

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年3月20日現在

ソフトマテリアルの自律性を支配するイオン液体の役割

Role of Liquid for Controlling Autonomy of Soft
Materials Containing Ionic Liquids

課題番号：15H05758

渡邊 正義 (Watanabe Masayoshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授



研究の概要 高分子ゲル・コロイドなどのソフトマテリアルは、その構成成分のほとんどが液体である場合が多い。このことが物質内の大きな内部自由度を生み、外部刺激の微細な変化に
応答して的確に機能するスマートマテリアルとしての期待も大きい。本研究では、これらソフトマテリアルの自律性は液体の構造形成性にその根源があるとの視点から、液体としてイオン液体を選択し、自律性に及ぼす液体の構造形成性・階層性の影響を明らかにする。

研究分野：有機材料化学

キーワード：ゲル・イオン液体・ソフトマテリアル・自律性・自己集合

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、イオン液体の輸送特性やイオン性の基礎研究を進めると同時に、イオン液体を網目状高分子に閉じ込めた広い温度範囲、開放系での利用も可能な新しい高分子ゲル：「イオンゲル」を提案し、世界中から大きな注目を集めた。さらに、イオン液体にプロトン伝導性、 Li^+ 伝導性、電子輸送性など機能の創り込みを行うことで種々の新しい機能性イオン液体を創製してきた。このような高分子とイオン液体の相溶系の研究から発展して、イオン液体中で上限臨界溶液温度(UCST)型さらに下限臨界溶液温度(LCST)型相分離を示す高分子を世界で初めて発見し、イオン液体中で高分子ゲルの体積相転移も初めて報告した。この研究をイオン液体中のブロック共重合体の自己集合にまで発展させ、イオン液体を溶媒とするソフトマテリアルに関する基盤を構築しつつあった。その結果、これらソフトマテリアルの自律性（構造形成・揺ぎ・転移）は液体の構造形成性にその根源があるとの本研究の視点に到達するに至った。

2. 研究の目的

これまでのソフトマテリアル研究は、概して高分子などの分散質に視点が集中していて、主構成成分である液体の構造、あるいは高分子に誘起される液体構造変化に着目した研究は少ない。これらソフトマテリアルの自律的な構造形成・揺ぎ・転移（これらを総称して自律性と呼ぶ）は液体の構造形成性にその根源があるとの視点が本研究の原点で

ある。具体的には、構造形成性液体としてイオン液体を選択し、これを用いたソフトマテリアルの自律性に及ぼす液体の構造形成性・階層性の影響を明らかにすることを目的とした。本研究の遂行により、イオン液体を溶媒に用いたソフトマテリアルという新しい物質系の基礎が確立され応用の萌芽が生まれると期待される。

3. 研究の方法

イオン液体を用いたソフトマテリアルの自律性を、構成液体の構造形成性に相関づけようとする研究は未踏領域であり、研究代表者が世界に先駆けて実施する研究である。具体的には以下の項目を検討、精査し、知見を集積する。

- (1) 高分子のイオン液体中への溶解現象の理解
- (2) 温度によるソフトマテリアルの自律性発現
- (3) 光によるソフトマテリアルの自律性発現
- (4) 化学反応によるソフトマテリアルの自律性発現

これらの基礎研究を踏まえ、イオン液体を用いた新しいソフトマテリアルを提示する。

4. これまでの成果

- (1) 高分子の溶解現象の理解

カチオンまたはアニオンと高分子の相互作用にイオン間相互作用が競合する点が、分子性溶媒に見られないイオン液体の溶解現象

の特徴であるが、さらに、溶解に伴うギブズエネルギー変化が一般に極めて小さいこと、そのため、高分子構造あるいはイオン液体構造の些少な変化によって著しく溶解性が変化することを見出した (図1)。

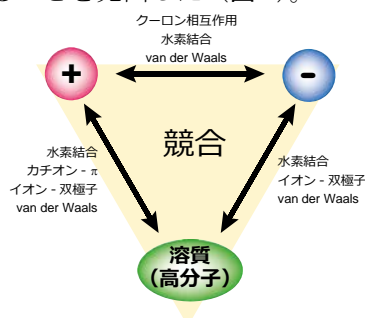


図1 溶質 (高分子) のイオン液体中への溶解現象の特徴。

(2) 温度によるソフトマテリアルの自律性発現

LCSTの異なる2つのセグメントを末端に有するABC型トリブロック共重合体の階層的自己集合構造について詳細に検討した。イオン液体中の濃厚溶液では、温度上昇に伴い、まずAセグメントが凝集して、ジャミングミセル状態、さらに温度を上げるとCセグメントが凝集してゲル化するという階層的ゾル・ゲル転移を起こすことを見出した。

