

論文の内容の要旨

論文題目

Synthesis and Structural Analysis of High Performance Gel Containing Ionic Liquid
(イオン液体を溶媒とする高強度ゲルの合成と構造解析)

氏 名 浅井 華子

1. 緒言 イオン液体(IL、常温熔融塩)は、イオンだけで構成されているにもかかわらず室温で液体の物質である。IL は導電性、不揮発性、難燃性など従来の溶媒とは異なる特徴を持つが、それを構成するカチオンとアニオンの組み合わせを変えることによって無限にその物性を変えることができることも大きな特徴の一つである。このようなIL の特性を活かす研究は非常に広い範囲で行なわれている。

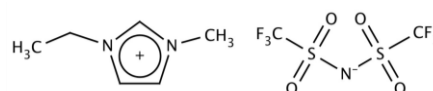


Figure 1. [C₂mIm⁺][TFSA⁻]

例えば、IL が不揮発性であることを利用して繰り返し使用できる反応溶媒としての応用や、電解質としての利用、さらには反応触媒としての利用に関する研究などが挙げられる。1992年にWilkesらによって空気と水分に対して安定なILであるイミダゾリウム系ILが発表されて以降[2]、飛躍的に上述のような利用に対する研究が行われるようになったが、その中の一つとして、高分子と組み合わせて固体化することで、より扱いやすくする研究も行われるようになった。

ILを溶媒としたゲル(イオンゲル)は1990年代後半にFullerや渡邊らによって初めて報告され[3,4]、最近に至るまで様々なイオンゲルが開発されている。例えば、poly(methyl methacrylate)を骨格とし、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₂mIm⁺][TFSA⁻], Figure 1)をILとして含む系等が挙げられる[5]。しかし、これまでのイオンゲルは、ゲルの骨格を形成する高分子の濃度を高めなければ自立ゲルを得ることができず、これが応用展開への最大の問題点であった。高分子濃度が高くなるほどIL含有量が減少するため、ILが持つ特性を十分に発揮することができない。したがって、今までは、ILの不揮発性、低融点、不燃性、導電性などの特性を生かした、厳しい環境(高温・低温、高圧・低圧)でも機能を失わない環境適応型イオンゲルを作成することが困難であった。本研究では、低い高分子濃度でも高い力学物性を持つゲルをIL中で作成することを検討し、その基礎的知見や特異性について構造研究を軸として調べた。

Tetra-PEGハイドロゲル[6, 7]は、非常に低高分子濃度(ca. 3 wt%)でも高い力学物性(i.e. 圧縮強度28 MPa)を持つことが既に知られている。本研究では、ILをTetra-PEGゲルの溶媒として用いることで、高力学物性とILの特性の両方を保持したイオンゲルを合成することを試みた。さらに、溶液状態とゲル化後の構造特性を小角中性子散乱(SANS)測定により調べ、既報のTetra-PEGハイドロゲルと比較・検討を通じて、網目形成における溶媒依存性やIL系での特徴について議論した。高エネルギーX線回折(HEXRD)測定によってさらに小さなスケールでの構造(ILのPEGへの溶媒和構造)を研究した。IL/ポリマー系では応用面での研究は多くなされているが、構造研究はほとんど行われておらず、本研究によって初めて水溶液系での構造との違いが明らかとなった。

2. 実験

2-1. Tetra-PEG イオンゲル試料の作製 Tetra-PEGイオンゲルは、分子量20 kg/molのtetra-amine-terminated poly(ethylene glycol) (TAPEG)とtetra-NHS-glutarate-terminated poly(ethylene glycol)

(TNPEG)を同濃度になるようにそれぞれ IL に溶解させ、それらを混合することによって作製した。ここで、NHS は N-hydroxylsuccinimide の略である。IL として、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide ([C₂mIm⁺][TFSA⁻], Figure 1 に構造を示す)を用いた。

2-2. 小角中性子散乱(SANS)測定 SANS 測定は韓国原子力研究所(KAERI)の HANARO で室温下にて行なった。中性子線波長は 6 Å, 試料- 検出器間距離は 3 m と 17.5 m を使用した。試料として、10 kg/mol、20 kg/mol、40 kg/mol の分子量を持つ TAPEG マクロマー溶液と、対応するイオンゲルを作製した。ポリマー濃度はそれぞれの分子量で 5 点ずつ変量した。IL は部分的に重水素化した d₈-[C₂mIm⁺][TFSA⁻]を用いた。

