

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01771

研究課題名(和文) 超音波を活用したコポリマー応答温度・機械的強度の精密設計法の開発

研究課題名(英文) Development of design of the responsive temperature and mechanical strength of copolymer using ultrasonic irradiation

研究代表者

久保 正樹 (Masaki, Kubo)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50323069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超音波を用いたコポリマー合成法において、超音波照射条件を制御することで反応速度を精緻に制御して、温度応答性コポリマーの特性を設計する新規なプロセスを構築した。まず、種々の超音波照射の条件下でコポリマーの合成を行い、分子量、分散度に加えて、コポリマー組成に及ぼす超音波照射条件の影響を明らかにした。次に、合成したコポリマーの特性評価を行った。その結果、超音波を利用することによって、従来の化学的開始剤を用いた方法では獲得することができない、コポリマー組成から予測される応答温度よりも高い応答温度を示すコポリマーが合成できることを示し、超音波コポリマー合成法の優位性を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超音波を用いてコポリマーの分子量、分子量分布、共重合組成を制御することで、生成コポリマーの特性の一つである温度応答性を制御する新規な方法の開発に成功した。これによって、従来はモノマーの仕込みモル比によって制御していた温度応答性を、超音波照射条件によっても制御することを可能とし、コポリマーの温度応答性と機械的強度の設計の幅を広げることが可能になった。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel method was developed to control the responsive temperature of poly(NIPAM-co-HEMA) using an ultrasonic polymerization technique. Initially, the behavior of the reaction was investigated using NIPAM and HEMA monomers under ultrasonic irradiation. Furthermore, the effect of the ultrasonic irradiation conditions on the temperature responsiveness of the copolymer was investigated. The lower critical solution temperature (LCST) of the copolymer was found to increase with increasing ultrasonic irradiation time. In addition, the measured values of the LCST in the early stages of the reaction were higher than the estimated values using copolymer composition. These results are of importance to control of the temperature responsiveness of poly(NIPAM-co-HEMA) using ultrasonic irradiation.

研究分野：反応工学

キーワード：超音波 コポリマー 温度応答性 共重合組成 分子量分布

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポリ N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)は相転移温度(下限臨界溶液温度:LCST)を 32 付近に有することから、低温で膨張、高温で収縮する温度応答性ポリマーを作製でき、アクチュエーター、センサーなど、様々な応用が期待されている。PNIPAM は機械的強度が低いため、通常、ポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(PHEMA)など他のポリマーと共重合させることで機械的強度が付与される。温度応答性コポリマーは、使用環境・用途に応じて、応答温度と機械的強度の両方を設計することが要求される。

2. 研究の目的

本研究では、超音波照射下におけるコポリマー生成機構を明らかにするとともに、応答温度・機械的強度との相関を解明する。そして、所望の特性を有するコポリマーを合成することで応答温度と機械的強度の両方を同時に制御するプロセスを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、特に、コポリマーの温度応答性に着目し、コポリマーの分子量・分子量分布と応答温度との相関を解明する。機械的特性はコポリマーの組成によって制御する。また、超音波照射条件とコポリマー生成挙動との関係を明らかにすることで、コポリマーの生成機構を解明する。さらに、コポリマー生成挙動と温度応答性との関係を解明し、温度応答性と機械的特性を設計する手法を確立する。

4. 研究成果

一例として、種々の超音波強度においてコポリマーの合成を行った結果を示す。図 1 に、モノマー濃度 0.4 mol/dm^3 、NIPAM と HEMA のモル比を 7:3 として、反応温度 30 で、周波数 20 kHz の超音波を照射し、コポリマーを合成したときの転化率、分子量、分散度、コポリマー組成の経時変化を示す。転化率、分子量、分散度はゲル浸透クロマトグラフィーで、コポリマー組成は NMR で測定した。超音波強度はカロリメトリ法で評価した。

