

〈熱測定応用研究の頁〉

アクリルアミド系感熱性高分子

Thermosensitive Polyacrylamide Derivatives

伊藤 昭二

1. はじめに

水溶性高分子化合物の中には、水溶液状態において低温で溶解、高温では不溶となり、冷却されるときはふたたび溶解するという可逆的な溶解挙動を示すものがある。これら高分子は、一次構造の観点からは親水性部と疎水性部から成り立っている一種の両親媒性物質である。これら高分子は、水溶液状態にあるとき〔熱的な刺激〕に敏感に、しかも可逆的に〔応答〕して非線形的な挙動を示すということで、感熱応答性高分子あるいは感熱性高分子とも呼ばれ、近年ではこれらを機能性材料に使うことが注目されている<sup>1)~3)</sup>。

溶解挙動がこのような温度依存性を示す高分子化合物としては、これまでポリビニルアルコール部分酢化物<sup>4)</sup>、ポリビニルメチルエーテル<sup>5)</sup>、メチルセルロース<sup>6)</sup>、ポリエチレンオキシド<sup>7)</sup>、ポリビニルメチルオキサゾリジン<sup>8)</sup>およびポリ-N-イソプロピルアクリルアミド<sup>9)</sup>が知られている。これら感熱性高分子は、親水性部と疎水性部が主鎖のみから、あるいは、主鎖および側鎖から構成されている。前者の例としてポリエチレンオキシド、後者の例としてポリエチレンオキシドを除いた上記高分子を挙げることができる。

感熱性高分子を合成するには次の三つの方法が考えられている。

- 1) 高分子反応により既存高分子に親水性基と疎水性基を導入する方法。
- 2) 親水性モノマーと疎水性モノマーを共重合させる方法。
- 3) 親水性部と疎水性部を持った一種類のモノマーを重合させる方法。

1) および 2) の方法で得られる高分子では、親水性部と疎水性部の分布を均一にすることが困難であり、そ

れに反し、3) の方法で得られる高分子は、親水性部と疎水性部の分布が均一なため「昇温-冷却」の熱的刺激を与えられ、敏感に応答できる特長が見られる。

繰り返し構造単位の中できわめて隣接した位置に疎水的な構造と親水的な構造とをあわせ持っているアクリルアミド誘導体高分子、例えばポリ-N-イソプロピルアクリルアミドの水溶液は、昇温に伴って31°Cで鋭敏な曇点現象が見られることが知られているが、この挙動がどのような機構で発現し、高分子の化学構造とどのような相関を持っているかは明らかではない。

我々は、ポリ-N-置換アクリルアミド誘導体の側鎖の構造と上記の感熱挙動の関係について定量的な知見を深める目的で種々の-N-置換アクリルアミド誘導体、N-置換メタクリルアミド誘導体、N, N-ジ置換アクリルアミド誘導体を合成し、これから得られる高分子について、これらの水溶液の感熱挙動を調べた。

2. ポリアクリルアミド誘導体の一次構造と水溶解挙動

ポリアクリルアミド誘導体の一次構造と水溶解挙動の関係は、側鎖アルキル基が  $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$  では水溶性、 $-\text{CONHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CONHCH}(\text{CH}_2)_2$ 、 $-\text{CONHCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  等では「低温で水溶性、かつ高温で水不溶性」、 $-\text{CONHC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_4\text{H}_9$  等では「水不溶性」である。すなわち、これらの高分子は側鎖アルキル基やエーテル基に隣接したアルキル基の鎖長の増加につれて「水溶性」から「低温で水溶性、かつ高温で水不溶性」、「水不溶性」へと変化する。さらに「低温で水溶性で、かつ高温で水不溶性」を示す高分子では、その水溶液を加熱するときは相転移に相当する曇点現象が観測された。

3. ポリアクリルアミド誘導体の一次構造と転移温度

Fig. 1は、ポリ-N-プロピルアクリルアミド1%水溶液の透過率と温度との関係を、Fig. 2は、セイコー電子工業のDSC(SSC-560)を用い昇温速度1°C/minで測定されたポリ-N-プロピルアクリルアミド水溶液のDSC曲線を示す。このDSCの結果は、透過率の観測

繊維高分子材料研究所素材合成部高分子反応研究室：茨城県つくば市東1-1-4 〒305

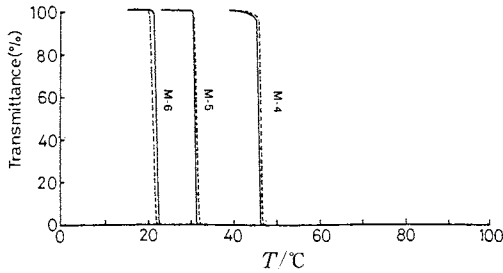


Fig. 1 Effect of temperature on transmittance of 1% aqueous polymer solutions: (—), heating up; (---) cooling down: M-4 (poly N-cyclopropylacrylamide), M-5 (poly N-isopropylacrylamide), M-6 (poly N-n-propylacrylamide).

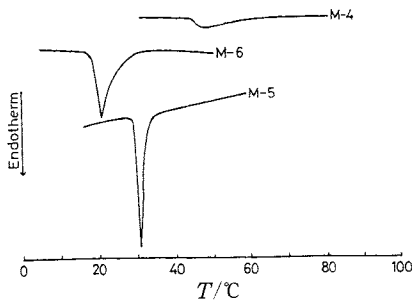


Fig. 2 DSC curves of aqueous polymer solutions.

