

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248027

研究課題名(和文) 多分岐高分子を利用する高強度イオンゲルの開発・制御と環境調和型材料への展開研究

研究課題名(英文) Development/Control of High-strength Ion Gels made of Multi-arm Polymeric Modules and Their Application to Environmentally-harmonical Materials

研究代表者

柴山 充弘 (Shibayama, Mitsuhiro)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00175390

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,600,000円

研究成果の概要(和文)：プロトン性ILを緩衝剤とする非プロトン性IL中でのゲル化機構の研究をおこない、プロトン性ILを用いた高分子反応における反応速度制御法を確立した。この方法を、イオン液体中において反応末端の異なる二種の4分岐ポリエチレングリコール(Tetra-PEG)の反応に応用することで、耐熱性・力学強度に優れた高強度テトラペグイオンゲルを開発することに成功した。次に、高強度テトラペグイオンゲル薄膜を調製し、そのガス透過選択性および二酸化炭素吸収特性を評価し、イオンゲル薄膜の優れた二酸化炭素選択分離膜としての性能を実証した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in development of a new methodology for polymer chemical reaction in an ionic liquid (IL), which was a gelation reaction of polymer chains in aprotic IL in the presence of protic IL (protic-IL buffering). This method allowed us to control the gelation rate of tough polymer gels called Tetra-PEG gels. Thin Tetra-PEG/IL films were prepared by this method and their capability as a separation membrane of CO₂ was examined at various temperatures. It was found that significant CO₂ separation capability was observed over a wide range of temperature.

研究分野：高分子物理

キーワード：イオンゲル イオン液体 テトラペグゲル 小角中性子散乱 二酸化炭素分離 動的散乱 プロトン性イオン液体 溶媒和

1. 研究開始当初の背景

今世紀に入って、従来の常識を覆す物性をもつ高強度・高弾性・高延伸性・高膨潤性ゲルが相次いで開発されてきた。これらに共通する点は、可動架橋点や面架橋などといった新規架橋構造を導入していることである。我々はこうしたゲルの優れた物性の発現メカニズムを中性子小角散乱および動的光散乱を用いて研究し、種々の結合相関系高分子の構造と物性との関係を明らかにした。しかし、これらの研究対象は水を溶媒とするハイドロゲルに限定されていた。したがって、その応用は生体関連材料に限定されており、高温・高圧といった厳しい環境での耐性が求められる工業的応用はほとんどなされていない。一方、イオン液体 (IL) は、不揮発性、難燃性、熱的・化学的安定性に優れ、従来、有機溶媒において最大の問題点である大気中への飛散・拡散が防げる極めて優秀な環境適合性溶媒である。そこで、我々がこれまで行ってきた4分岐ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) のゲル化反応を IL 中で行い、対応するハイドロゲルと同等の力学特性を有するイオンゲルを作成する事ができれば、従来溶媒にはない IL の特徴 (蒸発しない、極限環境下でも失活しない、導電性、CO₂ の選択的溶解性など) を付加した全く新規のゲル材料を提案できると考えるに至った。

2. 研究の目的

Tetra-PEG 鎖を骨格とする均一網目を用いた高強度ハイドロゲル (溶媒: 水) の開発・研究をイオン液体 (IL) 系に拡張し、未だ報告例のない「溶媒 (イオン液体) 成分が 90% 以上で延伸倍率 10 倍以上、圧縮強度 30MPa」を実現する高性能イオンゲルの創成を目的とした。そして、イオン液体の、高温・低温、高圧・低圧でも機能し、溶媒蒸発による失活のないという特長を生かし、この Tetra-PEG イオンゲルを環境適応型材料として具体的に応用することを最終的な目標とした。一方で、

IL 中で高強度イオンゲルを精密に合成・制御する方法論を溶液反応論 (酸塩基反応、化学反応速度論) を基盤として確立すること、さらに、そのゲル特性を散乱実験・分光実験を中心に分子レベルで調べ、構造化学に基づくソフトマター材料設計の指針とすることを目的とした。

3. 研究の方法

最初に、IL 中の直接 pH 測定により、Tetra-PEG 末端の酸塩基平衡を明らかにし、これを基にゲル化時間を化学反応速度論の枠組みで理解した。これによりゲル化反応の精密制御を実現し、ポリマーネットワークの均一性と力学特性に最も優れたイオンゲルの合成法を構築した。第二に、中性子散乱実験を中心に、Tetra-PEG イオンゲルの網目均一性を構造化学的に評価し、ゲル化の反応率、網目の均一性・不均一性と力学特性との相関関係を通じて高強度ゲル作成への指針とした。第三に、イオン液体 (イオンゲル) 中で特有の高分子-溶媒間相互作用や高分子溶媒和構造を分子レベルで解明し、従来理論との比較や拡張を行う事で、未だに確立していないイオン液体系の熱力学を理解することをおこなった。

