

各種散乱法を用いたソフトマテリアルの階層構造の解析

竹 中 幹 人

Analyses of Hierarchical Structures of Soft Materials by Using Combined Scattering Methods

Mikihito TAKENAKA (Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan)

Most of soft materials form hierarchical structures and their rich varieties of mechanical properties originate from the structures and the correlation among hierarchies. Here we discuss how we can analyze the hierarchical structures in soft materials by using the combination of various scattering methods. We describe the features of each scattering method briefly and show the examples of the analyses of soft materials with the combined scattering methods.

Key Words : Combined Scattering Methods, Hierarchical Structure, Wide Angle X-ray Scattering, Small Angle X-ray Scattering, Ultra Small Angle X-ray Scattering, Small Angle Neutron Scattering, Ultra Small Angle Neutron Scattering

1. は じ め に

一般に使われているエラストマー材料をはじめとするソフトマテリアルは、多成分系で不均一構造を有し、かつ以下に述べるように階層構造を形成する場合が多い。階層構造の各層の構造とその関係を説明することは、ソフトマテリアルの物性を明らかにするために重要である。本総説においては、X線を中心として、可視光、中性子の各種の弾性散乱法を組み合わせ、幅広い長さスケールにわたる階層構造をどのように観測し解析するかについて概説する。この概説の構成は以下の通りである。まず各種散乱法の観測領域を説明し、その中で、近年進展が著しい超小角散乱法における光学系について述べる。その後、ゴム充てん系、膨潤ゴム、高分子の球晶構造の階層構造を各種散乱法により解析した例を示す。

2. 各種散乱法により観測できる大きさ¹⁻³⁾

Figure 1に各種散乱法により観測される波数 q 領域、長さスケールを示す。波数 q は次式により定義される。

$$q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \quad (1)$$

ここで、 λ 、 θ はそれぞれ入射光の試料中の波長および散乱角である。波数 q は観測される波長 $\Lambda = 2\pi/q$ と関係づけられる。まず、X線を入射光とする散乱法について述べ

る。

広角X線散乱（WAXS）法あるいは広角回折（XRD）法において観測される波数領域は $7 \text{ nm}^{-1} < q < 30 \text{ nm}^{-1}$ （最大値は光学系による）であり、結晶の原子配列などが観測される領域である。ゴム充てん系においては、ゴム成分の非晶相の散乱あるいは結晶の回折パターンなどが観測される。

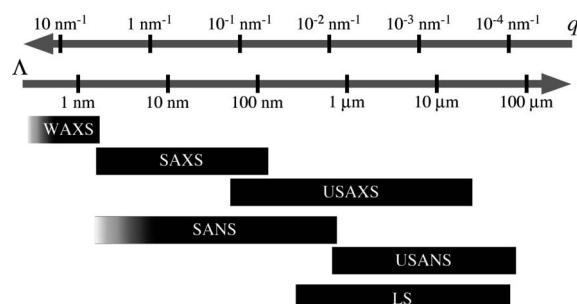


Figure 1 Observable q -range for various scattering methods



竹中幹人；京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻（〒615-8510 京都市左京区京都大学桂）講師，博士（工学）。1993年1月 京都大学博士（工学）。専門は高分子物性，高分子の相転移。日本ゴム協会関西支部幹事。

小角X線散乱 (SAXS) 法は, $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 7 \text{ nm}^{-1}$ の nm スケールから 100 nm 程度の大きさを観測する散乱法である。ゴム充てん系においては, 充てん剤とゴム成分の界面構造, 充てん剤の凝集構造についての情報が得られる。

超小角X線散乱法 (USAXS) の観測できる q 領域は, SAXS法で観測される大きさよりも大きいサブミクロンスケールから $10 \mu\text{m}$ 程度の大きさであり, 光散乱 (LS) 法, 小角中性子散乱 (SANS) 法, 超小角中性子散乱 (USANS) 法と重なっている。ゴム充てん系においては凝集構造の分布構造に適した観測手段となっている。

中性子を入射光とする方法としては小角中性子散乱 (SANS) 法および超小角中性子散乱 (USANS) 法が使われている。SANS法およびUSANS法の観測領域は中性子においてもより広角側の散乱の測定は可能ではあるが, 非干渉性散乱が弾性散乱の強度よりも大きい場合, ゴム充てん系などのHを多く含むものにおいては構造由来の散乱を取り出すことが困難である。よって, 通常使われる q 領域は $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ である。ただし近年, 偏極中性子を用いた偏極解析によって非干渉性散乱と弾性散乱を定量的に分離することが可能となっており, より広角領域への応用も可能になってきている。

