

せん断下におけるポリマーブラシ付与ナノ粒子／イオン液体複合体の
高次構造変化の極小角 X 線散乱法による解析
Shear-induced Change in Structure
of Polymer-brush-modified Nanoparticles / Ionic-liquid Composites
Studied by Ultra-small-angle X-ray Scattering Method

中西 洋平^a, 江口 裕^a, 榊原 圭太^a, 石塚 紀生^b, 大野 工司^a, 辻井 敬亘^a
Yohei Nakanishi^a, Hiroshi Eguchi^a, Keita Sakakibara^a, Norio Ishizuka^b, Kohji Ohno^a, Yoshinobu Tsujii^a

^a 京都大学, ^b(株)エマオス京都
^a Kyoto University, ^b Emaus Kyoto, Inc.

時分割極小角 X 線散乱法を用いて、イオン性ポリマーブラシ(分子量= 27,800)を高密度にグラフトした粒径 148 nm のシリカ微粒子(複合微粒子)とイオン液体の混合物(重量比 3:2)の高次構造およびその構造形成プロセスを検証した。印加するせん断振動の条件を制御することにより、無秩序化(試料作製履歴の消去も可能)、ならびに、その状態からの配列化プロセスの追跡に成功した。濃厚ポリマーブラシ特性から期待されるように、高い粒子濃度とイオン液体粘度にも関わらず、弱いせん断印加により速やかに配列化が進行すること、条件によって高配向・高配列化を達成しうることを見出した。

キーワード： ポリマーブラシ、シリカ微粒子、イオン液体、トライボロジー、
極小角 X 線散乱法

背景と研究目的：

リビングラジカル重合を表面開始重合に適用することにより、高分子鎖が高密度にグラフトされた濃厚ポリマーブラシ(CPB)を合成できる。この CPB の特徴として、良溶媒条件下での高伸長配向化、それに基づく極めて大きな反発性、低摩擦性、サイズ排除特性が挙げられる[1]。これらの特性はいずれも高分子鎖のエントロピー駆動によるものであり、様々な活用が可能である。その一つにコロイド結晶形成があり、当研究グループでは、CPB を付与した球状微粒子が CPB 由来の高反発性を駆動力として良溶媒条件下で規則配列構造を形成することを実証し、その特徴ゆえに「セミソフト系」コロイド結晶と位置付けた[2]。本系は、CPB の低摩擦性かつ高圧縮でも非相互貫入性であることから最安定構造を形成しやすく、また、高い分散安定性ゆえに広範な粒子濃度域で構造化等を検討しうる。例えば、イオン性高分子 P (DEMM-TFSI) ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3 \text{N}^-(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) をモノマーとする高分子をブラシ状に表面固定したシリカ微粒子(ポリマーブラシ付与複合微粒子: PSiP)をイオン液体 DEME-TFSI ($\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3 \text{N}^-(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) と幅広い濃度で均一混合、結晶化させることに成功している[3]。ポリマーブラシ鎖長や粒子濃度によっては、コロイド結晶において最もシンプルかつ重要な剛体球モデルに対応する実験系として捉えることも可能であった。

本研究課題では、PSiP 含有潤滑液として摺動機械システムへの応用をも想定し、せん断印加による CPB 付与ナノ粒子・イオン液体分散液の高次構造形成挙動の解明を目指した。これは、新規コロイド系の基礎科学として、また、上記の開発戦略の有用性の実証、最適化のためにも重要である。

実験：

実験に用いた CPB 付与微粒子(PSiP)は、粒径 148 nm(SAXS により評価した値)のシリカ微粒子の表面に、P(DEMM-TFSI)ブラシ(数平均分子量 $M_n=27,800$, 分子量分布指数 $M_w/M_n=1.08$ 、ポリマーグラフト密度 0.19 chains/nm^2 、表面占有率 42%)を付与したもので、イオン液体 DEME-TFSI 中の有効粒径は 177 nm と見積もっている[3]。この PSiP と DEME-TFSI の混合物(重量比 3:2)は、

