

亜リン酸型イオン液体中におけるセルロースの溶存構造

物質系専攻 47-136031 廣澤 和

指導教員：柴山 充弘 教授

キーワード：イオン液体、セルロース、小角散乱実験、溶存構造

1 Introduction

イオン液体とは常温で液体となる塩の総称であり、難揮発性、難燃性、熱安定性といった優れた溶媒物性を持つ物質である。特に重要な特徴としてカチオン、アニオンの組み合わせが非常に豊富である点が挙げられ、適切な構造設計を行うことにより金属イオン、有機分子、生体高分子に至るまで様々な溶質をイオン液体に溶解させることができる。このような特徴を活かした応用例の一つにイオン液体をセルロースの溶剤として用いる試みがある。近年、Rogers ら¹によって、イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, $[C_4mIm^+][Cl^-]$ が 100 °C の加熱でセルロースを溶解することが報告されて以降、環境負荷の少ない優れたセルロースの溶剤として、イオン液体が注目を浴びている。最近ではより高性能なイオン液体が開発されつつあり、Ohno ら²によって開発された亜リン酸型イオン液体、1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate, $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ (Fig. 1) が室温で 3-4 wt%、40 °C での加熱で 10 wt% のセルロースを溶解することが報告されている。しかしながら、イオン液体中に溶解したセルロースの溶存構造、形態、あるいはイオン液体-セルロース間のミクロな相互作用といった情報に関してはほとんど研究例が存在せず、より高いセルロース溶解能を有するイオン液体の分子設計を行うためには詳細な構造研究が必要不可欠である。本研究では、現在報告されている中で最も高いセルロース溶解能を有する亜リン酸型イオン液体、 $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ を溶媒として選択し、 $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ 中でのセルロース鎖の溶存構造を明らかにすることを目的とした。数 nm-数十 nm スケールでのセルロース鎖の溶存構造を解析する手法として粘度測定、小角 X 線散乱 (SAXS) 実験、動的光散乱 (DLS) 実験を選択し、セルロース鎖の形態、凝集構造に関する構造情報を得た。

2 Experiment

Materials

$[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ は既報の方法²に従って当研究室で合成し、¹H NMR 分光法により生成物の化学構造を確認した。溶質として、Aldrich 社より購入した粉末状の微結晶セルロースを減圧下、100 °C で 2 日間程度乾燥させたものを用いた。セルロース/ $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ 溶液は、目的の濃度に応じて適量量のセルロースを $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ に分散させ、減圧下、80 °C で 24 h の加熱を行うことによって調製した。調製したサンプルは薄黄色 - 薄茶色の透明な液体であった。

Viscosity Measurement

回転式レオメータ (MCR501, Anton Paar) を用いてセルロース溶液に回転ずりをかけ、各ずり速度における粘度を測定した。ずり速度は 0.01 - 100 s⁻¹ の範囲で 30 点変化させ、全ての測定で温度は 25 °C とした。

Small-Angle X-ray Scattering

小角 X 線散乱実験は SPring-8 の BL03XU ビームラインで室温にて行い、入射 X 線の波長は $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ とした。上述の方法で調製したセルロース溶液 (1 - 10 wt%) を石英キャピラリーに注入し、80 °C で 10 h

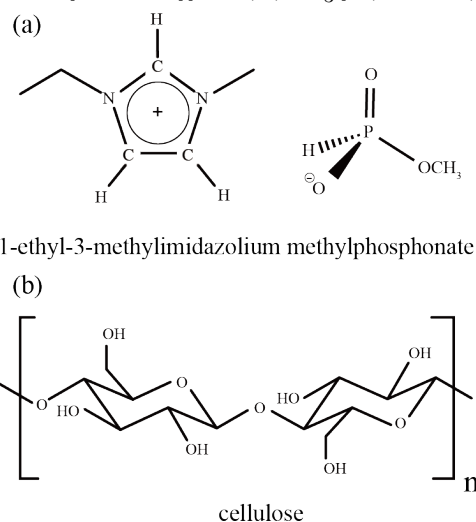


Fig. 1: Chemical structures of (a) 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate, $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ and (b) cellulose.

