

《様式B》

研究テーマ 「 重合誘起自己集合によるゲルの作成とその形成機構の解明 」

研究責任者 所属機関名 東海国立大学機構 名古屋大学

官職又は役職 助教

氏 名 高橋 倫太郎

メールアドレス r-takahashi@energy.nagoya-u.ac.jp

共同研究者 所属機関名

官職又は役職

氏 名

(令和3年度募集) 第34回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要 (1, 000字程度)

※産業技術として実用化の可能性や特許出願 (予定も含む) の有無についてもご記載ください。

近年、ガソリンエンジンの販売を禁止することが世界中で計画され、各メーカーが電気自動車の開発に注力している。電気自動車の開発・高性能化において、安全・大容量・長寿命なバッテリーの開発が喫緊の課題である。本研究は、バッテリー関連材料の中でも特にイオンゲルを対象とする。イオンゲルは、イオン液体を媒質とするゲルであり、高い電気伝導性・難燃性・成形性を有する。また、電解液漏れの心配がないことなどから自動車などのバッテリーの固体電解質としての利用が期待される。しかしながら、イオンゲルの作成プロセスは以下のように煩雑である。(i)あらかじめネットワーク構造をもつ高分子を合成・回収し、(ii)イオン液体に溶解させる。この時、ネットワーク構造を

もつ高分子をイオン液体に均一に溶解させることが困難であるため、(iii)イオン液体と高分子を有機溶媒に溶解させ、(iv)その有機溶媒を減圧留去する必要がある。有機溶媒（揮発性・可燃性・有害）を完全に取り除くことは困難であることに加え、このような高コストで煩雑なプロセスが実用化の妨げとなっている。

本研究では、重合誘起自己集合 (polymerization-induced self-assembly: **PISA**)を用いて簡便で低コストにイオンゲルを作製する方法の確立を目指した。また、そのゲル化過程を詳細に調べ、メカニズムを解明することも目標とした。**PISA**とは以下の現象のことである：溶媒に親溶媒性高分子、モノマー、開始剤を溶かし溶液中で重合を行う。モノマーは親溶媒性高分子の両末端から重合し、重合が進むにつれて疎溶媒的となって会合するようにデザインする。したがって、単に原料を混ぜて重合するだけで重合の進行に伴いネットワーク構造を形成させ、ゲル化させることができる。

実際に、種々の条件で重合を行ったところ、代表的なイオン液体であるヘキサフルオロリン酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (**[BMIM][PF₆]**) において、ポリエチレングリコール (PEG) の両末端から 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を重合することで **PISA** がうまくゆくことを見出した。ここで、ポリエチレングリコールの末端から重合させるために、連鎖移動剤 (CTA) で両末端を修飾した PEG を用いて可逆付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を用いた。さらに、その **PISA** の過程について、時間分解小角 X 線散乱測定、核磁気共鳴測定、動的粘弾性測定を行うことにより、**PISA** によ

るゲル形成過程の全体像およびメカニズムを明らかにし、PISA を用いてゲルを作製する上で重要な知見を得た（結果の詳細は項目 2 に詳述する）。

すぐに実用化できるわけではないが、現在、本研成果をまとめた論文を国際誌に投稿したところである。イオンゲルを作製する場合に、PISA を方法が今後主流になり、イオンゲルの実用化に近づくと期待する。

2. 実施内容および成果の説明（A 4 で、5 ページ以内）

溶液中において、単独重合体Aの末端からモノマーBを重合する場合に、モノマーBが重合の進行に伴い疎溶媒性となるものを選べば、重合が進むにつれて高分子は両親媒性となり自己組織化す

る。この現象は、重合誘起自己組織化 (Polymerization-induced self-assembly: PISA) と呼ばれる。PISAを用いてジブロック共重合のミセル・ベシクルを調製すると、ワンポットで狙ったサイズ・形態の自己集合体 (ミセル・ベシクル) が得られることから非常に多くの研究が行われるようになってきている。

