の制御や力学物性の向上など）が期待できます。しかし、酢酸ビニルを用いる一般的な PVA 合成方法では、酢酸ビニルの重合挙動の制御が難しい困難であるために、PVA の一次構造を多重に制御するのは困難でした。

一方で本研究グループはこれまでの研究で、ビニルボロン酸エステル類がラジカル重合性を示すことを見いだしました。ビニルボロン酸エステルはビニル基にホウ素が直接結合した構造を持ち、重合により得られたポリマーのホウ素側鎖を水酸基に変換することで特徴的な PVA 誘導体が得られます。例えば最近ではビニルボロン酸ピナコールエステルのラジカル重合と側鎖変換によって分岐構造を持つ PVA を合成しています。酢酸ビニルに比べると、隣接するホウ素によって成長炭素ラジカル種は安定化されており、この効果を上手く制御することで分子量や立体規則性など構造が多重に制御された PVA の合成が期待されますが、そのためのモノマー分子設計指針は確立されていませんでした。

2. 研究手法・成果

本研究グループは分子量や立体規則性の多重制御を実現するために、アントラニルアミド基でホウ素が保護されたモノマーを設計しました（図 1）。このホウ素モノマーは非対称な構造を有し、環構造に由来してある程度立体配座が固定化されています。また、アミド基の窒素上には様々な置換基を導入できるため、ビニル基近傍の立体環境を変えることで、連鎖移動の起こりやすさや立体規則性など、重合挙動に大きな影響を与えられると考えました。

実験の結果、置換基が無い場合（ $R = H$ ）、ラジカル重合と水酸化化を行うと以前の報告と同様に分岐構造を持つ PVA が得られましたが、アミド基上にメトキシエチル基などの置換基を導入すると分岐構造を持たない直鎖 PVA が得られました。また、得られた直鎖 PVA について立体規則性（ポリマー側鎖の置換方向）を調べたところ、立体選択性はほぼ発現せずアタクチックな PVA であることが分かりました。一方で(*S*)-2-メチルブチル基などのより嵩（かさ）高い置換基を導入したところ、ポリマー側鎖の方向が同じ向きに揃ったイソタクチック PVA が得られました（隣り合う二つの側鎖が同じ方向を向いた構造が全体の 8082% を占めていた。これを $m/r = \text{80/2082/18}$ と表す）。この立体規則性の制御機構について知見を得るため、ポリマー鎖の立体配座について円偏光二色性スペクトル^{注 4}などを用いて調べたところ、嵩高い置換基を導入した場合はホウ素側鎖同士の立体反発によって主鎖がらせん様の立体配座をとることが示唆されきれて、これによって重合中の成長ラジカル種とモノマーの反応する方向が規定される点が立体規則性制御の鍵であることが示されました。

