



## マイクロビーム X 線小角散乱による 高分子の構造解析

野末佳伸 住友化学株式会社石油化学品研究所 千葉県袖ヶ浦市北袖 2-1  
雨宮慶幸 東京大学大学院新領域創成科学研究科 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

**要旨** 第3世代放射光の特徴である高輝度の X 線を用いることで、高フラックス・高平行性のマイクロサイズの X 線ビームが必要なマイクロビーム X 線小角散乱実験が可能となり、数多くの成果が報告されつつある。しかし、現状ではマイクロビームの応用展開は限られたユーザーグループにとどまっている。そこで、本稿は、マイクロビーム X 線小角散乱の実験技術について簡潔に説明し、この手法でどのような構造情報を得ることができるのかを、高分子球晶の構造解析の実験結果を例にとり解説する。

### 1. はじめに

実験室 X 線源を用いた X 線小角散乱による高分子の構造解析は、様々な条件下で結晶性高分子が形成するラメラ構造<sup>1)</sup>や溶液中での高分子のコイル状態<sup>2)</sup>の観察などに適用されてきた。1980年代に第2世代放射光源が現われたことにより、それまでの静的構造の測定に、「動的構造」という時間軸が加わった。これにより、結晶性高分子の等温結晶化・融解過程<sup>3)</sup>、結晶化誘導期での構造形成<sup>4)</sup>、流動場下での結晶化<sup>5)</sup>、延伸下での結晶性高分子の変形挙動の実時間測定による研究<sup>6)</sup>が精力的に展開されてきた。また、ブロックコポリマーの分野でも、マイクロ相分離構造・結晶化による構造形成過程<sup>7)</sup>、外場下での相転移過程<sup>8)</sup>などが、議論されてきた。

さらに、1990年代後半に、ESRF, APS, SPring-8などの、より高輝度の X 線を発生する第3世代放射光が登場したことで、X 線小角散乱の高分子研究も新しい展開局面を迎えた。そのうちのひとつは、X 線光子相関法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy) などのナノ構造のダイナミクスに関する研究<sup>9)</sup>、もうひとつは、フラックス・平行性の高い、数  $\mu\text{m}$  程度のビームサイズの X 線を用いたマイクロビーム X 線小角散乱による「走査型 X 線小角散乱」(Scanning-SAXS)、「時分割局所 X 線小角散乱」(Time-resolved local SAXS) という展開である。前者は、マイクロビームに対して試料を走査して散乱像をマッピングする手法、後者は、興味ある一点にマイクロビームを固定し、局所でのナノ構造発展を測定する手法である。Scanning-SAXS の応用例としては、直径  $10 \mu\text{m}^{\circ}$  程度の単一繊維を  $2-3 \mu\text{m}^{\circ}$  程度のマイクロビームで走査することによりスキン層-コア層の詳細な解析をした研究例<sup>10)</sup>、

人工的に成長させた骨のマッピングによって、骨の成長に伴う構造形成過程を観察した研究例<sup>11)</sup>、くもの糸の構造形成過程<sup>12)</sup>などが挙げられる。また、Time-resolved local SAXS に関しては、成長している高分子球晶界面で結晶成長を詳細に観察した例<sup>13-14)</sup>が挙げられる。

最近のマイクロビーム X 線小角散乱分野での進展としては、X 線導波管により生成されるサブマイクロビーム (ビームサイズ: 約  $100 \text{ nm}$ ) による超微小領域での単繊維精密構造解析<sup>15)</sup>、 $\mu\text{GI-SAXS}$  によるテーパな表面構造を有する系の構造解析<sup>16)</sup>、 $\mu$  ラマン散乱との同時測定による多情報マッピング<sup>17)</sup>などがあり、得られる構造情報の幅が広がりつつある。

本稿では、まず、X 線マイクロビームの生成法やマイクロビーム X 線小角散乱実験で留意すべき点などの実験技法の基礎について述べる。次に、我々のグループで実施した実験を例に挙げて、マイクロビーム X 線小角散乱だからこそ得られる構造情報について解説する。

### 2. 実験技法

#### 2.1 マイクロビームの生成

マイクロビーム X 線小角散乱は、散乱情報がごく小さな角度領域に現われるため、発散角の小さなマイクロビームを生成する必要がある。マイクロビームは、各種の集光光学素子により生成できるが、ビームの空間的広がりや角度広がり積は保存する、というリウビル (Liouville) の定理<sup>\*18)</sup>により、強度を一定に保存したままビームサイズ

\* 力学系の一つの力学状態を位相空間内の代表点  $(q, p)$  で表すとき、ある領域  $\Omega$  についての積分  $\iint_{\Omega} dqdp$  は時間が変わっても不変な体積を持つという定理。

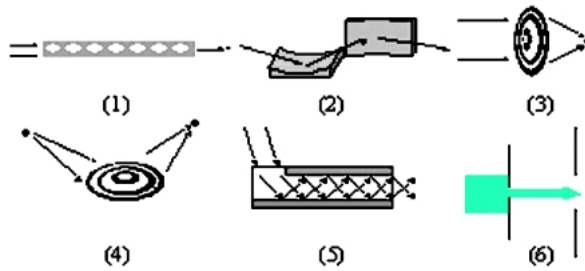


Fig. 1 Schematics of X-ray optical systems to generate a microbeam.