しかしPISAの研究のほとんどはジブロック共重合体の合成に伴う自己組織化 (ミセル・ベシクルの形成) に対して行われてきた。本研究では、BAB三元ブロック共重合体のPISAを研究対象とする。つまり、単独重合体Aの両末端からモノマーBを重合してBAB三元ブロック共重合体を合成し、自己組織化させた (Figure 1a)。モノマーBは重合すると溶媒に溶けなくなるものを選択した。具体的には、代表的なイオン液体であるヘキサフルオロリン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ([BMIM][PF₆]) 中において、ポリエチレングリコール (PEG) の両末端から2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を重合した。ポリエチレングリコールの末端から重合させるために、連鎖移動剤 (CTA) で両末端を修飾したPEGを用いて可逆付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を行った (Figure 1b)。ここでは、代表的な結果として、PHEMAの重合度が91となるようにPEGとHEMAの混合物の溶液を調製し、65 °Cで重合したもののみを示す。

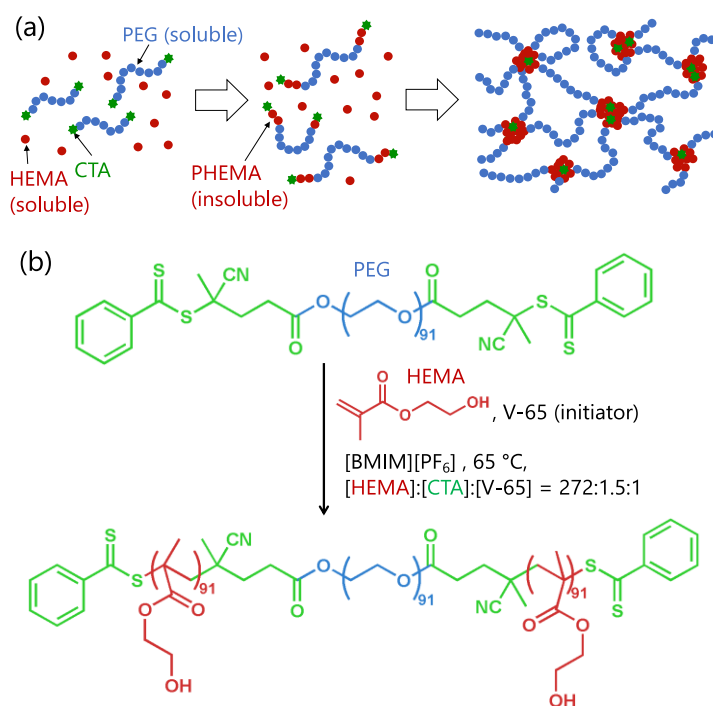


Figure 1. (a) Schematic illustration of PISA and gelation during triblock copolymer synthesis. (b) Chemical reaction used in this study: bi-CTA functionalized PEG and HEMA to the triblock copolymer PHEMA₉₁-*b*-PEG₉₁-*b*-PHEMA₉₁ at 65 °C.

まず、重合反応を様々な時間で行い、それぞれのサンプルに対して核磁気共鳴分光法（NMR）を行い、重合反応の動力学を調べた。得られた ^1H NMRスペクトルのビニル基に帰属されるシグナルの強度からモノマーのモル濃度 $[C_{\text{mono}}(t)]$ を重合時間（ t ）ごとに求めた。Figure 2には種々の溶質濃度（ c ）で行ったNMR測定結果を示す。 $\ln[C_{\text{mono}}(0)/C_{\text{mono}}(t)]$ 対 t のプロットの傾きは重合速度に対応する。このプロットが重合途中で屈曲し、傾きが急になる結果が得られた。このプロットの傾きは速度定数に対応する。つまり、重合途中で速度定数が変化したと言える。この結果は以下のように解釈できる。まずPHEMが重合してゆくと、はじめは分子分散状態であるが、ある重合度を越えると自己組織化して疎溶媒性ドメインを形成する。そこへ未反応モノマーが取り込まれ、局所的にモノマーの濃度が増加し、見かけ上反応速度が増加したと考えられる。このような重合速度の増加はPISAにおいて一般に観察されている現象であり、この重合速度が増加し始める時間は自己組織化が起こる時間とみなせる。

