

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：14501
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2022
課題番号：21K14683
研究課題名（和文）緻密に制御された高次構造をテンプレートした高分子反応による新奇構造・物性の創出
研究課題名（英文）Fabrication of novel structure and material properties through polymer reaction using controlled fine higher-order structure as a template
研究代表者
松本 拓也（Matsumoto, Takuya）
神戸大学・工学研究科・講師
研究者番号：70758078
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）：本研究では、高分子の高次構造をテンプレートとして積極的に活用した高分子反応を構築し、結晶性高分子の特長である結晶領域に由来する高次構造の特性と高分子反応により新たに導入した機能を両立した高分子材料を創出した。結晶領域に由来する構造として結晶化度から球晶構造に至るまでの分子鎖からメソスケールでの幅広い高次構造や配向性を活かした超臨界二酸化炭素中での高分子反応を開拓した。さらに、この高分子反応を利用することで、多段階反応によるマルチセグメントの自在設計に加え、高分子反応後の階層構造制御による分解挙動の設計にも展開することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、これまで均一系の溶液中でのランダムな修飾に限られていた高分子反応に対し、一石を投じるものであり、超臨界二酸化炭素中での固体状態を基本とする高分子反応を展開することで、非晶領域での官能基導入を選択的に達成している。これにより、これまでの高分子反応では、原材料の結晶性が消失してしまうため、結晶性高分子の優れた力学物性などのさまざまな性能が損なわれていた。本研究での手法は、損なわれる性能特性と高分子反応による機能化の両立が可能となり、これまでの困難であった高分子材料群の提案・創出へとつながるものである。

研究成果の概要（英文）：In this research, we established a novel polymer functionalization method involving microstructure of crystalline polymers as template structures in supercritical carbon dioxide. After functionalized polymers in this method, the polymers possessed both characteristic properties originated from higher-ordered structures in crystalline region and functional properties of the modified functional groups through polymer reaction. Through the polymer reaction in supercritical carbon dioxide, the high-oriented structure of poly(vinyl alcohol) (PVA) was maintained as well as mechanical durability in high humid condition, larger hydrophobicity, and control of biodecomposition with lipase were observed. In addition, further polymer functionalization after this polymer reaction provided polymers with multi-blocky structure.

研究分野：高分子化学

キーワード：結晶性高分子 超臨界二酸化炭素 高分子反応 階層構造

1. 研究開始当初の背景

ポリビニルアルコール (PVA) は側鎖にその水溶性に由来する、反応性の高いヒドロキシ基を有しており、適した試薬を添加することにより、エステル化反応やウレタン化反応などの反応が生じ、さまざまな変性PVAの合成が可能である。導入する側鎖機能基により、分子設計による自在な機能化が可能となり、その得られる機能も多岐にわたる。

この変性PVAの物性には、変性度や変性セグメントの分布が大きな影響を与えるため、所望の物性を得て実用化するには緻密な構造制御がなされた合成が求められる。しかし、均一反応では分子鎖上にランダムに反応が進むため、試薬の添加量により変性度が制御可能ではあるが、その変性セグメントの分布の制御は困難である。さらに、ランダムな側鎖修飾による変性のために、元のPVAの結晶構造やそれに付随する階層構造が消失してしまう。結晶性高分子において、結晶領域は、耐熱性や力学特性を決定づける重要な因子であることから、その結晶領域を維持したまま、望みの機能基を導入可能となれば、これまでの結晶領域と天性による機能化というトレードオフとなる相反する性質を共存させることで、これまで不可能であった材料群の創出が可能になる。

