

2013年1月

イオン液体中の酸塩基反応に基づく Tetra-PEG のゲル化反応とその制御

物質系専攻 47116040 橋本 慧

指導教員：柴山 充弘（教授）

キーワード：イオン液体、Tetra-PEG gel、CO₂分離膜、酸塩基反応、電位差滴定

【緒言】 イオン液体を溶媒としたソフトマター系（高分子溶液やその擬固体状態・イオンゲル）は厳しい温度・圧力条件化でも機能が失活せず、イオン液体に特有の性質を織り込むことができる。近年、不燃性、不揮発性、高い導電性やCO₂吸収選択性といった従来溶媒にはないイオン液体の特性を高分子によって擬固体化し、そのイオンゲルを工業的に利用・応用する研究が活発に行われている。中でも、イオン液体のCO₂吸収能に着目し、イオンゲルをガス膜分離として用いることで高効率・環境適応型CO₂分離システムを構築するという動きがある。しかし現状のイオンゲルは自立ゲルを与えるために高いポリマー濃度を必要とするため（> 20 wt%）、CO₂吸収媒体であるイオン液体の量が少なくなり結果として高効率のCO₂分離膜は実現していない。

我々は近年、反応末端の異なる二種の四つ又ポリエチレングリコール(Tetra-PEG)をイオン液体中で反応させ（末端間交差反応）、極めて低い高分子濃度でも自立可能なTetra-PEGイオンゲルの合成に成功した。このイオンゲルは、Tetra-PEGゲルの均一網目に由来する高い機械的強度と、不揮発性やCO₂吸着選択性といったイオン液体の特性とを合わせ持つ新規のソフトマター材料である¹。このイオン液体中のゲル化反応はイオン液体種に強く依存する。数種類のイオン液体中で反応を行ったところ、そのゲル化時間は数秒から数時間と大きく異なり、これはイオンゲルの機械的強度と密接に関係していることがわかった。また、ガス分離にはゲルの均一薄膜を作成する必要があり、その薄膜成形には十分長いゲル化時間が必要となる。本研究では、イオン液体中でのゲル化反応機構を分子レベルで解明し、そのゲル化時間を制御することでガス分離研究に必須のイオンゲル薄膜を作成することを目的とした。

【実験】 Tetra-PEG ゲルはアミン基末端 Tetra-PEG(TAPEG)溶液と N-ヒドロキシスクシンイミジル(NHS)基末端 Tetra-PEG(TNPEG)溶液を混合することによって調製した。水溶液系の場合ではゲル化反応は二次反応、 $d[\text{amide}] / dt = k_{\text{gel}}[-\text{NH}_2][-\text{NHS}]$ で表される²。Tetra-PEG のアミン末端には $K_a = [-\text{NH}_2][\text{H}^+]/[-\text{NH}_3^+]$ という酸塩基平衡が成り立ち、系中の H⁺量を制御することで、ゲル化時間を制御することが可能である。しかし、イオン液体中には水のようなプロトンソースが存在せず、pH の制御法も確立されていない。そこで、本研究では解離性の H⁺を有するプロトン性イオン液体(pIL)を利用し、系中に H⁺を供給した。pIL には、[C₂mIm⁺][TFSA] と類似の骨格を持つ 1-ethyl-3-methyl- imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide([C₂ImH⁺][TFSA]) を選択した。また、アニオンを変えた系として[C₂mIm⁺][BF₄]と[C₂ImH⁺][BF₄]の系についても実験を行った。これらは従来中和法により合成した。

[結果と考察]

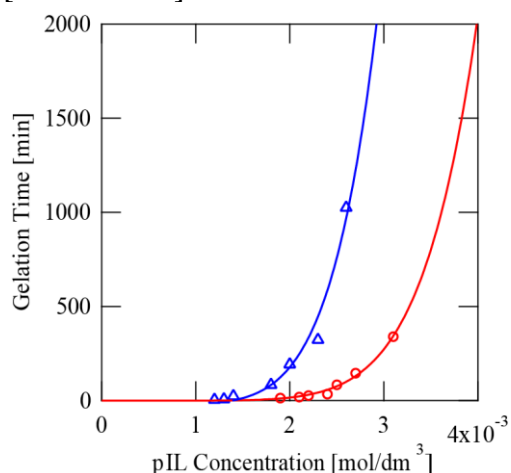


Fig. 1 pIL dependence of Tetra-PEG gelation time in Ionic liquid.

