

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248049

研究課題名(和文) 高分子化したイオン液体に束縛された水分子数の可逆的な制御

研究課題名(英文) Reversible control of the number of water molecules bound on the polymerized ionic liquids

研究代表者

大野 弘幸 (Ohno, Hiroyuki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00176968

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,400,000円

研究成果の概要(和文)：水と下限臨界溶解温度(LCST)型の相転移を示すイオン液体を各種合成し、それらの重合後の物性と構成イオン液体種の間を明確にし、水とLCST型の相転移を示す高分子の作製と相転移温度の制御に成功した。架橋剤を適切に選択することで、わずかな温度で水を吸脱着するゲルの作成も行った。相転移に伴いゲルの物性を变化させる課題に挑戦し、海水と同程度の塩濃度にしたNaCl水溶液中でもLCST型の相転移を示すゲルも設計できた。さらに、Co()イオンなどの金属イオンを吸着し、純水のみを排出するゲルの作成にも成功した。本研究を通じて、様々な機能を付与できるイオン液体ゲルの作成指針を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to prepare ionic liquid based polyelectrolytes to show lower critical solution temperature (LCST)-type phase change in water. Relationship between such LCST type characteristics and structure of ionic liquids was studied. Throughout these basic studies, we have succeeded to prepare LCST-type polyelectrolytes and their gels. Such gels were found to reversibly absorb/desorb water driven by a small temperature change. This LCST type phase change of the gels was confirmed even in salt solutions like sea water. Adsorbed metal ions such as Co(II) ions were trapped in the gel and release of only water was found by a small temperature change. Basic knowledge on the design of functional ionic liquid gels has been established by this study.

研究分野：機能高分子

キーワード：イオン液体 相転移 水和水 高分子電解質

1. 研究開始当初の背景

これまで、我々は分子性液体とは異なる特徴を有するイオン液体を、新規な材料として展開するために精力的に研究してきた。その中で、適切な疎水性を持つイオン液体が、水と混合したときに加熱すると水と相分離し、冷却により均一溶解する、下限臨界溶解温度(LCST)型の相転移を示すことを見出し、この系について基礎研究を推進してきた。可逆的に水和状態を大きく変化させることも可能であることを世界に先駆けて明らかにしてきた。一連の研究からイオン液体の1イオンペアに7分子以上の水が強く相互作用(水和)し、しかも冷却すると結合水分子数が増大することを定量的に明らかにしてきた。このような特性はイオン液体に重合基を導入して高分子化しても同様に観察され、水中で可逆的に溶解/不溶化する高分子電解質を試作することができている。

2. 研究の目的

これまで集積してきたイオン液体に関する基礎知見を基に、適度な疎水性を有するイオン液体を重合して作成した高分子電解質の機能設計を行う。具体的には(1)温度などの外部刺激に応じて水和状態を大きく変えることのできる高分子電解質を作製する。(2)これらをゲル化して可逆的に水を吸・脱着するフィルムの作製を行う。さらに(3)海水から水をくみ上げ、温度差で水を放出するシステムの作製を目指すことを目的とした。

3. 研究の方法

LCST型の相転移を示すイオン液体の設計に関してはこれまでの研究で蓄積された方法論に従った。相転移温度は目視及び紫外可視分光光度計による濁度測定から決定した。イオン液体、ゲルの基礎物性は粘度測定、熱分析、核磁気共鳴、ラマン分光法などを用いて解析した。ゲルの物性解析は透過型電子顕微鏡、動的光散乱測定などを用いて研究を進めた。

4. 研究成果

イオン液体を重合し高分子化するには、イオン液体の構成イオンであるカチオン又はアニオンにビニル基を導入し、重合性のイオン液体を利用するのが最も簡便な方法である。我々はビニル基を導入した種々のイオン液体がLCST型の相転移を示すことをまず確認した。その結果、適切に親疎水性のバランスを整えれば、カチオン、アニオンどちらにビニル基を導入してもLCST型の相転移を示すことを明らかにした。その中で、構成イオンの適度な疎水性から、水中、室温付近で相転移を示すことが期待されるホスフォニウムカチオンを有するイオン液体に関して検討を進めた。アルキル鎖長の異なるビニルベンゼンテトラ-n-アルキルホスフォニウムクロライド[P_{nmVB}]Cl(n=4,5,6)を作成した。

n=4のイオン液体は親水性を示し、n=5はLCSTを示し、n=6は疎水性であった。このように、アルキル鎖長をわずかに変えるだけで親疎水バランスを変え、相転移を制御できるという知見は機能イオン液体の設計指針として重要である。[P_{555VB}]Clの重合後、含水率を変化させて水とのLCST挙動を観察すると、含水率90wt%の時に10°C付近でLCST型の相転移を示した。次に純水の代わりに600mMのNaCl水溶液を用いて同様の実験を行ったところ、相転移温度は低温側へシフトした(図1)。これは塩を添加することで塩析効果が発現し、相転移温度が変化したものと考察された。

