

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21098

研究課題名（和文）超音波を活用したコポリマーの構造制御に基づく新規な特性改質・制御法の開拓

研究課題名（英文）Development of novel upgrading and control method based on copolymer properties 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） 4,400,000円

研究成果の概要（和文）：ポリN-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)は下限臨界溶液温度(LCST)を有する温度応答性ポリマーであり、様々な応用が期待されている。PNIPAMは、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によって機械的強度が付与されるとともに、共重合組成などによって応答温度を変更できる。本研究では、温度応答性コポリマーを含む溶液に超音波を照射するという簡便な方法を用いて、コポリマーの特性改質を行う方法の開発を行なった。その結果、超音波照射条件を制御することによって、温度応答性の鋭いコポリマーを獲得できるとともに、応答温度を制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、機能の低いコポリマーに対して、超音波を照射するという簡便な方法で、コポリマーの特性を改質できることが実証された。本研究で確立した方法は、超音波を用いた高分子化学の領域を新たに開拓するものであり、学術的に意義深い。そして、この技術を用いることで、コポリマーのアップグレードならびに特性制御が可能になった。よって、簡便なコポリマー特性改質法を提示した点に社会的意義が見られる。

研究成果の概要（英文）：Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is a temperature-responsive polymer with a lower critical solution temperature (LCST). Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) has a high mechanical strength so that a copolymer of Poly(NIPAM-co-HEMA) is expected to be applied as advanced polymer materials in various fields, such as sensors, actuators, drug delivery systems, and so on. In this study, PNIPAM and Poly(NIPAM-co-HEMA) were decomposed by ultrasonic irradiation, and the effect of the operation factors on the number average molecular weight, the polydispersity, and the thermo-responsiveness was investigated. By regulating the ultrasonic irradiation conditions, the copolymer with sharp temperature responsiveness can be obtained, and the responsive temperature of the copolymer can be controlled.

研究分野：反応工学

キーワード：超音波 コポリマー 分解 温度応答性 特性改質

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)を有する温度応答性ポリマーであり、アクチュエーター、センサー、ドラッグデリバリーシステムの材料など、様々な応用が期待されている。PNIPAMは、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によって機械的強度が付与されるとともに、共重合組成などによって応答温度を変更できる。これを利用すると、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可能になると期待される。

2. 研究の目的

これまでの基礎的知見として、化学的開始剤を用いて合成したコポリマーを含む溶液に超音波を照射したところ、照射前に比べて超音波照射後は温度応答性が鋭くなる、組成が変化しないにも関わらず応答温度が上昇する、という2つの新たな知見を見出した。

本研究では、この新しい知見を活用して、温度応答性コポリマーを含む溶液に超音波を照射することで、ポリマー特性(すなわち応答温度)を自在に設計する、極めて斬新な方法の開拓に挑戦する。

3. 研究の方法

NIPAMとHEMAを原料として、開始剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を、重合促進剤として *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミンを用いて NIPAM のモル分率 70%の Poly(NIPAM-co-HEMA)を重合した。重合したコポリマーをエタノール体積分率 70%のエタノール水溶液に溶かし、所定のモノマー基準濃度の溶液を調製した。溶液 100 cm³ にホーン型の超音波発生装置で周波数 20 kHz の超音波を照射し、所定の反応温度でポリマー分解を行った。所定時間毎に溶液を採取し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて数平均分子量、分散度を算出した。また、ポリマー濃度 1 wt%に調製したコポリマー水溶液の透過率の温度依存性を温度制御可能な紫外可視分光光度計(UV-Vis)を用いて測定した。ポリマー水溶液の透過率が 50%となる応答温度を LCST と定義し、温度応答性の評価を行った。

4. 研究成果

研究成果の一例について説明する。図1に種々の超音波強度におけるコポリマーの数平均分子量および分散度の経時変化を示す。いずれの超音波強度においても、数平均分子量は初期に急激に減少し、一定値に漸近した。これは、超音波によってコポリマーの分解が進行したことを示す。また、超音波強度が高いほど分解速度は高かった。これは、超音波強度が高いほど超音波キャビテーションの発生頻度が高く、より多くの箇所でもコポリマーのせん断分解が進行したためと考える。分散度について、いずれの超音波強度においても、超音波照射時間に伴い減少した。これは、超音波によるポリマーのせん断分解に分子量依存性があるためである。分子量が高いポリマーほど、せん断力の作用を受けやすく、分解しやすい。このため、分子量の高いポリマーが優先的に分解されて、分子量分布が狭くなる。また、超音波強度が高いほど分散度が早く減少した。このように、分子量の揃っていないコポリマーに超音波を照射すると、分子量が揃うことが示された。

