

機関番号：15401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550189

研究課題名 (和文) 非対称な多層構造を有する感温性ゲルの合成と屈曲特性

研究課題名 (英文) Synthesis of Asymmetric Thermosensitive Multi-Layer Gels and Their Bending Behavior

研究代表者

飯澤 孝司 (IIZAWA TAKASHI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60130902

研究成果の概要 (和文)：

ポリアクリル酸の DBU 塩ゲルとアルキルアミンとの多段アミド化による、異なる感温性の poly(*N*-alkylacrylamide) 層から成る多層構造ゲルの合成法を確立した。コアとシェル層の間に中間の組成あるいは組成の傾斜を持つ中間層を導入した半円柱状の多層構造ゲルは、それぞれの層が温度変化により単独で膨潤・伸縮し、その結果大きく屈曲-伸長するとともに、この変形を繰り返し行っても界面でのゲルの破壊が起こらないことを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

A novel multi-layer gel containing different poly(*N*-alkylacrylamide) was prepared by multi-step amidation of poly(acrylic acid) DBU salt with alkylamines. The asymmetric gels containing an intermediated layer or a graded composition between the core and the shell were bent markedly in response to the temperature changes. The shell layer did not peel off when the stepwise temperature changes were repeated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・高分子・繊維材料

キーワード：感温性ゲル，高分子反応，多層ゲル，屈曲性，LCST（下部臨界溶液温度）

1. 研究開始当初の背景

C2～C3 のアルキル基を持つ poly(*N*-alkylacrylamide) (PNA) は下限臨界溶液温度 (LCST) を持ち、その LCST がアルキル鎖の構造により大きく異なることは良く知られている。これらのゲルは感温性ゲルあるいは環境応答型ゲルとして様々な応用が試みられている。特に、感温性ゲルは LCST 前後の水温変化により体積が大きく

変化することからアクチュエータやセンサーへの応用が期待されているが、その形状はそれほど大きく変化しない。バイメタルのように異なる感温特性を持つ二種のゲルを貼り合せるとゲルは水温の変化に伴い大きな形状の変化を起こすことが可能と考えられる。しかしながら、膨潤した二つのハイドロゲルを貼り合せることは極めて難しく、貼り合わせてもすぐに剥離するため、界面での剥

離に耐える複合ゲル（多層構造ゲル）の開発が必要とされてきた。我々はこの問題を解決する方法として、ポリアクリル酸ゲルの1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU) 塩 (DAA)と異なるアルキルアミンのアミド化を二段階で行うことにより、同一網目上に二つの異なる感温性の PNAА ゲルを有する特異な構造の二層構造ゲルの合成、さらに合成した二層構造ゲルを軸に沿って切断、非対称形にすることにより温度変化に応じ屈曲するゲルを調整することができることを報告した。しかし、この二層構造ゲルは LCST 前後での膨潤率の変化が余りにも大きく、連続な網目を持つにもかかわらず、ゲル界面で破壊しやすくまだ耐久性に問題があった。

2. 研究の目的

本研究では、(1) 従来の DAA と各種アルキルアミンとの二段階のアミド化により、コア-シェル型（二層構造の）感温性ゲルの合成法を改良し、さらに異なるアルキルアミンを多段階で反応させることにより多層構造を持つ感温性ゲルを合成する。得られた多層ゲルおよびそれぞれの層の膨潤・収縮の温度特性を評価する。(2) (1) の合成手法を用いて非対称の多層ゲルを合成するとともに、得られたゲルの水温変化による屈曲特性を明らかにする。

3. 研究の方法

1) 多層ゲルの合成

代表的な多層ゲルの合成法（図 1）を以下に示す。約 10 個の DAA(直径:約 4.0 mm, 長さ:約 4.0 mm)を 80°Cの亜リン酸トリフェニル (TPP, 1.0 mol/L), アリルアミン(1.0 mol/L) の NMP 溶液に浸けた。反応が進行し膨潤層と未膨潤の DAA コアに分かれる。DAA コアの半径（原料の DAA の半径および t 分後の未膨潤の DAA コアの半径をそれぞれ R_0 , r_t とする)の経時変化を測定し、 $1 - r_t/R_0 = 0.25$ になったらゲルを取出し、大量の NMP 溶液に 1 日浸け洗浄した。洗浄後、ゲルは 2 段階目のイソプロピルアミン (IPA) 溶液に浸け同様に反応を行った。同様の操作を 4 回繰り返すことにより四層ゲルを合成した。