光散乱法は試料内の分極率または屈折率の空間揺らぎにより生じる可視光領域の散乱を測定することにより系の不均一構造を解析する方法である。分極率は一般にテンソル量で表されるため, 散乱光強度は入射光強度の偏光条件により異なる。観測される波数領域は超小角散乱法とはほぼ同じ q 領域である。ゴム充てん系などにおいては通常, 可視光が透過しないため使用不可能である。光散乱は溶媒に膨潤された架橋ゴムなどの網目構造の解析に使われる。

中性子散乱法, 光散乱法と比較して, X線散乱法は以下の点で応用範囲は広いと考えられる。まず, 光散乱法と比較すると, 光散乱法においては, 波長が1000 nmから300 nmあたりの可視光付近の光を入射光とするため, サンプルが透明なものしか測定できない。よって色のついた試料, ゴム充てん系のような光の透過しない試料は測定できない。また観測できる q 領域も狭い。それに対して, USAXS法ではX線を入射光としているので, 測定可能な試料の範囲は光に比べて広い。また, 中性子散乱法においては, 一般的には散乱に対してコントラストを得るために試料に含まれる成分のいずれかを重水素化したものを準備しなければならない。それに対して, X線散乱法では電子密度が散乱のコントラストになっているので, 特別な試料を準備する事なく, 構造の観測ができる。しかし, ゴム充てん系の場合では, カーボンブラックおよびシリカとゴム成分において中性子散乱においてコントラストがあるため, 重水素化をしなくても中性子散乱測定が可能になっている。

3. X線散乱法における超小角散乱法

q の定義より, X線の波長 (Cu-K α で0.154 nm) で 10^{-3} nm^{-1} のオーダーの q 領域を観測するためには, 極めて小さい角度でかつ高い角度分解能での散乱光測定を行う必要がある。この小角分解能の達成する必要があるUSAXSカメラには大きく分けて次の2通りの測定方法がある。

3.1 Bonse-Hartカメラ

Figure 2は, Bonse-HartカメラUSAXS装置の概略図である^{4,5)}。装置は試料を挟んで第一結晶と第二結晶より成り立つ。第一結晶では, 入射X線の単色化と同時にコリメーション (平行なビーム束を得ること) を行い, 第二結晶を回転させ, 第二結晶のBraggの回折条件を満足する散乱のみを検出することにより, 通常のSAXS法では得られない小角分解能を得て, μm オーダーから数十nmオーダーまでの広い範囲に渡る測定ができる。Bonse-Hartカメラの場合, 回転陰極型の弱い光源を用いることができるが, 光源のサイズによる散乱像のぼけ (Smearing効果) があるためその効果を補正しなければならない。そのため, 測定できる試料は等方的な試料に限られる。また, 測定の走査に時間がかかるため時分割測定が出来ないという問題点がある。

