

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750217

研究課題名(和文) 熱応答性超分子イオンゲルの調製と構造色スイッチング機能の発現

研究課題名(英文) Preparation of Thermoresponsive Supramacromolecular Ion Gels and Development of Switching Functions of Structural Colors

研究代表者：

野呂 篤史 (NORO ATSUSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：90377896

研究成果の概要(和文)：両末端官能性高分子と多官能性高分子(擬似架橋剤)とをイオン液体中で混合することにより水素結合性超分子イオンゲルを調製した。擬似架橋剤の濃度を濃くしていくと、ある濃度でゲル化した。水素結合性官能基化学両論比が釣り合うとき、最も応答性のよい熱可逆性超分子イオンゲルが得られた。さらに擬似架橋剤の官能基数を増やしていくと、擬似架橋剤濃度が等しいにも関わらずゲル化温度が上昇した。溶媒のない環境下での水素結合性超分子ポリマーゲル作製も試み、これを実現した。

研究成果の概要(英文)：We have prepared thermoreversible supramacromolecular ion gels via hydrogen bonding by blending a telechelic polymer and a multifunctional polymer (supramolecular cross-linker) in an ionic liquid. Supramacromolecular ion gels with best responsivity were obtained at a concentration with stoichiometric balance of hydrogen bonding functional units. The gel transition temperature increases with increase in the degree of hydrogen bonding groups per cross-linker, regardless of the same weight concentration of the cross-linker. Furthermore, bulk supramolecular polymer gels were prepared via hydrogen bonding.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：高分子物性・高分子化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：超分子イオンゲル、超分子ポリマーゲル、水素結合、イオン液体、粘弾性、温度応答性

1. 研究開始当初の背景

近年高分子材料分野においては、「高分子から構築される超分子」を形成させる研究に大きな関心が寄せられている。水素結合、金属の配位結合、もしくは酸-塩基複合体形成などの非共有結合を用いて高分子から構築された超分子の研究例が報告されている。その中でも両末端官能性高分子(テレケリックポリマー)からなる超分子の研究が注目を集めている。この超分子は熔融状態で擬似的な

ネットワークを形成するため、巨視的には粘度が無限大となったゲルとなる。実際 Stadlerらは両末端水素結合性官能基を有するポリイソブチレンを調製し、温度に依存した粘弾性挙動を報告している。また Meijerらは彼らが開発した4点水素結合型官能基をポリマー両末端に導入し、それらを自己会合させることで通常のホモポリマーではみられない著しい粘弾性挙動変化を報告している。

一方でこういった研究を進めるにあたっ

て、いくつか難点も存在する。最大の難点の1つは高分子から構築される超分子を調製する場(媒体)についてである。通常水や有機溶媒は揮発・蒸発するため、超分子の熱可逆性を扱う研究では水や有機溶媒は好まれない。しかしながらバルクで調製すると成分ポリマーである高分子が十分な運動性を確保できないために俊敏な熱可逆応答性を期待できない。

このような高分子から構成される超分子の研究とは別に、近年、不揮発・不燃・疎水性で熱安定性の高い「イオン液体」に関する研究がさかんに行われている。高分子材料分野においてもイオン液体を組み込んだ研究が積極的に進められている。初期においては重合溶媒として用いたり、イオン液体モノマーを重合させてイオン液体重合体を合成するなどの試みがなされていた。最近ではポリマーゲルをイオン液体中で合成することによる「イオンゲル」作製の試みもなされている。さらに Lodge らはブロック共重合体をイオン液体に溶かしイオン液体溶液を調製することからイオンゲルの作製に成功している。イオンゲルは溶媒が揮発せずかつイオン電導性を有するとゲル材料として注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究では不揮発・熱安定性の高いイオン液体中で、高分子から構築される超分子を調製し、超分子イオンゲルを調製する。具体的には水素結合性テレケリックポリマーと多官能性ポリマー(擬似架橋剤)とを不揮発で熱に対して安定なイオン液体中で混合させて、水素結合により超分子イオンゲル調製を試みる。設計通りイオン液体中で架橋性超分子を調製できれば、低温では水素結合架橋のために溶液はゲルと似た挙動を示し、高温では水素結合の架橋が切断されるために液体状態を示すと考えられる。この挙動を定量的に評価するために、温度を変化させたときの粘弾性挙動を確認する。具体的には超分子ゲル化の架橋剤濃度の依存性、水素結合点数依存性を調査する。

