

令和 2 年 10 月 10 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05521

研究課題名(和文) エントロピー力で駆動される高分子結晶の空隙への分子吸蔵

研究課題名(英文) Absorption of molecules into interstitial space of polymer crystals driven by entropic force

研究代表者

千葉 文野 (CHIBA, Ayano)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・講師

研究者番号：20424195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：高分子P4MP1 [isotactic poly(4-methyl-1-pentene)]は、日本の企業がシェアを占める高分子(ポリオレフィン)の一種で、近年では食品ラップや容器の材料としても目にする機会が多い。我々は、このP4MP1を加熱して融かした状態が、多孔性液体としての特性を示すことを見出した。加圧に際し、溶融高分子中の空隙は収縮するが、減圧に伴い元に戻る。これは既存の"多孔性液体"には無い特性である。また、P4MP1のフィルムについて、アルカンなど、種類の異なる油同士の分離能があることを見出し、この現象を朝倉大沢理論を用いて説明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、液体状態で多孔性を維持する物質をデザイン・合成することが世界的に行われている。本研究で我々は、溶融P4MP1が多孔性液体としての特徴を有することを見出した。この高分子溶融体において、嵩高い枝分かれ状の構造に起因した細孔は、減圧に伴い細孔サイズが回復する。これは、これまでの"多孔性液体"には見られない特性であり学術的に意義深く、応用にも役立つ可能性がある。また、P4MP1固体フィルムが油同士の分離能を有する事を初めて見出し、この分子選択性に統計力学的立場から説明を行った。この知見は石油を始めとする液体分離分野に役立つだけでなく、分子認識に関するごく基礎的な知見としても学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Polymer P4MP1 [isotactic poly(4-methyl-1-pentene)] is a polymer which is used as for example food wrap in recent years, and is a polymer that a Japanese company occupies the share. We found that P4MP1 melt exhibits the characteristics as a porous liquid. The pores in the molten polymer shrink during pressurization, but recovers the pores with depressurization. This is a characteristic not found in existing "porous liquids". We also found that P4MP1 film has the ability to separate alkanes, that is, different types of oils, and explained this phenomenon using Asakura-Oosawa theory.

研究分野：高分子

キーワード：高分子 液体 高圧力 溶融体 空隙 液体分離 多孔体

# 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

基礎・応用を問わず広い分野において、制限された空間に閉じ込められた物質の挙動や、それをういた材料創生の研究が世界的な潮流となっている。本研究では、高分子の主鎖間の空隙に対する、液体状態の低分子の吸蔵現象を扱う。たとえば、代表的な結晶性高分子であるシンジオタクチックポリスチレン(sPS)など、いくつかの結晶性高分子は、空隙の多い結晶構造を持つ。特に sPS については、主鎖間の空隙に様々な分子がゲストとして入ることが良く知られている。このホスト - ゲスト構造は co-crystal(共結晶)構造を形成する。sPS の低分子吸蔵挙動には分子選択性があることが知られているが、その理由は解明されていない。我々は、分子選択性の物理的起源の解明を目指し、結晶状態において空隙を有することで知られる高分子 P4MP1 について、様々な混合溶媒からの分子選択的な空隙への吸蔵現象を調べ、結果に対する理論的な解釈を行った。

## 2. 研究の目的

まず、高分子 P4MP1 の溶融体の空隙が、圧力に対してどのように変化するのか調べる。次に、P4MP1 固体フィルムの空隙に対する分子選択的な吸蔵特性について調べる。sPS など分子選択的な吸蔵が既に知られている高分子結晶については、これまでホスト-ゲスト間の直接的引力が注目されてきたが、本研究では、排除体積と枯渇相互作用に注目して実験結果を理解することを試みる。

## 3. 研究の方法

研究代表者がこれまで主として研究してきた高分子 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。特に溶融体の高圧下の構造を調べるため、高圧 in situ X線回折測定を SPring-8 のビームライン BL04B2 にて行った。検出器にはイメージングプレートを用い、露光時間は 20 分とした。空セルの測定は、サンプルと同じ温度および圧力条件で行った。入射ビームとして Si (4 4 0) 反射 (124 keV) を使用した。測定までの手順としては、サンプルを入れた石英セルを圧力容器に取り付け、容器を排気し、次いでヘリウムガスで 2 bar まで加圧した。ヘリウムガスは、内側石英管と外側石英管との間の空隙を通して試料セルに入る仕組みとなっている。2 bar で、試料を 270 °C に加熱した。大気圧での試料の融点は約 235 °C である。温度を 270 °C に保ち、加圧・減圧過程の両方で高圧下における X線回折プロファイルを測定した。