を絞れば必然的に発散角が大きくなる。そのため、発散角が小さく（平行性が高く）強度が十分なマイクロビームを生成するためには、光源の輝度（輝度は、単位時間、単位立体角、単位面積、単位波長幅あたりに放出される X 線光子の量を示す）が高いことが必須の条件となる。そのため、ビームの輝度が十分ではなかった第 2 世代放射光では、小角散乱が可能なマイクロビームを得ることは非常に困難であった。

マイクロビームの生成方法は、大きく分けて集光素子を用いる方法と、マイクロピンホールで X 線ビームを切り出す方法の 2 つがある。集光素子（Fig. 1 参照）については、(1) X 線に対する物質の屈折率が 1 よりも小さいことを利用した X 線屈折レンズ<sup>22)</sup>、(2) Kirkpatrick と Baez により考案された、縦集光と横集光を 2 枚のミラーで独立に行う K-B ミラー<sup>19)</sup>、(3) 同心円状のパターニングによって、X 線の干渉する位相成分のみ透過させる X 線ゾーンプレート<sup>20)</sup>、(4) 楕円体の共焦点を利用した Bragg-Fresnel レンズ<sup>21)</sup>、(5) X 線導波管<sup>23)</sup>などがある。

(6) マイクロピンホールによるマイクロビーム X 線の生成方法<sup>24)</sup>は、各種集光方法に比べると最も手軽な方法であるが、エッジがきれいなピンホールを作成する技術、光源の輝度が非常に高いこと、が必要であるため、アンジュレーターのビームラインでなければ事実上実験は難しい。また、いくらピンホールによりビームサイズを小さく切り出してもピンホールから試料までの位置が離れると、フラウンホーファー回折により、ビームサイズが広がってしまう。そのため、ピンホール光学系では、ピンホール素子から試料までの距離をできるだけ短くしなければならない。また、ピンホールのエッジからの寄生散乱を遮蔽するために、ピンホール下流に遮蔽用ピンホールを挿入する必要がある。例えば、SPring-8 の BL40XU では、2-10  $\mu\text{m}^{\phi}$  のピンホールと 50-100  $\mu\text{m}^{\phi}$  の寄生散乱遮蔽用ピンホールを、ピンホール間距離を 10 cm 程度離して試料から 10-20 cm 上流に設置している。

## 2.2 試料調製と実験配置

マイクロビーム X 線小角散乱用の試料に関しては、常に試料の厚みについて注意をしなければならない。試料厚

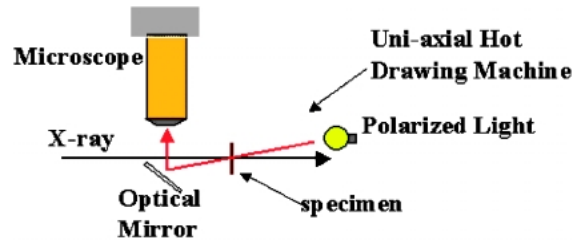


Fig. 2 Optical microscope setup to monitor the sample where the X-ray microbeam impinges.

みが厚すぎて厚さ方向にも構造の不均一性の情報が含まれてしまうと、ビームを絞ってミクロンサイズにしても厚さ方向に平均化された散乱情報はもはや空間分割の意味をなさない。一方で、試料が薄すぎると、散乱体の数が少なくなり十分な S/N の散乱を得ることができない。マイクロビーム X 線小角散乱の測定に最適な高分子試料の厚みは、著者らの経験によるとビームサイズ径 5-10  $\mu\text{m}^{\phi}$ （フラックスは  $10^9$ - $10^{10}$  photons/sec）で 30  $\mu\text{m}$  程度である。ただし、液晶構造や、ブロックコポリマーの相分離構造のように、局所的に非常に高い秩序構造を有していれば、数  $\mu\text{m}$  の厚みであっても測定が十分に可能である<sup>25)</sup>。

次に、マイクロビーム X 線の実験配置に関しては、マイクロビームが空間のどの位置にあるのかを把握し、かつ、試料のどの位置にマイクロビームを照射するかを決定するために、実験系にセットした試料を直接光学顕微鏡で測定できる実験配置を作らなければならない。PF の BL-4A では、光学顕微鏡の光路を X 線の光路に対してわずかにオフセットさせて、光学顕微鏡像を見ながらマイクロビーム X 線散乱像が得られるように光学系を設置している（Fig. 2 参照）。ESRF のマイクロビーム専用ラインである ID13 では、試料台を X 線光路と直角方向に一定距離動かすことができ、そこに光学顕微鏡系がセットアップされていて、X 線マイクロビーム位置を確認する方式を採用している。ID13 の方法は、試料を平行移動させてから元の位置に戻るまでの往復に伴う位置ズレがミクロン以下に制御されているため、位置安定性に優れ、マッピングには最適である。しかし、試料に外場を加えて変形させながらその場で試料上の同じ位置を測定する、といった実験の場合、試料セルが重く（例えば加熱延伸セルは 20-30 kg）なり高精度の移動が困難になること、変形の度合いによっては目的の試料が追跡できないほど移動してしまうなど、試料の定点測定が困難な場合がある。X 線検出器については、試料が空間的に異方性の高い構造をとっている場合が多いために、2 次元型の X 線検出器が必須である。また、高い S/N で短時間に多数枚の散乱像を連続で測定することが求められるため、読み取り時間の短い CCD 型 X 線検出器<sup>26)</sup>が一般的には用いられる。

