

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05601

研究課題名(和文) 高分子結晶ナノ空間に包接されたゲスト分子の協調的ダイナミクス解明と機能発現の探索

研究課題名(英文) Cooperative Dynamics of Guest Molecules Confined in Nano-space of Polymer Cocrystals and the Exploration as a Functional Material

研究代表者

浦川 理 (URAKAWA, OSAMU)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：70273539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：シンジオタクチックポリスチレン(sPS)がゲスト低分子を包接して形成する、相および相と呼ばれる共結晶体について、様々なゲスト分子のダイナミクスを誘電緩和測定により詳細に検討した。そして、分子運動を支配する主要因が、ゲスト分子長であることを見出した。相と相の比較では、前者の方がゲスト分子の緩和時間が長く活性化エネルギーも高いことがわかった。また、sPSフィルムを延伸配向した場合、相は誘電緩和強度が増加し、相では減少した。このことから分子運動に異方性があり、ゲスト双極子の回転軸が相ではsPS分子鎖軸に平行で、相では垂直である(平行な向きに分子がスイッチングする)ことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

sPSに包接された極性ゲスト分子のダイナミクスが、分子サイズ(長軸の長さ)によって概ね決定されること明らかにした。これは、拘束された分子の運動を一般化したという意味で学術的に意義がある。また、すべてのゲスト分子で緩和時間の温度依存性がアレニウス形となったことは、孤立分子がガラス化しないことを示しており、ガラス転移という現象の本質が垣間見えた点でも意義がある。更に、sPSという汎用高分子を、誘電メモリーやエレクトレットデバイス等の機能性材料とするために、ゲスト分子サイズが主な制御因子となることを見出した点は、社会実装のために重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：We examined the dynamics of various guest molecules accommodated in the two types of co-crystalline structures of syndiotactic polystyrene (sPS), α and β phases, by dielectric relaxation measurements. We found that the main factor controlling the guest molecular motion was the length of the guest molecules. Comparing the α - and β -phases, we discovered that the former structure strongly constrains the guest motion and makes the relaxation times longer and the activation energies higher. When the sPS film was stretched and oriented, the dielectric relaxation strength increased for the α phase and decreased for the β phase. This result indicates the anisotropic motion of guest molecules: the rotational axes are parallel and perpendicular to the sPS chain axis in the α and β phases, respectively.

研究分野：高分子物性

キーワード：シンジオタクチックポリスチレン 相 相 包接 ゲスト分子 誘電緩和 ダイナミクス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シンジオタクチックポリスチレン(sPS)が低分子ゲストを包接して形成する δ 相や ϵ 相と呼ばれる共結晶体は、らせん状に巻いた形態のsPS鎖が交互に配列し、その間に低分子を包接した構造を持つ。図1は、sPSの δ 相と ϵ 相の模式図である。左側は分子鎖軸であるc軸が紙面に垂直に、右側は上下方向になるように描いたものである。この図で薄く塗りつぶした部分に低分子が包接され、そのサイズは1~2 nm程度の直径を有する。 δ 共結晶ではゲスト分子(白抜き矢印)が孤立した空間に閉じ込められているのに対し、 ϵ 共結晶はchannel状の空間に、低分子が並んで配置される。

本研究の開始当初は、sPSの δ 相に取り込まれたゲスト分子が、重心の位置が固定された状態で、異方的な回転運動をすることがNMR測定により明らかにされ^[1]、その後、誘電緩和測定でも回転緩和が観察できることが確認されていた^[2]。例えばベンゼンはそのC6回転軸が δ 相のc軸(主鎖軸)と平行となり、結晶空隙中で面内の回転を行うと考えられている。このような挙動は、古くから報告例がある柔粘性結晶のような分子ローターに近い状態であると考えられる^[3]。しかしながら、こうした報告例は限定的で、例えば、ゲスト分子としてはベンゼンやトルエン等、比較的単純な分子について基礎的研究がおこなわれていたのみであった。そのため、ゲスト低分子のダイナミクス(回転速度、活性化エネルギー等)と、その分子構造との関係はほとんど知られていない状況であった。その中でもMDシミュレーションによる研究^[4]は、図1に模式的に示した空隙の中で、低分子ゲストが安定な方向の間を熱的に

