

東京農工大学 徳山研 研究方針（高分子の工学）

機能性高分子材料の開発とその製造・応用のためのプロセスの構築

機能性高分子材料
の創製と特性評価

- ・ゲル，ソフトマテリアル
- ・分離材，担体（触媒，薬物放出）

シーズ を社会（化学工業・環境・エネルギーなど）の

ニーズ とマッチングさせるために **化学工学的なアプローチ**

材料を造るためのプロセスの構築

- ・ゲル粒子（ナノ，マイクロ，ミリ）
- ・多孔質ゲル（貫通孔，独立孔）
- ・エマルションゲル
- ・複合ゲル（生体触媒，金属ナノ粒子）
- ・グラフトポリマー/ゲル
- ・ポリマーナノファイバー

高性能，低環境負荷型の材料のシ
ステム設計・成形加工技術を確立

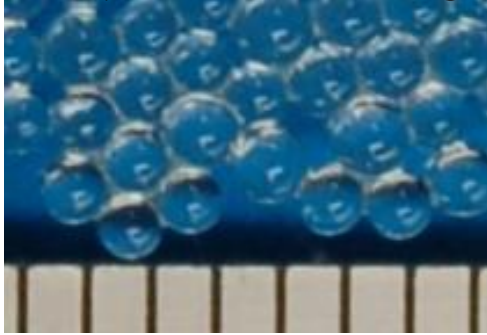
材料を利用したプロセスの構築

- ・吸着分離操作（金属イオンなど）
- ・反応操作（生体触媒反応，有機合成反応）
- ・物質移動操作（薬物放出）
- ・センサ（QCM）
- ・反応分離装置への適用可能性（装置開発）
- ・平衡論と速度論に基づく操作の設計
- ・膨潤や拡散など基礎特性

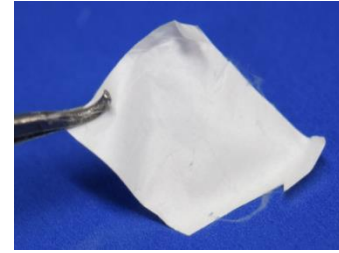
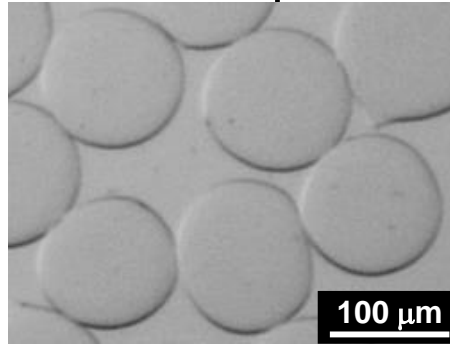
社会実装に向けた化学システムの
構築

様々な形態のゲル

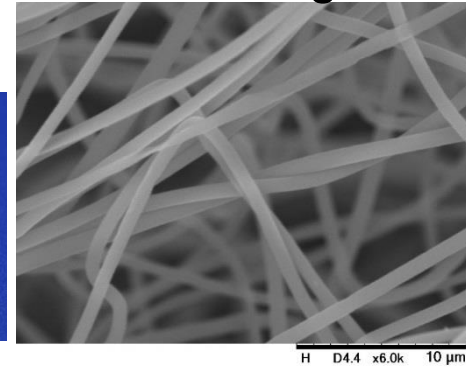
nm/ μ m/mm-sized gel



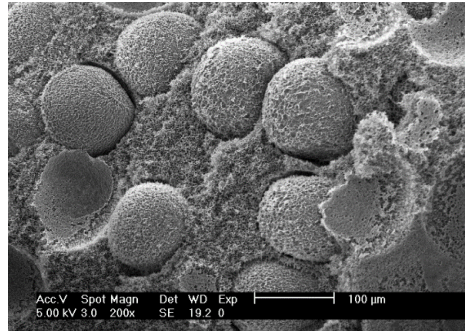
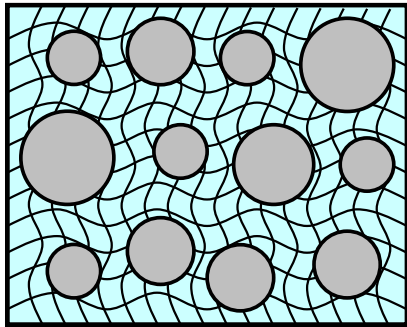
microcapsule



