

1P070 小角 X 線散乱法によるイオン液体-高分子溶液の相転移における高分子挙動

(愛知教育大・教育¹, ミネソタ大・化学², 横浜国大院・工³, 千葉大院・融合⁴)

○森田 剛¹, 上木 岳士², 渡邊 正義³, 西川 恵子⁴

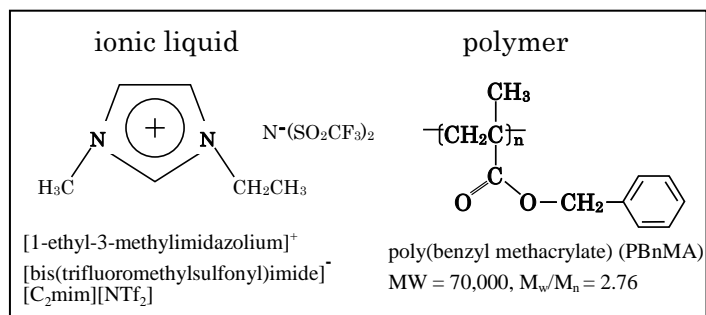
【序】我々は、イオン液体を溶媒とした溶液科学として、疎水性のイオン液体と線状高分子の溶液における相分離挙動と高分子構造について評価を行ってきた。イオン液体([C₂mim][NTf₂])と高分子(PBnMA)の混合溶液は、下部臨界点を持つ相分離を示すが、相転移に伴った高分子構造の変化がほとんど見られず^{1,2)}、また、転移エンタルピーも極めて小さな値であるとの特徴を見出している²⁾。

poly(ethyl glycidyl ether) (PEGE)と[C_nmim][NTf₂]の混合溶液は、液体状態で相分離を起こし、下部臨界点が観測される³⁾。このPEGE系について、小角 X 線散乱(SAXS)測定による高分子構造の評価を行った。回転半径 R_g と、逆空間の情報である散乱プロファイルを実空間にフーリエ変換した距離分布関数を用いて解析した。高分子濃度、相転移温度に対する溶液温度、及び、イオン液体のアルキル直鎖依存性について議論し、PEGE系の相転移における溶液の特徴を高分子構造の観点から議論する。

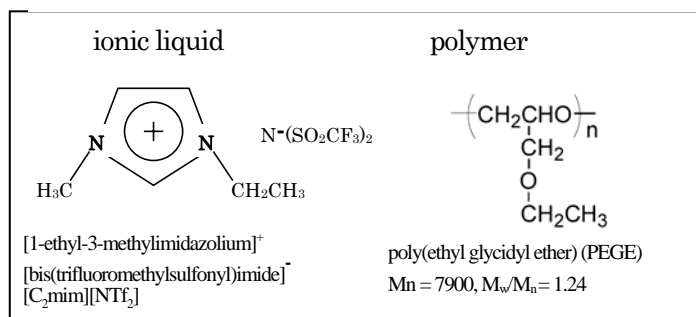
本系の溶媒は、高分子と電子密度コントラストを生じるアニオンを有し、希薄系においても SAXS 法により孤立分子鎖の構造が解析でき、また、相転移は液液で起こるため、広範囲に濃度を変化させての測定が可能である。

【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。溶液は、PEGE/[C₂mim][NTf₂](以下[C₂mim]系と表記)で 1 及び 3 wt%、PEGE/[C₁mim][NTf₂](以下[C₁mim]系と表記)で 3 及び 10 wt%で測定を行った。本研究に用いられた PEGE は、高分子分子量分布において十分に単分散である。イオン液体そのものに SAXS シグナルが現れるか確認するため、それぞれの neat なイオン液体についても注意深く測定を行った。これによると、フラットで極めて微弱な散乱のみ観測され、溶液より得られた散乱は、高分子と溶媒とのコントラストのみから生じていると決定した。検出器には、微弱な散乱シグナルを高 S/N で測定できる次元比例計数管 (PSPC) を用い、各測定の露光時間は 600 秒であった。試料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。

イオン液体-PBnMA 系



イオン液体-PEGE 系



【結果と考察】得られた小角散乱シグナルを用い、Guinier 近似により高分子部分の回転半径 R_g を得た。相転移温度から離れた室温では、各溶液で R_g が 14 Å 程度でほぼ同一の値であった。本測定で、最も希薄溶液として近似できる[C₂mim]系 1 wt% では、27 から 86 °C まで 13 ± 0.4 Å で一定値を保ったまま相転移を起こした。86 °C がほぼ相転移温度である。顕著な温度依存性は見られず、相転移温度まで一定値を示す傾向は、PBnMA 系と同様であった。溶液濃度が 1 wt% から濃くなるに従い、温度上昇とともに R_g の値は増加し、僅かな温度依存性が観測された。[C₁mim]系 10 wt% では、臨界散乱と思われる急激な散乱強度の増加が観測された。この挙動は相図と対応しており、二次転移的な相転移がイオン液体と高分子系においてもみられることを示している。