4. 研究成果

IL 中において反応末端の異なる二種の4分岐ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) を反応させることで、耐熱性・力学強度に優れた高強度イオンゲル (テトラペグイオンゲル) を開発することに成功した。まず、予備および比較研究として、(1) テトラペグハイドロゲルのゲル反応機構の速度論を解明、(2) 網目欠陥を制御したテトラペグハイドロゲルの調製と小角中性子散乱を用いた構造による構造と網目欠陥度 (網目の反応率) の関係解明、などについての研究をおこなった。次に、水系において緩衝溶液法による pH 調節で反応を制御する方法を参考にし、プロトン性 IL を緩衝剤とする非プロトン性 IL 中での

ゲル化機構の研究をおこない、プロトン性 IL を用いた高分子反応における反応速度制御法を確立した（プロトン性 IL 緩衝剤の開発と IL を媒体とする化学反応制御法の提案）。続いて、同手法を用いて強力イオン液体を媒体とする高分子薄膜を調製し、そのガス透過選択性および二酸化炭素吸収特性を評価した。これら一連の研究により、イオン液体を媒体とする高分子ゲルの調製法のみならず、反応化学、分析化学、分離科学等に大きな貢献をした。

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 34 件)

Rubber elasticity for percolation network consisting of Gaussian chains,
Nishi, K; Noguchi, H; Sakai, T; Shibayama, M., J. Chem. Phys., 143, 184905, 1-8 (2015)
DOI: 10.1063/1.4935395
査読有

Reliable hydrogel with mechanical ‘fuse link’ in an aqueous environment
Kondo, S; Hiroi, T; Han, Y.S; Kim, T.H; Shibayama, M; Chung, U; Sakai, T.
Adv. Mater., 27, 7407-7411 (2015)
DOI: 10.1002/adma.201503130
査読有

Structural Analysis of Lipophilic Polyelectrolyte Solutions and Gels in Low-Polar Solvents
Nishi, K; Tochioka, S; Hiroi, T; Yamada, T; Kokado, K; Tae-Hwan Kim, T-H; Gilbert, E. P; Sada, K; Shibayama, M.
Macromolecules, 48, 3613-3621 (2015)
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00753
査読有

Microscopic Solvation Structure of Glucose in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylphosphonate Ionic Liquid
Hirosawa, K; Kenta Fujii, K; Hashimoto, K; Umebayashi, Y; Shibayama, M. J. Phys. Chem., 119, 6262-6270 (2015)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00724
査読有

Gelation Mechanism of Tetra-Armed Poly(ethylene glycol) in Aprotic Ionic Liquid Containing Non-volatile Proton Source, Protic Ionic Liquid

Hashimoto, K; Fujii, K; Nishi, K; Sakai, T; Yoshimoto, N; Morita, M; Shibayama, M.
J. Phys.Chem.B, 119, 4795-4801 (2015)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00274
査読有

Gelation Kinetics and Polymer Network Dynamics of Homogeneous Tetra-PEG Gels
Shibayama, M; Nishi, K; Hiroi, T.
Macromol. Symp., 348, 9-13 (2015)
DOI: 10.1002/masy.201400164
査読有

Water-in-Ionic Liquid Microemulsion Formation in Solvent Mixture of Aprotic and Protic Imidazolium-Based Ionic Liquids
Kusano, T; Fujii, K; Hashimoto, K; Shibayama, M.
Langmuir, 30, 11890-11896 (2014)
DOI: 10.1021/la502856k
査読有

Kinetic Aspect on Gelation Mechanism of Tetra-PEG Hydrogel
Nishi, K; Fujii, K; Katsumoto, Y; Sakai, T; Shibayama, M.
Macromolecules, 47, 3274-3281 (2014)
DOI: 10.1021/ma500662j
査読有

Small-Angle Neutron Scattering Study on Defect-Controlled Polymer Networks
Nishi, K; Asai, H; Fujii, K; Han, YS; Kim, T-H; Sakai, T; Shibayama, M.
Macromolecules, 47, 1801-1809 (2014)
DOI: 10.1021/ma402590n
査読有

Multiscale Dynamics of Inhomogeneity-Free Polymer Gels
Hiroi, T; Ohl, M; Sakai, T; Shibayama, M.
Macromolecules, 47, 763-770 (2014)
DOI: 10.1021/ma402439v
査読有