nanofiber gel

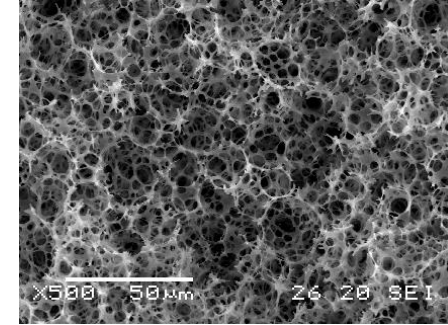
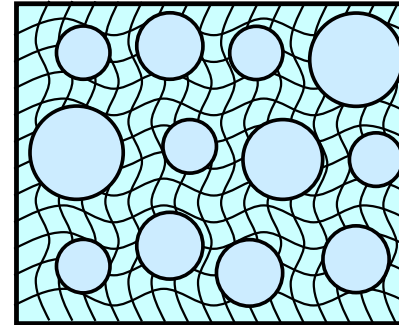


composite gel

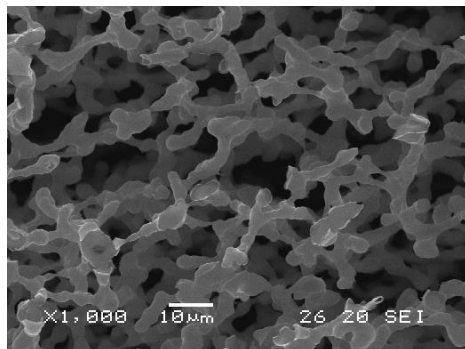


nanoparticles, microcapsules, oil droplets, etc

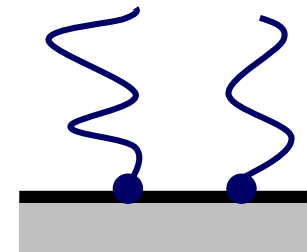
macroporous gel



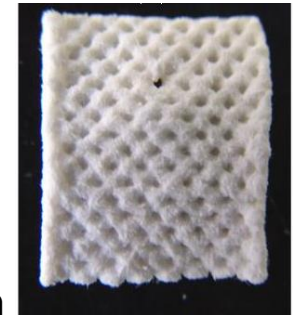
monolith



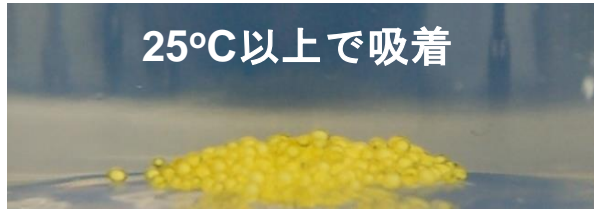
grafted polymers/gels



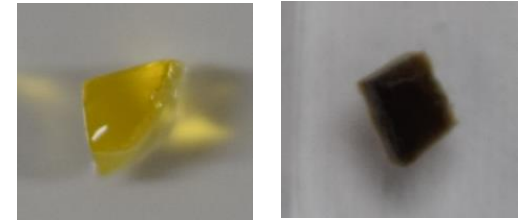
nonwoven PP film



機能性ゲルの開発

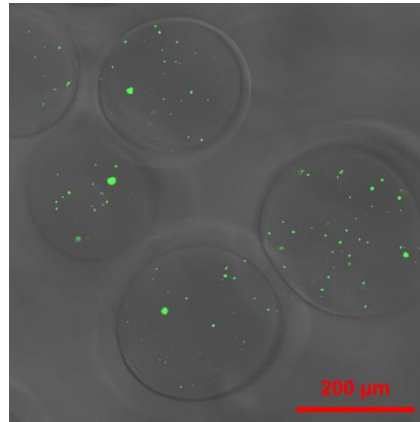


