

X線回折・散乱法による結晶性ソフトマテリアルの構造とダイナミクス

丸林 弘典
京都工芸繊維大学

高分子に代表されるソフトマテリアルは、結晶化や相分離といった相転移に伴い、ナノメートルからマイクロメートルに渡る階層的なマイクロ組織を形成する。特に、ポリエチレンなどの半結晶性高分子や、結晶性ブロックを有する共重合体といった結晶性のソフトマテリアルでは、その構造形成に対して結晶化が多大な影響を及ぼし、多様なマイクロ組織を生み出す。

放射光 X 線を用いた広角 X 線回折 (WAXD)/小角 X 線散乱 (SAXS) の同時測定 (SR-SWAXS) は、物資の階層構造およびその動的変化を調べる強力な手法の一つである。著者らはこれまでに種々の結晶性ソフトマテリアルについて SR-SWAXS を行い、その構造と相転移について研究を行ってきた[1-7]。本講演では、いくつかの研究を紹介する。

SR-SWAXS 測定は、PF の BL-6A ($\lambda = 0.1500$ nm) および BL-10C ($\lambda = 0.1488$ or 0.1500 nm) にて行なった。検出器として各種 PILATUS (Dectris) を用いた。試料ステージとして、自作もしくは BL の加熱冷却ステージ (FP84HT TA Microscopy Cell, Mettler) を用いた。

ホモポリマーとして環境低負荷型高分子であるバイオプラスチックを対象とし、新奇バイオプラスチックの階層構造や結晶多形を明らかにした[3, 4, 7]。そして、環状・かご型といった特殊構造ポリマーのトポロジーと階層構造の関係を考察した[2]。また、繊維状ウイルスが形成する六方充填構造とその配向度を解析し、熱的特性への影響を評価した[5]。

結晶性-結晶性ブロック共重合体において、結晶多形を制御することで両ブロックを同時または逐次的に結晶化させ、最終的なモルフォロジーを制御できることを見出した[6]。また、ロタキサン構造を導入した、星型から直鎖型にトポロジー変換可能な 3 元ブロック共重合体について、トポロジー変換によるマイクロ相分離構造の変化を明らかにした[1]。さらに、結晶性ブロックの結晶化度により、マイクロ相分離構造の温度依存性が変化することも示した[1]。

以上の研究成果に加えて、講演では今後の展望についても触れたい。

謝辞 清水伸隆 先生、五十嵐教之 先生、高木秀彰 先生を始め、放射光測定を行うにあたりサポートしていただいた小角散乱ビームラインスタッフの皆さまに厚く御礼申し上げます。一連の研究においてご指導ご鞭撻いただいた野島修一 先生 (東京工業大学・名誉教授) に感謝申し上げます。加熱冷却ステージの製作において多大なる貢献をいただいた中川慎太郎 先生 (東京大学)、大澤俊 博士を始め、ともに実験を行なった学生諸氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Sato, H.; Aoki, D.; Marubayashi, H.; et al. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6175(1-8).
- 2) Mato, Y.; Sudo, M.; Marubayashi, H.; et al. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9079-9090.
- 3) Marubayashi, H.; Ushio, T.; Nojima, S. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4624-4633.
- 4) Marubayashi, H.; Mizukami, R.; Hamada, Y.; Nojima, S. *PFACR* **2019**, *36*, 241.
- 5) Sawada, T.; Murata, Y.; Marubayashi, H.; et al. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 5412(1-8).
- 6) Osawa, S.; Hijikawa, R.; Marubayashi, H.; Nojima, S. *Polymer* **2017**, *122*, 249-257.
- 7) Marubayashi, H. *Sen'i Gakkaishi* **2017**, *73*, 312-315.