

令和元年6月24日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19124

研究課題名(和文)高分子単結晶の真の結晶構造の解明への挑戦

研究課題名(英文)Challenge of elucidation of real crystal structure of polymer single crystal

研究代表者

小椎尾 謙(Kojio, Ken)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20346935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、溶液中および乾燥後の高密度ポリエチレン単結晶の結晶構造を広角X線回折(WAXD)測定に基づき評価し、その相違を明らかにすることを目的とする。

等温結晶化法で調製した溶液中のポリエチレン単結晶およびそれを乾燥して得られたポリエチレン単結晶マットのWAXD測定を行った。得られたプロファイルと比較すると、乾燥に伴い、一部の結晶面の面間隔が広角側にシフトした。これより、乾燥過程でポリエチレン単結晶の結晶格子間隔は小さくなることが明らかとなった。これは、単結晶が溶液中で形成していた中空ピラミッドが平面状へ変形することと相関があると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の身の回りで使用されている高分子材料は、軽量で、しなやかな性質を有しているため、様々な用途で用いられており、近年では軽量であることを活かして、自動車や航空機のボディーやガラスなどの代替材料としても広く使用されている。このような高分子材料の基礎的な知見となる結晶構造を、従来の条件とは全く異なる環境下で測定し、より詳細でかつ厳密に評価することは、高性能な高分子材料の調製に大変役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, crystal structures of polyethylene single crystals (PESC) in a solution and dried PESC mats was evaluated by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurement.

Crystalline peaks observed in WAXD profiles for PESC in a solution shifted to high q region after evaporation of solvent. These results indicate that the crystal lattice was shrunk with evaporation of solvent.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：高分子 ポリエチレン 単結晶 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

プラスチック、ゴム、繊維などとして我々の身の回りで使用されている高分子材料は、軽量で、しなやかな性質を有しているため、様々な用途で用いられており、近年では軽量であることをいかして、自動車や航空機のボディーやガラスなどの代替材料としても広く使用されている。高分子材料は結晶性高分子と非晶性高分子に分類され、結晶性高分子は、硬さや柔さなどの指標である弾性率や気体透過性などの観点から、非晶性高分子では得られない様々な性質を有している。

結晶性高分子の代表は、化学構造が最も簡単なポリエチレンである。Figure 1 に示すように、ポリエチレンは 0.005 ~0.01 wt% 程度の超希薄溶液から等温結晶化すると美しい板状ひし形の単結晶を形成することが明らかにされている。この単結晶において、ひも状の分子形態の高分子鎖はそろった長さで折り畳まれて、板状晶を形成している。結晶性高分子の様々な物性を考える上で、この単結晶の結晶構造を詳細に理解し、物性との相関を考えることは極めて有用である。これまでの研究では、装置的な制約などから、調製された単結晶が浮遊している溶液から溶媒を除去して得られた乾燥試料が結晶構造解析に用いられてきた。しかしながら、ポリエチレン単結晶の場合、溶液中では中空ピラミッド構造を有しているが、乾燥後は平面状に変形するため、この過程において、結晶構造自体も変化し、真の情報が得られていない可能性がある。

近年、放射光 X 線の技術の発展は著しく、(1)高分解能な測定、(2)時分割測定、(3)マイクロビームを利用した数ミクロン領域の局所領域における結晶構造解析などが可能になっている。これらの測定法を用いれば、高分子単結晶の溶液中での結晶構造解析が可能になると考えられ、単結晶の真の結晶構造解析が実現すると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、放射光 X 線回折・散乱法を用いて、溶液中に存在する高分子単結晶について、直接結晶構造解析を行うことに挑戦する。得られた結果と、これまで明らかにされている乾燥後の試料を比較することで、真の高分子単結晶の結晶構造を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

ポリエチレンを *p*-キシレンに溶解した後、所定の結晶化温度まで温度ジャンプして保持することポリエチレン単結晶を調製した。ポリエチレン単結晶の生成は、原子間力顕微鏡(AFM)により確認した。得られたポリエチレン単結晶溶液の溶媒を一部除去して濃縮することで、広角 X 線回折用試料とした。参照用試料として、ろ過により乾燥したポリエチレン単結晶マットも調製した。得られた試料をキャピラリーチューブに充填し、大型放射光施設 SPring-8 において、広角 X 線回折測定を行った。

