

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：13902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K00966

研究課題名(和文) 高校化学をより印象深くするための新しい高分子化学教材の探求と開発

研究課題名(英文) Inquiry and development of novel polymer chemistry educational materials to make high school chemistry more interesting

研究代表者

長 昌史 (Masashi, Osa)

愛知教育大学・教育学部・准教授

研究者番号：50332721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高校化学で合成高分子化合物の教育・実習に利用できる新しい高分子化学実験教材の探求と開発を行った。具体的には、(1)けん化度の異なるポリビニルアルコールを用いたスライムに関する教材開発、(2)ポリアクリル酸を材料に用いた高吸水性ポリマーの教材開発、(3)様々な色に着色した感熱応答性水溶性高分子[ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)]を用いた温度応答性ゲルの教材開発を行った。それらの化学実験教材を用いた授業実践を実施し、教材としての有効性を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高校化学で扱う内容の中で、合成高分子化合物は日本の産業や日常の暮らしと非常に密接に関係するものであるが、この単元の教育のために現在利用されている化学実験教材は多くない。本研究では、高校化学で合成高分子化合物の教育・実習に利用できる新しい高分子化学実験教材の探求・開発を行った。スライムや高吸水性ポリマー、温度応答性ゲルといった、高分子化合物に関する化学実験教材の開発を行い、それらの教材としての有効性を実証できた。

研究成果の概要(英文)：Inquiry and development of novel polymer chemistry educational materials that are used for education of synthetic polymer compounds in high school were carried out. As such educational materials, poly(vinyl alcohol) (PVA) slimes that are formed from PVA samples having various values of the degree of saponification, superabsorbent polymers that are formed from poly(acrylic acid), and colored thermoresponsive hydrogels that are formed from poly(N-isopropyl acrylamide) were prepared. By putting the developed educational materials into practice in classes, it was found that those materials were effective in the education of polymer chemistry.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子化学 機能性高分子化合物 スライム 吸水性ポリマー 温度応答性ゲル 高校化学 化学教育 化学教材

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

合成高分子化合物は、プラスチックや繊維、ゴム材料として、現代社会にとって不可欠の素材であり、航空機や自動車、情報機器など日本の基幹産業の先端分野で利用されている。高分子化学の知識を修得した人材を育成し、高分子化学の基礎知識を社会に普及していくことは、日本人の科学リテラシーを高めるとともに、未来の科学者の卵を養成し、延いては日本の科学技術の発展に寄与すると考えられる。

日本の教育において、合成高分子化合物について初めて学ぶ機会は高校化学である。そこでの教育・学習は、高分子化合物の化学構造式やそれぞれの高分子化合物の性質を"暗記"することを中心としたものに成りがちであり、実際の高分子物質に触れ、高分子化学の知識が日常生活とどのように関連しているのかを会得する機会は少ない。高校化学においてこれまで利用に成功した高分子化合物に関する実験教材は、界面重縮合によって合成される 6,6-ナイロンのみである。高校生が高分子化合物は現代日本の産業・生活と密接に関係したものであることを認識し、高校化学をより印象深いものにするために、2000 年代以降の日本の化学産業の主役となっている機能性高分子化合物について学ぶことができる新しい化学実験教材の探求および開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高校化学で合成高分子化合物の教育・実習に利用できる新しい高分子化学実験教材の探求・開発を行うことである。高校化学において利用できる機能性高分子化合物の教材を開発し、高校化学における高分子化学の内容をより印象深いものにすることを目標としている。具体的な機能性高分子化合物の教材として、「ポリビニルアルコールゲルに関する実験教材」「吸水性ポリマーに関する実験教材」「温度応答性ゲルに関する実験教材」などの開発を行う。

3. 研究の方法

本研究は、高校化学における合成高分子化合物の内容をより印象深いものにするために利用できる新しい化学実験教材を探求・開発するものである。開発を行った教材としては、(1) けん化度が異なるポリビニルアルコールを用いたゲル(スライム)に関する実験教材、(2) 水溶性高分子を用いた吸水性ポリマーに関する実験教材、(3) 感熱応答性高分子を用いた温度応答性ゲルに関する実験教材、の3つである。これら3つの高分子化学実験教材について、合成条件および測定条件を探索し、実験化学教材としての最適化を行う。開発された実験化学教材を、授業実践において使用してみて、受講者からのフィードバックを行い、教材の改良を重ねていく。確立された教材について、論文等で公表し、国民や教育現場への普及を図る。

