

高分子およびカーボンナノチューブに対するアルカン混合液からの選択的吸蔵現象

慶應義塾大学 理工学部 物理学科

千葉 文野

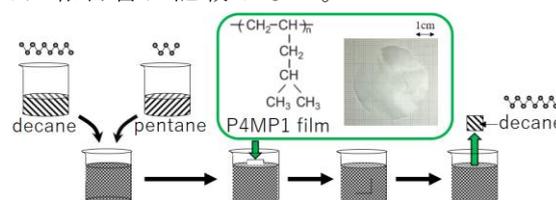
1. はじめに

結晶性高分子のなかには、結晶中に低分子をとりこみホストゲスト共結晶を形成するものがある。たとえば、syndiotactic polystyrene (SPS)は、様々な低分子と共結晶を作る¹⁾。SPSは、長短のアルカンの混合溶媒に浸漬すると長い方のアルカンを優先的に吸蔵することが知られている²⁾。

SPSがこのようなホストゲスト構造を形成するのは、ベンゼン環が嵩高く規則的な空隙があることが一因と考えられる。SPSを室温で加圧すると融解するという圧力誘起融解の報告があり³⁾、氷が圧力誘起融解や圧力誘起アモルファス化⁴⁾を示すのと似て、結晶状態に空隙があるために圧力でdisorderする余地があるのだろうと思われる。圧力誘起融解や圧力誘起アモルファス化が報告されている結晶性高分子としては、isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1)も知られている^{5,6)}。P4MP1は図1に分子式を示すように分岐した側鎖が嵩高く、密度が 0.83 g/cm^3 と低いことが知られている。特に結晶の密度が低いため、非晶の密度とほぼ同じであることが知られ⁷⁾、この結晶状態の密度の低さも、水と類似している。結晶の密度の低さから予想されるように、主鎖間は側鎖の存在のために密に詰まることができず、結晶状態の主鎖間に 4 \AA 程度の空隙があることが1970年代から指摘されている⁸⁾。

我々は、P4MP1もSPSと同様に低分子を空隙にとりこみホストゲスト構造を生じることを見出した。長短のアルカンの混合溶媒から長い方のアルカンを優先的に吸蔵することも見出し⁹⁾、この現象が統計力学的に説明できる可能性を提唱した。すなわち、長い空洞に、長い分子が1個捕捉されることで、複数の短い分子の並進エントロピーが増大するという、エントロピーで駆動される分子篩として現象を解釈可能である。そのような簡単な原理に駆動されているからこそ、SPSだけでなくP4MP1においても長鎖優先的吸蔵がみられると考えられ、更に、カーボンナノチューブ等の高分子以外の物質においても同様の現象がみられると考えた。本研究では、P4MP1やカーボンナノチューブをホストとした長鎖優先的な直鎖アルカンの吸蔵現象を構造の観点から調べることを目的とした。本報告書では、高分子に関する結果についてまとめる。カーボンナノチューブに関しては、J-PARCに設置された装置NOVAを用いる中性子回折測定が2024年度に課題番号2024B0264として予定されていたが、2024年夏季メンテナンス以降の採択課題が全てキャンセルとなり、その後2025年度にも課題番号2024BF2106として予定されていた代替の実験も延期されたため、現時点では報告書に記載しない。

図1. P4MP1フィルムを長短のアルカンの混合溶媒に浸漬したときの長鎖アルカン優先的吸蔵の模式図



2. 選択的吸着の原理を理解するための構造の解明

サブナノからナノスケールの空隙に選択的に分子吸着する現象を理解するには、選択的に吸着した分子の配置を理解することが肝要である。たとえばカーボンナノチューブに対する直鎖アルカンの吸着であれば、チューブの軸に対するアルカン分子の方向や、チューブの内側と外側のどちらにより選択性があるかといったことである。結晶性高分子をホストとした系については、SPS のホストゲスト構造に関して様々なゲストに関して明らかにされているが¹⁾、P4MP1 をホストとした系に関しては、結晶域と非晶域のどちらにより吸蔵されるのか、また、構造も全く明らかになっていない。構造が分からない理由の一つは、ゲストに起因する回折ピークが発生しないことである。