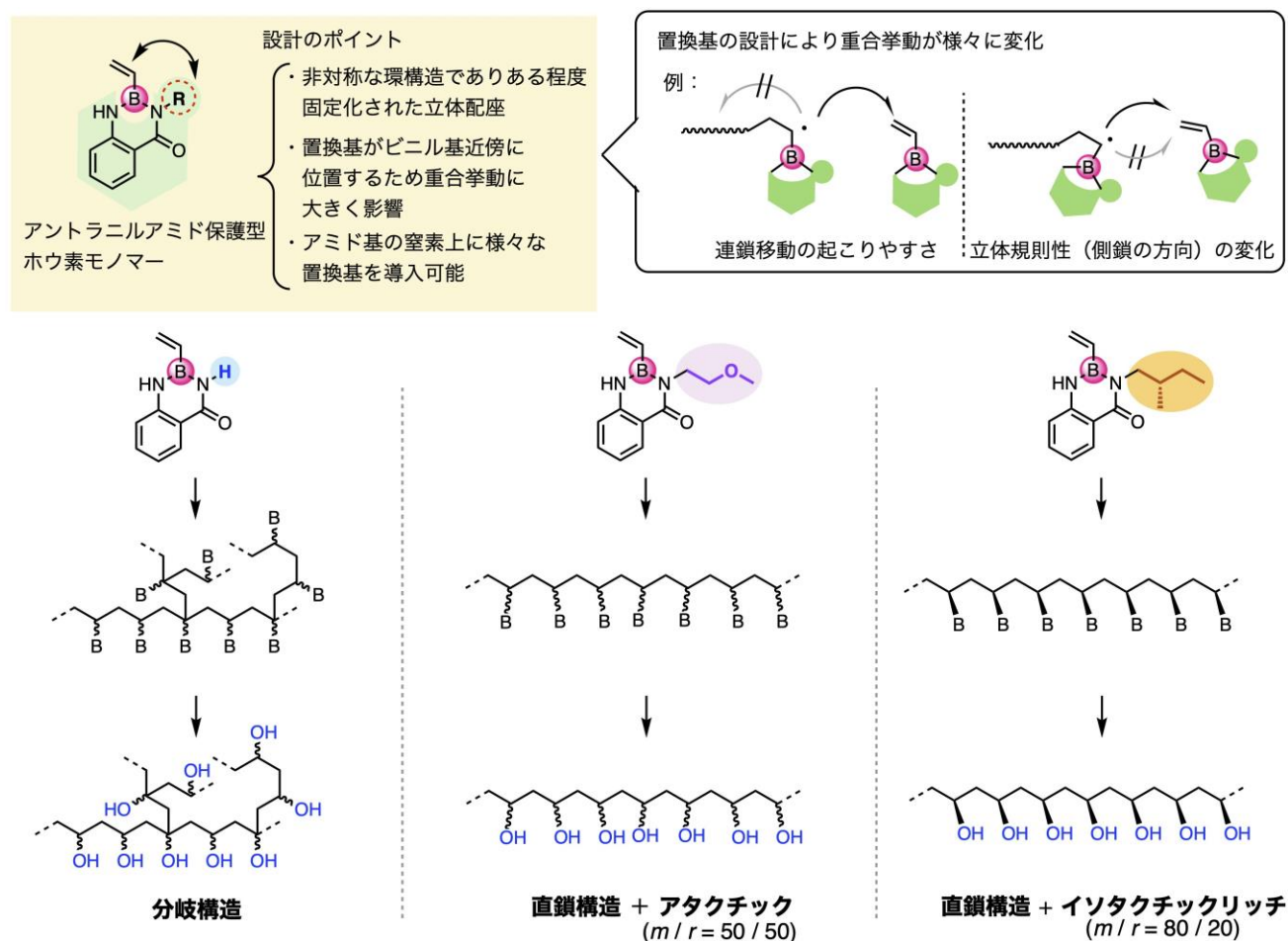
さらに、これらのホウ素モノマーは市販の連鎖移動剤を用いた可逆的付加-開裂連鎖移動（RAFT）機構^{注 5}による制御ラジカル重合にも利用可能でした（図 2）。これにより、分子量と立体規則性に加え、異種モノマーとのブロックコポリマー化も含めた多重制御も達成しました。例えば、ジメチルアクリルアミドとアタクチック PVA からなるブロックコポリマーの合成や、アタクチック PVA を与えるホウ素モノマーとイソタクチック PVA を与える別種のホウ素モノマーのブロック共重合とホウ素側鎖変換によってステレオブロック PVA の合成も実現しました。得られた PVA 含有ブロックコポリマーに関して、示差走査熱量測定（DSC）^{注 6}を行った

ところ、一次構造によって PVA の結晶性が大きく変化しました。PVA とアクリルアミドのブロック共重合体においては両セグメント間の相互作用の影響で PVA は結晶化しませんでした。興味深いことにステレオブロック PVA においてはアタクチック/シンジオタクチック領域の二つのセグメントの影響による二段階の結晶化・結晶融解が見られました。

