

## 萌芽的研究支援課題の研究報告書

氏名 梶岡 寛  
所属機関 京都大学 大学院理学研究科  
学年 博士課程後期3年  
\*現在, 博士学位取得後, 広島大学大学院総合科学研究科に研究員として勤務

課題番号 2007B1667  
利用ビームライン BL47XU  
課題名 高分子球晶内におけるラメラ晶の非結晶学的分岐に関する直接測定: 力学的変形単位の決定

### 研究概要

#### [目的及び背景]

溶融体からの高分子結晶化, 球晶と呼ばれる球状の多結晶集合体が形成される[1]。球晶を構成する微結晶は高分子鎖が板状に折りたたまれた結晶でラメラ晶と呼ばれるが, このラメラ晶が分岐と結晶方位の再配置を繰り返しながら三次元空間を埋め尽くすことで球晶構造が形成される。球晶はその高次構造により大きく二種類に分けられるが, その一つのバンド球晶と呼ばれる縞状模様を持つ球晶においては, ラメラ晶の方位が動径方向に沿って振れながら発展する。この結晶方位の発展についてはマイクロビーム X 線を用いた結晶方位測定によって実験的に検証されている[2]。もう一方の非バンド球晶と呼ばれる縞模様のような周期的高次構造を持たない球晶に関しては, ラメラ晶分岐の際に振れる向きが分岐の度にランダムであると予想されるが, 実験的検証がなされないままであった。最近我々は, 偏光顕微鏡像を用いて上記のランダム再配置説に対する実験的検証を行い, 肯定的な結果を得た[3]。しかし, この方法は結晶方位を反映する偏光顕微鏡強度の自己相関関数を用いて結晶方位の再配置様式の推定するもので, 球晶内の各点における結晶方位を直接測定しているわけではない。

本実験の主目的は, ランダム再配置説を直接的な手法で検証することであり, このためにはマイクロビーム X 線を用いてラメラ晶の結晶方位の発展を測定する必要がある。

#### [実験・解析方法]

##### 試料

試料として, 非バンド球晶を形成するポリブテン-1 ( $M_w=674,000$ ,  $M_w/M_n=4.7$ : サンアロマー提供) とアイソタクティックポリスチレン ( $M_w=556,000$ ,  $M_w/M_n=1.9$ : Polymer Laboratories Ltd より購入)を用いた。これらの高分子を選んだ理由は, 測定に必要な大きな球晶 ( $\sim 500\mu\text{m}$ ) を容易に作製できるためである。最初に, ペレットもしくは粉末状の試

料をカバーガラスもしくはアルミホイルに挟み、ホットプレート上で押しつぶすことで膜厚 3~10 $\mu\text{m}$ の薄膜を作製する。これらの試料を熔融後、等温結晶化させると球晶が形成される。室温に冷却した後、カバーガラスもしくはアルミホイルを剥がすと、マイクロビームX線回折測定用の球晶の薄膜試料が完成する。

ポリブテン-1 については、結晶化直後にはII型と呼ばれる準安定な結晶型が得られる[4]が、室温で数日放置するとI型(三方晶:  $a=1.77\text{nm}$ ,  $c=0.65\text{nm}$ )と呼ばれる安定な結晶型に転移する[5,6]。測定では、転移後の試料を用いた。

#### 実験

マイクロビーム X 線回折実験は、SPring-8 の BL47XU で利用可能なフレネルゾーンプレートを用いたマイクロビーム実験装置を用いて行った。X 線の波長は 0.155nm でビームサイズ(全半値幅)は 0.7 $\mu\text{m}$ (水平) x 0.6 $\mu\text{m}$ (垂直)である。回折像はイメージインテンシファイア(V7739, 浜松ホトニクス)と CCD(C4742-98-24A, 浜松ホトニクス)を用いて撮影した。本研究ではラメラ晶の成長方向に沿った結晶方位の発展を測定するため、球晶の動径方向に沿って試料を 2 $\mu\text{m}$  ずつ移動させながらマイクロビーム X 線の回折像を撮影した。

