

中性子回折ならびに X 線回折技術の併用による 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

田代 孝二¹⁾、塙坂 真¹⁾、大原 高志²⁾、黒木 良太²⁾、栗原 和男²⁾
玉田 太郎²⁾、藤原 悟²⁾、北野 利明³⁾、二宗 隆³⁾

Kohji TASHIRO, Makoto HANESAKA, Takashi OHHARA, Ryota KUROKI, Kazuo KURIHARA,
Taro TAMADA, Satoru FUJIWARA, Toshiaki KITANO, Takashi NISHU

¹⁾豊田工業大学極限材料専攻 ²⁾原日本原子力研究開発機構量子ビーム
³⁾名古屋大学大学院工学研究科

中性子回折と X 線回折の技法を組み合わせ (X-N 法)、高分子結晶における水素原子位置あるいは高分子鎖に沿った電子密度分布の解明をすべく精密構造解析を行った。例えば、ポリオキシメチレンについては水素原子位置の精密解析、また電子共役型高分子 (ポリジアセチレン) については電子密度分布の抽出に、高分子として世界で初めて成功した。

キーワード : 高分子結晶、水素原子、電子密度分布、中性子回折、X線回折、X-N法

1. 目的

高分子材料の構造と力学物性との関わりを分子レベルから明らかにするためには、構造に関する正確な情報を集める必要がある。その最も基本となるのが結晶構造であるが、数百Åのサイズしかない高分子結晶について正確な評価は極めて難しい。力学物性の異方性は分子鎖間相互作用で決められるが、その中でも最も重要な影響をもたらすのが水素原子間相互作用である。しかし水素原子位置は低分子物質といえども極めて正確な評価は困難である。我々は、数年前に全重水素化ポリエチレンの延伸試料を用い、世界で初めて2次元中性子回折図形の撮影に成功した[1]。そして正確に水素原子位置の決定を行うことができた。この種の実験を様々な高分子材料について行うことで、未だに構造が正確には分かっていないポリプロピレンやポリオキシメチレンなど基本的かつ重要な高分子材料について、その構造と物性との相関解明に決着をつけることが出来るはずである。また、白川博士のノーベル賞受賞に代表されるように、電導性高分子材料が注目されているが、構造がはっきりしていない高分子が多く、その電気伝導機構については曖昧な点が多々ある。分子鎖の骨格原子がどのような配列をし、その主鎖骨格に沿って電子がどのように共役しているのか？これを明らかにするためにはX線回折と中性子回折の組み合わせが最も有効である。すなわち、中性子回折で主鎖構造を求め、電子雲の分布をX線回折データから明らかにし、両者の比較の上で、結合に關与する電子の分布を知る。そして量子化学計算を行って電子共役のメカニズムの議論を行う。ポリジアセチレン巨大単結晶を用いて挑戦する。

このように、我々の実験の目的は、これまでの高分子の長い歴史の中で、様々な汎用性高分子ですら曖昧になってしまっている構造を徹底的に解明することで、構造と物性との相関を定量的に予測、議論し、高分子材料の物性議論の基本情報を提供することにある。具体的には、(i) 高分子結晶の構造を水素原子位置をも含めて明らかにし、かつ(ii) 電子密度分布と主鎖骨格の構造との関わりを明らかにして、高分子の構造と物性との関わりを電子レベルから詳細に議論できるようにすることである。これらの研究が、新しい高分子科学を切り開く契機になるであろうことを信じている。

2. 方法

重水素化したポリマーの一軸配向試料を作成し、中性子回折およびX線回折実験を行った。X線回折測定は我々の研究室で行った。中性子回折実験はBIX-3を利用して行った(波長1.5 Å)。用いた試料はポリオキシメチレン重水素化物、ポリプロピレン重水素化物、ポリビニルアルコール重水素化物などである。また、主鎖骨格の構造と電子共役系の比較のための測定にはポリジアセチレン巨大単結晶をガンマ線重合によってこしらえ、用いた。

3. 研究成果

(1) ポリオキシメチレン水素化物および重水素化物についての精密結晶構造解析

モノマー単結晶にγ線照射して得た完全配向ポリオキシメチレン試料の全回転2次元回折図形を放射光を利用して収集するとともに、全重水素化ポリオキシメチレンについて広角中性子2次元回折図形の撮影にも成功し(図1、BIX-3利用)、ほぼ完璧に水素原子位置の評価をすることが出来た(図2)。これらの構造解析における初期モデルとして、従来、(9/5)均一らせんを採用してきたが、より詳細な検討の結果、もっと複雑な(29/16)らせん形態をとるとするほうが、(9/5)らせんモデルでは禁制であるべき反射の観測など、数多くの実験結果を適切に説明できることが判明した。