Small-angle Neutron Scattering Study on Aggregation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-based Ionic Liquids in Aqueous Solution
Kusano, T; Fujii, K; Tabata, M; Shibayama, M.
J. Solution Chem., 42, 1888-1901 (2013)
DOI: 10.1007/s10953-013-0080-0
査読有

SANS and DLS Studies of the tacticity effects on the hydrophobicity and the phase separation of poly(N-isopropylacrylamide)
Nishi, K; Hiroi, T; Hashimoto, K.; Fujii, K.; Hang, Y.-S; Kim, T.-H; Katsumoto, Y.; Shibayama, M.
Macromolecules, 46, 6225-6232 (2013)
DOI:10.1021/ma401349v 査読有

Acid-base Property of Protic Ionic Liquid, 1-Alkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Studied by Potentiometric Titration
Hashimoto, K; Fujii, K.; Shibayama, M.
J. Mol. Liquids, 188, 143-147 (2013)
DOI: 10.1016/j.molliq.2013.08.023
査読有

Dynamic Light Scattering Microscope: Accessing Opaque Samples with High Spatial Resolution
Hiroi, T; Shibayama, M.
Opt. Lett., 21, 20260-20267 (2013)
DOI: 10.1364/OE.21.020260
査読有

Brønsted Basicity of Solute Butylamine in an Aprotic Ionic Liquid Investigated by Potentiometric Titration
Fuji, K.; Hashimoto, K; Sakai, T.; Umebayashi, Y; Shibayama, M.
Chem. Lett., 42, 1250-1251 (2013)
DOI: 10.1246/cl.130537
査読有

Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering
Fujii, K.; Shibayama, M.; Yamaguchi, T; Yoshida, K; Yamaguchi, T; Seki, S; Uchiyama, H; Baron, A. Q; Umebayashi, Y.
J. Chem. Phys., 138, 151101,1-4(2013)
DOI:10.1063/1.4802768
査読有

Solvation Structure of Poly(ethylene glycol) in Ionic Liquids Studied by High-energy X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulations
Asai, H; Fujii, K.; Nishi, K; Sakai, T.; Ohara, K; Umebayashi, Y; Shibayama, M.
Macromolecules, 46, 2369-2375 (2013)
DOI:10.1021/ma400218e
査読有

Specific Solvation of Benzyl Methacrylate in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquid
Matsugami, M; Fujii, K.; Ueki, T; Umebayashi, Y; Watanabe, M; Shibayama, M.
Anal. Sci., 29, 311-314 (2013)
DOI:10.2116/analsci.29.311
査読有

Structural Study on the UCST-type Phase Separation of Poly(N-isopropylacrylamide) in Ionic Liquid
Asai, H; Fujii, K.; Ueki, T; Sawamura, S; Nakamura, Y; Kitazawa, Y; Watanabe, M; Han, Y.-S; Kim, T.-H; Shibayama, M.
Macromolecules, 46, 1101-1106 (2013)
DOI:10.1021/ma3020273
査読有

Gelation Process of Tetra-PEG Ion-gel Investigated by Time-Resolved Dynamic Light Scattering
Asai, H; Nishi, K; Hiroi, T; Fujii, K.; Sakai, T.; Shibayama, M.
Polymer, 54, 1160-1166 (2013)
DOI:10.1016/j.polymer.2012.12.053
査読有

[学会発表](計 16 件)

Shibayama, M
PACIFICHEM 2015 (International Chemical Congress)
Symposium (83): Polymer Gels as Advanced Soft Materials Structure and properties of defect-controlled polymer gels
Honolulu, Hawaii (Dec. 15 - 20, 2015),
Invited

Shibayama, M
Preparation and Structural Characterization of Amphiphilic Co-Network Gels
Pacific Polymer Conference
Symposium on Polymer Physics and Processing: Networks and Gels,
Kauai, Hawaii (Dec. 9 - 13, 2015),
Invited

Shibayama, M
Fabrication and structural analysis of amphiphilic co-network gels
JSNS Workshop on "Neutron Scattering on Nano-structured Soft matters: Synthetic and Bio-materials", Berlin,

Tutzing, Germany (Oct. 4 - 9, 2015),
Invited

Shibayama, M

Toward ideal polymer networks:
preparation, structure
characterization, simulation,
properties and application
Telluride Science Research
Conference on Polymer Physics TSRC,
Telluride, Colorado (June. 21 - 29,
2015), Invited

