

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14467

研究課題名(和文)超音波精密照射法を用いた均一組成・低分散度コポリマーの合成プロセスの確立

研究課題名(英文) Construction of synthesis process of copolymer with homogeneous composition and low polydispersity using ultrasonic irradiation

研究代表者

久保 正樹 (Kubo, Masaki)

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) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：超音波ポリマー合成法を用いて、分子量分布が狭く、かつ所望の組成を有するコポリマーを合成するプロセスを構築した。ポリN-イソプロピルアクリルアミドとポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチルのコポリマーを合成し、操作因子と生成コポリマーの分子量、分散度、共重合組成との関係を明らかにするとともに、生成コポリマーの温度応答性を評価した。実験結果に基づき、超音波照射下におけるコポリマー生成速度論モデルを構築した。速度論モデルを用いて、転化率、分子量、分子量分布、共重合組成を表現できた。

研究成果の概要(英文)：Poly (N-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) (P(NIPAM-co-HEMA)) was synthesized using ultrasonic irradiation in a mixed solvent of water and ethanol without chemical initiator. Effects of operational factors such as the monomer molar ratio and ultrasonic power intensity on time courses of the conversion ratio, the number average molecular weight, the polydispersity, and the copolymer composition of the synthesized polymers were investigated in order to determine the optimum conditions to synthesize the temperature-responsive polymer with low molecular weight distribution (i.e., low polydispersity). According to the experimental observation, a kinetic model for copolymer synthesis process under ultrasound was also constructed. The kinetic model can explain the experimental results of the conversion ratio, the number average molecular weight, the polydispersity, and the copolymer composition.

研究分野：工学

キーワード：超音波 コポリマー 分子量分布 反応速度 反応工学

1. 研究開始当初の背景

(1) 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)を有する温度応答性ポリマーである。PNIPAM を用いると、高温時に収縮、低温時に膨潤する機能を持つ構造体を作製できるため、アクチュエータ、センサーなど、様々な応用が期待されている。

(2) PNIPAM は機械的強度が低いことから、ポリ(メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)(PHEMA)と共重合させることで強度を向上させる。これらのコポリマーの特性は分子量および分散度に依存するため、コポリマーの分子量・分散度を制御する方法の確立が必要である。

(3) 超音波ポリマー合成法は、ポリマーの分子量および分散度を制御する新規な方法として期待されている。液体に超音波を照射すると超音波キャビテーションにより気泡が生成・圧壊し、局所的な高温高圧場および剪断流が形成される。モノマー溶液では高温高圧場によりラジカルが発生し、これが開始剤として作用して重合が進行する。さらに、生成したポリマーは高剪断場により分子量の高いポリマーほど優先的に剪断分解されるため、分散度の低いポリマーを獲得することができる。しかし、超音波照射下における反応メカニズムは複雑であり、所望のコポリマーを得るためには、超音波照射下での共重合の反応過程を知ることが重要である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、新規なポリマー合成法である超音波ラジカル重合法において、超音波照射条件を制御することで分子量分布の狭い、かつ所望の組成を有するコポリマーを合成するプロセスを構築することを目的とした。

(2) 具体的には、温度応答性を有するポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドと強度を付与するポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルのコポリマーを対象として、超音波照射条件を制御することでラジカル発生速度、重合速度、生成ポリマー分解速度を制御し、分子量分布の指標である分散度を低く保持しつつ、所望の共重合組成を有するコポリマーを合成した。また、生成したコポリマーの温度応答性を評価した。そして、実験結果に基づき、超音波照射下におけるコポリマー生成速度論モデルを構築した。

3. 研究の方法

(1) モノマーには *N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)を用いた。溶媒には水とエタノールの混合溶媒を用いた。なお、本研究では化学的開始剤は使用しなかった。