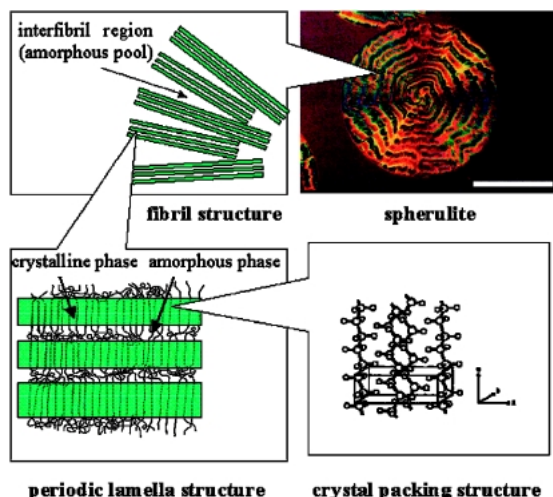


Fig. 3 Hierarchical structure of crystalline polymers.

### 3. 高分子系への応用例

#### 3.1 結晶性高分子の高次構造

まず、予備知識として高分子の結晶について簡単に触れる。熔融状態から結晶化させた高分子球晶の内部構造は、Fig. 3のように板状の結晶部分が結晶化していない非晶部分を挟んで積層した「ラメラ構造」と言われる構造がミクロな繊維状になって充填した構造をとっている。

X線小角散乱では、主にナノスケールの構造を有するラメラ構造の繰り返し周期（以下、長周期と呼ぶ）の大きさとその異方性やミクロな繊維構造を測定することができる。従来のX線小角散乱を用いた研究では、高分子の等温結晶化過程について詳細な議論がされてきた。しかし、従来のX線小角散乱では、散乱に含まれる情報は空間的に平均化されているため、例えば球晶界面で段階的にナノ構造が形成するような高分子系の結晶構造形成過程や、新しい球晶が、先に形成している球晶に侵入して成長していくような複雑な現象で生じるナノ構造変化を明確に観測することが出来ない。このような場合には、成長する球晶の界面近傍にマイクロビームを固定してX線小角散乱を測定することにより、球晶界面の結晶成長を詳細に観察することができる。具体的な例として、以下では、ポリεカプロラクトン（PCL）/ポリビニルブチラル（PVB）ブレンド系と、ポリブチレンサクシネート（PBSU）/ポリビニルデンクロライド-ビニルクロライドランダム共重合体（P（VDC-VC））ブレンド系で得られた実験結果を紹介する。

#### 3.2 球晶内部のラメラのねじれ構造解析<sup>14,27)</sup>

PCLは結晶性の生分解性高分子で、融点が60°C程度の材料である。PVBはガラス転移温度が60°C近傍にある非晶性の高分子である。PCL/PVBブレンド系では、PCLにPVBを少量（0.1-5%）添加するだけで、PCLとPVB

の間に働く水素結合によりPCLの結晶化挙動が大きな影響を受けることが知られている。PVBの添加により、1) PCLの結晶核生成頻度が2桁抑制されること、また、2) 偏光顕微鏡観察下で生成する球晶が非常に規則正しい同心円状のバンド構造を形成すること、が分かっている<sup>28)</sup>。つまり、PCL/PVB系では、バンド構造を有する非常に巨大な球晶（半径数mm）を生成することが出来る。バンド構造は、球晶内部のラメラ構造がねじれることによって生じる複屈折の周期的な変化によって観察される（ねじれ方向についてはFig. 8を参照のこと）。PVB添加によるPCLのラメラ構造形成への影響については、X線小角散乱の測定結果では、PCLでは1つの長周期構造しか存在しないのに対し、PVBをブレンドすることで結晶化温度に依存して、長周期構造が2つ現れることが知られている<sup>28)</sup>。しかし、ブレンド系で形成される2種類の長周期構造がどのような順序で形成しているのかは、これまで明らかにされていなかった。そこで、我々はPCL/PVBに対してマイクロビームX線小角散乱を用いて局所での結晶化と、ねじれ構造の詳細な構造解析を行った。

マイクロビームX線小角散乱実験は、PFのBL-4Aで行った。PFのBL-4AはマイクロビームX線回折・蛍光分析が可能なビームラインであり<sup>29)</sup>、集光光学系としてK-Bミラーが常設されている。ただし、光源の輝度が高くないため、発散角が大ききそれによって小角分解能は制限される。また、ミラーからの寄生散乱を限界まで除かなければ十分な小角分解能が得られない。

そこで我々は集光ミラーの直下流に300μmのピンホールを、試料直前の上流側に18μmのピンホールを入れて、余分な散乱をできる限り除去した。その結果、集光光学系から得られたビームサイズ（4×5μm<sup>2</sup>）を保ったまま、小角分解能を、 $q(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ で0.025Å<sup>-1</sup>まで向上させることに成功した（波長1.5Å）。上流にある300μmピンホールと下流にある18μmピンホール間の距離は数cmで、ピンホール間に顕微鏡観察のための光学ミラー（Fig. 2参照）が配置されている。そのため、SAXS測定中は試料を見ながらのX線回折パターン観察は不可能であり、試料観察時には下流側の18μmピンホールを外さなければならない。

