

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656393

研究課題名(和文) 刺激応答性フリースタンディングゲル粒子の創製

研究課題名(英文) Free-standing thermosensitive composite gel particles incorporating ionic liquids

研究代表者

南 秀人(MINAMI, HIDETO)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20283872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、膨潤溶剤にはイミダゾリウム系イオン液体(IL)を、感温性複合ゲル粒子の2つのベースポリマーには、ILに感温性を示すポリメタクリル酸フェニルエチルと、温度に依らずILに溶解するポリメタクリル酸メチルからなる、温度によって内包したILが両ポリマー相を移動することによって体積相転移を発現する複合ゲル粒子の創製を検討した。

この際、雪だるま状の複合粒子を作製するために、ベースポリマーの親水化及び光重合の導入を行った。その結果、膨潤溶媒の存在に依らず、含有したILにより、水分散下、大気中、真空中においても、温度応答性よく体積相転移挙動を示す新規な複合ゲル粒子を作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, to develop free-standing gel particles that exhibit the thermosensitive properties of the incorporated ionic liquid (IL) without being dispersed in the IL, composite gel particles consisting of 2-phenylethyl methacrylate polymer (PPhEMA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by seeded polymerization of MMA in the presence of PPhEMA/IL gel particles, in which PPhEMA exhibited lower critical solution temperature (LCST)-type phase transition behavior in IL. The PPhEMA phase exhibited LCST-type volume-phase transition behavior and separation of IL occurred above the LCST. In contrast, the PMMA phase was swollen with IL separated from the PPhEMA phase. Interestingly, the composite gel particles exhibited similar volume-phase transition behavior in both air and vacuum without leaking of IL from gel particles, which should be free-standing thermosensitive gel particles.

研究分野：(工学)

科研費の分科・細目：材料工学、複合材料・物性

キーワード：自立型感温性ゲル粒子 イオン液体 体積相転移挙動 相分離 懸濁重合

### 1. 研究開始当初の背景

高分子ゲル材料，特に pH，熱などの外部刺激により体積相転移するゲルは 1968 年に Dušek, Patterson により理論的に予想され，1978 年に田中豊一教授により実証されて以来，多くの研究が行われ機能性ソフトマテリアルとして学术界，産業界を問わず盛んに研究が行われている。体積相転移ゲルはこれまで，その幹ポリマーから，分子量や共重合によりその刺激による相転移点の制御やその物理的構造の解析など詳細に行われている。しかしながら，いずれの体積相転移ゲルにおいてもその可逆性を保持するためには膨潤溶媒に分散させることが必要不可欠であり，分散溶媒を含めた系全体の体積としては変化が無い。そのため実用化においてその用途が制限されている状態である。その様な状況下，本研究で提起する体積相転移ゲルの様に液中から空気中で機能を創発すれば，その応用は爆発的に拡大することが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では，下限臨界溶液温度 (LCST) や上限臨界溶液温度 (UCST) を有するベースポリマーとの複合微粒子のモルフォロジイを利用して微粒子内で溶媒を局在化させることで分散しない状態でも体積相転移を発現するゲル粒子の創製を検討する。粒子サイズなどを制御すると同時に粒子の構造制御手法を確立すること，さらに，それらナノゲル粒子を集積して階層性を持たせることによりマクロなゲルを創出して次世代ソフトマテリアルを提案することを目的とする。

### 3. 研究の方法



スキーム 1 目的粒子のイメージ図

上図に示したイメージ図のように，膨潤媒体に分散させることなく，内包した膨潤溶剤

を利用して形態変形が可能となる刺激応答性フリースタンディングゲル粒子の開発を目的としている。まずは，膨潤溶剤としてメタクリル酸エステル系ポリマーに感温性を示すことが報告されているイミダゾリウム系イオン液体に焦点を当て，感温性ゲル粒子のベースポリマーの探索，イオン液体含有ゲル粒子の作製，そしてそれらゲル粒子の感温性について検討を行った。

(1) ベースポリマーの探索 (イオン液体系): メタクリル酸エステル系モノマーの単独重合体及びその共重合体を中心に，各種イミダゾリウム系イオン液体の組み合わせを検討した。具体的には，成分の異なるポリマーが，様々な濃度において各種のイオン液体溶液中で示す溶解性とその温度依存性を詳細に検討した。ポリマーの温度応答性の測定には紫外可視近赤外分光光度計を用いて，温度走査下での対象ポリマーイオン液体溶液の透過率を測定した。

