

イオン液体中の超高分子量ポリマーの絡み合いによって形成される高分子ゲル

玉手亮多^{*,**}

Polymer Gels from Physical Entanglements of Ultrahigh-Molecular Weight Polymers in Ionic Liquids

by

Ryota TAMATE^{*,**}

Key words: Ionic liquid, Ultrahigh-molecular weight, Polymer gel, Ion gel, Self-healing

1 緒 言

さきがけ「ナノ力学」領域において、筆者は100万を超えるような非常に長い分子量の高分子(ここでは超高分子量ポリマーと呼称する)の新しい機能開拓およびナノスケールからの機能発現メカニズムの解明を目的としている。

本稿では、本研究課題の発端となったイオン液体と呼ばれるユニークな溶媒と超高分子量ポリマーの絡み合いからなる高分子ゲルの合成手法・力学物性に関する詳細を含め、現在までに実施してきた検討内容に関して簡単に紹介し、今後目指すナノ力学に関して述べる。

1.1 イオン液体

イオン液体は、広義には100 °C以下に融点を示す、カチオンとアニオンのみから構成される常温溶融塩と定義される。イオン液体は水・有機溶媒などの分子性液体にない特異な性質を示し、基礎・応用両面において活発な研究が行われてきた。イオン液体はカチオン・アニオン構造から、プロトン性イオン液体、非プロトン性イオン液体、無機系イオン液体、溶媒和イオン液体といったいくつかのカテゴリに分類できる(図1)。プロトン性イオン液体は主にカチオン構造に活性プロトンを持ち、ブレンステッド酸・塩基の中和反応により合成できる。非プロトン性イオン液体は活性プロトンを持たず、典型的にはルイス酸性およびルイス塩基性の低いカチオンとアニオンから構成

される。無機系イオン液体は無機カチオン・アニオンで構成され、無機塩の共晶を利用したイオン液体などが知られている。また塩とそのカチオンまたはアニオンに強く配位する配位子からなる常温液体が溶媒和イオン液体として提唱されている。

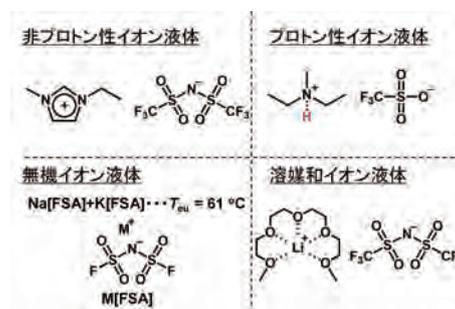


図1 イオン液体の分類。T_m: 融点, T_g: ガラス転移温度, T_{eu}: 共晶温度。

無数のカチオンとアニオンの組合せによって様々な特性を持ったイオン液体を作り出すことができるため、イオン液体は「デザイナーズソルベント」とも呼ばれる(図2)。イオン液体はその構造の多彩さ、分子性液体にない特異な性質から、様々な方面への応用が期待されている。特にイオン液体の示す不揮発性・不燃性および高いイオン伝導性に着目した、リチウム二次電池、燃料電池、電気二重層トランジスタなどの電気化学デバイスの電

+ 原稿受理 令和6年2月9日 Received Feb. 9, 2024 ©2024 The Society of Materials Science, Japan

* 国立研究開発法人物質・材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現, Research Center for Macromolecules & Biomaterials, National Institute for Materials Science, Sengen, Tsukuba, 305-0047