3. 波及効果、今後の予定

ホウ素を高分子合成に活用することで、工業的に重要な高分子である PVA の一次構造多重制御を実現しました。得られた PVA は立体規則性や異種ポリマーとのブロックコポリマー化を反映して多様な結晶化挙動を示し、PVA の物性を様々に変化させ、目的に応じた機能を付与できる可能性があります。さらに、一次構造の違いが PVA の分解挙動に与える影響についても興味が持たれます。また、炭素-ホウ素結合は水酸基以外にも様々な官能基に変換できる可能性があるため、今後 PVA 以外のポリマーに対する一次構造多重制御も期待されます。

< 参考図表 >



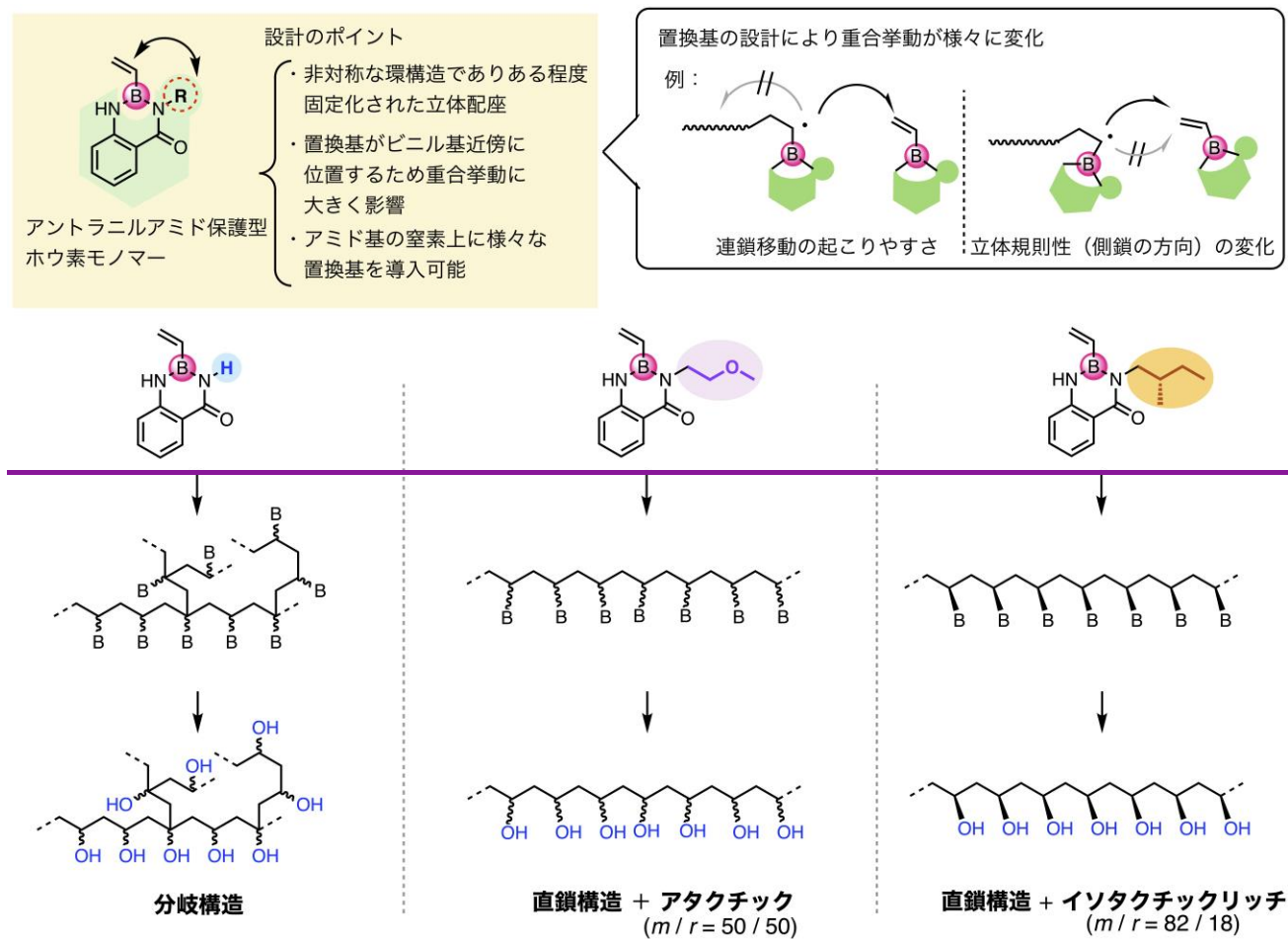


図1 一次構造が多重に制御された PVA の合成を可能とするホウ素モノマー設計

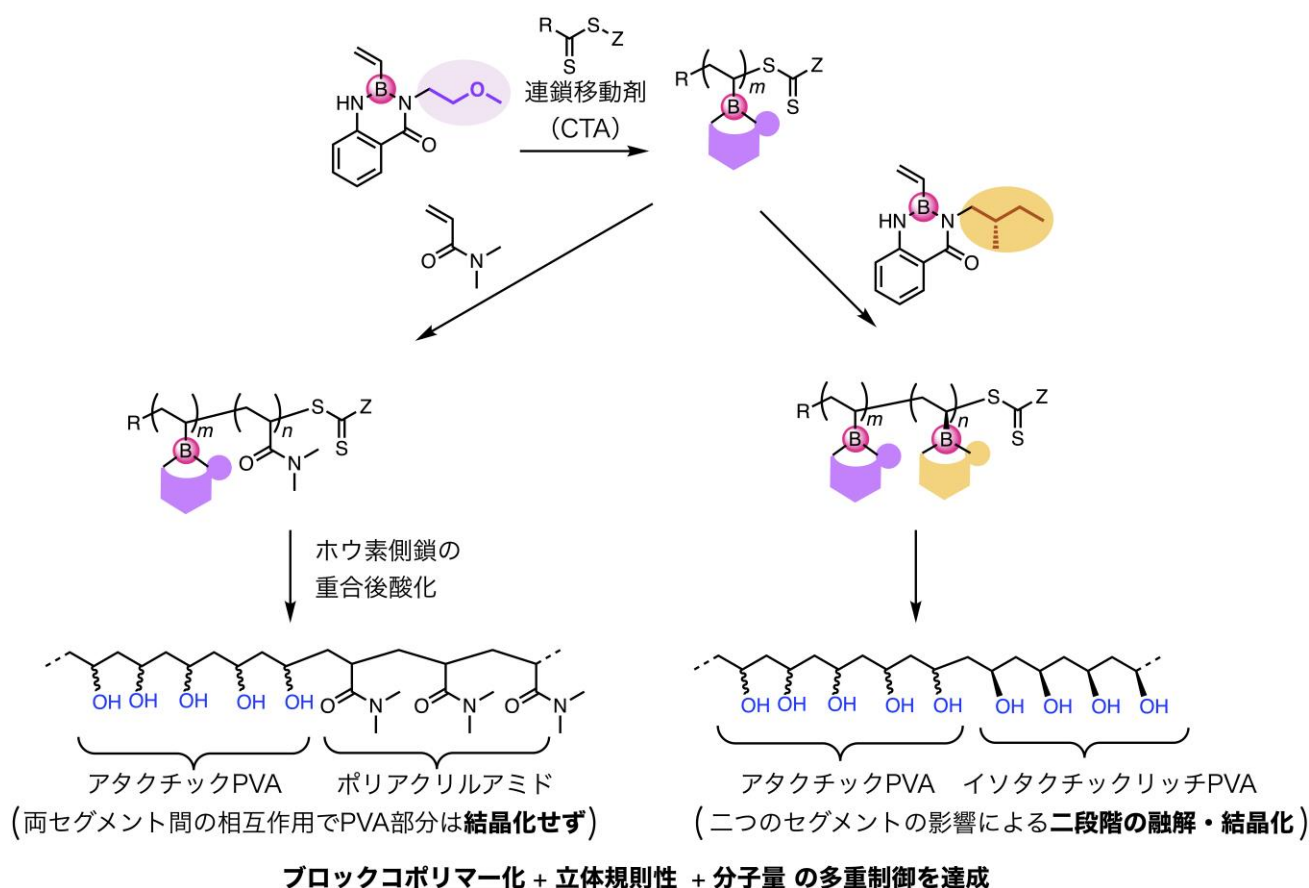


図2 ホウ素モノマーの RAFT 重合に基づく PVA のブロックコポリマー化・立体規則性・分子量の多重制御

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学技術振興機構（JST）さきがけ（JPMJPR23N6）、同 CREST（JPMJCR23L1）、文部科学省科学研究費助成事業（22K14724、23KJ1374、24H00052）、公益財団法人 戸部真紀財団（23-JA-001）の支援を受けて実施しました。

<用語解説>

