

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03069

研究課題名(和文) ビニルポリマー側鎖の高分子反応を利用した共重合モノマー連鎖の制御

研究課題名(英文) Control of monomer sequences by modification of vinyl polymers

研究代表者

右手 浩一 (Ute, Koichi)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授

研究者番号：30176713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分子合成化学における重合触媒技術などの進歩によって、高分子の分子量や立体規則性、環状・樹状などのトポロジー、らせん形成や会合などの構造制御が可能になりつつある。共重合体の合成についてもブロック性や交互性、周期性などの連鎖制御に大きな進展がみられるが、核酸やタンパク質などの生体高分子にみられる完全なモノマー連鎖制御とは依然として大きな隔たりがあり、これをめざした重合原理の研究が一つのトレンドになっている。本課題では、高分子反応における立体効果や隣接基効果を利用して、重合とは異なる原理に基づくモノマー連鎖制御に取り組んだ。連鎖制御の前提条件となる、モノマー連鎖の解析技術の深化にも重点を置いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ポリビニルアルコール(PVOH)は工業的に重要な水溶性高分子であり、通常、ビニルアルコール(VO)単位の他に少量の酢酸ビニル(VA)単位を含む。ほぼ全量がNaOHを触媒とするポリ酢酸ビニルのエステル交換反応によって合成されており、VO連鎖とVA連鎖がともにブロック性である。本課題では、この反応に新規な亜鉛アート錯体が高い触媒活性を示し、VO連鎖がブロック性で、かつ、VA連鎖がランダム性という、特異な連鎖構造のPVOHを与えることを見出した。このPVOHは従来品より水溶性が高く、成膜時のフィルム特性が優れていた。この亜鉛アート錯体を使った合成プロセスは環境負荷が低く、実用化へのハードルが低い。

研究成果の概要(英文)：Advances in polymerization catalyst in synthetic polymer chemistry made it possible to control the molecular weight and stereoregularity of polymers, topologies such as cyclic and dendritic, and structural control such as helical conformation and association. Regarding the synthesis of copolymers, progress has been made in chain control such as blocking property, alternation, and periodicity, but there is still a large gap from the complete monomer sequence control found in biopolymers such as nucleic acids and proteins. Research on the principle of polymerization aiming at this has become one trend. In the present research subject, we worked on monomer sequence control based on principles different from polymerization by utilizing the steric effect and the adjacent group effect in the polymer reaction. We also focused on deepening the analysis technology of the monomer chain, which is a prerequisite for monomer sequence control.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：ポリメタクリル酸、メタクリル酸エステル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、エステル交換反応、亜鉛アート錯体、隣接基効果、NMR

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子合成化学における重合触媒技術などの進歩によって、高分子の分子量や立体規則性、環状・樹状などのトポロジー、らせん形成や会合などの構造制御が可能になりつつある。共重合体の合成についてもブロック性や交互性、周期性などの連鎖制御に大きな進展がみられるが、核酸やタンパク質などの生体高分子にみられる完全なモノマー連鎖制御とは依然として大きな隔たりのあり、これをめざした重合原理の研究が一つのトレンドになっている (最近の総説では、Lutz, 大内, Liu, 澤本, *Science*, 341, p.1238149, 2013 年など)。

実用的なビニルポリマーの多くは共重合体である。求められる物性に応じて、3元以上の共重合体が用いられることも珍しくない。用途に応じたモノマーの組み合わせや重合条件の最適化による共重合体の製造技術は、わが国の高分子工業のお家芸といえる。研究代表者らは、アルコールや Lewis 酸などの入手容易な添加剤の存在下でメタクリル酸エステルの共重合を行うことで、モノマー反応性比を変化させる研究を 2007 年から行っている。例えば、モノマーと等モルの 3-Methyl-3-pentanol (3Me3PenOH) 存在下トルエン中-40°C で MMA とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) の光開始ラジカル共重合を行うと、得られる共重合体のモノマー連鎖が理想共重合体に近づくことを見出した (図 1) (*Pacificchem 2010*, 2010 年)。しかし、より広汎な連鎖制御をめざすには、このようなアプローチのみでは限界がある。