** JSTさきがけ 〒606-8301 川口市本町, PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), Honcho, Kawaguchi, 332-0012

解質への適用は最も盛んに研究されている²⁾。

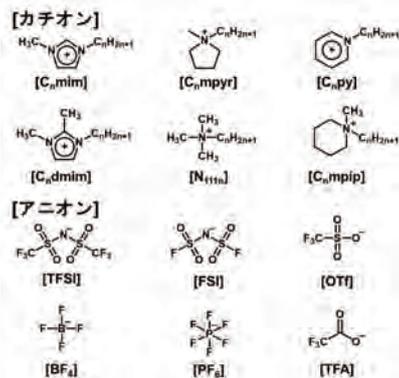


図2 非プロトン性イオン液体を構成するカチオン・アニオンの例

1.2 イオンゲル

デバイス応用を考えたとき、液体の漏出の抑制・力学的強度といった観点からイオン液体の固体薄膜化が望まれる。イオン液体を溶媒として含有する擬固体(ゲル)はイオンゲルと呼ばれ、イオン液体中での化学架橋や無機粒子の物理凝集など、様々な手法を用いたイオンゲルが提案されてきた³⁾。渡邊らは、イオン液体中でのビニルモノマーの *in situ* ラジカル重合により、化学架橋されたイオンゲルを初めて報告した⁴⁾。一方、Lodge らはイオン液体中におけるブロック共重合体の自己集合を利用することで、物理架橋されたイオンゲルを創製した⁵⁾。また、高分子材料を用いたイオンゲルのみならず、イオン液体中でのシリカ粒子の物理凝集を利用したイオンゲルなど、無機材料を用いたイオンゲルもこれまでに報告されている⁶⁾。

近年では、デジタル・AI 社会の到来により、ウェアラブル/ストレッチャブルな電気化学デバイスへの注目が、特に健康・医療の世界で高まっている。一般に高い液相の質量分率のためにゲル材料は機械的強度が低いという欠点を持つ。イオンゲルにおいても、電気化学特性を維持しながら機械的強度を向上させることは、ウェアラブル/ストレッチャブルデバイスへの応用を考えた際の大きな課題である。ゲル材料の機械的特性を向上するために、これまでに多くの戦略が提案されてきた。特に近年の超分子化学や動的共有結合化学などの発展に立脚した、可逆な架橋点の導入による高強度性の発現や自己修復性の発現が活発に研究されてきた^{7), 8)}。筆者らも、イオン液体中の水素結合とブロック共重合体のナノ相分離構造を利用した、

力学強度と自己修復性のある程度両立できる機能性イオンゲルを報告している(図3)^{9), 10)}。

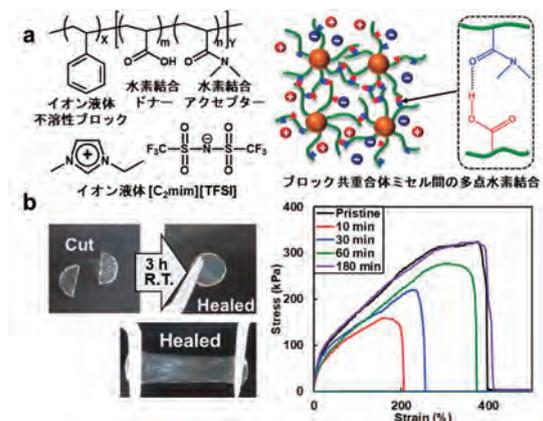


図3 (a)ブロック共重合体ミセル間の多点水素結合により形成されるイオンゲルの化学構造および模式図。(b)イオンゲルの自己修復挙動。文献9よりWiley から許可を得て転載。

2. 超高分子量イオンゲル

2.1 イオン液体中の *in situ* 重合から形成される超高分子量ゲル

超分子結合や動的共有結合などの非共有結合点の導入という化学的なアプローチによる高分子材料の機能化が活発に研究される一方で、高分子のトポロジカルな構造の制御を利用した、物理的なアプローチによる高分子ゲルの高強度化にも注目が集まっている。代表的な例として、スライドリングゲルはポリロタキサンの環状分子を共有結合で繋ぐことで、高分子ネットワークの架橋点となる環状分子が伸長時にスライドして応力集中を抑制し、高い力学強度を示す¹¹⁾。また、ゲル中における高分子間の絡み合い密度を化学架橋点密度に対して大きく増加することで、豊富な物理的絡み合いにより高強度なハイドロゲルが創製できることが報告されている¹²⁾。

最近我々は、物理的なアプローチによる新しい自己修復イオンゲルとして、イオン液体中の *in situ* 重合を利用した、超高分子量ポリマーの物理的な絡み合いのみで形成される自己修復イオンゲルを報告した¹³⁾。ゲル創製の重要な点として、イオン液体中で非常に低い開始剤濃度でメタクリレートモノマーのラジカル重合を実施すると、100%に近いモノマー転化率(モノマーが最終物質のポリマーの重合に使用された割合)で超高分子量ポリマーが生成することを見出した。イオン液体中のビニル

