

放射光 X 線、中性子線を利用した高分子結晶構造解析の最先端技術

豊田工業大学 極限材料専攻 田代孝二

はじめに

高分子の極限力学物性、すなわち結晶領域の力学物性を構造の立場から論じる上で、結晶格子中での原子座標の精確な情報が不可欠になる[1]。一般の合成高分子においては結晶領域のサイズが小さく、かつラメラ表面の影響や欠陥などのために結晶そのものに乱れが比較的多く存在し、従って、構造解析手段としては最も強力な X 線回折法においても、観測で得られる回折点の数は低分子単結晶に比べて圧倒的に少なく、せいぜい数十個もあればよいほうである[2]。勿論、高分子の種類によっては結晶領域が発達していて、一桁以上多い回折点を与えるケースもあるわけで、このような場合には相当深い解析の見込みがある。とは言うものの、力学物性異方性の議論に絶対的に必要な水素原子位置に関しては、いずれの場合にも、これまで旨く行かなかったのが実情である。我々は、これまでに、如何に高分子結晶の構造情報を精密化させるかに苦心してきたが、方法として次のようなものを探ってきた[3]。

(1) 回折点の数を上げるには、数多くの逆格子点が Ewald 球を横切るようにすればよいわけで、従って、入射 X 線の波長を出来るだけ短くする[2]。波長が 0.0037\AA (100kV) の電子線回折を利用すればもっと沢山の数の反射が得られるはずであるが、結晶内での多重散乱効果のために各回折点が本来示すべき相対強度に大きな狂いが生じることが多く、解析は困難である[4]。高エネルギー放射光を利用すれば、例えば 0.328\AA の短波長 X 線が得られるので、これは役立つ[5]。

(2) 水素原子位置を直接抽出する方法としては中性子回折データが優れている。この場合、干渉性散乱断面積の大きい重水素を置換した高分子材料を用いることがベストである。しかし、必ずしも全ての高分子にこれを要求することは困難である。軽水素原子を持った通常の高分子でもうまくいけば、水素原子をマイナスのピークとして見出すことも可能である[6]。

Advanced Techniques for Accurate Crystal Structure Analyses of Polymers by Using Synchrotron X-ray and Neutron Radiations. Kohji Tashiro (Department of Future Industry-oriented Basic Science and Materials, Toyota Technological Institute, Nagoya 468-8511, Japan; ktashiro@toyota-ti.ac.jp)

(3) 計算機シミュレーションによるエネルギー的に妥当な結晶構造の予測と構造解析への利用も大事である。低分子化合物では Polymorph Predictor なるソフト (Accelrys, USA) が結晶構造を高い確率で予測してくれるが、この技術の高分子への適用はあまり発展していない[7]。

(4) 末端基を除いて主役の高分子材料と同じ構造を有するオリゴマーを利用して、その単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行う。こうして得られた構造においては、中心付近の分子鎖形態や充填の様子は高分子に非常に近い[8]。

(5) 最も優れているのは、解析を目指す高分子が単結晶状に結晶化することであるが、場合によっては数ミクロン太さ、数十ミクロン長さのウイスカーが得られる[4]。またモノマー単結晶のガンマ線固相重合反応によって巨大単結晶が得られる場合もあり、高精度の構造解析が可能である[8]。

我々は、これらの様々の工夫により汎用性高分子を始めとして、結晶構造の精密化に取り組んできている。ここでは、その一端を紹介する。

斜方晶型ポリエチレン

既に短波長X線による解析結果については報告したが[2]、その後、重水素化物(DHDPE)を用いた広角中性子回折図形(WAND)の測定ならびに解析を行った[6]。実験は日本原子力研究機構(JAEA)3号炉の中性子線(1.51Å)を用いて行い、イメージングプレートをセットした円筒カメラによって2次元イメージを測定した(BIX-3システム)。図1が初めて得られた一軸延伸DHDPE試料からのWAND図形である。軽水素の場合も比較して示してある。強度を評価し、構造因子 F_o および炭素原子位置から計算した構造因子 F_c との差($F_o - F_c$)を求めた。

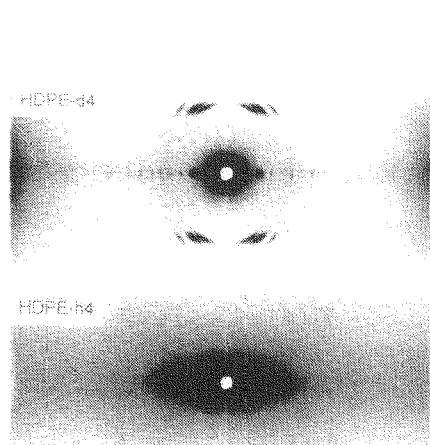


Figure 1. WAND patterns taken for uniaxially-oriented Polyethylene samples.