上記基礎的研究が進んだ段階で場合において、さらなる発展的研究として、超分子イオンゲルの熱可逆性を利用して光機能化を試みる。ナノ構造はその構造周期の約3倍程度の波長の光を反射することで知られている。100nm~250nm程度 of 構造体を構築すれば可視光を反射することになる。この現象は構造発色と呼ばれている。本研究では超分子イオンゲル中に存在する架橋性超分子(サイズはマクロスケール)の物理架橋を温度制御によって適度に分断し、イオン液体中に巨大な超分子ミセル(100~300nm)として分散さ

せることで発色させる。さらに温度変化させることでミセル間距離、つまりは色を制御し、高温の溶液状態や低温のゲル状態で無色となることも確認する。

3. 研究の方法

まず溶媒として用いるイオン液体の大量合成を行う。イオン液体としては不揮発、疎水性で熱安定性の高い(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)(EMITFSI)を文献に沿って合成する。

成分ポリマーの会合部位としては、イオン液体中で相補的な水素結合を生じる(ポリ2-ビニルピリジン)(PVP)とポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS)を用いることとする。一方で架橋性超分子の主要構成部分である架橋鎖にはポリアクリル酸エチル(PEA)を用いることにする。ゆえに必要とするポリマーはPVP-PEA-PVPとPHSの2種類であり、これらをリビングラジカル重合(RAFT重合)によって合成する。水素結合点数依存性を評価するためPVPの重合度は固定し、PHSの重合度をたとえば10、30、50、70、90と変化させたポリマーを合成する。

合成できたポリマーをピリジン:フェノールの比が1:1となるようにブレンドし、これをTHFで溶解する。さら不揮発なイオン液体を加えて混合し、真空引きによってTHFだけを完全に取り除く。このようにして調製されたイオン液体濃厚溶液(約10wt%)は室温で超分子イオンゲルとなっているはずである。ゲルの粘弾性については粘弾性装置を用いて評価する。超分子イオンゲルの構造発色については動的光散乱、小角X線散乱、紫外可視分光光度計を用いて評価する。

4. 研究成果

(1) 超分子イオンゲルの架橋剤濃度の依存性(関連の発表論文①、⑤)

架橋性超分子の成分ポリマーとして2つのポリマーをRAFT重合法で合成した。1つは組成が1/8/1のABAトリブロック共重合体($M_n=50k$, poly(2-vinylpyridine-b-ethyl acrylate-b-2-vinyl pyridine)(VEAV))でもう1つは $M_n=6.6k$ のpoly(4-hydroxystyrene)(H)である。これらを不揮発で高温でも安定なイオン液体中でVEAV/H/IL = 10/X/90 (X=0,0.5,1,2,4,8)という重量比となるようにブレンドし、6試料を得た(以後重量比を試料名として用いる)。VのピリジンユニットとHのフェノールユニット間水素結合で擬似架橋が生じうる。ブレンドの結果、Xが1以上の試料では常温でゲル状であった(Fig 1)。ゲル状となった試料に対して周波数を変化させながら動的粘弾性測定を行った。

得られた粘弾性スペクトルを時間-温度換

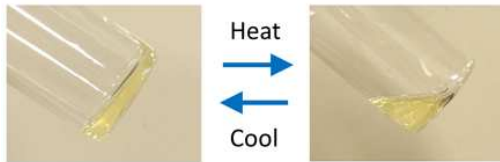


Fig. 1 A thermoreversible supramacromolecular ion gel. The gel state at low temp is on the left, while the solution state at high temp is on the right.

