

論文の内容の要旨

氏名：市川 司

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサン系イオン液体の合成とその物性

携帯電話やノートパソコンなどに使用されているリチウムイオン電池は、電気自動車や航空機などの大型用途として期待され、広く普及している。リチウムイオン電池に使用されている電解質は、揮発性や低い引火点を有する可燃性有機溶媒にリチウム塩を溶解させた混合液であるため、液漏れや誤使用などのトラブルによる発火等を起こす危険性があり、不燃性の電解質が求められている。そこで、次世代電解質として、イオン液体が注目されている。イオン液体は、広い温度範囲で流動性を示す有機塩であり、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性を有することから、安全なリチウムイオン電池の電解質としての応用が期待される。しかし、イオン液体は粘性の低い液体であるため、電解質として応用した場合、液漏れの可能性が残される。そこで近年、イオン液体の高分子化が注目されている。高分子化したイオン液体は、ゲル状または高粘性液体であることから電解質の液漏れが抑制され、高分子電解質としての応用が検討されている。一方で、イオンが高分子主鎖に固定化されている高分子イオン液体では、イオンの運動が抑制されるため、十分なイオン伝導性を得られないことが問題となる。そこで、イオンの運動が抑制されにくい適度な粘性と運動・流動性が必要となるため、広い温度範囲で運動・流動性を示すポリシロキサンに着目した。すなわち、ポリシロキサンのペンダント部位に、イオン液体の創製で汎用されているイミダゾリウムカチオンを導入することで、常温・常圧下で流動性を示す新規ポリシロキサン系イオン液体が得られるものと考えられる。以上の背景から、本論文では、ポリシロキサンを基盤とする四級イミダゾリウム塩（ポリシロキサン系イオン液体）の合成を行い、四級イミダゾリウム塩の側鎖基や対アニオンの違いによる物性の変化について検討した結果を述べている。ポリシロキサン系イオン液体の物性を明らかとすることで、ポリシロキサン誘導体の高分子電解質としての応用展開の可能性を呈示することができるものと考えられる。

本論文は「四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサン系イオン液体の合成とその物性」と題し、5章で構成される。

第1章は、序論であり、本研究の背景として、イオン液体や高分子とイオン液体を組み合わせた機能性材料、ならびにこれまで報告されているポリシロキサン誘導体について概説し、本論文の目的、意義および構成について述べている。

第2章は、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成と物性について述べている。ポリマーの主鎖が炭素系の高分子イオン液体は、アルキル鎖長や対アニオンの違いによる熱物性やイオン伝導性について検討され、アルキル鎖の伸長やアニオン交換によるガラス転移温度 (T_g) の低下やイオン伝導性の向上が報告されている。しかし、主鎖が炭素系高分子イオン液体は、常温以上の T_g を示すものが多く、主鎖を炭素鎖から柔軟なポリシロキサン鎖にすることで T_g が低下し、イオン伝導性の向上が期待できる。これまでに、ポリシロキサンを主鎖とする四級イミダゾリウム塩が、高い抗菌性を示すことが報告されているが、アルキル鎖長の変化などによる詳細な熱物性の検討は行われていない。そこで、第2章では、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩を合成し、得られたポリシロキサン誘導体の物性を検討した結果について述べている。目的とするポリシロキサン誘導体は、以下の手法により合成した。すなわち、イミダゾールのリチオ化反応後、1-アルキルブロミドと反応させることにより得た 1-アルキルイミダゾール誘導体 (Im_n) (n はメチレン基の数, $n=2-8$) あるいは市販の 1-メチルイミダゾール ($\text{Im}1$) を用いて、別途 3-クロロプロピルジクロロメチルシランから合成したポリ(3-クロロプロピルメチルシロキサン) との間の四級化反応により、アルキル鎖を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPIm}_n]\text{Cl}$) を得た。得られたポリシロキサン誘導体の $^1\text{H NMR}$ スペクトルから、ペンダント部位へのイミダゾリウム塩の導入率は 95 mol % 以上であることを確認した。次に、得られた $[\text{HPIm}_n]\text{Cl}$ の熱挙動を示差走査熱量測定 (DSC) により検討した。その結果、アルキル鎖長が伸長するとともに、 $[\text{HPIm}_n]\text{Cl}$ の T_g が低下する傾向が観測され、イミダゾリウム上のアルキル置換基としてヘキシル基を有する $[\text{HPIm}6]\text{Cl}$ がもっとも低い T_g (26 °C) を示した。一方で、ヘキシル基よりも長いアルキル鎖を有する $[\text{HPIm}7]\text{Cl}$ または $[\text{HPIm}8]\text{Cl}$ では、 T_g の上昇が観測された。これは、アルキル鎖間のファンデルワールス相互作用の増大によるものと

