

相互作用パラメータから理解する高分子/疎水性イオン液体/水の共良溶媒性

Study on cosolvency of polymer/hydrophobic ionic liquids by water based on interaction parameters

大坂 昇¹⁾
Noboru OSAKA留目 大輔¹⁾
Daisuke TODOME元川 竜平²⁾
Ryuhei MOTOKAWA¹⁾岡山理科大学²⁾原子力機構

(概要) 末端メチル化ポリプロピレングリコール (PPG) と重水素化イオン液体 (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:d8-[C₂mim][TFSI]) および重水 (D₂O) からなる 3 成分系において、温度を変えて小角中性子散乱 (SANS) 測定を行った。得られたデータを 3 成分系の RPA 理論で解析し、末端メチル化 PPG、d8-[C₂mim][TFSI]、D₂O 間のそれぞれにはたらく相互作用パラメータを得た。しかし、散乱データに十分な統計精度がなく、末端メチル化 PPG と d8-[C₂mim][TFSI] の 2 成分系においても相分離温度を再現するパラメータを得ることはできなかった。

キーワード : 共良溶媒性、イオン液体、水、相分離、下限臨界溶液温度

1. 目的 本申請者は高分子 (PPG) と疎水性イオン液体 ([C₂mim][TFSI]) が室温近傍で下限臨界溶液温度 (LCST) 型の相分離を示すことを見出し、さらに少量の水を添加することで LCST 型の相分離温度が約 50 度も上昇すること (共良溶媒性) を見出した[1]。これらの機構解明に向けて、SANS 測定を行い、3 成分系の RPA 理論を用いて温度に依存した散乱曲線を解析することで、PPG、[C₂mim][TFSI]、水間のそれぞれにはたらく相互作用パラメータを理解し、共良溶媒性を実現する溶媒和を明らかにすることを試みた。

2. 方法 PPG は主鎖のエーテル以外に末端にヒドロキシ基があるため複数の溶媒和可能な官能基を有する。結果の解釈を単純化するために末端の官能基をメチル化したものを用いた。また、イオン液体は非干渉性散乱を下げるため、および PPG との散乱コントラストを上げるために、カチオンのメチル基中の水素以外を重水素化した試料を合成し用いた。対象の重水素化率は約 98% であった。PPG はモル質量が小さく ($M_n = 2.0 \times 10^3$ g/mol) 散乱強度が低いことが予想されたため、濃度は重なり濃度近傍の 10 vol% とした。試料は真空中で乾燥後、水分率が 100 ppm 以下であることを確認した後に、グローブボックス内で調整した。厚さ 2 mm の石英セルに封入した。SANS 測定は、波長 6.5 Å で SDD を 2 m と 10 m とし、一つの濃度で温度を変えて 4、5 点測定した。

3. 結果及び考察

得られた散乱曲線を図 1 に示す。昇温により散乱強度が上昇することが観測されている。組成が等しく温度が異なるそれぞれのデータに対して 3 成分系の RPA 理論を用いたグローバルフィッティングを行い、相互作用パラメータを評価した。末端メチル化 PPG/d8-[C₂mim][TFSI] ではエンタルピー項が負となり LCST 型溶液の特徴を反映していた。しかし、それぞれの誤差が非常に大きく、また、相互作用パラメータのエントロピー項とエンタルピー項から相分離温度を評価すると、実験で求めた値とは大幅に異なる結果となった。末端メチル化 PPG/d8-[C₂mim][TFSI]/D₂O においても同様に誤差が大きく信頼性の乏しい結果となった。これらの要因として、今回、low q の測定に SDD を 10 m しか使用することができずビーム強度が大きく低下し、散乱データの統計精度が十分でなかったことが挙げられる。フィッティング範囲は 0.1 nm^{-1} 程度を最小としても十分であることが示唆されたため、次回以降の実験では SDD を大きくして試みる。

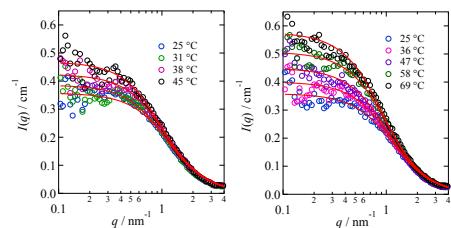


図 1 末端メチル化 PPG/d8-[C₂mim][TFSI]/D₂O の温度に依存した散乱曲線。(左) D₂O: 0 vol%、(右) D₂O: 1.3 vol%。

4. 引用(参照)文献等

[1] N. Osaka, et al., *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 1375–1381 (2019).