

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15641

研究課題名(和文) 特異な静電遮蔽効果が高分子化イオン液体の高分子ダイナミクスに与える影響の解明

研究課題名(英文) Elucidating the Unusual Charge Screening Effect on the Polymer Dynamics of Polymerized Ionic Liquids

研究代表者

松本 篤 (Matsumoto, Atsushi)

福井大学・学術研究院工学系部門・助教

研究者番号：20812978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イオン液体溶液に溶かした高分子化イオン液体の準希薄非からみ合い溶液について線形粘弾性測定を行い、ゼロずり粘度と終端緩和時間の高分子濃度、イオン液体濃度、対アニオンサイズ依存性を評価した。得られた結果に基づき、高分子化イオン液体鎖がイオン液体溶液中で起こす形態変化とその粘弾性を説明する新しい静電遮蔽モデルを確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、高分子間相互作用がはたらく高分子濃度領域においても、遮蔽長がイオン濃度とともに長くなるという特異な静電遮蔽効果が観測されることがわかった。この結果は、PIL鎖の固体中における分子運動の理解へと繋がり、また得られた静電遮蔽モデルは優れたPIL材料設計に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：We conducted detailed rheological characterization of three imidazolium-based polymerized ionic liquid (PC4-X) in a mixture of salt-free solvent (DMF) and an ionic liquid (Bmim-X) consisting of the same side-chain cation, but possessing different counter-anions (X) in size: bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide (X=PFSI; large), bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (X=TFSI; intermediate), and tetrafluoroborate (X=BF4; small) in the semidilute unentangled regime. Based on the observed dependence of the zero-shear viscosity and longest relaxation time on the PIL concentration, ionic liquid concentration, and the size of counter-anions, we established a new charge screening model that accounts for both the modified charge screening and complete charge screening effects on the conformation of PIL chains and their viscoelastic properties at high ionic liquid concentrations.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：高分子化イオン液体 イオン液体 高分子電解質 静電遮蔽 粘弾性スケーリング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、現在、衣類、食品や車など様々な製品で使用されており、私たちの生活から切り離せない重要な素材である。そして、高分子材料の特性を制御するためには、高分子鎖間にはたらく分子間相互作用が鎖の形態や分子運動性にどのような影響を与えているのかを理解する必要がある。

高分子化イオン液体(PIL)は、繰り返し単位にイオン液体構造を有する新規な高分子電解質である。高分子鎖の分子形態は、一般的な中性高分子に共通の高分子鎖間相互作用に加え、イオン液体構造間にはたらく静電相互作用の影響を受けるという特徴がある。そこで、我々は、PILのイオン液体希薄溶液を調整し、高分子鎖間の分子間相互作用を無視できる条件下において、PIL鎖の分子形態がイオン液体構造間にはたらく静電相互作用によってどのように変化するかを粘弾性測定により評価した。その結果、高イオン液体濃度領域において、一般的な静電遮蔽効果により一度収縮したPIL鎖がイオン液体濃度の増加とともに再び伸長するという現象が観測された。つまり、イオン液体構造を有するPIL鎖には、一般的な高分子電解質では観測されない特異な静電遮蔽効果をはたらいていることがわかった。

2. 研究の目的

本研究は、高分子間相互作用がはたらくPIL準希薄非からみ合い溶液において、希薄溶液で観測された特異な静電相互作用がPILの鎖の形態と粘弾性にどのような影響を与えるのかを明らかにすることを目的とした。

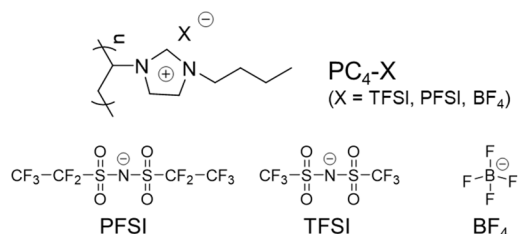


図1. 本研究で用いたPILの繰り返し単位構造

3. 研究の方法

図1に本研究で用いたPILの繰り返し単位構造を示す。高分子カチオンの構造を固定し、対アニオンの化学構造が異なる3つのPIL(PC₄-PFSI, PC₄-TFSI, PC₄-BF₄)を合成した。得られたPILをイオン液体とジメチルホルムアミドの混合溶媒に溶かし、準希薄非からみ合い溶液を調整した。ここで、イオン液体は、PIL側鎖の化学構造と同じイオン対で形成されたものを用いた。調整したPIL溶液のゼロずり粘度と終端緩和時間を、高分子濃度、イオン液体濃度や対アニオンサイズを変えながら線形粘弾性測定により求めた。

4. 研究成果

図2は、PC₄-TFSI準希薄非からみ合い溶液の比粘度 η_{sp} をイオン液体濃度 c_{IL} に対して両対数プロットしたグラフである。異なるシンボルは、異なる高分子濃度 c_p における比粘度の結果である。高分子濃度 $c_p = 0.185$ Mの結果に着目すると、イオン液体濃度 $c_{IL} < 1$ Mにおいて、比粘度はイオン液体濃度の増加とともに単調に減少し、一般的な高分子電解質の電解質溶液に観測される静電遮蔽が観測された。しかしながら、さらにイオン液体濃度を増加させると、比粘度が増大するという結果が得られた。異なる高分子濃度の結果においても同様の非単調なイオン液体濃度依存性が観測されていることから、PIL鎖の分子形態において、高イオン液体濃度領域における特異な静電相互作用の機序が推察される。同じようなイオン液体濃度依存性は、終端緩和時間や、PC₄-PFSIとPC₄-BF₄の比粘度と終端緩和時間にも観測された。

