

2014 年度 博士学位論文

ポリエーテル型ポリウレタン用
帯電防止剤としてのイオン液体の評価

東京農工大学 工学府 生命工学専攻
大野・中村研究室

岩田 卓也

ポリエーテル型ポリウレタン用帯電防止剤としてのイオン液体の評価
Evaluation of ionic liquids as antistatic agents for polyether-based polyurethanes

大野・中村研究室 岩田 卓也

第 1 章	帯電防止剤としてのイオン液体の可能性	5
1.1	序論	6
1.2	帯電防止	7
1.2.1	帯電防止の目的	7
1.2.2	要求される帯電防止能	7
1.3	帯電防止剤	9
1.3.1	高分子材料における帯電防止	9
1.3.2	固体系帯電防止剤	9
1.3.3	界面活性剤	10
1.3.4	高分子系帯電防止剤	11
1.4	帯電防止機構	12
1.4.1	材料表面における電子伝導	12
1.4.2	トンネル効果による伝導	12
1.4.3	イオン伝導による帯電防止	14
1.4.4	帯電防止能発現の要件	14
1.5	帯電防止剤の課題	14
1.6	イオン液体	15
1.6.1	イオン液体の定義	15
1.6.2	イオン液体の特徴	16
1.6.3	イオン液体の構造	16
1.6.4	イオン液体の物理的性質	18
1.6.5	帯電防止剤としての可能性	29
1.7	ポリエーテル型ポリウレタン	31
1.7.1	ポリウレタンの構造	31
1.7.2	ポリウレタンの物性	33
1.7.3	ポリエーテル型ポリウレタンの用途と帯電防止の必要性	35
1.8	本学位論文の目的と構成	35
1.9	参考文献	37

第2章	ポリエーテル型ポリウレタンフィルムに添加したイオン液体の帯電防止能の評価	41
2.1	序論	42
2.2	ポリウレタン材料及びイオン液体の作製	42
2.2.1	非架橋ポリウレタンの作製	42
2.2.2	イオン液体含有ポリウレタンフィルムの作製	43
2.2.3	イオン液体の合成	43
2.3	非架橋ポリウレタンとイオン液体の親和性評価	47
2.3.1	親和性の評価方法	47
2.3.2	Kamlet-Taft パラメータ	47
2.3.3	イオン液体への非架橋ポリウレタンの溶解性と Kamlet-Taft パラメータとの相関	49
2.4	イオン液体含有ポリウレタンフィルムの帯電防止能の評価	50
2.4.1	抵抗率の評価	50
2.4.2	イオン液体の添加による抵抗率の低下	51
2.4.3	構成イオン構造が抵抗率に及ぼす効果	54
2.4.4	ガラス転移温度との相関	55
2.5	イオン液体のブリードアウト評価	56
2.6	まとめ	57
2.7	参考文献	58
第3章	極性の異なる高分子材料への帯電防止に及ぼすイオン液体の添加効果	59
3.1	序論	60
3.2	高分子の構造と極性	61
3.3	ポリエチレン	61
3.3.1	実験方法	61
3.3.2	親和性とイオン液体の添加効果	63
3.4	ポリスチレン	64
3.5	ポリメタクリル酸メチル	65
3.6	フッ素系樹脂	67
3.7	帯電防止能に及ぼす高分子構造とイオン液体構造の関係	69
3.8	まとめ	70
3.9	参考文献	71

第4章	イオン液体微粒子添加によるポリウレタンフィルムの帯電防止	73
4.1	序論	74
4.2	イオン液体固定の意義	74
4.3	イオン液体微粒子の作製	76
4.4	イオン液体微粒子の基礎物性	77
4.5	イオン液体微粒子添加したポリウレタンの帯電防止評価	79
4.6	まとめ	81
4.7	参考文献	82
第5章	ポリエーテル型ポリウレタン構造へのイオン液体の組み込みによる帯電防止能の維持	83
5.1	序論	84
5.2	イオン伝導性と帯電防止能の相関	84
5.3	イオン液体組み込みの意義	87
5.4	イオン液体を組み込んだポリウレタンフィルムの帯電防止能の評価	87
5.4.1	カチオン組み込み系とアニオン組み込み系の評価	87
5.4.2	組み込みイオン種が抵抗率に及ぼす効果	88
5.4.3	イオン液体組み込みポリウレタンフィルムのブリードアウト評価	89
5.5	イオン液体の設計による帯電防止剤の改良	90
5.6	まとめ	92
5.7	参考文献	92
第6章	総括	93
研究業績		97
謝辞		100

第1章

帯電防止剤としての
イオン液体の可能性

1.1 序論

異種の物質が接触するとき、その接触面には電荷移動が生じる。それぞれの物質の表面に正負に分かれた電気二重層が形成され、接触した時に摩擦が起きた場合は電荷量が増加する。そして接触面が離れると、正負の電荷層はそれぞれの物質に留まり、電荷が保持された状態になる。残留した電荷は自由に移動できる場合には何らかの形で伝導し、放電された場合は物質から消去される。しかし物質が絶縁体の場合や、導体であっても絶縁層に区切られている場合には、残留した電荷は放電されることなく帯電する。これが一般に「静電気」とよばれる現象である。

物質が接触したのちに分離するとき、その物質が導体であるか絶縁体であるかを問わず、表面に正負の電気二重層を形成した電荷はそれぞれの元の表面に戻ろうとして一部失われる。そして、分離が進むにつれて電位差は上昇していく。接触界面の電位差 ΔV は2重層電荷密度 σ_{dl} 、及び接触界面の静電容量 C_s を用いて下記の Equation 1-1 で表される。

$$\Delta V = \sigma_{dl} / C_s \cdots \text{(Equation 1-1)}$$

ここで、 C_s は $C_s = \epsilon_0 / d_{int}$ で表され、 ϵ_0 は真空の誘電率 $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ 、 d_{int} は接触界面の間隔である。したがって接触界面の電位差は d_{int} の増加に比例して大きくなることがわかる。この電位差に基づく静電気放電(ESD; Electrostatic discharge)が生じると物質及びその周囲に対して何らかの影響を与え、しばしば物質へのダメージなど障害を生じる。特に、近年幅広い分野で利用されている高分子材料は絶縁性であり、吸湿性に乏しい材料であるため電荷を帯びやすい。したがって、高分子材料を使用する場合には、その ESD 障害のリスクに留意する必要がある。OA 機器のように静電気をその印刷の仕組みに利用している例もあるが、多くの用途で ESD を制御できておらず対策が重要課題となっている。ESD 障害を防ぐにあたり、物質同士の接触または摩擦が起き、その後に分離する現象が伴う限り電荷移動を防ぐことはできない。すなわち、発生した電荷をいかに帯電させずに除去するかが ESD 対策の命題である。現状では表面に帯電防止剤を塗布・蒸着する方法や、材料にカーボンブラックや金属微粒子などの固体フィラー、界面活性剤などを混練する方法で帯電防止能を付与するのが一般的である。しかしながら、市販されている帯電防止剤は効果の持続性が乏しく欠点も多い。固体系帯電防止剤の場合は表面の摩耗による欠落で性能が低下すること、界面活性剤の場合はブリードアウトによる材料汚染や持続性の問題があること、湿度の低い条件下で著しく性能が低下することなど外的環境に性能が左右されやすいことが課題となっている。これらの課題を解決する新たな帯電防止剤の出現が求められている。

帯電防止剤になりうる物質候補の一つにイオン液体がある。イオン液体は常温で液体の塩であり、そのユニークで特異な性質が興味をもたれている。特に、イオンのみから構成されるにも関わらず、分子性の溶媒を添加しなくともイオン伝導性を発現することなど、電気的特性に優れている。また、有機イオンから構成されているため、高分子マトリクスとの親和性を考慮して分子設計を行えば、高分子材料の帯電防止剤として利用できる可能性がある。

1.2 帯電防止

1.2.1 帯電防止の目的

静電気は放電する際に多くの物質に対し産業面で望ましくない障害を及ぼす場合が多い。ESD 障害は大きく分けて以下の 2 つに起因する。

- ① 力学現象 クーロン力による ESD 障害・・・付着・閉塞 など
- ② 放電現象 放電による ESD 障害・・・静電気破壊・着火・爆発 など

実用分野での製造及び使用環境における ESD 障害の例を Table 1-1 に挙げる。例えば、電子機器や精密機器に使用されている半導体や電子素子などは、静電気破壊や誤作動による ESD 障害を受ける。様々な電子機器の高性能化、高出力化に伴って ESD 障害は深刻になり、防止策が望まれている。その方法の一つとして帯電防止剤が使用されている。帯電防止剤は、物質(固体または液体)が静電気を帯びるのを防ぐために用いられる伝導性を高める性質を持つ物質または添加剤のことを指す。伝導性の低い物質が帯電するときに静電気が生じるが、すぐに放電できれば静電気は蓄積しない。従って伝導性を高め、電荷移動を促進することを目的として帯電防止剤が利用されている。

Table 1-1. Industrial issues triggered by ESD.

Field, processes, and part constituents	ESD damages
Electronics, Precision Instruments - Metal oxide semiconductors (MOS) - Semiconductor junctions - Film resistors	Dielectric break down Malfunction Contamination
Office automation equipment - Piezoelectric elements	Malfunction
Food packaging, Resin production	Dust adsorption Contamination
Metallization process	Dust adsorption Burnout

1.2.2 要求される帯電防止能

高分子表面の帯電を抑制するには、高分子表面に蓄積した電荷を速やかに移動して消去する必要がある。帯電防止剤は高分子材料の電気抵抗を低下させ、静電気を速やかに漏えい・除去する機能を付与するものである。電荷を帯電させずに漏えい・除去させるためには表面抵抗率(R_s)で $10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下、 $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 前後の値が必要とされる。また、 10^8 ohm sq^{-1} 程度になると電荷の発生と同時に電荷が伝導していくため、見かけ上は帯電していないように見える。

ただし、「帯電防止」と明確に位置付ける R_s の範囲や規格はない。それぞれの材料や用途においてどの程度の電気抵抗値が望まれるのか、必要な性能が「帯電防止」なのか「伝導」なのかによっても求められる数値は変わってくる。特に、高分子材料では使用目的に応じて R_s を含む電気化学的性質を制御する必要があり、高度な帯電防止能を有する素材のニーズが高まっている。そのため、帯電防止レベルと伝導性レベルの中間領域の電気抵抗値を安定的に発現させることが求められている。

高分子材料の R_s は、体積抵抗率(R_v)や蓄積電荷の緩和時間と並んで、材料の帯電特性の評価に利用される重要な因子である。Table 1-2 に高分子材料の R_s と電荷の蓄積状態、及び抵抗率 R_s を有する材料の適応例を示す。

Table 1-2. Effect of R_s on antistatic properties.

$\log R_s / \text{ohm sq}^{-1}$	One instant criteria for antistatic effect [1]	States of static electricity [2]	Applications
< 8	Excellent	Dissipates	Electrostatic recording paper
8 ~ 9			IC packaging
9 ~ 10	Very good	Charged but decays	Antistatic film
10 ~ 11	Good		
11 ~ 12	Sufficient		
12 ~ 13	Insufficient	Charges	Dust repellent
13 <	Lack	Accumulates	Insulative material

The military handbook DOD-HDBK-263B [3]、及び the industry standards ANSI/EIA-541-1988 (USA) [4]では、 R_s が $10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以上の材料は帯電し、 R_s が $10^5 \sim 10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ になれば表面に電荷が蓄積せず静電気破壊を防止できると定義されている。帯電防止材料に求められる R_s は、用途によって求められる値が異なるため明確には定義されていないが、 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ になれば帯電によるホコリの付着を制御でき、さらに $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下に低下させることができれば帯電による誤作動や電子部品の破壊を抑制することができると考えられている。実際に帯電防止材料として市販されている高分子材料を例にとってみると、三菱樹脂(株)製帯電防止塩ビシート ARUTORON™ は $5 \times 10^{11} \text{ ohm sq}^{-1}$ 、ダイセルポリマー(株)製帯電防止 ABS 樹脂 Novalloy E™ は $2 \times 10^{11} \sim 6 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ の R_s を示す。

本学位論文においては、帯電防止能は R_s が $10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下になったときに発現していると考え、多くの材料で帯電防止に要求されるレベルの R_s である $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下の値を帯電防止能の数値目標とした。

1.3 帯電防止剤

1.3.1 高分子材料における帯電防止

高分子材料—ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、合成ゴムなどは、電子材料部材、パッケージ材、OA 機器、内装やモジュール等の自動車部材、建築材料など多くの産業分野で使用されている。高分子材料は、その多様な形状や物性の制御が可能なことから多岐にわたる用途で利用されているが、一般に電気抵抗が非常に高いため電気絶縁材料として使用される。その反面、高分子材料は吸湿性が乏しいため摩擦や剥離などによって生じる電荷が帯電しやすく、簡単に静電気を帯びてしまう。蓄積した静電気に起因する ESD は、電子部品の破壊や誤作動等のシステム障害を引き起こす要因や、火災や粉塵爆発等の災害の原因となる危険性がある。したがって、ESD 対策として高分子材料に帯電防止を施すことは安全面や品質の維持のために重要な工程である。

帯電防止の手法には、表面コーティングや蒸着によって帯電防止を施す塗布型と、素材の成形時に帯電防止剤を添加する混練型がある。塗布型は溶液状の帯電防止剤を高分子材料の表面に直接塗布するが、この場合は表面に帯電防止剤が物理的に吸着しているだけなので、洗浄や拭き取りによって効果が著しく低下する。帯電防止剤を適当な樹脂と共にコーティングして表面に被膜を形成する方法もあるが用途は限定される。一方、混練型は高分子材料を成形加工する際に帯電防止剤を混入するので塗布型に比べて耐久性は高い。ただし、成形加工時に必要な加熱に対する安定性や、高分子材料との適度な相溶性が必要となるなど、帯電防止剤として適用するためには構造上の制約がある。

1.3.2 固体系帯電防止剤

電子伝導性フィラーを高分子材料に添加することで帯電防止能を付与する、或は電子伝導性を持たせることができる。フィラーとして主に用いられるのはカーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブなどの炭素系材料[5]と、酸化チタンや酸化亜鉛などの金属微粒子[6]である。この方法では、高分子マトリクス中に分散したフィラーが電荷の通り道である伝導回路を形成することで帯電防止能を発現する。これらの固体系帯電防止剤は R_s を大幅に低下できるため効果は大きく、電子伝導性のレベルまで R_s を下げることが可能である。最も汎用的に用いられているのはカーボンブラックである。しかし、時に 20 ~ 30 wt% もの添加量を要するために成形性や材料の衝撃強度が低下するなど機械的物性等に影響を与える場合があり、また成形体を黒色に着色してしまうため用途に限られる欠点がある。白色の酸化チタンを用いる方法や、金属微粒子を混入するのではなく金属薄膜を表面に蒸着する方法もとられるが、いずれも材料の透明性や光学特性を失うことはデメリットとなる。

1.3.3 界面活性剤

界面活性剤は同一の分子内に親水基と親油基を有し、性質の異なる物質の境界面である界面に対して作用し、その性質を変えることのできる物質である。多くの界面活性剤が表面塗布型と混練型の帯電防止剤として開発され高分子材料に応用されている。

界面活性剤系の帯電防止剤には、エチレングリコール/プロピレングリコール誘導体、グリセリン誘導体、エチレンオキサイド由来の界面活性剤などがあり、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性のものに分けられる(Table 1-3)。帯電防止の効果は一般に、カチオン性 > 両性 > アニオン性 > 非イオン性の順に高く、イオン性をもつ界面活性剤の方が非イオン性のものより R_s は低い値を示す[7]。これは空気中の水分吸着により遊離するイオンが伝導パスの一部となり、より低い R_s が発現可能になっているためと考えられる。塗布型には R_s を下げる効果が最も高いカチオン性界面活性剤が、混練型には高分子材料との相溶性が良好な非イオン性界面活性剤が多く使われている[8]。

Table 1-3. Classification of surfactant-type antistatic agents.

Types of surfactants	Examples	Properties
Anionic	Sodium dodecylbenzenesulfonate [9] Sodium alkylether sulfate [10]	Low cost Weak antistatic property
Cationic	Quaternary ammonium salts [11]	Excellent antistatic property Variable possibility of design
Non-ionic	Alkylamine polyoxyethylene ether [12] Fatty acid esters [13]	Good thermal stability Good compatibility with polymer matrices
Zwitterionic	Betaine [14] Zwitterion [15]	Capable to use under basic and acidic condition Sufficient antistatic property

カチオン性界面活性剤で最も多く用いられているのは 4 級アンモニウム塩であり、4 級アンモニウムカチオン NR_4^+ とアニオンとの塩である。このカチオンは正電荷を持った多原子イオンでアンモニウムイオン NH_4^+ や第 1 級・第 2 級・第 3 級アンモニウムカチオンとは違って常に帯電しているため、溶液の pH に左右されにくい。このため 4 級アンモニウム塩は帯電防止から伝導性が求められる範囲で帯電防止剤として使われている。

低分子量の界面活性剤系の帯電防止剤の多くは、界面活性剤が材料表面にブリードアウトすると共に電荷の漏えいに寄与する親水基を空気中に向けて外側に、高分子マトリクスとの親和性を向上する親油基を高分子マトリクス側に向けて内側に配向した連続皮膜を形成する。この外側に位置する親水基が空気中の水分を吸着し、遊離したイオンやオキシソニウムイオン H_3O^+ を介した電荷移動が起きる状態をつくり、電気抵抗を下げる役目をする。このように低分子型界面活性剤は安価かつ簡易に効果を付与できることから、高分子材料の表面塗布にも材料への混練にも

広く用いられている。しかし、表面に滲出して帯電防止能を発現する機構のため、表面の摩擦や洗浄等により帯電防止効果は著しく低下する[16]。また、空気中の水分の存在がなければ効果を発揮しないため、低湿度の条件下では効果が著しく低下するなど湿度依存性が強いのは欠点である。

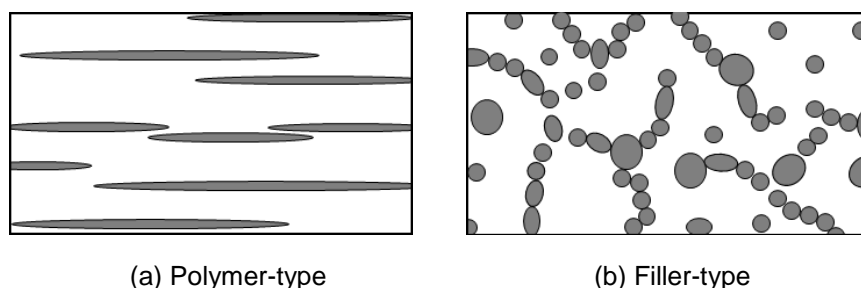
1.3.4 高分子系帯電防止剤

持続性を求めた帯電防止剤として、親水性セグメントを持つ高分子系帯電防止剤が用いられる。これは、親水性セグメントを持つポリマーを他の高分子材料とアロイ化させることで帯電防止能を半永久的に付与することを目的とする。例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)-塩コンポジットなど伝導性のユニットを高分子鎖中に、ブロック或はランダムに組み込んだ構造を形成すれば帯電防止能が発現する[17]。PEO鎖はイオン伝導マトリクスの中でも最も汎用されており、PEO鎖を伝導ユニットとして構造中に組み込む例は多い。特に、低いガラス転移温度(T_g)をもつ無定形相はセグメント運動が活発なため、系に自由体積が存在してイオンの移動がしやすくなる。ただしPEOを単独で添加しただけでは結晶化が進み、イオン伝導に関わる無定形相が減少する場合がある。そこで現在では、PEO-メタクリレート共重合体、PEO-エピクロルヒドリン共重合体、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドイミドなどポリマーアロイが高分子系帯電防止剤として利用されている。

これらの高分子系帯電防止剤自身の R_s は $10^7 \sim 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ 程度であり、これらを高分子材料中に連続相を形成するように分散させることで次のような利点がある[18]。

- ① 成形直後から優れた帯電防止能を発現すること
- ② 効果が半永久的に持続すること
- ③ 材料へ混練さえできれば、幅広い高分子材料へ展開できること
- ④ ブリードアウトしないので表面の汚染が少ないこと
- ⑤ 低湿度下でも帯電防止能を発揮できること

高分子系帯電防止剤の大きな特徴は、鎖状または層状の帯電防止剤連続相を形成することで帯電防止能を発揮していることである。Scheme 1-1 に高分子材料中での帯電防止剤の分散状態のモデルを示したが、高分子系帯電防止剤の場合にはモデル(a)のように鎖状または層状のネットワークが形成され、連続相を介して電荷の移動が起こる。固体系帯電防止剤ではモデル(b)のように粒子分散状のネットワークを形成させる必要があり、多量の添加が必要になるが、ネットワークさえ形成させれば経時的に安定した帯電防止能を得ることができる[2]。ただし、高分子系帯電防止剤の場合でも数 wt% ~ 十数 wt% の添加量が必要であり、マトリクスの機械的物性や耐熱性の低下、色彩の変化などは皆無でない。また、マトリクスとの相溶性が良くない場合は、層状剥離などの現象が起こり帯電防止能は大きく低下するため、高分子マトリクスとの相性が大きく影響することも考慮しなければならない。



Scheme 1-1. Schematic illustrations of dispersion states of (a) polymer- and (b) filler-type antistatic agents in polymer matrices.

1.4 帯電防止機構

1.4.1 材料表面における電子伝導

帯電防止剤の作用は、高分子材料に生じた電荷を漏えいさせるため、アースに相当する伝導経路を構築することにより帯電を防ぐことである。例えば、低分子量の界面活性剤の場合は、材料表面に電荷移動のための経路(伝導パス)を形成する。界面活性剤は、高分子材料の成形・加工プロセスの間に材料表面に滲出して表面に界面活性剤相を形成する。滲出しない場合は帯電防止能が発現しないので、この界面活性剤相が伝導パスの役割を担っていると考えられる。

このとき、空気中の湿度が高い方が帯電防止能は良くなる傾向がある。界面活性剤には親水基があるので、親水基と空気中の水分子の間に何らかの作用があると考えられる。界面活性剤による電荷移動のメカニズムは、配列した界面活性剤相の親水基が空気中の水分子を捕捉することによって材料表面に水分子を介した伝導経路が形成され、電気抵抗が低下するためだと考えられる。ただし、親水性であってもグリセリンやポリエチレングリコールのように親水基のみからなる分子は帯電防止剤としての効果が低く、親水基を有することだけが帯電防止剤の要素となるわけではない。一方、合成繊維等に用いられることが多いカチオン系界面活性剤は、それ自体は親水性に乏しい物質であるが帯電防止能は優れている。効果的に帯電防止能が発現するためには、高分子材料の表面において界面活性剤が配向し、その親水基が電荷の漏えいに適した伝導経路になるように、表面に電子伝導のマイクロ構造が形成されることが重要である。そして空気中の水分子が、高分子材料表面に形成されたこの伝導経路において電荷を外部へと拡散させるための重要な媒体になっている。

1.4.2 トンネル効果による伝導

カーボンブラックを伝導剤として添加した場合の電子伝導のメカニズムは複雑であり、明確に解明されているとは言えない。そのメカニズムとしては、以下2つの伝導機構が提唱されている。

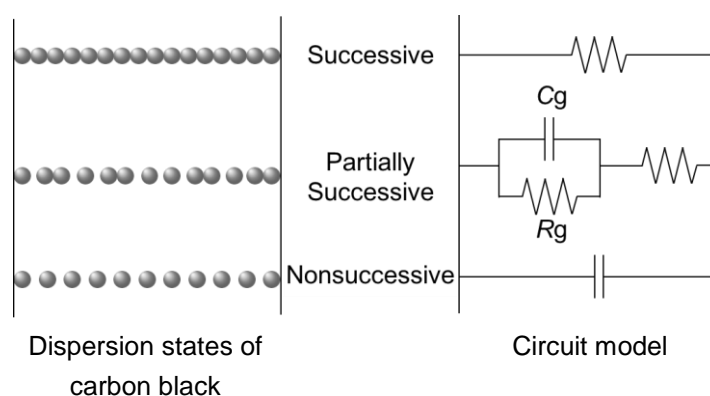
(a)伝導通路説

カーボンブラック粒子が高分子マトリクス中で連鎖(ストラクチャー)を形成し、この連鎖を通じて π 電子が移動し電子伝導が起こる。

(b) トンネル効果説

カーボンブラック粒子間の接触だけでなく、マトリクス中に海-島状に分散した粒子のギャップ(島-島間)を電子がジャンプすることで電子伝導が生じる。あるいは、粒子間に生じる高い電界強度に伴いエミッション電流が生じる。

カーボンブラックのような電子伝導性フィラーを高分子マトリクスに配合した場合、電子伝導性を示すためにはフィラーの粒子が連鎖構造を形成させるか、あるいは数 nm 以下のオーダーに粒子を接近させることが必要であり、この連鎖構造を π 電子が移動することによって電流が流れる。これは Scheme 1-2 のように等価回路モデルで表すと理解しやすい[19]。フィラー粒子による連鎖効果 R_g とトンネル効果 C_g の組み合わせによって伝導現象が発現する。フィラーの少ない領域では粒子間の距離が大きすぎて電子伝導性を示さない。フィラーを増量すると小さなギャップで区切られた連鎖構造を形成して電荷の移動が生じるようになる。すなわちこれは、フィラー粒子の連結による効果的な伝導パスの形成によるもので、この場合は繊維状でアスペクト比が大きい方が有利である。



Scheme 1-2. Proposed models for antistatic mechanisms of carbon black.

また、Boonstra は電子顕微鏡でカーボンブラックの連鎖が確認されない場合でも電子伝導性を示すことがあることを提言している。ゴムにカーボンブラックを充てんした場合、ゴムを延伸しても電子伝導性が保たれる。延伸によってフィラーの連鎖が失われても電子伝導性が失われないことから、電荷の移動は連鎖のみならず、トンネル効果によって π 電子がフィラー間をジャンプすることによっても行われていると報告している[20]。この場合、フィラーが連結していなくとも 20 nm 程度の至近距離になるとトンネル電流が流れやすくなることが示されている。このとき、フィラーは粒子サイズが小さいこと、また形状が針状や繊維状である方が伝導には有利である。

結論として、カーボンブラックなどのフィラーを帯電防止剤として利用した場合、連鎖的な伝導パスによる伝導現象のみならず、連続していない部位においてもトンネル効果で電荷が移動することにより伝導現象が起きている可能性が高いことが示されている。この場合、 π 電子が自由に移動できる数 nm オーダーの距離にフィラー粒子が接近していることが電荷の移動が生じる条件であり、そのためにかなり多くフィラーの添加量を要すると考えられる。

1.4.3 イオン伝導による帯電防止

高分子系帯電防止剤では、それ自体が高分子材料の成形体内部に連鎖状の電荷の漏えい経路(伝導パス)として存在していることにより、帯電防止能を発現すると考えられる。一般的にはポリエーテル鎖が電荷を漏えいさせる伝導パスとして利用され、イオン伝導による電荷移動を促しているケースが多い。ポリエーテル鎖は T_g が低く、エーテル結合を形成している酸素原子にさまざまな金属イオンが配位することから無機塩を解離させることができ、これらのコンポジットはイオン伝導性も発現できる。PEO 以外にもイオン伝導性を有するポリアクリル酸や4級アンモニウム塩共重合体も利用されている。

1.4.4 帯電防止能発現の要件

帯電防止能を発現するためには、高分子マトリクス中またはマトリクス表面で電荷が移動可能な状態になることが必要である。高分子マトリクス中で電荷の移動を実現するには、帯電防止剤の粒子がところどころに凝集して離れて存在している状態では粒子間に絶縁相があるために伝導は起こりえないため、粒子を万遍なく分散させる必要がある。一方、完全に相溶してしまった状態では粒子が細かく離散しすぎているため、この場合も電荷の伝導が起こらず帯電防止能は発現しにくいと推測される。したがって、帯電防止能を発現するには帯電防止剤の粒子が連続相或は何らかの伝導パスを形成し、電荷が伝導できる分散状態を保っていることが必要だと考えられる。イオン液体を帯電防止剤として用いる場合も、帯電防止能を発現させるには高分子マトリクス中のイオン液体の分散状態や、どのように存在し、どのように伝導経路を形成しているかが重要な要素である。帯電防止能を発現するにあたって、必ず連続相が必要となるのか、どのような分散状態が最適なのか、どのように電荷の移動が起こるのか、そのメカニズムは解明されていない。イオン液体を帯電防止剤として展開するに当たり、イオン液体が滲出による伝導機構を取らないと想定すれば、伝導経路を形成するために高分子マトリクス中にイオン液体が適度に相溶して存在しなければならない。したがって、高分子マトリクスとのマッチングを考慮したイオン液体の選択が必要であり、イオン液体の構造を設計し、その分散状態すなわち伝導経路をデザインすることで思い通りに帯電防止能を引き出せる可能性がある。

1.5 帯電防止剤の課題

帯電防止剤の研究は10年ほど前に一段落したとも言われている。しかし、現状主流の界面活性剤には未だ課題が多く残されており、帯電防止剤の開発は非常に興味深いテーマの一つである。自動車部品や電子材料では高分子材料の使用比率が高くなる傾向があり、必然的にESD対策の需要も高まっている。特に、電子部品にとってESD障害は大敵であり、帯電防止剤の使用頻度は非常に高い。現在、高分子材料の帯電防止剤としては低分子量の界面活性剤系が主流である。しかし、界面活性剤を樹脂にコンパウンディングしても、その揮発性やマトリクスからのブリードアウトがあるため帯電防止能を長期間維持することは難しい。アミンやスルホン酸を含む

イオン性界面活性剤は樹脂中に分散しにくいために使用できないし、非イオン性界面活性剤の場合も表面洗浄には弱く、空気中の水分の存在、とくに多湿条件下では外的要因によってブリードアウトが促進されるため材料表面から欠落しやすく、帯電防止能を持続できない欠点がある。また、材料表面をコーティングする高分子系の帯電防止剤も、同様に空気中の水分等外的な環境条件の影響を受けやすく安定した性能が得にくいし、固体系帯電防止剤であるカーボンブラックや金属粉末を利用する場合も、表面の摩耗による欠落での性能低下や界面活性剤に比べて多量の添加を要することが課題となっている。このように、帯電防止剤をマトリクスにいかにか保持しながら性能を持続的もしくは永久的に発揮させることができるかどうかは、帯電防止剤開発の重要な課題である。

近年、ブリードアウトしにくい高分子量の界面活性剤系帯電防止剤も開発されてはいる[17]。しかし、材料の内部にネットワークを形成するためには添加量を多くする必要があり、場合によってはマトリクスの機械的強度など樹脂の物性を損なうといった問題を生じる。多くの材料でこれら従来の帯電防止剤に代わり、少量で永久的に帯電防止能を付与できる新たな帯電防止剤の実現が求められている。これは様々な産業分野でのマーケットニーズでもある。

1.6 イオン液体

イオン液体は常温で液体の塩として近年その特徴的な性質が注目されている。塩であるためイオンのみから構成されているが、NaClのような無機塩と違って構成イオンは主に有機イオンである。有機イオンのようにイオンサイズが大きい場合はクーロン力が弱まり、融点(T_m)が低下するため常温でも液体となる。イオン液体はイオンだけから成る融解液の特性を残しつつ常温で使用できる液体であると考えられる。

イオン液体の歴史は古くはない。知られている範囲ではおよそ100年前の1914年にWaldenが合成に成功した $T_m = 12\text{ }^\circ\text{C}$ のエチルアミンの硝酸塩が初めて報告されたイオン液体である[21]。1951年、Hurleyらはアルキルピリジニウムメタルハライド化合物がイオン液体であり、エチルピリジニウムブロミドと塩化アルミニウムとの混合系で $T_m = -40\text{ }^\circ\text{C}$ になることを報告している[22]。ただし、このイオン液体はピリジニウムカチオンが電気化学的な安定性に乏しく、塩化アルミニウムも水分に対して不安定であったため実用的な面での研究には進展しなかった。

その後イオン液体の研究は停滞していたが、1992年にWilkesらが初めて大気中で安定なイオン液体である1-ethyl-3-methylimidazolium BF₄ ([C₂mim]BF₄)を合成することに成功した[23]。それ以降、水や有機溶媒と異なる新たな液体として脚光を浴びたイオン液体の研究は急速に展開し、種々のイオン液体が開発され、並行して様々なアプリケーションへの適用も図られている[24]。

1.6.1 イオン液体の定義

イオン液体は室温で液体の塩であると説明されている。イオン液体の定義として明確な基準は定められていなかったが、Weltonが初めて常温イオン液体を定義し[25]、イオン液体は

イオンのみで構成される塩であり、常温以下で液体状態である塩と定義している。また、Wilkesはイオン液体について T_m が $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の塩をイオン液体と定義している[26]。本学位論文では、イオン液体の定義についてこれらの議論を踏まえ、以下2つの条件を満たす化合物をイオン液体の定義とした。

- ① $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以下に T_m を示すか、 T_m を示さずに室温で液体状態の塩
- ② イオンのみで構成されるノンソルベントな塩

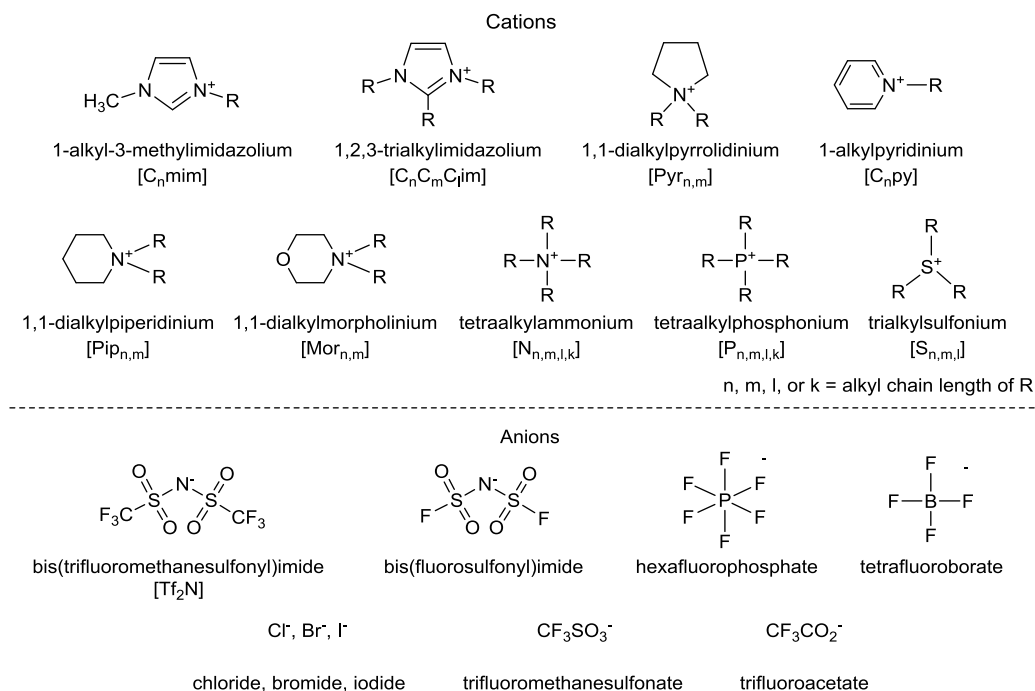
1.6.2 イオン液体の特徴

イオン液体を構成するイオンは、カチオンもしくはアニオン、またはその両方が有機イオンである。このため、構造のバリエーションが豊富であり、カチオンとアニオンの組み合わせも考慮に入れると、イオン液体のデザインの選択肢は 10^{18} 通りを超える[27]。イオン液体の物理化学的性質は構成イオンに依存し、適切なデザインを行うことで以下のような特徴を有するイオン液体を得ることができる。

- ・イオン密度が高く、支持電解質を加えなくても電流を流すことができ、電位窓が広い。
- ・ $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $300\text{ }^\circ\text{C}$ の温度域で液体状態を維持するものが多い。
- ・耐熱性、熱安定性が高く、常温から $300\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $400\text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで物性変化しないものが多い。
- ・熱伝導の媒体として使用できる比熱容量を持つ。
- ・蒸気圧が極めて低く、常温常圧下ではほとんど揮発しない。
- ・難揮発性・難燃性であるため反応溶媒として利用でき、化学反応後の分離・再利用が容易である。
- ・イオン種を選択によって、疎水性、親水性など溶解性に特性を持たせることができる。

1.6.3 イオン液体の構造

イオン液体の物性は構成するイオン種によって変化し、勿論イオン液体となるための条件である T_m あるいは T_g も、イオン種の組み合わせによって幅広く変化する。カチオンには N, P, S などの元素を含む有機イオンが多用され、カチオン種によりアンモニウム系、芳香族アミン系、ホスホニウム系、スルホニウム系などに大別される(Scheme 1-3)。特に、有機アンモニウム系のカチオンは、デザインの選択肢が豊富であること、ハンドリングがしやすいことから汎用されている。これに組み合わせるアニオンには、Br⁻ アニオンなどのハロゲン化物アニオンや



Scheme 1-3. Structures of ionic liquids used in this study.

bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Tf₂N]) アニオンのような含フッ素系アニオンが多用され、カチオンとの組み合わせを選択することで多様な構造を合成できる[23, 28]。

これらのイオンが組み合わされた際に常温で液体になるためには、カチオン及びアニオンのルイス酸性、及びルイス塩基性の高低が関係していると考えられる[29]。一般にイオン液体の場合、その共役酸の酸性度が高いアニオンほどルイス塩基性は低くなる。一方、イオン液体を形成するオニウムカチオンのルイス酸性は低く、酸性プロトン(水素結合供与性プロトン)を有する芳香族カチオンの方が脂肪族カチオンよりルイス酸性は高い傾向がある。塩は大まかにルイス酸性の高低、ルイス塩基性の高低を考慮すると、高-高(I)、高-低(II)、低-高(III)、低-低(IV)の 4 タイプの組み合わせに分類される(Figure 1-1)。このうち、常温で液体のイオン液体になる組み合わせは、ルイス酸性、ルイス塩基性もともに低いイオン(IV) in Figure 1-1)から構成される塩に集中している[30]。

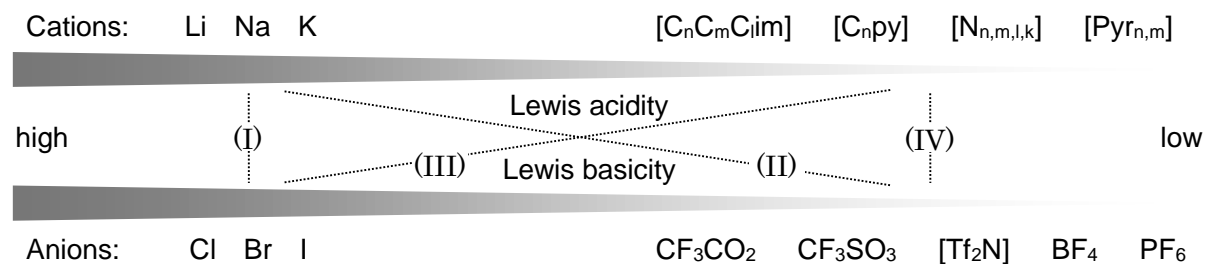


Figure 1-1. Various combinations of salts consisting of cations and anions, arranged in order of Lewis acidity for cations and Lewis basicity for anions. Abbreviations of ionic liquids are shown in Scheme 1-3.