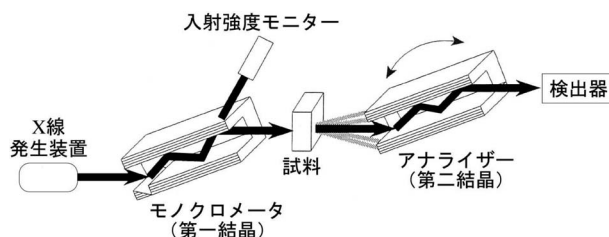


Figure 2 Schematic graph of Bonse-Hart Camera

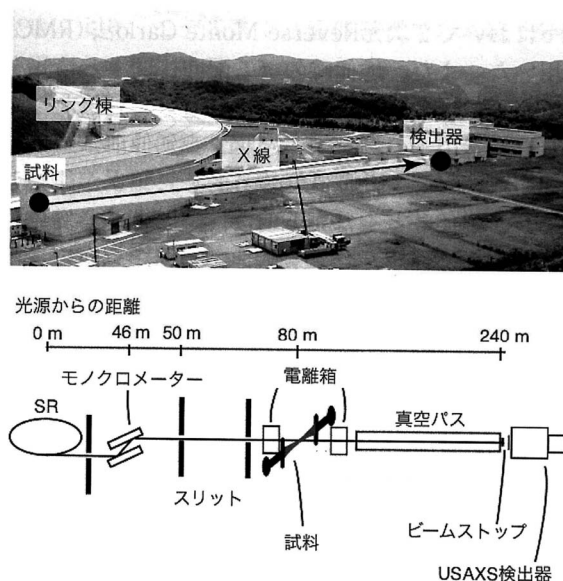


Figure 3 USAXS setup at BL20XU⁷⁾

3.2 シンクロトロン放射光光源と長距離カメラ⁵⁻⁷⁾

この方法では長いカメラ長 (>10 m) を用いて極小角領域の散乱測定を達成している. Figure 3にSPRING-8のBL20XUにおけるUSAXS測定のセットアップを示す^{6,7)}. BL20XUではリング棟内から約160 m離れた医学利用棟まで真空パスが繋がっている. これを利用して, 第1ハッチに試料を, 医学利用棟の第2ハッチに検出器を設置することにより160 mの長いカメラ長で高角度分解能を達成している. この方法を用いると, 異方的な散乱像を捉えることが出来るうえに, 時分割測定も可能になるため, Bonse-Hartカメラに比べてその応用範囲は広い. 変形下におけるゴム充てん系の階層構造, 結晶性高分子の階層構造の解明など異方的な散乱パターンの測定に使われている.

4. 中性子散乱における超小角散乱法

中性子散乱における超小角散乱法としては, Bonse-Hart型のカメラを用いたものとFocusing SANS法⁸⁾がある. Bonse-Hart型のカメラはX線の場合と同様に, 結晶によるBraggの回折条件により高分解能を達成している. Bonse-Hart型のカメラのUSANSで測定できる q 領域はFigure 1に示す様にX線のUSAXSより一桁小さい領域である. ゴム充てん系の場合はカーボンブラックのコントラストが強いので, このスケールまでの構造をBonse-Hart型のカメラのUSANSで測定することが可能である. もちろん, X線のBonse-Hart型のカメラと同様にSmearing効果により測定できる試料は等方的な試料に限られ, 時分割測定が出来ないという問題点がある.

Focusing SANS法は通常のSANSの装置に集光装置を挿入して検出器面上で入射中性子を集光し, 位置分解能の高い検出器を用いることによって, 通常のピンホールによるコリメーションでは達成できない強度を損なわず小角の分解能を上げる, ということを可能にする方法である

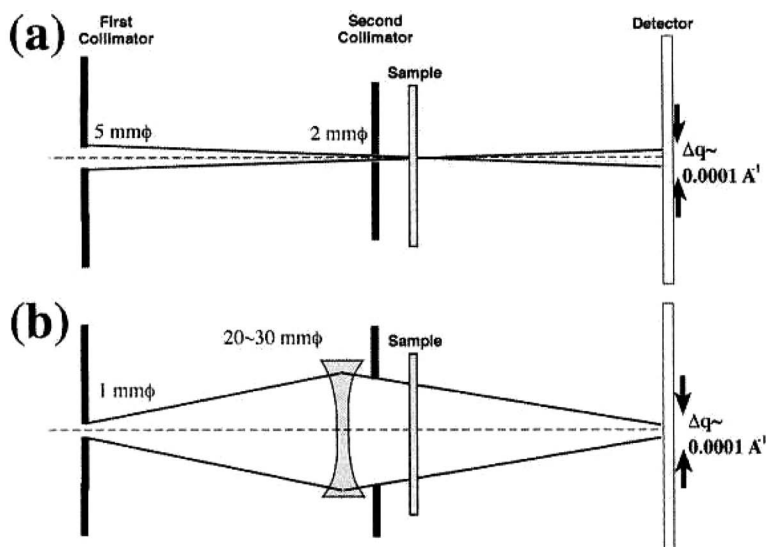


Figure 4 Schematic diagrams of (a) Pinhole SANS and (b) Focusing SANS.

(Figure 4). このFocusing SANS装置はSANS-J-IIに設置されている. 集光はMgF₂物質レンズによってなされ, デテクター面上では1 mmに集光されている. また, ZnSシンチレータに2次元フォトマルを組み合わせて角度分解能の向上を図っている. その結果, $q = 3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ のところまでの小角測定を可能にしている. Focusing SANS法は2次元検出器を用いているため, 異方性のある散乱も測定可能となっている.