P4MP1 に対してアルカンが吸蔵した場合、ホストが SPS の場合と異なり X 線回折プロファイルにゲストに起因するピークが生じない。その理由としては二通り考えられ、結晶域にも吸蔵されるがゲストの配置が不規則であるか、結晶域には吸蔵されないかのどちらかである。しかしゲストの吸蔵に伴って新しいピークは生じないものの、図 2 に示した通りミラー指数 200 の最強線を始めとして、いくつかのピークは 1%程度低角側にシフトし、先鋭化する。また、図 2 のようにゲストの脱離と共に X 線回折プロファイルはもとに戻ることから、P4MP1 においても非晶域だけでなく結晶域への吸蔵が起きていると考えられる。

P4MP1 のホストゲスト構造の解明にむけて課題は二点あり、P4MP1 の非晶域と結晶域のどちらに主として吸蔵されているかという点と、両領域それぞれにおけるホストゲスト構造の解明である。本報告書ではそれぞれについて X 線回折により得られた結論を紹介する。

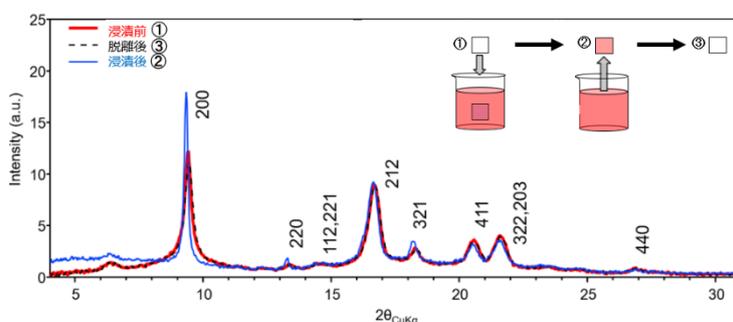


図 2. P4MP1 フィルムのヘキサン吸蔵前後およびヘキサン脱離後の X 線回折プロファイル。赤太線がヘキサンに浸漬する前のアズキャストフィルム、青線がヘキサン浸漬後、黒破線がヘキサン脱離後のプロファイル。

3. 実験手法

本研究では、X 線回折と、赤外分光による実験を行った。X 線回折については、SPring-8 の BL40B2 を用い、小角だけでなく広角側についても測定した。赤外分光については JASCO FT/IR-4700 を用いて計測した。試料は、P4MP1 をデカリンに溶かしてキャストしたアズキャストフィルム、また、メルトプレス成型した試料および、これを加熱下で延

伸して結晶化度を上昇させた配向試料を用いた。特に広角側の X 線回折では二次元検出器を用いて、配向試料について、溶媒を滴下する前の回折像と、滴下後に高分子の結晶構造が変化していく過程の回折像を取得した。

4. 結果

図 3 に小角域の X 線回折の結果を示す。黒実線がアズキャストフィルム、灰色太線がヘキサンに浸漬後 360 秒後のプロファイルである。また、点線は浸漬 1200 秒後のプロファイルで、ヘキサンが概ね脱離した後のものである。溶媒滴下前の P4MP1 アズキャストフィルム（黒実線）が、この領域にピークを示さないことがまず特徴的であり、これは結晶域と非晶域の密度がほぼ等しいため、ラメラ構造の散乱コントラストが殆どないことに起因する。ヘキサンの滴下に伴いラメラ構造に起因するピークが現れるが、これは、非晶域の方が結晶域よりも溶媒を多く吸収するためと考えられる。

図 4 に赤外分光による結果を示す。黒丸はメルトプレス試料であり結晶化度が低く、赤三角は延伸試料であり結晶化度が高い。結晶化度の低い試料（黒丸）の方が溶媒を多く吸蔵することが分かる。したがって、図 3 のピークは、非晶域により多くの溶媒が吸蔵されてラメラ構造に散乱コントラストが生じたことによると考えられる。

