



Title	Functional Soft Materials Based on Solvation Control of Ionic Liquid and Polymer
Author(s)	上山, まい
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16795号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16795
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99640
Type	doctoral thesis
File Information	Mai_Kamiyama_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称: 博士(ソフトマター科学) 氏 名 上山 まい

学 位 論 文 題 名

Functional Soft Materials Based on Solvation Control of Ionic Liquid and Polymer
(イオン液体と高分子の溶媒和制御に基づく機能性ソフトマテリアル)

イオン液体(IL)は、不揮発性・不燃性・構造デザイン性・高イオン伝導性など優れた特徴を有する常温で液体の“塩”である。高分子の三次元的な網目に IL が包含されたイオンゲルは、電池、トランジスタなどの電解質膜、ガス吸収・分離膜、スマートデバイス、ウェアラブルデバイスなどの用途で注目を集めている。本論文では、高分子/IL 混合系において溶媒和が物性変化に及ぼす影響を体系的に検討し、さらに IL という特殊環境を活かした高分子材料の新規合成法を開発した。

第1章では、まず本研究の背景と関連分野の先行研究を概観した。続く第2章では、IL における刺激応答性高分子の溶媒和構造と熱応答挙動を明らかにした。対象とした高分子は poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PiPrOx)であり、広く研究されている水溶性刺激応答性高分子 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm)の構造異性体である。PiPrOx は水溶液中では PNiPAm と同様に下限臨界相溶温度(LCST)型相分離を示すが、相分離温度以上で保持すると徐々に結晶化を起こす点で異なる。本章では PiPrOx をさまざまなイミダゾリウム系 IL に溶解し、PNiPAm との相挙動を比較した。その結果、1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonylimide ($[C_n\text{mim}][\text{TFSI}]$)との混合系では、PiPrOx および PNiPAm のいずれも上限臨界相溶温度(UCST)型の相分離を示し、PiPrOx の結晶化は観察されなかった。一方、1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$)との混合系では、PNiPAm は UCST 型、PiPrOx は LCST 型相分離を示した。特筆すべきは、PiPrOx が $[\text{BF}_4]$ 系 IL 中で相分離と同時に急速な結晶化を示したことである。IR 測定から、PiPrOx 鎖が *trans*-rich コンフォメーションをとる“結晶化前駆構造”を維持したまま溶解していることが明らかになった。また、LCST 型相転移の駆動要因である混合状態での低エントロピー化は、水系高分子で報告されてきた疎水性水和や、IL 中でのカチオン- π 相互作用といった分子レベルの溶媒和構造によるものではなく、高分子鎖のコンフォメーション変化に起因するメゾスコピックな構造秩序の形成に起因することを示唆した。

第3章では、簡便な手法で作製可能なイオン性高分子マトリックスを用いた高強度・高機能ゲルの開発を行った。モノマーとして *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N,N*-dimethylbutan-1-aminium trifluoromethylsulfonylimide ($[\text{N1124MA}][\text{TFSI}]$)を用い、開始剤として 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)を組み合わせ、IL である 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonylimide ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSI}]$)中で熱重合を行った。本系の全構成成分が不揮発性であることを活かし、真空下での重合(真空重合)を実施した点に特徴がある。一般にイオン性高分子は重合性が低く、超高分子量化により架橋剤を用いずにゲル化することは困難である。しかし真空重合を行うことで、酸素の影響を完全に排除し、転化率 99%以上で自己支持性を有する超高分子量イオンゲルの作製に成功した。本イオンゲルは、高分子鎖の絡み合いによる柔軟な物理架橋構造に加え、ポリカチオン鎖と遊離アニオン間の過渡的イオン架橋により、高強度・高靱性・高伸長性・自己修復性を併せ持ち、さらに優れた応力緩和特性と繰り返し変形耐性を発現した。従来の絡み合いゲルと比較して、自己修復時間は約 1/6 に短縮され、10 回の繰り返し伸縮試験後も残留歪みはほぼ 0%を維持し、長期耐久性の著しい向上を示した。

第4章では、この真空重合法を汎用的な揮発性中性モノマーへ拡張した。リチウム塩($\text{Li}[\text{TFSI}]$)と高い配位性を有するアクリルアミド誘導体(*N,N*-dimethylacrylamide (DMAm)、*N,N*-diethylacrylamide (DEAm)、NiPAm など)を組み合わせることで、リチウムイオンとモノマーの錯形成による IL 様錯体構造を形成し、著しい蒸気圧低下を実現した。その結果、光開始剤を用いた真空光重合により、いずれのモノマーからも容易に超高分子量ポリマーを得ることに成功した。