5. 散乱法による階層構造の解析例

5.1 ゴム充てん系の階層構造^{9,10)}

ゴム充てん系における, 各種散乱法を用いた階層構造の解析例を示す. 測定に用いたゴム充てん系はポリイソブレン (PI:Nipol IR-2200, 日本ゼオン社製) /カーボンブラック (CB:SHOBLACK N339, 昭和キャボット社製) 系とスチレンブタジエンランダム共重合体 (SBR:VSL5525-Q, LANXESS社製) /CB系である. サンプルはバンバリーミキサー中で温度60~80 °C, ローター回転数45~60 rpm, 放出温度155 °Cの条件下で作製した. Figure 5にPI/CB系のUSANS, USAXS, SAXSの散乱光強度を波数 q に対して両対数プロットした結果を示す. この図において, USANSの散乱曲線は, $q = 0.004 \sim 0.01 \text{ nm}^{-1}$ の領域でSAXS, USAXSの散乱曲線に重なるようにシフトしてある. SAXS, USAXS散乱曲線はそれぞれ絶対強度に換算してあり, シフト操作を行っていない. まず, 広角側のSAXSおよびUSAXSの散乱曲線に注目すると, 広角側の $0.3 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域において $q^{-3.7}$ の散乱挙動が見られる. これは, Porod則の q^{-4} 挙動よりも緩やかなべき乗である. この原因として, 1) CBの表面がスムーズではなく, フラクタルになっている, または2) CB粒子表面に付着し

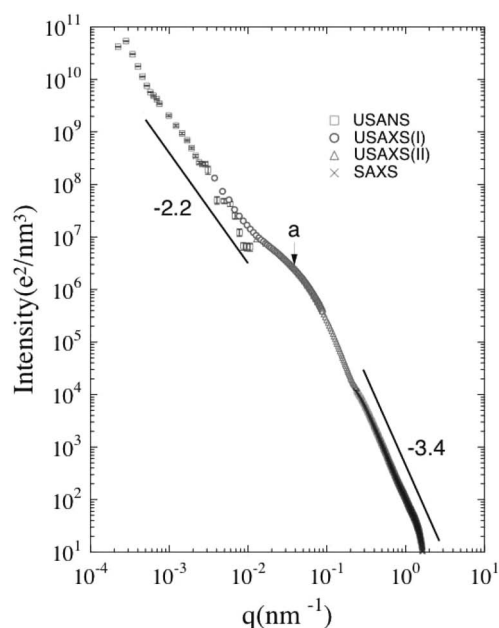


Figure 5 USANS, USAXS, and SAXS profiles of PI/CB

ているバウンドラバー相がフラクタルになっている、ということが考えられる。-3.7のべき乗の小角側 $q = 0.03 \text{ nm}^{-1}$ 付近にはショルダーがみられる。これは、CB粒子の凝集構造に由来するものである。このショルダーの位置より、この凝集体の平均的な大きさが40 nmであることがわかる。さらに小角側においてみられる特徴的な挙動は $q = 0.0002 \sim 0.008 \text{ nm}^{-1}$ にUSANSとUSAXSの領域にみられる傾きは-2.2の直線領域である。これは、散乱光強度が $q^{-2.2}$ のべき乗に従っていることを示し、一次凝集体がフラクタル的な自己相似的構造をとっていることを示している。

散乱曲線から明らかになったPI/CB系の構造をFigure 6に示す。このPI/CB系はCB粒子→一次凝集体→一次凝集体によるフラクタル構造、という階層構造を形成していることが分かった。

5.2 ゴムの架橋構造の解析

ゴムの架橋構造に関しては、ゴムを溶媒に膨潤させて溶媒とネットワークのコントラストをつけ、散乱をとることによって架橋構造の解明が行われている。池田らは天然ゴムや合成イソプレンゴムを重水素化溶媒に膨潤させてSANS法により網目構造の不均一構造について詳細な解析を行っている¹¹⁾。池田らは、膨潤されたゴムの散乱関数は以下に示すようなOrnstein-Zernike-Debye (OZD) 関数Debye-Buech (DB) 関数の和

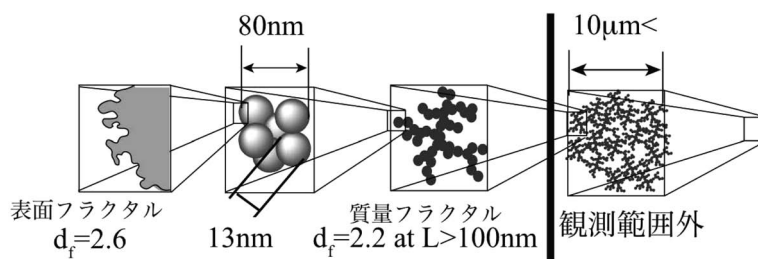


Figure 6 Hierarchical structure of PI/CB

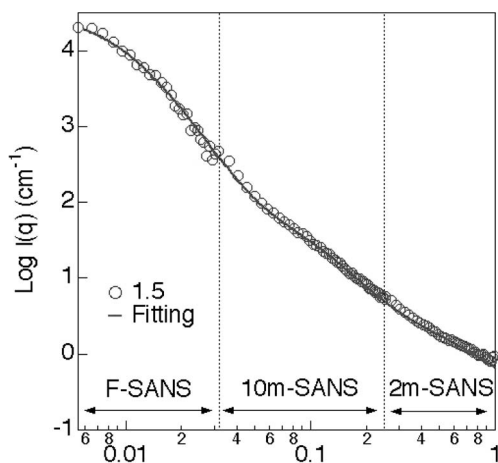


Figure 7 Scattering profile of SBR rubber swollen by d-hexane/hexane.

