

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560935

研究課題名(和文)超音波を活用したポリマー分子量分布の精密制御法の開発

研究課題名(英文)Constructing the rigorous controlling method for molecular weight distribution of polymer using ultrasonic irradiation

研究代表者

久保 正樹(Kubo, Masaki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50323069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、溶液に超音波を照射することでラジカル重合を行うという新規な超音波ポリマー合成法を利用して、超音波照射条件を精緻に制御するによって分子量分布の狭いポリマーを合成するプロセスを構築し、環境温度の変化に追従して鋭い温度応答性を示す感温性ポリマーを合成する手法を確立することを目的とする。超音波強度が高いほど初期の反応速度が高いこと、反応温度が高いほど反応速度は低い、温度依存性はあまり大きくないこと、水-エタノール混合溶媒のエタノール組成が高いほど反応速度は低いことを確認した。また、反応速度がある程度高い値になると、分散度の目標値である1.5を下回るポリマーが得られることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Poly N-Isopropylacrylamide was synthesized using ultrasonic irradiation in a mixed solvent of water and ethanol without chemical initiator. The effects of solvent molar ratio and ultrasonic intensity on time courses of conversion, number average molecular weight, and polydispersity of synthesized polymers were investigated to synthesize the temperature-responsive polymer with low molecular weight distribution (i.e., low polydispersity). Higher solvent ratio of water to ethanol resulted in higher polymerization rate because ethanol acts as a scavenger in radical polymerization. The higher solvent ratio of also resulted in faster polymer degradation. Higher ultrasonic intensity also resulted in higher polymerization rate and faster polymer degradation. Polymers with low polydispersity were obtained at higher ultrasonic intensity. The transmittance of aqueous solutions of polymers decreased abruptly at a lower critical solution temperature (LCST).

研究分野：反応工学

キーワード：超音波 ラジカル 重合 分子量 分散度 N-イソプロピルアクリルアミド 温度応答性

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年,自ら感じ,判断して,適切な行動をおこす能力を有する「インテリジェント材料」が注目されている。これは,温度,濃度,pHなどの外部の環境変化に応じて形状や体積などが変化する材料である。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 32 付近に有することから,高温時に収縮,低温時に膨潤する機能を持つ感温性ポリマー構造体を作製でき,バイオマテリアル,バイオセンサー,ドラッグデリバリーシステム,吸着分離剤など,多岐にわたる応用が期待されている。しかし,温度応答性が緩やかで,感温性を発揮するには比較的大きな温度変化を要するため,応用範囲が限定されているのが現状である。

(2) PNIPAM の相転移温度には分子量依存性があり,分子量が高いほど相転移温度が低いことが明らかにされている(Xia et al., *Macromolecules*, 38, 5937 (2005))。通常のラジカル重合では,生成ポリマーは分子量分布が広い。これは,生成物が様々な相転移温度を有するポリマーの混合物であることを意味しており,温度変化に対して応答が緩やかなことが原因と考えられている。そこで,分子量分布の狭いポリマーを合成できれば,温度変化に対する応答が鋭くなると期待される。さらに,分子量分布が狭いまま分子量を制御できれば,所望の相転移温度を有するポリマーの合成が可能になる。このため,PNIPAM の分子量および分散度を精緻に制御する技術の開発が望まれる。

(3) 溶液に超音波を照射すると,微小な気泡の生成・圧壊,いわゆる超音波キャビテーションが生じ,局所的な高温高圧場ならびに高せん断流が生じる。モノマーを含む溶液に超音波を照射すると,高温高圧場において溶媒やモノマーが熱分解してラジカルが生じ,これを開始剤として重合が進行する。また,せん断流によって生成ポリマーが分解し,分子量が大きいポリマーほど分解速度が高いため,反応に伴い分子量分布は狭くなる。重合とポリマー分解が同時に進行するため,分子量分布の指標である分散度(重量平均分子量を数平均分子量で除した値,低いほど分子量は揃っている)は通常のラジカル重合より低くなる(久保ら,化学工学会第 42 回秋季大会,U314, 2010)。

