

温度を感じて変化するポリマーの合成

静岡市立高等学校
2 年 福塚優輝 他 4 名

1 動機

ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）は吸水性を持ち、32℃以下ではその水を保持し、32℃以上では保持した水を放出する性質があることがわかっており、土壌保水材などとしての利用が期待される。しかし、日本で気温が 32℃を超えるのは夏の日中という限られた期間だけであり、実用性に課題があると思った。ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）は吸収した水をイソプロピル基の周りに保持するため、炭化水素基を変えることで、水を放出する温度を変えられると考えた。

2 水の吸収、放出の原理

低温域では、親水性のアミド結合の水和により水が吸収され、架橋したポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）の構造中に水分子を保持することができる。しかし、32℃以上の高温域では、水分子の熱運動のため水分子を保持できなくなり、水が放出されることが知られている。

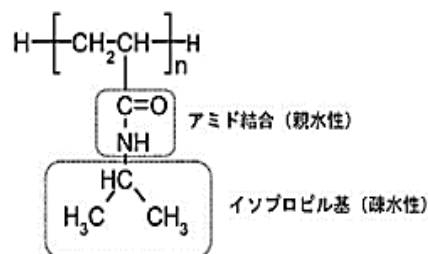


図 1 ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）の構造式

3 実験 1 ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）の合成

（1）目的

ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）のポリマーを合成する。

（2）実験方法

ア サンプル管に N-イソプロピルアクリルアミド 0.50g と N、N'-メチレンビスアクリルアミド 0.10g、蒸留水 10mL を入れ、栓をしてよく振り混ぜて溶かした。ただし、蒸留水は溶解している気体を除くため、一度沸騰させたものを冷まして利用した。

イ 全体が均一な溶液になったら過硫酸アンモニウムを 0.020g 加えて溶かした。

ウ サンプル管の溶液を、氷水で冷した。

エ N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン 70 μL をサンプル管の溶液に加え、瓶を少し振り、全体をよく混ぜ、平らな場所に静置した。

（3）結果

白色のゲル状のポリマーを合成することができた。



写真 1 合成したポリマー

4 実験 2 ポリマーが水を放出する温度の測定

（1）目的

ポリマーが水を放出する温度を調べ、生成したポリマーがポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）であることを確認する。

（2）実験方法

ア ポリマーの入ったサンプル管内の水をふき取り、サンプル管+ポリマーの質量を測定した。

イ 30℃から 34℃まで、1℃ずつ温度を変えた水をビーカーに入れた。

- ウ 各ビーカーの温度を一定に保ち、それぞれのビーカーにポリマーが入ったサンプル管を20分間つけた。
- エ 20分後、サンプル管内のポリマーが放出した水をふき取り、サンプル管+ポリマーの質量を測定し、その差から水の放出量を求めた。
- オ 実験は3回行った。

(3) 結果

32℃以下ではほとんど水を放出しないが、33℃以上では放出する水の量が急増した。よって生じたポリマーは、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)であると考えられる。

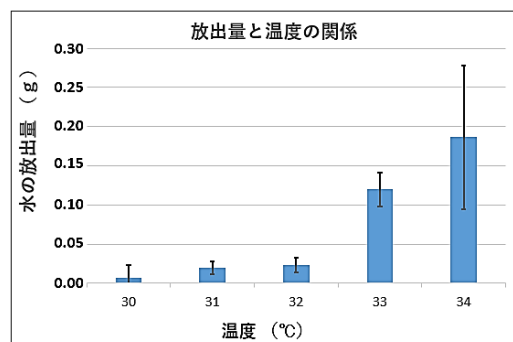


図2 温度と放水量の関係

5 実験3 ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)の吸水量の測定

(1) 目的

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)は質量比でどれだけの水を吸収できるか調べる。

(2) 実験方法

- ア ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)をデシケーターに入れ、真空ポンプで空気を引っぱることで真空乾燥させた。
- イ 乾燥させたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)に純水を加え、20分間静置した。
- ウ 水を吸収させたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)少量取り熱分析装置にかけた。
- エ 毎分2℃ずつ200℃まで温度を上昇させ、熱重量(TG)測定を行った。
- オ 実験は2回行った。

