

令和 2 年 5 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05881

研究課題名(和文) ポリビニルアルコール水溶液物性への再挑戦と高分子水溶液の理解の深化

研究課題名(英文) Revisit aqueous solution properties of poly(vinyl alcohol) to obtain a deeper understanding of aqueous polymer solutions

研究代表者

井田 大地 (Daichi, Ida)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80610518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ポリビニルアルコール(PVA)水溶液物性の分子論的理解を目指し、PVA稀薄水溶液物性に関する実験的・計算化学的研究を行った。実験的には、けん化度100%および84%のPVA試料の稀薄水溶液について静的光散乱測定を行い、水溶液中において、けん化度100%のPVAは良溶媒中の分子量が大きい典型的な屈曲性高分子として振る舞うが、けん化度84%のPVAは溶媒中の幾分固い高分子として振る舞うことを明らかにした。計算化学的には、全原子モデル分子動力学シミュレーションと量子化学計算の組み合わせにより、水中PVAの主鎖の回転異性体および水素結合パターンとNMRスペクトルの関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ポリビニルアルコール(PVA)の稀薄水溶液物性に対するけん化度の影響、および、水中PVAの局所形態や水素結合状態を明らかにした。得られた成果は、広範な実用的・工業的用途を持つPVAの性能向上に向けた指針を与えるのみならず、広く非イオン性高分子水溶液物性に関する基礎的知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：An experimental and computational study is made of dilute aqueous solution properties of poly(vinyl alcohol) (PVA). Static light scattering measurements were carried out for aqueous solutions of PVA with degree of saponification 100 and 84%. It was found that PVA with degree of saponification 100% in water behaves as a flexible polymer with large molecular weight in a good solvent in contrast to the case of PVA with degree of saponification 84% in water, which becomes somewhat stiffer than the former PVA and behaves a polymer in a poor solvent. Further, the relation between (experimental) NMR spectrum and the distribution of the rotational isometric state and hydrogen bonding is revealed by molecular dynamics simulations with a full-atom model and quantum chemical calculations,.

研究分野：高分子溶液学

キーワード：ポリビニルアルコール 高分子水溶液 静的光散乱 分子動力学シミュレーション 量子化学計算

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

繊維、フィルムの原料としてよく知られているポリビニルアルコール (PVA) は、側鎖が親水性のヒドロキシ基であるため水に溶けやすく、広範な用途を持つ。日本は、世界に先駆けてその工業化を行ったこともあり、学術的研究においても質・量ともに抜きん出ている。PVA の水溶液物性は古くから研究が行われているが、PVA は部分的に結晶するために水溶液の調製に注意を要することが知られている。最近、PVA は 120 以上で完全に水に分散するが、室温に戻すと会合体を形成することが報告 [庄, 川口, 高分子論文集, 60, 300 (2003).] されており、何本かの PVA 鎖が集まって部分的に結晶のような部分を形成するのではないかと考えられている。一方、光散乱や粘度実験を室温で行ったという古い報告 [M. Kurata and Y. Tsunashima, in Polymer Handbook, 4th Ed., Chap. VII, (John Wiley & Sons, New York, 1999).] もあり、PVA 水溶液物性の実験結果が確立しているとは言い難い状況である。温度の上昇に伴い結晶のような部分は溶解するが水和構造が壊れることで溶媒能は低下するという相反する効果により、PVA 水溶液はかなり複雑な様相を呈すると考えられる。PVA はけん化によりポリ酢酸ビニルのアセチル基を加水分解して得られるが、アセチル基が若干 (数%) 残るものでは、アセチル基が結晶のような部分の形成を阻害し、かつ水への溶解性を下げるので室温近辺に LCST を持つ閉環型相図を持つという報告 [G. Rehage, *Kunststoffe*, 53, 605 (1963).] がある。しかし、見掛け上一相の領域において微細な会合体が存在するかどうかなど、近年の溶液研究手法を用いた詳細な検討はなされていない。環境応答性機能材料としての可能性を秘めた汎用材料である PVA の物性を俯瞰するためには、先ずその水溶液物性の体系的理解が必須である。

2. 研究の目的

上述のような PVA 水溶液物性の理解の基礎を成すものは、水溶液中の PVA の分散状態、より具体的には、PVA 鎖の平均的な広がり分子量依存性から明らかになる分子形態、PVA 主鎖骨格の局所形態、繰返し単位の水和状態などの理解である。本研究では、実験的および計算化学的手法に基づいて、これら水溶液中の PVA の分散状態を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