算則を用いて重ね合わせを行い、マスターカーブを得た。10/1/90は室温ではゲル状ではあったものの、ゴム状平坦部を有したマスターカーブは得られなかった。一方10/2/90、10/4/90、10/8/90のマスターカーブに関しては比較的明確なゴム状平坦部が見られた。またマスターカーブの周波数領域も13桁以上であった。

また各ゲル試料に対して温度を変化させながら動的粘弾性測定を行った。得られたスペクトルから規格化温度(T/T_{gel} 、 T_{gel} はゲル化点($G' = G''$))に対する規格化弾性率(G'/G' (30°C))をプロットしたものがFig 2である。転移領域($T/T_{gel} \sim 1$)での弾性率の落ち込みは10/4/90が最もシャープであった。俊敏なゲル状⇌液状転移が生じていると考えられる。各試料においてピリジンユニット数とフェノールユニット数のモル比を計算してみると1 : 0.4 (10/1/90)、1 : 0.8 (10/2/90)、1 : 1.6 (10/4/90)、

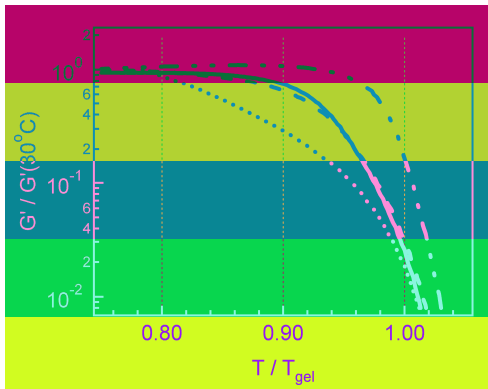


Fig. 2 Normalized storage modulus as a function of normalized temperature: dotted line for 10/1/90; dashed line for 10/2/90; chain-double dashed line for 10/4/90; solid line for 10/8/90.

1 : 3.2 (10/8/90)である。10/4/90ではすべてのピリジンユニットをフェノールユニットによって水素結合させることが可能で、かつフェノールユニットが大過剰とはなっていない。ゆえに10/4/90では水素結合ユニットの化学量論が最適化されるため、それにもなって俊敏な転移(ゲル⇌液体)を生じる「最も良い」ゲルを生成することが分かった。

(2) 超分子イオンゲルの水素結合点数依存性

架橋性超分子の成分ポリマーとして2種類のポリマーをRAFT重合法で合成した。1種類

は重合度が40:430:40のABAトリブロック共重合体 ($M_n = 52k$, poly(2-vinylpyridine-b-ethyl acrylate-b-2-vinyl pyridine(VEAV))でもう1種類はpoly(4-hydroxystyrene)(H)である。Hに関しては重合度が12、29、77 ($M_n = 1.5k$, 3.5k, 9.3k)の3つを用意した。2種類の成分ポリマーを不揮発で高温でも安定なイオン液体中でVEAV:H:IL = 8:2:90という重量比となるようにブレンドし、計3試料を得た。以後ブレンド試料名をB-12、B-29、B-77と呼ぶことにする。VのピリジンユニットとHのフェノールユニット間水素結合で擬似架橋が生じる。ブレンドの結果、すべての試料は常温においてゲル状であった。水素結合による擬似架橋のためであると考えられる。

各ゲル試料に対して温度を変化させながら動的粘弾性測定を行った。Fig 3ではB-77、B-29、B-12のスペクトルを上から下へと順に示した。スペクトルの形状は3つともほぼ同じであり、ゴム状平坦部弾性率も5000Paとほぼ同一であった。理想的な架橋ネットワークのゴム状平坦部弾性率は

$$G_x = \nu k_B T = \rho RT / M_x \quad (1)$$

で表される。ここで ν は弾性的に振舞う網目分子鎖数であり、 M_x は架橋点間分子量である。ほぼ同一の値の G_x が見られたことから網目分子鎖長の等しいネットワークを形成していると考えられる。しかし貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の交点、すなわちゲル化点は、B-12では111°C、B-29では130°C、B-77では140°Cとなり、架橋剤の重合度が小さいほど低下する傾