4. 研究成果

Figure 1 は、調製したポリエチレン単結晶の *p*-キシレン溶液をシリコンウエハー上に滴下・

乾燥した後の(a)AFM 像および(b)青線部分のラインプロファイルである。像より明らかなように、大きさ 20 ~ 40 μm 、板状ひし形の単結晶が生成していることが明らかとなった。また、板状晶の厚みはプロファイルより明らかなように 10 nm 程度であったことから、適切に単結晶が調製されたことが確認された。

溶媒を一部除去して濃縮したポリエチレン単結晶溶液およびポリエチレン単結晶マットについて、散乱ベクトル $q = 5 \sim 50 \text{ nm}^{-1}$ の領域で、WAXD 測定を行った結果、(110)、(200)をはじめとする直方晶系のポリエチレンが示す多数の結晶回折ピークが観測された。回折ピーク位置を比較すると、乾燥に伴い、一部の結晶面のピーク位置は広角側にシフトした。これら以外に、乾燥しても、ピーク位置変化をほとんど示さない回折ピークも観測された。これより、乾燥過程でポリエチレン単結晶の結晶格子間隔の一部は減少することが明らかとなった。これは、単結晶が溶液中で形成していた中空ピラミッドが平面状へ変形する際に生じると考えられる応力（あるいはひずみ）と相関があると考えられる。

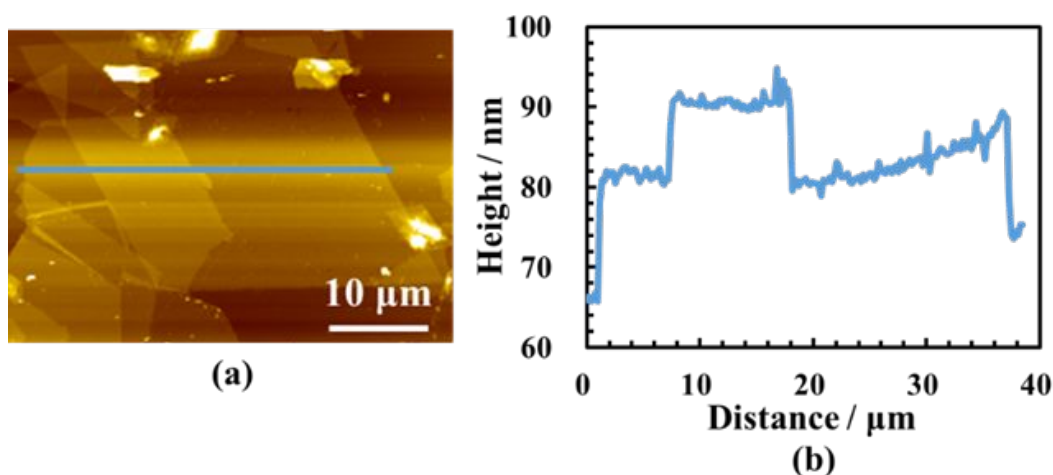


Figure 1. 等温結晶化法により調製した PE 単結晶の(a)AFM 形態像および(b)高さプロファイル

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Kojio Ken, Kiyoshima Yudai, Kajiwara Tomoko, Higaki Yuji, Sue Hung-Jue, Takahara Atsushi, Effect of Blend Composition on Scratch Behavior of Polystyrene/Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyleneoxide) Blends, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 査読有, Vol. 220, 2019, pp. 1800371, DOI: 10.1002/macp.201800371
2. Nozaki Shuhei, Masuda Shiori, Cheng Chao-Hung, Nagano Chigusa, Yokomachi Kazutoshi, Kamitani Kazutaka, Aoyama Kohki, Masunaga Hiroyasu, Kojio Ken, Takahara Atsushi, Direct Evaluation of Local Dynamic Viscoelastic Properties of Isotactic Polypropylene Films Based on a Dynamic μ -Beam X-ray Diffraction Method, *ACS Macro Letters*, 査読有, Vol. 8, 2019, pp. 218-222, DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00994

〔学会発表〕(計 1件)

1. 大川 尚輝、増田 汐里、神谷 和孝、鄭 朝鴻、小椎尾 謙、高原 淳、放射光X線散乱に基づくポリエチレン単結晶の溶液中および固体状態での分子鎖凝集構造解析、高分子学会年次大会、2019年

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：