

Title	高分子フィルムに対する有機溶媒の優先透過および吸蔵現象
Sub Title	Preferential permeation and absorption of organic solvents through polymer films
Author	千葉, 文野(Chiba, Ayano) 客野, 遥(Kyakuno, Haruka) 秋山, 良(Akiyama, Ryo) 勝本, 之晶(Katsumoto, Yukiteru)
Publisher	
Publication year	2025
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2024.)
JaLC DOI	
Abstract	高分子isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1)に対する直鎖アルカン等の有機溶媒の透過現象について、X線回折、中性子回折によるフィルム内の有機溶媒分子の位置の解析、U字管を用いた優先透過現象、中性子準弾性散乱による高分子フィルム内のアルカンの拡散係数の計測を行った。X線回折からは溶媒誘起のP4MP1結晶構造の秩序化が観測された。U字管を用いた計測では、様々な直鎖アルカンの組み合わせに対し系統的な液面位置の差が生じることなどを見出した。フィルム内拡散係数の計測では、予想していた拡散を観測することができず、その原因について考察した。 We conducted X-ray and neutron diffraction, U-tube experiments, and quasielastic neutron scattering experiments for the systems of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1) film with organic solvents such as linear alkanes. By X-ray diffraction we observed guest-induced ordering in the P4MP1 crystalline region. In measurements using U-tubes, we observed a systematic results for many combinations of linear alkanes. From the measurement of the diffusion coefficient of alkanes in the polymer film by quasielastic neutron scattering, we were unable to observe diffusion in the film in the expected wavenumber range, and reasons were discussed.
Notes	研究種目：基盤研究 (C) (一般) 研究期間：2022～2024 課題番号：22K03558 研究分野：物性物理学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_22K03558seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 7 年 5 月 23 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2022～2024

課題番号：22K03558

研究課題名 (和文) 高分子フィルムに対する有機溶媒の優先透過および吸蔵現象

研究課題名 (英文) Preferential permeation and absorption of organic solvents through polymer films

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) 3,200,000 円

研究成果の概要 (和文) : 高分子isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1)に対する直鎖アルカン等の有機溶媒の透過現象について、X線回折、中性子回折によるフィルム内の有機溶媒分子の位置の解析、U字管を用いた優先透過現象、中性子準弾性散乱による高分子フィルム内のアルカンの拡散係数の計測を行った。X線回折からは溶媒誘起のP4MP1結晶構造の秩序化が観測された。U字管を用いた計測では、様々な直鎖アルカンの組み合わせに対し系統的な液面位置の差が生じることなどを見出した。フィルム内拡散係数の計測では、予想していた拡散を観測することができず、その原因について考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は高分子isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1)のフィルムが長短のアルカンから長い方の分子を優先吸蔵することを見出していたが、本研究では透過についても研究し、透過では吸蔵現象とは逆に、短い方のアルカンが優先的であることを見出した。この現象は油土の液体分離に利用できる可能性がある。研究対象が直鎖アルカンに浸漬したポリオレフィンフィルムであることから、相互作用がファンデルワールス力のみである。このような比較的単純な系で優先透過現象がみられることが意義深いと考えている。

研究成果の概要 (英文) : We conducted X-ray and neutron diffraction, U-tube experiments, and quasielastic neutron scattering experiments for the systems of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1) film with organic solvents such as linear alkanes. By X-ray diffraction we observed guest-induced ordering in the P4MP1 crystalline region. In measurements using U-tubes, we observed a systematic results for many combinations of linear alkanes. From the measurement of the diffusion coefficient of alkanes in the polymer film by quasielastic neutron scattering, we were unable to observe diffusion in the film in the expected wavenumber range, and reasons were discussed.

