「学会賞」紹介

結晶格子像による繊維および高分子固体の構造研究

辻 正 樹

1. はじめに

近年、走査トンネル顕微鏡 [STM] や原子間力顕微鏡 [AFM] によって、原子レベルの分解能で固体表面を観察することが容易になった。たとえば、マイカ上に伸ばたポリスチレン-ポリメチルメタクリレート [PS-PMMA] ブロックコポリマーを試料とし、PS 部分の凝集塊から伸び出た数本の PMMA 鎖の各々の形状が AFM で観察されている¹⁾。高分子単結晶についても、その折りたたみ表面の構造を直接に観察しようとの試みがあり、ポリエチレン [PE] の菱形単結晶で、折りたたみが {110} 成長面に平行に並んでいることを示す AFM 像が報告されている²⁾。しかし、結晶構造そのものや結晶内部に含まれる格子欠陥などは、それらが表面に現われないときや表面構造に影響を及ぼさないときには、STM や AFM による観察が難しい。また結晶性材料では、結晶中の格子欠陥が力学特性や電気物性を始めとする諸物性に多大の影響を及ぼすことは周知の通りである。X 線回折法で格子欠陥の存在、量、型を系全体の平均として知ることは可能ではあるが、格子欠陥など個々の局所的構造を分子レベルで観察するには透過型電子顕微鏡 [TEM] による高分解能観察法が最適である。たとえば、Bragg 回折波と透過波とが像面で形成する明暗の干渉縞、すなわち格子像によって、微結晶の大きさや配向、微結晶内部の格子不整（転位、積層欠陥など）の存在・位置、場合によってはその構造が直視できる。

2. 屈曲性高分子の繊維構造の高分解能 TEM 観察例

繊維の構造的特徴である分子鎖の一軸配向性を得るためには、屈曲性高分子では基本的には延伸によって折りたたみ鎖を解きほぐす必要がある。一方、剛直鎖高分子

では、液晶相の個々のドメインを伸長流動によって分子鎖を配向させつつ凝固させることで、一軸配向性が実現されている。実用繊維の繊維構造については、これまで TEM 法を含めて様々な方法によって研究されているが、本稿では紙面の都合上、屈曲性線状合成高分子の繊維構造について、それらの一軸配向薄膜をモデル試料とした高分解能 TEM 観察例を紹介する。TEM における像形成の概要と、高分解能観察で問題となる電子線損傷と解像限界についての考察（特に cryo-protection の有効性）が、屈曲性高分子ならびに剛直鎖高分子の繊維構造に対する高分解能観察例と共に既に繊維学会誌に掲載されており³⁾、本稿での実例と重複するものもあることをお断りしておく（TEM での像形成や分解能を制限する諸因子についての解説、さらに、繊維構造以外での高分解能観察例は、文献 4 を参照されたい）。また、以下で紹介する PE やポリ（4-メチル-1-ペンテン）[P4M1P] の格子像は、電子線損傷を軽減するため、試料を 4.2K に冷却できる超伝導対物レンズを搭載したクライオ-TEM を用い、加速電圧 160kV で撮影されたことを付記しておく。

2.1 PE 一軸配向薄膜^{5,6)}

p-キシレン溶液（約 1 wt%）から熱水上にキャストし延伸することによって得た PE（Marlex 6009）延伸水薄膜を、TEM 用グリッドに載せた後 126℃ で熱処理した。その薄膜の制限視野電子線回折図（図 1a）は典型的な繊維図形を示す。特定の方向に Bragg 回折した電子のみを用いて結像させる暗視野法では、用いた回折反射に寄与した部分（結晶）のみが明るく輝き、その大きさは凡そ微結晶サイズに相当する。しかし PE の場合、110 反射と 200 反射とは赤道上で接近しすぎているため、どちらか一方を選んで暗視野像を作るということが難しい。

Structural Studies on Fibers and Polymer Solids by Crystal Lattice Imaging

著者紹介 MASAKI TSUJI

Laboratory of Polymer Condensed States, Division of States and Structures III, Institute for Chemical Research, Kyoto University

