


東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

マイクロビームX線散乱法を用いた
高分子球晶の延伸変形過程の観察

指導教員： 雨宮慶幸 教授 

学籍番号： 46115

氏名： 小川恭央

平成18年1月

もくじ

第 1 章	序論	
1.1	背景・目的	3
1.2	本論文の構成	4
第 2 章	X線散乱法の理論	
2.1	X線散乱法	5
2.2	X線小角散乱法	6
2.2.1	小角散乱法の基本理論	7
2.2.2	電子密度の場所的揺らぎによる小角散乱	8
2.2.3	ラメラ構造からの散乱	10
第 3 章	高分子球晶	
3.1	高分子の結晶	14
3.1.1	結晶性高分子の結晶化における階層構造	15
3.1.2	高分子球晶の構造	15
3.1.3	X線散乱法による高分子の階層構造の観察	17
3.2	PCL/PVB ブレンド系	18
3.3	アイソタクチック PP とブテンランダム PP	19
第 4 章	実験方法	
4.1	測定系	24
4.1.1	放射光 (シンクロトロン放射) 光源	24
4.1.2	SPring-8 BL40XU における光学系	26
4.1.3	Photon Factory BL4A における光学系	28
4.1.4	CCD 型 2 次元 X 線検出器	30
4.1.5	X線フラットパネルセンサ	32
4.1.6	一軸延伸機による延伸	33
4.2	試料	34
4.2.1	PCL/PVB ブレンド系	34
4.2.2	PP	34

第 5 章	解析方法	
5.1	CCD 型 X 線検出器による小角散乱データの解析	36
5.2	フラットパネルによる広角散乱データの解析	37
5.3	CCD 型線検出器による広角散乱データの解析	39
第 6 章	結果	
6.1	PCL/PVB ブレンド系	41
6.1.1	延伸変形過程の X 線小角散乱データ	44
6.1.2	延伸変形過程の X 線広角散乱データ	46
6.1.3	延伸前後の観察による X 線広角散乱データ	48
6.1.4	延伸前後の DSC データ	51
6.2	アイソタクチック PP	52
6.2.1	延伸変形過程の X 線小角散乱データ	57
6.2.2	延伸変形過程の X 線広角散乱データ	60
6.3	ブテンランダム PP	63
6.3.1	延伸変形過程の X 線小角散乱データ	68
6.3.2	延伸変形過程の X 線広角散乱データ	71
第 7 章	考察	
7.1	PCL/PVB ブレンド系の延伸変形モデル	74
7.2	アイソタクチック PP の延伸変形モデル	78
7.3	ブテンランダム PP の延伸変形モデル	81
第 8 章	まとめ	82
参考文献		84
謝辞		85

第1章 序論

1.1 背景・目的

放射光X線の登場以来、その高輝度光を利用したさまざまな研究手法が開発され、放射光科学の分野の発展は目覚ましいものがある。その応用範囲は幅広く、X線回折・散乱を用いた研究に関してだけでも、物理・化学・生物・医学をはじめとする基礎科学分野だけでなく、応用物理や工学といった応用科学的な分野にも及んでいる。またその中で、高分子材料の構造解析に対しても強力なプローブとして位置づけられている。これまで実験室系のX線では、炭素・水素・酸素といった低電子密度の元素で成り立っている高分子材料の構造解析は困難であった。しかし、桁違いの高輝度光を得ることのできる放射光により、その研究分野も活発化してきており、特にX線小角散乱法（数十～数千Å）で得られる構造情報は高分子の規則的な高次構造を議論するためには非常に有用な情報を与える。さらに、高輝度の放射光によりごく短時間の時間分割測定が可能となるばかりでなく、その高指向性により数マイクロメートルサイズのビームを生成する事ができるため、高分子の構造の空間分布を議論する事さえも可能となった。

高分子材料は広範囲の利用用途があり、プラスチック、繊維、塗料、接着剤など身の回りにいくらかでも見出せるものである。そのなかでも、オレフィン系高分子のポリプロピレン（PP）はプラスチック材料としての需要が大きく、その立体規則性などを変化させる事でさまざまな物理的性質をえることができる。またPPは比較適安価でありながらも、その構成元素は主に炭素と水素であり環境負荷が少ないとされる。環境負荷が少ないという点では、さらにすぐれているのが生分解性高分子材料である。生分解性高分子はその使用中において、従来のプラスチックと同程度の機能を保ちながら、使用後は自然界に存在する微生物の働きによって低分子化合物に分解され、最終的に水や二酸化炭素などの無機物に分解される高分子素材のことである。その中でも化学合成系生分解性高分子のポリε-カプロラクトン（PCL）は融点こそ60°C程度と低いものの、その破断伸度は300%以上と大きく、常温ではPPとほとんど区別がつかないほど力学物性に優れており、化学合成系であることから大量生産に向いている。これら高分子材料を製品として成り立たせるために重要と

なってくるのが、その力学物性をどのように発現させ制御するかということであり、それを製造、成形する立場となる技術者にとって適材適所の応用が求められる。そのため、空間的に不均一な高分子材料のナノ構造を理解する事は、力学物性の発現根拠を見出すことにもつながり、次期高分子材料を設計する上で非常に有用な知見となる。

これまで行なわれてきた放射光X線を用いた高分子材料の構造解析の中でとりわけ問題となっていたのは、 μm オーダーで空間的に不均一な高分子構造に比べX線ビームが mm オーダーであり、得られる構造情報がビーム範囲内で平均化された情報となってしまう点であった。しかしながら近年、集光やピンホールを用いた方法により μm サイズのX線ビームが生成されるようになったことで、高分子材料における構造の空間依存性が議論されるようになってきた[1,2]。

そこで我々が行なった研究は、これまで行なわれたことのなかった高分子球晶の延伸変形過程における構造変化を、マイクロビームX線を用いてその空間依存性について議論することである。特に、PPおよびPCLに関して実験を行い、応力を受け変形する高分子のラメラ構造がミクロなオーダーでどのように変化していくかを解明する事が目的である。なお、本研究における実験は、高エネルギー加速器研究機構内フォトンファクトリーのBL4Aおよび、SPring-8内BL40XUで行なわれたものである。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下の通りである。

まず、第2章ではX線散乱法の理論を扱う。同時に、本研究において重要な高分子のラメラ構造からの散乱についても説明をする。第3章では、試料として用いている結晶性高分子とその球晶について説明をする。その後、第4章では実験を行った際の測定系（小角・広角同時測定、マイクロビームX線、一軸延伸機）と試料作成の説明、使用した主な装置の説明を行なう。さらに、第5章では実験結果の解析方法の説明をし、実際の解析結果を第6章に、そしてそこから得られた結果の考察を第7章で行なう。

第 2 章 X線散乱法の理論

2.1 X線小角散乱法とX線広角散乱法[3]

物質内に入ったX線は、その物質内の電子によって散乱される。さらに物質内に多数存在する電子によってそれぞれ散乱されたX線の間で干渉あるいは回折といった現象を生じ、これをX線散乱という。より一般的な考えに基づけば、X線の干渉は物質中の電子密度の差で生じると考えられ、X線の波長を λ 、散乱角を θ 、面間隔を d として表したときブラッグの式 $\lambda = 2d \sin \theta$ として表される。

このブラッグの式から明らかなように、面間隔 d と $\sin \theta$ は逆数の関係にあるため、散乱角 θ が小さい領域では大きな構造情報を反映した散乱が得られ、逆に θ が大きい領域で小さな構造情報を反映した散乱が得られることとなる。このような散乱角が小さな範囲の散乱を小角散乱 (small-angle scattering)、散乱角が大きな範囲の散乱を広角散乱 (wide-angle scattering) という。これら散乱法が対象とするディメンションと、今後議論する高分子の構造領域との対応を図 2.1 に表す。

図 2.1 を見ると分かるように、小角散乱のカバーするディメンション[4]は高分子におけるラメラ構造と近く、ラメラの繰り返し構造が観察される。また広角散乱からは、規則正しく配列した高分子鎖のパッキング構造が観察される。

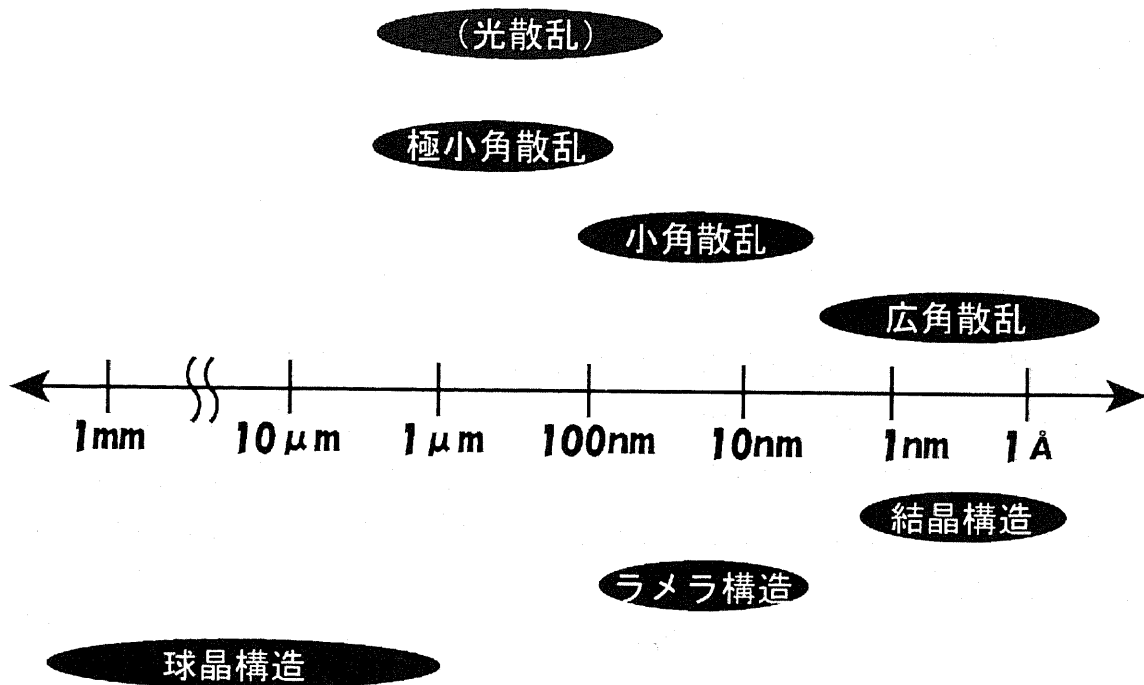


図 2.1 散乱法のディメンションと高分子構造の大きさ[4]

2.2 X線小角散乱法

前節で述べたように、小角散乱法から得られる高分子の構造情報はおよそラメラ構造の大きさと近く、ラメラの繰り返し構造が観察される。ここでは、X線小角散乱法についてもう少し踏み込んだ理論について解説する。

X線小角散乱法は、散乱角度範囲の小さいおよそ 5° 以下の散乱角度領域に現れる散乱のことである。散乱角を 2θ と定義すれば、散乱ベクトルの絶対値 q は

$$q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.1)$$

と表される。このとき、小角散乱の散乱角度範囲である 5° 以下を考えX線の波長を 1.5Å と仮定した場合、波数空間では $q = 0 \sim 0.3[\text{Å}^{-1}]$ の領域に対応することになる。このような小角散乱で観察できる大きさの範囲は、光学顕微鏡観察や光散乱で得られない数 $10 \sim$ 数 100Å の領域を観察する事に適している。

2.2.1 小角散乱法の基本理論[6]

小角散乱法は、すでに述べたように、電子(原子核)によって散乱された X 線の干渉によって生じる散乱強度分布から散乱体の密度分布を知ろうとするものである。X 線散乱強度 I_s を記述する最も基本的な式は電子密度の空間分布 $\rho(r)$ を用いて次式で表される。

$$I_s = I_e |F(q)|^2 \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} |F(q)|^2 &= \int dr_k \int dr_j \rho(r_k) \rho(r_j) \exp[i(q \cdot r_{kj})] \\ &= \int dr \tilde{\rho}^2(r) \exp[i(q \cdot r)] \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\tilde{\rho}^2(r) = \int dr_j \rho(r_j) \rho(r_j + r) \quad (2.4)$$

ここで、 I_e は 1 個の電子の Thomson 散乱強度、 q は散乱ベクトル、 $F(q)$ は形状因子と呼ばれる量で電子密度分布の自己相関関数 $\tilde{\rho}^2(r)$ を用いて(2.3)式で表される。つまり散乱強度分布は、散乱体の電子密度分布の自己相関関数のフーリエ変換で与えられることになる。実際に実験を行って得られる散乱強度分布からこの式を基本にして散乱体の密度分布を求めることとなるが、これには主に 2 通りの方法がある。振幅法は散乱体の形状が明確である場合に用いられる方法である。この時は散乱体をモデル化し、そのモデルに対して形状因子

$$F(q) = \int \rho(r) e^{-iqr} dr \quad (2.5)$$

を計算し、つぎに散乱強度を(2.2)式に基づいて計算する方法である。一方、散乱体の形状が明確でない場合は、振幅法の適用は困難であり、相関法が用いられる。相関法は(2.3)、(2.4)式を用いて散乱を統計的に取り扱う方法であるが、統計的パラメータと構造との関係を明らかにすることが困難な場合が多い。

