

令和 3 年 5 月 5 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15340

研究課題名（和文）マイクロ空間を利用した高分子イオン液体コロイド材料の創製と機能創発

研究課題名（英文）Preparation of poly(ionic liquids) colloidal materials using microfluidic technology

研究代表者

渡邊 貴一（Watanabe, Takaichi）

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：60743979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、マイクロ流体デバイスを用いた単分散なイオン液体液滴の乳化技術の構築とそれを鋳型として用いた高分子イオン液体イオンゲル微粒子・マイクロカプセルの作製を検討した。拡散溶媒を分散相に導入することで、単分散液滴生成を実現した。また、分散相に塩を添加し、水を外部から取り込むことで水滴を内包した高分子イオン液体ゲル微粒子を連続生成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子イオン液体(PIL)はイオン液体(IL)系モノマーを重合することで得られる常温で固体のILである。PILは高いイオン伝導性や二酸化炭素吸収能等を有する次世代の機能性材料であるが、原料であるILは粘性が高いため、成形体は主としてフィルムに限定される。本研究ではマイクロ流体技術と相分離現象制御により、PILを連続的に単分散ゲル微粒子やゲルカプセルなどに成形できる技術を開発した。本研究によって、フロープロセスが不得手とする高粘性流体の乳化に関する学術的知見が得られた。また開発したPILゲル微粒子・マイクロカプセルは、二酸化炭素吸収剤や高温環境下で使用できる新規ゲル材料などへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：We developed a continuous process to preparing monodisperse ionic liquid (IL) droplets, poly(ionic liquids) (PILs) particles and microcapsules by photopolymerization of the precursor droplets and subsequent phase separation. Introduction of diffusive solvent into dispersed phase allowed to emulsify viscous IL phase and form monodisperse IL droplets. In addition, addition of salt into IL droplets induced water uptake from the continuous phase, which lead to the formation of microcapsules with multi-layered structures.

研究分野：ソフトマター、マイクロ化学プロセス

キーワード：高分子イオン液体 マイクロ流体デバイス 乳化 高粘性流体 単分散 イオンゲル微粒子 液滴内相分離

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子イオン液体(PILs)は、難揮発性、高耐熱性を有するイオン液体(IL)系モノマーを重合することで得られる常温で固体のILである。PILはILと同様にイオン種を設計することで親水/疎水性の制御やイオン伝導性、二酸化炭素吸収能等を付与できる機能性物質として注目されている。これまで申請者も表面改質剤としてPILや二酸化炭素分離膜としてPILイオンゲルを開発してきた。しかし、IL溶液は粘性が高いため、成形体は主としてフィルムに限定される。世界的にもILやPILはまだ合成に関する研究が主流で、成形加工に関する研究は稀である。

近年、マイクロ流路を用いたフロープロセスによる材料創製が注目されている。マイクロ流路の設計や原料の送液方法を工夫することにより、マイクロ空間で様々な精密流動パターンを形成できる。さらに相変化を利用することで、流体を固体として連続的に取り出すことも可能なため、革新的な精密コロイド材料を創出できる。しかし、これまでマイクロ流路に適用してきた原料溶液は低粘性流体に限られており、高粘性流体をマイクロ流路に適応した事例は世界的にもほとんど例がない。特に、高粘性なILやPIL溶液については、その乳化の報告例が稀である。

マイクロ流路の構造や送液方法を工夫し、高粘性流体の流動挙動を制御することで単分散なIL液滴が調製できれば、熱や光などの重合による迅速な液固相転移を誘起することでPILコロイド材料の創製に繋げられる。さらに、申請者が開発したマイクロ流路内での液固相転移過程における流路長方向の *in situ* 観察や反応制御手法を駆使することで微粒子の構造を制御・設計できれば、その材料にILに特有の機能を効果的に付与でき、新奇な機能性材料を創出できる。そのため、本研究ではマイクロ流路を用いたILモノマー液滴の乳化とその重合・相分離挙動についての研究を深め、精密に構造制御されたPILコロイド材料の生産技術を開発する。

2. 研究の目的

本研究では①マイクロ流路内で高粘性流体(ILモノマーまたはPIL溶液)を乳化する技術を構築する。②流路内での迅速な液固相転移を解析・制御することでPIL微粒子材料を創製する。③PIL微粒子の構造制御に関わる因子を解明し、その構造を設計することでILの機能を創発する。この研究によってPILの高付加価値材料化が達成できるだけでなく、フロープロセスによる高粘性流体の精密コロイド材料化に関する重要な知見を得る。

