

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21550015

研究課題名（和文）高分子結晶ケージに收容された低分子の運動性に関する中性子散乱法による研究

研究課題名（英文）Neutron Scattering Study on Dynamics of Small Molecules Stored in Cages of Polymer Crystal

研究代表者

金子 文俊 (KANEKO FUMITOSHI)

大阪大学・理学研究科・准教授

研究者番号：70214468

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)がその結晶格子内に低分子をゲストとして取り込んで共結晶を形成する。この sPS/低分子共結晶におけるゲスト交換過程を中性子小角散乱法を用いて調べて、sPS 共結晶中におけるゲスト分子の拡散性を評価に成功した。更に放射光を利用した X 線小角・広角同時測定、赤外分光測定等の手法も活用して、ゲスト交換現象における結晶格子や高次構造の変化を明らかにした。また、エチレンオキシド基を繰り返し単位とする高分子量の化合物もゲストとして導入可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

Syndiotactic polystyrene (sPS) forms co-crystals, where low-mass molecules are stored as guests in the crystal lattice of sPS. The guest exchange phenomenon in the sPS co-crystals were followed by time-resolved small-angle neutron scattering and time-resolved simultaneous small-angle and wide-angle X-ray scattering and also IR spectroscopy, which enabled to estimate the diffusion coefficients of guest molecules in the crystalline region of sPS co-crystals and clarified the changes in lattice and higher order structures. It has been also clarified that oligomeric compounds consisting of ethylene oxide repeat units can be introduced into sPS lattice as guests by guest exchange procedure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子動力学、中性子散乱、高分子包接錯体、共結晶、中性子小角散乱、X 線散乱、拡散係数、SAXS・WAXS 同時測定

## 1. 研究開始当初の背景

比較的新しい汎用性高分子であるシンジオタクチックポリスチレン(sPS)は、多彩な結晶

構造を形成する。その中で特に顕著な特徴は、低分子との包接錯体結晶相である(図1)。

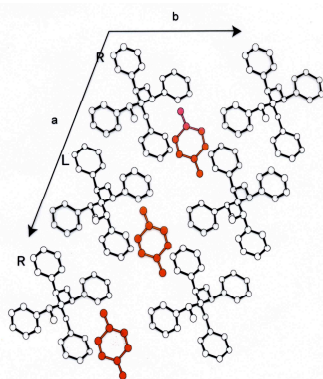


図1. sPS/toluene包接錯体の結晶構造

sPS 鎖が並ぶ高分子シート間に、低分子が挟まれた構造を形成している。局所的には、低分子は図2に示す ケージ中に収まっている。

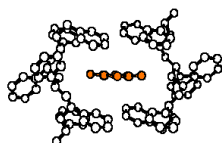


図2. sPS包接錯体のケージ構造

ホストsPS格子は安定性が高く、ゲスト分子抽出後もケージ構造は維持されて多孔性結晶となる。このケージ構造は高分子材料では初の分子ふるいとして注目されている。sPS包接錯体には、以前は小型の低分子のみが包接されると考えられていた。私たちは、1992年に茶谷らが可能性を示唆したゲスト交換現象に注目し、sPS包接錯体に対して他の分子化合物の蒸気を接触させるとゲストは比較的容易に入れ替わること、そしてこのゲスト交換現象を利用するとより大きな分子の導入が可能になることを示した。さらにゲスト交換の際に可塑剤分子を同時に添加するとゲスト交換が著しく促進されることを見出し、これを利用すると色素分子や有機ラジカル分子等の機能性分子もsPSの結晶領域中に導入可能であることを示した。このゲスト交換法は、高分子結晶領域と機能性有機分子を複合化して新素材を創成する技術としての応用できると期待されている。

## 2. 研究の目的

(研究当初および初期の研究目的)

sPS包接錯体の形成機構と物性のより深い理解のためには、このようなゲストとして導

入される分子が、結晶領域の隣接するケージへと移動していくケージ間運動と、ケージの中での配向や形態を変えるケージ内運動の両方に関する情報が必要である。しかしながら、これまでは、この種の研究は非常に少なく、具体的データに乏しかった。

私たちはsPS結晶包接錯体中のゲストの分子運動研究手法として、(1)広汎なゲスト化合物に適用可能、(2)分子運動ならびに静的構造の両方の情報を得ることできる、(3)同位体を利用して局所的な構造情報得ることできる、等の特徴をもつ中性子散乱法が有効な研究手段であると考えた。そしてゲスト分子のケージ内およびケージ間運動の特徴を、中性子準弾性散乱法ならびに中性子小角散乱法を利用して明らかにすることを目的とした。

(研究目的の修正)

当初の予定では、中性子散乱実験はユーリッヒ中性子科学研究センター(JCNS)のde Sousa氏との共同研究として、ミュンヘン工科大学内に設置されている研究用原子炉FRM IIに付設されている中性子散乱装置群を利用することになっていた。特にケージ内モードに関しては、背面反射型分光器とスピネコー分光器を利用することを計画していた。これに加えて東海村のJRR3炉に付設されている東大物性研の装置群も活用することも計画していた。しかし、上記の計画は、以下に示す事情により、研究開始後に大きく修正する必要に迫られた。

(a) JCNSで準弾性散乱装置関連のスタッフであった共同研究者のde Sousa氏が、オーストラリアの中性子施設ANSTOへ移動したため、JCNSの背面散乱型分光器とスピネコー分光器を利用した準弾性散乱実験の遂行が困難になった。

(b) 一方、JCNSの小角散乱装置の責任者であるRadulescu氏は、より一層研究を遂行することを要望した。

(c) FRM II炉のメンテナンスのシャットダウンが2010年度後半から入った。2011年度春から運転は再開される予定であったが、2011年3月の東北大地震による福島原発事故の影響を受けて、早期の再開が不可能になり2011年末になってようやく運転が始まった。

(d)国内において利用する予定であった東海村JRR3炉の中性子関連施設が、東北大地震により損傷をうけて停止、早期復旧の目途がつかなくなった。

このような状況を鑑みて、全体的なスケジュールの変更を余儀なくされ、研究の終了時期を2012年3月末より、一年延ばして2013年3月末にした。そして、状況に即して研究目的

を以下のように修正した。

(i) 研究の中心課題であるゲスト分子の運動性に関する中性子散乱実験として、時間分解中性子小角散乱法(SANS)を用いてゲスト交換過程を追跡し、ゲスト分子のケージ間運動による結晶領域内で拡散性を評価する。

(ii) ケージ内運動を中性子準弾性散乱法を利用して調べる代わりに、誘電分散を利用してケージ内の極性分子の運動性を調べる。

(iii) ゲスト交換時におけるsPS結晶包接錯体が示す、結晶格子および高次構造の構造変化を追跡する。

(iv) ゲスト交換現象を利用して、新しいタイプのゲスト分子を導入したsPS結晶包接錯体の形成を行う。

### 3. 研究の方法

上記の修正した研究目的を達成するために、以下に示すように研究を遂行した。

#### (1) 中性子小角散乱(SANS)実験

SANS 実験におけるバックグラウンドを減らし、またゲスト分子に関する情報を選択的に得るために、ホストである sPS の重水素化試料を配位重合により準備する。結晶領域由来の散乱を容易に測定するために、一軸配向試料を準備する。

SANS 実験は、ドイツの FRM II に付設された KWS-1 および KWS-2 回折計を利用して時間分解測定を行う。ゲスト交換では、新旧ゲストの片側を全重水素化物、もう一方を全水素化物として、交換が生じた際に大きな散乱長密度の変化が試料の結晶領域内で生じることを利用する。

#### (2) 放射光 X 線散乱実験

つくば高エネルギー加速器機構(KEK)の放射光施設(PF)の二つのビームライン BL-6A と BL-9C を利用して、結晶格子内の構造変化を調べることができる X 線広角散乱(WAXS)と、より大きな高次構造の変化を調べることができる X 線小角散乱(SAXS)の時間分解同時測定をおこなう。

#### (3) 赤外分光測定

X 線散乱実験より、試料に含まれる新旧ゲスト分子の量的な変化を追跡することは困難である。そこでゲスト量に対して敏感な赤外分光を利用して、X 線散乱の変化がどのようにゲスト交換の進行に依存しているかを明らかにする。ゲスト交換の際に添加剤を加えるとゲスト交換が促進される現象についても調べる。

#### (4) 新規ゲストの探索

様々な分子を用いてゲスト交換処理をおこなう。その際、添加剤の種類や温度等の条件を変えて行う。ゲスト交換の進行度を粉末 X 線回折計、赤外分光装置を用いて調べ、より適切な条件を探る。

#### (5) 誘電分散測定

ゲスト分子のケージ内における運動の特徴を明らかにするために、周波数依存性、温度依存性を測定すると同時に、非晶領域しか存在しないアタクチックポリスチレンに分散させたゲスト分子との挙動との比較を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 中性子小角散乱法(SANS)によるゲスト分子の拡散性に関する検討

結晶領域において全重水素化化合物から全水素化化合物に交換する過程(あるいはその逆)が予測通り SANS 散乱プロファイルに著しく大きな変化を与えることが明らかになり(図 3)、確かに結晶領域において速やかなゲスト交換が進行することが確認された。

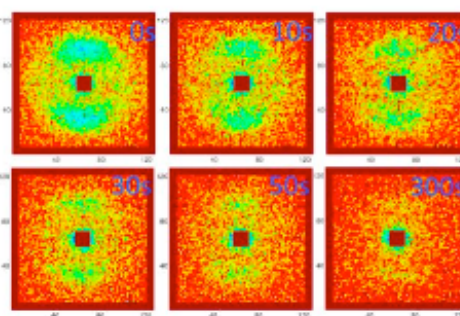


図 3. 全水素化トルエンから全重水素化トルエンへの交換による SANS プロファイルの変化

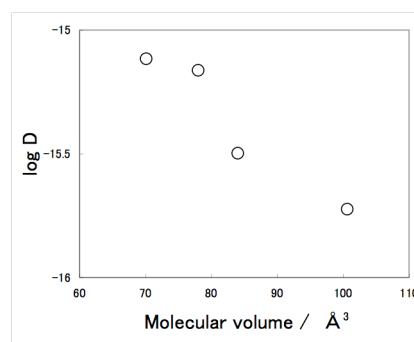


図 4. SANS におけるラメラ反射の強度変化より得られた各ゲスト分子の結晶領域における拡散係数および分子体積の関係。左から右へ、Chloroform、THF、Benzene、Toluene。

この強度変化は、ラメラ内における各ゲストの濃度変化による散乱長密度の変化を反映していると考えられる。このラメラ内のゲスト交換の速さが、ラメラ厚および結晶領域におけるゲスト分子の拡散係数によって決まるというモデルを用いて、比較的小型の分子についてその拡散係数を評価した(図 4)。このような小型でかつ剛直な骨格をもつ分子では、分子体積が大きくなるにつれて急速

に結晶領域における拡散性が低下することが分かる。このような SANS を用いて得たゲスト交換に関する研究成果を、2012 年 11 月にシドニーで開催された国際小角散乱学会において keynote lecture として報告した。

### (2) 放射光散乱実験

ゲスト交換過程における結晶格子の構造と結晶性高分子特有の高次構造であるラメラ構造の変化を追跡するために、時間分解 WAXS・SAXS 同時測定を行った。その結果、液相の新ゲストを接触させる場合には、本格的にゲスト分子の交換が進行する前にある一定の潜伏期があること、その後新旧ゲストの置換が急激進行する際には、SAXS ではラメラ間隔の拡大を示唆する変化が観測されることが明らかになった(図 5)。

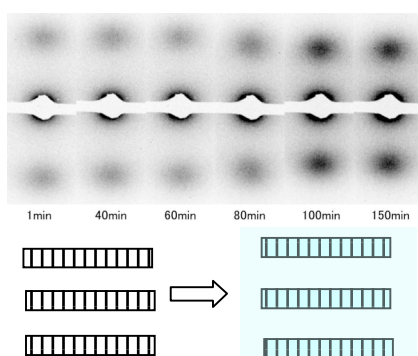


図 5. Chloroform から triethylene glycol dimethyl ether へのゲスト交換時のラメラ反射の経時変化

この新しく見出されたラメラ間隔の拡大は、新規ゲストによる非晶領域の膨潤が関係していると予測されるが、ゲスト交換過程との関連性については今後の詳しい検討が必要である。

### (3) 重合体など新規ゲストを導入した sPS 共結晶の探索

私たちは既に新規ゲストに添加剤を加えるとゲスト交換が著しい促進効果をうけることを見出していた。この添加剤を利用したゲスト交換を他の化合物に適用した結果、クラウンエーテル類(12-crown-4, 15-crown-5, 18-crown-6)やポリエチレングリコール類も、sPS の結晶格子内に導入できることが明らかになった。特にポリエチレングリコールでは、図 6 に示すように分子が複数の空孔を利用することで、分子量が数千以上にも及ぶ高分子量のゲストも導入できることが分かり、sPS と他の高分子化合物を組み合わせた高分子間共結晶を形成する可能性が高いことが示唆される結果となった。