考えられる。イミダゾリウム塩部位にアルキル基を置換した炭素系主鎖からなる高分子イオン液体の T_g よりも、 $[\text{HPIm}z]\text{Cl}$ の T_g の方が低いことが明らかとなった。これは、ポリシロキサン主鎖の柔軟性に起因しているものと考えられる。

第3章は、アルキル鎖末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩の合成と物性について述べている。第2章で述べた $[\text{HPIm}z]\text{Cl}$ では、 T_g が常温以下を示すものを得ることができなかった。これまでに、アルキル鎖末端に水酸基を有するビニルイミダゾリウム塩モノマーを重合して得られた炭素系ポリマーの物性が検討され、アルキル鎖を有する誘導体と比較して、アルキル鎖末端に水酸基を導入することにより T_g が低下し、イオン伝導性が向上することが報告されている。そこで、ポリシロキサン四級イミダゾリウム塩のアルキル鎖末端への水酸基の導入を検討した。さらに、アルキル鎖末端に水酸基を有するポリシロキサン四級イミダゾリウム塩 ($[\text{HPIm}z\text{OH}]\text{X}$) (X は対アニオン) を合成し、対アニオンを塩化物イオン (Cl^-) からビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオン (Tf_2N^-) へ置き換えた際の、物性の変化について述べている。対アニオンとして塩化物イオンを有するポリシロキサン誘導体 ($[\text{HPIm}z\text{OH}]\text{Cl}$) は、合成した1-ヒドロキシアルキルイミダゾール誘導体 ($\text{Im}z\text{OH}$) ($n = 2, 4, 6$) を用いて、ポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) との間の四級化反応により得た。さらに、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドを用いたアニオン交換反応により、対アニオンとしてビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオンを有するポリシロキサン誘導体 ($[\text{HPIm}z\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$) を得た。得られたポリシロキサン誘導体の ^1H NMR スペクトルから、イミダゾリウム塩の導入率が 100 mol %であることを確認し、対アニオンとしてビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドイオンを有するポリシロキサン誘導体の ^1H NMR スペクトルにおいては、イミダゾリウム部位のプロトンが高磁場シフトしていることから、 Cl^- イオンから Tf_2N^- イオンに置換されたことを確認した。 $[\text{HPIm}z\text{OH}]\text{X}$ の DSC 測定の結果から、ヒドロキシアルキル鎖の伸長による T_g の低下が観測され、 $[\text{HPIm}6\text{OH}]\text{Cl}$ および $[\text{HPIm}6\text{OH}][\text{Tf}_2\text{N}]$ がもっとも低い T_g (19 °C) を示した。また、アルキル鎖を有する $[\text{HPIm}z]\text{Cl}$ と比較して、水酸基の導入による T_g の低下が観測された。これは、既報の炭素系主鎖からなる高分子イオン液体と同様に、水酸基との間で水素結合を形成した際に、主鎖周辺の自由体積が増大したことや、カチオンとアニオンとの間に働く静電相互作用が弱まったためと考えられる。一方で、炭素系主鎖からなる高分子イオン液体では、対アニオンを臭化物イオンから Tf_2N^- イオンへ置き換えることで、著しく T_g が低下することが報告されているが、ポリシロキサン系イオン液体では、 T_g の顕著な低下は観測されなかった。一般的に、イオン液体の融点や T_g を低下させるためには、ハロゲン化物イオンから Tf_2N^- イオンなどのイオンのサイズが大きいアニオンに交換することが有効とされているが、ポリシロキサン系イオン液体では、アニオンのサイズによる影響を受けにくいことが明らかとなった。