研究分野：物性物理学

キーワード：結晶性高分子 分子吸蔵 液体分離 アルカン ポリオレフィン

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子 isotactic poly(4-methyl-1-pentene) (P4MP1) のフィルムを、長短の直鎖アルカンの混合液に浸漬すると、長い方のアルカンを優先的に吸蔵する現象が知られている[1]。この現象は、フィルム（ホスト）側も溶媒（ゲスト）側もシンプルな炭化水素なので、優先吸蔵現象において相互作用がファンデルワールス力しかない場合に相当しており、ゲスト分子の体積や形状による優先吸蔵現象を理解するのに役立つと考えられる。P4MP1 は成膜性・剥離性が良く、膜としての安定性も優れていることから、U 字管を用いた実験が可能で、当初は長短のアルカンから長い方のアルカンが透過し易いのではないかと予想していたが、実際には逆に短鎖優先透過がみられた。このような優先透過現象および優先吸蔵現象について、様々な溶媒の組み合わせで何が優先的に透過するのか、また、ゲストはどのようにフィルム内にミクロに配置しているのか、その構造をまず調べる必要があると考えた。

2. 研究の目的

結晶性高分子である P4MP1 フィルムに対して各種有機溶媒が吸蔵された状態の構造、つまりフィルム内における溶媒分子の配置を、X 線回折、中性子回折により調べる。吸蔵現象だけでなく、複数の有機溶媒に対して優先透過現象を示すことを U 字管等を用いて様々な溶媒の組み合わせについて調べ、どのような組み合わせの場合にどのような分子が優先的に透過するのかについて明らかにする。また、この優先透過現象が、フィルム内の溶媒分子の拡散係数の違いに起因するのかどうかを中性子準弾性散乱により調べる。これらの計測をあわせ、優先吸蔵および透過現象がどのような原理で起きているのかを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) P4MP1 フィルムを延伸した配向試料を金沢大の比江嶋祐介先生に作成いただき、SPring-8 の BL40B2 にて 2 次元回折像を取得した。これにアルカン純溶媒を滴下した状態で同様の計測を行った。

(2) U 字管を用いた実験では、デカン - ヘキサンや、ヘキサデカン - オクタンなど、様々な溶媒の組み合わせで優先透過現象の実験を行った。

(3) 中性子準弾性散乱では、J-PARC の装置 DNA を用いて、P4MP1 フィルム内部のアルカンの拡散係数の計測を試みた。実際に起きている現象から考えると、混合溶媒中における片方の溶媒のフィルム内拡散係数の計測を行いたいところだが、まずは純溶媒に浸漬した状態でその溶媒の拡散係数が計測可能かどうかを調べた。

4. 研究成果

(1) 図 1 に、(A) 延伸 P4MP1 フィルムの回折像と、(B) フィルムにデカンを滴下した状態における回折像を示した。ミラー指数 001 のピークが、溶媒の吸蔵に伴い消滅していることが分かる。この指数は、P4MP1 の結晶構造から本来は消滅するはずのピークであることが以前より指摘されていたもので、消滅するはずであるのに観測されている理由がこれまで議論されている。先行研究(たとえば Kusanagi *et al.*, J. Polym. Sci., Polym. 1978)において、結晶中に disorder が存在するため 001 が消滅しない可能性が議論されている。我々はこのピークが、溶媒の吸蔵に伴い消滅することを見出した。これは、P4MP1 の側鎖が嵩高いために結晶内の主鎖間に空隙が生じ、これが結晶を不安定化させて disorder が生じていたものが、溶媒が空隙に入ることによって結晶構造が安定化され、消滅すべきピークが正しく消滅したものと解釈できる。

図 2 に、図 1 に示した X 線による 2 次元回折像に対する理論計算結果との比較を示した。図 2 (A) は理論計算結果で、提唱されている原子配置から二次元散乱像を算出したものである。理論計算結果(A)と実験結果(B)を比較すると、上述の 001 輝点の有り無しについては当然、定性的に不一致であるが、それ以外は定性的には概ね一致している。001 以外のピークについての定量的な不一致は、溶媒吸蔵前の P4MP1 結晶が上述のように空隙に起因する disorder を含んでいる