溶液中の金属イオンを検出する
QCMセンサ, 金電極表面を機能
性ゲルで改質

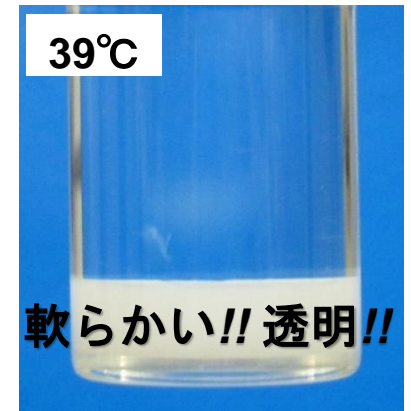


温度を変えることで金イオンを吸着
または脱着する感温性ゲル粒子

Pd担持ゲル→鈴木・宮浦カップ
リング反応などを触媒する



微生物や酵素を固定化したゲル
→排水処理や有機合成反応に応用



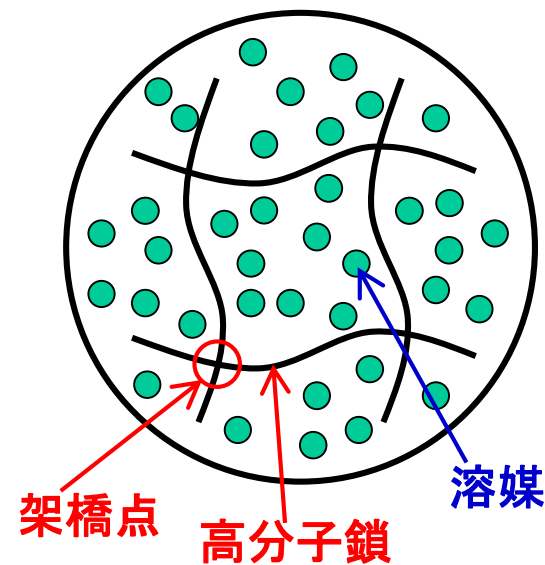
薬物放出を制御できる感温性ゲル
(36°Cでは放出せず, 40°C程度で放出する)

ゲル

ゲルとは コロイド溶液が流動性を失い、多少の弾性と固さをもってゼリー状に固化したものの「広辞苑」

高分子が架橋されることで三次元的な網目構造を形成し、その内部に溶媒を吸収し膨潤したもの

→ 固体と液体の間間的な性質



架橋方法の違いにより分類

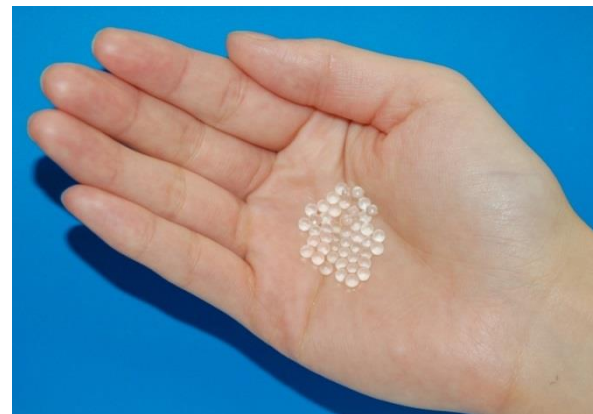
物理ゲル 水素結合，イオン結合などで架橋
熱などの外部刺激により，ゾルーゲル転移する

