

# ホスト-ゲスト相互作用を利用した強靱性イオン伝導ゲルの作製

## Preparation of tough ionic liquid gels based on host-guest interactions

研究代表者 大阪大学理学研究科高分子科学専攻 助教 小林裕一郎\*

Yuichiro Kobayashi

Ionic liquid gels (IGs) which were obtained from swelling polymeric material in ionic liquid have been received much attention due to high conductivity. Although most IGs were prepared using chemical crosslink, conventional non-covalent bonds (cation-anion, cation- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ , etc.) were not considered because formation of the non-covalent bonds was inhibited due to positive and negative charged ion of ionic liquids. In this research, we demonstrated that the use of host-guest interaction is a useful synthetic strategy to prepare the supramolecular IG. The supramolecular IG was prepared by immersing elastomer cross-linked by host-guest interaction of inclusion complexes between cyclodextrins (CDs) as host molecules and guest molecules in ionic liquid. The fracture energy of the supramolecular IG was higher than that of IG cross-linked by covalent bond. In addition, the ionic conductivity of the supramolecular IG ( $\sigma = 8.0$  mS/cm) was higher than that of IG cross-linked by covalent bond and was comparable to native ionic liquid ( $\sigma = 8.9$  mS/cm).

### 要旨

シクロデキストリン(CD)とそのゲスト分子からなる包接体にてポリマー間を架橋したイオン液体ゲルを作製した。このホスト-ゲスト相互作用にて作製されたゲルは、通常の共有結合にて架橋されたゲルよりも破壊エネルギーが高く、強靱であった。加えて、ホスト-ゲスト相互作用にて作製されたゲルのイオン電導性( $\sigma = 8.9$  mS/cm)は共有結合からなるイオン液体ゲルよりも高く、イオン液体単独( $\sigma = 8.9$  mS/cm)と、ほぼ同等のイオン電導性を有していた。

### 1. 緒言

イオン液体はその不揮発性、難燃性、化学的安定性、イオン伝導性等の特徴から、燃料電池の電解質、太陽電池、バッテリー、センサー等に用いられてい

る。イオン液体ゲルはそのイオン液体の特性を保ったまま固体化できるため、前述した用途に加えて固体電解質、アクチュエーター、CO<sub>2</sub>吸着材等への利用が期待されている。このようにイオン液体ゲルは、今後様々な分野に応用されていくことが予想されるが、実際に材料として利用する際には様々な要求に応える必要がある。

問題の一つとしてイオン液体含有量と機械強度のトレードオフの関係がある。固体電解質には高いイオン電導性が求められる。イオン電導性の高いイオン液体ゲルを得るためにはイオン液体の含有量の高いゲルが必要であるが、イオン液体の含有量が増加するにつれて機械強度が弱くなる。この問題解決のため、イオン液体のモノマー化やゲル化剤の添加等様々な手法が開発されてきた。しかしながら、イオン液体のモノマー化では、ポリマー鎖に導入された

\*助成決定時：大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター 助教

ことにより機械強度は改善されたが、運動性の減少からイオン液体よりもイオン電導性が減少することが報告されている。ゲル化剤の手法に、イオン液体と同等のイオン電導性を持つゲルが得られるが、前述のポリマー導入の系よりも脆いことが報告されており、トレードオフ関係を解消するには至っていない。

この問題解決として、我々は非共有結合によるゲルに着目した。例えば $\pi$ - $\pi$ 、水素結合、静電相互作用、配位結合などの非共有結合を架橋点として用いたゲルは、架橋点形成と解離が平衡であることからゲルが共有結合を用いた化学架橋と比較して強靭化することが知られている。この際にポイントとなるのはゲルの分散媒中で相互作用を働かせなければならない点であるが、イオン液体のようなカチオンやアニオンが多量に存在する中で非共有結合を働かせるのは困難である。そこで我々はホスト-ゲスト相

相互作用の特定の分子(ゲスト)をホストが認識して錯体を形成する点に注目した。例えばホストの一つであるシクロデキストリン(CD)は、疎水性相互作用によりゲスト分子と選択的に包接錯体を形成する。そのため、イオン液体のような特殊な環境下においても特定のゲストと包接体を形成できると考えた。

