

## 中性子回折/X線回折データの有機的組み合わせに基づく

## 高分子結晶構造の精密解析への挑戦

A Challenge to Accurate Structure Analysis of  
Polymer Crystals Based on a Combination  
of Neutron and X-ray Diffraction Techniques (2)

田代 孝二<sup>1)</sup>、塙坂 真<sup>1)</sup>、大原 高志<sup>2)</sup>、黒木 良太<sup>2)</sup>、  
栗原 和男<sup>2)</sup>、玉田 太郎<sup>2)</sup>、藤原 悟<sup>2)</sup>、勝部勝義<sup>3)</sup>、  
森川桂介<sup>3)</sup>、古宮行淳<sup>3)</sup>、金元哲夫<sup>4)</sup>、

Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA, Takashi OHHARA, Ryota KUROKI, Kazuo KURIHARA,  
Taro TAMADA, Satoru FUJIWARA, Katsuyoshi KATSUBE,  
Keisuke MORIKAWA, Yukiatsu KOMIYA, Tetuo KANAMOTO

<sup>1)</sup>豊田工業大学極限材料専攻      <sup>2)</sup>日本原子力研究開発機構量子ビーム  
<sup>3)</sup>クラレくらしき研      <sup>4)</sup>東京理科大学理学部

高分子の極限物性の理論的予測に際しては、結晶構造、特に水素原子をも含む各原子位置の精密決定が本質的に重要となる。中性子回折とX線回折の技法を組み合わせ、ポリ乳酸および重水素化ポリビニルアルコールの結晶構造の精密化を行なうとともに、水素原子位置の抽出ならびに水素結合に関する考察を行った。

キーワード：高分子結晶、水素原子、水素結合、中性子回折、X線回折

## 1. はじめに

高分子結晶を高分子材料の究極の姿と捉えることで、高分子材料の改良と更なる展開のための指導指針とすることが出来る。その意味で、高分子結晶が有する極限物性を高精度で把握することは極めて重要となる。高分子の物性を予測するに当っては結晶格子中における各原子の位置を高精度でもって決定することが最も大事であるが、中でも高分子鎖の枝として張り出している水素原子の位置決定は、例えば水素—水素相互作用が力学物性異方性を決定付けていることから分かるように、絶対的に不可欠になる。しかしながら、一般の高分子結晶は数百Å程度のX線可干渉域を有するに過ぎず、そのために観測にかかる回折点の数は極めて限られており、とても水素原子位置の決定どころの話ではない。我々は、この問題の解決のためのひとつの試みとして、ここ数年、重水素化物の一軸延伸試料を用いた2次元中性子広角回折測定を行い、水素原子位置の積極的な決定に挑戦している。これまでにポリエチレン、ポリオキシメチレンなどについて成功してきた[1, 2]。本研究では、生分解性高分子の代表としてポリ乳酸(PLLA)を、また水素結合が重要な役割を果たしているポリビニルアルコール(PVA)を選び、X線構造解析と中性子構造解析の両結果を比較することで水素原子位置の決定および水素結合の様子について、その詳細を検討した。

## 2. 試料および測定

(1) PLLA 試料は水素化物であるが、高度に配向させた $\alpha$ 型を使用した。ポリビニルアルコールについては、水素化物および重水素化物の両方について一軸延伸試料を作成し、高温で熱処理したものを中性子実験に供した。中性子回折実験はBIX-3を利用して行った(波長1.5 Å)。

## 3. 結果と考察

### (1) ポリ乳酸の結晶構造解析

超延伸PLLA試料について、放射光高エネルギーX線(波長0.31 Å)による2次元回折図形の測定を行い、従来の報告[3]がせいぜい120個ほどであった反射データを一気に凌駕する約700個の反射を得ることが出来た。この膨大な反射データに基づいて、従来提出されている結晶構造の精密化を行った。図1(a)にその回折写真、図2に結晶構造を示す。同じ試料を用いて、今回、広角中性子回折図形の測定を行った。その回折図形が図1(b)である。水素化物のために非干渉性散乱が強いが、ある程度の数の回折点は認められる。これらの強度データを求め、解析に供した。信頼度因子は約20%程度まで下がっているが、水素原子位置の情報が明確には現れていない(図3)。現在、構造の精密化を行っているところである。

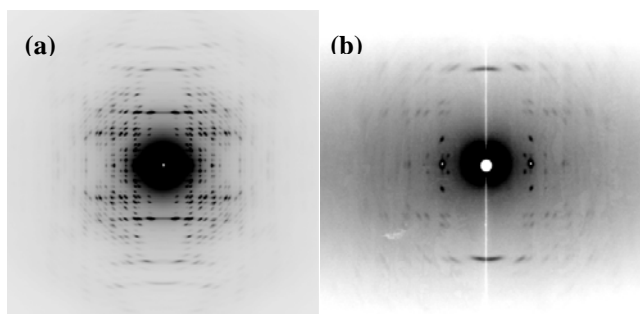


Figure 1. (a) WAXD and (b) WAND patterns taken for the ultradrawn PLLA sample

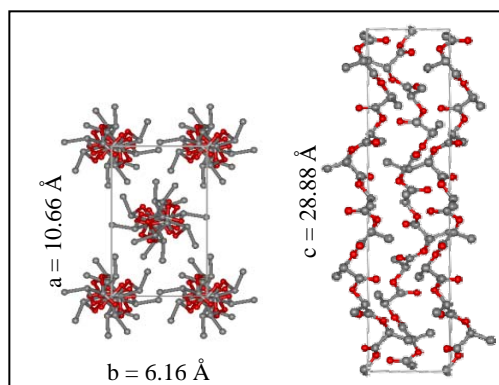


Figure 2. Crystal structure of PLLA.