1.6.4 イオン液体の物理的性質

高分子材料にイオン液体を添加する上で、マトリクスとなる高分子とイオン液体の相溶性の良し悪しは重要なパラメータとなる。一般に分子性溶媒と溶質の相溶性を考える場合、構造の似たもの同士を用いれば相溶性が大きい傾向がある。例えば、極性の大きな溶質は極性溶媒に溶解しやすく、芳香環を有する高分子は芳香族化合物の溶媒に溶解しやすい。構造上の類似性は相溶性における大きな因子である。しかし、イオン液体と高分子材料との相溶性を議論する場合、構造の類似性以外の因子も考慮する必要がある。静電的な相互作用のほか、粘度、疎水性、極性などの物性のバランスも影響するからである。したがって、イオン液体の基礎物性に関する知見は、高分子材料とイオン液体の組み合わせを設計する上で非常に重要である。未だにイオンの構造とイオン液体の物性との相関性は明確になってはいないが、イオンの構造が基礎物性に及ぼす効果から選択設計していくことは可能である。

本節では、今までにイオン液体の研究を通じて明らかとなっているイオン液体の基礎物性についてその知見をまとめる。

(1) イオン液体の T_m と熱物性

一般に塩化ナトリウム NaCl ($T_m = 803\text{ }^\circ\text{C}$)、KCl ($T_m = 771\text{ }^\circ\text{C}$)に代表されるような無機塩は、静電相互作用が強いために T_m が高くなる。2個の電荷 Q_1 と Q_2 の格子エネルギー E は、電荷間距離 d_{1-2} とマーデルング定数 k を用いて Equation 1-2 で表される。イオン半径が大きくなるにつれて d_{1-2} は増大し、格子エネルギー E や T_m もそれに伴って低下する。

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d_{1-2}} \cdots \text{(Equation 1-2)}$$

イオン液体の T_m についても、無機塩と同様にイオン半径に応じた静電相互作用の影響を大きく受けると考えられる。また、有機イオンの場合にはその立体構造や、ファンデルワールス力などクーロン力以外の相互作用も T_m に影響を与える要因であると考えられる。以下にイオン液体を構成するイオンの構造と熱物性の関係について述べる。

(1-a) カチオンの構造と熱物性

Table 1-4 には tetraalkylammonium $[\text{N}_{n,m,l,k}]$ (数字は各アルキル鎖の炭素数)塩のイオンサイズと対称性による T_m の違いを示した。無機カチオンと同様にアンモニウムカチオンのイオン半径の増加に伴い T_m は低下する(Table 1-4(a)) [31]。また、カチオンの構造の対称性も T_m に影響しており、構造異性体である $[\text{N}_{5555}]\text{Br}$, $[\text{N}_{6644}]\text{Br}$, $[\text{N}_{6662}]\text{Br}$ では非対称性が増すにつれて T_m が低下する(Table 1-4(b)) [32]。イミダゾリウムなどの非球形カチオンを構成イオンとするイオン液体の場合も、イオン半径のみならず官能基のサイズや対称性などイオンの構造が T_m に影響を及ぼす重要な因子となる。

Table 1-4. T_m of $[N_{n,m,l,k}]$ salts with (a) $[Tf_2N]$ and (b) Br anions.

(a)		(b)	
Structure	$T_m / ^\circ C$	Structure	$T_m / ^\circ C$
$[N_{1111}][Tf_2N]$	133	$[N_{5555}]Br$	101
$[N_{2222}][Tf_2N]$	109	$[N_{6644}]Br$	87
$[N_{3333}][Tf_2N]$	105	$[N_{6662}]Br$	43
$[N_{4444}][Tf_2N]$	96		

カチオンに導入されているアルキル鎖の鎖長もイオン液体の T_m や熱物性に影響を与える。Figure 1-2 には 1-alkyl-3-methylimidazolium BF_4 ($[C_nmim]BF_4$) のアルキル鎖長 (n) と相転移温度の相関性を示した[33]。炭素数 n が 3 以下の場合は、イミダゾリウムカチオンの非対称性が増大するため、アルキル鎖長の伸長に伴って T_m は低下するが、炭素数が 1 の $[C_1mim]BF_4$ の場合のみ、2 つのメチル基が線対称な構造をとっているため T_m は上昇している[34]。炭素数 n が 4 ~ 9 のときは結晶化することなく、 T_m を示さず T_g のみを示しており、アルキル鎖長との相関性は見られない。炭素数 n が 10 以上になると再び T_m を示し、アルキル鎖長の増加に伴って T_m が上昇する。これはアルキル鎖間のファンデルワールス力が増加するためだと考えられる。なお、炭素数 n が 12 以上の場合にはアルキル鎖のファンデルワールス力により液晶性を発現する[35]。このアルキル鎖長と T_m の相関性はカチオンが同じイミダゾリウム系であれば、アニオン種が異なる場合でも同様の傾向を示す[36]。

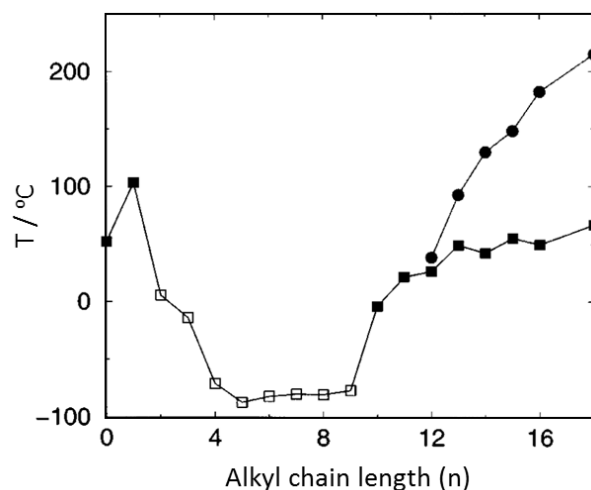


Figure 1-2. Phase diagram for $[C_nmim]BF_4$ and liquid crystals showing the T_m (■), T_g (□), and clearing transitions (●) measured by differential scanning calorimetry (DSC).

(1-b) アニオンの構造と熱物性

Table 1-5 には代表的な 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[C_2mim]$) 塩に関して、アニオン構造が T_m に及ぼす影響を示した。アニオン構造の T_m への影響も、カチオン構造とほぼ同様の傾向が見られる。イオンサイズが大きく、電荷が非局在化したアニオン種ほどカチオンとの相互作用が

弱まるため T_m が低くなる傾向がある。特に、フッ素を含むイオンが用いられると、フッ素の高い電子吸引性によって電荷が非局在化しやすくなるため、 T_m が低いイオン液体になる[37]。また、アニオンもカチオンと同様に非対称性になることで T_m が低下することから、イオン液体の T_m にはイオンサイズだけでなく、構成イオンの構造や電荷の非局在化が大きく寄与していると考えられる。

Table 1-5. T_m of [C₂mim] salts with various anion (X) [36, 38].

(a)		(b)	
Structures of X anion	$T_m / ^\circ\text{C}$	Structures of X anion	$T_m / ^\circ\text{C}$
Cl	87	NO ₃	38
Br	81	CH ₃ CO ₂	45
I	79	CF ₃ SO ₃	-9
BF ₄	15	CF ₃ CO ₂	-14
PF ₆	62	[Tf ₂ N]	-3

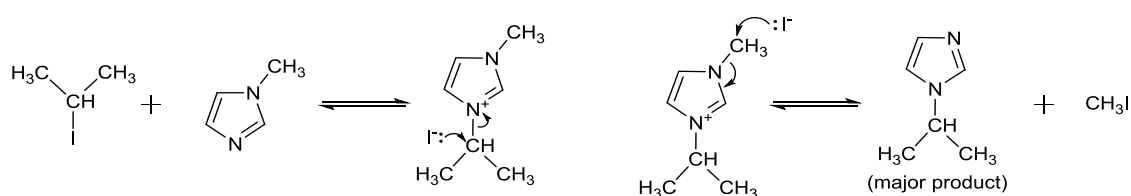
(1-c) 熱分解温度(T_d)と熱安定性

Table 1-6 にはイオン液体の T_d を示した。イオン液体の T_d は熱重量測定(TGA 測定)によって求められる。イオン液体は難揮発性であり、常圧下では気化することなく T_d に達して分解する。したがってイオン液体は、 T_m または T_g から T_d までの幅広い温度範囲で液体として存在しており、熱安定性に優れている物質といえる。イオン液体の T_d の範囲は 130 ~ 500 °C と広いレンジであり、カチオン及びアニオンの組み合わせによっても大きく異なる。Cl 塩に関しては、tetraalkylphosphonium ([P_{n,m,l,k}]) > [C_nmim] > [N_{n,m,l,k}]の順に T_d が高い傾向がある[39]。イミダゾリウム系で[C₂mim]カチオンの 2 位のプロトンをメチル基で置換した 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium ([C₂mmim])カチオンの場合には、 T_d がさらに上昇する[38]。また、[C₃mim]カチオンのようにアルキル鎖長は T_d にあまり影響を及ぼさないが、1-iso-propyl-3-methylimidazolium ([C₃mim])カチオンのようにアルキル鎖が分岐していると T_d は低下する傾向がある。

Table 1-6. T_d of imidazolium-, ammonium, and phosphonium-based ionic liquids [39, 40].

	$T_d / ^\circ\text{C}$			
	Cl	BF ₄	PF ₆	[Tf ₂ N]
[C ₂ mim]	281	450	481	453
[C ₃ mim]	281	—	440	453
[C ₁₃ mim]	296	—	383	409
[C ₂ mmim]	290	—	500	456
[N ₂₂₂₂]	264	412	388	399
[N ₆₆₆₆]	130	—	—	—
[N ₄₄₄₁]	—	—	—	416
[P ₄₄₄₁]	—	—	—	379
[P _{666,14}]	350	—	—	—

一方、アニオン種が T_d に及ぼす影響は、カチオンに比べて極めて大きい。[C₂mim]塩で比較すると T_d は $PF_6 > [Tf_2N], BF_4 \gg Cl$ の順であり、アニオン種によって大きく差が生じている。[Tf₂N]アニオンで比較した場合はカチオン種による差が小さい。アニオン種の熱安定性ではPF₆が高く、Cl, Br, Iなどのハロゲン化物イオンは低い傾向がある。これはハロゲン化物イオンの求核性が熱分解に影響しており、アニオンの求核性が強い場合は[C_nmim]カチオンをアニオンが求核剤として攻撃することにより、S_N2機構による脱アルキル化反応が進行するためである(Scheme 1-4) [41]。MacFarlaneらは熱分解に伴う生成物を分析することにより、Clアニオンのように求核性のある場合には求核反応によるカチオンの分解が進行し、[Tf₂N]アニオンのように求核性の無い場合には求核反応は起こらずアニオンが先に分解すると報告している[42]。このことからイオン液体の T_d は、求核反応の起こりにくいカチオンとアニオンの組み合わせの場合に高くなる傾向がある。



Scheme 1-4. Mechanisms S_N2-type dealkylation of imidazolium cation.

また、イオン液体は難燃性であり通常は直接点火しても燃焼しない。しかし、例外として熱分解のプロセスの際に燃焼することがある。アミンと硝酸の中和反応により作成したイオン液体やホスホニウムクロライド塩などは噴霧することで激しく燃焼することが報告されている[43]。これは、熱分解において生成するガス状物質が燃焼するためである。

(2) イオン液体の蒸気圧(ρ_{vp})

イオン液体は液体であるにもかかわらずほとんど蒸発しない。イオン液体は「塩」であり、分子性液体とは異なり強い静電相互作用がカチオン-アニオン間に働いている。この静電的な相互作用によってイオンが束縛されるため、イオン液体の ρ_{vp} は極めて低い値となっている。少し前までイオン液体は不揮発性の物質と考えられており、一般的なイオン液体の蒸留はできないと考えられていた。しかし、2006年に Seddon により非プロトン性のイオン液体が 200 ~ 300 °C・0.1 mbar で 0.1 g h⁻¹ 程度の速度で蒸留できることが報告された(Table 1-7) [44]。これはイオン液体の蒸留精製が可能であることを示しており、イオン半径の大きな[N_{n,m,l,k}]カチオンや[P_{n,m,l,k}]カチオンの場合は蒸留したイオン液体が部分的に分解するが、[C_nmim]カチオンを構成イオンとする場合には

Table 1-7. Distillation rates of ionic liquids at 300 °C and 0.1 mbar.

Ionic liquids	Distillation rate / g h ⁻¹
[C ₂ mim][Tf ₂ N]	0.120
[C ₁₀ mim][Tf ₂ N]	0.070
[C ₁₆ mim][Tf ₂ N]	0.024

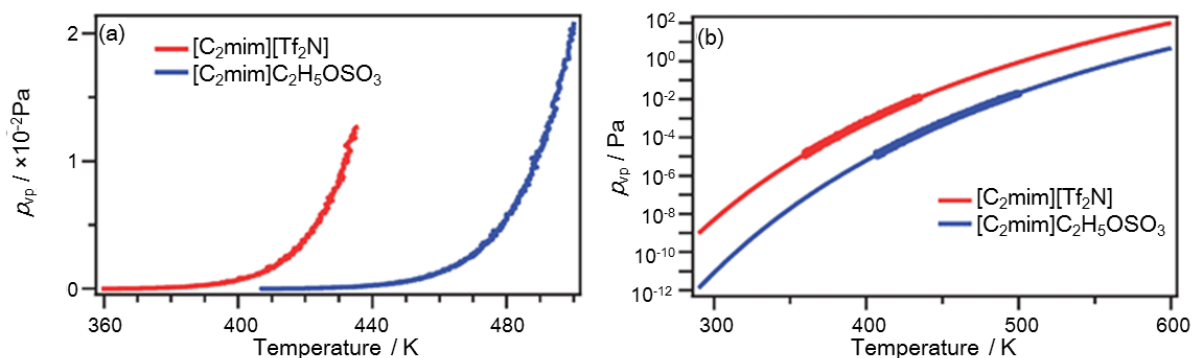


Figure 1-3. Vapor pressure (ρ_{vp}) for $[C_2mim][Tf_2N]$ and $[C_2mim]C_2H_5OSO_3$ at (a) $T = 360 \sim 500$ K, the range for which vapor pressure estimates were made and (b) $T = 290 \sim 600$ K, an extrapolation from the temperatures at which vapor pressure estimates were made [45].

アルキル鎖長が短いほど蒸留しやすいことが分かった。これ以降、イオン液体の気化に関するアプリケーションの研究も展開されており、Lovelock らにより $[C_2mim][Tf_2N]$ の蒸発熱が $134 \sim 140$ kJ mol⁻¹ であり、イオン液体の最も低い蒸発熱の値であることが報告された[45]。Figure 1-3 は $[C_2mim][Tf_2N]$ と、蒸発熱が 164 kJ mol⁻¹ である $[C_2mim]C_2H_5OSO_3$ について温度と ρ_{vp} の関係を示した。このとき $[C_2mim][Tf_2N]$ の ρ_{vp} は 340 K が検出下限温度であり、 $[C_2mim]C_2H_5OSO_3$ の ρ_{vp} は 390 K が検出下限である。イオン液体の常温(298 K)での ρ_{vp} は非常に低いため、この測定値から外挿することで常温の ρ_{vp} を概算したところ次の値となった。

$$\begin{aligned} [C_2mim][Tf_2N] & \quad \rho_{vp} = 4 \times 10^{-9} \text{ Pa} \\ [C_2mim]C_2H_5OSO_3 & \quad \rho_{vp} = 6 \times 10^{-12} \text{ Pa} \end{aligned}$$

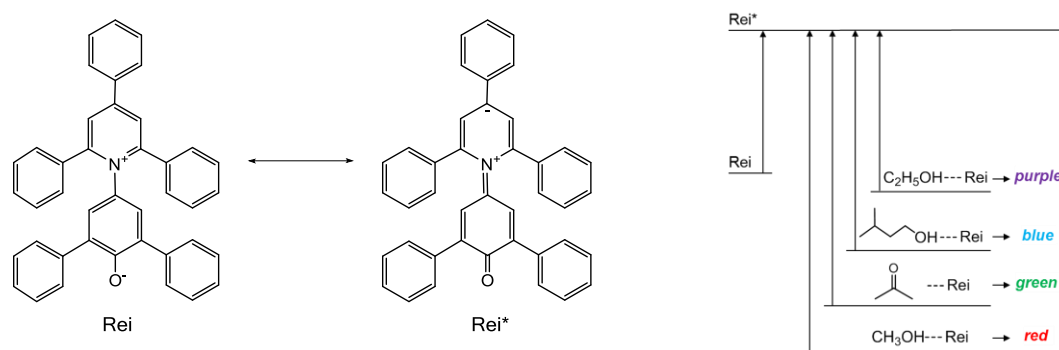
いずれの蒸気圧も極めて低く、常温においてはほとんど揮発しないことがわかる。なお、Leal らの報告によると 474 K 以上・低圧条件下で揮発した非プロトン性イオン液体の蒸気にはフリーイオンや大きいクラスターが検出されず、中性のイオンペアとして存在していることがフーリエ変換イオンサイクロトロン(FTICR)共鳴質量分析により確認されている[46]。また Deyko や Taylor らによってもイオン液体は気相中では中性のイオンペアを形成して存在していることが報告されている[45, 47]。

(3) イオン液体の極性

極性は化合物の溶解性や反応効率、他の化合物との相溶性などについて検討を行う上で重要な指標のひとつである。例えば、Rogers らは $[C_4mim]Cl$ を用いたセルロースの溶解について報告している[48]。セルロースは代表的な天然高分子であるにも関わらず、これを溶解できる適切な溶媒がなかった。これまでの研究から、セルロースの溶解には多数の水素結合を切断する必要があることが認められている。 $[C_4mim]Cl$ がセルロースを溶解できたのは、水素結合受容能の高いハライドアニオンがセルロースのヒドロキシル基のプロトンアクセプターとして機能することで、

セルロース間の水素結合を切断できたためであると考えられている。このように、イオン液体の極性についての知見は相溶性を議論する上で重要である。

しかし、イオン液体は構成要素が電荷を有しているため伝導性があり、一般的な誘電率測定を用いて極性を議論することができない。分子性液体と同様に双極子モーメントから極性を見積もることは困難である。そこで、イオン液体の極性を見積もる方法としては色素の最大吸収波長変化(ソルバトクロミズム)に由来するパラメータによる議論が行われている[40(a)]。これはイオン液体にプローブとなる色素分子を添加し、色素-イオン液体間の相互作用を色素のソルバトクロミズムから推定する方法である[49]。例えば、Scheme 1-5 に示した Reichardt's dye (Rei) の場合、プローブ色素の π - π^* 遷移に基づくソルバトクロミズムから、イオン液体との相互作用を見積もる方法が利用されている[29(b), 50]。



Scheme 1-5. Structures of Reichardt's dye (Rei) and its excited state, and their solvatochromisms.

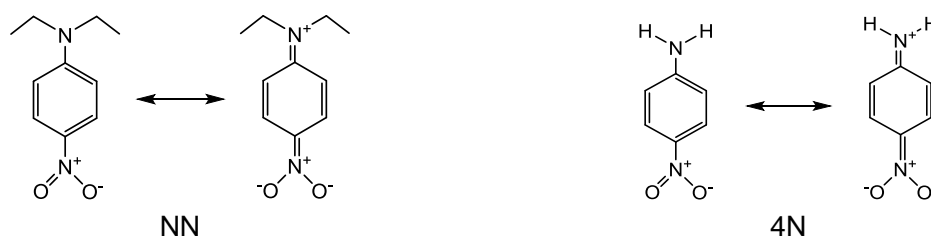
Reichardt's dye は極性の大きな Rei と小さな Rei* の共鳴混成体である。励起状態の Rei* は溶媒分子との相互作用による影響を受けづらいが、Rei は溶媒分子と相互作用しやすい。このとき、溶媒の電子受容能が強い(極性が高い)ほど Rei が安定化された状態となり、 π - π^* 遷移に要するエネルギーが大きくなる。その結果、吸収波長が短くなり、長波長の色を呈する[29(b)]。

Reichardt's dye のソルバトクロミズムを用いて算出されるのが $E_T(30)$ である。 $E_T(30)$ を用いた極性評価によるとイオン液体の極性はイオンのみで構成されるにも関わらず、エタノールなどのアルコールと同程度にすぎない。測定原理から考えると、 $E_T(30)$ は溶媒分子の電子受容能、つまり水素結合供与能のみに着目している欠点がある。このため、 $E_T(30)$ はイオン液体のカチオン種による影響を大きく受け、 $[C_n\text{mim}]$ カチオンのイミダゾリウム環の 2 位のプロトンをメチル化したイオン液体では $E_T(30)$ は大きく低下する。一方、異なるアニオンを構成イオンとする場合には $E_T(30)$ は大きな違いを示さない。実際には水素結合受容能はアニオン種の違いによっても変化するが、 $E_T(30)$ ではイオン液体のアニオン種が極性に与える影響を観察するには向かない。

一方、イオン液体の極性は水素結合形成能を細分化して評価することも可能である。Kamlet-Taft パラメータでは、水素結合供与能を α 値、水素結合受容能を β 値、双極率/分極性を π^* 値として溶媒の水素結合形成能を細分化して評価する。正電荷を帯びたカチオンと負電荷を帯びたアニオンから構成されるイオン液体の場合、アニオンは水素結合供与性基質と相互作用する。相互作用は

構成アニオン種によって異なっており、水素結合受容能が高いアニオン種を有するイオン液体を高極性イオン液体と位置付けることができる。このイオン液体の水素結合受容能は、Scheme 1-6 に示す *N,N*-diethyl-4-nitroaniline (NN) と 4-Nitroaniline (4N) のソルバトクロミズムを比較し、その差から評価できる。いずれの色素も水素結合受容性溶媒中では水素結合供与性基質となるが、水素結合供与性溶媒中では 4N のみが水素結合受容性基質になる。このソルバトクロミズムの差 ($\delta\Delta\nu$) が水素結合の尺度とみなされる。水素結合受容能の大きい溶媒であるヘキサメチルリン酸トリアミドの値 $\delta\Delta\nu = 2800 \text{ cm}^{-1}$ が標準値 ($\beta = 1.00$) と定義されている。

なお、1 種類のプローブ分子のみを用いた分析では複数の極性因子の影響を受けるため、最近では 3 種類のプローブ分子を用いる Kamlet-Taft パラメータを用いた極性評価が主流となってきた [51]。Kamlet-Taft パラメータを用いれば α , β , 及び π^* 値を別々に議論することができ、これらはイオン液体の構造の違いを良く反映する。代表的なイオン液体と有機溶媒について、Kamlet-Taft パラメータを Table 1-8 にまとめた。例えば、[C₄mim][Tf₂N] (4th line in Table 1-8) に着目すると



Scheme 1-6. Chemical structures of dye molecules of *N,N*-diethyl-4-nitroaniline (NN) and 4-nitroaniline (4N).

Table 1-8. E_T^N value and Kamlet-Taft parameters (π^* , α , and β) for selected ionic liquids [49(b), 52].

Solvents	E_T^N	π^*	α	β
[C ₄ mim]-salts				
BF ₄	0.670	1.047	0.627	0.376
PF ₆	0.669	1.032	0.634	0.207
CF ₃ SO ₃	0.656	1.006	0.625	0.464
[Tf ₂ N]	0.644	0.984	0.617	0.243
Other ionic liquids				
[C ₄ mmim][BF ₄]	0.576	1.083	0.402	0.363
[Pyr ₁₄][Tf ₂ N]*	0.544	0.954	0.427	0.252
[C ₄ mmim][Tf ₂ N]	0.541	1.010	0.381	0.239
Organic solvents				
Water	(1.00)	(1.33)	(1.12)	(0.14)
Methanol	(0.762)	(0.73)	(1.05)	(0.61)
Acetonitrile	0.460	0.799	0.350	0.370
Acetone	0.350	0.704	0.202	0.539
Dichloromethane	0.309	0.791	0.042	-0.014
Toluene	0.100	0.532	-0.213	0.077
Hexane	(0.009)	(-0.12)	(0.07)	(0.04)

* 1-butyl-1-methylpyrrolidinium [Tf₂N]

α 値は 0.617 であり、 β 値は 0.243 である。この高い α 値は[C₄mim]カチオンのイミダゾリウム環の2位のプロトンに由来するが、2位のプロトンをメチル化した[C₄mmim][Tf₂N] (7th line in Table 1-8)では、アニオン構造が変化しないため β 値は 0.239 でほとんど変化しないが、 α 値は 0.381 と小さくなる。この α 値の変化は[C₄mim]カチオンの2位のプロトンの有無を反映している。

(4) 水とイオン液体との相溶性

構成するカチオンとアニオンの組み合わせによってイオン液体は親水性にも疎水性にもなる。親水性を示すアニオン種としてはハロゲン化物イオンのようにファンデルワールス半径の小さいものが挙げられ、疎水性イオン液体を構成するアニオン種としては PF₆、[Tf₂N]、(C₂F₅SO₂)₂N などがある。疎水性イオン液体は水と相分離して2相系の液体を構築する。Rogers らはイオン液体を抽出溶媒として用い、[C₄mim]PF₆と水との2相系で疎水性物質をイオン液体相に分離抽出できることを報告している[53]。

イオン液体の疎水性は、水が飽和状態のイオン液体中の含水率を Karl-Fischer 法によって測定することで議論されている。カチオンの構造も水との相溶性に影響しており、カチオンのアルキル鎖長が長いものほど含水率が低下する傾向があり (Table 1-9)、[C_nmim]BF₄では炭素数 n が 6 以上になると疎水性を示す[33, 54]。

ある種のイオン液体は水とも有機溶媒とも相溶せず、両者と混合しても相分離を起こす場合がある。そのためイオン液体は水でもなく有機溶媒でもない「第3の液体」とも呼ばれることがある。本研究室では、アミノ酸イオン液体が側鎖構造を制御することで室温付近の温度変化に伴って下限臨界溶解温度(LCST)型相挙動を示すことを報告しており、イオン液体の分離抽出溶媒としての可能性を示している[55]。また、溶媒中への分散に難を抱えるカーボンナノチューブを分散させるイオン液体も提案されており[56]、イオン液体は多くの分野で適応力を発揮している。

Table 1-9. Mass ratio of H₂O in water saturated ionic liquid layers.

Ionic liquids	Mass ratio of H ₂ O in ionic liquid layer
[C ₄ mim]BF ₄	Miscible
[C ₆ mim]BF ₄	3.00
[C ₄ mim]PF ₆	1.21
[C ₆ mim]PF ₆	0.92
[C ₈ mim]PF ₆	0.47

(5) イオン液体の粘性率

イオン液体の粘性率(粘度)は水や有機溶媒と比較すると非常に高く、カチオンとアニオンの組み合わせによって 20 ~ 1000 cP 以上まで広範囲にわたる。特に、構成するイオン種の構造に影響を受けており、対称性の高い構造よりは非対称性の構造のもの、より平面構造に近いものの方が粘性率は低い傾向がある。Figure 1-4 には [Tf₂N]塩のカチオン構造と粘性率の関係を示した。

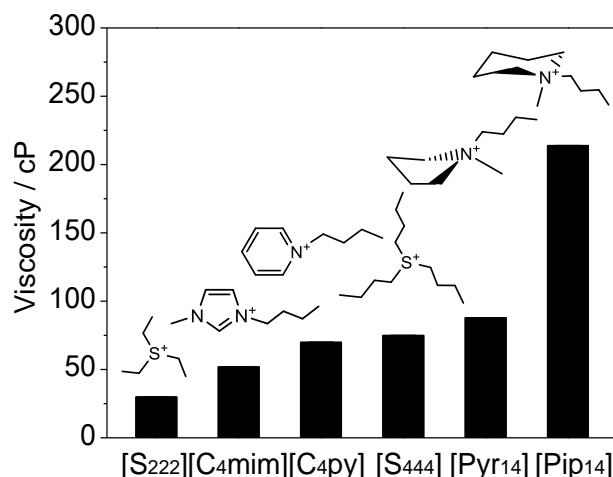


Figure 1-4. Effect of cation structures of $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts on viscosity at 298 K [57].

Table 1-10 にはイオン液体のカチオンとアニオンの組み合わせによる粘性率の違いを示した。同一カチオン種で比較した場合はアニオンが $[\text{Tf}_2\text{N}] < \text{CF}_3\text{CO}_2 < \text{CF}_3\text{SO}_3 < \text{BF}_4 < \text{PF}_6 < \text{I}$ の順に粘性率が大きくなるのが分かる。また、イオン液体の粘性率はアニオン種の構造と同様にカチオン種の構造によっても大きな影響を受け、 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ では炭素数 n が 2 から 10 に増加すると粘性率が約 80 cP 高くなり、 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$ ではアルキル鎖長が 4 から 9 に増加すると粘性率が約 500 cP 高くなる (Figure 1-5)。

Figure 1-6 にはイオン液体の粘性率の温度依存性を示した。粘性率はいずれも温度上昇に伴って低下しており、構成イオンの構造に関わらず Arrhenius 型ではなく、Vogel-Fulcher-Tamman 型の温度依存性を示している。一般に、イオン液体の粘性率は非常に高い。粘性率が高いことがイオン伝導度など他の物性に影響を及ぼすため実用面では問題となっている場合もある。したがって粘性率を低下させるカチオンとアニオンの組み合わせの研究が進められている。低い粘性率を示すイオン液体の例としては MacFarlane らによって報告された $[\text{C}_2\text{mim}]\text{N}(\text{CN})_2$ の 21 cP (at 25 °C) が知られている [59] ほか、Hagiwara らはアニオンが H_2F_3^- と H_3F_4^- の平衡状態にあるイオン液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{F} \cdot 2.3\text{HF}]$ の粘性率が 4.9 cP であることを報告している [60]。

Table 1-10. Viscosity of various ionic liquids at 25 °C [40(d), 58, 61].

	Viscosity / cP					
	$[\text{Tf}_2\text{N}]$	CF_3CO_2	CF_3SO_3	BF_4	PF_6	I
$[\text{C}_2\text{mim}]$	28			43		
$[\text{C}_4\text{mim}]$	44	73	90	219	450	1110
$[\text{C}_6\text{mim}]$	59					
$[\text{C}_8\text{mim}]$	74					
$[\text{P}_{4441}]$	207					
$[\text{P}_{4448}]$	250			1240	1720	
$[\text{P}_{8888}]$	418					
$[\text{P}_{666,14}]$	450					

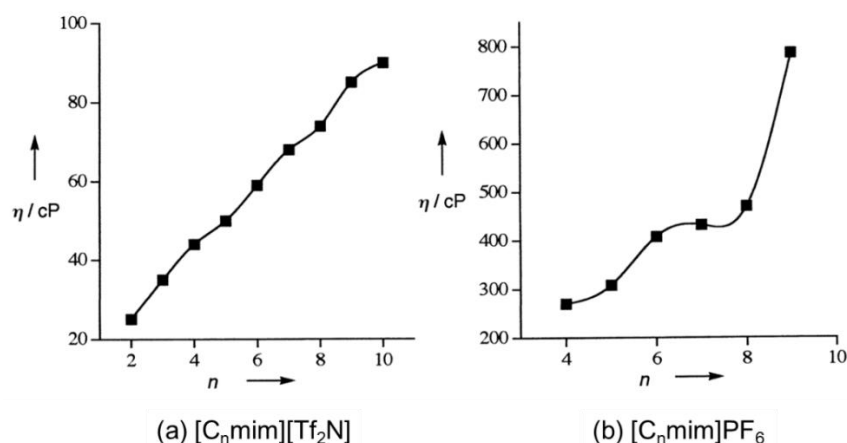


Figure 1-5. Influence of the alkyl chain length (n) on the viscosity of the (a) $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and (b) $[C_n\text{mim}]\text{PF}_6$ [61(a)].

