JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	結晶性の低い高分子の構造解析
Author(s)	佐々木伸太郎
Citation	高分子，54(9)：666-669
Issue Date	2005
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/3354
Rights	社団法人 高分子学会，佐々木 伸太郎，高分子，54(9)，2005，666-669.
Description	

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

結晶性の低い高分子の構造解析

高分子は一般に乱れている。乱れは不完全な秩序であって無秩序ではない。分子レベルから高次構造に至るまで，高分子の機構は驚くほど多様である。近年の傾向である系の複雑化は機能とともに乱れも増大させる。構造ひいては物性を制御するにはどんな仕かけが必要なのか。構造を正しく理解し，新たな発展につなげたい。

佐々木伸太郎

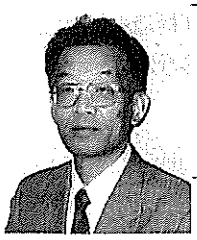
1. はじめに

“精密な結晶構造解析を行った”と言うと人は一応感心して話を聞いてくれる。しかし，すぐに，“だからどうなんだ”という表情に変わる。DNA二重らせん構造の話を初めて聞いたなら，そんな反応はしないだろう。精密さよりも新しい概念が重要である。X線回折法(XRD)は人の目が見逃す小さな乱れも検知できる能力の高い構造解析手段である。だから，結晶学者は確かな議論のできない怪しげなものは避けたいし評価したくないのである。しかし，これは集団をotaku化させ，遊離させるおそれがある。

高機能を狙ってさまざまな高分子が合成され，合成に関する論文の多くでXRDの報告がある。化学構造の複雑さもあって結晶性が低く面間隔値の議論を越えないものが多い。掲載されたデータから構造を想像する読者は少なくないだろう。この構造に対する関心に構造研究者は十分に応えているとは言いがたい。ここはひとつ，人の目の感覚に立ち戻り大まかな構造について考えてもよいのではないか。

精度と概念は相反するものではない。確かなデータを得るための努力は不可欠である。ポリエチレン(PE)[1]やポリプロピレン(PP)[2)~4)]，そのほかの重要な高分子の構造について議論は尽きないだろう。

結晶領域の割合いがわずかであれば，その構造を明らかにすることにさほどの意味はない。しかし，持続長の長い高分子など，トポロジー型乱れの少ない系では，乱れた領域においても局所的な分子鎖の位置関係は結晶領域のものに近いと考えられる。分子間距離の乱れが10%を超えると回折曲線は散漫になるが人の目の感覚は十分に秩序を認識するだろうから，これはそれほど無茶な考えではない。結晶構造の知見は結晶性が低くても分子間相互作用についての情報を与えてくれる可能性がある。



SASAKI, Shintaro　北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科（923-1292 能美市旭台1-1）・教授，理学博士．1973年大阪大学大学院理学研究科博士課程修了．専門は高分子の構造，X線回折．

Structure Evaluation of Low Crystalline Polymers

2. フラストレーション？—相互作用の仲間割れ

この10年ほどの間に認知されたものに“frustrated structure”（FR構造）がある[5)~8)]。フラストレーションとは乱れの物理学で用いられる言葉で，“挫折”の意であろう。結晶構造については，従来，“equivalence”と“minimum energy”の原理が信じられてきた[9)]。ふつうの構造では，任意のモノマー単位の原子位置を確定させれば他の原子の位置は対称操作によって自動的に定まる。すなわち，どの単位の環境も平等である。孤立鎖の理想形態とパッキングの対称が一致しないために分子鎖がゆがむことは珍しくない。これは同価原理から逸脱するものではなく，分子内および分子間の力場のつじつま合わせのために多少の変形が起こり，複数のモノマー単位がひとつの非対称単位を構成する。

