

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

2022 年 4 月 28 日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 大 学 院 工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻

職 名 助 教

氏 名 領 木 研 之

助 成 の 種 類	令和 3 年 度 ・ 研 究 活 動 推 進 助 成			
申 請 時 の 科 研 費 研 究 課 題 名	ポリヒドロキシメチレンに対する溶媒の探索と溶解状態の解析			
上 記 以 外 で 助 成 金 を 充 当 し た 研 究 内 容	ポリビニルアルコールカルバメート誘導体の溶液物性			
助 成 金 充 当 に 関 わ る 共 同 研 究 者	(所属・職名・氏名)			
発 表 学 会 文 献 等	(この研究成果を発表した学会・文献等)			
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000	円	
	使用した助成金額	1,000,000	円	
	返納すべき助成金額	0	円	
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		実験消耗品	1,000,000	
当 財 団 の 助 成 に つ い て	この助成金のおかげで、修士課程の学生さんの研究を継続させ、学位取得に必要な研究成果を得ることができました。また、成果の概要に示します通り、ポリヒドロキシメチレンの新たな溶媒を発見することができました。実験データが収集できたことにより、今後の研究計画をより具体的に立てられるようになりましたので、今後の研究費用申請に活用し、さらに研究を進めていきたいと考えています。大学の運営費交付金だけでは、研究室運営は不可能であり、科研費の獲得に向けた努力は継続しておりますが、採択されないことも多くなっています。このような状況下で、貴財団の研究助成は大変貴重であり、できれば今後もご支援を賜りたく存じます。このたびは誠にありがとうございました。			

「ポリヒドロキシメチレンに対する溶媒の探索と溶解状態の解析」

【研究内容】

化学構造が $-(\text{CHOH})_n-$ のように表されるポリヒドロキシメチレン (PHM) は、1950 年代にすでに合成の報告例 [1-2] があり、親水性の強靱なフィルムを形成できるほか、その誘導体については生体適合性材料としての応用も研究 [3] されている。PHM は機能性材料としての発展性を秘めているが、水および一般的な有機溶媒に不溶であるため加工性に乏しく、これが応用上の困難となっている。PHM と同様に多数の水酸基を持ち、バルク中において水酸基間に水素結合が形成されるために溶解性に乏しいとされているセルロースについては、近年、イオン液体 [4] やイオン液体と有機溶媒の混合溶媒 [5] などが、セルロースの溶媒として見いだされている。そこで本研究では、これらのセルロースを溶解することが報告されている溶媒を中心に、PHM に対する溶媒を探索した。また、小角 X 線散乱測定により、溶解状態を解析した。

【研究成果】

溶媒探索の結果、いくつかのイミダゾリウム塩系イオン液体およびイミダゾリウム塩/DMSO 混合溶媒が PHM を溶解することを見出した。PHM をこれらの溶媒と混合して 90 °C に保つと、30 分—2 時間程度で、透明な溶液が得られた。その後、それらの溶液を室温まで冷却しても、沈殿は生じなかった。新たに見出した PHM の溶媒の内、特に、1-butyl-3-methylimidazolium chloride と DMSO を重量比 1:8 で混合して調製した溶媒 [BMImCl/DMSO (1/8, w/w)] については、粘度が低く、扱いが比較的容易であるため、PHM を加工する際の溶剤としての応用が期待される。

PHM を [BMImCl/DMSO (1/8, w/w)] に 1% の重量分率で溶解させた溶液について、SPring-8 の BL40B2 において、小角 X 線散乱実験を実施した。得られた過剰散乱 X 線強度 $\Delta I(q)$ を散乱ベクトルの大きさ q に対してプロットした両対数グラフを図 1 に示す。高 q 領域の $\Delta I(q)$ は q の -2 乗に比例しており、これは典型的な屈曲性線状高分子に見られる q 依存性である。また、低 q 領域のプロットの傾きは、 q が小さくなるにつれて 0 に近づいており、溶液中に会合体があるときに観察される急激な散乱強度の増加は見られない。以上より、PHM は [BMImCl/DMSO (1/8, w/w)] 溶媒中において、分子単位で分散し、溶解していることが示唆される。

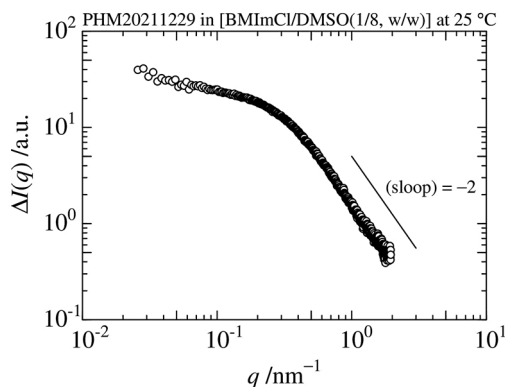


図 1. PHM の [BMImCl/DMSO (1/8, w/w)] 溶媒中における X 線散乱強度

参考文献

- [1] M. S. Newman and R. W. Addor, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1263-1264 (1953).
- [2] H. C. Haas and N. W. Schuler, *J. Polymer Sci.*, 31, 237-239 (1958).
- [3] H. Matsuno, R. Tsukamoto, Y. Kaneshiro, S. Yamada, and K. Tanaka, *Chem. Lett.*, 45, 913-915 (2016).
- [4] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974-4975 (2002).
- [5] J. Liu, J. Zhang, B. Zhang, X. Zhang, L. Xu, J. Zhang, J. He, C.-Y. Liu, *Cellulose*, 23, 2341-2348 (2016).

「ポリビニルアルコールカルバメート誘導体の溶液物性」

【研究内容】

水素結合可能な官能基を側鎖に有する高分子の主鎖形態は、側鎖間または側鎖と溶媒間に形成される水素結合に影響され得る。実際に、セルロースやアミロースのカルバメート誘導体では、水素結合の形成により主鎖が剛直化すること、剛直性が側鎖のかさ高さに依存することが明らかとなっている [1]。そこで、本研究では、多糖以外の主鎖骨格をもつ高分子においても、主鎖の剛直化や主鎖形態の側鎖依存性が見られるのかを明らかにするため、単純なビニル骨格をもつポリビニルアルコール (PVA) に着目した。ポリ (ビニルアルコール *n*-ブチルカルバメート) (以下では PVABC と表記) およびポリ (ビニルアルコールエチルカルバメート) (以下では PVAEC と表記) を合成し、溶液中での分子形態を調べた。

【研究成果】

側鎖に対応するイソシアナートを用いて PVA をカルバメート化することにより、PVABC および PVAEC を調製した。反応条件を変えることにより、側鎖の置換率の異なる複数の試料を得た。テトラヒドロフラン中において、側鎖のカルバメート化率の異なる PVABC 試料に対し、各重合度における回転半径を、多角度光散乱光度計付きサイズ排除クロマトグラフィーを用いて測定した。同じ重合度において比較したところ、側鎖の置換率が高くなるほど回転半径が大きくなった。また、同じ置換率の PVABC と PVAEC を比較すると、同じ重合度においては、PVABC の回転半径のほうが大きくなった。これより、ポリビニルアルコールカルバメート誘導体の溶液中における分子形態は、側鎖の種類や置換率により変化することが分かった。さらに、原料である PVA と PVABC の溶液に対して、小角 X 線散乱測定を行ったところ、PVABC が PVA に比べて高い剛直性を持つことを示唆する結果が得られた。

参考文献

- [1] 寺尾 憲, *熱測定*, 42 (2), 69-75 (2015).

以上