本研究では、ポリマー間をCDによるホスト-ゲスト相互作用にて架橋された超分子イオン液体ゲルを作製した(Fig. 1)。超分子イオン液体ゲルは超分子エラストマーをまず合成し、それをイオン液体に浸漬することによって得た。得られた超分子イオン液体ゲルはポリマー間を共有結合によって架橋されたゲルよりも破壊エネルギーが高く、強靭であった。興味深いことに超分子イオン液体ゲルのイオン伝導性は、共有結合によって架橋されたゲルよりも高く、分散倍として用いたイオン液体とほぼ同等の値を示した。[1]~[5]

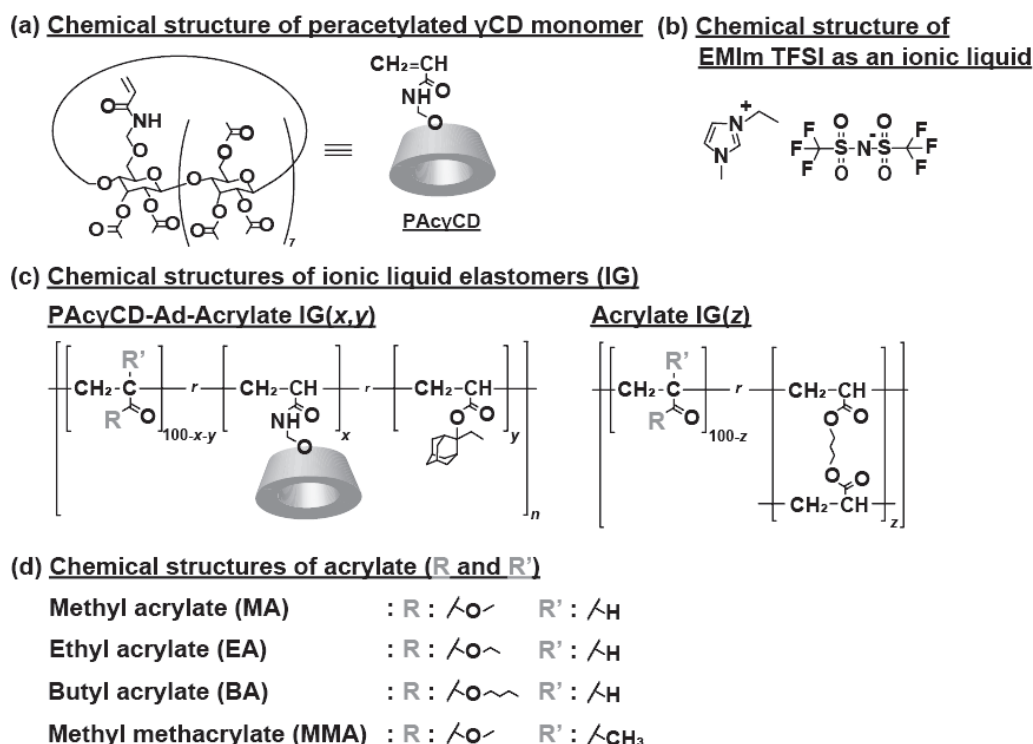


Figure 1. Chemical structures of (a) peracetylated 6-acrylamido methylether- $\gamma$  CD monomer (PAC $\gamma$ CD) as the host monomer, (b) 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIm TFSI) as an ionic liquid, and (c) supramolecular polymeric ionic liquid gel (PAC $\gamma$ CD-Ad-Acrylate IG) and chemically cross-linked ionic liquid gel (Acrylate-IG). (d) Group of main chain monomers (R and R'): methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA), and methyl methacrylate (MMA), and x, y, and z indicate the mol% of PAC $\gamma$ CD, Ad, and BDA units, respectively.