のアニーリングを行ったものを測定サンプルとした。測定時間は 10 s とし、検出器はイメージングプレート (RIGAKU, R-AXIS) を用いた。得られた散乱強度に対してキャピラリーの厚み、透過率、装置定数の補正を行った後に溶媒の散乱成分を差し引き、セルロース鎖の散乱強度 $I(q)$ を得た。ここで、 q は散乱ベクトルであり、散乱角 θ に対して $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ で与えられる。

Dynamic Light Scattering

動的な光散乱実験は、DLS/SLS-5000 (ALV 社) を用いて室温にて行った。入射光として、波長が 632.8 nm、強度が 22 mW 程度の He - Ne レーザーを用いた。SAXS のサンプルと同様、セルロース溶液 (1 - 10 wt%) を試験管に注入した後に 80 °にて 10 h のアニーリングを行ったものを測定サンプルとした。散乱強度の位置依存性の測定は、各測定毎にサンプルを回転させ、ビームスポットの相対的な位置を変化させることによって行った。各測定点について測定時間は 60 s とし、45 点程度の測定点に対して時間相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ と散乱強度の時間平均を取得した。

3 Results and Discussion

Viscosity Measurement

0.05 - 4 wt% のセルロース溶液に対して行った粘度測定の結果を Fig. 2 に示す。濃度 $c < 0.5$ wt% の希薄領域においては粘度 η はずり速度によらず一定値をとる Newtonian 流体的な性質を示し、また低ずり速度極限における粘度 $\eta_{c \rightarrow 0}$ はセルロース濃度に対して線形に増加していた。対して、 $c \geq 0.5$ wt% 以上の濃度においては粘度 η がずり速度の増加とともに単調に減少する、shear thinning と呼ばれる振る舞いが観測され、加えて $\eta_{c \rightarrow 0}$ の値は急激に上昇した。Shear thinning は絡み合った高分子溶液系においてよく見られる現象であり、今回の系においてはセルロース溶液中に溶解したセルロース鎖がずりによって配向した結果として shear thinning が観測されたものと考えられる。したがって、 $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液中で、 $c \sim 0.5$ wt% と比較的低い濃度からセルロース鎖間の絡み合いが現れることが明らかになった。

Small-Angle X-ray Scattering

SAXS 実験から得られたセルロース鎖の散乱プロファイル、 $I(q)$ を Fig. 3 に示す。1 - 2 wt% の低濃度領域においては広角側で $I(q) \propto q^{-1}$ の振る舞いが観測された。一般に $I(q) \propto q^{-\alpha}$ となる時 α は散乱体の形状を反映しており、棒状粒子に対しては $\alpha = 1$ となることが知られている。したがって、 $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に溶解したセルロース鎖は棒状の形態をとっていることが示唆される。また、3 - 7 wt% の領域においてはセルロース濃度の増加とともに $I(q)$ の傾きが減少しており、これは剛直なセルロース鎖同士の間合いによって $I(q)$ に分子間相関成分が現れた結果である。さらに、1 - 7 wt% のセルロース溶液に対して得られた散乱プロファイル $I(q)$ について断面 Guinier プロット³ と呼ばれる手法を用いて散乱体の半径を見積もったところ、半径 $R = 6.4 \text{ \AA}$ という結果が得られた。この値は、他の多糖類の水溶液系に対する散乱実験から見積もられる多糖類一本鎖の半径と同程度であり⁴、1 - 7 wt% の濃度域ではセルロースが分子レベルで溶媒和されていることが明らかになった。また、10 wt% においては、小角領域において $I(q) \propto q^{-1}$ の振る舞いが観測され、繊維上の凝集体が形成されていることが示唆される。この凝集体の半径は 27 \AA 程度と見積もられ、4 - 5 本程度のセルロースが凝集した会合体であることが明らかになった。

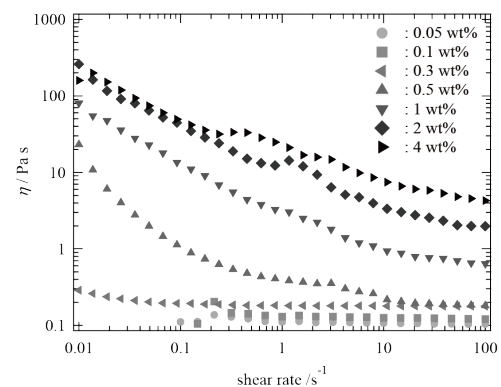


Fig. 2: Shear rate dependence of the viscosity of cellulose solutions, η .