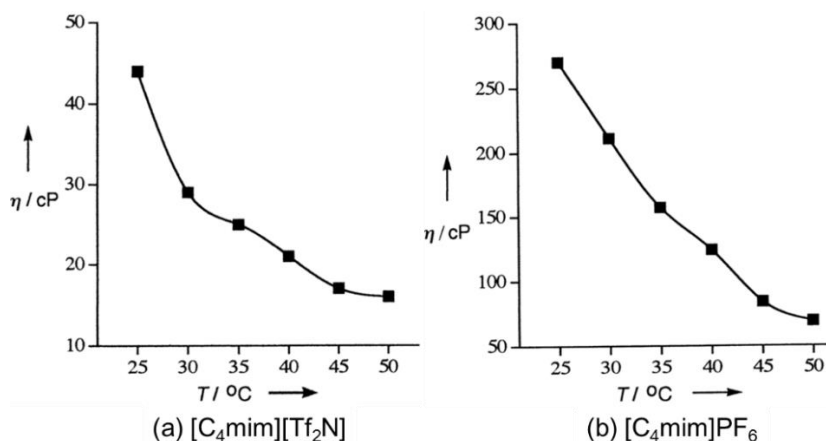


Figure 1-6. Influence of temperature on the viscosity of (a) $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and (b) $[C_4\text{mim}]\text{PF}_6$ [61(a)].

(6) イオン液体の電気化学的性質

イオン伝導度 σ (S cm^{-1})は電解質の電気の伝えやすさを示す指標であり、Equation 1-3 で表される。

$$\sigma = F \sum |z_i| u_i c_i \cdots \quad (\text{Equation 1-3})$$

ここで F はファラデー定数、 z_i はキャリアーイオン数、 u_i は電荷の移動度、 c_i はイオン濃度である。イオン伝導度はキャリアーイオン数と移動度に比例するため、自由移動できるイオンが多く存在するイオン液体ほどイオン伝導度が高い。しかし、イオン液体のイオン伝導度は一般的な電解質溶液のイオン伝導度(1M LiPF_6 in propylene carbonate; $\sigma = 5.8 \text{ mS cm}^{-1}$ at 24 °C)と比較しても同程度の値しか示していない。イオン濃度の割にイオン伝導度が高くないのは、イオン液体の粘性率が一般的な電解質溶液や有機溶媒に比べて非常に高いことが影響していると考えられる。

Table 1-11 には、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩のカチオンの違いによる粘性率とイオン伝導度の関係を示した。イオン伝導度は $[C_4\text{mim}] > 1\text{-butylpyridinium} ([C_4\text{py}]) > 1\text{-butyl-1-methylpyrrolidinium} ([\text{Pyr}_{14}]) > [\text{N}_{1114}]$ の順に高く、粘性率と相反していることがわかる。一般に系の粘性率とイオンの拡散定数(D)は、

1906年にWaldenによって提唱された経験則であるWalden則、或いはStokes-Einstein式で関係づけられ、低粘度でイオン半径が小さなイオン液体ほどイオン伝導度は高くなると推定される。

粘性率は構成イオンの構造によって影響を受けることから、イオン伝導度においてもイオン濃度のみならず構成イオンの構造が大きな因子となる。カチオンの構造とイオン伝導度の相関を見ると、カチオンの分子量が小さい方がイオン伝導度は大きく、分子量が同等であれば脂肪族系よりも芳香族系の方がイオン伝導度は大きい。また、脂肪族でも平面に近い構造の方がイオン伝導度は大きい傾向がある。Figure 1-7にはカチオンのアルキル鎖長と各パラメータの相関を示した。この場合も(a)の粘性率と(c)のモルイオン伝導度は相反しており、炭素数2の時に粘性率が極小、モルイオン伝導度が極大となっている。これは、アルキル鎖が短い場合にはクーロン力の影響が

Table1-11. Relation among ion density, viscosity, and ionic conductivity of [Tf₂N] salts at 30 °C [39, 62].

Ionic liquids	Ion density / mmol cm ⁻¹	Viscosity / mPa·s	Ionic conductivity / mS cm ⁻¹
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	3.42	40	4.6
[C ₄ py][Tf ₂ N]	3.47	49	4.0
[C ₄ mpyr][Tf ₂ N]	3.29	60	3.4
[N ₁₁₁₄][Tf ₂ N]	3.50	77	2.6

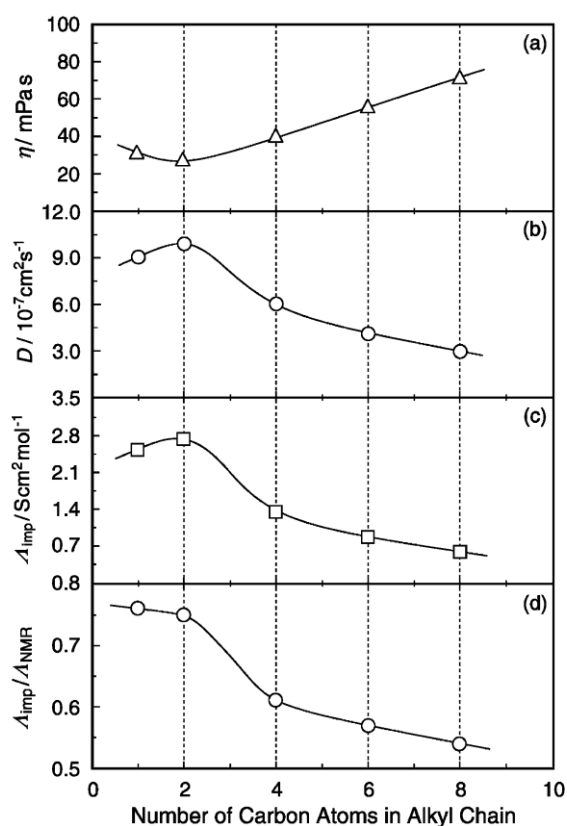


Figure 1-7. Alkyl chain length dependence of (a) viscosity, (b) simple summation of cationic and anionic self-diffusion coefficients, (c) molar conductivity from ionic conductivity and molar concentration, and (d) molar conductivity ratio ($\Lambda_{imp}/\Lambda_{NMR}$) for [C_nmim][Tf₂N] at 30 °C.

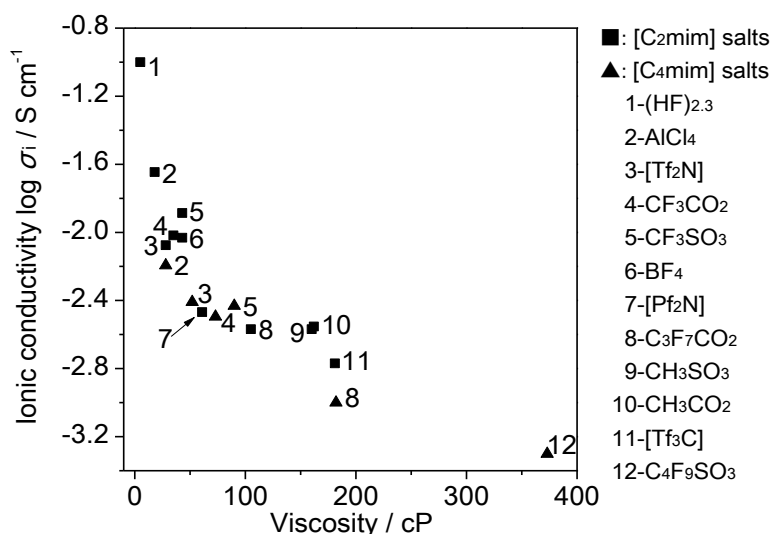


Figure 1-8. Effect of viscosity on ionic conductivity of [C₂mim] and [C₄mim] salts. Abbreviations correspond to [Pf₂N]: bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide and [Tf₃C]: tris(trifluoromethanesulfonyl)methide.

大きく寄与しており、アルキル鎖が長くなるにつれてファンデルワールス力の影響の方が大きくなるためだと考えられる[39, 62]。

Figure 1-8 には[C₂mim]塩及び[C₄mim]塩のアニオンの違いによるイオン伝導度と粘性率の関係を示した。この場合もカチオンと同様にイオン伝導度は粘性率と相反しており、アニオンの構造も粘性率と同様にイオン伝導度に影響を与えていることがわかる[57]。

1.6.5 帯電防止剤としての可能性

イオン液体は常温で液体であり、熱安定性、難揮発性、難燃性、高いイオン密度、高いイオン伝導率や電気化学的特性など興味深い特性を数多く有している。近年では、反応溶媒[36]、電解液[63]、潤滑剤[64]、二酸化炭素吸収剤[65]等としての研究が進められ多くの報告がなされている。特に、新たな電池材料用途としての開発が活発に進められているが、本学位論文では多くの用途の中の一分野である帯電防止剤への適用に関して検討した。

イオン液体を帯電防止剤として用いる研究は今までのところあまりなされていない。Ding らはポリプロピレン(PP)に対して 3 wt%の[C₁₄mim]Br を融液混合した樹脂(PP/[C₁₄mim]Br)で良好な帯電防止能が付与できたことを報告している(Table 1-12)。

Table1-12. Surface and volume resistance of the samples [66].

Samples	Resistance / ohm	
	Surface	Volume
PP	7.67×10^{13}	2.67×10^{14}
PP/[C ₁₄ mim]Br	1.40×10^7	2.60×10^7
PP/[C ₁₄ mim]Br after scrubbing	4.00×10^7	1.70×10^8

Figure 1-9 は PP/[C₁₄mim]Br の破断面の SEM 画像であり、イオン液体が PP マトリクス中に分散している様子が見受けられる。これは、一般にポリオレフィンに対してはイオン液体の相溶性が大変悪いことが知られているが、イオンの構造を長鎖のアルキル基を有するように設計すれば分散させることが可能であることが示唆された例といえる。

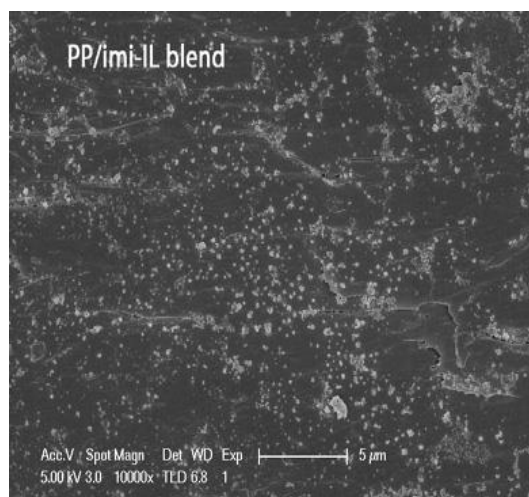


Figure 1-9. Scanning electron microscope (SEM) image of PP/[C₁₄mim]Br blend [66].

しかし、イオン液体がどのように高分子材料に帯電防止能を付与するのか、そのしくみは未だ十分には解明されていない。また、帯電防止能を示したポリマーの中でイオン液体がどのような分散状態になっているかも明確ではない。Wang らは PP にイオン液体[C₁₄mim]Br を混合した場合、[C₁₄mim]Br が PP マトリクス中で凝集作用を持ちつつ均一に分散しており、同時に PP の結晶化度(球晶構造の形成)が[C₁₄mim]Br 添加によって小さくなることを報告している[67]。界面活性剤などを用いて帯電防止能を発現させるには、高分子マトリクスの表面近傍に帯電防止剤をブリードアウトさせる必要があると推測される。しかしながら、イオン液体の場合はブリードアウトせずに分散しているか、ブリードアウトするにしても非常に遅い速度でブリードアウトするものと考えられる。

また、高分子材料にイオン液体をコンパウンディングした時の帯電防止能はイオン液体の種類によって異なり、添加量依存性も異なることが予備実験から見出された。イオン液体の分散粒子径が細かく見られるものほど添加量の少ない範囲で帯電防止能が発現する傾向があったことから、イオン液体の分散状態が帯電防止能に大きく寄与していると考えられる。高分子材料、カチオン、アニオンの組合せのうちいずれを変えても分散状態や挙動が変化することから、イオン液体の構造をデザインし、高分子マトリクスとの相溶性を高めることが帯電防止能を付与する上で重要である。

以上の知見より、イオン液体には次のような特性があるため、帯電防止剤になりうると考えられる。

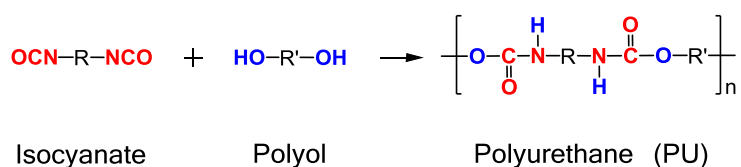
- ・融解塩であり、イオン伝導性を有すること
- ・難揮発性であり、熱安定性を持つため高分子材料中に安定して保持できること
- ・高分子マトリクスとの親和性をもつタイプがあること
- ・有機イオンで構成されるため、デザイン性に優れていること

高分子材料への適用を考えた場合、有機系イオンから構成されているイオン液体は大変有望である。無機系ではカチオンとアニオンの組合せが有限であるが、有機系イオンではカチオンとアニオンの組合せが無限に考えられ、特に、イオン液体は比較的サイズの大きな有機系イオンの組合せから成るので、構造類似体・誘導体を用いた解析や設計も可能である。イオン液体は構成イオンの構造を設計することで新たな機能を生み出すチャンスがあり、新たな帯電防止剤としての物性や機能をデザインすることが期待できる。

1.7 ポリエーテル型ポリウレタン

1.7.1 ポリウレタンの構造

ポリウレタンの基本構造はイソシアネートとポリオールから成る(Scheme 1-7)。19 世紀半ばに Wurtz, Hofmann らによりイソシアネートが合成され[68]、1937 年に Bayer らによりポリウレタン合成の特許が公表されると研究開発は飛躍的に発展した[69]。反応出発物であるイソシアネート、ポリオール、架橋剤、及び鎖延長剤の種類や混合比によって比較的容易にかつ広範囲にポリウレタンの分子構造と物性を設計できるからである。



Scheme 1-7. Typical reagents of polyurethanes and their reaction.

イソシアネートは、イソシアネート基(-N=C=O)を有する化合物の総称である。その特徴として、アミンやアルコールなどの求核試薬との反応性が高いこと、水と反応して二酸化炭素を発生することがポリウレタン合成に特に関係している。ポリウレタンの原料としては主に 2 価の芳香族イソシアネートが用いられ軟質フォームにはトリレンジイソシアネート(TDI)、硬質フォームにはジフェニルメタンイソシアネート(MDI)が多用されている。他にも脂肪族・脂環族イソシアネートも用途によって使用されるほか、あらかじめ変性体にしたものやプレポリマーにしたものなど反応性、混合比、粘度等を調節する目的で様々な構造のイソシアネートが用いられている(Table 1-13)。

一方で、ポリオールとは分子内に複数の水酸基(-OH)を有する化合物の総称である。主にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィン

Table 1-13. Structures of common isocyanates and their applications.


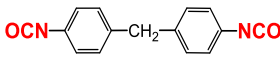

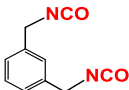
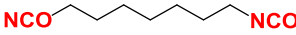
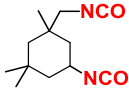
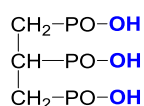
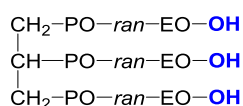
Name	Structure	Applications
Aromatic isocyanate		
Toluilendiisocyanate (TDI)		Flexible foam [70] Flexible elastomer Coating, Adhesiveness
Diphenylmethane diisocyanate (MDI)		Elastomer Synthetic leather Spandex
Polymethylene polyphenylene polyisocyanate (PDI)		Rigid and semi-rigid foam Adhesiveness
Xylylene diisocyanate (XDI)		Coating Adhesiveness
Aliphatic isocyanate		
Hexamethylene diisocyanate (HDI)		Coating, Adhesiveness Artificial leather
Isophorone diisocyanate (IPDI)		Coating for automotive Synthetic leather

Table 1-14. Common polyols and properties of polyurethanes containing the polyols [71].

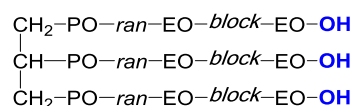
Name	Properties				
	Mechanical strength	Flexibility	Waterproofness	Thermal stability	Antibiotic property
Polyether based					
Polypropyleneoxide polyol (PPG)	×	⊙	○	×	○
Polyoxy tetramethylene glycol (PTMG)	○	○	○	×	○
Polyester based					
Polyether polyol (PEP)	⊙	×	×	○	×
Polycaprolactone polyol (PCL)	⊙	Δ	Δ	○	×
Polycarbonate based					
Polycarbonate diol (PCD)	⊙	×	⊙	⊙	Δ



(a) PPG



(b) PO/EO random



(c) PO/EO-terminal EO

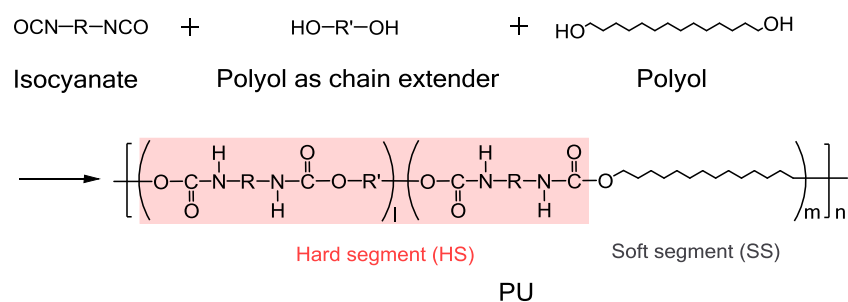
Scheme 1-8. Structures of common PPG and its derivatives containing PO and EO.

ポリオール、アクリルポリオール、フェノールポリオールなどがある。これらはそれぞれ基本構造によって成形体の物性が異なる(Table 1-14)。

これらの中でも、長鎖ポリエーテルポリオールは常温液体で作業性に優れること、多官能化・高分子量化が容易であること、形成体のポリウレタンが柔軟性に富むことなどから、最も広く用いられている。ポリエーテルポリオールはプロピレンオキシド(PO; $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)とエチレンオキシド(EO; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)の配列、付加量、比率を調整することにより用途に応じて種々の製品が製造されている。例えば、PO 単独のポリエーテルポリオール(PPG; Scheme 1-8(a))は疎水的であり、分子量の増大に伴って疎水性が向上する。ここに EO をランダムに入れると(Scheme 1-8(b))親水性が向上し、更に PO/EO のランダム PPG の末端に EO を導入すると(Scheme 1-8(c))イソシアネートとの反応性を上げることもできる。

1.7.2 ポリウレタンの物性

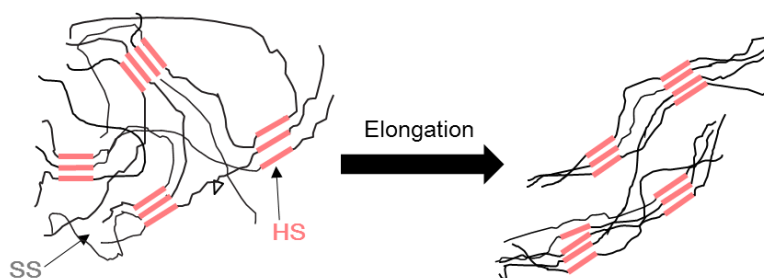
ポリウレタンエラストマーのゴム弾性は、化学架橋のみならず、物理架橋の影響が非常に大きいことが明らかになっている[72]。ポリウレタンは Scheme 1-9 のようにイソシアネートや鎖延長剤に由来するハードセグメント(HS)とポリオールに基づくソフトセグメント(SS)を有する。SS は凝集エネルギーの小さいメチレン鎖やエーテル、及びエステル結合などから構成され、結晶性が弱い。一方で、HS にはイソシアネートの骨格とウレタン結合が含まれている。これらは水素結合を形成しやすくその凝集エネルギーは Table 1-15 に示すようにポリウレタンに含まれている官能基の中では最大で、結晶性も高い[73]。そのため、ポリウレタンエラストマーの多くは SS の中で、HS がミクロ相分離した構造を有する。



Scheme 1-9. Structures of hard segment (HS) and soft segment (SS) of polyurethanes.

Table 1-15. Cohesive energy and volume of functional groups in polyurethanes [74].

Functional group	Cohesive energy / kJ mol^{-1}	Volume / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Urethane ($-\text{NHCOO}-$)	36.5	43.5
Urea ($-\text{NHCONH}-$)	35.5	36.2
Phenylene ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)	16.3	83.9
Methylene ($-\text{CH}_2-$)	2.8	21.8
Ether ($-\text{O}-$)	4.2	7.3
Esther ($-\text{COO}-$)	12.1	28.9
Ketone ($-\text{CO}-$)	11.1	21.6



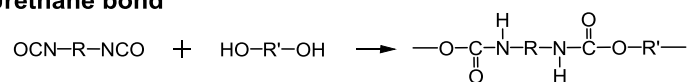
Scheme 1-10. Schematic illustration of polyurethanes before and after elongation.

ポリウレタンの構造と物性の観点から、SS は弱い分子間力(ファンデルワールス力)によって T_g の低いマトリックスを形成し、ゴム弾性や柔軟性に寄与する。一方で、HS は水素結合を主とする分子間凝集力で構成され、常温での SS の塑性変形を防止し、加熱による可塑化と冷却による再硬化するとともに、架橋点のような働きもする(Scheme 1-10)。

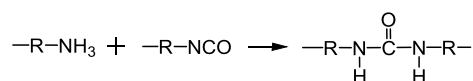
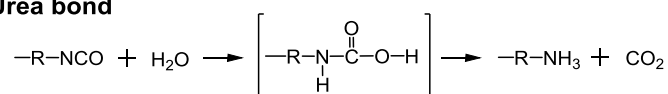
さらに、ウレタン結合の一部をイソシアネートと第 1 級アミンや水との反応で生成されるウレア結合で置き換えても物理的架橋点を維持できる。Table 1-15 に示したように、ウレア結合(Scheme 1-11)の凝集エネルギーは、ウレタン結合よりわずかに低い。しかし、凝集エネルギー密度(凝集エネルギー/容積)はウレア結合の方が大きいため、ウレタン結合と同様に強固な物理的架橋点となる。このように官能基間の水素結合の形成や双極子相互作用によりポリウレタン中に物理的架橋による擬網目構造が形成されるため、線状のポリウレタンであっても化学的に架橋されたポリマーのように優れた物理的性質が発現し、熱可塑性エラストマーとして利用される。この熱可塑性エラストマーは熱硬化性エラストマーとは異なって再生加工にも適応できる。

また、イソシアネートや鎖延長剤の化学構造を変えることで HS のモルフォロジーが変化し、生成したポリウレタンエラストマーの強度を著しく改善することもできる。例えば、鎖延長剤に 1,4-ブタンジオールを用いた場合、エチレングリコールなどの 2 価アルコールを用いた場合に比べると機械的強度が向上する。これはジイソシアネートと 1,4-ブタンジオールから成る HS の結晶構造とコンフォメーションによる。また、分子の回転が阻害された剛直な芳香族ジアミンを用いた場合は、自由回転性のあるメチレン鎖から成る脂肪族ジアミンやジオールを用いた場合に比べて引っ張り強度が向上する。このように化学構造を制御することでポリウレタンエラストマーの物性を制御することができる。

Urethane bond



Urea bond



Scheme 1-11. Formation of urethane bond and urea bond.

1.7.3 ポリエーテル型ポリウレタンの用途と帯電防止の必要性

ポリウレタンは、エラストマー、硬質フォーム、軟質フォーム、プラスチック、塗料、接着剤、繊維、合成接着剤など幅広い分野で使用されている。エラストマーとして利用されているポリウレタンは全体の3.3%に過ぎないが、ポリウレタンエラストマーは原料を適切に組み合わせることで、プラスチックの強度とゴムの柔軟性を兼ね備えた材料となる。タイヤ、ロール、ベルト、フィルム等の用途で使用されている。ポリウレタンエラストマーは、構造中の極性基の水素結合や双極子相互作用により分子間に物理的な架橋(擬網目構造)が形成される熱可塑性エラストマーと、物理的架橋に加えて共有結合による分子間の化学的架橋も形成させた熱硬化性エラストマーに大別される。一方、工業的に見るとポリウレタンの大部分はフォームとして使用されている。主用途である断熱材のほか、シート、家具、自動車部品などの用途が多い。ポリウレタンフォームは、原料であるポリオールとイソシアネートに加え、発泡剤を用いることで得られる。フォームの硬度は架橋点間の分子量によって制御でき、分子量を小さくすると硬質フォームが、分子量を大きくすると軟質フォームが得られるため使用する部材の用途に合わせた調節が可能である。

構成成分のポリオールとしてはポリエーテルポリオールが最も多く用いられている。ポリエーテル型ポリオールはハンドリングしやすく、成形したポリエーテル型ポリウレタン(以降、ポリエーテル型ポリウレタンをPUと略し、その他のポリウレタンと区別する)は柔軟性や弾性に優れている。また、PUはポリエステル型ポリウレタンのように加水分解による劣化の恐れがないため高湿度条件下や水分の存在する使用条件下でも適用可能である。よってPUは自動車部品でエンジンカバーやインシュレーターなどに用いられているほか、建材・電子材料・OA機器などさまざまな用途で利用されている。一方、ポリエステル型ポリウレタン等は限定的な用途で使用される。加水分解のリスクに配慮する必要があるため、例えば自動車部品の中でも特に高加重を受ける部位(ショックアブソーバー、バンプストッパー)の緩衝材など使用部位が表面部材ではない用途においてポリエステル型ポリウレタンの力学特性や耐久性が活かされている。

このようにポリウレタンは多彩な分野で要求される性能や形状にアレンジして使用されている。中でもPUは最も多く使われており、電子材料・OA機器の分野における表面部材や、複写機用部品(ローラー、ベルト)においてシート状積層体として用いられている。これらの用途では摩擦等で発生する静電気でEDS障害を引き起こす危険性があり、PUに帯電防止能を付与することが求められている。

1.8 本学位論文の目的と構成

1.6.5項で述べたとおり、イオン液体がどのように帯電防止能を発揮するのか、あらゆる高分子マトリクス中で帯電防止能を発揮できるのか、帯電防止剤としての適用の可否とそのしくみは未だ解明されていない。高分子材料への添加後に、電気抵抗値の低下が確認されたイオン液体が最適な構造体であると断定できる根拠はなく、未だ帯電防止剤としてのイオン液体の研究は途上であると考えられる。我々の研究室ではこれまでもイオン液体の機能化・実用化を目標に、イオ

ン液体の設計合成から様々なアプリケーションへの適用まで幅広く研究を進めてきた。特に、イオン液体とポリエーテルとの相溶性の研究を通じイオン液体の構造上、設計上の数多くの知見を有している。これらの知見を基にイオン液体の帯電防止剤への適用を考え、高分子材料において帯電防止能を発現するイオン液体の設計を試みた。

本研究の第一の目的は、イオン液体の帯電防止剤としての適用の可能性の探究である。高分子材料にイオン液体をコンパウンディングした時の電気抵抗値は添加量に比例して低下するのではなく、高分子マトリクス中でのイオン液体の分散状態や挙動にも依存すると推測される。本学位論文では高分子マトリクスとイオン液体の構成イオンの組合せや添加量を変化させながらイオン液体の帯電防止能を評価し、構成イオン構造との関係、構成イオンの挙動が帯電防止能にどのような影響を与えているか解明する。第二の目的は、PU 及び汎用高分子において帯電防止能を付与する上で最適なイオン液体を設計することである。高分子材料にイオン液体をコンパウンディングする際の最大の課題は、相溶性が悪くマトリクス中に均一に分散させることが難しいことである。帯電防止能を十分に発揮するようにイオン液体を配置させるためには、高分子マトリクスの構造とイオン液体の構造の相溶性・マッチングを考慮する必要がある。イオン液体は構成イオンの骨格や官能基を選択設計することで物性を制御することができるため、高分子マトリクス中への相溶も構成イオンの設計により変化させられる可能性がある。本学位論文ではこれまでの研究によって得た知見を基に、各高分子マトリクス中で効果的に帯電防止能を発現するイオン液体の設計開発を行うことを最終的な目標とする。

第2章では、高分子マトリクスに PU を選択し、イオン液体の構造をアレンジしながらコンパウンディングさせてフィルムを作製して R_s などの電気抵抗値の変化と帯電防止能を評価した。添加量及び構成するカチオン・アニオンの構造が各種抵抗値に及ぼす影響を解析し、マトリクス中でのイオン液体の挙動を考察した。得られた結果からイオン液体のポリウレタン用帯電防止剤としての適用の可否と可能性について検討した。

第3章では、極性の異なる汎用高分子であるポリエチレン、ポリスチレン、フッ素系高分子等へのイオン液体添加の効果を評価し、高分子マトリクスの構造とイオン構造との親和性と帯電防止能の関係について検討した。

第4章では、第2章および第3章で得られた結果に基づき、PU に帯電防止能を付与する上で最適なイオン液体の設計について検討した。帯電防止能の発現にはマトリクス中でのイオン液体の分散状態を制御することが必要と考え、微粒子状にしたイオン液体をマトリクス中に保持して帯電防止能を発現させることを検討した。

第5章では、帯電防止能を持続的に発現させるために PU 構造とのマッチングを考えて構成イオンを選択し、マトリクス中にイオン液体を組み込むことで帯電防止能を維持できることを確認した。得られた結果からイオン液体の固定による帯電防止能の改善の効果について検討した。

第6章では、本研究において得られた結果をまとめ、結論と今後の展望を述べた。

1.9 参考文献

- [1] J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Poźniak, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2379-2383.
- [2] 村田雄司 監修, 帯電防止材料の応用と評価技術, シーエムシー出版, **2008**.
- [3] *MIL-HDBK-263B: Electrostatic Discharge Control Handbook for Protection of Electrical and Electronic Parts, Assemblies and Equipment (Excluding Electrically Initiated Explosive Devices) (METRIC)*, **1994**.
- [4] *ANSI/ESD S541-2008 Packaging Materials for ESD Sensitive Items*, **2008**.
- [5] (a) D. Chen, J. Yang, G. Chen, *Composites: Part A* **2010**, *41*, 1636-1638; (b) P. Ghosh, A. Chakrabarti, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1043-1054; (c) M. T. Byrne, Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1672-1688; (d) M. Sangermano, S. Pegel, P. Pötschke, B. Voit, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 396-400.
- [6] (a) K. Chen, C. Xiong, L. Li, L. Zhou, Y. Lei, L. Dong, *Polym. Compos.* **2009**, *30*, 226-231; (b) S. Liu, W. Yang, J. Lei, C. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 3221-3227.
- [7] 吉田和久, プラスチックスエージ **1994**, *40*, 110-116.
- [8] 榎本正樹他 著, 帯電防止材料の設計と使用法, サイエンス&テクノロジー, **2008**.
- [9] D. S. Piao, Y. Ikada, *Colloid. Polym. Sci.* **1994**, *272*, 244-250.
- [10] K. Martin, E. Hellsten, A. W. Klingberg, B. T. G. Karlsson, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 1381-1385.
- [11] (a) M. Tiitu, J. Laine, R. Serimaa, O. Ikkala, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 92-97; (b) J. W. Hong, H. K. Kim, J. A. Yu, Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 132-137; (c) M. Kuang, S. Zhou, J. Lei, Q. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 3887-3891.
- [12] M. Zhou, Z. Li, Z. Zhou, T. Zhang, B. Wu, L. Yang, J. Zhang, *Prop., Explos., Pyrotech.* **2013**, *38*, 569-576.
- [13] M. V. Gonzalez-Rodriguez, M. S. Dopico-Garcia, R. Noguero-Cal, T. Carballeira-Amarelo, J. M. Lopez-Vilarino, G. Fernandez-Martinez, *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 3595-3603.
- [14] Y. Sano, M. Konda, C. W. Lee, Y. Kimura, T. Saegusa, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *251*, 181-191.
- [15] Y. Sano, T. Saegusa, Y. Kimura, *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, *224*, 153-166.
- [16] (a) M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, *Chem. Commun.* **2001**, 2124-2125; (b) A. Zheng, X. Xu, H. Xiao, N. Li, Y. Guan, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8861-8866.
- [17] (a) 藪田尚士, 三洋化成ニュース No. 452 号, 三洋化成工業株式会社, **2009**; (b) 野田英利, 三洋化成ニュース No.463 号, **2010**.
- [18] 高井好嗣, プラスチックスエージ **1997**, *43*, 113-119.
- [19] 浅田泰司, プラスチックス, **1982**, *33*, 45-54.
- [20] M. H. Polley, B. B. S. T. Boonstra, *Rubber Chem. Technol.* **1957**, *30*, 170-179.

- [21] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg. VI série* **1914**, 8, 405-422.
- [22] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203-206.
- [23] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [24] (a) 大野弘幸 監修, *イオン性液体 -開発の最前線と未来-*, シーエムシー出版, **2003**; (b) 大野弘幸 監修, *イオン液体 II -驚異的な進歩と多彩な近未来-*, シーエムシー出版, **2006**; (c) 大野弘幸 監修, *イオン液体の開発と展望*, シーエムシー出版, **2008**; (d) 高分子学会編集, *イオン液体*, 共立出版, **2012**; (e) イオン液体研究会 監修, *イオン液体の科学 新世代液体への挑戦*, 丸善出版, **2012**.
- [25] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2084.
- [26] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, 4, 73-80.
- [27] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792-793.
- [28] (a) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2000**, 922-923; (b) Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chemistry* **2005**, 11, 752-766; (c) H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7780-7802.
- [29] (a) C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319-2358; (b) C. Reichardt, *Green Chemistry* **2005**, 7, 339-351; (c) V. Gutmann, *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 2197-2210.
- [30] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1649-1658.
- [31] D. R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1271-1278.
- [32] J. E. Gordon, G. N. S. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7445-7454.
- [33] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2139.
- [34] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Commun.* **2001**, 1466-1467.
- [35] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2627-2636.
- [36] P. Wasserscheid, T. Welton eds., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2002**.
- [37] (a) J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Ionics* **1997**, 3, 356-362; (b) J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8858-8864.
- [38] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- [39] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 2833-2839.
- [40] (a) C. F. Poole, *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 49-82; (b) H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, 357-358, 97-102; (c) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178; (d) K. Tsunashima, M. Sugiya, *Electrochemistry* **2007**, 75, 734-736.
- [41] B. K. M. Chan, N. Chang, M. R. Grimmer, *Aust. J. Chem.* **1977**, 30, 2005-2013.

- [42] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 145-147.
- [43] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chem.* **2003**, *5*, 724-727.
- [44] M. J. Earle, J. M. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831-834.
- [45] K. R. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, R. G. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8893-8901.
- [46] J. P. Leal, J. M. Esperanca, M. E. da Piedade, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6176-6182.
- [47] A. W. Taylor, K. R. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, R. G. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1772-1783.
- [48] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.
- [49] (a) S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, A. Samanta, *Chem. Commun.* **2001**, 413-414; (b) M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 433-435; (c) A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, S. A. F. Bon, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2000**, 1237-1238; (d) S. N. Baker, G. A. Baker, F. V. Bright, *Green Chem.* **2002**, *4*, 165-169.
- [50] R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886-2894.
- [51] (a) M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377-383; (b) R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 153-186; (c) A. de Juan, G. Fonrodona, E. Casassas, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **1997**, *16*, 52-62; (d) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877-2887; (e) Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409-416; (f) B. R. Mellein, S. N. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 131-138.
- [52] (a) L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790-2794; (b) S. Park, R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8395-8401; (c) S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4657-4659.
- [53] (a) J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766; (b) H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089-1096.
- [54] (a) J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172-180; (b) R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, L. M. Farina, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, *4*, 81-87.
- [55] K. Fukumoto, H. Ohno, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 1852-1855.
- [56] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2003**, *300*, 2072-2074.
- [57] 広栄化学技術資料.

