

## 論文の内容の要旨

論文題目: **Molecular Studies of Solvation for Polymers in Ionic Liquids**  
(イオン液体中における高分子の溶媒和に関する分子論的研究)

氏 名: 廣 澤 和

【序論】イオン液体 (IL) は純粋な塩でありながら常温で液体として存在する物質群で、不揮発性、難燃性、熱的・化学的安定性などの優れた特徴を有する。また、IL は高いイオン雰囲気をもつため、溶質にとって特異な溶媒和環境を形成する。このため、IL 系でのみ発現する特異な溶解現象が多く存在する<sup>1,3</sup>。特に、IL が難溶性高分子であるセルロースを溶解することが発見されて以降、IL による高分子溶解現象が注目され始めている<sup>4</sup>。セルロースは地球上で最も多く存在する天然高分子であり、繊維やフィルム、さらにはバイオマスエネルギー源として古くから利用されてきた物質である。天然のセルロースは分子間・分子内に強固な水素結合ネットワークを形成しているために水や一般的な有機溶媒には溶解せず、その溶解プロセスがネックとなっていた。近年、IL を用いることにより温和な条件 (例えば室温) 下で迅速にセルロースを溶解できることが報告され、IL は新規なセルロース溶媒として期待されている<sup>4,5</sup>。別な例として、側鎖に芳香環を有する poly(benzyl methacrylate) (PBnMA) およびその誘導体は IL 中において低温で相溶、高温で相分離を起こす下限臨界溶液温度 (LCST) 型相分離を示す<sup>6,7</sup>。LCST 型相分離が非水溶媒系で観測された例は稀有であり、IL が特異的な溶媒和構造を形成していることが示唆される。上述のように高分子/IL 複合系において様々な興味深い現象が観測されているが、IL は一般に複雑な分子構造を持つために構造研究が難航しており、その物性の分子論的理解は未だ不十分である。本研究では高分子/IL 系の物性を分子レベルで理解することを目的とし、先に挙げた2つの系に対して散乱実験による構造解析を行った。

【IL 中におけるセルロースの溶存構造】セルロースを室温で溶解する 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate, [C<sub>2</sub>mIm][CH<sub>3</sub>(H)PO<sub>3</sub>] を溶媒 IL として選択し、IL 中へのセルロースの溶解機構およびセルロース鎖の分散状態を詳細に調べた。

**マイクロ溶媒和構造の解析** セルロースのマイクロ溶媒和構造を近似的に再現するモデル分子としてセルロースのモノマーユニットであるセロビオースを選択した。[C<sub>2</sub>mIm][CH<sub>3</sub>(H)PO<sub>3</sub>] は既報の方法に従い合成を行った<sup>5</sup>。セロビオース粉末は TCI 社より購入したものをを用い、セロビオースを [C<sub>2</sub>mIm][CH<sub>3</sub>(H)PO<sub>3</sub>] に溶解させた溶液に対して高エネルギー X 線全散乱 (HEXTS) 実験を行った。実験は SPring-8 の BL04B2 ビームラインにて室温で行い、得られた散乱プロファイルから X 線構造因子  $S^{\text{exp}}(q)$  および動径分布関数  $G^{\text{exp}}(r)$  を計算した。

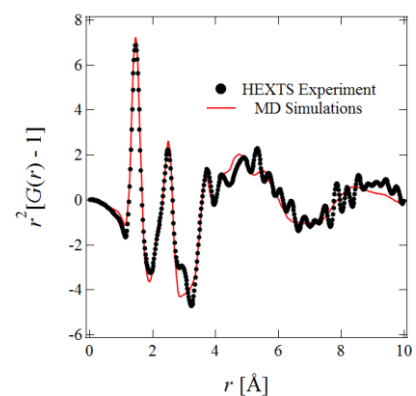


Fig. 1 Radial distribution function  $G(r)$  as a form of  $r^2[G(r) - 1]$  of 30 wt% cellobiose in [C<sub>2</sub>mIm][CH<sub>3</sub>(H)PO<sub>3</sub>] solution obtained from HEXTS experiment and MD simulations.

