

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410014

研究課題名(和文) 時間分解中性子小角散乱法による高分子共結晶領域中のゲスト拡散に関する研究

研究課題名(英文) Study on guest behaviours in polymer cocrystals by time-resolved SANS experiments

研究代表者

金子 文俊 (Kaneko, Fumitoshi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70214468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：代表的な立体規則性高分子であるシンジオタクチックポリスチレンにおいて、ゲスト分子の挙動を主に中性子小角散乱法(SANS)を用いて調べた。そして高分子結晶領域中におけるゲスト分子の拡散は、非晶領域に比べると著しく遅くなるが、高分子結晶ラメラの厚みが4nm程度であるために、比較的容易にゲスト分子の脱離や交換操作を行うことができることが明らかになった。また、ゲスト分子の脱離挙動は、その分子量に依存して著しい違いが生じることも明らかになった。

SANSとフーリエ変換赤外分光法(FTIR)を組み合わせた時間分解SANS/FTIR同時測定法を開発し、広範な構造情報を与える手法であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The behavior of guest molecules entrapped in the cocrystal system of syndiotactic polystyrene (sPS) have been studied mainly small angle neutron scattering method (SANS). It has been found that although the diffusibility of guest molecules in the crystalline region of sPS cocrystals is quite low when compared with that in the amorphous region, the guest exchange process takes place relatively smoothly owing to the rather thin crystalline lamellae of the sPS cocrystal. It has been also clarified that the desorption process of guest molecules varies drastically depending on their molecular weight.

The new method for structural studies, which makes it possible carry out simultaneously SANS and Fourier infrared (FTIR) spectroscopic measurements simultaneously. It has been proven that the system can provides various information of different scales, from mesoscopic to local molecular scales.

研究分野：高分子科学

キーワード：中性子散乱 中性子小角散乱 シンジオタクチックポリスチレン 共結晶 包接錯体 ゲスト交換 拡散 同時測定法

1. 研究開始当初の背景

立体規則性高分子であるシンジオタクチックポリスチレン (sPS) は、多彩な結晶構造を示す。その中で際だつ存在は、低分子化合物を結晶格子内に取り込んで包接した共結晶相である (図 1)。高分子化合物の共結晶構造の中では、sPS 共結晶はゲスト分子種の多様性において他に類を見ないものである。sPS の共結晶ではホスト sPS が形成する高分子シートの中に低分子が挟まれ、局所的に見るとゲスト分子は sPS 側鎖が形成するケージ内に收容されている。

2000 年代半ばころまで、sPS のケージには小型分子しか導入できない考えられていた。しかし私たちは、茶谷が以前指摘したゲスト交換現象の可能性に注目し、sPS 共結晶では比較的容易にゲスト交換が生じること、そしてこの現象を利用するとより大きな分子の導入できることを見出した。更に可塑剤を加えるとゲスト交換が著しく促進され、色素や有機ラジカル等の機能性分子まで導入できることを明らかにした。そしてクラウンエーテルや分子量 1000 を超えるポリエチレングリコールのオリゴマーまでも導入することに成功しており、高分子結晶領域と広範な分子を複合化して新素材を開発する技術として有効である。このような結果は固体高分子材料の研究を刺激し、特にイタリアの G. Guerra 教授を中心としたグループは sPS 結晶領域と機能性分子の複合化して機能性高分子材料の開発する研究を活発に展開している。

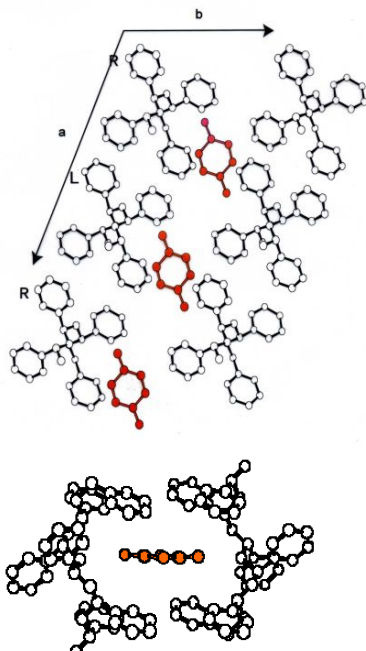


図 1 : sPS/トルエン共結晶とケージ構造

2. 研究の目的

この高分子/低分子結晶複合体をより深く理解して研究を展開していくためには、共結晶化の機構に関する知見が欠かせない。特にゲスト交換により、なぜ広範な分子が結晶領域のケージに導入できるかを明らかにするには、結晶領域におけるゲストの動的性質、特にケージ間のゲスト拡散に関する情報が重要である。しかし二酸化炭素等の小さな分子について分子動力学法を用いた研究例はあるが、この課題について正面から実験的に取り組んだ研究は一部を除いてほとんど行われていない。