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において,超音波照射条件を精緻に制御することで分子量分布の極めて狭いポリマーを精密合成するプロセスを構築し,微小な温度変化に対してシャープに反応する感温性ポリマーを設計・作製する。

具体的には,感温性を有するポリ N-イソプロピルアクリルアミドを対象として,反応中に超音波照射条件を変更する方法を用いて,分子量分布の指標である分散度を 1.5 以下に保持しつつ分子量を所望の値に設計可能な合成プロセスを確立することで,シャープな感温性を有するポリマーを作製する。

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)を用いた。溶媒には水とエタノールの混合物を用い,体積分率は 20 ~ 40 vol%EtOH とした。

(2) 初期モノマー濃度 0.4 mol/dm³ の溶液 0.1 dm³ を調製し,この溶液を入れたガラス製反応器を恒温槽に設置した。反応器に蓋をした上で窒素ガスを溶液に通気することで系内の酸素を除去した。そして,反応温度 30 で,ホーン型の超音波発生器を用いて周波数 20 kHz の超音波を強度 150 ~ 450 W/dm³ で照射し,ポリマー合成反応を開始した。

(3) 所定時間毎に溶液採取用シリンジから溶液をサンプリングし,ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて転化率,数平均分子量,分散度を測定した。

また,合成したポリマーを減圧乾燥して溶媒を除去した後,純水に再溶解させ,ポリマーを含む水溶液を調整した。そして,温度制御可能な紫外可視分光光度計(UV-VIS)を用いて溶液の透過率の温度依存性を測定することで,ポリマーの感温性を評価した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に種々の溶媒組成における PNIPAM ポリマーへの転化率の経時変化を示す。何れの溶媒組成においても,転化率は初期に大きく増加し,1.0 に漸近した。本研究では,開始剤を用いていないことから,超音波による高温高圧場において,モノマーが熱分解して開始ラジカルが生成し,発生したラジカルがモノマーと反応して成長することによって重合反応が進行したと考えられる。生成したポリマーラジカルは,通常のラジカル重合と同様,再結合反応および不均化反応が起き,重合が停止しポリマーになったと考えられる。

また,エタノール体積分率が低いほど,転化率は大きかった,すなわち,ポリマー生成速度が大きかった。これは,溶媒に含まれるエタノールがポリマーラジカル捕捉能を有しており,エタノール体積分率が高いと系内のラジカル量が少なくなり,ポリマー生成速度が低くなるためと考えられる。

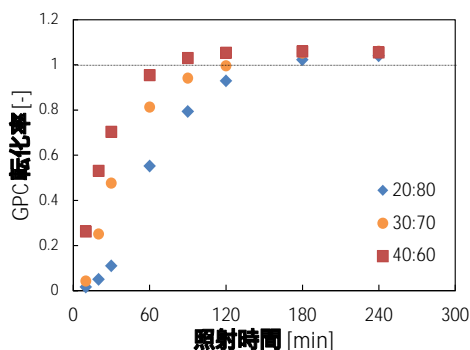


図1 種々の溶媒組成における PNIPAM ポリマーの転化率の経時変化

(2) 図2に種々の溶媒組成における数平均分子量の経時変化を示す。数平均分子量は初期に増加し、その後減少した。これは、反応初期では重合反応が支配的でポリマーが生成するが、反応が進行して系内のモノマー濃度が減少してポリマー濃度が増加するにつれて、ポリマーの剪断分解が支配的になるためと考えられる。

また、エタノール体積率が低いほど数平均分子量は速く減少した。エタノール体積率が低いほど、ラジカル生成量が少なくなるため、生成するポリマーの分子量は大きくなる。ここで、分子量が大きいほど生成ポリマーの剪断分解は起こりやすい。よって、エタノール体積率が低いほど、生成ポリマーの分解速度が大きいので、数平均分子量は速く減少したと考えられる。

