

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：32690

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410212

研究課題名(和文) 感温性機能ゲル粒子の創製と高機能マイクロリアクターへの応用

研究課題名(英文) Development of functional thermoresponsive gel composite and its application for highly functional microreactor

研究代表者

井田 旬一 (Ida, Junichi)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：20409783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：3種の有機、無機材料(感温性ゲル、酸化チタン・四酸化三鉄ナノ粒子)を複合化させ、その機能を協奏的に組み合わせる事で、高度に機能集積した材料の創製に成功し、更に高機能マイクロリアクターとしての応用可能性を示すことができた。光触媒ナノ粒子(酸化チタン)の水処理への応用において問題となるハンドリング性は、ゲル粒子に包括すること、また、同時に包括する四酸化三鉄の磁性を利用することで向上した。また、その結果生じる基質や生成物の拡散速度の低下は、四酸化三鉄のもう一つの特徴である誘導加温を利用した感温性ゲルの膨潤収縮(温度応答性ポンピング)によって改善可能であった。

研究成果の概要(英文)：Highly functionalized thermoresponsive composites in which two kinds of functional inorganic particles and thermoresponsive polymer work concertedly were prepared. In this study, poly(N-isopropylacrylamide) and calcium alginate were used as the thermoresponsive polymer and structure support polymer, respectively. TiO₂ and Fe₃O₄ were used as functional inorganic nanoparticles. The results showed that handling property of TiO₂ photocatalytic nanoparticles in water was improved by encapsulating those into gel particle and also by using magnetic property of co-existing Fe₃O₄. Although the encapsulation would result in lower apparent photocatalytic activity due to slow diffusion of substrate and products through gel network, it could be also improved by utilizing repeated shrinking-swelling movement (i.e., pumping movement) of the composite which was caused by inductive heating of Fe₃O₄.

研究分野：材料科学

キーワード：有機無機ハイブリッド材料 感温性高分子 光触媒 磁性粒子 マイクロリアクター 誘導加熱

1. 研究開始当初の背景

これまで PNIPAM、TiO₂、Fe₃O₄については、それぞれ基礎から応用まで多くの研究がなされているが、これらの材料を複合材料の素材として用いる研究としては、2種類を組み合わせた例が数多く報告されている。例えば、Chenらは、TiO₂粒子とPNIPAMを複合化する研究を行っており、Fe₃O₄粒子とPNIPAMの組み合わせは、ドラッグデリバリー分野で精力的に研究されている。しかしながらこれらの研究では、それぞれの材料だけでは得られない新たな特性を生み出してはいるが、使用している材料が2種類であり、その結果生み出される新たな特性も限定的であった。

そこで本研究では3種の材料を複合させ、その機能を協調的、そして協奏的に組み合わせる事で、より複雑で高度な機能を実現させることを考えた。

2. 研究の目的

本研究では、感温性ゲル粒子に機能性粒子として、光触媒能を持つ酸化チタン(TiO₂)および磁性を持つ四酸化三鉄(Fe₃O₄)のナノ粒子を複合化し、それらの機能を協調的、協奏的に用いる事で高度に機能集積した有機-無機複合材料(感温性機能ゲル粒子)を創製すること、またこの新規複合材料を高機能マイクロリアクターとして応用することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 感温性機能ゲル粒子の概念

