

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03772

研究課題名(和文) エントロピー駆動の物質分離法：結晶空隙を用いた低分子サイズ排除クロマトグラフィー

研究課題名(英文) Entropy-driven material separation method: Size exclusion chromatography using pores in crystals

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子P4MP1 (isotactic poly (4-methyl-1-pentene))のフィルムが、デカン等のアルカンを吸蔵すること、長短のアルカン混合液体に浸漬すると長鎖アルカンを優先吸蔵することを見出した。この優先吸蔵現象について、枯渇相互作用によって説明できる可能性を提唱した。P4MP1は、結晶の密度が非晶の密度よりも少し小さいという特徴を持つが、アルカンは非晶域に優先的に吸蔵することを見出した。その結果、溶媒の吸蔵に伴い、 0.16nm^{-1} にX線回折ピーク(ラメラ長周期ピーク)が生じること、溶媒の脱離に伴いこのピークが消失することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常、ヘキサンとペンタンなど炭素数の近いアルカン同士を分離することは難しく、沸点の違いを利用する。しかしP4MP1膜は、炭素数の多い方のアルカンを優先吸蔵することを見出し、このような長鎖アルカン優先吸蔵現象を枯渇相互作用によって説明できることを提唱した。枯渇相互作用を利用した液体分離法はこれまで研究されることがないと考えられ、新しい液体分離法としての可能性を有すると考えている。

研究成果の概要(英文)：The film of the semi-crystalline polymer P4MP1 (isotactic poly (4-methyl-1-pentene)) is found to absorb alkane molecules. It is also found that the film preferentially absorbs a long chain alkane when immersed in a mixture liquid of long and short alkanes. We also proposed that the concept of depletion interaction explains this preferential absorption.

The P4MP1 film has an interesting property that the density of the crystal is slightly smaller than the density of the amorphous. However we found that the solvent molecules are preferentially absorbed in the amorphous region. As a result, an x-ray diffraction peak was found to appear at 0.16nm^{-1} (lamellar long-spacing peak) with the absorption of the solvent. This peak disappears with the desorption of the solvent.

研究分野：結晶性高分子

キーワード：結晶性高分子 分子吸蔵 液体分離 枯渇相互作用 アルカン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶など物質中のスケールの空隙に、分子が吸蔵される現象は、これまで多く研究されてきた。本研究の申請時点において、我々は、結晶性高分子 P4MP1 (isotactic poly(4-methyl-1-pentene)) がデカンやヘキサンを始めとするアルカン分子を吸蔵することを見出しつつあった。このとき、長短の直鎖アルカン混合液に浸漬すると長鎖アルカンが選択的に吸蔵されることも見出しつつあり、我々はこの選択性が枯渇相互作用によって説明できる可能性があると考えていた。これまで、ホスト-ゲスト間の直接的引力によって吸蔵現象が論じられてきたが、枯渇相互作用は直接の引力ではないので、これまでの物質分離法とは異なる側面による物質分離法を提唱できるのではないかと考え、本研究に着手した。

また、高分子 P4MP1 がアルカンを吸蔵するとして、高分子の結晶領域に吸蔵されるのか、それとも、アモルファス領域に吸蔵されるのか、といった基本的な情報を得ることは大切である。吸蔵のミクロな描像についても解明が必要とされていた。

2. 研究の目的

(1) 結晶性高分子 P4MP1 が、アルカン等の低分子を吸蔵することを示すこと、また、長短のアルカン混合液に浸漬した場合に長鎖アルカンが優先吸蔵されることを赤外分光法により示すこと。

(2) 高分子結晶への長鎖アルカン優先吸蔵特性を活かし、低分子、特に、まずは直鎖アルカンが、その体積により分離可能であるかどうかを調べること。

(3) 高分子 P4MP1 のアルカン吸蔵についてミクロな知見を得ること。

3. 研究の方法

(1) 日本分光のフーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4700 を用いて赤外分光法により、高分子 P4MP1 フィルムへのアルカンが吸蔵を調べた。