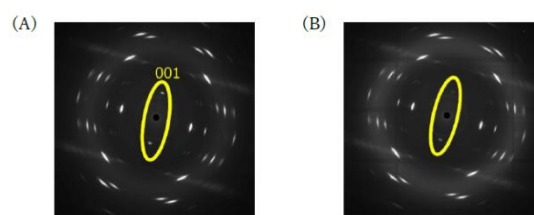


図 1 (A) 延伸 P4MP1 の 2 次元回折像と、(B) デカン滴下後の回折像。指数(001)の強度が変化している。

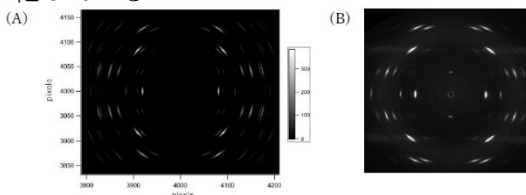


図 2 延伸 P4MP1 結晶(溶媒吸蔵前)の X 線回折像の(A)理論計算結果と(B)実験結果。(B)は、図 1 (A)を理論計算との比較のために回転させたものである

ためと考えられる。溶媒吸蔵前の延伸 P4MP1 の結晶の一部が disorder しており、ゲスト誘起で order したと考えられる。

図3に図1の円環平均を示した。図3 黒線は、図1 (A)(B)の差分を示す。黒線の振る舞いから、デカンの吸蔵に伴い、001 以外のピークは全て低角側にシフトしていることが分かる。これは、ゲスト吸蔵に伴い格子定数が増大したためで、a 軸は 0.3%、c 軸は 0.4%増大している。001 は吸蔵に伴い消滅しているため、差分である黒線は、001 だけは下方にのみピークを示している。これに対し、他のピークは全て位置がシフトしているため、上方と下方のピークがセットで現れている。なお、黒線の 13 nm^{-1} 付近のブロードなピークは、フィルムに吸蔵されなかった過剰なバルクデカンに起因する。5 nm^{-1} 付近のブロードなピークは、フィルム内に吸蔵されたデカンの配置の相関に起因すると考えられる。

(2) 直鎖アルカンの組み合わせでは常に、短鎖の優先透過がみられ、系統的な結果が得られた。直鎖アルカン以外の組み合わせについても合わせ論文執筆中である。

(3) 中性子準弾性散乱では、バルク溶媒の散乱への寄与を小さくするため、フィルム内の溶媒が飽和する量の溶媒だけを滴下して計測を行った。しかし、フィルム内溶媒の拡散が検出できていない結果となった。その原因として、フィルム内溶媒の量が少なすぎることも考えられるが、純溶媒中で行ったことが主要因である可能性もある。つまり(2)で観察されるマクロな溶媒の移動(拡散)は、溶媒の濃度勾配で誘起される拡散現象である可能性が高く、純溶媒中ではフィルム内拡散が起きないのではないかと考えられた。この点を解明するため、濃度勾配のある状態での計測が今後望まれる。

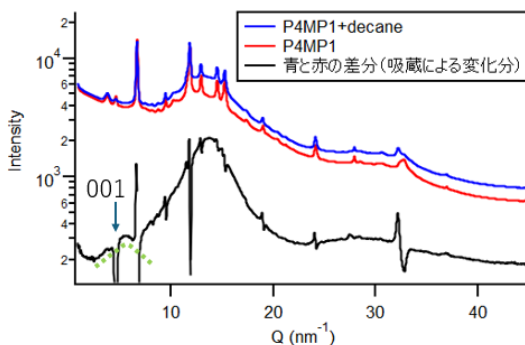


図3 図1の円環平均。赤線が(A)、青線が(B)の円環平均、黒線が両者の差分(B-A)。001ピークは図1(B)で消滅し、他のピークは吸蔵に伴い低角にシフト(ゲストにより格子定数が増大)している。5 nm^{-1} 付近の黄緑点線は、溶媒吸蔵とともに現れるブロードなピークで、フィルム内デカンの配置の相関に起因すると考えられる。13 nm^{-1} 付近のブロードなピークは過剰な(吸蔵されなかった)バルクデカンに起因する。

<引用文献>

[1] A. Chiba, A. Oshima, R. Akiyama, Langmuir 35, 17177 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 2件／うち国際学会 10件）