FR構造には構成単位の平等性がなく，単位格子中の異なる分子鎖を関連づける対称要素が存在しない。ポリ(2-ビニルピリジン)[5)]の分子鎖はPPと同様の3回らせん構造［s(3/1)またはs(3/2)］をとり，三方晶系の単位格子に3本の分子鎖が通る（図1）。ここで，A鎖とB鎖は都合よく噛み合っているが，C鎖は同じ相互作用に加われない。分子は全体を見渡して調和を図ることができないらしい。これはまるで人間関係である。3人の中で仲間はずれにされた人はさぞ心理的不満を感じることだろう。人と違うと

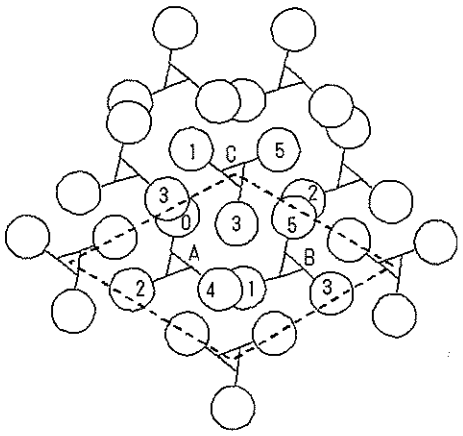


図1　ポリ(2-ビニルピリジン)(イソタクチック)の ab 面投影構造の模式図
小三角形は主鎖骨格，○は置換基，数字は置換基の高さを $c/6$ の倍数で表したもの[5]。

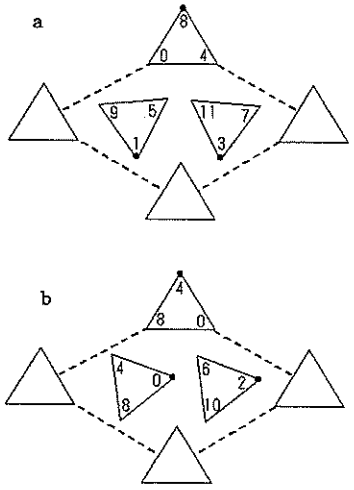


図2　FR 構造の基本モデル
a: NSS 型，b: NEE 型．数字は置換基の高さを $c/12$ の倍数で表したもの[6]。

ころは，C鎖は自由を謳歌しているらしいことと，たとえばB鎖が少し動いてC鎖と手を組めば今度はA鎖が仲間はずれになる。分子鎖の運動性がどうなるかは面白い課題である。

置換基は傾いて出ているため，分子鎖には上向き・下向きの別がある。ラメラ表面での鎖の折りたたみを考えると両鎖は同数存在することになるが，PP の場合と同様，らせんが巻き戻ると置換基の上下の向きも逆になる[9),10)]。この変身はC鎖の位置で起こりやすく，構造に複雑な乱れをもたらすと思われる。このように，分子鎖のパッキングは結晶性ひいては物性に影響を及ぼす。

その後，FR 構造はいくつかの高分子について提唱されたが，複雑な乱れを内包しているためか XRD データがうまく説明できているわけではない。図2に示すように，3回らせんのどれかの角（小黒点の目印）が東西南北のどの方角に近いかによって，FR 構造には NSS 型と NEE 型の2つの基本型がある[6]。ポリ(*t*-ブチルエチレンスルフィド)[6] やポリ(L-ヒドロキシプロリン)[7] は NEE 型，図1やポリ乳酸 β 型[8] は NSS 型とされている。

FR 構造は希薄溶液から生成する三角形の単結晶について電子線回折によっても調べられている。一方，急な過程で上・下向き鎖の位置不整が強制された際にもできるふしがある。元をたどるとラメラ表面での鎖の折りたたみの性質が関係しているのではないか。今のところ，FR 構造は3本の分子鎖を含む三方晶系に限られているようだが，自然が人の常識に従うとは思えず，新種の構造が出現しないとも限らない。相互作用の仲間割れが自然に行き着くところは液晶性の乱れ，さらには非晶であろう。この本態性ともいうべき乱れについての展開を期待したい。

