

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13707

研究課題名(和文)ポリビニルアルコールの構造制御と機能創出

研究課題名(英文)Structural Control and Functions for Poly(vinyl alcohol)

研究代表者

澤本 光男 (Sawamoto, Mitsuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：90150325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ポリビニルアルコール(PVA)やその共重合体は水酸基側鎖特有の性質(親水性、水素結合性)を反映した機能を発現する重要な機能性ポリマーである。本研究では、疎水性の炭素-炭素結合を主鎖とするビニルポリマーに対し、水酸基側鎖の並び方(配列)を精密に導入することに成功し、さらに配列に基づく特性が発現することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Poly(vinyl alcohol) and the copolymers are one of fundamental functional polymers showing the hydroxy pendant-oriented properties that are derived from the hydrophilic and hydrogen bonding features. In this research, sequence-controlled copolymers containing hydroxy pendant units were prepared and the sequence-specific functions were clarified.

研究分野：高分子合成

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 ナノ材料 生体材料 自己組織化 配列 水素結合 鋳型

### 1. 研究開始当初の背景

エチレンビニルアルコール共重合体が示すガスバリア特性に象徴されるように、疎水性の炭素-炭素結合を主鎖とするビニルポリマーに対し、親水性の水酸基側鎖が導入されると、水酸基間の水素結合が効率良く働き、材料特性が向上する。このように、ポリビニルアルコール (PVA) やその共重合体は水酸基側鎖特有の性質 (親水性、水素結合性) を反映した機能を発現する重要な機能性ポリマーである。

しかし、そのモノマーであるビニルアルコールは、不安定で存在できないために、酢酸ビニル、*tert*-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シリルビニルエーテルなどのモノマーを付加重合し、その後の高分子反応によって、PVA は合成される。

### 2. 研究の目的

本研究では、ビニルアルコールをベースとするポリマーに対し、これまで制御が困難であった構造因子、すなわち立体規則性、配列、形態を制御することで、これら構造因子制御に基づく新しい水酸基側鎖機能を創出することを目的とする。

特に、ビニルアルコールユニットを導入するためには高分子反応で変換する必要があるため、水酸基の保護基となる部分を積極的に設計することで、水酸基側鎖を精密に導入する手法の開発と、それによる機能創出を目的とした。

### 3. 研究の方法

後にビニルアルコールユニットに変換されるモノマーの単独重合・共重合に対し、用いるモノマーや開始剤を工夫することで、立体規則性、配列、形態の制御されたビニルアルコールをベースとするポリマーを合成し、さらにその特性・機能を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶性ポリマー鎖内へのビニルアルコールユニット配置制御

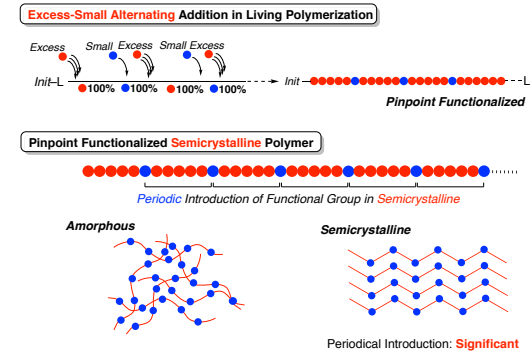
リビング重合を用いて、あるモノマーの重合が完結したところで、別の機能性モノマーを少量添加し、さらに最初のモノマーの重合、機能性モノマーの少量添加、と繰り返して高分子鎖を伸長させることができれば、高分子鎖の任意の位置を機能化できる。

しかし、これを実現するには、モノマーが完全に消費された後も成長末端が不可逆に失活しない「高度に制御された重合系」が必要であり、さらに異なるモノマー種に対してこのような高度重合系が必要となる。