2.2.2 電子密度の場所的揺らぎによる小角散乱[5,6]

—— 高分子の構造への適用 ——

高分子にはさまざまな高次構造が存在するが、それらは基本的には電子密度の高い領域と低い領域とからなりたった 2 相構造として考えられる。結晶性高分子のラメラの繰り返し構造や、2 種類の高分子をブレンドしたときの相分離構造などがその例として挙げられる。ここでは、このような高分子の 2 相構造をどのようにして考えていくか述べる。

電子密度 $\rho(r)$ の平均値 $\langle \rho \rangle$ からのゆらぎを $\eta(r)$ とすると(2.4)式は

$$\rho(r) = \langle \rho \rangle + \eta(r) \quad (2.6)$$

$$\tilde{\rho}^2(r) = \langle \rho \rangle^2 V + \eta^2(r) \quad (2.7)$$

$$\tilde{\eta}^2(r) = \int du \eta(u) \eta(r+u) = V \langle \eta_1 \eta_2 \rangle_r \quad (2.8)$$

となる。ここで、 V は照射体積、 $\langle \rangle_r$ はベクトル r だけ離れた 2 点のゆらぎの積の平均を意味する。いま、電子密度のゆらぎの空間相関関数 $\gamma(r)$ を次のように定義する。

$$\gamma(r) = \langle \eta_1 \eta_2 \rangle / \langle \eta^2 \rangle \quad (2.9)$$

ここで、 $\langle \eta^2 \rangle$ は密度ゆらぎの自乗平均である。(2.3)、(2.7)、(2.9)式より散乱強度は

$$I_s(q) = I_e V \langle \eta^2 \rangle \quad (2.10)$$

で表され、等方的な系では

$$I_s(q) = I_e V \langle \eta^2 \rangle \int 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.11)$$

となる。これから等方的な系の構造を決める基本的パラメーター $\langle \eta^2 \rangle$ および $\gamma(r)$ を次の式から得ることができる。

$$\gamma(r) = \int q^2 I_s(q) \frac{\sin qr}{qr} dq \Big/ \int q^2 I_s(q) dq \quad (2.12)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \int q^2 I_s(q) dq \Big/ (2\pi^2 I_e V) \quad (2.13)$$

理想的 2 相系に対して $\langle \eta^2 \rangle$ は、各相の体積分率 ϕ_A, ϕ_B ($\phi_A + \phi_B = 1$)および各相の電子密度を ρ_A, ρ_B とすると

$$\langle \eta^2 \rangle = \phi_A (1 - \phi_A) (\rho_A - \rho_B)^2 \quad (2.14)$$

で表される。しかし、相境界で $\rho(r)$ が ρ_A から ρ_B へと直線的に変化する擬 2 相系では

$$\langle \eta^2 \rangle = (\rho_A - \rho_B)^2 [\phi_A (1 - \phi_A) - S_{sp} E / 6] \quad (2.15)$$

で表される[6]。ここで、 E は界面領域の厚み、 S_{sp} は界面の比表面積(= S/V)である。一方、Debyeらは理想 2 相系の $\gamma(r)$ が指数関数で与えられることを示している。

$$\gamma(r) = \exp(-r/a) \quad (2.16)$$

$$a = 4\phi_A(1 - \phi_A) / S_{sp} \quad (2.17)$$

ここで、(2.16)式を(2.11)式に代入すると

$$I_s(q) = I_e V 8\pi \langle \eta^2 \rangle a^3 (1 + a^2 q^2)^{-2} \quad (2.18)$$

となる。 $I_s^{-1/2}$ を q^2 に対してプロットすると、その切片および傾きから相関長 a が求まり、 ϕ_A が既知であるならば(2.17)式を用いることで S_{φ} が求まることとなる。

2.2.3 ラメラ構造からの散乱

結晶性高分子をX線小角散乱法を用いて観察するにあたって、その小角領域に現れる散乱の主となるものが、ラメラの繰り返し周期構造からのものである。ラメラの繰り返し周期構造の模式図が図 2.2 であり、青の部分が結晶相、その間に挟まれた部分が非晶相である。このように、板状の構造単位が一定の規則にしたがって集合してとる構造をラメラ構造という。結晶性高分子の球晶はその典型的な例であり、高分子鎖の折りたたみによってできたラメラが、中心から一定周期でねじれながら動径方向に成長した構造をもっている。

このような、ラメラ構造からの散乱を議論するにあたって必要となってくるのがローレンツ補正である。図 2.2 のような結晶相と非晶相の積層構造であるラメラ構造に対してX線を当てた場合、そのビーム内にはあらゆる方向を向いたラメラが存在することになる。このとき、 z 軸方向についての電子密度の相関を議論しようとするときローレンツ補正が必要となる。

図 2.2 で表されているように、ラメラ構造において、 z 軸方向の大きさは x, y 方向にくらべて十分小さいと考えられる。このとき、ラメラ構造の電子密度は、

$$\rho(x, y, z) = \Pi(x, L_x) \cdot \Pi(y, L_y) \cdot \rho(z) \quad (2.19)$$

と表される。

$$\left(\text{ただし、} \Pi(x, a) = \begin{cases} 1 & \left(|x| \leq \frac{a}{2} \right) \\ 0 & \left(|x| \geq \frac{a}{2} \right) \end{cases} \text{と定義する} \right)$$

(2.19) を (2.5) へ代入すると

$$F(\vec{s}) = \int \Pi(x, L_x) \cdot e^{-is_x x} dx \cdot \int \Pi(y, L_y) \cdot e^{-is_y y} dy \cdot \int \rho(z) \cdot e^{-is_z z} dz$$

(ただし、 $\vec{s} = (s_x, s_y, s_z)$)

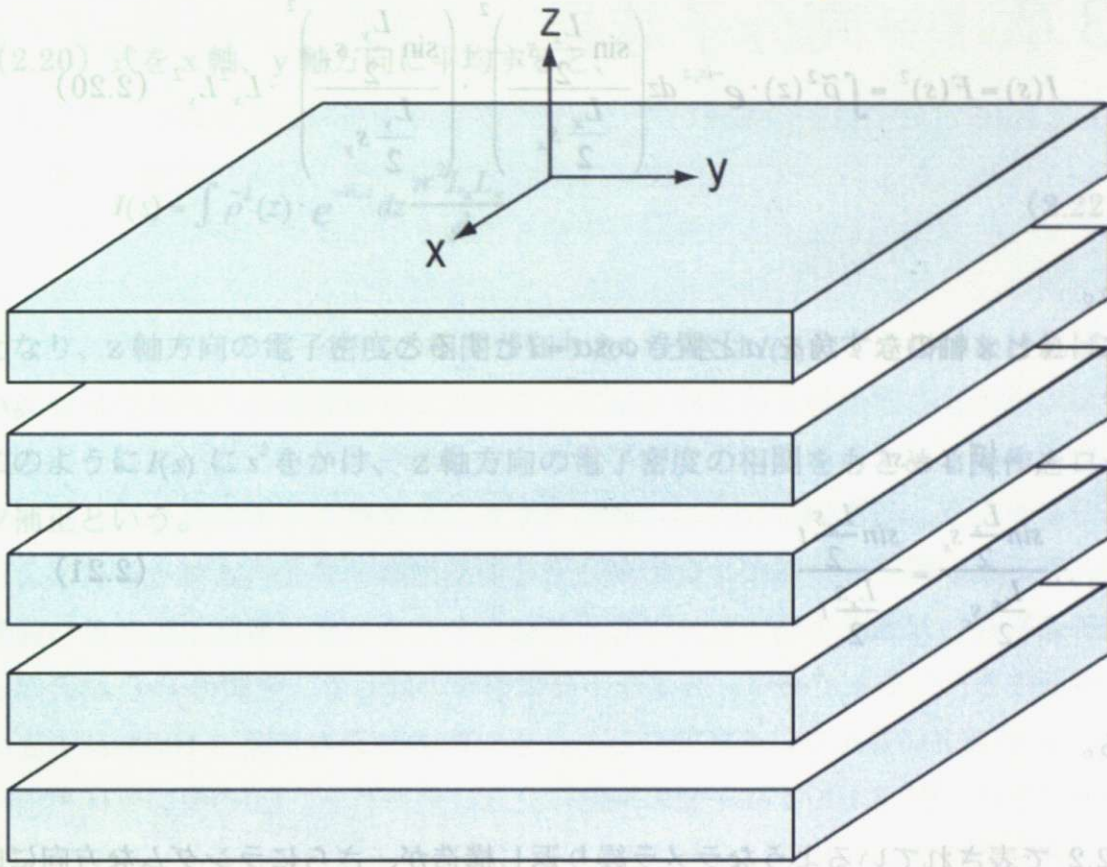


図 2.2 結晶相（青）とその間の非晶相の積層構造として作られているラメラ構造

ここで、

$$\int \Pi(x, L_x) \cdot e^{-is_x x} dx = \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} e^{-is_x x} dx = \frac{2 \sin \frac{L_x}{2} s_x}{s_x}$$

であり、y に対しても同様に

$$F(s) = \frac{2 \sin \frac{L_x}{2} s_x}{s_x} \cdot \frac{2 \sin \frac{L_y}{2} s_y}{s_y} \int \rho(z) \cdot e^{-is_z z} dz$$

よって、散乱強度は、

$$I(s) = F(s)^2 = \int \tilde{\rho}^2(z) \cdot e^{-is \cdot z} dz \left(\frac{\sin \frac{L_x}{2} s_x}{\frac{L_x}{2} s_x} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sin \frac{L_y}{2} s_y}{\frac{L_y}{2} s_y} \right)^2 \cdot L_x^2 L_y^2 \quad (2.20)$$

となる。

さらに、 \vec{s} と x 軸のなす角を α と置き $\cos \alpha = t$ とすると、

$$\begin{aligned} s_x &= |\vec{s}| \cdot t = st \\ \therefore \frac{\sin \frac{L_x}{2} s_x}{\frac{L_x}{2} s_x} &= \frac{\sin \frac{L_x s}{2} t}{\frac{L_x s}{2} t} \end{aligned} \quad (2.21)$$

となる。

図 2.2 で表されているようなラメラ繰り返し構造が、さらにランダムな方向に向いている時、その散乱強度は x 軸、y 軸方向に平均した値になる。

(2.21) において、 t のとれる範囲は $0 \leq t \leq 1$ であるが、 L_x の値が大きいため $t > 1$ を仮定した場合 (2.21) 式はほとんど $t > 1$ で 0 になる。

そのため、

$$\left\langle \left(\frac{\sin \frac{L_x s}{2} t}{\frac{L_x s}{2} t} \right)^2 \right\rangle = \int_0^1 \left(\frac{\sin \frac{L_x s}{2} t}{\frac{L_x s}{2} t} \right)^2 dt \approx \int_0^\infty \left(\frac{\sin \frac{L_x s}{2} t}{\frac{L_x s}{2} t} \right)^2 dt = \frac{1}{L_x} \frac{\pi}{s}$$

となる。

y に対しても同様に

$$\left\langle \left(\frac{\sin \frac{L_y s}{2} t}{\frac{L_y s}{2} t} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{L_y} \frac{\pi}{s}$$

(2.20) 式を x 軸、 y 軸方向に平均すると、

$$I(s) = \int \tilde{\rho}^2(z) \cdot e^{-is_z z} dz \frac{\pi^2 L_x L_y}{s^2} \quad (2.22)$$

となり、 z 軸方向の電子密度の相関が知りたいときは $I(s)$ に s^2 を掛けなければならない。

このように $I(s)$ に s^2 をかけ、 z 軸方向の電子密度の相関をもとめる操作をローレンツ補正という。

第3章 高分子球晶

3.1 高分子の結晶

一般に結晶とは、「空間的に周期的、規則的な原子配列をもった固体物質で、空間格子構造をとるもの」と定義されている。このような結晶構造がある特定の条件をもった高分子にも存在する。そしてそのような分類のもとに、結晶性高分子と非晶性高分子があり、二次構造に高い対象性を持ち、結晶化しやすい高分子を結晶性高分子、不規則な構造で結晶化しない高分子を非晶性高分子と呼ばれる。そのような二次構造に高い対象性を持つために必要となってくるのが、高分子鎖とその側鎖が立体規則性を持つことである。分子を十分に引きのばして、主鎖の C-C 結合がジグザグに 1 平面上に並んでいる状態にしたとき、R のつき方が図 3.1(a)では平面の一方の側にだけ、図 3.1(b)では平面の両側に交互に現われる。(a)の型の立体規則性をアイソタクチック(isotactic)、(b)の型をシンジオタクチック(syndiotactic)とよぶ。この場合、(a)のようなアイソタクチックな構造を持つと、結晶化が起こる。

