

透過型電子顕微鏡による高分子結晶の高分解能観察

High-Resolution Observation of Polymer Crystals with a Transmission Electron Microscope

京都大学化学研究所 高分子制御合成研究領域 登阪雅聡

研究成果概要

今年度の本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、ポリジメチルシロキサン(PDMS)の結晶構造解析に取り組んだ。我々は以前、冷却結晶化した架橋PDMSの広角X線回折(WAXD)測定を行い、結晶化前に与えた延伸倍率に応じて異なるWAXDパターンが出現する事を見出した。延伸倍率が大きい時と小さい時で異なるWAXDパターンが出現するのだが、それらの中間に対応する延伸倍率では回折スポットの位置が連続的に変化し、WAXDパターンが入れ替わるという、極めて特異な挙動が観察された。その際に構造変化がどのような機構で起こっているかは、極めて興味深い課題である。しかしPDMS結晶は未だ構造解析されていないため、具体的な分子の形に基づく議論が出来ない。そこで、独自のX線構造解析に着手した。

一昨年度までに、延伸下、 -100°C で冷却結晶化したPDMS試料のWAXDパターン(図1)を得ている。このWAXDパターンより決定した結晶の単位格子中に、分子を配置した場合のWAXDパターンをMaterials Studioによりシミュレーションした。しかしながら、この単位格子を用いる限り、実測のパターンを再現することは困難であった。そこで、透過型電子顕微鏡(TEM)中で未架橋のPDMSを冷却し、単結晶の電子線回折(ED)を得る事により、別途単位格子の決定を試みた。 $hk0$ 反射の配置から、PDMSには図2のEDパターン

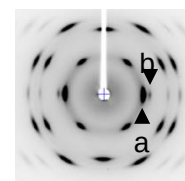


図1 延伸倍率6倍におけるPDMSのWAXDパターン。

に対応する単位格子を持つ、三種類の結晶型が存在すると考えられた。図1中aで示した反射は図2のcell 1中aで示した反射と対応している。また、cell 1からcell 3まで、多くの反射において回折角がほぼ一致しており、WAXDの繊維図形では区別が出来ない。従って、図1のWAXDパターンに出現した反射には、図2に示した三種類の単位格子によるものが混在している可能性がある。かつ、図1中bで示した赤道($hk0$)反射は図2に観察されないため、これらとは別に、伸長により誘起された別の結晶型も存在すると考えられる。上記のセル中でエネルギー的に安定であり、回折パターンの特徴を再現できる構造を、Materials Studioにより探索した結果。これら3種類の実測EDパターンをよく再現する構造を見つけることが出来た。

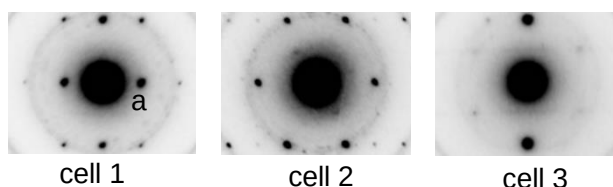


図2 PDMSのEDパターン。

発表論文 (研究終了後に投稿の予定)