- [58] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- [59] (a) D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430-1431; (b) D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, *Green Chem.* **2002**, *4*, 444-448.
- [60] R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **1999**, *99*, 1-3.
- [61] (a) S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 161-166; (b) R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J. S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2536-2542.
- [62] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103-6110.
- [63] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4024-4033.
- [64] 上村秀人, 南一郎, 森誠之, *トライボロジスト* **2005**, *50*, 208-213.
- [65] (a) D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8496-8498; (b) M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, A. Yokozeki, *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 5781-5789.
- [66] Y. Ding, H. Tang, X. Zhang, S. Wu, R. Xiong, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1247-1251.
- [67] X. Wang, L. Liu, J. Tan, *J. Vinyl Add. Tech.* **2010**, *16*, 58-63.
- [68] (a) A. von Wurtz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1849**, *71*, 326-342; (b) A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1850**, *74*, 1-33.
- [69] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257-272.
- [70] (a) E. Vangronsveld, S. Berckmans, M. Spence, *Ann. Occup. Hyg.* **2013**, *57*, 650-661; (b) P. Cinelli, I. Anguillesi, A. Lazzeri, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1174-1184; (c) C.-Q. Wang, H.-N. Lv, J. Sun, Z.-S. Cai, *Polym. Eng. Sci.* **2013**, in press.
- [71] (a) 松永勝治 監修, *ポリウレタンの化学と最新応用技術*, シーエムシー出版, **2011**; (b) 松永勝治 監修, *ポリウレタン創製への道—材料から応用まで—*, シーエムシー出版, **2010**.
- [72] M. Furukawa, M. Komiya, T. Yokoyama, *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *240*, 205-211.
- [73] K. Bagdi, K. Molnár, M. Kállay, P. Schön, J. G. Vancsó, B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1854-1865.
- [74] 松永勝治 監修, *ポリウレタンの基礎と応用*, シーエムシー出版, **2006**.
- [75]

第 2 章

ポリエーテル型ポリウレタンフィルム
に添加したイオン液体の
帯電防止能の評価

2.1 序論

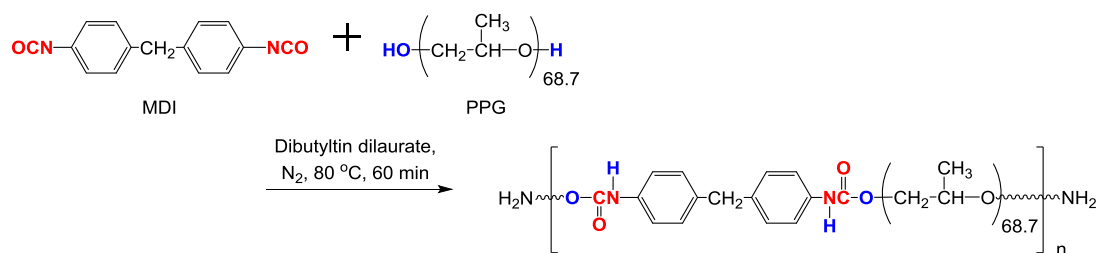
ポリウレタンは反応の制御により多様な形状を設計できる材料であるため、自動車、建材をはじめ多くの産業分野で使用されている[1]。反応出発物であるイソシアネート及びポリオールの種類や混合比によって機械的強度、弾性、密着性などを制御できるため、近年は OA 機器部材、パッケージ材、電子部品のコーティング等、電子材料としても利用されている。ポリウレタンは多様な形状や物性の設計が可能である一方で、他の高分子材料と同様に絶縁性であるため容易に静電気を帯びる。蓄積した静電気の放電(ESD)によって電子部品を破壊する可能性があるため、ESD対策は高分子材料の実用面における重要な課題である。

ポリエーテルと塩のコンポジットが固体イオン伝導材料として展開されている。ポリエーテルを主としたソフトセグメントを有するポリウレタン(PU)に塩を添加することでイオン伝導性を付与できれば、新しい帯電防止法を確立できる。我々はポリエーテル系高分子に様々な塩を添加してイオン伝導高分子を設計してきた。従来のポリエーテル/無機塩コンポジットでは、エーテル酸素がカチオンと相互作用し塩を解離させ、ポリエーテルの分子運動によって相互作用を保持したままイオンが移動できるので、イオン伝導が実現する[2]。よって、無機塩を加えた系ではポリエーテルの高い極性と活発なセグメント運動(=低いガラス転移温度; T_g)が不可欠である。一方我々は、 T_g が著しく低いイオン液体を添加塩として用いると、ポリエーテルとカチオンが強く相互作用しなくともコンポジットはイオン伝導性を発現できることを見出した[3]。これは、イオン液体と高分子のコンポジット化さえできれば、様々な高分子にイオン伝導性を付与できることを示唆している。本研究では、イオン液体を様々な汎用高分子中に分散させイオン伝導に基づく帯電防止能について検討した。本章では、PUをターゲットとした検討についてまとめる。

2.2 ポリウレタン及びイオン液体の作製

2.2.1 非架橋ポリウレタンの作製

Scheme 2-1 に非架橋 PU の構造を示す。非架橋 PU は PU とイオン液体の親和性の評価に使用した。イソシアネート成分として diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, Millionate® MT (MDI、日本ポリウレタン工業株式会社)を、ポリオール成分として poly(propylene glycol) (PPG, $M_w = ca. 4000$, 旭硝子株式会社)を使用した。窒素雰囲気下・室温で MDI 及び PPG を混合し、触媒として

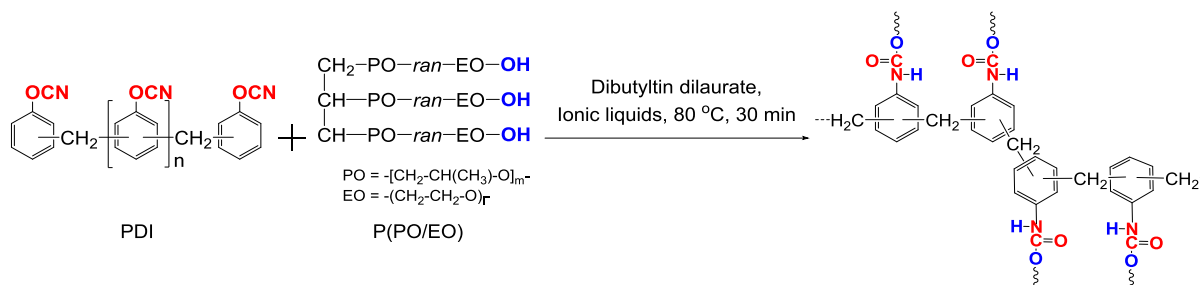


Scheme 2-1. Structure of linear PUs used in this study.

Exxsol™ D40 Fluid (ExxonMobil Chemical)で10倍希釈した dibutyltin dilaurate (共同薬品株式会社)を添加し、80 °C で60分攪拌することで非架橋PUを得た。

2.2.2 イオン液体含有ポリウレタンフィルムの作製

Scheme 2-2 に架橋PUの構造を示す。ポリメリックイソシアネートを使用することで3次元架橋構造を形成させ、PUフィルムを得た。無添加のPUフィルム及びイオン液体を添加したPUフィルムは抵抗率(表面抵抗率; R_s 及び体積抵抗率; R_v)の評価に使用した。イソシアネート成分として polymeric diphenylmethylene diisocyanate, Sumidur 44V20 (PDI、住化バイエルウレタン株式会社)を、ポリオール成分として trifunctional polyether polyols based on propylene-ethylene oxides 80/20 mol/mol (P(PO/EO), $M_w = ca. 7,000$, 旭硝子株式会社)を使用した。始めに、イオン液体の最終的な重量添加量が1000 ppm となるように P(PO/EO)と混合した。作製したイオン液体-P(PO/EO)混合溶液に P(PO/EO)を更に添加することで希釈し、重量添加量が10, 50, 100, 500, 及び1000 ppm になるように溶液を調整した。また、イオン液体の添加量が1及び5 wt%の P(PO/EO)溶液も作製した。ここに、6.7 wt%の isocyanate resin 及び Exxsol™ D40 Fluid で10倍希釈した dibutyltin dilaurate を1.6 wt%添加し、遊星式混合装置(MAZERUSTAR KK-102、倉敷紡績株式会社)を用いて混合した。ガラス板上に約0.1 mm厚のスペーサー枠を作製し、混合溶液を流し込んだ。余剰分を取り除いた後に、80 °C で30分間硬化させることで、イオン液体-PUフィルムを作製した。



Scheme 2-2. Structure of crosslinked PU films used in this study.

2.2.3 イオン液体の合成

試薬

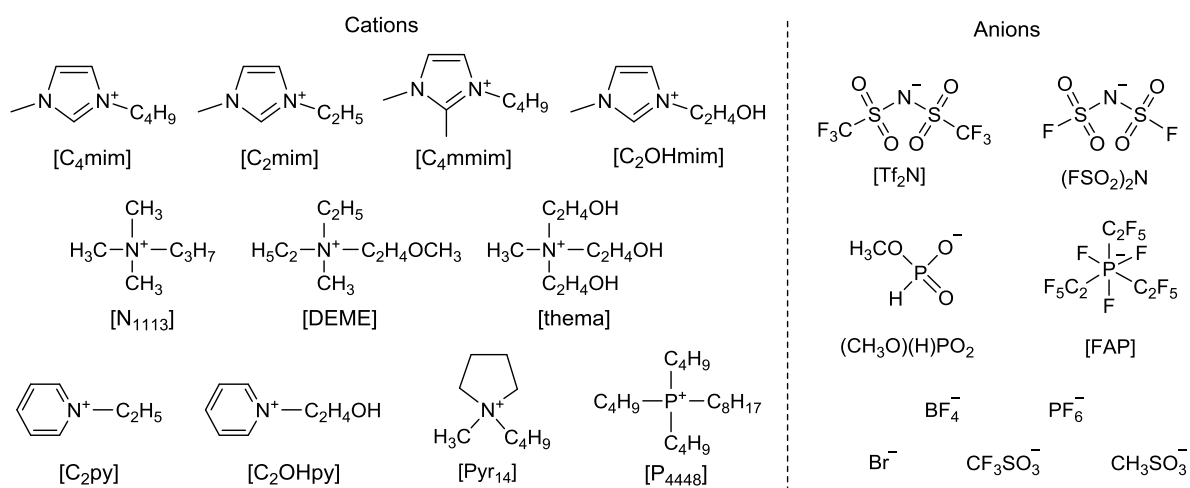
1-Ethylpyridinium bromide ([C₂py]Br), 1-methylimidazole, 2-bromoethanol, pyridine, trifluoromethanesulfonic acid (CF₃SO₃H), 1-butylimidazole, dimethyl phosphite は東京化成工業株式会社より購入した。1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bromide ([Pyr₁₄]Br)及び tris(2-hydroxyethyl)methylammonium CH₃SO₄ ([thema]CH₃SO₄) はシグマアルドリッチ ジャパン 合同会社より購入した。1-Butyl-3-methylimidazolium bromide ([C₄mim]Br) 及び 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([C₂mim]Cl)は Ionic Liquids Technologies GmbH より購入し、[C₄mim]Br はアセトンを用いて再結晶

第2章 ポリエーテル型ポリウレタンフィルムに添加したイオン液体の帯電防止能の評価

した後に使用した。その他の試薬については、*N,N,N*-tributyl-*N*-octylphosphonium bromide ([P₄₄₄₈]⁺Br⁻), 和光純薬工業株式会社, 1,2-dimethylimidazole (Acros Organics), 1-bromobutane (関東化学株式会社), bis(trifluoromethane)sulfonamide (H[Tf₂N]⁻, Rhodia) を購入し、使用した。Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Li[Tf₂N]⁻) はスリーエムジャパン株式会社より、lithium bis(trifluorosulfonyl)imide (Li[(FSO₂)₂N]⁻) は第一工業製薬株式会社より提供された物を使用した。

合成方法

Scheme 2-3 には本検討で使用したイオン液体の構造を示した。Trimethyl-*N*-propylammonium [Tf₂N]⁻ ([N₁₁₁₃]⁺[Tf₂N]⁻), *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium [Tf₂N]⁻ ([DEME]⁺[Tf₂N]⁻), [C₄mim]BF₄, 及び[C₄mim]PF₆ は関東化学株式会社より購入し、そのまま使用した。[C₄mim]CH₃SO₃ はシグマアルドリッチ ジャパン合同会社より購入し、そのまま使用した。[C₄mim] tris-(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([C₄mim]⁺[FAP]⁻) はメルク株式会社より提供されたものを使用した。[C₄mim]⁺[Tf₂N]⁻, [C₂py]⁺[Tf₂N]⁻, [Pyr₁₄]⁺[Tf₂N]⁻, [P₄₄₄₈]⁺[Tf₂N]⁻, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium [Tf₂N]⁻ ([C₄mmim]⁺[Tf₂N]⁻), 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium [Tf₂N]⁻ ([C₂OHmim]⁺[Tf₂N]⁻), 1-(2-hydroxyethyl)pyridinium [Tf₂N]⁻ ([C₂OHpy]⁺[Tf₂N]⁻), [thema]⁺[Tf₂N]⁻, [C₄mim]⁺(FSO₂)₂N⁻, [C₂mim]⁺(FSO₂)₂N⁻, [C₄mim]⁺CF₃SO₃⁻, 及び[C₄mim]⁺(CH₃O)(H)PO₂⁻ は本研究室にて後述の方法でそれぞれ合成した。合成したイオン液体の構造は ¹H NMR (JEOL α-400 及び α-500)にて確認した。



Scheme 2-3. Structures of ionic liquids used in this study.

1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₄mim]⁺[Tf₂N]⁻) [C₄mim]⁺Br⁻ 及び 1.1 倍モル等量の Li[Tf₂N]⁻ をそれぞれ Milli-Q で 10 倍に希釈した。分液漏斗内で [C₄mim]⁺Br⁻ 水溶液及び Li[Tf₂N]⁻ 水溶液を混合することでアニオン交換を行った。混合溶液にジクロロメタンを添加し、十分に混合した後に室温で静置した。出発物質を含む Milli-Q 相とイオン液体を含むジクロロメタン相が分離したのを確認した後に、ジクロロメタン相を回収した。ジクロロメタンを用いたイオン液体の抽出は 3 回行った。回収したジクロロメタン相を Milli-Q で 3 回洗浄し、それからエバポレ

第2章 ポリエーテル型ポリウレタンフィルムに添加したイオン液体の帯電防止能の評価

ーターを用いてジクロロメタンを留去した。得られた反応溶液の硝酸銀試験を行うことで、反応溶液に Br⁻ アニオンが残存していないことを確認した。この溶液をジクロロメタンで希釈したのち、酸化アルミニウムを満たしたカラムに通し、精製した。精製した反応溶液の溶媒を留去後、真空下・60 °C で3時間以上乾燥させ、[C₄mim][Tf₂N]を得た。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm relative to Me₄Si): 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.26 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.85 (s, 3H, NCH₃), 4.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.70 and 7.76 (t, *J* = 1.6 and 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 9.10 (s, 1H, NCHN).

1-Ethylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₂py][Tf₂N]) [C₄mim][Tf₂N]と同様に対応する Br 塩([C₂py]Br)から合成した。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ/ppm relative to Me₄Si): 1.55 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₂CH₃), 4.63 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂CH₃), 8.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CHCHCH), 8.60 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, CHCHCH), 9.10 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, CHNCH).

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Pyr₁₄][Tf₂N]) [C₄mim][Tf₂N]と同様に対応する Br 塩([Pyr₁₄]Br)から合成した。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm relative to Me₄Si): 1.03 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.47 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.79 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.30 (t, *J* = 12.6, 4H, CH₂CH₂NCH₂CH₂), 3.08 (d, *J* = 24.4, 3H, NCH₃), 3.35 (m, 2H, NCH₂), 3.55 (m, 4H, CH₂NCH₂).

N,N,N-Tributyl-N-octylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([P₄₄₄₈][Tf₂N]) [C₄mim][Tf₂N]と同様に対応する Br 塩([P₄₄₄₈]Br)から合成した。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm relative to Me₄Si): 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, P(CH₂)₇CH₃), 0.99 (t, *J* = 7.2 Hz, 9H, P(CH₂)₃CH₃), 1.29-1.34 (m, broad, 8H, P(CH₂)₃(CH₂)₄CH₃), 1.51-1.55 (m, broad, 16H, PCH₂CH₂CH₂), 2.10-2.16 (m, broad, 8H, PCH₂).

1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₄mmim][Tf₂N]) 始めに、[C₄mmim]Br を合成した。1,2-Dimethylimidazole 及び 1.2 倍モル等量の 1-bromobutane をそれぞれアセトニトリルで 2 倍に希釈した。窒素雰囲気下・室温で 1,2-dimethylimidazole 溶液に対し、1-bromobutane 溶液を滴下して混合した。混合物を 70 °C に加熱し、48 時間攪拌した。エバポレーターを用いてアセトニトリルと未反応の出発物質を留去した後、黄色い固体を得た。得た黄色固体を酢酸エチル/アセトニトリルの 2/1(v/v)混合溶液で再結晶し、白色結晶が得られるまで再結晶を繰り返した。得られた[C₄mmim]Br を用い、[C₄mim][Tf₂N]の合成と同様の手順でアニオン交換し、[C₄mmim][Tf₂N]を合成した。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ/ppm relative to Me₄Si): 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.37 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.60 (s, 3H, NCH₃N), 3.79 (s, 3H, NCH₃), 4.04 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.17 and 7.20 (d, *J* = 2.3 and 1.7 Hz, 2H, NCHCHN).

1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₂OHmim][Tf₂N]) 始めに、[C₂OHmim]Br を[C₄mmim]Br と同様に合成した。1-Methylimidazole と 2-bromoethanol をトルエン中で混合して合成した。得られた黄色固体を酢酸エチル/メタノールの 2/1(v/v)混合溶液で再結晶し、白色結晶が得られるまで再結晶を繰り返した。得られた[C₂OHmim]Br を用い、[C₄mim][Tf₂N]の合成と同様の手順でアニオン交換し、[C₂OHmim][Tf₂N]を合成した。¹H-NMR (400 MHz,

DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 3.73 (q, $J = 5.3$ Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 3.87 (s, 3H, NCH₃), 4.21 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 5.17 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, OH), 7.68 and 7.72 (t, $J = 2.0$ and 2.0 Hz, 2H, NCHCHN), 9.07 (s, 1H, NCHN).

1-(2-Hydroxyethyl)pyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₂OHpy][Tf₂N]) 始めに、[C₂OHpy]Br を[C₄mim]Br と同様に合成した。Pyridine と 2-bromoethanol をトルエン中で混合して合成した。得られた黄色固体を酢酸エチル/エタノールの 5/4(v/v)混合溶液で再結晶し、白色結晶が得られるまで繰り返した。得られた[C₂OHpy]Br を用い、[C₄mim][Tf₂N]の合成と同様の手順でアニオン交換し、[C₂OHpy][Tf₂N]を合成した。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 3.87 (q, $J = 5.0$ Hz, 2H, CH₂CH₂OH), 4.66 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 5.25 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, OH), 8.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CHCHCH), 8.62 (m, $J = 2.3$ Hz, 1H, CHCHCH), 9.00 (q, $J = 2.6$ Hz, 2H, NCH₂CH₂).

Tris(2-hydroxyethyl)methylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([thema][Tf₂N]) [thema]CH₃SO₄ を Milli-Q で 10 倍に希釈し、[thema]OH 水溶液を得るために陰イオン交換樹脂(Amberlite IRN-78)を満たしたカラムに通した。得られた水溶液に、H[Tf₂N]水溶液を滴下し、pH が 6 になるように調整した。エバポレーターを用いて水を留去し、得られた粗生成物をアセトンに溶解し、酸化アルミニウムを満たしたカラムに通し、余分な酸成分を取り除いた。再び、エバポレーターで溶媒を留去後、残った液体を真空下・60 °C で 3 時間以上乾燥させ、無色透明の[thema][Tf₂N]を得た。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 3.14 (s, 3H, NCH₃), 3.52 (t, $J = 4.0$ Hz, 6H, NCH₂CH₂), 3.84 (m, 6H, CH₂CH₂OH), 5.24 (t, $J = 4.0$ Hz, 3H, OH).

1-Butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide ([C₄mim](FSO₂)₂N) [C₄mim][Tf₂N]と同様に対応する Li 塩(Li[(FSO₂)₂N])から合成した。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.26 (m, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.76 (m, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.84 (s, 3H, NCH₃), 4.16 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.69 and 7.76 (d, $J = 1.8$ and 1.1 Hz, 2H, NCHCHN), 9.10 (s, 1H, NCHN)

1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide ([C₂mim](FSO₂)₂N) [C₄mim][Tf₂N]と同様に対応する Br 塩([C₂mim]Cl)及び Li 塩(Li[(FSO₂)₂N])から合成した。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 1.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 3.88 (s, 3H, NCH₃), 4.24 (q, $J = 12.1$ Hz, 2H, NCH₂CH₃), 7.72 and 7.80 (m, $J = 1.8$ and 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 9.13 (s, 1H, NCHN).

1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([C₄mim]CF₃SO₃) [thema][Tf₂N]と同様に対応する酸(CF₃SO₃H)と塩基([C₄mim]OH)から合成した。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ /ppm relative to Me₄Si): 0.91 (t, $J = 14.9$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.27 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.85 (s, 3H, NCH₃), 4.17 (t, $J = 14.3$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 7.70 and 7.77 (t, $J = 3.4$ and 3.4 Hz, 2H, NCHCHN), 9.10 (s, 1H, NCHN).

1-Butyl-3-methylimidazolium methylphosphate ($[C_4mim](CH_3O)(H)PO_2$) まず、1-butylimidazole, 1.2 倍モル等量の dimethyl phosphate, 及び少量の THF を室温・窒素雰囲気下で混合し、80 °C で 48 時間攪拌した。エバポレーターを用いて THF と未反応の出発物質を留去し、真空下室温で 4 時間以上乾燥させた。回収した粗生成物を過剰量のジエチルエーテルへ滴下、攪拌し、静置した後にジエチルエーテル相を廃棄した。この精製を 2~3 回繰り返した。残った液体をジクロロメタンに溶解させて、酸化アルミニウムを満たしたカラムに通すことで残留した酸成分を除去した。エバポレーターで溶媒を留去後、真空下・60 °C で 8 時間以上乾燥させることで、無色透明の $[C_4mim](CH_3O)(H)PO_2$ を得た。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ /ppm relative to Me₄Si): 0.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.22 (m, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.74 (m, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.20 (d, *J* = 11.2 Hz, 3H, POCH₃), 3.83 (s, 3H, NCH₃), 4.15 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 6.47 (d, *J* = 558.4 Hz, 1H, PH), 7.73 and 7.81 (t, *J* = 1.6 and 1.6 Hz, 2H, NCHCHN), 9.46 (s, 1H, NCHN).

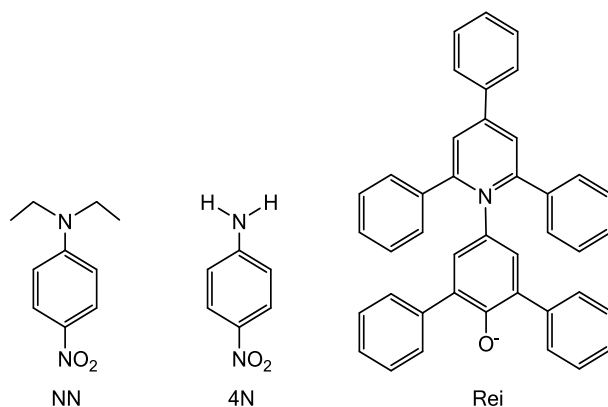
2.3 ポリウレタンとイオン液体の親和性評価

2.3.1 親和性の評価方法

PU とイオン液体の親和性は、イオン液体への PU の溶解性に基いて評価した。PU は架橋構造の無いものを使用した(Scheme 2-1)。すべてのイオン液体を使用する直前に真空下・60 °C で 3 時間以上、再度乾燥させた。非架橋 PU を 30 mg ずつ小分けした後に一晩凍結乾燥させ、真空下・60 °C で 3 時間以上乾燥させた。窒素充填したグローブボックス内で、非架橋 PU に対し 10 倍量のイオン液体を添加し密封後、大気下・室温で攪拌し、1, 2, 3, 及び 24 時間後のイオン液体と PU の相溶性を評価した。さらに、80 °C の加熱条件下で 1 時間攪拌した際の相溶性も確認した。目視にて、サンプルが透明になったものを相溶、白濁したものを不溶と評価した。

2.3.2 Kamlet-Taft パラメータ

イオン液体は構成要素が電荷を有しているため、誘電率を用いて極性を議論することができない。そこで、イオン液体の極性は色素のソルバトクロミズムに由来するパラメータによる議論が



Scheme 2-4. Structures of dye molecules for measurement of Kamlet –Taft parameters. (NN; *N,N*-diethyl-4-nitroaniline, 4N; 4-nitroaniline, and Rei; Reichardt' dye)

行われている。本研究に於いても、Scheme 2-4 に示した3種の色素を用いて、イオン液体の極性の指標となる Kamlet-Taft パラメータを算出した。

測定原理

N,N-Diethyl-4-nitroaniline (NN) 芳香環を有するが、水素結合供与基を有さない NN は、イオンと非特異的相互作用を形成することができる。このとき、芳香環の π 電子は、 π 基底状態から π^* 励起状態へと遷移する。NN のソルバトクロミズムは $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するため、この最大吸収波長の変化から分極率/双極性(π^* 値)を算出できる。 π^* 値は NN の最大吸収波長($\nu_{NN} = 1/(\lambda_{\max} \times 10^4)$)を用いて、Equation 2-1 で与えられる。

$$\pi^* = 0.314(27.52 - \nu_{NN}) \cdots \text{(Equation 2-1)}$$

4-Nitroaniline (4N) NN と類似した構造を有する 4N は、1 位のアミノ基が水素結合供与基として作用し、溶媒分子と水素結合を形成することができる。水素結合受容性が高い溶媒と相互作用を形成するとき、アミノ基の水素結合供与により共役系が広がり、4N の最大吸収波長(ν_{4N})が長波長側へとシフトする。このため、4N の最大吸収波長の変化から溶媒の水素結合受容性(β 値)を算出できる。 β 値は、 ν_{4N} と ν_{NN} を用いて、Equation 2-2 で与えられる。

$$\beta = (1.035 \nu_{NN} + 2.64 - \nu_{4N})/2.80 \cdots \text{(Equation 2-2)}$$

Reichardt' dye (Rei) フェニル酸素を有する Rei は、水素結合受容基として作用し、溶媒分子と水素結合を形成することができる。水素結合供与性が高い溶媒と相互作用を形成するとき、フェニル酸素の水素結合受容により共役系は局在化し、Rei の最大吸収波長(ν_{Rei})が短波長へとシフトする。このため、Rei の最大吸収波長の変化から溶媒の水素結合供与性(α 値)を算出できる。 α 値は ν_{Rei} によって定義される $E_T(30)$ (Equation 2-3) と π^* 値を用いて、Equation 2-4 で与えられる。

$$E_T(30) = 28592/\lambda_{\max}(\text{Rei}) \cdots \text{(Equation 2-3)}$$

$$\alpha = 0.0649 E_T(30) - 2.03 - 0.72 \pi^* \cdots \text{(Equation 2-4)}$$

実験操作

3 種の色素 NN, 4N, Rei 0.03 g に対し、脱水メタノールをそれぞれ 3.0 mL 添加することで色素溶液を調整した。各種イオン液体と調整した色素溶液を真空下・60 °C で、攪拌しながら 6 時間以上乾燥させた。調整したサンプルの UV-Vis スペクトル測定(SHIMADZU UV-2500PC、株式会社島津製作所)を行った(測定条件; Scanrange: 800 ~ 200 nm, Sampling pitch: 0.2 nm)。得られたスペクトルから、二次多項式の近時曲線を作成することで最大吸収波長を決定した。各色素の最大吸収波長を Equation 2-1 ~ 2-4 に代入し、Kamlet-Taft パラメータ(π^* , α , 及び β 値)を算出した。

2.3.3 イオン液体への非架橋ポリウレタンの溶解性と Kamlet-Taft パラメータとの相関

Table 2-1 には各種イオン液体への PU の溶解性をまとめた。溶解試験は室温及び 80 °C の加熱条件下で行ったが、PU のイオン液体への溶解性は加熱の有無で変化しなかった。初めに、[Tf₂N]塩を用いて検討を行った。[P₄₄₄₈], [Pyr₁₄], [DEME], [N₁₁₁₃], 及び[C₂py]をカチオンとする[Tf₂N]塩は PU を溶解できなかった。一方、[C₄mim][Tf₂N]は PU を溶解した。PU を溶解した[C₄mim]カチオンは 2 位のプロトンが水素結合供与に寄与することが知られている。そこで、2 位のプロトンをメチル基で置換した[C₄mmim]と[Tf₂N]からなるイオン液体で PU の溶解性を検討したところ、全く溶解しなかった。イオン液体の水素結合供与性の指標となる Kamlet-Taft パラメータの α 値に着目し、これらのイオン液体の α 値を算出したところ、PU を溶解できた[C₄mim][Tf₂N]の α 値は 0.62 であった(Table 2-1(a))。一方、[C₄mmim][Tf₂N]の α 値は 0.38 であり、PU を溶かせなかった他のイオン液体の α 値も 0.60 以下であった。そこで、水素結合供与性をさらに高めるために水酸基をカチオン構造に導入した[C₂OHmim][Tf₂N], [C₂OHpy][Tf₂N], 及び[thema][Tf₂N]を作製した。これらのイオン液体はいずれも α 値が 1 を超えており、高水素結合供与性であった(Table 2-1(a) lower three)。これら 3 種のイオン液体はいずれも室温で PU を溶解でき、 α 値が 0.6 を超えるイオン液体は PU を溶解する可能性が高いことを認めた。

Table 2-1. Solubility of the linear PUs in a series of (a) [Tf₂N] salts and (b) [C₄mim] salts.
(o: soluble, x: insoluble)

(a) [Tf ₂ N] salts			
Cation species	α value	β value	Solubility of PU
[C ₄ mmim]*	0.38	0.24	x
[P ₄₄₄₈]	0.40	0.44	x
[Pyr ₁₄]	0.49	0.23	x
[DEME]	0.53	0.23	x
[N ₁₁₁₃]	0.55	0.21	x
[C ₂ py]	0.60	0.23	x
[C ₄ mim]*	0.62	0.24	o
[C ₂ OHpy]	1.00	0.20	o
[thema]	1.12	0.16	o
[C ₂ OHmim]*	1.14	0.28	o

(b) [C ₄ mim] salts			
Anion species	α value	β value	Solubility of PU
[FAP]	0.67	0.10	o
[Tf ₂ N]*	0.62	0.24	o
(FSO ₂) ₂ N	0.65	0.21	o
PF ₆ *	0.63	0.21	x
BF ₄ *	0.63	0.38	x
CF ₃ SO ₃ *	0.63	0.46	x
(CH ₃ O)(H)PO ₂ *	0.52	1.02	x

* α and β values are available in reference [4]

α 値の高いイオン液体は、ハードセグメント(HS)内の水素結合の破壊とソフトセグメント(SS)内での ion-dipole 相互作用[5]のいずれか、もしくは双方に寄与したものと考えられる。イオン液体へのPUの溶解が、HSの水素結合の崩壊に由来する場合、水素結合受容性の高いイオン液体もPUを溶解できると考えられる。そこで、水素結合受容性の指標である Kamlet-Taft パラメータの β 値についても検討した。一般に、イオン液体の β 値はアニオン種に依存すると考えられている。そこで、[C₄mim]カチオンと様々なアニオンを組み合わせ、イオン液体の β 値と溶解性の相関を検討した(Table 2-1(b))。しかし、[C₄mim](CH₃O)(H)PO₂ (α : 0.52, β : 1.02)はPUを溶解できなかった。イオン液体の水素結合受容性がPUの溶解性に与える影響は小さいことが示唆された。今回使用したPUのHSとSSの構成比に着目すると、水素結合席を有するHSの割合が非常に小さい。このため、PUの溶解はイオン液体によるウレタン結合間の水素結合の破壊では説明できなかったものと考えられる。

そこで、構成比の大きなSS内での相互作用の観点から、イオン液体へのPUの溶解性の議論を試みた。直鎖状ポリエーテルとイオン液体の溶解性に関する検討では、アニオンの効果はカチオン-アニオン間とカチオン-エーテル酸素間の相互作用の競争により説明できる[6]。例えば、ルイス塩基性の高いアニオンはイミダゾリウムカチオンと強固に相互作用するためポリエーテルがカチオンへ溶媒和できず、イオン液体へのポリエーテルの溶解度が小さくなる。一連の[C₄mim]塩の β 値と溶解性の相関を検討したところ、比較的 β 値の低い[C₄mim]塩がPUを溶解した。本系において、 β 値の低いアニオンは[C₄mim]カチオンとの水素結合が弱いため、カチオンとPUのエーテル酸素の相互作用が優勢になり、PUは β 値の低い[C₄mim]塩へ溶解したものと考えられる。[Tf₂N]塩や(FSO₂)₂N塩などと同程度の β 値を有するにも関わらず、PF₆塩がPUを溶解できなかったのは、塩の解離度に関連するイオンの自由度のほか、イオン径、電荷の偏りなどが影響しているものと考えられる[7]。

以上のように、水酸基を有するような α 値の高いカチオンを有するイオン液体がPUを溶解でき、中でも [Tf₂N]や[FAP]をアニオンとするイオン液体がPUの溶解に有利であることが明らかになった。これは、カチオンとアニオン間の相互作用が比較的小さかったためであると考えられる。

2.4 イオン液体含有ポリウレタンフィルムの帯電防止能の評価

2.4.1 抵抗率の評価

【R_sの測定】

評価に使用したセルの構造を Figure 2-1 に示す。5.0 mm 四方に切り抜いたPUフィルムを真空下で3時間以上乾燥させ、グローブボックス内で電極間距離が0.03 cmのくし型金電極に密着させた。さらに、カバーガラスを重ねクリップで固定することで、セルを組み立てた。作製したセルに5 V及び-5 Vの直流電圧を60秒ずつ印加し、更に5 Vの直流電圧を印加したときの初期電流値から Equation 2-5 (in Figure 2-1)を使用してR_sを算出した。電圧の制御にはModulab (Solartron Analytical)を使用し、測定は大気下・室温で行った。

$$R_s = \frac{V}{I_s} \times \frac{l}{d} \cdots \text{Equation 2-5}$$

V : Applied voltage (5 V)
 I_s : Measured current
 l : Total length of electrodes (3.5 cm)
 d : Distance between the electrodes (0.03 cm)

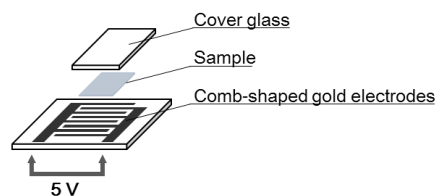


Figure 2-1. Cell with comb-shaped gold electrodes for R_s measurement.