例) ゼリー（ゼラチン），寒天（多糖類），吸油材

化学ゲル 化学反応による共有結合で架橋
構造を壊さない限り溶けず化学的に安定

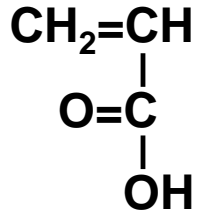
例) 高吸水性高分子，ソフトコンタクトレンズ

溶媒が水：ハイドロゲル
溶媒が油：オルガノゲル

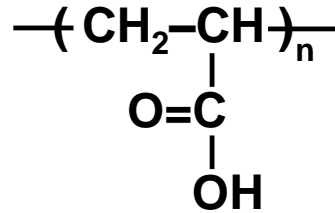


アクリル酸ゲル（高吸水性高分子）

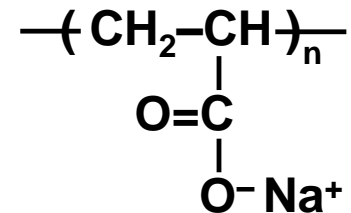
アクリル酸（モノマー）



ポリアクリル酸（高分子）



ポリアクリル酸ナトリウム

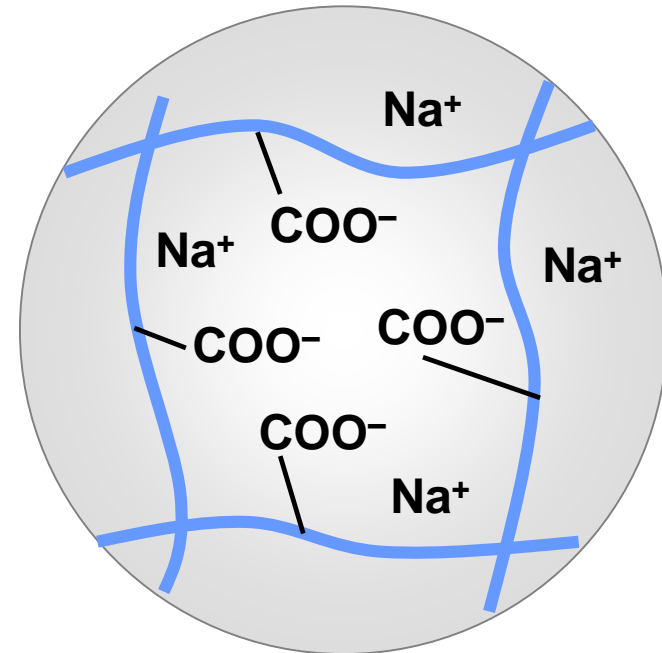


ポリアクリル酸ナトリウムは、乾燥状態の質量の100倍以上の水を吸収する

イオン化したカルボキシ基の親水性と静電反発作用により吸水



乾燥状態
(未使用時)



吸水（膨潤）状態

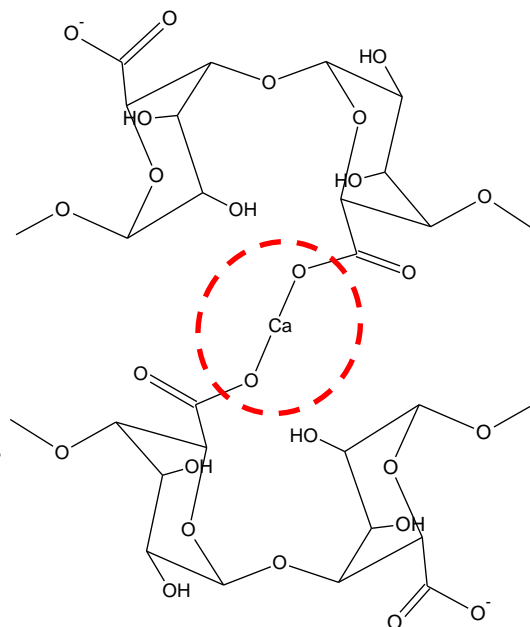
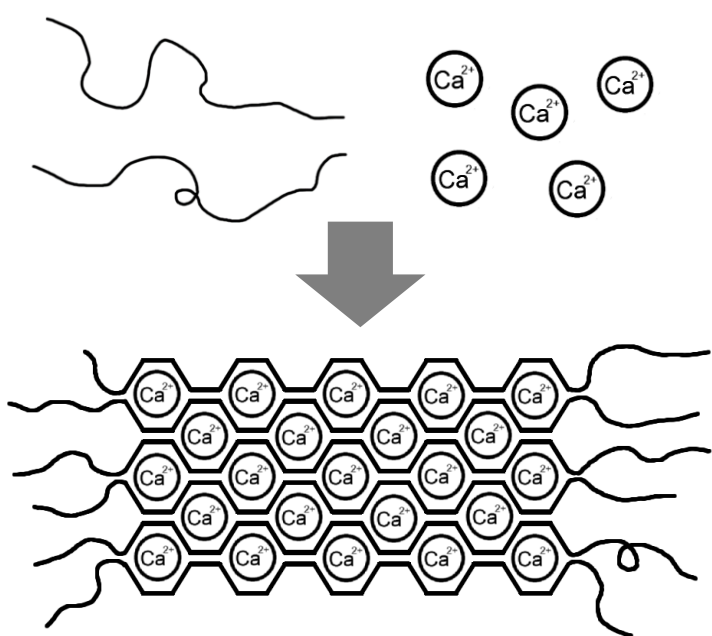
高吸水性ポリマー（SAP; super absorbent polymer）の製法（水溶液重合法）：アクリル酸部分中和塩と架橋剤とを水に溶解し，ラジカル水溶液重合し，得られたゲルを細分化，乾燥する