ところで超臨界二酸化炭素(*sc*-CO₂)は液体相当の溶解力と気体相当の拡散性を併せ持つ超臨界流体の一つである。この溶解力と拡散性といったパラメーターは温度と圧力を変化させることで連続的に変化させることが可能である。さらに二酸化炭素の臨界温度は304.1 K、臨界圧力は7.37MPaと比較的温和であり、毒性や燃焼性がなく、大気中に大量に存在している。その性質を活かし、現在では目的物質の抽出や洗浄などといった分野に幅広く応用されている。そこでPVAの結晶性を活かし、このような性質を有する*sc*-CO₂を反応媒体として用いることで、図1のように反応試薬は密な結晶領域を避け、疎な非晶領域に優先的に浸透し、反応すると考えられる。高分子の結晶構造は周期的な折り畳み構造を有するため、この手法を用いることでPVAの非晶領域が選択的に変性されたマルチブロック共重合体の合成が可能となることが期待される。さらに*sc*-CO₂を反応媒体として用いることで、有機溶媒を使用せずに反応を行うことができる上、大気中の二酸化炭素を反応に使用後、そのまま系外へ排出できるため、環境に配慮した合成が可能となる。

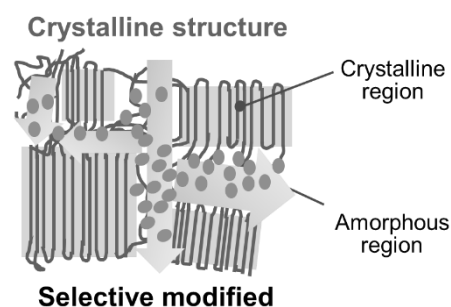


図1. 超臨界二酸化炭素中での結晶性高分子の変性の概念図。

2. 研究の目的

本研究では、結晶性高分子の一つであるPVAの結晶領域を保持した状態で、側鎖に機能基を導入し、特異な物性を明らかにすることを目的とした。そのために下記の項目の実験を遂行した。

- A, *sc*-CO₂中でのPVAのアセチル化による階層構造保持の評価
- B, *sc*-CO₂中でのPVAへの生分解性側鎖エステルの導入と結晶性と分解挙動の相関解明
- C, *sc*-CO₂中でのPVAの側鎖ウレタン化と多段階反応によるセグメント修飾

- A, *sc*-CO₂中でのPVAのアセチル化による階層構造保持の評価

ここでは、原料となるPVAの結晶化度・配向構造が*sc*-CO₂中での修飾により、どのように保持されるのか、結晶構造の保持が物性に与える影響を明らかにし、非晶領域選択的な変性による特異な物性発現への影響を解明する。

- B, *sc*-CO₂中でのPVAへの生分解性側鎖エステルの導入と結晶性と分解挙動の相関解明

ここでは、生分解性側鎖を有するオレイン酸エステルやステアリン酸エステルを非晶領域に選択的に導入した。得られた変性PVAの同定と物性の評価とともに、エステル分解酵素のリパーゼを用い、分解挙動を評価するとともにその結晶化度との相関を見出した。

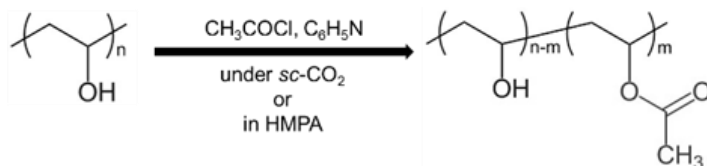
- C, *sc*-CO₂中でのPVAの側鎖ウレタン化と多段階反応によるセグメント修飾

これまでのエステル化以外にも、側鎖ウレタン化を検討し、多様な官能基側鎖導入を検討するとともに、セグメント構造を利用した多段階修飾による特殊構造高分子の創出を検討した。

3. 研究の方法と結果

- A, *sc*-CO₂中でのPVAのアセチル化による階層構造保持の評価

PVA のアセチル化は、Scheme 1 に従い、検討した。*sc*-CO₂ 中での変性と比較するために、溶液中でのアセチル化も行い、同程度のアセチル化度での試料も作製した。60°C、15MPa 中で反応させることで、*sc*-CO₂ 中での変性した Ac-PVAsc を得た。溶液変性で得た試料を Ac-PVAsoln とした。NMR によるアセチル化度は、それぞれ 33%と 52%であった。さらに、赤外分光スペクトル、X 線回折プロファイル、DSC チャートを図 2 に示した。赤外分光評価からは、どちらのアセチル化 PVA でも、カルボニル基の導入が確認できた。一方で、X 線回折プロファイルや DSC チャートでは、Ac-PVAsc では結晶領域に対応する回折ピークや融解ピークが確認できたが、Ac-PVAsoln は非晶領域のハローしか確認できず、融解ピークも確認できなかった。