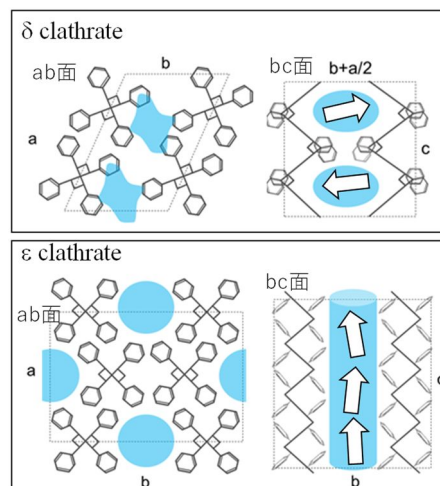


図1 sPSの δ 相と ϵ 相の構造模式図。白抜き矢印はゲスト低分子を表す。

にスイッチしながら回転運動を行うことを示唆し、sPS/ゲスト分子系の新しいスイッチングデバイスとしての応用についての可能性を暗示していた。一方、カラム状の空隙を持つ ϵ 相については、ゲスト分子が運動できるかどうかすら認識されておらず、申請者が報告したベンゾニトリル系の誘電緩和データ^[5]が唯一のものであった。








2. 研究の目的

背景で述べたように、sPSが低分子ゲストを包接して形成する δ 相および ϵ 相と呼ばれる共結晶体は、結晶中の包接部位であるナノ空間内でゲスト分子の回転運動が可能で、柔粘性結晶のような性質を持つ。ただし、運動は可能であっても結晶固体中に取り込まれているため、空間的な拘束を受けた状態にある。このように拘束された状態での分子のダイナミクスは、ガラス転移挙動も含め学術的に興味深く、分子ダイナミクスと空間拘束の関係を調べるために有効な系であると言える。そこで、本研究では、sPS中に様々な極性ゲスト分子を導入し、そのダイナミクスを誘電緩和測定により詳細に調べることで、ゲストの分子構造とダイナミクスの関係を体系的に理解し、ゲストの運動を支配する要因を解明する。更には、ゲストダイナミクスの異方性と結晶形(δ 相または ϵ 相)の関係についても調査し、誘電メモリーやエレクトレットデバイス等の機能性材料としての可能性も探る。

3. 研究の方法

3-1. 試料

sPSは、出光石油化学株式会社より提供された、重量平均分子量 $M_w = 1.79 \times 10^5$ 、分子量分布の指標 $M_w/M_n = 3.08$ の試料を用いた。また、比較のために、 $M_w = 2.46 \times 10^5$ 、 $M_w/M_n = 1.92$ の非晶性のアタクチックポリスチレン(aPS)にゲスト分子を混合した系についても、誘電緩和測定を行った。ゲスト分子として用いた極性分子の一例を表1に示す。これ以外にも、シクロヘキサン系とケトン系についても調査を行っている。

Guest Structures							
abbreviation	BzF	BzCl	BzBr	BzI	BzCN	o-MBzCN	p-MBzCN
L / nm	0.79	0.85	0.88	0.91	0.92	0.92	1.01

δ 相, ϵ 相, および δ 相と ϵ 相が混合したsPSフィルムの作製方法の模式図を図2に示す. 各フィルムの作製で, sPSを300°Cで熱プレス 氷水急冷という操作により得られる非晶フィルムから始める方法と, クロロホルム(CH_2Cl_2)溶液からキャストする方法の2種類がある. キャスト法では直接 δ 相が形成されるが, 熱プレス法では, その後のウェットプロセスで一度 γ 相を経由し, それを次のステップで δ 相に変換させる. また, すべて最終ステップでゲスト交換法によりゲスト分子の入れ替えを行っている.

