

X 線回折法を用いた直鎖ポリエチレンイミン薄膜の転移挙動の解析

日大生産工(院) ○岩永 和之 東工大院理工 高田 十志和, 長谷川 健
日大生産工 高橋 大輔, 藤井 孝宜, 和泉 剛, 平田 光男

【はじめに】温度によって水への溶解性を変化させる水溶性高分子は, 上限臨界溶解温度 (UCST) 以上でのみ溶解性を示す UCST 型水溶性高分子と, 下限臨界溶解温度 (LCST) 以下でのみ溶解性を示す LCST 型水溶性高分子に大別される.

LCST 型水溶性高分子は, ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を代表として数多く報告されており, その水溶機構は, 高分子主鎖の脱水和に支配されて起こる転移現象であることが知られている¹⁾.

一方, UCST 型水溶性高分子の報告例は, LCST 型に比べて極めて少なく, これまでその水溶機構は理論的・実験的ともに解明されていない. UCST 型の水溶機構を理論的に解明するために, UCST 型についても LCST 型と同様の水の挙動が転移現象を支配しているのではないかと考えると, LCST 型とは全く逆の転移現象を説明できない. そこで, 水溶液系における UCST と高分子の融点がほぼ一致すること²⁾を考えて, 高分子の融解が引き金となって起こる転移現象ではないかと考えた. この場合, 非水環境における UCST 型水溶性高分子自身の構造変化を解析することが重要と言える.

本研究グループでは, UCST 型水溶性高分子である直鎖ポリエチレンイミン (LPEI) の非水環境下での温度依存性を, 官能基レベルの情報を高感度かつ情報量豊かに得ることができるフーリエ変換型赤外分光法を用いて研究し, 直鎖ポリエ

チレンイミン薄膜が融解する際の分子のコンフォメーション変化を解析した²⁾. しかし, 融解する際の結晶性の変化は十分捉えることができなかった. そこで本研究では, 結晶構造の相転移現象を議論するのに適した X 線回折 (XRD) 法を用いて解析した.

【実験】LPEI 水酸化ナトリウム水溶液 (pH11.0, 1.00 wt%) を, 5 mm 角のアルミニウム板上に滴下して加熱乾燥した後, 乾燥キャスト膜とした. このキャスト膜を空气中で 1 日保存した後, XRD パターンを昇温過程 (昇温速度: $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, 温度範囲: $24\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) と降温過程 (自然放冷, 温度範囲: $80\text{--}28\text{ }^{\circ}\text{C}$) で測定した. XRD パターン測定には, Rigaku 社製の熱流束型示差走査熱量測定装置を取り付けたビルドアップ型多機能 X 線回折装置 RINT-UltimaIII を用いた. X 線の管球として $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{ \AA}$), 電圧 40 kV, 電流 20 mA の条件下で, スキャンスピード $2\theta = 5^{\circ}\text{min}^{-1}$, サンプル幅 0.02° , 走査範囲 $10\text{--}35^{\circ}$ で測定を行った.

【結果と考察】常温における LPEI キャスト膜の XRD パターンには, 2θ 角 $18.3, 20.4, 23.7, 25.1, 27.6^{\circ}$ に 5 本の回折ピークが現れた. 既報によると, LPEI には水和体と無水和体の 2 種類の結晶状態が存在することが知られている³⁻⁴⁾. このことから, 5 本のピークは, 水和体と無水和体の結晶構造に由来すると考えられる. また, これら 5 本のピークとともにハローも弱く現れ, 2 つの結晶相に加えて非晶相が共存していることを示唆した.

X-ray Analysis of the Phase Transition in Linear Poly(ethylenimine) Cast Films

○Kazuyuki IWANAGA, Toshikazu TAKATA, Takeshi HASEGAWA,
Daisuke TAKAHASHI, Takayoshi FUJII, Tsuyoshi IZUMI, and Mitsuo HIRATA

続けて、キャスト膜の温度を上昇させると、50 °C 付近で 2θ 角 23.7, 25.1° の 2 本の回折ピークが完全に消失した. このことは、加熱によりキャスト膜が乾燥することを考えると、 2θ 角 23.7, 25.1° の 2 本のピークは水和体結晶相に対応し、過熱によって LPEI 鎖にわずかに水和していた水分子が脱離して、水和体結晶が消失したためと考えられる. したがって、残りの 3 本の回折ピークは、無水和体結晶相に対応すると考えられる. さらに続けて昇温すると、60 °C 付近で残りの 3 本のピークも消失し、これに伴ってハローのピーク強度が増大した. このことは、LPEI キャスト膜が 60 °C 付近で融解し、結晶質から非晶質に相転移が起こったことを反映している. このことは、LPEI の融点測定の結果⁵⁾とよく一致している.

次に、非晶質から結晶質に戻る過程での LPEI 凝集体の構造変化も観測するために、降温過程での測定も行なった. すると、35 °C 付近でハローの強度が弱まり、 2θ 角 18.3, 20.4, 27.6° の 3 本の回折ピークが再び現れた. この 3 本の回折ピークは、昇温過程で観測した無水和体結晶相のピークに対応し、35 °C 付近で LPEI キャスト膜が乾燥状態で再結晶化したことを示唆する.

ここで、昇温過程と降温過程の XRD パターンから各温度における成分変化を追うために、あらかじめ主成分分析法の固有値解析により決定した成分数(昇温過程:3 成分, 降温過程:2 成分)を用いて Alternating Least Squares(ALS)回帰分析を行った. すると、昇温過程における LPEI 薄膜の XRD パターンの ALS 回帰分析(図 1)の結果から、水和体が 42°C 付近から単調に減少し始め、その減少分が無水和体へ変化した様子をはっきりと捉えた. また、降温過程における LPEI 薄膜の XRD パターンの ALS 回帰分析(図 2)の結果から、非晶質-結晶質転移の開始温度 34.5°C が、降温過程における水溶液系の転移温度と一致した.

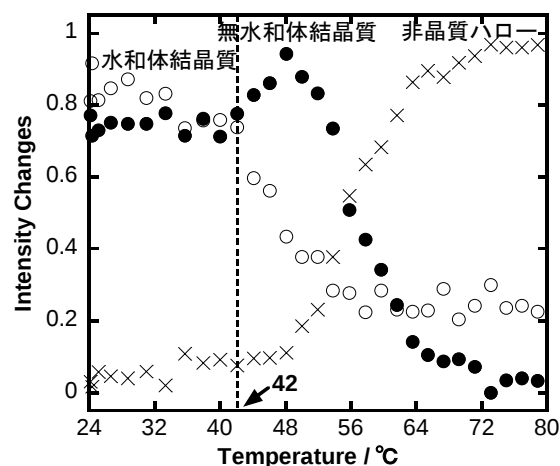


図 1. 昇温過程における LPEI 薄膜の XRD パターンの ALS 回帰分析

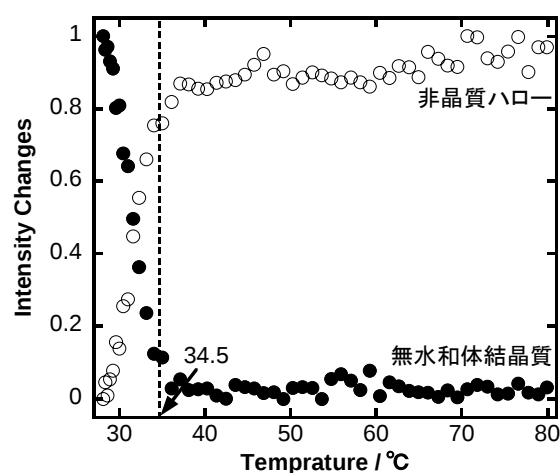


図 2. 降温過程における LPEI 薄膜の XRD パターンの ALS 回帰分析

【参考文献】

- 1) H. G. Schild: *Prog. Polym. Sci.* **17** 163 (1992)
- 2) 岩永和之, 角田洋幸, 須田将史, 高橋大輔, 和泉剛, 長谷川健: 第 67 回分析化学討論会講演要旨集 p.111 (2006)
- 3) Y. Chatani; H. Tadokoro; T. Saegusa; H. Ikeda: *Macromolecules* **14** 315 (1981)
- 4) Y. Chatani; T. Kobatake; H. Tadokoro; R. Tanaka: *Macromolecules* **15** 170 (1982)
- 5) R. Tanaka; I. Ueoka; Y. Takaki; K. Kataoka; S. Saito: *Macromolecules* **16** 849 (1983)