3. 研究の方法

(1) Silica NPs/PILs ダブルネットワーク (DN) イオンゲル微粒子の調製

表1に基づき、分散相として調製したゲル前駆体溶液を、連続相として3 wt%のPolyvinyl alcohol (PVA) (重合度: 1000, けん化度: 86-90 mol%)水溶液を、マイクロ流体デバイスにそれぞれ送液した(図1)。分散相および連続相の送液速度を、それぞれ20 $\mu\text{m}/\text{min}$ および500 $\mu\text{m}/\text{min}$ とした。調製された分散相液滴が流路を流れる箇所において、365 nmの紫外光(1300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)を照射した。その後、多量の連続相中に生成物を回収し、再度同様の紫外光を照射した。得られた生成物を純水にて三回洗浄したのち、凍結乾燥機により乾燥させた。得られた生成物の表面および断面をSEMにより観察した。なお、生成物の断面は、生成物を樹脂前駆体に混合し、光硬化させ、得られた試験片を切断することにより作製した。画像解析により平均粒子径 d_{ave} を算出した。平均粒子径 d_{ave} およびその標準偏差 SD を用い、式1より変動係数 CV を算出した。

$$CV = \frac{SD}{d_{ave}} \times 100 \quad (1)$$

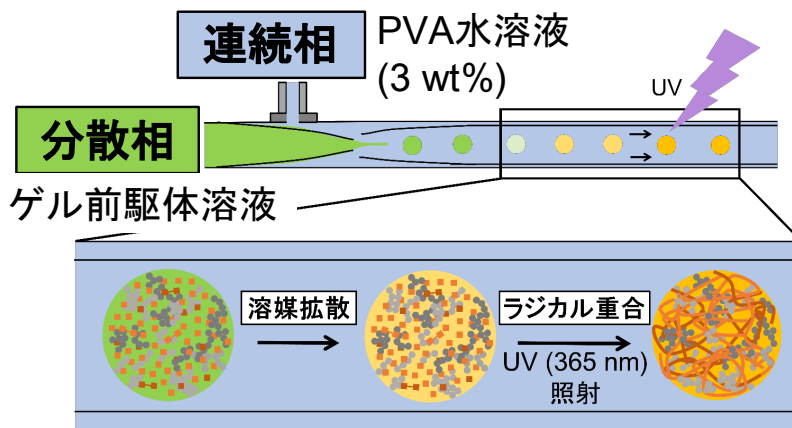


図1. Silica NPs/PILs ダブルネットワーク (DN) イオンゲル微粒子調製の概略図

表 1. Silica NPs/PILs DN イオンゲル微粒子調製時の分散相組成

モノマー	架橋剤	開始剤	IL	酢酸エチル	Silica NPs
[Evim][Tf ₂ N]	[(VIM) ₂ C ₄][Tf ₂ N] ₂	Darocur1173	[Bmim][Tf ₂ N]	(mL)	(g) ^{*4*5}
(g)	(g) ^{*1}	(mL) ^{*2}	(g) ^{*3}		
4.5	0.6	0.55	1.5	2.4	0.060

^{*1} 架橋剤濃度はモノマーに対して 6.6 mol% ^{*2} 開始剤濃度はモノマーに対して 32 mol% ^{*3} 最終的な微粒子内の IL 質量分率は 20 wt% ^{*4} Silica NPs は PIL ネットワークに対して 1.0 wt% ^{*5} Silica NPs の一次粒子径は 12 nm

(2) 塩誘起相分離を用いた多層エマルション調製プロセスの構築

油 ([C₄vim][Tf₂N]) に塩 (LiTf₂N) を所定の濃度 (9, 13, 17, 25, または 33 mol%) で溶解させた分散相と、水にポリビニルアルコール (PVA) を溶解させた連続相を調製した (図 2)。次に、マイクロ流体デバイスに各溶液を送液し、2 液の合流部で Oil-in-Water (O/W) エマルションを調製した。また、マイクロ流体デバイスへの流体の送液速度を変えることで、初期液滴径の異なる O/W エマルションを調製した (図 3)。得られたエマルションを光学顕微鏡で観察した。

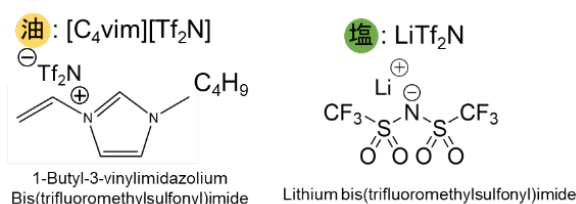


図 2. 使用した油と塩の化学構造

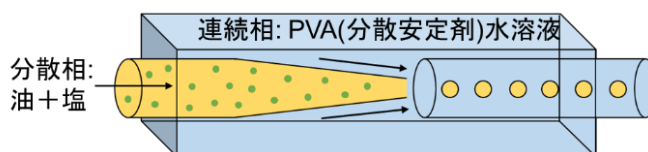


図 3. 多層エマルション調製に使用したマイクロ流路の概念図

4. 研究成果

(1) Silica NPs/PILs ダブルネットワーク (DN) イオンゲル微粒子の調製

申請者は PIL イオンゲルに Silica NPs を添加すると、イオンゲルの機械的強度が大幅に向上することを見いだした^[1]。本研究では、そのゲル組成を参考として、Silica NPs/PILs DN イオンゲル微粒子の作製を試みた。