$$I(q) = \frac{I_{DB}(0)}{(1+q^2\xi^2)^2} + \frac{I_{OZD}(0)}{1+q^2\xi^2} \quad (2)$$

で表されることを見出し、網目構造には特徴的な2つの長さ、網目のメッシュサイズと架橋の疎密に依存する不均一構造の大きさ Ξ が存在する、すなわち、架橋構造には階層構造が存在していることを明らかにした。さらに池田らは Ξ が硫黄や亜鉛華の分率にどのように依存するかについて詳細に調べている。我々は、より大きな不均一構造が存在しないかどうかを調べるために、Focusing-SANS法を用いて膨潤ゴムのサブミクロンスケールの不均一構造の解明を行った。また、SANS法での測定も行い、サブミクロンスケールからナノスケールまでの膨潤網目の階層構造についても調べた。サンプルは、SBR/硫黄/ZnO/Stearic Acid/Accelerator (TBBS) = 100/15/3/1/15で混合し、測定に用いた。作成したサンプルを、重水素化ヘキサン (d-hex) /ヘキサン (h-hex) = 79/21 (vol/vol) に半日浸す事により平衡な膨潤状態に達成させた後、石英セルに溶媒と一緒に装填し、SANS, Focusing-SANSの測定を行った。その結果をFigure 7に示す。このプロットを見てわかるようにFocusing-SANSで観測されている $q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ においても立ち上がりが見られ、サブミクロンスケールにおいても不均一構造が存在していることがわかる。このサブミクロンスケールの不均一性を考慮して以下の式によってフィッティングを行った。

$$I(q) = \frac{I_{DB1}(0)}{(1+q^2l^2)^2} + \frac{I_{DB2}(0)}{(1+q^2\xi^2)^2} + \frac{I_{OZD}(0)}{1+q^2\xi^2} \quad (3)$$

ここでは、(1) にサブミクロンスケールの不均一性を記述するためにDB関数を加えている(右辺第一項)。 l がサブミクロンスケールの不均一性の特徴的な長さである。Figure 7の実線がフィッティングの結果であり、散乱関数をよく記述しており、Figure 8に示すようにゴムの網目には特徴的な長さには網目のメッシュサイズと、架橋点の疎密に依存する不均一構造の大きさ Ξ 、そして更に大きな不均一構造の大きさ l 、の3種類があることが明らかになった。これらの不均一性がどのようにして生じるものなのか、またどのように物性に現れるのかは今後の研究課題である。



Figure 8 Hierarchical structure of SBR rubber swollen by d-hexane/hexane.

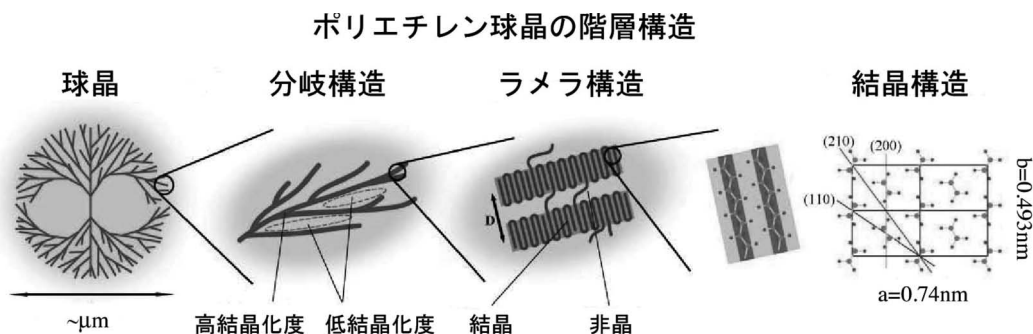


Figure 9 Hierarchical structure of PE.