これらの散乱関数から詳細な構造情報を抽出するために、セロビオース /  $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  溶液に対して全原子 MD シミュレーションを行った。Fig. 1 に HEXTS 実験より得られたセロビオース /  $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  溶液の差動径分布関数  $r^2[G^{exp}(r) - 1]$  (黒丸) を示す。 $r^2[G^{exp}(r) - 1]$  は、MD シミュレーションによる計算値  $r^2[G^{MD}(r) - 1]$  (Fig. 1 赤実線) と非常によく一致しており、MD シミュレーションの妥当性が確認された。さらに、MD シミュレーションの結果に基づき分子内相関成分と分子間相関成分  $r^2[G^{MD}_{inter}(r) - 1]$  の分離を行ったところ、 $r^2[G^{MD}_{inter}(r) - 1]$  は  $r \sim 2.6 \text{ \AA}$  にショルダーを有していた (Fig. 2(a))。このショルダーは系中の最近接の分子間相互作用を反映していると考えられる。さらに解析を進めたところ、 $r^2[G^{MD}_{inter}(r) - 1]$  において見られたショルダーはセロビオース -  $[CH_3(H)PO_3]^-$  間相関成分に帰属され (Fig. 2(b))、 $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  中へのセルロースの溶解現象においてセルロース -  $[CH_3(H)PO_3]^-$  間水素結合が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

**セルロース鎖の溶存構造解析** 微結晶セルロースの一種である "Cellulose Powder C (Advantec 社)" を溶質として用いた。セルロース粉末を  $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  に分散させ、減圧下、 $50^\circ\text{C}$  で 5 h の加熱を行うことによってセルロース溶液を得た。SAXS 測定は SPring-8 の BL03XU にて室温で行い、 $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  中に溶解したセルロースの微分散断面積  $I(q)$  を得た。得られた  $I(q)$  を Fig. 3 に示す。ここで、 $q, \phi$  はそれぞれ散乱ベクトル、溶質の体積分率である。high- $q$  領域で  $I(q) \propto q^{-1}$  のべき乗則が見られた。これは棒状の散乱体に特徴的な振舞いであり、セルロース鎖は剛直な棒状高分子として溶存していることが示唆された。また、濃厚な溶液 ( $\phi > 0.031$ ) においては low- $q$  領域で  $I(q) \propto q^{-2}$  のべき乗則が見られ、この濃度領域では凝集体が形成されることが示唆された。さらに、セルロース鎖および溶媒和殻に偏在した IL イオンを二重円筒モデルで近似し、分子間干渉を polymer reference interaction site model (PRISM)<sup>8</sup> で考慮したモデル関数でフィッティングを行ったところ、実験値を再現することに成功した (Fig. 3 実線)。フィッティングパラメータとして得られた二重円筒の内径  $R_{core}$  は分子構造から予測されるセルロース一本鎖の半径と概ね近い値を取っており、 $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  中においてセルロースは分子レベルで分散し、かつ棒状高分子として溶存していることが明らかになった。

さらに、高分子/IL 溶液の相挙動をマイクロ溶媒和の観点から理解するために、溶媒和がより顕著に溶液物性を支配する外場応答性相転移現象に研究を展開した。

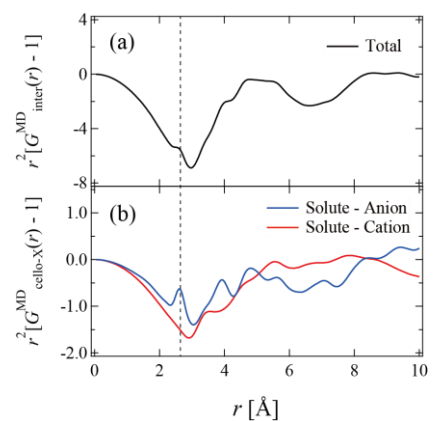


Fig. 2 Partial radial distribution functions,  $G^{MD}(r)$ s for (a) total intermolecular correlations and (b) cellulose- $[CH_3(H)PO_3]^-$  correlations and cellulose- $[C_2mIm]^+$  correlations.

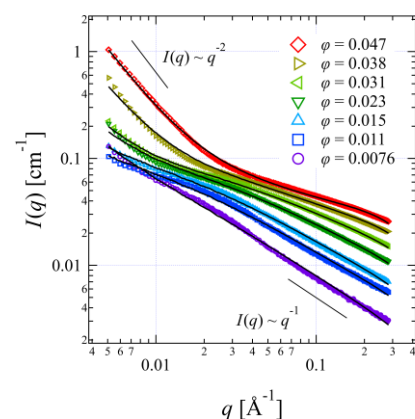


Fig. 3 SAXS profiles obtained for cellulose in  $[C_2mIm][CH_3(H)PO_3]$  solutions with various volume fractions,  $\phi = 0.0076 - 0.047$  (symbols). The solid lines show the fitting curves.

