

博士論文

高輝度放射光 X 線を用いた産業用高分子の  
静的・動的構造に関する研究

東京大学大学院  
新領域創成科学研究科

松井 和也

# 目次

第1章 序論 .....	4
第2章 放射光 X 線を用いた高分子材料の静的・動的構造解析 .....	8
2.1 緒言 .....	9
2.2 放射光 X 線 .....	9
2.2.1 放射光 X 線の特徴 .....	9
2.2.2 挿入光源 .....	10
2.3 X 線散乱法 .....	12
2.3.1 トムソン散乱とコンプトン散乱 .....	12
2.3.2 1つの電子からの X 線散乱 .....	13
2.3.3 干渉計算 .....	14
2.3.4 原子からの散乱 .....	17
2.3.5 結晶からの散乱 (完全結晶の場合) .....	18
2.3.6 結晶からの散乱 (乱れを持った結晶からの散乱) .....	22
2.3.7 結晶配向度 .....	25
2.3.8 小角 X 線散乱 (SAXS) .....	27
第3章 時分割 X 線散乱法を用いた等間隔分岐ポリエチレンの結晶化挙動に関する研究 .....	31
3.1 緒言 .....	32
3.2 実験 .....	33
3.2.1 サンプル .....	33
3.2.2 時分割小角 / 広角 X 線散乱 (SAXS-WAXS) 測定 .....	34
3.2.3 赤外分光 (IR) 測定 .....	34
3.2.4 DSC 測定 .....	34
3.2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 .....	34
3.2.6 偏光顕微鏡 (POM) 観察 .....	34
3.3 結果と考察 .....	34
3.3.1 EB21 および HB21 の結晶化挙動 .....	34
3.3.2 HL-PE15C21 および HL-PE19C21 の結晶化挙動 .....	43
3.4 結論 .....	50
補足 時分割 X 線散乱プロファイル .....	51

第4章 ポリプロピレン射出成形体の不均一構造とその変形挙動に関する研究 .....	56
4.1 緒言 .....	57
4.2 実験 .....	58
4.2.1 サンプル .....	58
4.2.2 マイクロビーム X 線散乱測定 .....	58
4.3 結果と考察 .....	59
4.4 結論 .....	75
補足 二次元 WAXS 像 .....	76
第5章 ハードエラストティックポリプロピレンの微視的変形機構に関する研究 .....	78
5.1 緒言 .....	79
5.2 実験 .....	80
5.2.1 サンプル .....	80
5.2.1 微多孔フィルムの気体透過性の評価 .....	80
5.2.2 時分割小角 / 広角 X 線散乱 (SAXS-WAXS) 測定 .....	80
5.3 結果と考察 .....	80
5.4 結論 .....	82
第6章 総括 .....	92
付録 核共鳴準弾性散乱法を用いた過冷却液体の Johari-Goldstein 過程における微視的ダイナミクスに 関する研究 .....	95
A.1 緒言 .....	96
A.2 核共鳴準弾性散乱	
A.2.1 核共鳴散乱について .....	97
A.2.2 放射光核共鳴準弾性散乱の概要 .....	99
A.2.3 一枚の核吸収体から放出される $\gamma$ 線の時間スペクトル .....	99
A.2.4 シングルライン TDI .....	101
A.2.5 マルチライン TDI .....	107
A.3 実験 .....	109
5.2.1 サンプル .....	109
5.2.2 DSC 測定 .....	109
5.2.3 X 線散乱測定 .....	110
5.2.4 マルチライン TDI 法による核共鳴準弾性散乱測定 .....	110

A.4 結果と考察 .....	111
A.4.1 DSC 測定 .....	111
A.4.2 X線散乱測定 .....	112
A.4.3 TDI 測定 .....	112
A.5 結論 .....	114
研究業績 .....	116
参考文献 .....	118
謝辞 .....	123

# 第 1 章

## 序論

高分子材料は、ありとあらゆる産業分野で活用されており、我々の生活になくてはならないものである。特に、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) に代表されるポリオレフィン樹脂は、それらの産業利用が始まって 60 年以上が経過した今でも、高分子材料の全需要の約 50% を占めており、現在もなお、それらの生産量は堅調に増大している[1]。しかし、そのような全世界の傾向とは対照的に、我が国におけるポリオレフィン材料の生産量は、近年減少傾向にある[2]。その背景には、中国をはじめとする生産コストの安い新興国の台頭によって、我が国のコスト競争力が低下していることが密接に関係している。そのため、我が国の高分子産業を持続的に発展させていくためには、エンジニアリングプラスチックなどの高機能材料の開発のみならず、ポリウムゾーンであるポリオレフィン樹脂の高性能化または高機能化を通じて、その新たな市場価値を創造する必要があると考える。

ポリオレフィン樹脂の多くは結晶性高分子に分類される。一般に、結晶性高分子を熔融状態から結晶化させると、数  $10\ \mu\text{m}$  オーダーの球晶と呼ばれる高次構造を形成する。そして、球晶の内部は数  $\text{nm}$  オーダーの厚みを有する板状結晶 (ラメラ晶) と結晶化していない非晶部が交互に積層した「ラメラ構造」と呼ばれる構造から形成されている (図 1.1)。つまり、結晶性高分子は、 $\text{\AA}$  オーダーから  $\mu\text{m}$  オーダーの幅広い空間スケールにわたって階層的な高次構造を有していると言える。結晶性高分子の各種特性は、分子構造のみならずそのような高次構造にも大きな影響を受けるため、ポリオレフィン樹脂の高性能化または高機能化を実現するためには、分子設計のみならず、分子構造と高次構造の関係ならびに、高次構造と各種特性の関係を理解することが求められる。

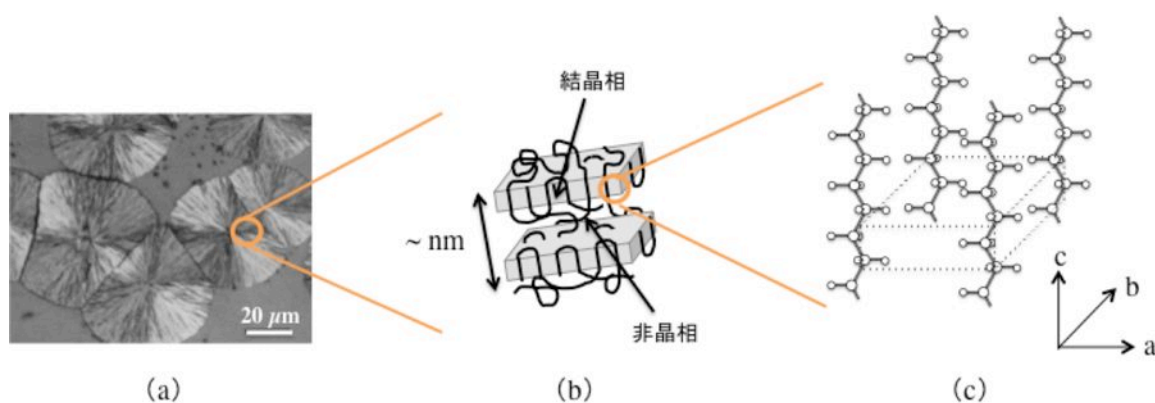


図 1.1 : 結晶性高分子の階層構造の模式図[3]。(a) : 球晶、(b) : ラメラ構造、(c) : 結晶構造をそれぞれ表している。

ポリオレフィン樹脂の精密構造解析を行う上で、最も強力なプローブとなるのが X 線である。X 線とは、波長が  $0.01\text{--}10\ \text{nm}$  程度の電磁波のことを指すが、その波長領域はちょうど原子・分子スケールに相当する。したがって、X 線をプローブ光として用いることで物質の微視的スケールにおける構造を観察することができるというのは想像に難くない。実際、ポリオレフィン樹脂に限らず高分子材料の発展において X 線が果たした役割は大きく、ラボ X 線源装置の進歩も相まって、いまや一般的な構

造解析手法としてその地位を確立している。そして、X線による構造解析の可能性は、放射光 X 線の登場により飛躍的に向上した。放射光 X 線の最も重要な特徴の一つとして、高輝度であることが挙げられる。具体的には、現在主に活用されている第三世代放射光では、ラボ X 線源と比較して、その輝度は  $10^{10}$  倍程度になる[4]。この特徴により、様々な尺度で X 線を高分解能化したとしても、実用上十分な X 線強度を得ることができるため、ラボ X 線源では行うことができなかった実験が可能となる。例えば、高時間分解の時分割測定や、ビーム径がマイクロメートルオーダーの X 線を用いた局所構造解析などが挙げられる。それにより、従来のラボ実験では観測できなかった現象や構造が明らかになりつつあり、放射光 X 線はさまざまな材料科学分野の更なる発展を促す起爆剤として期待されている。しかし、産業用高分子の材料開発に限って言えば、依然として試行錯誤を繰り返すことによる暗中模索的な材料開発手法が主であり、放射光 X 線の活用は限定的であるのが現状である。逆に言えば、ポリオレフィン樹脂のような使い古された材料であっても、高輝度放射光 X 線という新しい光で照らすことにより、今まで理解されていなかった構造物性相関に関する新たな知見の獲得、ひいては新規材料開発に繋がる可能性を秘めていると言えるだろう。そこで本研究では、新規材料開発に向けた設計指針を得ることを最終目的として、放射光 X 線を活用した産業用高分子材料の静的・動的構造解析を実施した。

本論文は、本章を含めて全 6 章から構成される。以下に、各章の概要を述べる。

第 2 章「放射光 X 線を用いた高分子材料の構造解析手法」では、本研究で用いた放射光広角・小角 X 線散乱法ならびに放射光核共鳴弾性散乱の測定原理と解析方法についてまとめた。

第 3 章「等間隔に分岐鎖を有するポリエチレンの結晶化挙動」では、時分割小角・広角 X 線散乱法を用いて、等間隔で分岐鎖が配置された低密度直鎖状ポリエチレン (LLDPE) の結晶化挙動を調べた研究について述べている。LLDPE は、PE 材料の一種であるが、その機械物性はラメラ厚みや結晶化度といった固体構造に依存し、その固体構造は LLDPE の分岐構造に強く影響を受ける。したがって、所望の物性を発現させるためには、それに適した高次構造を与えうる分岐構造を設計する必要がある。しかし、一般的な LLDPE では、分子量によって分岐量が異なっており、一本の分子鎖に着目しても分岐間隔に分布があるため、分布を持ったラメラ構造が形成される。そのため、分岐構造と固体構造の関係については、未だ不明瞭な点が多々残されていた。そこで、そのような分岐構造分布を全く持たない、主鎖中に等間隔で分岐鎖が配置された LLDPE (ADMET-PE) に着目し、その結晶化挙動を調べることを通じて、LLDPE における分岐構造と固体構造の関係を明らかにすることを試みた。

第 4 章「マイクロビーム X 線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の不均一構造とその変形挙動に関する研究」では、マイクロビーム X 線散乱法を活用して、厚み方向に構造分布を有する PP 射出成形体の各層の微視的構造とその変形挙動を調べた研究について述べている。PP は、PE と並ぶポリオレフィン樹脂の代表格であるが、その主な用途の一つとして自動車部品が挙げられる。PP を用いて自動車部品を製造する場合、その多くは射出成形法と呼ばれる成形加工法が用いられる。射出成形法では、金型面からの距離に応じて冷却速度やせん断条件が異なるため、得られる成形体は厚み方向に沿って層状の不均一構造を有している。そのような不均一構造の構成は、射出成形体の機械物性と極め

て密接に関係しているため、不均一構造と機械物性の関係を理解することは、射出成形体の物性制御にとって極めて重要となる。しかし、射出成形体の変形過程において、各層それぞれでどのような構造変化が起こっているのかは明らかではないため、不均一構造と機械物性の関係についても不明瞭な点が残されていた。そこで、マイクロビーム X 線散乱法を用いて、PP 射出成形体を延伸変形させたときの各層での構造変化を明らかにすることを試みた。また、得られた解析結果を基に、融点近傍での熱処理がそれらに与える影響について考察した。

第 5 章「ハードエラストックポリプロピレンの微視的変形挙動に関する研究」では、時分割広角・小角 X 線散乱法を用いて、ハードエラストック PP (HEPP) フィルムの延伸過程における微視的構造変化を調べた研究について述べている。HEPP フィルムは、一軸方向にラメラ構造が配列した高次構造を有しており、その名の通り、延伸時に優れた弾性回復性を示すことが知られている。また、HEPP フィルムは延伸することで多孔質フィルムになることから、近年では Li イオンバッテリーのセパレータフィルムや分離膜としての応用が進められている。そのような微多孔フィルムの性能を考える上で、最も重要となる特性が透過度であるが、それは延伸条件に強く依存する。そこで本研究では、時分割小角・広角 X 線散乱法を用いて、HEPP フィルムの延伸過程における微視的構造変化を明らかにするとともに、得られた解析結果を基に、高透過度な微多孔フィルムを得るための最適延伸条件について考察した。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた知見を総括するとともに、それぞれの研究課題に対する今後の展望について述べた。



## 第 2 章

# 放射光 X 線を用いた高分子材料の 構造解析手法

## 2.1 緒言

本研究では、ポリエチレンやポリプロピレンといった結晶性高分子を主な研究対象としており、その高次構造を放射光 X 線散乱法により解析している。そこで本章では、放射光 X 線の発生原理ならびに X 線散乱法の基礎と解析手法について述べる。

## 2.2 放射光 X 線[5]

### 2.3.1 放射光 X 線の特徴

放射光とは、光速近くにまで加速された電子が、磁場によって運動の起動を曲げられたときに、起動の接線方向に放射される電磁波のことであり、そのうち、エネルギーが X 線領域の電磁波を放射光 X 線と呼んでいる。放射光 X 線の主な特徴として、高輝度であることが挙げられる。輝度とは、

$$\text{輝度}[\text{photon/s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2] = \frac{I}{d^2 \theta^2 \Delta E_{0.1\%}/E} \quad (2.1)$$

と定義され、 $I$  [photon/s] は単位時間あたりの光子数、 $d^2$  [ $\text{mm}^2$ ] は光源の面積、 $\theta^2$  [ $\text{mrad}^2$ ] は光の発散角を表す。そして、 $\Delta E_{0.1\%}/E$  は 0.1% 相対バンド幅と呼ばれ、エネルギーバンド幅を  $\Delta E$  とすると、

$$\Delta E_{0.1\%}/E = (\Delta E/E)/0.001 \quad (2.2)$$

と定義される。つまり、輝度が高いほど、強度が強く、かつ指向性の高い X 線であると言える。放射光 X 線は、光速近くで円運動電子からの放射光であるため、図 2.1 に示すように、電子運動の接線方向に極端にパワーの分布が偏った放射になる。このとき、放射される電磁波の角度発散は  $\gamma^{-1}$  程度となる。 $\gamma$  はローレンツ因子と呼ばれ、相対論における電子のエネルギー ( $E$ ) と静止エネルギーの比で表される (式 (2.3))。

$$\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} \quad (2.3)$$

ここで、 $m_0$  は電子の質量、 $c$  は光速を表している。つまり、電子のエネルギーが高いほど、角度発散の小さな放射光が得られ、結果として高輝度な X 線が得られる。本研究で使用した SPring-8 では、その名前の通り、 $E = 8 \text{ GeV}$  であるので、角度発散  $\gamma^{-1} \sim 10^{-5}$  という極めて指向性の高い放射光を実現していることがわかる。

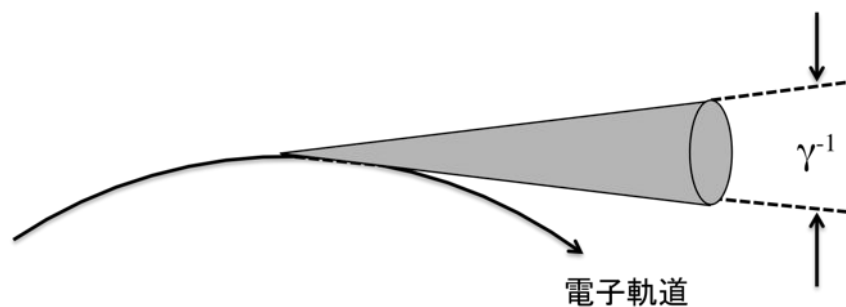


図 2.1 : 相対論的速度で運動する電子から放射される電磁波の模式図。接線方向の放射が起こり、角度発散は  $\gamma^{-1}$  程度となる。

### 2.3.2 挿入光源

図 2.1 は、偏光電磁石による放射光を取り出す場合を図示したものであるが、第 3 世代放射光では、より高輝度な X 線を利用するために、挿入光源が用いられている。挿入光源とは、偏向磁石がない直線部に「挿入」される装置のことであり、電子の進行方向に対して磁場の向きを周期的に変化させることによって、電子軌道を蛇行させるものである。電子軌道が蛇行するたびに、放射光が生じ、それらが干渉もしくは、足し合わされることにより、偏光磁石よりもさらに高輝度の X 線を得ることが可能となる (図 2.2)。ここでは、主な挿入光源の一つであるアンジュレータから得られる放射光について述べる。

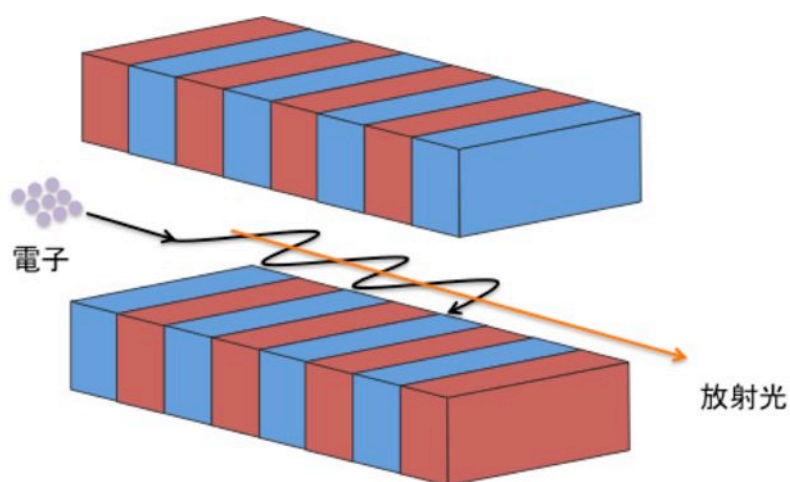


図 2.2 : 挿入光源の模式図。

アンジュレータ中の電子からの様子を図 2.3 に示す。このとき、図 2.2 中に示すように座標軸をとり、ビームの進行方向（z 軸）に対して、磁場（ $B$ ）が正弦波的な変化をしているものとする。

$$B_y = B_0 \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda_u}\right), B_x = B_z = 0 \quad (2.4)$$

ここで、 $B_0$  は磁場の最大値、 $\lambda_u$  はアンジュレータの空間周期である。z 軸方向に進行する電子は、xy 平面内で次式に従う軌道を運動する。

$$x(z) = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{K}{\gamma} \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda_u}\right) \quad (2.5)$$

$K$  は、アンジュレータの光源としての性質を表す無次元数であり、次式によって与えられる。

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_0 c} = 0.934 B_0 \lambda_u \quad (2.6)$$

$e$  は電荷素量である。また、電子の速度の z 成分は、

$$z(v) = \frac{K}{\gamma} \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda_u}\right) \quad (2.7)$$

で表される。図 2.3 に示すとおり、 $K/\gamma$  は、進行軸からの最大振れ幅を表している。ここで、点 A と点 B 間の電子軌道に沿った距離は、無次元パラメータ  $S$  を用いて  $S\lambda_u$  と表される。T を、電子が正弦波軌道に沿って動くときの周期とすると、

$$T = \frac{S\lambda_u}{v(z)} \quad (2.8)$$

となる。そして、正弦波を円と近似すると、

$$S = 1 + \frac{K^2}{4\gamma^2} \quad (2.9)$$

が得られる。点 A と点 B それぞれで放射された電子波同士が干渉する場合を考えると、

$$\lambda = cT - \lambda_u \approx \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2}\right) \quad (2.10)$$

と表される。このようにして、挿入光源では電子軌道が蛇行するたびに放射される電磁波同士が干渉することで、さらに高強度な放射光を得ることができる。また、式 (2.6) より、 $K$  はアンジュレータの磁場の最大値（ $B_0$ ）に依存するが、それはアンジュレータギャップを調整することで変化させることができ、結果として式 (2.10) に従って取り出す放射光の波長を変えることができる。なお、アンジ

ュレータでは、 $K \ll 1$  もしくは  $K \approx 1$  となる場合に相当するが、 $K \gg 1$  となる場合には、ウィグラーと呼ばれ、偏向磁石から得られる放射光のような白色光が得られる。

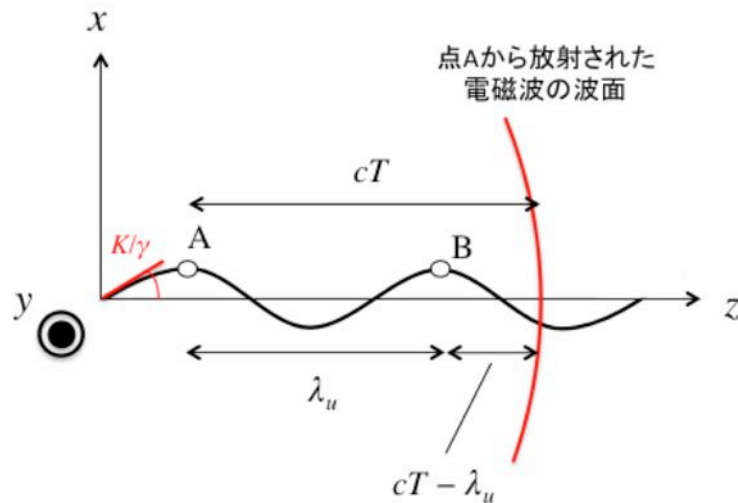


図 2.3 : アンジュレータ中の電子からの放射。電子の進行方向は  $z$  軸であり、磁場は  $y$  軸方向（紙面と垂直方向）と平行に印加されている。

## 2.4 X 線散乱法[6, 7]

### 2.4.1 トムソン散乱とコンプトン散乱

X 線は電磁波であるため、物質中を通過するとき、その振動電場によって物質中の電子（核外電子）を振動させる。このとき、電子の振動数は入射 X 線のそれと等しいため、その電子の加速度運動によって放出される電磁波の波長も入射 X 線と等しくなる。このように、X 線の入射によって物質中の核外電子から同波長の X 線が放出される現象をトムソン散乱という。この散乱では、入射 X 線の波動電場の広がりによって、さまざまな位置に存在する電子から散乱 X 線が発生し、それらは干渉を起こす。したがって、その干渉パターンを解析することによって、物質中の電子の位置情報（電子密度分布）に関する情報を得ることができる。これが X 線散乱法の骨子である。

一方、X 線の粒子波としての性質から、物質中の電子と弾性的に衝突すると、粒子同士の運動量の交換が起こり、入射時のエネルギーとは異なる X 線が物質中から放出される。これは、コンプトン散乱といわれるものであり、X 線の粒子波としての性質を理解する上で重要な現象である。しかし、この散乱 X 線は、X 線光子と電子の個々の衝突によって生じるものであるため、各散乱波の位相間にはなんら関係はなく、それらは干渉しない（非干渉性）。したがって、本研究ではあまり重要とはならないため、以下に述べる X 線散乱の基本原理では、コンプトン散乱については言及しないこととする。

### 2.4.2 1つの電子からの X 線散乱

はじめに、一つの電子からの X 線散乱について述べる。図 2.4 は、原点  $O$  に一つの電子が置かれ、そこに電場（振幅） $A_0$  を持った X 線が入射したときの様子を示している。ここで、点  $O$  から距離  $R$  の十分離れた位置点  $P$  での散乱 X 線強度について考える。尚、 $OX$  と  $OP$  で作られる角 ( $\angle XOP = 2\theta$ ) を散乱角とする。

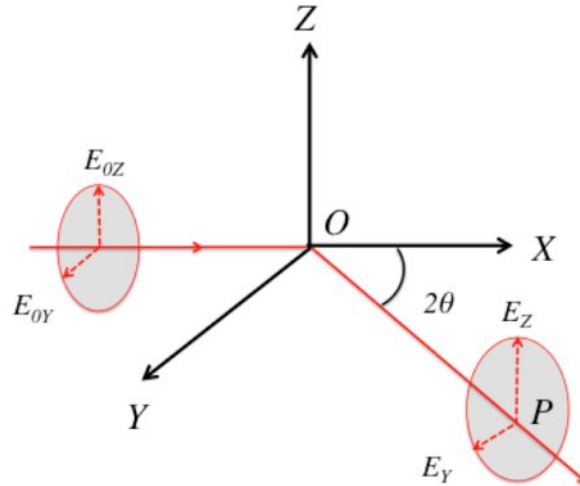


図 2.4：原点  $O$  に置かれた一つの電子による X 線の散乱

図 2.4 において、入射 X 線が  $OZ$  方向に偏光している場合 ( $A_0 = A_{0z}$ )、点  $P$  における散乱 X 線の電場強度  $A_z$  は、

$$A_z = A_{0z} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \quad (2.11)$$

となる。ここで、 $m$  は電子の質量、 $e$  はその荷電、 $c$  は光の速度である。

次に、入射 X 線が  $OY$  方向に偏光している場合 ( $A_0 = A_{0y}$ ) の点  $P$  での散乱 X 線の電場強度  $A_y$  は、

$$A_y = A_{0y} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\cos 2\theta}{R} \quad (2.12)$$

となる。入射 X 線の電場がある任意の方向に偏光しているとき、その電場  $A_0$  は、 $X$  方向と  $Y$  方向に分割することができて、

$$A_0^2 = A_{0y}^2 + A_{0z}^2 \quad (2.13)$$

となる。入射 X 線が無偏光光である場合、すなわち、その電場ベクトルの向きが時間でランダムな場合は、式(2.13)の時間平均を考えればよく、

$$A_0^2 = \langle A_{0y}^2 \rangle + \langle A_{0z}^2 \rangle \quad (2.14)$$

$$\langle A_{0y}^2 \rangle = \langle A_{0z}^2 \rangle = \frac{1}{2} A_0^2 \quad (2.15)$$

となる。点 P における時間当たりの散乱 X 線強度 ( $I_e$ ) は、散乱 X 線の電場強度 ( $A_e$ ) の二乗に比例するため、

$$A_e^2 = \langle A_y^2 \rangle + \langle A_z^2 \rangle \quad (2.16)$$

$$I_e = A_e^2 = A_0^2 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (2.17)$$

この式は、無偏光光である場合にのみ適用できる式であり、放射光 X 線のように偏光した光の場合には式 (2.15) が成立しなくなるため、修正する必要がある。

### 2.4.3 干渉計算

前節では、1つの電子からの X 線散乱について考えたが、物質に X 線を入射した場合は、さまざまな位置に存在する電子から放出された散乱 X 線が干渉パターンを形成する。そこで、まずは異なる点に置かれた2つの電子から放出される散乱 X 線同士の干渉について考える。

まず、入射 X 線の振幅  $A_0(x, t)$  を、時間 ( $t$ ) と位置 ( $x$ ) に依存する形で記述すると、

$$A_0(x, t) = A_0 e^{-2\pi i(\nu t - x/\lambda)} \quad (2.18)$$

と表記される。ここで、 $\nu$  と  $\lambda$  は、それぞれ入射 X 線の振動数と波長を示している。

図 2.5 は、点 O および点 P に置かれた2つの電子に X 線が入射したときの様子を図示したものである。図中において、 $\mathbf{S}_0$  と  $\mathbf{S}$  はそれぞれ入射 X 線および散乱 X 線の単位ベクトルを示している。ここでは、散乱角  $2\theta$  ( $\mathbf{S}$  の方向) で、点 O および点 P から十分に離れた位置で観測しているとする。仮に、散乱によって位相変化が起こらないとすると、点 O と点 P それぞれから放出された散乱 X 線の位相差 ( $\Delta\phi$ ) は、行路差 ( $\delta$ ) のみに依存する。すなわち、

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (2.19)$$

となる。今、 $\mathbf{QP} = \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r}$  であり、 $\mathbf{OR} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$  であるため、位相差 ( $\Delta\phi$ ) は、

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{r} - \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \\ &= -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.20)$$

