

整理番号	H28-J-104	報告者氏名	千葉 文野
------	-----------	-------	-------

研究課題名

1種類の高分子による2種類の高分子ガラス固体の作成と選択的吸着の制御

<代表研究者> 機関名： 慶應義塾大学 職名：専任講師 氏名：千葉 文野

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

液体-液体転移の観点から、1種類の高分子による2種類のガラスの作成を試みた。高分子 P4MP1 [isotactic poly(4-methyl-1-pentene)]について、温度・圧力を制御して、X線回折によって構造を調べた。ガラス転移温度が30℃と室温に近いために、思惑通りに構造を制御することが困難であることが分かった。結晶化の傾向が強く、室温常圧においてガラス状態を長時間保持することができなかった。一方、熔融状態については、熔融高分子P4MP1が多孔性液体としての特性を示すことを見出した。ダイヤモンドを用いて固体圧縮方式で加圧した場合と比べ、ヘリウムガスを用いて流体による加圧を行うと、熔融高分子の構造の圧力依存性が、著しく低下することを見出した。構造の圧力依存性が圧媒体に依存性することは、古くは1983年にゼオライト、最近ではフラーレンについて見いだされており、空隙のある系に特有のものである。特に構造不規則系については、2011年にSiO₂ガラスの圧力依存性が、ヘリウムガスを圧媒体として用いた場合に非常に小さくなることを見出されている。類似した現象が、SiO₂ガラスの場合は100kbar程度のまでの圧力域、熔融P4MP1の場合は2kbarまでの圧力域において見られ、圧力域が全く異なる。このように類似性の高い現象が、全く異なる物質について、全く異なる圧力域において見られることは興味深い。また、sPS (シンジオタクチックポリスチレン) と P4MP1 のフィルムについて、その構造や分子吸蔵特性を調べた。温度などの条件により、構造が多様に変化すること、これに伴う吸蔵特性の変化を見出した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭】

1. 千葉 文野, 「構造不規則系の中距離秩序：空隙と圧力依存性」 日本物理学会 第73回年次大会 領域6 シンポジウム講演 2018年3月23日（東京理科大学（野田キャンパス））
2. 梶原行夫, 乾雅祝, 千葉文野, 「ガラス転移の起源を液体 液体相転移に求める」日本物理学会 第73回年次大会 2018年3月25日（東京理科大学（野田キャンパス））
3. 大政義典, 千葉文野, 「一軸配向性多結晶試料からの二回 Bragg 散乱」日本物理学会 第73回年次大会 2018年3月23日（東京理科大学（野田キャンパス））

【ポスター】

1. Ayano Chiba, “Molecular absorption in the porous polymer crystals of P4MP1 and sPS” The 12th Mini-Symposium on Liquids 2018年6月30日（九州大学伊都キャンパス）
2. Oshima A., Chiba A., Akiyama R. “Selectivity of large hard sphere on a hard wall immersed in binary hard-sphere liquid” 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) 2017年7月17日（Cankarjev dom Cultural and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia）
3. Kajihara Y, Inui M, Chiba A “Simple scenario for glass transition phenomena based on liquid-liquid transition framework” 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) 2017年7月17日（Cankarjev dom Cultural and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia）
4. Hosokawa S., Inui M., Kajihara Y., Chiba A., Tsutsui S., Baron A. Q. R. “Transverse excitations in a van der Waals-like liquid Hg” 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) 2017年7月17日（Cankarjev dom Cultural and Congress Centre, Ljubljana, Slovenia）