京都大学化学研究所、構造解析基礎研究部門Ⅲ 助教授、工学博士

著者は高分子結晶学を専門とされ、昭和63年度には「高分解能電子顕微鏡による繊維の微細構造の研究」で櫻田武記念賞を授賞しておられる。

本稿では、平成8年度繊維学会・学会賞を受賞された研究内容について紹介されており、高分解能電子顕微鏡法により分子レベルの解像度で観察された繊維構造について解説されている。

図1 PE 延伸水面膜 (126 °C で熱処理。延伸方向は上下)。(a) 電子線回折図、(b) 110と200反射による暗視野像、(c) 002反射による暗視野像、(d) defocus contrast 法による明視野像。

両反射を同時に用いた暗視野像(図1b)では、大きさが縦横とも約20nmの微結晶が延伸方向に並び、マイクロフィブリルの存在を示している。しかし002反射を用いた暗視野像(図1c)では特に際だって明るく輝く部分は存在せず、マイクロフィブリルの存在を示す延伸方向に細長い領域が現れているだけである。明視野 defocus contrast 法^{7,4)}(フォーカスを大きくずらすことによって、結晶と非晶の内部静電ポテンシャル差による位相差を明暗の像コントラストとしてとらえる方法で、位相コントラストの一種)によると、edge-on 状態の折りたたみ鎖板状晶が延伸方向に積層した構造(積層ラメラ構造)が可視化される(図1d)。図1dで、赤道方向に長く連続した暗い帯状の領域(幅約20nm)は結晶ラメラに相当し、一方、約10nm幅の明るい部分は非晶領域に相当する。したがって、長周期は約30nmということになる。しかし一枚のラメラは、その横幅が μm オーダーであり微結晶の幅より圧倒的に大きく、微結晶のモザイク的集合と考えられる。小角電子線回折によると長周期は約32nmであり、この値は defocus contrast 法によるTEM観察の結果とはほぼ一致した。以上にに基づき以前に、PEの繊維構造モデル(図2)を提案した⁵⁾。図2でAは非晶領域を示す。C、C'は共に結晶領域であるが、Cは暗視野結像に用いた110あるいは200反射を与える方位を採っているものである。しかし繊維軸方向(図2の上下方向)に並ぶC領域間の相互の配向関係は不明である。これを知るには格子像が最適であると考え、クライオ-TEMで高分解能観察したところ、(200)や(110)格子像が得られた(図3)。図中の曲線で示したように、格子縞の現れている領域(微結晶)の形状が不規則であるばかりでなく、繊維軸方向に並ぶ二つの微結晶(図中のaとb)が

図2 PE 繊維構造のモデル図⁵⁾。

図中で、Aは非晶領域、C、C'はともに結晶領域。Cは110あるいは200反射を与える方位を採っているが、C'はどちらをも与えない。繊維軸は上下方向。

細かい結晶(太い矢印で示した部分)で繋がっているらしいことがわかった⁶⁾。すなわち、次項のポリアリルエーテルエーテルケトン [PEEK] 配向薄膜と同じく、ラメラ間を繋ぐ「タイ結晶(tie-crystallite)」の存在が示唆された。また、ネガの光学回折(図3右上の挿入図)には、斜方晶(110)や(200)格子縞に対応する反射の内側に、単斜晶(あるいは三斜晶)の反射が現れており、126 °Cで熱処理した試料においても単斜晶(あるいは三斜晶)の存在し得ることが示唆された⁶⁾。

2.2 PEEK 配向薄膜⁸⁾

300 °Cに加熱した二枚のガラス板の間に、PEEKの α -クロロナフタレン溶液(約0.1wt%)を挟み、溶媒の蒸発直後にガラス板を互いに逆方向にずらすことによ

図3 PE 延伸水面膜 (126 °C で熱処理) の高分解能像とその光学回折図 (右上)。延伸方向は上下。a, c の領域は同じラメラ, b の領域は別のラメラに属すると考えられる。太い矢印はタイ結晶 (tie-crystallite) を示す。