モノマーのラジカル重合において、通常の有機溶媒と比べて分子量が大きくなるのが以前から知られていたものの¹⁴⁾、イオン液体を溶媒とするラジカル重合はこれまで大きな注目を集めていなかった。我々は、重合溶液において開始剤濃度を極端に小さくした場合、イオン液体中ではモノマー転化率が減少せず超高分子量ポリマーがワンポットで得られることを明らかにした。図4に代表的な非プロトン性イオン液体である[C₂mim][TFSI]およびトルエン中の methyl methacrylate (MMA)のラジカル重合における、熱開始剤 2, 2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)濃度と生成した poly(methyl methacrylate) (PMMA)の分子量・モノマー転化率の関係を示す。トルエン中では開始剤濃度を下げるにしたがってモノマー転化率が大きく低下し、得られる高分子の分子量も10万程度にとどまる。一方、[C₂mim][TFSI]中では開始剤濃度を非常に低濃度(< 1 mM)としてもモノマー転化率はほぼ100%を維持する。その結果、極低濃度領域において超高分子量体(> 10⁶ g mol⁻¹)が生成する。

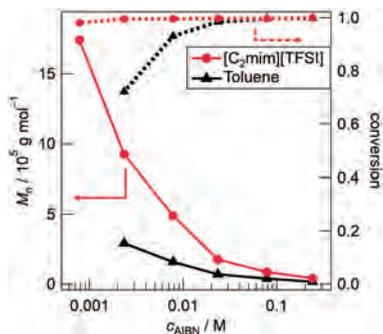


図4 イオン液体/有機溶媒中のラジカル重合における分子量・モノマー転化率の開始剤濃度依存性。CC BY-NC ライセンスの下、文献13より転載。

その結果、極低濃度の開始剤を用いたワンポットの *in situ* ラジカル重合により、化学架橋剤フリーで超高分子量体の絡み合いによって形成されるイオンゲル(超高分子量ゲル)が得られた(図5)。なお、このゲルは永年のな架橋点を利用していない有限の緩和時間を持つ物理ゲルに分類される。年単位を越えるような長時間スケールにおいては液体的に振る舞うことが予測される。ここでは数週間程度のスケールで見るとときに固体的に振る舞うことからゲルと呼称していることをご留意頂きたい。

実際に、PMMA/[C₂mim][TFSI]超高分子量ゲル (PMMA 分子量: 1,740 kDa)は、化学架橋剤を含まな

いにもかかわらず広い温度範囲にわたってゲル状態(貯蔵弾性率 G' > 損失弾性率 G'')を維持し、優れた形状安定性を示す(図6a)。さらに、超高分子量イオンゲルは従来の化学架橋ゲルと比較して優れた伸縮性と強靱性を持つ(図6b)。またゲルネットワーク中に永年架橋点が存在せず、溶媒のイオン液体が高い熱安定性を持つため、熱成型によるイオンゲルのリサイクルが可能であり、再成型後のイオンゲルは初期のイオンゲルと同等の力学特性を示す。

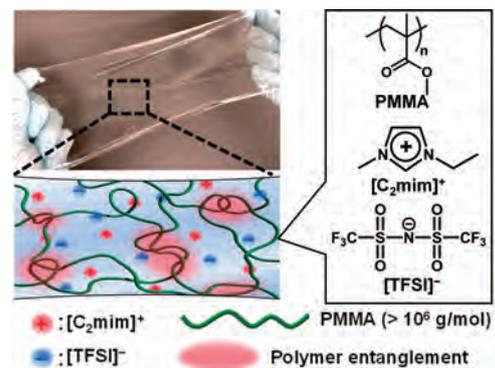


図5 超高分子量ゲルの外観および概念図。CC BY-NC ライセンスの下、文献13より転載。

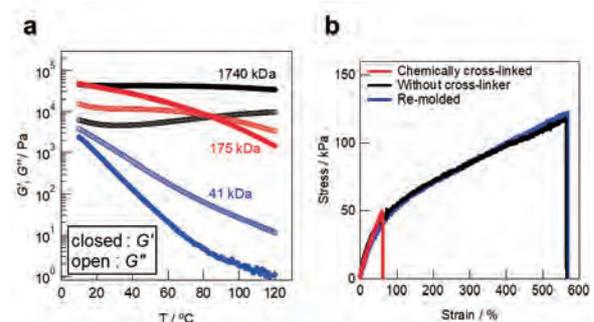


図6 (a)分子量の異なるPMMAと[C₂mim][TFSI]からなるコンポジットの温度分散測定。

(b)PMMA/[C₂mim][TFSI]からなる化学架橋イオンゲルと超高分子量イオンゲル、および再成型後の超高分子量イオンゲルの応力-ひずみ曲線。CC BY-NC ライセンスの下、文献13より転載。