光学的(可視光)手法による結晶方位推定法と比較するため、マイクロビーム X 線を走査した領域と同じ領域を偏光顕微鏡(BX-51, オリンパス)を用いて撮影した。

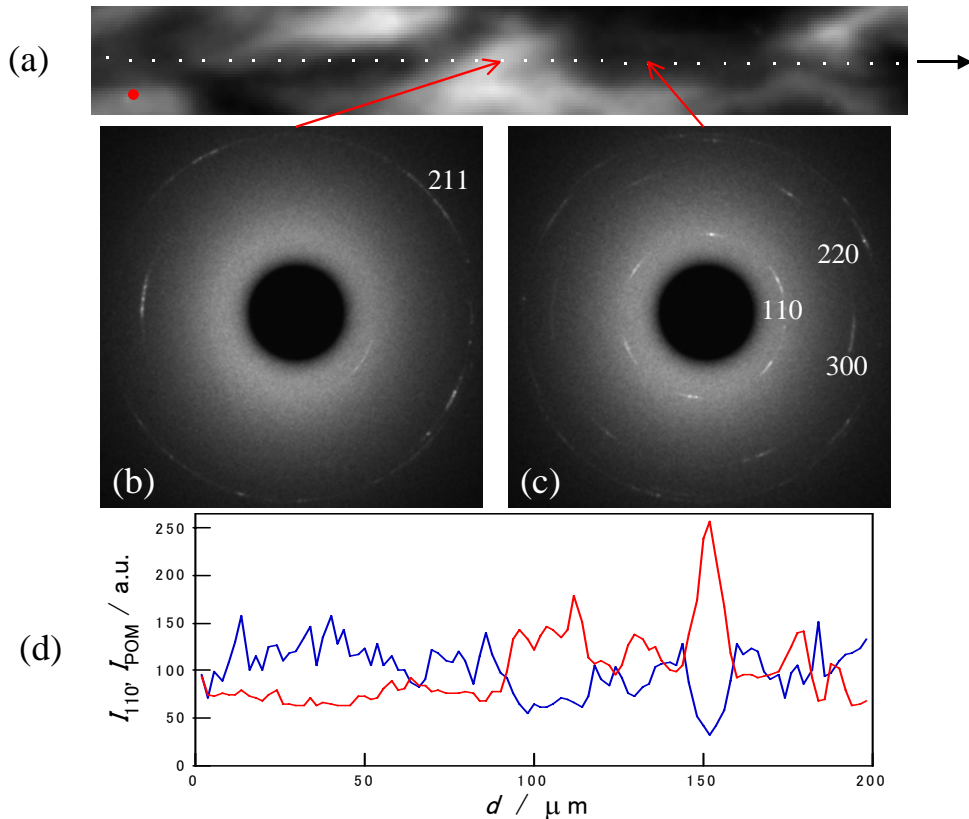
#### 解析

マイクロビーム X 線を走査することで得られた 1000 枚以上の写真に対し、暗電流値の減算、偏光補正等を行った後、円周方向に積分する。これにより得られる回折ピークから $\{hk\}$ 面の反射強度の和を各写真に対して求めた。

