

(愛知教育大・教育¹, 千葉大院・自然科学², 千葉大院・融合科学³, 横浜国大・工⁴)○森田 剛¹, 田中 良忠², 鮎澤 (新井) 亜沙子³, 高田 典子², 上木 岳士⁴, 渡邊 正義⁴, 西川 恵子³

【序】イオン液体を溶媒とした溶液化学として、疎水性のイオン液体と線状高分子の溶液における高分子構造と相分離挙動について評価を行った。イオン液体 ([C₂mim][NTf₂]) と高分子 (PBnMA) の混合溶液は、100 °C 付近に相分離点を有し、しかも、下部臨界点を示すことから、溶液構造や混合状態を詳細かつ多角的に議論できる系である。^{1,2)}

本系の溶媒は、高分子と電子密度コントラストを生じるアニオンを有し、希薄系においても小角 X 線散乱(SAXS)により、孤立分子鎖の広がり具合が観察でき、良溶媒・貧溶媒性などから高分子-溶媒相互作用の評価が可能と考えられる。さらに、相転移に対応した溶液中の分子凝集状態の評価も興味深い系である。本系に対し放射光を用いた SAXS 法を適応した。

さらに、高感度示差走査熱量測定 (DSC) により、転移エンタルピーの観点からも、相転移挙動に関して評価を行った。

【実験】SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にある BL-15A にて行った。測定は、均一相を形成した状態 (室温) から相分離温度に向かって昇温過程で行った。溶液濃度は、高分子濃度で、1, 3 及び 5 wt% であった。検出器には、二次元検出器 (イメージングプレート) を用い、各測定の露光時間は 600 秒であった。図 2 に用いた試料セルを示す。セルの本体や部品は、耐食性に優れ熱膨張係数の小さい純チタンで製作された。X 線窓部のダイヤモンドを特殊な高耐食エポキシ系接着剤を使用し純チタンと接着しシールした。これらにより、高温域まで試料長さの変化を微小に抑え、安定した SAXS 測定を行うことに成功した。本研究では、吸収係数の同時測定を実現する装置を開発し適応した。³⁾ 小角散乱測定の精度に極めて影響する吸収係数測定は、その場測定で行うことで高精度の測定を実現した。

DSC 測定は、東崎らにより開発⁴⁾された装置を用い、5 wt% 溶液に対して昇温過程にて、昇温速度 0.5, 1, 2 及び 4 mK/sec で測定した。

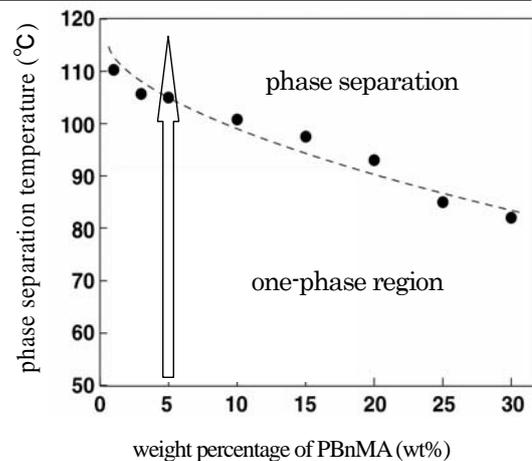
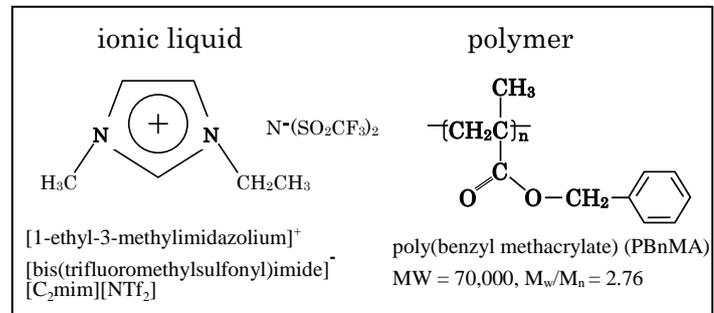


Fig. 1 Phase diagram for [C₂mim][NTf₂] - PBnMA system.^{1,2)}

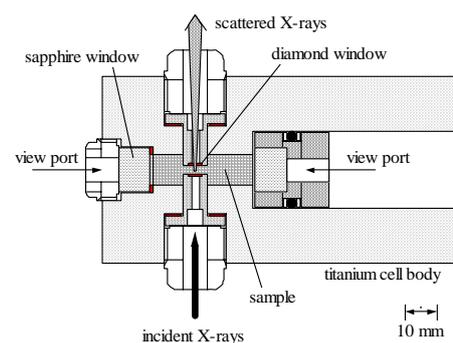


Fig. 2 Cross-section of sample cell. In the present measurements, the sample-thickness was set in 410 μm.