ビームサイズは、2.5μm<sup>φ</sup>のタングステンワイヤをマイクロビームに対して走査し、透過強度を計測することで測定した。小角散乱の実験系は、ビームラインに真空パイプを持ち込み、カメラ長1.6mの条件で系を組み上げた。検出器は、イメージインテンシファイア付きX線型CCD検出器（以下II+CCD型X線検出器と呼ぶ）を用いた<sup>26)</sup>。

実験に用いたPCL/PVB=95/5ブレンド試料は、共通の良溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）下で溶液混合し、シャーレにキャストした。キャストした試料は風乾・真空下での熱処理の後、結晶化させた。結晶化した試料から必要分の試料を40μm厚み程度のマイカ上に置き、加



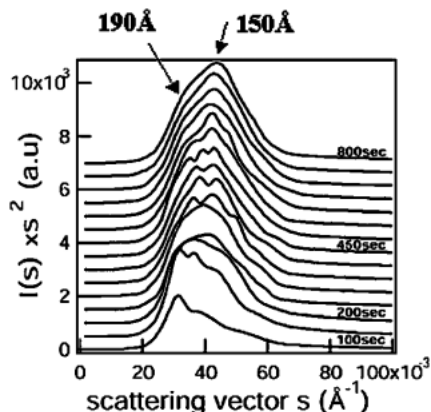


Fig. 4 SAXS profiles of PCL/PVB during crystallization with an X-ray microbeam positioned in the vicinity outside of the the growth front of the band spherulite.

熱ステージ上で融解し、小型ヘラで薄く引き延ばした。引き伸ばした試料の厚みをマイクロメータで測定したところ、 $30\ \mu\text{m}$ 程度であった。

上記方法で得た薄膜 PCL/PVB を、急冷・急加熱ステージ (LINKAM THMS-600) を用いて、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分融解後、 $130^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $41^\circ\text{C}$  まで急冷した後、等温結晶化条件下でバンド状球晶を成長させた。成長した球晶界面近傍にマイクロビームを照射し、結晶成長の様子を観察した。すると Fig. 4 のように、結晶成長の初期過程では  $190\ \text{\AA}$  程度の大きな長周期が形成し、その後、数 10 秒のうちに  $150\ \text{\AA}$  程度の小さな長周期の構造が現れ、散乱が 2 つの構造の重ねあわせとして観察されることが分かった<sup>14)</sup>。

PCL 単体の  $41^\circ\text{C}$  での結晶成長では、 $150\ \text{\AA}$  程度の長周期構造のみが観察されることから、PCL/PVB ブレンド系では、先に PVB の影響を強く受けた成分の結晶化が進み、その後、PCL 単体に近い結晶が成長することが分かった。このことは、球晶成長界面でも PVB の影響を強く受ける領域と、そうでない領域が混在していることを示唆し、先に結晶成長する領域で PVB 密度が高くなっていることが予想される。そのような結晶成長面での PCL/PVB 相互作用の空間分布が PCL ラメラによるねじれ球晶形成に寄与している可能性も考えられる。

また、PCL/PVB 系は、非常に美しい規則正しいバンド球晶を形成するため、バンド構造の詳細な解析に好適であり、 $35^\circ\text{C}$  と  $41^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PCL/PVB ブレンド系に対して、球晶の動径方向に沿って走査型マイクロビーム X 線小角・広角散乱同時測定を行った (Fig. 5, Fig. 6)。

その結果、Fig. 5(a) のように長周期構造に起因する小角散乱の強度が周期的に変化し、ラメラ積層構造が周期性を持ってねじれていることが分かった<sup>14)</sup>。さらに広角散乱測定で得られたデータについて (110) 面からの反射 (以後、110 反射と呼ぶ) の散乱強度の方位角分布を解析すると、ラメラ積層構造の周期変化に対応して方位角分布が変化し

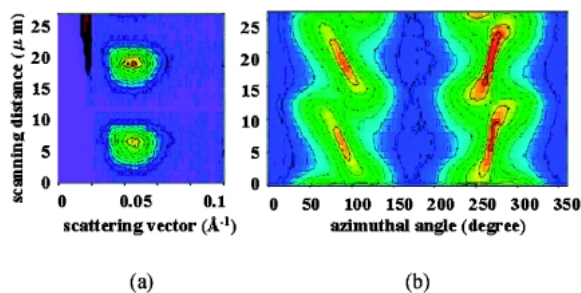


Fig. 5 Intensity contour maps of (a) SAXS and (b) 110 reflection azimuthal distribution from WAXS with an X-ray microbeam scanning the PCL/PVB band spherulite isothermally crystallized at  $41^\circ\text{C}$  along its radius. Scattering angle and azimuthal angle are taken in the abscissa, respectively, in (a) and in (b).

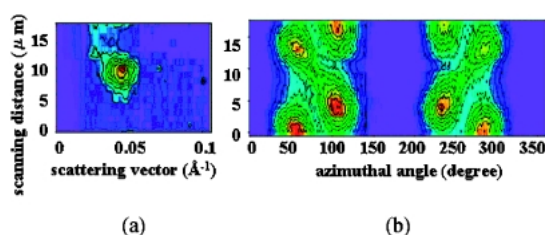


Fig. 6 (a) SAXS and (b) 110 reflection azimuthal distribution from WAXS intensity contour maps with an X-ray microbeam scanning PCL/PVB band spherulite isothermally crystallized at  $35^\circ\text{C}$ .