配向試料の作製には, 熱プレス法を用い, プレス急冷した非晶フィルムを, 100°Cの恒温槽中で一軸延伸し, それをもう一度急冷後, 図2のウェットプロセスに戻し, 最終的な試料を得た.

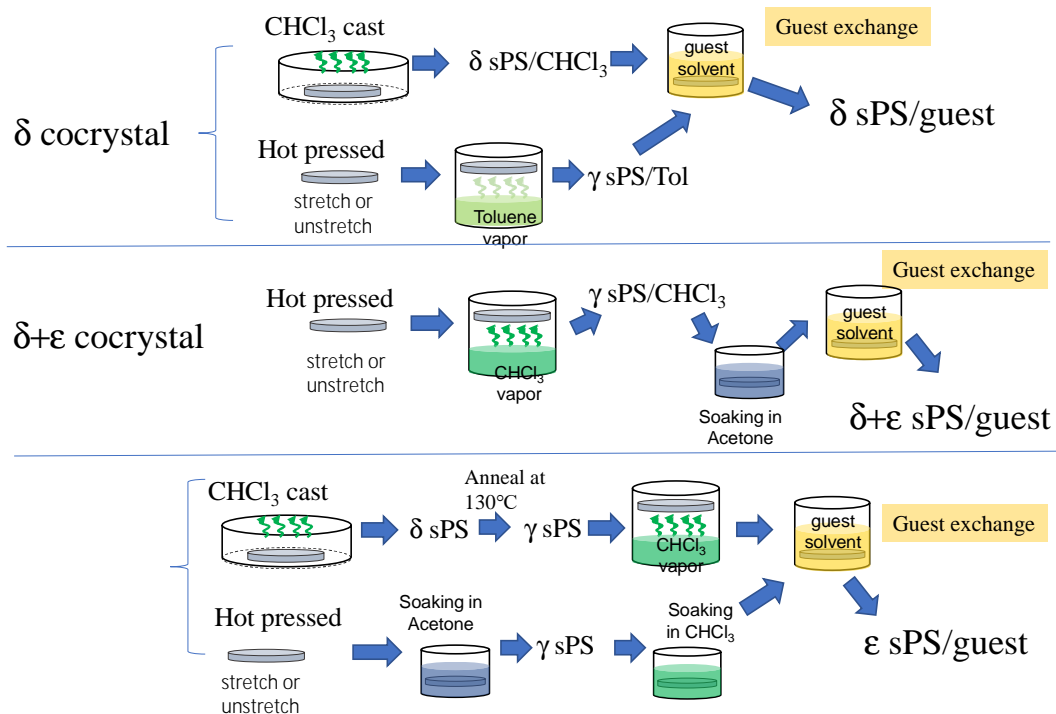


図2 δ 相, $\delta+\epsilon$ 相の混合系, および ϵ 相を含む sPS / ゲスト系サンプルの調整のスキーム.

3-2. 測定

結晶構造の確認には, 広角 X 線散乱測定を行った. 配向試料に関しては, 異方性を評価する目的で, 赤外2色性測定を行い, 配向度を見積もった.

複素誘電率の測定には, LCR メーター (QuadTech, 7100) (周波数範囲 $10^2 \sim 10^6$ Hz), または誘電体アナライザー (Novocontrol Technologies, Alpha-A) (周波数範囲 $10^{-2} \sim 10^6$ Hz) を用い, 窒素雰囲気下で温度 100K ~ 353K の範囲で行った.