3. パッキングがもたらすもの

分子鎖に上向き・下向きの別がある結晶多形において，分子形態もパッキング様式もほとんど同じなのに熱処理などによって型の転移が起こりにくいものがある。イソタクチック PP の各結晶変態およびメソフェーズ(通称スメクチック）型，ポリ乳酸の α 型[s(10/7)][11),12)] と β 型[s(3/2)][8),11)]，ナイロンの多形とその Brill 転移[13)]，α ヘリックス形態[s(18/5)]のポリアミノ酸エステル[14)]などである。作成条件によって結晶緩和温度の異なる試料ができたりした。おそらく上向き鎖・下向き鎖の配列の仕方が違っていたのであろう。分子鎖の位置の交換は熱処理によっても起こりにくく，仮に交換が起こってキンクの波動がラメラ表面に昇っていったとき，そこでからみ合いが解消される保証はないから，この変化が最後まで持続するとは考えられない。PP では位置規則性(regioregularity)および立体規則性(tacticity)にからんで，らせんの右巻き・左巻きの問題が加わり事情がいっそう複雑になる。

一般に，結晶性線状高分子の乱れた構造は，セグメント運動の凍結（ガラス状態），鎖のからみ合い，強い相互作用，などのために分子鎖の移動が制限され，非平衡状態にとどまったものである。これに加えて，上述の多様鎖の配列にかかわる非結晶性がある。これは折りたたみやからみ合いによって半強制された置き換え型乱れと解釈できる。安定な結晶構造をつくるために，右巻き上向き鎖が位置している場所に周囲からの要請で左巻き上向き鎖が必要であっても，分子鎖の位置の交換がなければ実現しない。したがって乱れた相はかなり安定のままとどまる。このことはすでに Natta[9)] により認識されていたが，その構造制御は難題である。相互作用の仲間割れによる自発的な乱れも同時に起こりうる。分子形態—パッキング構造—物性を結びつけるどのような指針が必要なのであろうか。

4. 結晶性とは

結晶化度は配向度とともに物性にかかわる重要なパラ

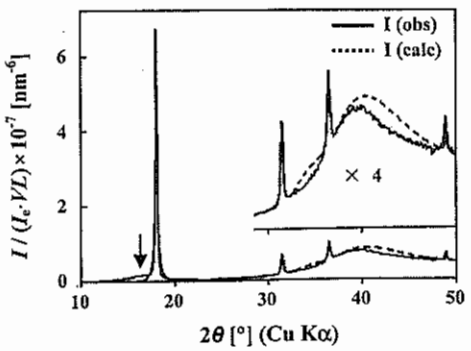


図3　ポリテトラフルオロエチレンのLorentz補正XRDプロフィル
100℃における実測曲線とカラムナー構造モデルによるシミュレーションの比較[15].

メーターであるが，XRD（Ruland法）による評価は無配向試料を必要とし処理も面倒である。そのためか，面配向が疑われる膜について一度の測定で得た回折曲線をLorentz補正（逆空間での積分処理）もせずに評価に供している場合さえある。単なる指標と割り切るにしても好ましい処理ではない。無配向試料は強度の積分処理のための要請であった。回折データのデジタル化が進んだため，配向試料の方位を変えて測定したデータに基づき逆空間での強度分布を決め，数値積分により結晶化度の評価が可能である。

結晶領域の分率としての結晶化度は結晶・非晶の2相モデルに基づく概念である。試料全体が相応の乱れをもつ1種類の相，たとえば，液晶性の試料について，回折曲線から形式的に求めた結晶化度にどんな意味があるのだろう。結晶(k)，液晶(n)，等方相(i)の間のエントロピーの関係，$\Delta S_{ni}/\Delta S_{ki}$にでも近いのだろうか。

分子鎖の2次元的なパッキング以外に顕著な秩序のない系は多い。回折曲線はある振幅以上の分子軸方向の乱れや軸回りの回転には鈍感であり，秩序度の評価は難しい。この2D秩序系は赤道線にはスポットを与えても，それ以外の層線に散漫なすじ状散乱を与える。無配向性の試料であっても回折曲線がこれらの方位積分で定量的に再現されるなら，ほぼ1種類の乱れた相構造ということになる。