ここでは、実験的手法について簡潔に説明する。

けん化度が 100% と 84% の二種類の試料を調製した。けん化度 100% の試料 (PVA) は以下の手順で調製した。レドックス開始剤系を用いた乳化重合法により合成したランダム分枝構造を持つポリ酢酸ビニル (PVAc) を水酸化ナトリウム水溶液を用いてけん化し、分子量分布が広い線状 PVA 試料を得た。その線状 PVA 試料を再アセチル化し、分子量分布が広い線状 PVAc 試料を得た。線状 PVAc 試料を 2-ブタノン/シクロヘキサン混合物を用いたカラム溶出法により分別し、得られた四つの分別物をそれぞれ再けん化し、四つの PVA 試料 (PVA6, PVA10, PVA15, および PVA27) を得た。 ^1H NMR (400 MHz, 重ジメチルスルホキシド中室温) 測定により、各試料のけん化度およびラセモダイアドの分率 f を、それぞれ、>99.9% および ~0.52 と決定した。なお、得られた PVA 試料は末端に開始剤由来の親水基を持つ。けん化度 84% の試料 (PVAVAc) については、デンカ (株) から提供を受けた原試料デンカポパール RW-24N [重合度 2.4×10^3 (公称値), けん化度 79.5% (公称値)] に対して水を溶剤、アセトンを沈澱剤とした分別沈澱法による精製を行い、五つの測定試料 (PVAVAc10, PVAVAc15, PVAVAc21, PVAVAc25, および PVAVAc31) を得た。原試料を純水に溶かし、アセトン中に再沈澱したものを回収して凍結乾燥した精製原試料の ^1H NMR (400 MHz, 重ジメチルスルホキシド中室温) 測定からそのけん化度および f を、それぞれ、84.0% および 0.52 と決定した。また、 ^{13}C NMR (150 MHz, 重水中 50) 測定からブロック度指数を 0.52 と決定した。各試料の水溶液について、波長 436 nm の垂直偏光を光源とする Fica50 型光散乱光度計を用いて SLS 測定を行った。得られた結果を Berry 平方根プロットを用いて解析し、重量平均分子量 M_w , $\langle S^2 \rangle$, および第 2 ビリアル係数 A_2 を決定した。PVA 試料水溶液の調製は、庄と川口の処方に従い、PVA 水溶液をねじ口付き耐圧試験管に入れたものをオイルバス中 120 以上で一晩加熱攪拌し、その後 50 以上に保たれた恒温箱内で攪拌しながら放冷した。放冷後、PVA 鎖の会合が進行しないうちに、速やかに測定を行った。

4. 研究成果

図 1 および 2 に、それぞれ、水中 40.0 における PVA 試料および水中 25.0 における PVAVAc 試料に対する Berry 平方根プロットを示す。図中、上ピップおよび下ピップ付き Δ が、それぞれ、 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0^{1/2}}$ および $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0^{1/2}}$ の値を表す。ここで、 K は光学定数、 c は溶液の質量濃度、 ΔR_{UV} は過剰還元散乱光強度、 θ は散乱角である。PVA10, PVA15, PVA27, および全ての PVAVAc 試料の場合、 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0^{1/2}}$ 対 $\sin^2(\theta/2)$ プロットは直線に従い、水溶液中に会合体は存在せず、PVA あるいは PVAVAc が均一に分子分散していることが分かる。PVA6 の場合、 $(2Kc/\Delta R_{UV})_{\theta=0^{1/2}}$ 対 $\sin^2(\theta/2)$ プロットは低角側でわずかに直線から下方にずれる。

図 3 に、 M_w およびけん化度から計算した重量平均重合度 x_w に対する $\langle S^2 \rangle$ の両対数プロットを示す。図中、 Δ は水中 40.0 における PVA 試料に対する結果を、 \square は水中 25.0 における PVAVAc に対する結果を表し、破線は上述の PVA に対する庄-川口の結果を表す。PVA 試料に対するプロットは、良溶媒中の分子量が大きい屈曲性高分子と同様に、傾き 1.2 の直線に従う。

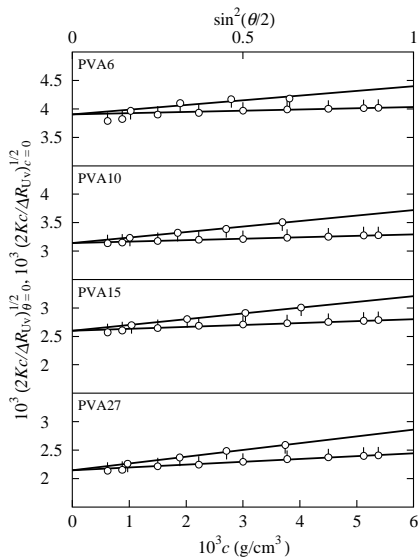


Figure 1. Berry square-root plots for the PVA samples in water at 40.0 °C.

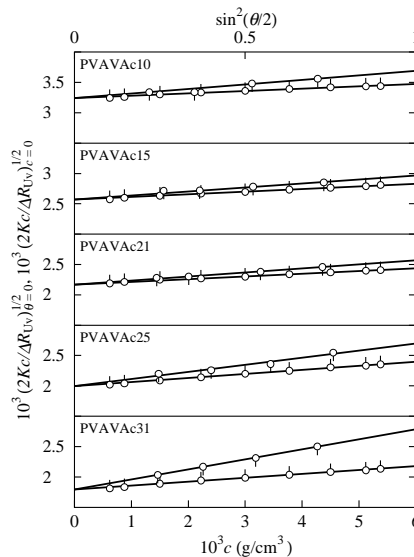


Figure 2. Berry square-root plots for the PVAVAc samples in water at 25.0 °C.

また、庄–川口の結果とほぼ一致し、彼らのサイズ排除クロマトグラフィー–多角度光散乱測定結果の妥当性が確認された。PVAVAc 試料に対するプロットは、 \ominus 溶媒中の分子量が大きい屈曲性高分子と同様に、傾き 1.0 の直線に従う。これは、PVAVAc 試料に残る酢酸エステル基が水酸基に比べ疎水的であり、水が PVAVAc に対して貧溶媒として振る舞うことが原因であると考えられる。同じ x_w の場合、調べた x_w の範囲において、PVAVAc の $\langle S^2 \rangle$ は PVA に比べて大きい。これは、水酸基に比べ 高い酢酸エステル基の導入により、PVAVAc の鎖の固さが PVA に比べて大きくなるためだと考えられる。

図 4 に、 A_2 対 x_w の両対数プロットを示す。図中の各印は図 3 の場合と同じ意味を持つ。PVA 試料に対するプロットは、良溶媒中の分子量が大きい屈曲性高分子と同様に、傾き -0.2 の直線に従う。これは $\langle S^2 \rangle$ に対する結果と矛盾しない。PVAVAc 試料については、 A_2 の x_w 依存性は通常の系とは異なり、 x_w が増加するのにともない A_2 は減少して極小を経た後に増加に転じる。 A_2 値自体は 10^{-4} – 10^{-3} $\text{cm}^3 \text{mol/g}^2$ のオーダーであり良溶媒中の屈曲性高分子に対する値と同様であるが、 A_2 、 $\langle S^2 \rangle$ 、および M_w から計算される貫入関数 $\Psi = A_2 M_w^2 / 4 \pi N_A \langle S^2 \rangle^{3/2}$ (N_A : Avogadro 定数) の値は各 PVAVAc 試料に対して良溶媒中の分子量が大きい屈曲性高分子に対する値 0.24 に比べ 1 オーダー小さくなることから、特異な A_2 の x_w 依存性は水が PVAVAc に対して貧溶媒として振る舞うことが原因であると思われる。

ここでは詳細は省略するが、計算化学的には、全原子モデル分子動力学 (MD) シミュレーションにより水中 PVA30 量体の主鎖の回転異性体および水素結合パターンの確率分布を計算した。また、PVA3 量体について NMR 遮蔽定数を量子化学計算した上で、MD により得られた各確率分布を重みとして、NMR スペクトルを計算した。得られた結果は実験データをよく再現した。得られた成果は、広範な実用的・工業的用途を持つ PVA の性能向上に向けた指針を与えるのみならず、広く非イオン性高分子水溶液物性に関する基礎的知見を与えるものである。

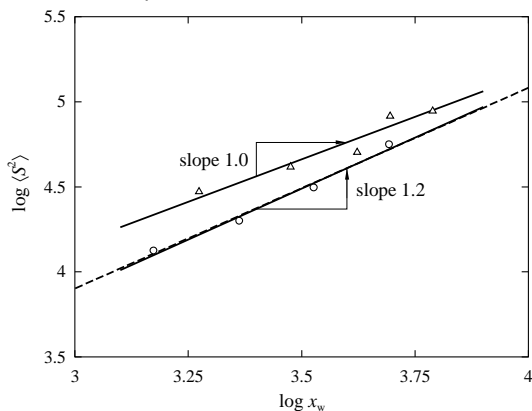


Figure 3. Double-logarithmic plots of $\langle S^2 \rangle$ against x_w for the PVA samples in water at 40.0 °C and the PVAVAc samples in water at 25.0 °C.