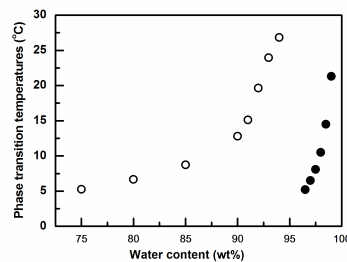


図1 相挙動に及ぼす NaCl 添加量の影響。
○: 純水中、●: 600mM NaCl 水溶液中

モノマー及びホモポリマー状態でLCSTを示した[P_{555VB}]Clを重合、架橋することでゲル化した。得られたゲルの特性は架橋剤の種類と濃度に大きく依存していた。最適な条件を決定し、ゲルを作成したところ、未重合のイオン液体と同様に温度に大きく依存してLCST型の相転移を示した。さらにNaCl水溶液中で実験を行い、転移挙動を比較したところ、NaCl濃度によらず、LCST型の相転移を示したが、応答はNaCl塩濃度に依存していた。この系でもNaCl濃度を上昇させると、塩析効果により相転移温度は低温側にシフトしたため、出発モノマーとなるイオン液体の純水中でのLCST型の相転移温度は通常より高めのものであったと結論された。さらに塩濃度を上昇させて海水と同程度である600mMにしてもLCST型の相転移を発現させることができた。また、モノマーで親水性を示したイオン液体と疎水性を示したイオン液体を適切な割合で混合して重合することや、重合後LCSTを示さない高分子電解質を適切な割合で混合するだけで、簡便にLCST型の相転移を示す高分子電解質を得ることもできた。これらの知見は、精緻にモノマー構造を設計して相転移温度を制御する代わりに、ホモポリマーの単純混合、あるいはコポリマーの利用で同様な効果を発現できるという極めて重要な成果である。

さらに、常温付近で海水と同程度濃度のNaCl水溶液中でも温度応答するゲルを得ることを目的として実験を行った。[P_{555VB}]Cl単独ポリマーでは室温付近での相転移は観

測されなかったため、より親水性の [P₄₄₄VB] Cl と [P₅₅₅VB] Cl を架橋剤存在下で共重合してゲルを作成した。[P₄₄₄VB]Cl と [P₅₅₅VB]Cl の混合割合を変えてゲルを作成したところ、[P₄₄₄VB]Cl : [P₅₅₅VB]Cl = 3:7 の条件で作成した高分子の親疎水性の割合が最適であったと考えられ、20°C 付近で相転移を示すゲルを製作できた (図 2)。

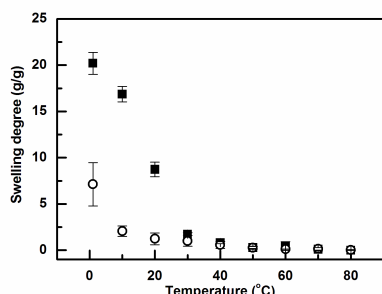


図 2 イオン液体由来高分子電解質ゲルの膨潤度と温度との関係。

○ : [P₅₅₅VB]Cl ゲル、 □ : [P₄₄₄VB]Cl : [P₅₅₅VB]Cl = 3:7 の混合物ゲル

これらのゲルでは可逆的な水の吸脱着は行えたものの、繰り返しの膨潤・収縮に対し、耐久性には乏しかった。そこで、繰り返し使用に耐えるゲルを作成するために、重合開始剤や架橋剤の探索と評価を行った。その結果、様々な系の試作と評価を経て、親水性の重合開始剤を用いることと、鎖長のより長い架橋剤を用いることでゲルの耐久性が向上することを見出した。