結果と転移温度がよい一致をみた。

Fig. 3 は、感熱性を持つポリ-N-アルキルアクリルアミド、ポリ-N-アルキルメタクリルアミド、ポリ-N、N-ジアルキルアクリルアミドの一次構造と転移温度との関係を示す。Fig. 4 は、感熱性を持つポリ-N-アルコキシアルキルアクリルアミド、ポリ-N-アルコキシアルキルメタクリルアミドの一次構造と転移温度との関係を示す。Fig. 5 は、感熱性を持つポリ-N-アルキル-N-アルコキシアルキルアクリルアミド、ポリ-N、N-ジアルコキシアルキルアクリルアミドの一次構造と転移温度との関係を示す。

Fig. 1, Fig. 2 から明らかなように、熱的な刺激に対し敏感に応答する高分子は、繰り返し構造単位の中できわめて隣接した位置に親水性部と疎水性部を持った一種類のモノマーを重合させて得られることおよびFig. 3, Fig. 4, Fig. 5 からその転移温度はそれぞれの高分子の一次構造に依存することがわかった。また、特にメタクリルアミド系高分子水溶液の転移温度は、アクリルアミ

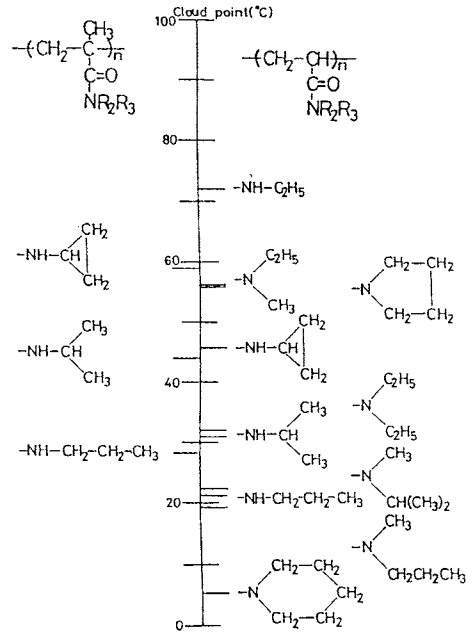


Fig. 3 Relationship between chemical structure of poly (N-alkylacrylamides) and the cloud point of 1% aqueous polymer solutions.

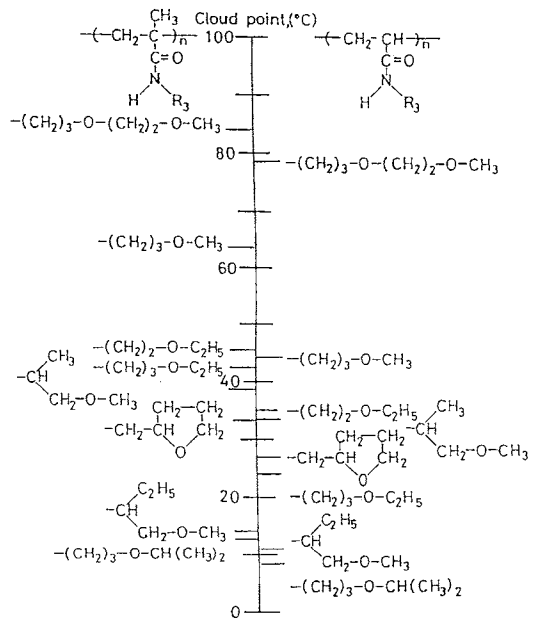


Fig. 4 Relationship between chemical structure of poly (N-alkoxyalkylacrylamides) and the cloud point of 1% aqueous polymer solutions.

4. ま と め

アクリルアミド系高分子においては側鎖アルキル基あるいはアルコキシアルキル基の構造を変えることにより、転移温度が5°Cから85°Cまでの範囲の種々の感熱性高分子が得られた。

文 献

- 1) 平佐興彦, 第二回高分子ゲル研究会予稿集, 19, (1987).
- 2) 平佐興彦, *Polymer Preprints, Japan* **36**, 9, 2951 (1987).
- 3) 田中豊一, 物理学会誌 **41**, 542 (1986).
- 4) 桜田一郎, 坂口康義, 伊藤順夫, 高分子化学 **14**, 41 (1957).
- 5) R.A. Horne, J.P. Almeida, A.F. Day, N.T. Yu, *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 77 (1971).
- 6) N. Sakar, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 1073 (1979).
- 7) F.E. Baily, Jr., R.W. Callard, *J. Appl. Polym. Sci.* **1**, 56 (1959).
- 8) I.M. Klotz, *Fed. Proc. Suppl.*, No. 15, S-24 (1965).
- 9) M. Heskins, J.E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A2**, 1441 (1968).
- 10) 伊藤昭二, 高分子論文集 **46**, 437 (1989).
- 11) 伊藤昭二, 高分子論文集 **47**, 467 (1990).

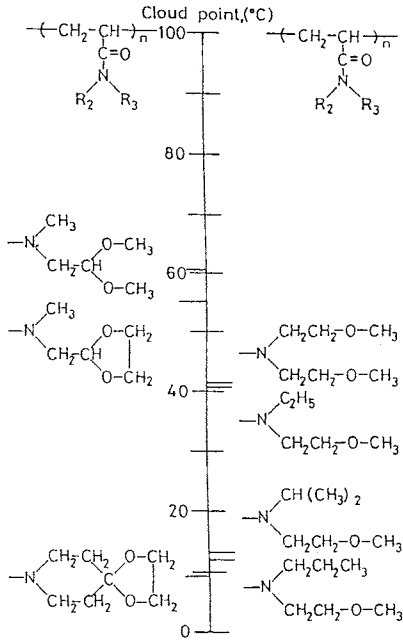


Fig. 5 Relationship between chemical structure of poly (N, N-alkoxyalkylacrylamides) and the cloud point of 1% aqueous polymer solutions.

ド系高分子のそれと比べほぼ規則的に3°C~20°C高温側に現れることが実証された<sup>10), 11)</sup>。