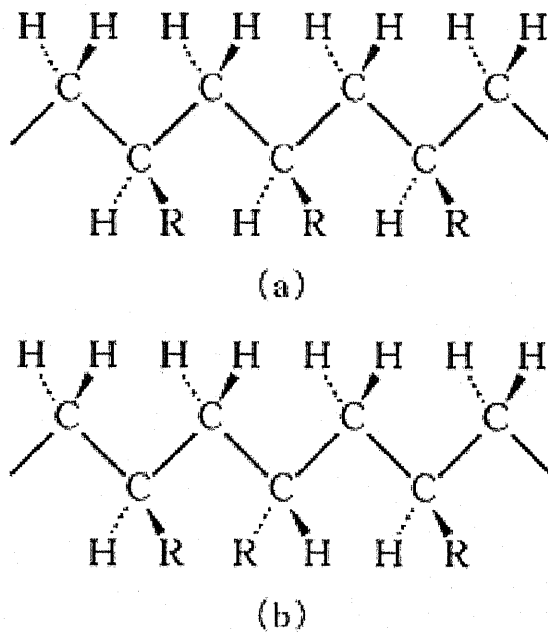


図 3.1 高分子の立体規則性[7]
(a) アイソタクチック (b) シンジオタクチック

3.1.1 結晶性高分子の結晶化における階層構造

結晶化した高分子の構造における特徴として、構造の階層性がある(図 3.5)。ここでの構造の階層性とは、その構造を観測する空間スケールにより、見えてくる構造がまったく異なってくるということを指す。結晶化した高分子をサブナノメートルのミクロな空間スケールで観察すると、規則正しく配列した高分子鎖が観察されるが、もう少し大きなメゾスケール(数十 nm スケール)で観察すると規則正しい高分子結晶領域と乱れた非晶高分子領域が交互に積み重なったいわゆる長周期ラメラ構造が観察される。さらにスケールを大きくしていくと、メゾスケールで観察されたラメラ構造が中心核から放射状に成長した球晶構造が数~数十 μm の空間スケールで見えてくる。基本的には、これらミクロ、メゾ、マクロの 3 つの空間スケールでの構造がお互いに関連しながら高分子のもつ性質を決定していくものと考えられている。

3.1.2 高分子球晶の構造 [8]

高分子の結晶化によって形成される構造は熱力学的平衡によって決まらない。非常に重要なことは、構造形成は速度論によって決定されるということである。これは、ある温度で形成される構造は自由エネルギー最小の構造ではなく、最大成長速度をもつ構造であるということを意味する。そのため、高分子の結晶成長の理論には速度論的考察が不可欠であり、熱力学は結晶化の駆動力を考えるとときに必要であるが、それは問題の一局面を示しているにすぎず、時間が構造を決める決定的な変数としての重要な役割を担っている。

高分子球晶を偏光顕微鏡で観察すると、図 3.2 のような様子が観察される。また、この様子を模式的に表した図 3.3 から分かるように、クロスニコル下ではマルタ十字と呼ばれる消光模様が観察できる。つまり、球晶は光学異方性のある物質といえ、このような光学異方性が生じる要因として球晶内におけるラメラ構造の成長の仕方が挙げられる。また、PCL/PVB ブレンド系の球晶内におけるラメラは図 3.4 のようにらせん状に回転しながら外側に生成して出来ている場合もある。したがって、高分子結晶の複屈折の効果により、屈折率が大きな媒質中を通る光は屈折率が小さい媒質中を通る光よりもその位相が遅れることで起こる。

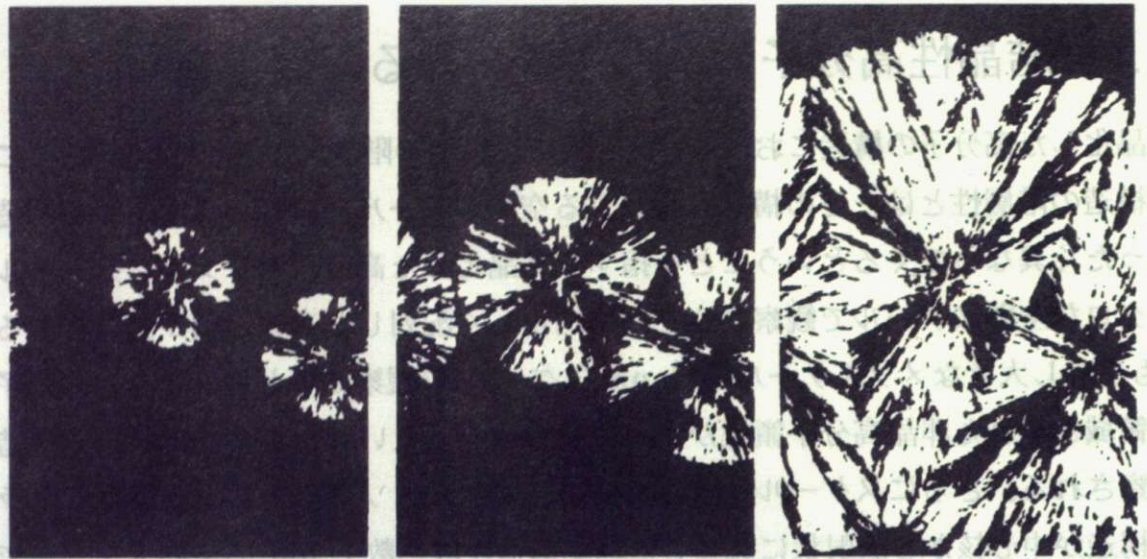


図 3.2 偏光顕微鏡（クロスニコル）で観察したポリエチレンオキサイド[8]

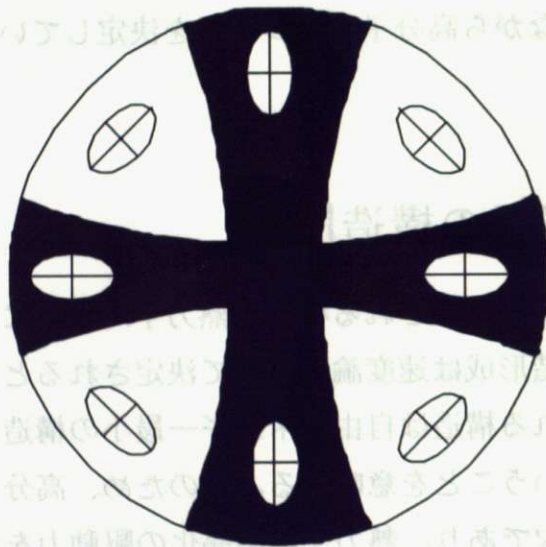


図 3.3 結晶中の屈折率楕円体の配列とその結果クロスニコル下の偏光顕微鏡[8]で観察されるマルタ十字の消光模様。

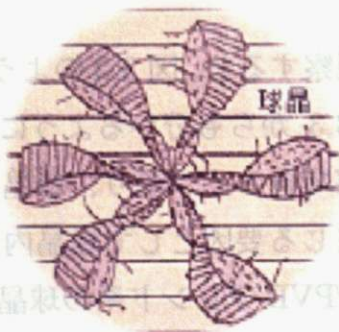


図 3.4 球晶内におけるラメラのらせん状構造

3.1.3 X線散乱法による高分子の階層構造の観察

X線小角散乱法およびX線広角散乱法それぞれで対象となるディメンションが異なるため、高分子の階層構造のどのスケールが観察されるか異なってくる。

図 3.5 に表されたように、X線広角散乱法では高分子の結晶格子がパッキングされた様子を観察することができる。また、X線小角散乱法からは、ラメラ構造とラメラが束になったフィブリル構造を観察することができる。さらに、X線小角散乱のピーク位置からラメラの長周期が計算できる。この長周期とは、結晶相と非晶相の繰り返し構造であるラメラの、結晶相から次の結晶相までの距離を表す。このように、X線小角散乱からはラメラ構造とフィブリル構造が観察されるが、大きな構造であるフィブリル構造がより小角側の散乱として現れる。

3.3 アイソタクチック PP とブテンランダム PP

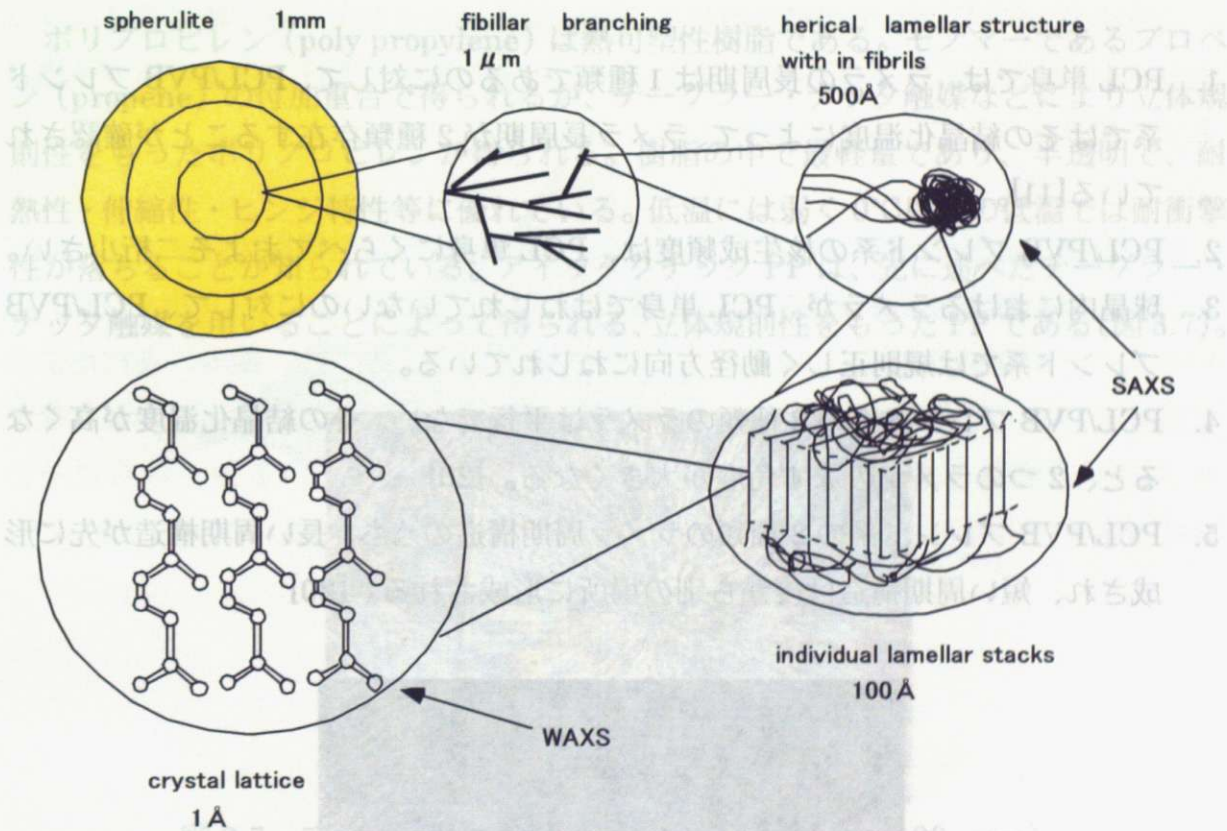


図 3.5 高分子の階層構造とX線小角・広角散乱法で観察されるスケールとの対応[9]

3.2 PCL/PVB ブレンド系[10]

結晶性高分子の PCL(poly ϵ -caprolacton)と非晶性高分子の PVB(poly vinyl butyral)が今回用いた試料である。序論でも述べたように、PCL は化学合成系の生分解性高分子としてよく知られている。生分解性プラスチックの多くは化学的に脂肪族ポリエステルと呼ばれるものであるが、PCL もこの仲間のひとつである。環境問題が特に注目を浴びるようになってからは、射出成形可能な材料として微生物産生系くらいしか無かった生分解性高分子の中でも、化学合成系の生分解性高分子として注目を浴びてきた。

このような PCL に関しては、これまでいくつかの研究例があり、また我々の研究室で行なわれてきた研究から、本研究に関わる PCL/PVB のブレンド系の特徴として以下の点が分かっている。

1. PCL 単身では、ラメラの長周期は 1 種類であるのに対して、PCL/PVB ブレンド系ではその結晶化温度によって、ラメラ長周期が 2 種類存在することが確認されている[11]。
2. PCL/PVB ブレンド系の核生成頻度は、PCL 単身に比べておよそ二桁小さい。
3. 球晶内におけるラメラが、PCL 単身ではねじれていないのに対して、PCL/PVB ブレンド系では規則正しく動径方向にねじれている。
4. PCL/PVB ブレンド系の 2 種類のラメラは平行でない。その結晶化温度が高くなると、2 つのラメラのなす角度が大きくなる。[20]
5. PCL/PVB ブレンド系の 2 種類のラメラ周期構造のうち、長い周期構造が先に形成され、短い周期構造は後から別の場所に形成される。[20]

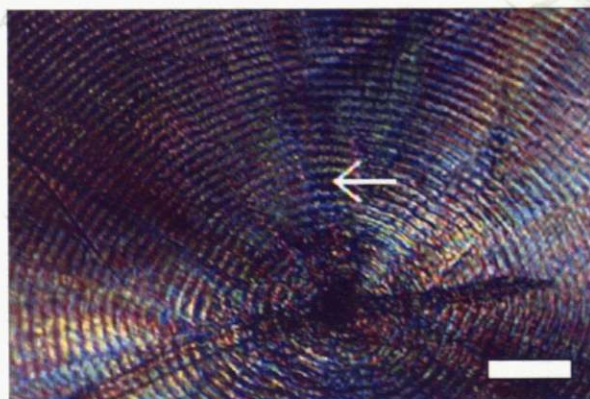


図 3.6 PCL/PVB ブレンド系の球晶の偏光顕微鏡観像 (scale bar:100 μ m)