○;[C₂Im⁺][BF₄⁻] system,
△;[C₂Im⁺][TFSA⁻] system.

分子量 20k、高分子濃度 2.5mM の Tetra-PEG イオンゲルに対しての粘弾性測定により得られた、イオン液体中におけるゲル化反応時間の pIL 濃度依存性を Fig. 1 に示す。TFSA 系のゲル化時間は BF₄ 系よりも遅く、明確なアニオン依存性が見られた。pIL 濃度の増加に伴い、ゲル化時間も一定の傾向を持って増加している。このことは、両イオン液体中のゲル化反応が同一の反応機構で進行していることを示唆している。より詳細にゲル化反応を調べるためには、化学反応速度論に基づく反応機構の解明が必要となる。今回の系においてこれを達成するには、反応速度定数 k_{gel} の決定に加え、1)pIL の

自己解離定数 K_s 及び 2) TAPEG アミン末端の酸解離定数 K_a を明らかにする必要がある。そこで、Ion-sensitive field effect transistor(ISFET)電極を用いた電位差滴定実験により、以上の酸塩基平衡定数を決定した。

1) pIL の自己解離定数 K_s

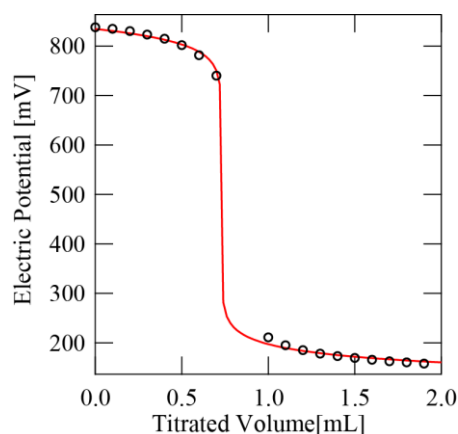


Fig. 2 Potentiometric titration curve obtained for [C₂ImH⁺][TFSA⁻] system. The solid line shows the fitting result calculated by non-linear least-squares method.

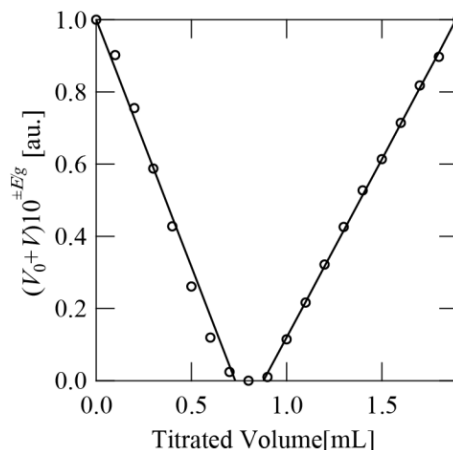


Fig. 3 Gran's plot obtained for [C₂ImH⁺][TFSA⁻] system.

HTFSA (酸) 過剰の[C₂ImH⁺][TFSA⁻]溶液に対して C₂Im (塩基) 過剰溶液を滴定した際の電位差滴定曲線を Fig. 2 に示す。濃度はそれぞれ 1.19M, 2.91M である。塩基溶液滴定量 0.8 mL に大きな電位ジャンプが観測され、明確な中和点を評価することができた。Gran's Plot (Fig. 3) による定量的な解析をもちいて自己解離定数 K_s を見積もったところ、 $pK_s=12.35\pm 0.05$ という結果が得られた。これは、[C₂ImH⁺][TFSA⁻]中に 10⁻⁶M 程度の中性分子 (酸 HTFSA・塩基 C₂Im) が共存していることを示している。

2) TAPEG のアミン末端の酸解離定数 K_a

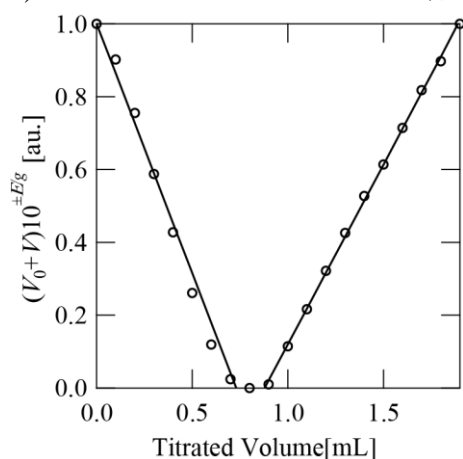


Fig. 4 Gran's plot obtained for TAPEG in $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ system.