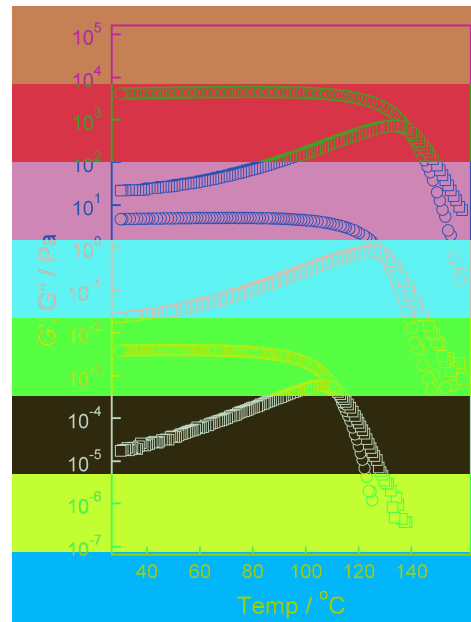


Fig. 3 Storage (○) and loss (□) moduli of all three samples as a function of temperature: the top for B-77; the middle for B-29; the bottom for B-12. The curves of B-29 were shifted down to the vertical axis by three orders of magnitude while those of B-12 were shifted down by six orders of magnitude.

向が見られた。つまり架橋剤重量が等しくても重合度が小さければ、水素結合性擬似架橋を解離させるのに必要なエネルギーは小さくて済むということが分かった。

一方で同一の試料に対して周波数を変化させながら動的粘弾性測定を行った。得られた粘弾性スペクトルを時間-温度換算則を用いて重ね合わせを行い、マスターカーブを得た(参照温度: 30°C)。どの試料においても13桁程度の広いゴム状平坦部を有したマスターカーブが得られた。Fig 4は重ね合わせの際に得られるシフトファクター a_T の温度依存性を示している。各試料のシフトファクターは低温側においてその変化率が小さくなっている。これは各試料の緩和の起源が分子同士の摩擦(この場合シフトファクターはガラス転移温度付近で急激に上昇)ではなく、「冷却(加熱)にともなう分子間での水素結合の生成(解離)」であり、実効水素結合(active HB)点数(以後 $n(T)$ と呼ぶ)が絶対温度零度では100%、絶対温度無限大では0%というBoltzmann因子($\exp(-Ea/k_B T)$)で表されるためであると考えられる。さらにグラフをよく見てみると、架橋剤の重合度が小さいほう(たとえば○印)がシフトファクター a_T の温度に対する依存性が大きく、より狭い温度範囲で劇的に変化することが分かった。シフトファクター a_T と実効水素結合点数 $n(T)$ との相関を考えると、架橋剤重合度が小さいほうが $n(T)$ もよりシャープに変化すると言える。以上の実験結果より、架橋剤の重合度が小さいほうが水素結合性擬似架橋は解離させやすく、実効水素結合点数 $n(T)$ もより劇的に変化することが明らかとなった。論文を作成中である。

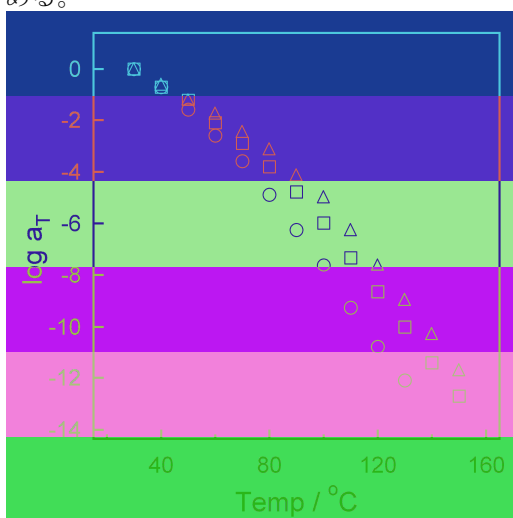


Fig. 4 Shift factors to time-temperature superposition master curves of B-12 (○), B-29 (□), and B-77 (△) as a function of temperature. A reference temperature was set as 30 °C. Shift factors of all the samples have the physical origin of the generation of hydrogen bonds between a given V block and an H cross-linker upon cooling.