5.3 PEの階層構造の解析¹²⁾

ポリエチレン (PE) の球晶構造はFigure 9に示す様に高分子鎖が規則正しく折り畳まれた結晶領域、その結晶と非晶領域によるラメラ構造、ラメラ構造が集まって中心かららせん状に伸びた分岐構造、そのラメラ相の分岐構造が広がった数 μm の大きさを持つ球晶、という階層構造を有している。我々は、BL20XUにおける2次元-USAXS (2D-USAXS) 法を用いて延伸に伴う直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の球晶のサブミクロンスケールの内部構造の変化を観察し、分子量の違いが構造変化に与える影響についても考察した。さらに、SAXS, WAXS法によ

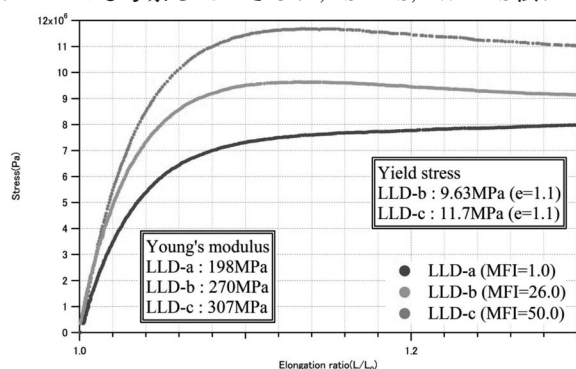
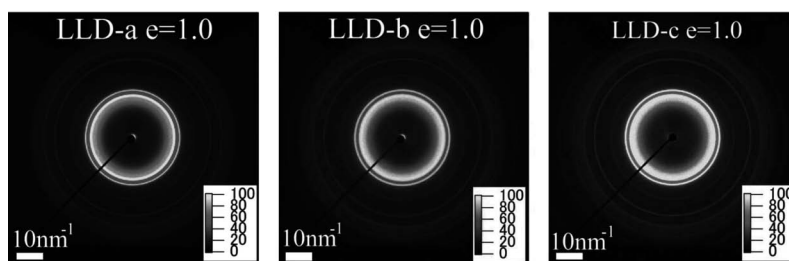
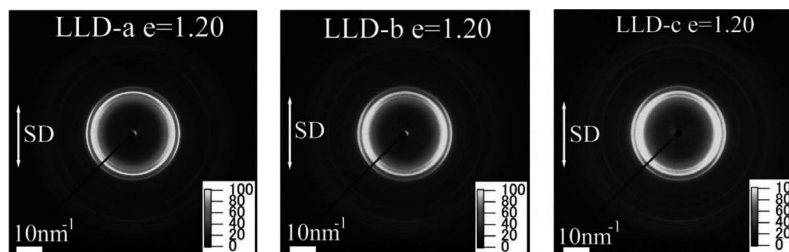


Figure 10 Stress-strain curves of three kinds of LLDPE.

て結晶格子構造および結晶ラメラ相の延伸に伴う変化についても測定を行い、階層構造に与える影響に関しても考察を行った。試料として用いたLLDPEはLLD-a (密度0.918 g/ml (25 °C), Melt Index 1.0 g/10 min (190 °C/2.16 kg)), LLD-b (密度0.926 g/ml (25 °C), Melt Index 50.0 g/10 min (190 °C/2.16 kg)), LLD-c (密度0.931 g/ml (25 °C), Melt Index 26.0 g/10 min (190 °C/2.16 kg)) の三種類である。

Figure 10に三種類の試料の応力を延伸率に対してプロットしたグラフを示す。伸長比 e は(延伸後の試料長/延伸前の試料長)で定義した。延伸率の比較的低い領域では、試料によって異なる最大応力を示した点や、降伏点がLLD-b, cにのみ存在するといった点で延伸挙動の違いが見られた。こうした延伸挙動の違いが見られる原因を探る為に、X線散乱法を用いて各階層構造における延伸下での構造変化の違いを調べた。

