

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

【序】イオン液体を溶媒とした溶液化学として、イオン液体-高分子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 ([EMI][TFSI]) と高分子 (PBzMA) 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。¹⁻³⁾

ポリマーなどのソフトマテリアルの構造解析には、光散乱法に加え、X線や中性子線を用いた小角散乱測定が重要な手段である。これは、ポリマー分子は、基本的に分子サイズが大きく、小角部における、いわゆる q 依存性から構造情報が得られるためである。このうち、X線をプローブとした場合、高い単色性と検出器効率、放射光の超高輝度X線源から、高分解能な構造解析が可能である。反面、通常の高分子水溶液などでは、散乱コントラストをつけることは難しく、希薄溶液での孤立分子鎖のコンフォメーション等の解析は困難である。

しかし、本系は、溶媒に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ことから、本系に対し放射光を用いた SAXS 法を適応した。

【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。図2に用いた試料セルを示す。セルの材質は、耐食性に優れ熱膨張係数の小さい純チタンで、X線窓部には単結晶ダイヤモンドを活性ろう材を用い、ダイヤモンドのメタライズ処理なしでろう接してある。相転移挙動を同時観察するため、サファイヤ窓を持つ内部観察部をもつ。本系は相転移後に、高分子が固体として分離するため、簡便な内部洗浄のため、可動 O-ring 型ピストンを試料封入部に設置した。

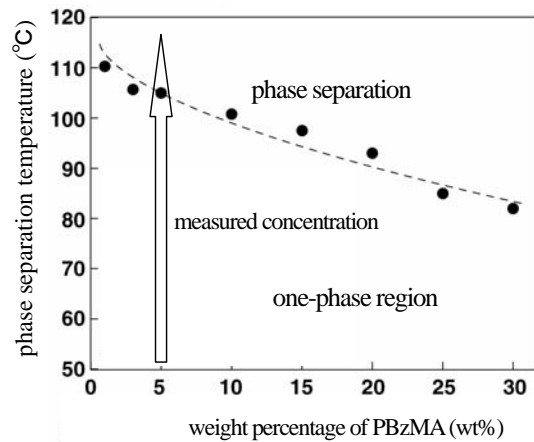
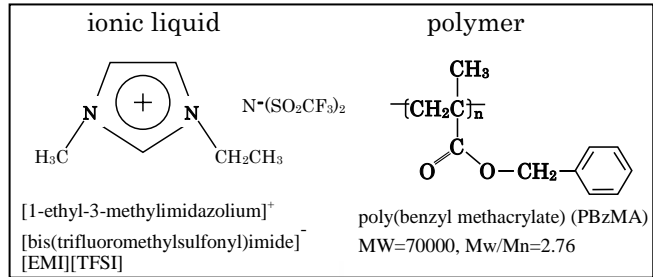


Figure 1 Phase diagram for ionic liquid ([EMI][TFSI]) - polymer (PBzMA) system.¹⁻³⁾

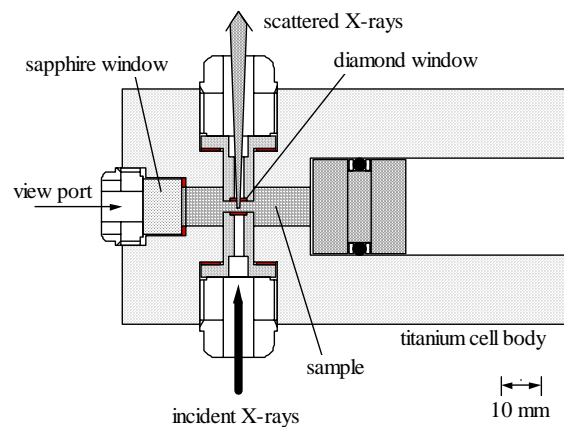


Figure 2 Cross-section of sample cell. In the present measurements, the sample-thickness was set in 0.5 mm.

