

機関番号：1 2 7 0 1

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20350104

研究課題名(和文) イオン液体と高分子のハイブリッド化による新規機能材料の創製

研究課題名(英文) Preparation of novel functional materials by hybridization of ionic liquids with polymers

研究代表者

渡邊 正義 ( WATANABE MASAYOSHI )

横浜国立大学・工学研究院・教授

研究者番号：60158657

**研究成果の概要(和文):** プラスとマイナスのイオンのみからなるにも係わらず室温で液体状態のイオン液体が注目を集めている。本研究ではこのイオン液体と高分子を組み合わせることにより、熱や光、電場などの外部刺激に応答して形状や集合状態を可逆的に変化させる新規機能性材料の創製を意図した。結果として、温度や光のような複数の物理刺激に鋭敏に反応して膨潤収縮するゲル、同じく刺激に応じてイオン液体中で可逆的に自己集合状態を変化させるブロック共重合体、さらに電氣的刺激に応じてイオン液体の濡れ性を可逆的に制御可能な疎水性高分子修飾電極を創出した。

**研究成果の概要(英文):** Ionic liquids consist entirely of ions and have attracted much attention because of their unique property. Here we have aimed at preparing novel functional materials that can reversibly change their shape or self-assembled structure in response to external stimuli, such as heat, light, and electric fields, by hybridization of ionic liquids with synthetic polymers. In summary, we accomplished to realize multi-stimuli responsive ion gels and block copolymers in ionic liquids, and novel hydrophobic polymer coated electrodes that can control its wettability toward ionic liquids by applying electric field between the electrode-ionic liquid interfaces.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2009 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

**研究分野：**有機材料化学

**科研費の分科・細目：**材料化学・高分子・繊維材料

**キーワード：**イオン液体、イオンゲル、ブロック共重合体、スマートマテリアル、自己集合、UCST、LCST、光制御

#### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、申請者らはイオン液体中においてポリベンジルメタクリレート(PBnMA)あるいはポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAm)が外部の刺激に応じて可逆的にその溶解状態を変化させることを発見していた。さらにこの高分子化合物を架

橋構造とした、いわゆるイオンゲルがイオン液体中で刺激に応じて可逆な体積変化を示すことを発見、論文公表にこぎ着けた直後であった。イオン液体はプラスとマイナスのイオンのみからなる塩であるにも係わらず常温で液体状態のユニークな物質群である。これまである種のアクリルアミド系ハイドロ

ゲルが水中で刺激に応じて体積を変化させる現象が報告され、その体積変化を利用したスマートマテリアル構築を目指した研究も行われてきた。しかし水は経時的に蒸発してしまう上、液体温度領域も狭いため、実用化に至った例はない。申請者らが見出したイオン液体中の高分子(ゲル)の刺激応答性は経時的機能劣化の恐れがないスマートゲル材料という材料化学的観点からはもちろん、それまで未踏領域であったイオン液体を溶媒に用いた高分子化合物の溶存状態という基礎学術的観点からも重要な発見と考えられた。当時、イオン液体はその特殊溶媒和力(例えばイオン液体が難溶解性物質の溶剤になりうる)などの特徴から、水や有機溶媒に替わる新たな分離・抽出溶剤、反応溶媒として注目を集め始めていた。しかし汎用高分子の溶媒としてはほとんど認知されておらず、特にこれを溶媒に用いた高分子(ゲル)の相転移現象に焦点を当てた研究は皆無であった。

## 2. 研究の目的

申請者らはイオン液体における高分子の刺激応答性に対する考えをさらに発展させ、温度、光、電場のような外部刺激によって、性状や自己集合状態を可逆的に変化させる新規機能性材料の創製を試みた。具体的にはイオン液体を溶媒に用いた高分子の相転移現象の支配因子に関する研究、イオン液体中で外部刺激に応じて可逆的に自己組織化するブロック共重合体の創製、疎水性イオン液体 | 水界面を可逆に移動可能な新規レドックス活性ナノゲルの創製、多重な物理刺激に応じて体積変化するイオンゲルの創製、疎水性高分子修飾電極基板 | イオン液体界面の濡れ性の電場制御、以上5点を重点的に進めてきた。本申請の最終目標は熱エネルギー・電気エネルギーを運動エネルギーに変換する材料としてイオン液体と高分子の組み合わせを利用し、従来の汎用溶媒の欠点を大きく改良した新しい材料群の開発にある。