SAPメーカー：日本触媒，SDPグローバル株式会社（三洋化成工業子会社）

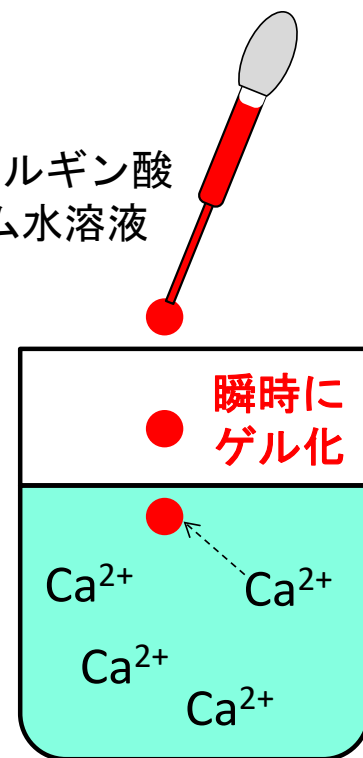
アルギン酸カルシウムゲル

アルギン酸は、コンブやワカメなどの褐藻類に含まれる多糖類であり、 β -D-マンヌロン酸と α -L-グルロン酸（架橋点を形成）がランダムにグリコシド結合した直鎖状ポリマー（分子量：10000～600000）

アルギン酸ナトリウム（水溶性）とCaイオンが接触すると、アルギン酸カルシウムのエッグボックス型架橋を形成して不溶化する



0.5 wt%アルギン酸
ナトリウム水溶液

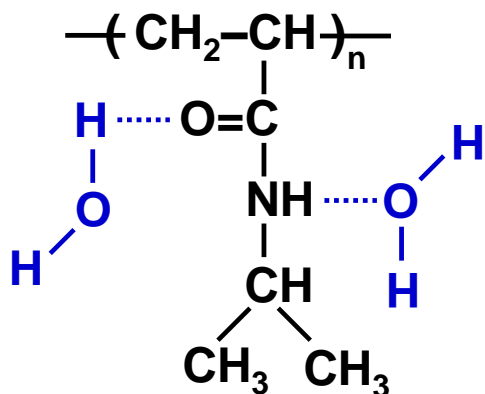


1.5 wt%塩化カルシウム水溶液

できたゲルを、例えばクエン酸ナトリウム水溶液（10 wt%）に浸すと、架橋が解けて溶解（ゾル化）する

感温性（温度応答性）ポリマー

poly(*N*-isopropylacrylamide) (略名poly(NIPA), poly(NIPAM), PNIPAMなど)



親水性

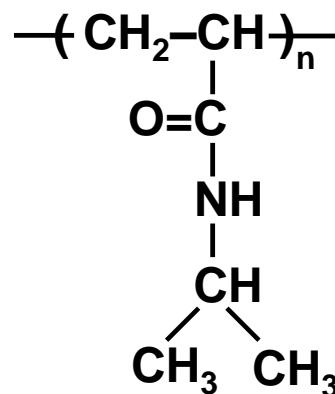
加熱



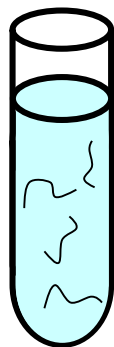
約 33°C
LCST
転移温度



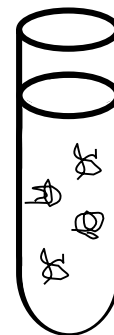
冷却



疎水性



コイル→グロ
ビュール転移



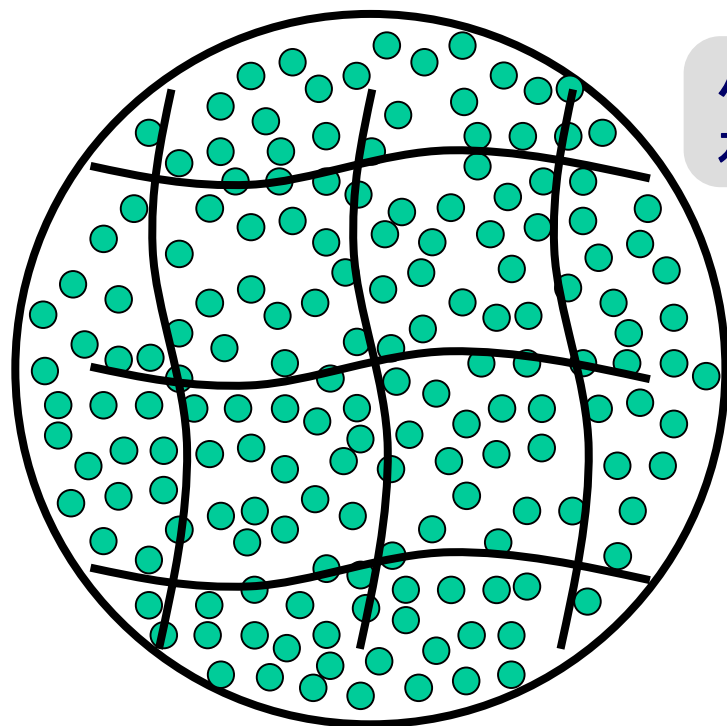
LCST: lower critical solution temperature