(2) 中圧クロマトグラフィーのカラム (ODS-SM-50A-M, yamazen) に P4MP1 膜を充填し、移動相としてヘキサンを用いて、混合アルカン系を始めとする各種混合液体の分離が可能であるかどうかを調べた。クロロホルム、デカン、ヘキサデカン、ドデカン、ノナンを分離対象の溶媒として測定した。

(3) 結晶化度を变化させた P4MP1 を用意し、(1)と同じフーリエ変換赤外分光光度計を用い、アルカン吸蔵量のアルカン浸漬時間依存性を調べた。

(4) アルカンなどの低分子の高分子 P4MP1 への吸蔵について、ミクロな描像を調べるため、吸蔵に伴う構造変化を X 線および中性子回折によって調べた。X 線回折実験を SPring-8 の BL40B2、中性子回折実験を JRR-3 の SANS-U において行った。

4. 研究成果

(1) 赤外分光法により P4MP1 フィルム中にデカンが 1.5 mmol/cm^3 程度の濃度で吸蔵することが分かった。また、長短のアルカン混合液体から長鎖アルカンを優先吸蔵する特性を見出し、論文発表を行った(図1)[1]。この結果は、化学工業日報 2019年12月18日朝刊4面に、「慶応大 体積の差で液体分離 ポリオレフィン膜を活用」として取り上げていただいた。

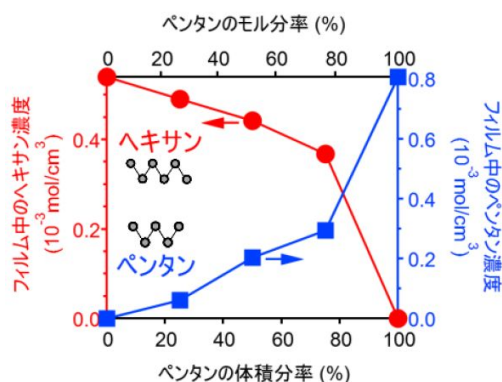


図1: P4MP1 フィルムをヘキサンとペンタンの混合液に浸漬した場合の各溶媒の吸蔵量。フィルムを浸漬した溶媒の濃度(ペンタンの体積分率)依存性。

(2) 中圧クロマトグラフィーについては、ノナン以上の分子鎖長のアルカンの溶出時間がほぼ一致し、クロマトグラフィーのカラムとして用いることは困難であることが分かった。一方、芳香族系の溶媒に関しては、サイズの大きい分子ほど溶出時間が遅い、つまり、保持時間が長くなった。上述の、アルカン混合液体からの長鎖アルカン選択性から、サイズの大きい分子の溶出時間が短くなることを予想していたので、予想と逆の結果を得た。これは、静的に浸漬した場合 [1] と比較して、今回のように流動相によって流す場合は動的な量、たとえば粘性や拡散係数が主要な役割を果たすためと考えられる。

(3) 赤外分光測定の結果、結晶化度が大きいほど吸蔵量が小さいことが分かり、P4MP1 のアルカン吸蔵は、アモルファス域に優先的に生じることが推察された (図 2 と 3)。アモルファス域に優先的に吸蔵される現象は、通常の結晶性高分子と類似であるが、P4MP1 は結晶の密度がアモルファスの密度よりも少し小さいという特異な性質を有しているため、結晶域に優先的に吸蔵される可能性もあった。

(3) X 線回折の結果からは、図 4 のように、ヘキサンの P4MP1 への吸蔵に伴い、 0.16nm^{-1} にピークが生じることを見出した。このピークは、ヘキサンの脱離とともに消失した。これは、P4MP1 の結晶とアモルファスの密度が殆ど同じであるため、ラメラ長周期ピークが通常は観測されないが、アモルファス域に優先的に溶媒が吸蔵されるためにラメラ長周期ピークが生じるためと考えられる。この結果についても論文が受理されている [3]。ピークがアルカン吸蔵によって出現・消失することが分かったので、中性子回折によって、長鎖アルカンと短鎖アルカンを重水素で区別し当該ピークの観測を行った。結果は現在解析中である。

以上のように、P4MP1 フィルムはアルカンを吸蔵するが、非晶域に優先的に吸蔵することが分かった。ただし、吸蔵に伴い X 線回折の広角側の結晶ピークの形状、特に 200 ピークの形状が大きく変化するので、結晶域にも吸蔵されている可能性は残されている。

<参考文献>

- [1] A. Chiba, A. Oshima, R. Akiyama, *Langmuir*, 2019, 35, 17177.
- [2] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley and Sons, Inc., NY, USA 2005.
- [3] H. Murashige, Y. Hiejima, Y. Sanada, A. Chiba, *Macromolecular Symposia*, accepted.

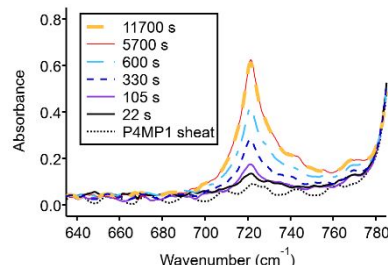


図 2 : P4MP1 フィルムの赤外分光スペクトルのデカン浸漬時間依存性。720 cm^{-1} のピークはデカンの CH_2 変角振動である [2]。

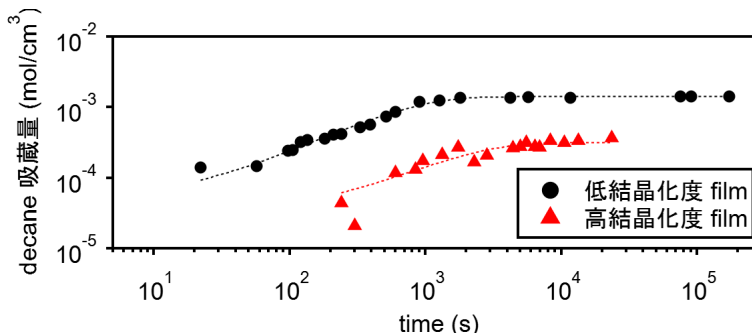


図 3 : P4MP1 フィルムへのデカンの吸蔵量の浸漬時間依存性。

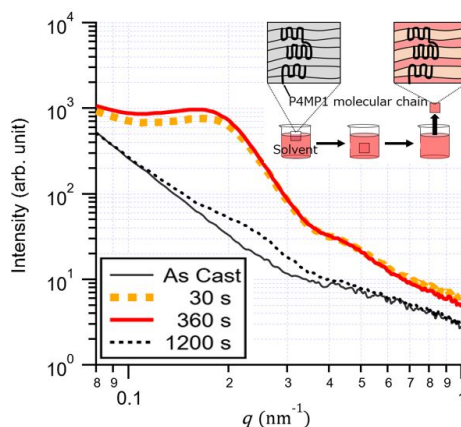


図 4 : P4MP1 フィルムのヘキサン吸蔵に伴う X 線小角散乱プロファイルの変化。黒実線がアズキャストフィルム、橙色点線はヘキサンに浸漬して取り出した 30 秒後、赤線は 360 秒後、黒点線は 1200 秒後のプロファイルを示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ohmasa Yoshinori, Chiba Ayano	4. 巻 235
2. 論文標題 Streak Patterns Observed in Small Angle X-Ray Scattering from Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Zeitschrift fur Physikalische Chemie	6. 最初と最後の頁 37 ~ 57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/zpch-2020-1617	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 -

1. 著者名 Chiba Ayano, Oshima Akio, Akiyama Ryo	4. 巻 35
2. 論文標題 Confined Space Enables Spontaneous Liquid Separation by Molecular Size: Selective Absorption of Alkanes into a Polyolefin Cast Film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 17177 ~ 17184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b02509	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 -