(2) イオン液体を含有したゲル粒子及びカプセル粒子の作製とその温度応答性挙動: 選択されたポリマー及びイオン液体を用いて，懸濁重合によるゲル粒子の作製及び，相分離自己組織化法によるカプセル粒子の作製を試みた。作製した粒子の分散状態及び乾燥状態での温度応答性挙動については，温度制御下，光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて観察することによって行った。

(3) リザーバーポリマーの選択: 本研究で開発を行う刺激応答性ゲル粒子は，特に乾燥状態においてポリマーと相分離したイオン液体が粒子から離れ出てしまわないように，リザーバーの役割をするポリマーと複合化を図る必要がある。ベースポリマーの探索と並行して検討を行った。

(4) ゲル粒子の刺激応答性発現における諸因子の体系化: 刺激応答性は粒径が小さいほどその応答性も増大することが知られている。ナノ空間及びシェル厚を制御することにより，その応答性の相関を明らかにすることを目指した。

(5) (3)にて選択されたベースポリマーとイオン液体からなる体積相転移ゲルを用いて，リザーバーポリマーとの複合化を行い，フリースタンディングゲル粒子の作製とその温度応答性挙動の検討を行った。特に，雪だるま型フリースタンディングゲル粒子の作製とその温度応答性挙動に焦点を当て，刺激応答性ゲル粒子をシードとして，リザーバーポリマーのシード重合を行った。両ポリマーとイオン液体の相溶性を調整し，雪だるま

のように点接着した状態での複合化を目指した。

(6) 階層構造化による刺激応答性材料の検討上記で得られた粒子を媒体除去により集積させることにより、マクロな高分子/イオン液体複合ゲル材料を作製・検討した。

(7) Pickering エマルション型フリースタンディングゲル粒子：体積相転移ゲル粒子自体を粒子型乳化剤として膨潤溶媒（例えばイオン液体）を安定化させた Pickering エマルションについて検討した。この方法は、単分散な体積相転移ゲル粒子を予め作製しておけば膨潤溶媒滴のサイズをコントロールするだけで容易にゲル粒子/イオン液体比を制御することができる。

#### 4. 研究成果

まず、イミダゾリウム系イオン液体系における低温膨潤-高温収縮の LCST 型体積相転移現象を示すポリマーに焦点を当て、感温性ゲル粒子のベースポリマーの探索、イオン液体含有ゲル粒子の作製について検討を行った。

メタクリル酸エステル系モノマーの単体重合体及びその共重合体を中心に、各種イミダゾリウム系イオン液体の組み合わせを検討した結果、適切な疎水性度および温度応答性の観点から、ベースポリマーにはポリフェニルエチルメタクリレートベースの共重合体 (PPhEMA) を、イオン液体には 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホン)アミド ([Bmim][TfSA], 以下 IL) を選択した。その際、PPhEMA の IL に対する LCST が媒体の水の沸点よりも高温であったため、LCST を低下させるためにビニルトルエン (VT) を様々な組成で共重合したところ、10 mol%系で、応答性も維持しながら 98°C まで LCST が低下した。

それらを用いて、懸濁重合によるゲル粒子の作製を行い、得られた粒子の分散状態及び乾燥状態での温度応答性挙動を温度制御下、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果を図 1 に示した。

得られた PPhEMA ゲル粒子は水媒体中において、昇温すると 60°C 付近においてポリマ

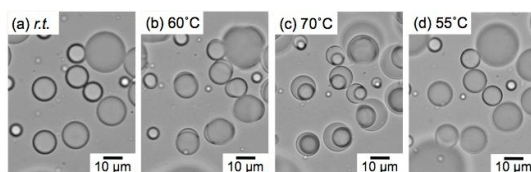


図 1 温度可変ステージを用いた光学顕微鏡による、水中に分散した P(PhEMA-VT)/IL ゲル粒子の連続写真。観察温度: (a) r.t.; (b) 60; (c) 80; (d) 55°C

