

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：15301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2019

課題番号：16KK0131

研究課題名（和文）セグメント空間内相転移における核生成および流体特性制御による精密材料設計（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Controlling nucleation behavior and the subsequent phase transition in segmented flow(Fostering Joint International Research)

研究代表者

小野 努 (Ono, Tsutomu)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：30304752

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,600,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：マイクロ流路で調製された単分散液滴内部での重合誘起相分離（PIPS）によって、複雑な微細構造を有するヒドロゲル微粒子を調製できた。そして、その微細構造はPEGやPAM濃度に依存しており、表面や内部の構造にまで影響を与えていることが分かり、それらの制御因子について明らかにしてきた。種々の添加物種類や濃度によって微粒子の表面および内部の微細構造が制御できることから、目的に応じた微細構造を設計することが期待できる。本国際研究では、それらの知見を基にして国際共著論文の準備を進めていたが、最終段階で新型コロナウイルスの影響を受け、次年度以降に継続して投稿を準備中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本国際共同研究では、このような微粒子内の微細構造制御を中心に実施してきたが、それ以外にもスラグ流内での重合誘起による核生成挙動観察や液滴ではなくジェット流からの相分離誘起による微細繊維の構造制御にも着手しており、本研究を契機としてCNRSおよびその他の研究機関との共同研究を今後展開しているなど将来に繋がる貴重な機会となった。

研究成果の概要（英文）：We have developed monodispersed hydrogel particles with complex microstructure using microfluidics and polymerization-induced phase separation (PIPS). This microstructure depends on the polymer concentrations of polyethylene glycol (PEG) and polyacrylamide (PAM) in the droplets. Our study exhibited some important factors to control the microstructure, and it will be a promising way to design the internal structure of particles. Although the final step to discuss them was postponed by COVID-19, we are preparing the collaborating paper to submit the international journal.

研究分野：マイクロ化学プロセス

キーワード：相分離 高分子重合 微細構造 マイクロ流路

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

欧州では、2020年に製造業比率を20%（現在16%）まで向上させようとして、高付加価値化競争に挑むべく「Horizon2020」政策のもと、先進製造プロセス技術への重点投資が行われている。そのようななか、1990年代前半からドイツを中心に研究が始まったマイクロリアクターおよびマイクロ化学プロセスに関する研究は、フランス・英国などの欧州諸国では国策として重点的に開発支援されている。

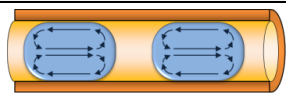
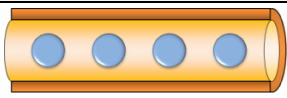
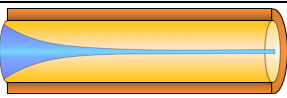
本研究成果として得られる最新の生産技術は、エネルギー消費を抑制し、それらの製造コストも低減するだけでなく、製品の付加価値を向上させることができる。特に、*factory*のような産学連携プロジェクトがEUの全面的支援のもとで実施されており、欧州では当該研究分野は実用化に向けた企業ニーズも高く大きな注目を集めている。このような背景のもと、今回連携を図ろうとする欧州の研究者は、当該分野において長年の以下のような研究アプローチを精力的に行っている。

フランス国立科学研究センター（CNRS, Strasbourg 大学兼務）のC. A. Serra教授は、マイクロ化学プロセスで高分子材料調製を目指す欧州随一の研究室であり、化学工学的なアプローチでマイクロ空間内での高分子材料調製を設計しており、当該分野に近い岡山大学とも近い研究手法を有する。そのため、C. A. Serraらの研究室と連携して、マイクロ流路内での高分子重合の反応制御と相分離挙動について研究を深め、内部構造の制御された精密高分子材料を物性や機能を設計した革新的生産技術にまで展開させることを目指す。

2. 研究の目的

マイクロ流路内において、非相溶流体は表1のように種々の流動パターンを制御して形成することができる。このとき生ずる表1のようなセグメント空間は、内部循環流などによって特異な反応場を提供できる。このセグメント空間にて固体形成（相転移）を引き起こすことによって、ナノ～マイクロスケールでの精密微粒子や繊維調製（湿式紡糸）が可能となり、高付加価値材料の調製を実現できる。基課題である「基盤研究（B）セグメント空間内相転移における核生成制御手法の構築」では、このセグメント空間での核生成（Nucleation）挙動を解明することにより、相転移現象における反応工学的操作因子を明らかにしてきた。

表1. マイクロ流路内で形成される異相界面フローパターンの特徴

セグメント空間	スラグ流	液滴（エマルション）	ジェット流
			
体積	大	小	小（連続的）
比界面積	小（管壁近傍に薄膜）	大	大
内部混合力	大（内部循環流）	小	大（半径方向拡散）
界面活性剤	不要	必要	不要な場合あり

本国際共同研究において、基課題で明らかになった制御された核発生に伴う流体レオロジー変化について制御因子を明らかにし、ナノ材料およびマイクロ材料の高度生産プロセスへと発展させることを目指す。欧州研究機関におけるマイクロ流路設計技術、*in situ* 観察技術、高分子材料調製技術を国際共同研究することで、マイクロ流路内の特徴的な流動場に形成されたセグメント空間内における反応に伴う流体特性変化を制御でき、日本を含め世界各国で取り組まれている高分子材料の先進製造技術の設計に大きく貢献できる。

構造形成を司る相転移現象を誘起するためには、熱、光、化学反応、物質移動がトリガーとなり得る。これに加えて、材料形態を制御するためには界面を用いることが有用であり、流体界面を制御した場での相転移、そしてその相転移現象が引き起こす相分離挙動の制御は微細構造形成においても重要な因子である。本国際研究では、表1における様々な流動パターンを利用した材料調製を検討してきたが、相分離誘起挙動に焦点を当てて観察を行いやすい液滴に着目した。

なかでも特に、従来の液滴調製法である攪拌翼による異相液体の機械的乳化では、単分散な液滴調製が難しかったが、マイクロ流体デバイスを用いた液滴調製では、単分散な液滴の調製が可能であることから、液滴内挙動を粒径スケールに依存することなく観察、解析できる。そのなかでも近年研究が活発に行われ始めていた重合誘起相分離（Polymerization-induced phase transition, PIPS）による微細構造形成とその制御因子の解明は今後の様々な微細構造材料の設計指針としても有用である。マイクロ流路を用いてPIPS研究を展開しているCNRSのC. A. Serra教授と連携して、マイクロ流路乳化から光重合による液滴内PIPSを実現するマイクロ流体デバイスの構築を行い、微粒子内部の微細構造制御における重要因子の解明を目的とした。

3. 研究の方法

分散相にポリマー、重合性モノマー、光重合開始剤、架橋剤を含む水溶液を用い、外相にはこれらの溶質を溶解させず液滴を安定化できる流体を選定し、マイクロ流路中でヒドロゲル微粒子を調製することとした(図1)。重合性モノマーとしてアクリルアミド(AM)を用い、共存ポリマーとしてポリエチレングリコール(PEG)を用いた。光重合は熱重合より速く重合が終了するため、非平衡状態(速度論支配の)相分離構造を固定できること、熱伝導によって局所的な遅延が懸念される熱重合よりも迅速な重合誘起が期待できる。図1のようなマイクロ流体デバイスで単分散 W/O エマルションを調製した直後に、独立した液滴毎にフロー中で UV を照射することができる装置を作成し、単分散なヒドロゲルゲル微粒子を調製した。AM は重合進行とともにヒドロゲルを形成するが、生成物の水溶性は徐々に低下していくため、PEG との相分離が生じると考えられる。そのため、PEG の存在によって通常の polyacrylamide (PAM) ゲル微粒子とは異なる内部構造形成を誘起できると考えられる。

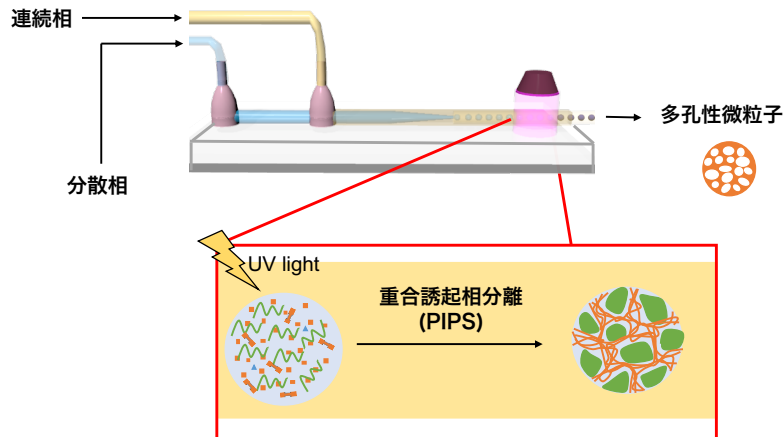


図1 マイクロ流路を用いた光重合による多孔性微粒子調製の概略図

4. 研究成果

共存する PEG 濃度、分子量や架橋剤濃度は相分離挙動に影響を与え、最終的に PEG を除去すれば多孔質部分を与えることとなる。図2に代表的な構造変化を示す。PEG を含まない場合は、通常のゲル電気泳動などに用いられている PAM ゲルと同じであり、均一な充填度を持つ緻密微粒子を与える。これに対して、PEG 存在下で AM の重合が進行すると、それにとまって液滴内でマイクロ相分離が誘起されて多孔質構造となる。

