

外部刺激に応答してナノ構造転移を起こす自己組織化イオンゲル材料の構造解析

Observation of Photo-Induced Reversible Sol-Gel Transition in Block Copolymer Self-Assembly Containing an Azobenzene Ionic Liquid

橋本慧^{1,*}, 水野遥月¹

¹〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

横浜国立大学工学部物質工学科

Kei HASHIMOTO^{1,*} and Haruna MIZUNO¹

¹Department of Chemistry & Biotechnology, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

1 はじめに

イオン液体(ionic liquids: ILs)とはアニオンとカチオンのみからなる常温で液体の塩であり、難燃性、難揮発性、熱的・化学的安定性、高いイオン伝導性などの特長を有する。このILsと、両親媒性のABA型トリブロック共重合体の高分子を複合化させると、非相溶セグメントAが凝集することで架橋点を作り、ILsに溶解した相溶セグメントBがそれらを繋ぐ弾性鎖として振る舞うことで、網目構造を形成する^[1,2]。結果として得られるゲル材料(イオンゲル)は、網目構造由来の力学特性を有するのに加えて、相溶セグメントBとILsがイオン伝導相として振る舞い、ILs由来の特徴を発現する。以上のようなセグメントの溶解度の違いによって生じるマイクロ領域での分離をマイクロ相分離と呼ぶ。球、円柱、ラメラなど様々な秩序構造を形成することが、主にジブロック共重合体の系で知られている。これらのマイクロ相分離構造はイオンの伝導性に大きく寄与することから、組成を変えずマイクロ相分離構造を外部刺激によって制御すれば、イオン伝導率のスイッチングを可能とすることが期待できる。

本研究では、刺激応答性高分子を用いて、同一組成における構造の転移がイオン伝導率に与える影響を調査した。ABA型トリブロック共重合体を用いたイオンゲルは、Aセグメントに刺激応答性高分子を用いることで、外部刺激によってゾル-ゲル転移を起こし、力学特性の急激な変化を示す機能性イオンゲルが開発できることを報告している^[2]。代表的な温度応答性高分子であるpoly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)は水中で低温相溶-高温相分離となる下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)型の相挙動を示す一方、ある種のILs中では逆の低温相分離-高温相溶となる上限臨界溶液温度(Upper Critical Solution Temperature, UCST)型の相挙動を示す高分子とし

て知られている^[3]。この高分子をAセグメントとした、PNIPAm-*b*-PEO-*b*-PNIPAm (NON)は温度応答性高分子であり、温度によってゾル-ゲル転移を起こす。加えて、Azobenzeneを含むILを同時に用いることで光応答性を付与出来ることを報告している。光応答性のAzobenzeneをimidazoliumカチオンに導入した、

1-butyl-3-(4-phenylazobenzyl)imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl amide) ([Azobim][NTf₂])は光応答性ILであり、普通のILと共に混ぜることで温度応答性高分子が光応答性を持つ^[4]。AzobenzeneはUVを照射することで*trans*体からより高極性の*cis*体に異性化し、高分子との親和性が変化する。

これらを利用することでNONに光応答性を持たせたイオンゲルを開発することができる。すなわち、Fig. 1に示すように、可視光下におけるゾル-ゲル転移温度とUV光下におけるゾル-ゲル転移温度の間の温度(intermediate temp.)では、UVを照射することでゲルがゾル状態へと転移する。特定の温度においてゾル-ゲル転移を起こして構造が転移した際の構造変化を小角X線散乱(SAXS)、および原子間力顕微鏡(AFM)で観測するとともに、イオン伝導性との相関を調査した。

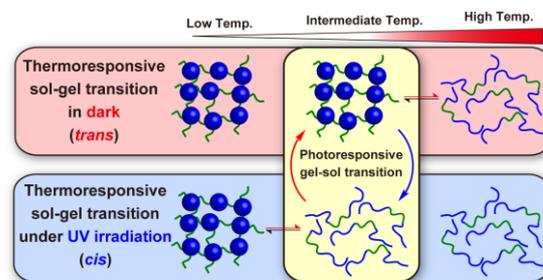


Fig. 1 イオンゲルのUVによるゾル-ゲル転移の模式図

2 実験

両末端に連鎖移動剤 (CTA) を修飾した PEO-CTA ($M_{n,PEO} = 4,600$) を macro initiator として、NIPAm の可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合を行うことで NON を合成した。共溶媒法により 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[C_2mim][NTf_2]$)、 $[Azobim][NTf_2]$ と NON から成るイオンゲルを作製し、 180°C で 1 日静置することでアニーリングを行い、安定な相分離構造を得た。AFM については、イオンゲルを液体窒素につけて構造を凍結させ、割ることで破断面を出し、観察を行った。このサンプルに対し、intermediate temp. (117°C) において UV を当てて構造を転移させたのち、常温まで下げることで構造を凍結し、再度観察を行った。

