

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19750182

研究課題名（和文） ホスト高分子中のイオン液体のダイナミクス

研究課題名（英文） dynamics of ionic liquids in host polymer matrix

研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA YUMI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00378853

研究成果の概要：

イオン液体を種々の液体に溶解させた系について誘電緩和測定を行い、液体中でのイオン液体のダイナミクスを検討した。その結果、イミダゾリウムイオンは水素結合性溶媒間の水素結合を切断し、溶媒分子の実効的電気双極子モーメントを減少させている事が分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	0	1,600,000
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
総計	3,300,000	510,000	3,810,000

研究分野：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：高分子材料物性

1. 研究開始当初の背景

近年、イオン液体が多くの研究者の注目を集めている。イオン液体とは常温溶融塩とも言われ、カチオンとアニオンからなる塩であるが、室温では粘稠な液体であり、蒸気圧がほぼ0、空気中で安定に存在するなどの特異な性質を示す。また、高い物質溶解性、高い

イオン伝導度などの利点を生かし、環境調和型の溶媒として、また種々の機能性物質の原材料として、幅広い観点から研究が行われている。イオン液体が示す特異な物性は、その液体構造やダイナミクスと密接に関係していると考えられるが、その全容は明らかではない。液体構造については、ESR スペクトル

解析から、アニオンがカチオンとクラスター形成していると推測されており[Kawai *et al.*, *Chem.Phys.Lett.*, **414**, 378 (2005)], 量子化学計算からも、アニオンとカチオンが数個単位で会合したクラスターの存在が示唆されている(図は 1 例としてトリマークラスター構造を示す)[Kossmann *et al.*, *J Chem Phys* **124**, 174506 (2006)]. また、溶媒和ダイナミクスについては時間分解分光法などを用いて活発に研究が行われている [例えば Ingram *et al.*, *J Phys Chem B* **2003**, 107, 5926]. 近年、高周波領域 (1MHz-20GHz) での誘電緩和測定から、イミダゾリウムイオンをカチオンとする種々のイオン液体について、系の粘度に依存する遅いモード(100×10^{-12} 秒)と、粘度によらない速いモード(20×10^{-12} 秒)の 2 つがあることが示された[Wakai *et al.*, *J Phys Chem B* **2005**, 109, 17028, Daguinet *et al.*, *J Phys Chem B* **2006**, 110, 12682]. 前者については双極子イオンの緩和と考えられているが、後者の物理的な意味はいまだに解明されていない。いずれにしても、この結果はイオン液体のダイナミクス研究に対する誘電緩和法の有用性を示すといえる。

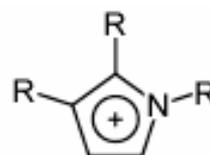
2. 研究の目的

電解質膜やアクチュエーターなど、イオン液体が実用に供される場合には、他の物質、特に高分子材料と共に用いられることも多いと考えられるが、高分子とイオン液体を混合した系については、構造やダイナミクスを検討した例は少ない。このような状況を踏まえて、本研究では、ホスト高分子にイオン液体を少量溶解させた系のダイナミクスについて誘電緩和法を用いて検討する。この系では、イオン対と高分子セグメントが相互の運動に影響を及ぼすこと、具体的には、1) イオン対が形成するクラスターが解離してイオ

ン対の運動が加速すること、2) イオン対との相互作用により高分子のセグメント運動が遅延することが予想される。本研究では、これらの挙動も誘電緩和測定により検出する。さらに、ホスト高分子として荷電高分子を用いて、通常の中性高分子を用いた系の結果と比較することで、上記 2 つの挙動に対する電荷の影響を考察する。

3. 研究の方法

構造情報が既知であるイミダゾリウムイオンをカチオンとするイオン液体に対し、緩和モードの物理的意味の考察を行う。具体的には、イミダゾリウムイオンの置換基 R の構造やカウンターアニオンの種類を変えた系に対して、種々の温度において誘電緩和測定を行う。誘電緩和時間の温度依存性から活