マイクロ流体デバイスに高粘性なイオン液体分散相 (IL モノマー、光重合開始剤、架橋剤、Silica NPs を含む) を乳化すると、ジェット流を形成し、多分散な液滴が生成された。一方で、拡散溶媒 (酢酸エチル) を分散相に添加すると、単分散な液滴が連続的に生成された。この拡散溶媒は乳化直後に速やかに液滴から連続相に拡散するため、乳化後、すぐに目的とする IL モノマー液滴が得られることを確認した。続いて、流路内において乳化後の液滴に紫外線を照射すると、液滴内で重合が進行し、図 4 に示すように単分散な Silica NPs/PIL DN イオンゲル微粒子が得られた。含有する疎水性の IL は蒸気圧をほとんどもたないため、この SEM 観察は IL を含んだ状態でおこなわれた。ゲル微粒子の断面図より、内部構造が緻密であることがわかった。この PIL イオンゲル微粒子には溶媒として疎水性 IL を最大 50 wt% 含有できることを確認した。また、熱重量測定より、このゲル微粒子は高い耐熱性 (分解温度 400°C) を有することもわかった。

続いて分散相と連続相の流量を変更してエマルション調製を検討したところ、連続相流速の増加に伴って、得られるエマルション液滴径が減少する傾向が見られた。これより、通常のマイクロ流路を用いた液滴調製と同様に、送液流速を変えることによって単分散性を維持したまま、ゲル微粒子の直径を制御できることがわかった。以上より、マイクロ流路を用いた乳化において、溶媒拡散の機構を導入することによって、IL のような高粘性流体も乳化できることがわかった。さらに、それを鋳型とした *in situ* での光重合によって、単分散な PIL イオンゲル微粒子を調製できることもわかった。

(2) 塩誘起相分離を用いた多層エマルション調製プロセスの構築

分散相に塩を添加しない場合、前項と同様にシングルエマルション液滴が形成された。一方で、図 5 に示すように、分散相に添加する塩の濃度が増加するにつれて、形成されるエマルション液

滴の構造がダブル、トリプル、クアドラプル(4層)に変化した。塩濃度と1層目に対する j 層目液滴径の比 d_j / d_1 の関係を見ると、塩濃度の増加に伴い、高次層の直径が大きくなる傾向がみられた。これは、塩濃度が高くなるにつれて浸透圧が大きくなり、それを解消するためにエマルション液滴内に拡散する水の量が増えたことが原因である。

図6には4層エマルションが形成されるまでの経時変化を示す。時間が経過するにつれて j 層から $j+1$ 層目が発生する様子が観察された。この塩誘起相分離の特徴として、逐次的に液滴の中心に向かって層構造が形成されることが挙げられる。また、最終的に形成される多層構造は、液滴の初期組成で予測できることもわかった。さらに、この多層液滴を重合すると多層構造を有するマイクロカプセルが得られることも確認できた。この結果より、本研究によって単分散 PIL マイクロカプセルの製造プロセスを構築できた。しかし、エマルションの高次層は不安定であり、重合過程で消失することも多々観察された。再現性良く高次構造を有する PIL マイクロカプセルを得るために、今後、多層エマルションの安定性を向上する手法を構築する必要がある。

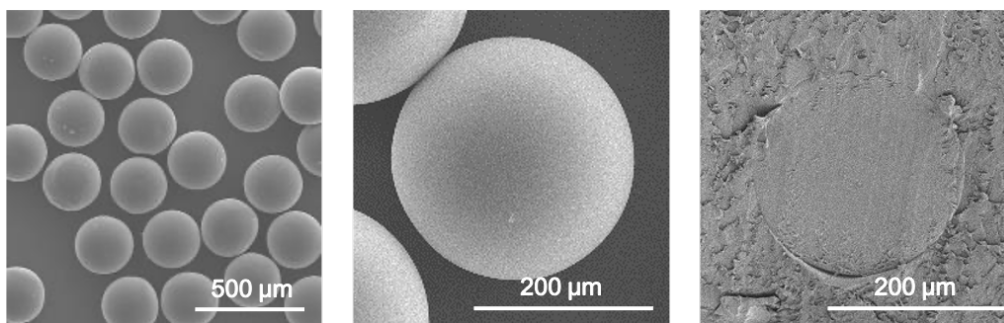


図4. Silica NPs/PILs DN イオンゲル微粒子の SEM 写真(左: 外観、中央: 表面、右: 断面)