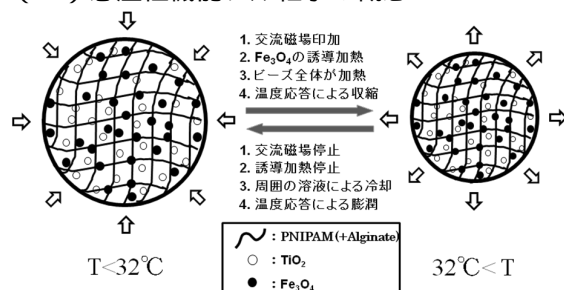


図1 感温性機能ゲル粒子の概念図と温度応答ポンピングによる強制拡散

図1に感温性機能ゲル粒子の概念図と、その協奏的機能としての温度応答ポンピングの概念図を示す。今回、本研究で使用した感温性ゲル(N-イソプロピルアクリルアミドポリマー(PNIPAM)とアルギン酸で構成)は、32 付近に体積相転移温度(VPTT)を持ち、この温度を境に膨潤収縮をするという性質を持つ。機能性無機ナノ粒子として、光触媒能を持つ酸化チタンナノ粒子(TiO₂)及び、磁性を持つ四酸化三鉄ナノ粒子(Fe₃O₄)を用いた。TiO₂は光照射により有機物を分解する特性から、水処理や空気洗浄への応用に期待されている環境材料である。また、Fe₃O₄は磁性を持つとともに、交流磁場を印加する際の磁気損失に伴って発熱する誘導加熱という性質を持つ。

これらの材料の複合化により得られる新たな特性は以下ようになる。まず第一にナノ粒子のハンドリング性向上：ナノ粒子はその比表面積の大きさから触媒として用いる際には高活性を示すが、ハンドリング性が悪いという欠点がある。例えば TiO₂ ナノ粒子は高い光触媒活性を示すが、これを水処理等に応用した場合、処理後の溶液からの分離が困難となる。この点をゲル粒子に包括することで改善可能である。また、Fe₃O₄の磁性もゲル粒子のハンドリング性の向上に貢献する。しかしながら、ゲルに包括することで、基質や生成物の拡散速度が低下し、これが見かけの活性を低下させると考えられる。この点を改善するために、Fe₃O₄ ナノ粒子の誘導加熱特性と PNIPAM の温度応答性を利用する。まず、TiO₂、Fe₃O₄ 粒子を複合化したゲル粒子に交流磁場を印加すると、Fe₃O₄ の誘導加熱によりゲル粒子が内部から加熱され、ゲル粒子の収縮が起こる。一方、この加熱方法では周囲の溶液自体は加熱されないため(局所加熱)、交流磁場の印加を止めるとゲル粒子が周囲の溶液によって冷却され、再び膨潤する。これを交互に行うことで、ゲル粒子を連続的に膨潤・収縮させ、それによる基質や反応物の強制的な拡散により反応速度を向上させる(温度応答ポンピングによる強制拡散)事が可能と考えられる。

本研究では、このように感温性ポリマーである PNIPAM に2種類の無機ナノ粒子を複合化させ、その機能を協調的、協奏的に用いる事で新規な材料を創製する。また、この新規材料を高機能な光触媒マイクロリアクターとして応用する。

(2) 感温性機能ゲル粒子の調製

PNIPAMをTris-HCl緩衝液(pH=8.6)に溶解させ、ヘキサンで洗浄した後、30分間窒素パージを行った。その後、架橋剤であるMBAAmと構造支持体のアルギン酸ナトリウム(AlgNa)を溶解させ、複合する粒子である、TiO₂或いはFe₃O₄を重量比1.0-4.0wt%で分散させた。これを高分子溶液とした。一方ゲル化溶液はAlgNaのゲル化剤である塩化カルシウム(CaCl₂)、重合開始剤(ペルオキソ二硫酸アンモニウム:APS)、反応促進剤(N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン:TEMED)をTris-HCl緩衝液(pH=8.6)に溶解させた。ビーズの調製は、高分子溶液を単ノズルから送液し、その液滴をゲル化溶液で受け止めることで行った。90分間の重合反応後、取出したビーズを洗浄し、冷蔵庫(4℃)で保存した。

(3) 感温性機能ビーズの温度応答特性評価
温度応答特性評価は、恒温槽を用いて溶液温度を25 から45 の範囲で変化させることで行った。各温度で30分間保持した後、実体顕微鏡を用いてビーズを撮影し、画像解析により粒子径を算出した。

(4) 交流磁場加熱実験

20℃において24時間以上水中で膨潤させたビーズを、容器ごと交流磁場印加用のコイル

ル内に設置し、200 A、356kHz の交流磁場を3 分間印加した。その後 60 分間室温(25℃)で放冷した。この操作を3 回繰り返した。この実験においても、(3)と同様の手法で体積の経時変化を求めた。