## 3. 研究の方法

これまで長年にわたり申請者が蓄積してきたイオン液体ならびに高分子化合物の合成技術、基礎物性評価に関するノウハウを最大限に駆使し、種々のイオン液体 / 高分子ハイブリッドを創製した。以下、研究目的(1)~(5)に沿って記述していく。(1)申請者らが世界に先駆けて見出した、水中でもイオン液体中でも LCST (低温相溶 - 高温非相溶) 型相転移するポリエーテル系高分子 (ポリエチルグリシジルエーテル) (PEGE) をリビング的アニオン重合法により精密かつ系統的に合成する。さらにイオン液体構造と相転移挙動の相関を精査し、化学構造がどのように相転移現象に影響を及ぼすのか、その支配因子を明らかにする。また申請者らが既に報告したメ

タクリレート系高分子の相転移現象の本質に熱力学および構造科学的アプローチから迫る。千葉大学・西川研究室との共同研究により種々の PBnMA / イオン液体溶液の超高感度 DSC 測定から、イオン液体中の高分子の相転移現象の特徴を浮き彫りにする。また、重水素化イオン液体を合成、小角中性子散乱測定(SANS)によりイオン液体中のミクロ構造ならびに温度変化による構造変化を追跡する。SANS 測定は東京大学物性研究所、柴山研究室との共同研究体制のもと実施する。(2)リビング的アニオン重合法に加え、原子移動ラジカル重合法(ATRP)、可逆的開裂付加連鎖移動(RAFT)重合など近年の発展目覚ましいリビングラジカル重合技術を組み合わせ、イオン液体中で自己組織化するブロック共重合体を精密合成する。この際、ブロック共重合体の少なくとも一セグメントはイオン液体中で刺激に応じて溶解性を変化させる高分子である必要がある。プロジェクト(1)で明らかにされる化学構造要件を高分子設計にフィードバックしていく。(3)ポリエチレンオキシド(PEO)を表面修飾したナノ~サブミクロンサイズオーダーのコロイド微粒子が温度変化に応じて、疎水性イオン液体 | 水の界面を可逆に移動するという報告がある。一方、上述の通り申請者らはかつて水中で LCST 型に相転移する事で有名な PNIPAm がある種の疎水性イオン液体中でこれとは逆の UCST (高温相溶 - 低温非相溶) 型に相転移する事を突き止めている。ここでは PNIPAm 架橋体をコア、PEO をシェルに有する PEO 修飾 PNIPAm ナノゲルの合成を第一の目標とする。疎水性イオン液体および水中における PNIPAm ゲルの相変化温度および疎水性イオン液体 | 水界面の相間移動温度を適切に制御すれば、PNIPAm ゲルが水中で基質を捉えた後にイオン液体相に運搬、放出するナノゲルキャリアの創製が可能になる。これはイオン液体と水という二つの環境適合型液体を用いた新しいタイプのマイクロリアクターの提案である。(4)申請者らはイオン液体中の高分子化合物の相分離が化学構造の微小な変化に対して大きく転移温度を変化させることを見出してきた。この特徴を利用し、ここではアゾベンゼンのフォトクロミック反応を利用した高分子の溶解性および相転移温度制御を試みる。線形高分子のイオン液体中における相挙動の詳細を調査した上で、さらにそれをネットワーク構造(イオンゲル化)して温度と光の二つの刺激に応じた膨潤 - 収縮制御を試みる。(5)ディッピング法あるいは表面開始 ATRP 法により、平滑な導電性基板に疎水性高分子を被覆する。続いて粘性率および表面張力があらかじめ既知の種々のイオン液体と組み合わせ、エレクトロウエットングに関する検討を行う。イオ

