

## 高分子の「疑似溶媒」化とヨウ素化合物の「動的両親媒性」

(京大・原子炉) ○ 川口 昭夫

(E-mail: akawagch@rri.kyoto-u.ac.jp; tel: 072-451-2451)

我々はこれまでにバルク状態の親水性高分子の内部にヨウ素化合物が拡散する際に形成される構造について、分子鎖配向を維持しながら同時に生じる配向転換、無配向状態から形成される「拡散誘起配向」、水洗操作が引き起こす変調構造など、秩序構造を維持(形成・変調)しながらイオン拡散が活性化される実験例を報告してきた。特に親水性高分子をマトリクスとする系ではヨウ素が比較的が多量かつ長期にわたって保持されると同時に、包接・吸着・拡散を通じて新たな構造形成やそこからの構造変調も進行する。しかしこれらの多くの系では「ポリヨウ素イオン  $I_n^-$ 」の関与が論じられることが多いが、その実体としての化学種の同定も含めて必ずしも構造確定には至っていない例が多い。その理由はヨウ素という元素にまつわる構造や挙動の多様性(=捉えどころのなさ)だけではなく、高分子内部の拡散過程や高次構造に由来する潜在的な極性など、ホストマトリクスとしての高分子鎖側の特殊性が培り出されているものと考えている。(なおここでは限定的な単体物質としての  $I_2$  ではなく、「ポリヨウ素イオン  $I_n^-$ 」やヨウ素酸  $IO_n^-$  などの化合物の可能性を含めて「ヨウ素」と略称する。また「ポリヨウ素イオン」としても  $I_3^-$  や  $I_5^-$  等の -1 価構造に限らず、 $I_4^{2-}$  や  $I^+$  なども含めた、元素としてのヨウ素の多価性の下での複数の連鎖構造や酸化数も考慮すべきことを承知の上で、記述上簡略に  $I_n^-$  とする。)

[1]

通常のゲルの構造内でのイオン拡散がマトリクスの「軟化・無秩序化」を前提とすることから非晶相でより促進されるものとするれば、秩序構造や結晶相の存在はイオン拡散を抑制する方向に働くと思われがちである。(たとえば「固体電解質」はミクロレベルの構造設計としては固相ではなく液相を指向している。)しかし実際にはポリアミド6 (PA6)の結晶相での包接構造がヨウ素の内部拡散(ヨウ素ドーブ、「1次ドーブ」と同時に形成され、そこで活性化されたイオン拡散環境の下で  $Ag^+$  イオンなどの後発的拡散「2次ドーブ」が PA6 やポ

リビニルアルコール(PVA)をマトリクスとした系で進行し、また分子鎖配向に沿った(平行・非平行の)  $I_n^-$  の配向包接やヨウ化銀 AgI 微結晶の配向析出が観測される。[2,3] つまり「高分子 + ヨウ素」系では「イオン拡散の活性化」と「マトリクス内の構造形成」という一見矛盾に見える過程が並行して進行していることになる。

さらにここに準安定な残留や過渡的な吸着まで含めると、多様なマトリクス(繊維、フィルム、布帛、微粒子、発泡構造、生体組織、等)においてヨウ素やイオン(ヨウ素ドーピング時のカウンターイオンや「2次ドーピング」イオン種を含めて)の内部拡散と構造形成が進行するだけでなく、実際に AgI などの「内部析出」を利用したハイブリッドコンポジットが実現し、その応用が図られている。[4] そこに示唆されているのはヨウ素の導入が可能な全ての高分子マトリクス系において、マトリクスがイオン拡散場として機能する可能性であり、それは高分子鎖が「疑似溶媒」化している環境といえる。[5]

つまり「溶媒」の定義を「溶質とのナノレベルでの親和性」と「溶質の拡散移動を許容する場」の2つと考えれば、溶質を拡散させる場としての「溶媒」は水やアルコールといった「液相状態の低分子」に限らずとも、ガラス転移点  $T_g$  以上の高分子が「疑似溶媒」として機能することは十分に可能であり、この  $T_g$  を低下させているのが「ヨウ素包接」をはじめとする高分子鎖とヨウ素化合物との間の相互作用であると考えられる。(ただし  $T_g$  を低下させる系がある一方で、ヨウ素との相互作用が  $T_g$  を上昇させ、「硬くなる」系もある。) 結果的に多孔性配位高分子(PCP)のように拡散空間が構造上に明示されていない系であっても、ヨウ素の介在の下で分子鎖の拘束を緩和されたマトリクス内を溶質は拡散可能となる。当然それは  $I_n^-$  の侵入のレベル(結晶構造~非晶相~ミクロな相界面~マクロ試料表面)毎に挙動が異なることになる。ただし全てのスケールレベルに共通していることは常に「空間的異方性」が存在し、高分子系ではそれを解消することが本質的に不可能という点であり、そこが「低分子・液相」の溶媒環境と決定的に異質な拡散環境ということになる。そして同時にこれは各々のスケールレベルやマトリクス毎に「化学種」や「(拡散などの)時間幅」が異なる複数の過程が並行する拡散環境でもある。

ここで重要なのは拡散と構造形成を通じてマトリクス内での拡散運動性を上昇させる「ヨウ素」の実体が、水溶液環境で多数成分のモノヨウ素イオン $I^-$ や揮発性の単体ガス $I_2$ ではなく、電荷を持ちながら連鎖・脱離・再結合・原子間距離変調などが可能な構造としての「ポリヨウ素イオン $I_n^-$ 」という点である。実際に多くの親水性マトリクス内で $I_3^-$ や $I_5^-$ が高分子鎖に対して最も相互作用しやすく内部での存在が確認できる例は多い。しかし、(導入量は親水性マトリクスよりも少ないために実測は難しいが)疎水性マトリクスに対しても水溶液から $I_n^-$ が内部に拡散し、かつ水溶液中のイオンの拡散や再溶出が進行し、いくつかの疎水性マトリクス系でヨウ素ドーブに伴う表面撥水角の変化が認められる。[6,7] つまりヨウ素が $I_n^-$ であることによって、ヨウ素原子の連鎖が動的に変化する状況(原子間距離の変調、原子間の脱離・結合による連鎖、分子間での電荷移動、1個の分子構造上での電荷の非局在や偏在、等)を通じた相互作用が、親水性と疎水性の各マトリクスに対して可能となり、それと同時に電荷構造が高分子鎖の直近に導入されることによって対イオンや「2次ドーブ」イオンの拡散も進行するものと解釈される。

このような状況はマトリクス側の極性・非極性の両方に対して電荷分布を持った化学構造が対応するという意味で「両親媒性」と呼べるものである。一般的に通常の両親媒性では1個の分子構造上に固定化された極性基と非極性基と由来する電荷分布に基づいて、その分子が極性の異なる領域(相)界面に協同的に配列することで界面エネルギーを低減することで界面を安定化させる。それに対して、 $I_n^-$ による「動的両親媒性」では1つの化学式または1個の分子であってもその中での電荷の偏在が生じ、または分子間の連鎖が動的に推移する状況によって極性分布が発現しているものと考えられる。それを可能にしているのは $I_n^-$ を受け入れる側の高分子マトリクスに極性・非極性の由来となる構造が潜在的に存在しているためであり、具体的には親水性高分子内の局所的な疎水部や、疎水性高分子の界面や(非極性)分子鎖のフォールドなどが生む極性分布が挙げられる。(これを逆説的に言うと「親水性高分子内の疎水性構造」「疎水性マトリクス内の極性」が存在することになる。)

つまりポリヨウ素イオンの「動的両親媒性」の背景には、高分子という「モ

ノマー組成（1次構造）に顕れない、高次構造に起因した極性分布が生じ得る環境」があり、ヨウ素との相互作用がそこでの潜在的な極性構造や非「三態」性を浮かび上がらせているものと解釈できる。

なお、この文章は2012年9月11日に千葉大学で開催された「第15回ヨウ素学会シンポジウム」での予稿原稿（「イオン拡散場としての高分子 - ヨウ素化合物の「動的両親媒性」 - ）に一部修正加筆したものです。（学会事務局に掲載確認済み）

[1] 川口、他 *高分子学会予稿集*, **49**, 2414. (2000); [2] 川口、他 (*同*) **53**, 3737. (2004); [3] A. Kawaguchi, *Polymer*, **35**, 2665. (1994); [4] 「ポリマー - 金属複合体の製造方法」(*特願* 2007-555959 ); [5] 川口、*日化*, **3**, 822. (2010); [6] 川口、*高分子学会予稿集*, **60**, 630. (2011); [7] 川口、(*同*), **61**, 3566. (2012)