(5) 感温性機能ビーズの光触媒活性評価

光触媒能評価実験は、基質としてメチルオレンジ(MO)を用い、PNIPAM の下限臨界溶液温度である 32 より低温の 25 と、高温である 40 の条件下において、それぞれ TiO₂ 導入量を変化させたゲル粒子を用いて行った。

これ以降、TiO₂ ナノ粒子を含む PNIPAM-アルギン酸ゲル粒子を Ti-NIPAM-Alg 粒子、Fe₃O₄ ナノ粒子を含む PNIPAM-アルギン酸ゲル粒子を Fe-NIPAM-Alg 粒子、どちらも含むものを Ti/Fe-NIPAM-Alg 粒子、どちらも含まないものを NIPAM-Alg 粒子と表記する。

4. 研究成果

(1) 感温性機能ビーズの調製

感温性機能ビーズを実体顕微鏡により観察をした結果、TiO₂/Fe₃O₄ 粒子がビーズ全体に分散して複合していることが確認された。またビーズの粒子径は2.7-2.9mm で分布しており、TiO₂/Fe₃O₄ いずれの粒子を複合しても、ほぼ均一な粒子径を持つビーズを作製する事が出来た。

(2) 感温性機能ビーズの温度応答特性評価

感温性ゲル粒子に TiO₂ や Fe₃O₄ 粒子を入れる事で、ゲル粒子の温度応答性(膨潤・収縮率)がどの程度変化するかを検討するため、1-2wt%の濃度でそれぞれ TiO₂ や Fe₃O₄ 粒子を複合化した感温性ゲル粒子を調製し、温度変化に伴う各ゲル粒子の体積変化を測定した結果を図2に示す。無機粒子を複合化することでゲル粒子の温度応答性は若干であるが鈍化すること、その鈍化の割合は無機粒子濃度の増加と共に増加する事が分かった。これは粒子表面の電荷による反発で、ビーズの収縮が若干抑制されたためと考えられる。またその効果は TiO₂ の方が顕著である事が分かった。

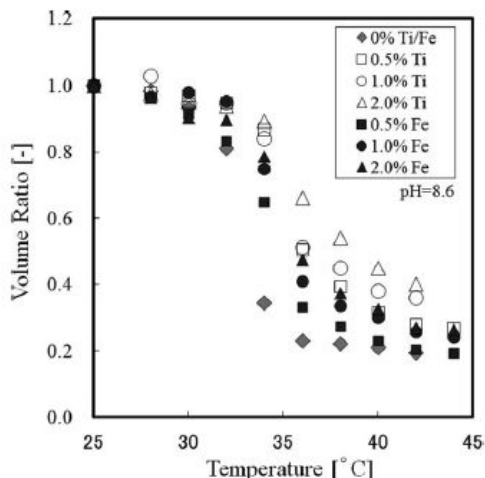


図2 無機ナノ粒子複合化による感温性機能ビーズの温度応答体積変化への影響

(3) 感温性機能ビーズの誘導加熱実験

Fe₃O₄ 粒子を複合化した感温性ゲル粒子にパルス的に交流磁場を印加した場合のゲルの体積変化を図3に示した。結果より、ゲル粒子の局所加熱が可能な事、またそれに付随してゲル粒子の体積変化(収縮)が起きる事が確認された。また、交流磁場を断続的に印加することにより、ゲル粒子の膨潤収縮が連続的に起こり、本研究で目指していた温度応答ポンピングが確認された。