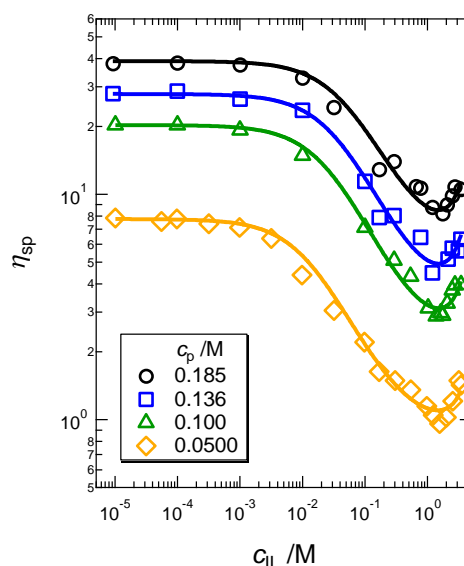


図2. PC₄-TFSI溶液の比粘度 η_{sp} の繰り返し単位濃度 c_p とイオン液体濃度 c_{IL} 依存性

Smith ら [1] は、イオン液体溶液中における遮蔽長を表面力測定法により見積もり、高イオン液体濃度領域において、遮蔽長がイオン液体濃度とともに増加する現象を報告した。さらに同グループは、次式のように、イオン液体溶液中の修正遮蔽長 r_D^{mod} は、デバイ長 r_D とイオン液体イオンの直径 a を用いて表せることを報告した。

$$r_D^{\text{mod}} \sim r_D \{1 + (a/r_D)^3\} \quad (1)$$

そこで、式 (1) が PIL 溶液について成立すると仮定し、修正遮蔽長を Dobrynin ら [2] の高分子電解質溶液におけるスケーリング則に適用することで、モデルの修正を行った。この新しい静電遮蔽モデルにより予測される比粘度は次式で表される。

$$\eta_{\text{sp,SU}}^{\text{mod}} = K_1 N (b/B)^{9/4} c_p^{5/4} (r_D^{\text{mod}})^{3/2} + \eta_{\text{sp}}^{\text{int}} \quad (2)$$

ここで K_1 , N , b , B はそれぞれ、Dobrynin のスケーリング則における比例係数、重合度、モノマー長、無次元化コントラ長である。また、右辺の第二項である固有比粘度 $\eta_{\text{sp}}^{\text{int}}$ は、PIL 鎖にはたらく静電相互作用が完全に遮蔽された時の比粘度を示す。次に、式 (2) を用いて図 2 に示す比粘度の測定結果へのフィッティングを行った。図 2 の実線はその結果であり、測定結果を説明することができた。フィッティングにより見積もられたイオン液体直径は $a = 0.49$ nm であり、イオン液体の密度から予測されるイオン直径 $a = 0.39$ nm と良好一致を示した。さらに、固有比粘度 $\eta_{\text{sp}}^{\text{int}}$ は c_p とともに増加し、 $\eta_{\text{sp}}^{\text{int}} \propto c_p^{1.3}$ で表されるスケーリング則に従うことがわかった。観測されたスケーリング指数は、電気的に中性な高分子の準希薄非からみ合い溶液に観測されるスケーリング指数と一致する。したがって、この結果は我々の提案する静電遮蔽モデルの妥当性を示す。

[1] Smith et al., J.Phys. Chem.Lett., 2016, 7, 2157-2163

[2] Dobrynin et al., Macromolecules, 1995, 28, 1859-1871

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Funari Riccardo, Matsumoto Atsushi, de Bruyn John R., Shen Amy Q	4. 巻 N/A
2. 論文標題 Rheology of the Electric Double Layer in Electrolyte Solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 N/A
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.analchem.0c00475	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Atsushi Matsumoto, Ryota Yoshizawa, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, Amy Q. Shen	4. 巻 -
2. 論文標題 Rheological Scaling of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes in the Semidilute Unentangled Regime from Low to High Salt Concentrations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.1c00576	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 San To Chan, Frank P. A. van Berlo, Hammad A. Faizi, Atsushi Matsumoto, Simon J. Haward, Patrick D. Anderson, Amy Q. Shen	4. 巻 -
2. 論文標題 Torsional fracture of viscoelastic liquid bridges	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Preeya Kuray, Takeru Noda, Atsushi Matsumoto, Ciprian Iacob
2. 発表標題 Ion Transport in Pendant and Backbone Polymerized Ionic Liquids
3. 学会等名 The APS March Meeting 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Funari Riccardo, Atsushi Matsumoto, John de Bruyn, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Viscoelastic Measurement of Electric Double Layer Using Quartz Crystal Microbalance
3. 学会等名 The 100th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Atsushi Matsumoto, Francesco Del Giudice, Rachapun Ratrattanadumrong, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Rheological Scaling of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes in Ionic Liquid Solutions
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Matsumoto, Francesco Del Giudice, Rachapun Ratrattanadumrong, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Rheological Scaling of Ionic Liquid-Based Polyelectrolytes in Ionic Liquid Solutions
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Matsumoto, Amy Q. Shen
2. 発表標題 Rheological Scaling of Imidazolium-Based Polyelectrolyte in Ionic Liquid Semidilute Solutions
3. 学会等名 The Society of Rheology 91st Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------