**【IL 中における温度応答性高分子の溶存構造と相挙動】** 高分子/IL 系における LCST 型相転移の特徴として、相転移温度 ( $T_c$ ) が高分子の分子構造に大きく依存することが挙げられる。例えば、先述の PBnMA の側鎖にメチレン基を挿入した poly(2-phenylethyl methacrylate) (PPhEtMA) は、疎水性 IL (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide,  $[C_2mIm][TFSA]$ ) 中において、PBnMA に比べて 60 K 以上低温で LCST 型相分離を起こす。このような  $T_c$  の劇的な変化は高分子/IL 溶液に特有であり、IL による高分子溶媒和の特異性を反映していると考えられる。高分子/IL 系の相挙動を支配する要因を解明するために、PPhEtMA/ $[C_2mIm][TFSA]$  溶液系に対して小角中性子散乱 (SANS) 実験による構造解析を行った。PPhEtMA は横浜国大の渡邊正義教授グループに提供いただいた。また、溶媒として用いる重水素化 IL ( $d_8$ - $[C_2mIm][TFSA]$ ) は既報の方法で合成を行った<sup>9</sup>。SANS 実験は米国の Oak Ridge National Laboratory 内の GP-SANS ビームラインにて行った。Fig. 4 に、質量濃度  $c = 16 \text{ mg mL}^{-1}$  の PPhEtMA/ $d_8$ - $[C_2mIm][TFSA]$  溶液に対して得られた SANS プロファイルを示す。ここで、 $I(q)$  は高分子鎖の微分散乱断面積である。 $T < T_c$  ( $\sim 307 \text{ K}$ ) における  $I(q)$  は理想鎖の希薄溶液に典型的な散乱関数で再現することが出来た<sup>10</sup>。対して、 $T > T_c$  においては low- $q$  領域において  $I(q) \propto q^4$  の立ち上がりが観測され、急激な凝集体形成が示唆された。さらに、上述のフィッティングから得られた Flory-Huggins の相互作用パラメータ  $\chi_{\text{eff}}$  を Fig. 5 に示した。 $\chi_{\text{eff}}$  の温度依存性は  $\chi_{\text{eff}}(T) = \chi_S + \chi_H T^{-1}$  のように近似できることが知られており、 $\chi_S$ 、 $\chi_H$  はそれぞれエントロピー的寄与、エンタルピー的寄与を表す<sup>11</sup>。PPhEtMA/ $[C_2mIm][TFSA]$  溶液系の  $|\chi_H|$  は PBnMA/ $[C_2mIm][TFSA]$  溶液系に対して得られた値<sup>12</sup> より小さくなっていた。このことから、メチレン基の挿入により混合エンタルピーが低下し、その結果として相転移温度が低下したことがわかる。また、 $[C_2mIm][TFSA]$  溶液系では、同じく LCST 型相分離を起こすことで有名な poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) 水溶液<sup>13</sup> に比べ  $|\chi_H|$  が半分以下であった。結論として、高分子/IL 系においては溶媒和による微妙なエネルギー変化が相挙動を支配しており、それ故に僅かな化学修飾が劇的な  $T_c$  の変化として表れていることが明らかになった。

**【高分子/IL 溶液の圧力応答性相分離】** LCST 型相分離が起こる系においては、混合エントロピーが負の値をとる、すなわち混合に伴い溶媒分子の秩序化が起こる必要がある。高分子水溶液系においては

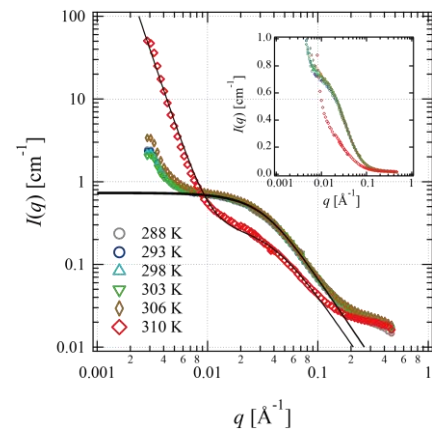


Fig. 4 SANS profiles observed for the PPhEtMA in  $d_8$ - $[C_2mIm][TFSA]$  solution ( $c = 16 \text{ mg mL}^{-1}$ ) at various temperatures shown in the log-log plot. The solid lines are the fitting lines. The SANS profiles are also shown in the form of the semi-log plot in the inset.

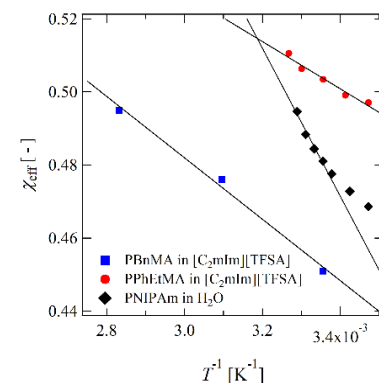


Fig. 5 Temperature dependence of the effective interaction parameter,  $\chi_{\text{eff}}$  of the PPhEtMA in  $[C_2mIm][TFSA]$  (red circles).  $\chi_{\text{eff}}$  for PBnMA in  $[C_2mIm][TFSA]$  solution (blue squares)<sup>12</sup> and aqueous PNIPAm solution (black diamonds)<sup>13</sup> are also shown. The solid lines are linear fits to  $\chi_{\text{eff}} = \chi_S + \chi_H/T$ .