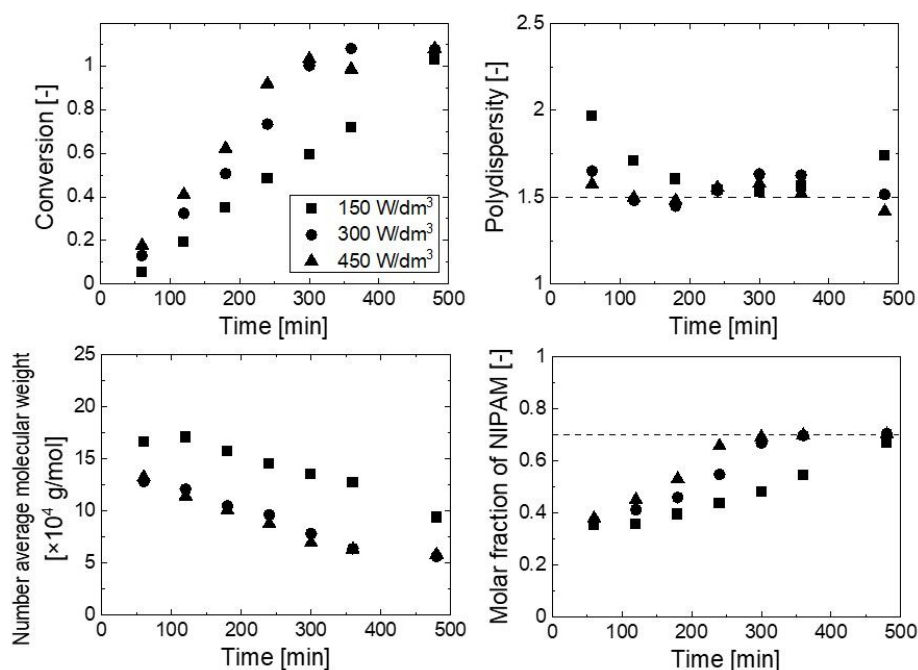


図 1 種々の超音波強度で合成したコポリマーの生成挙動

転化率は超音波照射時間に伴い増加し、1 に漸近した。本研究では、開始剤を用いていないことから、超音波による高温高圧場において、モノマーが熱分解してラジカルが生成し、これがモノマーと反応して重合反応が進行すると考えられる。生成したポリマーラジカルは、通常のラジカル重合と同様、再結合および不均化を経て重合が停止してポリマーになる。超音波強度が高いほど、転化率は高く推移した。これは、超音波強度が高いほど、高温高圧場の作用が強くてラジカル生成量が多く、開始反応が速く進行するためと考えられる。

数平均分子量は反応初期に高く、時間に伴い減少した。これは、反応初期では重合反応が支配

的でポリマーが生成するが、反応が進行して系内のポリマー濃度が増加するほど、ポリマーのせん断分解が支配的になるためと考えられる。超音波強度が高いほど、数平均分子量は低く推移した。これは、超音波強度が高いほど、生成ポリマーがせん断の作用を受けやすいため、更にはラジカル生成量が多くポリマー鎖当たりの重合度が小さくなるため、と考えられる。

分散度も、反応初期は高いものの、時間に伴い減少した。これは、生成ポリマーの分子量が大きいほどポリマーのせん断分解が進行しやすいためである。また、分散度は開始剤を用いたラジカル重合の理論的最小値である 1.5 付近に漸近していることから、超音波照射により分散度の低いポリマーを合成できることが示された。

コポリマー組成は、コポリマー中の NIPAM のモル分率で評価した。いずれの超音波強度でも、反応初期は NIPAM 組成が低く、反応の進行に伴い NIPAM 組成が増加して、反応終了時には仕込みモノマー組成に漸近した。反応初期に NIPAM 組成が低いのは、成長末端が第二級ラジカルの NIPAM に比べて第三級ラジカルの HEMA の方が安定であり、HEMA が優先的にポリマー鎖に取り込まれるためである。最終的には全てのモノマーが反応するため、仕込みモル比に漸近することになる。また、超音波強度が高いほど NIPAM 組成は速く増加した。これは重合速度が高いためと考えられる。

コポリマーの温度応答性は、コポリマーを乾燥した後、純粋に再溶解し、その水溶液の透過率の温度依存性を調べることで評価した。透過率は紫外可視分光光度計 (UV-VIS) で測定し、透過率が 50 % となる応答温度を下限臨界溶液温度 (LCST) として、温度応答性の指標とした。温度応答性の一例として、図 2 に、NIPAM と HEMA のモル比を 7:3、超音波強度を 300 W/dm^3 として合成を行った場合の、種々の反応時間で採取したコポリマーについて、コポリマー含有水溶液の透過率の温度依存性を示す。いずれの反応時間においても、温度を高くしていくと、ある温度で急激に透過率が減少した。この変化点が下限臨界溶液温度 (LCST) である。透過率が急激に変化する温度 (LCST) は、時間に伴い高温側にシフトした。NIPAM 組成と LCST の間には相関があることが知られており、NIPAM 組成が高いほど LCST は高い。よって、LCST の時間変化は、図 1 に示したように、反応初期では NIPAM の割合が低いことが一因と考えられる。

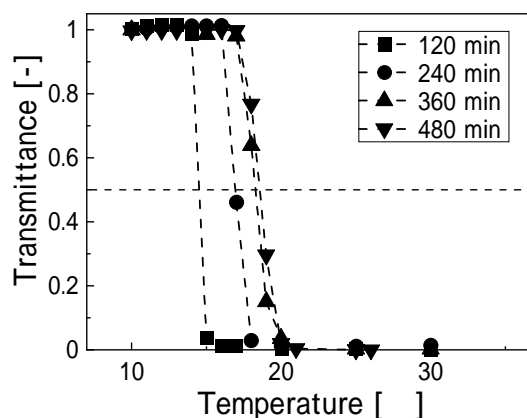


図 2 各反応時間で獲得したコポリマーを含む水溶液の透過率の温度依存性

コポリマー水溶液の透過率の温度依存性から、各条件における LCST を実験的に求めた。そして、NIPAM 組成と LCST の線形相関式を用いて計算した推算値と比較した。図 3 に、種々の NIPAM:HEMA 仕込みモル比における LCST の経時変化を示す。いずれの条件においても、LCST は時間に伴い高くなった。これは、反応時間が短い場合には、親水性の高い NIPAM の組成が低く、ポリマー鎖がより低い温度で脱水和・収縮するためと考える。また、反応初期では、実測値は推算値より高かった。また、実測値と相関値の差は経時的に減少した。この結果は、コポリマーの温度応答性が単に組成の関数では無いことを示している。これを利用すると、超音波の照射時間を制御することによって、組成とは異なる応答温度を示すコポリマーを獲得することができる。すなわち、超音波を利用した温度応答性コポリマー合成では、組成と反応時間の 2 つの因子を操作することで、応答温度を制御することが可能になった。このように、超音波によって、コポリマーの特性を制御するための新規なプロセスを構築することができた。

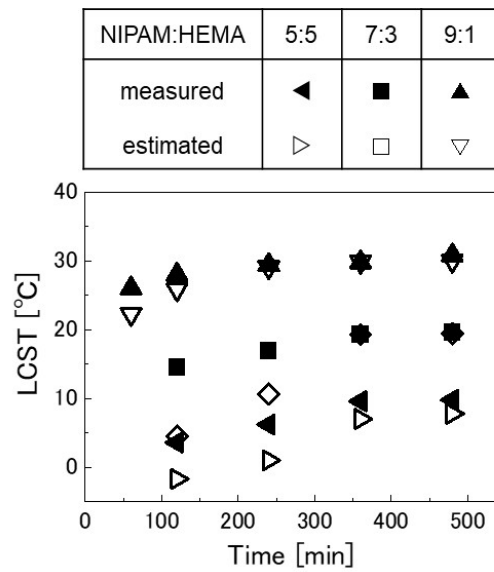


図3 種々の初期モノマー濃度比における生成ポリマーの応答温度の経時変化

<引用文献>

Z. Shen, K. Terao, Y. Maki, T. Dobashi, G. Ma, T. Yamamoto, *Colloid Polym. Sci.*, 284, 1001-1007 (2006)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 樋口昌渡, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波を用いて合成した感温性コポリマーの応答温度と共重合組成との相関の検討
3. 学会等名 第19回先端研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaki Kubo, Tomoyuki Koshimura, Masato Higuchi, Eita Shoji, Takao Tsukada
2. 発表標題 Effect of Ultrasonic Irradiation Condition on Composition and Responsive Temperature of Thermoresponsive Copolymer
3. 学会等名 4th Meeting of the Asia-Oceania Society of Sonochemistry (AOSS-4) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaki Kubo, Tomoyuki Koshimura, Eita Shoji, Takao Tsukada
2. 発表標題 Control of Responsive Temperature of Thermoresponsive Copolymer using Ultrasonic Irradiation
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口昌渡, イスンファン, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 種々の超音波照射条件により合成した感温性コポリマーにおける応答温度と共重合組成との相関の検討
3. 学会等名 第28回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 イスンファン, 樋口昌渡, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波照射下における感温性コポリマーの分解挙動および応答温度の変化
3. 学会等名 第28回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 樋口昌渡, イスンファン, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波による温度応答性コポリマーの合成と応答温度の制御
3. 学会等名 第2回マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 イスンファン, 樋口昌渡, 久保正樹, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波を用いた温度応答性コポリマーの応答特性の向上
3. 学会等名 第2回マテリアル・ファブリケーション・デザインセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久保正樹, 越村友幸, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波重合法で合成した感温性コポリマーの 応答温度に及ぼす超音波照射条件の影響
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保正樹, 大西功一郎, 越村友幸, 庄司衛太, 塚田隆夫
2. 発表標題 超音波照射下におけるポリ-N-イソプロピルアクリルアミドの分解速度
3. 学会等名 日本ソノケミストリー学会第27回ソノケミストリー討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保正樹
2. 発表標題 超音波を活用したポリマー合成プロセスの構築と特性制御法の確立
3. 学会等名 化学工学会関東支部第26回イブニングセミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保正樹
2. 発表標題 超音波を活用した温度応答性ポリマーの合成と特性制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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	小林 大祐 (Kobayashi Daisuke) (30453541)	東京電機大学・工学部・准教授 (32657)	

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	安田 啓司 (Yasuda Keiji) (80293645)	名古屋大学・工学研究科・准教授 (13901)	

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