

イオン液体中におけるポリマーブラシ付与微粒子の自己組織化に関する統一的解釈

(¹京大化研、²東工大物質理工、³ANFF-Qld、⁴産総研、⁵阪公大院工、⁶高エネ機構)
 ○中西洋平¹、石毛亮平²、小川紘樹¹、黄 云³、榊原圭太⁴、
 大野工司⁵、金谷利治⁶、竹中幹人¹、辻井敬亘¹

【緒言】 当研究グループでは、良溶媒となる有機溶媒中にてポリマーブラシ付与微粒子 (PSiP) が結晶・自己組織化することを見出しており、この現象は良溶媒中でのポリマーブラシの高弾性特性に由来するものと考察している。本研究では、種々の粒子濃度におけるポリマーブラシ付与微粒子の自己組織化について統一的に解釈すべく、良溶媒となるイオン液体 DEME-TFSI 中における PSiP の高次構造について、超小角 X 線散乱 (USAXS) により解析した。

【実験】 表面開始制御ラジカル重合により、シリカ微粒子 (直径 148 nm) に PMMA およびイオン液体型ポリマー P(DEMM-TFSI) を高密度に付与した複合微粒子 (P1~P5) を合成した。揮発性溶媒を用いた溶媒キャスト法またはキャピラリー封入にて、種々の濃度の PSiP/DEME-TFSI 混合試料を調製し、その高次構造を USAXS により解析した。USAXS 測定は SPring-8 BL03XU、BL19B2、BL40B2 ビームラインで実施した (課題番号 2014B1469、2014B1648、2015A1718、2017A1845、2017A7213、2017B1638、2022A1461)。

【結果】 Figure 1 に観測された USAXS 像の例を示す。詳細に解析した結果、P5 を 60 wt% 含む試料については hcp 格子の (*hk*0) または (00*l*) に帰属される回折点のみが観測されており、ランダム六方最密充填 (rhcp) 構造であると帰属した。また、P5 を 75 wt% 含む試料は面心立方格子 (fcc) 構造に帰属された。また、ポリマーブラシ分子量の大きい系では結晶化閾濃度近傍の狭い領域において体心立方格子 (bcc) 構造を形成した。微粒子濃度、ポリマーブラシ分子量、ポリマーブラシ種の観点から総合的に検討し、(i) 高次構造形成にポリマーブラシ種の違いは影響せず、エントロピー駆動による粒子間相互作用が支配的である、(ii) 結晶化閾値は有効粒径を加味すると概ね Kirkwood-Alder 転移で理解できる、(iii) 分子量の十分に小さい濃厚ブラシ系では結晶化閾濃度域においてハード系コロイド結晶系と見なしうる、(iv) ポリマーブラシ分子量の増大 (粒子間ポテンシャルのソフト化) あるいは粒子濃度の増大 (系の圧力増大) による fcc 構造の形成が膨潤層の部分圧縮と不均衡化に由来すると考察した [1]。

[1] Nakanishi, Y.; Ishige, R.; Ogawa, H.; Huang, Y.; Sakakibara, K.; Ohno, K.; Kanaya, T.; Takenaka, M.; Tsujii, Y., *Polym. J.* **2023**, 55, 1199–1209.

Unified explanation for self-assembly of polymer-brush-modified nanoparticles in ionic liquids

Yohei NAKANISHI¹, Ryohei ISHIGE², Hiroki OGAWA¹, Yun Huang³, Keita SAKAKIBARA⁴, Kohji OHNO⁵, Toshiji KANAYA⁶, Mikihito TAKENAKA¹, and Yoshinobu TSUJII¹

¹ Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan; ² School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan; ³ Australian National Fabrication Facility-Queensland Node, Brisbane, Queensland, Australia; ⁴ Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan; ⁵ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Higashihiroshima, Hiroshima 739-0046, Japan; ⁶ J-PARC, Material and Life Science Division, Institute of Material Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 203-1 Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106, Japan
 Tel: 0774-38-3145, Fax: 0774-38-3146, E-mail: yohei@scl.kyoto-u.ac.jp

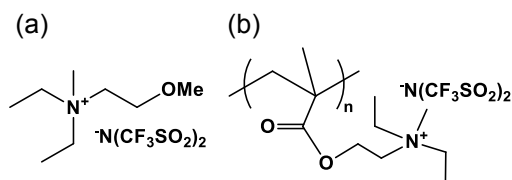


Figure 1. Chemical structures of (a) DEME-TFSI and (b) P(DEMM-TFSI).

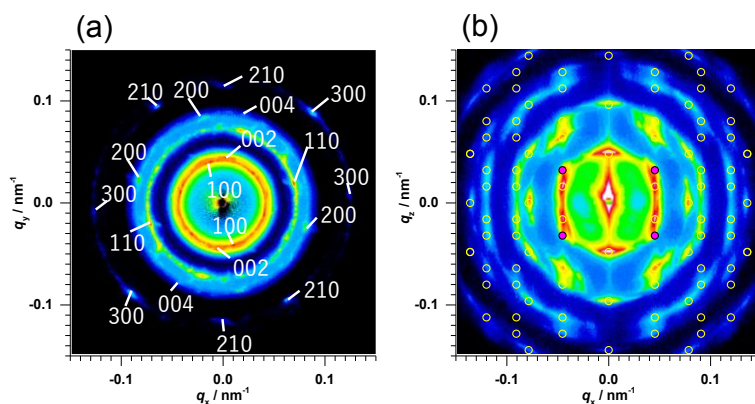


Figure 1. USAXS images of P5 in DEME-TFSI at the particle concentration of (a) 60 wt% and (b) 75 wt%, assigned as rhcp and fcc, respectively. The yellow circles in (b) indicate the prediction of diffraction patterns of the fcc-type lattice, while pink circles represent the diffraction patterns of the (200) plane of fcc.