## 2. 本文

### 2. 1. イオン液体ゲルの合成

Fig. 2 に CD を用いた超分子イオン液体ゲルの合成法を示した. ゲスト分子である 2-ethyl-2-adamantyl acrylate monomer (Ad) と peracetylated 6-monoacrylamide-methyl ether-modified monomer (PAC  $\gamma$  CD) をアクリレートモノマー (MA: methyl acrylate, EA: ethyl acrylate, BA: butyl acrylate, MMA: methyl methacrylate) 中で混合した. 混合後, 開始剤(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone: IRGACURE 184)を添加し, 重合することで超分子エラストマーを得た (PAC  $\gamma$  CD-Ad-R elastomer). その後, 得られた PAC  $\gamma$  CD-Ad-R elastomer をイオン液体である 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMIm TFSI) に 24 時間浸漬することで, 超分子イオン液体ゲルを合成した [PAC  $\gamma$  CD-Acrylate IG ( $x, y$ )]. 比較サンプルである, 共有結合によって架橋されたゲル [Acrylate IG ( $z$ )] も同様の方法で合成した. この際の  $x, y, z$  は PAC  $\gamma$  CD, Ad, 化学架橋部位である 1,4-Butanediol diacrylate (BDA) の mol% を表している. これらが合成時に使用した量論比通りに導入されて

いることは Solid-state  $^1\text{H}$  field gradient magic angle spinning (FGMAS) NMR 測定より確かめた.

PAC  $\gamma$  CD と Ad の包接体が架橋点として働いているかを確かめるためにゲル中の PAC  $\gamma$  CD と Ad の導入率を変更したところ, PAC  $\gamma$  CD と Ad の導入率が上昇するにつれ, ヤング率の上昇がみられた. ヤング率は架橋点数に比例して上昇するため, PAC  $\gamma$  CD と Ad が架橋点として働いていることが示唆された.

### 2. 1. イオン液体ゲル中の機械強度

イオン液体ゲルの機械強度を調べるために引っ張り試験を行い, 得られた応力-歪曲線から破壊エネルギーを算出した (図 3). 興味深いことに PAC  $\gamma$  CD-Acrylate IG は Acrylate IG よりも機械強度が高く, 特に PAC  $\gamma$  CD-BA IG は BA IG よりも 58 倍も破壊エネルギーが高かった. これはホスト-ゲスト相互作用が非共有結合であり, 包接体の形成と解離は可逆的であることから, ある架橋点に応力が集中した際に, その架橋点が犠牲点として解離することで応力の分散するために強靱化したと考えられる. この際に注目すべきは, PAC  $\gamma$  CD-R IG は R IG よりもヤング率が低いにもかかわらず破壊エネルギーが上昇した点である. ヤング率の低い材料は高いイオ