代表者らは、高分子反応における立体効果や隣接基効果を利用して、重合とは異なる原理に基づくモノマー連鎖制御に取り組んだ。例えば、ベンジル基をポリメタクリル酸の保護基とみなし、3 種類の方法で部分的脱保護を行ったところ、多様なモノマー連鎖を有する共重合体が見出された。例えば、部分的接触還元はブロック性、部分的酸加水分解はランダム性、塩基性条件下での部分的加水分解は交互性連鎖に富む共重合体を与えた (図 2) (*13th Pacific Polymer Conference*, 2013 年)。上記のようなモノマー連鎖の多様性は、固体触媒上の吸着-反応過程や、反応における隣接基効果が原因と考えられる。そのため、条件を最適化することによって、高分子反応でさらに広汎な連鎖制御ができるのではないかと の着想に至った。

新しい連鎖が生成したとしても、適切な分析法がなければそれを証明することは難しい。連鎖制御の前提条件となる、モノマー連鎖の解析技術が求められている。

2. 研究の目的

(1) 高分子反応による共重合モノマー連鎖制御

① メタクリル酸エステル共重合体

ポリメタクリル酸ベンジル (PBnMA) の部分的脱ベンジル化を接触還元、酸加水分解、塩基加水分解、ならびにメタノールとのエステル交換など種々の反応条件で行い、立体効果や隣接基効果等の高分子効果を利用して得られる共重合体のモノマー連鎖の制御をめざす。

ポリメタクリル酸を嵩高い有機塩基で部分的に中和後にメチル化、ベンジル化を逐次行うことにより、立体効果や隣接基効果等の高分子効果を利用しての得られる共重合体のモノマー連鎖の制御をめざす。

② ビニルアルコール (VOH) 酢酸ビニル (VAc) 共重合体

ポリビニルアルコール (PVOH) は工業的に重要な水溶性高分子であり、通常、ビニルアルコール (VO) 単位の他に少量の酢酸ビニル (VA) 単位を含む。ほぼ全量がポリ酢酸ビニル (PVAc) の NaOH 触媒下におけるエステル交換反応により合成されている。モノマー連鎖中の VOH および VAc 単位は、いずれもブロック性連鎖である。本研究課題では、新規亜鉛アート錯体を触媒に用いたエステル交換反応によって、既知のブロックおよびランダム性連鎖とは異なる新規な連鎖構造の VOH-VAc 共重合体を合成し、その物性を明らかにする。

(2) NMR 分光法の新しいアプローチによる連鎖解析

① NMR スペクトルの多変量解析ならびに統計的手法の応用

メタクリル酸エステル共重合体の NMR スペクトルは、モノマー連鎖と立体規則性の影響を反映して複雑化するために、通常の測定法では連鎖に関する定量的情報を得ることが困難である。上述の高分子反応で得られる種々のメタクリル酸エステル共重合体の多数の試料の NMR スペクトルに多変量解析の方法論を適用し、連鎖特性を明らかにする。

② Diffusion-ordered NMR (DOSY) 法の応用

DOSY 法は、複雑な混合物の NMR スペクトルを溶液中の個々の化学種の拡散係数の大きさに従って分離する一種の二次元 NMR である。この分野で研究代表者が培ってきた合成高分子の DOSY を深化させて、種々の共重合体の組成・連鎖の分子量依存性を明らかにする。

	$r_{\text{MMA}}$	$r_{\text{HEMA}}$	$r_{\text{MMA}} \times r_{\text{MMA}}$
None	0.41	4.50	1.85
3Me3PenOH	0.70	1.47	1.03

図 1 アルコール添加による連鎖制御

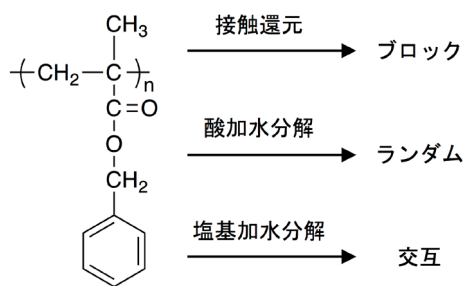


図 2 部分的脱保護による連鎖制御

### 3. 研究の方法

#### (1) 高分子反応による共重合モノマー連鎖制御

##### ① メタクリル酸エステル共重合体

PBnMA の部分的脱ベンジル化を Pd(C)/H<sub>2</sub> による接触還元, トリフルオロ酢酸による処理, NaOH によるケン化, ならびに, メタノール中 CH<sub>3</sub>OK/18-Crown-6 を触媒とするエステル交換など種々の反応条件で行い, 残存するカルボキシル基をジアゾメタンと反応させて BnMA-MMA 共重合体に誘導する。