次いで、ゲルの相転移挙動及び水の吸脱着に影響を及ぼす塩析の効果を精査するために他の各種有機、無機イオンを用いて実験を行った。これらの塩水溶液にゲルを浸漬したところ、実験を行った全ての系で LCST 型の相転移を示した。特に有機アニオンを用いた系の膨潤度が高く、自重の 7 倍量の水を可逆的に吸脱着することができた。

同様に重金属イオンがゲルの相転移温度、水の吸脱着挙動に及ぼす影響を解析するため、配位能を持つカチオン性、アニオン性のゲルを作成し、重金属の吸着能を評価した。その結果、アニオン性高分子であるポリビニル 3-スルホプロピルメタクリレートトリブチルペンチルホスフォニウム及びポリビニル 3-スルホプロピルメタクリレートトリブチルオクチルホスフォニウムが Co()イオンを特異的に吸着した。さらに、温度応答性も示し、ゲルを昇温させると、Co()イオンはゲルに吸着されたまま、純水のみを排出し



図 3 Co()イオンを特異的に吸着したゲル(左)。昇温して水のみを排出したゲル(右)。

た(図 3)。しかしながら多種のイオンが共存する環境では、ゲルを構成する高分子電解質の対イオンとの交換反応が危惧され、結果的に LCST 型の相転移を示さないゲルになってしまうことが考えられた。

そこで、緩衝溶液や多種のイオンが共存する環境でも、望まないイオン交換を抑制するためにカチオンとアニオンとが共有結合で

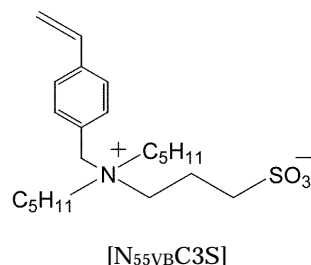


図 4 Zwitterion 型イオン液体モノマー

結ばれている Zwitterion(ZI)型のイオン液体(図 4)を設計し、ゲルの作成を行った。まず、適切に親疎水性を制御した ZI モノマーを作成したところ、LCST のみならず、興味深いことに上限臨界溶解温度(UCST)型の相転移に由来した温度応答性も示した。これらを重合してゲル化したところ、転移温度はシフトするものの温度応答性は維持しており、しかも LCST 型の相転移に由来した、昇温による水の脱着を確認できた。このゲルを 600mM の NaCl 水溶液に浸漬させたところ、NaCl 水溶液中では相転移挙動が緩慢になったものの、イオンペアが固定されているために、温度応答性は維持されていたことが確認された。しかし、塩濃度の増加に伴い塩溶効果により相転移温度が高温側にシフトしたため、特定塩濃度の環境下での相転移温度の適切な設定には、さらなる親疎水性のバランスを考慮する必要が認められた。

このように、わずかな温度にตอบสนองして大きく相状態を変化させるイオン液体/水混合系を高分子ゲル化し、それらの機能を温度により可逆的に制御できることを示し、機能イオン液体ゲルの設計指針を確立することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件、**全て査読あり**)

1. “Rheopectic gel formation of temperature and shear stress responsive ionic liquid/water mixtures” Y. Fukaya, T. Nakano, and H. Ohno, *Australian J. Chem.*, **70**, 74-78 (2017) DOI: 10.1071/CH16228
2. “Design and control of LCST behaviour of zwitterion/aqueous Brønsted acid mixtures” Y. Mieno, Y. Kohno, S. Saita, and H. Ohno, *Chemistry - A European J.*, **22**, 12262-12265 (2016). DOI: 10.1002/chem.201683561
3. “Thermoresponsive poly(ionic liquids) in aqueous salt solutions: The salting-out