(3) 結果

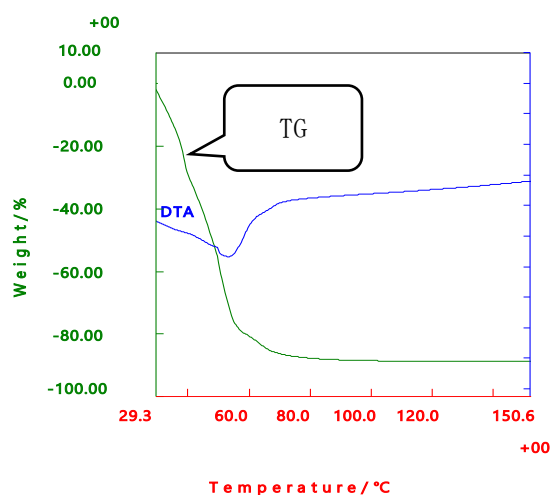


図3 TG測定の結果(1回目)

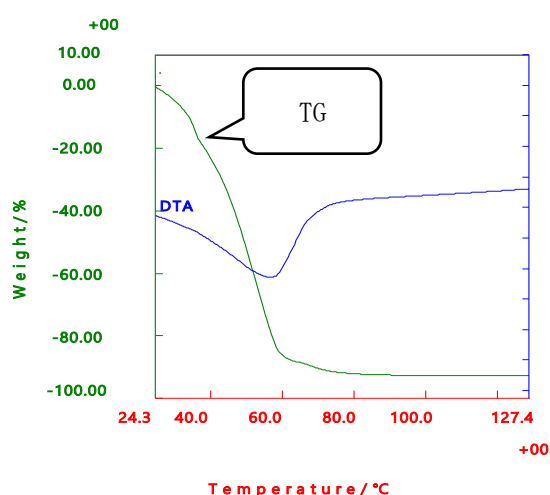


図4 TG測定の結果(2回目)

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)は自身の質量の9倍程度の質量の水を保持できたとわかる。よって、吸水性ポリマーとしての利用可能な物質であると確認できた。

6 実験4 ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)の合成

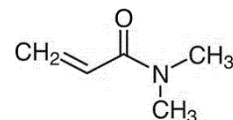


図5 N,N-ジメチルアクリルアミドの構造式

(1) 目的

ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)のポリマーを合成する。

(2) 仮説

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)と同様に感温性のポリマーができる。

(3) 仮説設定の理由

N,N-ジメチルアクリルアミドはイソプロピルアクリルアミドと同様に親水性のアミド結合と疎水性の炭化水素基を持つため、似た性質のポリマーを合成できると考えたから。

(4) 実験方法

モノマーをイソプロピルアクリルアミドからジメチルアクリルアミド 460 μ L に変更し、実験1—1と同様にポリマーを合成した。

(5) 結果

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)と同様の見た目の白いゲル状のポリマーが得られた。ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)が得られたと予想するが、構造決定の手段がわからないため、得られたポリマーを仮に「ポリマーX」と呼ぶこととした。

7 実験5—1 ポリマーXが水を放出する温度の測定①

(1) 目的

ポリマーXが水を放出するおよその温度を調べる。

(2) 実験方法

20℃から40℃まで、5℃ずつ温度を変えた水をビーカーに入れ、実験2と同様に実験を行った。水が放出されるおよその温度を知ることが目的のため、実験は1回だけ行った。