4. 研究成果

4-1. 相の誘電緩和測定結果

図 3(a), (b) にベンゾニトリル (BzCN) をゲストとして含む sPS 相について, 周波数 100Hz で温度スキャンにより測定した誘電損失率 ϵ'' の温度依存性を赤○シンボルで示す. 高温側から a_1 , C_δ , a_2 という3つ

のピークがみられる。図 3(a)の黒の+シンボルはゲストを含まない sPS δ_{empty} の結果であるが、 ϵ'' の値が非常に低いレベルであることから、sPS/BzCN で観察された ϵ'' の緩和ピークはすべて極性ゲストである BzCN に由来すると考えて良い。また、図 3(a)の黒○シンボルは、sPS/BzCN (δ 相)系を 400K でアニールし γ 相に転移させたものである。 γ 相は結晶中に空隙を持たないため、 δ 相の時に結晶中に存在していた BzCN が、結晶から排除されすべて非晶中に移動していると考えられる。相と相を比較すると、 a_1 と a_2 のピークは共通で、 C が δ 相に特有のピークであることがわかる。つまり C が結晶中で BzCN が回転運動をすることで生じる緩和であり、 a_1 、 a_2 ピークは非晶領域に存在する BzCN に由来する緩和だと考えられる。具体的には a_1 が PS のセグメント運動に伴って生じる非晶中の BzCN の回転緩和に、 a_2 は PS ガラスマトリックス中で BzCN が拘束された状態で局所的に揺らぐことで生じる緩和だと考えている。図 3(b)にグレーで示した aPS/BzCN 系のデータが sPS/BzCN (δ 相)系と同様の結果となっていることも、 a_1 と a_2 の帰属が妥当であることを支持している。

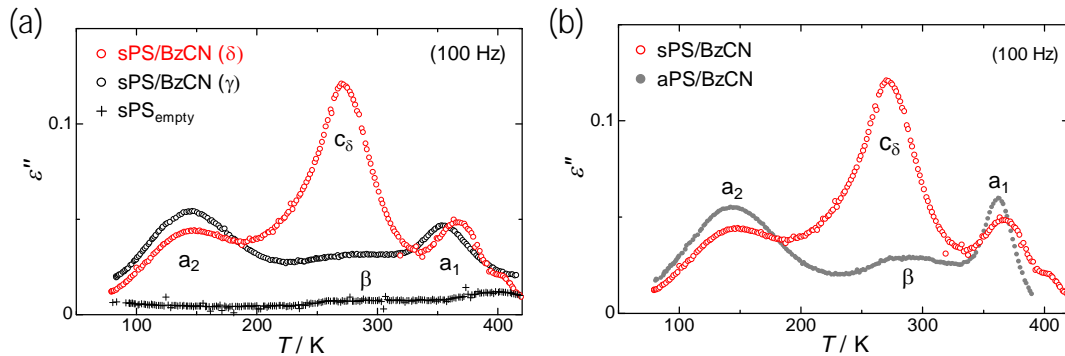


図 3 (a) sPS/BzCN(δ 相), sPS/BzCN(γ 相), およびゲストを含まない sPS (δ 相)の周波数 100Hz における誘電損失率の温度依存性. (b) sPS/BzCN(δ 相)系と aPS/BzCN (完全非晶)系の比較.

図 3 で観察された δ 相中の BzCN 分子の回転緩和 C_δ に着目し、その温度域での ϵ'' の周波数分散曲線を図 4 に示す。これらの曲線のピーク周波数より緩和時間 τ を温度の関数として求めた。この操作を様々なゲスト分子について行い、すべての系で求めた τ を、図 5 に Arrhenius プロットの形でまとめて示す。すべての系において、このプロットが直線で近似でき、次の Arrhenius 式が成立していることがわかる。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで、 τ_0 は高温極限での緩和時間であり、 E_a は活性化エネルギーを表す。測定温度範囲で(1)式が成立することは、温度低下によってガラス化のような現象は起こらないことを示唆している。(ガラス化する場合は、ガラス点より 50K 程度低い温度において緩和時間が発散するような挙動を示す。)このことは、相中でゲスト分子が孤立して存在するため、分子間相互作用が働き難く、ガラス化の特徴である協調的な分子運動が生じないことを示唆している。