【 R_v の測定】

また、膜厚方向の R_v も評価した。5.0 mm 四方に切り抜いた PU フィルムを十分に乾燥させ、グローブボックス内で ITO ガラスで挟み、クリップを用いて密着させた(Figure 2-2)。ITO ガラス間にはスペーサーとして 5.0 mm 四方を打ち抜いたポリエステルテープ(0.1 mm 厚)を使用した。測定条件は R_s 測定の条件に従った。 R_v は Equation 2-6 (in Figure 2-2)から算出した。

$$R_v = \frac{V}{I_v} \times \frac{a}{t} \cdots \text{Equation 2-6}$$

V : Applied voltage (5 V)
 I_v : Measured current
 a : Area of sample (0.25 cm²)
 t : Thickness of sample (0.1 ± 0.05 mm)

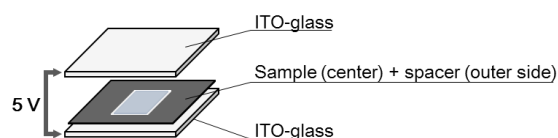


Figure 2-2. Cell with a pair of ITO-glass for R_v measurement.

2.4.2 イオン液体の添加による抵抗率の低下

まずはイオン液体の添加による PU フィルムの R_s の変化を確認するため、研究で多用されているイオン液体である[C₄mim][Tf₂N]及び[C₄mmim][Tf₂N]を、それぞれ 100, 500, 及び 1000 ppm の混合比率になるよう添加して PU 中に練り混み R_s を評価した(Table 2-2)。但し、Table 2-2 の R_s は 3.3.1 項に示す方法で評価した。

Table 2-2. The R_s of the PU (blank), [C₄mim][Tf₂N]-PU, and [C₄mmim][Tf₂N]-PU films.

Sample	Concentration of ionic liquid / ppm	R_s / ohm sq ⁻¹
PU (blank)	—	> 9.4 × 10 ¹⁴
[C ₄ mim][Tf ₂ N]-PU	100	3.9 × 10 ¹⁰
	500	4.7 × 10 ⁹
	1000	1.7 × 10 ⁹
[C ₄ mmim][Tf ₂ N]-PU	100	1.1 × 10 ¹⁰
	500	4.4 × 10 ⁹
	1000	3.2 × 10 ⁹

[C₄mim][Tf₂N]及び[C₄mmim][Tf₂N]を添加することによって、*R_s* はいずれもブランクのPUフィルムの $9.4 \times 10^{14} \text{ ohm sq}^{-1}$ から 100 ppm の添加で $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ オーダーまで低下することが確認できた。これらの *R_s* は帯電防止能を示す数値であり、イオン液体の添加によって帯電防止能を付与できることが明らかとなった。また、[C₄mim][Tf₂N]と[C₄mmim][Tf₂N]の添加量と *R_s* には大きな違いが見られなかった。両者はイオン液体へのPUの溶解性の実験では対照的な結果であったが、構造的に2位のプロトンをメチル化した影響は *R_s* の変化には表れておらず、イオン液体に対するPUの溶解性(Table 2-1)との相関性は見られなかった。

次に、[C₄mim][Tf₂N]の添加量と *R_s* の相関を検討した。以降の検討では、本章の2.4.1項に示した方法で *R_s* を評価した。Figure 2-3 には[C₄mim][Tf₂N]-PUフィルムに5Vの電圧を印加し続けた際の電流値の変化を示す。ブランクのPUフィルムではわずかな漏れ電流のみが観察されたが、[C₄mim][Tf₂N]を10 ppm 添加したPUフィルムでは漏れ電流が増大した。また、[C₄mim][Tf₂N]を50 ppm 以上添加したPUフィルムでは充電電流も観察された。一般に、充電電流は空間的な電荷の分布の変化による空間電荷分極及び永久双極子の配向による[8]。イオン液体を用いた電気化学的キャパシタに関しても同様の電流プロファイルが観察されており、荷電粒子の伝導が電流値やキャパシタンスに影響を与えることが報告されている[9]。本検討で観察された充電電流は、PUフィルム中に含まれるイオン液体の伝導によるものと考えられる。

次に、[C₄mim][Tf₂N]の添加量と *R_s* の相関を検討した。わずか10 ppmの添加でもブランクPUより小さい値($9.4 \times 10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$)を得ることができた(Figure 2-4)。[C₄mim][Tf₂N]の添加に伴い *R_s* は低下し、500 ppmの添加では $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下の値が、5 wt%の添加では 10^8 ohm sq^{-1} 以下の値が得られた。また、[C₄mim][Tf₂N]の濃度を変えて作製した[C₄mim][Tf₂N]-PUフィルムの *R_s* の対数はイオン液体の添加量の対数に対して、傾きが-1に近い直線となった(Figure 2-5)。イオン液体を

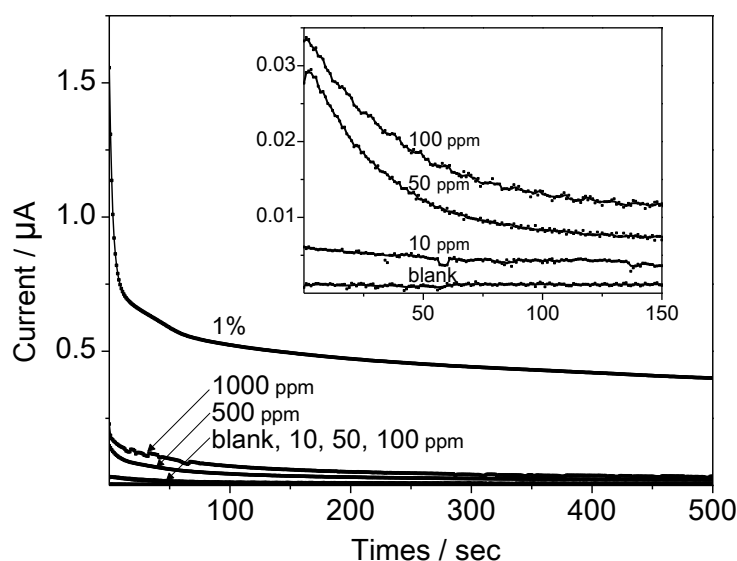


Figure 2-3. Effect of [C₄mim][Tf₂N] concentration on the direct current of the [C₄mim][Tf₂N]-PU films.

高分子に添加した場合、イオン伝導性と添加量の log-log プロットは直線性を示さない場合があることが報告されている[10]。これは、イオン液体の添加量を増やすことで高分子マトリクス中でイオン液体の凝集体が形成されるためであると考えられている。PU 中でもイオン液体の添加量の増加に伴い、相分離などを想定する必要がある。しかしながら、本系では 10 ppm ~ 5 wt% のイオン液体の添加で、PU の R_s を $10^{10} \sim 10^7 \text{ ohm sq}^{-1}$ オーダーまで制御できた。以上のことから、イオン液体を 10 ppm ~ 5 wt% の範囲で添加した場合はイオン液体のほとんどはイオン伝導に寄与できる状態で PU 中に分散していることが示唆された。イオン液体は PU と組み合わせる帯電防止剤として適していると考えられる。

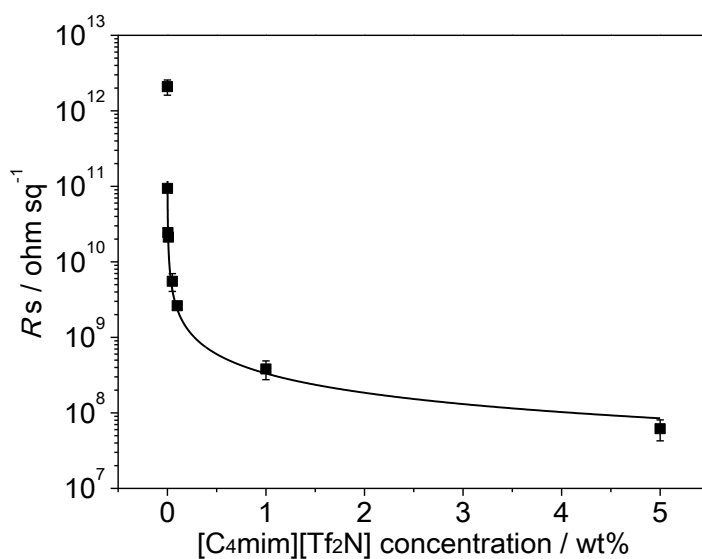


Figure 2-4. Effect of [C4mim][Tf2N] concentration on the R_s of the [C4mim][Tf2N]-doped PU films shown in linear-logarithmic plot.

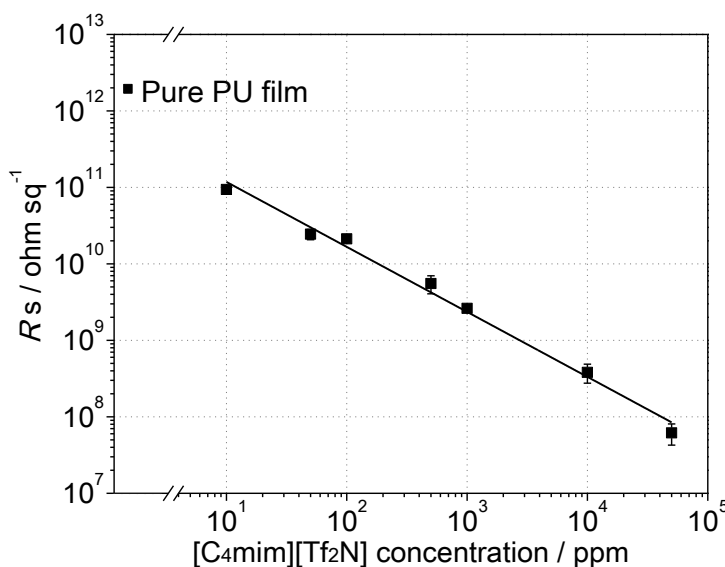


Figure 2-5. Effect of [C4mim][Tf2N] concentration on the R_s of the [C4mim][Tf2N]-doped PU films shown in logarithmic-logarithmic plot.

2.4.3 構成イオン構造が抵抗率に及ぼす効果

イオン液体の帯電防止能のイオン種依存性について検討を行った。ブランクの PU フィルムの R_s は $2.1 \times 10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ 、 R_v は $5.1 \times 10^9 \text{ ohm cm}$ であったのに対し、8種類の $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を添加したときの R_s 及び R_v はそれぞれ帯電防止能を発現するレベルまで低下することが示された(Table 2-3)。

Table 2-3. The R_s and R_v of the PU films containing a series of $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts.

Cations	$R_s / \text{ohm sq}^{-1}$					$R_v / \text{ohm cm}$
	10 ppm	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm	1000 ppm
$[\text{C}_4\text{mmim}]$	9.9×10^{10}	3.5×10^{10}	1.0×10^{10}	4.9×10^9	3.1×10^9	3.7×10^7
$[\text{P}_{4448}]$	1.0×10^{11}	4.2×10^{10}	2.4×10^{10}	8.4×10^9	5.9×10^9	7.3×10^7
$[\text{Pyr}_{14}]$	—	—	1.5×10^{10}	6.2×10^9	3.8×10^9	3.9×10^7
$[\text{DEME}]$	—	—	1.1×10^{10}	5.7×10^9	3.1×10^9	3.2×10^7
$[\text{C}_2\text{py}]$	—	—	1.3×10^{10}	4.5×10^9	2.5×10^9	3.1×10^7
$[\text{C}_4\text{mim}]$	9.4×10^{10}	2.4×10^{10}	2.1×10^{10}	5.5×10^9	2.6×10^9	3.0×10^7
$[\text{thema}]$	—	—	1.8×10^{10}	9.1×10^9	3.8×10^9	5.2×10^7
$[\text{C}_2\text{OHmim}]$	—	—	1.7×10^{10}	5.6×10^9	3.6×10^9	4.0×10^7

$[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩の場合はいずれのイオン液体も添加量の増加に伴って R_s が低下しており、添加量依存性が認められた。同時に、 R_s の変化にカチオンの種類に伴う大きな違いは見受けられず、カチオンの構造が帯電防止能に与える影響は明確には示されなかった。イオン液体への PU の溶解性試験において Kamlet-Taft パラメータ評価で α 値が 0.60 以下のイオン液体($[\text{C}_4\text{mmim}]$, $[\text{P}_{4448}]$, $[\text{Pyr}_{14}]$, $[\text{DEME}]$, 及び $[\text{C}_2\text{py}]$ 塩)には PU との溶解性が見られなかったが、これらのイオン液体の添加によっても R_s は低下しており、帯電防止能と α 値の相関性は見られなかった。

また、カチオンを $[\text{C}_4\text{mim}]$ に固定し、アニオン種の検討も行った(Table 2-4)。 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ のほか、 $[\text{FAP}]$ や $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 塩を使用したときに R_s の低下が大きかった。カチオンに比べてアニオン種による R_s の変化の差が大きく、アニオン構造が R_s に影響していることが示唆された。特に、イオン径が大きく、 T_g が低くなるように $[\text{C}_4\text{mim}]$ カチオンとアニオンを組み合わせたものが R_s 低下の効果が顕著だった。これは PU 構造中のポリエーテルドメインは δ の双極子を有していることから、

Table 2-4. Effect of anion volume on the R_s of the PU films containing their $[\text{C}_4\text{mim}]$ salts.

Anions	$R_s / \text{ohm sq}^{-1}$			Anion volume / \AA^3 [11]
	100 ppm	500 ppm	1000 ppm	
$[\text{FAP}]$	1.4×10^{10}	3.5×10^9	1.7×10^9	-
$[\text{Tf}_2\text{N}]$	2.1×10^{10}	5.5×10^9	2.7×10^9	230
$(\text{FSO}_2)_2\text{N}^*$	8.5×10^9	2.5×10^9	2.0×10^9	-
BF_4	1.7×10^{11}	4.1×10^{10}	1.4×10^{10}	73
$(\text{CH}_3\text{O})(\text{H})\text{PO}_3$	5.1×10^{11}	3.9×10^{11}	1.8×10^{11}	-
CH_3SO_3	4.6×10^{11}	2.9×10^{11}	1.5×10^{11}	99
Br	3.9×10^{11}	2.1×10^{11}	1.9×10^{11}	56

* $[\text{C}_2\text{mim}]$ salts

イオン液体のカチオンと双極子-イオン間相互作用で必然的にカチオンが配位しやすくなり、アニオンが移動種となったためと推測される。したがって、イオン径が小さくクーロン力によってカチオンに束縛されやすいハロゲン化物イオンや BF_4^- などは R_s の低下には寄与しにくく、イオン径が大きく、電荷が局所的に分散しているアニオンが移動種となりやすく、 R_s の低下に寄与する媒体になったと考えられる。

2.4.4 ガラス転移温度との相関

前項で、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を使用した場合、カチオンの種類によらず R_s を低下させることができた。これは、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ アニオンがイオン構造的に移動種になりやすいことと同時に、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩の T_g が低いことも寄与していると考えられる。Br 塩を使用した場合、1000 ppm 添加しても $10^{11} \text{ ohm sq}^{-1}$ オーダーの R_s となった (Table 2-5)。この値は同一カチオンで比較すると $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩の 100 倍程度大きかった (Figure 2-6)。これは、Br 塩が室温で固体でありイオンの解離性が小さいこと、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩と比較して T_g が高いこと (例えば、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$; $T_g = -54.2 \text{ }^\circ\text{C}$ [12], $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; $T_g = -87 \text{ }^\circ\text{C}$) に起因すると考えられる。この結果から、PU の帯電防止剤としては T_g が低く、イオンの解離性が高い $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩などのイオン液体が有効であることが示された。

Table 2-5. The R_s of the PU films containing a series of Br salts.

Cations	$R_s / \text{ohm sq}^{-1}$		
	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
$[\text{C}_4\text{mim}]$	3.9×10^{11}	2.1×10^{11}	1.9×10^{11}
$[\text{C}_4\text{mmim}]$	8.9×10^{11}	2.2×10^{11}	2.3×10^{11}
$[\text{P}_{4448}]$	3.9×10^{11}	4.3×10^{11}	4.1×10^{11}

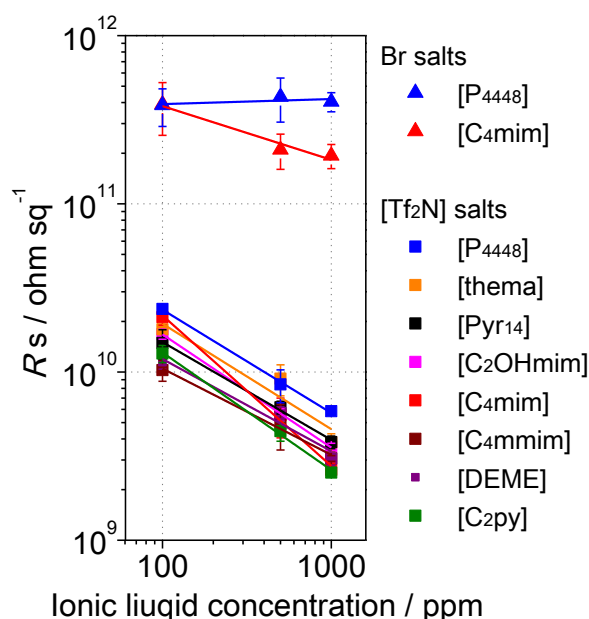


Figure 2-6. The R_s of the PU films containing Br salts and $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts.

2.5 イオン液体のブリードアウト評価

界面活性剤系の帯電防止剤の場合、界面活性剤がフィルム表面にブリードアウトすることで空気中の水分と作用し、帯電防止能が発現する。そのため、フィルム表面を洗浄した場合や表面を拭き取った場合には帯電防止能が著しく低下することが問題となっている[13]。イオン液体を高分子マトリクスに練り込んだ場合にも、イオン液体と高分子マトリクスの相溶性などの要素によってイオン液体が材料表面にブリードアウトすることが想定される。ここでは、イオン液体のブリードアウトの有無を確認するため、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩-PUフィルムに関して R_s と R_v を比較したほか、メタノール洗浄した前後での R_s の変化も評価した。

Figure 2-7 には、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を 1000 ppm 添加した PU フィルムの R_s と R_v を示す。イオン液体を添加することで、 R_s は $10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ から 10^9 ohm sq^{-1} へと変化し、 R_v は 10^9 ohm cm から 10^7 ohm cm へと変化した。イオン液体添加によって R_s が R_v と比較して著しく小さい値を示す場合、添加したイオン液体のほとんどがフィルム表面へブリードアウトしていることが想定される。しかし、 R_s が R_v より大きい値を示したため、イオン液体は表面のみならずフィルム内部に分散していると考えられる。また、 R_s 及び R_v 共にブランクの PU フィルムと比較しておよそ 100 分の 1 に低下したことからも、添加したイオン液体がフィルムへ均一に分散していることが分かる。

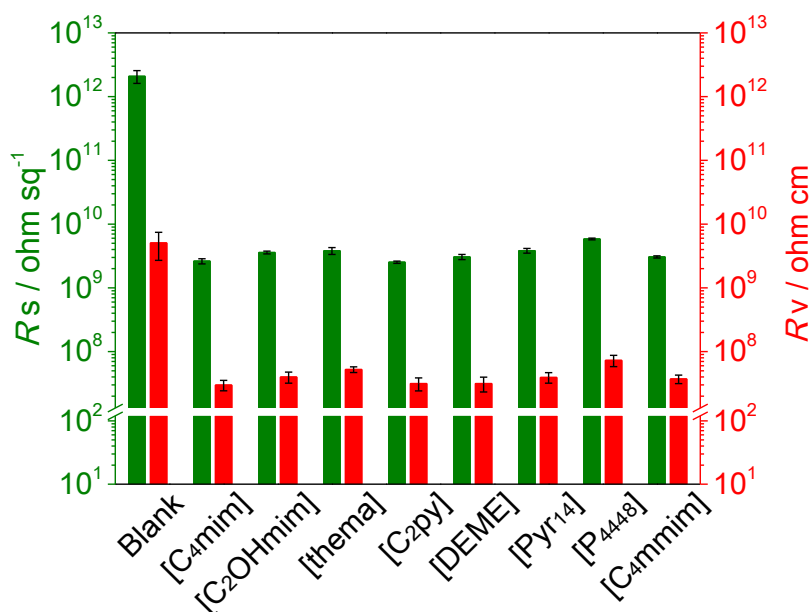


Figure 2-7. Comparison of R_s (green) and R_v (red) of the PU films containing 1000 ppm of $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts.

次に、PU フィルムにイオン液体を添加した時の R_s について、フィルム表面をメタノールで洗浄した前後の変化を調査した。本検討で使用した $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩はメタノールへ溶解することから、PU フィルムの洗浄にメタノールを使用した。Figure 2-8 には、各種 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を 1000 ppm 含む PU フィルムの R_s 及びメタノールで 3 秒間洗浄し十分に乾燥させた後の R_s をまとめた。いずれのフィルムも表面洗浄前に帯電防止能が発現する $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下の R_s を示し、メタノール洗浄後も

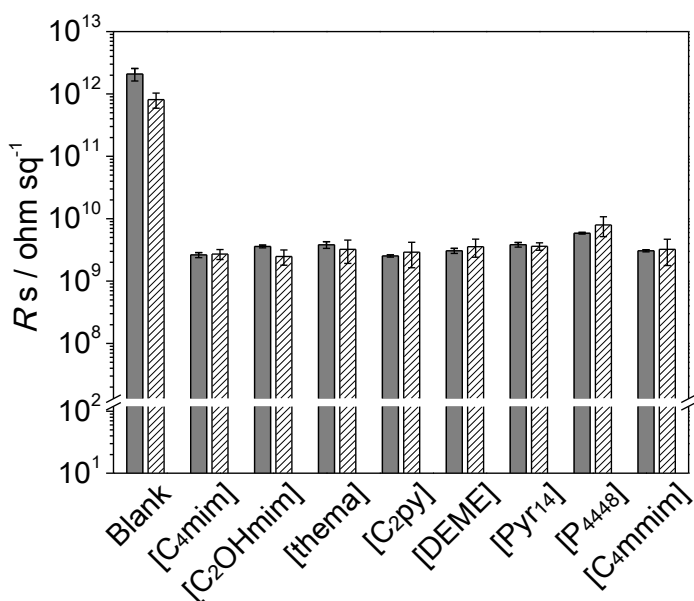


Figure 2-8. Changes of the R_s of the PU films containing 1000 ppm of [Tf₂N] salts before (filled) and after (slashed) 3sec methanol washing.

R_s に変化がほとんど見られず帯電防止能を発現する 10^{10} ohm sq⁻¹ 以下の R_s が維持されていた。いずれの系においても、洗浄前後で R_s に大きな変化はなかったことから、イオン液体はPU表面にブリードアウトしていないと判断できる。イオン液体が高分子マトリクス中に分散するにはイオン液体とマトリクスの相溶性が関係していると考えられるが、10 wt%のPUを溶解できず、PUフィルムからもブリードアウトすることが想定された[P⁴⁴⁴⁸][Tf₂N]や[C₄mmim][Tf₂N]でもメタノールによる表面洗浄後に R_s を保っていることが確認された。これらの結果から、1000 ppm程度の添加量であればイオン液体はブリードアウトせず、PUフィルム中でイオンに解離した状態で分散できるものと考えられる。これは、イオン液体が高分子マトリクス中で分散状態を保ちながら帯電防止能を維持できる可能性があることを示唆している。

2.6 まとめ

カチオン種が異なる8種の[Tf₂N]塩を1000 ppm添加したPUフィルムの R_s を評価した。すべての系でイオン液体の添加によって、 R_s だけでなく R_v も低下した。帯電防止能はメタノール洗浄後も保たれていた。また、[C₄mim][Tf₂N]の添加量と R_s の相関を検討した。[C₄mim][Tf₂N]を10 ppm添加するだけでPUの R_s を 2.1×10^{12} ohm sq⁻¹ から 9.4×10^{10} ohm sq⁻¹ へ低下させることができた。PUの R_s の対数は添加する[C₄mim][Tf₂N]量の対数に依存して直線的に低下し、5 wt%の添加では 10^8 ohm sq⁻¹ 以下に達した。添加したイオン液体のほとんどがイオン伝導に寄与できる状態でPUに分散していることが示唆された。また、イオン種の影響を検討したところ、カチオン種による R_s の変化の違いには大きな差が見られなかったが、アニオン種では構造が R_s の変化に大きく影響していたことから、アニオンが移動種として電荷移動を担っていることが示された。また、Br塩と[Tf₂N]塩の R_s の変化から T_g が低く、解離性の高いイオン液体が帯電防止能の付与に

有効であることが示された。イオン液体はPUのSS内のポリエーテルドメインに分散可能であり、PUの構造に適合してイオン伝導に基づく帯電防止能を発現していることが分かった。以上の結果より、PUの帯電防止剤としてイオン液体が有効であることが認められた。

2.7 参考文献

- [1] (a) V. V. Gite, P. P. Mahulikar, D. G. Hundiwale, *Prog. Org. Coat.* **2010**, *68*, 307-312; (b) S. V. Levchik, E. D. Weil, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1585-1610; (c) R. Deng, P. Davies, A. K. Bajaj, *J. Sound Vib.* **2003**, *262*, 391-417; (d) M. Modesti, F. Simioni, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 2173-2178; (e) M. F. Sonnenschein, B. L. Wendt, *Polymer* **2013**, *54*, 2511-2520; (f) M. M. Hirschler, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 521-529.
- [2] (a) P. V. Wright, *Brit. Polym. J.* **1975**, *7*, 319-327; (b) P. G. Bruce, C. A. Vincent, *New Polym. Mat.* **1990**, *2*, 19-25.
- [3] A. Tsurumaki, J. Kagimoto, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1223-1228.
- [4] (a) L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790-2794; (b) Y. Wu, T. Sasaki, K. Kazushi, T. Seo, K. Sakurai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7530-7536; (c) M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 433-435; (d) M. Abe, Y. Fukaya, H. Ohno, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1274-1280.
- [5] S. K. Chaurasia, R. K. Singh, S. Chandra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 291-300.
- [6] K. Kodama, R. Tsuda, K. Niitsuma, T. Tamura, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, *Polym. J.* **2011**, *43*, 242-248.
- [7] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474-16481.
- [8] H. Namikawa, K. Kumata, *J. Ceram. Assoc. Japan* **1968**, *76*, 64-71.
- [9] S. Yamazaki, T. Ito, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta* **2012**, *86*, 294-297.
- [10] R. Kumar, S. S. Sekhon, *Ionics* **2013**, *19*, 1627-1635.
- [11] C. Ye, J. M. Shreeve, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1456-1461.
- [12] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, Y. S. Vygodskii, *J. Chem. Thermodyn.* **2007**, *39*, 158-166.
- [13] A. Zheng, X. Xu, H. Xiao, N. Li, Y. Guan, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 8861-8866.

第3章

極性の異なる高分子材料への帯電防止
に及ぼすイオン液体の添加効果

3.1 序論

高分子材料は非常に種類が多く、形状、物性、機能も多種多様である。たとえば、自動車産業では軽量化をテーマに金属材料の代替として高分子材料を採用する場面が増えており、内装部材、外装部材、電装部品等、幅広い用途に応じてさまざまな高分子材料が使用されている。高分子材料の主な特性について、代替対象となる金属材料と比較する形で以下に示した[1]。

・長所

軽量性	比重が 0.9~2.3 である
成形加工性	大量生産が容易である
耐薬品性	錆びにくく、水、各種薬品に耐える
耐摩擦磨耗性	ある種のものは無潤滑状態である 金属や他のプラスチックとの間の摺動が可能である
着色性	一部のものを除き、着色が容易で、美しく着色した製品が得られる
複合化	ガラス繊維、炭素繊維、無機充填剤等との複合化が容易である 複合化により大幅に物性を改良できる
その他	振動、音の吸収性、透明性又は半透明性 省資源・省エネルギー型の材料を設計できる

・長所/短所

柔軟性	金属より弾性が大きい材料が得られる
絶縁性	電気、熱の絶縁体である

・短所

低耐熱性	低融点である、したがって耐熱性も低くなる
低機械的強度	引張強さが鉄鋼の 1/10 程度で、剛性も低くなる
低寸法安定性	熱膨張大、一部は吸水で寸法が変化する
低疲労耐久性	長期・繰り返し荷重によるクリープ、疲労の危険性がある
低耐光性	屋外における紫外線の暴露により劣化する

それぞれの用途にそれぞれの高分子材料がもつ特有の物性や機能が活用されているので、すべての高分子材料をひとくくりに“高分子材料”としてその特性や物性を集約することは難しい。電気絶縁性であることはほとんどの高分子材料に共通の特性である。これは長所でもあり短所でもあり、高分子材料の絶縁性を制御することは電子部品の製造工程やパッキングへ高分子材料を展開するにあたり重要な要件である。短所となりうるのは絶縁体であるがゆえに静電気による障害を受けやすくなることであり、高分子材料の活用には用途によって帯電防止が不可欠である。

本章では汎用的に用いられるポリウレタン以外的高分子マトリクスにおいてもイオン液体が帯電防止剤となりうるか、その可能性を探索する。

3.2 高分子材料の種類と帯電防止の必要性

Table 3-1 には汎用的に用いられている高分子材料の電気化学的性質について示した。ほとんどの高分子材料は 10^{12} ohm cm を超える体積抵抗率(R_v)を示しており、電氣的に絶縁体で静電気を帯びやすい物質であることが分かる。したがって絶縁材料としては優れた特性を有するが、一方で静電気障害の影響があることを配慮しなければならず、障害を防ぐためには帯電防止能を付与する必要がある。

Table 3-1. Electrochemical properties of versatile plastics [2].

Matrices	Abbreviations	R_v / ohm cm	Dielectric strength / kV mm ⁻¹	Dielectric constant
Polyethylene	PE (LDPE)	$> 10^{16}$	18 - 28	2.2 - 2.4
	PE (HDPE)	$> 10^{16}$	18 - 20	2.3 - 2.4
Polypropylene	PP	$> 10^{16}$	20 - 26	2.2 - 2.3
Polystyrene	PS	$> 10^{16}$	20 - 28	2.3 - 2.7
Acrylonitrile-Butadiene-Styrene resin	ABS	$> 10^{16}$	12 - 16	2.4 - 4.8
Poly(vinyl chloride)	PVC (rigid)	$> 10^{16}$	17 - 50	2.3 - 3.3
	PVC (flexible)	$10^{11} - 10^{14}$	10 - 30	4.0 - 8.0
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	$> 10^{14}$	18 - 22	3.0 - 3.5
Polycarbonate	PC	2.1×10^{16}	15.7	3.0
Poly(ethylene terephthalate)	PET	$> 10^{19}$	18.0	—
Polytetrafluoroethylene	PTFE	$> 10^{18}$	18.9	2.0
Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)	ETFE	$> 10^{18}$	16.0	2.6
Poly(vinylene fluoride)	PVF	2.0×10^{14}	10.2	8.0
Phenol resin	PF	$10^{12} - 10^{16}$	10 - 20	4.5 - 7.0
Epoxy resin	EP	$10^{13} - 10^{16}$	16 - 22	3.5 - 5.0

3.3 ポリエチレン

3.3.1 実験方法

【ポリエチレン(PE)フィルムの作成】

PE フィルムは原料に LDPE G201 ペレット(住友化学株式会社)を用い、株式会社住化分析センターまたは名古屋市工業研究所にて混練及びプレス成形を行った。イオン液体は 2.2.3 項と同様の方法で研究室にて合成した 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₄mim][Tf₂N])及び 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium [Tf₂N] ([C₄mmim][Tf₂N])を使用した。G201 ペレット 40.0 g にイオン液体を所定量加えて、混練・押出成形評価試験装置 20C200 型 (株式会社東洋精機製作所)により混練温度 125 °C、回転数 60 rpm の条件で 10 分間溶融混練し、混練樹脂を

作製した。イオン液体の添加量は、混練樹脂中において G201 ベースに対するイオン液体の濃度が 100, 500, 及び 1000 ppm の 3 水準になるよう調整した。得られた混練樹脂を NF-37 型単動圧縮成形機(株式会社神藤金属工業所)によって加熱加圧成形し、3 水準のイオン液体濃度ごとに 100 mm × 100 mm × 0.1 mm のイオン液体-PE フィルムを 2 枚ずつ作製した。加熱加圧の条件は、いずれも予熱は 150 °C で 5 分間、加圧は 150 °C ・ 5 MPa で 5 分間、冷却加圧は 30 °C ・ 5MPa で 5 分間とした。また、G201 ペレットのみからなる PE シート(blank)も同様の方法で作製した。

【表面抵抗率(R_s)の測定】

測定装置は抵抗率計(高抵抗) ハイレスタ UP MCP-HT450 型(三菱化学アナリティック株式会社)を用い、プローブは J ボックス U タイプ MCP-JB03 を使用した。 R_s の測定は 2 重リング法で行い (Figure 3-1)、サンプル表面に 2 重リング(内側：マイナス電極、外側：プラス電極)のプローブを当て、プラス電極とマイナス電極の間に 1000 V の電圧を印加してサンプルの表面を流れる電流を測定した。Equation 3-1 (in Figure 3-1)を用いて R_s を求めた。 RCF は J ボックス U タイプ使用時の補正係数 RCF 値である 18.85 を用いた。

$$R_s = \frac{V}{I_s} \times RCF \cdots \text{Equation 3-1}$$

V : Applied voltage (1000 V)
 I_s : Measured current
 RCF : Resistivity Correction Factor (18.85)

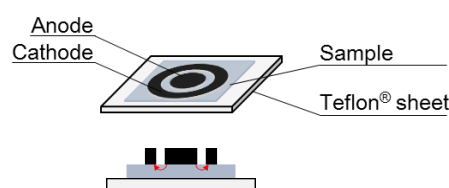


Figure 3-1. Cell with two ring electrodes for R_s measurement.

【体積抵抗率(R_v)の測定】

測定装置及びプローブは R_s 測定と同じものを使用した。 R_v の測定も 2 重リング法で行い (Figure 3-2)、サンプル表面に 2 重リング(内側：マイナス電極、外側：ガード電極)のプローブを当て、サンプルの下にプラス電極(金属板)を置いた。プラス電極とマイナス電極の間に 1000 V の電圧を印加し、サンプルの厚み方向に流れる電流を測定した。Equation 3-2 (in Figure 3-2)を用いて R_v を求めた。 $RCFV$ は J ボックス U タイプ使用時の補正係数 $RCFV$ 値である 19.63 を用いた。

$$R_v = \frac{V}{I_v} \times \frac{1}{d} \times RCFV \cdots \text{Equation 3-2}$$

V : Applied voltage (1000 V)
 I_v : Measured current
 d : Thickness of sample (0.1 ± 0.05 mm)
 $RCFV$: Resistivity Correction Factor for R_v (19.63)

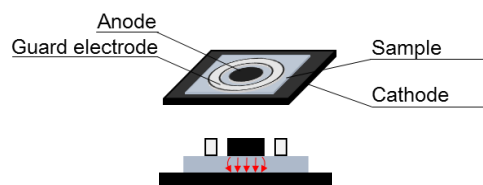


Figure 3-2. Cell with two ring electrodes for R_v measurement.