これまでゲスト交換現象は、主に赤外分光法と X 線散乱法を用いて研究されてきた。赤外分光法は新旧ゲスト量の変動は感度よく評価できるが、結晶内と非晶内のゲストの区別した観測が難しい。結晶性高分子は、基本的にはラメラ結晶が平行に積み重なり、その間を非晶が満たす構造と見なすことができる。ラメラ結晶が積み重なる方向に図 2 のような周期的な密度の粗密が生じることになるために、結晶領域におけるゲスト分子の交換は X 線小角散乱を用いて追跡できる可能性はあるが、実際にはゲスト交換による電子密度変化は小さいので結晶領域の新旧ゲスト量の変動を調べることは大変難しい。

私たちは、高分子結晶領域中のゲスト分子拡散を調べる手法として、中性子小角散乱法 (SANS) の有効性に着目した。中性子散乱では同位体を用いて新旧ゲスト間に大きな散乱長の差を導入できる。特に水素と重水素は、干渉性散乱長が大きく異なる。そこで重水素化分子をゲストする共結晶に水素化分子を新ゲストとして曝露すると (または逆の組合せで) ゲスト交換は結晶領域の散乱長密度を大きく変えるので、結晶ラメラに由来する散乱を解析して、結晶領域中のゲスト量のみならず、結晶領域内のゲスト分布の変化に関する情報を得ることができる。

本研究は、この SANS 法の優れた特性を活用して sPS 共結晶におけるゲスト交換や脱離などの現象におけるゲスト分子の振舞、そしてゲスト交換をサポートする添加物の振舞を詳細に解析し、ゲスト分子の構造や特性ならびにゲスト交換現象に関して確かな水像をつくることを目的としている。

3. 研究の方法

(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。

また、ゲスト交換における添加剤の動きについても、ホスト sPS とゲスト分子を重水素化し、添加剤には通常の水素原子を含む化合物を用いることにより調べる。

(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-10C 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)中性子散乱とフーリエ変換赤外分光法を組み合わせた同時測定法

SANS の変化は試料内の散乱長密度の変化に基づくので、研究対象とする系が複雑になるに従って、その解釈は困難になる。これを克服するために、局所的な分子構造情報を与えることができるフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) と組み合わせた同時測定法の開発をおこなう。そして、この手法を適用して sPS 共結晶の構造および構造変化を追跡する。

4. 研究成果

(1)中性子小角散乱法によるゲスト分子形状による拡散性の変化の検討

私たちは、これまでの研究により、エチレングリコール単位 (-CH₂CH₂O-) を繰り返し単位とする分子が sPS と非常に高い親和性を持つことを、見出している。

この構造をもつ分子について、分子の形状と分子量の関係、ならびに添加剤の影響を調べた。

同数の炭素および酸素原子を含む直線分子 TEGDME [CH₃O(CH₂CH₂O)₃CH₃] と環状分子 12crown4 [(CH₂CH₂O)₄] のゲスト交換過程における挙動を比較した。

TEGDME では、添加剤を加えなくてもゲスト交換がスムーズに進行することが、SANS で観察されるラメラ反射の散乱強度の強度異存性から明らかである(図2上)。しかし 12crown4 では、全く強度変化は生じない(図2中)。環状分子は、立体障害が大きくなるためにホスト sPS の格子内を殆ど拡散できないことが分かる。しかし添加剤アセトン を 60% 加えることで、ゲスト交換が著しく促進されることが分かる(図2下)。

このことは分子形状に由来する立体障害によりゲスト交換が進行し難い場合においても、添加剤効果を利用すると著しくゲスト交換が容易になることが明らかになった。

添加剤なしでも交換が進行する TEGDME においても、トルエン等の小型分子と比べて交換を非常に遅く $\sim 1 \times 10^{-16}$ cm²/s 程度であることが明らかになった。

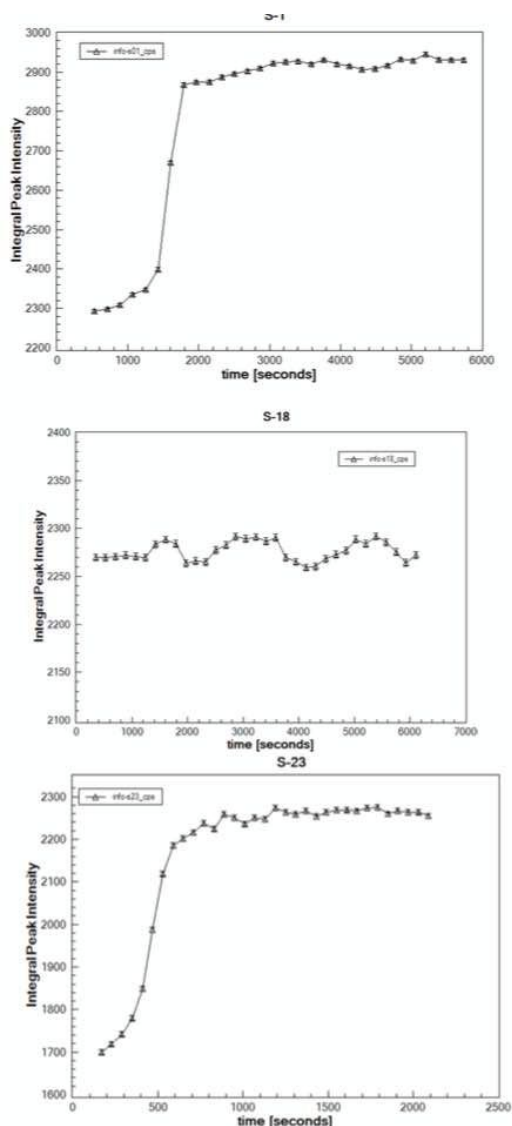


図2. SANS 法で観測したゲスト交換過程におけるラメラ反射強度の時間変化

また添加剤そのものの挙動についても検討した。添加剤のみを水素化した場合には、ゲスト交換処理の開始後に速やかな強度増大と、その後の緩やかな強度減少が観測された。このことは添加剤分子がまず最初に結晶領域に導入され、その後結晶領域では添加剤と新ゲストの緩やかな交換が進行していくことが示唆される。

(2)中性子小角散乱 / フーリエ変換赤外分光同時測定法の開発

本研究では、中性子小角散乱の散乱データの解析をより確かなものにし、より詳細な構造情報を得ることができるようにするために、中性子小角散乱法(SANS)と FTIR を組み合わせて同時測定を行うことを可能にするシステムの開発を試みた。そして、中性子線と赤外線を試料に対して同軸方向から照射することができる光学系とポータブル FTIR 分光装置を組み合わせた測定システム(図4)を開発した。このような、中性子ビームと別種のプローブを同軸上に入射して同じサンプル位置において測定する中性子散乱測定システムは世界的に見ても最初のシステムである。

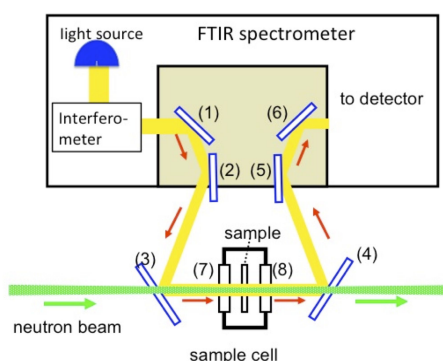


図3 . 開発した中性子小角散乱/フーリエ変換赤外分光(SANS/FTIR)同時測定システム

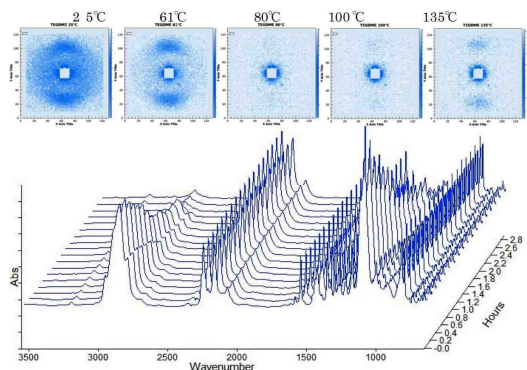


図4 . 開発した同時測定システムにより得た中性子小角散乱と FTIR スペクトルの温度変化

このシステムを用いて測定した sPS/TEGDME 共結晶の温度変化測定結果を図4に示す。上が SANS データ、下が FTIR スペクトルである。この実験データは、加熱過程によるフィルム中の PEG178 量の減少、そして結晶領域と非晶領域の間における PEG178 の分布の変化が SANS パターンの変化の主要因であることを示唆している。