表 4.1 のように、PVB/PCL ブレンド系のラメラ長周期はブレンド比と結晶化温度によって 2 種類の長周期をもつことが分かる。

結晶化温度	PCL	1%PVB	5%PVB
30	129	124	127
40	148	146	147,161
50	147	133,148	137,150

表 3.1 PCL 単身と PCL/PVB ブレンド系のラメラ長周期[11]

3.3 アイソタクチック PP とブテンランダム PP [15]

ポリプロピレン (poly propylene) は熱可塑性樹脂である。モノマーであるプロペン (propene) の付加重合で得られるが、チーグラール・ナッタ触媒などにより立体規則性をもったポリプロピレンが得られる。樹脂の中で最軽量であり、半透明で、耐熱性・伸縮性・ヒンジ特性等に優れている。低温には弱く 0°C 以下の低温では耐衝撃性が落ちることが知られている。アイソタクチック PP は、先に述べたチーグラール・ナッタ触媒を用いることによって得られる、立体規則性をもった PP である (図 3.7)。

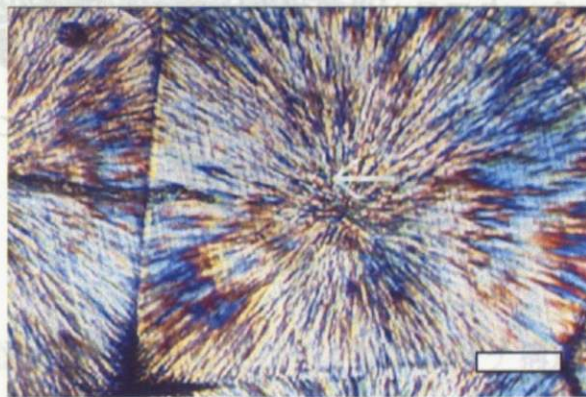


図 3.7 アイソタクチック PP の球晶 (scale bar: 100 μm)

一方、ブテンランダム PP はアイソタクチックとしての立体規則性を持つことには変わらないが、一定の割合でブテン (butene) をランダム共重合させたものから作られた PP である (図 3.8)。

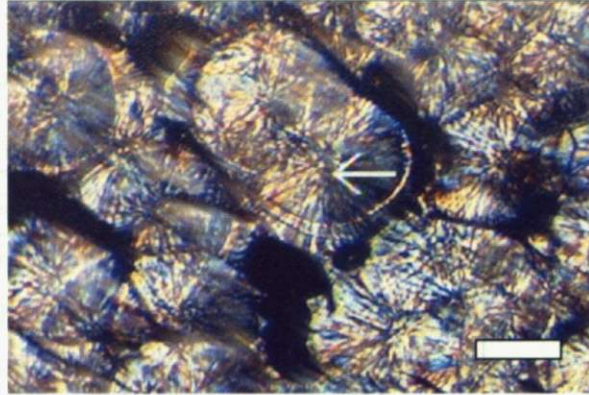


図 3.8 プテンランダム PP の球晶 (scale bar:100 μm)

写真からも分かるように、アイソタクチック PP と比べ球晶は小さくはっきりとしない。

これまで、PP に関する構造解析の研究は数多くなされている。特にアイソタクチック PP に関する研究は活発で、次に PP のラメラ構造におけるクロスハッチ構造および親ラメラと子ラメラの構造について説明する。

アイソタクチック PP はその顕微鏡像からも、特徴的な微細構造を示すことが知られている。図 3.9.1 および図 3.9.2 に表されているのが、アイソタクチック PP のクロスハッチ構造である。これは、フィブリルが交差しあって、編みこまれたような構造をしめすことから、クロスハッチ構造[12,13]と呼ばれている。このようなクロスハッチ構造は溶融状態からの結晶化で生じるとされているが、さらにその tacticity (立体規則性) の大小によってもクロスハッチ構造に違いが生じる。



図 3.7 アイソタクチック PP のクロスハッチ構造 (scale bar:100 μm)

アイソタクチック PP のクロスハッチ構造は、フィブリルが交差しあって、編みこまれたような構造をしめすことから、クロスハッチ構造[12,13]と呼ばれている。このようなクロスハッチ構造は溶融状態からの結晶化で生じるとされているが、さらにその tacticity (立体規則性) の大小によってもクロスハッチ構造に違いが生じる。

mPP

WAXD

SAXS

zPP

WAXD

SAXS

Stacked Lamellar Structure

Lamellar Crystallites



クロスハッチ構造を作る子ラメラ

Radial 方向の親ラメラ

図 3.9.1 PP におけるクロスハッチ構造[12]

DR=1.0

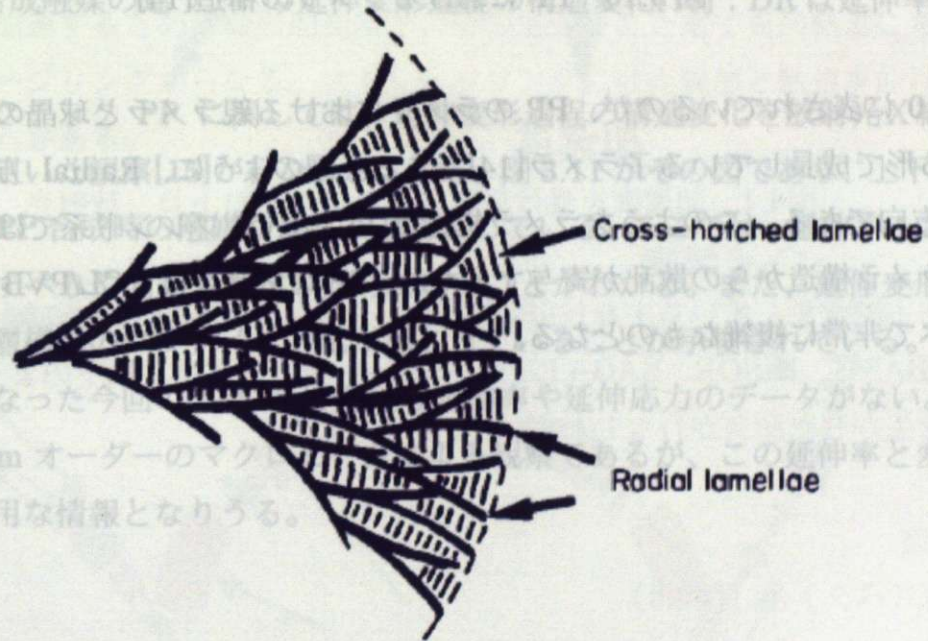
DR=1.2

DR=2.0

DR=6.0

図 3.11 合成触媒の[図]意図の発射を基にその変形状態を示す。DR は延伸率を表す。

と向きの中の子ラメラが、母ラメラに付随して、母ラメラの延長方向に伸びる。このように伸びる子ラメラと母ラメラの間に形成される構造がクロスハッチ構造である。図 3.11 は、合成触媒を用いた PP の結晶構造を示している。DR は延伸率を表す。DR=1.0 の場合、母ラメラと子ラメラは互いに垂直に伸びる。DR=1.2 の場合、子ラメラは母ラメラの延長方向に少しだけ傾いて伸びる。DR=2.0 の場合、子ラメラは母ラメラの延長方向に大きく傾いて伸びる。DR=6.0 の場合、子ラメラは母ラメラの延長方向にほぼ平行に伸びる。



我々が行った今回の実験は mm オーダーのスケールで行ったが、この延伸率と変形状態の対応は有用な情報となりうる。

図 3.9.2 PP におけるクロスハッチ構造[13]

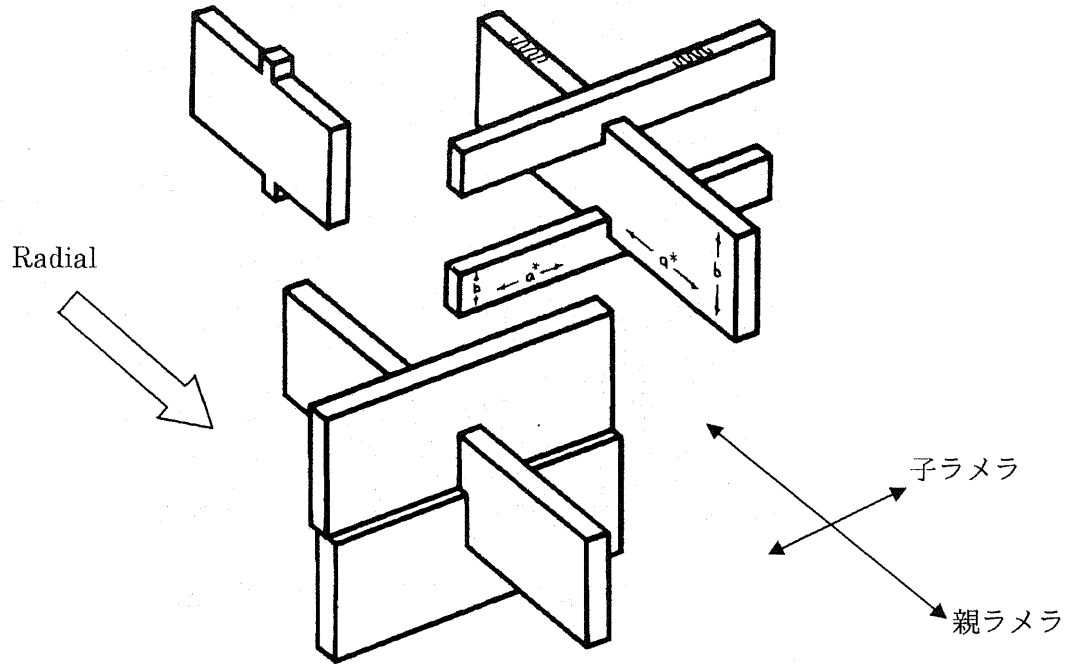


図 3.10 PP におけるラメラの構造[14]

図 3.10 に表されているのが、PP のラメラにおける親ラメラと球晶の中心方向と交差する形で成長している子ラメラ[14]である。図のように、Radial 方向の成長軸は a 軸方向である。このようなラメラ構造は PCL/PVB ブレンド系では存在せず、複雑なラメラ構造からの散乱が寄与するため、PP の散乱像は PCL/PVB ブレンド系にくらべて非常に複雑なものとなる。

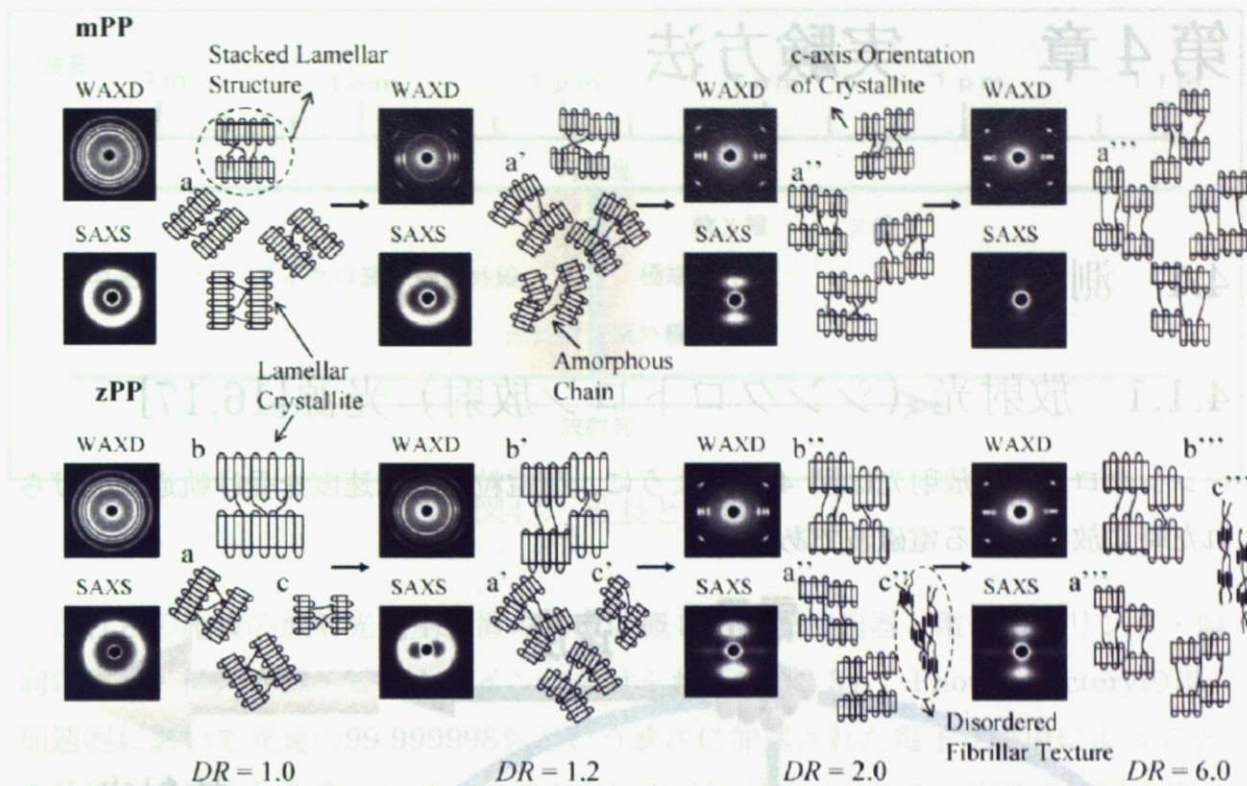


図 3.11 合成触媒の違う PP の延伸変形過程の構造変化[15]：DR は延伸率を表す

アイソタクチック PP に関しては、延伸変形過程の構造変化を放射光 X 線のマクロビームを用いた観察[15]が行なわれている。図 3.11 がその図であり、上下の mPP と zPP は、PP 合成時の触媒が違うことを表している。ここでは、延伸率 1.2 においてラメラのすべりや回転が起こり始めていることがわかる。また、延伸変形後期にはラメラ積層構造のフラグメント化が起こっていることが示唆されている。