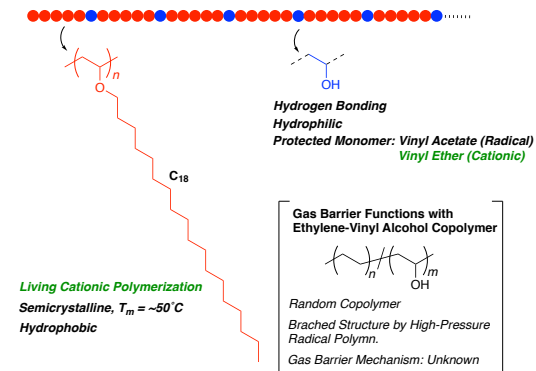
一方、エチレンビニルアルコール共重合体はガスバリア特性に優れた高分子であり、その結晶性と水酸基間の水素結合がガスバリア特性をもたらしていると考えられている。また、水酸基の導入量を高くすると、ガスバリア特性は向上するが、吸湿性が問題になる

ため、制限された水酸基量でガスバリア特性を発現している。

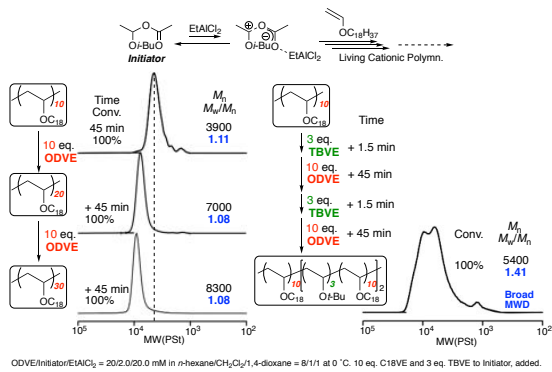
以上の背景をもとに、結晶性高分子に対して、周期的にビニルアルコールユニットを導入することで、結晶性、さらにはガスバリア特性に与える影響を明らかにすることも視野に入れ、リビング重合のモノマー添加の繰り返しによる機能性基の周期的導入を検討した。



リビング重合としては、ビニルアルコールユニットを導入可能で、高度に重合を制御できる「ビニルエーテルのリビングカチオン重合」を用いた。結晶性高分子を与えるオクタデシル基 ( $C_{18}H_{37}$ ) を側鎖に有するビニルエーテル (ODVE) を主モノマーとし、このリビングカチオン重合系にビニルアルコールユニットに変換可能な *tert*-ブチルビニルエーテル (TBVE) の少量添加を組み合わせることとした。



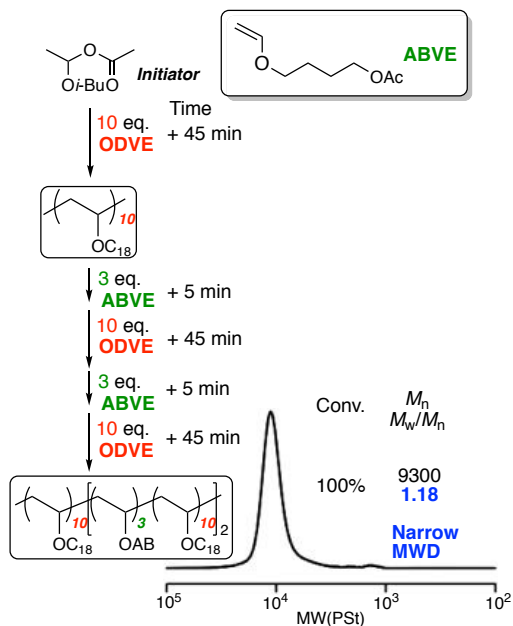
まず、ODVE の高度リビングカチオン重合系を調べた。このポリマーは結晶性であり、溶解性に乏しいため、 $0^{\circ}\text{C}$  以上で適度な極性溶媒が必要など、重合条件に制約があった。様々なリビングカチオン重合を検討した結果、ビニルエーテルの酢酸付加体を開始剤とし、 $\text{EtAlCl}_2$  をルイス酸触媒として組み合わせ、ジオキサンを添加塩基として用い、ヘキサン/塩化メチレン混合溶媒中 (9/1)、 $0^{\circ}\text{C}$  で重合すると、連続添加によって、狭い分子量分布を保ったまま、SEC 曲線が高分子量側にシフトしたことから、狙いとする鎖伸長が可能であることがわかった。