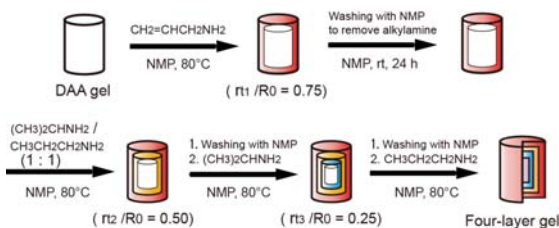


図 1 四層ゲルの合成

2) 長い半円筒形多層ゲルの合成

Process 2 による代表的な非対称多層ゲルの合成法を以下に示す（図 2）。

数個の DAA(直径:約 4.0 mm, 長さ:約 20 mm)を亜リン酸トリフェニル (TPP, 1.0 mol/L), *n*-プロピルアミン(NPA)の 80°C NMP 溶液に浸けた。 $r_t/R_0 = 0.7$ になったらゲルを取出し、そのまま TPP (1.0 mol/L), IPA (1.0 mol/L) の 80°C NMP 溶液に浸け DAA コアが完全に消失するまで反応させた。反応終了後、ソックスレー抽出器を用いてゲルをメタノールで洗浄し、これを長さ方向に二等分に切断することにより、非対称な PNIPA-PNNPA 半円筒形多層ゲルを作成した。

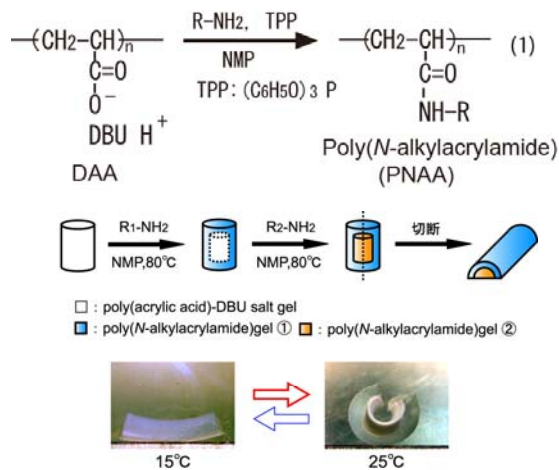


図 2 非対称二層ゲルの合成と膨潤挙動

4. 研究成果

1) 従来の二層ゲルの合成法の改善

DAA のアミド化は DAA の表面で起こり、完全にアミド化した PNAА のシェル層と未反応の DAA の二層構造をとりながら反応が進む。最終的には、PNAА の単独ゲルになる。反応を途中で止めることにより DAA-PNAА コア-シェル型ゲルができる。これを洗浄・乾燥した後、他のアルキルアミンと二段目のアミド化を最後まで行うことにより PNAА(2)-PNAА(1) コア-シェル型ゲルを合成してきた。このゲルは、図 3 に示すように同一網目上に二つの異なる感温性の PNAА ゲルを有する特異な構造を持つ。

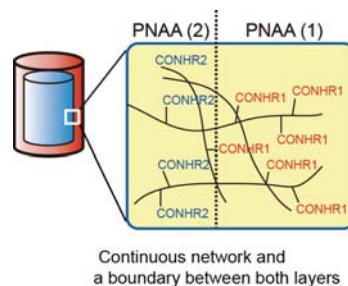


図 3 二層ゲルの特異な構造

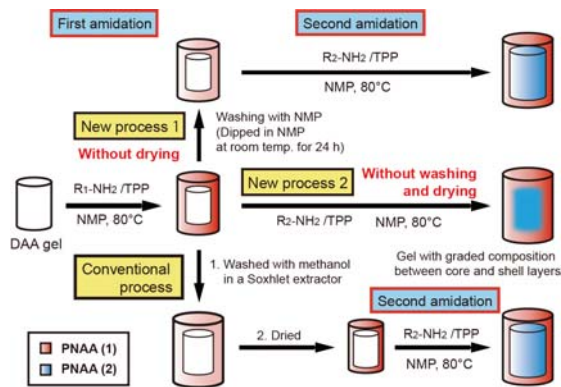


図4 DAAとアルキルアミンとのアミド化によるコア-シェル型ゲルの合成方法

この二段目の反応を途中で止めると、DAA-PNA(2)-PNA(1) 三層ゲルが合成できる。この操作を繰り返すことにより、異なる感温特性を有する PNA から成る多層構造ゲルを合成することができる(図1)。しかしながら、従来の二層ゲルの合成法を多層構造ゲルの合成に応用すると非常に手間と時間がかかる。そこで、多層ゲルを合成する効率の良い手法 (Process 1 and 2) を提案した(図4)。Process 1は、一段目のアミド化終了後、ソックスレー抽出の代わりに大量の反応溶媒の NMP に浸けて簡便に洗浄する方法を用いている。この方法で合成した二層ゲルは従来法で合成したものと全く同じものが得られた。したがって、Process 1は従来法に比べ、簡便で多層ゲルを合成するのに適していることが明らかになった。Process 2は一段目のアミド化終了後、洗浄も乾燥もせずにそのまま二段目の反応溶液に入れ、反応させる方法である。この場合、DAA 表面でのアルキルアミンの濃度が一段目から二段目のアルキルアミンに徐々に変化するため、コア-シェルの界面に組成の傾斜が生じ、従来の方法で合成した二層ゲル(図3)と若干構造の異なることが考えられる。

