

イオン液体の性質とその高分子の溶媒としての利用

(九大先導研) 高橋良彰、高田晃彦、

[はじめに]

イオン液体とは、強いイオン間相互作用があるにもかかわらず、分子の著しい非対称性のため、室温付近の低温度でも液体として存在する有機塩である。イオン液体は、蒸気圧が非常に小さい、不燃性である、通常の溶媒に不溶な難溶性物質の溶媒になるなど、ユニークな性質を持ち、グリーンケミストリーなどの分野で、実用的な応用研究が急速に発展しつつある。われわれは、代表的なイオン液体である、1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl) がセルロースを溶解することに着目し、その溶液物性の検討を開始した。イオン液体の基本的な性質である密度や粘度が報告されていなかったため、それらも合わせて検討した。そして、bmimCl の粘度が水分や LiCl の濃度で大きく変化すること、非ニュートン性を示すことを見いだした¹⁾。これより、イオン液体中に何らかの大規模な動的秩序構造が存在すると考えられる。そこでわれわれはイオン液体と水およびエタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、といった極性の高い有機溶媒との混合系について、その動的構造とダイナミクスに関する研究を開始した。またセルロース以外に、何溶性の絹フィブロインやモデル試料のプルランの bmimCl 溶液の物性の検討も行ってきた。それらの概要をまとめて報告する。

[結果と考察]

1. イオン液体の性質

bmimCl と水と重水、エタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドの混合系の、密度と粘度を広い組成範囲にわたって測定し、濃度領域の違いを検討する密度測定には Anton Paar 社製 DMA4500 型密度系を用いた。粘度測定は、Anton Paar 社製 MCR300 レオメーターおよびウペローデ粘度計を用いた。なおイオン液体は試料調整前に数時間真空乾燥し、含水率をカルフィッシャー法で決定して用いた。密度はいずれの場合にもイオン液体のモル分率が 0.5~0.6 以上では大きな変化はなく、イオン液体の値に近い。一方、イオン液体のモル分率が低い場合には系によって変化の仕方に若干の違いが見られた。化学種の違いによる水素結合性の違いなどいくつかの要因が考えられる。粘度については、一部不明瞭なところもあるが、おおむね密度変化に対応した変化を示すようである。現在、測定と解析を続けており、詳細は当日発表する。

2. 難溶性天然高分子の bmimCl 溶液の粘弾性

高分子のイオン液体溶液のモデル系として、水溶性高分子の標準試料であるプルラン溶液の粘度式の作成、および希薄溶液の動的粘弾性測定を行なっている。粘度式の指数から bmimCl は水より良溶媒であること、動的粘弾性の結果は Rouse モデルに補正項を加えてあらわせることが判ってきた。セルロース溶液でも定性的に似た結果が得られており、分子分散していると考えられるが、今のところデータの精度に少し問題がある²⁾。

長い主鎖と短い鎖が結合した形態である、絹フィブロインの場合、動的粘弾性挙動は上記 2 種類の高分子の場合とは異なっている。この場合には樹状高分子の理論式で一応記述できることを見出したが、詳細は現在検討中である。

[文献]

- 1) A Takada, K. Imaichi, T. Kagawa, and Y. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, 112, 9660 (2008).
- 2) 高橋良彰 ケミカルエンジニアリング, 55, 703, (2010).