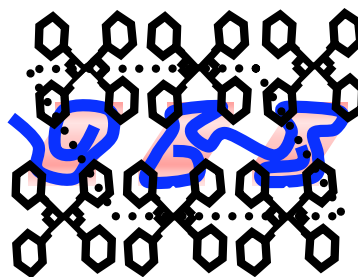


図 6. sPS と polyethylene glycol の共結晶における多サイト占有モデル

### (4) 誘電分散による sPS 共結晶のケージ内におけるゲスト分子の運動性の検討

sPS と比較的大きな極性をもつ低分子化合物 (2-butanone や cyanobenzene) の共結晶試料の誘電分散を測定し、図 7 に示すように非晶領域に導入した低分子では見られない非常に遅い運動モードを示すことが明らかになった。また、ケージ内の低分子の運動は非常に制限された運動であることが明らかになった。

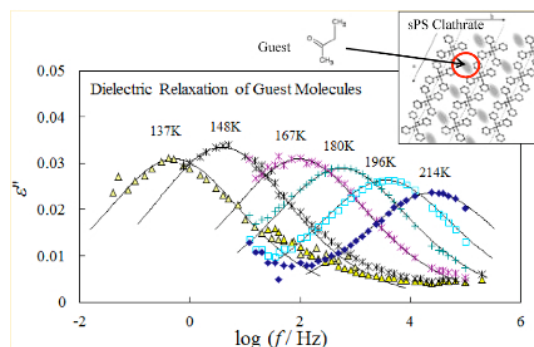


図 7. sPS/2-butanone 共結晶におけるケージ内ゲストの誘電緩和挙動

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

① F. Kaneko, N. Seto, K. Sasaki, S. Sakurai, T. Kimura

"Simultaneous SAXS and WAXS Study on Guest Exchange Process of Syndiotactic Polystyrene: Crystalline Complex Formation with Triethylene Glycol Dimethyl Ether" *Macromol. Chem. Phys.* (2013) in press

<http://dx.doi.org/10.1002/macp.201300001>

② F. Kaneko, A. Radulescu, and K. Ute  
"Time-Resolved SANS Studies on Guest Exchange Processes in Crystalline Complexes of Syndiotactic Polystyrene" *Polymer* (2013) in press.

③ シンジオタクチックポリスチレン相に包接された極性低分子のダイナミクス、



Nihon Reoroji Gakkaishi, (2013)、印刷中、  
小林秀雄, 浦川理, 金子文俊, 井上正志

④ F. Kaneko, T. Tsuchida

"ATR FTIR spectroscopic study on acceleration effect of additives on guest exchange process of Syndiotactic polystyrene complexes"

*Polymer*, 54, 760-765 (2013)

⑤ F. Kaneko, K. Sasaki, T. Kawaguchi, K. Ute, J. Hester,

"Neutron Diffraction and IR Spectroscopy Study on Crystalline Complexation of Syndiotactic Polystyrene with 15-Crown-5 and 18-Crown-6"  
*Chem. Lett.* 41, 284-286 (2012).

⑥ O. Urakawa, F. Kaneko, and H. Kobayashi, "Dielectric Relaxation of Guest Molecules in a Clathrate Structure of Syndiotactic Polystyrene"  
*J. Phys. Chem. B*, 14461-14469 (2012).

⑦ F. Kaneko, Keita Sasaki,

"Crystalline Complex of Syndiotactic Polystyrene with Poly(ethylene Glycol) Dimethyl Ethers"  
*Macromol. Rapid Comm.* 32, 査読有, 988-993 (2011).

⑧ F. Kaneko, K. Sasaki, N. Kashihara, K. Okuyama,

"Complexation of Syndiotactic Polystyrene with Crown Ethers: 12-CROWN-4, 15-CROWN-5 and 18-CROWN-6"  
*Soft Materials*, 9, 107-123 (2011).

⑨ F. Kaneko, N. Kashihara, T. Tsuchida, K. Okuyama

"Complexation of Syndiotactic Polystyrene with 12-Crown-4"  
*Macromol Rapid Comm.*, 査読有, 31, 551-557 (2010)

[学会発表] (計 20 件)

① Fumitoshi Kaneko, Aurel Radulescu, Keita Sasaki, Naoki Seto, Koichi Ute, "Time Resolved SANS and SAXS Studies on Guest Exchange Processes in Crystalline Complexes of Syndiotactic Polystyrene", SAS2012, 2012.11.21, Sydney Convention and Exhibition Center, Australia

② N. Seto, K. Sasaki, F. Kaneko, S. Sakurai "Structural Study on Guest Exchange Processes of Syndiotactic Polystyrene by Time-resolved Simultaneous SAXS and WAXS Measurements", GISAS2013, 2012.11.15, Kyoto Institute of Technology