ン液体のエレクトロウエットングについて基礎的な知見を得た後、それを元にマイクロ流路における流体制御を行う。イオン液体のように完全にイオンのみから形成される液体のエレクトロウエットングについてはぬれ性が変化する原理についても従来の有機溶媒や電解質水溶液とは大きく異なることが予想され、興味深いと考えられる。

#### 4. 研究成果

(1)各種ポリエーテルとイオン液体の組み合わせにおける相溶性を支配する因子が明らかになった。すなわち ポリエーテルの極性 カチオン構造中の酸性水素の存在 イミダゾリウムカチオンの *N*置換アルキル鎖長 アニオンのルイス塩基性、以上4点である。一方、van't Hoff プロットによる熱力学的解析からは負の混合エンタルピー、エントロピー変化が算出されており、これは後述するように、メタクリレート系高分子の超高感度 DSC 測定の結果とも矛盾しない結果となった。一方、PEGE を含むポリエーテルとイオン液体の間に働く主たる相互作用は水素結合である。水素結合による混合のエンタルピー低下効果と、方向性を持った相互作用による混合エントロピーの低下効果が競合する結果、イオン液体中における PEGE の LCST 型相転移現象が発現するものと考えられた。刺激に誘起され生じる不揮発性の二液（ポリエーテル | イオン液体）界面は新しい分離・抽出メディアとして有望であり、最近では国内外の複数の研究グループが研究に着手し始めている。本論文はこれらポリエーテルとイオン液体の構造効果を系統的に評価した初の報告であり、周辺分野に大きなインパクトを与える (Fig. 1)。

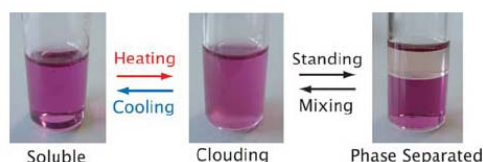


Fig. 1 PEGE / イオン液体の LCST 型液 | 液相分離の様子。

超高感度 DSC 測定からは PBnMA の相転移前後の熱の出入り(相分離のエンタルピー変化およびエントロピー変化)は、既報の水系高分子の相転移におけるそれと比較して小さかった。イオン液体中の高分子の相分離温度は僅かな化学構造変化に依存し大きく変化するが、これら小さな熱力学的パラメータの変化がこれら構造効果を特徴付けていると定性的に考えられた。また、そのスキャンレート依存性からは PBnMA の相転移現象が既報の PNIPAm 水溶液における LCST 型相転移現象とは比べものにならない位、スローなダ

イナミクスで起きていることが示唆された。

リビングラジカル重合法の一種である ATRP を用いて分子量分布の狭いポリベンジルメタクリレート (PBnMA) を合成、イオン液体中における相転移現象を小角中性子散乱 (SANS) により、構造科学的見地から評価した。動的散乱測定 (DLS) から求まる流体力学的半径 ( $R_h$ ) と SANS プロファイルを Debye 散乱関数および Squared-Lorentz 関数との和からフィッティングした回転半径 ( $R_g$ ) の比 ( $R_g/R_h$ ) をとるとこの値は温度に依らずおよそ 0.9 であった。一般的に希薄溶液において  $R_g/R_h$  の値は Gaussian conformation であると仮定すると 0.8 になることが知られている。この結果は PBnMA がイオン液体と相溶状態および相転移直前の状態でありよりコンパクトな構造をとっていることを示唆している。本共同研究は現在も進行中であり、広角 X 線散乱を用いたより微細な溶液構造の研究、イオン液体を溶媒に用いた高分子溶液の圧力誘起相転移現象、さらには真空下における高分子の溶液構造の分子論的描像を明らかにする研究にまで発展を見せている。