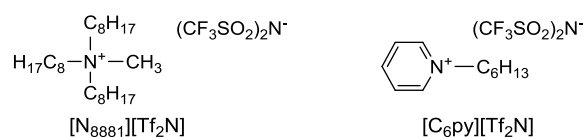
3.3.2 親和性とイオン液体の添加効果

作製した PE シートの R_s 及び R_v を Table 3-2 に示した。イオン液体-PE フィルムの場合、 R_s はイオン液体を添加しても測定上限を超えたままで低下が見られず、 R_v はわずかに低下が見られただけで帯電防止能が発現するレベルに達していないことが分かった。

Table 3-2. The R_s and R_v of the PE films containing [C₄mim][Tf₂N] and [C₄mmim][Tf₂N].

Sample	Concentration / ppm	Thickness / μm	R_s / ohm sq ⁻¹	R_v / ohm cm
Blank	-	125	$> 9.4 \times 10^{14}$	7.9×10^{16}
[C ₄ mim][Tf ₂ N]-PE	100	138	$> 9.4 \times 10^{14}$	1.6×10^{16}
	500	128	$> 9.4 \times 10^{14}$	2.3×10^{16}
	1000	127	$> 9.4 \times 10^{14}$	2.3×10^{16}
	1000	127	$> 9.4 \times 10^{14}$	2.3×10^{16}
[C ₄ mmim][Tf ₂ N]-PE	100	111	$> 9.4 \times 10^{14}$	2.3×10^{16}
	500	127	$> 9.4 \times 10^{14}$	2.3×10^{16}
	1000	131	$> 9.4 \times 10^{14}$	1.9×10^{16}

別途、PE マトリクスとしてメタロセン-LL タイプ FV101(住友化学株式会社)及び LDPE CB0001(住友化学株式会社)を用いたイオン液体-PE シートを住友化学株式会社石油化学品研究所に依頼して作製した。イオン液体は *N,N,N*-trioctyl-*N*-methylammonium [Tf₂N] ([N₈₈₈₁][Tf₂N])及び 1-hexylpyridinium [Tf₂N] ([C₆py][Tf₂N])を用い(Scheme 3-1)、混練温度 170 °C、回転数 60 rpm の条件で 10 分間熔融混練してイオン液体を 1 wt% 添加した PE フィルムを得た。得られた混練樹脂を G201 系 PE フィルムと同様の条件で加熱加圧成形して 100 mm × 100 mm × 0.1 mm のフィルムを作製し、 R_s 及び R_v を測定した(Table 3-3)。 R_s に着目すると、FV101 系 PE フィルムでは[C₆py][Tf₂N] を 1 wt%、CB0001 系 PE フィルムでは[N₈₈₈₁][Tf₂N] を 1 wt% 添加することで、 R_s が 10¹² ohm sq⁻¹ まで低下することが明らかになった。



Scheme 3-1. Structure of [N₈₈₈₁][Tf₂N] and [C₆py][Tf₂N].

Table 3-3. The R_s and R_v of the PE film containing 1 wt% of [N₈₈₈₁][Tf₂N] and [C₆py][Tf₂N].

Matrices	Ionic liquids	R_s / ohm sq ⁻¹	R_v / ohm cm
FV101	Blank	6.2×10^{17}	3.4×10^{16}
	[N ₈₈₈₁][Tf ₂ N]	3.2×10^{14}	1.1×10^{17}
	[C ₆ py][Tf ₂ N]	3.6×10^{12}	7.0×10^{16}
CB0001	Blank	7.8×10^{16}	2.7×10^{16}
	[N ₈₈₈₁][Tf ₂ N]	2.3×10^{12}	2.3×10^{16}
	[C ₆ py][Tf ₂ N]	1.8×10^{17}	6.7×10^{16}

また、Figure 3-3 には[N₈₈₈₁][Tf₂N]-PE フィルム破断面の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示した。サンプルを RuO₄ で染色したのちに撮影しており、着色している部分が PE マトリクスで、白の斑点がイオン液体の存在していた形跡と考えられる。PE 内部ではイオン液体が相溶せず、約 2~3 μm のサイズで凝集体を形成していたことが推定できる。イオン液体は凝集した状態を保ちながら PE 中にとどまる可能性もあるが、Table 3-3 の *R_s* や *R_v* の値がほとんど変化しなかったことや PE に対するイオン液体の親和性が非常に悪いことを考慮すると、混練もしくは加熱加圧成形の段階でブリードアウトしているか、凝集して凝集体ごと PE マトリクスから外部に放出されている可能性が高いと考えられる。これらの結果から、PE に対してはイオン液体が混練型の帯電防止剤として機能を維持できないことが認められた。

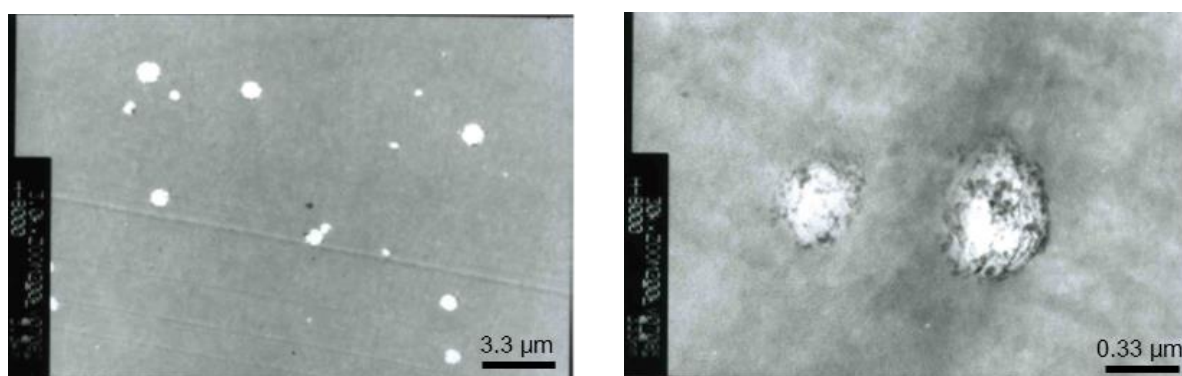


Figure 3-3. TEM images of the [N₈₈₈₁][Tf₂N]-PE films stained with RuO₄, (a) $\times 3,000$ and (b) $\times 30,000$.

3.4 ポリスチレン

【ポリスチレン(PS)フィルムの作製】

キャスト法によって PS フィルムを作製した。ジクロロメタン 10.0 g に対し PS ビーズ(Mw: 310,000、和光純薬工業株式会社)を 1.0 g 添加し、室温で 1 時間攪拌し、均一溶液を得た。PS 溶液に対し、ジクロロメタンで 20 倍希釈したイオン液体を所定量添加し、さらに室温で 10 分攪拌した。この PS 溶液を直径 9.5 cm のペトリ皿に展開し、40 °C に過熱することで溶媒を取り除き、イオン液体-PS フィルムを得た。イオン液体は、2.2.3 項と同様の方法で作製した 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium [Tf₂N] ([C₂OHmim][Tf₂N]), N,N,N-trimethyl-N-propylammonium [Tf₂N] ([N₁₁₁₃][Tf₂N]), 及び 1-ethyl-pyridinium [Tf₂N] ([C₂py][Tf₂N])を使用した。添加量は 1 wt%とした。

【*R_s* 及び *R_v* の評価】

各種抵抗率は、2.4.1 項で示した方法で評価した。イオン液体-PS フィルムは評価前に 5 mm 四方に切り抜き、真空下・60 °C で 3 時間以上乾燥させた。

【結果と考察】

Figure 3-4 には各種イオン液体添加による R_s 及び R_v の変化と、メタノールをしみ込ませた綿棒でフィルム表面を払拭後の R_s の変化を示した。[C₂OHmim][Tf₂N]を1 wt%添加することによって R_s は 10^9 ohm sq⁻¹に低下しており帯電防止能が発現するレベルまで達している。他のイオン液体に関してもブランクに対して R_s が大きく低下しており 10^{10} ohm sq⁻¹以下に達している。ただし、 R_s と R_v を比較すると R_s の方が低い値を示していることから、イオン液体が PS 内部に分散せずフィルム表面に存在することによって帯電防止能は一時的に発現しているものと推測できる。そこで表面を払拭した前後の R_s の変化を見てみると、洗浄後に R_s が大きく上昇することがわかった。これらの結果から、PS に対するイオン液体の添加効果として R_s は低下するが効果の持続性に欠けることが示された。これはイオン液体が界面活性剤のように表面にブリードアウトして作用することによって帯電防止能を生じているためと考えられる。

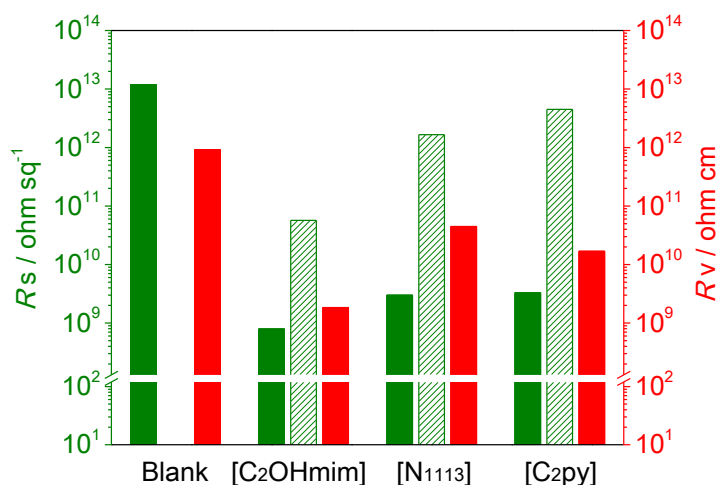


Figure 3-4. The R_s (filled green) and R_v (filled red), and R_s after sweeping (slashed green) of the PS films containing 1 wt% of [Tf₂N] salts coupled with [C₂OHmim], [N₁₁₁₃], and [C₂py].

3.5 ポリメタクリル酸メチル

【ポリメタクリル酸メチル(PMMA)フィルムの作製】

キャスト法によってPMMA フィルムを作製した。アセトン 10.0 g に対し PMMA (Mw: 120,000、シグマアルドリッチ ジャパン合同会社)を 1.0 g 添加し、50 °C で 1 時間攪拌し、均一溶液を得た。PMMA 溶液に対し、アセトンで 20 倍希釈したイオン液体を所定量添加し、さらに 50 °C で 10 分攪拌した。この PMMA 溶液を直径 9.5 cm のペトリ皿に展開し、50 °C に過熱することで溶媒を取り除き、イオン液体-PMMA フィルムを得た。また、ポリメタクリル酸ブチル(PBMA)フィルムも同様の方法で準備した。イオン液体は、2.2.3 項と同様の方法で作製した、1-ethyl-3-methyl-imidazolium [Tf₂N] ([C₂mim][Tf₂N])を使用した。添加量は、1, 2, 5, 及び 7 wt% の 4 水準設定した。

【 R_s 及び R_v の評価】

各種抵抗率は、2.4.1 項で示した方法で評価した。イオン液体-PMMA フィルムは評価前に 5 mm 四方に切り抜き、真空下・60 °C で 3 時間以上乾燥させた。

【ガラス転移温度(T_g)の評価】

イオン液体を添加していない PMMA, PMBA, 及び[C₂mim][Tf₂N]を 5 wt% 添加したこれらのフィルムに関して、示唆走査熱量(DSC)測定 DSC 6220 (株式会社日立ハイテクサイエンス)を用いて T_g を評価した。初めに 10 °C min⁻¹ で 150 °C まで昇温し、5 °C min⁻¹ で-150 °C まで降温した。再び 5 °C min⁻¹ で 150 °C まで昇温した際の heat flow のベースラインシフトの外挿の開始値を T_g とした。

【結果と考察】

Table 3-4 には[C₂mim][Tf₂N]-PMMA フィルムの R_s をまとめた。これまでに、[Tf₂N]アニオンを有するイオン液体が PMMA との親和性が高いことが報告されている[3]。本検討で作製したフィルムに関しても、イオン液体が PMMA マトリクス中へ分散していることが期待できるが、 R_s の値にイオン液体の添加効果は室温では確認できなかった。PU を用いた系では、イオン液体の帯電防止能はイオン伝導性に由来すると考えられる。PMMA を用いた系では、PMMA の T_g が高いために帯電防止能を得ることができなかったと考えた。そこで、 T_g の低いメタクリル系ポリマー

Table 3-4. The R_s of the PMMA films containing [C₂mim][Tf₂N].

	Concentration of [C ₂ mim][Tf ₂ N] / wt%				
	0	1	2	5	7
R_s / ohm sq ⁻¹	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³	>10 ¹³

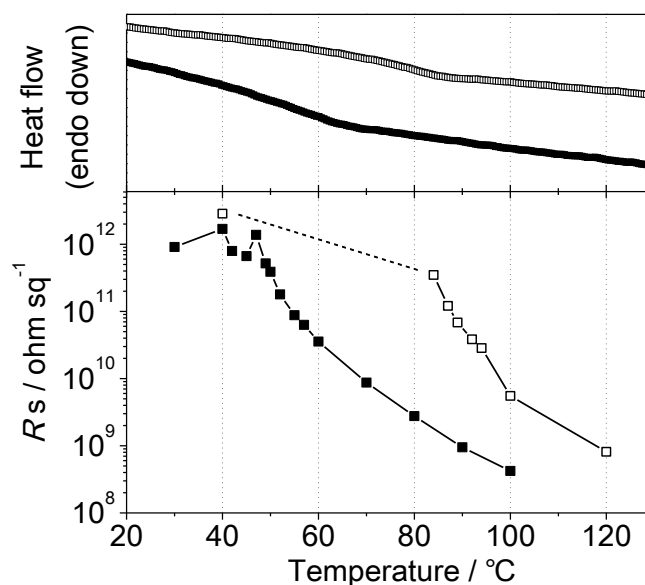


Figure 3-5. Effect of T_g on the R_s of the PMMA (open) and the PMBA (filled) films containing 5 wt% of [C₂mim][Tf₂N].

として使用されている PBMA を用いて、ポリマーの T_g がイオン液体の帯電防止能に与える影響を議論した。イオン液体を混練する前の T_g は PMMA では約 103 °C であり、PBMA では約 62 °C であった。PBMA をマトリクスにして [C₂mim][Tf₂N] の帯電防止能を評価したところ、PMMA と同様に室温では帯電防止能が確認されなかった。しかしながら、測定温度を上昇させた場合に、40 ~ 60 °C にかけて R_s が大きく低下した (Figure 3-5)。また、PMMA を用いた系に関しても測定温度を変化させて同様の評価を行ったところ、80 ~ 100 °C にかけて R_s が大きく低下することが明らかとなった。 R_s が低下し始める温度は、[C₂mim][Tf₂N] を添加した PMMA 及び PBMA の T_g ([C₂mim][Tf₂N]-PMMA: 66 °C、[C₂mim][Tf₂N]-PBMA: 43 °C) に近い値であった。このように、 T_g の低い高分子材料では R_s が低下しやすい傾向が見られ、帯電防止能の発現にはマトリクス高分子の T_g が影響を与えることが示された。

3.6 フッ素系樹脂

フッ素系樹脂は耐薬品性・耐熱性に優れ、摩擦係数が少ない特性を持っているためエンジニアプラスチックとして様々な用途で使用されている。しかし一方で、高い電気絶縁性をもち帯電しやすい材料としても知られている。本研究ではポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVdF-HFP) を選択してイオン液体添加による帯電防止能の効果を評価した。

【PVdF-HFP フィルムの作製】

キャスト法によって PVdF-HFP フィルムを作製した。アセトン 15.0 g に対し PVdF-HFP (Mw:400,000、シグマアルドリッチ ジャパン合同会社) を 1.5 g 添加し、50 °C で 1 時間攪拌し、均一溶液を得た。PVdF-HFP に対し、所定量のイオン液体を添加し、さらに 50 °C で 10 分攪拌した。この PVdF-HFP 溶液を直径 9.5 cm のペトリ皿に展開し、50 °C に過熱することで溶媒を取り除き、イオン液体-PVdF-HFP フィルムを得た。イオン液体は、2.2.3 項と同様の方法で作製した [C₂mim][Tf₂N]、[C₂OHmim][Tf₂N]、*N,N,N*-trihexyl-*N*-tetradecylphosphonium [Tf₂N] ([P_{666,14}][Tf₂N])、[C₄mim]PF₆、[C₄mim] tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([C₄mim][FAP])、[C₄mim](CH₃O)(H)PO₂、及び [P_{666,14}]CF₃SO₃ を使用した。添加量は、1, 2, 及び 5 wt% の 3 水準設定した。

【 R_s 及び R_v の評価】

各種抵抗率は、2.4.1 項で示した方法で評価した。イオン液体-PVdF-HFP フィルムは評価前に 5 mm 四方に切り抜き、真空下・60 °C で 3 時間以上乾燥させた。

【結果と考察】

Figure 3-6 にはイオン液体の添加量と R_s の相関を示した。[C₂mim][Tf₂N] を 1 wt% 添加することで R_s は 10¹² ohm sq⁻¹ に低下しており、5 wt% の添加で 10¹⁰ ohm sq⁻¹ に達した。また [C₄mim](CH₃O)(H)PO₂ を用いた場合は 5 wt% の添加で 10⁹ ohm sq⁻¹ に達した。また、Figure 3-7 に

示したように PVdF-HFP フィルムの R_v は R_s よりも低い値を示しており、フィルム中にもイオン液体が分散して帯電防止能を発現していることが示された。いずれも、添加量を多く要してはいるが R_s と R_v の双方に低下が見られたことから、PVdF-HFP に対してイオン液体添加により帯電防止能を付与できることが示された。PVdF-HFP の構造を見ると骨格中に CF_2 鎖があり、カチオンとの相互作用によってイオン液体が分散したのではないかと考えられる。Xing らによるとポリフッ化ビニリデン(PVdF)を選択した場合、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ を混合したところ 2 wt%の添加で $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ まで R_s が低下することが報告されている[4]。この場合も $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ が CF_2 鎖との相互作用によって PVdF と相溶性を示し、PVdF 中に共晶の形成を促していることが確認されている。以上の結果から PVdF- HFP に対してはイオン液体が相溶して帯電防止能を示すことが分かった。PVdF-HFP の場合はイオン液体がブリードアウトせず、 R_s の値が維持されていることが示された。

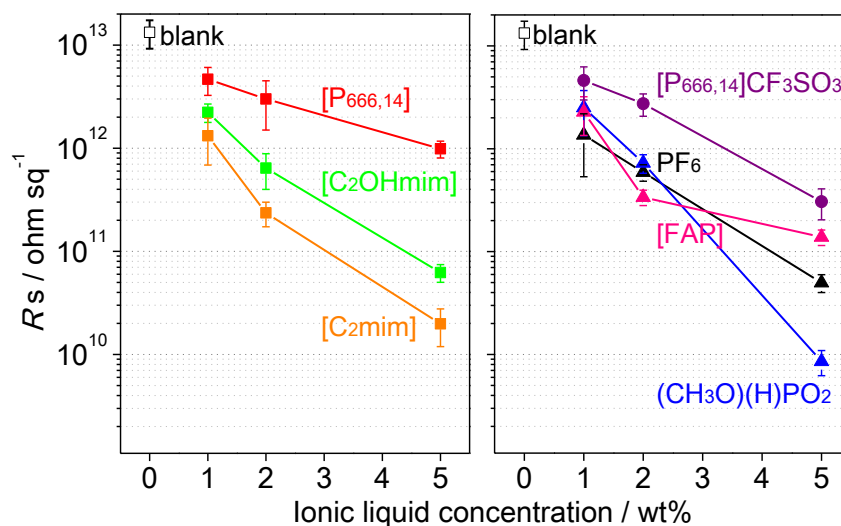


Figure 3-6. Effect of ion species on the R_s of the PVdF-HFP films containing $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts (left), and $[\text{C}_4\text{mim}]$ salts and $[\text{P}_{666,14}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (right).

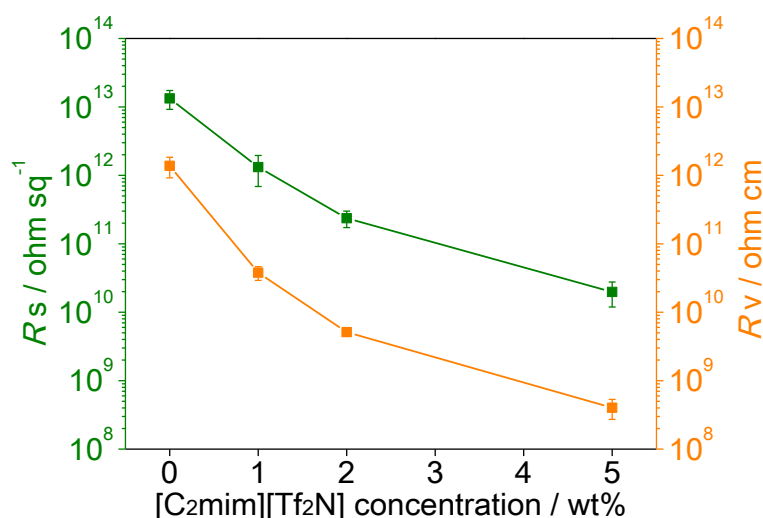


Figure 3-7. The R_s (green) and R_v (orange) of the PVdF-HFP films containing $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

3.7 帯電防止能に及ぼすポリマー構造とイオン液体構造の関係

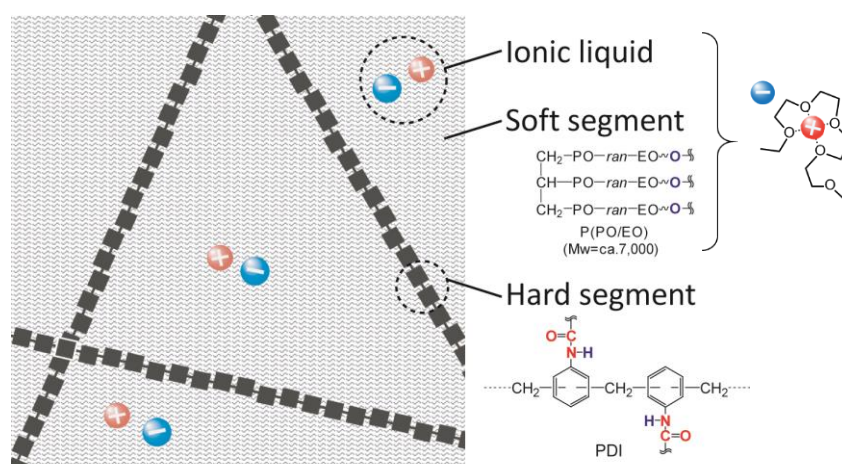
第2章で評価したポリエーテル型ポリウレタン(PU)と、第3章で評価したPU以外の極性の異なる汎用高分子フィルム(PE, PS, PMMA, 及び PVdF-HFP)の帯電防止能を比較すると、PUの R_s の低下が他の高分子材料に比べて顕著であった。PU以外の高分子材料においては、PE及びPMMAはイオン液体1000 ppm添加時の R_s がいずれも添加前と比較してほとんど変化が見られず(PE: $> 9.4 \times 10^{14} \text{ ohm sq}^{-1}$, PMMA: $> 10^{13} \text{ ohm sq}^{-1}$)、帯電防止能が発現しなかった。一方、PSやPVdF-HFPにおいては添加後に R_s の低下が見られた。PSの場合は界面活性剤のようにフィルム表面にブリードアウトしたイオン液体が作用して R_s が低下したが、表面払拭後は効果が持続しなかった。PVdF-HFPは帯電防止レベルまで R_s が低下するのに添加量を多く要したが $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ オーダーの値を得ることができた。評価した高分子材料の中では、PE、PMMAはイオン液体添加による R_s の低下が見られなかったが、PS、PVdF-HFP、及びPUではイオン液体添加により R_s の低下が見られた。高分子材料の種類によってイオン液体の必要量や R_s や R_v の変化に大きな差異があることから、 R_s の低下にはイオン液体の構造だけでなくポリマーの構造が関係していると推測でき、帯電防止能の発現機構も異なることが分かった。PUとPVdF-HFPでは R_s と共に R_v の低下が見られ、高分子マトリクス中へのイオン液体の分散による添加効果が確認された。特に、PUの場合は少量で R_s が大きく低下している。PUの帯電防止能の発現には他の高分子マトリクスにない構造であるPU中のポリエーテルドメインが関係していると考えられ、ドメインへのイオン液体の分散によるイオン伝導が関与していることが強く示唆された。

本研究室では今までにイオン伝導材料としてのポリエーテル-塩コンポジットにおいてイオン液体を活用できることを報告している。無機塩とポリエーテル鎖の場合はエーテル酸素とカチオン間の相互作用によって塩が解離することでイオン伝導が生じるが[5]、イオン液体をポリエーテル鎖に作用させた場合は自由度が高いイオンが多数存在した状態になりイオン伝導が起こりやすくなることを報告している[6]。したがって、ポリエーテルポリオールとイソシアネートから形成されるPUの場合、ポリエーテル鎖にイオン液体が分散することによってイオン伝導が生じやすくなるため、帯電防止能が向上していると考えられる。同様にPVdF-HFPのように CF_2 鎖を有する構造もイオン液体の分散に適しており、イオン伝導が生じやすいと考えられる。

本研究ではイオン液体をわずか10 ppm添加したPUフィルムにおいても帯電防止能を発現できる $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ レベルへの R_s の低下が確認された。非常に少量で帯電防止能が発現していることから、このイオン液体-PUフィルムはこれまでに報告されているカーボンブラックや界面活性剤とは異なるメカニズムで帯電防止能を発現していると考えられる。カーボンブラックや界面活性剤系のメカニズムについては第1章でまとめた。それぞれに詳細な帯電防止機構は異なるが、これらの帯電防止能の発現の本質は連続した伝導相の形成であった。連続した伝導相の形成はパーコレーション理論を用いて議論されている。なお、帯電防止剤の添加量を増加させたとき、連続した伝導相が形成され急激に R_s が低下するときの添加量はパーコレーション閾値と定義されている。一般に、無機フィラーが伝導パスを形成する場合のパーコレーション閾値は $\sim 15 \text{ vol}\%$ と

定義されている[7]。パーコレーション閾値はマトリクスとなる高分子や添加剤の形状、物性、分散状態などに大きく影響を受ける[8]。例えば、ポリウレタン中でグラフェンのパーコレーション閾値は 15 wt% であるが、アスペクト比が大きいグラファイトを使用すると 12 wt% に低下できることが報告されている[9]。さらにアスペクト比が大きいカーボンナノチューブを選択することで、パーコレーション閾値が 0.13 wt% まで低下する報告もある[10]。しかしながら、本系ではイオン液体をわずか 10 ppm 添加した場合でもブランクの PU の 10 分の 1 程度の R_s を得ており、この現象はパーコレーション理論では議論できないものと考えられる。

そこで我々は、イオン液体-PU フィルムの帯電防止機構として Scheme 3-2 を提案する。PU の構造上の特徴を考えると本研究で使用した PU フィルムはポリエーテルドメインが 90 vol% 以上を占める。また、イオン液体と PU の溶解試験の結果から、イオン液体への溶解は PU のポリエーテルドメインとイオン液体のカチオンとの相互作用が重要であることが分かった。これらの結果から、PU フィルムにイオン液体を添加した場合はポリエーテルドメインにイオン液体が分散し、アモルファスなソフトセグメント中をイオンが伝導することで R_s の低下を実現していると考えられる。



Scheme 3-2. Schematic illustration of the ionic liquid-doped PU films.

3.8 まとめ

極性の異なる汎用高分子材料へのイオン液体添加による帯電防止能への効果を見ると、PE 及び PMMA ではほとんど R_s が変化せず効果が見られなかった。一方、PS と PVdF-HFP では R_s の低下が見られイオン液体添加による効果が認められた。このうち PS の場合は界面活性剤と同じように表面にブリードアウトしたイオン液体の作用により効果が発現していると考えられる。PVdF-HFP の場合は、5 wt% の添加によって R_s が $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ に低下し、 R_v も低下していることからマトリクス中にイオン液体が分散していることが分かった。ポリマー構造とイオン液体構造の関係を見

ると、帯電防止能の発現はイオン液体の構成イオン種だけでなくポリマー構造に大きく依存していることが示された。高分子材料にイオン液体との適度な相溶性がある場合はイオン液体がマトリクス中に分散して作用しやすく、相溶性がない高分子材料はイオン液体がブリードアウトしやすいため効果が得にくいことが分かった。高分子材料の種類としては T_g が低い高分子材料ほど R_s が低下しやすい傾向があり、 T_g が高く結晶性の高い高分子はイオン液体を分散できても R_s を低下させるのが困難であった。

本章で評価した高分子材料と前章で評価した PU を比較すると、イオン液体-PU フィルムの R_s は他の高分子材料に比べて非常に大きく低下していることが明らかになった。これは他の高分子材料にはない PU のポリエーテル構造が寄与しており、イオン液体がポリエーテル鎖に分散することで帯電防止能を発現していることが示唆された。すなわち PU はポリエーテルドメインにイオン液体が分散できるため、添加したイオン液体がマトリクス中に保持されやすく、他の高分子材料とは違う作用が働くことが明らかになった。他の高分子材料においてもポリマー構造に合ったイオン液体をデザインすることで、イオン液体をマトリクス中に分散することを図れば添加効果を大きく向上できる可能性がある。

3.9 参考文献

- [1] プラスチック材料活用事典編集委員会 著, *プラスチック材料活用事典*, 産業調査会事典出版センター, **2001**.
- [2] 大阪市立工業研究所プラスチック読本編集委員会・プラスチック技術協会 共編, *プラスチック読本 第19版*, プラスチックス・エージ, **2002**.
- [3] (a) M. A. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4976-4983; (b) S. Seki, M. A. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3886-3892.
- [4] C. Xing, M. Zhao, L. Zhao, J. You, X. Cao, Y. Li, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5726-5734.
- [5] (a) P. V. Wright, *Brit. Polym. J.* **1975**, *7*, 319-327; (b) P. G. Bruce, C. A. Vincent, *New Polym. Mat.* **1990**, *2*, 19-25.
- [6] A. Tsurumaki, J. Kagimoto, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1223-1228.
- [7] R. Zallen, H. Scher, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 4471-4479.
- [8] (a) J.-F. Zou, Z.-Z. Yu, Y.-X. Pan, X.-P. Fang, Y.-C. Ou, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 954-963; (b) X. Tongwen, Y. Weihua, H. Binglin, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 5343-5350.
- [9] D. Chen, J. Yang, G. Chen, *Composites: Part A* **2010**, *41*, 1636-1638.
- [10] R. Zhang, A. Dowden, H. Deng, M. Baxendale, T. Peijs, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1499-1504.

第4章

イオン液体微粒子添加による
ポリウレタンフィルムの帯電防止

4.1 序論

高分子材料の帯電防止における課題の一つは効果の安定性である。帯電防止剤として汎用されている界面活性剤はブリードアウトの影響、カーボンブラックや金属フィラーは表面の摩耗などの影響で帯電防止能に経時変化があることがしばしば問題となる。また、界面活性剤の場合は空気中の水分の存在も帯電防止能に影響する。求める帯電防止能や持続性を発現させるには、分散量だけでなく高分子材料中における帯電防止剤の分散状態を長期間に渡り制御することが重要である。例えば、界面活性剤を使用する際は、ブリードアウトの速度やタイムラグを考慮して、予めマトリクスと界面活性剤を混練させておくことが求められる。また、ブリードアウトした界面活性剤を長期間安定に保持するために、紫外光を照射し界面活性剤を高分子表面で重合する試みもある。

第2章及び第3章ではイオン液体が高分子材料の帯電防止剤として適用できることを示したが、高分子材料の結晶性や極性、イオン液体のカチオン・アニオン構造の違い、さらにこれらの組み合わせにより発現する帯電防止能が異なることも示した。これは、イオン液体の高分子材料との相溶性が分散状態に影響し、帯電防止能にも影響を与えるためである。イオン液体がマトリクス中で凝集したり、マトリクスからブリードアウトしたりすることで、分散状態を保てないときには効果は低下する。イオン液体を帯電防止剤として展開する場合においても、イオン液体の分散状態を制御することが効果の安定性を実現するために不可欠である。そこで本研究では、イオン液体が高分子材料中に分散した状態を保つ方法の一つとして、ポリエーテル型ポリウレタン(PU)フィルム中にイオン液体を「固定」することを試みた。本章では、イオン液体を微粒子状に重合することでイオン液体そのものを固定し、これをPUフィルム中に保持させることで、帯電防止能の安定性の改善を試みた。

4.2 イオン液体固定の意義

イオン液体を帯電防止剤として展開する場合、帯電防止能の発現にはこれまでの知見から以下の要素が重要であると考えられる。

(1) イオン伝導性

高分子材料内部で効果的に帯電防止能を発現させるためには、イオン伝導もしくは電子伝導によって電荷の漏えいがスムーズになるような環境を作る必要がある。したがって、添加するイオン液体のイオン伝導性が高いほど帯電防止能を発現しやすい。電解質溶液系では、イオン密度が高い方が高イオン伝導性を得られる。しかし、イオン液体の場合はカチオンとアニオン間のクーロン力を考慮する必要がある。移動種となるカチオンやアニオン構造を考えると、イオン径が大きいもの、非対称な形のものほどクーロン力が小さくなるためイオン伝導性は高くなると推定できる。イオンの密度とクーロン力のバランスがイオン伝導性に影響を与えるが、これらの因子を総合的に反映するのがイオン液体のガラス転移温度(T_g)である。イオン液体の T_g が低いものほど

イオンの自由度が高くイオン伝導性も高くなる傾向がある。そのため、 T_g の低いイオン液体ほど、高いイオン伝導性が期待でき帯電防止能の向上に適すると考えられる。

(2) 高分子マトリクスの T_g

対象となる高分子マトリクスの特性として重要なのは T_g である。マトリクスとなる高分子の T_g によって帯電防止能の発現度合いは変わる。架橋密度が高く T_g の高い高分子マトリクス内部では自由度が束縛されるため、解離状態のイオンが伝導するに当たってエネルギー障壁が大きく、帯電防止能を発現させることは難しくなると考えられる。界面活性剤を帯電防止剤として用いた場合も、 T_g が室温より低いオレフィン系高分子では帯電防止剤が徐々に表層へと移行して効果を発現する。表面の払拭等によって一時的に性能が低下しても、内部の帯電防止剤が再び表層へ移行してくれば帯電防止能が回復する。一方、 T_g が高い高分子マトリクスにおいては表層への移行が起こりにくいため、帯電防止剤を多めに添加しておく必要がある。また、添加からブリードアウトまでのタイムラグもあり表面払拭後の帯電防止能回復も非常に遅い。また、高分子マトリクスの結晶性も考慮すべきポイントの一つである。帯電防止剤は非結晶領域に存在して性能を発現していると考えられるため、結晶性プラスチックや結晶性ドメインが多い高分子マトリクスの場合は帯電防止能が期待できない。

(3) イオン液体と高分子材料との相溶性

高分子マトリクスと完全に不相溶で相分離してしまうイオン液体は高分子マトリクス中で凝集体を形成するか、表面に滲出してブリードアウトする。この場合は表面払拭などにより容易にイオン液体が欠落し、帯電防止能は発現しないか、滲出分により一時的に発現するのみである。高分子マトリクス内部にイオン液体が適度に相溶して分散状態が保たれ、連続的な伝導パスを形成しているときに帯電防止能が継続的に発現する。つまり、高分子マトリクスとイオン液体に適度な相溶性があり、イオン液体がマトリクス中に分散した場合には、帯電防止能が期待できる。ただし、分散したイオン液体が経時変化や外的環境等の影響によってブリードアウトして帯電防止能が低下する場合もある。Figure 4-1 は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([C₄mim][Tf₂N])-PU フィルムのメタノール洗浄前後の表面抵抗率(R_s)及びメタノールで洗浄した後のフィルムの R_s を示した。[C₄mim][Tf₂N]を 1000 ppm 添加した場合、数秒程度のメタノールリンスでは R_s は大きく変化しなかったが、添加量を増加した場合や、メタノール中で超音波洗浄した場合には R_s は大きく上昇した。イオン液体を 5 wt% 添加した PU フィルムを 10 分間超音波洗浄した場合には、 R_s の値は 100 倍になり帯電防止能が著しく低下した。[C₄mim][Tf₂N]添加によって帯電防止能を得ることはできるが、より安定で外的環境の変化に左右されない帯電防止能を得るには、イオン液体を長期的に保持させるような設計の工夫が必要である。

本研究では、帯電防止能に影響を与えるこれらの知見に着目し、帯電防止能を改善するための方法について検討した。本章では、重合性のあるイオン液体を用いて高分子マトリクス中に固定

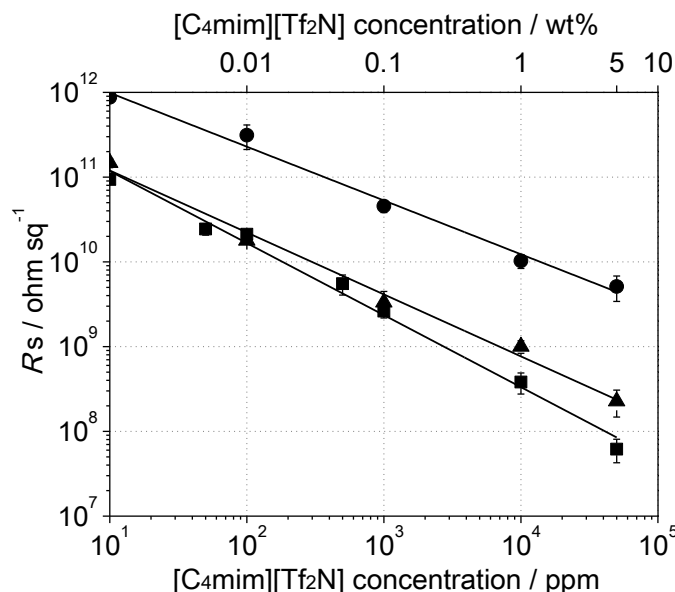
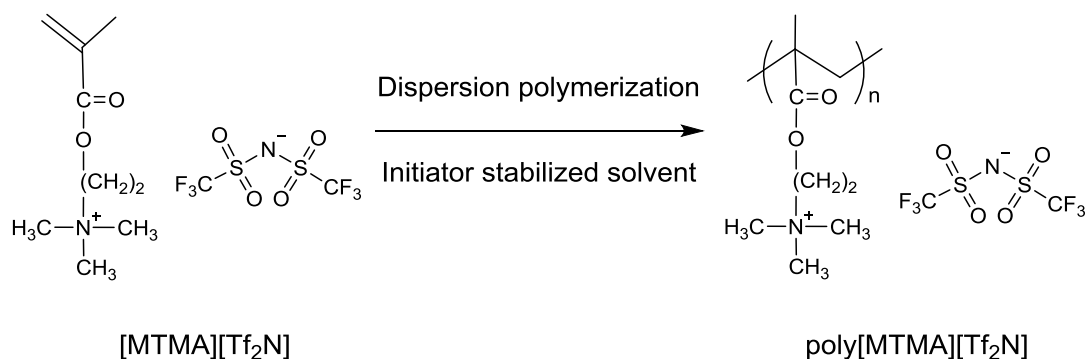


Figure 4-1. Effect of methanol washing on the R_s of the PU films containing [C4mim][Tf2N] after 10 sec rinsing (triangle) and 10 min ultra-sonication (circle). The square plots represent the R_s of the PU films without any agitations (as reference).