Figure 2bはNMR測定結果から見積もったPHEMAブロックの数平均重合度の時間変化を表す。この結果は、ラジカル重合のモデルにおいて、反応途中で速度定数が増加すると仮定すると再現することができた。

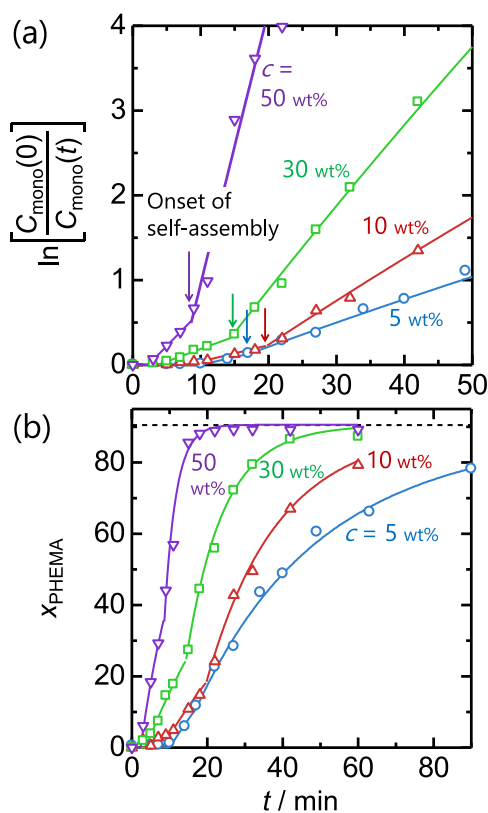


Figure 2. $\ln[C_{\text{mono}}(0)/C_{\text{mono}}(t)]$ (a) and x_{PHEMA} (b) as functions of t at $c = 5$ wt% (circles), 10 wt% (red triangles), 30 wt% (squares), and 50 wt% (inverse triangles). Solid curves represent the fitted model curves. Arrows in the figure indicate the folding point at which the HEMA (monomer) begins to be encapsulated into the solvophobic PHEMA domain.

Figure 3には時間分解SAXS測定の結果を示す。縦軸の $I(q)$ は散乱強度、 q は散乱ベクトルの絶対値を表す。いずれの溶質濃度においても、時間経過に伴い散乱強度が増加しており、自己組織化が進行していることがわかる。 $c = 5$ wt%の場合には、 q が小さい領域において、 $I(q) \sim q^{-2}$ に従っていることは、PHEMAによって形成された疎溶媒製ドメインがPEG鎖で連結されネックレス状になっていることを示唆している。 $c = 30$ wt%, 50 wt%においては、ブロードなピークが見られた。したがって、PHEMAのドメインは体心立方格子や面心立方格子のような秩序構造は形成していないことがわかる。いずれの濃度においても、Figure 1aに示すような構造が形成され、濃度の増加とともに、PHEMAドメインが密に詰まった構造になっていると考えられる。また、 $c = 30$ wt%, 50 wt%において観測されたピークの位置が時間経過とともに変化しないことから、PHEMAのドメイン間の距離が、PHEMAドメインが形成された直後からずっと変化しないことを意味する。つまり、最終的な架橋密度は架橋が始まる時点での状態で決定されると言える。