(3) 溶媒を含まない超分子ポリマーゲルの調製と粘弾性 (関連の発表論文③)

溶媒を用いずに溶融の架橋性超分子型複合高分子(超分子ポリマーゲル)の構築を試み、その会合ダイナミクスを調査した。成分ポリマーとしては室温で溶融状態となる2種類のポリマーを選んだ。1つ目は両末端にカルボン酸基を有するポリアクリル酸エチル(PEA-(COOH)₂、RAFT重合で合成、 $M_n=9k$ 、 $T_g: -19^\circ\text{C}$)である。もう1つは分子鎖中に多数のアミノ基を有するポリエチレンイミン(PEI、Aldrichから購入、 $M_n=1.2k$ 、 $T_g: -57^\circ\text{C}$)である。各ポリマーのTHF溶液を混合した後に溶媒キャストし、さらに溶媒THFを完全除去することでブレンド試料を調製した。ブレンド比(重量比)はPEA-(COOH)₂:Im=10:X(X=0, 0.5, 0.75, 1, 2, 3)とした。また10:0, 10:1の試料に対して動的粘弾性測定を行った。10:0では十分に流動する液状であったが、PEIの割合が増加するにつれ流動性を失っていき、10:1ではゲル状となった(Fig. 5)。10:1のゲルでは、強度の指標となる貯蔵弾性率 G' が約 10^5 Paとなり、前述のイオン液体を含むゲルと比較すると100倍程度の強度を有するゲルとなっていた。小角散乱測定によって得られた結果も考慮すると、超分子ゲル化には官能基間の水素結合(引力相互作用)に加え、異種ポリマー間の斥力も構造構築の重要因子であることが分かった。

その他、イオン液体中での試料調製法を応用したブロック型の超分子調製に関する成

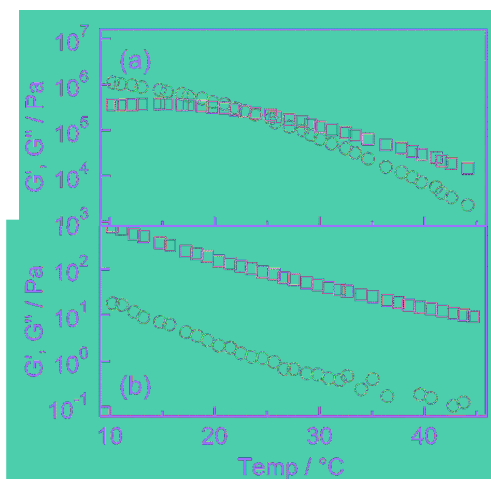


Fig 5. Storage (○) and loss (□) moduli as a function of temperature: (a) the sample with weight ratio of 10:1; (b) the sample with weight ratio of 10:0 (neat PEA-(COOH)₂).

果を発表論文②として、相互作用を制御して複合体を形成させた成果を発表論文④として発表している。超分子イオンゲルの基礎的理解が重要と考え、基礎的な研究に力を入れ

を進めてきた。発表論文③に関しては 2011 年 1 月期の Most-downloaded article に選ばれている。超分子イオンゲルの構造色発現とスイッチングについては現在実験が進行中である。

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 5 件)