Scheme 1. Ac-PVAsc と Ac-PVAsoln の合成。

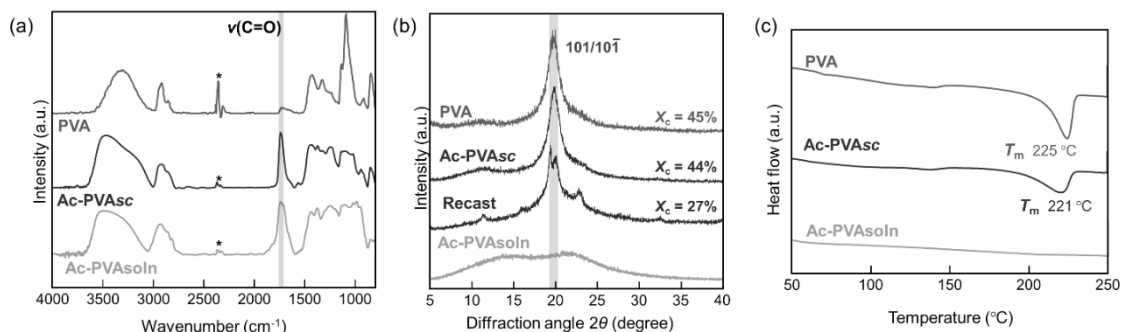


図 2. Ac-PVAsc と Ac-PVAsoln の赤外分光スペクトル、X 線回折プロファイル、DSC チャート。

さらに、配向した PVA を原料にしてアセチル化した結果を図 3 に示した。図 3 には、配向 PVA に対して超臨界二酸化炭素中でのアセチル化後の二次元 X 線回折写真図を示した。元の配向構造が、超臨界二酸化炭素中でのアセチル化後も結晶構造とともに維持されていることが明らかとなった。このことから、非晶領域のみが選択的に修飾されることで、結晶構造や配向構造などの階層構造が保持されたまま、アセチル化が進行されることが明らかとなった。

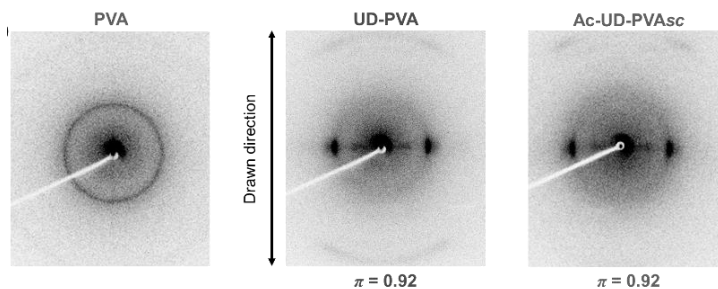


図 3. 配向 PVA と超臨界二酸化炭素中でのアセチル化後の配向 PVA 二次元 X 線回折写真図

B, *sc*-CO₂ 中での PVA への生分解性側鎖エステルを導入と結晶性と分解挙動の相関解明

ここでは、PVA に生分解性の側鎖エステルであるオレイン酸・ステアリン酸を導入した。赤外分光評価により、カルボニル基が導入されていることが確認でき、溶液変性後の試料の NMR から算出した変性度を用いて、赤外分光スペクトルのカルボニルのバンドの強度から超臨界中で修飾した変性 PVA の変性度も算出した。結果、図 4 のオレイン酸で修飾した超臨界中での変性 PVA の変性度が熱処理試料では 53%、未処理試料では 62%であった。また、さらにそれぞれの試料の PVA の結晶化度は 36%と 29%であった。