Shibayama, M

Annual Meeting of Japan Society for
Neutron Science
Structure and Deformation Mechanism
of Polymer Gels and Micelles
Investigated by Neutron Scattering
Sapporo, Japan (Dec. 10 - 12, 2014),
Award lecture (Jpn)

Shibayama, M

Structure and Properties of
Amphiphilic Tetra-arm Network Gels
7th International Workshop on
Advanced Materials Science and
Nanotechnology
Ha Long City, Vietnam, IWAMSN 2014
(Nov. 2 - 6, 2014), Invited

Shibayama, M

REACTION KINETICS, STRUCTURE AND
PROPERTIES OF TETRA-PEG GELS
11th International Symposium of
Polymer Physics (PP ' 2014) PP'2014,
Nanjing, China (June 8 - 13, 2014),
Invited

Shibayama, M

STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP OF
HIGH-STRENGTH POLYMER GELS
8th International Symposium
"Molecular Order and Mobility in
Polymer Systems" MOMPS 2014,
St.-Petersburg, (Russia, June 2 - 6,
2014), Plenary

Shibayama, M

Dynamic Light Scattering Microscope:
Accessing Opaque Samples with High
Spatial Resolution
10th International Conference on
Optical Particle Characterization
2014, Tokyo, OPC2014 (March 10 - 14,
2014), Invited

Shibayama, M

The 13th Pacific Polymer Conference,
PPC-2013

Structure-Mechanical Property
Relationship of Model Polymer
Networks
Kaohshing, Taiwan (Nov. 17-22, 2013),
Invited

Shibayama, M

Structure and Properties of Tough
Polymer Gels
International conference on
Innovation in Polymer Science and
Technology, IPST 2013, Yogyakarta,
Indonesia (Oct. 7-10, 2013), Keynote

Shibayama, M

Neutron Scattering of Polymer Gels
The 12th Asia Pacific Physics
Conference (APPC12), Makuhari, Chiba,
Japan(July 14-19, 2013), Invited

〔図書〕(計 19 件)

Shibayama, M.

Small-angle Neutron Scattering of
Polysaccharide Hydrogels
Polysaccharide Hydrogels:
Characterization and Biomedical
Applications,
Matricardi, P; Alhaique, F; Coviello,
T. Eds., Pan Stanford Publishing Pte.
Ltd.
245-264 (2015)

柴山充弘

動的光散乱法によるゲルの物性解析
光散乱の基礎と応用, 応用編第 6 章 2
節, 柴山充弘ほか編・著, 講談社,
209-247 (2014)

柴山充弘

動的光散乱
光散乱の基礎と応用, 基礎編第 2 章,
柴山充弘ほか編・著, 講談社, 71-109
(2014)

西健吾, 柴山充弘

モデルネットワークのシミュレーショ
ン
ゲルテクノロジーハンドブック, 中尾
義夫監修, エヌ・ティー・エス, 第 2 編
第 3 章 2.2 節, 339-345 (2014)

柴山充弘

ゲルの構造解析
ゲルテクノロジーハンドブック, 中尾
義夫監修, エヌ・ティー・エス, 第 2 編
第 2 章第 6 節, 303-309 (2014)

西健吾, 柴山充弘

中性子散乱
高分子ナノテクノロジーハンドブック

最新ポリマーABC技術を中心に, 第4編
第1章第6節, 西敏夫編, エヌ・ティ
ー・エス, 655-665 (2014)

酒井 崇匡, 西 健吾, 柴山充弘
レギュラーネットワーク
高分子ナノテクノロジーハンドブック
最新ポリマーABC技術を中心に
第2編第4章第4節, 西敏夫, エヌ・テ
ィー・エス, 418-426 (2014)

柴山充弘
中性子散乱を用いた構造解析手法 概
説とエラストマー・高分子ゲル解析への
応用 ゴム協会編
ソフトマテリアルの高機能化, ポステ
ィコーポレーション, 1-10 (2013)

〔その他〕

ホームページ等

[http://shibayama.issp.u-tokyo.ac.jp/
mitsu/](http://shibayama.issp.u-tokyo.ac.jp/mitsu/)

[http://www.shibayamalab.issp.u-tokyo
.ac.jp](http://www.shibayamalab.issp.u-tokyo.ac.jp)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柴山 充弘 (SHIBAYAMA, Mitsuhiro)

東京大学・物性研究所付属中性子施設・教授
研究者番号: 00175390

(2) 研究分担者

藤井 健太 (FUJII, Kenta)

山口大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 20432883

酒井 崇匡 (SAKAI, Takamasa)

山口大学・理工学研究科・准教授
研究者番号: 70456151