

細孔内でのイオン液晶の相転移と構造変化

立命館大理工 登 弘樹・藤本 大輔・深尾浩次

イオン性液晶は、例えば長いアルキル鎖のような特徴的な配向能力を持つ液晶性分子を含むイオン液体 (IL) であり、IL の電気的性質と液晶が示す様々な相転移を有する系として知られており、これまでも盛んに研究が行われてきた。Nozaki らは、1-メチル-3 アルキルイミダゾリウムとテトラフルオロホウ酸の塩であるイオン液晶に対して、示差走査熱量測定、X 線回折法、誘電緩和測定により、その相転移挙動を明らかにした[1]。ここでは、炭素数 n のアルキル鎖を含むこのイオン液晶 $[C_n \text{mim}]BF_4$ と表す。また、Y. Yao らによれば、アルミナ細孔のような 1 方向の管状構造を持つ物質は、多くの材料特性の巨視的な異方性をもたらすことが知られており、これが相転移に深く関わっていることを明らかにした[2]。しかし、イオン液晶が細孔内で示す相転移挙動については十分な研究が未だなされていない。

本研究では、細孔径 10~200 nm の細孔内のイオン液晶が示す様々な相転移挙動を明らかにすることを目的とし、径の異なるアルミナ細孔中の $[C_{12} \text{mim}]BF_4$ および $[C_{14} \text{mim}]BF_4$ の相転移温度を示差走査熱量測定により求める実験を行なった。 $[C_{12} \text{mim}]BF_4$ および $[C_{14} \text{mim}]BF_4$ に対する示差走査熱量測定での測定温度範囲は、 $-50^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 、 $-20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 、昇降温速度は 10 K/min とし、測定には TA-Instrument 社製 Q200 を用いた。

図 1 に等方相から低温までの冷却後の昇温過程における細孔内の全熱流束に対する温度変化を示す。 -50°C では、スメクチック相と結晶相の間中間的な秩序を持つ‘低温スメクチック相’をとるが、その後の昇温過程において、細孔径 80 nm 以上では、 0°C 付近で低温スメクチック相が一旦融解したのちに結晶化し、その後、別の結晶相に移行し、 30°C 付近でスメクチック相への転移を起こしていると考えられる。しかし、細孔径が 40 nm 以下になると 30°C 付近でのスメクチック相への転移は消え、 0°C 付近での相転移点は明らかに下がっていることが読み取れる。これは、固相-固相転移の挙動が細孔径に依存していることを示すと考えられる。また、昇温過程において、転移温度は細孔径が小さくなるにつれて下がることが分かった。

以上の結果は、 $[C_{12} \text{mim}]BF_4$ が細孔径に分子配列等が影響を受けていることを示唆している。

[1] Y. Nozaki et al., J. Phys. Chem. B, 2016, 120, 5291-5300.

[2] Y. Yao et al., Macromolecules, 2018, 51, 3059-3065.

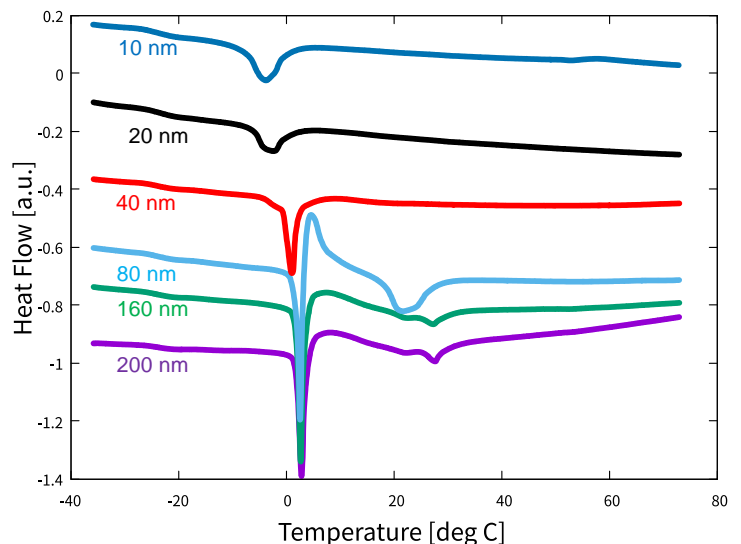


図 1.異なる細孔径(10,20,40,80,160,200 nm)内の $[C_{12} \text{mim}]BF_4$ の全熱流束の温度変化(等方相から冷却後の昇温過程)