本研究で開発した、中性子ビームと別種のプローブを同軸上に入射して同じサンプル位置において測定する中性子散乱測定シ

テムは世界的に見ても最初のシステムである。

このシステムを用いた研究成果はすでに国内だけでなく4つの国際学会で発表し、既に1報を出版し、一報が印刷中、さらに一報が投稿中である。出版された論文は Editor's choice に選定された。

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 12 件)

F. Kaneko, A. Radulescu, K. Ute,
“Time-Resolved SANS Studies on Guest Exchange Processes in Cocrystals of Syndiotactic Polystyrene”
Polymer, 54 (2014) 3145-3149.
10.1016/j.polymer.2013.04.050.

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., 214 (2013)1893-1900.
<http://dx.doi.org/10.1002/macp.201300001>

F. Kaneko, N. Seto, K. Sasaki, S. Sakurai,
“Multiple Site Occupation of Flexible Polymeric Compounds in Cocrystals of Syndiotactic Polystyrene”
Chem. Lett. 43 (2014) 904-906.

金子文俊
“ゲスト交換現象を利用したシンジオタクチックポリスチレンの共結晶化: 高分子複合材料の可能性と機構の検討”
高分子論文集, (2014) 540-553.

F. Kaneko, A. Radulescu, K. Ute
“Time-resolved small angle neutron scattering study on guest exchange processes in cocrystals of syndiotactic polystyrene”
J. Appl. Crystallogr. 47 (2014) 6-13.

小林秀雄、浦川理、金子文俊、井上正志
“シンジオタクチックポリスチレン結晶相に包接された極性分子のダイナミクス”
Nihon Reoroji Gakkaishi 42 (2014) 19-23.

F. Kaneko, N. Seto, S. Sato, A. Radulescu, M.M. Schiavone, J. Allgaier, K. Ute
“Development of a simultaneous SANS/FTIR measuring system”
Chem. Lett. 44 (2015) 497-499.

金子文俊
“ゲスト分子の結晶領域への包接による汎用性高分子の高機能化”
高分子, 64 (2015) 260-261.

F. Kaneko, N. Seto, S. Sakurai,
“Simultaneous Time-resolved SAXS and WAXS Study on Guest Exchange Process of

Syndiotactic polystyrene with Aromatic Compounds”
Macromole. Symp. 359 (2016) 63-71.
F. Kaneko, M. M. Schiavone, T. E. Schrader, A. Radulescu
“In-situ FTIR spectroscopy at the SANS diffractometer KWS-2”
MLZ News, 14 (2015) 12
F. Kaneko, N. Seto, S. Sato, A. Radulescu, M. M. Schiavone, J. Allgaier, K. Ute
“Development of a simultaneous SANS/FTIR measuring system and its application to polymer cocrystals”
J. Phys. Conf. Ser. (2016) in press.
S. Sato, T. Kawaguchi, F. Kaneko
“ATR FTIR Spectroscopic study on Complexation on complexation of syndiotactic polystyrene with n-alkyl carboxylic acid”
Macromolecular Symposia in press

[学会発表](計 23 件)