両成分を総和で 40 wt%含有するアセトニトリル溶液を飽和蒸気下でガラスサンプル管内にキャストし、90 °Cで一晩、減圧下にて熱処理して調製した。得られたブレンド物は粘調であり、液体窒素で凍結して、直径 25 mm、厚み 0.15 mm のカバーガラス(X 線散乱測定窓材)上に移し、再度 90 °Cにて減圧乾燥させた後、これをせん断印加装置(Limkam 社製 CSS-450)にセットし、対向カバーガラスで挟んでサンプルギャップを 200 μm に調整した。X 線散乱像は、SPring8・BL19B2 ビームラインにて、X 線光子計数型 2 次元検出器 PILATUS を用いて測定した。使用した X 線のエネルギーは 18 keV(波長 0.689 Å)、サンプル位置での X 線ビームサイズは縦横 100 μm \times 300 μm であり、コーラゲン繊維により校正したカメラ長は 41,548 mm であった。せん断振動は、せん断ひずみ $\gamma=0\sim 400\%$ 、周波数 $\omega=0\sim 2$ Hz の範囲で、所定時間印加した。また、時分割測定では、15 秒間の露光を 24~25 秒毎に行った。

結果および考察：

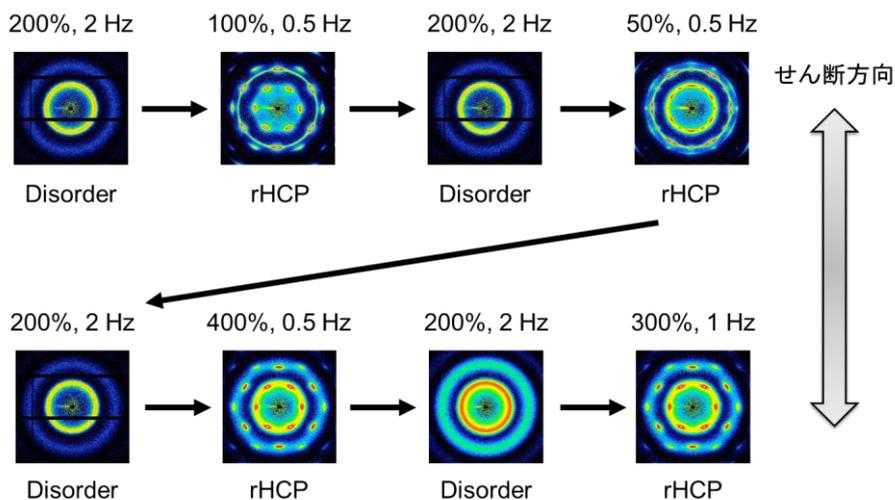


Figure 1. 各せん断振動印加によるイオン液体/PSiP 複合体の 2 次元散乱像

我々は既に、本粒子濃度のキャスト膜では PSiP がランダム六方最密充填構造(random hexagonal close packing; rHCP)を形成することを報告している。本実験においても、試料充填時の構造乱れがあるものの、PSiP の規則配列化による複数の回折ピークを観測した。種々の条件を検討した結果、 $\gamma=200\%$ 、 $\omega=2$ Hz で 60 秒間のせん断印加により、これらの回折ピークが消失すること(キャスト時は揮発性溶媒存在による系の粘度低下により構造形成しうると考察している[4])を見出した。これは、試料作製履歴を消去する無秩序化操作と見なしうる。Figure 1 には、この無秩序化操作を挟んで、条件 1($\gamma=100\%$ 、 $\omega=0.5$ Hz)、条件 2($\gamma=50\%$ 、 $\omega=0.5$ Hz)、条件 3($\gamma=400\%$ 、 $\omega=0.5$ Hz)、条件 4($\gamma=300\%$ 、 $\omega=1$ Hz)のせん断振動を各 10 分間印加した後の 2 次元散乱像を、Figure 2 にはその円環平均散乱強度プロファイルを示す。なお、せん断印可時と停止後の散乱像はほぼ同一であり、また、停止後に散乱像の顕著な変化(例えば、回折ピークの成長など)は本実験時間スケール(数十分程度)では認められなかった。これらの結果は、適切なせん断印加により、一端無秩序化された PSiP を秩序化(結晶化)させること、その過程をせん断印加状態での時分