- ① Noro, Atsushi; Hayashi, Mikihiro; Ohshika, Akihisa; Matsushita, Yushu "Simple Preparation of Supramolecular Polymer Gels via Hydrogen Bonding by Blending Two Liquid Polymers" SOFT MATTER 2011, 7, 1667-1670. (査読有)
- ② Noro, Atsushi; Sageshima, Yoshio; Arai, Shigeo; Matsushita, Yushu "Preparation and Morphology Control of Block Copolymer/Metal Salt Hybrids via Solvent-Casting by Using a Solvent with Coordination Ability" Macromolecules 2010, 43, 5358-5364.(査読有)
- ③ 野呂篤史、水素結合性超分子ゲルの調製とその粘弾性挙動、ケミカルエンジニアリング、2010、55、675-679. (査読無)
- ④ Noro, Atsushi; Matsushita, Yushu; Lodge, Timothy P. "Gelation Mechanism of Thermoreversible Supramacromolecular Ion Gels via Hydrogen Bonding" Macromolecules 2009, 42, 5802-5810. (査読有)
- ⑤ Noro, Atsushi; Yamagishi, Hajime; Matsushita, Yushu "Thermoreversible Morphology Transition from Block-Type Supramacromolecules via Hydrogen Bonding in an Ionic Liquid" Macromolecules 2009, 42, 6335-6338.(査読有)

[学会発表] (計 26 件)

- (1) 野呂篤史 「超分子ポリマーゲルの分子デザインと温度応答力学特性」2010高分子・ハイブリッド材料研究センター(PHyM) 若手フォーラム、平成22年12月6日、仙台。(口頭)
- (2) 野呂篤史、大鹿彰久、Timothy P. Lodge、松下裕秀 「水素結合性超分子イオンゲルの調製とその粘弾性挙動」田中豊一記念シンポジウム2010、平成22年11月20日、京都。(口頭)
- (3) 大鹿彰久、野呂篤史、松下裕秀 「温度応答性を有した水素結合性超分子イオンゲルの調製とその粘弾性」第4回物質科学フロンティアセミナー、平成22年11月19日、

名古屋。(ポスター)

- (4) 林幹大、野呂篤史、松下裕秀 「2種の液状ポリマーからなる超分子ポリマーゲルの調製とその粘弾性」第4回物質科学フロンティアセミナー、平成22年11月19日、名古屋。(ポスター)
- (5) 大鹿彰久、野呂篤史、松下裕秀 「水素結合により架橋された超分子イオンゲルの調製と温度応答性」第4回ソフトマター物理若手勉強会 平成22年11月13日、大阪。(ポスター)
- (6) 野呂篤史 「明確な分子設計に基づいた水素結合性超分子ゲルの調製とその粘弾性評価」第4回ソフトマター物理若手勉強会 平成22年11月12日、大阪。(口頭)
- (7) 大鹿彰久、野呂篤史、松下裕秀 「水素結合性超分子イオンゲルの調製とその熱可逆応答性」第41回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、平成22年11月7日、豊橋。(口頭)
- (8) 林幹大、野呂篤史、松下裕秀 「両末端官能性ポリマーと多官能性ポリマーからなる水素結合性超分子ゲルの調製とその粘弾性」第58回レオロジー討論会、平成22年10月6日、仙台。(口頭)
- (9) 野呂篤史、大鹿彰久、松下裕秀、Timothy P. Lodge 「水素結合性超分子イオンゲルの調製とその熱可逆特性評価」第58回レオロジー討論会、平成22年10月5日、宇仙台。(口頭)
- (10) 野呂篤史、大鹿彰久、Timothy P. Lodge、松下裕秀 「水素結合性超分子イオンゲルの調製とその温度応答性制御」第59回高分子討論会、平成22年9月15日、札幌。(口頭)
- (11) 大鹿彰久、野呂篤史、松下裕秀 「イオン液体中での水素結合性超分子ゲルの調製とその熱可逆応答性」第133回東海高分子研究会講演会、平成22年9月3日、愛知県蒲郡。(ポスター)
- (12) 林幹大、野呂篤史、松下裕秀 「2種類の液状高分子からなるバルク超分子ゲルの調製と粘弾性評価」第133回東海高分子研究会講演会、平成22年9月3日、愛知県蒲郡。(ポスター)
- (13) 野呂篤史、松下裕秀、Timothy P. Lodge 「ABブロック共重合体/Cホモポリマーからなる水素結合性超分子イオンゲルのゲル化機構」第59回高分子学会年次大会、平成22年5月27日、横浜。(ポスター)
- (14) 林幹大、野呂篤史、山岸一、松下裕秀 「末端官能性ポリマーと複数官能基を有するポリマーからなる水素結合性超分子ゲルの調製」第59回高分子学会年次大会、平成22年5月27日、横浜。(ポスター)
- (15) 野呂篤史、大鹿彰久、松下裕秀 「熱可逆的超分子イオンのゲル化機構—水素結合