瀬戸直樹、金子文俊
“シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換現象における添加剤およびゲスト分子形状の影響に関する研究”
高分子討論会 2013/9/11-13 金沢大学
金子文俊、佐藤充眞、瀬戸直樹
“シンジオタクチックポリスチレンと脂肪酸および誘導体との共結晶化に関する研究”
高分子討論会 2013/9/11-13 金沢大学
金子文俊、瀬戸直樹、ラドウレスク・オーレル、右手浩一
“シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換過程に関する研究”
高分子討論会 2013/9/11-13 金沢大学
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共結晶におけるゲスト低分子の分子運動に対する化学構造の効果”
高分子討論会 2013/9/11-13 金沢大学
F. Kaneko, A. Radulescu, N. Seto, K. Ute
“Time resolved SANS study on guest exchange processes of syndiotactic polystyrene”
European Conference on Neutron Scattering 2013/7/8-12, Edinburgh, UK
F. Kaneko, N. Seto, T. Tsuchida,
“Acceleration effect of additives on guest exchange process of syndiotactic polystyrene cocrystals”
World Conference of Advanced Materials 2014/6/6-9, Chongqing, China.
金子文俊、瀬戸直樹、Aurel Radulescu
“シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換現象に関する研究”
2013/5/29-31 京都国際会議場
瀬戸直樹、金子文俊
“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時間分解 SAXS・WAXS 同時

測定による研究”
2013/5/29-31 京都国際会議場
金子文俊
“シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換現象に関する中性子小角散乱法による研究”
東大物性研究所短期研究会 2014/1/29-30 柏、茨城県
小林秀雄、赤沢翔、浦川理、金子文俊、井上正志
シンジオタクチックポリスチレン 型共結晶中でのゲスト分子のダイナミクス：ゲストの分子構造との関係
高分子年次大会 2014/5/28-30 名古屋国際会議場
瀬戸直樹、金子文俊、Aurel Radulescu
シンジオタクチックポリスチレン共結晶のゲスト交換現象における添加剤効果に関する研究
高分子年次大会 2014/5/28-30 名古屋国際会議場
金子文俊、佐藤充眞
シンジオタクチックポリスチレンと直鎖飽和脂肪酸の共結晶構造に関する研究
高分子年次大会 2014/5/28-30 名古屋国際会議場
金子文俊、佐藤充眞
sPS 共結晶フィルムにおける直鎖カルボン酸の合合状態
高分子研究発表会、2014/7/25 兵庫県民会館
金子文俊、佐藤充眞
sPS と鎖状分子の共結晶化に関する研究
高分子討論会、2014/9/25 長崎大学
金子文俊、佐藤充眞、Aurel Radulescu、右手浩一
中性子小角散乱/赤外分光同時測定システムの開発
中性子科学会年会、2014/12/11 札幌道民会館
F. Kaneko
Guest exchange phenomenon of syndiotactic polystyrene cocrystals studied by FTIR, X-ray and neutron scattering
IUPAC conference on Polymer Solvent Complexes & Inercaletes 2014/9/22-25 Saleruno, Italy
F. Kaneko
Cocrystallization of Syndiotactic Polystyrene studied by SANS, SWAXS and FTIR
International Symposium of Hydrogen Team 2015/2/04 Fukuoka, Japan.
小林秀雄、赤沢翔、浦川理、金子文俊
高分子結晶に包接された低分子の運動機構に関する考察
高分子年次大会、2015/5/28-30 札幌、北海道
金子文俊、佐藤充眞
SPS/カルボン酸の共結晶化過程に関する研究
高分子年次大会、2015/5/28-30 札幌、北海道
金子文俊、瀬戸直樹、佐藤充眞、ラドウレ

スク・オーレル、マリア・シアボネ、右手浩一
中性子小角散乱/赤外分光同時測定システムの開発

高分子年次大会、2015/5/28-30 札幌、北海道

②F. Kaneko, N. Seto, S. Sato, A. Radulescu, M. M. Schiavone, J. Allgaier, K. Ute

“Structural study on syndiotactic polystyrene cocrystals with a newly developed simultaneous SANS/FTIR measuring system”

European Conference on Neutron Scattering

2015/8/31-9/4 Zaragoza, Spain

② F. Kaneko, N. Seto, S. Sato, A. Radulescu, M. M. Schiavone, J. Allgaier, K. Ute

A newly developed simultaneous SANS/FTIR measuring system for structural study on polymer solid states

Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering

2015/7/19-23, Sydney, Australia

③F. Kaneko, N. Seto, S. Sato, A. Radulescu, M. M. Schiavone, J. Allgaier, K. Ute

Structural study on syndiotactic polystyrene cocrystals by simultaneous time-resolved SANS/FTIR measuring system

International Conference on Small Angle Scattering 2015/9/13-18, Berlin, Germany

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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

小川直久 (OGAWA NAOHISA)

北海道科学大学・高等教育支援センター・

教授

研究者番号：40364244