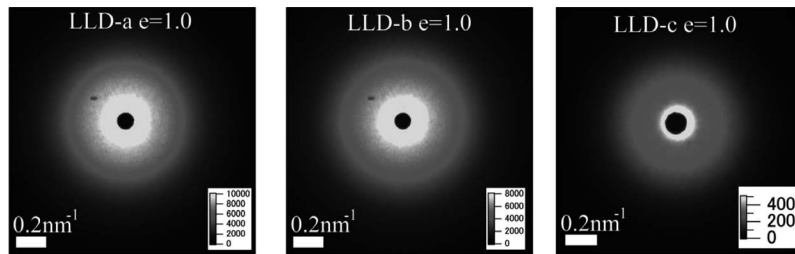
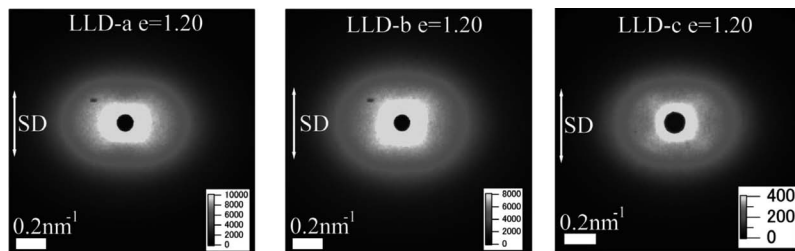
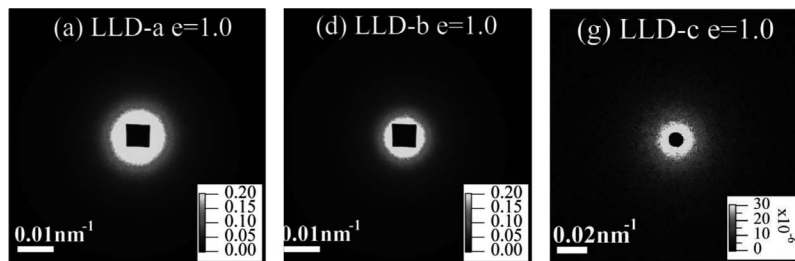
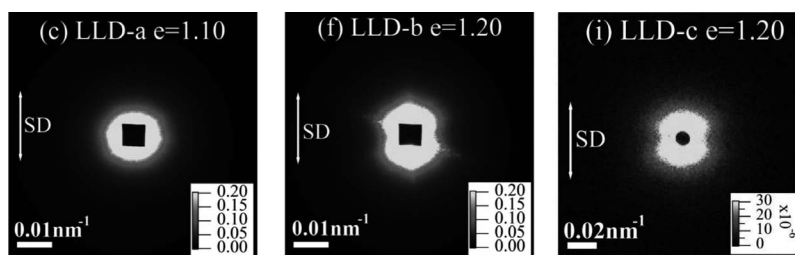
小さなスケールの構造の延伸による変化については、SAXS, WAXS法を用いて調べた。Figure 11に三種類の試料の未延伸状態での、Figure 12に延伸状態での2D-WAXS散乱像を示す。いずれも未延伸状態では等方的な

Figure 11 2D-WAXS patterns of LLDPE at $e = 1.0$.Figure 12 2D-WAXS patterns of LLDPE at $e = 1.2$

散乱パターンを示しているが、延伸状態では延伸方向に対して垂直方向で結晶格子面（200）面の回折強度が増加した。これは延伸により結晶格子のa軸が延伸方向に対して垂直方向に配向したことを示している。また回折角は延伸後も変化せず単位胞のサイズは延伸により変化しないことがわかった。Figure 13に三種類の試料の未延伸状態での2D-SAXS散乱像を示す。いずれも等方的な散乱パターンを示しており、結晶ラメラは特定の配向を持たないことを示している。Figure 14に三種類の試料の延伸後の2D-SAXS散乱像を示す。いずれも延伸方向に対して垂直方向に長い、異方的な散乱像を示した。このことから延伸により結晶ラメラは延伸方向に対して平行に配向することがわかった。また延伸に伴う結晶ラメラ構造の長周期の変化から、いずれのLLDPEについても結晶ラメラ構造はアフィ

ン変形に従って変形することがわかった。このように延伸下での結晶格子構造や結晶ラメラ構造に関しては、試料間で大きな違いは見られなかった。

サブミクロンスケールの構造の延伸による変化については、2D-USAXS法を用いて調べた。Figure 15にそれぞれの試料の未延伸状態での2D-USAXS散乱像を示す。いずれも未延伸状態では等方的な散乱像を示しており、小角側に散乱強度の立ち上がりが見られた。これはどの試料にも未延伸状態において等方的なサブミクロンスケールの密度ゆらぎが存在している事を示している。この領域の散乱強度 I は $I \sim q^{-2.6}$ のべき乗則に従っており、これはFigure 9に示す様な結晶ラメラからなる樹枝状構造の密度不均一性が、フラクタル次元2.6のマスフラクタル構造を有していることを表している。一方、延伸後の散乱パターンは

Figure 13 2D-SAXS patterns of LLDPE at $e = 1.0$ Figure 14 2D-SAXS patterns of LLDPE at $e = 1.2$ Figure 15 2D-USAXS patterns of LLDPE at $e = 1.0$.Figure 16 2D-USAXS patterns of LLDPE at $e = 1.1$ (LLD-a), and $e = 1.2$ (LLD-b, c)