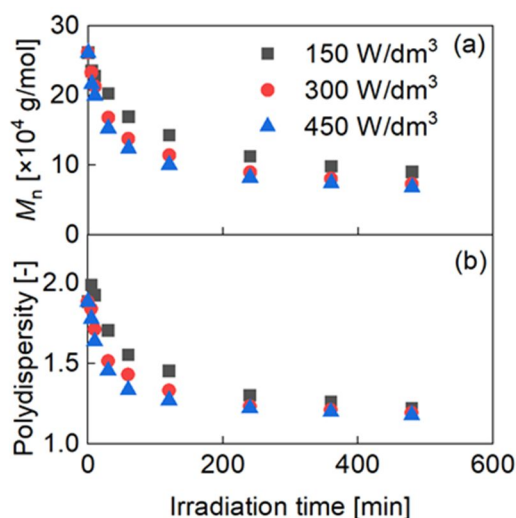


図1 種々の超音波強度におけるコポリマーの分解挙動
(a)数平均分子量、(b)分散度 (ポリマー濃度: 0.1 mol/dm³)

温度応答性の一例を示す。図 2 に種々の照射時間におけるコポリマー水溶液の透過率の温度依存性を示す。化学的開始剤を用いて合成したコポリマー（超音波照射時間 0 min）は、透過率が緩やかに変化した。これは、コポリマーの分子量分布が広いことに加えて、組成分布が広いと考えられる。一方、超音波を照射すると、温度変化は鋭くなった。超音波照射下では、超音波キャビテーションによって生じるせん断力の作用によって、コポリマーは分解する。分解したコポリマーの末端はラジカルであるため、分解コポリマーの再結合が生じ、これによってコポリマーの組成分布も狭くなるため、応答温度が狭くなったと考える。さらに、照射時間が長いほど、LCST は高かった。よって、超音波照射をすると温度応答性が鋭くなり、かつ、超音波照射時間によって、コポリマーの応答温度を制御できることが分かった。

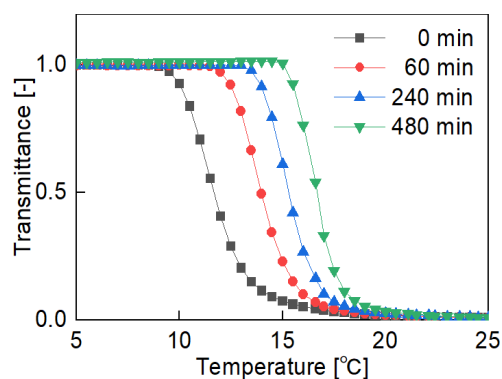


図 2 種々の照射時間におけるコポリマー水溶液の透過率の温度依存性
(超音波強度 150 W/dm³、ポリマー濃度：0.1 mol/dm³)

図 2 に示すような透過率の温度依存性から、応答温度 (LCST) を求めた。図 3 に種々の超音波強度における、超音波照射時間とコポリマーの応答温度 (LCST) との関係を示す。いずれの超音波強度においても、照射時間が長いほど、応答温度は高かった。また、超音波強度が高いほど、応答温度は高かった。これは、超音波強度が高いほど剪断の効果が大きく、分解速度が高いため、ポリマー再配列の頻度も高くなったと考える。このように、超音波強度、超音波照射時間によって、温度応答性を制御できることが示された。

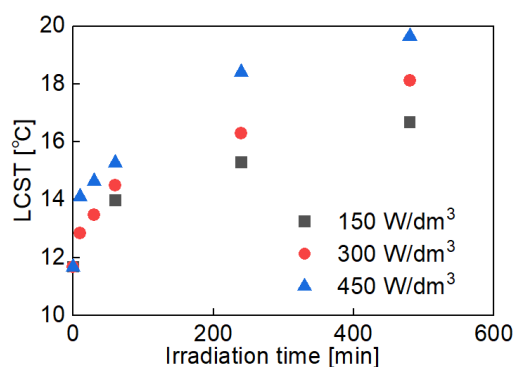


図 3 種々の超音波強度におけるコポリマーの LCST の経時変化
(ポリマー濃度：0.1 mol/dm³)

以上と同様に、溶液温度、コポリマー濃度、溶媒組成の影響を明らかにした。そして、超音波照射条件によって、応答温度が狭く、また、様々な応答温度を有するコポリマーを獲得できることを明らかにした。

本研究によって、特性の低いコポリマーに超音波を照射することで、コポリマーの特性を向上させるとともに、特性を制御できる方法が確立された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masaki Kubo, Masato Higuchi, Tomoyuki Koshimura, Eita Shoji, Takao Tsukada	4. 巻 79
2. 論文標題 Control of responsive temperature of poly(N-isopropylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) using ultrasonic irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 105752
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ulsonch.2021.105752	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 イ・スンファン、久保正樹、塚田隆夫
2. 発表標題 超音波照射による温度応答性コポリマーの応答温度の制御
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保 正樹, イ スンファン, 樋口 昌渡, 塚田 隆夫
2. 発表標題 超音波照射を用いた温度応答性コポリマーの特性制御
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Kubo
2. 発表標題 Polymer reaction process using ultrasonic irradiation
3. 学会等名 ESS-JSS-AOSS 1st JOINT SONOCHEMISTRY CONFERENCE（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masaki Kubo, Seunghwan Lee, Eita Shoji, Takao Tsukada
2. 発表標題 Control of the temperature responsiveness of copolymer using ultrasonic degradation method
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 久保正樹、イ・スンファン、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温度の制御
3. 学会等名 キャピテーションに関するシンポジウム(第20回)
4. 発表年 2021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

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