ていることが分かった (Fig. 5(b))。さらに面白いことに、110 反射の散乱強度方位角分布の周期的変化の様子が結晶化温度によって大きく変化することが分かった (Fig. 5(b), Fig. 6(b))。この結果について検証するため、逆空間内にガウス型強度分布で (110) 面に対応する逆格子点が分布するという仮定で、周期的に回転する (110) 面の逆格子点をエバルト球が切断するという計算を、様々なねじれパターンについて実施した。その結果、Fig. 7 から分かるように、 $35^\circ\text{C}$  で等温結晶化した PCL/PVB の 110 反射の方位角分布の周期的な変化は、ラメラが連続的にねじれている時の計算変化に対応していること、 $41^\circ\text{C}$  で結晶化した場合の周期的な変化は、ラメラが不連続にねじれている時の計算変化に対応していることが明らかになった。このように、この方法により、ラメラのねじれ様式を半定量的に評価することが出来る。110 反射の散乱強度方位角分布の周期的な変化の仕方は、ねじれ構造の「巻き方向」に関する情報も含んでいる。バンド球晶の中には、顕微鏡観察下で、球晶の内部において球晶中心から放射状に観察される筋状の線が存在する場合がある。しかしこの筋状の線が何に対応するかは不明であった。そこで、Fig. 8 のように筋線の左側と右側をそれぞれ X 線マイクロビームで走査し 110 反射の方位角分布の周期的な変化を観察した<sup>27)</sup>。その結果、Fig. 9 に示すように筋線の左側と右側で周期的な変化の様子が

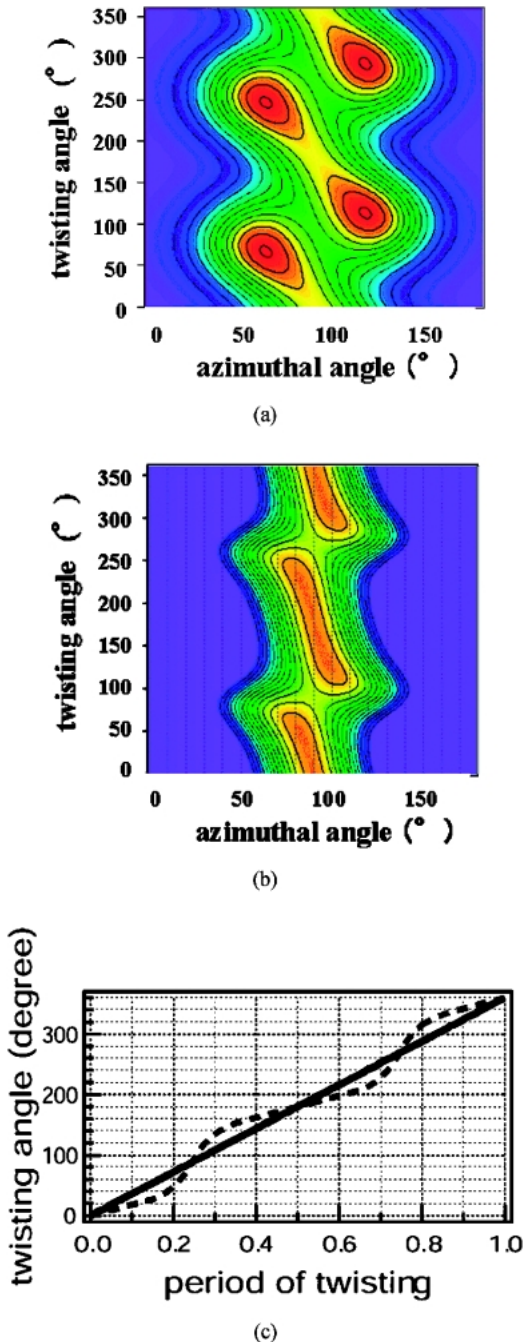


Fig. 7 (a) Simulated intensity contour map of 110 reflection azimuthal distribution along the radial direction based on a continuous twisting model shown as solid line in (c), (b) based on the step-like twisting model shown as dotted line in (c). (c) shows the twisting manner in one band period.

逆になっており、ねじれの「巻き方向」が反転していることが分かった。また、このことにより、動径方向の筋線はねじれの「巻き方向」の境界線になっていることが解明できた。

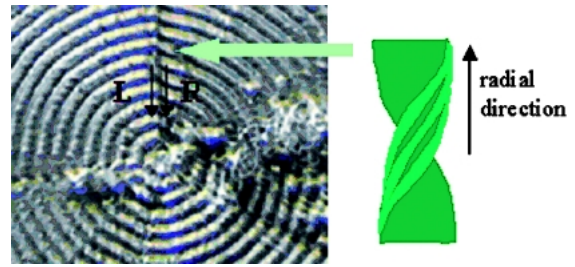


Fig. 8 POM image of PCL/PVB (95/5) crystallized at 41°C. A 'line' grown in the radial direction is clearly observed. We made an X-ray microbeam scan the L (left) and R (right) lines along the line.