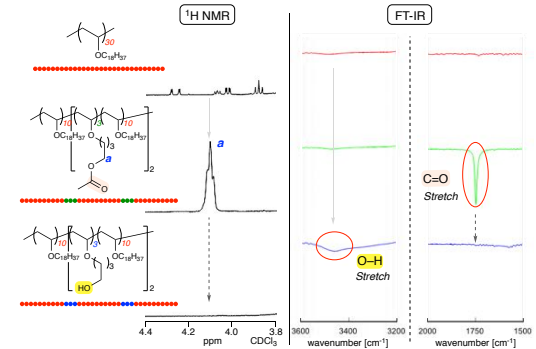
ODVE/Initiator/EtAlCl<sub>2</sub> = 20/2.0/20.0 mM in n-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1,4-dioxane = 8/1/1 at 0 °C. 10 eq. C18VE and 3 eq. TBVE to Initiator, added.

そこで、この重合系に対し、ODVEの重合が完了したところで、TBVEを少量（開始剤に対して三当量）添加し、再度ODVEの重合を行ったが、TBVEを加えたことで、明確に分子量分布が広くなり、低分子量側にSEC曲線がテールリングした。これは、TBVEのカチオン重合性がODVEに比べて高く、ODVEの重合制御に最適化した本重合系がTBVEの重合制御に適さなかったためと考えられる。また、ビニルアルコールユニットに変換可能なベンジルビニルエーテル（BnVE）も検討したが、BnVEはODVEに比べて重合性が低いため、同一条件で100%消費させるのが困難であった。

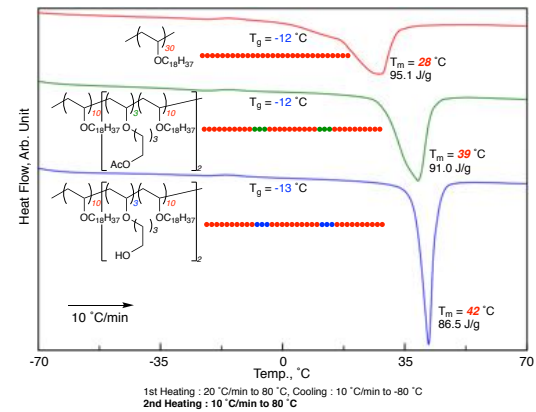
そこで、添加するモノマーの設計を見直した。ここではビニルアルコールユニットの導入を諦め、水酸基側鎖の導入を目指した。また、ODVEと同じ重合性を有するビニルエーテルを設計するために、直鎖アルキル基を介して水酸基に変換できる置換基を導入したビニルエーテルを設計した。こうして、4アセトキシブチルビニルエーテル（ABVE）を合成し、10当量ODVEの重合、3当量ABVEの重合を繰り返した重合を検討した。その結果、生成ポリマーは単峰性を保ったまま高分子量側にシフトし、狙いとする重合制御を実現した。



生成したポリマーのアセトキシ側鎖を加水分解し、水酸基に変換した。変換は<sup>1</sup>H NMRとFT-IRで確認し、定量的に水酸基に変換されたこと確認した。



こうして得られた、水酸基側鎖を周期的に有するポリマーの結晶化速度、融点、融解熱などをDSCで測定すると、共重合体であるにも関わらず、ODVEのホモポリマーとほぼ同じ結晶性を示すことが分かった。現在、ガスバリア特性を調べるために、フィルム化に向けて高分子量化を検討している。



