

イオネンのマイクロ相分離構造の熱安定性評価 Evaluation of thermal stability of micro-phase separated structure for ionenes

林 幹大^{1,*}

¹東京科学大学 物質理工学院 応用化学系, 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Mikihiro HAYASHI^{1,*}

¹Institute of Science Tokyo, Department of Chemical Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan

1 はじめに

イオネン (ionene) は、主鎖に四級化アミンや四級化ピリジンなどの電荷部位を有するポリマーであり、電荷を帯びた部位と電荷をもたないセグメントとの斥力により、マイクロ相分離構造を形成する。そのうち、セグメントイオネン (segmented ionene) は、アミノ基やピリジン基を両末端に含む低分子量ポリマーと、代表例としてジハロゲンアルキル化合物との四級化結合反応により合成される¹。この場合、四級化結合により連結したジハロゲン化合物由来のアルキル部が凝集し (ハードセグメント)、疑似架橋点として作用した三次元網目が形成される。過去の研究では、対アニオン種 (ジハロゲン化合物の場合はハロゲン種) がイオネンの相分離構造に与える影響や、構造と物性の相関などが報告されている²。しかし、イオネンのレオロジー特性 (緩和機構・流動機構) を明示した報告例はほとんどない。いくつかの論文では、高温においてイオン相互作用が弱まり、凝集体が崩壊するため、と推測されている³。また、分子量が制御されたイオネンに対し、分子量と構造や物性との相関を示した研究例も少ない。

本研究では、ピリジン基を両末端に含むポリプロピレングリコール (PPG) を用い、ジヨード化合物と反応させることでイオネンを合成した (Figure 1)。分子量の様々なイオネンを合成し、まずは室温での相分離構造を小角X線散乱測定 (SAXS) によって評価した。また、昇温での測定も行い、相分離構造の熱安定性についても評価した。昇温でのデータは、イオネンの流動特性 (緩和特性) を考察する上で重要である。ナノスケールの相分離構造情報を明らかにし、物性との相関を追究することでイオネンの特殊性を解明することで、イオネンの将来的な機能性材料への応用可能性を探索することを目指す。

2 実験

PPG ($M_n = 1000$) とイソニコチノイルクロリド (INCH) をモル比 1:5 で、ピリジンを触媒としてジクロロメタン中でエステル化し、両末端にピリジン基を有する Py-PPG を合成した。次に、Py-PPG と 1,6-ジヨードヘキサンを混合し、バルク状態で 110°C、24 時間加熱することで四級化反応を進行させ、イオ

ネンを合成した。ピリジン基とヨード基の仕込みモル比を変化させることで、分子量の異なるイオネンを合成した。具体的に、分子量が 161k、133k、69k、29k の試料を得た。なお、上記の分子量は、静的光散乱測定を用いて見積もった絶対分子量である。以降では、分子量にちなみ、これらの試料を Q-161k・Q-133k・Q-69k・Q-29k とコードする。SAXS 測定は BL-6A で実施し、昇温装置にはリンカムを利用した。カメラ長は約 2000mm で X 線波長は 1.5 Å であった。本稿では、SAXS 測定結果とともに、動的粘弾性測定の結果も示す。

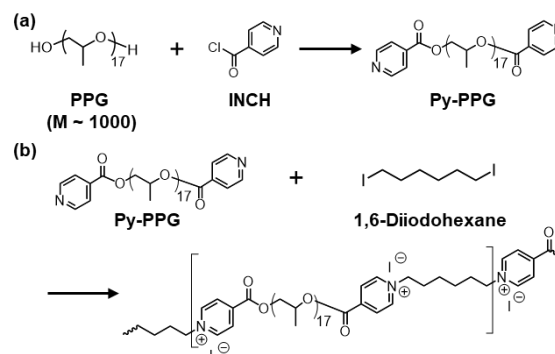


Figure 1. Synthesis schemes of (a) pyridine-attached PPG and (b) ionenes.

3 結果および考察

構造解析のために SAXS 測定を行った。前駆体 PPG-Py では明瞭な散乱ピークは観測されなかったが、すべてのイオネンサンプルにおいて明確なブロードピークが観測された (Figure 2a)。これは四級化されたハードセグメント間の静電相互作用に起因するイオン凝集体の形成によるものと考えられる。このようなブロードピークの出現は、類似のイオネン系に関する先行研究とも一致している。重要な点として、ピーク位置およびピーク形状は、分子量の異なる 4 種類のイオネン間でほぼ同一であった。より詳細な解析のために、SAXS プロファイルを Yarusso-Cooper モデルを用いてフィッティングした。結果として得られるドメインサイズやドメイン間隔についても、試料間でほぼ差がなかった。具体的に、