2.2 超高分子量イオンゲルが示す自己修復挙動

さらに、非常に長い緩和時間を持つ超高分子量ポリマーの絡み合いによって形成されているにもかかわらず、超高分子量ゲルは室温で自己修復挙動を示す(図7a)。切断したイオンゲル片を再接着して引張試験を実施したところ、6時間(切断後直ちに再接着した後の保持時間)で未切断のサンプル

と同等の応力-ひずみ曲線まで回復した(図 7b). 高分子鎖の絡み合いの代表的なモデルであるレプテーションモデルでは, 高分子鎖の緩和時間は分子量の 3 乗に比例する. 超高分子量イオンゲルの粘弾性マスターカーブからも最長緩和時間は 1 日以上タイムスケールであると予測される. このため, このように数時間で超高分子量ゲルが自己修復を発現するのは非自明な現象であると考えており, 自己修復性を発現するメカニズム解明を進めている.

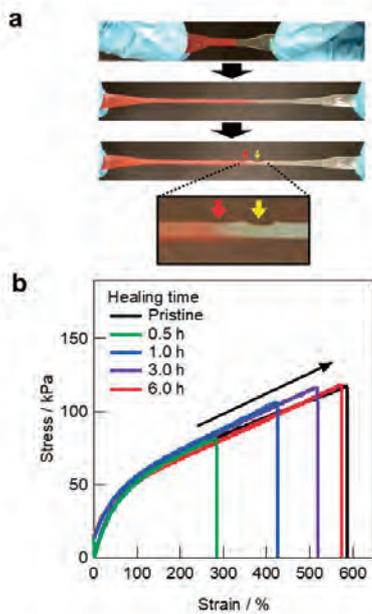


図 7 (a)修復 6 時間後の超高分子量ゲルの伸長写真. (b)修復時間の異なる超高分子量イオンゲルの応力-ひずみ曲線. CC BY-NC ライセンスの下, 文献 13 より転載.

自己修復性の発現に関する重要な因子の一つは界面の非平衡性と考えている. 修復試験の際に, ゲルを切断して再接着する間に待機時間を設けると, 待機時間の増加に伴って自己修復性は低下する(図 8). 待機時間の自己修復性への影響は, 超分子結合を利用した自己修復高分子でも観察されている¹⁵⁾. 超高分子量ゲルにおいては, 切断直後の切断界面に非平衡で絡み合っていない高分子鎖が豊富に存在することが, 迅速な自己修復性に寄与していると考えられる. 加えて検証段階ではあるが, ガラス状高分子の熱溶着過程に関する研究との類推や¹⁶⁾, 引張試験速度を変えた自己修復試験の結果から, 切断界面で構造的な絡み合いの緩和

(平衡化による界面の消失)が完全に起こっているわけではなく, その試験条件における力学強度を担保する絡み合い密度の回復が起こることで自己修復性を発現していると推察している. なお, この実験は室温・大気下で実施しているが, 周囲の環境によって界面の高分子形態は変化すると推測される. このため湿度の違い, 真空下や不活性雰囲気下での待機時間と修復挙動の関係など, 環境条件に関しても今後考慮していく必要があると考えている.

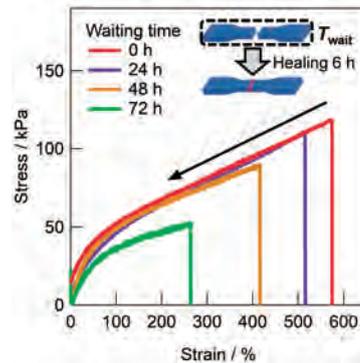


図 8 切断後の待機時間が異なる超高分子量イオンゲルの応力-ひずみ曲線. CC BY-NC ライセンスの下, 文献 13 より転載.

