

# イオン液体中の動的秩序構造とそのダイナミクスに関する研究

九州大学先導物質化学研究所・准教授 高橋 良彰

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究の目的は、代表的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl) で申請者らが見いだした、LiCl の溶解による著しい粘度の増加現象や、高ずり速度領域で現れる非ニュートン性が、どのような機構で出現するのかを解明することを目的として、イオン液体中の動的秩序構造とダイナミクスを検討することである。これまでの研究から非ニュートン性はイオン液体に共通の性質であるが、試みた他のイオン液体には無機塩が溶解せず、今のところ著しい増粘現象は bmimCl/LiCl 系のみの特異的現象であると考えられ、bmimCl 中には流動で変化するひも状ミセルと類似の動的秩序構造が形成されていると推察している。bmimCl では蛍光発光と X 線の吸収により光および X 線小角散乱による構造解析が困難である。中性子小角散乱測定のための重水素化 bmimCl の調製法を検討し、大量合成の目途をたてた。また bmimCl は吸湿性が強いことが研究の妨げとなるが、その対処法もほぼ確立でき、中性子小角散乱測定用の流動装置の改良も行なった。

## 2. 研究成果

### 2-1. イオン液体の性質

bmimCl 試料調整前に数時間真空乾燥し、含水率をカールフィッシャー法で決定して用いた。水(H<sub>2</sub>O)、重水(D<sub>2</sub>O)、エタノール(EtOH)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)と混合し、粘度と密度を 25°C で測定した。図 1 に粘度の結果を、図 2 に bmimCl の部分モル体積を示した。部分モル体積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。この領域での粘度については、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ている。また BmimCl 低濃度領域の粘度の変化の違いは秩序構造に違いがあることを示唆していると考えられる。

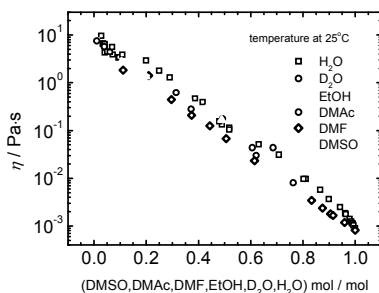


図 1 bmimCl と各種液体の混合系の粘度の組成依存性。

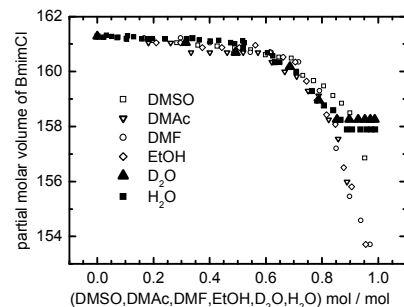


図 2 bmimCl と各種液体の混合系の密度の組成依存性。

BmimCl 高濃度領域で H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub>O/LiCl 溶液の粘度の温度依存性を測定した。Vogel-Fulcher タイプの温度依存性が見られたので、急冷試料の DSC 測定を行っている。測定の再現性にまだ問題があるが、粘度の温度依存性と DSC の結果に大きな矛盾は無く、LiCl の添加でガラス転移温度が上昇すると考えられる。

## 2-2. BmimCl 希薄溶液の誘電緩和測定

BmimCl の低濃度領域における水の特異な挙動の起源を調べるため、A01 班渡辺グループ（京都大学化学研究所）との共同研究で誘電測定を行った。図 3 に BmimCl と水および DMF の混合溶液の誘電率の測定結果を示す。水の系の誘電率は水のモル分率 1- 0.89 の間では誘電率が BmimCl の濃度増加に伴い直線的に減少し、高濃度側では緩やかな依存性を示した。一方 DMF の系

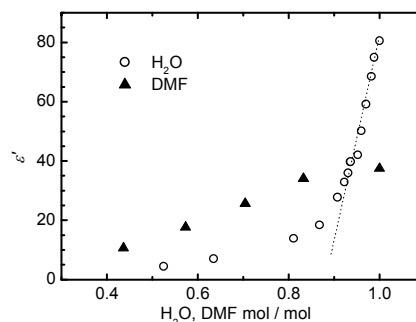


図 3 誘電率のモル分率依存性

水との混合系で水のモル分率 1 - 0.89 の濃度領域では、BmimCl と水の部分モル体積が一定であることから、BmimCl が構造を保ったまま（あるいは分子）分散し、水のクラスターをまわりに配位することで水の実効的な双極子モーメントを減少させると考えれば理解できる。これは BmimCl の濃度増加とともに水溶液の粘度が急上昇することとも矛盾しない。また、溶媒の誘電率の減少が水と DMF とでは異なることから、プロトン性極性液体と非プロトン性極性液体とでは BmimCl との相互作用が異なると考えられる。この結果は水の粘度が BmimCl を加えると大きく上昇するのに対し、DMF では粘度の上昇率が小さいことと矛盾しない。これらの混合溶液に対するセルロースの溶解試験を行ったところ、下限濃度は明確ではないが、BmimCl の部分モル体積がほぼ一定の領域でどの系にも可溶であった。

## 2-2. 天然高分子の BmimCl 希薄溶液の粘弾性

難溶性天然高分子の bmimCl 溶液の粘弾性測定のモデル系として、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現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、bmimCl 中で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<sup>2)</sup>。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。

## 引用文献

- 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).