(3) 光によるソフトマテリアルの自律性発現

イオン液体中の高分子の相分離温度が微小な熱力学パラメータにより支配されていることを利用し、フォトクロミック化合物を共重合したセグメントを一成分とするABA型ブロック共重合体を用い、光誘起ミセル形成・崩壊、さらには光誘起ゾル・ゲル転移を実証した。さらにこの現象を利用して、光治癒材料が構築できることを提案した (図2)。さらにフォトクロミック基を高分子ではなくイオン液体に導入した系でも同様な現象を見出し、注目を集めている。

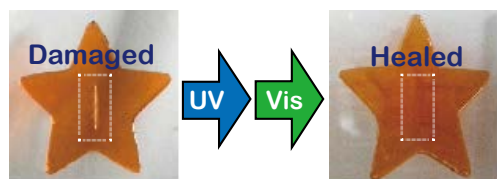


図2 アゾベンゼン含有 ABA 型ブロック共重合体を用いたイオンゲルの光治癒効果。

(4) 化学反応によるソフトマテリアルの自律性発現

$\text{Ru}(\text{bpy})_3$ を側鎖に持つ自励振動高分子がプロトン性イオン液体をプロトンソースとする穏和なBelousov-Zhabotinsky反応条件下で自律的なコイル-グロビュール転移を周期的に繰り返すことを初めて見出した。

(5) 新しいソフトマテリアルの提示

以上のような基礎研究に基づき、イオン液

体と高分子を用いたソフトマテリアルの生成と物性の詳細を理解し、さらにこれを用いたアクチュエータ、固体電解質、 CO_2 分離膜、自励振動材料等を提示 (図3) することができて来ている。

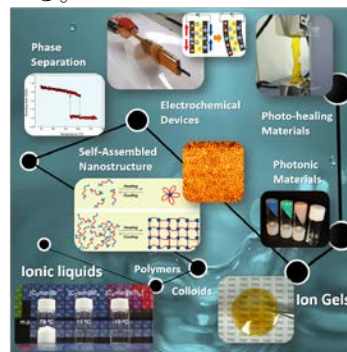


図3 イオン液体と高分子を用いた新しいソフトマテリアルの提示。

5. 今後の計画

本研究後半も、イオン液体を用いたソフトマテリアルの自律性を、構成液体の構造形成性に相関づけようとする研究を進める。その結果、イオン液体を溶媒に用いた新しいソフトマテリアルという新しい物質・材料系が提案できると予想する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

・ C. Wang, K. Hashimoto, R. Tamate, H. Kokubo, M. Watanabe, Controlled Sol-Gel Transitions of a Thermoresponsive Polymer in a Photoswitchable Azobenzene Ionic Liquid as a Molecular Trigger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 227-230 (2018).

・ T. Ueki, K. Matsukawa, T. Masuda, R. Yoshida, Protic Ionic Liquids for the Belousov-Zhabotinsky Reaction: Aspects of the BZ Reaction in Protic Ionic Liquids and Its Use for the Autonomous Coil-Globule Oscillation of a Linear Polymer, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 4592-4599 (2017).

・ Y. Kitazawa, T. Ueki, L.D. McIntosh, S. Tamura, K. Niitsuma, S. Imaizumi, T.P. Lodge, M. Watanabe, Hierarchical sol-gel transition induced by thermo-sensitive self-assembly of an ABC triblock polymer in an ionic liquid, *Macromolecules*, **49**, 1414-1423 (2016).

・ その他発表論文多数

・ 電気化学会 学会賞 (武井賞) (2016.3.30)

・ The Electrochemical Society, Max Bredig Award in Molten Salt and Ionic Liquid Chemistry (2016.10.6)

・ 文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門 (2017.4.19)

ホームページ等

<http://mwatalab.xsrv.jp/>