

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 MOTOKAWA

¹⁾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 (m-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 成分系を対象に小角中性子散乱 (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、3 成分間の相互作用パラメータを得ることを試みた。しかし、誤差が大きく、信頼性のある結果を得ることはできなかった。そこで、散乱曲線を Ornstein-Zernike 式 (OZ 式) でフィッティングして相関長を得、それらを相互作用パラメータに変換してその温度依存性から系のエンタルピー項とエントロピー項を分離評価し、共良溶媒性の機構を理解することを試みた。

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。昨年度に実施した課題では SDD に 10 m と長い距離しか設定できなかったため十分な S/N を得ることができなかった。本年度は SDD を 4 m とし、十分な S/N を得た上でフィッティングによる解析を試みる。

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 m-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。m-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。試料は真空下で乾燥後、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 0.65 nm で SDD を 2 m と 4 m とし、high q 領域の測定には前面検出器を使用した。一つの濃度で 4、5 点温度を変えて測定した。

3. 結果及び考察

得られた散乱曲線の代表的な結果を図 1 に示す。エラーバーが小さく、異なるデータ間での重なりあいがあることが示唆される。一方、3 成分系の RPA 理論[2]を用いてグローバルフィッティングを行なったが、得られたパラメータの誤差が大きく信頼性のある結果を得ることができなかった。温度に対する散乱曲線の変化が小さいことが理由だと考えられる。そこで、共良溶媒性の機構を定性的に理解するために、散乱曲線を OZ 式でフィッティングし、得られた相関長を相互作用パラメータに変換した[3]。さらに相互作用パラメータの温度の逆数に対する依存性からエンタルピー項とエントロピー項を評価した (図 2 と図 3)。その結果、D₂O 分率の増加によりエントロピー項は増加するがエンタルピー項は減少することが明らかにされた。この結果から、D₂O 分率の増加により LCST 型の相分離温度が上昇するという共良溶媒性は、m-PPG に対する溶媒和が促進されることで起きていることが示唆された。詳細な結果については次年度以降、m-PPG の濃度を増やして温度に対する散乱曲線の変化を大きくし、3 成分系の RPA 理論による解析結果を信頼性の高い

ものにして行う予定である。

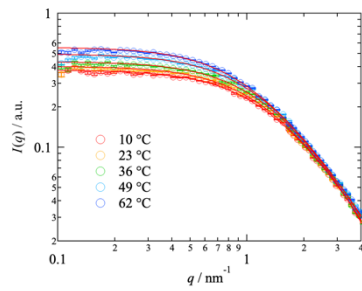


図 1 m-PPG/d8-[C₂mim][TFSI]/D₂O (3 vol%)の温度に依存した散乱曲線. 曲線はOZ式によるフィッティング結果.

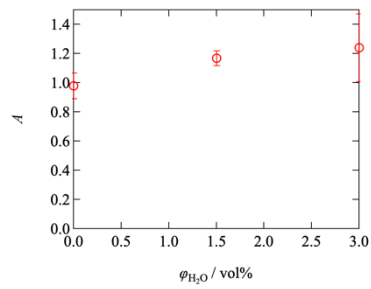


図 2 相互作用パラメータのエントロピー項 (A) の D₂O 濃度依存性.

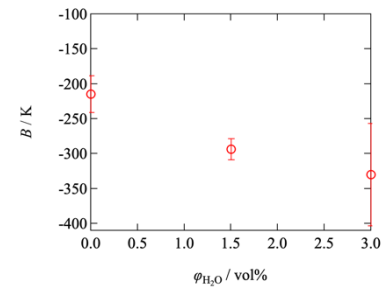


図 3 相互作用パラメータのエントルピー項 (B) の D₂O 濃度依存性.

4. 引用(参照)文献等

- [1] N. Osaka, et al., *Colloid Polym. Sci.* 2019, 297, 1375–1381.
- [2] M. J. A. Hore, et al., *Macromolecules* 2013, 46, 7894–7901.
- [3] B.-J. Niebuur, et al., *Macromolecules* 2020, 53, 3946–3955