(2) 溶媒である水:エタノールの体積割合を40vol%:60vol%とし、モノマー濃度 0.4 mol/dm³の溶液 100 cm³を調製した。この溶液に周波数 20 kHz の超音波を強度 150~450 W/dm³で照射した。超音波強度はカロリーメトリ法で評価した。反応温度は30 とした。なお、反応開始前および反応中は、酸素を除去するために反応溶液に窒素を通気した。

(3) 所定時間ごとに反応溶液をサンプリングした。ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いてポリマーへの転化率、数平均分子量、分散度を測定した。NMR を用いて生成ポリマーの共重合組成を分析した。

(4) コポリマーを水に再溶解させ、その水溶液の透過率を温度制御可能な紫外可視分光光度計(UV-VIS)を用いて測定することで、生成ポリマーの温度応答性を評価した。

4. 研究成果

(1) 先ず、基礎的知見として、ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミドとポリメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルのコポリマー合成実験を行った。図1に超音波強度 300 W/dm³、種々のモノマー組成で合成したコポリマーの転化率、数平均分子量および分散度の経時変化を示す。いずれのモノマー組成においても、転化率は時間に伴い増加し、1に漸近した。これは、化学的開始剤を用いなくとも、超音波キャビテーションの化学的作用によって発生したラジカルが開始剤となって、重合反応が進行したことを示す。転化率は、NIPAM の組成が高いほど速く推移した。これは、成長ラジカル末端がNIPAM の場合には第2級ラジカルとなり、ラジカルの反応性が高く成長反応速度が大きくなるためと考えられる。数平均分子量は、初期に増加した後、緩やかに減少した。これは、反応初期では高温高圧場による重合反応によってコポリマーが生成し、その後、高剪断場によってコポリマーが剪断分解されるためである。数平均分子量は、NIPAM の組成が高いほど低くなった。これは、NIPAMの方がHEMAよりも成長反応速度が高いためである。分散度はいずれも減少し、ラジカル重合の理論最小値である1.5を下回った。よって、超音波を用いて分散度の低いコポリマーを合成できることがわかった。

(2) 次に、合成したコポリマーの温度応答性の評価を行った。図2に種々のモノマー組成で合成したコポリマー水溶液の透過率の温度依存性を示す。いずれのモノマー組成で合成したコポリマーも、ある温度以上で透過率が急激に減少し、0に近づいた。この温度が下限臨界溶液温度 LCST であり、超音波を用いて合成したコポリマーが鋭い温度応答性を有していることが確認できた。また、HEMA組成が高いほど LCST は低温側に移動した。