ポリメタクリル酸のカルボン酸基を Bu<sub>4</sub>NOH などの嵩高い有機塩基で部分的に中和する。これにジアゾメタンを反応させた後, 酸性にしてカルボン酸基に戻し, ジアザビシクロウンデセンの存在下で臭化ベンジルを反応させる。Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>がマスキング剤として働けば, 中和されたカルボン酸基の位置を反映したモノマー連鎖の共重合体が得られる。50%中和した時に連続したモノマー単位で中和が起こらなければ, 交互共重合体が得られると考えられる。また, 2 官能性や 3 官能性のマスキング剤を使用すれば, ABB や ABBB などの周期性の高い連鎖を有するポリマーが得られると期待できる。

##### ② ビニルアルコール (VOH) 酢酸ビニル (VAc) 共重合体

研究代表者らは, 最近, テトラ *t*-ブチル亜鉛酸ジリチウム (TBZL) がエステル交換反応の優れた触媒能を示すことを見出した。PVAc の部分的エステル交換反応の触媒に TBZL を適用し, 種々の反応条件下でこれを検討することにより, 得られた VOH-VAc の連鎖解析を行う。

#### (2) 新規な溶液 NMR 技術による共重合モノマー連鎖解析

BnMA のラジカル重合により, 分子量 3 万前後の単独重合体 (PBnMA) を合成する。ベンジル基を完全に脱保護してポリメタクリル酸とした後にジアゾメタンと反応させて, オリジナル PBnMA と全く同じ重合度と立体規則性を有するポリメタクリル酸メチル (PMMA) に誘導する。この PMMA と元の PBnMA を正確な比率で混合したモデル試料を 10 種程度調製 10 種程度する。つぎに, BnMA と MMA のラジカル共重合を異なる仕込組成で行い, ラジカル共重合体を作成する。これら 2 種の試料の NMR スペクトルを測定し, 主成分分析を行うとほぼ 2 つの主成分に集約され, 第一主成分 (PC1) は組成, 第二主成分 (PC2) はモノマー連鎖を反映することがわかっている。そこで, 高分子反応で得られた共重合体の NMR スペクトルを 20 種の試料データに加えて主成分分析し, 高分子反応によってどのような連鎖の共重合体を得られたのかを調べる。ラジカル共重合体のプロットの近くにプロットされればランダム性の高い連鎖が, ポリマーブレンドのプロットの近くにプロットされればブロック性の高い連鎖が生成したことがわかる。さらに, DOSY 測定を行い, 拡散係数(分子量)ごとのスペクトルを取得し, 拡散係数ごとのスペクトルデータに分ける。

### 4. 研究成果

#### (1) 高分子反応による共重合モノマー連鎖制御

##### ① メタクリル酸エステル共重合体

PBnMA をオリジナルポリマーとして, 種々の高分子反応によって BnMA-MMA-共重合体を合成した。ラジカル共重合体や各単独重合体の混合物を教師データに用いて, <sup>13</sup>C NMR スペクトルの主成分解析したところ, 高分子反応の方法によって幅広いモノマー連鎖を有する共重合体を得られることがわかった。たとえば, 部分けん化した後メチル化した共重合体は交互性の高いモノマー連鎖を有することがわかった。

イソタクチックなポリメタクリル酸の中和に Me<sub>4</sub>NOH または Bu<sub>4</sub>NOH を用いて得られた共重合体の BnMA 組成は, それぞれ 51.4 %, 48.5 % であり, ほぼ仕込み通りの組成をもつ BnMA (B) -MMA (M) 共重合体を得られた。Me<sub>4</sub>NOH を用いた場合は, ほぼランダムな連鎖をもつ共重合体を得られた。一方, Bu<sub>4</sub>NOH を用いた場合は, MMM 3 連子と BBB 3 連子の割合が低く, BMB 3 連子と MBM 3 連子の割合が高いため, 交互性の連鎖をもつ共重合体を得られたことがわかった。モノマー単位に対し 0.3 当量の Bu<sub>4</sub>NOH を部分的中和に用いて得られた BnMA-MMA 共重合体の <sup>13</sup>C NMR スペクトルによると, MMA 単位の平均連鎖長は 1.00 に近く, BBB のピークがほぼ見られないため, BnMA 単位が孤立傾向であり, 特異な連鎖をもつ共重合体を得られたことが確かめられた (図 3)。

