 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 20160709
課題番号(Project No.) 2015AX0003 実験課題名(Title of experiment) 一連のエチレン-ビニルアルコール共重合体の中性子結晶構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 浅田光則 所属(Affiliation) 株式会社クラレ	装置責任者(Name of responsible person) 日下勝弘 装置名(Name of Instrument : BL No.) iBIX BL03 実施日(Date of Experiment) 4/23-25

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>ポリエチレン-ビニルアルコール共重合体(ethylene-vinyl alcohol copolymer, EVOH)はエチレンとビニルアルコールのランダム共重合による結晶性高分子である。気体透過性が低いポリビニルアルコール(PVA)と熔融成形性がよいポリエチレン(PE)の特徴を備え、ガスバリア材として食品包装材用途や自動車用プラスチックガソリンタンク用途で使用されている。当該ポリマーの優れたガスバリア性はビニルアルコールユニットの水酸基間の相互作用によるものと考えられているがまだ不明な点が多い。当社および共同研究者は過去、一連のEVOHのX線結晶構造解析を実施し、結晶中のエチレン分率は共重合組成で決まりそれに依存してビニルアルコールユニットの水素結合状態も変わると推測した。この知見に水素位置の情報を組み合わせて結晶中の構造モデルを精密化できれば、ガスバリア性を理解する鍵となる非晶中の水素結合状態の理解に役立てることができる。そこで本実験ではエチレン含有量が異なるEVOHの中性子結晶構造解析を実施した。</p>
<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>本実験では重水素化していないエチレン含有量が 24 mol%(EVOH-24)と 48 mol%(EVOH-48)のふたつのEVOHを使用した。EVOHを熔融させて繊維状に形成し、ホットプレートで加熱しながら延伸することで一軸配向試料を作製した。さらに熱風乾燥機にて、試料が収縮しないように固定したうえで熱処理した。EVOH-24は180℃で7時間、EVOH-48は160℃で7時間処理して結晶化度を高めた。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>中性子結晶構造解析はMLFのiBIXビームライン(BL03)にて実施した。熱処理した繊維状のEVOHを5mm長さに切断し、図1のように8本を束ねてアルミニウム箔で包み、測定に供した。繊維軸方向が中性子線の入射方向と一致するように試料をゴニオメーターに固定し、χ軸を0°、ω軸を90°とし、ϕ軸は52.5°、57.75°、84.0°、89.25°の4条件とした。Phase delayの値はそれぞれ-8.9°と-56.9°としてデータ取得した。室温・常圧下で実施した。中性子源強度は206kWであった。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

Figure 2 に EVOH-24 を測定したときに得た XT スライスデータの一例を示す。試料を重水素化していないにもかかわらず、25 msec から 35 msec の飛行時間領域において、EVOH 結晶の赤道線反射に帰属され得る複数の回折線が観測された。EVOH の結晶構造は既知であること、また同じ試料の広角 X 線回折 (WAXD) 測定からも複数の回折が観測されることを確認しており、それらを踏まえて本実験データを現在解析中である。

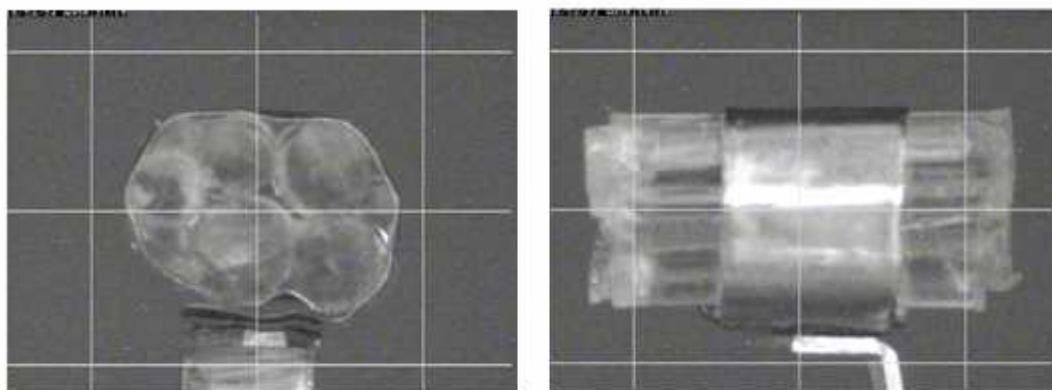


図 1 測定した EVOH 一軸配向試料

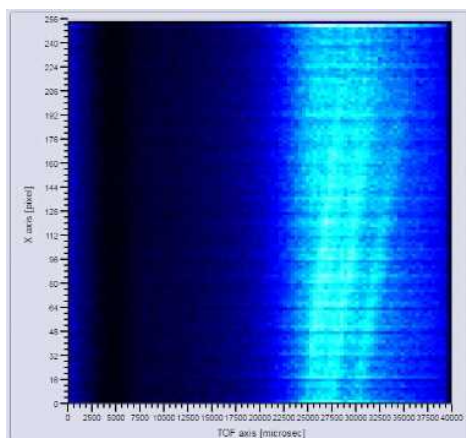


図 2 EVOH-24 を測定したときに得た XT スライスデータの一例

4. 結論(Conclusions)

本実験により、重水素化していないEVOHからも複数の回折信号が得られることを確認した。回折信号はエチレン含有量が 24 mol%、48 mol%と異なる EVOH 試料で観測されたことから、EVOH の分子構造または結晶構造の違いに由来する差異を捉えることができると考えている。現在、当該データを詳細解析中である。また今後は試料の最適化(重水素化、部分重水素化、高配向化、高結晶化度化など)や測定条件の最適化(中性子ビームの大強度化、積算時間の長時間化)を実施することで、構造決定可能なデータの取得を目指すとともに、水素位置や水素結合に関する情報を解析する予定である。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

食品包装用途を中心にガスバリア樹脂の市場は大きく、ガスバリア機構に関する研究は活発になされている。水素結合状態については振動分光法や NMR 法により調べられているが、中性子結晶構造解析によって結晶中の原子位置や水素結合に関する知見が得られれば、学術的に価値がある。また水素結合に基づいた新規樹脂開発が促進されれば、産業上意義も大きい。企業研究者が中性子結晶構造解析の手法を学ぶ機会は貴重であり、教育的意義もある。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)
予定なし		

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)
重水素化試料を使用しなかったために非干渉性散乱によるバックグラウンドが大きいこと、中性子強度が不足していること、実験時間の制限で積算回数が足りないことなどが原因により、構造決定できるデータが取得できなかった。
今後上記の問題を解決したうえで再実験を試み、成果発表する。