

二つの顔をもつ熔融高分子

—— 圧力に応じて異なる構造をとっていた！

千葉文野¹・竹中幹人^{2,3}・船守展正⁴

¹慶應義塾大学理工学部・²京都大学大学院工学研究科・³理化学研究所播磨研究所・⁴東京大学大学院理学系研究科

リンが高温・高圧で見せる液体-液体相転移現象と類似の構造変化が、熔融高分子でも発見された。液体も圧力によって異なる構造をとる現象の発見は、高分子物性の研究に何をもたらすのだろうか。

圧力・温度と物質の構造

物質の状態には固体、液体、気体の三つ(3 態あるいは 3 相)があり、圧力・温度によってとりうる相が変わる。たとえば水は 0℃において水(固体)から水(液体)に、100℃において水から水蒸気(気体)に変化する。また、気圧の低い富士山の頂上では 100℃以下で水が沸騰することからもわかるように、圧力もまた相を変化させる重要な変数である。

この 3 態のうち、固体の結晶は原子が規則正しく並んだ状態であるが、同一の原子でできた結晶でも、圧力・温度によって原子の並び方を変化させ、その構造と性質を大きく変えることがある。身近な物質では、鉛筆の芯として利用される黒鉛と宝石のダイヤモンドがあげられる。どちらも同じ炭素からできているが、原子の並び方の異なる結晶であり、密度や色など物性も大きく異なる。並び方の異なる結晶の状態

ちば・あやの ● 慶應義塾大学理工学部物理学科助教。2003 年京都大学大学院理学研究科博士課程修了、＜研究テーマ＞高圧物性、液体、構造不規則系、＜趣味＞上高地など水辺の散策

たけなか・みきひと ● 京都大学大学院工学研究科准教授。1986 年京都大学工学部高分子化学科卒業、博士(工学)、＜研究テーマ＞ブロックコポリマーの配向自己組織化、＜趣味＞伏見界隈の散策

ふなもり・のぶまさ ● 東京大学大学院理学系研究科准教授。1995 年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、＜研究テーマ＞高圧下における非晶質結晶の振舞い、高強度ミュオンビームの地球科学への応用、次世代放射光の高圧科学への応用、＜趣味＞グライダー(自家用操縦士・操縦教育証明)

もそれぞれ別の相と考えられ、さまざまな物質について、ある結晶からほかの結晶への相転移が見いだされている。たとえば、先述の黒鉛は、地球内部の高温・高圧条件でダイヤモンドに相転移(構造変化)するし、水についてはなんと 15 種類(!)ほどの異なる結晶構造があるといわれる。図 1 にどの圧力・温度において、どの相が安定かを描いたもの(相図)を示しているが、圧力・温度の違いで、水以外のさまざまな状態をとることがよくわかる。

それでは、液体においても並び方を変化させるような相転移は存在するのであろうか？ 液体では、固体と違って原子(分子)は動き回れるし、規則的な構造をもった結晶の転移と同様な変化を考えることがおかしいように読者のみなさんは思われるかもしれない。しかし、いったん立ち止まって液体をミクロな目で見ると、液体分子間にも短距離(0.1 nm オーダー)の秩序構造が存在している。これはたとえば、液体分子間の van der Waals 相互作用などに起因する秩序構造である。また、場合によってはその数倍程度の長さの中距離秩序が存在していることもある。そのような短・中距離秩序が変化することによって液体の状態が変化すると考えると、液体の「転移」というのも可能性としてあるように思われないうか。

リンの液体-液体相転移の発見

液体における相転移については以前から研究されてきたが、近年、リンにおいて先に述べた短・中距離秩序の変化に伴う明確な液体-液体相転移の存在が見いだされた^{1,2)}。リンは固体状態でも白リン、黒リン、紫リン、赤リンなどさまざまな相をとることが知られている。このリンを高温(～1000℃) 高圧(～10 kbar) 下の液体状態で高圧 X 線回折

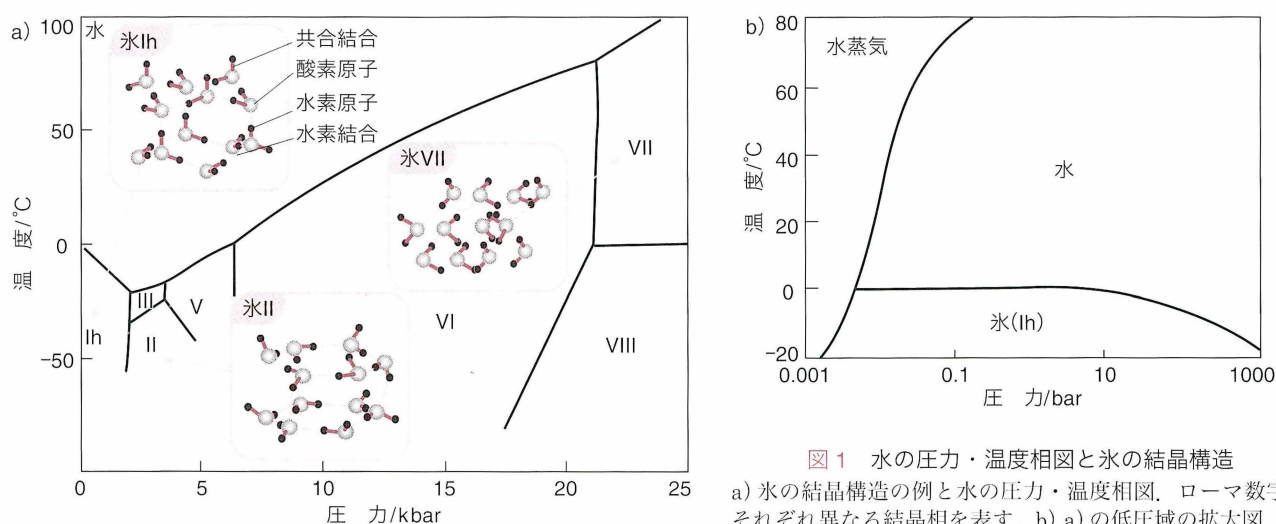


図1 水の圧力・温度相図と氷の結晶構造

a) 氷の結晶構造の例と水の圧力・温度相図。ローマ数字はそれぞれ異なる結晶相を表す。b) a) の低圧域の拡大図。

実験^{*1}を行った結果、図2に示すような、低圧相のリン原子四つからなる疎な分子性液体から、高圧域でネットワーク構造をもつ密なネットワーク性液体へと相転移することが発見されたのである。さらにX線透過像撮影^{*2}によって、この相転移は急激な一次相転移であり、2相が共存する状態が存在することも見いだされた³⁾。

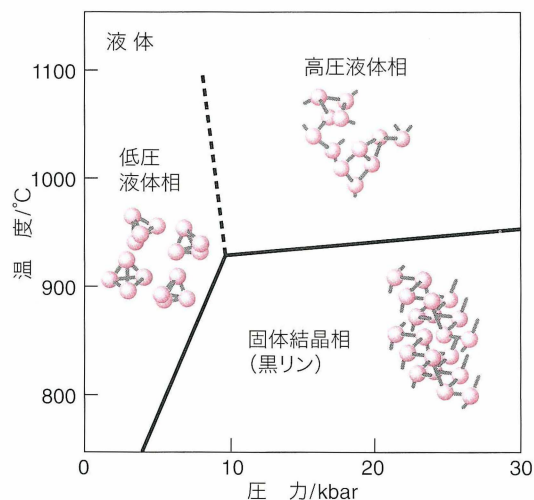


図2 リンの相図²⁾

液体状態に低圧相と高圧相の2種類があることが発見されている。

*1 物質にX線を照射し、回折されたX線の位置や強度（回折パターン）を解析することによって、物質中の原子配列に関する情報が得られる。結晶では周期的な原子配列構造、液体では数個～数十個の局所的で平均的な原子配列を推定することができる。

*2 物質をX線が通過する際に物質固有の吸収が起こる。その吸収の差によって生じたコントラスト像から物質の内部構造を観察することができる。レントゲン写真撮影による体内の観察はその一例である。

この発見以前も、液体-液体相転移に関してはその可能性を示す実験結果がさまざまな系、たとえばSeTeなどにおいて報告されていたが^{4~7)}、その転移は緩やかなものであり、リンの液体状態で見いだされた明瞭な一次相転移はわれわれ研究者をたいへん驚かせた。この発見が一つの端緒となって、物理学分野において液体やアモルファスの構造変化や相転移の研究は最近の一つの潮流となり、新たな液体-液体相転移を示す系も見つかってきた^{8,9)}。