図4 PEEK 一軸配向薄膜作製の模式図。

て、分子鎖軸 (c 軸) が「ずり」の方向に配向した薄膜を作る (図4)。defocus contrast 法で観察すると、この薄膜は、edge-on 状態の折りたたみ鎖板状晶が「ずり」の方向に積み重なった積層ラメラ構造を呈する (例えば図5で、A と B の間の領域)。制限視野電子線回折から、c 軸が「ずり」の方向に配向し、さらに、ラメラが b 軸方向に成長していることがわかる。作製した薄膜ごとに、また、一つの薄膜内でも場所ごとに多少ばらつきが有り、長周期は約15nm かそれ以上であった。このような薄膜試料の格子像から次のことがわかった：

i) 微結晶はb軸方向に細長い (このことは、溶液結晶化

図5 配向結晶化した PEEK 薄膜のモルフォロジーの一例 (defocus contrast 法による) と、円形領域からの電子線回折図 (右上)。矢印は「ずり」の方向を示す。A と B の間の領域は、長周期約15nm の積層ラメラ構造を呈している。

図6 (a)配向結晶化した PEEK 薄膜の(110)格子像とその光学回折図(a')。

左端の白い矢印は「ずり」の方向(図の上下方向)を示す。

(b) a図で(110)格子縞の見える領域(A)と積層ラメラ構造との関係。

Aを含む帯状領域(B)の一つ一つはラメラに相当する。

a, b両図で黒い矢頭はタイ結晶(tie-crystallite)を示す。

物の格子像からも確認されている⁹⁾。

ii) 微結晶すなわちラメラ結晶芯の厚さ(c軸方向)は6~7nmで長周期の半分以下であるが、このことは PEEK の結晶化度が50%以下であることに良く対応している。

iii) (110)や(200)格子縞には曲がっているものがあり、微結晶内での分子鎖システムの曲がりを伴う格子歪の存在が確認された(溶液結晶化物では、ステムのパッキングにおける不整が、たとえば刃状転位として捉えられている⁹⁾)。

iv) 図6に示すように、格子像撮影後に defocus contrast 法で再確認した積層ラメラ構造との対応から、格子縞の現れている領域はラメラ結晶芯に相当し、これらをずりの方向に繋ぐ細いタイ結晶が明瞭に認められる。格子縞が一つの結晶芯からタイ結晶を経て他の結晶芯までコヒーレントに連続しており、これらが同じ配向であることがわかる。

図7 Petermann らによる一軸延伸薄膜作製の模式図¹⁰⁾。

図8 P4M1P 延伸薄膜 (延伸方向は上下)。

(a)電子線回折図, (b) 007反射による暗視野像,

(c)defocus contrast 法による明視野像。

b, c図で, 矢頭で示した領域等で測定した長周期は, 44~50nmである。

図9 P4M1P 延伸薄膜の高分解能像とその光学回折図 (左上)。

右端の双頭の矢印は延伸方向を示す。a,b,cの領域は各々, 別々のラメラに属すると考えられる。太い矢印はタイ結晶 (tie-crystallite) を示す。

図10 高分子量 i-PS 延伸薄膜の電子線回折図(a)と、211反射による暗視野像(b)。
延伸方向は上下。

2.3 P4M1P延伸薄膜⁶⁾

P4M1Pの延伸薄膜は、図7に示した Petermann ら¹⁰⁾の方法を用いて作製した。すなわち、高分子量 P4M1Pのキシレン溶液(約1wt%)をホットプレート(ガラス板、約230℃)上に広げ(図7a)、溶媒の蒸発直後に(図7b)、一端をピンセットで摘み、素早く空气中に引っ張り上げることで強延伸して薄膜を作る(図7c)。その延伸薄膜の制限視野電子線回折図(図8a)は繊維図形を示し、007反射(子午線)を用いた暗視野像(図8b)や defocus contrast 法による明視野像(図8c)には、as-stretched にもかかわらず積層ラメラ構造とマイクロフィブリル構造が共存している。その様な試料のクライオ-TEMによる格子像を図9に示す。図中のa, b, cの各領域の中心間距離(aとbの間隔およびbとcの間隔は共に約50nm)は、暗視野像や defocus contrast 法で得られた明視野像において測定された長周期(44~50nm)とはほぼ等しいので、a, b, cの各々は、延伸方向に積層した別々のラメラに属していると考えられる。したがって、図9中に太い矢印で示した部分は、PEEKやPEの場合と同じく、タイ結晶に相当することになる。すなわ