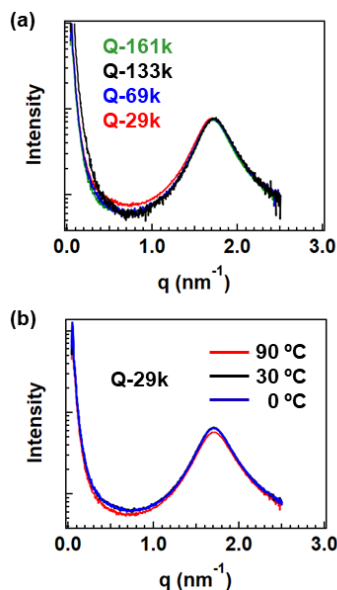


Figure 2. SAXS spectra for various ionenes with different molecular weights, measured at 25 °C (b) SAXS spectra for Q-29k, measured at different temperatures.

凝集体サイズは約 0.7 nm で、ドメイン間隔は約 1.2 nm であった。なお、このドメイン間隔は、分子量 1000 の PPG の (ガウス鎖の) 回転半径から想定される距離よりやや大きく、わずかにストレッチしたコンフォメーション状態にあると推測される。

後で流動挙動について議論するために、温度を変えた SAXS 測定も実施した。具体的な目的は、後述する流動領域に対応する温度域において、イオン凝集体が崩壊しているかどうかを検証することである。SAXS プロファイルは、粘弾性測定と対応する温度範囲である 0°C から 90°C において、10°C 間隔で取得した。なお、90°C ではイオン試料の巨視的な軟化および流動が明確に観られている。0°C、30°C、および 90°C における代表的な SAXS プロファイルを Figure 2b に示すが、散乱プロファイルに対する熱的影響はほとんど認められなかった (Figure 2b には代表例として Q-29k の結果を示した)。同様の結果は他のイオン試料についても得られている。これらの結果は、この温度範囲においてイオン相互作用の顕著な弱化解離が生じていないことを示唆している。高温での FT-IR 測定も行ったが、四級化ピリジンユニットに由来する特徴的な吸収ピークは 90°C までほとんど変化しなかった。これらの SAXS および FT-IR の結果は、巨視的な流動が生じているにもかかわらず、検討した温度範囲内ではイオン凝集体および四級化結合ユニットの両方が安定に維持されていることを示している。

続いて、末端流動領域に着目しながら、周波数分散粘弾性測定によって流動特性を評価した。Figure 3 にイオンのマスターカーブを示す (代表例として Q-29k についてのみ示す)。検討した温度範囲にお

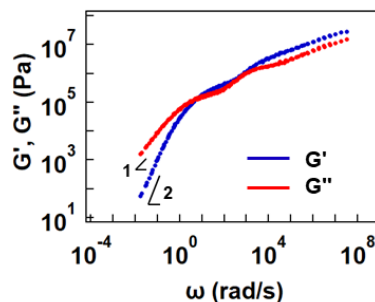


Figure 3. Master curve from frequency-sweep rheology for Q-29k.

いて、すべてのイオンサンプルに対して時間-温度換算則 (TTS) が成立した。末端流動領域は、50 ~ 90°C に対応する $10^{-3} < \omega < 10^{-1}$ の周波数領域において観測された。この領域では、両対数プロットにおける貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の角周波数 (ω) 依存性の傾きは、両対数プロットにおいて、それぞれ 2 および 1 に近く、これは相分離構造を持たない通常のリニアポリマーの流動の特徴と一致する。SAXS および FT-IR 測定によって確認されたように、流動温度領域においてもイオン凝集体および四級化構造は維持されていた。これまでの研究では、イオン凝集体の崩壊が流動挙動の発現原因であるとし仮定されてきた。一方で、本データはその仮定を否定するものであり、イオンの流動挙動を説明するためには別の機構を考慮する必要があることを示唆している。

4 まとめ

本稿では、イオン凝集構造を有するイオンに対して、室温および昇温 SAXS 測定の結果を示した。形成される相分離構造に関して分子量依存性はなく、高温でも構造が維持されていることがわかった。結果から、イオンの流動において相分離構造の崩壊に起因するものではなく、他の流動機構を想定する必要があることが示唆された。

謝辞

SAXS 測定を行うにあたり、Photon Factory の小角ビームラインスタッフの皆様には大変お世話になりました。

参考文献

- [1] J. Bara, K. O'Harra, *Macromol. Chem. Phys.* **220**, 1900078 (2019).
- [2] Y. Ikeda, J. Yamato, T. Murakami, K. Kajiwara, *Polymer* **45**, 8367 (2004).
- [3] Y. Ikeda, T. Murakami, Y. Yuguchi, K. Kajiwara, *Macromolecules* **31**, 1246 (1998).

* hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp