

# ■第11回日本放射光学会奨励賞受賞報告

## マイクロビーム X 線小角散乱を用いた高分子材料の構造研究

野末佳伸 (住友化学株)

### 1. 背景

X 線小角散乱法 (small-angle X-ray scattering: SAXS) は、試料に X 線を照射した時、数度以下の小さな角度に現れる散乱を測定する手法であり、散乱には試料が持つナノ構造に関する情報が含まれ、幅広い材料の構造評価に適用されている。ただし、通常の X 線ビームを用いた SAXS は、ビームが照射された領域の平均的なナノ構造に関する情報を与えるため、空間的に不均一な構造をもつ材料の場合、詳細な構造情報を得ることができない。そのような  $\mu\text{m}$  スケールで空間的に不均一性があるナノ構造を解析するためには、 $\mu\text{m}$  サイズまでビームサイズを絞ったマイクロビーム X 線を、興味ある一点に照射して散乱を観察するマイクロビーム SAXS ( $\mu\text{SAXS}$ ) を行う必要がある。

高分子材料、特に結晶性高分子は、非常に複雑な高次構造を有し、その構造スケールは顕微鏡観察が可能なミクロンスケールに及び、その高次構造が力学特性や光学特性といった各種物性に大きな影響を与える。そのため、高分子の分野においては構造の空間不均一性に対する関心は大きく、マイクロビーム X 線散乱による高分子構造解析の実験は、驚くべきことに1955年にまで遡る<sup>1)</sup>。しかし、輝度が低い実験室 X 線を使って、十分な強度のマイクロビーム X 線を集光によって得るためには、発散角を犠牲にしなければならない。1955年の論文も、発散角が大きくても問題にならない X 線広角散乱 (wide-angle X-ray scattering: WAXS) を、時間をじっくりかけて測定するというものであった。つまり、SAXS が測定可能なマイクロビームを生成するためには、X 線光源の高い輝度、すなわち放射光源が不可欠である。しかし、私が高分子の空間不均一構造に興味を持ち、マイクロビーム X 線研究に着手した1999年当時は、設備的な環境は整っていたにも関わらず、 $\mu\text{WAXS}$  に関する研究がほとんど<sup>2-5)</sup>で、 $\mu\text{SAXS}$  を有効に活用した研究例は日欧米でほとんど報告されていなかった<sup>6)</sup>。そこで、 $\mu\text{SAXS}$  を興味ある高分子系にうまく適用してその有用性を示すことができれば、マイクロビームによる X 線研究の世界を大きく広げることができるはず、と  $\mu\text{SAXS}$  への挑戦を開始した。本稿では、これまで進めてきた研究のうち、ねじれた結晶構造を有する高分子系の構造形成およびその変形過程について簡単に紹介する。

### 2. 高分子の結晶化、および結晶構造の空間分布測定

高分子結晶が持つ高次構造を Fig. 1 に示す。私が扱った poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) / polyvinylbutyral (PVB) という高分子ブレンド系は、球晶という球状をした高分子の結晶集合体の内部に存在するラメラという板状の結晶が、球晶の動径方向 (結晶の成長方向) に向かってねじれているという特徴がある。ラメラのねじれの存在は、一般的に偏光顕微鏡 (polarized optical microscopy: POM) 観察下で、同心円状のリングパターンが球晶に現れることで確認することができるが、ねじれの詳細な構造に関しての情報を得るのは困難である。原子間力顕微鏡などの方法で表面でのねじれ状態を調べる研究もされているが、球晶「内部」での構造状態を反映していない可能性がある、という問題が生じる。そこで、この球晶内のねじれ構造の結晶化過程やねじれ方の詳細な構造を解析するために  $\mu\text{SAXS}$  /  $\mu\text{WAXS}$  を実施した。マイクロビーム実験は、PF の BL-4A で実施した。BL-4A では、Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーで集光されたビームサイズ  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  程度のマイクロビームを用いて、実験をすることができる<sup>7)</sup>。ただし、通常の BL-4A での回折実験として WAXS を想定した光学系がデザインされており、そのまま SAXS 実験を行おうとしても光学系上流からの寄生散乱などがビームストップ近傍に現れ、測定ができない。そこで、寄生散乱を除去するため、KB ミラー下流に直径  $18 \mu\text{m}$  のマイクロピンホールを挿入し、最大で  $250 \text{ \AA}$  程度の構造を SAXS で観察することができるようにした。さらに SAXS 用の真空パイプや X 線検出器もビームラインに持ち込み、まさに手作

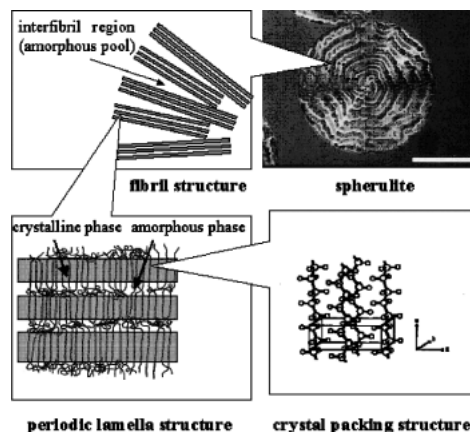


Fig. 1 Hierarchical structure of crystalline polymers.

