

量子ビームを用いた構造解析

発表者：近藤 寛朗 (高分子技術部門)

1. はじめに

量子ビームは、電子、陽子、中性子など物質を構成する粒子あるいは光子やミュオンなどの量子性をもつ粒子や波の集団が同じ方向になすビーム状の流れであり、加速器やレーザーなどを用いて、平行に細く揃えられた粒子ビームやレーザー光の総称である。量子ビームの例として、放射光、中性子、イオンビーム、レーザーなどが挙げられるが、ここでは、高分子材料の構造解析として有効なツールとなる放射光を取り上げる。

放射光は、高速電子や荷電粒子が物質中を通過する際に放出される電磁放射のことを指し、広い波長範囲や高い輝度を持つことから、物質の構造やダイナミクス、電子状態などを詳細に解析するための重要なプローブとなる。放射光の特徴は、広い波長範囲(紫外線から X 線まで)を持ち、高い輝度・偏光性・コヒーレンスを持つ。これにより、非常に高い空間分解能や時間分解能で高分子材料の構造やダイナミクスを解析することができる。また、放射光は非破壊的であるため、試料へのダメージを小さくした測定ができるという利点があり、測定手法は多岐に渡る。以下に、高分子材料の構造解析に放射光を用いる利点を示す¹⁾。

- ① 高分子から生じる微弱な応答シグナルが強く検出され、微細試料、希薄試料が測定できる。
- ② 空間分解能が高く、微小領域の測定が可能となり、イメージング測定や視射角入射 X 線回折ができる。
- ③ 短時間の測定が可能となる。試料を変形させた時のその場観察や時分割測定ができる。
- ④ 試料周りの空間に余裕があるため、他分析手法との同時測定や試料環境の自由度が高く、高圧・高温・低温などの環境下での測定できる。

高分子材料は「炭素」や「水素」を中心とした軽元素で構成されており、X 線との相互作用が弱く、実験室レベルの測定は困難となることが多いが、放射光の高輝度を利用することで、実験室レベルの測定が容易になるだけでなく、放射光特有の測定が可能となる。代表的な実験施設は、大型放射光施設「SPring-8」や「あいちシンクロトロン光センター」などが挙げられ、これらの施設を利用して高分子材料の構造解析が行われている。ここでは、大型放射光施設「SPring-8」を用いてゴムやプラスチック材料を測定した事例を示す。

2. ゴム中のフィラー (充てん材) 分散評価

ゴム中に配合されているカーボンブラック、シリカ等のフィラーの凝集構造は、ゴムの物理的特性に大きな影響を与えるため、定量的な評価が重要である。一般に高分子材料で使用されるフィラーの多くは図 1 に示すような階層構造を形成しており、フィラー分散状態を把握するにはマルチスケールの構造解析が必要となる。特に凝集体のサイズや構造はゴムの力学特性に大きく影響を与えるため、小角 X 線散乱 (SAXS) 及び超小角 X 線散乱 (USAXS) を用いたフィラー凝集体の階層構造評価が精力的に行われている。ゴ

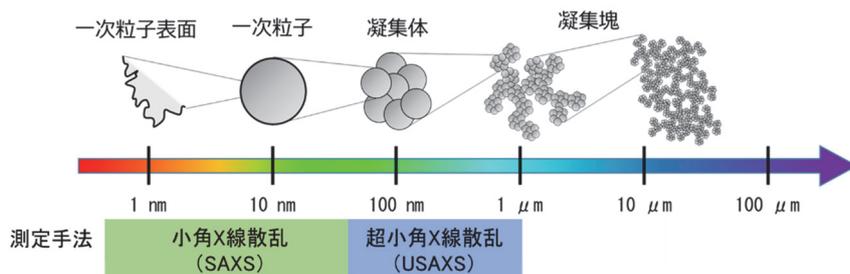


図 1 ゴム中のフィラーの階層構造と各 X 線散乱の測定領域

ム用フィラーで代表的なシリカの分散状態は、マトリックスであるポリマーの末端構造及びポリマーとフィラーの相互作用に影響を与えるシリカ分散剤によって、大きく影響を受けるが、ここでは、溶液重合スチレンブタジエンゴム (sSBR) の末端変性の有無及びシリカ分散剤の有無が凝集構造に与える影響について、USAXS-SAXS 測定した事例を示す。