第4章は、四級イミダゾリウム塩を有するポリシロキサンランダム共重合体の合成とその物性について述べている。これまでに、主鎖を炭素系から柔軟なポリエチレンオキシドにすることで、低いガラス転移温度 ($T_g = -14$ °C) を示し、30 °C で 10^{-5} S cm^{-1} 程度のイオン伝導性を示すことが報告されている。したがって、ポリシロキサン系イオン液体の T_g をさらに低下させることにより、イオン伝導性の向上が期待される。そこで、第4章では、さらなる T_g の低下を図るため、ポリジメチルシロキサン (PDMS) とポリ (3-クロロプロピルメチルシロキサン) とのポリシロキサンランダム共重合体を用いた新規ポリシロキサン系イオン液体 ($[\text{PIm}z]\text{Cl}$) を合成し、その熱物性について検討した結果を述べている。目的とするポリシロキサン共重合体は、第2章で述べた合成経路と同様に、 $\text{Im}z$ 誘導体を用いて、ジクロロジメチルシランと3-クロロプロピルジクロロメチルシランから別途合成したポリ [ジメチルシロキサン-*ran*- (3-クロロプロピルメチルシロキサン)] との間の四級化反応を行うことにより、 $[\text{PIm}z]\text{Cl}$ を得た。得られたポリシロキサン誘導体の ^1H NMR スペクトルから、イミダゾリウム塩の導入率は、93 mol %以上であることが明らかとなった。また、ポリシロキサンランダム共重合体におけるジメチルシロキサンユニットと四級イミダゾリウム塩ユニットの組成比は、48 : 52 であった。 $[\text{PIm}z]\text{Cl}$ は、常温で高粘性液体となり、アルキル鎖の伸長による T_g の低下が観測され、 $[\text{PIm}5]\text{Cl}$ および $[\text{PIm}6]\text{Cl}$ がもっとも低い T_g (14 °C) を示すことが明らかとなった。しかしながら、得られたポリシロキサン誘導体の T_g は、ポリジメチルシロキサンの T_g (約-125 °C) と比較すると、高温であることが明らかとなった。これは、四級イミダゾリウム塩の間で対アニオンを介して起きる静電相互作用による凝集の効果が、ポリジメチルシロキサンの柔軟性の効果を上回ったためと考えられる。また、アルキル鎖長が T_g に及ぼす影響が、共重合体では発現しにくいことが明らかとなったが、今回得られた共重合体の T_g を、 $[\text{HPIm}z]\text{Cl}$ の T_g と比較すると、ポリジメチルシロキサンユニットとのランダム共重合体とすることにより、 T_g が 12~15 °C 程度低下していることが確認できた。これは極めて低い T_g を示すポリジメチルシロキサンユニットが導入された効果によるものと考えられる。

第5章は、本論文の総括であり、これまでに合成したポリシロキサン系イオン液体の物性について述べている。

以上のように、本論文では、新規ポリシロキサン系イオン液体の合成を達成し、得られたポリシロキサン

誘導体の熱物性について検討することにより，ポリシロキサン系イオン液体の T_g は，四級イミダゾリウム塩の側鎖基と主鎖の柔軟性に起因することを明らかにしている。これらの成果は，ポリシロキサン系イオン液体が高分子電解質として応用可能な機能性材料であることを明らかにしたものである。