【誌上】

1. Yoshinori Ohmasa, Ayano Chiba, “Intensity distribution profile of double Bragg scattering in the small-angle region from highly oriented pyrolytic graphite” Acta Crystallographica Section A, 74 巻, 681-698 (2018). DOI 10.1107/S2053273318012469
2. M. Inui, A. Koura, Y. Kajihara, S. Hosokawa, A. Chiba, K. Kimura, F. Shimojo, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, “Peculiar atomic dynamics in liquid GeTe with asymmetrical bonding: Observation by inelastic x-ray scattering” Physical Review B, 97 巻 174203-1-10 (2018). DOI 10.1103/PhysRevB.97.174203
3. Ayano Chiba, Masanori Inui, Yukio Kajihara, Kazuhiro Fuchizaki, Ryo Akiyama, “Isotactic poly(4-methyl-1-pentene) melt as a porous liquid: Reduction of compressibility due to penetration of pressure medium” The Journal of Chemical Physics 146 巻 19 号 194503-1-5 (2017). DOI 10.1063/1.4983508
4. Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Tetsu Miyatake,, Ayano Chiba, Shinya Hosokawa, Satoshi Tsutsui, and Alfred Q. R. Baron, “Dispersion relations of the acoustic modes in divalent liquid metals” EPJ Web of Conferences 151 巻 06002-1-6 (2017). DOI 10.1051/epjconf/201715106002
5. Masanori Inui, Yukio Kajihara, Shuji Munejiri, Shinya Hosokawa, Ayano Chiba, Koji Ohara, Satoshi Tsutsui and Alfred Q. R. Baron, “Asymmetrical bonding in liquid Bi disentangled by inelastic X-ray scattering” EPJ Web of Conferences 151 巻 06001-1-7 (2017). DOI 10.1051/epjconf/201715106001
6. Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Takena Nagao, Toru Hagiya, Yukio Kajihara, Masanori Inui, Jumpei Nakamura, Ayano Chiba, Kouichi Hayashi, Masayoshi Ito, Yoshiharu Sakurai “X-ray Compton Scattering Study of Liquid Germanium and Tin” Journal of Physical Society of Japan 86 巻 124703-1-6 (2017). DOI 10.7566/JPSJ.86.124703

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

目的

液体-液体転移の観点から、1種類の高分子による2種類のガラスの作成を試みる。2種類の高分子は、空隙の大きさが異なるので、これを用いて、分子の吸蔵特性の異なる材料を作る。具体的には、高分子 P4MP1 [isotactic poly(4-methyl-1-pentene)]を用い、圧力・温度クエンチによって、1種類の高分子による2種類のガラスを作成することを試みる。P4MP1 や sPS は、ガラス状態に加えて、結晶状態も取り得ることを利用し、温度など条件によって分子吸蔵の特性が変化することを示したい。

経過

まず、本助成金に採択されたことで、卓上 X 線回折装置 Miniflex600 (Rigaku) を購入することが可能となり、作製した試料や、分子を吸蔵させた状態の試料を、その場で X 線回折測定することが可能となった。研究代表者は、出産後に放射光施設等への出張実験が困難な状況となったので、X 線回折装置を研究室に設置できたことで、研究の継続性を確保することができた。

高分子 P4MP1 については、温度・圧力を制御して、X 線回折によって構造を調べた。ガラス転移温度が 30℃と室温に近いために、ガラス固体については、思惑通りに構造を制御することが困難であることが分かった。結晶化の傾向が強く、室温常圧においてガラス状態を長時間保持することができなかった。しかし、熔融状態や結晶状態については以下の新しい発見があった。

結果と考察

1. 高分子 P4MP1 熔融体の構造の圧力依存性について、多孔性液体としての特徴を有することを見出した。

高分子 P4MP1 については、熔融状態に対して、ダイヤモンドを用いて圧縮した場合と、ガスを用いて圧縮した場合は、構造変化の圧力依存性が著しく異なることを見出し、論文発表を行った [Chiba et al., J. Chem. Phys. 146, 194503 (2017)]。この論文のタイトル “Isotactic poly(4-methyl-1-pentene) melt as a porous liquid: Reduction of compressibility due to penetration of pressure medium” のとおり、この結果は、言い換えれば、高分子 P4MP1 の熔融体が多孔性であることを示している。特筆すべきこととして、これまでに研究されてきた所謂「多孔性液体」は、圧力を加えると空隙がつぶれ、液体を構成する籠状の分子が分解してしまうのに対し、P4MP1 の熔融体の場合は、X 線回折でみる限り、減圧に伴い、構造が完全に回復していることが示唆された(図1)。言い換えれば、熔融 P4MP1 においては、空隙のサイズを圧力により制御可能で、可逆である。