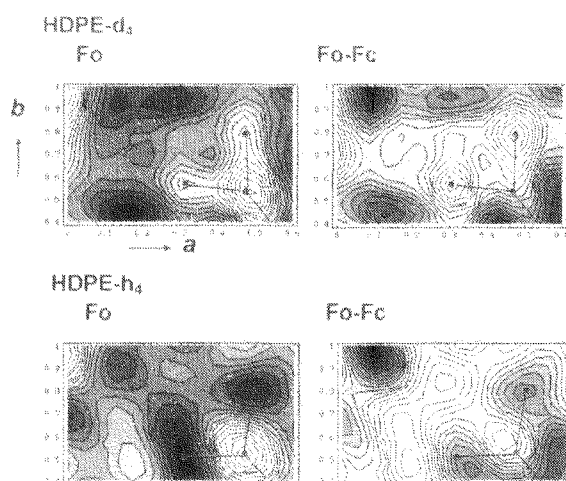


Figure 2. Nuclear density distribution maps estimated by WAND analysis.

図2がその結果である。重水素化試料の場合、D原子位置が正のピーク値として現れ、軽水素試料の場合H原子位置が負の高さとして抽出される。C-CやC-D結合長、CCC結合角なども構造化学的に見て妥当な値である。X線構造解析では、短波長X線源を用いて収集した数多くの回折点を使うとX線散乱強度の弱いH原子位置は見えるが、精密化は出来なかった。それに比べるとWAND解析の威力が分かる。

ポリオキシメチレン

トリオキサンあるいはテトラオキサン単結晶のガンマ線重合によって得られるポリオキシメチレン(POM-h2, $-[CH_2O]_n-$)は非晶を含まない、完全配向試料であるが、残念ながら単結晶ではない。そのため、試料を分子鎖軸方向に全回転させて2次元繊維図形を得た。重水素化トリオキサンからは全重水素 POM-d2 ($-[CD_2O]_n-$)が得られ、WAND測定に供した。図3にPOM-d2およびPOM-h2試料のWAND図形を示す[5]。このデータから、図4に示すように水素原子位置を高い精度でもって決定することが出来た。POMの解析の場合、繊維周期が17.39 Åの(9/5)らせんモデルが用いられるが、厳密には、繊維周期はもっと長く(55.71Å)、かつ(9/5)モデルでは説明のつかない001反射が数多く見られ、(29/16)らせん構造の方が妥当である。

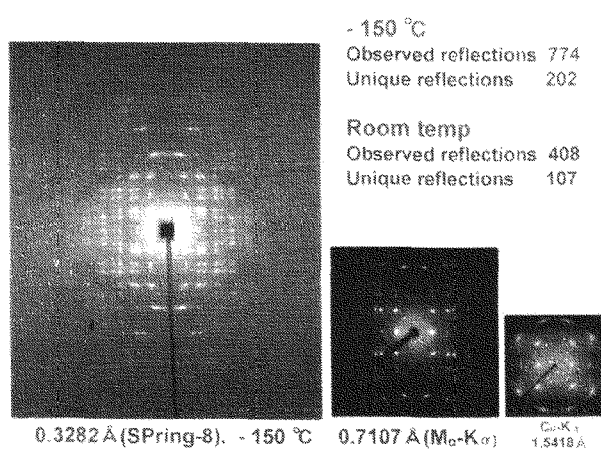


Figure 3. X-ray diffraction diagrams of polyoxymethylene

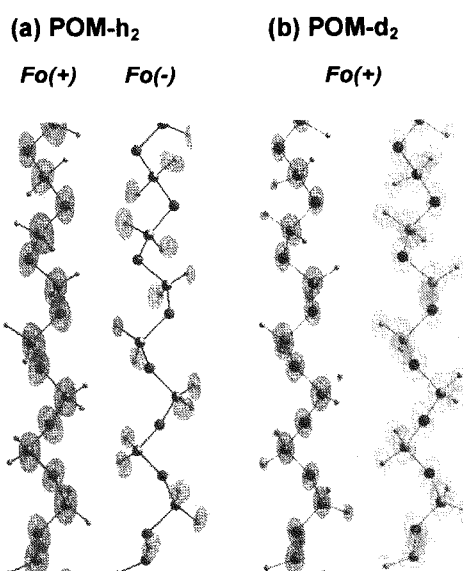


Figure 4. Nuclear density distribution of polyoxymethylene evaluated by WAND analysis.