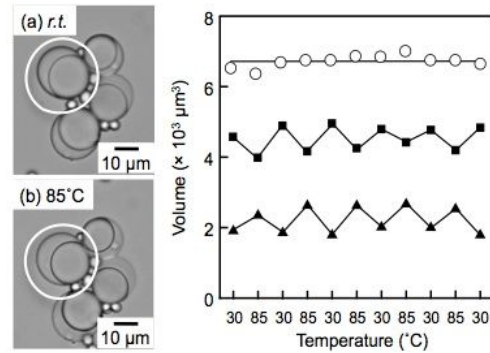


図 2 水中に分散した P(PhEMA-VT)/IL/PMMA 複合ゲル粒子の (a) 30 と (b) 85°C での光学顕微鏡写真と、その体積変化図 (粒子全体 (○), P(PhEMA-VT) 相 (□), PMMA (△) 相)

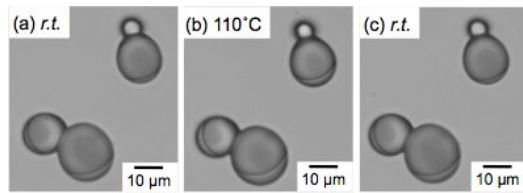


図 3 温度可変ステージを用いた光学顕微鏡による、水中に分散した P(PhEMA-VT)/IL/PMMA 複合ゲル粒子の連続写真。観察温度: (a, c) r.t.; (b) 110°C.

ーと IL が相分離し始め、80°C にて完全に分離した。疎水性が高い IL はポリマーから離れることなく、IL 相として吸着したままであった。降温するとポリマーは再び IL を吸収し速やかに膨潤した。さらに、相分離する LCST は水媒体中 (60°C) の方が IL 中 (98°C) よりも大幅に低下した。この現象はゲル粒子内への水の侵入が原因の一つと考えられた。

続いて、乾燥状態においてポリマーと相分離したイオン液体が粒子から離れ出ないように、リザーバーの役割をするポリマーと複合化するために、作成したゲル粒子を用いて他成分 (メタクリル酸メチル, PMMA) をシード重合し、P(PhEMA-VT)/IL/PMMA 複合ゲル粒子を得た。図 2 (a) に示したように、明瞭に相分離したモルフォロジーを有し、球状部が P(PhEMA-VT) 相、三日月部が PMMA 相であることを別途確認した。得られた複合ゲル粒子の水媒体中における体積相転移挙動を観察したところ、昇温すると P(PhEMA-VT) 相は収縮し、PMMA 相はさらに膨潤した (図 2 b)。代表的な複合粒子について体積変化量を解析すると (図 2 c)、粒子全体の体積は変わらずに、可逆的に各ポリマー相が体積変化したことが示された。これは、PMMA が温度に依らず IL と相溶するポリマーであることから、PMMA 相が P(PhEMA-VT) 相と相分離した IL を吸収するリザーバーの役割を果たし、各ポリマー相がそれぞれ体積変化を示したと考えられる。



さらに、乾燥状態においても(図3)、粒子外部に IL が滲み出すことなく、水中同様に温度にตอบสนองして相分離界面が移動しており、複合ゲル粒子の形状が変化した。SEM 観察(真空中)でも同様であった。

しかしながら、その形状変化の程度は期待より小さかった。より大きく形状変化を示す複合ゲル粒子の作製には、重合時に MMA で膨潤したシード粒子がポリマー相と IL+MMA 相として雪だるま状に相分離し、IL 側で優先的に MMA のシード重合が進行することが望まれるため、次の2点の改善を行った。熱力学的アプローチ:ポリマー相をより凸に相分離させるために、VT に代わり、親水性の高いメタクリル酸(MAA)を用いて P(PhEMA-MAA)ゲル粒子を作製した。速度論的アプローチ:MMA 膨潤シード粒子は LCST 以上で一旦ポリマー相と IL+MMA 相に完全に相分離するものの、10 分以内に IL 中の MMA がポリマー相に再分配した。そのため、光重合を用いて、MMA が再分配される前に、重合を完結させることを試みた。

まず、MAA を共重合し P(PhEMA-MAA)を作製したところ、その水中での LCST は VT 系同様に低下したため、P(PhEMA-MAA)シードゲル粒子を作製した。得られたシードゲル粒子の P(PhEMA-MAA)相と IL の相分離状態を温度を変化させて観察したところ、図4に示したように、図1の VT 系とは大きく異なり、高温において、雪だるま状にポリマーとイオン液体が相分離する様子が観察された。また、この結果より、MAA を共重合させた際のゲル粒子の水媒体中における LCST は、先ほどと同様均一系よりも低く、75 付近であった。