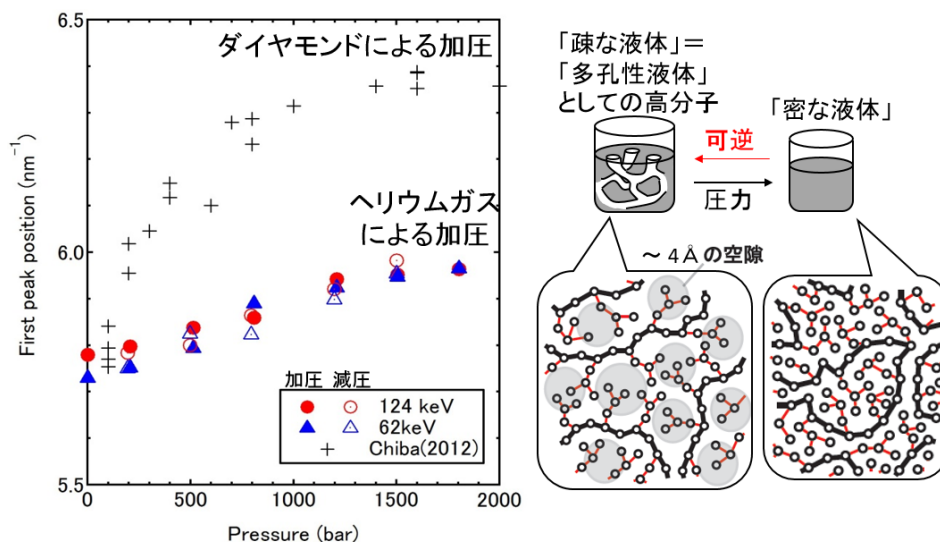


図1 : P4MP1 熔融体の X 線回折における第一ピーク位置の圧力依存性。ダイヤモンドによる加圧と比べ、ヘリウムガスによる加圧は、圧力依存性に乏しい。これは、ヘリウムガスが熔融高分子の空隙に入ったためと理解できる(右図)。どちらも減圧時に空隙が回復することが特徴である。

また、上記のような、構造の圧力依存性が圧媒体に依存性することは、古くは 1983 年にゼオライト、最近ではフラーレンについて見いだされており、空隙のある系に特有のものである。特に構造不規則系については、2011 年に SiO₂ ガラスの圧力依存性が、He ガスを圧媒体として用いた場合に非常に小さくなることを見出されている [Sato et al., Nature Commun., 2, 345 (2011), Shen et al., PNAS 108, 6004 (2011).]。今回我々が発見した圧媒体依存性は、SiO₂ ガラスと以下の点において類似している。(1) 構造因子 S(Q) の第一ピークの変化に関するものであり、加圧に伴いピーク位置が広角側にシフトし、高さは低下するものであること。(2) He ガスを用いると、(1) の圧力依存性が劇的に緩和されること。このように類似した現象が、SiO₂ ガラスの場合は 100kbar 程度のまでの圧力域、溶融 P4MP1 の場合は 2kbar までの圧力域において見られ、圧力域は全く異なる点は対照的である。

2. sPS フィルムの分子吸蔵について、純粋溶媒に浸漬した場合よりも、混合溶媒に浸漬した場合の方が、より多くの分子を吸蔵することがあることを見出した。

これまでに、 δ -form といわれる空隙のある sPS フィルムをクロロホルムとヘキサン混合溶媒に浸漬すると、ヘキサンを選択的に吸蔵する傾向があることが発見されている [Kaneko et al., Macromol. Rapid Commun. 25, 1900 (2004)]。しかし、吸蔵特性の、浸漬溶媒濃度依存性については詳しく調べられていなかった。我々は、sPS フィルム(図 3)を、クロロホルムとヘキサンの混合溶媒に浸漬し、吸蔵特性の溶媒の濃度依存性を調べた(図 2)。1220cm⁻¹、1380cm⁻¹ 付近に、それぞれ、クロロホルム、ヘキサンに起因するピークが見られる。これらのピークから、溶媒濃度を横軸、ヘキサンおよびクロロホルムの吸蔵量を縦軸にプロットすると図 4 のようになる。クロロホルム濃度 25% 付近に、ヘキサンの吸蔵の極大が存在することを見出した。これは、常識的には奇妙なことで、純粋ヘキサンに浸漬するよりも、クロロホルムとの混合溶媒に浸漬する方が、より多くのヘキサンが吸蔵されることを意味する。

