

(様式 5)

| | |
|-------------|--|
| 指導教員 承認印 | |
|-------------|--|

平成27年 1月21日

学位（博士）論文の和文要旨

| | |
|--|--|
| 論文提出者 | 工学府博士後期課程 生命工学専攻 平成24年度入学 学籍番号 12831205 氏名 鶴巻 晃子 印 |
| 主指導教員氏名 | 大野 弘幸 |
| 論文題目 | Basic studies and functional design of fluorinated polymer/ionic liquid composites (フルオロポリマー/イオン液体コンポジットの基礎物性解析と機能設計) |
| 論文要旨 (2000 字程度) | |
| <p>熱安定性や形状安定性向上の観点から、高分子をマトリクスとした材料設計が行われている。特に、フルオロポリマーは耐薬品性や耐候性に優れており、各種機能材料のマトリクスとしての期待が高い。しかしながら、表面自由エネルギーが低いため、機能分子と相互作用することは困難である。従って、これまでの材料設計では、フルオロポリマーへ共有結合を介して機能席を導入する方法が取られてきた。一方で、イオン液体は塩であるが常温で液状であり、優れた熱安定性を有すると同時に、イオン伝導性を発現することも可能である。また、構成イオンは有機イオンであることが多く、構造を適切にデザインすることで様々な高分子との高い親和性を付与することが可能な機能物質である。本研究では、フルオロポリマーとイオン液体の親和性を整理し、高い親和性を発現させるために必要な要件を整理した。さらに、これらのコンポジットの機能設計を行った。</p> <p>1 章「Polymer composites containing ionic liquids」では、マトリクスとしてのフルオロポリマー、及び添加塩としてのイオン液体についてまとめた。まずイオン伝導ポリマーの種類と特徴、及びマトリクスポリマーごとのイオン伝導のメカニズムを説明し、改善が必要な物性について述べた。マトリクスとしてポリエーテルを用いた場合には、高塩濃度条件でも塩が解離することが重要である。一方、フルオロポリマーを用いた場合は、添加する電解質溶液の熱安定性の向上、ブリードアウトの防止が重要である。イオン液体は高解離性の塩であることから、これらのポリマーの添加塩として期待できる。また、有機イオンである特性を活かし、イオンを適切にデザインすればマトリクスとの親和性を高められる可能性を示し、本研究の意義を述べた。</p> | |

2 章「Factors to control solubility of polymers in ionic liquids and their functional design」では、各種高分子とイオン液体の親和性がコンポジットの物性に与える影響をまとめた。Poly(ethylene oxide) (PEO)を用いた検討では、Hard and Soft Acids and Bases 理論に基づき、PEO との親和性が異なるイオン液体を分類した。親和性が高いイオン液体とのコンポジットは、イオン液体単体よりも低いイオン伝導度を有する高粘性の液体となった。一方で、PEO との親和性が適度に低いイオン液体を選択した場合、コンポジットはサーモトロピックなゲルとなり、相転移温度以上ではイオン液体に匹敵する高い伝導度を示した。相転移温度以下では伝導度は 100 分の 1 に低下したが、ゲル状の材料としては比較的高い値であった。ゲルの示差走査熱量測定より、ミクロに相分離した構造が存在することを確認し、適度な親和性の高分子とイオン液体を組み合わせることで形成されるミクロ相分離構造を経て、伝導性と形状安定性を合わせ持つコンポジットを作製できることを示した。また、イオン液体を適切にデザインすることで溶解可能な poly(acrylic acid)、poly(vinylpyrrolidone)、poly(methyl methacrylate)などを用いた場合も成分間の親和性がコンポジットの物性に影響を与えることを確認した。

3 章「Compatibility of fluorinated polymers into ionic liquids and design of their composites」では、各種イオン液体へのフルオロポリマーの溶解性を議論した。Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)は極性の高いイオン液体に溶解したが、poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)に代表されるパーフルオロポリマーの溶解は非常に困難であった。イオン液体との親和性が高かった PVdF 系のポリマーを基礎とし、リチウムイオン電解質溶液とイオン液体を混合したイオン伝導薄膜を設計した。作製した薄膜は室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度のイオン伝導度を示した。この様に、機能分子との相互作用が小さなフルオロポリマーでも、適度な親和性を有するイオン液体と組み合わせることで、イオン伝導性のコンポジットを設計できることを示した。

4 章「Design of fluorophilic ionic liquids」では、フルオロポリマーとの親和性の向上を期待して、親フッ素性のイオン液体の設計を試みた。始めに、PTFE のモデル化合物として、パーフルオロアルカンを選択し、イオン液体への溶解度を評価した。パーフルオロアルカンはオニウムカチオンとフッ素含有率の高いアニオンを組み合わせたイオン液体(e.g. tributyl(hexyl)phosphonium heptafluorooctanesulfonate($[\text{P}_{4446}]\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$))への溶解度が高かった。また、イオン液体のフッ素含有率の向上を狙い、カチオン構造へフルオロアルキル基を導入したイオン液体を設計した。

5 章「Functional design of fluorinated polymer/ionic liquid composites」では、3, 4 章の親和性評価に基づき、親和性の異なるイオン液体をポリマーと混合し、親和性とコンポジットの物性との相関を議論した。マトリクスには、フッ素含有率の異なる PVdF, poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE), PTFE を選択した。ここで用いたイオン液体は PVdF や ETFE とは均一に分散したが、PTFE とのコンポジット作製時にはブリードアウトした。しかし、 $[\text{P}_{4446}]\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ を選択した場合に、イオン液体のブリードアウトの無いコンポジットを設計することができた。次に、PTFE/ $[\text{P}_{4446}]\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ コンポジットのイオン伝導度を評価したところ、イオン液体単体に匹敵するイオン伝導度を得た。以上のように、PTFE をも固体電解質のマトリクスにできることを明らかにした。

6 章「Conclusion and future prospect」では、得られた成果を要約し、本研究の総括を行った。