合成の簡便な Process 1 を用いて、感温特性の異なる四層の PNA からなるゲルを合成した。すなわち、表面から poly(*N*-allylacrylamide) (PNAL), poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPA), poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-*n*-propylacrylamide) (PNIPA-co-NPA, NIPA : NPA = 1 : 1), poly(*N*-*n*-propylacrylamide) (PNNPA) から成る四層ゲルを合成した。アミド化反応による未反応の DAA の半径(原料の DAA の半径および t 分後の未膨潤の DAA コアの半径をそれぞれ R_0, r_t とする)経時変化を図5に示す。それぞれの層の膜厚は同じになるように、反応時間 (t_1, t_2, t_3, t_4) を調整した。また各層の LCST (PNAL: 35°C, PNIPA: 32°C,

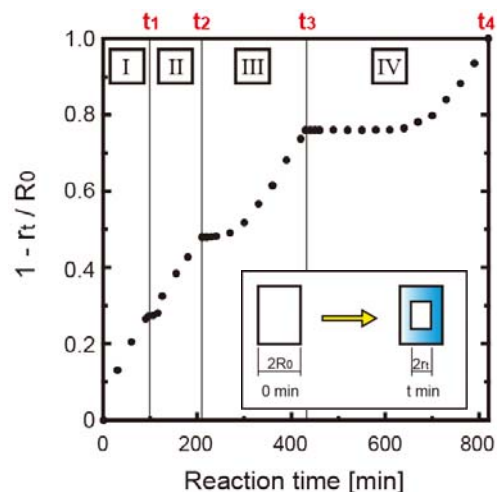


図5 DAAの4段階アミド化による多層ゲルの合成

PNIPA-co-NNPA: 26°C, PNNPA: 21°C) は、外側から約 5°C ずつ低くなるように設計した。得られた四層構造ゲルを水温 40°C で収縮させた後、段階的に水温を下げたときの写真を図6に示す。この図から明らかなように多層構造ゲルはそれぞれの層が独立的に LCST 以下の水温になると膨潤すること、また四層の異なる感温性の層からなる四層構造ゲルが合成できたことが明らかになった。

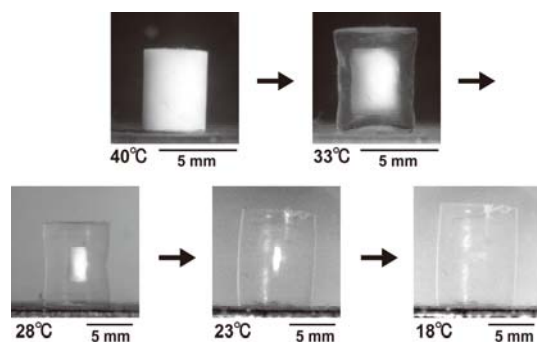


図6 四層構造ゲルの膨潤挙動

2) 非対称な半円筒形の多層ゲルの合成とその屈曲特性

従来の半円筒形二層ゲルは、図3に示した特異な構造を持つにもかかわらず、図2に示したような変形を繰り返し行うと界面で徐々に破壊する。この問題点を解決するため、Process 1 および 2 よりコア-シェル間に中間の組成の第三層、あるいは組成の傾斜を有する半円筒形二層ゲルの合成を行った。

Process 1 を用いて、DAA と IPA の一段目の反応を $r_t/R_0 = 0.7$ まで、IPA と NMP 混合物の反応を $r_t/R_0 = 0.6$ まで、残りの DAA のすべてを NPA と反応させることにより PNNPA-(PNIPA-co-NNPA)-PNIPA 半円筒形三層ゲルを合成した。これを 18°C の水中に浸