3 結果および考察

Fig. 2 に AFM 位相像における UV 照射前後の変化を示す。色が明るい部分が柔らかい部位、暗い部分が固い部位に相当する。左図において、柔らかい部位、すなわち PEO と IL からなる部位が球状のドメインを作り、孤立相を作っていることがわかる。右図の UV 照射後では、相同士が交じり合い、ほぼ単一の相になっている様子が見て取れる。これは、UV 照射によって IL に導入したアゾベンゼン基の異性化が起こり、高極性の PNIPAm ブロックとの親和性が増大したことが原因であると考えられる。

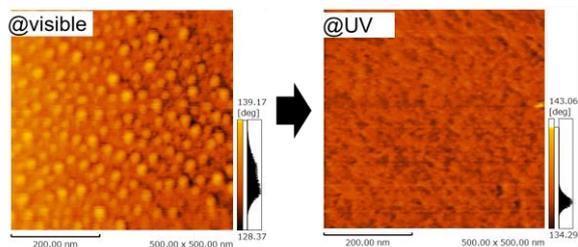


Fig. 2 イオンゲルの AFM 位相像の UV 照射による変化

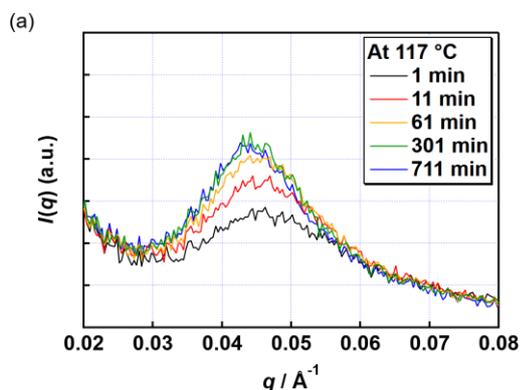


Fig. 3 SAXS プロファイルの UV 照射停止後の時間変化

構造変化の時間変化を観察するため、このイオンゲルに対し、時分割 SAXS 測定を行った。 117°C まで昇温したイオンゲルに十分に UV を当て、アゾベンゼン基を *cis* 体にしたのち照射を停止し、*cis* 体が *trans* 体へ戻っていく過程を観測した。Fig. 3 に SAXS プロファイルの時間変化を示す。時間に対して 0.045 \AA^{-1} 付近のピークの強度が増大し、また小角側にピークトップがシフトしていく様子が観測された。これは、*trans* 体のアゾベンゼンに対する PNIPAm ブロックとの相溶性が悪く、PNIPAm ブロックの相分離が進行していることに由来すると考えられる。

また、イオン伝導率の測定結果 (Fig. 4) より、UV 照射に伴う伝導率の可逆な変化が確認できた。これは、イオン伝導相が孤立相を作ることによってイオン伝導が妨げられていた状態から、UV 照射によって相分離構造が崩れることで連続相が形成されたことに由来すると考えられる。

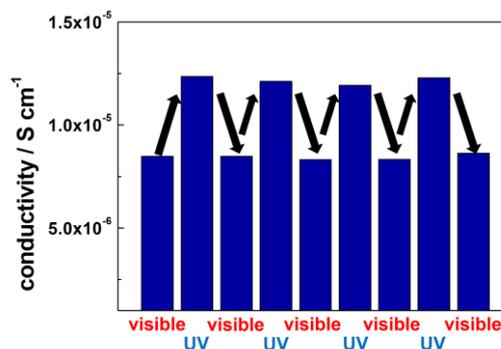


Fig. 4 UV 照射によるイオン伝導性の変化

4 まとめ

UV に応答してイオン伝導性を変化させるイオンゲル材料の開発に成功した。また、その構造変化を AFM、SAXS という手法によって観察することで、その原理がマイクロ相分離構造の変化に由来することを明らかにすることに成功した。

参考文献

- [1] Imaizumi S, Kokubo H, Watanabe M. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 401–409.
- [2] Tamate R, Hashimoto K, Ueki T, Watanabe M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 25123–25139.
- [3] Ueki T, Watanabe M. *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 964–965.
- [4] Wang C, et al., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 1710–1713.
- [5] Mao H, Hillmyer A. M. *Soft Matter*, **2006**, *2*, 57–59.

成果

1. Mizuno, H., Hashimoto, K., Shigenobu, K., Kokubo, H., Ueno, K., Watanabe, M. "Direct Observation of Photo-Induced Reversible Sol-Gel Transition in Block Copolymer Self-Assembly Containing an Azobenzene Ionic Liquid" *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 2100091

* hashimotok@g.ecc.u-tokyo.ac.jp