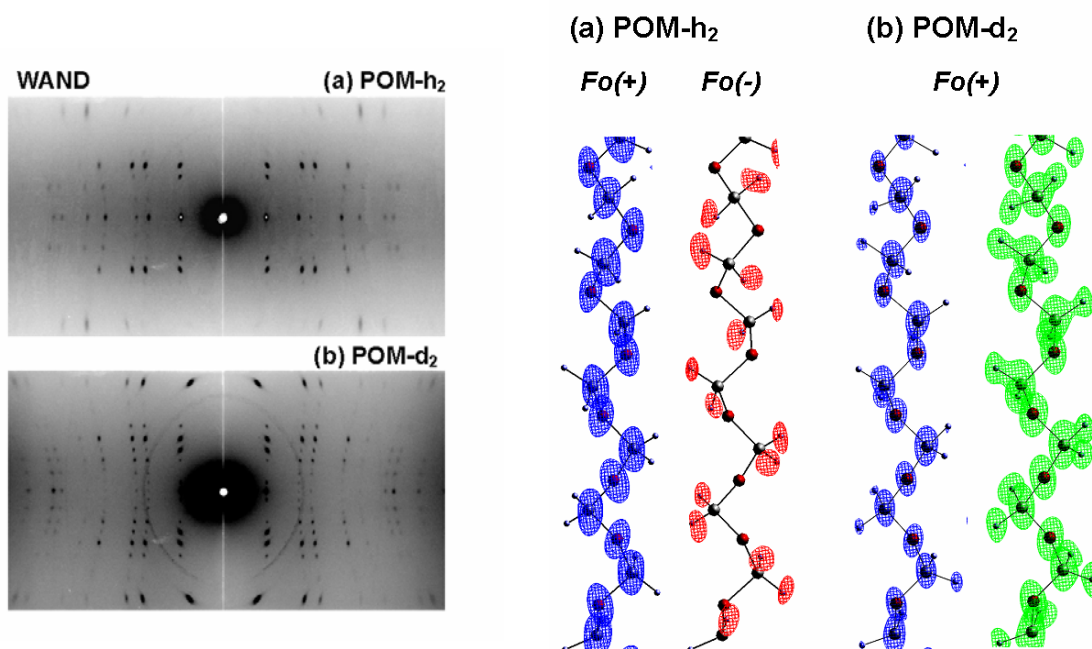


図1 世界で初めて測定に成功したポリオキシメチレン水素化物、重水素化物の測定した2次元中性子回折図形

図2 ポリオキシメチレンにおける中性子角密度分布

(2) 高分子主鎖骨格における電子密度分布の解析

ジアセチレンモノマー単結晶のγ線固相重合によって得られるポリジアセチレン巨大単結晶に着目し、X線単結晶構造解析を室温ならびに液体窒素温度にて行い、電子密度分布を導き出すことに成功した。同じ試料に中性子線を照射し、原子核の位置を、これまた初めて決定した。X線と中性子の解析結果を比較し、いわゆるX-N法に基づいて、原子核間の結合に関与する電子について「差」電子密度分布を算出した(図3左)。高分子として初めての実施例である。しかし驚くべきことに、平行して行ったX線構造解析による「差」電子密度分布と比べると、三重結合の部分において、両者にかかなり大きな相違が見られた(図3右参照)。低分子モデル化合物についてもX線構造解析を行ったが、電子密度分布については同じような結果が得られた。現在、更に詳細を解析中である。