厚さ 1 mm の加硫ゴムシートから試験片を採取し、SPring-8 の BL19B2 に設置された USAXS 及び SAXS 装置を用い、室温において試料の散乱プロファイルを波数 $q = 0.005 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で測定した。X 線のエネルギーは 18 keV であり、カメラ長は USAXS では約 41 m、SAXS では約 3 m とした。露光時間は 1 サンプルあたり 10 秒とし、得られたプロファイルよりフィラーの階層構造の解析を行った。

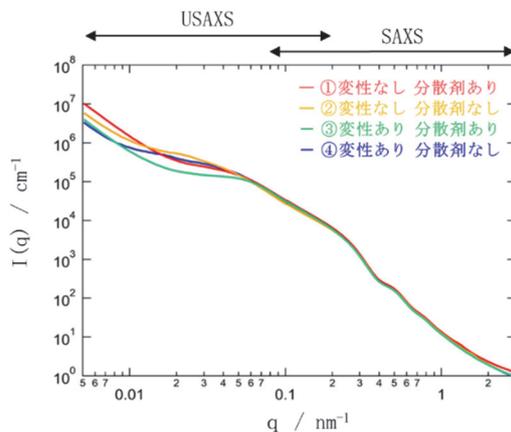


図 2 各試料の超小角-小角 X 線散乱プロファイル

に各試料の USAXS-SAXS プロファイルを示す。 $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では四つの散乱プロファイルは概ね一致する。一方、 $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域では試料①～④でシヨルダの位置が異なるプロファイルが観測された。解析には Beaucage による Unified Guinier /Power-law approach²⁾を

表 1 各試料のシリカ凝集体半径

試料	①	②	③	④
sSBR末端変性	なし	なし	あり	あり
シリカ分散剤	あり	なし	あり	なし
凝集粒子の回転半径 / nm	27.1	31.0	23.8	29.5

用いてプロファイルのフィッティングを行い、求めたシリカ凝集体の半径を表 1 に示す。シリカ分散性を高めた試料③ (sSBR の末端変性あり・分散剤あり) は、凝集粒子の回転半径が最も小さくなり、一方、シリカ分散性を下げた試料② (sSBR の末端変性なし・分散剤なし) は、凝集粒子の回転半径が最も大きくなった。したがって、X 線散乱法によってシリカの凝集の抑制効果を定量的に確認することができる。

3. プラスチックの結晶構造解析

ポリエチレン (PE) の結晶構造は、高分子鎖が規則的に折りたたまれた結晶相、その結晶と非晶相によるラメラ構造、ラメラ構造が集まってらせん状に伸びた分岐構造、ラメラ相の分岐が広がった球晶といった階層構造を有している³⁾。これらの階層構造は、X 線散乱法を用いて観測することが可能である。結晶格子は、広角 X 線散乱 (WAXS)、ラメラ構造は SAXS、ラメラ相分岐構造は USAXS がそれぞれ適用でき、放射光施設を利用することにより、ナノからサブミクロンスケールまで結晶構造解析が可能となる (図 3)。長周期ラメラ構造は、規則的な結晶領域と乱れた非晶領域が交互に積層された電子密度の高い領域と低い領域がからなる二層構造とみなすことができる。SAXS では、電子密度の疎密に起因する散乱を検出することにより、ラメラ構造などの高次構造についての情報を得ることができる。ここでは、熱処理を施した PE の物理的構造の変化を WAXS、SAXS、USAXS で評価し、熱履歴による高分子材料の結晶構造の変化を測定した事例を示す。

