

## 相分離現象を利用した超音波重合における分子量分布の推移

山形大学工 〇本木浩之・杉本昌隆・谷口貴志・小山清人

## [緒言]

超音波重合では、重合と高分子鎖の切断が同時に起こるため<sup>1)</sup>、合成された高分子は単分散に近づくが、低分子化するということが知られている。以前、本研究室では相溶/非相溶系での超音波重合の研究が行われた。相溶系では高分子鎖の切断が起こってしまうため低分子化してしまうが、非相溶系では低分子化せずに単分散に近い高分子が得られた<sup>2)</sup>。本研究では、相分離現象が超音波重合に与える影響を分子量および分子量分布の推移から考察することを目的としている。

## [実験]

試料は水溶性のモノマーであり、重合後に相分離挙動を示す NIPAm を精製水に混入した水溶液を用いた。モノマー濃度は 5wt% に調整し、試料総量は 5ml で行った。超音波の周波数は 1.03MHz、印加電圧は 60V に固定した。超音波は、ファンクションジェネレータにより周波数および印加電圧を制御し、電力増幅アンプによって電圧を増幅させ、振動子より発生させた。また、電圧印加による試料溶液の温度上昇を防ぐため、振動子およびガラスセルの周りに冷却水を循環させた。重合後の試料の分子量および分子量分布は GPC を用いて測定した。

## [結果・考察]

Fig.1 に相分離直後の重合温度の変化に対する分子量分布の推移を示す。40℃と 50℃の場合、相分離に必要な時間はほとんど変わらず分子量分布もほとんど同じになった。30℃の場合、相分離に必要な時間は 40℃と 50℃の場合に比べて長くなり、分子量分布は 40℃と 50℃の場合より高分子側にシフトした。相分離における 2 相の共存曲線は体積分率  $\phi$  と温度  $T$  の関数として描くことができる。PNIPAm は低温で相溶し、高温で相分離する LCST 型のポリマーである。この場合、共存曲線は分子量の増加に伴い低温側にシフトする。このことから、30℃の場合に最も高分子量になったと考えられる。

Fig.2 に 40℃の場合の超音波照射時間の経過に伴う分子量分布の推移を示す。分子量分布が、超音波照射時間の経過に伴い高分子側にシフトしているのが分かる。他の温度で行った場合も高分子側へのシフトが確認できた。この結果から、相分離後も高分子鎖が成長していると考えられる。また、相分離後は超音波による高分子鎖の切断は起こりにくいと考えられる。

1) 超音波便覧,335 2) 梅木恵理香[山形大学],修士論文(2000)

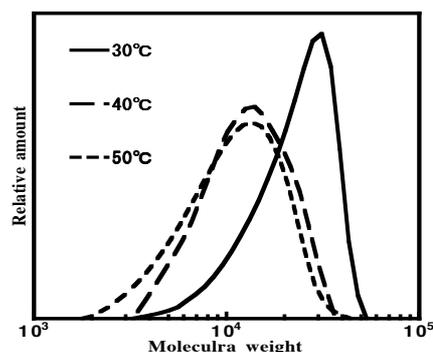


Fig.1 Change of molecular weight distribution with the polymerization temperature just after phase separation.

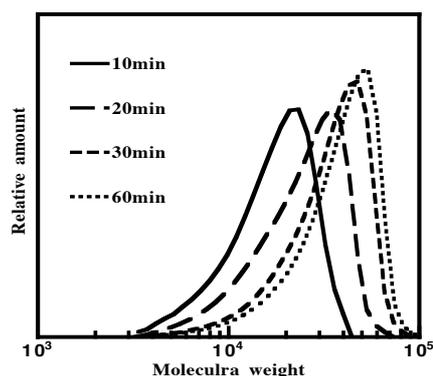


Fig.2 Change of the molecular weight distribution with the ultrasonic irradiation time in 40°C.

### Change of the molecular weight distribution on ultrasonic polymerization using by phase separation

Hiroyuki MOTOKI, Masataka SUGIMOTO, Takasi TANIGUCHI, and Kiyohito KOYAMA (Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)

Tel: +81-(0)-238-26-3058, Fax: +81-(0)-238-26-3411, E-mail: [motoki@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:motoki@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp)

**Key Word:** ultrasonic polymerization / PNIPAm / phase separation / molecular weight distribution / monodispersity

**Abstract:** In the previous work in our laboratory, the ultrasonic polymerization in the cases of soluble polymer into water and of insoluble polymer have been studied. In the case of insoluble polymer, molecular weight did not become low, on the other hand in the case of soluble polymer molecular weight became low since cutting of polymer chain take place. Moreover, in both cases, the obtained polymer was close to monodispersity. In this research, the ultrasonic polymerization was performed to investigate the effect of phase separation phenomenon on ultrasonic polymerization in the case of insoluble polymer. NIPAm was used as the sample. It is known that NIPAm is a water-soluble monomer and shows a phase separation at high temperature after polymerization. The molecular weight and molecular weight distribution of obtained polymer after ultrasonic polymerization were measured using GPC. It is observed that a difference in the molecular weight just after phase separation by changing temperature. Moreover, it is observed that the molecular weight distribution has shifted to the high molecular side after phase separation.