### [結果]

#### ポリブテン-1(PB-1)

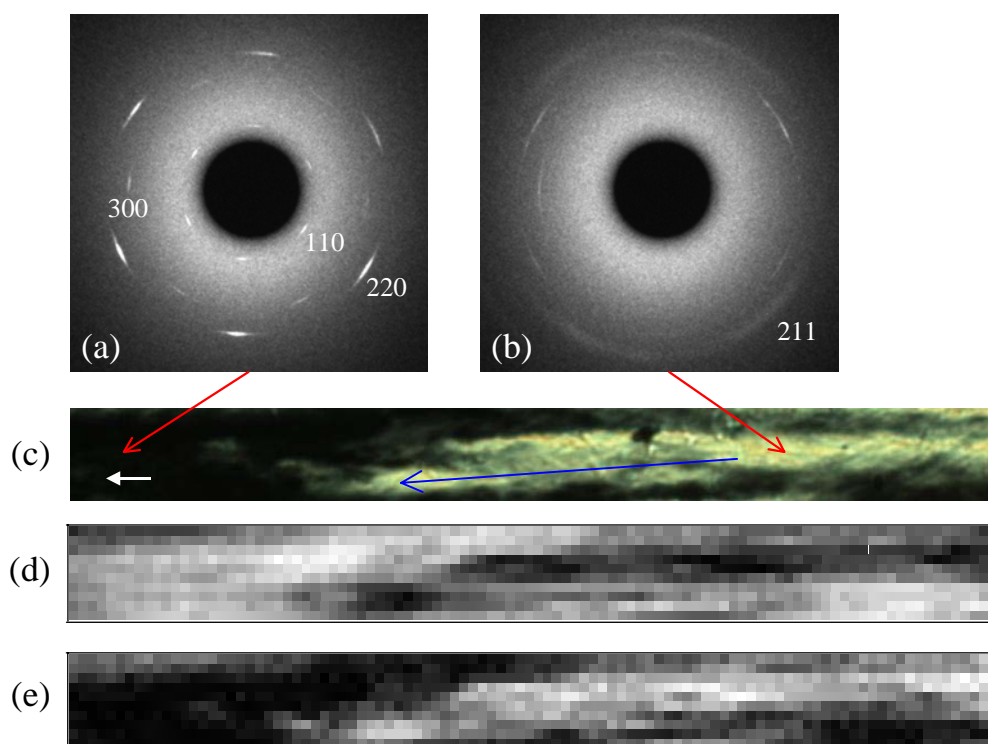
Fig. 1 は膜厚 3 $\mu\text{m}$ , 結晶化温度 101.5 $^{\circ}\text{C}$ のPB-1 球晶の偏光顕微鏡下での強度(明るさ)とマイクロビームX線回折による反射強度の比較である。Fig. 1aは球晶の一部の偏光顕微鏡写真であり、等間隔の白い点はマイクロビームX線を走査した位置を示している。Fig. 1bとFig. 1cはFig. 1a上に赤矢印で示された点における回折像である。これらの図から偏光顕微鏡下で暗い位置では $\{hk0\}$ 面からの反射が強く、逆に偏光顕微鏡下で明るい位置では $\{hk0\}$ 面からの反射は弱くその代わりに1が0ではない反射点が現れることがわかる。結晶のc軸が試料面に対して垂直に近い時は $\{hk0\}$ 反射強度は強くなり、偏光顕微鏡下での強度は暗くなると期待されるが、上記の結果はこの予想と合致する。この関係を他の点においても確かめるために、解析の節で示した方法で $\{110\}$ 面からの反射の強度和 $I_{110}$ を求め、これと偏光顕微鏡下での強度 $I_{\text{POM}}$ を比較する(Fig. 1d)。この結果、期待されるとおり $I_{110}$ と $I_{\text{POM}}$ には負の相関があることが確認できる。



**Figure 1.** (a) POM image of a rectangular portion of PB-1 spherulite, (b) and (c) diffraction patterns at the points in (a) indicated by red arrows, and (d) integrated 110 intensity (blue) and the intensity profile of the POM image in (a) (red) plotted against scanned distance,  $d$ . The black arrow in (a) indicates the radial direction of the spherulite. White dots in (a) represents scanned points with the interval of  $2\mu\text{m}$ . Red dot in (a) represents the size of microbeam X-ray.

#### アイソタクティックポリスチレン(itPS)

Fig. 2 は膜厚  $10\mu\text{m}$ , 結晶化温度  $190^\circ\text{C}$  の itPS 球晶の偏光顕微鏡下での強度とマイクロビーム X 線回折による反射点強度の比較である。結晶型は PB-1 の I 型結晶と同じ三方晶で  $a=2.19\text{nm}$ ,  $c=0.665\text{nm}$  である [7]。Fig. 2a と Fig. 2b は Fig. 2c 上に赤矢印で示された点における回折像であり,  $\{hk0\}$  面からの反射強度と偏光顕微鏡下での強度の関係は PB-1 の場合と同様である。この試料では Fig. 2c に示される全領域に対して, 間隔  $2\mu\text{m}$  で二次元的にビームを走査しながら, 各点での回折像を得た。各写真に対し  $\{220\}$ ,  $\{211\}$  面からの反射強度  $I_{220}$ ,  $I_{211}$  を PB-1 の際と同様に計算し, 二次元にマッピングした結果を Fig. 2d, 2e に示す。偏光顕微鏡像 Fig. 2c と比較すると反射強度と偏光顕微鏡下での強度に期待される対応があることが確認できる。



