

課題番号 : F-14-TT-0029
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : PDMS 結晶における連続構造変化の解明
Program Title (English) : Elucidation of continuous structural change in PDMS crystal
利用者名(日本語) : 登阪雅聡、山添良太
Username (English) : M. Tosaka, R. Yamazoe
所属名(日本語) : 京都大学化学研究所
Affiliation (English) : Institute for Chemical Research, Kyoto University

1. 概要(Summary)

ポリジメチルシロキサン(PDMS)は、 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で結晶化することが知られているが、その結晶構造は明らかになっていない。我々は PDMS の架橋体を伸長して結晶化させると、伸長度に応じて結晶構造が連続的に変化することを発見した。このような変化は他に例が無く、シロキサンに特有の柔軟な化学結合が関与していると推定される。そこで、変化が起こる前後の結晶構造を解析し、構造変化の機構を分子論的に解明することを目的とした。

2. 実験(Experimental)

・利用した主な装置

広角 X 線回折装置

① 多目的 X 線回折装置(Rigaku TTR-III)

② 2次元 X 線回折装置(Rigaku Rapid-2)

シミュレーションソフト

③ Cerius² (Accelrys, Version 4.10)

・実験方法

架橋した PDMS 試料を延伸治具に取り付け、広角 X 線回折装置にセットした。試料に窒素ガスを吹き付けて $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ に冷却し、結晶化させた。MoK α 線(波長 0.071 nm)を用いて X 線回折パターンを記録した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

元の長さの 8 倍まで伸長した試料を冷却して結晶化させ、高伸長時に発生する結晶相について回折パターン(Fig. 1)を得た。回折点の位置からこの結晶の単位格子を、 $a = 0.845\text{ nm}$, $b = 1.18\text{ nm}$, $c = 0.843\text{ nm}$ の単斜晶と決定した。消滅則より、最上位の空間群は *Ima2* と考えられた。この単位格子に PDMS 分子を配置し、ソフトウェア(Cerius²)によって回折パターンをシミュレートしながら、実測と一致する結晶構造を探索した。現段階では、Fig.

2の構造を得ている。今後、密度など他の観察結果と整合するよう、構造の最適化が必要である。低伸長時に発生する結晶相についても、構造解析を実施する必要がある。

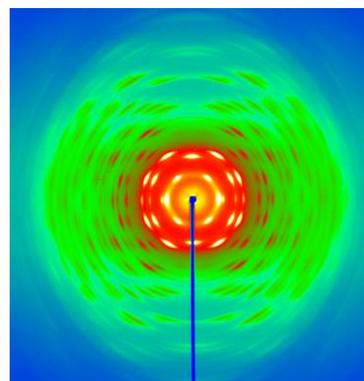


Fig. 1 WAXD pattern of high-strain crystal phase of PDMS.

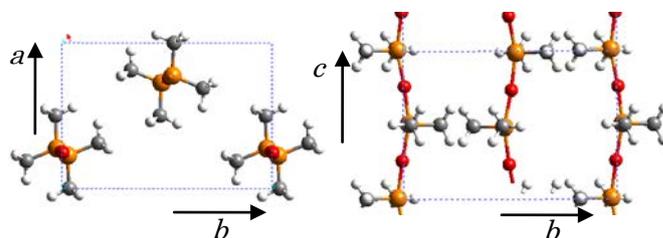


Fig. 2 Structure model of high-strain crystal phase of PDMS.

4. その他・特記事項(Others)

なし。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1) 山添良太, 他, 第 63 回高分子学会年次大会、平成 26 年 5 月 28 日。

(2) 山添良太, 他、平成 26 年度繊維学会年次大会、平成 26 年 6 月 12 日。

6. 関連特許(Patent)

なし。