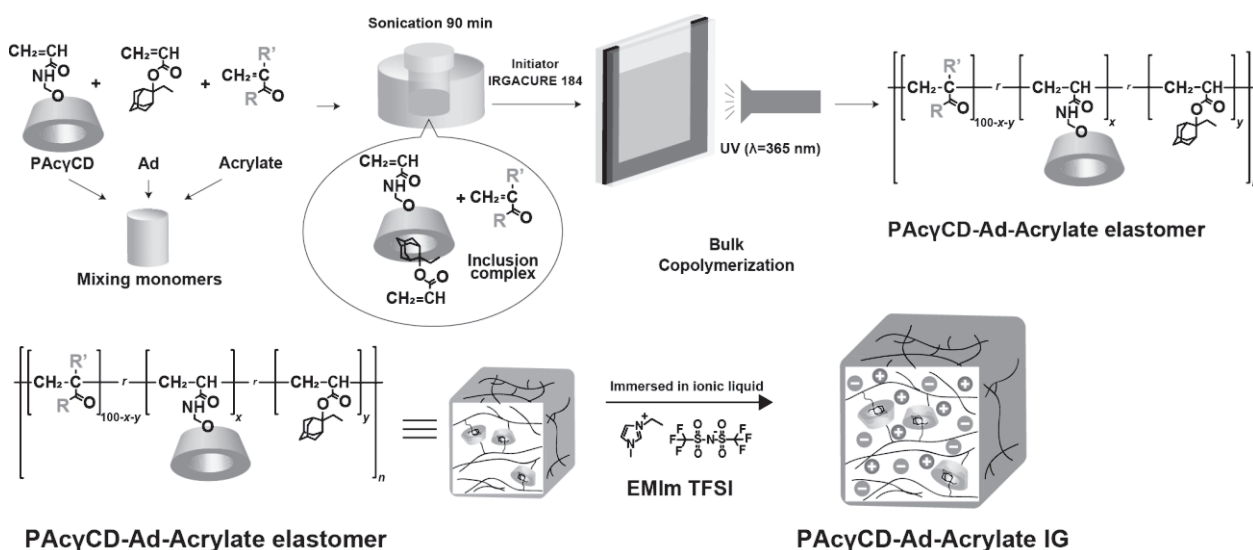


Figure 2. Preparation of the PAC  $\gamma$  CD-Ad-Acrylate elastomer ( $x, y$ ) by bulk polymerization. then the PAC  $\gamma$  CD-Ad-Acrylate elastomer was swelled in the EMIm TFSI to become PAC  $\gamma$  CD-Ad-Acrylate IG ( $x, y$ ), and  $x$  and  $y$  indicate the mol% of PAC  $\gamma$  CD and Ad units, respectively.

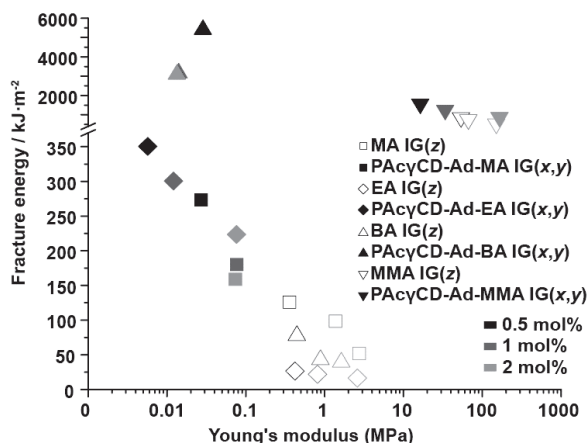


Figure 3. Relationship between the fracture energy and Young's modulus for the Ac $\gamma$ CD-Ad-Acrylate IG( $x, y$ ) and Acrylate IG( $z$ ). [ $\square$ : MA IG( $z$ ),  $\blacksquare$ : PAcyCD-Ad-MA IG( $x, y$ ),  $\diamond$ : EA IG( $z$ ),  $\blacklozenge$ : PAcyCD-Ad-EA IG( $x, y$ ),  $\triangle$ : BA IG( $z$ ),  $\blacktriangle$ : PAcyCD-Ad-BA IG( $x, y$ ),  $\nabla$ : MMA IG( $z$ ),  $\blacktriangledown$ : PAcyCD-Ad-MMA IG( $x, y$ ); Black, blue, and red colour for 0.5, 1, and 2 mol%, respectively]. [Methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA), and methyl methacrylate (MMA)]. The MA IG( $z$ ), EA IG( $z$ ), BA IG( $z$ ) and MMA IG( $z$ ) are chemically cross-linked ionic liquid gels. The PAcyCD-Ad-MA IG( $x, y$ ), PAcyCD-Ad-EA IG( $x, y$ ), PAcyCD-Ad-BA IG( $x, y$ ), and PAcyCD-Ad-MMA IG( $x, y$ ) are supramolecular ionic liquid gels, and  $x, y$ , and  $z$  indicate the mol% of PAcyCD, Ad, and 1,4-butanediol diacrylate (BDA) as the chemically cross-linking unit, respectively.