することで相溶性の課題を解決することを試みた。従来の帯電防止剤では電子伝導のための連続パスの形成を促すために添加量を多めにするか、予め連続パスを作った状態の帯電防止剤をマトリクス中に埋め込む方法が取られてきた。これらの方法では添加量を減らすことは難しいが、イオン液体ポリマーをマトリクス中に満遍なく分散させ非晶領域をデザインできれば、イオン液体添加系と同様に少量で効果を発揮できる可能性があると考えられる。

4.3 イオン液体微粒子の作製

イオン液体を「固定」する方法として、重合性のあるイオン液体を微粒子状に重合したものをマトリクス中に分散することを考えた。高分子にイオン液体を添加した際、高分子マトリクスとの相溶性が低いと成形中にイオン液体がマトリクス内部から弾き出されて表面にブリードアウトした状態になる。そこでイオン液体モノマーを微粒子状に重合させた poly-IL を作製し、PU の成形時に添加してフィルム内部にビーズ状のイオン液体を分散させることを試みた。固体状のものを高分子マトリクスに分散させればブリードアウトの可能性が低く、イオン液体が機能を持続的に発揮できる可能性がある。本検討では、2種類のイオン液体微粒子を使用した。系全体の T_g を低く保つことを意識し、イオン径が大きい[Tf2N]アニオンとポリカチオンを組み合わせたイオン液体微粒子を作製して帯電防止剤としての評価を行った。また、イオン液体微粒子の core の構造はイオン液体でなくとも帯電防止能を発現できると考え、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を core とした core-shell 型イオン液体微粒子も作製し、性能を比較した。イオン液体微粒子は、神戸大学南秀人准教授のグループに依頼して作製して頂き、それらを十分に乾燥して使用した[1]。



Scheme 4-1. Dispersion polymerization of [MTMA][Tf₂N].

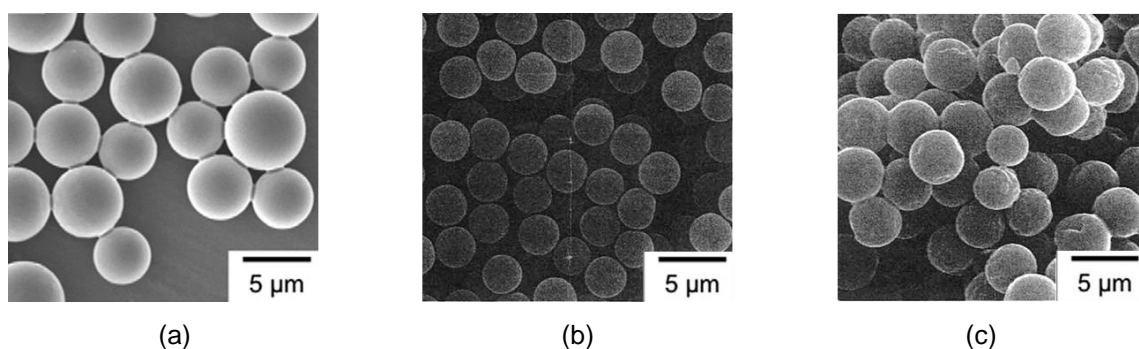


Figure 4-2. Scanning electron microscope (SEM) images of (a) poly[MTMA][Tf₂N], (b) PMMA particle before poly[MTMA][Tf₂N] coating and (c) PMMA/poly[MTMA][Tf₂N] core-shell particles [2].

Scheme 4-1 に示した[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium [Tf₂N] ([MTMA][Tf₂N])は重合性イオン液体であり、これを微粒子状に重合させた poly[MTMA][Tf₂N]を作製した。また、PMMA 微粒子を core にして、poly[MTMA][Tf₂N]が shell の構造になるように重合した core-shell 構造を有する PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]も作製した。poly[MTMA][Tf₂N]及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]は直径が 3 ~ 5 μm になるように、反応溶媒や安定化剤を調整した(Figure 4-2)。poly[MTMA][Tf₂N]及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を添加した PU フィルムは、2.2.2 項に従って作製した。

4.4 イオン液体微粒子の基礎物性

Figure 4-3 には poly[MTMA][Tf₂N]及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]の熱重量(TG)・示差熱分析(DTA)の結果を示した。装置は TG/DTA 7200(株式会社日立ハイテクサイエンス)を使用し、室温から 500 °C まで 5 °C min⁻¹ で昇温測定した。上段の poly[MTMA][Tf₂N]では重量減少が 330 °C 付近から観察された。一方、下段の PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]では、250 °C 付近と 320 °C 付近から重量減少が観察された。1 段階目の重量減少は core の構成要素である PMMA の熱分解に由来すると考えられ、2 段階目の重量減少は shell の構成要素である poly[MTMA][Tf₂N]の熱分解に由来すると考えられる。10 %重量減少温度はそれぞれ 265 °C、及び 337 °C であり、高分子材料の使用が想定される温度範囲では安定であった。

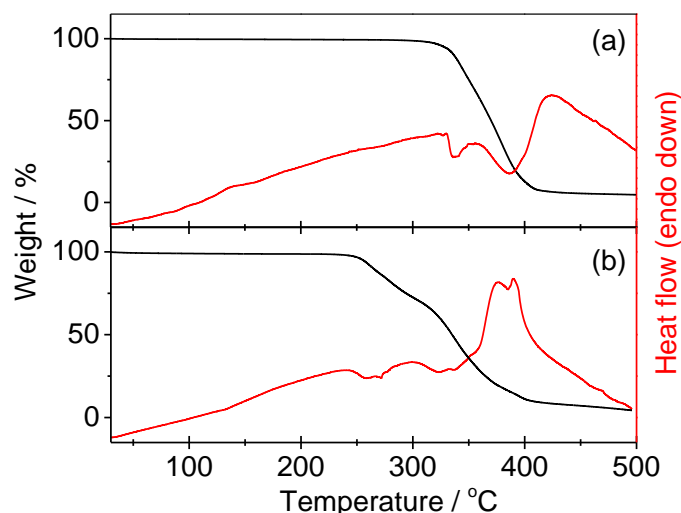


Figure 4-3. TG curves (black) and DTA curves (red) for (a) poly[MTMA][Tf₂N] and (b) PMMA/poly[MTMA][Tf₂N].

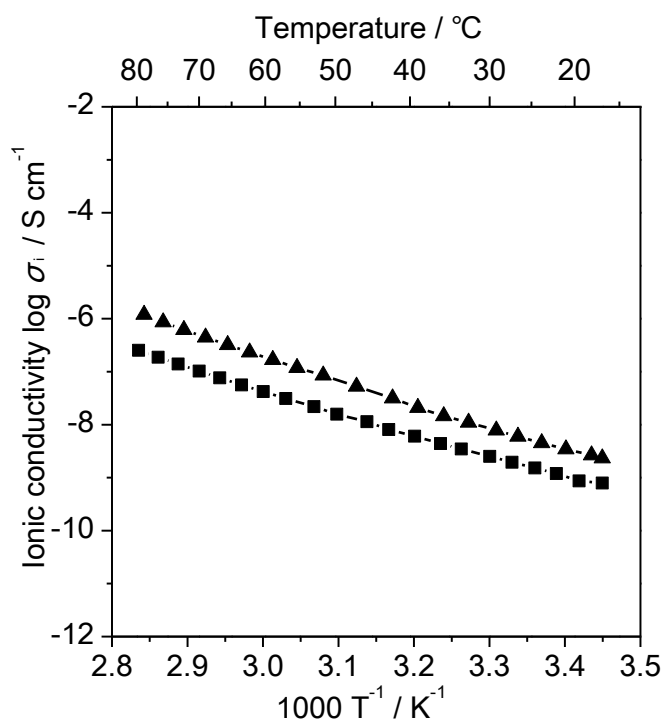


Figure 4-4. Arrhenius plots of ionic conductivity versus temperature for poly[MTMA][Tf₂N] (triangle) and PMMA/poly[MTMA][Tf₂N] (square).

次に、2種のイオン液体微粒子のイオン伝導度を評価した。装置はインピーダンスアナライザー Solartron 1260 (Solartron Analytical)を使用し、振幅 0.6 V の交流電圧を印加し、 $10^2 \sim 10^6$ Hz の周波数で 2°C min^{-1} の降温条件で $80 \sim 10^\circ\text{C}$ まで評価した。評価には、ステンレス板に 0.18 mm のスペーサー枠を取り付け、ここにイオン液体微粒子を充填したセルを使用した。対極を ITO ガラスにすることで、セル内にイオン液体微粒子が隙間無く充填されていることを確認した。Figure 4-4 には poly[MTMA][Tf₂N] 及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N] のイオン伝導度を示した。両サンプルのイ

オン伝導度の温度依存性はアレニウス式に従い、一般的な高分子化イオン液体と同様の傾向を示した。室温でのイオン伝導度は、両サンプルとも $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の低い値であったが、 80°C では $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 程度まで上昇した。イオン液体微粒子自体のイオン伝導度は決して高くはないが、PUへ添加した場合に粒子表面でのイオン伝導が期待でき、帯電防止能の発現も可能であると考えた。次項では、イオン液体微粒子をPUマトリクス中に分散したときにどのような効果をもたらすか検討した。

4.5 イオン液体微粒子を添加したポリウレタンの帯電防止評価

Poly[MTMA][Tf₂N]及びPMMA/poly[MTMA][Tf₂N]微粒子を添加したPUフィルムの R_s 及び R_v は2.4.1項に示した方法で評価した。Figure 4-5に作製したPUフィルムの R_s 及び R_v を示した。イオン液体微粒子を添加した系の R_s の変化は、単にイオン液体を添加した[C₄mim][Tf₂N]添加系と同じような傾向であった。イオン液体微粒子を1000 ppm添加したPUフィルムの R_s はpoly[MTMA][Tf₂N]を添加した場合に $4.7 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ 、PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を添加した場合に $5.6 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ となった。また、 R_v はpoly[MTMA][Tf₂N]を添加した場合、PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を添加した場合共に $1.2 \times 10^8 \text{ ohm sq}^{-1}$ となった。イオン液体微粒子の添加により R_s 、 R_v 共に減少しており、 R_s に比べて R_v が低い値をとっていることからイオン液体微粒子がPUマトリクス中に分散していることが示唆された。

Figure 4-6はPMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を添加したPUフィルムの光学顕微鏡像を示した。添加量を増大させることで若干の凝集が確認されるが、イオン液体微粒子がPUフィルム中に分散していることを確認した。

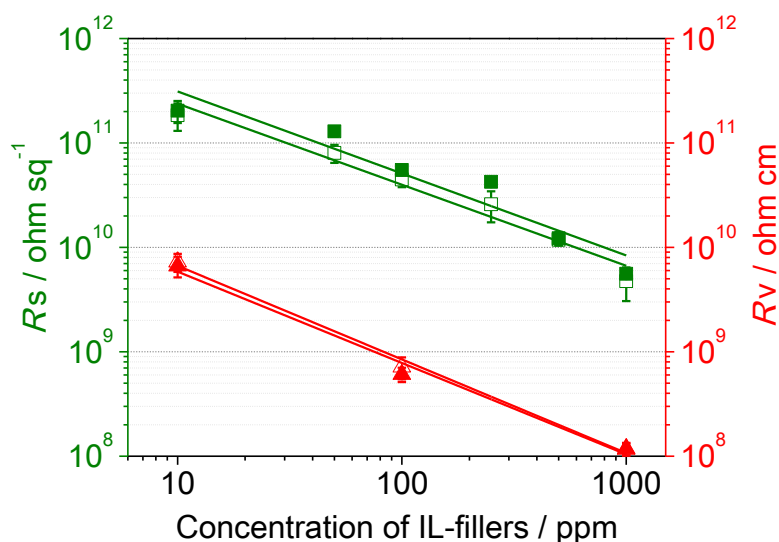


Figure 4-5. The R_s (green) and R_v (red) of the PU films containing 1000 ppm of poly[MTMA][Tf₂N] (filled plots) and PMMA/poly[MTMA][Tf₂N] (open plots).

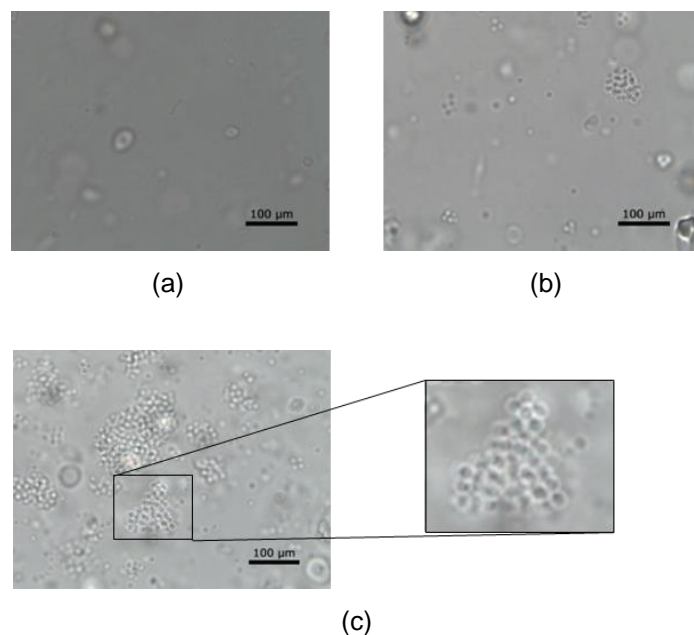


Figure 4-6. Optical microscope images of (a) the blank PU film, and the PU films containing (b) 1 wt% and (c) 5 wt% of PMMA/poly[MTMA][Tf₂N].

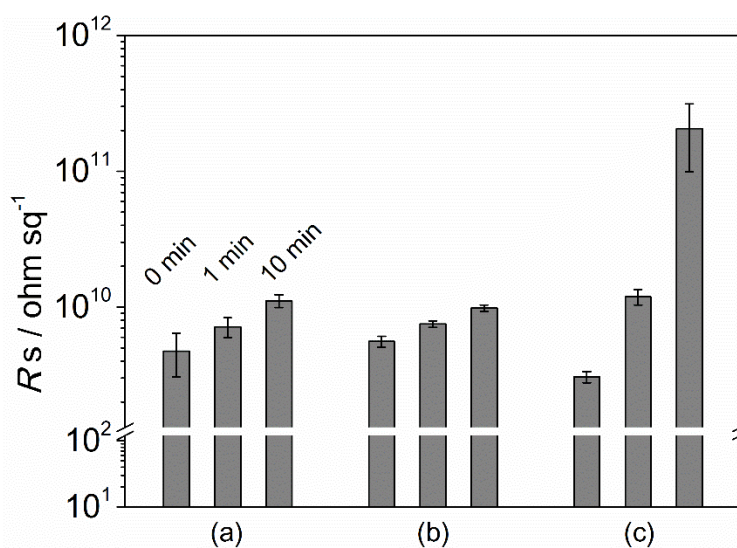


Figure 4-7. The R_s of PU films containing 1000 ppm of (a) poly[MTMA][Tf₂N], (b) PMMA/poly[MTMA][Tf₂N], and (c) [DEME][Tf₂N] (normal ionic liquids as reference) after ultra-sonication treatment in methanol for 0, 1, and 10 min.

次に、作製した PU フィルムを表面洗浄した場合の R_s の変化を測定した。Figure 4-7 には、10 mL のメタノールに浸漬して 1 ~ 10 分間超音波を印加して表面洗浄した後の R_s の変化を示した。イオン液体を単に添加しただけの、*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium [Tf₂N] ([DEME][Tf₂N])-PU フィルムの場合、 R_s は超音波洗浄により上昇し、10 分間の超音波洗浄後には

約 100 倍の値になった。一方、poly[MTMA][Tf₂N]及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を添加した PU フィルムの R_s は、10 分間の超音波洗浄後には若干の R_s の上昇が確認されたが、[DEME][Tf₂N] 添加系と比較して低い値となった。これは、イオン液体を微粒子状に重合して、イオン液体そのものを固定することで超音波洗浄によるイオン液体のブリードアウトが抑制されたためと考えられる。

これらの結果から、PU フィルムにイオン液体微粒子を添加することにより帯電防止能を付与できることが示された。poly[MTMA][Tf₂N]添加系及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]添加系の場合は、帯電防止能の目標値である 10^{10} ohm sq⁻¹以下に達するにはイオン液体添加系に比べると添加量は多く要したが、カーボンブラックや界面活性剤のような従来汎用の帯電防止剤と比較すると非常に少量の添加量で帯電防止能が発現した。また、高分子マトリクス中にイオン液体微粒子を分散させることで洗浄耐性が高くなり、帯電防止能が維持されることが分かった。本研究で作製したイオン液体微粒子の PU フィルム中での分散状態は非常に安定であることから、帯電防止能の長期的な安定性も期待できる。さらに、イオン液体微粒子を高分子マトリクス中に固定する方法は、イオン液体を液体状態で高分子マトリクス中に分散させるときに比べて相溶性の影響が少ないと考えられ、ブリードアウトが遅い、あるいはブリードアウトの影響がないことも期待できる。すなわち、イオン液体微粒子を用いることは多様な高分子材料に帯電防止能を付与できる可能性を示唆している。

4.6 まとめ

本章ではイオン液体を微粒子状に重合する方法によってイオン液体の PU マトリクス中への「固定」を試み、イオン液体微粒子を添加することで PU の R_s 及び R_v が低下できることを明らかにした。イオン液体を微粒子状に重合した poly[MTMA][Tf₂N]、及び PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]を PU フィルムに 1000 ppm 添加したところ、 R_s はそれぞれ 4.7×10^9 ohm sq⁻¹、 5.6×10^9 ohm sq⁻¹に低下した。イオン液体を微粒子状にして分散させることでマトリクス中に保持することができ、帯電防止能が持続することが示された。これらのイオン液体微粒子は高分子マトリクスへ一旦分散させた後はブリードアウトしない、あるいはブリードアウトが遅いことが期待できるため、課題であった効果の持続性が付与され、帯電防止能が改善されたと考えられる。

また、重合性を持たせたイオン液体を微粒子状にして分散させる固定が実現可能であったことは、高分子化したイオン液体或いはその微粒子を用いることによってイオン液体を高分子マトリクスとの相溶性に関係なく分散できる可能性を示しており、イオン液体がマトリクスの種類を問わず帯電防止能を付与できる可能性を示している。このようにイオン液体のデザイン性を活かして高分子マトリクスと構造的に組み合わせることによって、イオン液体の特性を引き出すことが可能であると考えられる。また、イオン液体を単独で用いるだけでなく、高分子や微粒子など他の素材、あるいはイオン液体同士でハイブリッド化することによって機能性を高められる可能性がある。本研究で試みたイオン液体の「固定」は今後の帯電防止剤の研究開発における一つの

道筋を示したものと考えられ、イオン液体によってより効果的な帯電防止剤を創出することが期待できる。

以上の結果から、イオン液体は帯電防止能を改善することが可能であり、帯電防止能を持続して発現できる帯電防止剤になりうることが分かった。高分子マトリクスの中で保持されるイオン液体をデザインすることで、イオン液体を新たなタイプの帯電防止剤として活用できる可能性がある。

4.7 参考文献

- [1] (a) 株式会社岩田商会, 国立大学法人神戸大学, 出願特許「イオン液体ポリマー含有微粒子およびその製造方法」; (b) M. Tokuda, H. Minami, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 398, 120-125.
- [2] M. Tokuda, H. Minami, Y. Mizuta, T. Yamagami, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1130-1134.

第5章

ポリエーテル型ポリウレタン構造への
イオン液体の組み込みによる
帯電防止能の維持

5.1 序論

高分子材料の帯電防止剤には界面活性剤やカーボンブラックなどがあり、求める帯電防止能のレベルや高分子の種類や用途に応じて選択されている。これらの帯電防止剤は物質自体の特性の違いだけでなく、帯電防止能を発現する仕組みが違うことが知られている。

帯電防止剤が効果を発現するための伝導メカニズムを考えると、カーボンブラックのような電子伝導フィラーの場合はトンネル効果による伝導現象もあり得ると提唱されているが、一般的には電子が伝導するための連続相が必要であると考えられる。帯電防止を実現するには電荷を蓄積せずに何らかの経路で漏えいさせる必要があり、漏えいを導く連続相を形成することが効果を引き出すために重要となる。ただし、従来の帯電防止剤は連続相形成のために非常に多くの添加量を要する。例えば、カーボンブラックを帯電防止剤として添加する場合には数十 wt%の添加量、低分子量の界面活性剤や高分子系帯電防止剤を用いる場合でも数 wt% ~ 十数 wt%の添加量が必要である。いずれもイオン液体の場合のように 1000 ppm 以下の微量の添加では帯電防止能が発現できない。高分子マトリクスに帯電防止能を付与する場合には、抵抗率(表面; R_s 及び体積; R_v)以外の物性を変えることなく効果を付与することが期待されるが、従来の帯電防止剤は添加量が多いがゆえに高分子マトリクスの機械的強度や色彩を劣化させてしまうなどの副作用的な影響があった。したがって、高分子材料の帯電防止剤として、少ない添加量で帯電防止能が発現し、高分子マトリクスの他の物性に影響を与えず、かつ効果の持続性がある帯電防止剤が求められている。

第4章ではイオン液体を微粒子状に重合し、イオン液体そのものを固定した状態でポリエーテル型ポリウレタン(PU)フィルムに添加することで、安定性の高い帯電防止能を得た。一方、本章では、イオン液体を直接ポリウレタン骨格へ固定することを試みた。これまでに得た知見からイオン液体が帯電防止能を発現するためのメカニズムについて考察し、イオン液体が PU マトリクス中でイオン伝導を生じるしくみが形成されるようにイオン液体の構造をデザインすることで帯電防止剤としての最適化を図った。

5.2 イオン伝導性と帯電防止能の相関

PU 構造中に組み込むイオン液体を選択するにあたって、イオン液体を混練した PU フィルムの R_s とイオン伝導度の相関から検討した。

【フィルムの R_s 測定】

R_s は 2.4.1 項に示した方法で算出した。

【イオン液体単体のイオン伝導度(σ_{IL})測定】

σ_{IL} の評価は室温・アルゴン雰囲気下で行った。Figure 2-1 に示したくし型金電極に十分に乾燥させたイオン液体を滴下し、カバーガラスを重ねたセルを使用した。インピーダンスアナライザー Solartron 1260 (Solartron Analytical)を使用して、振幅 0.6 V の交流電圧を印加した。10³ ~ 10⁷ Hz

の周波数で得られた Nyquist プロットの Z' 軸との交点から σ_{IL} を得た。但し、KCl 水溶液を使用し
てセル定数を算出し、 σ_{IL} を算出する際に考慮した。

【フィルムのイオン伝導度(σ_{film})測定】

σ_{film} の評価には R_s 測定と同じセルを使用した。室温・アルゴン雰囲気下で、インピーダンスアナライザーを使用して $10^{-1} \sim 10^7$ Hz の交流電圧を印加し、得られた Nyquist プロットの半円の直径からイオン伝導度の実測値(σ)を得た。実測値を Equation 5-1 に代入し、 σ_{film} を算出した($l =$ Total length of electrodes = 3.5 cm)。

$$\sigma_{film} = \sigma d / l \quad \cdots \text{(Equation 5-1)}$$

【結果と考察】

9 種の bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([Tf₂N])塩 (1-butyl-3-methylimidazolium ([C₄mim]), 1-ethylpyridinium ([C₂py]), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ([Pyr₁₄]), *N,N,N*-tributyl-*N*-octylphosphonium ([P₄₄₄₈]), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium ([C₄mmim]), 1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim]), 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ([C₂OHmim]), *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium ([DEME]), 及び tris(2-hydroxyethyl)methylammonium ([thema]))、及び 6 種の imidazolium 塩(**1**: 1,3-diallylimidazolium Br ([AAim]Br), **2**: [C₄mim]CH₃SO₃, **3**: [C₄mim](CH₃O)(H)PO₂, **4**: [C₄mim]BF₄, **5**: [C₂mim](FSO₂)₂N, 及び **6**: [C₄mim] tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([C₄mim][FAP]))に関して検討を行った。始めに、 R_s と σ_{IL} の相関を確認した。Figure 5-1 に示すように、 σ_{IL} の高いイオン液体ほど、PU フィルムの R_s の低下に寄与することが示された。

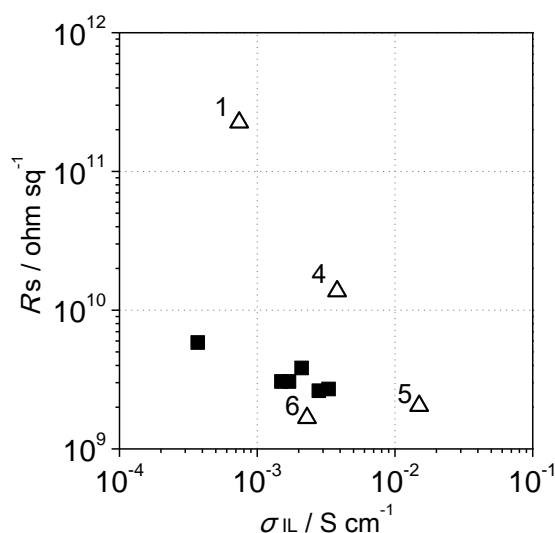


Figure 5-1. Correlation between the R_s of the PU films containing 1000 ppm of ionic liquids and σ_{IL} .

Square plots represent [Tf₂N]-type ionic liquids containing such cation as [C₄mim], [C₂py], [Pyr₁₄], [P₄₄₄₈], [C₄mmim], and [C₂mim]. Open triangular plots represent imidazolium-type ionic liquids such as **1**: [AAim]Br, **4**: [C₄mim]BF₄, **5**: [C₂mim](FSO₂)₂N, and **6**: [C₄mim][FAP].

しかしながら、 R_s と σ_{film} に明確な相関は無かった。これは、イオン液体と PU の親和性の違いや、PU 中でのイオン液体の混合状態や粘度が、PU フィルム中でのイオン液体の帯電防止能に影響を与えたためであると考えられる。

そこで次に R_s と σ_{film} の相関に着目したところ、 R_s は σ_{film} には相関があることが明らかになった(Figure 5-2)。アニオン種に着目すると、 R_s は $[FAP]$, $(FSO_2)_2N < [Tf_2N] \ll BF_4 \ll (CH_3O)(H)PO_2$, $CH_3SO_3 < Br$ (triangular plots in Figure 5-2 (a))の順に増大した。 $[C_4mim]CH_3SO_3$ は室温で固体の塩であるが、室温で液体の $[AAim]Br$ と比較して R_s を大きく低下させた。この様に、イオン液体そのものの解離度ではなく、PU 中におけるイオン液体の解離度が R_s の低下には重要であることを示した。また、カチオンとアニオンを共有結合でつなぎ、イオンの解離を抑制した Zwitterion を用いて PU フィルムを作製した。Zwitterion(Scheme 5-1)添加系では、塩添加に伴う R_s 及び σ_{film} 低下がほとんど観察されなかったことから、イオン液体による帯電防止の本質が解離したイオンの伝導であることを示した。

一方、アニオンを $[Tf_2N]$ に限定して R_s のカチオン種依存性に着目すると、 $[Tf_2N]$ 塩を含む全ての PU フィルムの R_s は 10^9 ohm sq^{-1} オーダーであり、 σ_{film} も低くなった(square plots in Figure 5-2 (a))。カチオン種の効果に関して $[thema][Tf_2N]$ に着目してみると、 R_s と σ_{film} の相関関係からはやや外れており、イオン伝導性が高いわりに R_s の低下が進んでいないことがわかる(Figure 5-2 (b))。

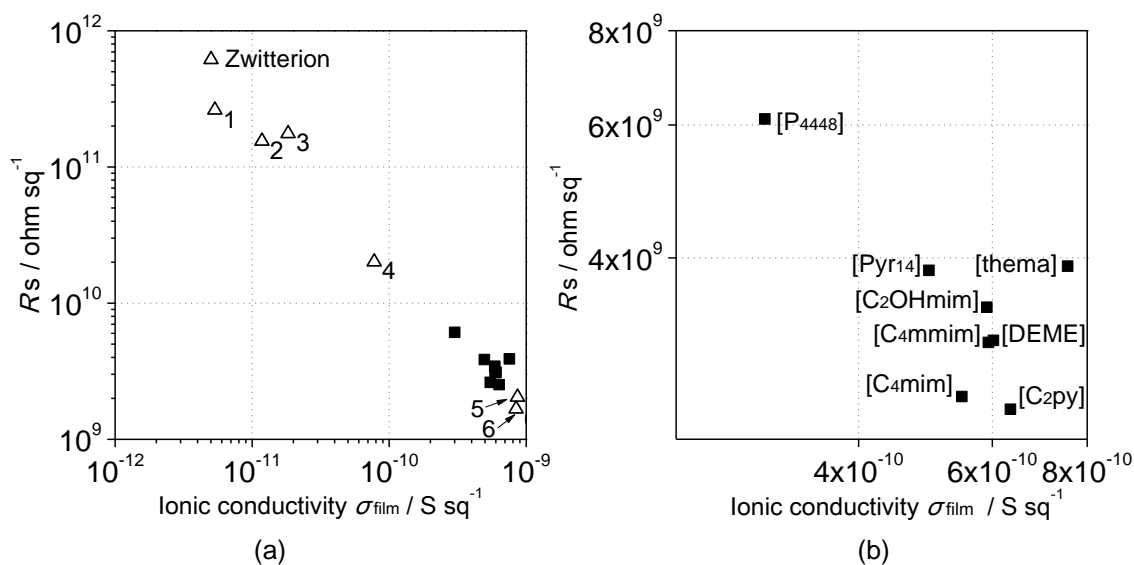
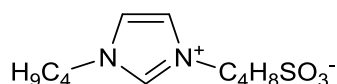


Figure 5-2. Correlation between R_s and σ_{film} of PU films containing 1000 ppm of ionic liquids. Each number next to the open triangular plots in (a) corresponds to 1: $[AAim]Br$, 2: $[C_4mim]CH_3SO_3$, 3: $[C_4mim](CH_3O)(H)PO_2$, 4: $[C_4mim]BF_4$, 5: $[C_2mim](FSO_2)_2N$, 6: $[C_4mim][FAP]$. The plot (b) is the enlarged plot for $[Tf_2N]$ -type ionic liquids (square), and their cation structures are denoted in the plot.

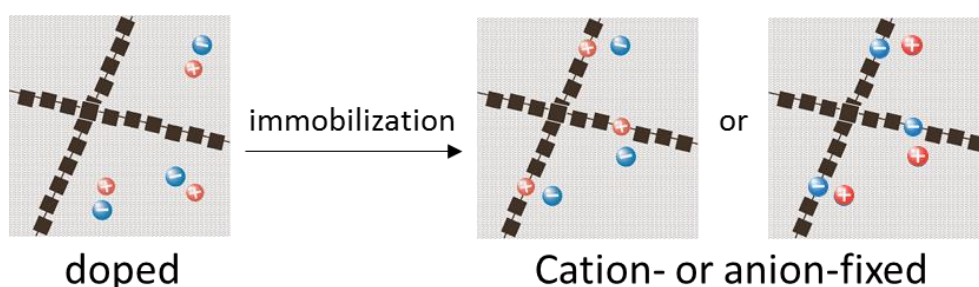


Scheme 5-1. Structure of Zwitterion used in this study.