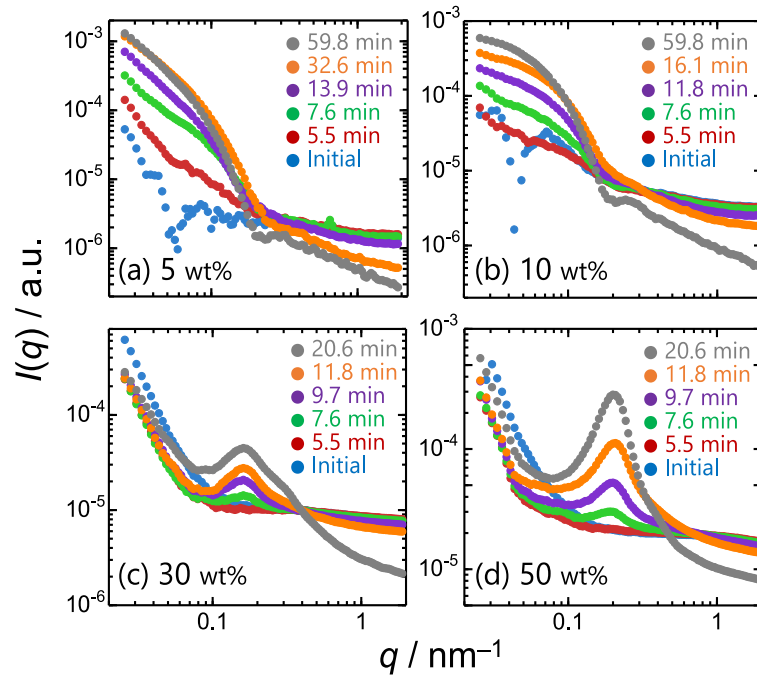


Figure 3. Time-evolution of SAXS profiles at $c = 5$ wt% (a), 10 wt% (b), 30 wt% (c), and 50

wt% (d) during PISA and gelation at 65 °C.

次に粘弾性測定の結果を示す。この測定は、酸素による停止反応の影響を最小限にするために、窒素パージしたサンプル溶液、ピペット、レオメーターをビニール袋で覆い、その中を窒素置換して、サンプル溶液をサンプルステージにセットした。その後サンプルステージの温度を65 °Cにして重合を開始すると同時に貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の経時変化を測定し始めた。

Figure 4に示すように、 $c = 5$ wt%ではわずかに G' と G'' が増加するのみであったが、 $c = 10$ wt%以上では、 G' と G'' はほとんど変化しない誘導期の後、急に増加した。特筆すべきことは、 G' が増加し始める温度が、NMRから得られた自己組織化が起こり始める時間と一致したことである。したがって、PHEMAが自己集合すると、その時点でPHEMAのドメインはPEGによって連結されている。このような長い誘導期の後に弾性率が急上昇する挙動は、一般的なゲル化と異なっている。例えば、ポリジメチルシロキサンを架橋してゲル化させる場合、弾性率には誘導期が見られず、徐々に増加してゆく。本研究では、RAFT重合によって狭い分子量分布を保ったまま重合度が増加し、重合度が閾値に達すると一斉に自己組織化し、それと同時に架橋構造が形成されるため、長い誘導期の後に弾性率が急に増加したと考えられる。

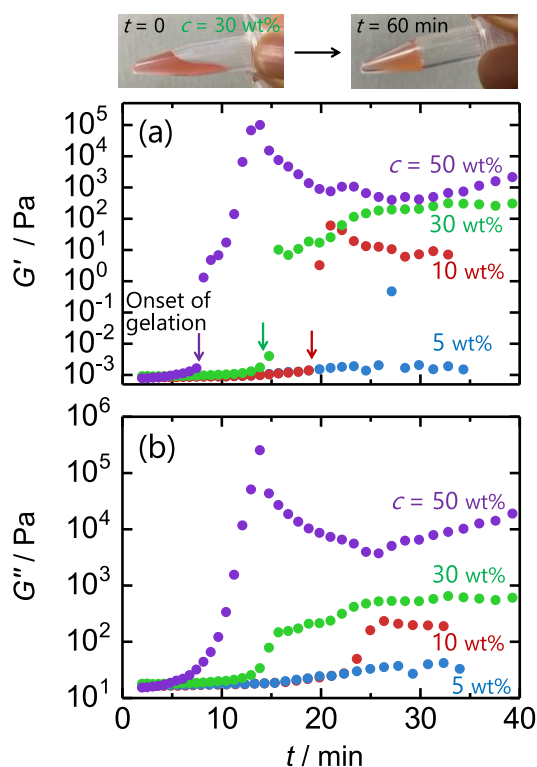


Figure 4. Storage modulus (G' ; panel a) and loss modulus (G'' ; panel b) as functions of time during PISA

at 65 °C. The angular frequency and strain were 100 rad/s and 10%, respectively.