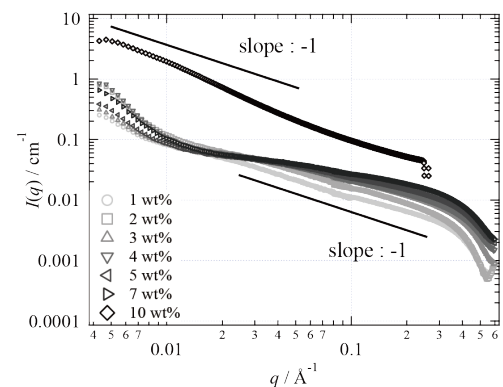


Fig. 3: SAXS profiles obtained for 1 - 10 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

Dynamic Light Scattering

Fig. 4 にビームスポットの位置を変化させた際の散乱光強度の位置依存性を示した。 $c = 1, 3$ wt% では散乱光強度に位置依存性は見られず、各点で一定であった。対して、 $c \geq 5$ wt% においては散乱光強度がビームスポットの位置によって大きく変化する、スペククルパターンが観測された。このことは、 $c \geq 5$ wt% の領域で凍結された密度ゆらぎが存在することを意味し⁵、セルロース鎖同士が会合した物理ゲル状構造をとっていることを示唆している。

4 Conclusion

粘度測定、SAXS、DLS 実験より、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液中のセルロースの溶存構造を広い濃度域で明らかにした。結果として、セルロースは $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中で棒状高分子として存在しており、セルロース濃度の増加に従ってネットワーク構造、繊維状会合体を形成することが明らかになった。また、ここに述べた結果に加えて、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中のセルロース溶媒和においてセルロース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間水素結合が最近接の相互作用であること、セルロース分子内水素結合が残存していることを、高エネルギー X 線回折実験と分子動力学シミュレーションを用いた解析によって明らかにしている。これらの知見に基づいてイオン液体を構成するアニオン種の構造を適切に設計することにより、より高いセルロース溶解能を持つイオン液体をすることが可能になると考えられる。

参考文献

- [1] R. P. Swatloski *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002)
- [2] Y. Fukaya *et al.*, *Green Chem.*, **10**, 44 (2008)
- [3] M. Weijers *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, **270-271**, 301 (2005)
- [4] Y. Yuguchi *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **30**, 83 (1996)
- [5] M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1799 (2006)

論文・学会発表等

・論文

- [1] “Microscopic Solvation Structure of Glucose in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methylphosphonate Ionic Liquid”, K. Hirose, K. Fujii, K. Hashimoto, T. Kusano, Y. Umebayashi and M. Shibayama, *J. Phys. Chem. B*, in preparation.

・学会発表

- [1] 第 63 高分子討論会「Phosphonate 型イオン液体中でのセルロース-イオン間相互作用に関する構造化学的研究」(長崎、2014 年 9 月 24 日-26 日、口頭発表)
- [2] 第 5 回イオン液体討論会「亜リン酸型イオン液体中におけるグルコースの溶媒和構造」(神奈川、2014 年 10 月 28 日-29 日、口頭発表)
- [3] The Joint Symposium of the 22nd Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium, “High-Energy X-ray Diffraction and MD Simulation Study on Microscopic Solvation Structure of Cellulose Dissolved in Ionic Liquid” (東京、2014 年 11 月 10 日-14 日、ポスター発表)
- [4] The 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, “Solvated Structure of Cellulose in Phosphonate-Type Ionic Liquid.” (茨城、2015 年 1 月 7 日-9 日、ポスター発表) 他ポスター発表 4 件

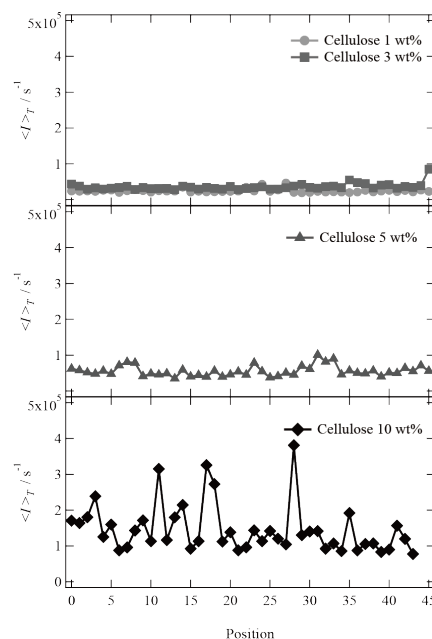


Fig. 4: Position dependence of scattered intensity of light, $\langle I \rangle_T$ obtained for (a) 1, 3 wt%, (b) 5 wt% and (c) 10 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.