ポリテトラフルオロエチレンの100℃における高温型のXRDデータは，2D秩序系のシミュレーションでほぼ再現できる（図3）[15]。説明できない$2\theta \sim 17°$のわずかな散乱（↓）は非晶相というより欠陥を反映しているものと思われる。散漫散乱の強度分布は分子形態に依存するので，このシミュレーションはカラムナー構造などにおける分子形態の解析にも使える可能性がある。

5. Rietveld法は有効か

この方法は結晶構造モデルについて計算した回折曲線を実測曲線と比較する[16)~20)]。高分子は一般に回折データの質が良くないので，標準的な結合長・結合角を使って分子

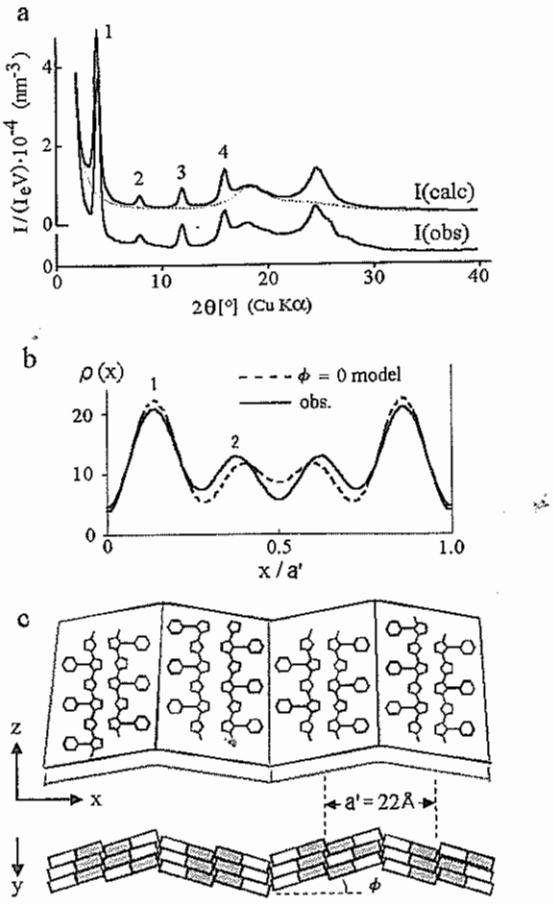
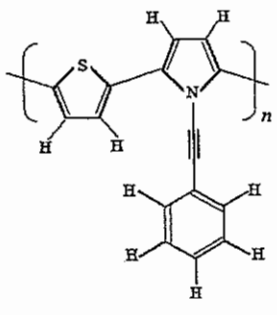


図4　Copoly-1の構造解析
a: XRDプロフィル，b: x軸方向の電子密度分布，c: 構造モデル[21].

モデルを構築しパラメーターの数を減らした上で，両曲線が一致するように最適化を実行する。回折線の数が3~4本程度では最適化は無理だが，だいたいの構造は推定できるだろう。視覚に訴えた2つの曲線の比較は案外厳しい。嘘の構造はほとんどの場合，実測にはない余計なピークを与える。また，密度やエネルギー計算に基づいて検討すれば，妥当な構造は限定される。回折曲線のシミュレーションにより想定した構造の正否が直ちに判別できるので，間違ったモデルが提案されることは少なくなるはずである。

合成研究者との連携による解析例を紹介したい[21]。導電性を目的としてデザインされた，チオフェンとN置換ピロールの交互共重合体(copoly-1)は，標準的な結合長・結合角を用いてall *trans*の平面骨格分子を構築すると主鎖の片側に置換基（フェニルエチニル基）が位置する。



copoly-

回折曲線（図 4a）には分子の幅の 2 倍に相当する繰返し周期（a'=22 Å）に基づく 4 次までの回折（1~4）が現れ，背中合わせ型の二重層構造が示唆されるが，これ以外の秩序は認められない。分子の厚みは約 3.8 Å で，単純な積み重ねモデル（図 4c でセッティング角 ϕ=0° としたもの）では計算と実測の一致が良くならなかった。x 軸方向の電子密度分布（図 4b）を 4 次までのデータを使って求めると，主鎖骨格による極大（1）と置換基による極大（2）の間の距離が実際の構造では短く，かつ，電子密度差が小さい。このことから，約 10%の反転乱れと ϕ~20° の構造モデルが示唆され，図 4a 破線の非晶性散乱を仮定した上で実測曲線が再現された。