(2)イオン液体中で温度刺激に応じて自己組織化するブロック共重合体を報告した。イオン液体と温度や組成に係わらず完全に相溶するポリメタクリル酸メチル (PMMA) と PBnMA を共有結合でつなげたジブロック共重合体は昇温過程、PBnMA の相転移温度付近で自己組織化した。さらにこの分子設計をさらに発展させ、多重な物理刺激にตอบสนองして可逆的に自己組織体形成 - 崩壊するようなブロック共重合体を実現した。イオン液体中で UCST 型に相転移する PNIPAm と PBnMA からなるジブロック共重合体は二重の温度刺激に反応してミセル - 逆ミセル転移を生起することを報告した (Fig. 2)。単一溶媒中、温度刺激のみに応じてミセル - 逆ミセル転

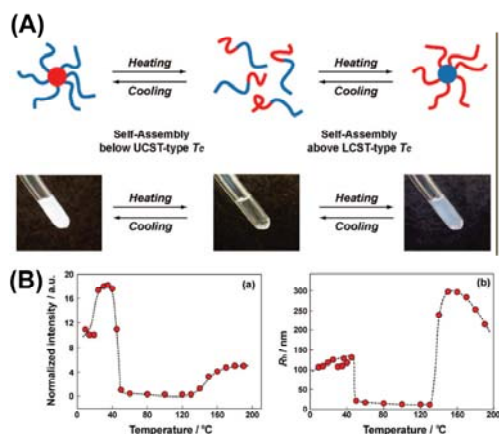


Fig. 2 ジブロック共重合体の二重温度応答性を利用したイオン液体中におけるミセル - ユニマー - 逆ミセル転移。

移を起こす系は水系を含めても例は少ない。

また、現在までに「温度」と「温度」のみならず「温度」と「光」という質の異なる二つの物理刺激に反応し自己組織化するブロック共重合体を見出している。さらに多重な温度刺激に応じて階層的に自己組織化するABC型トリブロック共重合体を創製した。中間のBセグメントにイオン液体と温度や組成に係わらず相溶するPMMAを配し、末端のAおよびCセグメントにそれぞれ異なる温度でLCST型相転移する高分子を結合したトリブロック共重合体を合成した。本分子設計により昇温過程で効率よくネットワーク構造が形成されるため、既報の対称型トリブロック共重合体よりも低濃度でイオン液体を温度可逆的にゲル化させる可能性が示唆された。また、濃厚条件においてイオン液体/ABCトリブロック共重合体は機械的強度が二段階に渡って変化することがわかった。このような機械的強度の特異的刺激応答挙動はブロック共重合体の階層的自己組織化現象に基づいており、米国ミネソタ大学と共同研究体制を組み、原因究明に取り組んでいる。

(3)片末端に定量的にレドックス活性基(phenothiazine: PT)を有するPEOを重合後、RAFT重合によりNIPAmとN-アクリロイルオキシコハク酸イミド(NAS)を共重合させた。得られたジブロック共重合体は比較的単分散(PDI<1.2)であった。このジブロック共重合体を水中でミセル化させた後、コア部分を二官能性アミンで共有結合することで目的のPEO修飾PNIPAmナノゲルを得た。本手法においては両セグメントの分子量比を系統的に設計することでシリンダー状、ベシクル状など様々な形状のナノゲルが合成できる点も特徴的である。得られたナノゲルは水中で低温膨潤-高温収縮の、イオン液体中では逆の低温収縮-高温膨潤の体積変化を示すことがわかった。さらにこのナノゲルは疎水性イオン液体と水との相間を温度変化に応じて可逆に移動することが明らかになった。これにより本ナノゲルは潜在的に疎水性イオン液体|水相間キャリアとしての機能を果たしうることが確認できた。二液間の移動が可能でかつ両相で機能を発揮できる刺激応答性ゲルに関する研究は現在までのところ報告されていない。今後、研究成果を論文化していくと共に、ナノゲル表面に配したPT基による相間移動プロセスの電気化学的モニタリングや制御、さらにはこれまでに前例がなかったコロイド微粒子の電気化学を展開していく予定である。