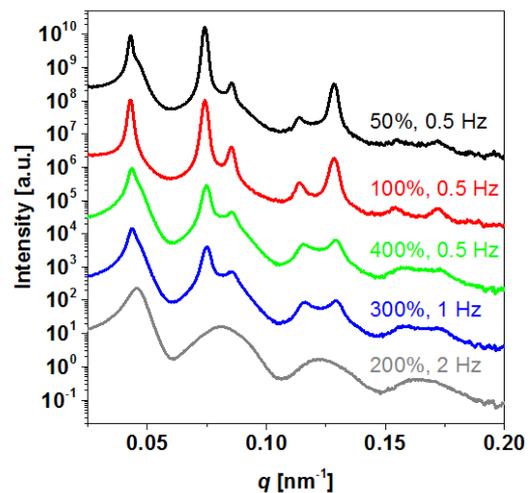


Figure 2. 各せん断振動印加によるイオン液体/PSiP 複合体の散乱強度プロファイル

割 X 線散乱測定で追跡しうることを意味する。観測された回折ピークは、いずれも六方最密充填構造(hexagonal close packing; HCP)における(*hk*0)面に対応し、キャスト膜の構造から類推して、これらの結晶構造をいずれも rHCP 構造であると帰属した。これらの散乱像から見積もった粒子間距離は 169 nm であり、同一組成のキャスト膜で求められていた粒子間距離(172 nm)、さらには、仕込み粒子濃度から計算される粒子間距離(178 nm)と近い値であった。これにより、本実験で得られた結果はせん断振動印加により形成されている、いわゆる「平均構造」を評価していると判断できる。ただし、条件 2 ($\gamma=50\%$ 、 $\omega=0.5$ Hz)のせん断振動印加によって得られた 2 次元散乱像は他のものと異なっており、その詳細については検討中である。2 次元散乱像から、PSiP の最密充填面が基板のカバーガラスに対して平行に配列していること、ならびにせん断方向に沿って **Figure 3** のように PSiP が配向していることが判明した。そこで、条件 1~4 による結晶構造の形成ダイナミクスの検討にあたり、式(1)で定義される“Alignment factor” (A_f)を評価した[5]。

$$A_f = \frac{\int_0^{2\pi} I(q, \varphi) \cos(n\varphi - \beta) d\varphi}{\int_0^{2\pi} I(q, \varphi) d\varphi} \quad (1)$$

ここで、 q は散乱ベクトル、 φ は方位角、 n は回転軸のオーダー、 β は方位角補正值である。最も内側の回折点が出現している q において式(1)により A_f を求めた結果を **Figure 4** に示す。無秩序化状態から、条件 1~4 のせん断振動印加により、結晶・配向化が進むことが示唆された。なお、せん断振動印加終了後であっても、形成した構造が大きく変化しないことも合わせて確認した(**Figure 4** の 600 秒以降のデータ)。図における初期勾配は構造形成速度に対応するが、せん断振動印加条件による有意な差は認められなかった。一方、最終到達配向度は、条件により大きく異なっており、せん断ひずみ量として 100%すなわち粒子 1 個相当のせん断ひずみを印加することにより高配向性が達成されたことは興味深い。静電反発を利用したソフト系コロイド結晶に関するせん断振動印加研究の例として、シリカ微粒子をトルエン/エタノール中に分散させ、光散乱法で構造解析した報告がある[6]。この系では、ソフト系ゆえに静的には結晶構造として面心立方構造(face-centered-cubic; FCC)が最安定となるが、特定の歪み、振動数でのせん断振動印加により