(1)式から計算した室温(298K)における緩和時間 τ_{298} の分子長 L 依存性を図 6 に示す。ベンゼン置換体をゲストとした場合、それらの τ_{298} と L に非常に良い相関があることがわかる。一般に棒状分子の粘性媒体中での回転緩和時間は、 L^3 に比例する。しかし図 6 は L が 20% 増加するだけで、 τ_{298} が 10 桁近く増加することを示している。このように非常に強い L 依存性は、ゲスト分子が δ 相の空隙内で強い拘束

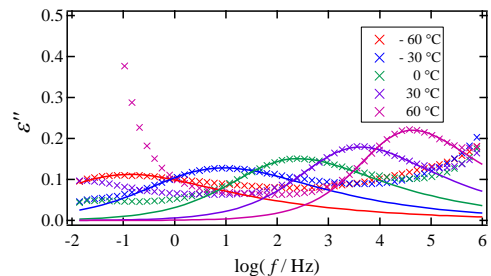


図 4 sPS/BzCN(δ 相)系 C_δ 緩和の種々の温度における周波数分散曲線.

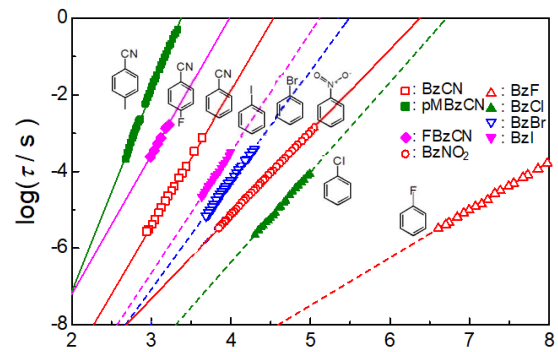


図 5 sPS/guest(δ 相)系 C_δ 緩和の緩和時間についての Arrhenius プロット.

を受けながら回転運動をしていることを示唆する。図7に(1)式より求めた活性化エネルギー E_a の分子長依存性を示す。 E_a についても L の増加関数となっており、 L が増大するにつれて運動の障壁が増加していることがわかる。

E_a の L 依存性を考察するため、ホストsPSが形成する結晶空隙は剛直ではなく熱ゆらぎをしていると仮定したモデルを考案した。このモデルでは、sPSの熱ゆらぎに調和ポテンシャルを仮定し、また空隙のサイズ変化はボルツマン分布に従うこととした。ゲストが回転運動するのは空隙がゲストの分子長より広がったときであるとする(2)式が導かれる。

$$E_a = -RT \ln \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{MV_c}{2k_B T} \frac{(L-r_0)}{r_0}} \right) \right\} \quad (2)$$

ここで M はホスト結晶空隙の弾性率、 V_c は空隙の平衡体積、 k_B はボルツマン定数、 r_0 はゲストの分子運動を制限する空隙の長さの平衡値とする。 $M = 3.8 \text{ GPa}$ 、 $V_c = 0.16 \text{ nm}^3$ 、 $r_0 = 0.59 \text{ nm}$ とした結果を図7に実線で示しており、ほぼ実験データを再現できていることがわかる。この結果は、ホストsPSの熱ゆらぎがゲストの分子運動を誘起していることを示している。

4-2. ε 相の誘電緩和測定結果

ε 相についても、種々のゲスト分子を導入し誘電緩和測定を行った。一例として、図8にBzCNをゲスト分子としたときの ε 相と δ 相の緩和時間の温度依存性を比較する。この図より、 δ 相よりも ε 相の方が、緩和時間が短く活性化エネルギーも低いことがわかる。つまり、拘束の程度が、チャンネル状の空隙を持つ ε 相の方が低いことを示している。表2に示したすべてのゲスト分子について同様の実験を行い、図8と同様の傾向があることは確認している。