- ・ 33°CというLCSTは、水中での値
- ・ 水に溶質が入るとLCSTは変わる

ポリマーの集合体（凝集体）が分散した状態

ポリマー濃度や共存物質によってはガム状の沈殿を生成

NIPAハイドロゲルの体積相転移



ハイドロゲル：
水を吸収したゲル

溶媒（水）

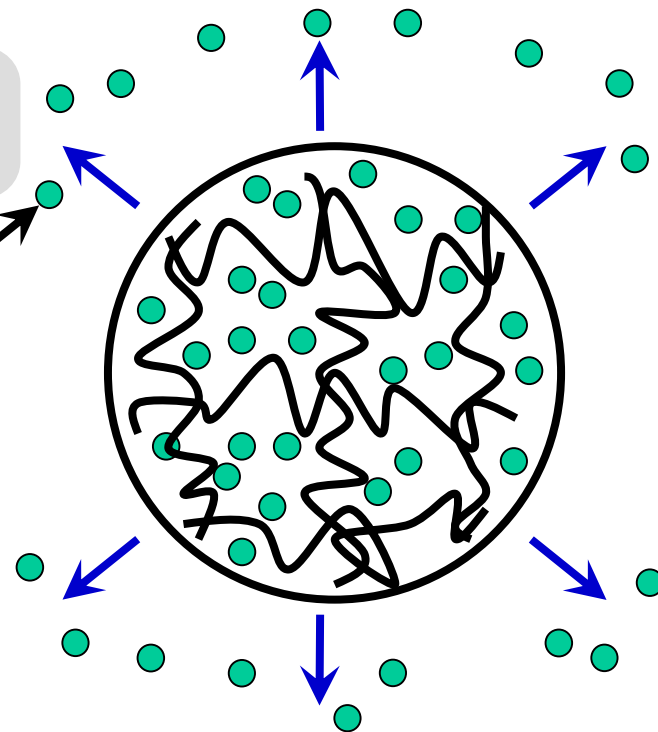
加熱



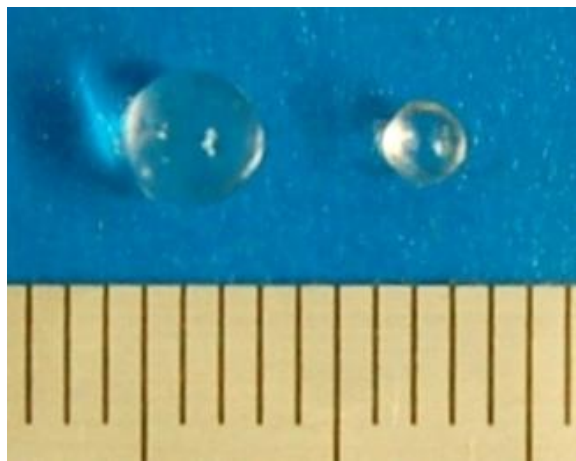
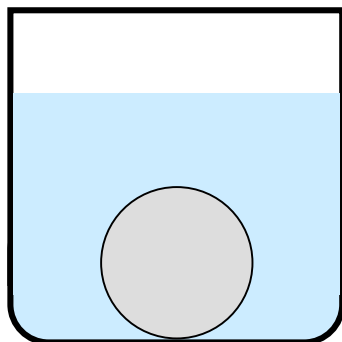
約 33°C