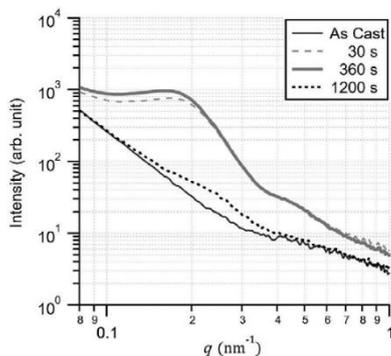


図 3. P4MP1 フィルムをヘキサンに浸漬したときの X 線小角散乱プロファイルの時間変化

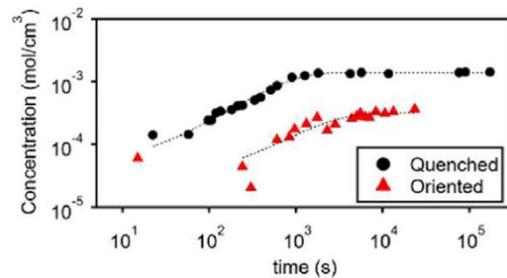


図 4. 結晶化度の低いフィルム（黒丸）と結晶化度の高いフィルム（赤三角）のデカン吸蔵量の時間変化

次に、図 5(a)に延伸試料の、また(b)にはこれにデカンを滴下した状態の二次元回折像を示した。図中に黄太線で囲んで示したように、(a)ではミラー指数 001 のピークが明瞭に観測されているが、(b)ではその強度が低下している。001 ピークは本来、消滅則により観測されないはずのピークであるが、1960 年代から既に、これが観測されるという報告があり、その理由について議論されている^{8,10)}。今回の測定により、この 001 ピークが溶媒の吸蔵に伴い、消滅する傾向にあることが明らかになった。

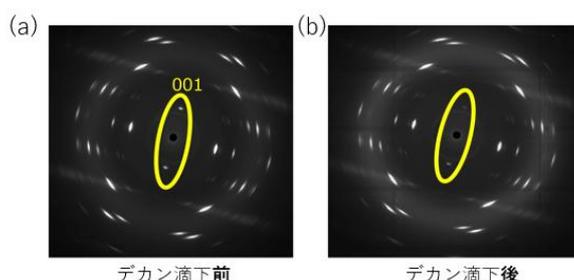


図 5. (a) 延伸 P4MP1 の X 線回折像と (b) デカン滴下後の回折像

この溶媒吸蔵に起因する 001 ピークの強度低下については、下記のような解釈が可能である。P4MP1 結晶は側鎖が嵩高いために、主鎖間に空隙が生じるが、結晶内に空隙（真空）が存在することは不安定であるため、結晶が disorder して空隙を少なくした状態を自発的に取っている可能性がある。そこへ溶媒を空隙に吸蔵させることで結晶の本来の構造が回復し、いわば吸蔵誘起で結晶が秩序を取り戻し、001 が消滅する傾向がみられる、と解釈可能である。

図 5 (a)の二次元の回折およびその溶媒吸蔵に伴う変化から、P4MP1 の結晶構造の変化を理解することを目指し、まずは溶媒吸蔵前の結果を、計算によってどの程度再現できるか試みた。図 6 (a)は、図 5(a)を回転しただけの同一の実験データであり、図 6(b)は P4MP1 結晶の原子配置の文献値⁸⁾から計算した回折像である。ただし、延伸軸周りに 8° の分散を仮定した。計算結果 (b) においては、001 ピークは消滅測により観察されず、実験結果 (a)では観測されている点は明瞭な相違点である。また、001 以外のピークについても、強度において実験結果(a)と計算結果(b)との間に差異がみられることが分かる。このような二次元回折像を溶媒吸蔵の過程で時々刻々取得したので、溶媒吸蔵で駆動される秩序化がどのような原子位置の変化に起因しているのかを今後理解したいと考えている。