ち、P4M1P延伸薄膜でも、延伸方向に積層したラメラ間をその方向に繋ぐタイ結晶の存在が確認された。

2.4 イソタクチックポリスチレン [i-PS] 延伸薄膜^{11,12)}

前項のP4M1P延伸薄膜の作製と同様に図7の方法を用いた。高分子量 i-PS ($M_w=2.4 \times 10^6$, $M_n=5 \times 10^5$)のデカリン溶液(0.3~0.4wt%)をホットプレート(180~190℃)上に広げ、溶媒の蒸発直後に強延伸して薄膜を作製した。この際、i-PSの結晶化速度が極めて小さいことから、延伸過程で配向結晶化のみが起これと考えられる。すなわち、延伸した薄膜はプレートから離れるとすぐに室温にクエンチされ、以後の結晶化は進まない。このような薄膜の制限視野電子線回折図(図10a)は分子鎖軸(c軸)が延伸方向に配向していることを示し、さらに、211反射を用いた暗視野像(図10b)には延伸方向に走る長さ100~150nmの細長い領域が多数存在しているが、その微細構造は不明である。このような延伸薄膜を試料とし高分解能TEM観察を行ったところ、1.1nm間隔の(110)格子縞が認められる領域は、幅は10~50nmと分布が大きいものの長さについては

図11 高分子量 i-PS 延伸薄膜の高分解能像(a)とその光学回折図(b)。

延伸方向は上下。b図で、右上から左下に走る暗い帯はビームストッパーである。

150nm 内外であり、暗視野像とほぼ一致した。図11aに示した例では幅15~20nm、長さ約200nmに渡って(110)格子縞が認められる。途中一部消えているところもあり、また、全体が緩やかに曲がっているのも分子鎖ステムの曲がりを伴っていると考えられるが、大部分はこの領域を貫通している。この領域には格子欠陥も認められないので、或る程度のコヒーレンスを有すると考えられる。したがってこの領域内では、分子鎖はコヒーレンスを保てる程度には伸びていると思われる。高分子溶融物の配向結晶化過程にはいわゆる shish kebab が現れると言わ

れている¹³⁾。i-PSの結晶化速度や試料作製方法からこの格子像はshishのみに相当すると考えられ、shishが細長い単一の結晶であることが明らかになった。

3. 結 び

以上、高分解能 TEM による繊維構造の観察結果を数例紹介した。特に PE, PEEK, P4M1P の結果より、屈曲性線状合成高分子の繊維構造は、微結晶(格子縞の現れている領域)の形が不規則であり、また、折りたたみ鎖から成る積層ラメラ構造とフィブリル構造の二面性を有することが確認された。また、一本のマイクロフィブリルに属する微結晶間の配向関係がタイ結晶(shish kebab 構造の shish の一部とも考えられる)によって維持されていることが明らかになった。すなわち図2で、繊維軸方向に並ぶC領域は、数個がタイ結晶で連結され、それらはすべてタイ結晶ともども、たとえば110反射を与える方位を探っている。ほぼ平行に積み重なった結晶ラメラ間、すなわち重なって隣り合うラメラの折りたたみ面間を繋ぐフィブリル状の結晶性"intercrystalline link"が存在することは、かなり以前に、たとえばKeithらによって実験的に示されているが¹⁴⁾、ラメラ内の微結晶とこのlinkとの結晶学的配向関係はこれまで不明であった。

また、ラメラ間を繊維軸方向に連結するこのタイ結晶が、いわゆるタイ分子と共にその方向での力学的強度を担っていると想像されるが、ちなみに、超延伸した超高分子量 PE ではラメラ性が薄れ、タイ結晶(あるいはshish)が主となったフィブリル構造になると考えられる。さらに i-PS の結果より、この shish が細長い単一の結晶であることが確認された。

上記の例以外では、図7の方法で一軸延伸薄膜を作製した後170~175℃で熱処理することによって得たγ型の結晶構造を有するナイロン-12延伸薄膜で、020反射(子午線)に対応する1.5nm間隔の格子像が得られた¹⁵⁾。一つのコヒーレントな領域における格子縞の数は5~10本程度で、10本以上を明瞭に数えられる領域はほとんど無かった。したがって繊維軸方向の微結晶サイズは8~15nmであるということになる。しかし赤道反射に対応する格子像は、ナイロン-12ではまだ得られていない。今後の課題と考えている。

