

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

化学研究所 高分子制御合成研究領域 登阪雅聡

課題① ポリジメチルシロキサン(PDMS)の結晶構造解析

背景と目的

我々は、冷却結晶化した架橋 PDMS の広角 X 線回折(WAXD)測定を行い、結晶化前に与えた歪みに応じて異なる結晶型が出現する事を見出した[1]。この結晶多形では歪みが大きい時と小さい時で異なる結晶型となるが、それらの中間に対応する歪み領域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。

検討内容

小型の延伸固定治具に PDMS 試料をセットして-100°Cで冷却結晶化し、円筒カメラを用いて波長 0.07107 nm の X 線により散乱ベクトルが大きな領域まで WAXD パターンを記録した。この WAXD パターンより、結晶の単位格子を決定する。この単位格子中に PDMS 分子鎖モデルを配置し、実測の WAXD パターンを再現するよう構造最適化する。こうした検討を行うため、特殊アプリケーションの Materials Studio を利用した。

結果

Materials Studio では粉末図形しか取り扱えないため、実測の繊維図形を円環平均して擬似的な粉末図形とした。円環平均した際に重なったピークは、手作業で重なる前のピーク位置情報を割り振った。こうしたデータを用いて Materials Studio の指数付け機能により単位格子を探索したところ、 $a = 8.45 \text{ \AA}$, $b = 11.8 \text{ \AA}$, c (繊維軸) $= 8.43 \text{ \AA}$ との結果が得られた。また、別途行った密度測定により、結晶部の密度は 1.249 g/cm^3 と求められた。これらの値から、単位格子中には 8 個のモノマーが収納されると推定される。さらに、複屈折測定の結果に基づき、この 8 個のモノマーは単位格子中で各々 4 個のモノマーから成る 2 本の分子鎖に割り当てられると考えた。これら 2 本のチェーンを単位格子内に収納し、粉末図形を再現する構造を、Materials Studio の機能により現在探索中である。

考察

本研究では、最終的には繊維図形を再現する必要がある。今回、Materials Studio の機能で得られるのは粉末図形を再現する構造であるが、これは必要条件に過ぎない。この必要条件を満たした構造については、別途、繊維図形のシミュレーションを行い、適切な構造かどうかを確認する予定である。

発表論文 (研究終了後に論文投稿の予定)

参考論文

[1] M. Tosaka, et al., *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 2719 (2013).

課題② 架橋天然ゴムの伸長結晶化キネティクス

背景と目的

架橋した天然ゴム(NR)において、伸長結晶化は強度などの物性と大きく関わる重要な現象である。しかし、伸長結晶化の進行は非常に高速で測定が困難であることから、ダイナミクスに関する定量的な研究は限られていた。我々は変形中の結晶化を抑えるために、試料を高速に伸長する装置を作製した。この装置と SPring-8 の強力な X 線を用いた高速時分割 WAXD 測定により、一定の歪みにおける伸長結晶化の定量的な解析を行った。またその結果について、解析的な理論の面から検討を行った。

検討内容

硫黄架橋未充填 NR のシート(厚さ 2mm)から周長 50mm、幅 1mm のリング状試験片を打ち抜き、実験に用いた。放射光施設のビームラインに特注の卓上型高速引張試験器を設置した。試料を所定の歪みまで高速で伸長してそのまま数秒保持し、高速時分割 WAXD 測定を行った[2]。赤道付近の強度分布における 200 結晶回折反射の相対的な強度を求め、与えた歪みと結晶化速度の関係を得た。またこの実験により、微結晶サイズはほとんど経時変化していない事が明らかとなった。後者の結果から、この系では結晶核が生成すると即座にある臨界のサイズまで生長して、そのサイズで成長が止まると考えられた。この場合、結晶化速度は核生成速度に比例すると近似できる。そこで、核生成理論とゴム弾性理論を組み合わせて核生成速度を定式化し、実験結果と比較検討した。

結果

核生成理論より、臨界核生成の自由エネルギー ΔG^* は次式で与えられる。

$$\Delta G^* = 32 \frac{\sigma^2 \sigma_e}{\Delta F(\alpha)^2}$$

ここで σ と σ_e は分子鎖に対して平行および垂直な結晶面の表面自由エネルギー、 α は伸長比、 $\Delta F(\alpha)$ は結晶化に伴うバルク自由エネルギー変化である。ゴム弾性論に基づいて $\Delta F(\alpha)$ を解析的に記述する事が出来るが、その際に特殊アプリケーションである Mathematica を利用した。最終的に、核生成速度の伸長比に対する依存性 I は次式で与えられる。

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{32\sigma^2 \sigma_e}{kT \Delta F(\alpha)^2}\right)$$

ここで I_0 は比例定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。折り畳み鎖結晶に対して求められた表面自由エネルギーなど、既知の熱力学的パラメータを用いて計算を行ったところ、実測とは大きく異なった核生成速度の伸長比に対する依存性が得られた。

考察

理論計算が実測の挙動を再現できなかった理由は、折り畳み鎖結晶の表面自由エネルギーを用いたためだと考えることができる。伸長結晶化の場合、折り畳みを持たないバンドル核が形成されと考えられるが、こ

のバンドル核は折り畳み鎖結晶とは異なる表面自由エネルギーを持つはずである。そこで、実測の値から逆にバンドル核に対する表面自由エネルギーの積 $\sigma^2\sigma_e$ を求めた。得られた積の値は、折り畳み核に比べて1/800であった。この事は、核生成のための自由エネルギー障壁として働く ΔG も1/800に減少することを意味する。この減少幅は、伸長により $\Delta F(\alpha)$ の変化がもたらす効果よりもはるかに大きい。このことから、伸長結晶化の起こる主要因はバンドル核の形成が可能になることだと明らかになった。

発表論文（投稿準備中）

参考論文

[2] M. Tosaka, et al., *Polymer*, **53**, 864 (2012).