[注 1]立体規則性：ビニルポリマーの側鎖において、隣り合う側鎖同士の相対的な置換方向（側鎖の向き）を意味する。側鎖が同じ方向を向いている場合をイソタクチック、互い違いに反対方向を向いている場合をシンジオタクチック、方向に規則性が無い場合をアタクチックと呼ぶ。異なる立体規則性のセグメントがつながったポリマーをステレオブロックコポリマーと呼ぶ。

[注 2]モノマー：重合によってポリマーを合成するための原料となる分子。一般的にポリマーはモノマーの分子構造の繰り返しからなる長い鎖のような構造を持つ。

[注 3]ラジカル重合：対にならない電子（図中では小さな黒い丸で表されている）を持った高活性な化学種が次々とモノマーと結合して鎖のようにつながり、ポリマーを形成する反応。アニオン重合、カチオン重合といった他の重合方法と比較して、利用できるモノマーの種類・構造の多様性に富むほか、水によって重合が阻害されないなどの利点を持つ。

[注 4]円偏光二色性スペクトル：光学活性（キラル）な試料に対して左回りおよび右回りの円偏光を照射し、それぞれの円偏光の吸収効率の差を調べることによって立体構造を解析する手法である。タンパク質や DNA

などの生体高分子のほか、キラルならせん構造を持つ特定の合成高分子の構造を調べるためによく用いられる。

[注 5]可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 機構：ポリマーの分子量や末端基の制御が可能となる可逆的不活性化ラジカル重合の一つである。ラジカル開始剤によるフリーラジカル重合の系に対して連鎖移動剤 (CTA) を加えることで重合を制御できる。実験操作の簡便さに加えて、極性官能基や溶媒の制約が少なく、さらに CTA の使い分けによって多様なモノマーの重合に適用できるために幅広く利用される。