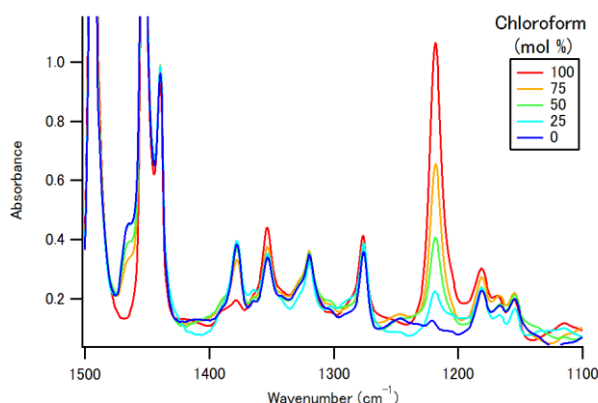


図 2 : sPS フィルムに吸蔵した溶媒の赤外分光。



図 3 : sPS フィルム。

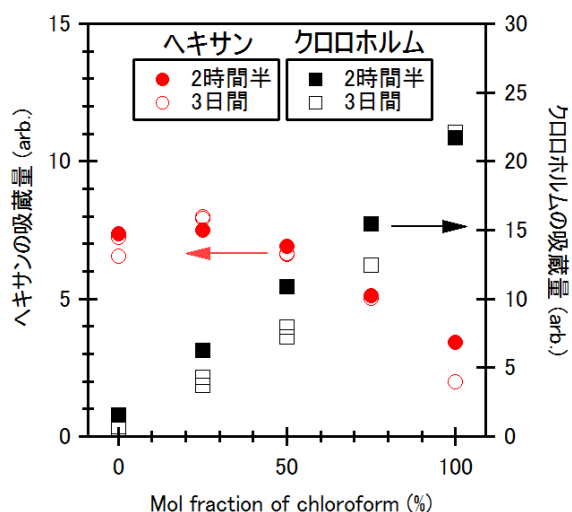


図 4 : sPS フィルムを混合溶媒に浸漬した時のヘキサンの吸蔵量のクロロホルム濃度依存性。

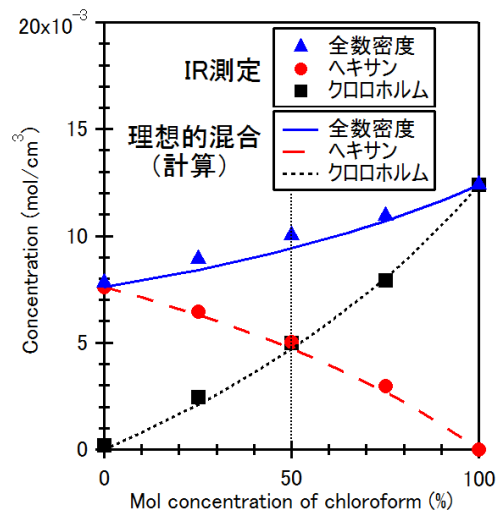


図 5 : IR 測定による混合溶液における数密度の溶液モル比依存性。

図4のプロットにおいて、ヘキサンの吸蔵量が上に凸、クロロホルムの吸蔵量が下に凸になること自体は、溶媒の混合の効果によるものであり、予想通りの結果であると言える。図5に、混合溶媒における、それぞれの溶媒の数密度を示した。図5のプロットは、横軸をモル分率でなく体積分率にすれば、直線となる。つまり、ヘキサンとクロロホルムは理想的に混合し、混合に際して体積変化は殆ど無い。これに対し、図4に示したヘキサンの吸蔵量のピークは明らかに異常である。九州大学の秋山良准教授らの計算によって、このピークを説明することができるので、現在論文を準備中である。また、キャスト温度などフィルム製作条件による多様な吸蔵特性の変化を見出した。