以下、それぞれの高分子化学実験教材についての研究方法を説明する。

(1) けん化度が異なるポリビニルアルコールを用いたスライムに関する実験教材

けん化度 98.1 % で重合度 2,400 のポリビニルアルコール (PVA) 試料、けん化度 79.5 % で重合度 2,400 の PVA 試料、および市販の PVA 洗濯糊より取り出した PVA 試料それぞれについて、3.7 % 水溶液を調製し、1.0 % ホウ砂水溶液を 16 ml 滴下して PVA ゲル (スライム) を作成した。市販の PVA 洗濯糊から取り出した PVA のけん化度と重合度は、粘度測定と NMR 測定によって決定した。けん化度が異なる PVA から作られたスライムには、性状にどのような違いがあるのか調査した。理科を専門としない大学生を対象として、けん化度が異なる PVA からスライムを作成する授業実践を実施し、PVA のけん化度の違いが作成したスライムに触った時の感触の違いにどのように反映されるのかについてアンケート調査を行った。

(2) 水溶性高分子を用いた吸水性ポリマーに関する実験教材

分子量 250,000 のポリアクリル酸の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、ポリアクリル酸を部分的に中和することによってアクリル酸 - アクリル酸ナトリウム共重合体の水溶液を調製した。そのように調製されたアクリル酸 - アクリル酸ナトリウム共重合体の水溶液に、ジグリシジル化合物を添加し、カルボキシ基間の架橋反応を起こすことで、アクリル酸 - アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを合成した。そのゲルから、高い吸水力を持った高吸水性ポリマーを得るためには、ゲルに含まれている水分を十分に乾燥させる必要がある。本研究では、教育現場でも実践可能なゲルの乾燥方法の探索を行った。様々な乾燥方法で作成した高吸水性ポリマーの吸水率を測定し、作成した高吸水性ポリマーが化学実験教材として有効であるか調査した。

(3) 感熱応答性高分子を用いた温度応答性ゲルに関する実験教材

N-イソプロピルアクリルアミドモノマーを水中で架橋剤とともに重合することによって、感熱応答性高分子であるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)のゲルを合成した。このハイドロゲルを様々な色に着色するための方法、および着色に使用できる染料の探索を行った。様々な色に着色した PNIPA ゲルの温度変化にともなう体積変化を測定し、温度応答性を調査し

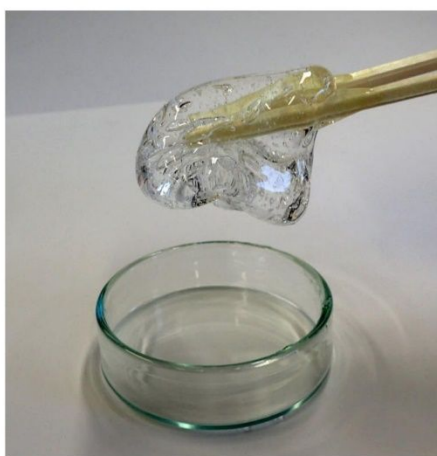
た。高校教員を目指す大学生を対象とした授業実践において、PNIPA ゲルの作成および温度応答挙動の観察を実施し、高分子化学実験教材としての有効性に関する学生からの感想を得た。