我々が行なった今回の実験では、明確な延伸率や延伸応力のデータがない。図 3.11 の実験は mm オーダーのマクロビームによる観察であるが、この延伸率と変形状態の対応は有用な情報となりうる。

第4章 実験方法

4.1 測定系

4.1.1 放射光（シンクロトロン放射）光源[16,17]

シンクロトロン放射光は図 4.1 のように、荷電粒子が加速度を受け軌道が曲げられた時に放射される電磁波である。

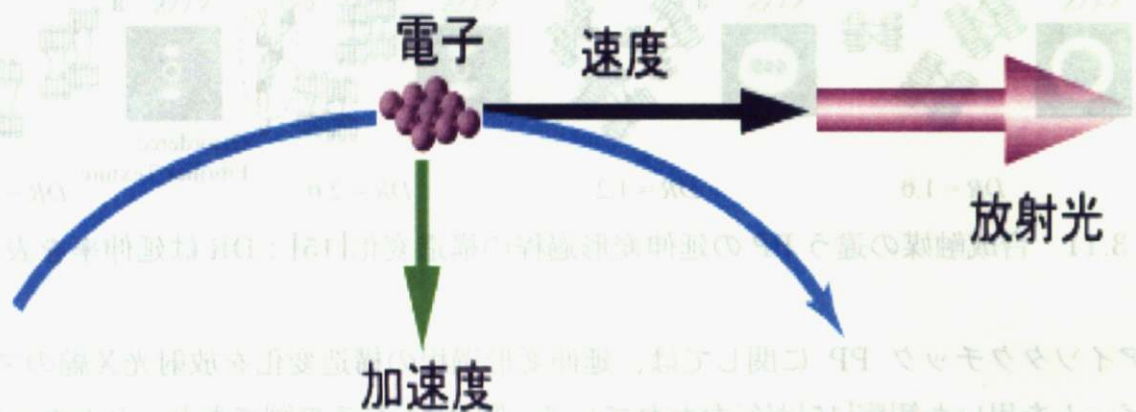


図4.1 加速度を受け放射されるシンクロトロン放射光

現在日本で稼動している主な放射光施設としては SPring-8、Photon Factory、NewSUBARU、HiSOR、SAGA Light Source などがあり、以下のような放射光の特徴を生かした研究が行なわれている。

1. 高輝度
2. 連続スペクトル (図4.2)
3. 高指向性
4. 偏光性
5. パルス

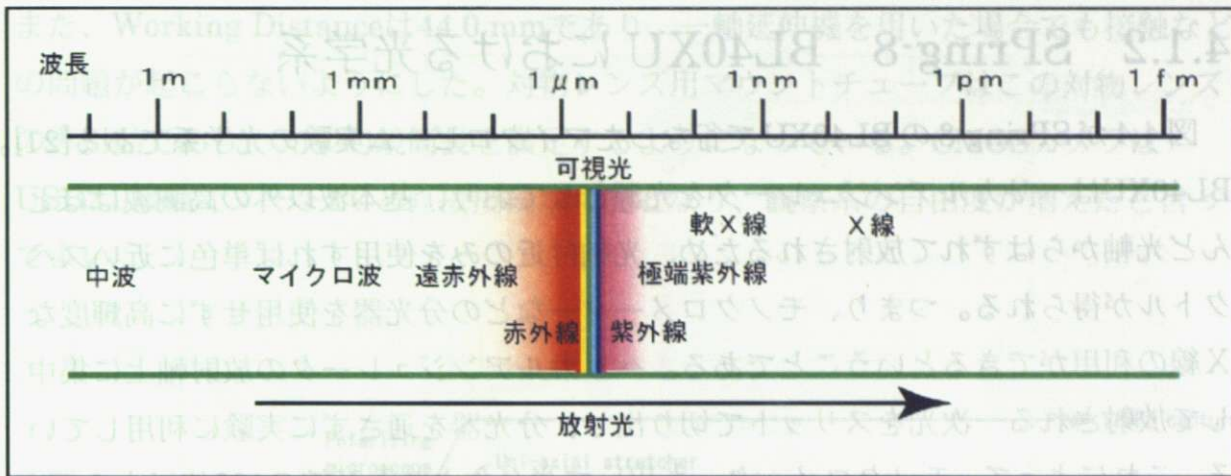


図4.2 波長と電磁波

これらの施設の放射光発生装置の構成は概して線形加速器・電子蓄積リング・偏向電磁石・挿入光源・ビームラインに分けられる(図4.3)。Photon Factoryの場合加速器において光速の99.999998%という速さに加速された電子が磁場によってその軌道を曲げられる際、軌道の接線方向に電磁波が放射される。実際の放射光施設は、電子を加速するための線形加速器と、その加速された電子を円軌道に蓄積する電子ストレージリングからなる。ストレージリングには直線部と軌道を曲げるための偏向電磁石がある。

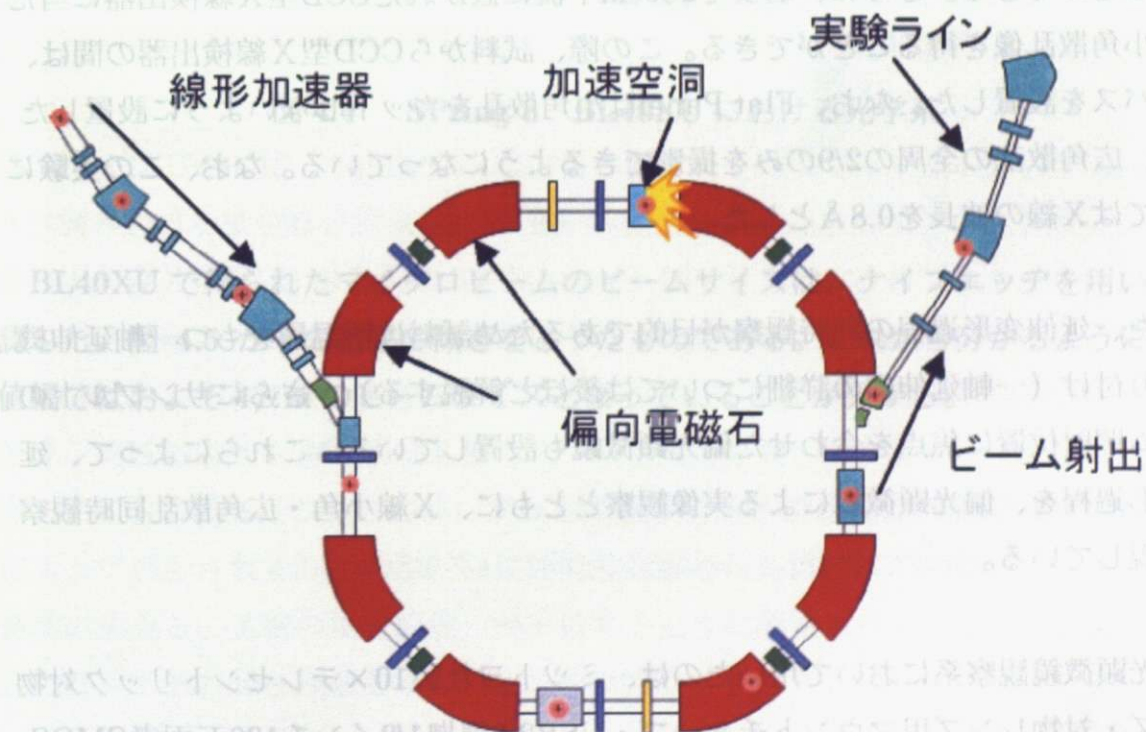


図4.3 放射光発生装置

4.1.2 SPring-8 BL40XUにおける光学系

図4.4がSPring-8のBL40XUで行なったマイクロビーム実験の光学系である[21]。BL40XUはヘリカルアンジュレータを光源としており、基本波以外の高調波はほとんど光軸からはずれて放射されるため、光軸付近のみを使用すれば単色に近いスペクトルが得られる。つまり、モノクロメーターなどの分光器を使用せずに高輝度なX線の利用ができるということである。ヘリカルアンジュレータの放射軸上に集中して放射される一次光をスリットで切り出し、分光器を通さずに実験に利用している。これによって、モノクロメーターを用いて単色化されたX線の100倍以上の輝度をもつX線を利用することができ、この高い輝度を持つという特徴を生かして、マイクロビームの生成が行なわれている。それは図4.4にもあるように、実験ハッチに導かれたX線をピンホールに通すことにより、数 μm オーダーのマイクロビームとしている。これは、後に説明するPhoton FactoryのBL4Aでは、輝度が足りずに困難なことである。

散乱の測定系についてX線の入射方向（上流側）から順に説明する。

ピンホールで μm サイズまで小さくされたX線は試料に当たり散乱される。散乱光は試料直後（およそ13.5cm後方）に置かれたFlat Panelに当たり、広角散乱像を得ることができる。さらに、およそ280cm下流に置かれたCCD型X線検出器に当たり、小角散乱像を得ることができる。この際、試料からCCD型X線検出器の間は、真空パスを設置した。なお、Flat Panelは小角散乱をカットしないように設置したため、広角散乱の全周の2/9のみを撮影できるようになっている。なお、この実験においてはX線の波長を 0.8\AA とした。

また、延伸変形過程の同時観察が目的であるため試料は恒温層をもつ一軸延伸機に取り付け（一軸延伸機の詳細については後ほど解説する）、さらにサンプル上のビーム照射位置に焦点を合わせた偏光顕微鏡も設置している。これらによって、延伸変形過程を、偏光顕微鏡による実像観察とともに、X線小角・広角散乱同時観察を実現している。

偏光顕微鏡観察系において用いたのは、ミットヨ社製10×テレセントリック対物レンズ・対物レンズ用マウントチューブ・USB2.0準拠1/2インチ130万画素CMOSカメラである。サンプル近傍の自由度はあまり高くないため、単焦点レンズとした。

また、Working Distanceは44.0 mmであり、一軸延伸機を用いた場合でも接触などの問題が起こらないようにした。対物レンズ用マウントチューブはこの対物レンズの専用品であり、光学的鏡筒長を満足するようになっている。CMOSカメラはUSB2.0接続でノートPCと直接接続が可能となり、観察系の自由度が増えたと言ってよい。

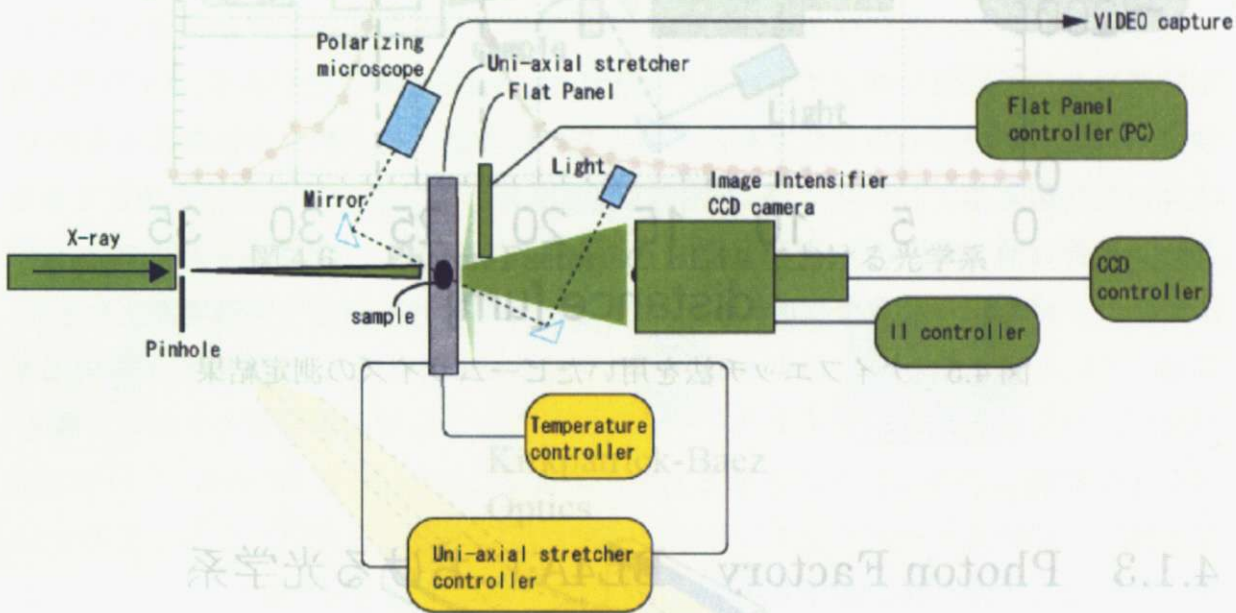


図 4.4 SPring-8 BL40XU における光学系

BL40XU で得られたマイクロビームのビームサイズは、ナイフエッチを用いて確認した。図 4.5 がその結果の傾きをとったものである。これから分かるように、半値幅ではおよそ $4\mu\text{m}$ のビームサイズとなっていることが分かる。