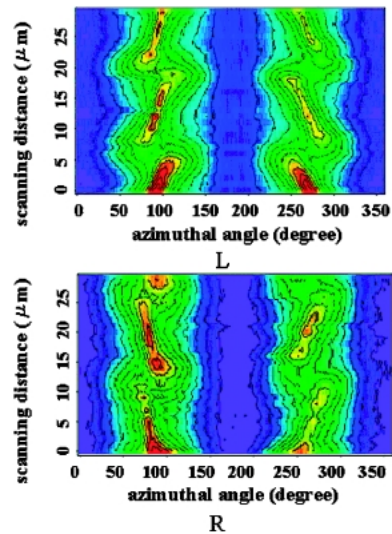


Fig. 9 Intensity contour maps of 110 reflection azimuthal distributions in WAXS with an X-ray microbeam scanning the L line (upper) and R line (lower) of PCL/PVB band spherulite shown in Fig. 8.

### 3.3 球晶が相互に侵入する高分子ブレンド系の構造解析<sup>24)</sup>

PBSU は生分解性高分子で融点が115°Cの結晶性高分子、P(VDC-VC) は融点が148°Cの結晶性高分子で、相溶状態を形成することがDSC (示差走査熱量測定) のガラス転移温度のデータから分かっている<sup>30)</sup>。相溶型のポリマーブレンドはこれまで数多く報告されているが、多くの場合は、非晶性/非晶性ブレンドか結晶性/非晶性ブレンドであり、結晶性高分子同士の相溶ブレンドの報告例は少ない。それに加えて、PBSU/P(VDC-VC)系では、両成分の融点比較的近い為、両成分の球晶成長を同時に観察できる温度域が存在する、という非常に珍しい系のひとつである。そこで、両成分の球晶が観察できる条件下での光学顕微鏡観察において球晶成長を観察したところ、非常に興味深い現象が見出された。先に形成していたP(VDC-VC)結晶からなる球晶に、PBSUの球晶が侵入していく姿が観察されたのである<sup>31)</sup>。PBSU球晶のラメラがP(VDC-



VC) 内に侵入して結晶化してない PBSU 分子を結晶化させていることを示唆する結果だった。しかし、顕微鏡観察下では、P(VDC-VC) の球晶内部のどの階層 (フィブリル間か、積層ラメラ間か) に PBSU が侵入しているのかは判断できない。また、球晶の侵入は、非常に局所的な領域で起こるため、従来の X 線小角散乱では球晶への侵入過程を明らかにすることができない。そこで、我々は、マイクロビーム X 線小角散乱によって、球晶の侵入が起こる領域での構造変化を調べた<sup>24)</sup>。

本系の実験は SPring-8 の BL40XU にて行った。マイクロビームはピンホール光学系で  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  の断面積を得た。ビームサイズはビームモニターで測定した。BL40XU はヘリカルアンジュレータのギャップ幅を調整することで波長を変化させることができるが、 $1.5 \text{ \AA}$  近傍では高調波が発生するため、 $1 \text{ \AA}$  の波長を用いた。カメラ長は  $2.8 \text{ m}$ 、検出器は小角散乱用に II+CCD 型 X 線検出器を、広角散乱用にイメージングプレートを用いた。本実験は広角散乱測定にイメージングプレートを用いており、早い時間分割ができないため、結晶化速度の遅い条件で実験を行った。最近では、フラットパネル型 X 線検出器 (参考文献, 例えば Yagi *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **11**, 347-352 (2004).) を広角散乱用に使い、これを II+CCD 型 X 線検出器と組み合わせることで、秒程度の速さの構造発展も小角・広角同時に計測することができるようになった。

PBSU と P(VDC-VC) は、PBSU/P(VDC-VC) = 60/40 で共に良溶媒である N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒として溶液混合し、キャスト・風乾してフレーク状サンプルを得た。フレーク状サンプルを厚さ  $40 \mu\text{m}$  程度のマイカで挟み、 $160^\circ\text{C}$  の熔融下で厚さ  $70 \mu\text{m}$  程度までゆっくりと押しつぶした。

PBSU/P(VDC-VC) は、 $160^\circ\text{C}$  で 5 分融解した後で、 $95^\circ\text{C}$  まで急冷し、その後等温結晶化させて球晶の成長を光学顕微鏡・マイクロビーム小角・広角散乱で観測した。結晶化開始から 14 分後、50 分後、80 分後、180 分後に採取した光学顕微鏡像の変化を Fig. 10 に示す。Fig. 10 の偏光顕微鏡像にはっきりと示されている球晶は、PBSU 球晶である。P(VDC-VC) 球晶は顕微鏡下では、複屈折が非常に弱いため、はっきり球晶像が観察されないが、時分割 WAXS 実験により  $95^\circ\text{C}$  では P(VDC-VC) の結晶化が PBSU より速く進行し、P(VDC-VC) の結晶化が 30 分程度で完了することは事前に確認している。

Fig. 10 の顕微鏡像に対応するマイクロビーム X 線小角・広角散乱の結果を Fig. 11 に示す。

Fig. 11 から、実験開始後 14 分、50 分でビームストップ近傍の小角散乱の強度が増加する。一方、WAXS では P(VDC-VC) の結晶からの回折がわずかに観察されるものの、PBSU の結晶に起因する回折ピークは観察されない。PBSU の結晶に起因する広角散乱ピークが観察され、成長する 80 分、180 分では、ビームストップ近傍の小角散乱