ン電導性を示すことが知られている。これらの結果から、ホスト-ゲスト相互作用を架橋点として用いることで、イオン液体ゲルの膨潤率・機械強度、共に向上することが可能となった。

## 2. 2. イオン液体ゲルのイオン電導率

Fig. 4 にイオン電導測定の結果を示した。イオン液体ゲルのヤング率が低くなるほどイオン電導率が上昇する傾向が見られ、これは過去に報告されているイオン液体ゲルと一致する結果である。MA, EA, BA は同様のヤング率を示したが、イオン電導性は異なっていた。これは BA よりも MA や EA の方が側鎖が小

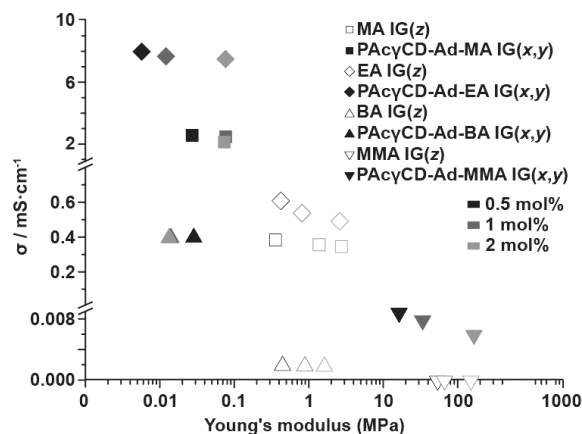


Figure 4. Relationship between the ionic conductivity ( $\sigma$ ) and Young's modulus for the Ac $\gamma$ CD-Ad-Acrylate IG( $x, y$ ) and Acrylate IG( $z$ ). [ $\square$ : MA IG( $z$ ),  $\blacksquare$ : PAcyCD-Ad-MA IG( $x, y$ ),  $\diamond$ : EA IG( $z$ ),  $\blacklozenge$ : PAcyCD-Ad-EA IG( $x, y$ ),  $\triangle$ : BA IG( $z$ ),  $\blacktriangle$ : PAcyCD-Ad-BA IG( $x, y$ ),  $\nabla$ : MMA IG( $z$ ),  $\blacktriangledown$ : PAcyCD-Ad-MMA IG( $x, y$ ); Black, blue, and red colour for 0.5, 1, and 2 mol%, respectively]. [Methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA), and methyl methacrylate (MMA)]. The MA IG( $z$ ), EA IG( $z$ ), BA IG( $z$ ) and MMA IG( $z$ ) are chemically cross-linked ionic liquid gels. The PAcyCD-Ad-MA IG( $x, y$ ), PAcyCD-Ad-EA IG( $x, y$ ), PAcyCD-Ad-BA IG( $x, y$ ), and PAcyCD-Ad-MMA IG( $x, y$ ) are supramolecular ionic liquid gels, and  $x, y$ , and  $z$  indicate the mol% of PAcyCD, Ad, and 1,4-butanediol diacrylate (BDA) as the chemically cross-linking unit, respectively.

さいために、イオン液体の運動性を阻害しないため、イオン液体の運動性が高いことに起因していると考えられる。これを確かめるためにゲル中のイオン液体の運動性を diffusion-ordered spectroscopy (DOSY) NMR にて測定すると、EA IG(1) ( $7.99 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s)中の EMI<sub>m</sub> 分子の運動性は、BA IG ( $1.84 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s)中よりも高かった。興味深いことに、PAcyCD-Ad-EA IG(1, 1) ( $\sigma = 8.0$  mS/cm)のイオン電導性は、イオン液体 (EMI<sub>m</sub> TFSI) 単独のイオン電導性 ( $\sigma = 8.9$  mS/cm) とほぼ同様であった。加えて、イオン液体中の EMI<sub>m</sub> の運動性は ( $D = 2.83 \times 10^{-9}$

cm<sup>2</sup>/s). PAc  $\gamma$  CD-Ad-EA IG(1, 1)中の EMI<sub>m</sub> の運動性 (2.3×10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s)とほぼ同様であった. PAc  $\gamma$  CD-Ad の包接体を架橋点として用いることにより, ホスト-ゲスト相互作用の動的性質により, ゲル中の EMI<sub>m</sub> の運動性が共有結合で架橋したゲルよりも向上し, その結果, イオン電導性が向上したのだと考えられる. この結果は, 応力緩和測定から裏付けされる. 引張試験の際に最大歪の 5%まで引っ張り, そのまま 1 時間静置し, 応力を測定することで応力緩和を測定すると, ホスト-ゲスト架橋イオン液体ゲルは緩和時間が共有結合架橋のものよりも平均して 10 倍以上長かった. これは材料内で架橋点が動的に動いていることを示している. これらの結果から, ホスト-ゲスト相互作用を架橋点として用いることで, イオン電導性を向上できることが示された.

