



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on functional soft materials based on ultra-high molecular weight polymers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	上山, 祐史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第15791号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92279
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuji_Kamiyama_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

理学 博士（ソフトマター科学） 氏 名 上山 祐史

審査担当者	主査	客員准教授	上木 岳士
	副査	教 授	グン チェンピン
	副査	教 授	黒川 孝幸
	副査	准 教 授	中島 祐
	副査	准 教 授	リ シャン

学 位 論 文 題 名

Study on functional soft materials based on ultra-high molecular weight polymers
(超高分子量ポリマーからなる機能性ソフトマテリアルに関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

イオン液体(IL)を溶媒とする高分子ゲルであるイオンゲルは、不揮発性や高いイオン伝導性をはじめとする IL のユニークな特徴を損なうことなく擬固体化したソフトマテリアルであり、電気化学分野での応用が期待されている。近年、IoT 社会の到来に伴い、ウェアラブル・フレキシブルな電気化学デバイス開発の機運が高まっており、このような応用においては機械的に脆弱なイオンゲル材料の高強度化・高耐久化が要求される。これまで様々な網目構造の設計により高分子ゲルの高強度化が取り組まれてきたが、高度な高分子合成技術や煩雑な加工プロセスを必要とするという材料化を阻む問題点があった。本論文はこのイオンゲルの高強度化について、IL 中のラジカル重合に特異的なビニルモノマーの高分子量化を利用することで超高分子量ポリマーの絡み合いのみからなる新たなイオンゲル(超高分子量イオンゲル)を開発し、その主に力学物性について詳細に研究したものである。

著者はまず、超高分子量イオンゲルを形成するラジカル重合の過程について調べた。疎水性ビニルモノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)を極低開始剤濃度条件下で熱重合すると、分子量が 100 万 g/mol を超える超高分子量 PMMA が生成し、その絡み合いにより透明な自立ゲルを形成することを見出した。一方、MMA の汎用的な重合溶媒であるトルエンを溶媒とした場合には開始剤濃度の低下に伴い生成する PMMA の分子量およびモノマー転化率が低下し、自立ゲルは得られなかった。これらの結果から、トルエンのような分子性液体中での MMA のフリーラジカル重合と比較して、IL 中では特異的な重合反応の進行により超高分子量体が得られることが示唆された。得られたイオンゲルの粘弾性を調べた結果、分子量の増加に伴い高温、低周波数領域における形状安定性が向上することがわかり、高分子量化による絡み合い密度の増加に起因すると考えられた。

次に著者は超高分子量イオンゲルの応力-歪み挙動について調べた。超高分子量 PMMA からなるイオンゲルは 500%以上の延伸に耐える高い伸縮性を示し、その破断エネルギーは典型的なゲル化条件で作成した化学架橋イオンゲルと比較して 16 倍にまで向上した。さらに本イオンゲルは化学架橋により凍結された架橋点を持たないため、熱成形によるリサイクルが可能で、その力学特性はリサイクル前後で全く変化しなかった。また、イオンゲルを切断後、切断面を接触させておくと、室温、6 時間という比較的温和な条件において力学特性が完全に回復した。この自己修復性は切断直後が最も高い修復率を示し、切断面の再接着までの待機時間を設けることで修復率が低下したことから、接着表面の非平衡な状態が迅速な自己修復に寄与していることが示唆された。

さらに著者は、イオンゲルの力学物性のモノマーおよび IL の化学構造による制御を検討した。その結果、IL アニオンおよびモノマーの化学構造が得られるイオンゲルのヤング率および破断エネルギーに強く影響し、それはゲルのガラス転移温度および IL 自身のナノ相分離構造に影響することが示唆された。イオンゲルのヤング率と自己修復性の関係について調べた結果、これらにはトレードオフの関係があることがわかった。一方、一部の組み合わせではヤング率より予想される自己修復性よりも高いものと低いものが存在することがわかった。この結果から、イオンゲルの自己修復は固さのみならず、わずかな化学構造の違いに影響されるマイクロ溶媒和構造によってもまた影響されることが示唆された。著者は分子動力学シミュレーションを用いた構造解析を行った結果、ポリマー鎖同士の絡み合いの数密度が修復性の序列と一致した。このことから、イオンゲルの自己修復性はヤング率に加えてポリマーのマイクロ溶媒和によって決まる絡み合い構造によってもまた影響されることが示唆された。

これを要するに、著者は、IL を溶媒に用いたラジカル重合反応の速度論および、これによって得られる超高分子量イオンゲルの力学物性さらにはその物性発現メカニズムの新知見を得たものであり、高分子ゲル材料の設計設計論に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（ソフトマター科学）の学位を授与される資格あるものと認める。