3. P4MP1 フィルムのキャスト条件によって、全く構造が異なるフィルムを作製できることを確認した。また、これまでに報告のないX線回折ピークを有するフィルムを得る条件を見出した。

これまで、P4MP1 には5つほどの結晶構造が報告されている。今回、いくつかの構造を有するP4MP1 フィルムを製作した。購入した顆粒は、室温常圧において最も安定な結晶相 I にアサインされた (図6の青線)。キャストフィルムは、キャスト条件により多様な回折パターンを示した。その一例を、図6に黒線で示した。これまで報告の無い角度に回折ピークを持つフィルムを製作する条件を見出したので、現在論文を執筆中である。詳細は、今後発表される論文を参照されたい。

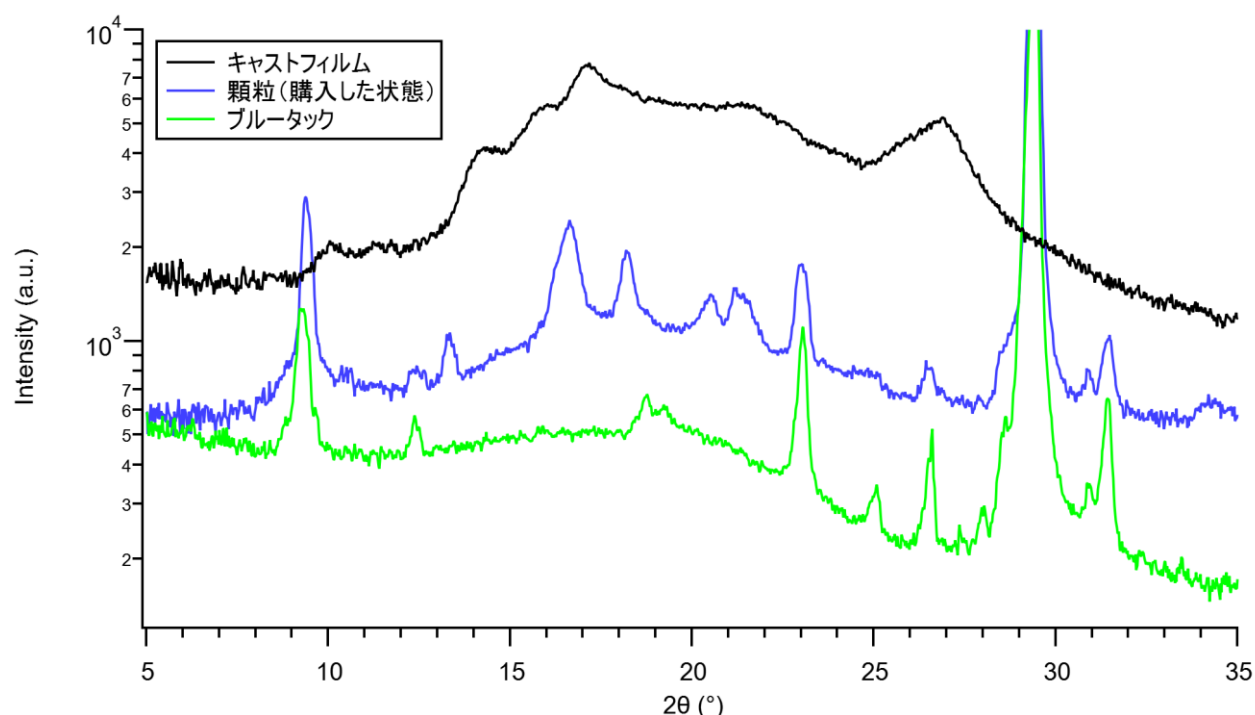


図6：各種P4MP1のX線回折パターン。横軸はCuK α 線を用いた回折角 2θ (°)、縦軸は見やすさのため適宜平行移動してデータを示した。購入したサンプル形態が顆粒状であるため、 2θ - θ スキャンにて角度を正確に測定するために、顆粒を切断した面を測定に用いた。面を正確な位置に固定するために、粘土(ブルータック)を用いてサンプルを固定したので、ブルータックのみの回折パターンも示した。