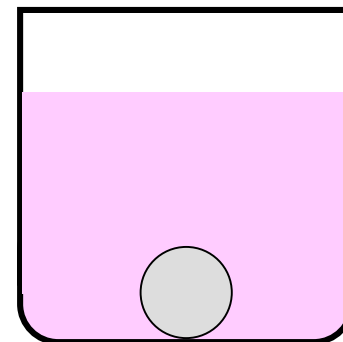
冷却



膨潤（吸水）

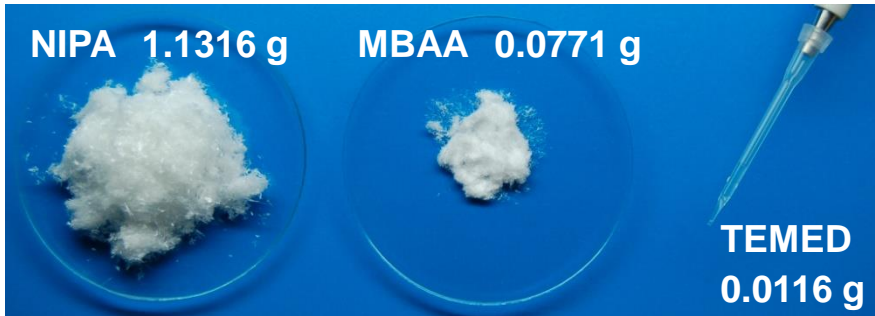


収縮（脱水）

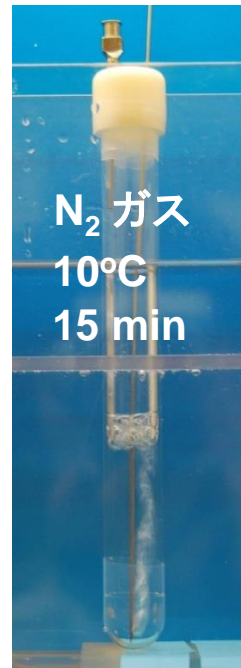
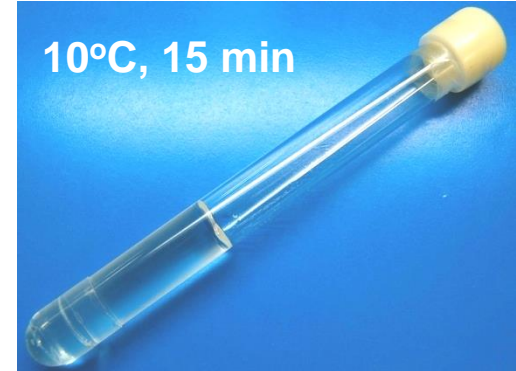


フリーラジカル重合によるNIPAゲルの合成

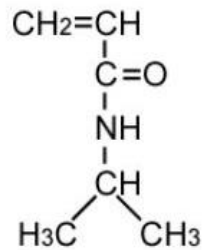
NIPA : MBAA : TEMED : APS = 1000 : 50 : 10 : 1 mol/m³-water
の組成のゲルを10 cm³ つくる



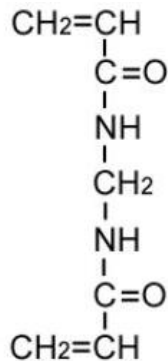
APS水溶液
1 cm³ (0.0023 g)



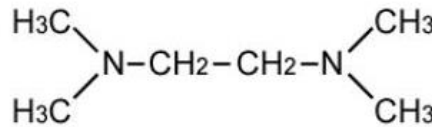
フリーラジカル重合



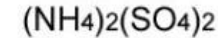
NIPA



MBAA

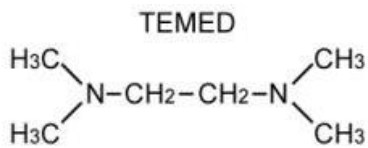


TEMED



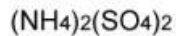
APS

架橋モノマー: *N, N'*-methylenebisacrylamide (MBAA)
 重合促進剤: *N, N, N', N'*- tetramethylethylenediamine (TEMED)
 重合開始剤: ammonium peroxodisulfate (APS)

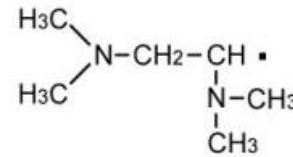
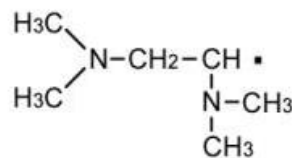