(4)光によって微少な化学構造変化が誘起されるアゾベンゼンのフォトクロミック反応を利用し、光照射のOn-Offによって相転移温度を大きく変化させる新規ランダム共重合体を得た。一例として、BnMAを95.9mol%、

Optically Regulated Phase Transition of Polymer in Ionic Liquid

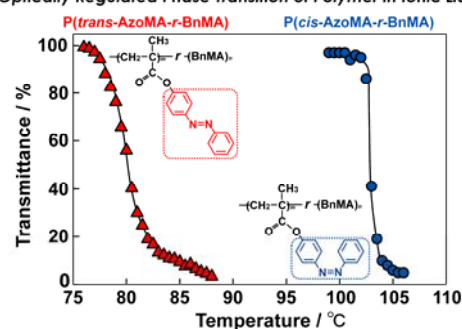


Fig. 3 アゾベンゼン含有高分子のイオン液体を溶媒に用いたLCST型相転移現象。アゾベンゼンの光異性化状態に応じて最大で22°の相転移温度差を実現した。

アゾベンゼンを側鎖に有するメタクリル酸エステルモノマー(AzoMA)を4.1mol%持つランダム共重合体(P(AzoMA-r-BnMA))は、モノマー側鎖の光異性化状態に応じてその相転移温度を最大で22°C変化させた(Fig. 3)。さらに双安定な温度領域においてランダム共重合体を光刺激によって可逆に変化させることも可能であった。P(AzoMA-r-BnMA)を架橋したイオンゲルにおいて、極めて興味深い膨潤-収縮応答が観測された。本イオンゲルでは線形高分子における結果と同様に光照射下と暗下で大きな相転移温度差を示した。それだけではなくゲルの膨潤収縮挙動はアゾベンゼンの光異性化状態に応じて大きく異なった。UV光照射下、昇温過程では約90°C、降温過程では約82°Cでヒステリシスを伴って相転移した。一方、暗下(P(trans-AzoMA-r-BnMA))においては昇温時に75°C付近で膨潤ゲルは収縮したが、降温過程では再膨潤が起きなかった。P(trans-AzoMA-r-BnMA)の特殊収縮状態は少なくとも6ヶ月間、その状態を保持したが、ここにUV光を照射すると直ちに膨潤を始めた。溶媒に用いたイオン液体は各種低分子芳香族化合物と包摂構造を形成することが報告されている。また、一般的にアゾベンゼンのtrans体は平面性が高く、cis体に異性化するとその平面性は失われる。この2点から暗下(100%trans体)でゲルが収縮する、すなわち高分子鎖が凝集していく過程でtrans-アゾベンゼン同士が近づき、イオン液体を構成する平面的なカチオン、BnMAの側鎖とインターロック構造を形成していると予想された。この新たな相互作用が擬架橋点として振る舞うためにtrans体で一度収縮させると温度刺激によって再膨潤しないと考えられた。さらに本イオンゲルにおいては大きな相転移温度差を利用して光によって可逆的な膨潤-収縮を実現することができた。これは光刺激によるインターロック構造の形成/解除

