

平成22年 5月26日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750095

研究課題名 (和文) ブロック共重合体を有効鎖とする新奇な高分子ゲルの創製

研究課題名 (英文) Creation of novel polymer gels consisting of block copolymer network

研究代表者

岡部 哲士 (OKABE SATOSHI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：80452738

研究成果の概要 (和文) : 従来にない分子ネットワーク構造を持つ高分子ゲルを作成することを目的として、高分子間をつなぐ架橋の新しい方法の開発を軸に検討を行った。分子間の架橋の方法として、表面に反応性の官能基を導入したシリカ粒子を架橋点として利用した。水溶液中でこのシリカ粒子とビニルモノマーの重合反応を行うことにより、ゲル状物質が生成することを確認した。

研究成果の概要 (英文) : Investigation has been carried out on a novel method of polymer crosslinking in order to prepare novel type of polymer gels. The method utilizes silica nano-particles whose surfaces are modified to have a large number of vinyl groups so that the particles are able to be included in polymer gels as multi-functional crosslinks through polymerization with vinyl monomers in aqueous media.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：ブロック共重合体、高分子ゲル、相分離、相転移

## 1. 研究開始当初の背景

高分子ゲルは高分子が分子間で架橋されてネットワークを形成し、溶媒分子を取り込んで安定化した物質であり、溶媒組成や温度などの環境に依存して膨潤-収縮の変化が起こる。一方、ブロック共重合体は性質の異なるポリマー (ブロック鎖) が共有結合により

結びつけられた高分子で、この分子的な制約のため、ブロック鎖間で非相溶となる条件においても巨視的な相分離は起こりえず、ブロック共重合体は分子レベルでの相分離 (ミクロ相分離) を引き起こす。ブロック共重合体や高分子ゲルについては多くの研究例があり良く知られた物質群だったが、それらを

組み合わせた物質についての研究は皆無であった。

## 2. 研究の目的

高分子ゲルとブロック共重合体の特徴を融合させた新奇物質の創製を目指し、従来にない高分子ゲルの合成方法と合成に関する最適な条件の探索を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

従来とは異なるネットワーク構造を持つ高分子ゲルを作成するために、新たな架橋法が必要であると考え、シリカ粒子が架橋点となったゲルを作成することを試みた。

ネットワークのポリマー鎖を構成するモノマーとしてビニルモノマーを用いることにすれば、同じくビニル基を持つ多官能性の架橋剤を加えてラジカル重合を行うことで容易にゲルが生成する。市販のシランカップリング剤によってシリカ粒子表面に多数のビニル基を導入できると考えられるので、これによって得られる多官能性のシリカ微粒子を架橋剤として利用することにした。ゲルの合成までは大まかに次の二段階の手順がある。(1)多官能性シリカ粒子 (sil-NP) の作成、および(2)ゲル化反応

### (1)多官能性シリカ粒子 (sil-NP) の作成

sil-NPは次の手順で作成した。

- ① シリカ粒子の水溶液をイオン交換
- ② THFを添加
- ③ 攪拌しながらシランカップリング剤 (溶液全体に対して約3%) をゆっくり滴下

シリカ粒子としてSYTON X-30水溶液 (デュポン)、シランカップリング剤として vinyltrimethoxysilane (VTMS、東京化成) または trimethoxysilyl propanesulfonic acid sodium salt (TMSPA、東京化成) を用いて二種類の sil-NP を作成した。②で tetrahydrofuran (THF、ナカライテスク) を加えたのは、シランカップリング反応後に生じる sil-NP が純水中ではやや分散しにくいからである。③は低温で行い、滴下完了後に1日程度放置した。

次ステップであるゲルの合成において sil-NP の濃度を調節するため、シランカップリング反応を行った溶液を乾燥して溶媒を除くことを試みた。しかし、sil-NP と見られる粉体は得られたものの、これを水やTHF水溶液

に完全に再分散させることはできなかった。乾燥の過程で、ビニル基が導入された sil-NP の間で凝集が進行したためと思われる。このため、sil-NP はシランカップリング反応を行った溶液の濃度か、それを希釈した濃度でゲルの反応溶液に加える必要がある。ただし、この取り扱いではゲル合成時の正確な sil-NP 濃度が分からないので、シランカップリング反応の際に添加する前のシリカ粒子の水溶液の一部を取り出し、フッ化水素酸を加えてシリカ粒子を分解した上でモリブデン青法によってケイ素濃度を定量し、濃度を決定した。

### (2)ゲル化反応

ビニルモノマーとして N-isopropylacrylamide (NIPA、興人)、架橋剤として(1)で作成した多官能性シリカ粒子 (sil-NP)、反応開始剤として ammonium peroxydisulfate (APS、東京化成)、反応促進剤として N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED、ナカライテスク) を用いた。また、前述のように sil-NP は水中では分散しにくい上、溶媒を覗いて単離するとより扱いにくくなるので、THF と水との混合物のまま用いた。

表1にゲル化反応に用いた各物質の基本組成を示す。架橋剤として sil-NP が使われていること以外はおおよそ通常の NIPA ゲル合成に用いられる値である。以後、濃度は表1の場合を基準とし、溶媒に対して基準の n 倍の濃度で加えた場合はその成分について n 倍濃度と呼ぶことにする。