- 性架橋剤の重合度依存性」日本レオロジー学会第37年会、平成22年5月14日、東京。(口頭)
- (16) Atsushi Noro, Hajime Yamagishi, Yushu Matsushita, “Thermoreversible Morphological Behavior of Block Supramacromolecules via Hydrogen Bonding in an Ionic Liquid,” 239th ACS National Spring Meeting, Mar. 21, 2010, San Francisco, CA, USA. (poster)
- (17) Atsushi Noro, Hajime Yamagishi, Yushu Matsushita, “Thermoreversible Transition between Nanophase- and Macrophase-Separation from Block Supramacromolecules via Hydrogen Bonding in an Ionic Liquid,” 2010 APS March Meeting, Mar. 16, 2010, Portland, OR, USA. (oral)
- (18) 野呂篤史、松下裕秀、Timothy Lodge 「水素結合性超分子イオンゲルが形成するモルフォロジーとその温度制御」第27回PFシンポジウム、平成22年3月8日、つくば。(ポスター)
- (19) 野呂篤史 「非共有結合を組込んだ高分子材料のナノ構造と粘弾性」山形大学懇談会、平成22年2月8日、山形県米沢。(口頭)
- (20) Atsushi Noro, Yushu Matsushita, Timothy Lodge, “Effects of Cross-Linker Amount on Thermoreversible Supramacromolecular Ion Gels via Hydrogen Bonding,” The 1st FAPS Polymer Congress, Oct. 21, 2009, Nagoya, Japan. (oral)
- (21) 野呂篤史、松下裕秀、Timothy Lodge 「水素結合性超分子イオンゲルのゲル化機構」第57回レオロジー討論会、平成21年10月7日、山口県宇部。(口頭)
- (22) 大鹿彰久、野呂篤史、高野敦志、松下裕秀 「多点イオン結合を用いたグラフト型超分子の調製とそのナノ構造制御」第58回高分子討論会、平成21年9月16日、熊本。(口頭)
- (23) 野呂篤史、松下裕秀、Timothy Lodge 「熱可逆性超分子イオンゲルのゲル化機構—水素結合性架橋剤の濃度依存性—」第58回高分子討論会、平成21年9月16日、熊本。(口頭)
- (24) 野呂篤史 「高分子からなる超分子—非共有結合による材料複合化、ナノ構造形成、粘弾性制御—」09年第1回高分子基礎物性研究会、平成21年6月25日、大阪。(口頭)
- (25) 野呂篤史、松下裕秀、Timothy Lodge 「高分子からなる水素結合性超分子ゲルのゲル化機構—架橋剤の濃度依存性—」第58回高分子学会年次大会、平成21年5月29日、神戸。(口頭)

- (26) 大鹿彰久、野呂篤史、高野敦志、松下裕秀 「多点イオン結合を用いたグラフト型超分子の調製とそのナノ相分離構造」第58回高分子学会年次大会、平成21年5月27日、神戸。(口頭)

[図書] (計1件)

- ① 松下裕秀、野呂篤史、「ブロックコポリマー系」、自己組織化ハンドブック pp127-130、株式会社 NTS、2009

[その他]

ホームページ等

<http://morpho.apchem.nagoya-u.ac.jp/member-noro.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野呂 篤史 (NORO ATSUSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90377896

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし