

イオン性液晶混合系の相転移とダイナミクス

立命館大院理工 ○富田賢司・中村健二・深尾浩次

[緒言]

常温でも液体状態で存在する塩はイオン液体と呼ばれている。これらは特長として高いイオン伝導性や不燃性、不揮発性を有するため電池などへの研究が行われている。このイオン液体の中でも液晶相を持つ物質はイオン性液晶または液晶型イオン液体などと呼ばれている。イオン性液晶とイオン液体を混ぜることによって液晶の持つ自己組織性とイオン液体の持つ高い伝導度を兼ね備えた機能性物質が出来上がる。今回はあまり報告がされていないイオン液体混合系での構造研究について報告する。

[実験]

対イオンとして BF_4 と PF_6 を有する 1-methyl-3-octadecylimidazolium ($C_{18}mim$) と 1-methyl-3-ethylimidazolium (C_2mim) を合成した。 $[C_{18}mim][BF_4]$ と $[C_2mim][BF_4]$ 、 $[C_{18}mim][PF_6]$ と $[C_2mim][PF_6]$ をモル比を変えて混ぜた物を試料とした。まず初めにそれぞれの試料に対して偏光顕微鏡観察と DSC 測定を行い相挙動の観察を行った。SPRING-8 BL40B2にて heating と cooling における SAXS/WAXS 同時測定を行った。

[結果と考察]

Fig.1 に $[C_{18}mim][BF_4]$ と $[C_2mim][BF_4]$ をモル比 7:3 で混ぜた試料 (7/3) における DSC 測定から得られた結晶相 (Cr) \Rightarrow 液晶相 (SmA) 転移温度 (56 °C) 付近の SAXS プロファイル (heating 過程) を示す。50 °C において $q=2nm^{-1}$ 付近に見られるピークは結晶構造に起因するものであり、70 °C において $q=1.7nm^{-1}$ 付近で見られるピークは液晶構造に起因するものである。その間の Cr \Rightarrow SmA 相転移領域では複数の散乱ピークが確認される。これは相転移においていくつかの周期構造が形成された後、一つの周期構造のみへ変化していることを表している。液晶相転移に伴うこのような構造発展は、通常の液晶物質における液晶相転移では確認されおらず、イオン性液晶特有の相転移挙動と考えられる。

Fig.1 で確認された複数の SAXS ピークの波数 q_{max} の温度依存性を Fig.2 に示す。Fig.2 中の下矢印は DSC より得られた相転移温度を表している。Cr \Rightarrow SmA 相転移温度を越えても Cr 相の構造が残っているのがわかる。また Cr \Rightarrow SmA 相転移の間に Cr 相の周期構造スケールよりも大きく SmA 相よりは小さい中間層 ($peak_1$) も確認された。SmA 相のスケールより大きいスケールの構造 ($peak_2$) が一旦形成され、これから SmA 相が形成しているように見える。

Fig.3 は SmA 相における SAXS ピークの波数 q_{max} の温度依存性を BF_4 の各分率ごとに表したグラフである。 $[C_{18}mim][BF_4]$ のモル比が増えると q の値が大きくなっているのがわかる。つまり $[C_{18}mim][BF_4]$ の増加に伴い、より小さいスケールの周期構造を形成していることがわかる。

また DSC 測定の結果によると BF_4 を対イオンとした試料 $BF_4(3/7)$ は液晶相転移を示さなかったが、今回の SAXS 測定では (3/7) の試料に対しても他の試料で見られる液晶由来の周期構造を確認することができた。

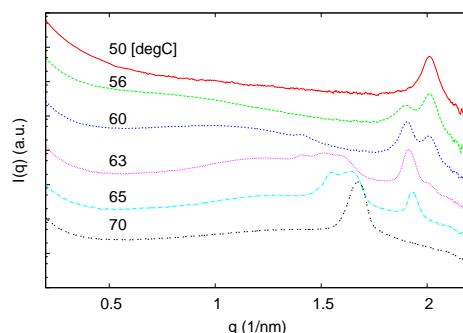


Fig. 1 Small angle X-ray diffraction pattern of (7/3) at different temperatures.

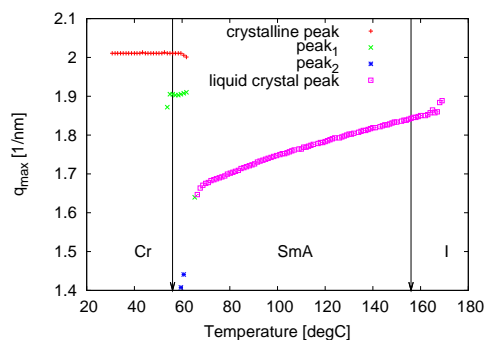


Fig. 2 Temperature dependence of the SAXS peaks obtained from (7/3)

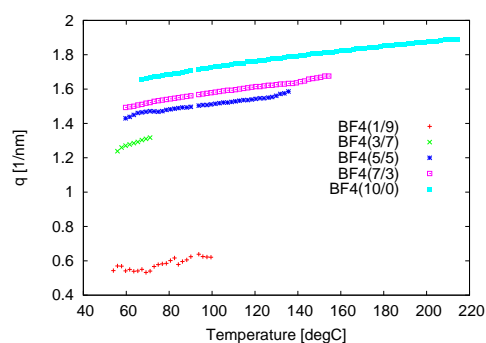


Fig. 3 Mole fraction dependence of the SAXS peaks during smecticA phase.