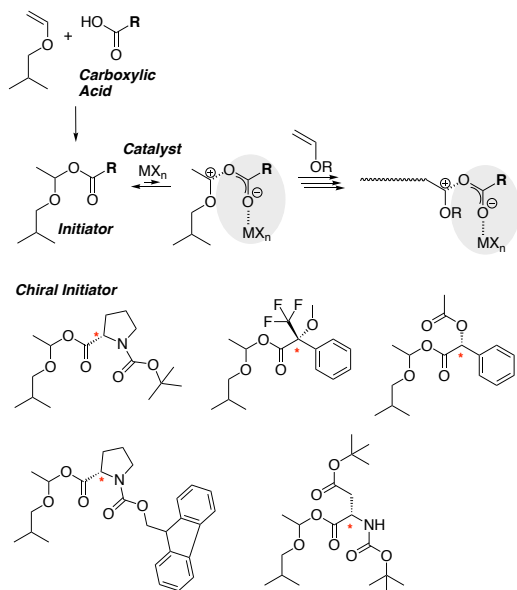
## (2) TBVEの立体規則性カチオン重合

岡本らが見出したスバルテイン存在下のトリフェニルメチルメタクリレートのアニオン重合 (*J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4763-4765) に代表されるように、アニオン重合では対カチオンの設計によって、立体規則性が制御される重合系が報告されている。一方、カチオン重合では対アニオンの大きさによって立体規則性を制御した例が数例あるものの、配位重合やアニオン重合に比べると、立体規則性は低い。

また、ラジカル重合においては、岡本らがフッ素系アルコール中の酢酸ビニルのラジカル重合で、シンジオタクチックリッチなポリ酢酸ビニルが生成することを報告している (*Macromolecules*, **1998**, *31*, 7598-7605)。つまり、この重合系を用いれば、シンジオタクチックリッチなポリビニルアルコールを合成できる。しかし、アイソタクチックなポリビニルアルコールの合成例はほとんど無い。

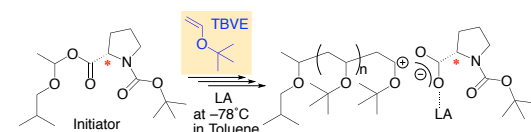
以上の背景から、本研究では、ビニルエーテルのカチオン重合で立体規則性を制御し、様々な立体規則性のポリビニルアルコール

の合成を目指して研究を行った。立体規則性を制御する手法として、対アニオンにキラリティーを導入し、そのキラリティーや相互作用、かさ高さによって立体規則性の制御を検討した。

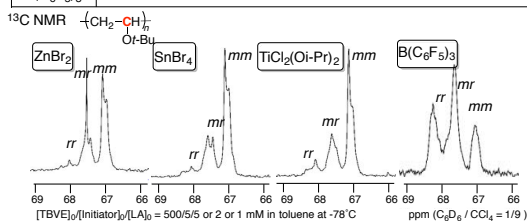


キラリティーを有するカルボン酸をビニルエーテルに付加させ、キラリティーを有するヘミアセタールエステル型開始剤を合成した。

プロリンを有する開始剤を用いて、種々のルイス酸触媒を組み合わせ、後にビニルアルコールユニットに変換できるTBVEのカチオン重合（トルエン中、 $-78^{\circ}\text{C}$ ）を検討した。その結果、ほとんどのルイス酸を用いた時に通常の開始剤同様にイソタクチックリッチなポリマーが生成したが、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を用いた場合、ヘテロタクチックなポリマーが生成した。ヘテロタクチックなポリビニルアルコールはこれまで合成例が少なく、興味深い結果と言える。他の開始剤の重合は引き続き研究を行っている。



LA	[LA] <sub>0</sub> (mM)	Time (h)	Conv. (%)	$M_n$	$M_w/M_n$	rr : mr : mm
ZnCl <sub>2</sub>	20	3 h	87.1	97000	1.66	10 : 41 : 49
ZnBr <sub>2</sub>	20	1.5 h	100	80000	2.68	6 : 37 : 57
SnBr <sub>4</sub>	2	2.1 h	100	27000	2.59	6 : 33 : 61
TiCl <sub>2</sub> (Oi-Pr) <sub>2</sub>	20	4 h	39.5	100000	3.94	10 : 32 : 58
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	1	0.5 h	100	24000	2.32	33 : 51 : 16