コラム

準結晶がヒントに

水やリンなどの低分子系でよく知られた現象を高分子系において探索するという着想は、実は近年の準結晶に関する研究から得たものだった。準結晶というのは、並進対称性をもたないのに回転対称性をもつという不思議な構造のことで、2011年のノーベル化学賞が、1982年のShechtmanによる準結晶の実験的な発見¹⁰⁾に授与されたことも記憶に新しい。数学的には、ある種の準結晶が黄金比、フィボナッチ数列を構造に含んでいることに興味をもたれる方もおられるだろう。

代表的な準結晶はAl-Mn系やAl-Cu-Fe系における0.1 nmスケールの原子の並びに見いだされるが、2007年、名古屋大学の松下グループと京都大学の堂寺グループが、高分子のミクロ相分離を用いて、数十nmスケールの秩序をもつ準結晶を実現してみせた¹¹⁾（詳しい理論的解説は文献12）。このような分野横断的な着想は、準結晶分野にも高分子分野にも新しい進展をもたらすことが多く、たいへん有益である。筆者らは、低分子系で探索されてきた液体の構造変化についても、高分子系で類似の現象を発見できれば面白いし、液体分野と高分子分野の両分野に新しい進展をもたらさうのではないかと考えたのである。

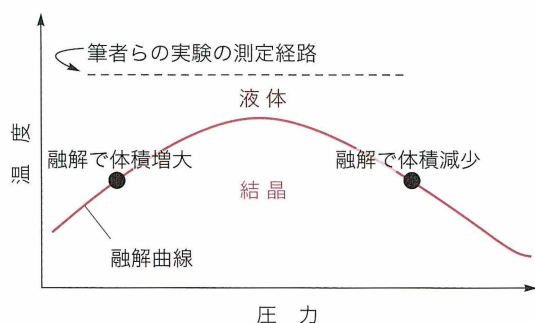


図3 圧力に対して極大をもつ融解曲線の概念図
赤線が融解曲線、この線より低温側が結晶相、高温側が液体相である。

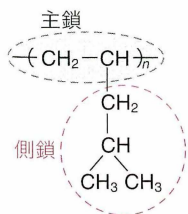
高分子ではどうだろうか？

先述の結果を受け、筆者らは、「この液体-液体相転移が高分子でも起こるのでは？」と考えてみた¹³⁾。その発端は、リンの相図にあった。液体リンの相転移が発見された当時、図2の融解曲線は圧力に対して緩やかな極大をもつと考えられていた。「融解曲線に極大をもつ」ということは、図3のように極大の前後で融解後の体積変化の仕方が逆になることを意味する。圧力の増加によって融点が高くなる場合には、融点において液体の密度が固体の密度より小さくなり、圧力の増加によって融点が下がる場合には、融点において液体の密度が固体の密度より大きくなる。そのため、このような極大を生じさせるためには、液体の密度が圧力によって極大付近で大きく変化しなければならないことになり、液体の相転移の可能性があると考えられるのである。つまり、融解曲線に極大をもつものは液体-液体転移（もしくは構造変化）を起こす可能性があるということになる。

圧力によって構造が変化していた！

そこで、融解曲線が圧力に対して極大をもつ高分子を探したところ、イソタクチックポリ(4-メチル-1-ペンテン) (P4MP1) という高分子を見つけた。

P4MP1の溶融状態のX線回折パターンには、短・中距離の秩序に伴う二つのピークが観測された(図4)^{*3}。そのうち、



ポリ(4-メチル-1-ペンテン) (P4MP1)