また, 高分子の化学構造およびイオン液体のカチオン・アニオン構造の微細な違いが超高分子量イオンゲルの自己修復性能に大きく影響を与えることも興味深い点である(図 9)¹⁷⁾. モデルオリゴマーとイオン液体の全原子分子動力学(MD)シミュレーションから, 自己修復性の高い高分子-イオン液体構造の組合せでは高分子の慣性半径が大きく, 異なる高分子鎖が近傍に存在する確率が高いことが示唆された. この結果から, ミクロな溶媒和構造や高分子形態も自己修復プロセスに大きな影響を与えていると考えられる. しかしながら, 計算された溶媒和構造や高分子形態はあくまで平衡状態におけるものであり, 引張試験のような伸長下での超高分子量ポリマーのダイナミクスを直接予見するものではないことには注意が必要であり, 今後別のアプローチで更なる検証を実施していく必要があると考えている.

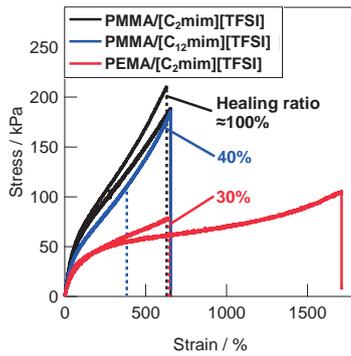


図9 異なる3つの高分子/イオン液体の組合せからなる超高分子量ゲルの未切断(実線)および修復時間24時間後(点線)の応力-ひずみ曲線. 文献17より英国王立化学会の許可を得て転載.

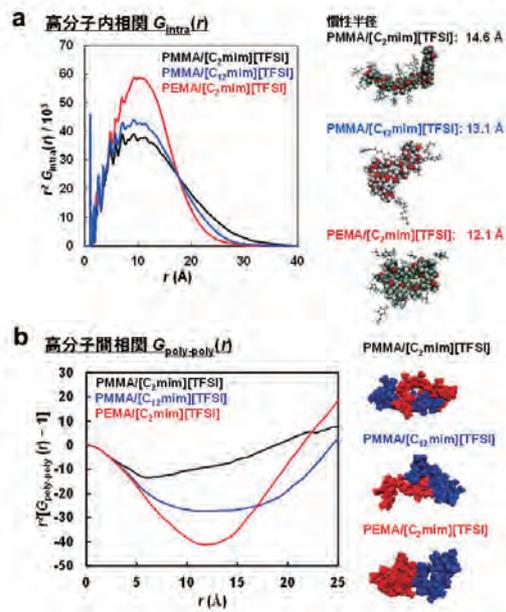


図10 (a) 3つの高分子/イオン液体の組合せにおける動径分布関数の高分子内相関成分, および高分子の慣性半径と代表的な高分子形態のスナップショット. (b)動径分布関数の高分子間相関成分および代表的な近接する2つの高分子のスナップショット. 文献17より英国王立化学会の許可を得て転載.

3. おわりに

本稿では, イオン液体中の *in situ* ラジカル重合によって形成される超高分子量ポリマーの絡み合いからなるイオンゲルの合成, および力学物性に関して簡単に紹介した. イオンゲルのユニークな点の一つは, カチオン-アニオン相互作用がカチオ

ン-高分子およびアニオン-高分子相互作用と競合することである. 今回の研究においても, イオン液体と高分子間の相互作用および高分子のイオン液体中における溶媒和構造がイオンゲルの自己修復性に大きな影響を与えることが示唆されている. 自己修復プロセスにおける界面ダイナミクスに関しては待機時間依存性・引張速度の影響などから徐々に明らかになってきたが, ナノスケールの高分子ダイナミクスからの現象解明という観点からはほとんど手付かずである. また実用面からは, 化学架橋を利用しない自己修復ゲルにおいてはクリープ挙動の抑制も社会実装に向けた大きな課題の一つと考えられる¹⁸⁾.

また, 本稿の後半では主に自己修復性に焦点を当てて紹介したが, 最近では形状記憶特性や耐疲労性などの新しい機能を持った超高分子量ゲルに関しても検討を進めている.

最後に, さきがけナノ力学における研究課題としてはイオン液体という特殊な溶媒を用いた高分子ゲルだけではなく, ハイドロゲルなどの他のゲル材料およびエラストマー・プラスチックなどの広範な材料における超高分子量ポリマーを用いた機能開拓と機能発現メカニズムのナノスケールからの解明を進めることを目標としている. この点では現状まだ目標にはほど遠く, 多くの検討課題が山積している.

本稿で述べた内容は多くの共同研究者の多大な協力により遂行されたものであり, 関係の皆様にも厚く御礼を申し上げます. 特に北海道大学博士課程の上山祐史さん, そして物質・材料研究機構主任研究員・北海道大学准教授の上木岳士さんに深く感謝いたします. 最後に本研究課題は JST さきがけ(JPMJPR2196)のご支援を得て実施しております. 関係各位の皆様にも感謝の意を表します.