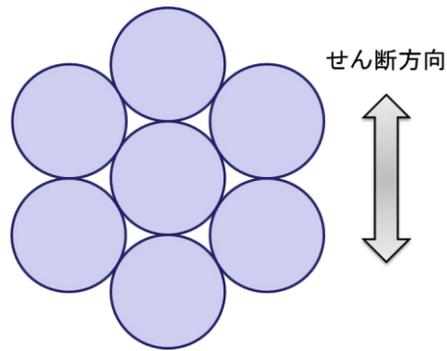


Figure 3. せん断振動印加による PSiP の配列模式図

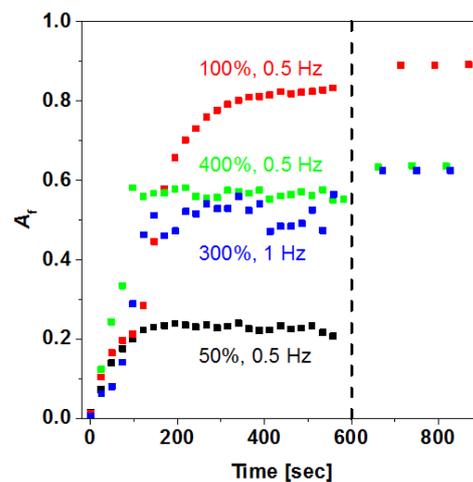


Figure 4. 各せん断振動印加における Alignment factor の変化

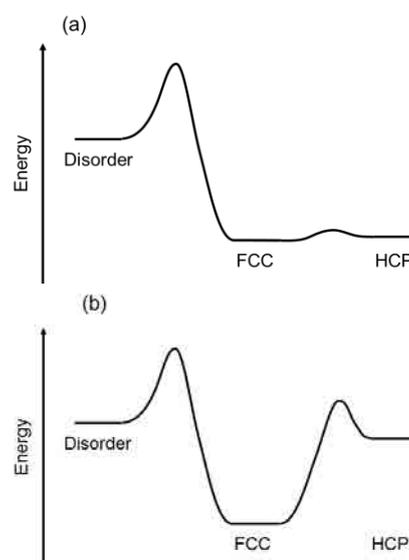


Figure 5. (a)PSiP 系および(b)ソフト系の構造形成ポテンシャル

FCC 構造だけでなく rHCP 構造の形成が確認されている。これと較べて、本系は系の粘度ならびに粒子濃度が極めて高いにも関わらず構造形成速度が同程度であり、PSiP の高反発・低摩擦性ゆえに粒子の構造化が進行しやすいことが際立った特徴であると考えている。現時点では推論の域を出ないが、せん断によりコロイド粒子の運動性が増大、すなわち、より高いエネルギーを得たことに対応し、これによりポテンシャル障壁を乗り越え、より安定な状態へ変化しうること、エネルギーが高すぎれば、通常不安定な状態をも取り得ることが考えられる。後者は、無秩序化に対応する。例えば、それぞれの系における構造形成ポテンシャルを **Figure 5** のように仮定すると、PSiP 系では FCC 構造と HCP 構造のエネルギー差が殆どないため、適切なせん断振動を印加することによって高配向な rHCP 構造を形成する、一方、ソフト系については、通常 FCC 構造が最安定であるが、せん断振動印加により(より高いエネルギー状態と取るようになり)通常不安定な rHCP 構造を形成しうる。さらに高いせん断ひずみ・エネルギーを印加すると無秩序化が起こることとなる。

今後の課題：

今回の測定によりせん断振動印加によって、イオン液体とポリマーブラシ付与微粒子の複合体の高次構造を制御できることを実証した。今後、結晶化速度や結晶状態(特に定常せん断条件で)について、ポリマーブラシの立体反発の程度を考慮しつつ、剛体球モデル系のシミュレーションや理論との比較検討を行っていく。今回のせん断振動実験は限られた条件であったが、今後より広範に検討し、相状態(粒子濃度やブラシ鎖長の関数としての相図)への影響などを議論する。加えて、定常せん断印加実験についても検討を進めていく。

参考文献：

- [1] Y. Tsujii et al., *Adv. Polym. Sci.* **197**, 1 (2006).
- [2] K. Ohno et al., *Macromolecules* **40**, 9143 (2007).
- [3] Y. Nakanishi et al., *J. Chem. Phys.* **148**, 124902 (2018).
- [4] Y. Tsujii et al., in “Intelligent Nanosystems for Energy, Information and Biological Technologies”, J. Sone and S. Tsuji, ed., Springer, 2016, Chapter 11, P. 195.
- [5] L. M. Walker and N. J. Wagner, *Macromolecules* **29**, 2298 (1996).
- [6] Y. D. Yan et al., *Physica A* **202**, 68 (1994).