LLDPEの種類によって大きく異なった。Figure 16に示すようにLLD-aの延伸状態での散乱像は延伸方向に対して垂直方向に伸びた楕円形の散乱像となった。これは延伸により球晶内部の樹枝状構造が延伸方向に対して平行方向に、均一に延伸されたことを示している。これに対して延伸後のLLD-b, cの散乱像は延伸方向に対して平行方向に伸びたバタフライパターンを示した。バタフライパターンの現れる例としては、不均一変形したゲルが挙げられる。架橋の強い部分と弱い部分の延伸下での変形挙動が異なるため、延伸方向の不均一性がより大きく増加し、低い q 領域での散乱強度が増加することによってバタフライパターンが現れることが知られている。この場合は延伸により樹枝状構造内の結晶密度の高い相と低い相が不均一な変形を起こすことにより、このような散乱像が現れたと考えられる。さらにLLD-b, cの延伸後の散乱強度は延伸方向に対して平行方向ばかりでなく垂直方向でも増加しており、密度揺らぎの増大も起こっていることを示している。以上の結果よりLLDPEの延伸によるサブミクロンスケールの構造の変化は分子構造によって大きく異なることがわかる。

6. ま と め

各種散乱法によるソフトマテリアルの階層構造解析は、各層における構造解析のみならず、各層の相関を俯瞰するのに有効な手段である。特にシンクロトロン放射光による強力な放射光を用いたX線散乱法の組み合わせは、剪断や延伸などにおける外場の影響下における、幅広い長さスケールにわたる階層構造の変化および階層間相関のその場観察を可能にするものであり、物性と構造の関係をより明確にできるものと考えられる。さらには、X線CTによるより大きな構造と観察も組み合わせることで、観測スケールをシームレスにするだけでなく、基礎物性と製品との関係をシームレスに解明できると思われる。

References

- 1) Takenaka, M. in "The Fifth Series of Experimental Chemistry, 26, Polymer Chemistry", Maruzen, Tokyo, 323 (1997)
- 2) Takenaka, M. in "Koubunshi Bunsekiyuumon", Kodansya, Tokyo, 215 (2010)
- 3) Hasegawa, H. in "Shin Koubunshi Jikkenngaku, 6, Koubunshi no Kouzou (2)", Kyoritsu Syuppan, Tokyo, 207 (1997)
- 4) Koga, T.; Hart, M.; Hashimoto, T.: *J. Appl. Cryst.*, **29**, 318 (1996)
- 5) Takenaka, M.; Hashimoto, T.; in "Polymer ABC Handbook", NTS, 196, Tokyo, (2001)
- 6) Yagi, N.; Inoue, K.: *J. Appl. Cryst.*, **36**, 783 (2003)
- 7) Shinohara, Y.; Kishimoto, H.; Inoue, K.; Suzuki, Y.; Takeuchi, A.; Uesugi, K.; Yagi, N.; Muraoka, K.; Mizoguchi, T.; Amemiya, Y.: *J. Appl. Cryst.*, **40**, s397 (2007)
- 8) Koizumi, S.; Iwase, H.; Suzuki, J.; Oku, T.; Motokawa, R.; Sasao, H.; Tanaka, H.; Yamaguchi, D.; Shimizu, H. M.; Hashimoto, T.: *J. Appl. Cryst.*, **40**, s474 (2007)
- 9) Koga, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Hashimoto, T.: *Langmuir*, **21**, 11409 (2005)
- 10) Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Amino, N.; Nakamura, M.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.: *Macromolecules*, **41**, 453 (2008)
- 11) Karino, T.; Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Kohjiya, S.; Shibayama, M.: *Bio-macromolecules*, **8**, 693 (2007)
- 12) Fujii, S.; Nishitsuji, S.; Takenaka, M.; Hasegawa, H.: *Kobunshi Ronbunshu*, **66**, 612 (2009)

日本語表記参考文献

- 1) 竹中幹人：第5版実験化学講座26, 高分子化学, 東京, 323 (1997)
- 2) 竹中幹人：高分子分析入門, 講談社, 東京, 215 (2010)
- 3) 長谷川博一：新高分子実験学第6巻高分子の構造(2) 共立出版, 東京, 207 (1997)
- 5) 竹中幹人, 橋本竹治：散乱法(SANS, SAXS, SALS等), ポリマーABCハンドブック, NTS出版, 東京 196 (2001)
- 12) 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 (2009)

*

*

*

*

*