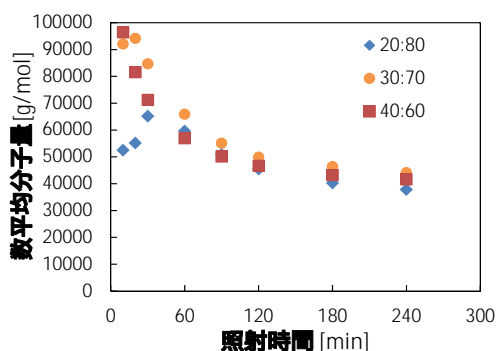


図2 種々の溶媒組成における PNIPAM ポリマーの数平均分子量の経時変化

(3) 図3に種々の溶媒組成における分散度の経時変化を示す。何れの溶媒組成においても、分散度は初期に増加した後、減少した。これは、生成ポリマーの分子量が大きいほど高剪断場によるポリマーの剪断分解が進行しやすいためと考えられる。また、分散度は1.5付近に漸近したことから、超音波照射により分散度の低いポリマーを合成することができた。

また、エタノール体積率が低いほど、分散度は小さかった。これは、エタノール体積率が低い方がポリマーが成長しやすく、剪断分解が発生しやすいためと考えられる。

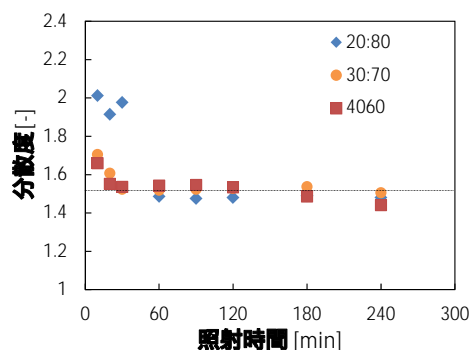


図3 種々の溶媒組成における PNIPAM ポリマーの数平均分子量の経時変化

(4) 図4に種々の超音波強度における PNIPAM ポリマーへの転化率の経時変化を示す。超音波強度が高いほど、転化率が高い、すなわち、ポリマー生成速度が大きかった。これは、超音波強度が高いほど、超音波キャビテーションによる高温高圧場の頻度が高く、発生するラジカルの量が多くなるためと考えられる。

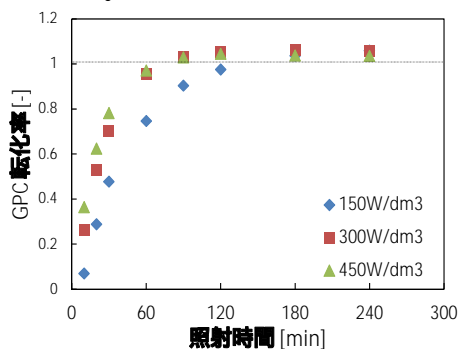


図4 種々の超音波強度溶媒組成における PNIPAM ポリマーへの転化率の経時変化

(5) 図5に種々の超音波強度における数平均分子量の経時変化を示す。超音波強度が高いほど、数平均分子量は速く減少した。これは、超音波強度が高いほど、超音波キャビテーションによる高剪断場が多く生成することで、生成ポリマーの剪断分解が起こりやすくなったためと考えられる。

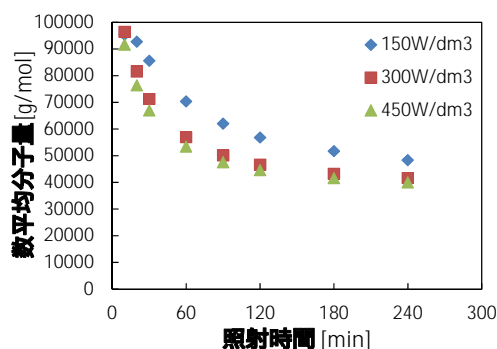


図5 種々の超音波強度における PNIPAM ポリマーの数平均分子量の経時変化

(6) 図6に種々の超音波強度における分散度の経時変化を示す。超音波強度が高いほど、分散度は低くなった。これもまた、超音波強度が高いほど、超音波キャピテーションによる高剪断場が多く生成することで、生成ポリマーの剪断分解が起こりやすくなったためと考えられる。なお、超音波強度が低い場合には、分散度が1.5を下回るポリマーは生成しなかった。よって、超音波強度が低いと、せん断分解による分散度低減の効果が十分に得られないと言える。