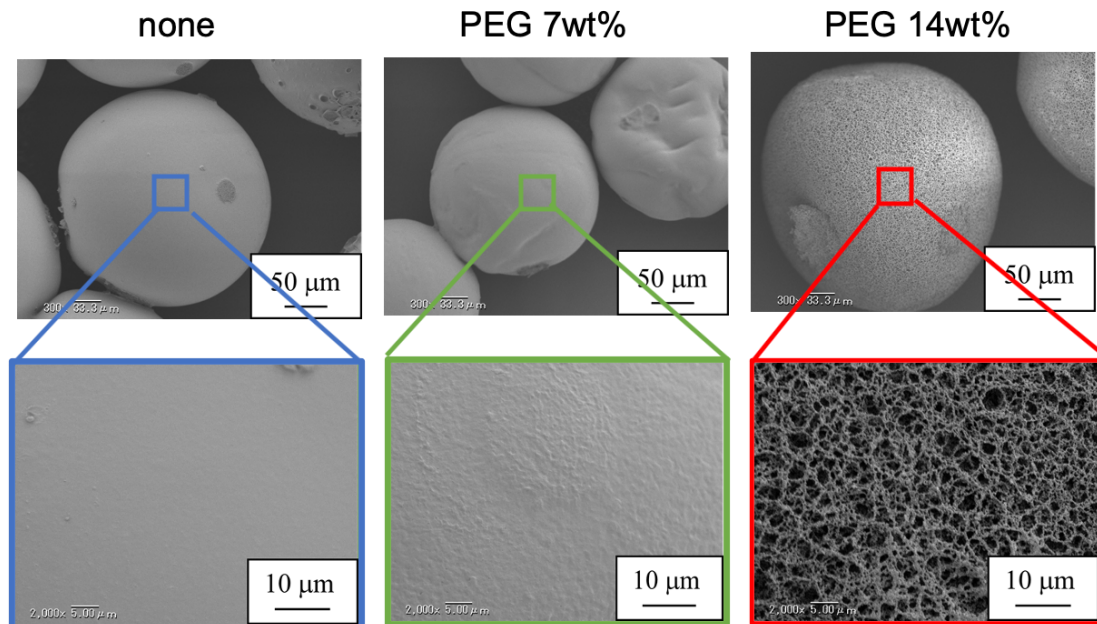


図2 光重合による PIPS を利用した PAM ゲル微粒子の表面構造変化

図2でも分かるように、PIPSによって形成されたヒドロゲル微粒子の孔サイズはPEG濃度に依存しており、表面だけでなく内部まで影響している。また、PEGを含まないPAMゲル微粒子においても表面は円滑であるが、断面構造からは中央に多孔質部分が観察されており、重合速度

の影響を受けて半径方向には不均一性を有していることが分かった。この他、種々の添加物種類や濃度によって微粒子表面および内部の微細構造が制御できることが分かってきて、本国際研究では、それらの知見を基にして微細構造の制御因子について纏めた国際共同論文を執筆しているところである。研究期間内にこれらの研究成果を纏めることを目指していたが、新型コロナウイルスの影響で最終段階での実験と打ち合わせを実施できず、次年度継続して論文投稿を目指すこととしている。

本国際共同研究では、このような微粒子内の微細構造制御を中心に実施してきたが、それ以外にもスラグ流内での重合誘起による核生成挙動観察や液滴ではなくジェット流からの相分離誘起による微細繊維の構造制御にも着手しており、本研究を契機として **CNRS** およびその他の研究機関との共同研究を今後展開しているなど将来に繋がる貴重な機会となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安原有香, 渡邊貴一, 小野努, Y. Itab, C. A. Serra
2. 発表標題 重合誘起相分離による微粒子内部の微細構造制御
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる 研究先 の主たる 海外 共同 研究者	セラ クリstoff (Serra Christophe)	フランス国立科学研究センター・Precision Macromolecular Chemistry Group・Professor	
その 他の 研究 協力 者	渡邊 貴一 (Watanabe Takaichi) (60743979)	岡山大学・大学院自然科学研究科・助教 (15301)	