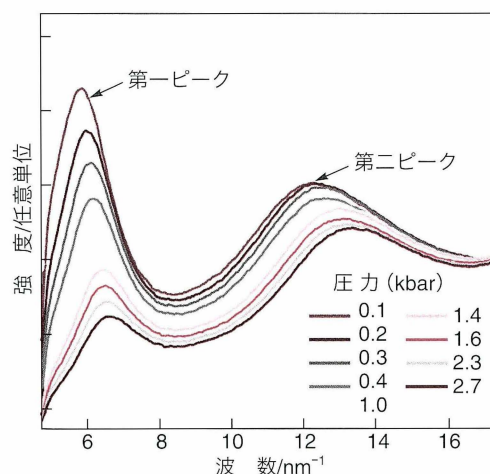


図4 P4MP1 溶融体のX線回折パターンの圧力変化

低波数側に観測されるピークは第一ピークと呼ばれ、図5に太矢印で示すような主鎖間の秩序に起因する^{14,15)}。ここで、「主鎖間の秩序がある」というのは、主鎖と主鎖のあいだの距離が図に太矢印で示した長さをとりやすいということを目指す。この長さは、側鎖の大きさや形状によって決まる長さで、P4MP1の場合は1 nm 前後をとりやすいため、 $2\pi/1 \text{ nm} = 6 \text{ nm}^{-1}$ の位置にピークを生じたと考えられる(図4)。

今回筆者らは、図3の破線の経路に沿って、温度を一定

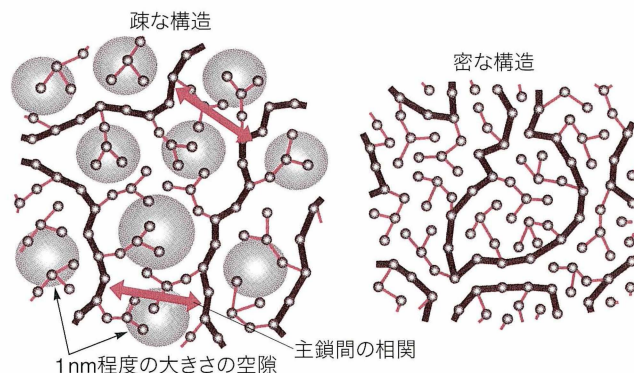


図5 P4MP1の溶融体の構造の概念図

黒太線は主鎖を表し、赤線は側鎖を表す。主鎖と側鎖については本文および本頁左下の図を参照。左図は低圧域での疎な構造のとり方を、右図は高圧域での密な構造のとり方を模式的に表す。左図の灰丸は、1 nm 程度の大きさの空隙が存在することを表す。

*3 X線回折実験では、 x, y, z という「位置」についての三次元の原子の分布を、三次元フーリエ変換した逆空間といわれる空間で見えて、逆空間での変数は、 k_x, k_y, k_z の「波数」(図4横軸)となる。こう書くと思われられるかもしれないが、長さ x の周期的構造は、逆空間では $2\pi/x$ の波数にピークとして観察され、長周期構造は低波数側、短周期構造は高波数側にピークを生じるのである。そのため、1 nm の周期構造が、X線回折においては、 $2\pi/1 \text{ nm} = 6 \text{ nm}^{-1}$ の波数にピークを生じたと考えられるのである。

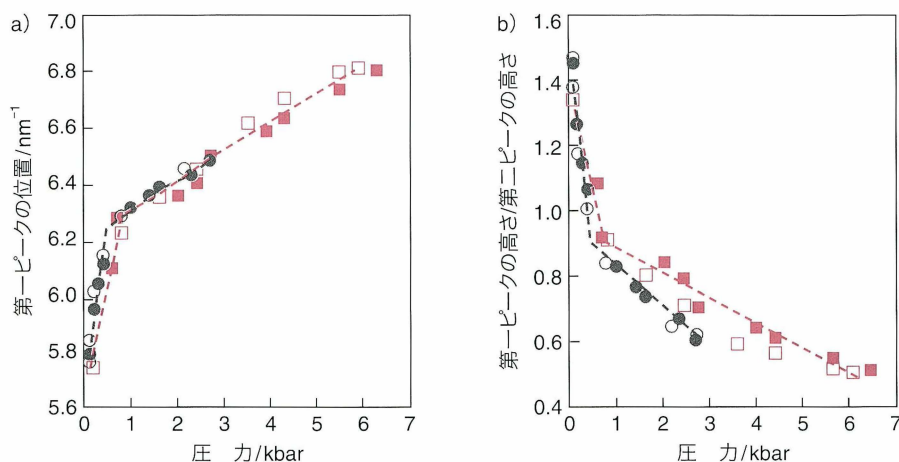


図6 高分子 P4MP1 溶融体の回折パターンの圧力依存性
第一ピークの a) 位置および b) 高さ。塗りつぶしたマークは加圧過程、塗りつぶしていないマークは減圧過程におけるデータを示す。a) は図5の第一ピークの位置を、b) は第一ピークの高さを第二ピークの高さで割ったものを示してある。

