二種類のイオン液体を含有する温度応答性イオノゲルの合成

(産総研) 〇佐藤知哉

【緒言】

光や触媒などの刺激,あるいは温度や湿度などの周囲環境の変化に応じて,自ら構造や物性を変化させたり有効成分を放出したりする刺激/環境応答性材料は,学術的にも工業的にも広く研究され数々の社会実装が進められている 1 。演者らの研究グループでも最近,市販のウレタンゲル前駆体に常温常圧で液体の溶融塩であるイオン液体 (IL)を含有させ架橋,硬化することで,温度変化によって透明性が可逆的に変化する温度応答性高分子イオノゲルを開発した 2)。このゲルは室温では高い透明性を示すが,昇温により不透明になり,降温により透明に戻る。また,IL 含有率によって,その応答温度が 60 $^{\circ}$ ~ 120 $^{\circ}$ C に変更可能であるという特徴を有する。比較的高温での動作が可能であることから,温度応答型のセンサーや調光フィルムなどの用途に有効と考えられる一方で,市販品を用いた多成分系であるため,応答性の原因は特定困難であり,応答温度を精密に制御することも不可能であった。

本研究では、温度応答性新材料の開発を目的に、ラジカル重合で合成した高分子架橋体中に2種類の IL を任意の割合で含有させることで得られる高分子イオノゲルについて紹介する。

【実験】

Fig.1a に使用した IL の化学構造とイオノゲル作製の概要を示す。本研究では,温度応答性を制御するため,1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (EMIm TFSI)と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチルスルファート (EMIm EtSO₄)の 2 種類の IL を使用した。まず,EMIm TFSI/EMIm EtSO₄=50/50 の重量比で混合し,室温で均一になるまで撹拌した。次に,この IL 混合物をガラス製反応容器に入れ,ポリエチレングルコールメタクリレート(PEGMA)とポリエチレングルコール ジメタクリレート(PEGDMA), 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル (V-601)を加えさらに撹拌した後,70 °C で 24 時間加熱することで,目的とするイオノゲルを作製した。今回,PEGMAと PEGDMA の重量比は 9/1,モノマーと IL の重量比は 50/50 とした。得られたイオノゲルの温度応答性は,反応後の試料を 1)常温で 24 時間静置,2) 100 °C で 1 時間加熱,3)加熱後に常温で 1 時間静置,した際の試料の外観の変化から評価した。また,比較試料として,EMIm TFSI と EMIm EtSO₄ のみを用いてイオノゲルを合成し同様に評価した。

【結果および考察】

EMIm TFSI/EMIm EtSO₄=100/0 で作製した場合、架橋体と IL が反応中・反応後に分離したが、EMIm TFSI/EMIm EtSO₄=0/100 で作製した場合、硬化後温度変化をかけても イオノゲルの外観に変化はなく透明なままであった。 また、今回評価に用いた温度範囲では、いずれの試料も明確な応答性は示さなかった。

Fig.1b は、EMIm TFSI/EMIm EtSO₄=50/50 で作製したイオノゲルの室温および 100 °C 加熱時の外観である。架橋体との親和性が異なる EMIm TFSI と EMIm EtSO₄ を混合して用いたことで、温度変化に応答してイオノゲルから IL が分離した。また、室温に冷却することで分離した IL はイオノゲル中に可逆的に取り込まれることも確認された。この II の分離一取り込みは繰り返し可能であったことから

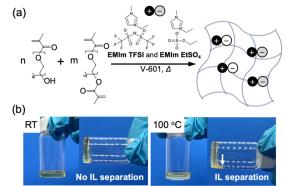


Fig.1 (a) Schematic image showing preparation of ionogel in this work and (b) thermoresponsivity of the resulting ionogels prepared using EMIm TFSI/EMIm EtSO₄=50/50.

この IL の分離-取り込みは繰り返し可能であったことから、上記の材料を適宜組み合わせることによって新規温度応答性の高分子イオノゲルが合成可能であることが示された。

References

- 1) M. A. C. Stuart et al., Nat. Mater. 2010, 9, 101–113.
- 2) T. Sato et al., J Nanosci Nanotechnol. 2018, 18, 195–201.

Synthesis of Nobel Thermo-Responsive Ionogels Containing Two Different Ionic Liquids, Tomoya SATO:

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2217-14, Hayashi-cho, Takamatsu, Kagawa, 761-0395, Japan,

Tel: 052-736-7615, Fax: 087-869-4178, E-mail: t-sato@aist.go.jp