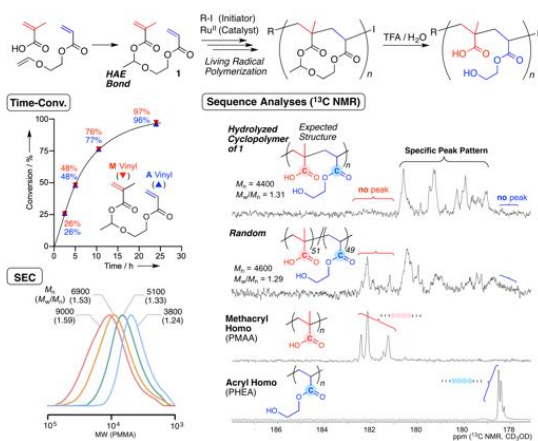


### (3) 水酸基とカルボン酸の交互配列制御

アクリル酸とビニルアルコールの ABA 配列制御を目指し、一分子内にアクリレートとビニルアセテートが ABA 配列で連結した分子の合成を試みたが、合成がうまく進まなかった。ビニルアセテートの導入が難しいことが原因であった。

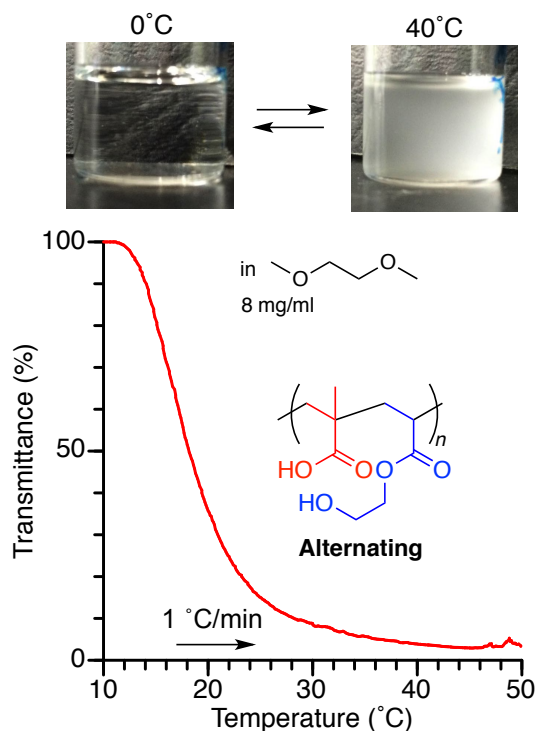
そこで、ビニルアルコールとしての水酸基導入をあきらめ、メタクリル酸 (MAA) と 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) の交互配列を目指して、メタクリレートとアクリレートがヘミアセタールエステルで結合した分子を設計・合成した。ヘミアセタールエステル結合は分解すると、カルボン酸と水酸基になるために、環化重合を制御し、生成する環化ポリマーの側鎖を分解することで、狙いとする交互配列ポリマーに変換できると考えられた。

ルテニウム触媒を用いるリビングラジカル重合によって、環化重合が制御された。メタクリレートとアクリレートは重合性が異なるために、通常は量モノマーの消費速度は異なるが、この重合では環化成長が起こるために、両ビニル基が等速に消費された。希釈条件にすることで、重合中の架橋は抑制され、単分散のポリマーが生成した。生成したポリマーの環化側鎖のヘミアセタールエステル結合を酸で切断し、狙いとする共重合体に変換した。 $^{13}\text{C}$  NMR のカルボニル側鎖のピークが、ホモポリマーや共重合体とは異なっており、重合挙動と合わせて、ほぼ交互配列のポリマーが生成していると考えられる。



生成したポリマーは MAA ユニットと HEA ユニットが交互に配列した共重合体である。通常の共重合によって、MAA ユニットと HEA ユニットの組成がほぼ 1:1 で、同分子量のポリマーを合成し、交互配列ポリマーと溶解性を比較したところ、一部の溶媒で溶解性に違いが見られた。特に 1,2-ジメトキシエタンに対して、交互配列ポリマーは低温で溶解し、高温で不溶化し、下限臨界溶液温度 (LCST) を示した。一方、ランダム共重合体はこの溶媒に完全に溶解しなかった。この違いは、隣接するカルボン酸と水酸基間、あるいは溶媒との水素結合が関与していると考えられ、水

酸基ユニットの配列制御の特徴として、引き続き研究を行っている。



#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) Ouchi, M.; Nakano, M.; Nakanishi, T.; Sawamoto, M.: Alternating Sequence Control for Carboxylic Acid and Hydroxyl Pendant Groups via Controlled Radical Cyclopolymerization of Divinyl Monomer Carrying Cleavable Spacer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *128*, 14804-14809.