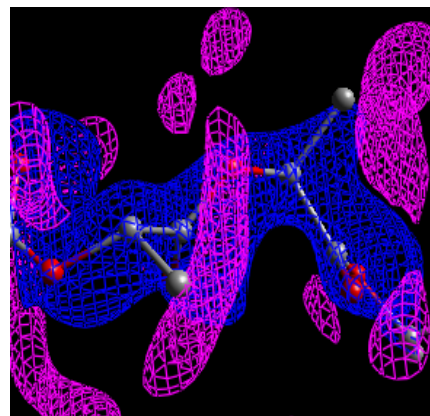
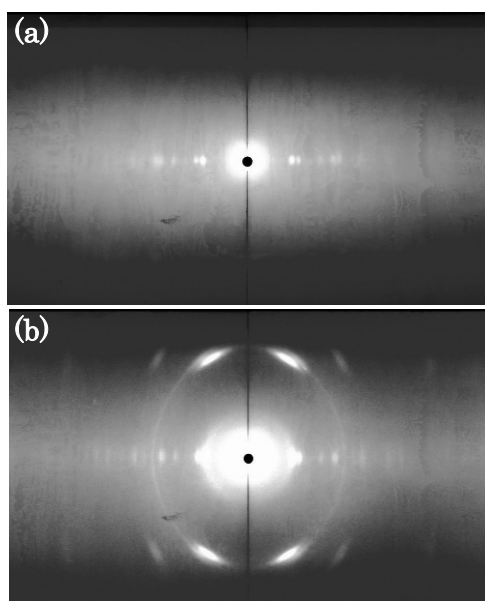


Figure 3. Fourier map ( $F_o-F_c$ ) of PLLA crystal calculated using the WAND data.

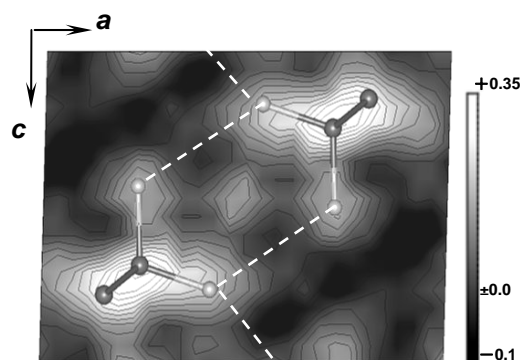
### (2) ポリビニルアルコールの結晶構造解析

ポリビニルアルコールの結晶構造解析に関しては非常に古い歴史があり、少なくともC、O原子の位置に関してはほとんど疑いの余地がない[4, 5]。しかしながら、水素結合に関わる水素原子位置に関してはほとんど手付かずであると言っても過言ではない。我々は、 $-\text{[CH}_2\text{CH(OH)]}-$ (PVA-h)および $-\text{[CD}_2\text{CD(OH)]}-$ (PVA-d3)

の一軸延伸試料について 2 次元広角中性子回折図形の測定を行った。結果を図 4 に示す。水素化試料および重水素化試料について得られた反射数はそれぞれ 15 個、32 個であった。仁田らの報告した C および O 原子位置を用い、水素原子位置の抽出を試みた。解析には Shelxl を用いた。図 5 に、(重)水素原子位置を抽出するために行った 2 次元フーリエマップ ( $F_o$ ) の b 軸方向投影図を示す。メチレン基の重水素原子ピークが正のピークとして現れ、また、向かい合う水酸基間、隣接セル間には、軽水素原子の散乱長に対応した負のピークを見いだすことができた。現在、詳細の解析を行っているところである。



**Figure 4.** 2-dimensional wide-angle neutron diffraction patterns of (a) hydrogenated and (b) deuterated PVA



**Figure 5.** Nuclear density distribution map ( $F_o$ ) calculated on the basis of neutron diffraction data of deuterated PVA sample.

#### 参考文献

- (1) Kohji Tashiro, Ichiro Tanaka, Yakashi Oohara, Nobuo Niimura, Satoru, Fujiwara, and Toshiya Kamae, *Macromolecules*, **37**, 4109 - 4117 (2004).
- (2) Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA, Takashi OHHARA, Tomoji OZEKI, Toshiaki KITANO, Takashi NISHU, Kazuo KURIHARA, Taro TAMADA, Ryota KUROKI, Satoru FUJIWARA, Ichiro TANAKA, and Nobuo NIIMURA, *Polym. J.*, **39**, 1253 - 1273 (2007).
- (3) S. Sasaki et al., *Macromolecules*, **36**, 8385 (2003)
- (4) C. W. Bunn, *Nature*, **161**, 929 (1948).
- (5) I. Nitta et al., *Annu. Rep. Inst. Fiber Sci.*, **10**, 3 (1957).