

# 時分割 WAXD/SAXS 同時測定から見た高分子の結晶化ダイナミクス

丸林 弘典

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

**緒言** 近年、石油資源の枯渇や地球温暖化への危惧から、石油合成高分子の代替材料として、再生可能な生物資源を原料とした高分子材料（バイオプラスチック）が期待されている。結晶性バイオプラスチックの物性を最大限に引き出すためには、その結晶化を理解し制御することが不可欠である。特に、結晶多形を有するバイオプラスチックの場合、多形の形成条件や結晶転移のメカニズムを理解する必要がある。我々はこれまでに、結晶性バイオプラスチックの結晶多形現象を解明するため、等温及び非等温下において時分割 WAXD/SAXS 同時測定を行ってきた。本研究では、Fig. 1 に示すイソマンニドとコハク酸からなるポリエステル（M4 [1,2]）と側鎖イソプロピル基の置換型ポリ乳酸、iPr [3,4]の結果を紹介する。

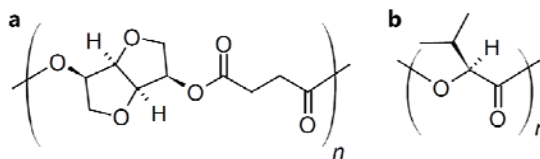


Fig. 1. Chemical structures of (a) M4 & (b) iPr.

**実験** <試料> M4 ( $M_n = 1 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.1$ )と iPr ( $M_n = 6 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.2$ )を合成した。<測定> WAXD/SAXS 同時測定を PF BL-6A ( $\lambda = 0.1500$  nm, P-100K/P3-1M) 及び 10C ( $\lambda = 0.1488$  nm, P3-200K/P3-2M) にて行った。等速での昇温過程その場観察には FP84HT TA Microscopy Cell (METTLER)を用い、等温過程その場観察には自作の加熱ステージを用いた。

**結果と考察** これまでの M4 の研究から、 $\text{CHCl}_3$  溶液からのキャストでは  $\alpha$  晶、結晶化温度  $T_c \geq 160$  °C の熱処理では  $\beta$  晶が形成し、 $T_c = 120\text{--}150$  °C では両者が混在することが分かっている。 $\alpha$  晶と  $\beta$  晶では、コンホメーションは同じで、パッキングが異なる。昇温過程の時分割 WAXD/SAXS 同時測定より、 $\alpha$  晶の融解時に現れる  $\beta$  晶の回折ピークの面積が非常に小さいため、 $\alpha$  晶 $\rightarrow$  $\beta$  晶転移は「 $\alpha$  晶の融解 $\rightarrow$  $\beta$  晶への再結晶化」により進行することを示した。

iPr の場合、溶媒キャストでは  $\alpha$  晶、熱処理では温度に依らず  $\beta$  晶が形成する。昇温過程の時分割 WAXD/SAXS 同時測定から、 $\alpha$  晶の融解時に現れる  $\beta$  晶の回折ピーク面積が  $\alpha$  晶と同等であるため、結晶転移は「 $\alpha$  晶 $\rightarrow$  $\beta$  晶の固相転移」により進行することを見出した。

SAXS 解析により得られた M4, iPr の結晶転移時のラメラ厚・非晶層厚の変化も報告する。

**結論** 以上のように、PF SAXS ビームラインで利用可能な時分割 WAXD/SAXS 同時測定は、高分子の結晶転移機構を解明する上で極めて有用な手法である。今後、PF に導入予定の WAXD/SAXS/DSC 同時測定システムを利用し、複雑な多形現象のより深い理解を目指す。

**謝辞** 本成果は、課題番号 2015G076, 2017G084 (丸林弘典) の測定で得られた。測定をご支援頂いた清水 准教授、五十嵐 准教授、高木 特別助教、森 専門技師に御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) Marubayashi, H.; Ushio, T.; Nojima, S. *Polym. Degrad. Stabil.* **2017**, *146*, 174–183.
- 2) Marubayashi, H.; Ushio, T.; Nojima, S. submitted.
- 3) Marubayashi, H.; Nojima, S. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5538–5547.
- 4) Marubayashi, H. et al. *Polym. Degrad. Stabil.* **2018**, *153*, 318–324.