ポリ-p-フェニレンベンゾビスオキサゾール (PBO)

図5は PBO 繊維の X 線回折図形であるが、赤道線のスポット状の回折点のほかは、ほとんどが層線に沿って連続的なストリークを引いている。分子鎖そのものは剛直であり、隣接した環同士はほとんど共平面的に結合されている。層線に沿ったストリークは隣接分子鎖の間の相対的な高さに乱れの存在することを示している。しかし、このままでは、どの程度、高さに乱れが存在しているのかは不明であった。我々は、計算機シミュレーションにより、エネルギー的に安定で、かつ隣接分子鎖間の相対的な高さに規則性を有する局所構造を探した。この局所構造をベースにし、分子鎖の相対的な高さに乱れを含む結晶構造をトライアルに求めていった[9]。結果は図6の如くで、隣接高さは一定値でずれているが、上下のどちらの方向にずれるかは50%の確率で与えられる。このような乱れ方を *registrated disorder* と名づけている。各層線のプロファイルの一致は非常に良い。また、PBO のモデル化合物を合成し、その単結晶構造解析を行ったところ、図6の構造とほとんど一致するものであった。PBO は、分子鎖軸方向の極限ヤング率として約 470GPa を有するが、この圧倒的な硬さは、ほぼ対称的な分子鎖がまっすぐに伸び切って充填されているところからくる。ただし、分子鎖に垂直な方向にはほとんどが弱い van der Waals 力で結ばれているに過ぎないため、フィブリル化しやすい。この点の改良が今後の課題ではある。

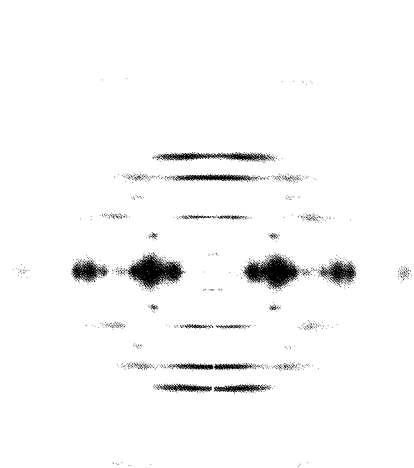


Figure 5. X-ray diffraction pattern taken for PBO fiber.

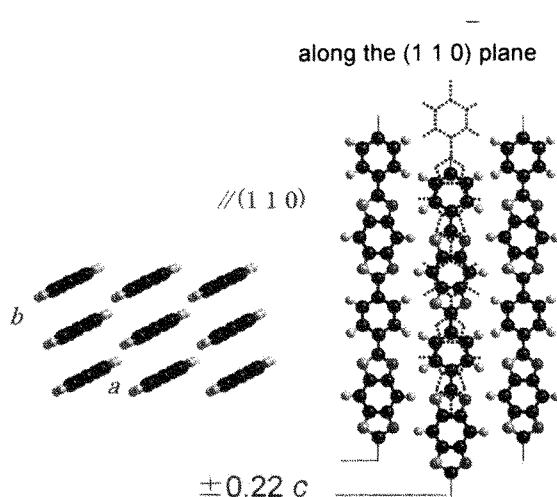


Figure 6. Crystal structure of PBO with packing disorder in relative height of neighboring chains.

X-N 法に基づくポリジアセチレン単結晶の結合電子密度分布評価

ポリジアセチレンはジアセチレンモノマー単結晶にガンマ線を照射することによって得られる、大きさが数センチにも上る高分子巨大単結晶の典型例である。従って X 線結晶構造解析も非常に精度が高い[10]。この試料を用いて WAND 測定をも試みた。X 線は電子雲によって散乱される。中性子は原子核によって散乱される。従って、もしも原子核の周りに、結合していないときの、つまり孤立原子が持つべき電子雲を仮定して、それを電子密度分布から差し引くと、隣接原子間の結合に関わる電子の分布が見えるはずである。実際には中性子解析によって得られた原子核位置を用いて X 線散乱構造因子 F^N を計算して、X 線による構造因子 F^X から差し引き、そのフーリエ変換を実行すると、結合電子密度分布が得られるはずである (X-N 法)。こうして得られた結果が図 7 である[11]。三重結合、一重結合、二重結合の中心付近に明瞭に電子分布が見られる。しかも、一重結合と二重結合とで高さにあまり差はなく、電子共役がかなり発達していることを示している。この情報を用いることにより、光物性などの予測が可能となる。この結合電子密度マップの妥当性は、よく似た構造を有する低分子モデル化合物について同様に行った結果からも支持される。図 8 は両端にベンゼン環を有する電子共役型化合物であるが、三重結合周りの分布といい、図 7 と非常に良く似ている。