TEMED

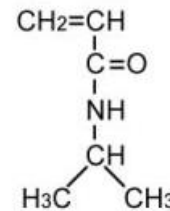
+



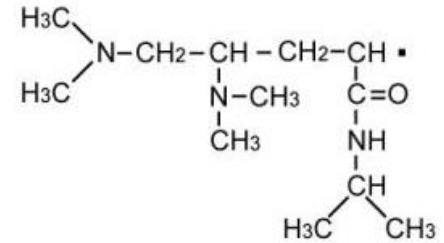
APS



+



NIPA



- ・ MBAAなしで重合すると、直鎖ポリマーが作製できる
- ・ 重合の溶媒には水を用いればよいが、有機溶媒（エタノールなど）を用いてもよい
- ・ 重合温度は何°Cでもよいが、LCSTより高いか低いかで高分子網目構造が変わる

化学工学的な機能性ソフトマテリアルづくり（分離材，触媒など）

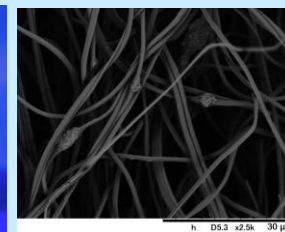
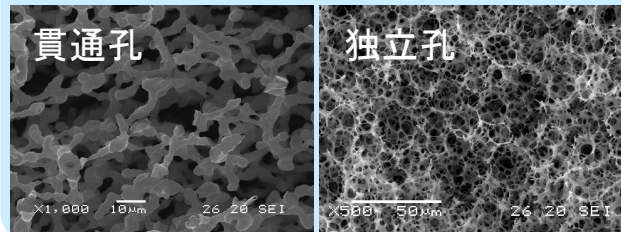
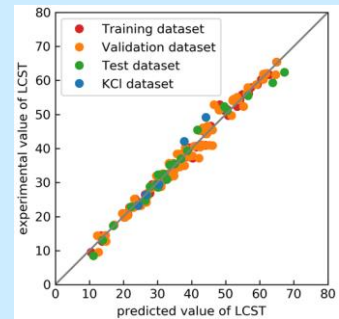
【種々の重合・成形加工技術】

- ・ゲル粒子（ナノ，マイクロ，ミリ）
- ・多孔質ゲル（貫通孔，独立孔）
- ・複合ゲル（生体触媒，金属ナノ粒子）
- ・グラフトポリマー/ファイバー

【基本特性の評価・解析・マテリアルズインフォマティクス】

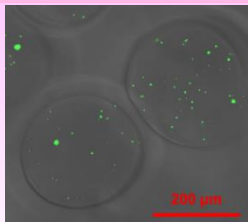
- ・膨潤特性
- ・力学特性
- ・物質の拡散
- ・刺激応答性

塩水溶液中の感温性ポリマーの相転移温度を予測
Chem. Eng. Sci., 2021



金ナノ粒子担持ゲル，
TiO₂ナノ粒子担持ナノファイバー

エネルギー



酵素固定化ゲルによる
バイオディーゼル燃料
製造

酵母固定化ゲルによる
バイオエタノール発酵

環境

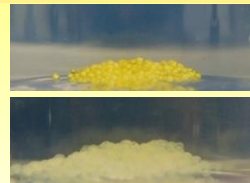


微生物固定
化ゲルによるアンモ
ニア排水処理



ヒ素を検出
するセンサ
(表面をゲ
ルで改質)

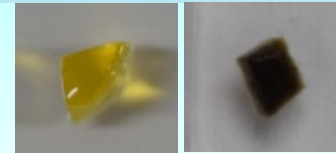
資源



温度を変えて金イオ
ンを吸・脱着する感
温性ゲル粒子

種々のレアメタル分
離用吸着材を開発

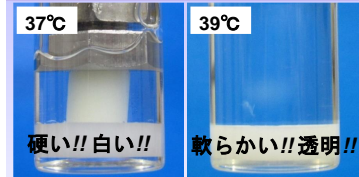
化学工業



Pdナノ粒子担持ゲル
による鈴木・宮浦
カップリング反応

アミノ酸固定化ゲル
触媒の開発と不斉合
成

医薬



薬物徐放ゲル（36°C
で放出せず，40°C程
度で放出）

温度応答性
の形状記憶
ゲル



ソフトマテリアルをマイクロプラントとする材料の創製および設計指針を構築