【結果と考察】 SAXS 測定で得られた小角散乱シグナルを用い、ギニエ近似により高分子部分の回転半径 R_g を得た。それぞれの濃度の溶液で R_g が 40 Å 程度であった。顕著な温度依存性は見られず、相転移温度までほぼ一定値を示した。これは、動的散乱測定でも示されている。⁵⁾ セグメント長から計算される理想鎖では 67 Å である。理想状態から大きく収縮しているため、本系での溶質-溶媒相互作用は、貧溶媒性を示している。

図 3 に、SAXS シグナルをフーリエ変換して得られる距離分布関数 ($P(r)$) を示す。5 wt% 溶液で、室温 (25 °C) 及び相転移直前 (98 °C) について示してある。室温ではピーク位置が 20 Å であり、さらに、相転移近傍では 45 Å 付近にピークを生じた。相転移温度近傍では、このピークに表されるより大きな高分子構造、または、凝集体を形成していると考えられる。この高分子構造の変化が、相転移を引き起こす構造変化であると考えられる。また、すそ野を引く profile であることから、高分子は溶液中で球対称ではなく異方性を持つ形状を有していることがわかる。

図 4 は、高分解 DSC 測定の結果である。示した結果の昇温速度は 2 mK/sec で行われた。5 wt% 溶液では、102 °C 付近で相転移が確認され転移エンタルピーに対応する谷が観測された。一方、溶媒として用いられた neat なイオン液体では、本研究での測定温度範囲では、これは観測されなかった。このため、微小変化を扱った実験であるが、試料や実験は適切であったと考えられる。測定結果から転移エンタルピーを算出したところ、例えば、一般的な温度応答性高分子であり、下部臨界点を示す Poly(N-isopropylacrylamide) 水溶液での相転移と比較し、^{6,7)} 数分の一から 1/10 程度であることがわかった。回転半径から考えられる貧溶媒性を示す高分子-溶媒相互作用と合致する結果であった。

以上より、本系での高分子挙動は、溶質-溶媒相互作用としては貧溶媒性を示し、また、相転移の際には、相分離の準備に相当する挙動はわずかな構造変化だけしか見られず、高分子が溶媒中から弾き飛ばされるように相分離が起こることが特徴と考えられる。

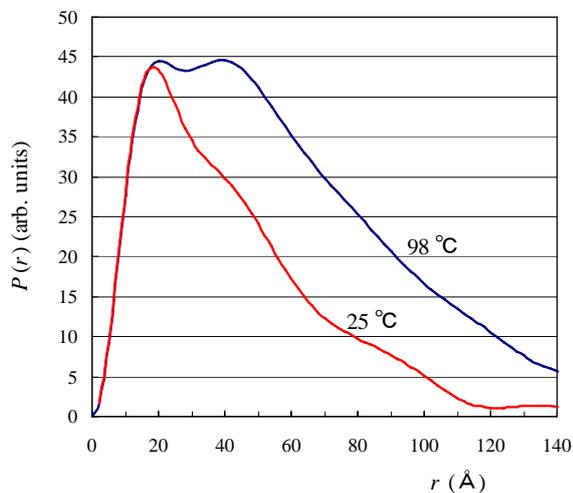


Fig. 3 Temperature dependence of distance distribution function, $P(r)$, for the 5 wt% solutions.

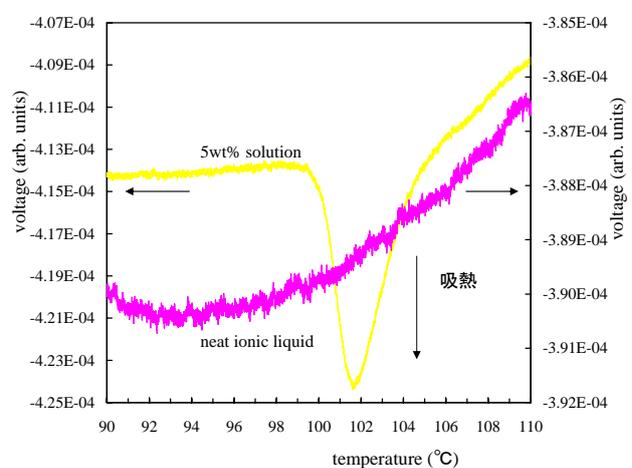


Fig. 4 DSC signals for the 5 wt% solution and neat ionic liquid ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$).

参考文献

- [1] T. Ueki and M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **35**, 964 (2006).
- [2] T. Ueki and M. Watanabe, *Langmuir*, **23**, 988 (2007).
- [3] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 792 (2007).
- [4] S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi and H. Inaba, *Thermochimica Acta*, **408**, 31 (2003).
- [5] T. Ueki, T. Karino, Y. Kobayashi, M. Shibayama and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4750 (2007).
- [6] 吉田 亮, 「高分子ゲル」, 共立出版
- [7] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 163 (1992).