次に、SAXS シグナルをフーリエ変換し距離分布関数 ($P(r)$) を得た。図 1 に室温における[C₂mim]系と[C₁mim]系の 3 wt% 溶液での $P(r)$ を示す。横軸は先に求めた R_g で規格化されている。ガウス鎖ではピーク位置が 0.7 程度、4 から 5 で横軸と交わることが知られている⁴⁾。本系ではピーク位置が[C₂mim]系で 1.0、[C₁mim]系で 1.2 であり、4 から 5 の範囲で横軸と交差した。また、横軸 2.5 付近にショルダーが生じており、これは散乱体が平行に接近・位置した構造を生じ、散乱体間で干渉していることを示している。相分離温度へ接近するに従い、このショルダーは成長し、高分子間の干渉を伴っての相転移であることが相転移機構として明らかとなった。しかし、 $P(r)$ の上記ショルダーは成長するが、 $P(r)$ が横軸と交差する値 (散乱体の最大径を正確に表す) は、温度依存性をほとんど示さなかった。図 2 に $P(r)$ のピーク位置と最大径を与える横軸の値とでの比の温度依存性を示す。散乱体が球であれば 0.525 となり⁵⁾、ガウス鎖では 0.18 から 0.2 程度となる⁴⁾ ことが知られている。図 2 に示されるように 0.2 ± 0.05 程度の一定値を保っている。つまり、イオン液体中での高分子鎖は、相転移に伴い構造変化を起こしていないことがわかる。本系は相転移に伴って、高分子鎖自体には全く構造変化を起こさずに相分離を起こす系であることが解明された。

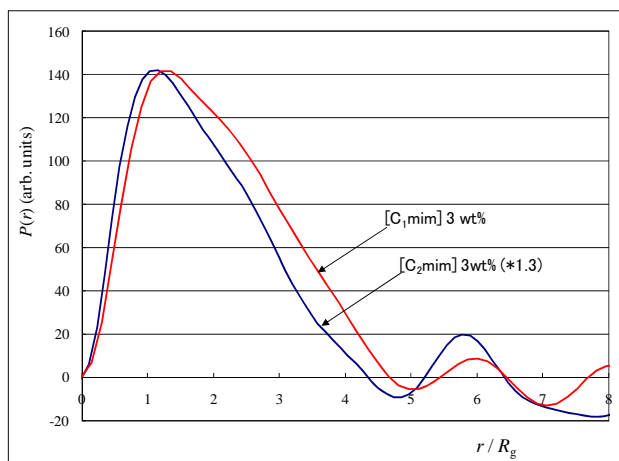


Fig. 1 Distance distribution function, $P(r)$, for the 3 wt% solutions of [C₂mim] and [C₁mim].

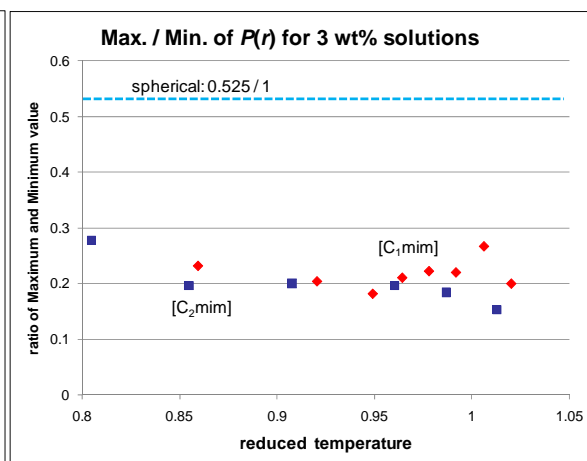


Fig. 2 Temperature dependence of the ratio for the 3 wt% solutions of [C₂mim] and [C₁mim].

参考文献

- [1] T. Ueki, T. Karino, Y. Kobayashi, M. Shibayama and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4750 (2007).
- [2] 森田剛, 田中良忠, 鮎澤(新井)亜沙子, 高田典子, 上木岳士, 渡邊正義, 西川恵子, 分子科学討論会(2007).
- [3] R. Tsuda, K. Kodama, T. Ueki, H. Kokubo, S. Imabayashi and M. Watanabe, *Chem. Com.* (in press).
- [4] Iwao Teraoka, "POLYMER SOLUTIONS" (WILEY, New York, 2002).
- [5] O. Glatter and O. Kratky (Eds.), "Small Angle X-ray Scattering" (Academic Press, London, 1982).