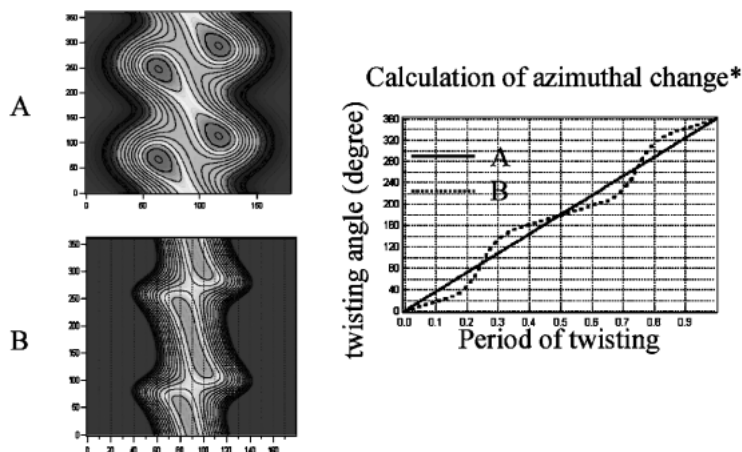


Fig. 2 (A) Simulated intensity contour map of 110 reflection azimuthal distribution along the radial direction based on a continuous twisting model shown as solid line in (C), (B) based on the step-like twisting model shown as dotted line in (C). (C) shows the twisting manner in one band period.

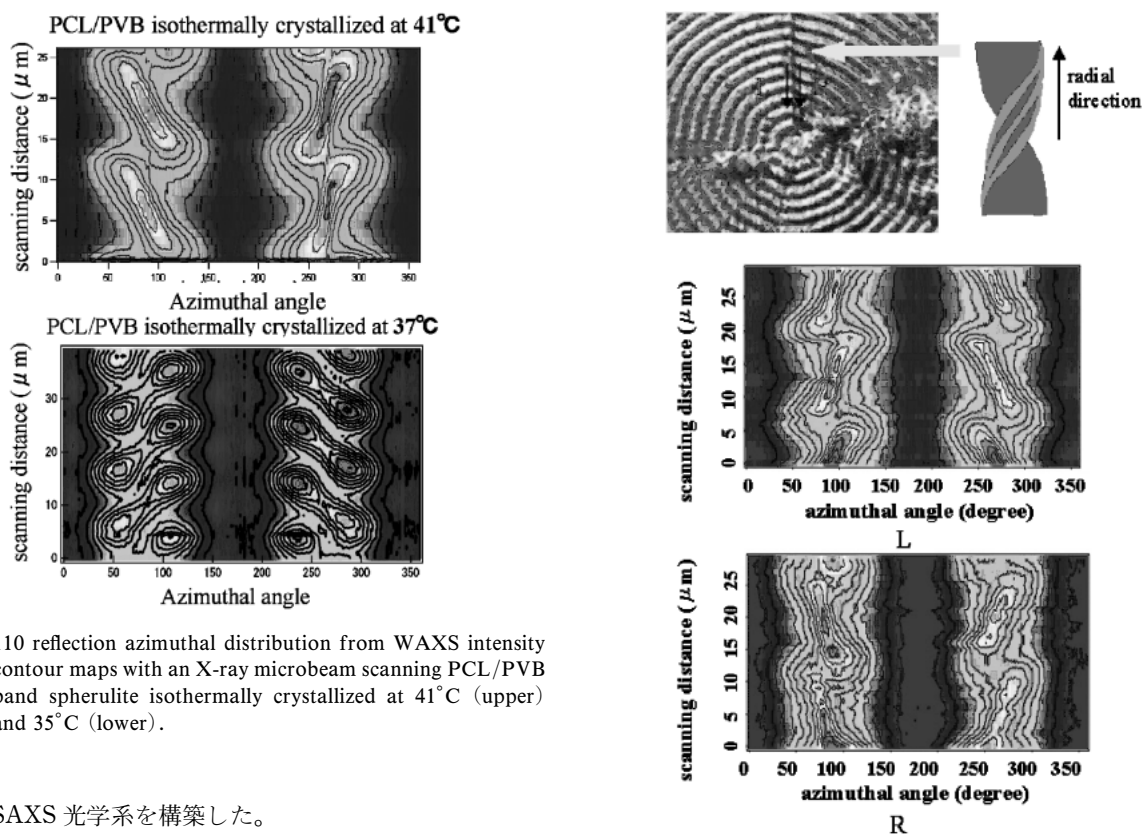


Fig. 3 110 reflection azimuthal distribution from WAXS intensity contour maps with an X-ray microbeam scanning PCL/PVB band spherulite isothermally crystallized at 41°C (upper) and 35°C (lower).