これは、HEMA 組成が高いほどより低温で脱水和した構造をとりやすいためである。

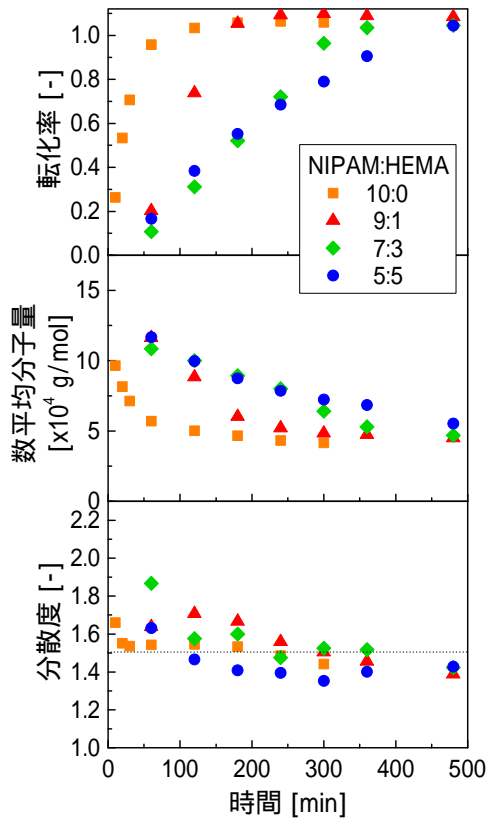


図 1 種々のモノマー組成で合成したコポリマーの転化率、数平均分子量、分散度の経時変化（超音波強度 300 W/dm³）

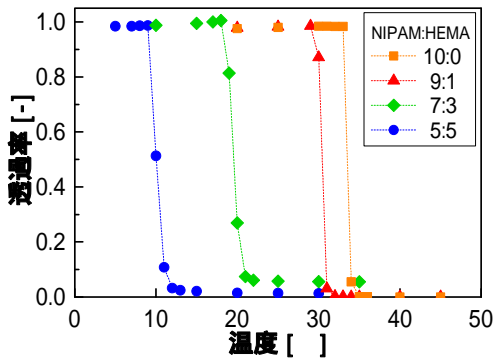


図 2 コポリマー水溶液の透過率の温度変化

(3) 次に、超音波強度の影響について検討した。図 3 に NIPAM:HEMA=5:5、種々の超音波強度で合成したコポリマーの転化率、コポリマー中の NIPAM モル分率、数平均分子量、分散度の経時変化を示す。プロットは実験値、ラインは後述する計算値を表す。超音波強度が高いほど、転化率は高くなり、数平均分子量は低くなった。これは、超音波強度が高いほど発生するラジカルの量も多く、成長ポリマーラジカルの生成数が多くなるためである。共重合組成は、初期は NIPAM 組成が低く、後

半は仕込みモノマー比の 0.5 に漸近した。この結果は、成長ポリマーラジカルの末端が NIPAM の場合に、HEMA が付加する速度が相対的に高いことを示す。これは、反応性の高い NIPAM 末端に HEMA が付加して第 3 級ラジカルになると成長ポリマー鎖が安定になるためである。このため、NIPAM モノマーは付加しにくく、HEMA が先に消費されたと考えられる。

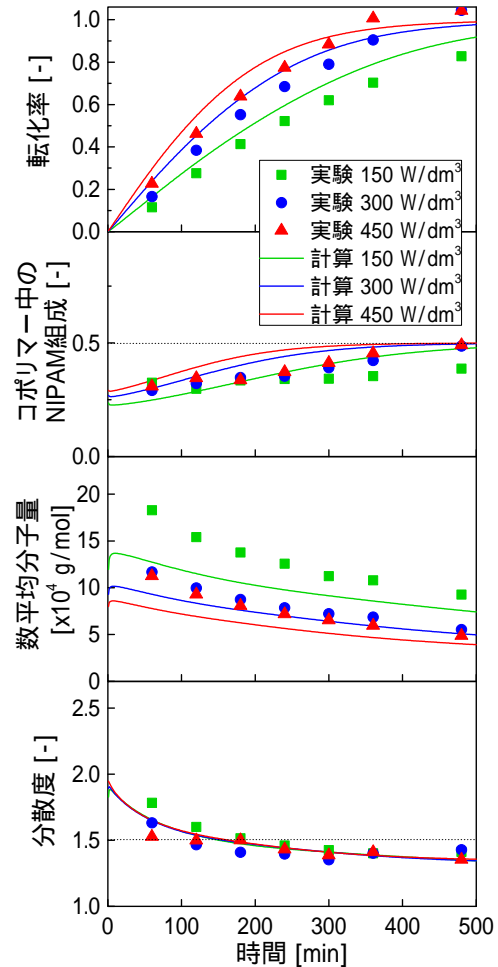
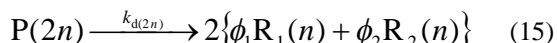
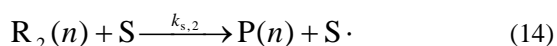
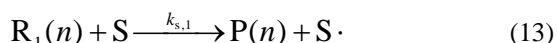
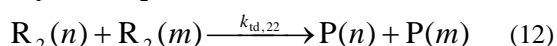
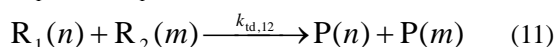
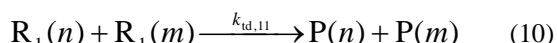
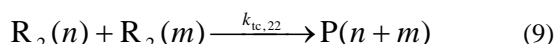
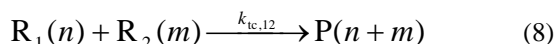
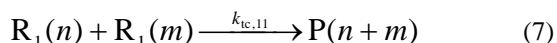
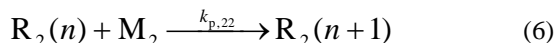
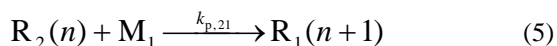
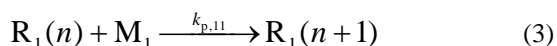