2-3. 高エネルギーX線回折(HEXRD)測定 HEXRD 測定は大型放射光施設 SPring-8 に設置の BL04B2 ビームラインで室温下にて行なった。X線波長は0.2 Åであった。試料として線形 PEG (分子量 600、2000、4600 g/mol, TAPEG(10 kg/mol)の[C₂mIm⁺][TFSA⁻]溶液を用いた。

3. 結果と考察

3-1. Tetra-PEG イオンゲルの合成とその物性評価

Tetra-PEG イオンゲルは、ポリマー濃度 6 wt%という非常に低濃度であっても MPa オーダーの圧縮強度を持ち、引張弾性率も約 7.7 kPa 持つことがわかった。Figure 2 に Tetra-PEG イオンゲルの引張試験結果を示す。また、Figure 3 に導電率の温度依存性測定結果を示す。導電率はポリマー濃度 6 wt% の試料でも、純粋な IL の約 90%程度の導電率を保持しており、IL の高導電率と力学物性の両方を兼ね備えたゲルを作製することに成功した。さらに、熱重量分析によって、tetra-PEG イオンゲルは PEG の分解温度である約 330°Cまでは熱に対して安定であることを確認した。以上より、tetra-PEG ハイドロゲルにはない新たな機能を持ち、従来のイオンゲルよりも力学物性の高いイオンゲルを作製することに成功した。一方、引っ張り弾性率から Miller-Macosko 理論を用いて評価したゲル化の反応率は、ポリマー濃度 6 wt%の試料で 81.0 %であることがわかったが、これは対応する tetra-PEG ハイドロゲル(反応率 90 %^[6])と比べて低い値であった。IL 中と水中とで、同じ網目構造が形成されているのであれば、同じ反応率となるはずである。そこで、次に SANS 測定を用いて TAPEG/IL 溶液と tetra-PEG イオンゲルの構造を調べ、既報の tetra-PEG ハイドロゲルの場合と比較することで詳細に IL 系と水系との比較を行なった。

3-2. SANS 測定による構造解析

3-2-1. TAPEG マクロマーの SANS Figure 4 にそれぞれ分子量(a)10 k、(b)20 k、(c)40 kg/mol の TAPEG マクロマー溶液の SANS プロファイルの濃度依存性を示す。ここで、図中の点線および実線はそれぞれ以下の星型高分子を仮定した Debye 関数(eq 1)と Ornstein-Zernike 関数(OZ 関数、eq 2)によるフィッティング結果である。これらのフィッティング関数は、各溶液の濃度を基準として選択された。すなわち、10 k の試料は測定した全ての濃度点が重なり濃度(c*)未満の希薄系であり、20 k、40 k の試料に関してはほぼ c*以上の準希薄系であることが粘度測定の結果から得られており、それぞれ eq 1 より回転半径 R_g、eq 2 より相関長ξを構造パラメータとして評価した。

$$I(q) = \frac{(\Delta\rho)^2}{N_A} \frac{V_2 \phi_{sur}^P(q)}{1 + (1 - 2\chi) \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \phi_{sur}^P(q)} \quad (1)$$

$$I(q) = \frac{(\Delta\rho)^2 RT \phi^2}{N_A K_m} \frac{1}{(1 + q^2 \xi^2)} \quad (2)$$

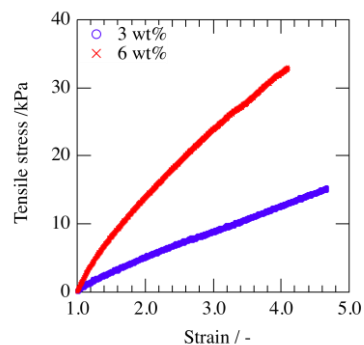


Figure 2. Stretching stress-strain curves for 3 wt% and 6 wt% Tetra-PEG ion gels.

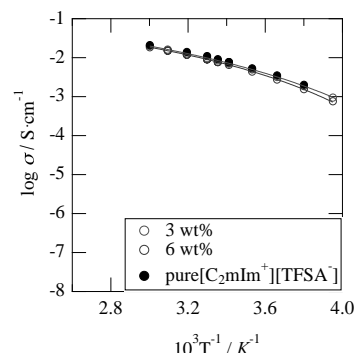


Figure 3. Temperature dependence of ionic conductivity for Tetra-PEG ion gels together with the pure IL.