に保ちながら圧力を加えて回折パターンの変化を観察した。その結果、図4に示すように第一ピークが圧力によって劇的かつ可逆的に変化することを発見した。具体的には、加圧に伴って第一ピークの高さは低くなり、ピーク位置は高波数側に移動し、減圧に伴い、もとの高さを回復してピーク位置も低波数側にもどった。このような回折パターンの変化は、この高分子溶融体の構造、すなわち分子の空間充填の仕方に疎な構造と密な構造の2種類があり、圧力を加えると疎から密へ、圧力を抜くと密から疎へと可逆的に構造変化を起こすことを示している(図5)。また、P4MP1 溶融体の回折パターンの圧力依存性(図6)を見ると、圧力による第一ピークの大きな変化、つまり液体中のナノメートルスケールの構造変化が顕著であることがわかる。また、加圧後に減圧するともとの回折パターンに復元することから、構造変化は可逆であることがここからも見てとれる。グラフの折れ曲がりの左側では疎な構造、右側では密な構造をとると考えている。

る。この2種類の構造はおもに鎖間のボイドの大きさの違いに起因しているので、たとえばガス透過性の制御が可能であるかもしれないし、透明な高分子の屈折率の変化も期待できるかもしれない。溶融高分子でも大きく構造変化するという今回の新しい発見が、ほかにどのような高分子で起きるのか、基礎的な解明もこれからである。今後は、液体リンのような急激な構造変化を起こす高分子がないか、また、より1気圧に近い低圧で変化する高分子がないか、探索する予定である。

謝辞：本研究は大石泰生博士、Stephen M. Bennington 教授、中山和也氏、Sanjay Rastogi 教授、Anuj Shukla 博士、辻和彦名誉教授との共同研究です。松川岳久博士、川本竜彦博士にご支援ご協力いただきました。また科学研究費補助金、慶應義塾大学の支援を受けました。本稿の執筆にあたっては、三島修博士にお世話になりました。

参考文献

- 1) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K.-I. Funakoshi, *Nature*, **403**, 170 (2000).
- 2) Y. Katayama, K. Tsuji, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 6085 (2003).
- 3) Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, O. Shimomura, *Science*, **306**, 848 (2004).
- 4) H. Thurn, J. Ruska, *J. Non-Cryst. Solids*, **22**, 331 (1976).
- 5) H. Endo, K. Tamura, M. Yao, *Can. J. Phys.*, **65**, 266 (1987).
- 6) K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 2425 (1989).
- 7) A. Chiba, Y. Ohmasa, M. Yao, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9047 (2003).
- 8) R. Kurita, H. Tanaka, *Science*, **306**, 845 (2004).
- 9) H. Tanaka, *Phys. Rev. E*, **62**, 6968 (2000).
- 10) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984).
- 11) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita, *ibid.*, **98**, 195502 (2007).
- 12) 堂寺知成, 日本物理学会誌, **61**, 598 (2006).
- 13) A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, M. Takenaka, *Phys. Rev. E*, **85**, 021807 (2012).
- 14) M.-H. Kim, J. D. Londono, A. Habenschuss, *J. Polym. Sci. Part B Pol. Phys.*, **38**, 2480 (2000).
- 15) R. L. Miller, R. F. Boyer, J. Heijboer, *ibid.*, **22**, 2021 (1984).

今回、融解曲線の圧力に対する極大を手がかりとして実験を行ってみた結果、溶融高分子においても液体-液体相転移類似の構造変化を発見することができた。圧力・温度相図において融解曲線に極大をもつ高分子はシンジオタクチックポリスチレンなどほかにも存在する。ポリスチレンなどの、ペットボトルなどとして日ごろ目にすることができる汎用高分子で同様の構造変化が発見できれば、身近な応用も考えられるかもしれない。たとえば、疎な構造と密な構造の溶融体をそれぞれ急冷すれば、疎と密の2種類のガラス固体を得られる可能性がある。同じ高分子であるにもかかわらず、2種類の構造や密度をもったガラス固体が得られるということである。