[thema]カチオンは末端に OH 基を持つ構造である。末端 OH 基を有するイミダゾリウム塩はイソシアネートとウレタン結合を形成することが報告されている[1]ことから、[thema]カチオンもウレタン結合を形成し PU 骨格に取り込まれたものと推測した。そこで PU 構造中に組み込める可能性があるカチオンとして、イソシアネート基と反応する末端 OH 基を有する構造のカチオンを選択すれば、PU 中にイオン液体を固定することが可能であると考えた。本研究では、イオン伝導性が高く末端 OH 基を有するイオン液体を選択し、PU フィルムの硬化前に添加してイソシアネート基と反応させ、共有結合を介して PU 骨格中に組み込むことを図った。

5.3 イオン液体組み込みの意義

本章では、イオン液体を PU マトリクス中に固定するために PU 骨格中にイオン液体を直接組み込むことを試みた。Scheme 5-2 に本章で提案するイオン液体の固定方法を纏めた。これはマトリクス中でのイオン液体の分散状態を設計し、効果的に帯電防止能を発現させるためである。従来の帯電防止剤では電子伝導のための連続パスを形成するために、添加量を過剰にして伝導パスが形成されやすい状態にするか、高分子型の帯電防止剤を用いてあらかじめ連続パスを形成した状態にしてマトリクス中に埋め込む方法が取られている。これらの方法ではいずれも多く量の添加量を要する場合が多い。イオン液体を PU 構造中に結合させて導入することにより、PU 骨格に沿って組み込まれたイオン液体が安定的に構造中に留まって伝導パスの役割を果たすため、少量で効果的かつ安定的に帯電防止能を発揮できる可能性がある。イオン液体のデザイン性に富む特性を活用し、高分子マトリクスの構造に合わせて設計したイオン液体を組み込むことで帯電防止能の改善を図ることができる。

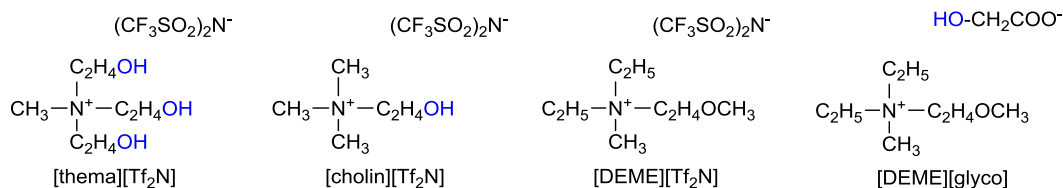


Scheme 5-2. Proposed fixation of ionic liquids into the PU films.

5.4 イオン液体を組み込んだポリウレタンフィルムの帯電防止能の評価

5.4.1 カチオン組み込み系とアニオン組み込み系の評価

イオン液体をウレタン結合で PU 骨格に固定した PU フィルムを作製した。フィルムは、PU 硬化反応前にポリオール成分へイオン液体を所定量添加し、2.2.2 項と同様の方法で作製した。まずはカチオンを PU 骨格中に組み込むことを考え、カチオン末端に OH 基を有するカチオン構造を



Scheme 5-3. Ammonium-type ionic liquids with and without terminal hydroxyl groups.

選択してウレタン結合の形成を試みた。末端に OH 基を有するイオン液体としては [thema][Tf₂N]、trimethyl(2-hydroxyethyl)ammonium [Tf₂N] ([cholin][Tf₂N]; IoLiTech より購入)を使用した。また、対照実験として同じくアンモニウム系のカチオンであるが末端に OH 基を有さない [DEME][Tf₂N] も使用した (Scheme 5-3)。作製したフィルムの *R_s* を測定したところ、[thema][Tf₂N]、[cholin][Tf₂N] を 1000 ppm 添加した PU フィルムの *R_s* はそれぞれ $3.8 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ 、 $2.1 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ となり、いずれも帯電防止能を示す範囲まで抵抗率が減少した。[DEME][Tf₂N] を 1000 ppm 添加した PU フィルムの *R_s* は $3.1 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ であり、*R_s* の低下は末端 OH 基の有無に関わらず同程度であった。

次に、カチオン組み込み系と比較するため、アニオンを PU 骨格中に組み込むことを試みた。アニオンに末端 OH 基を有するイオン液体として [DEME][glycolate] (以下、[DEME][glyco]) を選択し、カチオン組み込み系と同様の方法でアニオンを PU 骨格に組み込んだ PU フィルムを作製した。[DEME][glyco] の合成は、[thema][Tf₂N] と同様の方法で、[DEME]OH とグリコール酸 (東京化成工業株式会社) を中和させることで得た。構造確認は ¹H NMR を用いて行った。¹H-NMR (400MHz, CDCl₃-d, δ/ppm relative to Me₄Si): 1.38 (t, J = 2.9 Hz, 6H CH₃CH₂NCH₂CH₃), 3.20 (s, 3H, NCH₃), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 3.57 (q, J = 3.1 Hz, 4H, CH₂NCH₂), 3.76 (t, J = 4.4 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.83 (s, 2H, CH₂COO), 3.91 (s, 2H, CH₂OCH₃), 6.52 (s, broad, 1H, OH)

[DEME][glyco] を 1000 ppm 添加した系の *R_s* を測定したところ $8.3 \times 10^{11} \text{ ohm sq}^{-1}$ となり、帯電防止能を示す値まで *R_s* は減少しなかった。[DEME][glyco] 添加系は、イオン液体添加系の PU フィルムだけでなく、カチオンを組み込んだ系と比較しても *R_s* が非常に大きな値となった。カチオンの組み込みは帯電防止能の向上に貢献するが、アニオンを組み込むことは帯電防止能の向上には結びつかないことが明らかとなった。

5.4.2 組み込みイオン種が抵抗率に及ぼす効果

固定したイオン種の効果を評価するため、PU フィルムと poly(ethylene oxide) (PEO) フィルムの *R_s* を比較した。PEO フィルムはキャスト法により作成したものを使用した。PEO は分子量 100 万のものをメタノールに溶解させ、イオン液体を添加して攪拌し、シャーレに流し込んで溶媒を取り除くことでフィルム状に成形した。Figure 5-3 には PU フィルム及び PEO フィルムに、それぞれ 1000 ppm のイオン液体を添加した系の *R_s* を示した。直線を境にして下にプロットされている場合は PU フィルムの *R_s* が低く、上にプロットされている場合は PEO フィルムの *R_s* が低いことを示す。ただし、イオン液体を添加しないフィルムの *R_s* は PU フィルムの方が低く、これはマトリ

クスのポリエーテル鎖の分子量及び、これに由来するガラス転移温度(T_g)の違いによるものと考えられる。Figure 5-3において、四角のプロットは2.4.3項で用いた $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を添加した場合のフィルムの R_s であり、PEOフィルムと比較してPUフィルムの場合に効果的に R_s が低下していることが示された。一方で、中抜きで示した三角プロットはアニオン種が異なる各種イオン液体を添加したフィルムの R_s である。 $[\text{C}_4\text{mim}]$ 塩に関しては $(\text{CH}_3\text{O})(\text{H})\text{PO}_2$, BF_4 , 及び $[\text{FAP}]$ と組み合わせたイオン液体を用いたところ、いずれの系もPUフィルムの R_s がPEOフィルムと比較して約10分の1程度となった。ブランクのフィルムの R_s を考慮すると、 $[\text{C}_4\text{mim}]$ 塩添加による R_s の低下効果はPEOをマトリクスとした場合とPUをマトリクスとした場合とで差がないと言える。次に、 $[\text{cholin}][\text{Tf}_2\text{N}]$ と $[\text{DEME}][\text{glyco}]$ を使用した系について議論する。これらのイオン液体は末端OH基を有するためPU中には組み込まれるが、PEOには反応席が無いために組み込まれない。 $[\text{cholin}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を使用した系のプロットは、直線の下側に位置した。カチオン構造をPUに固定しているにも関わらず、単に $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩を添加した他の系のプロットと同じ位置にプロットが確認された。一方で、 $[\text{DEME}][\text{glyco}]$ を使用した系のプロットは、直線の上側に位置した。同じカチオンを含む $[\text{DEME}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 添加系のプロットは、他の $[\text{Tf}_2\text{N}]$ 塩の添加系と同様に直線の下側に位置することを考慮すると、アニオンを固定した場合はイオン伝導を担うフリーイオンが減少したものと考えられる。この結果から、 $[\text{Tf}_2\text{N}]$ アニオンから構成されるイオン液体を用い、カチオンをPU構造に組み込んだ系がPUフィルムの帯電防止能の向上に効果的であることがわかった。

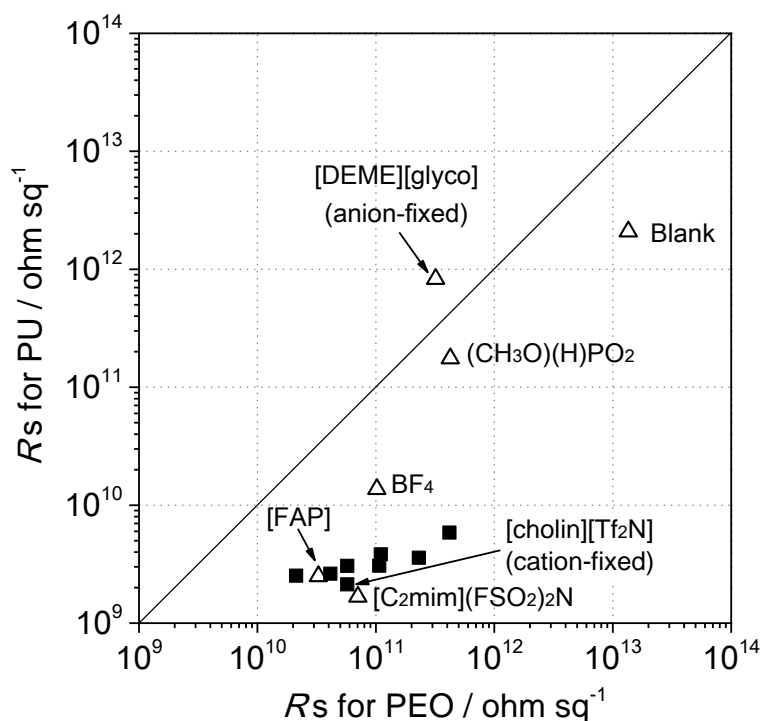


Figure 5-3. R_s of the PU films versus the PEO films containing 1000 ppm of ionic liquids. The square plots denote the plots of $[\text{Tf}_2\text{N}]$ salts and the open triangular ones denote those of $[\text{C}_4\text{mim}]$ salts combined with $(\text{CH}_3\text{O})(\text{H})\text{PO}_2$, BF_4 , $[\text{FAP}]$, and $[\text{C}_2\text{mim}](\text{FSO}_2)_2\text{N}$ and $[\text{DEME}][\text{glyco}]$.

5.4.3 イオン液体組み込みポリウレタンフィルムのブリードアウト評価

前項で PU 骨格へのカチオン構造の組み込みが帯電防止能の発現に有効であることが明らかになった。そこで、[thema][Tf₂N]及び[cholin][Tf₂N]組み込み系の PU フィルムと、イオン液体を単に添加しただけの[DEME][Tf₂N]添加系の PU フィルムの洗浄前後での R_s の変化を比較した。まずは、フィルム表面をメタノールで3秒間洗い流して R_s の変化を確認したところ、両者ともに変化が見られなかった(Figure 5-4, the left two plots)。続けて、5 mm 四方に切り出した[thema][Tf₂N]-PU、[cholin][Tf₂N]-PU、及び[DEME][Tf₂N]-PU フィルムを 10 mL のメタノールに浸漬し、超音波を 1 ~ 15 分印加した場合の R_s を比較した。[DEME][Tf₂N]-PU フィルムの R_s が上昇したのに対し、[thema][Tf₂N]-PU フィルム、及び [cholin][Tf₂N]-PU フィルムの R_s は 10^{10} ohm sq⁻¹ 以下の値を維持した。これは OH 基を有する[thema]カチオンや[cholin]カチオンがウレタン結合を介して PU 骨格に組み込まれ、超音波洗浄後もイオン液体がブリードアウトしなかったためと考えられる。このことから、イオン液体を高分子マトリクスの構造に共有結合を介して固定することでブリードアウトを防止し、帯電防止能を維持できる効果があることが認められた。

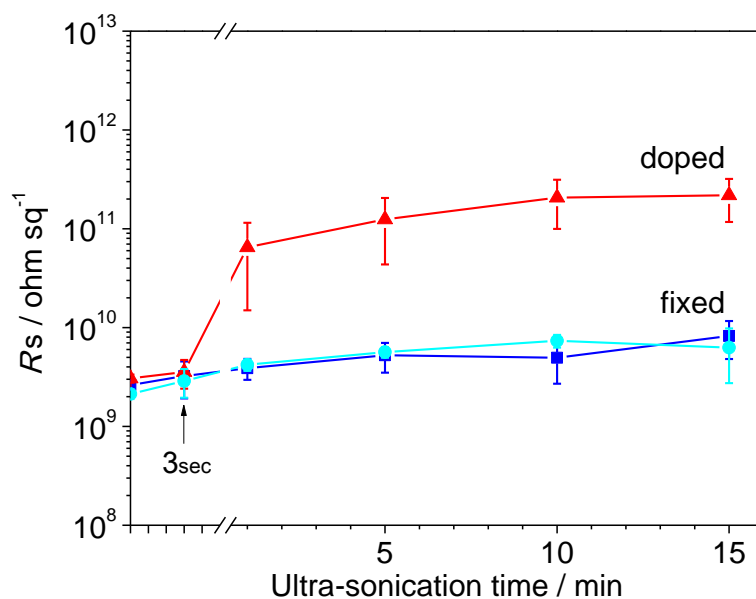


Figure 5-4. The R_s of the PU films containing [DEME][Tf₂N] (doped; red), [thema][Tf₂N] (fixed; blue), and [cholin][Tf₂N] (fixed; light blue) after methanol washing for 3 sec and after ultra-sonication treatment in methanol for 1, 5, 10, and 15 min.

5.5 イオン液体の設計による帯電防止剤の改良

これまでの結果から、イオン液体は PU の帯電防止剤として適用できる素材であることがわかった。微量で帯電防止能を発現させることができ、高分子材料の構造に合わせて固定できることはイオン液体ならではの特徴であり、イオン液体は電気的特性の面でも構造の面でも帯電防止剤として適性をもった物質であることがわかった。

一方、高分子マトリクス中へのイオン液体の適度な分散を実現することがイオン液体を帯電防止剤として使用するための課題である。イオン液体のイオン構造を選択したり、カチオンとアニオンの組み合わせをアレンジしたりすることで高分子マトリクスとの相溶性を高めることはできるが、高分子材料の成形時に分散状態を制御することが困難である。相溶性の設計、つまりマトリクス中でのイオン液体の分散状態を設計することがイオン液体の帯電防止能を引き出すための要件であると考えられる。本研究では2つの方法でイオン液体のPUフィルム中への「固定」を試みた。第4章で検討したイオン液体微粒子(PMMA/poly[MTMA][Tf₂N]及び poly[MTMA][Tf₂N])を用いた方法によっても、本章で検討したPU骨格へのイオン液体の組み込みによる方法によっても、Figure 5-5に示したようにRsが低下することを明らかにした。これらは帯電防止剤として汎用されているカーボンブラックや界面活性剤と比較して非常に少ない添加量で帯電防止能が発現している。Rsが帯電防止能の目標値である10¹⁰ ohm sq⁻¹以下に達するには、イオン液体微粒子添加系の場合は[C₄mim][Tf₂N]添加系に比べて添加量を多く要したが、効果の長期安定性が付与されており、微粒子状にしてマトリクス中に保持する方法は相溶性の影響を低減するため他の高分子材料への応用が考えられる。一方、[cholin][Tf₂N]組み込み系の場合はRsが10¹⁰ ohm sq⁻¹以下に達するには[C₄mim][Tf₂N]添加系と同程度かそれ以下の添加量で十分であった。PU合成の段階でイオン液体を導入できるので少量で帯電防止能を発現し、課題であった帯電防止能の長期安定性が付与されていることから、イオン液体をPU構造中に組み込んだ効果によってPUフィルムの帯電防止能が改善されたといえる。

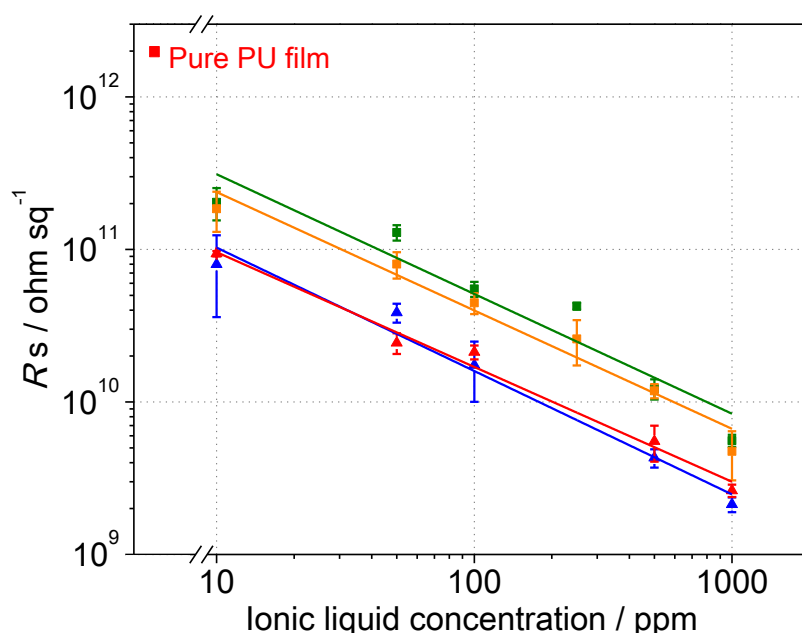


Figure 5-5. Effect of concentration of ionic liquids on R_s of the PU films containing PMMA/poly[MTMA][Tf₂N] (green) and poly poly[MTMA][Tf₂N] (orange), [cholin][Tf₂N]-fixed (blue), and [C₄mim][Tf₂N]-doped (red).

高分子材料に対してイオン液体を構造中に組み込む方法は、従来から帯電防止剤が抱えていた長期安定性の課題を解決する手掛かりであると同時に、高分子材料の構造や特性に合わせて機能を設計できる可能性を示唆している。イオン液体のデザイン性を活用し、高分子マトリクスに合わせてシステムティックにイオン液体の構造や組み合わせ方を適合させることで、さまざまな高分子材料とのマッチングを図ることが期待できる。

5.6 まとめ

PU フィルムにイオン液体を添加した際の R_s は、構成イオン種及びイオン伝導度に相関があった。帯電防止能の発現機構は、従来のカーボンブラックや界面活性剤系帯電防止剤では材料表面における伝導パスの形成や材料内部でのトンネル効果による電子伝導が多いが、イオン液体による帯電防止能の本質はイオン伝導であることを示唆した。

末端 OH 基を有するカチオン或いはアニオンを構成成分にもつイオン液体を PU の硬化反応前に添加し、イオン液体を PU 構造中に共有結合で組み込んだ PU フィルムを作製した。 $[\text{thema}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を 1000 ppm 添加した系では R_s は $3.8 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ に低下した。 $[\text{thema}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -PU フィルムは表面洗浄後、ならびに超音波洗浄後でも R_s が変化せず、帯電防止能が維持されることが確認された。これは $[\text{thema}]$ カチオンの OH 基が PU 中のイソシアネート基と作用してウレタン結合を形成したためと考えられる。同様の結果が、 $[\text{cholin}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を用いた場合にも確認された。一方、 $[\text{DEME}][\text{glyco}]$ を添加してアニオン末端の OH 基を組み込んだ系では R_s が $8.3 \times 10^{11} \text{ ohm sq}^{-1}$ に留まり帯電防止能は発現しなかった。アニオンを固定した系はカチオンを固定した系に比べて R_s が減少しにくいことから、PU フィルムのイオン液体による帯電防止能にはアニオン種のイオン伝導が寄与しており、特に $[\text{Tf}_2\text{N}]$ アニオンを用いると効果的であることが示唆された。

以上の結果から、末端 OH 基を有するカチオンを組み込む方法が PU フィルムの帯電防止能の向上に効果的であることがわかった。とくに PU フィルムにおいてはイオン液体が構造上のマッチングから帯電防止剤として非常に適していることが示された。イオン液体をポリマー構造中に組み込む方法は、イオン液体が少ない添加量で帯電防止能を発現し、効果の長期安定性を有した帯電防止剤になりうることを示唆している。高分子マトリクスの構造に合わせてイオン液体をデザインすることで、イオン液体は新たなタイプの帯電防止剤として活用できる可能性がある。

5.7 参考文献

- [1] R. Gao, M. Zhang, S.-W. Wang, R. B. Moore, R. H. Colby, T. E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1027-1036.

第 6 章

総 括

帯電防止剤は高分子材料の発展・実用化に伴いさまざまな場面で使用されている。しかし、従来の帯電防止剤は効果の持続性や外的環境の影響を受けることなど実用面では課題を有している。そこで新たな帯電防止剤としてイオン液体の活用が期待されている。イオン液体は常温で液状の塩であり、イオンのみで構成されているため分子性液体とは全く異なる特徴を示す。本研究ではイオン液体の特性を帯電防止に適用できることに着目し、帯電防止剤としてのイオン液体の可能性を探究した。さらに得られた知見を基に、ポリエーテル型ポリウレタン(PU)に対して効果的に帯電防止能を発現するイオン液体の設計開発を行うことを目標とした。本研究を通じて得られた結果と考察について本学位論文にまとめた。

第1章「帯電防止剤としてのイオン液体の可能性」では、帯電防止剤とイオン液体について物理化学的性質や特徴についての知見をまとめた。

まず、高分子材料に用いられている帯電防止剤の種類と特徴について知見をまとめた。従来用いられている帯電防止剤にはカーボンブラックや界面活性剤などがあり、これらの特徴及び帯電防止機構について説明し、残された課題について述べた。次に、イオン液体の基礎的かつ特徴的な物性や、構成イオン構造と物性との関係についてこれまでに報告されている知見をまとめた。イオン液体の電気的特性、高分子材料との親和性、難揮発性、熱安定性などの特徴が帯電防止剤として活用可能であることを確認し、イオン液体のデザイン性が帯電防止能を向上するために有効であることを示した。これらの研究背景に基づき本学位論文の研究目的と意義を説明した。

第2章「ポリエーテル型ポリウレタンフィルムに添加したイオン液体の帯電防止能の評価」では、高分子材料にPUを選択し、イオン液体の帯電防止剤としての適用の可否を検討した。

まずは、構成イオンの構造をアレンジしながら、イオン液体を添加したPUフィルムを作製し、抵抗率(表面抵抗率; R_s 及び体積抵抗率; R_v)の変化と帯電防止能を確認した。PUフィルムに1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[C_4mim][Tf_2N]$)を添加したときの R_s を測定したところ、わずか10 ppm 添加するだけで $2.1 \times 10^{12} \text{ ohm sq}^{-1}$ から $9.4 \times 10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ に低下し、500 ppm 添加で十分な帯電防止能である $10^{10} \text{ ohm sq}^{-1}$ 以下に達することが明らかになった。 R_s の対数は $[C_4mim][Tf_2N]$ 添加量の対数に対して直線的に低下することから帯電防止能はイオン液体の添加量に依存してリニアに制御できることが示され、イオン液体がPUの帯電防止剤として有望であることが示された。

さらに、構成イオン構造が R_s の低下に及ぼす影響を解析するため、カチオン種とアニオン種の異なるイオン液体を添加したPUフィルムを作製した。カチオン種よりアニオン種の構造が R_s の低下に影響することが示され、解離したイオンの存在が帯電防止能に寄与することが分かった。また、 $[Tf_2N]$ 塩-PUフィルムの $R_s \cdot R_v$ の低下、及びメタノール洗浄前後の R_s の変化から、イオン液体はブリードアウトせず高分子マトリクス中に分散して帯電防止能を発現していることが明らかになった。 R_s の低下にはガラス転移温度(T_g)が低く解離性の高いイオン液体が有効であり、イオン伝導が帯電防止能に関与していることが示唆された。

第3章「極性の異なる高分子材料への帯電防止に及ぼすイオン液体の添加効果」では、PU以外
の高分子材料へのイオン液体の帯電防止能を確認し、高分子材料とイオン液体の親和性とイオン
液体の添加効果について検討した。

高分子材料としてポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポ
リメタクリル酸ブチル(PBMA)、及びポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体
(PVdF-HFP)を選択し、 R_s の変化と帯電防止能について確認した。1-Ethyl-3-methylimidazolium [Tf₂N]
([C₂mim][Tf₂N])添加時の R_s を見ると、PE と PMMA は 1000 ppm 添加時の R_s が PE : $> 9.4 \times 10^{14}$
ohm sq⁻¹, PMMA : $> 10^{13}$ ohm sq⁻¹ で添加前と比べてほとんど変化しておらず、帯電防止能を示さ
ないことが分かった。一方、PS と PVdF-HFP はイオン液体添加効果が見られ、PS は 1 wt% の添加
で R_s が帯電防止能を示す 10^{10} ohm sq⁻¹ オーダーに低下した。しかし、PS の場合は表面にブリード
アウトしたイオン液体が作用しているため、表面払拭後は効果が失われた。PVdF-HFP は 5 wt% の
添加で R_s が 10^{10} ohm sq⁻¹ まで低下した。PVdF-HFP の場合は R_s と共に R_v が大きく低下しており、
イオン液体がマトリクス中に分散して作用していることが示唆された。イオン液体添加による帯
電防止能の発現は、イオン液体の構造だけでなく高分子材料の構造との親和性が影響しているこ
とが示された。

PU と他の高分子材料を比較すると特に PU の R_s がイオン液体添加により大きく低下すること
が確認された。PU の帯電防止能の発現には他の高分子マトリクスと異なる PU の構造が関与して
いると考えられ、ポリエーテル鎖を介した帯電防止機構、すなわちポリエーテルドメインにイオ
ン液体が分散することによりイオン伝導が維持されている効果が示唆された。

第4章「イオン液体微粒子添加によるポリウレタンフィルムの帯電防止」では、高分子材料中
にイオン液体を安定的に分散させるため、イオン液体をマトリクス中に保持させる方法の検討を
行った。イオン液体は官能基を設計することによって重合性を持たせることができるため、予め
イオン液体を微粒子状に重合することが可能である。そこで持続的に帯電防止能を発現させるた
めに高分子マトリクス中にイオン液体を微粒子状態にして分散させてブリードアウトを防ぐこと
を試みた。

イオン液体微粒子を PU フィルム中に 1000 ppm 添加したところ、 R_s は 4.7×10^9 ohm sq⁻¹ に低下
した。PU 中にイオン液体を微粒子として分散させることでマトリクス中に保持することが可能で
あり、帯電防止能が発現することを示した。イオン液体を微粒子にして固定化する方法は、マト
リクスとの相溶性に関係なくイオン液体を分散できる可能性を示している。これは、多くの高分
子材料に対して応用できる可能性があり、帯電防止能を付与する新たな方法として期待できる。

第5章「ポリエーテル型ポリウレタン構造へのイオン液体の組み込みによる帯電防止能の維持」
では、第2章及び第3章で得られた知見に基づき、PU に帯電防止能を付与する上で最適なイオン
液体の構造について検討した。イオン液体を PU に添加した場合の R_s はイオン伝導度と相関があ
り、イオン液体による帯電防止効果はブリードアウトによる伝導やトンネル効果ではなくポリエ

ーテル鎖を利用したイオン伝導が寄与していることが示された。そこで帯電防止能の洗浄耐性を向上させるため、イオン液体がポリウレタン構造中に組み込まれるようにイオン液体をデザインすることでイオン伝導が維持される構造の設計を試みた。イオン液体を直接 PU 骨格中に組み込むために PU との相互作用を考えてカチオンに tris(2-hydroxyethyl)methylammonium ([thema]) を選択したところ、[thema][Tf₂N] を 1000 ppm 添加することによって R_s は $3.8 \times 10^9 \text{ ohm sq}^{-1}$ に低下した。さらに、表面洗浄及び超音波洗浄を施しても [thema][Tf₂N] が固定化されることにより帯電防止能が維持されていることが明らかになった。これは PU のイソシアネート基と [thema] カチオンの末端 OH 基間でウレタン結合が形成され、カチオンが PU 構造中に共有結合で固定化された状態でイオン伝導が生じているためと考えられる。一方で、アニオンを固定した系では帯電防止能が発現しないため、イオン液体による帯電防止能はアニオン種のイオン伝導による効果が大きいことが分かった。これらの結果から、PU フィルムの帯電防止剤には構成するカチオンに末端 OH 基を有するイオン液体が効果的であり、PU 合成時にカチオンを組込む方法により従来の帯電防止剤にはない効果の持続性・長期安定性が実現された。

以上の研究結果から、イオン液体はポリエーテル型ポリウレタン用の帯電防止剤として効果的な素材であることが明らかとなった。イオン液体を用いると微小な添加量で帯電防止能を付与することが可能であり、PU の構造に合わせてイオン液体をマトリクス中に固定化することでイオン伝導が起りやすい構造を設計し、帯電防止能を維持することができた。イオン液体は少量で帯電防止能を発現し長期安定性を改善できることから PU フィルムの帯電防止剤に適している。また、デザイン性が高いイオン液体は高分子材料の特徴に合わせて構造設計することができるため、多様に発展している高分子材料に対して新たなタイプの帯電防止剤として応用展開を図れる可能性を持っている。

研究業績と謝辞

研究業績

原著論文

- (1) Takuya Iwata, Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, and Hiroyuki Ohno,
“Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-type Ionic Liquids as Excellent Antistatic Agents
for Polyurethanes” *Macromol. Mat. Eng.*, **2014**, 299, 794-798. (第2章)
- (2) Takuya Iwata, Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, and Hiroyuki Ohno,
“Miscibility and Antistatic Property of Polymer Films Containing Ionic Liquids”
RSC advances, in preparation. (第3章)
- (3) Takuya Iwata, Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, and Hiroyuki Ohno,
“Polymerized Ionic Liquids as Antistatic Agents for Polyether-based Polyurethanes”
Polymer, in preparation. (第4章)
- (4) Takuya Iwata, Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, and Hiroyuki Ohno,
“Fixation of Ionic Liquids into Polyether-based Polyurethane Films
to Maintain Long-term Antistatic Properties” *Polymer*, **2014**, 55, 2501-2504. (第5章)

特許

- (5) 株式会社岩田商会, 国立大学法人神戸大学
出願特許「イオン液体ポリマー含有微粒子およびその製造方法」
特願 2012-270491 平成 24 年 12 月 11 日出願 (第4章)

学会発表

- (6) ○田嶋早織、岩田卓也、鶴巻晃子、大野弘幸、「ポリウレタンの帯電防止剤としてのイオン液体の評価」、口頭発表、日本化学会第93春季年会、草津、2013年3月23日 (第2章)
- (7) ○Saori Tajima, Takuya Iwata, Akiko Tsurumaki, Hiroyuki Ohno, “Evaluation of Ionic Liquids as Antistatic Agents for Polyurethane”, Poster presentation, 3rd Federation of the Asian Polymer Societies (3rd FAPS), India, May 16th 2013 (第2章)
- (8) ○岩田卓也、鶴巻晃子、田嶋早織、大野弘幸、「ポリウレタンの帯電防止剤としてのイオン液体の展開」、ポスター発表、第62回高分子討論会、金沢、2013年9月11日 (第2章)

- (9) ○田嶋早織、岩田卓也、鶴巻晃子、大野弘幸、(優秀ポスター賞)「各種高分子の帯電防止剤としてのイオン液体の設計指針」、ポスター発表、第4回イオン液体討論会、横浜、2013年11月20日(第3章)
- (10) ○岩田卓也、鶴巻晃子、田嶋早織、大野弘幸、「ポリウレタン向け帯電防止剤としてのイオン液体の設計」、ポスター発表、第4回イオン液体討論会、横浜、2013年11月21日(第2,4章)
- (11) ○鶴巻晃子、岩田卓也、田嶋早織、大野弘幸、「帯電防止能の維持を目的としたポリウレタンへのイオン液体の固定」、口頭発表、日本化学会第94春季年会、名古屋、2014年3月29日(第2,5章)
- (12) ○Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, Takuya Iwata, and Hiroyuki Ohno, “Fixation of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-type ionic liquids onto polyether-based polyurethanes for sustainable antistatic properties”, Oral presentation, International Meeting on Ionic Liquids for Electrochemical Devices (ILED 2014), Italy, May 28th 2014 (第2,5章)
- (13) ○Akiko Tsurumaki, Saori Tajima, Takuya Iwata, and Hiroyuki Ohno, “Design of ionic liquids as durable antistatic agents for polyether-based polyurethanes”, Poster presentation, XIV International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-2014), Australia, Aug 25th 2014 (第5章)
- (14) ○田嶋早織、鶴巻晃子、岩田卓也、大野弘幸、「各種高分子の帯電防止剤としてのイオン液体の評価」、ポスター発表、第63回高分子討論会、長崎、2014年9月24日(第3章)

謝 辞

本学位論文は、東京農工大学工学府生命工学専攻 大野・中村研究室にて実施したイオン液体の帯電防止剤への適用に関する研究において得られた成果をまとめたものです。

本研究を進めるにあたってご指導いただいた大野弘幸教授に感謝し、御礼を申し上げます。仕事を通じてイオン液体に出会い、九年前の夏の暑い日に研究室に突然訪れた際に大野先生がイオン液体の展望と将来性を熱く語ってくださったことがイオン液体との長い付き合いの始まりでした。以降いつも親身に教えていただき、縁あって研究室にも加入させていただいて素晴らしい環境で学べたこと、心から感謝しております。

中村暢文教授、研究室に在籍の皆様、そして大野中村研の伝統と風土を育ててきた歴々の卒業生の方々に感謝いたします。他に類を見ないアグレッシブでエキサイティングな研究室の一員になれたことを誇りに思います。

角五正弘氏には研究活動に踏み出すきっかけを作っていただき感謝しております。日頃より数々のディスカッションと、時に厳しい意見で叱咤激励いただけたこと大変心強く思いました。また、生涯学び続けること、好奇心・探究心を持ち続けることの大切さを教えていただき進むべき道を示していただいたこと、本当に感謝しております。

オート化学工業株式会社 梅澤敦彦氏にはポリウレタンフィルム作製において多大なるご支援を頂きました。心から感謝いたします。

神戸大学 南秀人准教授にはイオン液体微粒子作製においてご指導ご教授を賜わり、サンプルを提供いただきましたこと心より御礼申し上げます。

仕事を通じて強固なパートナーシップのもと多くのディスカッションの機会やさまざまな助言を頂いた広栄化学工業株式会社様、サンプル作製及び分析について多大なるご支援を頂いた住友化学株式会社石油化学品研究所様、株式会社住化分析センター様の皆様に大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。また、中宇地正氏にはイオン液体の実用化に向けた活動をしていただくとともに、多くの知見を頂いたこと感謝しております。

そして、鶴巻晃子さん、田嶋早織さんに格別の感謝の意を表します。共同研究者としてサンプル作製、分析、何から何まで本当にお世話になりました。二人の情熱ある研究活動のおかげで本研究が実ったものと思っております。心から感謝するとともに、これからの益々のご活躍と飛躍をお祈りしています。

イオン液体との出会いが、多くの人との出会いになり、人生の貴重な財産となりました。最後に、イオン液体と後期博士課程へのチャレンジを支援してくださった、会社の仲間と我が家族に感謝いたします。

平成 26 年 8 月

岩田 卓也