[学会発表] (計 1 6 件)

(1) Sawamoto, M.; "Frontiers in Precision Polymer Synthesis by Precision Radical Polymerization", The Third Elsevier International Symposium: Frontiers in Polymer Science; Meliá Sitges Hotel Congress Centre, Sitges, Spain, May 21–23, 2013.

(2) Sawamoto, M.; "Precision Radical Polymerization: Catalysis and Functional Polymers", The 34th Australasian Polymer Symposium (34APS); Darwin Convention Centre, Darwin, Australia July 7–10, 2013.

(3) Sawamoto, M.; "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Perspective and Future", The 10th IUPAC International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME-10); Durham University, Durham, UK., August 18–22, 2013.

(4) Sawamoto, M.; "Precision Polymers and Self-Folding Macromolecules by Metal-Mediated Precision Radical Polymerization"; European Polymer Conference 2014 (EUPOC 2014),

European Polymer Federation (EPF); Palazzo Feltrinell, Gargnano, Lago de Garda, Italy, May 25–29, 2014.

(5) Sawamoto, M.; "Living Cationic and Living Radical Polymerizations: From Designed Catalysis to Precision Functional Polymers"; NIMS Conference "A Strong Future from Soft Materials", National Institute for Materials Science (NIMS), つくば市, 2014年7月1–3日

(6) Sawamoto, M.; "Precision Radical Polymerization by Transition Metal Catalysts: Catalyst Design and Functional Polymers", 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014), Polymer Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC); Chiang Mai, Thailand, July 6–11, 2014.

(7) 澤本 光男; "精密重合と精密高分子合成: 次世代を目指して", 高分子学会, 第59回高分子夏季大会; 東京お台場, July 17, 2014.

(8) Sawamoto, M.; "Precision Radical Polymerization by Transition Metal Catalysts: Catalyst Design and Functional Polymers", 2014 Inter-Academy Seoul Science Forum (2014 IASSF); Seoul, Korea, November 14, 2014.

(9) Sawamoto, M.; "Precision Radical Polymerization with Metal Catalysts and Precision Functional Polymers Thereby", The European Polymer Federation Congress 2015 (EPF 2015); Dresden, Germany, June 15–21, 2015.

(10) Sawamoto, M.; "Precision Functional Polymers by Living Radical Polymerization", The 4th Federation of Asian Polymer Societies - International Polymer Congress (4FAPS-IPC2015); Kuala Lumpur, Malaysia, October 5–8, 2015.

(11) Sawamoto, M.; "Precision Functional Polymers by Precision Polymerization", The 14th Pacific Polymer Conference (PPC15); Kauai, Hawaii (HA), U. S. A., December 9–11, 2015.

(12) Sawamoto, M.; "Precision functional polymers by precision radical polymerization", Symposium on Controlled Macromolecular and Supramolecular Architectures for Sustainability, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015); Honolulu, Hawaii (HA), U. S. A., December 15–20, 2015.

(13) Sawamoto, M.; "Precision Polymerization for Precision Functional Polymers", The Humboldt Foundation Seminar at the University of Hamburg; Hamburg, Germany, August 30, 2016.

(14) Sawamoto, M.; "Living Radical and Living Cationic Polymerizations: Emerging Technology for Precision Functional Polymers", The Emerging Polymer Technologies Summit; Melbourne, Australia, September 14–16, 2016.

(15) Sawamoto, M.; "Frontiers in Polymer

Synthesis for Molecular Engineering”, The 1st International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-1); Shanghai, China, October 14–16, 2016.

(16) Sawamoto, M.; “Precision Polymerization and Precision Synthesis of Designed Functional Polymers”, International Conference on Polymer Science and Technology: Advances in Polymer Science and New Generation Technologies (MACRO-2017); Thiruvananthapuram, India, January 8–11, 2017.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.living.polym.kyoto-u.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

澤本 光男 (SAWAMOTO Mitsuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 90150325