最近，X 線繊維図形のシミュレーションが簡単に行えるようになった。これを実測された画像と人の目で感覚的に比較することはたいへん難しい[18]。画像データを使った 2D Rietveld 法は可能だろうか。情報を個別に抽出することと本質的に差がなければ意味がない。アルゴリズムの工夫が必要である。パラメーターの有意性，および，一致の程度を定量的に判定するにはどうしたらよいか。

6. おわりに

芳香族高分子鎖の平面性は水素原子の立体障害によってさえ乱され，さらなる構造乱れの原因となる[20]。性能および機能は相互作用に，したがって，乱れと密接に関係する。一方で乱れは分子鎖の動的特性に寄与する。乱れの制御はこれからの重要な課題のひとつである。

筆者には結晶構造が未解明のまま 40 年近く経つものがある。恩師田所宏行先生（1920~2004）からの宿題であるが，謎はいまだ解けそうにない。

構造モデルの提案に際して要望したいことがある。原子の van der Waals 半径を付加して PE の結晶構造を見れば明らかだが，メチレン鎖は円筒形に近く，その有効断面積は芳香環と同じくらい太く，パッキングに隙間はほとんどない。分子径（太さ）が変化する系ではモデルを構築するための重要なヒントになる。

計測・解析技術（ソフト開発），AFM の可能性，薄膜・表面・微小部の構造評価，乱れの表現（可視化）など，技術的にも多くの課題がある。異なる分野間の連携により，構造についての認識が深まることを期待する。

文　献

1) K. Tashiro, *et al.*: *Macromolecules,* **37**, 4109 (2004)
2) F. Auriemma, *et al.*: *Macromolecules,* **33**, 8764 (2000)
3) C. De Rosa, *et al.*: *Macromolecules,* **37**, 7724 (2004)
4) R. H. Somani, *et al.*: *Macromolecules,* **38**, 1244 (2005)
5) M. Puterman, F. J. Kolpak, J. Blackwell, J. B. Lando: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **15**, 805 (1977)
6) L. Cartier, N. Spassky, B. Lotz: *Macromolecules,* **31**, 3040 (1998)
7) L. Cartier, B. Lotz: *Macromolecules,* **31**, 3049 (1998)
8) J. Puiggali, *et al.*: *Polymer,* **41**, 8921 (2000)
9) G. Natta, P. Corradini: *J. Polym. Sci.,* **39**, 26 (1959)
10) 田所宏行：“高分子の構造”，化学同人，1976
11) W. Hoogsteen, *et al.*: *Macromolecules,* **23**, 634 (1990)
12) S. Sasaki, T. Asakura: *Macromolecules,* **36**, 8385 (2003)
13) S. M. Aharoni: *n*-Nylons, Wiley, 1997
14) I. Uematsu, Y. Uematsu: in "Advances in Polymer Science," Vol. 59, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 37
15) N. Kobayashi, S. Sasaki: *Polym. Prepr., Jpn.,* **53**, 715 (2004)
16) R. A. Young, Ed.: "The Rietveld Method," Oxford, 1993
17) S. Brückner, *et al.*: *Macromolecules,* **29**, 1535 (1996)
18) D. Acierno, P. Iannelli, *et al.*: *Macromolecules,* **35**, 2288 (2002)
19) H. M. Colquhoun, *et al.*: *Macromolecules,* **36**, 6416 (2003)
20) N. Kobayashi, *et al.*: *Macromolecules,* **37**, 7986 (2004)
21) T. Yamamoto, *et al.*: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, in press