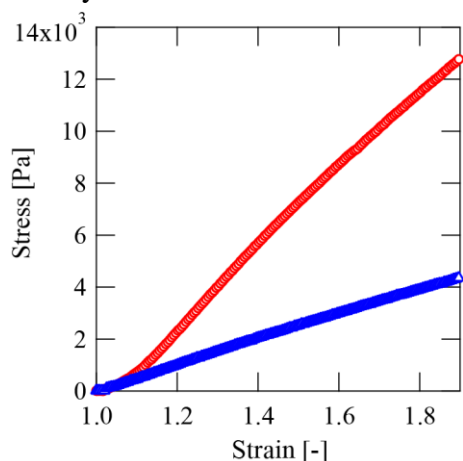


Fig. 5 Stress-Strain curve obtained by tensile experiment of Tetra-PEG ion gel. \circ ; pIL 12mM, \triangle ; pIL 18mM

$[C_2mIm^+][TFSA^-]$ を溶媒として、TAPEG (塩基) 溶液に対して HTFSA (酸) 溶液を滴定した。濃度はそれぞれ 9.4mM, 31.2mM であり、滴定量 0.9mL に大きな電位ジャンプが観測された。この電位差滴定について Gran's Plot (Fig. 4) を行い TAPEG の酸解離定数 pK_a を見積もったところ、 $pK_a=17.1\pm 0.1$ という結果が得られた。この値は対応する pIL の値よりも大きく、塩基として TAPEG の方がはるかに強いことが分かった。そのため、pIL によって系中に供給された H^+ は、ほぼ全てがアミン末端のプロトン化に使われている事が分かった。この結果は、pIL の微量の添加が大きなゲル化時間の変化に繋がる Fig. 1 の結果を説明している。

また、pIL によって制御したゲル化時間と反応率の関係を明らかにするために、分子量 10k、濃度 5.0mM の Tetra-PEG を用いて、溶媒を $[C_2mIm^+][TFSA^-]$ とし、添加する pIL ($[C_2mImH^+][TFSA^-]$) 量を 12, 18mM にしたイオンゲルを作成した。それぞれゲル化時間は 1h, 12h となった。両者に対して引っ張り試験を行った結果を Fig. 5 に示す。pIL 添加量の少ないイオンゲルの方が高強度となった。Miller-Macosko の樹状

構造理論に基づいた四つ又ポリマーの理論弾性率³と比較することで反応率を算出すると、ゲル化時間が 1h のものは 65%, 12h のものは 51% となった。この結果は以前報告されたイオンゲルの反応率 81% よりも低い。これはイオン液体中の TAPEG の塩基性と C_2Im の塩基性を比べると C_2Im の方がはるかに大きく、反応が進行しても H^+ がアミン末端から放出されず最終的に未反応末端として残るためと推測でき、アミン末端と同程度の塩基性を持つプロトンソースを用いることで改善できると考えられる。

[参考文献] 1. Fujii, K. et al. *Soft Matter* **8**, 1756-1759 (2012). 2. Kurakazu, M. et al. *Macromolecules* **43**, 3935-3940 (2010). 3. Akagi, Y. et al. *Macromolecules* **43**, 488-493 (2010).

[学会発表]

1. 第 61 回高分子討論会(名古屋工業大学 2012.9.19-21) 「イオン液体中の Tetra-PEG ゲル化反応制御」(ポスター発表)

2. gel sympo 2012 (Tsukuba International Congress Center 2012.10.9-12) “Gelation Control of Tetra-PEG gel in Ionic Liquid” (ポスター発表)

3. 第 3 回イオン液体討論会(沖縄県男女共同参画センター 「ていりる」 2012.12.7-8) 「イオン液体中 Tetra-PEG ゲル化反応の反応速度論的解析」 (ポスター発表) 他、ポスター発表 4 件