4. 研究成果

以下、本研究で開発したそれぞれの高分子化学実験教材に関する研究成果の概要を述べる。

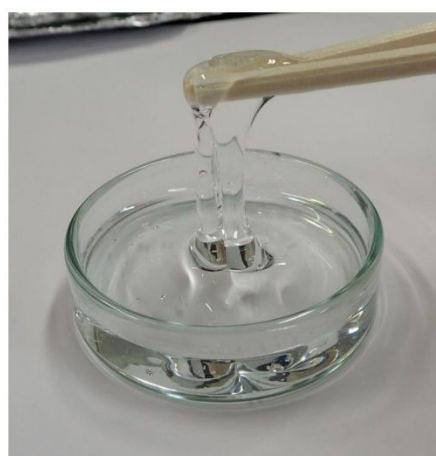
(1) けん化度が異なるポリビニルアルコールを用いたスライムに関する実験教材

下図は、けん化度が 98 %程度のポリビニルアルコール (PVA) 試料より作成したスライムと、重合度は同じでけん化度が 80 %程度の PVA 試料より作成したスライムの写真である。けん化度 98 %の PVA より作成したスライムは摘み上げた時に流れ落ちにくく、全体を摘み上げることができるのに対して、けん化度 80 %の PVA より作成したスライムは摘み上げるとすぐに流れ落ちてしまうことが写真より見て取れる。このことより、PVA 濃度とホウ砂水溶液の滴下量が同じであっても、けん化度が高い PVA からは流動性が低く硬いスライムができ、けん化度が低い PVA からは流動性が高く比較的柔らかいスライムができることがわかる。



けん化度98%のPVA
から作られたスライム

↑ 硬い、流れにくい



けん化度80%のPVA
から作られたスライム

↑ 柔らかい、流れやすい

粘度測定と NMR 測定より、市販の PVA 洗濯糊から取り出した PVA 試料の重合度は 3600、けん化度は 88.4 %であることを確認した。その PVA 試料から作成されるスライムは、上に示したけん化度 80 %の PVA から作成したスライムと同様に柔らかく、流れやすいスライムであった。

これらの結果より、けん化度が 100 %に近い PVA から作られるスライムは硬く流動性の低い性状を持つが、けん化度が 80 %台の部分けん化 PVA から作られるスライムは流動性が高く比較的柔らかい性状を持つことが明らかになった。

以上の結果を踏まえ、大学での授業実践を行った。授業において学生に、PVA のけん化度の違いによって生じるスライムの硬さの違いが、実際にスライムに触った時の感触の違いとしてどのように現れるのか知見を得るために、けん化度が異なる 3 種類の PVA (けん化度 98 %の PVA、けん化度 80 %の PVA、洗濯糊中の PVA) の水溶液にホウ砂水溶液を加えてスライムを作成してもらい、3 種類のスライムそれぞれを手にとらせた際の感触についてアンケート調査を行った。その結果、材料として用いた PVA 試料の分子構造 (けん化度) と、学生が感じたスライムの感触との間に相関関係があることが明らかになった。

(2) 水溶性高分子を用いた吸水性ポリマーに関する実験教材

ポリアクリル酸を部分的に中和したアクリル酸 - アクリル酸ナトリウム共重合体を水溶液中でジグリシジル化合物によって架橋することにより、アクリル酸 - アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルを合成した。ジグリシジル化合物としてグリセロールジグリシジルエーテル (GDE) を用い、その添加量を 3 通りに変えて、架橋密度が異なる 3 種類のゲルを合成し、それらを凍結乾燥法で乾燥させて高吸水性ポリマーを作成した。それぞれの高吸水性ポリマーの純水および NaCl 水溶液に対する吸水率を測定した。その結果、いずれの高吸水性ポリマーに対しても吸水率は NaCl 濃度の増加とともに低下すること、および架橋密度が高くなるほど吸水率が低下することがわかった。