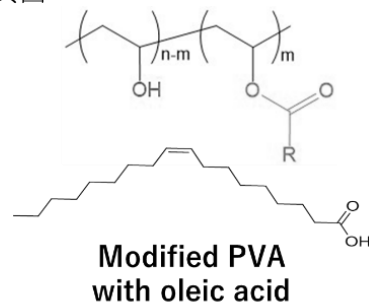


図 4. 変性 PVA とオレイン酸の化学構造。

さらにオレイン酸変性した PVA の各種試料を、リン酸バッファー中のエステル分解酵素のリパーゼ AY 存在下で、37°C、10 日間で分解させた。酵素反応後の残存のフィルム試料に対して、赤外分光評価によりカルボニル基のバンド強度から分解度を算出した。その分解度と分解前の試料の結晶化度の相関を図 5 に示した。結果として、分解前の結晶化度が低い試料では、エステル部位の分解度が大きく、結

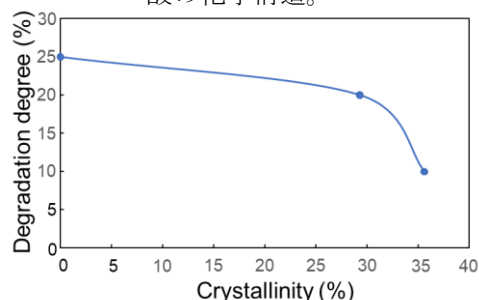


図 5. 変性 PVA の分解度と分解前の試料の結晶化度の相関。

晶化度が増加するにつれて分解率が低下することが明らかとなった。これは、結晶領域が増加することで非晶領域に存在するエステル部位にリパーゼがアクセスしにくくなり、結果として分解スピードが大きく低減し、エステルの分解度が低下したと考えられる。このように、結晶領域を維持した高分子反応は、結果として高分子の分解挙動にも大きく影響を与え、結晶領域の存在により分解の抑制につながる事が明らかとなった。この結果は、*sc*-CO₂ 中での非晶領域選択的な高分子反応法によるものである。

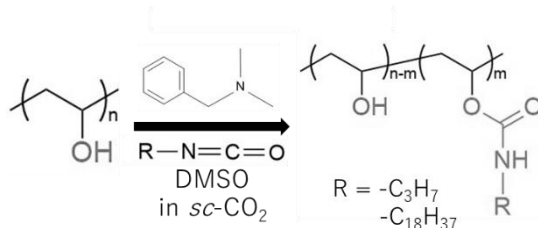
C, *sc*-CO₂ 中での PVA の側鎖ウレタン化と多段階反応によるセグメント修飾

Scheme 2 には、*sc*-CO₂ 中でのウレタン変性を示した。*sc*-CO₂ 中での反応では、イソシアネートが PVA 中へうまく拡散しなかったため、エントレナーとして少量の DMSO を添加することで、*sc*-CO₂ 中でのイソシアネートの PVA への拡散性を向上させ、ウレタン化を達成した。NMR のピーク積分比や赤外分光スペクトルのカルボニルバンドの強度比の計算から、側鎖がプロピル基の変性 PVA の変性度は 19%にとどまったが、側鎖が C18 の長鎖アルキル基の場合は、*sc*-CO₂ 中での変性の結果、31%の変性度であることが確認できた。

さらに得られた *sc*-CO₂ 中でおおよび溶液中で変性したウレタン化 PVA フィルムの結晶性評価のために X 線回折測定を、また表面物性評価のために接触角測定結果から算出した表面自由エネルギーを図 6 に示した。X 線回折プロファイルからは、元の未変性の PVA と比較すると結晶化度は低下しているものの、溶液中で変性した PVU のプロファイルでは、PVA の結晶に由来するピークが確認できなかったことから、*sc*-CO₂ 中でのウレタン変性により PVA の結晶領域が残存していることは明らかとなった。さらに溶液変性の PVU では小角領域に周期構造のピークが確認できた。これは PVA の主鎖由来の結晶構造が消失したため、長鎖アルキル側鎖がパッキングし、結果として側鎖結晶化が引き起こされたためと考えられる。さらに、表面物性においては、*sc*-CO₂ 中でおおよび溶液中でウレタン変性することで、親水性の PVA からともに大きく表面自由エネルギーが低下した。さらに *sc*-CO₂ 中で変性することで、より表面自由エネルギーが低下し、疎水性が増加していることが明らかとなった。*sc*-CO₂ 中での修飾では、非晶領域に側鎖のアルキル基が集中的に導入されるために、結果としてより表面にアルキル側鎖が偏析する結果になったと考えられる。