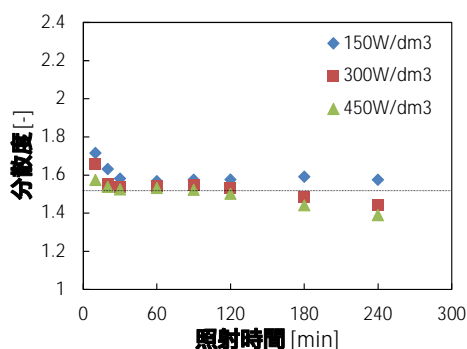


図6 種々の超音波強度における PNIPAM ポリマーの数平均分子量の経時変化

(7) 図7に合成したコポリマーを含む水溶液の透過率の温度依存性を示す。ある温度以上で急激に透過率が0に近づいた。これは、LCST以下では膨潤し溶解していたポリマーが、LCST以上では脱水和して析出し、溶液が白濁したためである。よって、合成したコポリマーは鋭い感温性を有することが分かった。

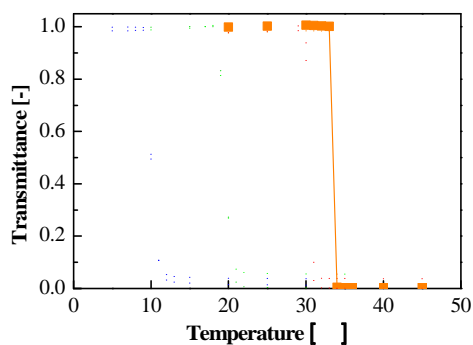


図7 合成したコポリマーを含む水溶液の透過率の温度依存性

(8) 以上の結果から、モノマーを含む溶液に超音波を照射することでポリマーを合成する新規な手法によって、鋭い温度応答性を示すPNIPAMを合成することが可能になった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Masaki Kubo, Kazuhiro Sekiguchi, Naomi Shibasaki-Kitakawa and Toshikuni Yonemoto, Kinetic model for formation of DMPO-OH in water under ultrasonic irradiation using EPR spin trapping method、Research on Chemical Intermediates、査読有、Vol. 38, No. 9, 2012, pp. 2191–2204, DOI: 10.1007/s11164-012-0536-7

〔学会発表〕(計5件)

曾根 拓也, 久保 正樹, 杉岡 健一, 塚田 隆夫, 感温性コポリマーの超音波合成およびその特性評価、第23回ソノケミストリー討論会、2014年11月1日、秋田市にぎわい交流館 AU(秋田県・秋田市)

Masaki Kubo, Control of molecular weight distribution in ultrasonic polymerization、The SCEJ 79th Annual Meeting、2014年3月19日、Gifu University (岐阜県・岐阜市)

久保 正樹・大島 雅裕・杉岡 健一・塚田 隆夫、超音波を用いたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド-co-メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル)の合成、第22回ソノケミストリー討論会、2013年10月26日、信州大学(長野県・松本市)

大島 雅裕・久保 正樹・杉岡 健一・塚田 隆夫、超音波を用いたコポリマーの合成における反応速度および分子量に及ぼす諸因子の影響、化学工学会第45回秋季大会、2013年9月16日、岡山大学(岡山県・岡山市)

久保 正樹, 近藤 孝行, 北川 尚美, 米本 年邦、超音波ポリマー合成における分子量分布の制御、第21回ソノケミストリー討論会、2012年11月9日、明治大学(東京)

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: 50323069

(2) 連携研究者

小林 大祐 (KOBAYASHI, Daisuke)
 東京理科大学・工学部・助教
 研究者番号: 30453541