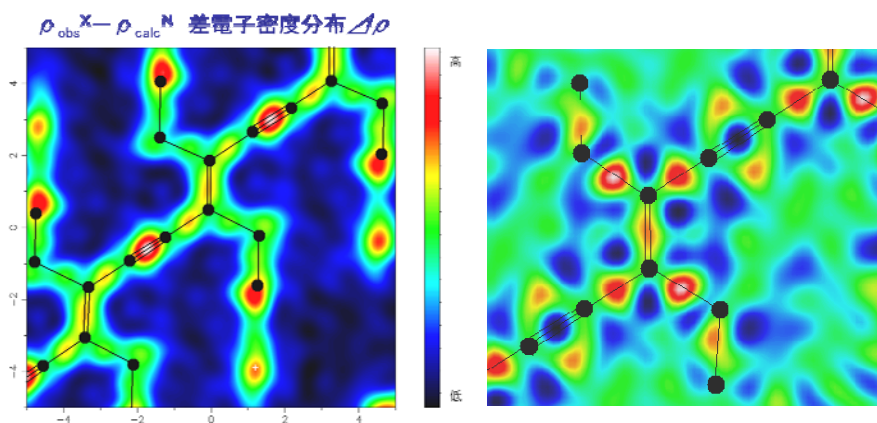


図3 ポリジアセチレンにおける結合電子密度分布
(左) X-N法、(右) X-X法

(3) 種々の高分子の中性子回折図形測定

ポリビニルアルコール(-[CH₂CH(OH)]-), -[CD₂CD(OH)]-), イソタクチックポリプロピレン(iPP-h6 -[CH₂CH(CH₃)]-, iPP-d6 -[CD₂CD(CD₃)]-), ポリエチレンオキシド(-[OCH₂CH₂]-, -[OCD₂CD₂]-)などについて、一軸配向試料の広角中性子回折図形測定を行った。例えば、図4は iPP-d6, iPP-h6 の一軸配向試料について測定した(a)X線回折図形、(b) (c) 中性子回折図形を、既に報告されている結晶構造を基にシミュレートした結果と比較したものである。赤道線、層線いずれも、それぞれの特徴が旨く再現されている。現在、水素原子位置の抽出を試みているところである。

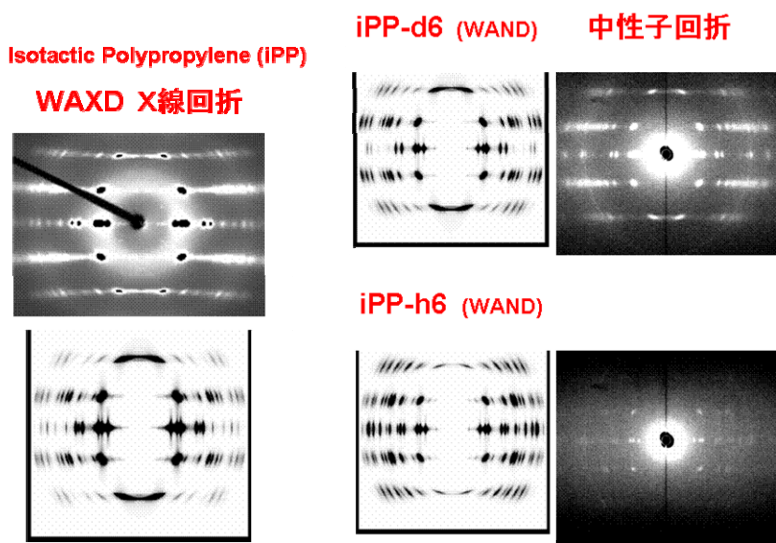


図4 イソタクチックポリプロピレンの(a)X線回折図形、(b)および(c)中性子回折図形について実測と計算の比較

4. 結論・考察

以上のように、種々の高分子試料について2次元中性子回折図形の撮影に初めて成功し、水素原子位置の抽出、電子密度分布の解明など、大きな成果を得ることが出来た。この種のデータが様々な高分子試料について得られ、従来全く不明であった水素原子位置や電子密度についての情報を獲得することができれば、高分子の物性のより高度に精密な解析に大きな貢献をするはずである。

5. 引用(参照)文献等

(1) Kohji Tashir, Ichiro Tanaka, Yakashi Oohara, Nobuo Niimura, Satoru, Fujiwara, and Toshiya Kamae, "Extraction of Hydrogen Atom Positions in Polyethylene Crystal Lattice from the Wide-Angle Neutron Diffraction Data Collected by 2-Dimensional Imaging Plate System: A Comparison with the X-ray and Electron Diffraction Results", *Macromolecules*, **37**, 4109 - 4117 (2004).

6. 発表

- (1) 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, "Structural Refinement and Extraction of Hydrogen Atomic Positions in Polyoxymethylene Crystal Based on the First Successful Measurements of 2-Dimensional High-Energy Synchrotron X-ray Diffraction and Wide-Angle Neutron Diffraction Patterns of Hydrogenated and Deuterated Species", *Polym. J.*, in press.
- (2) 田代孝二、吉沢功德、塙坂 真、大原高志、栗原和男、黒木良太、玉田太郎、藤原 悟「高分子骨格鎖に沿った電子密度分布の直接評価：X線回折と中性子回折との併用によるはじめの成功」、日本中性子科学会年次大会、発表予定（2007年11月、九州）。
- (3) 田代孝二、塙坂 真、北野利明、二宗 隆、尾関智二、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、「高分子結晶構造解析の新しい局面の始まり [1] X線と中性子の利用による水素原子抽出」、日本結晶学会年次大会（2007年12月、東京）。
- (4) 田代孝二、吉沢功德、塙坂 真、大原高志、栗原和男、黒木良太、玉田太郎、藤原悟、「高分子結晶構造解析の新しい局面の始まり [2] X線と中性子の利用による電子密度分布の解明」、日本結晶学会年次大会（2007年12月、東京）。
- (5) 田代孝二、塙坂 真、吉沢功德、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、「高分子結晶構造解析の新しい局面の始まり [3] 種々の高分子についての中性子構造解析の試み」、日本結晶学会年次大会（2007年12月、東京）。