

放射光 WAXD/SAXS によるバイオベースポリマーの 結晶多形と結晶転移の解析

(京工繊大院・工芸科学) ○丸林 弘典、(東工大・物質理工) 野島 修一

緒言 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バイオベースポリマーについて SR-SWAXS を行い、その結晶多形および結晶転移の機構を明らかにしてきた [1, 2]。

側鎖を置換したポリ乳酸の一種である poly[(2*S*,3*S*)-2-hydroxy-3-methylpentanoic acid], P(L-2H3MP) のオリゴマーを合成したところ、結晶性を示すことが分かった [3]。しかし、P(L-2H3MP)は非常に複雑な多重融解挙動を示し、その機構は不明なままであり、構造設計の指針が得られていない。そこで本予稿では、P(L-2H3MP)の融解機構を解明するために、SR-SWAXS その場測定を行なった研究を紹介する。

実験 試料の P(L-2H3MP)の高分子量体は、L-イソロイシンを原料に合成した ($M_n = 6.8 \times 10^4$ g/mol; $M_w/M_n = 1.3$) [3–5]。SR-SWAXS 測定は、KEK-PF の BL-6A ($\lambda = 0.1500$ nm) にて、20 °C/min で等速昇温中の試料について行なった。この試料は予めできるだけ高い温度 (165 °C) で十分な時間結晶化させてある。

結果と考察 Fig. 1 に昇温 SR-SWAXS 測定の結果を示す。まず、全ての温度域で WAXD ピークの位置と強度比にほぼ変化が無いことから、昇温中に結晶-結晶転移は起きていないことが分かった。149–172 °C (青) では、結晶化度が緩やかに減少するとともに、長周期が増加した。これは、薄いラメラが融解することで、厚いラメラ間の距離が長周期となったためだと考えられる。この温度域では示差走査熱量測定 (DSC) で熱の出入りを検出できないため、構造変化を追跡するには SR-SWAXS が特に有効である。続く 172–184 °C (紫) では、結晶化度と長周期のピーク強度が急激に減少した。主成分である厚いラメラの融解がランダムに起こり始め、長周期構造の乱れに繋がったのだと推察される。DSC では、この温度域で小さな第 1 融解ピークが見られた。その endset 付近で WAXD 結晶化度の減少が一旦緩やかになることから、昇温中に再結晶化が起こり、厚いラメラが形成されたと予想される。最後に、184 °C 以上 (赤) では、結晶化度の減少が再び加速し、やがて溶融状態となり長周期構造が消失した。これより、DSC で 184 °C・192 °C に見られた第 2・第 3 融解ピークは、厚いラメラの融解に起因することが分かった。以上より、P(L-2H3MP) の融解機構は、まず薄いラメラの融解が起こった後、主成分である厚いラメラの融解とより厚いラメラへの再結晶化が競合し、最終的に全てのラメラが融解するという、融解・再結晶化・再融解モデルであると考えられる。未解明な点として、厚いラメラ晶の由来 (第 2・第 3 融解ピークの由来が、元々の熱処理なのか、昇温中の再結晶化なのか?) などが挙げられるため、SR-SWAXS データからまだ解析できていない構造パラメータを抽出し、議論をさらに深めていきたい。

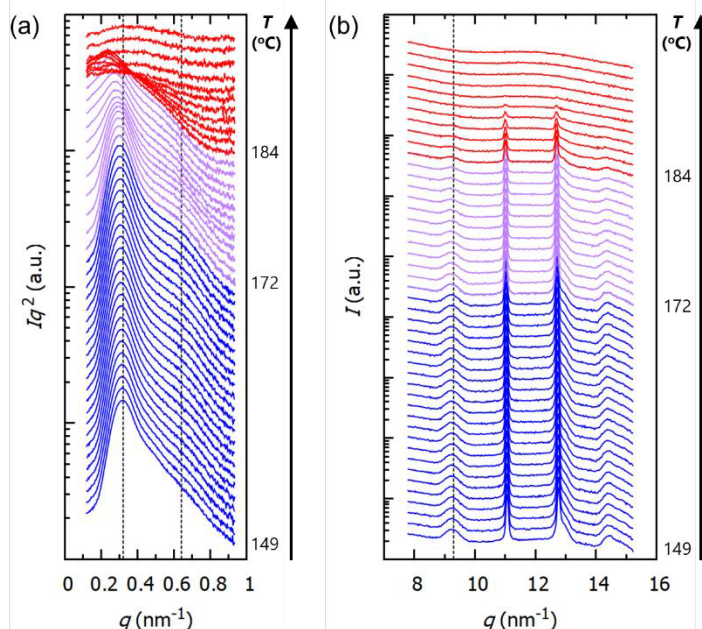


Fig. 1. Results of synchrotron simultaneous (a) SAXS and (b) WAXD measurements of P(L-2H3MP) during a heating process at 20 °C/min.

参考文献 1) Marubayashi, H. *Sen'i Gakkaishi* **2017**, 73, 312–315; 2) Marubayashi, H.; Mizukami, R.; Hamada, Y.; Nojima, S. *PFACR* **2019**, 36, 241; 3) Marubayashi, H.; Mizukami, R.; Hamada, Y.; Nojima, S. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 153, 318–324; 4) Marubayashi, H.; Nojima, S. *Macromolecules* **2016**, 49, 5538–5547; 5) Marubayashi, H.; Asai, S.; Hikima, T.; Takata, M.; Iwata, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 2546–2561.

Analysis of Crystal Polymorphism and Crystal Transition of Biobased Polymers by Synchrotron WAXD/SAXS, Hironori MARUBAYASHI¹ and Shuichi NOJIMA²: ¹Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan; ²Tokyo Tech, Japan, ¹Tel: +81-75-724-7689, ¹E-mail: hmaru@kit.ac.jp