

2024 年度年次報告書

持続可能な材料設計に向けた確実な結合とやさしい分解

2023 年度採択研究代表者

西川 剛

京都大学 大学院工学研究科

助教

ホウ素側鎖による主鎖反応性設計を鍵とした循環利用型ポリマー材料の創出

研究成果の概要

ポリビニルアルコール (PVA)はその親水性・結晶性・生体適合性により様々な用途に幅広く用いられるのに加え、近年その分解性が注目を集めている。そこで本研究では、ビニルボロン酸エステルのラジカル重合と高分子反応によるホウ素側鎖の水酸基化によって新しい PVA を合成することを目的として研究を行った。有機反応の試薬として市販されているビニルボロン酸ピナコールエステル (VBpin)の単独ラジカル重合を行い、得られたポリマーのボロン酸エステル側鎖に過酸化水素を作用させたところ、水酸基化は効率よく進行したものの、酢酸ビニルから得られる通常の PVA とは異なる構造を有することが ^1H NMR スペクトル測定により示唆された。 ^{13}C NMR をはじめとする種々の手法で構造同定を進めた結果、生成した PVA は三級アルコール部位を分岐点として多数有しており、酢酸ビニルのラジカル重合と鹼化反応によって得られる通常の直鎖 PVA とは主鎖の一次構造が大きく異なることが分かった。VBpin のラジカル重合の際には、成長ラジカル種が繰り返し構造中のメチン水素を引き抜いて鎖中に α -ボリルラジカル種を与えるバックバイティングが併発し、生成した鎖中ラジカル種から再びラジカル重合が開始されることで分岐構造が生成するものと考えられる。一方で、酢酸ビニルのラジカル重合においては側鎖のアセチル基上にラジカル種を生じる形で連鎖移動が起こり、それによって生じる分岐部分はエステル基を介して主鎖と繋がっているため、鹼化反応において分岐構造は切断され、結果として生成する PVA は直鎖構造を有する。分岐 PVA の DSC 測定を行なったところ、直鎖 PVA とは対照的に結晶性に由来する融解ピークを示さなかったことから、分岐構造を反映して結晶性が大幅に低下していることが分かった。結晶性の低下は PVA の水への溶解挙動にも影響し、分岐 PVA は室温の水に速やかに溶解した。直鎖 PVA は高い結晶性を有することから、水に溶解させる際には長時間の加熱が必要である。以上の結果より、ホウ素モノマーの特異な反応性を活用した PVA への分岐構造導入により、新しい物性・機能を有するポリマー材料を創出できる可能性が示された。今後は、分岐構造導入などによる一次構造変化が PVA の分解性に及ぼす影響について調査する予定である。

【代表的な原著論文情報】

1) Kanazawa, T.; Nishikawa, T.; Ouchi, M. *Macromolecules* **2024**, *57*, 6750–6758.