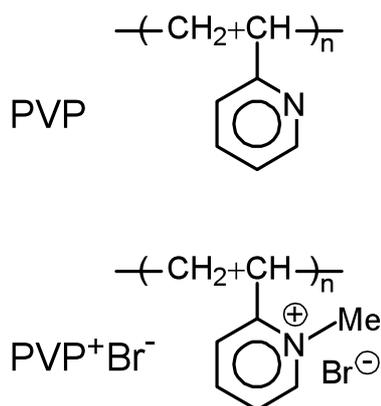


R = H, Alkyl Group

イミダゾリウムイオン

性化エネルギー ΔE を求め、想定される運動モード(イオン液体の解離ダイナミクスと双極子の運動)について予想される ΔE との比較を行う。系の動的性質は、電氣的応答のみならず、力学的応答にも反映される。レオメーターを用いて、種々の温度で系の粘度を測定し、誘電データとの比較を行う。

上記の予備実験から得られた知見を元に、イオン液体を、電荷をもたない中性高分子に溶解させた系を調製する。このイオン液体/高分子モデル系について、上記と同様に誘電測定、粘弾性測定を行い、高分子のセグメントモードとイオン液体の運動モードに対し、両者の相互作用について考察する。



4. 研究成果

イオン液体を種々の液体に溶解させた系について誘電緩和測定を行い、液体中でのイオン液体のダイナミクスを検討した。その結果、イミダゾリウムイオンは水素結合性溶媒間の水素結合を切断し、溶媒分子の実効的電気双極子モーメントを減少させている事が分かった。

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 4 件)

1. Q. Chen, Y. Matsumiya, Y. Masubuchi, H. Watanabe and T. Inoue, Component Dynamics in Polyisoprene/Poly(4-tert-butylstyrene) Miscible Blends, *Macromolecules* 41 (22), 8694-8711 (2008)
2. H. Watanabe, Y. Matsumiya, E. van Ruymbeke, D. Vlassopoulos and N. Hadjichristidis, Viscoelastic and Dielectric Relaxation of a Cayley-Tree-Type Polyisoprene: Test of Molecular Picture of Dynamic Tube Dilation *Macromolecules* 41, 6110-6124 (2008)

3. E. Mishima, Y. Matsumiya, S. Yamago, and H. Watanabe, Kinetics of Living Anionic Polymerization of Polystyrenyl Lithium in Cyclohexane, *Polymer Journal* 40, 749-762 (2008)

4. J. Takada, H. Sasaki, Y. Matsushima, A. Kuriyama, Y. Matsumiya, H. Watanabe, K. H. Ahn, and W. Yu, Component Chain Dynamics in a Miscible Blend of Low-M Poly(p-t-butyl styrene) and Polyisoprene *J. Soc. Rheol. Japan* 36(1), 35-42 (2008)

[学会発表] (計 7 件)

1. Y. Matsumiya and H. Watanabe, Nonlinear Rheology of Multiblock Copolymer Solutions, JAPAN-KOREA Polymer Young Scientist Symposium, 津南町 (新潟), 2008/10/24

2. 松宮由実, 渡辺宏, マルチブロック共重合体のレオロジーと誘電緩和-ブリッジ/ループ比の推定とブリッジ鎖の高伸張性に対するループ鎖の効果, 第57回高分子討論会, 大阪市立大学, 2008/9/25

3. Y. Matsumiya, T. Iwashige, T. Inoue, H. Watanabe, Dielectric Relaxation of Polymer/Carbon Dioxide Systems, 5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications, Lyon, France, 2008/8/27

4. Y. Matsumiya, H. Watanabe, E. van Ruymbeke, D. Vlassopoulos, N. Hadjichristidis, Viscoelastic and Dielectric Relaxation of a Cayley-Tree Type Polyisoprene: Test of Molecular Picture of Dynamic Tube Dilation, 5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications, Lyon, France, 2008/8/26

5. Y. Matsumiya and H. Watanabe, Rheological

and dielectric behavior of dipole-inverted (SIS)p-type multiblock copolymers, The XVth International Congress on Rheology, Monterey, CA, USA, 2008/8/7

6. 松宮由実, マルチブロック共重合体型エラストマー, 第64回高分子材料セミナー, 京都市, 2008/6/27

7. Y. Matsumiya and H. Watanabe, Nonlinear Rheology of Multiblock Copolymer Solutions, VBL 談話会 No.307, 山形大学, 2008/4/23

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松宮 由実 (MATSUMIYA YUMI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号: 00378853