- effect on their phase behaviors and water absorption/desorption properties” A. Okafuji, Y. Kohno, and H. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1130-1134 (2016). DOI: 10.1002/marc.201500752
4. “A Thermoresponsive poly(ionic liquid) membrane enables concentration of proteins from aqueous media” Y. Kohno, D.L. Gin, R.D. Noble, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **52**, 7497-7500 (2016) DOI: 10.1039/C6CC02703B
 5. “Is seven a minimum number of water molecules per ion pair for assured biological activity in ionic liquid/water mixtures?” H. Ohno, K. Fujita, and Y. Kohno, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 14454-14460 (2015). DOI: 10.1039/C5CP00768B
 6. “Reversible water uptake/release by thermoresponsive polyelectrolyte hydrogels derived from ionic liquids” Y. Deguchi, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **51**, 9287-9290 (2015). DOI: 10.1039/C5CC02189H
 7. “A fine tuning of LCST-type phase transition of poly(ionic liquid)s in water” Y. Deguchi, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **44**, 238-240 (2015). DOI : 10.1246/cl.141016
 8. “Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids” Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, and H. Ohno, *Polym. Chem.*, **6**, 2163-2178 (2015). DOI: 10.1039/C4PY01665C
 9. “Ammonium based zwitterions showing both LCST- and UCST-type phase transition with water in a very narrow temperature range” S. Saita, Y. Mieno, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **50**, 15450-15452 (2014). DOI: 10.1039/C4CC06210H
- 〔学会発表〕(計 13 件)
1. 温度応答性イオン液体由来ハイドロゲルのタンパク質吸着挙動の評価 (1E7-12) 濱健一郎、岡藤亮佳、大野弘幸、2017年3月16日、日本化学会第97春季年会、慶應義塾大学 日吉キャンパス、神奈川県・横浜市
 2. Phase behavior of polyampholytes derived from ionic liquids showing LCST-type phase change in water (16P-G4-124b), Akiyoshi Okafuji, Yuki Kohno and Hiroyuki Ohno, 2016年12月16日、The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016), 福岡国際会議場、福岡、福岡市
 3. イオン液体由来ハイドロゲルの LCST 型相転移挙動に及ぼす塩濃度の効果 (P032) 岡藤亮佳、河野雄樹、大野弘幸、2016年10月25日、第7回イオン液体討論会、金沢市文化ホール 石川県・金沢市
 4. Development of ionic liquids that show LCST-type phase transition with water, H. Ohno and Y. Kohno, 2016年8月15日、Gordon Research Conference, Ionic Liquids for Future Technologies, Newry, ME, USA.
 5. 温度応答性ホスホニウム型イオン液体由来高分子電解質ゲルによる重金属イオンの抽出 (2Pc079) 大隈崇裕、岡藤亮佳、河野雄樹、大野弘幸、2016年5月26日、第65回高分子学会年次大会、神戸国際会議場・展示場 兵庫県・神戸市
 6. Control of temperature-driven phase change of ionic liquid/water mixtures (SCTY 370) H. Ohno, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015年12月19日 Honolulu, Hawaii, USA.
 7. 温度により可逆的に相状態を制御できる zwitterion/水二相系の設計 (P023) 三重野裕貴、大野弘幸、第6回イオン液体討論会 2015年10月26日 同志社大学今出川キャンパス 京都府・京都市 (最優秀ポスター賞)
 8. Polymerized ionic liquids: From ion conductive materials to water pump (POLY 226) H. Ohno, 250th ACS National Meeting, 2015年8月18日, Westin Boston Waterfront Hotel, Boston, USA. (招待講演)
 9. Some unique properties of ionic liquid/water mixtures, H. Ohno, Royal Society of Chemistry, Molten Salt Discussion Group, Summer Research Meeting 2015, 2015年8月3日, University of Cambridge, UK. (招待講演)
 10. 水と混合後LCST型とUCST型の相転移を示すzwitterionの設計 (1P23) 三重野裕貴、税田祥平、大野弘幸 2014年10月28日 第5回イオン液体討論会 横浜シンポジア 神奈川県・横浜市
 11. Functionalisation of ionic liquids realized by the control of hydrophobicity/hydrophilicity balance (P6) H. Ohno, 2014年10月1日 4th Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes (APCIL) & 6th Australasian Symposium on Ionic Liquids (ASIL), Sydney, Australia 2014 (Plenary Lecture)
 12. LCST型相転移を示すイオン液体由来高分子ハイドロゲルの設計 (1Pb052) 出口由希、大野弘幸、2014年9月24日 第63回高分子討論会 長崎大学 長崎県・長崎市
 13. Design and control of ionic liquid/water mixtures showing LCST-type phase transition (O02.5) S. Saita and H. Ohno, 2014年6月30日 2nd International

Conference on Ionic Liquids in Separation
and Purification Technology (ILSEPT)
Toronto, Canada

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

研究室ホームページ
<http://web.tuat.ac.jp/~ohno/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大野 弘幸 (OHNO, Hiroyuki)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：00176968

(2) 研究分担者

無し

研究者番号：

(3) 連携研究者

無し

研究者番号：

(4) 研究協力者

無し