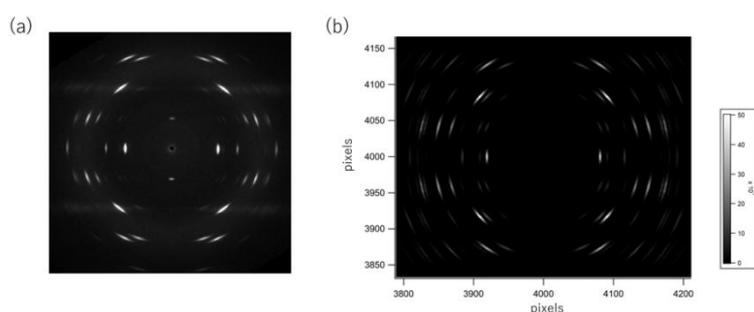


図 6. 延伸 P4MP1 結晶(溶媒吸蔵前)の X 線回折像の (a)実験結果と (b)計算結果

9. まとめ

本研究では、サブナノからナノスケールの空隙に対する長鎖アルカン優先吸蔵現象を理解するため、高分子 P4MP1 および CNT をホストとしたホストゲスト構造を解明することを目的とした X 線回折、中性子回折、赤外分光による測定を行った。本報告書では

P4MP1 についての結果の一部をまとめた。P4MP1 は結晶域と非晶域の両方に溶媒を吸蔵するが、非晶域への吸蔵量の方が多いことが、赤外分光法および X 線回折法により分かった。更に、結晶域へのゲスト分子の吸蔵に伴う構造変化について調べるため、延伸試料の二次元 X 線回折測定を行い、溶媒誘起の結晶の秩序化が見られることを見出した。溶媒吸蔵前の結晶においては、結晶中の空隙（真空になってしまう箇所）に起因して disorder しており、本来消滅するはずの指数 001 のピークが明瞭に観測された。これに溶媒を吸蔵させることで、このピークの強度が減少し消滅する傾向がみられた。これは空隙に分子が入ることで結晶本来の対称性を回復したことを意味する。今後重水素化試薬を用いた中性子回折を行うことで、長鎖優先的な吸着の構造を解明し、分子の長さや形による液体分離の指針を得られればと考えている。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。心より感謝申し上げます。本研究は、九州大学の秋山良先生、神奈川大学の客野遥先生、松田和之先生、金沢大学の比江嶋祐介先生との共同研究です。

参考文献

- 1) G. Guerra, C. Daniel, P. Rizzo, O. Tarallo, "Advanced Materials Based on Polymer Cocrystalline Forms", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 50 (2012) 305–322.
- 2) Y. Uda, F. Kaneko, T. Kawaguchi, "Selective Guest Uptake from Solvent Mixtures in the Clathrate Phase of Syndiotactic Polystyrene", *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 1900–1904.
- 3) C. S. J. van Hooy-Corstjens, G. W. H. Höhne, S. Rastogi, "Inverse Melting in Syndiotactic Polystyrene", *Macromolecules* 38 (2005) 1814–1821.
- 4) O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley, "Melting ice I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids", *Nature* 310 (1984) 393–395.
- 5) S. Rastogi, M. Newman, A. Keller, "Pressure-Induced Amorphization and Disordering on Cooling in a Crystalline Polymer", *Nature* 353 (1991) 55–57.
- 6) S. Okumura, H. Miyaji, K. Izumi, A. Toda, Y. Miyamoto, "Melting point maximum against pressure in poly(4-methyl-pentene-1) crystals" *Polymer* 37 (1996) 2285–2287.
- 7) J. H. Griffith, B. G. Rånby, "Dilatometric Measurements on Poly(4-methyl-1-pentene) Glass and Melt Transition Temperatures, Crystallization Rates, and Unusual Density Behavior" *J. Polym. Sci.* 44 (1960) 369–381.
- 8) H. Kusanagi, M. Takase, Y. Chatani, H. Tadokoro, "Crystal Structure of Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene)" *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 16 (1978) 131–142.
- 9) A. Chiba, A. Oshima, R. Akiyama, "Confined Space Enables Spontaneous Liquid Separation by Molecular Size: Selective Absorption of Alkanes into a Polyolefin Cast Film", *Langmuir* 35 (2019) 17177–17184.
- 10) M. Litt, "Poly(4-methyl-Pentene): X-Ray Measurement of Crystalline Density and Observation of a Structural Anomaly", *J. Polym. Sci. A 1* (1963) 2219–2224.