微鏡の焦点と、X線の集光の焦点が一致するように調整されているため、偏光顕微鏡のピントあわせを行なえば自ずとX線の焦点がサンプル位置となる。

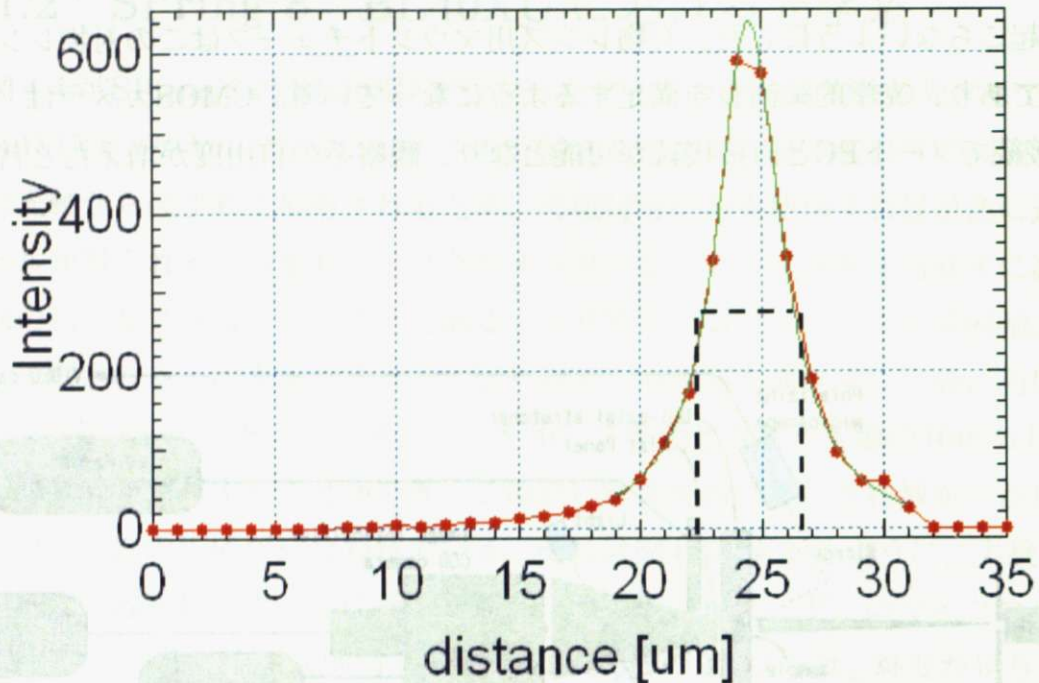


図 4.5 ナイフエッジ法を用いたビームサイズの測定結果

4.1.3 Photon Factory BL4A における光学系

図 4.6 が Photon Factory の BL4A で行なったマイクロビーム実験の光学系である [22]。

BL4A で行なったマイクロビーム実験の目的は、SPring-8 BL40XU において行なった実験において、広角散乱像が全周の $2/9$ のみしか得られなかった点の補完として行なったものである。つまり、BL4A では図 4.6 のように CCD 型 X 線検出器をサンプル直後まで近づけることにより、広角散乱像を全周にわたって撮影した。ただし、この場合サンプル周辺の自由度が BL40XU に比べて極端に低く、一軸延伸機を設置することができず、延伸前後のサンプルを LINKAM にとりつけることで行なったため、延伸変形過程のその場観察はしていない。ただし、球晶内でマイクロビームを $1 \mu\text{m}$ ずつ走査し、球晶のスキャンニングを行なった。

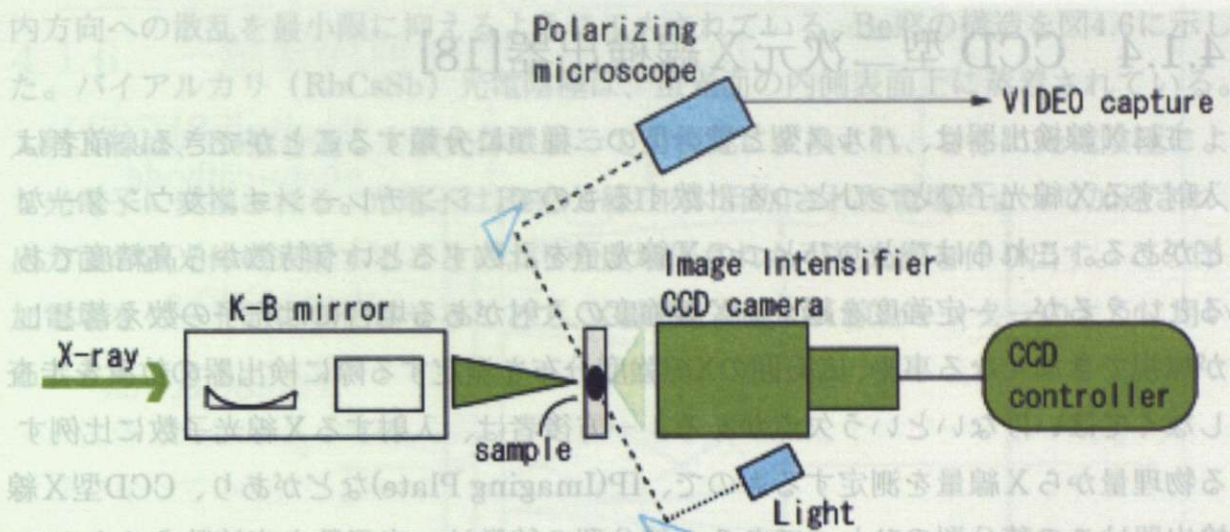


図 4.6 Photon Factory の BL4A における光学系

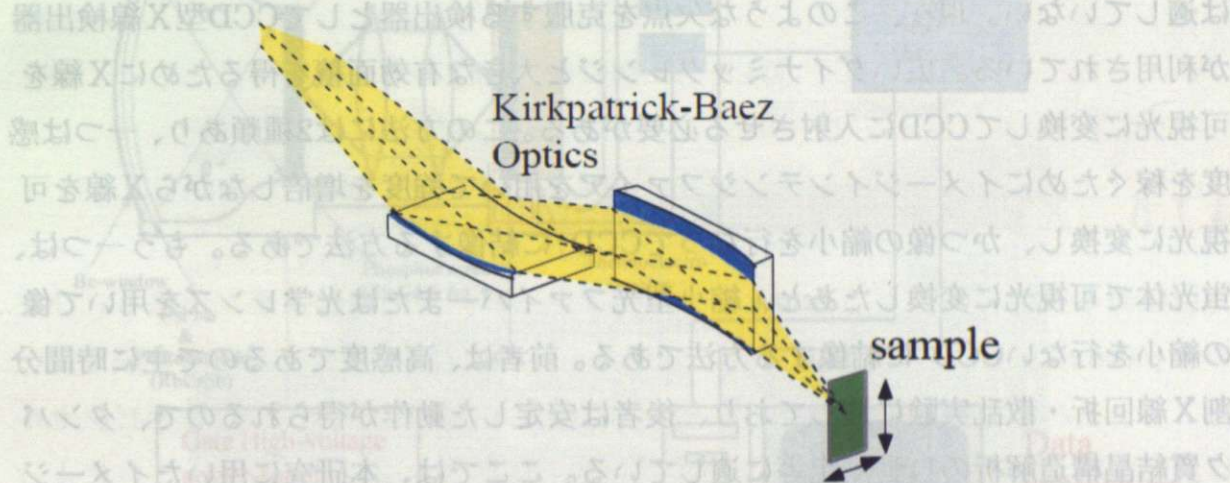


図 4.7 Kirkpatrick-Baez Mirror による集光

散乱の測定系についてX線の入射方向（上流側）から順に説明する。

モノクロメーターで 1.5 \AA の波長に単色化されたX線は、Kirkpatrick-Baez 集光ミラー（K-B ミラー）によって縦方向、横方向で集光され、およそ $5 \mu\text{m}$ サイズとなる。ちょうど集光の焦点にサンプルを設置し、散乱光は直後の CCD 型 X 線検出器によって撮影される。この際、偏光顕微鏡観察も同時に行なわれるが、この偏光顕微鏡の焦点と、X線の集光の焦点が一致するように調整されているため、偏光顕微鏡のピントあわせを行なえば自ずとX線の焦点がサンプル位置となる。

4.1.4 CCD型二次元X線検出器[18]

主にX線検出器は、パルス型と積分型の二種類に分類することができる。前者は入射するX線光子ひとつひとつを計数するもので、シンチレーションカウンターなどがある。これらはひとつひとつのX線光子を計数するという特徴から高精度であるといえるが、一定強度を越えるX線強度の入射がある場合には光子の数え落としが無視できなくなる事や、広範囲のX線強度分布を測定する際に検出器の位置を走査しなくてはならないという欠点がある。一方後者は、入射するX線光子数に比例する物理量からX線量を測定するもので、IP(Imaging Plate)などがあり、CCD型X線検出器はこの積分型のひとつである。積分型の特徴は、光子数を直接数えるものではないため数え落としがなく、広範囲のX線強度分布を二次元的な面上で測定できるため、大幅な測定時間の短縮を図ることができる。しかし、IPは基本的にフィルム法であり、読み取りに数分程度時間を要するため時間分割測定や実時間測定などには適していない。現在、このような欠点を克服する検出器としてCCD型X線検出器が利用されている。広いダイナミックレンジと大きな有効面積を得るためにX線を可視光に変換してCCDに入射させる必要がある。この方法には2種類あり、一つは感度を稼ぐためにイメージインテンシファイアを用いて強度を増倍しながらX線を可視光に変換し、かつ像の縮小を行なってCCDに結像する方法である。もう一つは、蛍光体で可視光に変換したあと、縮小型光ファイバーまたは光学レンズを用いて像の縮小を行ないCCDに結像する方法である。前者は、高感度であるので主に時間分割X線回折・散乱実験に適しており、後者は安定した動作が得られるので、タンパク質結晶構造解析の自動測定等に適している。ここでは、本研究に用いたイメージインテンシファイアと組み合わせた冷却CCD型X線検出器(図4.5)について解説する。

・ ベリリウム窓X線イメージインテンシファイア

Be窓X線IIの役割は、(1) X線像をCCDの小さな有効面積に縮小すること、(2) その際、検出量子効率を落とさず、(3) X線から可視光へ変換することによりCCDのダイナミックレンジを入射X線光子数に対して最適化することである。ヨウ化セシウム蛍光体(CsI:Na)が直接ベリリウム窓に付着しているヨウ化セシウム結晶は蛍光面の垂直方向に伸びた円筒状に結晶成長させて作成されており、蛍光体内の面

内方向への散乱を最小限に抑えるように工夫されている。Be窓の構造を図4.6に示した。バイアルカリ (RbCsSb) 光電陰極は、蛍光面の内側表面上に蒸着されている。入射X線は、Be窓を通して蛍光体によって可視光に変換され、さらに光電陰極により光電子に変換される。光電子はBe窓X線II内に印加された電場によって加速され、出力面の蛍光体に入射することにより強度増倍された可視光像を作り出す。この印加電場をゲートの的に変化させることで、X線IIを高速のX線シャッターのように用いることもできる。

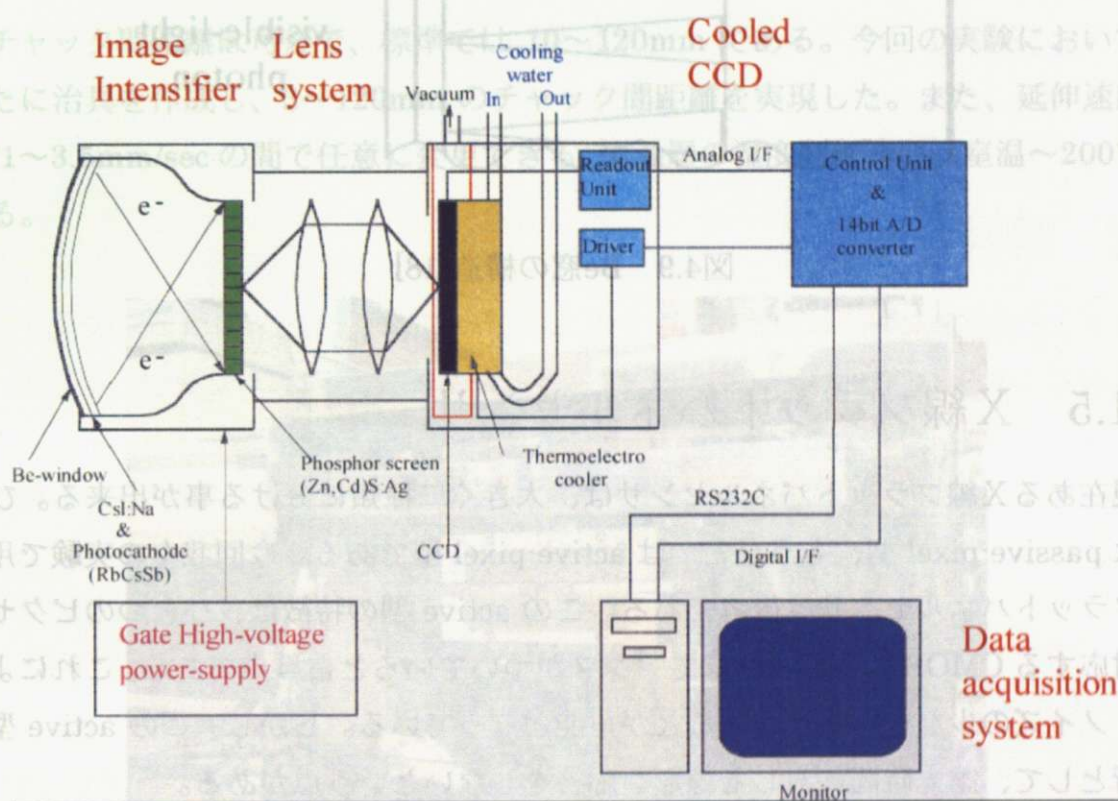


図4.8 Be窓X線II-CCD型X線検出器による検出システム構成図[18]