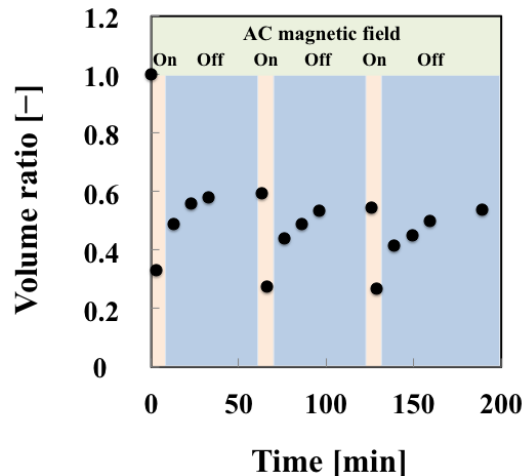


図3 交流磁場の断続的印可による Fe-NIPAM-Alg 粒子の繰り返し膨潤・収縮実験

(4) 感温性機能ビーズの光触媒反応評価

感温性ゲルに TiO₂ ナノ粒子を導入し、まず温度応答性ポンピングによる基質や生成物の強制拡散のない状態で光触媒活性を測定した結果を図4に示す。結果より、TiO₂ 導入量の影響については、予想通り、TiO₂ 量が増加するにつれて、見かけの光触媒活性が上がる事が分かった。一方、温度の影響については、低温の方が見かけの触媒活性が高い事が分かった。これは低温ではゲルが膨潤状態にあるため、基質や生成物の拡散が早く、この効果が温度上昇による反応速度増加の効果を上回ったためと考えられた。

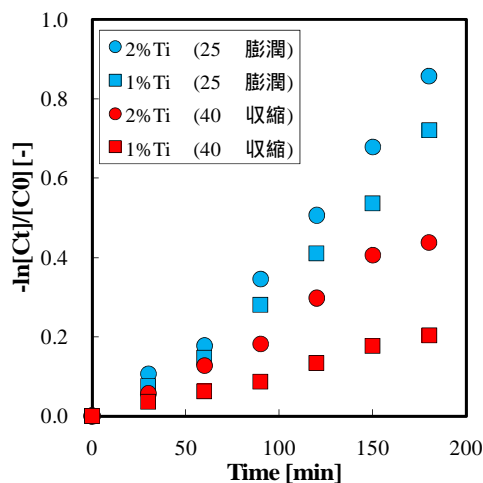


図4 Ti-NIPAM-Alg 粒子の光触媒活性評価

(5) シミュレーション

上記実験により得られた感温性ゲル粒子の温度応答体積変化や、TiO₂の光触媒実験の結果をもとにシミュレーションを行い、温度応答ポンピング有り、無しの両条件下で感温性機能ゲル粒子の光触媒能を比較検討した。結果を図5に示す。その結果、一定の条件下では温度応答ポンピング有りの方が高い光触媒能を示した。

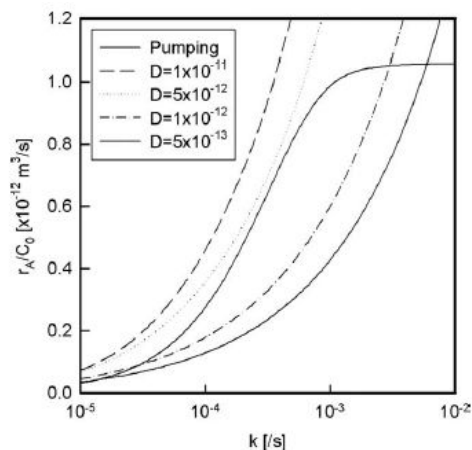


図5 温度応答ポンピング有無の光触媒反応速度への影響(実線がポンピング有り、破線がポンピングなし)

(6) 凍結乾燥法による改善

次に、この温度応答ポンピングの効果を更に向上させるため、ゲル粒子調製時に凍結乾燥を行なうことでゲル内に多孔質構造を形成することを試みた。結果を図6に示す。この結果、凍結乾燥を行なうことで、これまでの調製法と比較して、単位時間当たりの基質交換量を2倍程度にまで向上させることができ、簡便な方法で温度応答ポンピングの効果を改善させることができた。