[注 6]示差走査熱量測定 (DSC)：化合物の加熱・冷却時の変化や相転移挙動、つまりガラス転移や融解・結晶化などを測定する手法である。同一の熱条件において目的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。

<研究者のコメント>

「我々のグループではビニル基にホウ素が結合した新しいタイプのモノマーの重合について研究しており、本研究ではここに分子設計の要素を取り入れることで PVA の精密合成に展開することができました。ホウ素上置換基のデザインや効率的なモノマー合成検討、量子化学計算による考察に加えて、得られる PVA の構造・物性解析まで様々な知見に基づく実験が必要となりましたが、本テーマを担当した鈴木宏史君（博士後期課程学生）が持ち前の並々ならぬ熱意でこれらを成し遂げ、研究成果として形にしていく様子には舌を巻くばかりでした。」（西川剛）

<論文タイトルと著者>

タイトル：Design of Vinylboron Monomers for the Comprehensive Structural Control of Poly(vinyl alcohol)s via Stereospecific Controlled Radical Polymerization and Subsequent Side-Chain Replacement
(ビニルボロン酸類の立体特異的制御ラジカル重合と側鎖置換反応：ポリビニルアルコール一次構造の多重制御を可能とするモノマー設計)

著 者：鈴木宏史、西川剛、大内誠

掲 載 誌： *Journal of the American Chemical Society* DOI：10.1021/jacs.5c00336