図 3 種々の超音波強度における転化率、共重合組成、数平均分子量、分散度の経時変化（NIPAM:HEMA=5:5）

(4) 以上の実験によって獲得した知見を基に、超音波照射下におけるコポリマー生成速度論モデルを構築した。反応機構は次の通りである。NIPAM をモノマー M_1 、HEMA をモノマー M_2 とする。反応機構として、開始反応[式(1), (2)]、成長反応[式(3)~(6)]、停止反応[式(7)~(12)]、溶媒 S によるラジカルの捕捉[式(13), (14)]を考慮する。ここで、式(4)、(5)は交差成長反応、式(8)、(11)は交差停止反応であり、コポリマー反応系にて導入される反応である。分解反応[式(15)]では、ポリマー鎖中央で分解し、生成するラジカル末端の割合は共重合組成 ϕ_1 、 ϕ_2 に比例するものとする。開始反応速度定数 k_1 は超音波強度 I に依存すると仮定して式(16)で表す。分解反応速

度定数 $k_{d(n)}$ は分子量の 2 乗と超音波強度に依存すると仮定し。式(17)で表す。



$$k_i = A_i W + B_i \quad (16)$$

$$k_{d(n)} = \{M_w(n-1)\}^2 (A_d W + B_d) \quad (17)$$

(5) モノマー M_1 、 M_2 、ラジカル R_1 、 R_2 、ポリマー P に関する物質収支式を数値的に解き、転化率、数平均分子量、分散度ならびに共重合組成を求め、実験値との相対誤差の二乗和が最小となるようにフィッティングを行った。計算結果を図 3 にラインで示す。本モデルを用いた計算結果は実験結果の超音波強度依存性の傾向を概ね表現できた。

(6) 以上の結果から、超音波照射条件を制御することで分散度を 1.5 以下に保持しつつ、所望の共重合組成を有するコポリマーを合成するプロセスを確立することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Masaki Kubo, Takayuki Kondo, Hideki Matsui, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Toshikuni Yonemoto, Control of Molecular Weight Distribution in Synthesis of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) Using Ultrasonic Irradiation, Ultrasonics Sonochemistry, 査読有、40、2018、pp. 736–741、DOI : 10.1016/j.ultsonch.2017.08.011

[学会発表](計 3 件)

Masaki Kubo, Tomoyuki Koshimura, Takao Tsukada, Ultrasonic Synthesis

of Temperature Responsive Copolymer and Its Characterization, 2017 AIChE Annual Meeting, 2017 年 11 月 2 日、Minneapolis Convention Center (アメリカ合衆国・ミネソタ州・ミネアポリス)

越村友幸、久保正樹、庄司衛太、塚田隆夫、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、第 26 回ソノケミストリー討論会、2017 年 10 月 20 日、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)

越村友幸、曾根拓也、久保正樹、塚田隆夫、感温性コポリマーの超音波合成における共重合組成および応答温度の制御、第 25 回ソノケミストリー討論会、2016 年 10 月 21 日、富山大学五福キャンパス(富山県・富山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 正樹 (KUBO, Masaki)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 5 0 3 2 3 0 6 9