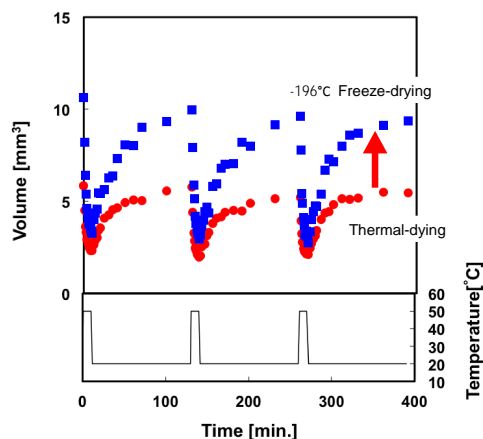


図6 凍結乾燥法による Fe-NIPAM-Alg 粒子の膨潤・収縮特性の改善効果

(7) まとめ

本研究では3種の有機、無機材料を複合化

させ、その機能を協調的、そして協奏的に組み合わせる事で、より高度に機能集積した材料の創製に成功し、更に高機能マイクロリアクターとしての応用可能性を示すことができた。このことから本研究の目的をほぼ達成できたといえる。本研究によって得られた成果は、他の高活性だがハンドリングの困難なナノ粒子の応用へ道を拓き、かつ、より高度な複合材料の発展に多大な寄与をするものと考えられる。

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)

Junichi Ida, Fumiko Matsushima, Ochi Masanori, Kiyohiko Funasho, Soshi Watanabe, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, "Preparation of Highly Functionalized Thermoresponsive Composites Containing TiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles", *Polymer Composites*, published on line (2015).

Masanori Ochi, Junichi Ida, Tatsushi Matsuyama and Hideo Yamamoto, "Effect of Synthesis Temperature on Characteristics of PNIPAM/Alginate IPN Hydrogel Beads", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 132, Issue 15, 41814 (2015).

Masanori Ochi, Junichi Ida, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto, "Preparation of Hydrogel Capsules with Thermoresponsive Interpenetrating Polymer Network Using Concentric Two-Fluid Nozzles", *Advanced Powder Technology*, 25 (2014) 604-608.

[学会発表](計6件)

Junichi Ida, Masanori Ochi, Ai Ishikawa, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto. Synthesis and Application of Thermoresponsive Composite. BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016. 2016年3月. Singapore.

Atsushi Matsumoto, Masanori Ochi, Junichi Ida, Tatsushi Matsuyama and Hideo Yamamoto. Preparation of Highly Functionalized Thermoresponsive Composites Containing TiO₂/Fe₃O₄ Nanoparticles. 2015 American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting (Poster session). 2015年11月. Salt Lake City (USA).

松本敦史, 越智正宣, 井田旬一, 松山達, 山本英夫. 感温性機能ビーズの調製とその特性評価. 粉体工学会 2015年度秋季

研究発表会 (ポスター). 2015 年 10 月. 大阪.

Junichi Ida, Masanori Ochi, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto. Effect of synthesis conditions on characteristics of PNIPAM/Alginate IPN hydrogel beads and capsules. BIT 's 1st Annual World Congress of Smart Materials-2015. 2015 年 3 月. Busan (Korea).

Junichi Ida, Kiyohiko Funasho, Atsushi Matsumoto, Fumiko Matsushima, Masanori Ochi, Tatsushi Matsuyama, Hideo Yamamoto. TiO_2/Fe_3O_4 nanoparticles embedded thermo responsive composite gel beads for water treatment. 2014 American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting (oral session). 2014 年 11 月. Atlanta, GA (USA).

Junichi Ida, Fumiko Matsushima, Kiyohiko Funasho, Masanori Ochi, Tatsushi Matsuyama, and Hideo Yamamoto. Preparation of Thermo Responsive Functional Composites by Embedding TiO_2/Fe_3O_4 Nanoparticles. The 7th World Congress on Particle Technology (WCPT7). 2014 年 4 月. Beijing (China).

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井田 旬一 (IDA, JUNICHI)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：20409783

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

松山 達 (MATSUYAMA, TATSUSHI)

創価大学・理工学部・教授

研究者番号：40247284