りの  $\mu$ SAXS 光学系を構築した。

まず、ねじれ構造の結晶化を観察するため、PCL/PVB 球晶を等温結晶化条件下 (41°C) で結晶成長させ、マイクロビームを球晶の成長界面近傍に照射し、そこでの構造発展の様子を、時間分解能16秒の時分割  $\mu$ SAXS 測定を行った。PCL/PVB 系では、大・小2種類のラメラ構造が共存していることが以前から知られていたが、マイクロビーム実験の結果から、最初に大きな方の長周期が形成し、その後小さな長周期が形成する様子をとらえることができた<sup>8)</sup>。この結果に、別途行ったマイクロビーム走査 SAXS の実験結果も併せることで、2種類のラメラ構造の空間分

Fig. 4 Polarized optical microscope (POM) image of PCL/PVB (95/5) crystallized at 41°C (upper). 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. Intensity contour maps of 110 reflection azimuthal distributions in WAXS with an X-ray microbeam scanning the L line (middle) and R line (bottom) of PCL/PVB band spherulite are shown.

布モデルを提唱することができた<sup>8)</sup>。また、走査 WAXS によって、球晶のねじれ構造を詳細に観察したところ、結

晶化温度が高いと球晶内部のラメラのねじれが不連続なステップ状になるが、結晶化温度が低くなると連続的なねじれ構造になることが分かった<sup>8)</sup> (Fig. 2, Fig. 3)。さらに、球晶の動径方向に走る筋状の構造の左側・右側をそれぞれ走査すると、筋の左右でラメラのねじれの巻き方向が逆になっていることが分かり、ねじれ構造の境界線であることが明らかになった<sup>9)</sup> (Fig. 4)。

### 3. 高分子結晶構造の変形挙動観察

次に、2. で詳細な内部構造を観察した PCL/PVB 球晶を延伸したときの構造変化観察に  $\mu$ SAXS-WAXS を応用した例を紹介する。延伸加工は、高分子フィルムを得るための主流の加工方法のひとつであり、加工性に優れた材料設計のためには、延伸中での構造の変形に関する知見を得ることは必要不可欠である。本実験では、PCL/PVB の球晶を延伸によって変形させ、球晶の局所での変形過程を  $\mu$ SAXS-WAXS 同時測定した。球晶を延伸機で変形させると、変形に伴い位置がずれていくため、延伸と独立に試料位置を調整する機構を持つ延伸機を設計した。延伸に伴って生じる高次構造の変化は、散乱強度の弱い構造秩序低下の過程を経由するため、より輝度の高い SPring-8 の X 線源を用いた。 $\mu$ SAXS-WAXS 同時測定は BL40XU で行った。BL40XU は、ハッチ内（特に試料周り）の自由度が高い超高フラックスビームラインで、波長の広がりはあるものの、非常に強度の強い X 線を得ることができる。マイクロビームの生成は、直径  $2\ \mu\text{m}$  のピンホールと直径  $100\ \mu\text{m}$  のガードピンホールの対を、試料の上流側にセットすることで行った。このような非常に簡略なセットアップで、試料位置でのビームサイズが  $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$  のマイクロビームが得られ、最大  $1000\ \text{\AA}$  程度の構造を小角散乱で観察できた。

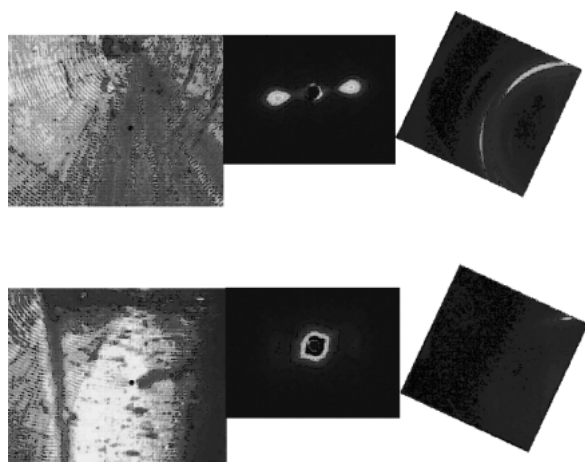


Fig. 5 POM picture (left),  $\mu$ SAXS (middle) and  $\mu$ WAXS (right) simultaneously acquired before drawing (upper) and after drawing (lower).