謝 辞

高分解能 TEM による高分子固体研究を始める機会を与えて下さった故小林恵之助先生(平成8年3月18日逝去)に感謝いたします。また、学生時代から今日に至るまでご指導頂いた片山健一京都大学名誉教授、島村薫岡

山大学教授, 河口昭義立命館大学教授, 磯田正二京都大学助教授, さらに, 共同研究者としてご協力頂いた鞠谷信三京都大学教授, J. Petermann (独) Dortmund 大学教授, 京都大学化学研究所構造解析基礎研究部門Ⅲ(旧高分子結晶学研究部門)の現・旧の職員・研究員・学生諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) J. Kumaki, Y. Nishikawa and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996).
- 2) R. Patil and D. H. Reneker, *Polymer*, **35**, 1909 (1994); 高原淳, 高分子, **44**, 576 (1995).
- 3) 辻正樹, 片山健一, 繊維学誌, **46**, P-388 (1990).
- 4) 辻正樹, 高分子加工, **35**, 522/574 (1986); *ibid.*, *idem*, **40**, 522/574 (1991); M. Tsuji, in "Comprehensive Polymer Science", Ed. by Sir G. Allen, J. C. Bevington, Vol. 1, Pergamon, Chapt. 34(p. 785), (1989); M. Tsuji and S. Kohjiya, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 259 (1995).
- 5) K. Katayama, S. Isoda, M. Tsuji, M. Ohara and A. Kawaguchi, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **62**, 198 (1984).
- 6) M. Tsuji, M. Tosaka, A. Kawaguchi, K. Katayama, and M. Iwatsuki, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 384 (1992).
- 7) J. Petermann and H. Gleiter, *Philos. Mag.*, **31**, 929 (1975).
- 8) H. Kawamura, M. Tsuji, A. Kawaguchi and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **68**, 41 (1990).
- 9) M. Tsuji, H. Kawamura, A. Kawaguchi and K. Katayama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **67**, 77 (1989).
- 10) J. Petermann and R. M. Gohil, *J. Mater. Sci. Letters*, **14**, 2260 (1979).
- 11) M. Tsuji, A. Uemura, M. Ohara, A. Kawaguchi, K. Katayama and J. Petermann, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T-580 (1986).
- 12) 辻正樹, 植村明夫, 小原正義, 磯田正二, 河口昭義, 片山健一, 化繊講演集, **44**, 1 (1987).
- 13) たとえば, M. J. Hill and A. Keller, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B3**, 153 (1969).
- 14) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and R. G. Vadimsky, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4585 (1971).
- 15) 辻正樹, 登阪雅聡, 印教鑑, 植村明夫, 河口昭義, 片山健一, 繊維学年次大会講演要旨, p. 53 (1987).

第80回・第81回

冊子体ケミカル・アブストラクツ利用法講習会

主 催: 化学情報協会

共 催: 繊維学会ほか

日 時: (第80回) 1月17日(金) 10:00~16:00

(第81回) 2月4日(火) 10:00~16:00

会 場: (第80回) 千里ライフサイエンスセンター

(大阪府豊中市新千里東町1-4-2)

(第81回) 中居ビル5F

(東京都文京区本駒込6-25-4)

参加費: (テキスト代込・消費税別) 一般16,000円

大学職員・学生8,000円, 大学教官無料,

化学情報協会維持・賛助会員12,000円

参加申込締切: 定員14名なり次第

問い合わせ先: 社団法人 化学情報協会講習会係

電話 03-5978-3621

第6回複合材料界面シンポジウム

主 催: 複合材料界面科学研究会

日 時: 平成9年5月7日(水)~9日(金)

会 場: 関西大学100周年記念会館

〒564 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号

電話 06-368-1121

講演申込締切: 平成9年1月10日(金)

要旨集原稿締切: 平成9年3月20日(木)

参加費: 会員・共催協賛学協会 9,500円

(当日11,500円)

非会員 15,000円

学生 3,000円

問い合わせ先: 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

京都工芸繊維大学 繊維学部

高分子学科 材料力学研究室内

複合材料界面科学研究会事務局

電話 075-724-7844

FAX 075-724-7800