③ F. Kaneko, A. Radulescu, N. Seto and K. Ute, "Crystalline Complexes of Syndiotactic Polystyrene", Osaka University Macromolecular Symposium, 2012.11.10, Osaka University

④ N. Seto, K. Sasaki, F. Kaneko, S. Sakurai "Structural Study on Guest Exchange Processes of Syndiotactic Polystyrene by Time-resolved Simultaneous SAXS and WAXS Measurements",

Osaka University Macromolecular Symposium, 2012.11.10, Osaka University

⑤ 小林秀雄, 浦川理, 井上正志, 金子文俊, "シンジオタクチックポリスチレンの微小空隙に包接された極性分子の誘電緩和挙動", 高分子討論会, 2012. 9. 19, 名古屋工業大学

⑥ 金子文俊, 瀬戸直樹, Radulescu Aurel, 右手浩一, "中性子小角散乱法によるシンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換過程の研究", 高分子討論会, 2012. 9. 20, 名古屋工業大学

⑦ 瀬戸直樹, 佐々木啓太, 金子文俊, 櫻井伸一, "X線広角小角散乱同時測定によるシンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換過程の研究", 高分子討論会, 2012. 9. 19, 名古屋工業大学

⑧ 瀬戸直樹, 佐々木啓太, 金子文俊, 櫻井伸一, "X線小角・広角散乱同時測定によるシンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換過程の追跡", 高分子研究発表会 (神戸), 2012. 7. 13, 兵庫県民会館

⑨ 金子文俊・Radulescu Aurel・右手浩一, "シンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換過程の研究", 高分子学会年次大会, 2012. 5. 30, パシフィコ横浜

⑩ 佐々木啓太, 金子文俊, 今田勝己, "シンジオタクチックポリスチレンとエチレンオキシドユニットを持つ化合物との結晶性包接錯体形成", 高分子討論会, 2011. 9. 30, 岡山大学

⑪ 金子文俊, 川口辰也, 山室修, 古府麻衣子, "ポリスチレンの分子運動への超臨界二酸化炭素および有機溶媒の影響—中性子準弾性散乱法による研究", 高分子討論会, 2011. 9. 30, 岡山大学

⑫ 佐々木啓太, 金子文俊, 櫻井伸一, 木村剛, "シンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換挙動におけるX線散乱の経時変化測定", 高分子研究発表会 (神戸), 2011. 7. 15, 兵庫県民会館

⑬ 佐々木啓太, 金子文俊, "シンジオタクチックポリスチレンと水溶性分子との錯体形成", 高分子学会年次大会, 2011. 5. 25, 大阪国際会議場

⑭ 金子文俊, 川口辰也, 山室修, 古府麻衣子, "ポリスチレンの分子運動への超臨界二酸化炭素の影響—中性子準弾性散乱法による研究", 高分子学会年次大会, 2011. 5. 25, 大阪国際会議場

⑮ 金子文俊・佐々木啓太・柏原菜都子・奥山健二, "シンジオタクチックポリスチレンとクラウンエーテルの包接複合体形成", 高分子討論会, 2010. 9. 16, 北海道大学

- ⑩ 金子文俊・佐々木啓太・奥山健二、”シンジオタクチックポリスチレンとエチレンオキシド骨格を持つ化合物との錯体形成”、高分子討論会、2010.9.16、北海道大学
- ⑪ 金子文俊、佐々木啓太、奥山健二、”シンジオタクチックポリスチレンとエチレンオキシド骨格をもつ化合物との錯体形成”、高分子研究発表会（神戸）、2010.7.16、兵庫県民会館
- ⑫ 金子文俊、佐々木啓太、奥山健二、”シンジオタクチックポリスチレンとトリエチレングリコールジメチルエーテルの錯体形成”、2010.5.28、高分子学会年次大会、パシフィコ横浜
- ⑬ 金子文俊、土田剛史、奥山健二、”シンジオタクチックポリスチレンのゲスト交換過程に関する振動分光法を用いた研究”、高分子討論会、2009.9.17、熊本大学
- ⑭ F. Kaneko, N. Kashihara, T. Kawaguchi, K. Okuyama, "Complexation of Syndiotactic Polystyrene with Crown Ethers", Osaka University Macromolecular Symposium, 2009.12.12, Osaka University

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金子文俊 (KANEKO FUMITOSHI)  
大阪大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：70214468

### (2) 研究分担者

奥山健二 (OKUYAMA KENJI)  
大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員  
研究者番号：30038020

川口辰也 (KAWAGUCHI TATSUYA)  
大阪大学・大学院理学研究科・助教  
研究者番号：103143353