(3) 結果

20℃~40℃では、ほとんど水は放出されなかった。

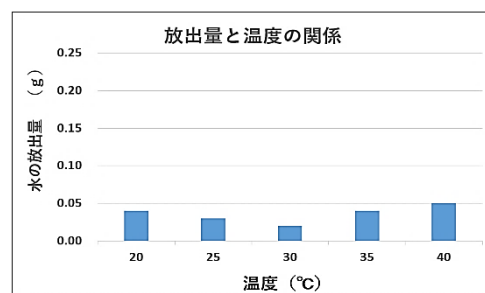


図6 温度と放水量の関係

8 実験5—2 ポリマーXが水を放出する温度の測定②

(1) 目的

ポリマーXが水を放出する温度を確定する。

(2) 実験方法

ア 40℃で十分な水が放出されなかったため、50℃と55℃で実験5—1同様の実験をした。

イ 55℃での水の放出を確認し、51℃、52℃のときも同様に実験した。

ウ 水が放出されるおよその温度を知ることが目的のため、実験は1回だけ行った。

(3) 結果

ポリマーXは52℃以上になると放出する水の量が急増すると考えられる。

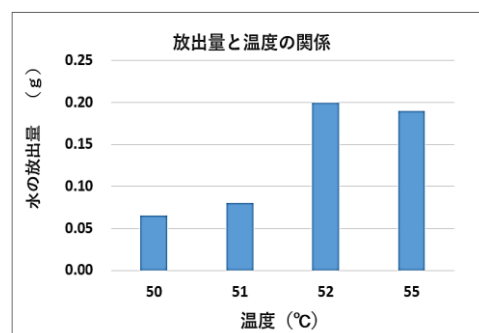


図7 温度と放水量の関係

9 実験5—3 ポリマーXが水を放出する温度の測定③

(1) 目的

ポリマーXが水を放出する温度を正確に測定する。

(2) 実験方法

ア 50℃から 53℃まで 1℃ずつ温度を変えた水をビーカーに入れた。

イ 実験5—1と同様の手順で水の放出量を3回測定した。

(3) 結果・考察

ポリマーXは 50℃以下では水を保持し、52℃前後で多くの水を放出するとわかった。これはN-ポリイソプロピルアクリルアミドを使用したポリマーの反応温度よりも高く、砂漠の貯水材には適しているかもしれないが、日本に生息する植物のための貯水材には適していないと考えた。また、疎水基の小さなN,N-ジメチルアクリルアミドを用いると水を放出する温度が上昇したため、疎水基の大きなN-tert-ブチルアクリルアミドなどをモノマーとしてポリマーを合成することで、その温度を下げる可以考虑。

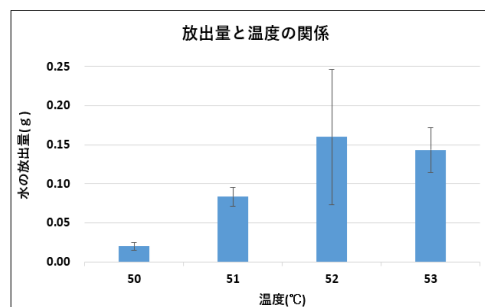


図8 温度と放水量の関係

10 実験6 ポリマーXの吸水量の測定

(1) 目的

ポリマーXは質量比でどれだけの水を吸収することができるか調べる。

(2) 実験方法

試料をポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) からポリマーXに変え、実験3と同様に実験を行った。

(3) 結果

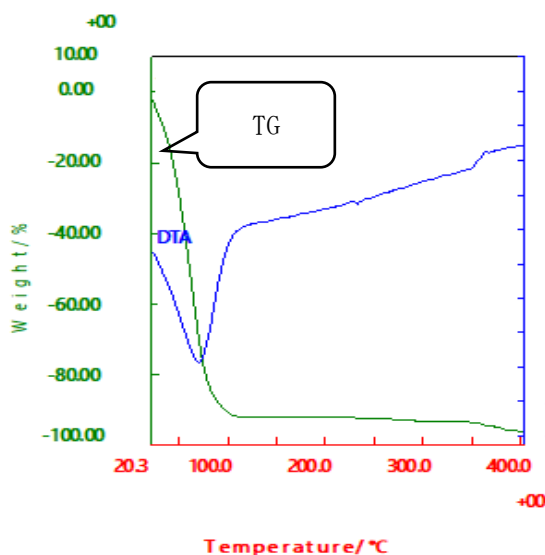


図9 TG測定の結果(1回目)