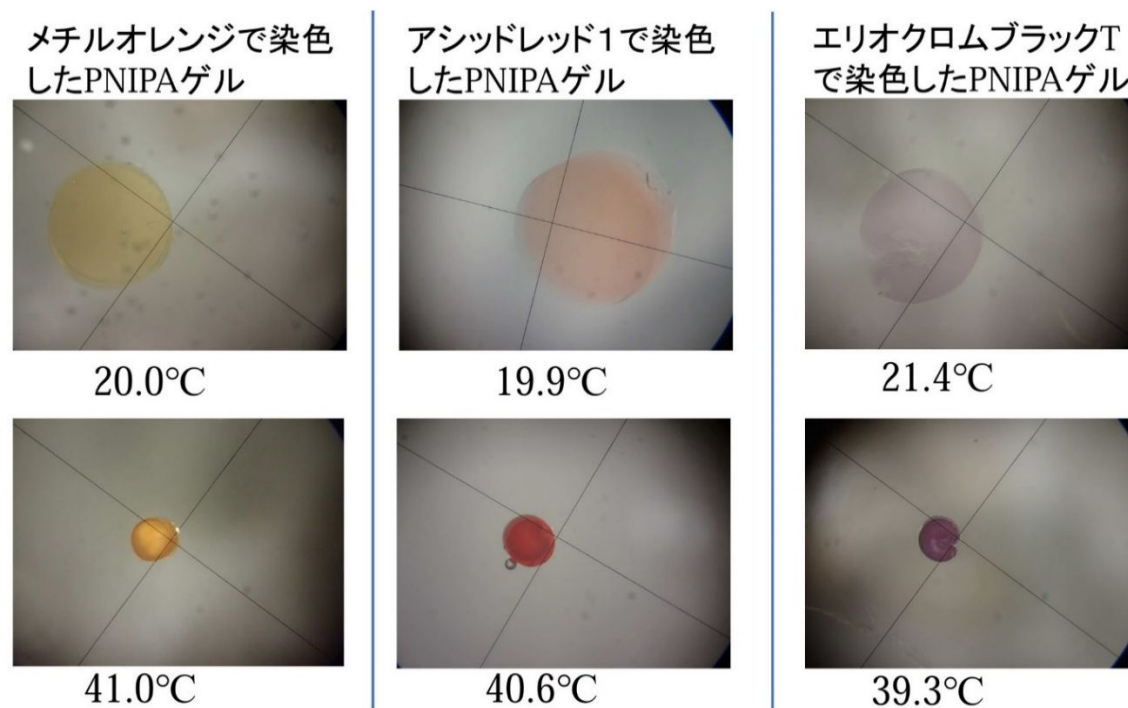
作成した3種類の高吸水性ポリマーの1つについて、2価のイオンを含む水溶液（ CaCl_2 水溶液、 MgCl_2 水溶液、および Na_2SO_4 水溶液）に対する吸水率を測定した。その結果、2価の陽イオン（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）を含む水溶液に対する吸水率は、 NaCl 水溶液のような1価のイオンを含む水溶液および Na_2SO_4 水溶液のような2価の陰イオンを含む水溶液に対する吸水率に比べて、著しく低下することがわかった。また、同じ高吸水性ポリマーの軟水と硬水に対する吸水率を測定したところ、軟水に対する吸水率は NaCl 水溶液に対する値と同程度であったが、硬水に対する吸水率は、2価の陽イオンを含む水溶液の場合と同様に、非常に小さくなることがわかった。

アクリル酸-アクリル酸ナトリウム共重合体のゲルから高吸水性ポリマーを得る際のゲルの乾燥方法として、凍結乾燥法に代わる教育現場でも実践可能な3通りの乾燥方法（自然乾燥、50の乾燥機内での乾燥、赤外線照射での乾燥）を考案した。今回考案したいずれの乾燥方法によっても、凍結乾燥法と同程度の吸水性を発揮する高吸水性ポリマーを作成することがわかった。

(3) 感熱応答性高分子を用いた温度応答性ゲルに関する実験教材

温度応答性ゲルであるPNIPAゲルは、低温時に無色透明のものが、温度上昇によって収縮し白濁する。このPNIPAゲルをより印象的で華やかな実験教材にするためには、様々な色に着色したPNIPAゲルを作成できれば望ましいと考えられる。そこで、着色したPNIPAゲルを作成するためには、どのような種類の染料を用い、どのような着色方法を採用する必要があるのか検討した。その結果、 $-\text{SO}_3^-$ 基をもったアゾ染料を用いればPNIPAゲルの着色が可能であること、PNIPAゲルを着色するためには重合前の反応溶液中にそのような染料を添加しておく必要があることがわかった。着色したPNIPAゲルについて膨潤度の温度変化を調べたところ、ゲル中の色素分子はゲルの温度応答挙動に影響を及ぼさず、色素を含まないPNIPAゲルの場合と同様に、33~34付近で体積相転移現象が見られた。