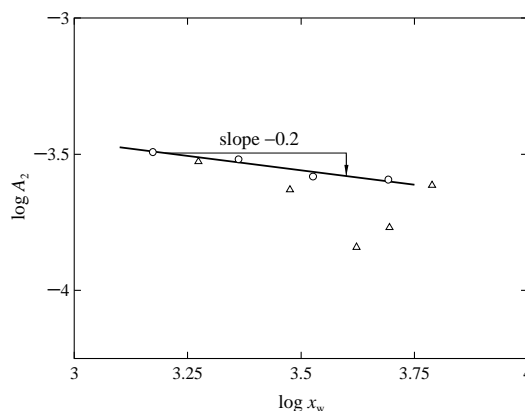


Figure 4. Double-logarithmic plots of A_2 against x_w for the PVA samples in water at 40.0 °C and the PVAVAc samples in water at 25.0 °C.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ida Daichi	4. 巻 130
2. 論文標題 Semiflexible ring polymers in dilute solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 111 ~ 117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.reactfunctpolym.2018.06.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Akihisa, Aoki Yutaka, Osa Masashi, Ida Daichi, Yoshizaki Takenao	4. 巻 50
2. 論文標題 Difference in dilute aqueous solution behavior between poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 231 ~ 237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-017-0010-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryoki Akiyuki, Yokobatake Hiromi, Hasegawa Hirokazu, Takenaka Aya, Ida Daichi, Kitamura Shinichi, Terao Ken	4. 巻 50
2. 論文標題 Topology-Dependent Chain Stiffness and Local Helical Structure of Cyclic Amylose Tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) in Solution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 4000 ~ 4006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b00706	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryoki Akiyuki, Ida Daichi, Terao Ken	4. 巻 49
2. 論文標題 Scattering function of semi-rigid cyclic polymers analyzed in terms of worm-like rings: cyclic amylose tris(phenylcarbamate) and cyclic amylose tris(n-butylcarbamate)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 633 ~ 637
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/pj.2017.27	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 井田 大地
2. 発表標題 分子動力学法を用いた高分子水溶液物性研究
3. 学会等名 平成30年度高分子学会九州支部若手研究会夏の講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井田 大地
2. 発表標題 半屈曲性星型および環状高分子の稀薄溶液物性
3. 学会等名 18-1高分子基礎物性研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井田 大地, 山下 遼人, 山澤 博史, 島田 次郎, 吉崎 武尚
2. 発表標題 分子動力学法を用いた高分子稀薄水溶液物性研究
3. 学会等名 2018年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 陽, 千布 堅一郎, 井田 大地, 吉崎 武尚
2. 発表標題 水溶液中の高分子の部分比容の温度依存性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松岡 佳那, 島田 次郎, 井田 大地
2. 発表標題 分子動力学法による負固有粘度の分子論的検討
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 千布 堅一郎, 田中 陽, 長 昌史, 井田 大地, 吉崎 武尚
2. 発表標題 水中におけるポリ-N,N-ジエチルアクリルアミドの第2ピリアル係数の温度依存性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daichi Ida
2. 発表標題 Fine Characterization of Ring Polymers in Dilute Solutions on the Basis of the Wormlike Ring Model
3. 学会等名 Polymers Meet Topology 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山澤 博史, 井田 大地
2. 発表標題 2-ブトキシエタノール水溶液の微視的構造の温度依存性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山下 遼人, 島田 次郎, 井田 大地, 吉崎 武尚
2. 発表標題 分子動力学法による水溶液中のポリエチレングリコールの第2ピリアル係数に関する研究
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梶川 達也, 西野 哲史, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚
2. 発表標題 ポリビニルアルコール稀薄水溶液物性のけん化度依存性
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山澤 博史, 島田 次郎, 井田 大地
2. 発表標題 2-プトキシエタノール水溶液の微視的構造の温度依存性. II. 原子間動径分布関数
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daichi Ida and Takenao Yoshizaki
2. 発表標題 Dilute solution properties of semiflexible ring polymers
3. 学会等名 255th ACS National Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千布 堅一郎, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚
2. 発表標題 ポリ-N,N-ジエチルアクリルアミドの稀薄水溶液物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木 郁美, 伊丹 丈尋, 寺島 崇矢, 西田 幸次, 井田 大地
2. 発表標題 ポリメタクリル酸-2-(2-メトキシエトキシ) エチル水溶液の相挙動
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 陽, 長内 真弥, 領木 研之, 井田 大地
2. 発表標題 ポリ-N,N-ジエチルアクリルアミド水溶液の小角X線散乱
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 手塚 育志 監修	4. 発行年 2018年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 336
3. 書名 環状高分子の合成と機能発現	

1. 著者名 高分子学会	4. 発行年 2020年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 496
3. 書名 基礎高分子科学 第2版	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ポリビニルアルコール水溶液物性へのけん化度の影響 http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/kasen/kasen74.pdf ポリビニルアルコールの光散乱 http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/kasen/kasen71.pdf</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉崎 武尚 (Yoshizaki Takenao) (90230705)	京都大学・国際高等教育院・特定教授 (14301)	
研究分担者	中村 洋 (Nakamura Yo) (90243162)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	