1. 発表者名 萩原智樹, 秋山良, 千葉文野
2. 発表標題 高分子P4MP1膜を隔てた異種アルカン溶媒の混合過程の非線形振動現象
3. 学会等名 日本物理学会2024年春期大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 牟田淳宏, 客野遙, 松田和之, 井上倫太郎, 守島建, 北村尚斗, 秋山良, 千葉文野
2. 発表標題 中性子およびX線回折でみる単層カーボンナノチューブに対する直鎖アルカンの吸蔵
3. 学会等名 日本物理学会2024年春期大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiromi Murashige, Yusuke Hiejima, Ayano Chiba
2. 発表標題 Change in Lamellar Structure of P4MP1 Films due to Solvent Absorption
3. 学会等名 International conference on complex orders in condensed matter: aperiodic order, local order, electronic order, hidden order (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hirhomi Murashige, Ayano Chiba, Rintaro Inoue, Ken Morishima, Yusuke Hiejima
2. 発表標題 Small Angle Neutron Scattering Reveals Length Selectivity of Alkanes Absorbed in P4MP1 Films
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference (ISMC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 Alkane Absorption into Polymer P4MP1 and Carbon Nanotubes measured by Neutron Diffraction
3. 学会等名 Mini-Symposium on Liquids (MSL2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiromi Murashige, Ayano Chiba
2. 発表標題 Observation of the Length Selective Alkane Absorption in P4MP1 Films in the Small-Angle Scattering Region
3. 学会等名 788. WE-Heraeus-Seminar, "Beyond Imperfections: New Structure-Property Relationships in Ceramics and Glasses" (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 村重 博美、比江嶋 祐介、千葉 文野
2. 発表標題 小角X線散乱で評価する高分子P4MP1膜の溶媒吸蔵と結晶化度の変化
3. 学会等名 第40回高分子学会千葉地域活動若手セミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 Preferential absorption of longer alkanes for Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene) Film
3. 学会等名 Polysolvat-14 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiromi Murashige, Yusuke Hiejima, Yusuke Sanada, Yukiteru Katsumoto, Ayano Chiba
2. 発表標題 Infrared Measurements and X-Ray and Neutron Scattering Studies of the Alkane Absorption of the Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene) Film
3. 学会等名 Polysolvat-14 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 X-ray and neutron diffraction of semi-crystalline isotactic poly (4-methyl-1-pentene) with alkane absorption
3. 学会等名 The 18th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-18) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 村重博美、千葉文野
2. 発表標題 ポリ(4-メチル-1-ペンテン)膜の溶媒吸蔵に伴う構造変化の赤外分光・X線回折による測定
3. 学会等名 Mini-Symposium on Liquids 2022 (MSL2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤大基、千葉文野
2. 発表標題 SWCNT 周辺における混合アルカン溶媒の凝集状態に関する研究
3. 学会等名 Mini-Symposium on Liquids 2022 (MSL2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayano Chiba
2. 発表標題 Host-guest structure of isotactic poly(4-methyl-1-pentene) with alkanes
3. 学会等名 The 17th International Conference on the Physics on Non-Crystalline Solids (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2025年

1. 発表者名 Tomoki Ogihara, Ryo Akiyama, Yusuke Sanada, Yukiteru Katsumoto, Ayano Chiba
2. 発表標題 Preferential permeation of short-chain alkanes through Poly(4-methyl-1-pentene) membranes
3. 学会等名 Mini-Symposium on Liquids (MSL2024) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tomoki Ogihara, Yusuke Hiejima, Hiromi Murashige, Ryo Akiyama, Ayano Chiba, Yusuke Sanada, Yukiteru Katsumoto
2. 発表標題 X-ray diffraction of isotactic poly(4-methyl-1-pentene)which absorbs alkanes
3. 学会等名 Mini-Symposium on Liquids (MSL2025) (国際学会)
4. 発表年 2025年

1. 発表者名 牟田淳宏, 客野遥, 松田和之, 井上倫太郎, 守島建, 北村尚斗, 秋山良, 千葉文野
2. 発表標題 重水素化アルカンを利用したRMC法によるカーボンナノチューブ-アルカン混合系の研究
3. 学会等名 日本物理学会 第79回年次大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 萩原智樹, 秋山良, 真田雄介, 勝本之晶, 千葉文野
2. 発表標題 高分子P4MP1に対するアルカンの長鎖優先吸蔵と短鎖優先透過現象
3. 学会等名 日本物理学会 第79回年次大会
4. 発表年 2024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	客野 遙 (Kyakuno Haruka) (10746788)	神奈川大学・工学部・准教授 (32702)	
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			
フィンランド	ヘルシンキ大学			