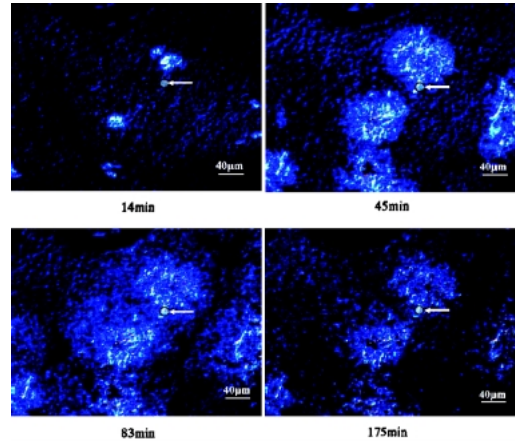


Fig. 10 Change of microscope image of PBSU/P(VDC-VC) = 60/40 during isothermal crystallization at  $95^\circ\text{C}$ . The circle indicated by the arrow in each image shows the position of X-ray microbeam.

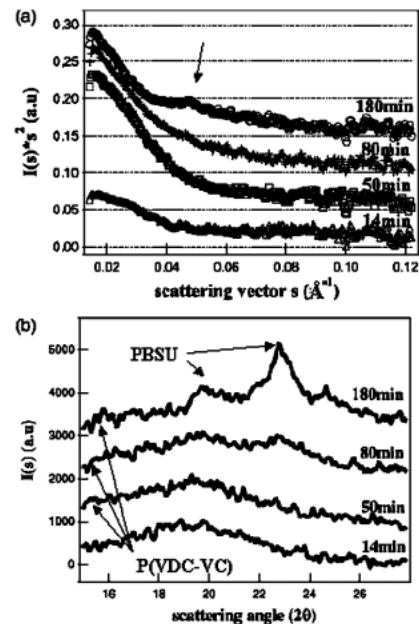


Fig. 11 Time development of microbeam SAXS (a) and WAXS (b) during the interpenetration.

の強度は低下し、また、PBSU のラメラ構造に起因する小角散乱ピークが  $q = 0.045 \text{ \AA}^{-1}$  近傍で観測される (Fig. 11 (a) 矢印)。ビームストップ近傍に現われる小角散乱はフィブリル構造に起因すると考えられ、先に成長した P(VDC-VC) のフィブリル散乱のコントラストが後から成長してきた PBSU の成長と共に減少するという現象は、P(VDC-VC) のフィブリル領域に PBSU の結晶が成長し、それによって電子密度のコントラストが低下したことによると解釈できる。また、PBSU の長周期が観察されたことから、PBSU は一枚のラメラとしてではなく、積層したラメラが P(VDC-VC) 球晶のフィブリル領域に侵入していることが明らかになった。

## 4. まとめ

マイクロビーム X 線小角散乱は、マイクロビームの生成、試料厚み調整、光学顕微鏡の設置を、実験目的に応じて適切に準備すれば、従来の X 線小角散乱とまったく同様にして実験を行うことができる。マイクロビーム X 線小角散乱から得られる情報は、ナノ構造の空間不均一性、局所的な構造の時間発展であり、本稿で紹介した構造解析にとどまらず、外場下での局所的な構造の変形過程など、様々な応用展開の可能性を持っている<sup>32)</sup>。本稿が、マイクロビーム X 線小角散乱の、様々な材料構造解析への応用を加速・発展させる一助となれば幸いである。

## 謝辞

本稿で紹介されたマイクロビーム X 線小角散乱実験は、西敏夫東京大学名誉教授（現・東京工業大学教授）のグループとの共同研究である。PF の BL-4A では飯田厚夫教授（KEK）に、SPring-8 では八木直人主席研究員（JASRI）、井上勝晶博士（JASRI）、岡俊彦博士（JASRI、現・慶応大学講師）に、大変温かい支援をいただいた。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また、本実験は PF で採択された課題（00G057, 00G058）、SPring-8 で採択された課題（2000B0248, 2001A0230）によって実施した。

