

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750097

研究課題名 (和文)：イオン液体中での機能性微粒子の創製

研究課題名 (英文)：Preparation of functional particle in ionic liquids

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

## 研究成果の概要：

各種イオン液体中において、初めてポリスチレン(PS)粒子の合成に成功し、粒子径・粒子径分布の制御が可能であることを明らかにした。また、通常の有機溶剤系と比較し均一系と同様、重合速度の加速や、高分子量ポリマーの生成現象などみられるなど興味深い結果が得られた。さらに、イオン液体のカプセル化や、特殊な溶解性を利用して、溶解性の違う複合粒子の合成に成功し、イオン液体の高耐熱性を利用してε-カプロラクタムの180℃での加水分解重合によりナイロン6粒子の合成にも成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,400,000	0	2,400,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	270,000	3,570,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：イオン液体, 高分子微粒子, 環境適応型媒体, 機能性高分子化学

## 1. 研究開始当初の背景

① 近年、環境問題に対する関心が高まる中、高分子合成の分野においても従来、媒体として使用されている有機溶剤の環境への悪影響が問題として取り上げられている。この問題を解決するため、環境負荷の少ない水媒体への移行が盛んであり、当研究室においても水を媒体とした高分子微粒子合成に関する一連の研究を行っている。高分子微粒子は、従来、媒体を蒸発させることにより皮膜を形成させて、インク、塗料や接着剤などとして用いられているが、近年、生医学、マイクロ

エレクトロニクス分野といった先端工業分野において酵素固定化担体、電子写真のトナーや液晶表示のギャップ調節材料など、微粒子形態のまま機能性材料として重要性が強く認識され注目されている。さらに現在、このような機能性微粒子材料は、ニーズの多様化・複雑化とともに、より高機能・多機能化が要求されている。このような背景の下、これまで、水系での機能性微粒子の合成について研究を行ってきた。さらに、無毒、不燃、安価などの特徴を有する超臨界二酸化炭素媒体を用いた高分子微粒子合成についても

報告しており、水系とは違った高分子微粒子の設計が可能であることを報告している。ところで最近、イオン液体は、塩でありながら常温において溶解している液体であり、揮発性、不燃性、高耐熱性などの特徴を有することから、新規な環境適応型媒体として注目を集めている。有機合成の分野においてはイオン液体中では従来系とは異なる反応性が観察されるなど大変注目を集めており、高分子合成分野においても、このイオン液体を用いた溶液重合などの均一系における報告がなされ始めている。しかし、これまでイオン液体中での高分子微粒子合成を目的とした検討はなされていない。イオン液体は塩の種類によっては水にも有機溶剤にも溶解しないものもあり、これまでの水媒体や超臨界に酸化炭素媒体とは全く違った新しい溶媒と考えられる。このような新しい媒体での微粒子の合成は、新しい機能性微粒子材料合成の可能性という観点だけでなく、イオン液体中で得られた粒子の表面界面はこれまでの微粒子とは異なっていることが予想されることから界面化学及びコロイド化学の分野においても非常に興味深い研究対象である。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでの水や超臨界二酸化炭素媒体とは性質の異なるイオン液体を媒体とした高分子微粒子合成の可能性を見出そうという観点から、まず、水媒体および有機媒体で多くの研究がなされている基礎的なポリスチレン粒子の合成を検討し、その粒子径、及び粒子径分布の制御、さらには得られる高分子微粒子の構成高分子の分子量・分子量分布、タクティシティーについて詳細に検討し、これまでの水系、有機媒体系との比較を行う。現在までのところ、下記に示した脂肪族四級アミン系イオン液体中において分散重合法により非常に大きさの揃ったサブミクロンサイズのポリスチレン粒子の合成に成功しており、分散安定剤の濃度、及びモノマー濃度により、粒子径の制御が可能である事を明らかにしている。従来の有機媒体系と比較して一桁小さい粒子が得られており、さらに重合速度が飛躍的に速くなるなどイオン液体特有の特徴のある結果が得られ始めている。本研究ではさらに、イオン液体中での不均一系の速度論的解析を行い、合成法という観点からの特徴を明らかにし、さらに得られたポリスチレン粒子をシードとして異種モノマーをシード分散させることで従来の水系や有機媒体系と違った界面状態から従来系とは違う構造を有する複合高分子微粒子の可能性を探り、新しい機能性複合粒子の合成を試みる。さらに従来、有機媒体系でしか合成されなかった水溶性高分子微粒子、水溶性物質含有カプセル粒子の合成や

イオン液体が高温においても安定で、蒸気圧がゼロであることを利用し、これまで耐圧容器内で行っていた高温でのナイロンの合成などの反応をイオン液体中での反応に適応し、化粧品分野などで現在高付加価値材料として用いられているナイロン微粒子の合成にも挑戦する。

## 3. 研究の方法

(1) イオン液体中での分散重合をさらに詳細に検討するために速度論的に解析を行い、従来系との比較検討を行う。その手段としてシード分散重合を行い、粒子数による影響を低減させ、さらにイオン液体の種類を変化させ、媒体の粘度や攪拌状態が重合速度に与える影響を検討し、現在得られている重合速度の増大が、媒体の粘度上昇による停止速度の低下によるものか、イオン液体中でのラジカル安定化による成長速度の増加の影響によるものかなど、均一系でも未だ確立されていない現象を検討した。

(2) 現在、高温でのスチレンの熱重合によりポリスチレン粒子の合成に成功しているが開始剤を用いていないため、得られるポリマーは開始剤末端を持たないなどの特徴を有する。これらを利用し、熱重合による様々なポリマー粒子の合成、複合化を検討する。

(3) 分散重合では重合前は系は透明な均一系であるが、重合後は粒子を形成して白濁した不均一系となる。この際、粒子を形成するためにはモノマーはイオン液体に溶解するが、ポリマーは溶解しないなどの条件が必要となる。これまで、様々なモノマーの種類の分散重合を行い、それぞれ得られるポリマーの溶解性を検討してきた。この表に見られるようにこれまで水媒体や有機溶媒系でも不可能であった、スチレンと水溶性高分子であるアクリル酸などの複合粒子の可能性が伺える。本研究では、これら複合粒子の合成を検討し、さらに様々な溶解性の異なるイオン液体を検討し明らかにすることにより、複合粒子合成の可能性を広げる。

(4) 得られた高温での熱重合系を基にこれまで高温重合によりのみ合成されてきたポリマー（ナイロンなど）は、一旦塊状重合で合成した後、高温での射出成形などにより粒子化されていたが、イオン液体中で合成を行い、それらポリマー粒子の合成法の確立を行う。

## 4. 研究成果

これまで、四級化アンモニウム系イオン液体（[DEME][TFSI]）中でのスチレンの分散重合において、最適条件においては、粒子径が350 nm程度、変動係数が5.7%と単分散なポリス

チレン (PS) 粒子が得られており、初めてイオン液体中でのPS粒子の合成に成功しているが、イミダゾリウム系のイオン液体 ([Bmim][BF<sub>4</sub>]) 中においても粒子の合成が可能であり、粒子径・粒子径分布の制御が可能であることを明らかにした。また、同条件でエタノール中、スチレンの分散重合を行い、重合速度及び得られたPSの分子量を比較、検討した結果、エタノール中に比べ [DEME][TFSI] 中の方が重合速度が非常に速く、分子量においても重合を通して高分子量のPSが得られていた。均一系における報告同様、連続層において、イオン液体の方が粘度が高いために停止反応が抑制されたことが考えられるが、同程度の粘度を有する [Bmim][BF<sub>4</sub>] 系において、重合速度の増加が見られなかったことより、イオン液体の種類により成長反応の増大などが起こることが示唆されるなど、非常に興味深い結果が得られた (図 1)。

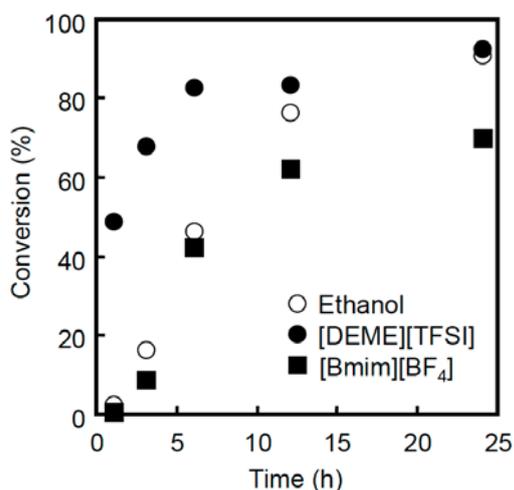


図 1 . Conversion vs time plots for dispersion polymerizations in ethanol (O), [DEME][TFSI] (●) and [Bmim][TFSI] (■) with [AIBN] = 7.5 mmol/L and [styrene] = 1.2 mol/L at 70°C.

さらに、イオン液体が不揮発性、及び高耐熱性といった特徴を有することに着目し、イオン液体中、ε-カプロラクタムの180°Cでの加水分解重合によりナイロン6粒子の合成を試みた。その結果、スチレンの分散重合系同様、重合前は均一系であったが、重合後は系全体が白濁した不均一系になった。得られた生成物をSEMにて観察したところ、ナイロン6が結晶性のためか球状ではない異形粒子の生成が確認でき、イオン液体を媒体とした高温での加水分解重合によるナイロン6粒子の合成が可能であることを明らかにした。ただ、この様にして得られナイロン6粒子の分子量は2000程度と低重合度であり、さら

なる検討の必要があるが、イオン液体の種類や重合時間など重合条件を変化させることで、分子量が増加する傾向が観察されており、重合度向上の可能性が示唆された。

また、イオン液体の特殊な溶解性を利用し

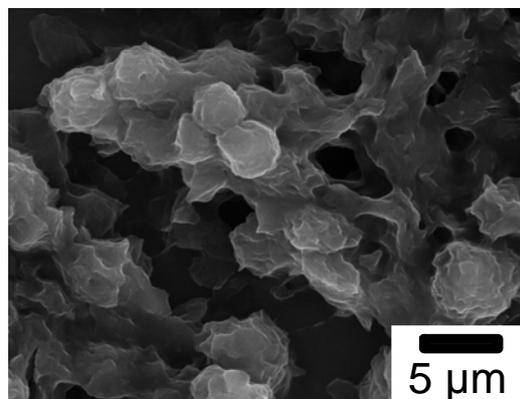


図 2 . SEM photograph of Nylon-6 particles prepared by hydrolytic polycondensation of ε-caprolactam in [Bmim][BF<sub>4</sub>] at 180°C for 48 h

て、水溶性高分子であるポリアクリル酸微粒子の合成にも成功した。さらに、PS粒子の存在下、アクリル酸のシード分散重合を行ったところ、疎水性高分子であるPSと水溶性高分子であるポリアクリル酸が一粒子中に存在した複合高分子微粒子の合成に成功した。この様な高分子は通常の媒体では非常に困難な微粒子である (図 3)。

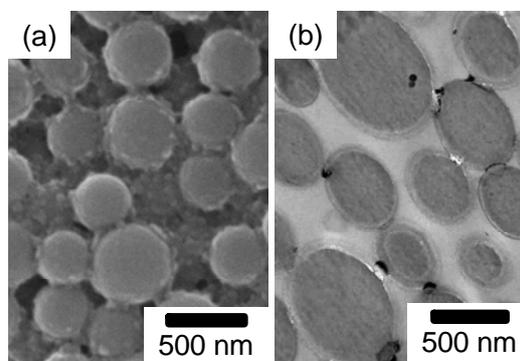


図 3 . SEM photograph of PS/PAA (2/1, w/w) composite particles (a) and TEM photograph of ultrathin cross section of PS/PAA composite particles stained with RuO<sub>4</sub> vapor for 30 min (b)

さらに、本申請者が独自に提起している相分離自己組織化法を適用することによりイオン液体カプセル粒子の合成も検討し、これまでの有機溶剤系と同様、相分離を促進させ、界面張力を考慮することにより、イオン液体含有カプセル粒子の合成に成功した。イオン液体は、高イオン伝導性、広い電位窓を有することから電解質としても注目され、電

気化学デバイスとしての応用が期待されており、この得られた粒子は、新たな固体電解質としての微粒子材料として期待される。さらに、カプセル粒子のシェル構成高分子をイオン液体感温性高分子に変化させることでもイオン液体高分子微粒子の合成に成功しており、体積相転移も観察することができた。いまだ、イオン液体中における重合の加速現象は未解明であるが、イオン液体を用いることにより、これまで不可能であった複合高分子微粒子や新たな機能性高分子微粒子合成への重要な知見を得ることができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, Preparation of composite polymer particles by seeded dispersion polymerization in ionic liquids, *Macromol. Symp.*, **in press**, 査読有
- ② 南 秀人, イオン液体を反応媒体とする高分子微粒子の創製, *溶融塩および高温化学 (Molten Salts)*, **52**, 22 (2009), 査読無
- ③ H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, Preparation of composite polymer particles by seeded dispersion polymerization in ionic liquids, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 567 (2008), 査読有

[学会発表] (計15件)

- ① 南 秀人, イオン液体を反応媒体とする高分子微粒子の創製, 第168回溶融塩委員会, 2009.1.27, 神戸大学
- ② 南 秀人, 環境適応型媒体中での高分子微粒子の創製, 2008年度高分子計算機科学研究会・高分子ナノテクノロジー研究会合同討論会, 2008.12.12, 東京工業大学
- ③ 南 秀人, 機能性高分子微粒子の合成とその応用, 高分子材料開発のための俯瞰的シンポジウム, 2009.1.3, 京都大学
- ④ 南 秀人, 深海 洋樹, 大久保 政芳, イオン液体を含有した導電性カプセル粒子の合成, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008.11.14, 神戸大学
- ⑤ 南 秀人, 木村 彰, 大久保 政芳, イオン液体中でのポリアクリル酸粒子の合成, 第15回高分子ミクロスフェア討論会, 2008.11.14, 神戸大学
- ⑥ H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, Preparation of composite polymer particles by

seeded dispersion polymerization in ionic liquids, Asia Polymer Symposium (APOSYM/2008), 2008.10.15, Jinan University (China)

- ⑦ 南 秀人, 樽谷 泰典, 吉田 一博, 大久保 政芳, イオン液体中での加水分解重合によるナイロン6粒子の合成, 第57回高分子学会討論会, 2008.9.25, 大阪市立大学
- ⑧ 南 秀人, 木村 彰, 吉田 一博, 大久保 政芳, イオン液体を媒体とした分散重合によるポリアクリル酸粒子の合成, 第57回高分子学会討論会, 2008.9.25, 大阪市立大学
- ⑨ H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, Preparation of polystyrene/poly(acrylic acid) composite particles by seeded dispersion polymerization in an ionic liquid, *Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications*, 2008.7.22, Prague (Czech)
- ⑩ 南 秀人, 深海 洋樹, 吉田 一博, 大久保 政芳, イオン液体を内包したカプセル粒子の合成, 第54回高分子研究発表会(神戸), 2008.7.18, 兵庫県中央労働センター
- ⑪ H. Minami, K. Yoshida, M. Okubo, Preparation of Composite Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization in an Ionic Liquid, 第10回環太平洋高分子国際会議(PPC10), 2007.12.6, 神戸国際会議場
- ⑫ 南 秀人, 吉田一博, 樽谷泰典, 木村 彰, 大久保政芳, オン液体中での機能性高分子微粒子の創製, 第56回高分子学会討論会, 2007.9.19, 名古屋工業大学
- ⑬ 南 秀人, 樽谷 泰典, 吉田 一博, 大久保 政芳, イオン液体中におけるナイロン粒子の合成, 第53回高分子研究発表会(神戸), 2007.7.20, 兵庫県中央労働センター
- ⑭ 南 秀人, 木村 彰, 吉田 一博, 大久保 政芳, イオン液体中における水溶性高分子微粒子の合成, 第53回高分子研究発表会(神戸), 2007.7.20, 兵庫県中央労働センター
- ⑮ H. Minami, Preparation of polymer particles in environmentally friendly media, The Spring meeting of the Polymer Society of Korea, 2007.4.13, Jeju (Korea)

[その他]

本研究の新規性が評価され、プラハで開催された *Polymer Colloids: From Design to Biomedical and Industrial Applications* において First Prize for Poster Contest を受賞している。また、このイオン液体中での高分子微粒子合成に関しては、世界で初めての取組であり、

平成 19 年 4 月に韓国の済州島で開催された韓国高分子学会春年会において外国人招待講演者として指名されるなど高く評価されている。

## 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

なし

### (3) 連携研究者

なし