ここで、 $\Delta\rho$ は散乱長密度の差($3.65 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)、 N_A はアボガドロ数、 Z は重合度、 f は星型高分子の分岐数、 u は $u \equiv Za^2q^2/6$ の関係を持つ変数であり、 R_g は $R_g^2 = (3f-2)Za^2/6f^2$ である。また、 K_{os} は溶液の浸透弾性率、 q は散乱ベクトル、 V_1 と V_2 はそれぞれ溶媒と溶質のモル体積である。Figure 5(a)にフィッティングで得られた R_g と ξ のマクロマー濃度依存性を示す。希薄系(10 k)では $R_g \sim \phi^{1/8}$ のベキが観察されたが、準希薄系(20 k, 40 k)では $\xi \sim \phi^{3/4}$ のベキが見られた。これはマクロマーが準希薄濃度領域ではIL中で相互侵入し合っていることを示している。一方、既報の水溶液系では、 $R_g \sim \phi^{1/3}$ というベキが観測されている(Figure 5(b))。これは水中では c^* 以上でもマクロマー同士が相互侵入せず存在していることを示している[7]。

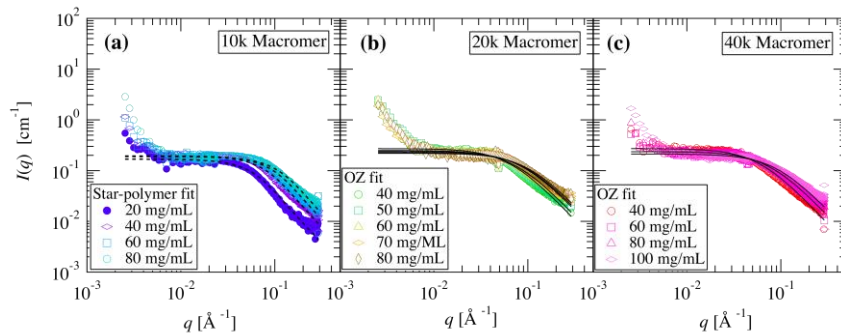


Figure 4. SANS profiles of TAPEG macromer/IL solutions for (a) 10k, (b) 20k, and (c) 40k. The broken lines in (a), and the solid lines in (b), (c) indicate the fitting results with star-polymer function (eq 1) and OZ function (eq 2), respectively.

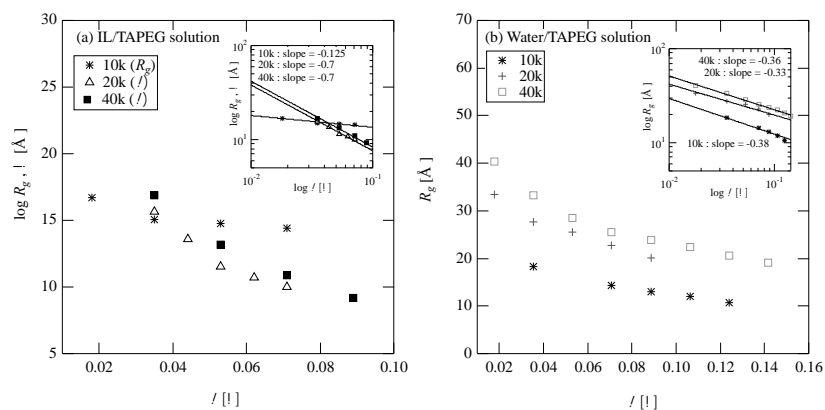


Figure 5. (a) Variation of R_g and ξ of 10k, 20k, and 40k TAPEG macromers/IL solution against ϕ . The inset shows the corresponding log-log plots. (b) Variation of R_g for corresponding aqueous solutions [7].

3-2-2. Tetra-PEG イオンゲルの SANS 一方、ゲルの SANS プロファイルは全て次の OZ 関数を用いて行なった。

$$I(q) = \frac{(\Delta\rho)^2 RT\phi^2}{N_A M_{os}} \left[\frac{1}{1+q^2\xi^2} + \frac{A_{inhom}}{(1+q^2\xi^2)^2} \right] \quad (3)$$

ここで M_{os} はゲルの浸透弾性率、 A_{inhom} は網目構造の凍結された不均一性を表す係数、 ξ は網目不均一性の大きさに相当する相関長である。ゲル化後の網目の大きさ(ξ)の濃度依存性には、イオンゲルとハイドロゲルとの間に大きな違いは見られなかった。また、準希薄溶液から生成したイオンゲルでは、ゲル化前後で散乱プロファイルに変化がほぼ見られず、マクロマーが相互侵入し合った状態のままゲルになっていることが示唆された。以上より、イオン液体中では、 c^* 以上の準希薄濃度ではマクロマー同士が相互侵入した状態のままゲル化するが、水中では、準希薄状態でも相互侵入が起らず、ゲル化するという特殊なゲル化が起っていることがわかった。