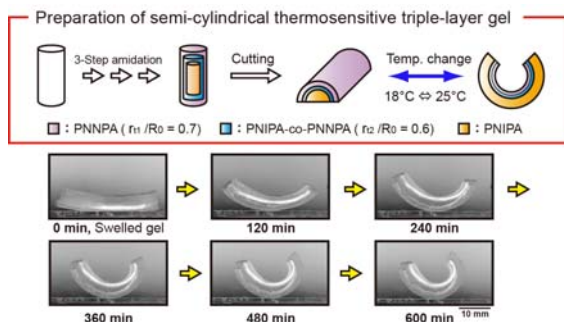


図7 半円筒形三層ゲルの屈曲特性

けると全体が膨潤し、半円筒形の形状を示している。水温を 25°C 昇温させるとシェル層の PNNPA 部分のみが選択的に収縮し、大きく屈曲した (図 7)。水温を元の 18°C に下げるとゲルも元の形状に戻った。この水温の温度スイングによるゲルの屈曲—伸張は可逆的に起こり、何度この操作を繰り返しても界面での剥離は起こらず、耐久性が高かった。

Process 2 を用いて合成した半円筒形二層ゲルも同様に 18°C で膨潤状態から 25°C に昇温した際のゲルの挙動を図 8 に示す。このゲルも前の半円筒形三層ゲルと同様にこの水温の温度スイングによるゲルの屈曲—伸張は可逆的に起こり、何度この操作を繰り返しても界面での剥離は起こらなかった。本法で合成した半円筒形多層ゲルは、従来の合成および Process 1 で合成したゲルと同様の屈曲特性を示し、かつ合成が簡便なことから、半円筒形多層ゲルの合成法として優れていることが明らかになった。

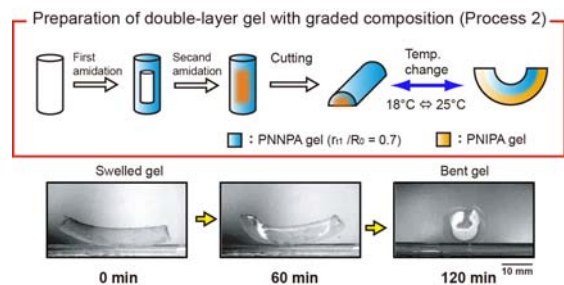


図8 半円筒形二層ゲルの屈曲特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. T. Iizawa, A. Terao, T. Abe, M. Ohuchida, Y. Matsuura, Synthesis of Core-Shell Type Gel Beads Consisting of Two Different Poly(*N*-alkylacrylamide) Gel Layers, and Their Thermosensitive Behavior, *Polymer Journal*, 41, 査読有, 2009, pp 872 - 879

[学会発表] (計 9 件)

1. Takashi Iizawa, Akihiro Terada, Synthesis of Symmetric and Asymmetric Multi-Layer Gels Consisting of Different Poly(*N*-alkylacrylamide) Layers and Their Thermosensitive Behavior, *Pacificchem 2010*, 20 Dec. 2010, Hawaii, U. S. A.
2. 飯澤 孝司、高橋 智洋、感温性 IPN 二層ゲルの合成とその屈曲特性、第 25 回中国四国地区高分子若手研究会、2010 年 11 月 11 日、鳥取
3. 飯澤 孝司、高橋 智洋、感 pH 性多層構造ゲルの合成とその屈曲特性、化学工学会第 4 回中四国若手 CE 合宿、2010 年 9 月 10 日、岡山
4. 飯澤 孝司、高橋 智洋、感 pH 性多層構造ゲルの合成とその屈曲特性、化学工学会第 42 回秋季大会、2010 年 9 月 7 日、京都
5. Takashi Iizawa, Akira Terao, Synthesis of Thermosensitive Multi-Layer Gels by Multi-Step Amidation of Poly(acrylic acid) Gel, *The 1st FAPS Polymer Congress*, 21 Oct. 2009, Nagoya
6. 高橋 智洋, 飯澤 孝司、感 pH 性多層構造ゲルの合成とその屈曲特性、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 17 日、東広島
7. Takashi Iizawa, Akira Terao, Preparation of Asymmetric Thermosensitive Double-Layer Gel, *2008 MRS Fall Meeting*, 4 Dec, 2008, Boston, U. S. A.
8. Takashi Iizawa, Akira Terao, Machiko Ohuchida, Preparation of asymmetric thermosensitive double-layer gel and its bending behavior, *8th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces*, 6 Nov. 2008, 札幌
9. 飯澤 孝司、寺尾 彰浩、高分子反応を用いた感温性多層構造ゲル、第 54 回高分子年次大会、2008 年 5 月 23 日、横浜

[図書] (計 1 件)

1. 川口 春馬 監修、シーエムシー出版、「コアシェル微粒子の設計・合成技術・応用の展開」、飯澤 孝司、第 5 章「高分子反応を用いたコアシェル微粒子の合成」、2010、pp 77-84

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯澤 孝司 (IIZAWA TAKASHI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60130902

(2)研究分担者

迫原 修治 (SAKOHARA SHUJI)
広島大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80108232

(3)連携研究者

()

研究者番号：