### 3. 結論

本研究ではホスト-ゲスト相互作用にて架橋された超分子イオン液体ゲル, 具体的には CD とそのゲスト分子からなる包接体にてポリマー間を架橋したイオン液体ゲルを作製した. 通常のゲルは膨潤率と破壊エネルギーはトレードオフの関係にある. しかしながら, 超分子イオン液体ゲルは, 通常の共有結合にて架橋されたゲルよりも大きく膨潤するにもかかわらず, 破壊エネルギーが高く, 強靱であった. 加えて, 超分子イオン液体ゲルのイオン電導性 ( $\sigma = 8.9$  mS/cm) は共有結合からなるイオン液体ゲルよりも高く ( $\sigma = 0.5$  mS/cm), イオン液体単独 ( $\sigma = 8.9$  mS/cm) と, ほぼ同等のイオン電導性を有していた. これらの結果から, イオン液体の固体化の課題であった, イオン電導性を維持したまま, 強靱化する手法の開発に成功した.

現在, イオン電導性は 0.1 mS/cm であれば十分に実用化に耐えうるということが言われており, 本研究にて開発した我々の材料は, この値を大きく超えている. 本申請予算において, 申請者はポリロタキサンという環状分子の空洞を線状分子が貫通し, その末端を嵩高い置換基で封鎖した分子を用いて, 自己修復材料も報告している. <sup>[6]</sup>この材料はその可動性

により, 従来のポリマーをホスト-ゲスト相互作用にて架橋した材料よりも短時間で自己修復した. 今後はポリロタキサンを用いるなどのポリマー等を最適化することで, 使用用途に合わせた材料設計, 例えばイオン電導性を犠牲にしても機械強度を向上させたり, イオン電導性をさらに向上させるような材料設計にも挑戦し, 実社会に使用されるような材料作製を目指す.

### 発表論文

- [1] G. Sinawang, Y. Kobayashi, Y. Zheng, Y. Takashima, A. Harada, and H. Yamaguchi, "Preparation of Supramolecular Ionic Liquid Gels based on Host-Guest Interactions and Their Swelling and Ionic Conductive Properties." *Macromolecules*, accepted.
- [2] G. Sinawang, Y. Kobayashi, Y. Takashima, A. Harada, and H. Yamaguchi, "Mechano-, self-recovery, and ionic conductivity properties of supramolecular polymeric materials based on host-guest interaction swelled by ionic liquid." *Polym. Chem.*, under peer review.
- [3] G. Sinawang, Y. Kobayashi, M. Osaki, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada "Supramolecular ionic liquid gel cross-linked formed by host-guest inclusion complexes." The 12th SPSJ International Polymer Conference, Hiroshima, Japan (December 2018).
- [4] G. Sinawang, 小林裕一郎, 大崎基史, 高島義徳, 山口浩靖, 原田明 "Supramolecular ionic liquid gel cross-linked formed by host-guest inclusion complexes." 第 67 回高分子討論会, 北海道(北海道大学), (2018. 9).
- [5] G. Sinawang, 小林裕一郎, 大崎基史, 高島義徳, 山口浩靖, 原田明 "Supramolecular ionic liquid gel cross-linked formed by host-

guest inclusion complexes.” 第26回ポリマー材料フォーラム，大阪(大阪国際交流センター)，(2017.11).

- [6] Y. Kobayashi, Y. Zheng, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, “Physical and adhesion properties of supramolecular hydrogels crosslinked by movable cross-linking molecule and host-guest interactions.” *Chem. Lett.*, **2018**, *47*, 1387-1390.