4-3. 配向試料について

最後に、配向試料の結果について説明する。sPSの c 軸を延伸配向させてそれと垂直方向に電場を加え誘電緩和測定を行うと、未配向試料と比べ、 δ 相は誘電緩和強度が増加し、 ε 相では減少した。このことから結晶中での分子運動には異方性があり、ゲスト双極子の回転軸が δ 相ではsPS分子鎖軸に平行で、 ε 相では垂直である(c 軸に平行な向きに分子がスイッチングする)ことを示唆している。

4-4. まとめ

δ および ε 相におけるゲスト分子の回転緩和時間は、Arrhenius的な温度依存性を示し、ゲストの分子長に依存して大きく変化することを明らかにした。また δ 相と ε 相を比較すると、 δ の方がゲストを強く拘束することも明らかとなった。これらの結果はsPS/ゲスト系を機能化する観点から、ゲストダイナミクスを制御するために、重要な知見であると言える。

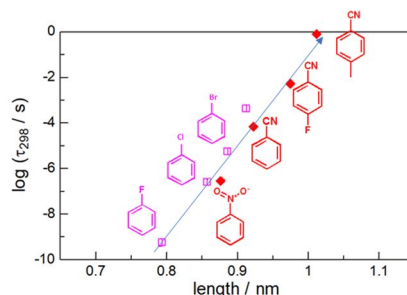


図6 緩和時間 τ_{298} と L の関係。

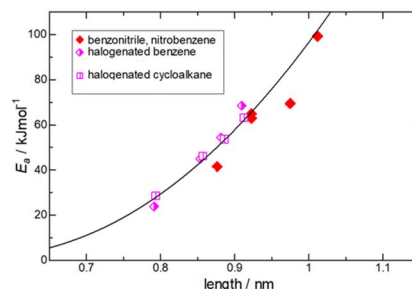


図7 E_a と L の関係。

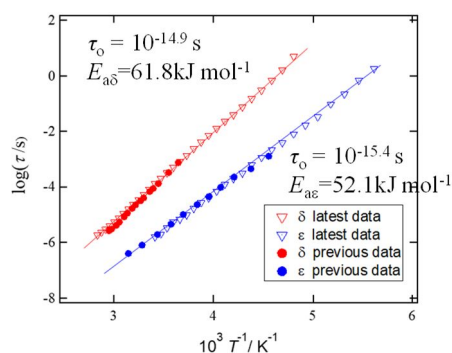


図8 相と相中のBzCNの τ に関するArrheniusプロット。

[1] E. Trezza, A. Grassi, *Macromol Rapid Comm* **2002**, 23, 260.

[2] O. Urakawa, F. Kaneko, H. Kobayashi, *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116, 14461.

[3] W. Zhang, H. Y. Ye, R. Graf, H. W. Spiess, Y. F. Yao, R. Q. Zhu, R. G. Xiong, *JACS* **2013**, 135, 5230.

[4] Y. Tamai, Y. Tsujita, M. Fukuda, *J Mol Struct* **2005**, 739, 33.

[5] H. Kobayashi, S. Akazawa, O. Urakawa, F. Kaneko, T. Inoue, *Macromolecules* **2018**, 51, 8611.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kashiwagi Yu, Urakawa Osamu, Zhao Sheng, Takashima Yoshinori, Harada Akira, Inoue Tadashi	4. 巻 54
2. 論文標題 Dynamics of the Topological Network Formed by Movable Crosslinks: Effect of Sliding Motion on Dielectric and Viscoelastic Relaxation Behavior	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3321 ~ 3333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.0c02568	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浦川 理
2. 発表標題 シンジオタクチックポリスチレンの 結晶および 結晶に包接されたゲスト低分子のダイナミクス
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 浦川 理
2. 発表標題 結晶ナノ空間に包接された分子の特異なダイナミクス
3. 学会等名 近畿大学化学コースセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Osamu Urakawa
2. 発表標題 Specific Dynamics of Small Guest Molecules Confined in Clathrate Structure of Syndiotactic Polystyrene
3. 学会等名 Polysolvat-13（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	井上 正志 (Inoue Tadashi) (80201937)	大阪大学・理学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------