3-3. 線形 PEG/IL 溶液の溶媒和構造

Figure 6 に HEXRD 測定から得られた各分子量の PEG (20 wt%) の動径分布関数($g(r)$)を示す。このように、HEXRD 測定範囲内の長さスケールでは、分子量による違いだけでなく、線形 PEG と tetra-PEG の違いもほとんど現れないことがわかった。そこで、HEXRD 測定を行なった中で最も分子量の小さい 600 g/mol の線形 PEG/[C₂mIm⁺][TFSA] 溶液に対して全原子分子動力学 (MD)シミュレーションを行なうことによって、その結果を tetra-PEG マクロマーを含む高分子量 PEG/[C₂mIm⁺][TFSA]溶液にも適用し、詳細な溶媒和構造に関する知見を得ることを試みた。MD シミュレーションは、力場として OPLS-AA を使い、298 K、1 atm (NPT アンサンブル)で平衡状態になるまで行なった。その結果、MD によって得られた $g(r)$ は HEXRD 測定で得られた $g(r)$ をよく再現できたので、さらに MD による解析を行なった。

Figure 7 に MD シミュレーションの結果から抽出した各ポリマー濃度での PEG-アニオン間と PEG-カチオン間の $g(r)$ を示す。アニオンはカチオンよりも PEG より遠く(約 5 Å 以上)にほぼ均一に存在することがわかったが、一方でカチオンの $g(r)$ は複数のピークを持つことから、周期性をもって PEG に対して配位していることがわかった。次に、イミダゾリウム環上の C2 位のプロトンの酸性度が他の位置のプロトンよりも高いことがよく報告されていることから、イミダゾリウム環上の C2、C4、C5 の位置と PEG の O 原子間の $g(r)$ を MD から抽出し、PEG-カチオン間に水素結合などの特殊な相互作用が存在するのかどうかについて調べた。その結果、C2 位-PEG 間では O 原子間の距離が 0.1 Å 程度短いことがわかった。これは、C2 位のプロトンが PEG の O 原子に対して水素結合をしていることを示している。

4. 総括 低ポリマー濃度でも高い力学物性を持つことが知られている Tetra-PEG ハイドロゲルの溶媒をイオン液体とした Tetra-PEG イオンゲルの作製を行い、各種物性測定およびゲル化前後での構造の違いを比較した。その結果、従来のイオンゲルよりも力学強度を向上させることに成功しただけでなく、これまで応用研究がほとんどであったイオンゲル系に関して、ハイドロゲル系とのナノスケールの構造の違いが初めて明らかにすることができた。

4. 参考文献

- [1] Walden, P., *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1914, 1800.
- [2] Wilkes, J. S., Zaworotko, M. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 965-967.
- [3] Fuller, J., Breda, A. C., Carlin, R. T., *J. Electrochem. Soc.* 1997, L67-L70.
- [4] Watanabe, M, Yamada, S., Ogata, N. *Electrochimica Acta*, 1995, **40**, 2285-2288.
- [5] Susan, M. A. B. H., Kaneko, T., Noda, A., Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4976-4983.
- [6] Akagi, Y., Katashima, T., Katsumoto, Y., Fujii, K., Matsunaga, T., Chung, U., Shibayama, M., Sakai, T., *Macromolecules*, 2011, **44**, 5817-5821.
- [7] Matsunaga, T, Sakai, T., Akagi, Y., Chung, U., Shibayama, M., *Macromolecules*, 2009, **42**, 6245-6252.

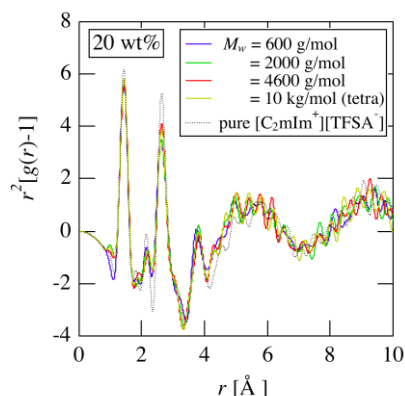


Figure 6. Molecular weight dependence of the radius distribution functions ($g(r)$) obtained from HEXRD experiments.

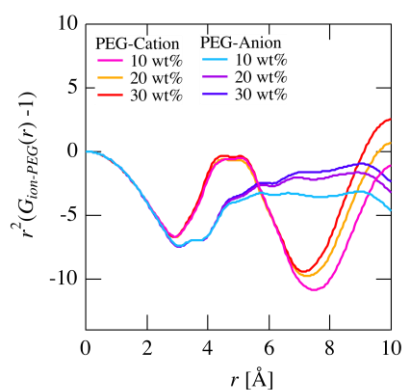


Figure 7. $g(r)$ s for PEG-cation and PEG-anion, obtained from MD simulations against various PEG concentration.