さらに、示差走査熱量測定の結果から、*sc*-CO₂ 中でウレタン変性した PVU は、PVA の結晶の融解に相当するピークが確認できた。一方で、溶液変性の PVU では、PVA の結晶に由来する融解ピークは確認できず、40°C 付近に長鎖アルキル側鎖に由来する側鎖結晶の融解ピークが確認できた。

さらに、変性法の違いによる力学物性への影響を評価するために、動的粘弾性評価に取り組んだ。さらに、湿度条件を 50%RH と 90%RH の条件で評価することで、変性法の違い、つまり、PVA の結晶領域の有無の影響を明らかにした。各湿度条件下



Scheme 2. PVA の超臨界二酸化炭素中のウレタン変性。

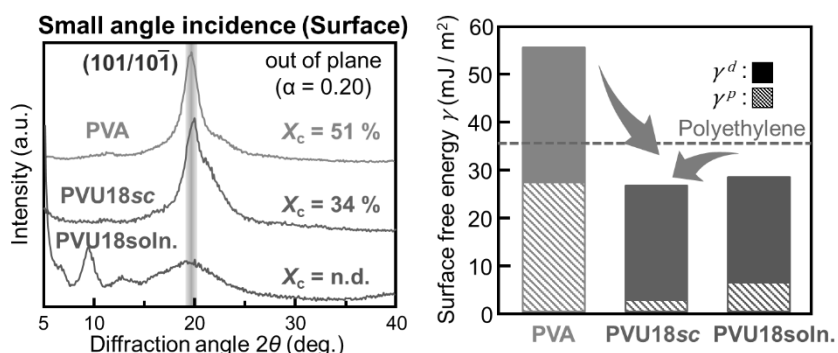


図 6. 各ウレタン変性 PVA の X 線回折プロファイルと表面自由エネルギー。

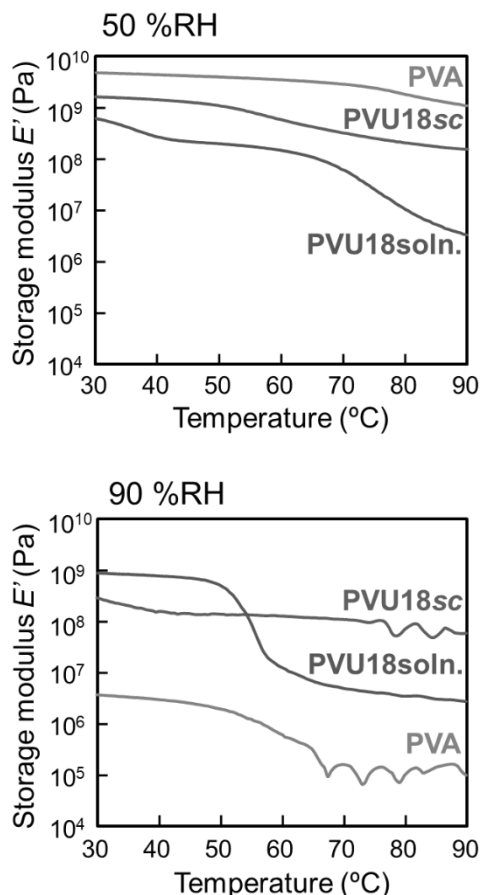
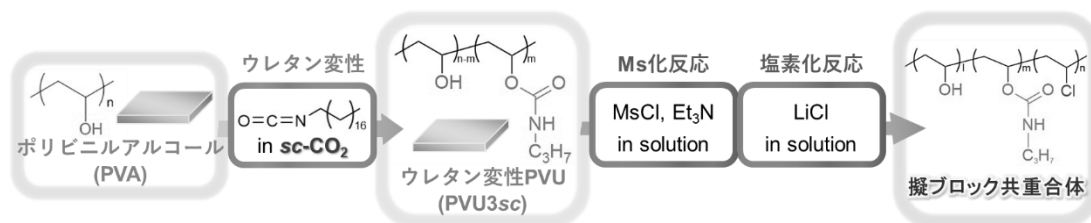