さらに、光開始剤を添加しない条件でも、モノマー自身から生成するラジカルにより重合が進行し、分子量 100 万を超える超高分子量体を形成できることを見出した。本手法は、揮発性モノマーの蒸気圧を金属塩との錯形成により制御し、真空下での安定なラジカル重合を可能とするものである。今後は、本手法を禁水系・嫌気条件下での有機合成や電極反応など、真空反応場を利用する新たな化学反応プロセスへと展開できる可能性がある。

以上を総括すると、本論文では、IL の分子設計性および溶媒和制御能を活用し、ソフトマテリアル創製における新たな方法論を確立した。本研究の成果は、ウェアラブルデバイスの基盤となる高強度・高靱性・自己修復性イオンゲルの開発から、真空環境下における新しい高分子合成反応場の提案にまで及び、IL 化学と高分子化学を融合した次世代材料科学への展開を切り拓くものである。

Ionic liquids (ILs) are salts that remain liquid at room temperature and possess remarkable properties such as nonvolatility, nonflammability, structural tunability, and high ionic conductivity. When ionic liquids are combined with polymer networks, they form ion gels that have attracted considerable attention as electrolyte membranes, separation media, and materials for flexible and wearable devices. This dissertation investigates how solvation in polymer/IL systems governs macroscopic physical properties and explores novel polymer synthesis methods that utilize the unique, nonvolatile nature of ILs.

Chapter 1 provides a comprehensive overview of the background and prior research on IL-based soft materials. **Chapter 2** focuses on the solvation structure and thermal response of thermoresponsive polymers dissolved in ILs. Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) (PiPrOx), a structural isomer of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNiPAm), was used as a model polymer. In aqueous solutions, both exhibit lower critical solution temperature (LCST)-type phase separation; however, PiPrOx uniquely crystallizes upon prolonged heating above the LCST. Comparative studies in imidazolium-based ILs revealed distinctive phase behaviors depending on the anion species. In $[C_n\text{mim}][\text{TFSI}]$ systems, both polymers showed upper critical solution temperature (UCST)-type phase separation without crystallization. In contrast, in $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ systems, PNiPAm exhibited UCST-type while PiPrOx showed LCST-type phase separation accompanied by rapid crystallization. Infrared spectroscopy indicated that PiPrOx chains are solvated in a *trans*-rich conformation that acts as a pre-crystalline structure. These results suggest that the entropy-driven LCST transition in ILs originates not from molecular-scale hydrophobic hydration or cation- π interactions but from mesoscale conformational ordering within the polymer chains.

Chapter 3 describes the development of mechanically robust and self-healable ion gels prepared from an ionic monomer via a simple radical polymerization process under vacuum. Using *N*-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-*N,N*-dimethylbutan-1-ammonium trifluoromethylsulfonylimide ($[\text{N1124MA}][\text{TFSI}]$) and the IL 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethylsulfonylimide ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSI}]$), thermal polymerization was conducted with 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Exploiting the complete nonvolatility of the system, polymerization was performed under vacuum (vacuum polymerization), fully eliminating oxygen inhibition. This enabled the formation of robust ion gels without chemical crosslinkers, achieving > 99% conversion. The resulting gels exhibited dual crosslinking: flexible physical entanglement of long polymer chains and transient ionic crosslinking between polycation backbones and mobile anions. Consequently, they demonstrated high strength, toughness, stretchability, and rapid self-healing (six times faster than conventional entangled gels), with negligible residual strain even after ten deformation cycles. These features highlight the potential of physical/ionic hybrid networks for durable, stretchable, and autonomous soft devices.

Chapter 4 extends this concept to conventional volatile neutral monomers. By complexing lithium trifluoromethylsulfonylimide ($\text{Li}[\text{TFSI}]$) with coordinating acrylamide derivatives such as *N,N*-dimethylacrylamide (DMAm), *N,N*-diethylacrylamide (DEAm), and *N*-isopropylacrylamide (NiPAm), the resulting monomer-salt complexes displayed significantly reduced vapor pressure and IL-like behavior. Under these conditions, photopolymerization under vacuum readily yielded ultrahigh-molecular-weight polymers. Remarkably, polymerization also proceeded without any photoinitiator via radicals generated in situ from the monomers, forming polymers exceeding one million in molecular weight. This approach introduces a new concept of vapor-pressure control through metal-monomer coordination, enabling stable radical polymerization under vacuum. The method could be extended to other chemical systems requiring strictly anhydrous or anaerobic environments, such as organometallic or electrochemical reactions.

In summary, this work establishes a new methodology for designing functional soft materials by leveraging the solvation control and molecular tunability of ionic liquids. The findings bridge polymer chemistry and ionic-liquid chemistry—from elucidating solvation-induced phase behavior to pioneering vacuum-compatible polymerization strategies. These achievements open new avenues for creating advanced ion gels with high strength, self-healing capability, and durability, and for developing next-generation material platforms suitable for flexible electronics, energy devices, and controlled-reaction environment.