となる。ここで、ベクトル  $\mathbf{q}$  は、

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \quad (2.21)$$

と定義され、散乱ベクトルと呼ばれる物理量である。散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  の大きさ  $|\mathbf{q}|$  は、

$$\begin{aligned} |\mathbf{q}| &= \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \frac{2\theta}{2} \\ &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \end{aligned} \quad (2.22)$$

となるため、 $2\theta$  の代わりに散乱角を表現するとき用いられることが多い。

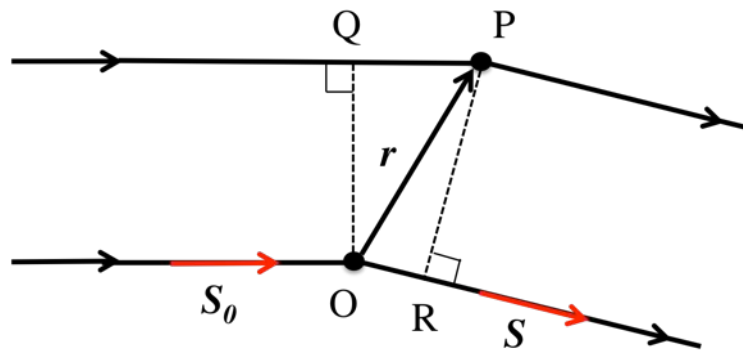


図 2.5 : 点 O および点 P に置かれた電子からの散乱

今、点 O に置かれた電子から放出された散乱 X 線の振幅  $A_1(\omega, t)$  は、式 (2.18) より、

$$A_1(x, t) = A_e e^{-2\pi(\nu t - x/\lambda)} \quad (2.23)$$

となる。そして、点 P から放出される散乱 X 線の振幅  $A_2(\omega, t)$  は、 $A_1(\omega, t)$  との位相差が  $\Delta\phi$  であることを考慮に入れると、

$$\begin{aligned} A_2(x, t) &= A_2(x, t) e^{i\Delta\phi} \\ &= A_e e^{-2\pi(\nu t - x/\lambda)} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

となる。したがって、観測される  $A_1(\omega, t)$  と  $A_2(\omega, t)$  の合成波  $A_s(\omega, t)$  の振幅は、

$$\begin{aligned} A_s(x, t) &= A_1(x, t) + A_2(x, t) \\ &= A_e e^{-2\pi(\nu t - x/\lambda)} (1 + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

となる。このとき、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、振幅の二乗として計算されるので、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= A_s(x, t) * A_s^*(x, t) \\ &= A_e^2 (1 + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}})(1 + e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (2.26)$$



となる。このとき、 $e^{i2\pi(vt-x/\lambda)}$ と $e^{-i2\pi(vt-x/\lambda)}$ の時間と位置に依存する項は打ち消されるので、結果として、合成波  $A_s(w, t)$  は散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  のみに依存する形で、

$$A(\mathbf{q}) = A_e(1 + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) \quad (2.27)$$

と記述することができる。ここでは、2点からの散乱 X 線の合成波を考えたが、この式は容易に一般化でき、異なる位置に置かれた N 個の電子から散乱 X 線が放出される場合には、

$$A(\mathbf{q}) = A_e \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.28)$$

となる。このとき、 $\mathbf{r}_j$  は任意の原点からの j 番目の電子の位置ベクトルを表している。

式 (2.28) は、電子を静止した点荷電体と捉えて導出された式であるが、実際には電子は核のまわりに電子雲として存在している。そのため、電子の存在確率は連続的なものであると考えると、式 (2.28) は、積分型で記述され、

$$A(\mathbf{q}) = A_e \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

となる。ここで、 $\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  は、微小体積区間  $d\mathbf{r} = dx dy dz$  中に存在する電子数である。すなわち、この式は、N 個の電子からなる試料から放射される散乱 X 線の振幅は、試料の電子密度分布のフーリエ変換で表されることを示している。また、同様にして、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  を計算すると、

$$I(\mathbf{q}) = |A_e|^2 \left[ \int_V \rho(\mathbf{r}_0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_0} d\mathbf{r}_0 \right] \left[ \int_V \rho(\mathbf{r}_1) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \right] \quad (2.30)$$

となる。ここで、 $\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$  とすると、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= |A_e|^2 \int_V \left[ \int_V \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= |A_e|^2 \int_V \Gamma_\rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.31)$$

と変形できる。このとき、 $\Gamma_\rho(\mathbf{r})$  は、

$$\Gamma_\rho(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \quad (2.32)$$

として定義され、電子密度分布の自己相関関数と呼ばれるものである。つまり、式 (2.31) より、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、電子密度分布の自己相関関数のフーリエ変換に相当することがわかる。

#### 2.4.4 原子からの散乱

式 (2.29) を活用して、 $A_e$  を単位として、ある一つの原子からの散乱 X 線の振幅  $f_{atom}(\mathbf{q})$  を考えると、

$$f_{atom}(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

となる。このとき、 $\rho(\mathbf{r})$  はその原子の電子密度分布であり、原子核を原点として極座標で表している。この  $f_{atom}(\mathbf{q})$  が、原子散乱因子と呼ばれるものである。

次に、1 種類の原子からなる密な無秩序集団からの散乱を考える。この場合、先ほど述べた  $N$  個の電子からの散乱 X 線と同じようにして考えれば良く、散乱振幅  $A(\mathbf{q})$  は以下式のように表される。

$$A(\mathbf{q}) = A_e \sum_{j=1}^N f_{atom}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.34)$$

そして、散乱強度  $I_m(\mathbf{q})$  は、 $A_m(\mathbf{q}) \cdot A_m(\mathbf{q})^*$  で計算できるので、次式で表される。

$$\begin{aligned} I_m(\mathbf{q}) &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left( \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_{k=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_k} \right) \\ &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left( N + \sum_{j=1}^{j \neq k} \sum_{k=1}^{k \neq j} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \right) \\ &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left( N + \sum_{j=1}^{j \neq k} \sum_{k=1}^{k \neq j} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{jk}} \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

ここで、上式括弧内の第二項の統計的な取扱いについて考える。今、ある一つの原子を中心として、これから  $\mathbf{r}$  の距離の微小体積  $d\mathbf{r}$  内に、他の原子が存在する確率を  $dP(\mathbf{r})$  とする。また、全試料の体積  $V$  に対して、原子一つが占める体積を、 $V/N = v_1$  とする。この時、体積  $dv$  中にもう一つの原子を見つける確率は、 $dv/v_1$  とすることができる。しかし、密な原子集団（単原子液体）の場合では、原子間相互作用によって、特に  $\mathbf{r}$  の小さいところでは、 $\mathbf{r}$  によってこの確率は大きく変化する。したがって、この場合は  $dP(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r})dv/v_1$  とする必要がある。すなわち、式 (2.35) は、

$$\begin{aligned} I_m(\mathbf{q}) &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left( N + \int_0^\infty e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} P(\mathbf{r}) \frac{dv}{v_1} \right) \\ &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left( N + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty P(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dv \right) \\ &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left\{ N + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty (P(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dv + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dv \right\} \\ &= A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left\{ N + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty (P(\mathbf{r}) - 1) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dv + \frac{1}{v_1} \delta(\mathbf{q}) \right\} \end{aligned} \quad (2.36)$$