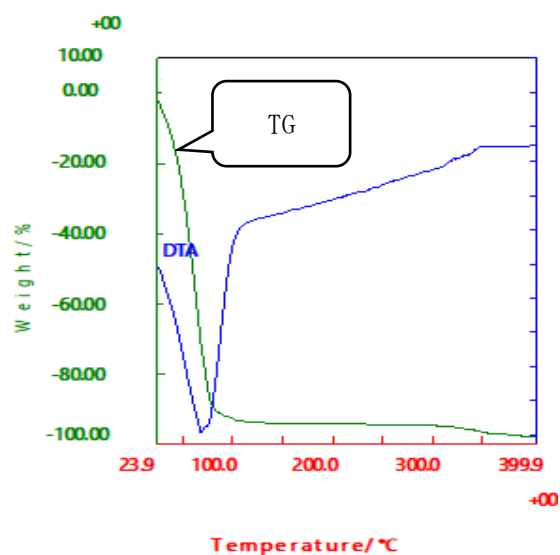


図10 TG測定の結果(2回目)

ポリマーXは自身の質量の20倍近い質量の水を保持することができるとわかる。よって、吸水性ポリマーとしての利用が可能な物質であると考えられる。

11 今後の展望（課題）

大きな疎水基を持つモノマーを利用してポリマーを合成したり、イソプロピルアクリルアミドとジメチルアクリルアミドを1対1で共重合させたポリマーを合成したりして、そのポリマーが保持できる水の量や、その水を放出する温度を測定していきたい。

12 研究の成果

（1）ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）に高い保水性があることを確認できた。

合成したポリマーを熱分析装置にかけて質量の変化を比較しポリマー自身の質量の9倍以上の水を吸収出来ることが分かった。

（2）ジメチルアクリルアミドを使用してポリマーを合成できた。

N-イソプロピルアクリルアミドの代わりにN、N'-ジメチルアクリルアミドを用いて新たなポリマーを合成することに成功した。

（3）N、N'-ジメチルアクリルアミドを使用したポリマーが水を放出する温度を測定した。

N、N'-ジメチルアクリルアミドを使用したポリマーが水を放出する温度は50℃から52℃の間であることを発見した。

（4）ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）は高い保水性があることを発見した。

合成したポリマーを熱分析装置にかけて質量の変化を比較し、ポリマー自身の質量の20倍程度の水を吸収、保持出来ることが分かった。

13 感想

- ・課題研究のテーマが高校3年時に学習する有機化学の分野であるため、ポリマーに関して未知のことが多かった。
- ・ポリマーの反応温度を変えるために、イソプロピルアクリルアミドと似た構造を持っている物質を探し出すのが大変だった。
- ・実験の時に水の温度を一定に保つことが難しかった。
- ・合成したポリマーや、それに似た構造のポリマーが土壌保水材などとして製品化されることを望み、またそれに向けて私たちもさらに研究をしていきたいと思う。

14 謝辞

静岡大学の近藤満教授、TAの方々、宮崎大学の塩盛弘一郎教授、近畿大学の松本幸三教授にご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

15 参考文献

- ・迫原 修治（2005）「感温性ポリマーの親・疎水転移を利用した新規な固液分離法」
https://www.jstage.jst.go.jp/article/scej/2005f/0/2005f_0_557/_article/-char/ja/
- ・塩盛 弘一郎（2018）「温度を感じて変化するポリマーの合成」
<https://www.mirai-kougaku.jp/laboratory/pages/180727.php>