Fig. 5 に示すように、球晶を変形させながら、偏光顕微鏡像・ $\mu$ SAXS・ $\mu$ WAXS を同時に測定した。SAXS データから長周期とプロファイルの半値幅を、WAXS で観察された110反射からは方位角分布の変化を解析した結果、ねじれ構造が延伸で変形する際には、まずラメラ構造のアモルファス部分に変形の応力が集中し、その後ねじれ構造の崩壊が起こり、最終的にラメラのフラグメント化とラメラ長周期構造の再構成が進んでいくことが明らかとなった。マイクロビームで局所での変形過程を追跡することで、ほかの手法では得られない、構造変形時の応力集中の順序をかなり明確に理解することができた。同様の延伸実験を複雑な内部構造を持つ他の高分子系にも適用したが、その場合も、非常に明確な応力集中モデルを構築することができた<sup>10)</sup>。

### 4. まとめ

以上示してきたように、 $\mu$ SAXS-WAXS は、時分割・走査法など様々な方法を組み合わせて活用することで、局所での高分子の結晶化及び結晶化した構造の空間不均一性評価・変形過程での応力集中の様子に至るまでの詳細な構造情報を得ることができ、非常に有用な実験手法となる。今後は、これまで発展させてきた  $\mu$ SAXS・WAXS 測定法を活用して高分子の高次構造が織りなす複雑な世界の理解をさらに進めていきたいと思う一方で、新しい実験手法として研究が進められてきているコヒーレントなマイクロビームを用いた X 線光子相関法 (XPCS) や X 線回折イメージングなどの方法を、積極的に応用展開していきたいと思っている。

### 謝辞

本賞の受賞に至ったマイクロビームの研究を進めるにあたって、非常に多くの方々のご指導・ご支援をいただいた。学部生時代からの指導教官であった雨宮慶幸教授（東大・新領域）には、研究の楽しさ・難しさ、さらには研究者・人としてのあるべき姿までもご指導いただき、感謝を言葉では到底表現しきれない。各ビームラインでの実験においては、関係ビームラインを管理されていた飯田厚夫教授（KEK・PF）、八木直人主任研究員（JASRI）・上久保裕生博士（NAIST）をはじめとして、伊藤和輝博士、井上勝晶博士、岡俊彦博士、太田昇博士に、実験のセットアップなど詳細なところで大変多くのことを教わり、かつ温かいご支援をいただいた。試料に関連するところでは、西敏夫教授（東工大）に、大変興味深い高分子系をご紹介いただき、 $\mu$ SAXS-WAXS 研究を進めることを強力に後押ししていただいた。池原飛之助教授（神奈川大）、平野聡美氏（富士フィルム株）をはじめとする当時の東京大学・西研究室の方々には、試料調製法をご指導いただき、実験結果についても有益な議論をさせていただいた。マイクロビーム実験・解析にあたっては、篠原祐也氏、栗田玲氏、

川崎直彦氏，金子俊博氏，土門祐介氏をはじめとする雨宮研究室を支えてきた諸氏の多大なご協力をいただいた。また住友化学㈱入社後も，上司であった山口登主席研究員，笠原達也主席研究員，桜井孝至主任研究員の温かいご指導・ご支援のもと， $\mu$ SAXS-WAXS 実験を展開していくことができた。この場をお借りして，お世話になった大変多くの方々のご指導・ご協力に心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) A. Keller: J Polym Sci **17**, 351 (1955).
- 2) S. Dreher, H. G. Zachmann, C. Riekkel and P. Engstroem: Macromolecules **28**, 7071 (1995).
- 3) C. Riekkel, A. Cedola, F. Heidelberg and K. Wagner: Macromolecules **30**, 1033 (1997).
- 4) M. Mueller, C. Riekkel, R. Vuong and H. Chanzy: Polymer **41**, 2627 (2000).
- 5) R. Kolb, C. Wutz, N. Stribeck, G. von Krosigk and C. Riekkel: Polymer **42**, 5257 (2001).
- 6) T. A. Waigh, A. M. Donald, F. Heidelberg, C. Riekkel and M. J. Gidley: Biopolymers **49**, 91 (1999).
- 7) A. Iida and T. Noma: Nucl Instrum Methods B**82**, 129 (1993).
- 8) Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi and Y. Amemiya: Polymer **44**, 6397 (2003).
- 9) Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi and Y. Amemiya: Polymer **45**, 8299 (2004).
- 10) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara and N. Yamaguchi: Macromolecules accepted.

#### ● 著者紹介 ●



#### 野末佳伸

住友化学㈱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