参考文献

- 1) C.A. Angell, Y. Ansari and Z. Zhao, "Ionic liquids: past, present and future", *Faraday Discuss*, Vol.154, pp.9-27 (2012).
- 2) D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon and C.A. Angell, "Energy applications of ionic liquids", *Energy Environ Sci*, Vol.7, No.1, pp.232-250 (2014).
- 3) T. Ueki and M. Watanabe, "Macromolecules in ionic liquids: progress, challenges, and

- opportunities”, *Macromolecules*, Vol.41, No.11, pp.3739-3749 (2008).
- 4) M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda and M. Watanabe, “Ion gels prepared by in situ radical polymerization of vinyl monomers in an ionic liquid and their characterization as polymer electrolytes”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.127, No.13, pp.4976-4983 (2005).
- 5) Y. He, P.G. Boswell, P. Bühlmann and T.P. Lodge, “Ion gels by self-assembly of a triblock copolymer in an ionic liquid”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.111, No.18, pp.4645-4652 (2007).
- 6) K. Ueno, K. Hata, T. Katakabe, M. Kondoh and M. Watanabe, “Nanocomposite ion gels based on silica Nanoparticles and an ionic liquid: ionic transport, viscoelastic properties, and microstructure”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.112, No.30, pp.9013-9019 (2008).
- 7) R. Tamate and T. Ueki, “Adaptive ion-gel: stimuli-responsive, and self-healing ion gels”, *Chem Rec*, Vol.23, No.8, pp.e202300043 (2023).
- 8) R. Tamate and M. Watanabe, “Recent progress in self-healable ion gels”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.21, No.1, pp.388-401 (2020).
- 9) R. Tamate, K. Hashimoto, T. Horii, M. Hirasawa, X. Li, M. Shibayama and M. Watanabe, “Self-healing micellar ion gels based on multiple hydrogen bonding”, *Advanced Materials*, Vol.30, No.36, pp.1802792 (2018).
- 10) R. Tamate, K. Hashimoto, X. Li, M. Shibayama and M. Watanabe, “Effect of ionic liquid structure on viscoelastic behavior of hydrogen-bonded micellar ion gels”, *Polymer*, Vol.178, pp.121694 (2019).
- 11) C. Liu, N. Morimoto, L. Jiang, S. Kawahara, T. Noritomi, H. Yokoyama, K. Mayumi and K. Ito, “Tough hydrogels with rapid self-reinforcement”, *Science*, Vol.372, No.6546, pp.1078-1081 (2021).
- 12) C. Norioka, Y. Inamoto, C. Hajime, A. Kawamura and T. Miyata, “A universal method to easily design tough and stretchable hydrogels”, *NPG Asia Materials*, Vol.13, No.1, pp.34 (2021).
- 13) Y. Kamiyama, R. Tamate, T. Hiroi, S. Samitsu, K. Fujii and T. Ueki, “Highly stretchable and self-healable polymer gels from physical entanglements of ultrahigh-molecular weight polymers”, *Science Advances*, Vol.8, No.42, pp.eadd0226 (2022).
- 14) K. Hong, H. Zhang, J.W. Mays, A.E. Visser, C.S. Brazel, J.D. Holbrey, W.M. Reichert and R.D. Rogers, “Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: A green approach to commodity polymers with practical advantages”, *Chemical Communications*, Vol.13, pp.1368-1369 (2002).
- 15) P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic and L. Leibler, “Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly”, *Nature*, Vol.451, No.7181, pp.977-980 (2008).
- 16) T. Ge, G.S. Grest and M.O. Robbins, “Tensile fracture of welded polymer interfaces: miscibility, entanglements, and crazing”, *Macromolecules*, Vol.47, No.19, pp.6982-6989 (2014).
- 17) Y. Kamiyama, R. Tamate, K. Fujii and T. Ueki, “Controlling mechanical properties of ultrahigh molecular weight ion gels by chemical structure of ionic liquids and monomers”, *Soft Matter*, Vol.18, No.45, pp.8582-8590 (2022).
- 18) C. Creton, “50th anniversary perspective: networks and gels: soft but dynamic and tough”, *Macromolecules*, Vol.50, No.21, pp.8297-8316 (2017).