と変換できる。ここで、デルタ関数である  $\delta(\mathbf{q})$  はゼロ散乱と呼ばれるものであり、ここでは無視することとする。仮に、系が等方的な原子集団である場合には、 $\mathbf{r}$  は方向に無関係な  $r$  として、 $\mathbf{q}$  と  $\mathbf{r}$  の角  $\alpha$  および  $\mathbf{q}$  の周りの角  $\phi$  の回転に対して平均化すれば良いので、上式は

$$I_m(\mathbf{q}) = A_e^2 f_{atom}(\mathbf{q})^2 \left\{ N + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty 4\pi r^2 (P(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr \right\} \quad (2.37)$$

となる。この式は、あくまで1種類の原子の密な無秩序集団からの散乱 X 線強度を示したものであるが、本研究で取り扱うポリエチレンやポリプロピレンといった炭素と水素からなる物質では、水素の寄与はほとんど無視できるので、それらの非晶部についてもこの式で記述することができる。

#### 2.4.5 結晶からの散乱 (完全結晶の場合)

先ほどは、無秩序集団 (非晶性物質) を取り扱ったが、次に結晶からの X 線散乱について述べる。結晶とは原子や分子が、一定の周期性を持って三次元的に規則正しく配列してできたものである。したがって完全結晶の場合、結晶中の全ての原子位置は、一つの代表点を原点とする格子の最小体積 (単位格子) を、3つの方向にそれぞれ一定の周期で並進させることで決まる。そこで、まずは1つの単位格子からの X 線散乱について考え、その上で結晶全体からの X 線散乱について述べることにする。

いま、単位格子を多数の原子からなる1つの分子だと考え、単位格子中に含まれる各原子の位置ベクトルを  $\mathbf{r}_j$  とすると、1つの単位格子から放出される散乱 X 線の振幅  $A_{cell}(\mathbf{q})$  は、式 (2.28) を参考して、

$$A_{cell}(\mathbf{q}) = A_e \sum_{j=1}^N f_{atom}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.38)$$

と記述できる。ここで、結晶は完全結晶であると仮定すると、どの単位格子についても  $A_{cell}$  は等しくなることから、結晶全体からの X 線散乱は、原子散乱因子が  $A_{cell}$  である仮想的な分子が離散的に配置された状態での X 線散乱と捉えることができる。そこで、一つの格子点を原点として、格子点の3つの方向  $x$ 、 $y$ 、 $z$  への単位周期ベクトル  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  を用いて、結晶中のあらゆる格子点の位置を次のように表す。

$$\mathbf{R}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.39)$$

このとき、 $\mathbf{R}_{uvw}$  は、原点から  $x$  方向に  $u$ 、 $y$  方向へ  $v$ 、 $z$  方向へ  $w$  番目の格子点へのベクトルを示している。散乱振幅  $A_{cell}$  をもつ仮想的な分子の位置は、全て  $\mathbf{R}_{uvw}$  で表される位置にあるため、結晶全体からの散乱 X 線の振幅 ( $A_{cry}$ ) とは、これまでと同じように、 $A_{cell}$  を係数として、各位置での位相差を考慮に入れ、全ての格子点からの散乱振幅を足し合わせることで求められる。また、散乱強度 ( $I_{cry}$ )

も、同様に振幅の二乗から計算できる。ここで、結晶試料の大きさを、x 方向に  $aN_1$ 、y 方向に  $bN_2$ 、z 方向に  $cN_3$  であるとする、

$$\begin{aligned}
 A_{\text{cry}}(\mathbf{q}) &= \sum_u^{N_1-1} \sum_v^{N_2-1} \sum_w^{N_3-1} A_{\text{cell}}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{a}u+\mathbf{b}v+\mathbf{c}w)} \\
 &= A_{\text{cell}}(\mathbf{q}) \frac{\sin[N_1(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a})/2]} \cdot \frac{\sin[N_2(\mathbf{q}\cdot\mathbf{b})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{b})/2]} \cdot \frac{\sin[N_3(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c})/2]} \\
 &\quad * e^{-i(N_1-1)\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}}{2}} * e^{-i(N_2-1)\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{b}}{2}} * e^{-i(N_3-1)\frac{\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}}{2}}
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

$$I_{\text{cry}}(\mathbf{q}) = |A_{\text{cell}}(\mathbf{q})|^2 \left\{ \frac{\sin[N_1(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a})/2]} \cdot \frac{\sin[N_2(\mathbf{q}\cdot\mathbf{b})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{b})/2]} \cdot \frac{\sin[N_3(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c})/2]}{\sin[(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c})/2]} \right\}^2 \tag{2.41}$$

式 (2.41) はラウエ関数と呼ばれるものであり、このうち a 軸に関する一つの項について、 $|A_{\text{cell}}(\mathbf{q})|$  を単位にとって図にすると、図 2.6 のようになる。 $N_1$  が十分大きい場合には、 $\mathbf{q}\cdot\mathbf{a} = 2\pi \times \text{整数}$  のときに  $N_1^2$  となり、そうでない場合には、0 とみなして差し支えない。一方で、 $N_1$  が小さくなるにつれて、ピーク形状は徐々に広がりを持つようになる。これは、ある結晶からの X 線散乱プロファイルにおけるピーク幅は、その結晶の大きさ（結晶子サイズ）に反比例することを意味している。Scherrer[8]による結晶子サイズの評価法は、このようなラウエ関数の特性に基づき考案されたものである。しかし、後述するように、ピーク幅は結晶子サイズのみならず、格子の乱れ（第 2 種の乱れ）にも影響を受けるため、この手法によって得られる値は、結晶子サイズというよりは「結晶の秩序性」として捉えるべき方が正確であろう。

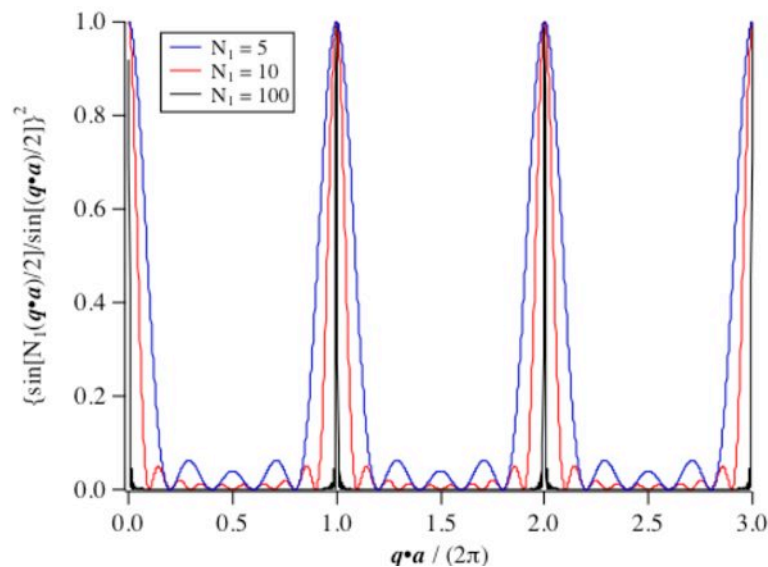


図 2.6 : a 軸方向の Laue 関数。尚、縦軸は  $N_1^2$  で規格化している。

式 (2.41) において、 $N_1$  が十分大きい場合には、図 2.6 からわかる通り、

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{N_1 N_2 N_3} = 2\pi \times \text{整数} \quad (2.42)$$