高分子周辺での水和殻形成が秩序化の起源である。一方、PBnMA/[C<sub>2</sub>mIm][TFSA]系においては cation- $\pi$  相互作用により高分子側鎖の芳香環の上下に[C<sub>2</sub>mIm]<sup>+</sup>が配位することが知られており、秩序化の起源が水溶液系とは異なる<sup>14</sup>。IL による高分子溶媒和の特徴を探ることを目的とし、PBnMA 誘導体である PPhEtMA を[C<sub>2</sub>mIm][TFSA]に溶解させた溶液に対して  $T_c$  の圧力応答を調べた。実験においては Syn Corporation 社製の高压光散乱セルを用い、ハンドポンプにより静水压を印加しながら PPhEtMA/[C<sub>2</sub>mIm][TFSA]溶液の透過率測定を行った。等温条件下で圧力を変化させながら透過率を測定したところ、高压側で相溶、低压側で相分離を起こし急激に白濁する挙動が見られた。さらに、各温度において透過率が 0.5 以下になる圧力を相転移点とみなし、 $P-T$  相図を作成した (Fig. 6)。水中における疎水性高分子 (例えば PNIPAm) の  $T_c$  は、上に凸の圧力依存性を示すことが知られている (Fig. 6 四角)<sup>15</sup>。これは、高分子周辺に形成された嵩高い水和殻が圧縮により不安定化されるためである。対して、PPhEtMA / [C<sub>2</sub>mIm][TFSA]溶液の  $T_c$  (Fig. 6 丸) は、圧力に対して線形かつ急激に上昇することが明らかになった。IL 溶液系においては圧縮に伴い、芳香環-[C<sub>2</sub>mIm]<sup>+</sup>間の相互作用が安定化されたために  $T_c$  が単調に増加したと考えられる。結果として、IL 溶液系においては水溶液系とは全く異なる圧力応答が観測され、その差異はそれぞれの系における溶媒和の特性に帰属できることが明らかになった。

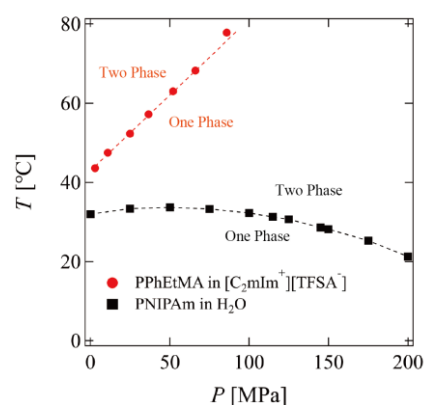


Fig. 6 Pressure dependence of cloud point of PPhEtMA in [C<sub>2</sub>mIm][TFSA] solution (circles). Squares show a previously reported phase diagram for aqueous PNIPAm solution.<sup>15</sup>

**【結論】** IL による特異的な高分子溶解現象をミクロな視点から明らかにすることを目的とし、IL によるセルロース溶解現象および IL 中における高分子の LCST 型相転移現象に対して散乱実験を基軸とした構造研究を行った。結果として、IL 中における高分子の溶存構造や温度・圧力応答性相転移挙動を溶媒和構造の観点から理解することに成功した。

#### 【参考文献】

- (1) Blanchard, L. A. *et al.*, *Nature* **1999**, 399, 28. (2) Lachwa, J. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6542. (3) Galinski, M. *et al.*, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5567. (4) Swatloski, R. P. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4974. (5) Fukaya, Y. *et al.*, *Green Chem.* **2008**, 10, 44. (6) Ueki, T. and Watanabe, M. *Langmuir* **2007**, 23, 988. (7) Kodama, K. *et al.*, *Langmuir* **2009**, 25, 3820. (8) Pedersen, J. S., Small-angle Scattering from Surfactants and Block Copolymer Micelles. In *Soft Matter Characterization*, Pecora, P.; Borsali, R., Eds. Springer-Verlag: New York, 2008; Vol. 1, pp 192-227. (9) Fujii, K. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 244502. (10) Benoit, H. and Benmouna, M. *Polymer* **1984**, 25, 1059. (11) Shultz, A. R. and Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4760-4767. (12) Fujii, K. *et al.*, *Polymer* **2011**, 52, 1589. (13) Nishi, K. *et al.*, *Macromolecules* **2013**, 46, 6225. (14) Matsugami, M. *et al.*, *Anal. Sci.* **2013**, 29, 311. (15) Shibayama, M. *et al.*, *Macromolecules* **2004**, 37, 2909