##### ② ビニルアルコール (VOH) 酢酸ビニル (VAc) 共重合体

本課題では, この反応に新規な亜鉛アート錯体が高い触媒活性を示し, VO 連鎖がブロック性で, かつ, VA 連鎖がランダム性という, 特異な連鎖構造の PVOH を与えることを見出した。この PVOH は従来品より水溶性が高く, 成膜時のフィルム特性が優れていた。この亜鉛アート錯体を使った合成プロセスは環境負荷が低く, 実用化へのハードルが低い。

PVAc をオリジナルポリマーとして, 種々の高分子反応によって VOH-VA 共重合体を合成した。<sup>1</sup>H NMR スペクトルで 3 連子モノマー連鎖の解析を行ったところ, この系でも高分子反応の方法

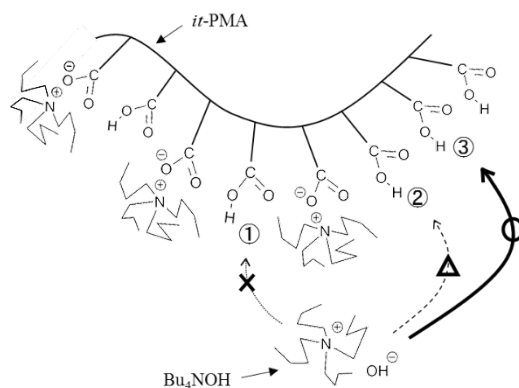


図 3 嵩高いアンモニウムイオンと部分的塩形成したイソタクチックポリメタクリル酸にみられる立体効果と隣接基効果

によって幅広いモノマー連鎖を有する共重合体が得られることがわかった。たとえば、我々の研究グループで高いエステル交換能を示すことを見出した亜鉛アート錯体を触媒に用いて、DMSO中でポリ酢酸ビニルのエステル交換を行ったところ、酢酸ビニル単位はブロック性を示したのに対してビニルアルコール単位はランダム性を示す共重合体が得られた。このような特異な連鎖を有する共重合体は一般的なけん化反応では得ることができない。また、ブロック性のモノマー連鎖を有する共重合体を分子内でエステル交換させると、ランダム性のモノマー連鎖へと変化することも見出した。

VAc-VOH 共重合体については、TBZL およびその誘導体を触媒として用いることで、当初の予想以上に幅広い連鎖制御が可能であることが明らかになった。昨年度に出願した国際特許の取得につながるなど、応用展開への可能性が開けてきた。複数の活性種が共存すると考えられる TBZL に代えて、取扱いが容易で単一活性種の亜鉛アート錯体数種の合成に成功している。単結晶としての単離精製と構造解析が可能になれば、学術・応用の両面から大きな発展が期待できる。

(2) NMR 分光法の新しいアプローチによる連鎖解析

VOH 組成の異なるブロック性 VOH-VAc 共重合体 (B) とランダム性 VOH-VAc 共重合体 (R) を合成し、DMSO-d<sub>6</sub>:D<sub>2</sub>O=9:1 混合溶媒中 75°C で DOSY 測定を行った。B は、組成に関わらず二峰性分布を示し、R は、R-83 のみ二峰性分布を示し、R-48, R67 は単峰性を示した (表 1)。VOH 単位の平均連鎖長 (L<sub>0</sub>) が 3.6 以上のとき二峰性分布を示すことがわかある。R-48, R-67 の拡散係数 (D) 分布は、R-83 の D 分布のメインピークより幅が狭い分布であった。また、二峰性分布を示した VAc-VOH 共重合体の DOSY スペクトルの <sup>1</sup>H NMR スライスデータから VOH 組成を算出すると、D が大きい成分は、VOH 組成が主成分より小さかった。VOH 組成の小さい共重合体は会合せず、遊離鎖で存在するが L<sub>0</sub> が大きいため、分子内水素結合を形成し凝集が起こり、高拡散係数側にピークが現れたと思われる。主成分は、広い分布であるため、会合体を形成していると考えられる。