を満たす場合にのみ、 $I_{\text{cr}}(\mathbf{q})$ は  $N_1^2 \cdot N_2^2 \cdot N_3^2$  の値をもつ。この式を満たす散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  について理解するために、逆空間に次の条件を満たす基本ベクトル ( $\mathbf{a}^*$ 、 $\mathbf{b}^*$ 、 $\mathbf{c}^*$ ) で定義される格子 (逆格子) を導入する。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 2\pi, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* &= 2\pi, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 2\pi \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (\text{ただし、} h, k, l \text{ は整数}) \quad (2.44)$$

このとき、 $h, k, l$  はミラー指数と呼ばれるものである。また、逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  は、式 (2.43) に示した定義により、ミラー指数 ( $h, k, l$ ) で与えられる格子面の法線ベクトルに相当している。

$\mathbf{G}$  と  $\mathbf{R}_{N_1 N_2 N_3}$  の内積は次式で表され、括弧内の各項は全て整数なので、その和も整数となる。

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_{N_1 N_2 N_3} = 2\pi(hN_1 + kN_2 + lN_3) \quad (2.45)$$

したがって、逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  は、式 (2.42) を満たすので、

$$\mathbf{q} = \mathbf{G} \quad (2.46)$$

となる。これは、散乱ベクトル  $\mathbf{q}$  が逆格子ベクトルと一致する場合にのみ、結晶からの強い散乱強度が観測されることを意味している。これをラウエ条件と呼ぶ。

ラウエ条件は、幾何学的に理解することができる。図 2.7 は、逆格子ベクトルによって与えられる逆格子空間を図示したものである。尚、各逆格子点はミラー指数 ( $h, k, l$ ) をもつ格子面に対応している。結晶試料を点  $S$  に置き、 $XS$  方向から X 線が入射するとし、逆格子空間の原点  $O$  が入射 X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_0$  ( $= 2\pi/\lambda \cdot \mathbf{s}_0$ ) の終点となるように描いている。このとき、点  $S$  を中心とする、 $|\mathbf{k}|$  ( $= 2\pi/\lambda$ ) を半径とする球をエワルド球と呼ぶ。このエワルド球上に、ある逆格子点が一致する場合を考えると、原点  $O$  からその格子点へのベクトルは  $\mathbf{G}$  となり、点  $S$  からその格子点へのベクトルは角度  $2\theta$  の方向に散乱された X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  となるので、結果的に  $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{G}$  となる。すなわち、エワルド球上に逆格子点が一致したときのその逆格子点への散乱 X 線が、ラウエ条件を満たすことになる。

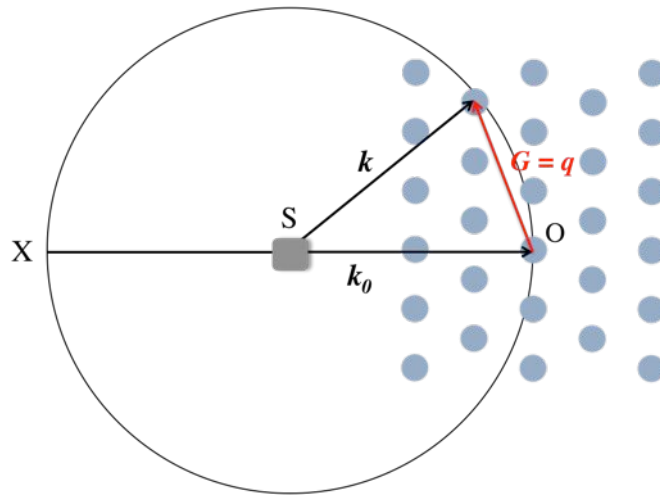


図 2.7 : エワルド球の作図について。便宜上、2次元平面で描いている。

ラウエ条件とブラッグの法則が等価であることは、次のように示される。図 2.8 は、実空間上に、ミラー指数  $(h, k, l)$  の格子面とその格子面に対する逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  を図示したものである。格子面間隔  $d_{hkl}$  は、逆格子ベクトルの単位ベクトルを用いて次式のように求められる。

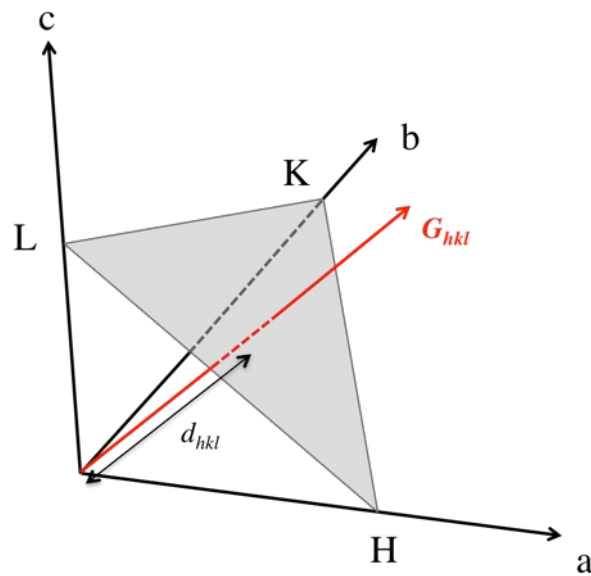


図 2.8 :  $hkl$  面とその逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$

$$\begin{aligned}
d_{hkl} &= \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{G}_{hkl}}{h |\mathbf{G}_{hkl}|} \\
&= \frac{1}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \cdot \frac{\mathbf{a}}{h} (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\
&= \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|}
\end{aligned} \tag{2.47}$$

ラウエ条件を満たすときは、式 (2.46) より  $\mathbf{q} = \mathbf{G}$  となるので、

$$\begin{aligned}
d_{hkl} &= \frac{2\pi}{|\mathbf{q}|} \\
&= \frac{\lambda}{2 \sin \theta}
\end{aligned} \tag{2.48}$$

となり、ブラッグの法則が導かれる。

#### 2.4.5 結晶からの散乱 (乱れをもった結晶からの散乱)

これまでは完全結晶からの X 線散乱を考えてきたが、実際の結晶サンプルでは、原子や分子の配列の規則性は必ずしも完全ではなく、なんらかの乱れを含んでいる場合がほとんどである。そのような結晶構造の乱れは、第 1 種の乱れと第 2 種の乱れに分類される。第 1 種の乱れとは、全格子点の平均位置は理想的な位置を保っているが、各格子はその格子点まわりに何らかの統計則に従って揺らいでいる状況に相当する (図 2.9 (b))。具体的には、熱振動が挙げられる。一方、第 2 種の乱れとは、一つの格子点から遠ざかるほど、理想的な位置からのずれが大きくなるような乱れを指す。すなわち、第 2 種の乱れをもつ結晶では、短距離では結晶に似た 3 次元的周期構造を持つが、長距離で見ると、非晶質となるような永久的な乱れをもった構造となる (図 2.9 (c))。Hosemann は、このような乱れを持つ結晶をパラクリスタルと名付けた[9]。

