

# 量子ビームを用いた高分子多成分系の構造解析

(京大化研) ○竹中 幹人

## 1. 緒言

「量子ビーム」とは、光子、中性子、イオン、電子、陽子、ミュオン等の量子性をもつ粒子や波のビームを総称したものである。これらのビームは加速器、レーザー、原子炉等の施設から供給される。これらの施設では、それぞれ異なる種類の量子ビームが取り扱われ、また性能も大きく異なる。近年、これらの量子ビームを用いた評価解析の発展に伴い、アカデミックのみならず、産業においてもその活用が盛んになってきている。本講演では、量子ビームを用いた高分子の多成分系の構造解析についての最近の応用例について述べる。

## 2. STXM を用いた結晶性高分子のサブミクロンスケールの不均一構造の研究

走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) では放射光を光源とする 10nm オーダーサイズの微小な X 線ビームにより、試料を空間的にスキャンしてその透過像 (吸収係数のマッピング) を得る。X 線のエネルギー (波長) も少しずつ変えて吸収係数のマッピングのデータセットを得る

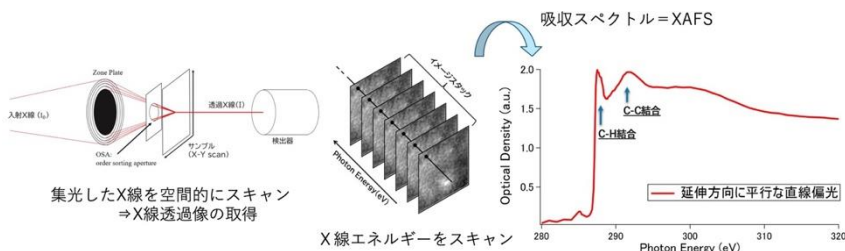


図1 STXM の概念図

(イメージスタック測定) ことによって、10nm オーダーの分解能で X 線吸収スペクトルのマッピングを得ることができる (図1)。高分子材料においては、軟 X 線を用いて高分子を構成する元素(C, N, O など)の吸収端近傍での測定を行うことにより、吸収スペクトルから、化学状態の変化に伴う様々な情報を得ることができる。また、偏光を用いることによって、炭素-炭素(C-C)結合や炭素-水素(C-H)結合の配向を明らかにすることができるため、高分子の鎖の配向の分布なども調べることができる。さらに、吸収端より外れたエネルギーでの測定により密度も測定することができる。

我々は、延伸したポリエチレンにおける高分子の鎖の配向の空間不均一性を STXM により観察を行った。高密度ポリエチレン (HDPE) での延伸によって誘起された密度揺らぎに伴った分子鎖配向を偏光軟 X 線を用いた STXM により以下の様に明らかにした<sup>1)</sup>。まず、吸収端より外れたエネルギーでの測定により、延伸比 1.09 に室温で延伸した HDPE の密度の空間不均一性を観測した。その結果を図2 (a)に示す。延伸した HDPE には密度揺らぎが生じているのが見出されている。この観測された不均一性は超小角 X 線散乱で観測された密度揺らぎとほぼ同じ長さスケールであり、STXM によって延伸に誘起される密度揺らぎが観測できることがわかる。次に X 線エネルギーを C の K 殻吸収端近傍である 280~320 eV の範囲に設定し、偏光を用いた測定によって、C-C 結合と C-H 結合の配向を調べた。図2 (b)および(c)は図2 (a)と同一視野で、それぞれ C-C 結合の配向の分布および C-H 結合の配向の分布を示す。MD の矢印は延伸方向です。密度と分子鎖の配向に相関関係が見られるのがわかる。低密度領域では C-C 結合の延伸方向に対して平行の配向が支配的となるのに対して、高密度領域ではランダム配向が支配的である。また、図2の(a)と(b)を比較すると、C-H 結合の配向と分子鎖の配向に相関関係が見られ、C-H 結合は C-C 結合に相補する形で配向することが分かります。これらの結果と、X 線散乱の結果から、HDPE を  $\epsilon = 1.00$  から  $\epsilon = 1.09$  まで延伸する過程において、以下の内部構造の変化が起きているということがわかった。すなわち、フィブリル間の低結晶化部分である低

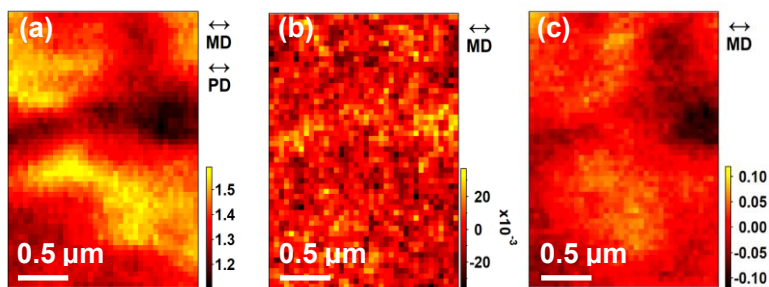


図2 (a) 318±2 eV における OD 像, (b) C-C chain (292±1 eV) の OP 像, (c) C-H chain (287.5±0.2 eV) の OP 像。MD は延伸方向である。

密度領域では、延伸に伴いフィブリルのような高分子鎖や結晶の  $c$  軸が延伸方向に対して平行となるように支配的に配向していくのに対して、高密度領域では、主に結晶相のフラグメンテーションが起き、ラメラ構造がジグザグな **chevron** 構造を取ることに伴い、低密度領域と比較して延伸に伴う高分子鎖や結晶の  $c$  軸の配向が変化しないということがわかった。

### 3. X線散乱-CT法によるエポキシ系接着剤の架橋構造の不均一性の可視化

X線散乱-CT法とはX線散乱強度をコントラストとしてCT像を再構成する方法である<sup>3)</sup>。図3に示すようにX線吸収CT法においてはサンプルに対して一様にX線を照射し、その吸収像をサンプルを回転させて測定することによって、その吸収像より内部の構造を再構築する。一方、X線散乱-CT法では、通常のX線散乱測定において、サンプルを回転させながらビームによりスキャンし、散乱測定を行うことによって、その散乱像からCT像を再構築する。X線吸収CT法においては、吸収をコントラストとするため、サンプル内の電子密度の空間分布が観測されるが、X線散乱-CT法においては、散乱強度やその配向等をコントラストとするため、散乱によって特徴付けられる構造や配向などの空間分布を明らかにすることができる。ほとんどがC,H元素から成り立つゴム材料、プラスチック材料においては吸収CT法でコントラストがつかないことが多いが、この方法を使うと、見えなかった構造の不均一性の空間分布を調べることができる。

本研究においては、主剤・水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、硬化剤・1,4-シクロヘキサジビス(メチルアミン)からなるエポキシ系接着剤の架橋構造の不均一性の可視化を試みた。架橋条件の異なる架橋構造においては、反応によってエポキシとアミンの交互の結合が形成されることに着目し、この交互性の周期の長さに対応する数ナノスケールの構造観察を可能とする中角X線散乱(MAXS)法とCT法を組み合わせたMAXS-CT法を用いることで、架橋構造の空間的不均一性を可視化した<sup>2)</sup>。モデルサンプルとして硬化時間と温度を変えたサンプルを張り合わせたものを用いた。本測定にともない、硬化条件の異なるサンプルを張り合わせた試料を2種類用意した。プレ硬化を353Kで3時間、後硬化を373Kで1時間施した接着剤とプレ硬化を353Kで0.7時間のみ施し接着剤(No.1)とプレ硬化を353Kで3時間、後硬化を373Kで1時間施した接着剤とプレ硬化を353Kで3時間施した接着剤(No.2)の2種類を作成した。図4に顕微鏡像とMAXS-CT像を示す。貼り合わせた面においてコントラストの変化が見られ、架橋構造が可視化することができるのがわかる。X線散乱CT法は、上記の架橋構造のみならず、結晶の配向分布<sup>3)</sup>やフィラーの不均一構造なども可視化することができる。

【謝辞】本稿に示された結果は、九州大学 田中敬二教授、山本智教授、静岡大学 織田ゆかり准教授、京都大学荒川勝利氏、小川紘樹准教授、中西洋平助教、宮崎司教授、柴田基樹助教、山口大輔講師、山形大学西辻祥太郎准教授、茨城大学 小泉智教授、横浜ゴム株式会社 網野直也博士、石川泰弘博士、渡辺幸氏、および量子ビーム分析アライアンスとの共同研究によるものです。また、本研究はJST、未来社会創造事業JPMJMI18A2、JSPS 科研費JP 21H05027、23H05468の助成を受けたものであり、ここに感謝の意を表します。

#### 【文献】

- 1) M. Arakawa, et al., Polym. J. 54, 243–248, 2022.
- 2) H.Ogawa, Langmuir 38, 11432–11439, 2022.
- 3) Y. Watanabe, et al., Macromolecules 56, 5964–5973, 2023.

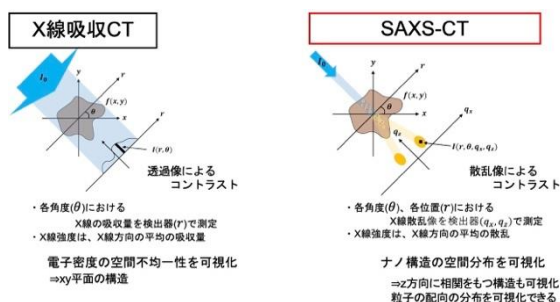


図3 X線吸収CT法とX線散乱CT法概念

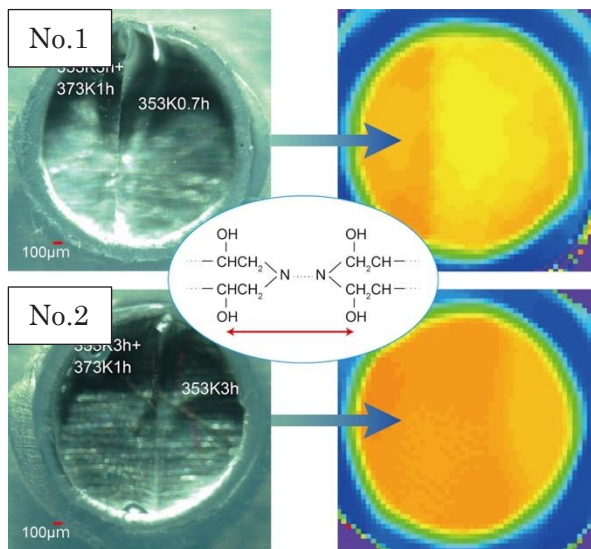


図4 各硬化条件における顕微鏡図と架橋構造の不均一分布像(MAXSCT像)