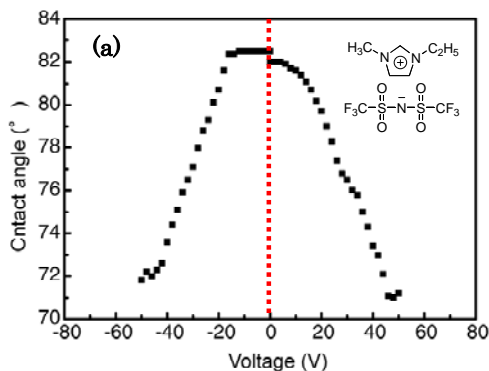


Fig. 4 Teflon AF1600 被覆 ITO 電極上におけるイオン液体のエレクトロウエット現象．図中の化学構造が用いたイオン液体．

スイッチングについてはゲルの膨潤収縮メモリ効果を利用した新しい機能性ソフトマターの実現を切り拓くものであり、現在、論文投稿準備中である。

(5) Teflon AF 1600 を ITO 電極に引き上げ法によりコーティングした。本手法により表面エネルギーが低い、平滑な絶縁薄膜被覆電極を簡便に得られた。表面張力と粘性率がわかっている 7 種類のイオン液体を用いてエレクトロウエット現象を観測した。本手法で得られた高分子被覆電極では試みた全てのイオン液体との組み合わせにおいてエレクトロウエット現象が観測された (Fig. 4)。イオン液体構造とエレクトロウエット現象の相関について理解を深めるため、カチオン構造を 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム構造 ([C<sub>4</sub>mim]) に固定し、アニオン構造を変化させた場合、もしくはアニオン構造をビス(トリフルオロメタン)スルホンイミド ([NTf<sub>2</sub>]) に固定し、カチオン構造を変化させた場合の 2 系列に注目して印加電圧と接触角変化の関係の詳細を評価した。初期接触角 ( $\theta_0$ ) と電圧印加後の接触角 ( $\theta$ ) は理想的に液体の表面張力 ( $\gamma$ )、印加電圧  $V$ 、絶縁層の膜厚 ( $d$ ) および絶縁層の誘電率 ( $\epsilon$ ) と以下の式で表される。(Young-Lippmann の関係)

$$\cos \theta - \cos \theta_0 = \epsilon V^2 / 2d\gamma \quad (1)$$

従って、(1)式より任意の電圧を印加した際の接触角の差を、各種イオン液体の表面張力の逆数に対してプロットすることでイオン液体を溶媒に用いたエレクトロウエットの普遍性、特異性を議論できると考えた。結論として a) アニオンを固定して負の電圧を印加したとき、あるいはカチオンを固定して正の電圧を印加したとき接触角差は式(1)に従って変化する。b) アニオンを固定して正の電圧を印加したとき、あるいはカチオンを固定して負の電圧を印加したとき式(1)は成立

しないことが明らかになった。同種のアニオン(もしくはカチオン)を用いた場合、表面張力に影響を与えるのはカウンターカチオン(もしくはアニオン)である。一方、電極に正の電圧を印加しているとき、電極界面ではアニオン分極しており、負の電圧を印加しているときはカチオン分極している。従ってアニオン構造を固定(表面張力がカチオン構造に依存して変化)しているとき(1)式で表される接触角変化はカチオン分極時に成立する。逆にカチオン構造を固定(表面張力がアニオン構造に依存して変化)しているとき接触角変化はアニオン分極したときのみ成立すると考えられた。また、(1)式で加味されていないイオン液体の構造やサイズもエレクトロウエット現象に強く影響を及ぼすことが明らかになったことも本研究成果の特筆すべき点である。このように本研究を通して、技術確立の要求が高まりつつあるマイクロフルイデクスや微量の(イオン)液体輸送制御のために有益な知見が得られた。本研究内容も現在、論文投稿準備中である。

本研究プロジェクトを通して多くの画期的研究成果が生まれたと確信している。我々が世界に先駆けて提唱、検討してきたイオン液体 / 高分子ハイブリッド化による機能性材料創出の考えはさらに推し進められ、広く認知され始めている。なお、本研究プロジェクト開始初年度に公表したイオン液体と高分子を組み合わせることによる機能性材料創製に関する論文は 2011 年 3 月 31 日現在、当該誌に掲載された全ての報文の中で、過去三年間、最も引用された論文(*Macromolecules*, 41, 3739-3749 (2008))に選出されている。本研究提案の重要性・先見性を裏付けると共に、その大きな学術的波及効果を象徴する結果である。プロジェクト終了後も継続的・連続的に研究成果を提出していく。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 54 件)

Structural aspects of the LCST phase behavior of poly(benzyl methacrylate) in room temperature ionic liquid, K. Fujii, T. Ueki, K. Niitsuma, T. Matsunaga, M. Watanabe, M. Shibayama, *Polymer*, **52**, 1589-1595 (2011).