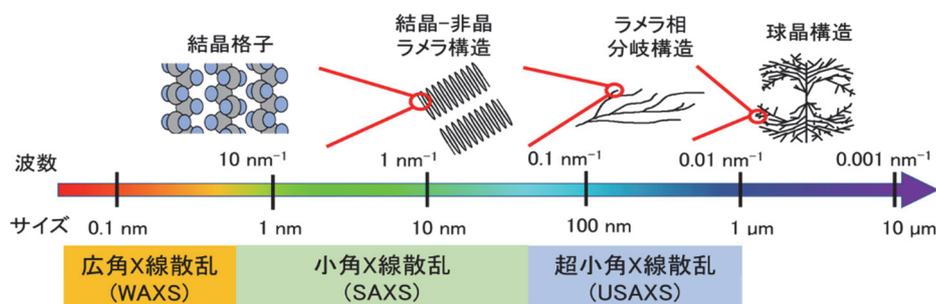


図 3 ポリエチレン結晶の階層構造と各 X 線散乱の測定領域

供試料は、日本ポリエチレン (株) 製ノバテック LD LJ803 を、射出成形機で厚さ 1 mm のシートを成形した。成形条件は JIS K 6922-2 に準じ、熔融樹脂温度 210°C、金型温度 40°C、平均射出速度 100±20 mm/秒、保圧時間 25 秒、冷却時間 35±5 秒、全サイクル時間 40±5 秒とした。得られたシートは、それぞれ 40°C×168 時間、70°C×168 時間、100°C×168 時間で熱処理をした。熱処理後、室温で冷却させたのち、各測定に供した。得られたシートを加工し、SPring-8 の BL19B2 ラインに設置された USAXS 及び SAXS 装置を用いて試料の散乱プロファイルを得た。USAXS の測定範囲は波数 $q =$

0.005~0.185 nm⁻¹、SAXS の測定範囲は波数 $q = 0.06 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$ で、室温で測定した。X 線のエネルギーは 18 keV であり、カメラ長は USAXS では約 41 m、SAXS では約 3 m でそれぞれコラーゲンフィブリル及びベヘン酸銀の標準試料を用いて校正した。検出器は DECTRIS 社製 2 次元検出器 PLATUS 2M を用いた。露光時間は 1 サンプルあたり 10 秒とした。

図 4 に、USAXS-SAXS 領域のプロファイルを重ね合わせたものを示す。波数 $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近でスムージングを行った。サブマイクロメートルオーダーのラメラ相分岐構造に由来する USAXS 領域の波数 $q = 0.005 \sim 0.185 \text{ nm}^{-1}$ では、未処理から熱処理

において、いずれもピークの形状に大きな変化は見られない。一方、ラメラ構造に由来する SAXS 領域の波数 $q = 0.06 \sim 3.0 \text{ nm}^{-1}$ では長周期散乱に由来するピークが未処理から熱処理温度が高くなるにつれ、複数のピークが出現した。また、100°C×168 時間処理では、ピーク位置が低波数側にシフトし、ラメラ間距離が増大した。得られた散乱プロファイルをフーリエ変換し電子密度相関関数として解析したところ、ラメラの長周期及び結晶厚さは熱処理温度が高くなるにつれてともに増大した。

4. おわりに

量子ビームは、高分子材料の構造解析に極めて有効なツールであるが、高度な測定及び解析技術が必要であるため、敷居の高い測定手法のイメージがある。高分子技術部では、幅広く量子ビームを活用していただけるよう、量子ビームを用いた高分子材料の構造解析について受託測定を開始した。高分子材料の測定事例は、今後ホームページ上に随時アップロードを予定している。詳細は高分子技術部までお問合せいただきたい。

参考文献

- 1) 西野孝 高分子 55 巻 4 号 285-289(2006)
- 2) G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.* 28, 717-728 (1995).
- 3) 藤井澄明 西辻祥太郎 竹中幹人 長谷川博一 高分子論文集, 66, 612-618 (2009)

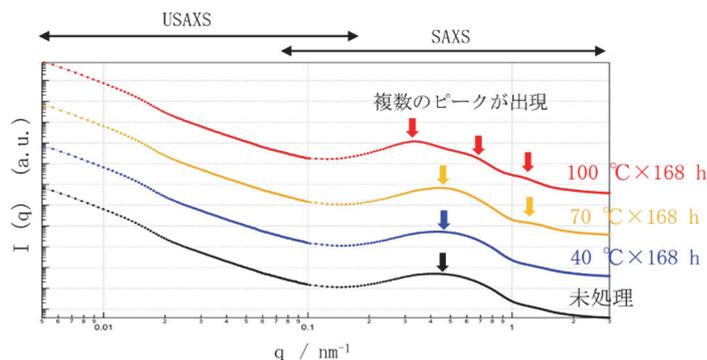


図 4 各試料の超小角-小角 X 線散乱プロファイル

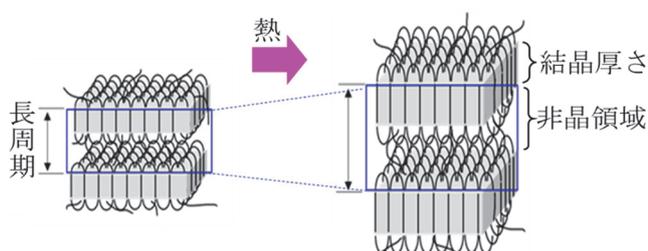


図 5 ラメラ構造