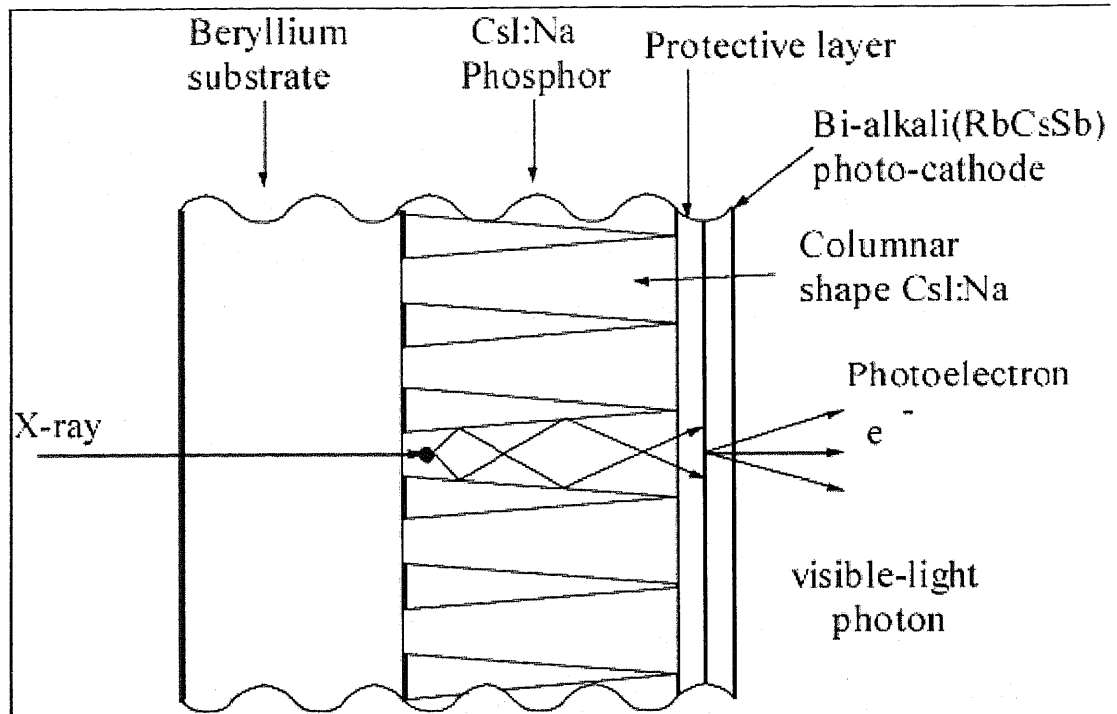


図4.9 Be窓の構造[18]

4.1.5 X線フラットパネルセンサ

現在あるX線フラットパネルセンサは、大きく二種類に分ける事が出来る。ひとつは passive-pixel 型、もうひとつは active-pixel 型である。今回我々の実験で用いたフラットパネルセンサは後者である。この active 型の特徴は、ひとつのピクセルに対応する CMOS の各々に対してアンプがついているという点である。これによって、ノイズの少ない画像を得ることが可能となっている。しかし、この active 型の短所として、露光時間に対して線形な応答をしないという点がある。

今回の実験でこのフラットパネルを用いた理由として、厚み 14.5mm、重さ 1.6kg と CCD 型 X線検出器に比べ非常に軽く薄いため、X線小角・広角散乱同時測定を行なうに際して、とても自由度の低い試料周りに簡単に設置できたからである。

今回用いたフラットパネルセンサ C9728DK (浜松ホトニクス社製) は、1032×1012 ピクセルで、それぞれのピクセルが 50 μ m×50 μ m の大きさである。

4.1.6 一軸延伸機による延伸[19]

この実験の目的である延伸変形過程のその場観察を可能とするために作成されたのが、一軸延伸機である(図 4.10)。写真中央の恒温層内にある治具により、高分子のフィルムを挟み左右に延伸することができる。さらにステッピングモーターにより、恒温層と治具およびサンプルを上下左右方向に移動させることができる。これにより、X線のビーム位置は固定であるが、試料の任意の位置にビームをあてて散乱像を撮影することが可能となり、また延伸応力をモニターすることもできる仕様になっている。

チャック間距離は可変で、標準では 10~120mm である。今回の実験においては新たに治具を作成し、3~120mm のチャック間距離を実現した。また、延伸速度は 0.01~3.5mm/sec の間で任意に変更できる。恒温層の温度制御範囲は室温~200°C である。



図 4.10 一軸延伸機

元々この延伸機の治具はチタン製であり、高分子フィルムを延伸中にチャック位置で破断することが度々あった。そのため、チタン製の治具をより熱伝導率の低い PEEK 材によるものに変更し、破断の頻度を減らした。PP 試料については図 4.11 のようなノッチをつけ、中心に応力が集中するようにし、延伸変形が生じる位置を

できるだけ限定した。また、PCL/PVB ブレンド系では、数 mm の大きな球晶が得られていたため、球晶ひとつを治具でつかみ延伸をした。

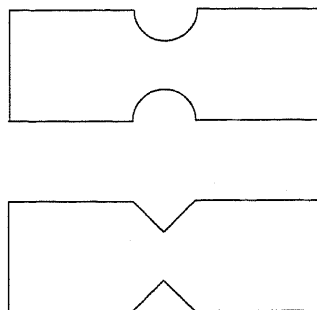


図 4.11 PP フィルムの延伸の際にいたノッチ形状 (2 種類)

4.2 試料

まず、試料作成に関して、PP および PCL で共通のプレス成型について説明する。

試料を 100 μm のテフロンシート (一辺 150 mm の正方形) で挟む。その後、テフロンシートを 100 μm のアルミ板 (一辺 150 mm の正方形) で挟み、更に、それを 2 mm のプレス板 (鉄製: 一辺 150 mm の正方形) で挟んだものをプレス機にかける。

4.2.1 PP

PP における、成型条件を以下に示す。まず、プレス成型機で圧をかけずに 230 $^{\circ}\text{C}$ で五分間加熱する。次に、230 $^{\circ}\text{C}$ の状態で 5 分間、5 MPa の加圧をする。その後、圧力を開放し、アイソタクチック PP の場合は 128 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間、ブテンランダム PP の場合は 132 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間の等温結晶化をおこなったシート状のものを測定試料とした。

4.2.2 PCL/PVB ブレンド系

PCL/PVB ブレンド系では、まず試料のブレンドを説明する。

PCL:PVB=95:5 の割合で、両高分子の共通溶媒であるテトラヒドロフラン (THF)

に溶かす。この際、溶媒の温度は約 40 °C程度とし、出来るだけ飽和状態となるまで溶解させた。その後、溶液をシャーレ上に移し、溶媒の蒸散を行なった。このとき用いた高分子の分子量は、PCLは 65,000、PVBは 100,000 である。

成型条件は等温結晶化温度が 37 °Cであるが、それ以外の条件はPPと同じである。

第5章 解析方法

5.1 CCD型X線検出器による小角散乱データの解析

SPring-8のBL40XUでおこなった、CCD型X線検出器による小角散乱データの解析方法について示す。

PP および PCL/PVB ブレンド系の散乱像として生データを図 5.1 に示す。

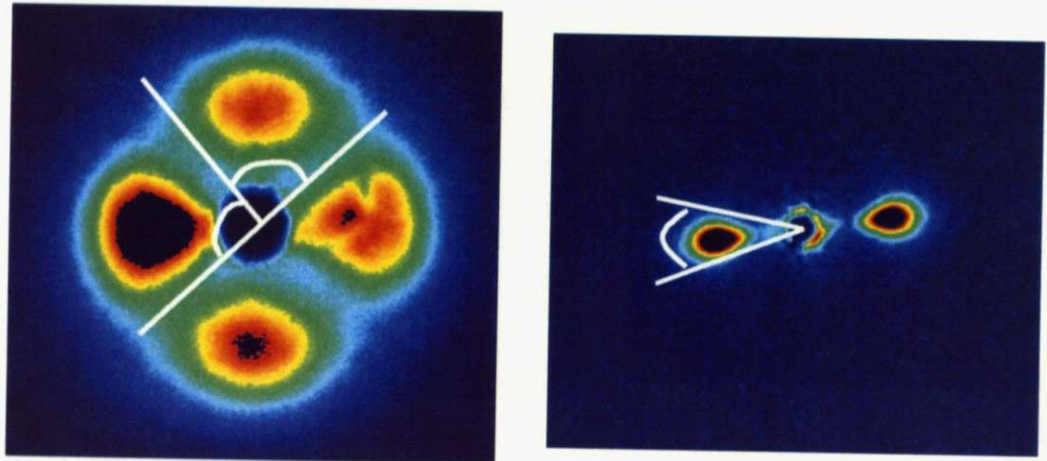


図 5.1 CCD型X線検出器によって撮影した小角散乱の生データ 左)PP 右) PCL/PVB ブレンド系：縮尺を変えトリミングしてある。

まず、小角散乱像の生データから、あらかじめ実験中にサンプルを設置しない状態で撮影したバックグラウンドを引き算した。また、図 5.1 に表されているように、小角散乱画像からは異方的な散乱パターンが得られた。これを定量的に解析するため、図 5.1 中の白線で示された範囲内の円周平均をとった。これにより、S/N 比のよいデータとなり、これを散乱強度曲線としてグラフ化した。また、グラフ化の際には、第 2 章で述べているようにローレンツ補正を施し、さらに散乱曲線のピーク位置近傍に関して、ローレンツ曲線でフィッティングを行なった。

これらのデータは、延伸変形過程のものであるため、10~30 フレーム程度の連続画像となっている。その各々に対し、円周平均を行いグラフ化することで、延伸変形過程におけるラメラの長周期の変化を観察した。

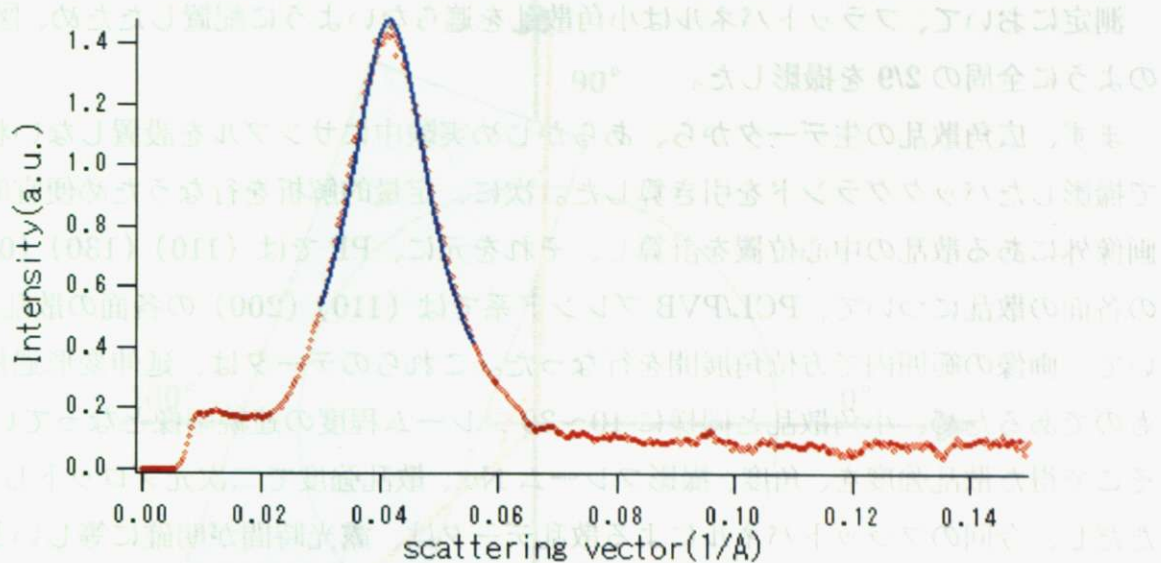


図 5.2 SAXS のローレンツ補正後のデータ。赤は実験値、青はフィッティング曲線

5.2 フラットパネルによる広角散乱データの解析

SPring-8 の BL40XU でおこなった、X線フラットパネルセンサによる広角散乱データの解析方法について示す。

PP および PCL/PVB ブレンド系の散乱像として生データを図 5.3 に示す。



図 5.3 X線フラットパネルセンサによって撮影した広角散乱の生データ (左) PP (右) PCL/PVB ブレンド系

測定において、フラットパネルは小角散乱を遮らないように配置したため、図 5.3 のように全周の 2/9 を撮影した。

まず、広角散乱の生データから、あらかじめ実験中にサンプルを設置しない状態で撮影したバックグラウンドを引き算した。次に、定量的解析を行なうため便宜的に画像外にある散乱の中心位置を計算し、それを元に、PP では (110) (130) (040) の各面の散乱について、PCL/PVB ブレンド系では (110) (200) の各面の散乱について、画像の範囲内で方位角展開を行なった。これらのデータは、延伸変形過程のものであるため、小角散乱と同様に 10~30 フレーム程度の連続画像となっている。そこで得た散乱強度を、角度、撮影フレーム No.、散乱強度で二次元プロットした。ただし、今回のフラットパネルによる散乱データは、露光時間が明確に等しいとは言えないため、方位角展開によって得られた散乱データは規格化をしてある。

