

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 in hydrophobic ionic liquid/water based on interaction parameters

大坂 昇¹⁾水谷 篤史¹⁾元川 竜平²⁾

Noboru OSAKA

Atsushi Mizutani

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 成分準希薄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、イオン液体と重水からなる混合溶媒を 1 成分と近似した 2 成分系の RPA 理論で解析を行った。その結果、水の添加で有効相互作用パラメータが低下することを確認し、エントロピー項が増加する一方でエンタルピー項が減少することを見出した。

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濃度 (10 vol%) が低かったために十分な S/N を得ることができず、フィッティング解析で信頼性の高い結果を得ることができなかった。本課題では濃度を高くして (30 vol%)、十分な散乱強度をもとに 3 成分系の RPA 理論による解析を可能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合成して用いた。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、濃度は重なり濃度よりも十分に高い 30 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 m-PPG/d8-[C₂mim][TFSI]/D₂O 溶液 (30 vol%) の代表的な温度に依存した散乱曲線を図 1 に示す。low q 側での散乱強度の上昇が観測されておらず、m-PPG の凝集を示す結果は得られていない。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。そこで文献[3]を参考に、散乱曲線を OZ 式でフィッティングした後、得られた散乱強度 ($I(q=0)$) に対して混合溶媒を 1 成分系と近似した 2 成分系の RPA 理論を適用して有効相互作用パラメータ (χ) の温度依存性を評価した (図 2)。その結果、重水分率の増加で χ が低下することを確認した。また、この温度依存性をもとにエンタルピー項とエントロピー項を評価した (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。この結果より、D₂O と d8-[C₂mim][TFSI]との錯体形成などが系の状態数を低下させる一方、m-PPG に対する溶媒和が促進されること、もしくは D₂O と d8-[C₂mim][TFSI]との相互作用で共良溶媒性が起きていることが示唆された。

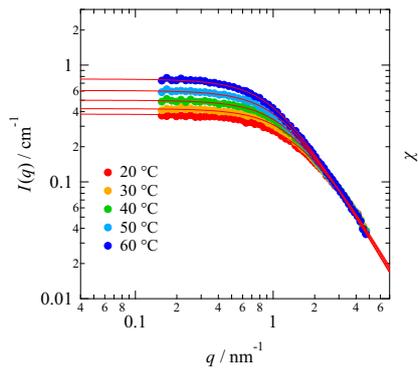


図 1 m-PPG/d8-[C₂mim][TFSI]/D₂O (3 vol%)の温度に依存した散乱曲線. 曲線はOZ式によるフィッティング結果.

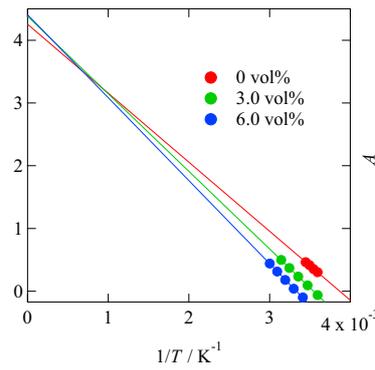


図 2 有効相互作用パラメータの温度依存性.

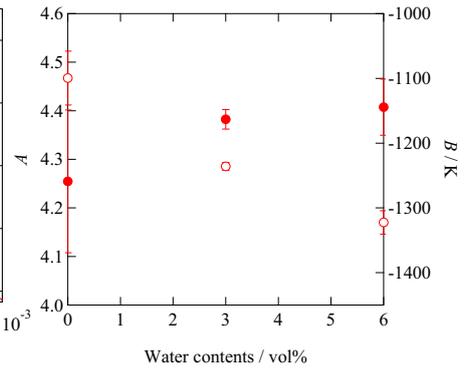


図 3 有効相互作用パラメータのエントロピー項 (A , 塗りつぶし, 左軸)、エンタルピー項 (B , 白抜き, 右軸) の D₂O 濃度依存性.

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] R. A. O’Connell et al., *Macromolecules* 2022, 55, 1050–1059.