続いて、このゲル粒子をシード粒子として、光重合を適用して MMA のシード重合を行った。図5に示したように、作製された複合ゲル粒子は理想的な形状に相分離しており、温度応答性挙動についても、明らかにこれまでに作製した複合ゲル粒子の中で最も大きく形状が変化する様子が観察された。

なお、乾燥状態での体積相転移挙動を光学顕微鏡および SEM を用いて行った。媒体の存在しない大気中においても、水中と同様、温度が LCST 以上になりますと、ポリフェニルエチルメタクリレート相は収縮し、PMMA 相が膨潤している様子が観察され、温度が室温にまで低下すると、元に戻った。また、真空中においても、温度を上げると粒子の形状が変化していることが確認された。どちらの顕微鏡観察においても、粒子外部への IL の漏れだしは認められず、分散系でなくても可逆的

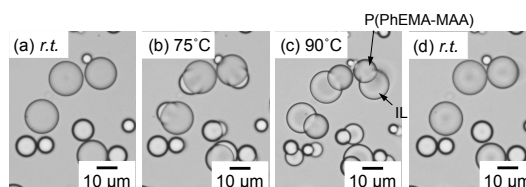


図4 温度可変ステージを用いた光学顕微鏡による、水中に分散したP(PhEMA-MAA)/ILゲル粒子の連続写真。観察温度:(a) r.t.; (b) 75°C; (c) 90°C; (d) r.t.

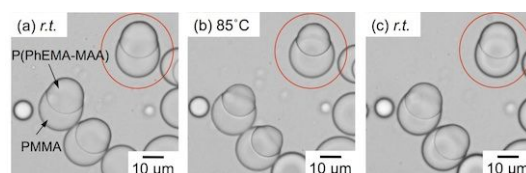


図5 温度可変ステージを用いた光学顕微鏡による、水中に分散した P(PhEMA-MAA)/IL/PMMA 複合ゲル粒子の連続写真。観察温度:(a, c) r.t.; (b) 85°C.

に温度にตอบสนองして形状変化を示した。

さらに、これら自立型ゲル粒子の集合構造体の作製を目指し、粒子自体の相互作用ではなく、粒子安定化のために使用する分散安定剤間の水素結合による粒子構造体の基礎的検討も行った。その結果、水素結合受容体であるポリビニルピロリドン(PVP)と水素結合供与体であるポリアクリル酸(PAA)間の水素結合を利用することにより、粒子の種類に関わらず、ラズベリー状の粒子集合体を作製できることを明らかにした。

以上のように、膨潤溶媒の存在に依らず、含有したイオン液体により、温度応答性よく体積相転移挙動を示す新規な複合ゲル粒子を作製することに成功した。さらに、分散安定剤間の水素結合を利用することでゲル粒子においても粒子集合体を形成できる可能性を示唆することができた。このような自立型ゲル粒子材料は、分散媒体を必要としないという点において様々な分野への応用が期待できると考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Toyoko Suzuki, Hiroko Ichikawa, Masaya Nakai, Hideto Minami, Preparation of Free-standing Thermosensitive Composite Gel Particles Incorporating Ionic Liquids, *Soft Matter*, **9**, 1761-1765 (2013)

Hideto Minami, Fukaumi Hiroki, Masayoshi Okubo, Toyoko Suzuki, Preparation of Ionic Liquid-encapsulated Polymer Particles, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 45-51 (2013)

〔学会発表〕(計4件)

南 秀人, 機能性粒子材料の創生, 色材  
講演会(招待講演, 大阪科学技術センター,  
2013年10月28日)

Hideto Minami, Yusuke Mizuta, Toyoko Suzuki, Preparation of Raspberry-like Particles Utilizing Hydrogen Bonding Interaction between Polymeric Stabilizers, IPCG Research Conference 2013(招待講演, 上海, 復旦大学,  
2013年6月29日)

鈴木 登代子, 市川 寛子, 南 秀人, 感  
温性を有する複合ゲル粒子の作製, 第17回  
高分子ミクロスフェア討論会(東北大学,  
2012年11月18日)

南 秀人, 市川 寛子, 鈴木 登代子, イ  
オン液体を含有した自立型温度応答性複合  
ゲル粒子の作製, 第61回高分子学会討論会  
(名古屋工業大学, 2012年09月19日)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

南 秀人 (MINAMI HIDETO)

神戸大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20283872

### (2) 研究分担者

鈴木 登代子 (SUZUKI TOYOKO)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号: 40314504