**Figure 2.** (a) and (b) diffraction patterns of itPS at the points indicated by the red arrows in (c), (c) POM image of a rectangular portion of a spherulite, (d) the intensity map of the integrated 220 reflections, and (e) that of 211 in the same area. The white arrow in (c) indicates the radial direction of the spherulite. Width of the maps is 200 $\mu\text{m}$ .

[考察]

Fig. 1d に示した強度の関係, あるいは Figs. 2c-2e の対応関係は, 球晶内の比較的小さな組織( $\sim 1\mu\text{m}$ )に対しても偏光顕微鏡下での強度を結晶方位の情報とみなすことが妥当であることを, X 線を用いた直接的手法によって示している。我々の過去の偏光顕微鏡像を用いた測定でラメラ晶の再配置が分岐の度にランダムであることを示した[3]が, 今回の実験によりその手法の妥当性が検証された。これは, 非バンド球晶においてラメラ晶の再配置方向がランダムに決定されることをより確実な実験手法によって裏付けられたことを意味する。しかし, この段階では再配置がランダムに起きることを直接観察しているわけではない。

ラメラ晶の成長方向に沿った結晶方位の発展を追うためには, バンド球晶に対して過去行われてきたような動径方向に沿ってマイクロビーム X 線を一次元走査する手法は十分ではない。動径方向に沿った走査では, ラメラ晶の成長方向を追えるとは限らないのである。例えば, Fig. 1a において左側の赤矢印の付近をみると明るい領域の伸びる方向 (ラメラ晶

の成長方向に沿った方向)と走査方向が一致していないことがわかる。今回の実験では itPS についてマイクロビーム X 線の二次元走査も行った。二次元的に情報があるため偏光顕微鏡像でラメラ晶の成長方向を見極めた上で、その方向に沿った結晶方位の発展を追うことができる。Fig. 2c の青矢印の線上をたどると、始点付近では明るい少し暗くなり再び矢印の終点付近で明るくなっていることが見て取れる。これは試料面に対して垂直に配置していたラメラ晶が少し傾き、再び垂直に配置していることに対応する。これはラメラ晶の振れる方向が途中変化していることを示していると考えられる。これはラメラ晶がランダムな方向に再配置することを直接示しているわけではないが、成長中に振れの向きの逆転が起こっていることを示している。

#### [まとめ]

今回の実験では、非バンド球晶に対してマイクロビーム X 線回折実験を初めて行った。偏光顕微鏡像の自己相関関数から、ラメラ晶分岐時のランダム再配置説の妥当性が示されていたが、偏光顕微鏡による結晶方位推定は直接的ではないという欠点があった。今回の実験により偏光顕微鏡法の妥当性を確認することができた。また、二次元走査を行うことにより、ラメラ晶の成長方向に沿った結晶方位の発展を直接推定することができ、バンド球晶にみられるように一方向にラメラ晶が振れているわけではないことが確認できた。

現段階の解析では回折像に対し円周積分を行っており、等価な面からの反射の和を用いている。各反射点の強度情報を利用することで、結晶方位の定量的な決定が可能であると考えられ、解析上の今後の課題である。

#### References:

- [1] Geil PH. *Polymer Single Crystals*, New York: Wiley, 1963
- [2] Fujiwara Y. *J Appl Polym Sci* 1960, **4**, 10.
- [3] Kajioka H, Hikosaka M, Taguchi K, Toda A. *Polymer* 2008, **49** 1685.
- [4] Turner-Jones A. *J Polym Sci Part B* 1963, **1**, 455.
- [5] Natta G, Corradini P, Bassi IW. *Nuovo Cim, Suppl* 1960, **15**, 52.
- [6] Boor Jr. J, Mitchell JC. *J Polym Sci Part A* 1963, **1**, 59.
- [7] Natta G, Corradini P, Bassi IW. *Nuovo Cim, Suppl* 1960, **15**, 68.