1. 著者名 Ohmasa Yoshinori, Chiba Ayano	4. 巻 52
2. 論文標題 Diffuse + Bragg double scattering and specular reflection observed in the small-angle X-ray scattering from highly oriented pyrolytic graphite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Crystallography	6. 最初と最後の頁 652 ~ 664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600576719005648	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 -

1. 著者名 Inui M., Kajihara Y., Chiba A., Matsuda K., Tsutsui S., Baron A.Q.R.	4. 巻 522
2. 論文標題 Structural studies on fluid sulfur at high temperatures and high pressures: I. Atomic dynamics investigated by inelastic x-ray scattering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 119571 ~ 119571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119571	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 -

1. 著者名 Hiromi Murashige, Yusuke Hiejima, Yusuke Sanada, Ayano Chiba	4. 巻 -
2. 論文標題 In-situ x-ray and infrared measurements of alkane absorption and desorption processes of isotactic poly (4-methyl-1-pentene) film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Symposia	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

〔学会発表〕 計16件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 千葉文野
2. 発表標題 はじめに (領域12・11合同シンポジウム「粒子間近距離斥力の活用形」の開催にあたって)
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉文野
2. 発表標題 高分子溶融構造と相変化
3. 学会等名 第88回マテリアルズ・テラリング研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 Selective absorption of longer alkanes from alkane mixtures to polyolefin P4MP1 film
3. 学会等名 13th International IUPAC Conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 千葉 文野
2. 発表標題 高分子膜による選択的吸蔵現象と枯湯相互作用
3. 学会等名 第9回 次世代の物質科学・ナノサイエンスを探る(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉文野、大島章生、折戸朗子、秋山良
2. 発表標題 高分子結晶の空隙へのアルカン溶液からの選択的吸収
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久保堅三郎、大島章生、千葉文野、秋山良
2. 発表標題 多孔性ポリマーへの選択的吸蔵におけるvan der Waals 描像
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉文野、大島章生、秋山良
2. 発表標題 2成分流体中の管状空間への大粒子選択的吸蔵
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayano CHIBA, Akio OSHIMA, Kenzaburo OKUBO, Ryo AKIYAMA
2. 発表標題 Separation of inert solvent mixtures accentuated by confined spaces
3. 学会等名 6th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2019 (JKMST2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ayano CHIBA, Akio OSHIMA, Kenzaburo OKUBO, Ryo AKIYAMA
2. 発表標題 Polystyrene Crystals as Porous Materials: Selective Absorption of Solvents
3. 学会等名 6th Japan-Korea International Symposium on Materials Science and Technology 2019 (JKMST2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉 文野
2. 発表標題 液体中における空隙：多孔性液体としての液体・溶融体
3. 学会等名 第85回マテリアルズテーラリング研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayano CHIBA, Akio OSHIMA, Kenzaburo OKUBO, Ryo AKIYAMA
2. 発表標題 Depletion Interaction : Polyolefin P4MP1 as a Host for Selective Absorption of Long-Chain Alkanes
3. 学会等名 13th International IUPAC Conference on Polymer-solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayano Chiba, Akio Oshima, Ryo Akiyama
2. 発表標題 Selective absorption of alkanes by pores in the crystal of polymer P4MP1 and its causes
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉文野, 大島章生, 秋山良
2. 発表標題 枯渇相互作用による高分子結晶空隙へのアルカンの選択的吸蔵現象
3. 学会等名 凝縮系の理論化学2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉文野, 大島章生, 秋山良
2. 発表標題 高分子結晶膜中の主鎖間空隙への選択的分子吸蔵
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会(2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千葉文野, 大島章生, 秋山良
2. 発表標題 ポリオレフィン膜を用いた 新しい液体分離法と分離膜の薬品耐性への課題
3. 学会等名 2019年度 不規則系物質先端科学研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 Structural changes of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) with alkane absorption
3. 学会等名 Polysolvat-14 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 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
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-56735	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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	秋山 良 (Akiyama Ryo) (60363347)	九州大学・理学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	勝本 之晶 (Katsumoto Yukiteru) (90351741)	福岡大学・理学部・教授 (37111)	

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
---------	---------