表 1 VAc-VOH共重合体の組成と連鎖特性値および二峰性D分布のピークトップ値とVOH組成

Sample	VOH組成 <sup>a</sup> (%)	L <sub>0</sub>	L <sub>A</sub>	ρ	D (μm <sup>2</sup> /s)	VOH組成 <sup>b</sup> 面積比 (%)	面積比 (%)
B-40	40.4	3.6	4.8	0.49	275	33.3	16.4
					100	44.4	83.6
B-62	62.1	5.4	3.0	0.52	224	70.6	20.4
					101	70.6	79.6
B-80	80.4	11.6	4.8	0.30	220	82.8	20.0
					100	84.1	80.0
R-48	47.6	2.1	2.4	0.88	81	56.3	100.0
R-67	67.3	2.2	1.7	1.03	79	63.0	100.0
					-	-	-
R-83	83.1	6.2	1.4	0.87	224	82.1	16.4
					90	85.5	83.6

L : 平均連鎖長, ρ : 平均持続性比 ρ = 0 blocky, ρ = 1 random, ρ = 2 alternating

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suganuma Koto, Asakura Tetsuo, Oshimura Miyuki, Hirano Tomohiro, Ute Koichi, Cheng H. N.	4. 巻 11
2. 論文標題 NMR Analysis of Poly(Lactic Acid) via Statistical Models	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 725 ~ 725
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym11040725	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Hsu Yuchin, Chuang Mingyeh, Hirano Tomohiro, Ute Koichi	4. 巻 50
2. 論文標題 Multivariate analysis of 13C NMR spectra to extract information about monomer sequences in poly(methyl methacrylate-co-benzyl methacrylate)s prepared by various polymer reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 355 ~ 363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0027-9	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 Hsu Yuchin, Chuang Mingyeh, Hirano Tomohiro, Ute Koichi	4. 巻 50
2. 論文標題 Multivariate analysis of 13C NMR spectra to extract information about monomer sequences in poly(methyl methacrylate-co-benzyl methacrylate)s prepared by various polymer reactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 355-363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-018-0027-9	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 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 笠井 史也, 平田 智輝, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 亜鉛アート錯体を用いた不可逆的エステル交換反応によるポリメタクリレートの側鎖変換
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 鍵谷 遼, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 亜鉛アート錯体を用いた化学選択的エステル交換反応によるポリビニルアルコール側鎖のアミノ基修飾
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 平尾 有紀, 石井 雄大, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 トリフルオロ酢酸ビニルとビニルエーテルのラジカル共重合と生成ポリマーの高分子反応
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 日下 康成, 妹尾 美咲, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 連鎖分布の異なるビニルアルコール/酢酸ビニル共重合体の合成および <sup>1</sup> H-NMRによる特性解析
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 Ayano Tanaka, Misaki Senoo, Yasunari Kusaka, Miyuki Oshimura, Tomohiro Hirano, Koichi Ute
2. 発表標題 Monomer Sequence Analysis of the Poly(vinylalcohol-co-vinyl acetate)s Prepared by Transesterification Catalyzed by Zinc Ate Complex
3. 学会等名 Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress 2019 (FAPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Miyuki Oshimura, Ryo Kagitani, Tomohiro Hirano, Koichi Ute
2. 発表標題 mino Group Modification of Poly(Vinyl Alcohol) Side Chain by Chemoselective Transesterification Using Zinc Ate Complex
3. 学会等名 Federation of Asian Polymer Societies Polymer Congress 2019 (FAPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長谷川 惟, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 アミド交換反応を高分子反応として用いたアクリルアミド共重合体の合成
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金川 拓海, 若松 生馬, 八幡 莉紗, 菅沼 こと, 朝倉 哲郎, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 1Hおよび13CのNMRスペクトルを用いた多変量解析によるポリ乳酸の4連子タクチシシー解析
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鍵谷 遼, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 亜鉛アート錯体およびアミノ酸エステルを用いたポリビニルアルコール側鎖のアミノ基修飾
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾 有紀, 石井 雄大, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 トリフルオロ酢酸ビニルとビニルエーテルのラジカル共重合と生成ポリマーの高分子反応
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠井 史也, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 亜鉛アート錯体を用いた分子量・立体規則性の異なるポリビニルメタクリレートの側鎖変換
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shiren Minari, Tanaka Momoko, Arakawa Yukihiro, Imada Yasushi, Oshimura Miyuki, Hirano Tomohiro, Ute Koichi