## 参考文献

- 1) F. J. Baltá Calleja, D. C. Bassett and A. Keller: *Polymer* **4**, 269 (1963).
- 2) B. Chu and E. Gulari: *Macromolecules* **12**, 445 (1979).
- 3) B. S. Hsiao, B. B. Sauer, R. K. Verma, H. G. Zachmann, S. Seifert, B. Chu and P. Harney: *Macromolecules* **28**, 6931 (1995).
- 4) E. L. Heeley, A. V. Maidens, P. D. Olmsted, W. Bras, I. P. Dolbnya, J. P. A. Fairclough, N. J. Terrill and A. J. Ryan: *Macromolecules* **36**, 3656 (2003).
- 5) G. Kumaraswamy, J. A. Kornfield, F. Yeh and B. S. Hsiao: *Macromolecules* **35**, 1762 (2002).
- 6) T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, K. Mizunuma, N. Yamaguchi, K. Tashiro and Y. Amemiya: *Polymer* **46**, 8846 (2005).
- 7) S. Nojima, K. Kato, S. Yamamoto and T. Ashida: *Macromolecules* **25**, 2237 (1992).
- 8) G. Shin, N. Sakamoto, K. Saijo, S. Suehiro, T. Hashimoto, K. Ito and Y. Amemiya: *Macromolecules* **33**, 9002 (2000).
- 9) C. Li, T. Koga, C. Li, J. Jiang, S. Sharma, S. Narayanan, L. B. Lurio, X. Hu, X. Jiao, S. K. Sinha, S. Billet, D. Sosnowik, H. Kim, J. C. Sokolov and M. H. Rafailovich: *Macromolecules* **38**, 5144 (2005).
- 10) C. Riekkel, T. Dieing, P. Engstrom, L. Vincze, C. Martin and A. Mahendrasingam: *Macromolecules* **32**, 7859 (1999).
- 11) A. Rindby, P. Voglis and P. Engström: *Biomaterials* **19**, 2083 (1998).
- 12) C. Riekkel, M. Muller and F. Vollrath: *Macromolecules* **32**, 4464 (1999).
- 13) R. Kolb, C. Wutz, N. Stribeck, G. Von Krosigk and C. Riekkel: *Polymer* **42**, 5257 (2001).
- 14) Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi and Y. Amemiya: *Polymer* **44**, 6397 (2003).
- 15) R. J. Davies, M. Burghammer and C. Riekkel: *Macromolecules* **38**, 3364 (2005).
- 16) P. Muller-Buschbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, E. Bauer, S. Pfister, C. David and C. Riekkel: *Physica B* **357**, 148 (2005).
- 17) R. J. Davies, M. Burghammer and C. Riekkel: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 264105 (2005).
- 18) C. Riekkel and P. Suortti: *J. Appl. Cryst.* **24**, 549 (1991).
- 19) A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva and B. Lengeler: *Nature* **384**, 49 (1996).
- 20) P. Kirkpatrick and A. V. Baez: *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 766 (1948).
- 21) Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, T. Ohigashi and H. Takenaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1508 (2001).
- 22) S. Kuznetsov, I. Snigireva, A. Snigirev, P. Engström and C. Riekkel: *Applied Physics Letters* **65**, 827 (1994).
- 23) M. Muller, M. Burghammer, D. Flot, C. Riekkel, C. Morawe, B. Murphy and A. Cedora: *J. Appl. Cryst.* **33**, 1231 (2000).
- 24) Y. Nozue, S. Hirano, N. Kawasaki, S. Ueno, N. Yagi, T. Nishi and Y. Amemiya: *Polymer* **45**, 8593 (2004).
- 25) K. Hayashida, W. Kawashima, A. Takano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, Y. Nozue, Y. Matsushita: *Macromolecules* **39**, 4869 (2006).
- 26) Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi, T. Ueki and T. Endo: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290 (1995).
- 27) Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi and Y. Amemiya: *Polymer* **45**, 8299 (2004).
- 28) H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and T. P. Russell: *Macromolecules* **22**, 666 (1989).
- 29) A. Iida and T. Noma: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **82**, 129 (1993).
- 30) J. C. Lee, H. Tazawa, T. Ikehara and T. Nishi: *Polym. J.* **30**, 780 (1998).
- 31) S. Hirano, Y. Terada, T. Ikehara and T. Nishi: *Polym. J.* **33**, 371 (2001).
- 32) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi and Y. Amemiya: *Macromolecules* submitted.

● 著者紹介 ●



**野末佳伸**

住友化学株式会社石油化学品研究所 研究員  
E-mail: nozue@sc.sumitomo-chem.co.jp  
専門：X 線・中性子小角散乱，高分子物理

**【略歴】**

1997年3月，東京大学工学部物理工学科卒業，1999年3月，東京大学工学系研究科博士前期課程修了，2002年3月，同博士後期課程修了，博士(工学)，2002年4月より現職



**雨宮慶幸**

東京大学大学院 新領域創成科学研究科教授

E-mail: amemiya@k.u-tokyo.ac.jp  
専門：X 線計測学，X 線小角散乱，回折物理

**【略歴】**

1974年東京大学工学部物理工学科卒業，1979年博士課程修了，工学博士，同年日本学術振興会・特定領域奨励研究員，1982年-1989年高エネ研放射光実験施設助手，1988年 Brookhaven 国立研究所客員研究員，1989年-1996年高エネ研放射光実験施設，1996年東京大学大学院工学系専攻助教授，1998年同教授，1999年より現職

## Structure analysis of polymer by microbeam small-angle x-ray scattering

**Yoshinobu NOZUE**

Petrochemicals Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co. Ltd.  
2-1 Kitasode, Sodegaura, Chiba

**Yoshiyuki AMEMIYA**

School of Frontier Sciences, University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba

**Abstract** X-rays with high brilliance from third generation synchrotron source enable us to perform microbeam small-angle X-ray scattering ( $\mu$ SAXS) experiment, which requires a small-beam-sized, parallel and high-flux X-ray beam. Though  $\mu$ SAXS is a powerful tool, the number of researchers who can design and perform  $\mu$ SAXS experiments is still limited. In this article, we describe the experimental technique of  $\mu$ SAXS and structural information which can be obtained by  $\mu$ SAXS by showing some of its applications to structure analyses of polymer spherulites.