【結果と考察】図3に、SAXS 測定より得られた高分子部分の大きさを示す。高分子部分の大きさにはサイズ分布があり、かつ、回転半径（慣性半径）から球状として計算した。見積もられた半径から、PBzMA は大きな広がりを持ち、溶媒とは極めて良溶媒的な相互作用を持つことが分かる。また、円柱状、ディスク状、線状高分子の構造解析として提案されているガウスコイルや半屈曲性分子に対するモデルに対して、⁴⁾ 妥当なフィッティング結果を示さなかった。これらも含め、PBzMA は非常に膨潤した広がりを持つ球状構造を形成していると考えられる。

図3の温度依存性では、転移温度が接近するにつれ、半径はわずかに減少した。これは、高分子鎖の収縮によるものと考えられ、収縮は、溶媒 - 高分子相互作用において親和性の低下を示すことから、転移温度へ接近するに従い、溶媒との親和性を弱めていると解釈される。しかし、この変化は極めて小さく、SAXS profile には相転移点近くで観測される分子の凝集に対応する変化もほとんど表れず、転移温度にて相転移が突然観測された。分子凝集状態に、ほとんど変化を生じずに転移しており、大変興味深い。これは、1次の相転移を高分子の凝集半径で観察した貴重な測定結果と言える。

また、高分解示差走査熱量計測定では、⁵⁾ 転移エンタルピーは 3.6×10^{-3} J/g of polymer と見積もられた。これは、水を溶媒とした場合の 1/10000 程度であり、極めて微小な変化である。微小な転移エンタルピーと良溶媒性とは相反し、今後の詳細な検討が必要と思われる。

図4に、高分子溶液と neat な[EMI][TFSI]⁶⁾の密度変化の温度依存性を示す。高分子溶液の密度は、X線吸収法による SAXS 測定との *in-situ* 測定により得た。温度依存性をみると、neat なイオン液体の熱振動増加による密度減少より、高分子溶液の密度変化が大きく、温度上昇に従い溶媒との親和性が低下していることが分かる。これは、SAXS 測定による結果と対応する。

以上より、[EMI][TFSI]と PBzMA の溶液は、極めて良溶媒的な相互作用を持つこと、さらに、SAXS の観測領域であるメゾスケールな領域でも、分子凝集体を形成せずに、突然の転移を起こす特異な相転移挙動を示し、極めて興味深い系であるといえる。

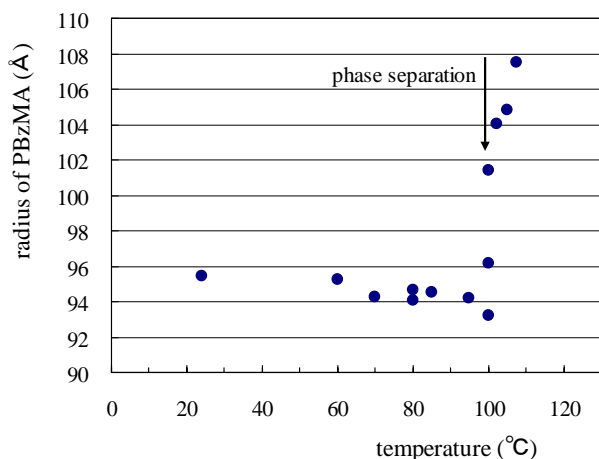


Figure 3 Temperature dependence of radius of PBzMA in [EMI][TFSI].

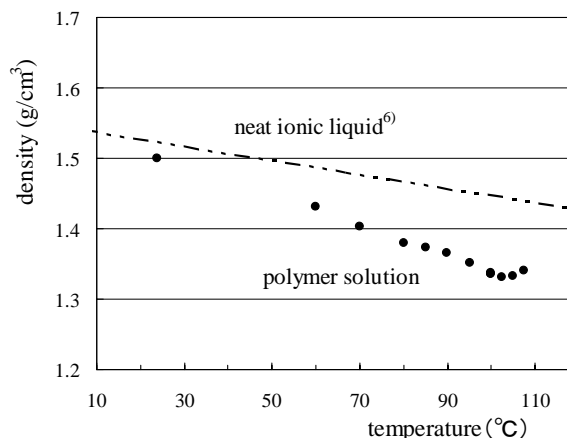


Figure 4 Temperature dependence of density for neat [EMI][TFSI] and the polymer solution.

References

- 1) T. Ueki and M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 964.
- 2) 上木岳士、渡邊正義 第55回高分子討論会予稿集
- 3) 上木岳士、渡邊正義、狩野武志、柴山充弘 第55回高分子討論会予稿集
- 4) O. Gratter and O. Kratky (Eds.) "Small Angle X-ray Scattering", Academic Press, London (1982).
- 5) S. Wang, K. Tozaki, H. Hayashi and H. Inaba, *Thermochimica Acta*, **2003**, 408, 31.
- 6) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 6103.