2. 発表標題 Monomer sequence distribution in the copolymers derived from isotactic poly(methacrylic acid) by stepwise esterification: Partial neutralization by guanidine
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Oshimura Miyuki, Hirata Tomoki, Hirano Tomohiro, Ute Koichi
2. 発表標題 Side chain modification of poly(phenyl methacrylate) by transesterification using zinc ate complex
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Kusaka Yasunari, Senoo Misaki, Hirano Tomohiro, Ute Koichi
2. 発表標題 Structure analysis of blockiness controlled poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) by NMR
3. 学会等名 255th ACS National Meeting & Exposition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Suganuma Koto, Oshimura Miyuki, Hirano Tomohiro, Ute Koichi, Cheng N. H., Asakura Tetsuo
2. 発表標題 NMR analysis of the stereoregularity of poly(lactic acid) through the use of selective solvents
3. 学会等名 255th ACS National Meeting & Exposition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 惟, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 ポリ(N-アルキルアクリルアミド)のアミド交換反応による共重合体の合成
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 平田 智輝, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 亜鉛アート錯体を用いたエステル交換反応によるポリフェニルメタクリレートの側鎖変換
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 菅沼 こと, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一, Cheng H.N., 朝倉 哲郎
2. 発表標題 溶媒効果を利用した溶液NMRによるポリ乳酸の立体規則性解析
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 日下 康成, 妹尾 美咲, 浜前 奈未, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 Pure Shift NMRを用いたポリ(N-ビニルピロリドン)の構造解析連鎖分布の異なるビニルアルコール/酢酸ビニル共重合体の合成およびNMRによる特性解析
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 田中 綾乃, 妹尾 美咲, 大久保 明日香, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 イソタクチックな酢酸ビニル ビニルアルコール共重合体の分子内エステル交換反応と連鎖解析
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川 惟, 平野 朋広, 押村 美幸, 右手 浩一
2. 発表標題 アミド交換反応を用いたアクリルアミド系共重合体の合成
3. 学会等名 第64回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 寛生, 妹尾 美咲, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 酢酸ビニル - ビニルアルコール共重合体のDiffusion Ordered 2D NMR Spectroscopy (DOSY)
3. 学会等名 第22回高分子分析討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 枝連 未奈里, 田仲 桃子, 荒川 幸弘, 今田 泰嗣, 右手 浩一
2. 発表標題 イソタクチックポリメタクリル酸の段階的エステル化で生成する共重合体の連鎖制御と連鎖解析: 二官能性グアニジンによる部分的中和
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川 修平, 妹尾 美咲, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一
2. 発表標題 酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体の温度応答性解析および HPLC による分離
3. 学会等名 第22回高分子分析討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本 寛生, 妹尾 美咲, 押村 美幸, 平野 朋広, 右手 浩一, 日下 康成
2. 発表標題 酢酸ビニル - ビニルアルコール共重合体のDiffusion Ordered 2D NMR Spectroscopy (DOSY)
3. 学会等名 第22回高分子分析討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Kusaka, M. Senoo, T. Hirano, K. Ute
2. 発表標題 Structure analysis of blockiness controlled poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) by NMR
3. 学会等名 255th ACS National Meeting & Exposition (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ビニルアルコール-アミノ酸エステル共重合体	発明者 西村洋平, 八幡莉紗, 右手浩一, 押村美幸, 平野朋広, 鍵	権利者 徳島大学, 積水化学工業(株)
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-090181	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体	発明者 右手浩一, 平野朋広, 押村美幸, 日下康成	権利者 徳島大学, 積水化学工業(株)
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-220388	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体の製造方法	発明者 右手 浩一, 平野 朋広, 押村 美幸, 日下 康成	権利者 徳島大学, 積水化学工業(株)
産業財産権の種類、番号 特許、6447896	取得年 2018年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

Ute Laboratory <a href="http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp/index.html">http://poly.chem.tokushima-u.ac.jp/index.html</a>
---

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	押村 美幸  (Oshimura Miyuki)  (30596200)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・講師    (16101)	

6. 研究組織（つづき）

	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	平野 朋広  (Hirano Tomohiro)  (80314839)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・准教授    (16101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関