Structural effects of polyethers and ionic liquids in their binary mixtures on lower critical solution temperature liquid-liquid phase separation behavior, K. Kodama, R. Tsuda, K. Niitsuma, T. Tamura, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, *Polym. J.*, **43**, 242-248 (2011). [Cover Article]

From colloidal stability in ionic liquids to

advanced soft materials using unique media, K. Ueno, M. Watanabe, *Langmuir*, web published (January 4, 2011). [Invited Feature Article]

Soft glassy colloidal arrays in an ionic liquid: Colloidal glass transition, ionic transport, and structural color in relation to microstructure, K. Ueno, Y. Sano, A. Inaba, M. Kondoh, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13095-13103 (2010).

Non-humidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids, S. -Y. Lee, Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9764-9773 (2010).

Physicochemical properties of glyme-Li salt complexes as a new family of room temperature ionic liquids, T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **39**, 753-755 (2010). [Editor's Choice Article]

Photoisomerization-induced tunable LCST phase separation of azobenzene containing polymers in an ionic liquid, T. Ueki, A. Yamaguchi, N. Ito, K. Kodama, J. Sakamoto, K. Ueno, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, **25**, 8845-8848 (2009).

Thermosensitive self-assembly of diblock copolymers with lower critical micellization temperatures in an ionic liquid, S. Tamura, T. Ueki, K. Ueno, K. Kodama, M. Watanabe, *Macromolecules*, **42**, 6239-6244 (2009).

Soft glassy colloidal array in ionic liquid, which exhibits homogeneous, nonbrilliant, and angle-independent structural colours, K. Ueno, A. Inaba, Y. Sano, M. Kondoh, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **2009**, 3603-3605.

A Thermodynamic Study on the Phase Transitions of Poly(benzyl methacrylate) in Ionic Liquids as Solvent, T. Ueki, A. Ayusawa Arai, K. Kodama, S. Kaino, N. Takata, T. Morita, K. Nishikawa, and M. Watanabe, *Pure & Appl. Chem.*, **81**, 1829-1841 (2009).

Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Linear Polymers in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effects of Structural Modifications, K. Kodama, H. Nanashima, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, **25**, 3820-3824 (2009).

Doubly Thermo-Sensitive Self-Assembly of Diblock Copolymers in Ionic Liquids, T. Ueki, M. Watanabe, T. P. Lodge, *Macromolecules*, **42**, 1315-1320 (2009).

LCST-type liquid-liquid phase separation behavior of poly(ethylene oxide) derivatives in an ionic liquid, R. Tsuda, K. Kodama, T. Ueki, H. Kokubo, S. Imabayashi, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 4939-4941 (2008).

Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges and Opportunities, T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules*, **41**, 3739-3749 (2008). [The Most Cited Article for Last 3 Years]

Colloidal Stability of Bare and Polymer-grafted Silica Nanoparticles in Ionic Liquids, K. Ueno, A. Inaba, M. Kondoh, M. Watanabe, *Langmuir*, **24**, 5253-5259 (2008).

〔学会発表〕(計 363 件)

New chemistry and materials based on ionic liquids and polymers, M. Watanabe, 239<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition: Polymer Chemistry Div., March 22, 2010, San Francisco, California, USA. (Invited lecture)

〔図書〕(計 10 件)

イオン液体を溶媒に用いた高分子ゲル、上木岳士、渡邊正義、*“脅威のソフトマテリアル”*、日本化学会編、化学同人、2010、pp.124-130.

高分子とイオン液体からなる溶液およびゲルの性質、渡邊正義、*“ゲル・イノベーション”*、高分子学会編、エヌ・ティー・エス、2008、pp.81-118.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 10 件)

名称:「アミジニウム塩及びそれを用いた帯電防止剤」

発明者: 渡邊正義、大庭成弘

権利者: 横浜国立大学、広栄化学

種類: 特許権

番号: 特願 2011-002312

出願年月日: 2011/1/11

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mwatalab.xsrv.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 正義 (WATANABE MASAYOSHI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 60158657