また、P4MP1 固体フィルムについて、室温常圧における吸蔵挙動を赤外分光法にて調べた。様々な混合溶液に対して浸漬を行った。たとえば、ヘキサンとデカンの混合液に P4MP1 フィルムを浸した際の選択的吸蔵の度合いを、浸漬溶媒の組成をパラメータとして調べた。アルカン同士の区別には、必要に応じて重水素化試薬を用いた。

## 4. 研究成果

高分子 P4MP1 については、溶融状態に対して、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では、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、実験結果は、高分子 P4MP1 の溶融体が多孔性であることを示している。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 の溶融体の場合は、X線回折でみる限り、減圧に伴い、構造が回復していることが示唆された(図1)。言い換えれば、溶融 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。

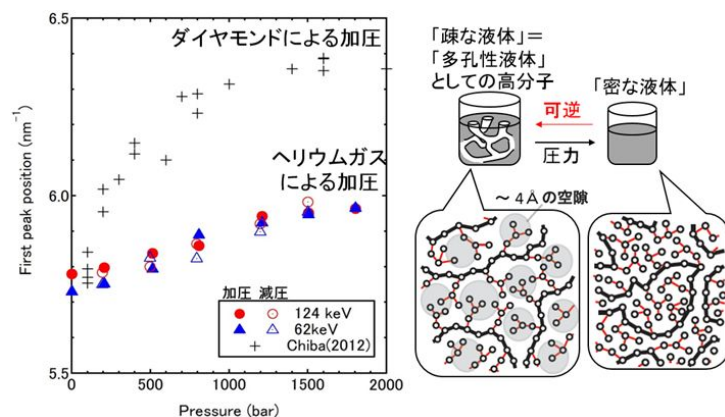


図1 : P4MP1 溶融体の X線回折における第一ピーク位置の圧力依存性。ダイヤモンドによる加圧と比べ、ヘリウムガスによる加圧は、圧力依存性に乏しい。これは、ヘリウムガスが溶融高分子の空隙に入ったためと理解できる(右図)。どちらの加圧法を採用しても、減圧時に空隙が回復することが特徴である。

また、P4MP1 固体フィルムに対する低分子の吸蔵を赤外分光法にて調べた結果、長鎖アルカンを選択的に吸蔵する特性を見出した。また、このような分子選択性を朝倉大沢理論により説明可能であることを見出した。具体的には、定積過程において、体積が大きな分子が細孔中に吸蔵されることで、系全体のエントロピーに利得があるため、長鎖アルカンに対して選択的に吸蔵すると考えられる。このフィルムは、油同士の分離に役立つと考えられるため、以下に記述した通り特許を出願した。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

Yoshinori Ohmasaa, [Ayano Chiba](#), "Diffuse + Bragg double scattering and specular reflection observed in the small-angle X-ray scattering from highly oriented pyrolytic graphite", J. Appl. Cryst. 査読有, Vol.52, 2019, 印刷中

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, 査読有, Vol.74, 2018, pp.681-698  
DOI: 10.1107/S2053273318012469

M. Inui, A. Koura, Y. Kajihara, S. Hosokawa, [A. Chiba](#), K. Kimura, F. Shimojo, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, "Peculiar atomic dynamics in liquid GeTe with asymmetrical bonding: Observation by inelastic xray scattering", Physical Review B, 査読有, Vol.97, 2018, 174203-1-10  
DOI: 10.1103/PhysRevB.97.174203

[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", Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol.146, 2017, 194503-1-5  
DOI: 10.1063/1.4983508

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Shuji Munejiri, Shinya Hosokawa, [Ayano Chiba](#), Koji Ohara, Satoshi Tsutsui, Alfred. Q. R. Baron, "Asymmetrical bonding in liquid Bi disentangled by inelastic X-ray scattering", EPJ Web of Conferences, 査読有, Vol.151, 06001-1-7. 2017  
DOI: 10.1051/epjconf/201715106001

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Tetsu Miyatake, [Ayano Chiba](#), Shinya Hosokawa, Satoshi Tsutsui, Alfred Q. R. Baron, "Dispersion relations of the acoustic modes in divalent liquid metals", EPJ Web of Conferences, 査読有, Vol.151, 06002-1-6, 2017  
DOI: 10.1051/epjconf/201715106002

Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Takena Nagao, Toru Hagiya, Yukio Kajihara, Masanori Inui, Jumpei Nakamura, [Ayano Chiba](#), "X-ray Compton Scattering Study of Liquid Germanium and Tin", Journal of Physical Society of Japan, 査読有, Vol.86, 2017, 124703-1-6  
DOI: 10.7566/JPSJ.86.124703

Yoshinori Ohmasa, Susumu Shimomura, [Ayano Chiba](#), "Double Bragg scattering observed in small-angle X-ray scattering from highly oriented pyrolytic graphite", Journal of Applied Crystallography, 査読有, Vol.49, 2016, pp.835-844  
DOI:1107/S1600576716004568

〔学会発表〕(計17件)

乾雅祝、梶原行夫、中島陽一、萩谷透、松田和博、細川伸也、[千葉文野](#)、内山裕士、筒井智嗣、液体 Sb の非弾性 X 線散乱測定、日本物理学会 2018 年秋季大会、同志社大学、2018 年

[Ayano Chiba](#), "Molecular absorption in the porous polymer crystals of P4MP1 and sPS", The 12th Mini-Symposium on Liquids", Fukuoka, Japan, 2018

千葉 文野、構造不規則系の中距離秩序：空隙と圧力依存性（シンポジウム講演）、日本物理学会 第 73 回年次大会、東京理科大学、2018 年

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、東京理科大学、2018 年

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、東京理科大学、2018 年

Yoshinori Ohmasa, Ayano Chiba, "Double bragg scattering from highly oriented pyrolytic graphite in small-angle X-ray scattering region", D2nd International Conference on Applied Crystallography (国際学会), U.S.A., 2017

Y. Kajihara, M. Inui, A. Chiba, "Where Come from Dynamic Heterogeneity in Glass transition? : Similarity with Liquid-Liquid Transition", 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (IDMRC8) (国際学会), Poland, 2017

A. Oshima, A. Chiba, R. Akiyama., "Selectivity of large hard sphere on a hard wall immersed in binary hard-sphere liquid", 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) (国際学会), Slovenia, 2017

S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, A. Chiba, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, "Transverse excitations in a van der Waals-like liquid Hg", 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) (国際学会), Slovenia, 2017

Y. Kajihara, M. Inui, A. Chiba, "Simple scenario for glass transition phenomena based on liquid-liquid transition framework", 10th Liquid Matter Conference (Liquids 2017) (国際学会), Slovenia, 2017

千葉文野、折戸朗子、秋山良、空隙のある高分子結晶 P4MP1 および sPS への分子吸蔵 II、日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年

林浩之、萩谷透、松田和博、梶原行夫、乾雅祝、千葉文野、伊藤真義、櫻井吉晴、アルカリ金属液体の X 線コンプトン散乱測定、日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年

服部高典、佐野亜沙美、稲村泰弘、ヤガファロフオスカー、片山芳則、千葉文野、大友季哉、中性子回折による SiO<sub>2</sub> ガラスの高温高圧下での相転移/緩和の検証、日本物理学会 第 72 回年次大会、大阪大学、2017 年

Masanori Inui, Yukio Kajihara, Koji Kimura, Kazuhiro Matsuda, Tetsu Miyatake, Ayano Chiba, Shinya Hosokawa, Satoshi Tsutsui, Alfred Q. R. Baron, "The dispersion relation of the acoustic mode in liquid Ca and liquid Cd", The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Germany, 2016

Y. Kajihara, M. Inui, A. Chiba, "Time concept of entropy: from "fast sound" to glass transition", The 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Germany, 2016

大政義典、千葉文野、高配向性黒鉛結晶の X 線小角散乱 II、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年

千葉文野、秋山良、空隙のある高分子結晶 P4MP1 および sPS への分子吸蔵、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢大学、2016 年

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：ポリオレフィン系重合体並びにそれを用いた有機化合物の吸着、吸蔵及び分離  
発明者：千葉 文野  
権利者：学校法人慶應義塾

種類： 特許出願  
番号： 特願 2019-067703  
出願年： 2019  
国内外の別： 国内

## 6 . 研究組織

### (1)研究協力者

研究協力者氏名：秋山 良  
ローマ字氏名：(AKIYAMA, Ryo)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。