物質	添加量	単位
NIPA	10	mg
sil-NP溶液	100	μl
APS	0.2	mg
TEMED	0.5	μl

表1. ゲル化反応に用いた各物質の基本組成

NIPA のポリマーやゲルは 30 数°C より高い温度では分子鎖が凝集し、そのまま重合反応が進めば極めて不均一で素性のわかりにくいものが生成してしまう。今回のような重合反応では大きな発熱が起こってそのような不都合が生じることを避けるため、溶液を混ぜ入れた反応容器は冷蔵庫等で低温に保ったまま長時間放置するのが普通である。しかし、低温で 1~2 日放置した後容器から取り出そうとしてもそれは非常にゆるいゲルであったり、ゲルではない粘性の高い溶液であったりして、期待通りの反応が起こっていないように見られた。このような場合、容器ごと反

応溶液を高温（40-50℃）に置いてさらに 1 日程度放置するとしっかりしたゲルが得られることがあった。ポリマーの重合では低温でも十分反応が進むことがわかっているの、ポリマーの重合に比べて sil-NP とポリマー（またはモノマー）が結合する反応にはより長い時間（または高温条件）が必要であるということが推測される。この追加の操作によって得られたゲルは、懸念された極めて不均一なものではなく、膨潤時にはほぼ透明になるものであった。以上のことから、ゲル化反応の開始直後は低温放置し、1 日以上経過後に 50℃にセットして 1 日以上放置する、という手続きをとることとした。（手続き A）

また、当初はシランカップリング剤として VTMS によってビニル基を導入した sil-NP を使い、反応溶液の組成を様々に変えて反応条件を探っていた。しかし、シリカ表面とビニル基が近接しているためか、ゲル化反応によって均一なゲルが得られない、またはゲル化しないというケースが多かった。そこで、シラノールとビニル基の間の分子がより長いシランカップリング剤 TMSPA を用いて sil-NP を作成し、以後はこれを用いてゲルの合成を行うこととした。

ガラス容器内で反応させたところ、生成したゲルが壁面にへばりついてしまい取り出すのが困難であった。このことはゲルの表面は親水性が高いことを意味している。この問題は、プラスチック容器中で反応させ、さらに取り出す前に加熱してゲルを少し収縮させておくことで解決した。

表 1 の組成を基準として、主に NIPA と開始剤の濃度を様々に変化させ、ゲルが生成するかどうかを検証した。

- ① NIPA 濃度はかなり高くないと透明なゲルが得られない。
- ② 開始剤濃度が低いと重合、架橋反応ともに進みにくい。

①と②は相関があると思われるがそれぞれ解釈してみると次のようになる。①について、透明ゲルを得るためには NIPA はおよそ 10 倍濃度以上が必要であった。より低濃度でもゲルが得られることはあったが、水中で膨潤させても常に白濁したものになったことから、この場合は不均一性の高いゲルになっていることがわかる。②は通常のラジカル重合の場合にも知られていることであるが、本反応においてはゲル生成に極めて重要な因子であると思われる。実際、手続き A を行っ

てもゲルが得られないケースが多かった。このことは、架橋反応よりもモノマー同士の重合反応が優先して起こっていることを示唆している。

ここで、架橋反応の効率を上げたいが、開始剤濃度を上げるとラジカル濃度が上がることになるので、ポリマーの重合度が下がることが予想された。その代わりに、sil-NP 表面付近に開始剤が接近しやすくなることを期待して、APS よりも疎水的な開始剤 2, 2-azobis(4-methoxy-2, 4-varelonitrile)

(AMDVN、東京化成) を用いる方針とした。AMDVN が活性になるのは 30℃以上であるので、ゲル化反応開始直後から 30℃で長時間放置することにした。この場合、促進剤として TEMED を加えなくても反応は十分進行した。

以上の変更により、かなり広い組成範囲でゲルが生成するようになった。典型的な反応溶液の組成は次のようである。

物質	添加量	単位
NIPA	100	mg
sil-NP溶液	100	μl
AMDVN	2	mg

表2. sil-NPを用いたゲル作成における典型的な溶液組成

また、比較のため、sil-NP の代わりにシランカップリング反応を経ていないシリカ粒子とシランカップリング剤をゲルの反応溶液に単に混合した系も作成したところ、ゲルは生成せず、もろく崩れやすい沈殿物が生じたのみであった。この沈殿物はポリマー、シリカ粒子、カップリング剤の凝集体と考えられ、ゲルが生成するためにはシリカ粒子の表面に官能基が固定されている必要があることを意味していると考えられる。

#### 4. 研究成果

最終目標である、ブロック共重合体をネットワークの有効鎖とする高分子ゲルの作成には至らなかったが、多官能性シリカ粒子を架橋に用いるという従来にない高分子ゲルの合成方法を開発し、実際にゲルを作成することができた。

#### 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)

[学会発表] (計 2 件)

(1) 佐々木茂男、岡部哲士、相分離液体の固液相転移 (2)、日本物理学会、2009年3月30日、立教大学

(2) 岡部哲士、佐々木茂男、相分離液体の固液相転移、日本物理学会、2008年9月21日、岩手大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡部 哲士 (OKABE SATOSHI)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：80452738