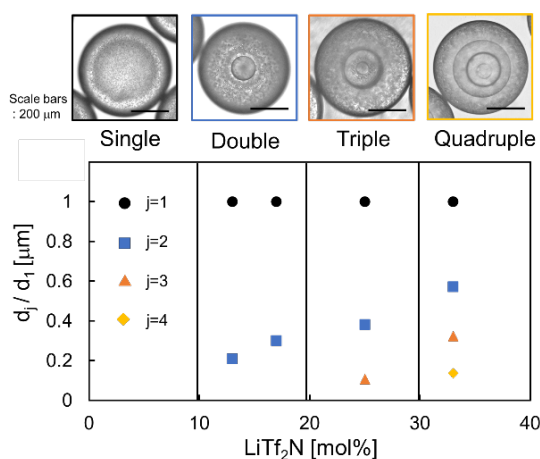


図5. 塩濃度が液滴構造に与える影響

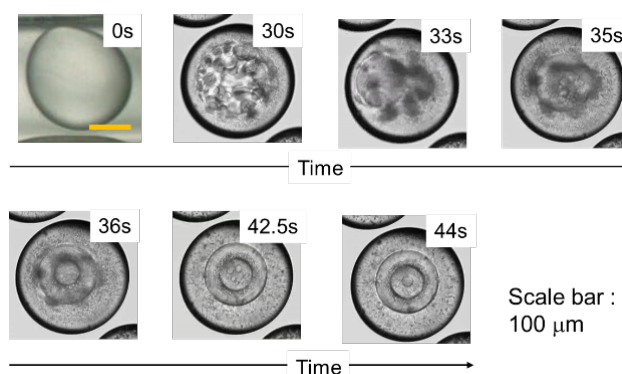


図6. 4層エマルション液滴の形成過程

参考文献

- [1] T. Watanabe *et al.*, *Soft Matter*, **16**, 1572-1581 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ruka Hirai, Tatsuki Hibino, Takaichi Watanabe, Takashi Teranishi, Tsutomu Ono	4. 巻 10
2. 論文標題 One-pot synthesis of poly(ionic liquid)s with 1,2,3-triazolium-based backbones via clickable ionic liquid monomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 37743-37748
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0RA07948K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ruka Hirai, Takaichi Watanabe, Tsutomu Ono	4. 巻 6
2. 論文標題 Design of Clickable Ionic Liquid Monomers to Enhance Ionic Conductivity for Main Chain 1,2,3-Triazolium-based Poly(ionic liquid)s	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS OMEGA	6. 最初と最後の頁 10030-10038
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.0c06173	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takaichi Watanabe, Ruri Takahashi, Tsutomu Ono	4. 巻 16
2. 論文標題 Preparation of tough, thermally stable, and water-resistant double-network ion gels consisting of silica nanoparticles/poly(ionic liquid)s through photopolymerisation of an ionic monomer and subsequent solvent removal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 1572 ~ 1581
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9sm02213a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 平井瑠夏, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 クリック反応を利用した主鎖型高分子イオン液体の合成および評価
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井瑠夏, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 クリック反応性モノマーを利用した主鎖型高分子イオン液体の作製および物性評価
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊貴一, 高橋るり, 小野努
2. 発表標題 高分子イオン液体イオンゲルの高強度化に関する設計指針の構築
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井瑠夏, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 クリック反応を利用した主鎖型高分子イオン液体および架橋体の開発
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊貴一
2. 発表標題 高分子イオン液体を用いた高強度イオンゲルの開発
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江笑北, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 セルロースナノファイバーの添加による高分子イオン液体ゲルの高強度化
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ruri Takahashi, Takaichi Watanabe, Tsutomu Ono
2. 発表標題 Preparation of double network ion gels with silica particles and poly (ionic liquid)s
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋るり, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 高分子イオン液体を用いたイオンゲルの作製とダブルネットワーク構造による高強度化
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平井瑠夏, 渡邊貴一, 小野努
2. 発表標題 クリック反応性モノマーを用いた架橋高分子イオン液体の合成および評価
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊貴一、高橋るり、小野努
2. 発表標題 高分子イオン液体イオンゲルの高強度化に関する設計指針の構築
3. 学会等名 化学工学会 第85年会
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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------