図 7. 各ウレタン変性 PVA の 50%RH と 90%RH での貯蔵弾性率の温度依存性。

で測定した動的粘弾性の温度依存性を図 7 に示した。50%RH では、結晶構造を有する PVA は、どの温度帯でも最も高い貯蔵弾性率を示した。これは、ウレタン修飾により柔軟な長鎖アルキルが導入されていることで、柔軟性が増したために全体として貯蔵弾性率が大きく低下したと考えられた。さらに、*sc*-CO₂ 中でのウレタン化した変性 PVA では、PVA の結晶領域が保持されているために、溶液変性 PVA の貯蔵弾性率よりも、温度に関係なく大きい値を示した。一方で、高湿度条件下の 90%RH では、親水性高分子である PVA は、最も低い貯蔵弾性率を示した。一方で、長鎖アルキル基を導入した PVU では、疎水性が大きくなっていることから、湿度の影響が少なく、PVA よりも大きい貯蔵弾性率を示した。さらに溶液変性 PVA では、低温領域で側鎖結晶化の影響により貯蔵弾性率が最も高く、側鎖の結晶が融解する温度以上では、弾性率が低下する結果となった。一方で、PVA の結晶領域を有する *sc*-CO₂ 中でのウレタン変性した PVU では、貯蔵弾性率は 50%RH よりも低下したものの、側鎖導入の疎水化と PVA の結晶領域の保持の両立により、高温の領域でも高い貯蔵弾性率を示す結果となった。

さらに、*sc*-CO₂ 中での変性は、結晶・非晶構造をテンプレートとして反応が進行するため、結晶の折り畳み構造に由来する PVA の化学構造がセグメント単位で保持され、結果としてマルチブロック共重合体に近い化学構造をとることが予想される。そのことを利用し、*sc*-CO₂ 中でのウレタン変性後に、残った水酸基をさらに溶液中で変性することで、擬マルチブロック共重合体の合成の検討にも取り組んだ。その化学反応を Scheme 3 に示した。*sc*-CO₂ 中でのウレタン変性した変性 PVA をピリジン溶液の溶解後、メシチルクロライドと反応させることで、残存した PVA の水酸基をメシチル化することに成功した。このメシチル基を利用して、さまざまな置換反応を施すことが可能であり、例えば塩素化をすることで塩化ビニルの共重合体も合成が可能となる。



Scheme 3. ウレタン変性 PVA の多段階修飾による擬マルチブロック共重合体の合成。

4. 研究成果

本研究で、超臨界二酸化炭素中での結晶性高分子の非晶領域選択的な高分子反応を構築し、結晶領域をテンプレートとすることで、結晶領域に起因する力学特性と官能基が導入された非晶領域の機能を両立した材料の創出を達成した。結晶化度だけでなく、配向構造もテンプレートとして保持され、結晶構造に由来して力学特性や熱物性だけでなく、表面物性や生分解性までも制御可能であることを明らかにした。さらに、エステル化だけでなく、ウレタン化などにも超臨界二酸化炭素中での修飾反応を利用でき、結晶構造に由来するブロック構造を形成することも可能であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Takuya Matsumoto, Eichi Kannan, Misato Tomioka, Takashi Nishino	4. 巻 54
2. 論文標題 Effects of the High Side Chain Densities of Hydrophobic Poly(substituted Methylene)s on their Surface Free Energies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1081-1089
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉山雄哉, 松本拓也, 西野 孝
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素下での生分解性不飽和脂肪酸を用いたポリビニルアルコールの選択的修飾
3. 学会等名 第67回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀 涼平, 松本拓也, 西野 孝
2. 発表標題 構造制御のためのポリビニルアルコールの超臨界二酸化炭素中でのウレタン修飾
3. 学会等名 第68回高分子研究発表会(神戸)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀 涼平, 松本拓也, 西野 孝
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素中でウレタン変性したポリビニルアルコールの機能性
3. 学会等名 日本化学会秋季大会第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神戸大学大学院工学研究科 応用化学専攻 高分子制御化学研究室
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tnishino/cx4.html>
Research Map
<https://researchmap.jp/7000011892>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------