下図に、3種類の $-\text{SO}_3^-$ 基をもつアゾ染料で着色したPNIPAゲルの写真を示す。それぞれ上側が低温での膨潤状態、下側が高温で収縮した状態である。今回開発した方法で着色したPNIPAゲルは、ゲルを水中に1年以上沈めておいても脱色せずに、色が保たれることがわかった。



本研究で開発された着色したPNIPAゲルの作成実験と温度変化による体積変化の観察実験を、大学での授業の中で実践した。その授業の受講生の多くから、「色の着いた温度応答性ゲルを高校化学において実験教材として使用するには授業方法を工夫する必要があるが、実施できれば高校生にとって印象に残る実験教材になるだろう」という感想が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 山本 早紀, 西村侑里子, 松下 光輝, 長 昌史	4. 巻 67
2. 論文標題 けん化度が異なるポリビニルアルコールを用いたスライムの作成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 374-377
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 紙谷 拓実, 古西 泰己, 山岡 慶亮, 長 昌史	4. 巻 69
2. 論文標題 高吸水性ポリマーの化学実験教材化の検討	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 愛知教育大学研究報告. 自然科学編	6. 最初と最後の頁 53-61
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nakamura Akihisa, Aoki Yutaka, Osa Masashi, Ida Daichi, Yoshizaki Takenao	4. 巻 50
2. 論文標題 Difference in dilute aqueous solution behavior between poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 231 ~ 237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-017-0010-x	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 -
1. 著者名 Lu Wei, Yin Panchao, Osa Masashi, Wang Weiyu, Kang Nam-Goo, Hong Kunlun, Mays Jimmy W.	4. 巻 55
2. 論文標題 Solution properties, unperturbed dimensions, and chain flexibility of poly(1-adamantyl acrylate)	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics	6. 最初と最後の頁 1526 ~ 1531
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/polb.24408	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 該当する

1. 著者名 丹羽 啓太, 山本 愛子, 水谷 真夢, 長 昌史	4. 巻 70
2. 論文標題 様々な色に着色した温度応答性ゲルの作成方法の検討 およびアドバンスサイエンスコースの授業における実践	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 愛知教育大学研究報告. 自然科学編	6. 最初と最後の頁 57-63
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Li Tianyu, Li Hui, Wang Huiqun, Lu Wei, Osa Masashi, Wang Yangyang, Mays Jimmy, Hong Kunlun	4. 巻 213
2. 論文標題 Chain flexibility and glass transition temperatures of poly(n-alkyl (meth)acrylate)s: Implications of tacticity and chain dynamics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123207 ~ 123207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.123207	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 該当する

1. 著者名 Wang Huiqun, Wang Weiyu, Lu Wei, Osa Masashi, Kang Nam-Goo, Hong Kunlun, Mays Jimmy	4. 巻 212
2. 論文標題 Effect of microstructure on chain flexibility and glass transition temperature of polybenzofulvene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123276 ~ 123276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.123276	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 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 長 昌史
2. 発表標題 高校化学をより印象深くするための新しい高分子化学教材の探求と開発
3. 学会等名 日本化学会東海支部 令和元年度東海地区化学教育討論会 三重大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長 昌史
2. 発表標題 様々な色の着いた温度応答性ゲルの作成
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長 昌史
2. 発表標題 ケン化度が異なるポリビニルアルコールを用いたスライムの作成
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長 昌史
2. 発表標題 末端に水酸基を持つアクリルアミド系ポリマーの水溶液の曇点の挙動
3. 学会等名 第66回 高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 千布 賢一郎, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚
2. 発表標題 ポリ-N,N-ジエチルアクリルアミドの稀薄水溶液物性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶川 達也, 西野 哲史, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚
2. 発表標題 ポリビニルアルコール稀薄水溶液物性のけん化度依存性
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 千布 賢一郎, 田中 陽, 井田 大地, 長 昌史, 吉崎 武尚
2. 発表標題 水中におけるポリ-N,N-ジエチルアクリルアミドの第2ピリアル係数の温度依存性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018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	中村 洋 (Nakamura Yo) (90243162)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	
研究分担者	井田 大地 (Ida Daichi) (80610518)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	
研究分担者	吉崎 武尚 (Yoshizaki Takenao) (90230705)	京都大学・工学研究科・教授 (14301)	

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