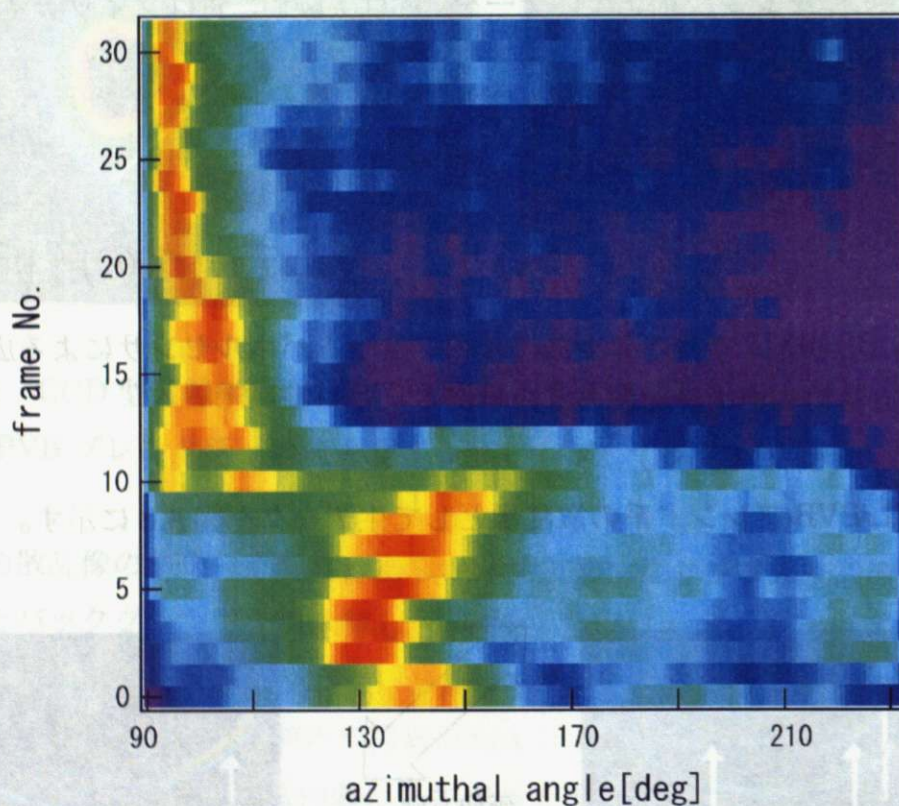


図 5.4 アイソタクチック PP WAXS (130) 面の方位角展開

このようなフラットパネルで撮影した広角散乱の方位角展開からは、全周の散乱強度曲線は取れない。そのため、図 5.5 のような角度範囲での方位角展開の処理となっている。

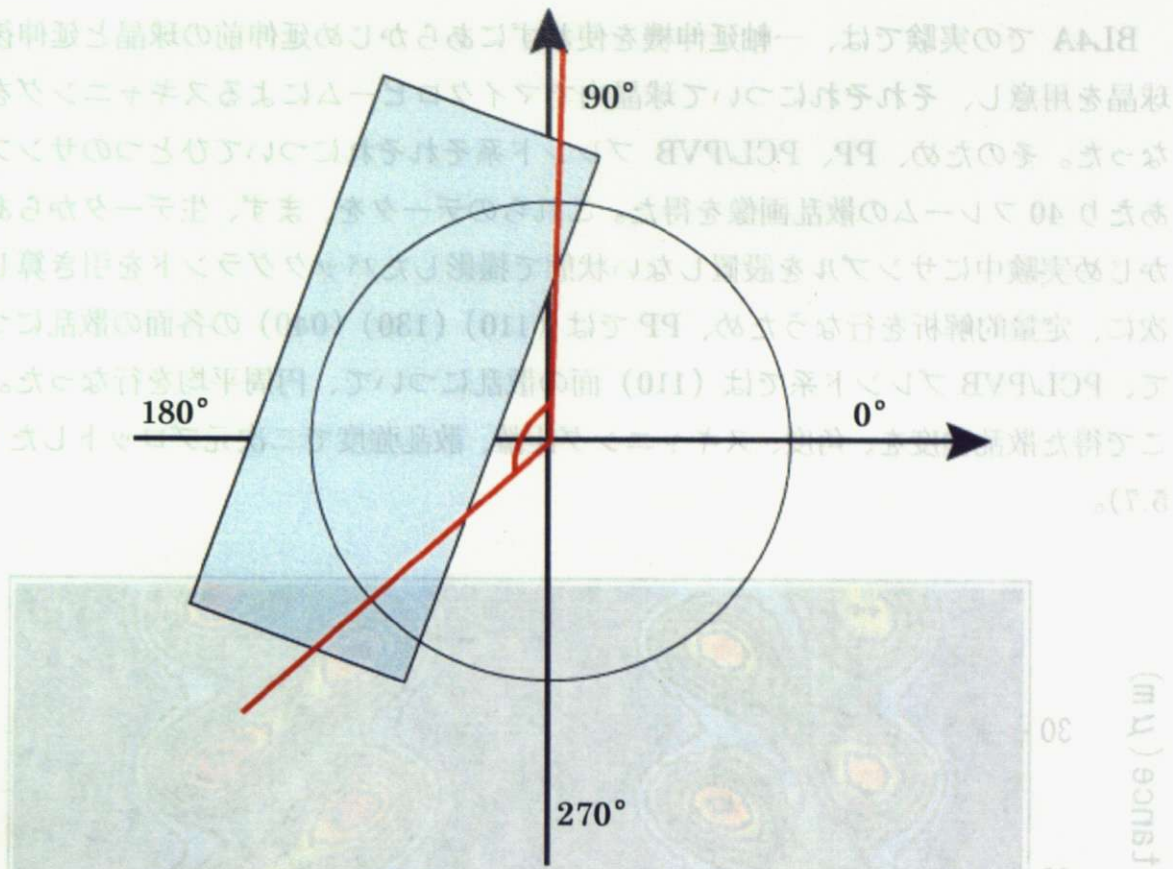


図 5.5 フラットパネルに対して方位角展開を行なった際の処理範囲

5.3 CCD 型線検出器による広角散乱データの解析

Photon Factory の BL4A でおこなった、CCD 型 X 線検出器による広角散乱データの解析方法について示す。

PP および PCL/PVB ブレンド系の散乱像として生データを図 5.6 に示す。

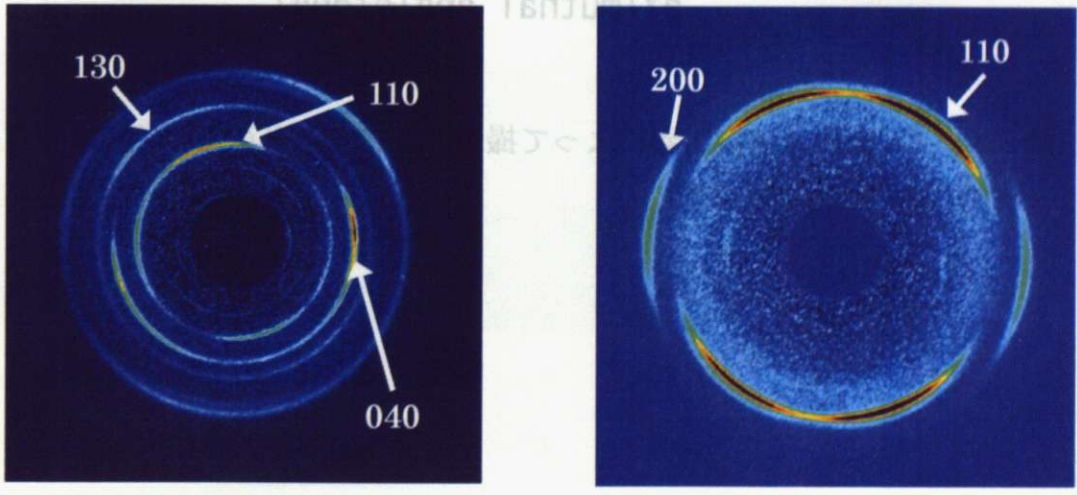


図 5.6 CCD 型 X 線検出器によって撮影した広角散乱の生データ 左)PP 右) PCL/PVB ブレンド系

BL4A での実験では、一軸延伸機を使わずにあらかじめ延伸前の球晶と延伸後の球晶を用意し、それぞれについて球晶内でマイクロビームによるスキャンニングを行なった。そのため、PP、PCL/PVB ブレンド系それぞれについてひとつのサンプルあたり 40 フレームの散乱画像を得た。これらのデータを、まず、生データからあらかじめ実験中にサンプルを設置しない状態で撮影したバックグラウンドを引き算した。次に、定量的解析を行なうため、PP では (110) (130) (040) の各面の散乱について、PCL/PVB ブレンド系では (110) 面の散乱について、円周平均を行なった。そこで得た散乱強度を、角度、スキャンニング距離、散乱強度で二次元プロットした (図 5.7)。

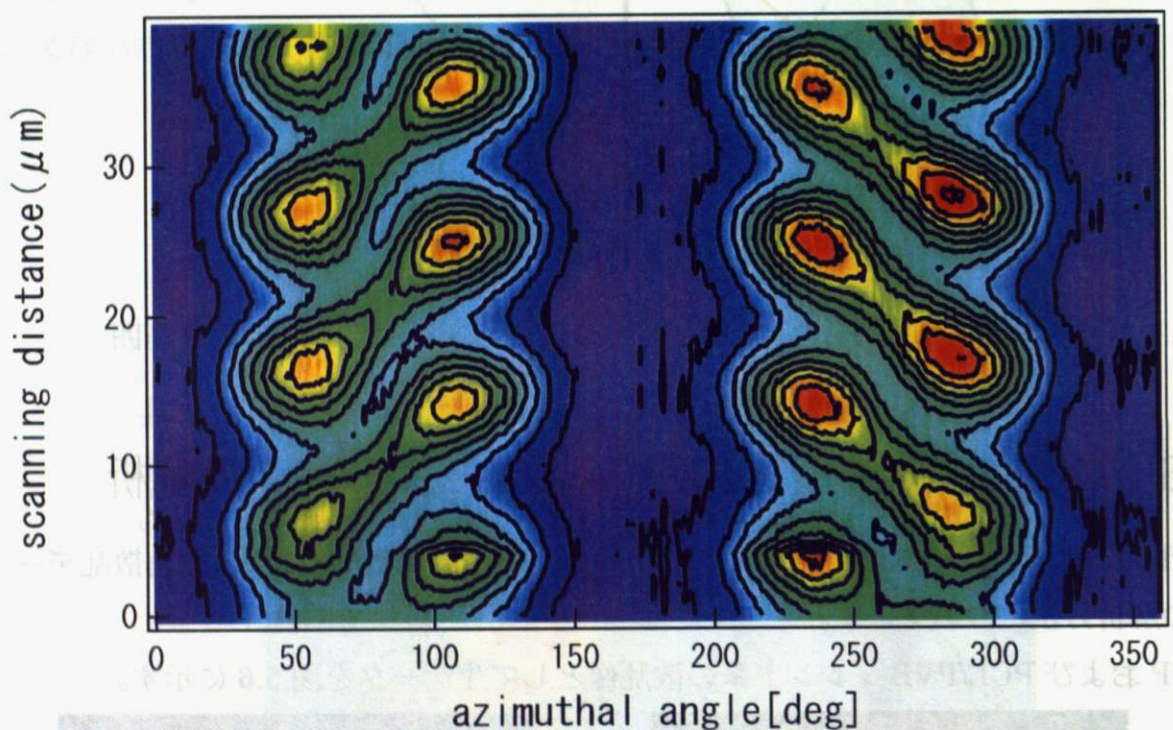


図 5.7 CCD 型 X 線検出器によって撮影した広角散乱の PCL/PVB ブレンド系 (110) 面の散乱強度変化