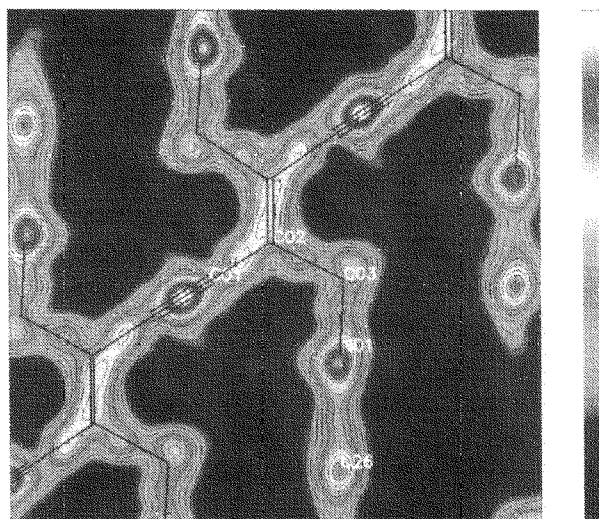


Figure 7. Bonded electron density distribution evaluated by the X-N method for polydiacetylene compound.

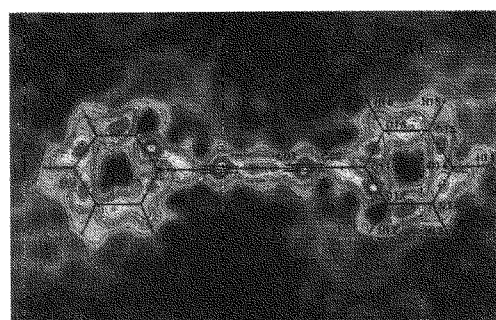


Figure 8. Bonded electron density distribution evaluated by the X-N method for model compound of polydiacetylene.

結びに代えて

このように、X線法と中性子法とをうまく組み合わせると、水素原子位置の抽出や結合電子密度分布の解析など、高分子の物性議論に必要な構造情報が精度よく得られることが分かる。ポリイミドについても同じである。電子共役の発達したポリイミドの分子鎖コンフォーメーションや充填構造はもとより、結合電子密度分布を精確に解明できれば、新しいポリイミドの分子設計のために必要な基本情報となり得る。

ただ、ここで言い訳をするのではないが、一般の高分子で果たして上記のような精密解析がどこまで可能であるのか、本質的に結晶領域サイズの小さな、従ってX線、中性子線回折データの乏しい材料では極めて厳しいことは間違いない。むしろ、オリゴマーや類似構造の低分子化合物を徹底的に調べることのほうが近道かもしれない。

参考文献

- [1] 田代孝二、高分子論文集、49, 711 (1992).
- [2] K. Tashiro, H. Asanaga, K. Ishino, R. Tazaki, and M. Kobayashi, *J. Polym. Sci. : Part B: Polym. Phys.*, 35, 1667 (1997).
- [3] 塙坂 真、日本中性子科学会誌, 19, 26 (2009).
- [4] Kohji Tashiro, Toshiya Kamae, Hitoshi Asanaga, Tetsuo Oikawa, *Macromolecules*, 37, 826 (2004).
- [5] K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, T. Ozeki, T. Kitano, T. Nishu, K. Kurihara, T. Tamada, R. Kuroki, S. Fujiwara, I. Tanaka, and N. Niimura, *Polym. J.*, 39, 1253 (2007).
- [6] K. Tashiro, I. Tanaka, Y. Ohhara, N. Niimura, S. Fujiwara, and T. Kamae, *Macromolecules*, 37, 4109 (2004).
- [7] P. Nimmanpipug, K. Tashiro, and O. Rangsiman, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8343 (2003).
- [8] M. Hanesaka, K. Tashiro, *Macromolecules*, 35, 10210 (2002).
- [9] K. Tashiro, H. Hama, J. Yoshino, Y. Abe, T. Kitagawa, and K. Yabuki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics*, 39, 1296 (2001).
- [10] K. Tashiro, H. Nishimura, and M. Kobayashi, *Macromolecules*, 29, 8188 (1996).
- [11] 田代孝二, 塙坂真, 吉澤功德, 北野利明, 二宗隆, 勝部勝義, 森川桂介, 古宮行淳, 大原高志, 栗原和男, 黒木良太, 玉田太郎, 藤原悟, 田中伊知朗, 新村信雄, 第8回日本中性子科学会年会, vol. 8, p. 41 (2008年12月, 名古屋).