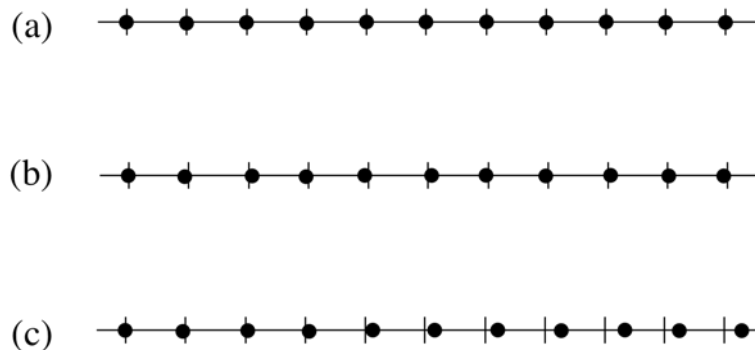


図 2.9 : 一次元での格子点 (黒丸) 配置を図示したもの。(a) 完全結晶の場合、(b) 第 1 種の乱れを含む場合、(c) 第 2 種の乱れを含む場合、をそれぞれ示している。

まずは、第1種の乱れをもつ結晶からの散乱X線について考える。ここでは、結晶中の原子が熱振動を行っていることを想定し、各原子はそれぞれ等方的に調和振動しており、一つの原子の電子密度はその振動の平均二乗変位  $\sigma^2$  をもつガウス分布関数で平均化されたものとする。このとき、原子中の電子密度分布 ( $\rho(\mathbf{r})$ ) は、静止状態での電子密度分布 ( $\rho_0(\mathbf{r})$ ) とガウス分布関数 ( $g(\mathbf{r})$ ) のたたみ込み ( $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) * g(\mathbf{r})$ ) で表されるため、式 (2.33) の原子散乱因子  $f_{atom}$  は、

$$g(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.49)$$

より、

$$\begin{aligned} f_{atom}(\mathbf{q}) &= \int_V \{\rho_0(\mathbf{r}) * g(\mathbf{r})\} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= f_0(\mathbf{q}) \exp\left(-\frac{q^2\sigma^2}{2}\right) \\ D &= \exp(-q^2\sigma^2) \end{aligned} \quad (2.50)$$

となる。ここで、 $f_0(\mathbf{q})$  は  $\rho_0(\mathbf{r})$  のフーリエ変換であり、静止している原子の原子散乱因子に対応する。また、 $D$  をデバイワラー因子と呼ぶ。この式から、原子の熱振動を考慮に入れると、散乱ベクトル  $q$  の増大とともに原子散乱因子は減衰することがわかる。そして、式 (2.38)、(2.40)、(2.41) より、試料全体からの散乱強度も同様の減衰挙動を示すことになる。

次に、第2種の乱れ、すなわちパラクリスタルからの散乱X線について考える。ここでは、図 2.9 (c) に示したような1次元のパラクリスタルを取り扱う。パラクリスタルでは、完全結晶の場合とは異なり、各格子点の位置はある確率としてしか表すことができない。そこで、まずは1次元上に配置された各格子点の位置をどのようにして記述するかについて考える。いま、結晶の  $x$  方向に格子点ベクトルが  $x_1, x_2, \dots$  と並んでいるものとする。このとき、近接する格子点を  $x$  から  $x+dx$  の間で見つける確率が  $p_1(x)dx$  で表されるとする。 $p_1(x)$  は1に規格化されており、平均格子点間距離  $d$  は、

$$d = \int_0^\infty x p_1(x) dx \quad (2.51)$$

として与えられる。そして、2番目に近接する格子点を  $x$  から  $x+dx$  の間で見つける確率  $p_2(x)$  は、

$$\begin{aligned} p_2(x) &= \int_0^x p_1(u) p_1(x-u) du \\ &= \int_{-\infty}^\infty p_1(u) p_1(x-u) du \\ &= p_1(x) * p_1(x) \end{aligned} \quad (2.52)$$



となる。同様にして、 $m$  番目に近接する格子点を  $x$  から  $x+dx$  の間見つける確率  $p_m(x)$ は、

$$p_m(x) = p_1(x) * p_1(x) * \dots * p_1(x) * p_1(x) \quad (p_1(x) \text{ の } m \text{ 回の畳み込み}) \quad (2.53)$$

となる。ここで、 $p_m(x)$ は格子点の存在確率を表したものであり、その  $m$  に対する総和は、格子構造の自己相関関数にほかならない。したがって、単一格子の散乱因子  $A_{cell}$  を 1 として無視すると、パラクリスタルの格子構造そのものによる X 線散乱強度  $K(q)$ は、

$$\begin{aligned} K(q) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{m=-\infty}^{\infty} p_m(x) \right\} e^{-iqx} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \{ \delta(x) + p_1(x) + p_2(x) + \dots + p_{-1}(x) + p_{-2}(x) + \dots \} e^{-iqx} dx \\ &= 1 + P_1(q) + P_2(q) + \dots + P_{-1}(q) + P_{-2}(q) + \dots \end{aligned} \quad (2.54)$$

となる。ここで、 $P_m(q)$ は  $p_m(x)$ のフーリエ変換であり、 $p_m(x)$ はマイナス方向に対する確率である。 $p_m(x)$ は  $p_m(x)$ と  $y$  軸対称であるとする、 $P_{-m}(q)$ は  $P_m(q)$ の複素共役になる。したがって、

$$\begin{aligned} K(q) &= 1 + P_1(q) + P_2(q) + \dots + P_1^*(q) + P_2^*(q) + \dots \\ &= 1 + P_1(q) + \{P_1(q)\}^2 + \dots + P_1^*(q) + \{P_1^*(q)\}^2 + \dots \\ &= 1 + \frac{P_1(q)}{1 - P_1(q)} + \frac{P_1^*(q)}{1 - P_1^*(q)} \\ &= \text{Re} \left[ \frac{1 + P_1(q)}{1 - P_1(q)} \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

このとき、 $\text{Re}$  は括弧内の実数部を表している。ここで、単純な例として、 $p_1(x)$ が次式に示すガウス関数で与えられる場合を考える。

$$p_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp \left[ -\frac{1}{2\Delta^2} (x - d)^2 \right] \quad (2.56)$$

このとき、 $\Delta$ は平均格子点距離  $d$  に対する標準偏差である。このフーリエ変換  $P_1(q)$ は、

$$P_1(q) = \exp(-iqd) \exp \left[ -\frac{\Delta^2 q^2}{2} \right] \quad (2.57)$$

となり、これを式 (2.52) に代入すると、

$$K(q) = \frac{1 - \exp(-\Delta^2 q^2)}{1 - \exp \left( -\frac{\Delta^2 q^2}{2} \right) \cos(qd) + \exp(-\Delta^2 q^2)} \quad (2.58)$$

となる。上式は、 $q = 2\pi h/d$  ( $h$ : 整数) となるとき、 $\cos(qd) = 1$  となり  $K(q)$ は極大値ピークを示す。仮

に  $\Delta/d \ll 1$  とすると、ピーク高さおよびその積分幅 ( $\Delta s$ ) は、

$$K(2\pi h/d) = \frac{1}{\pi^2(\Delta/d)^2 h^2}$$

$$\Delta s = \frac{1}{d} \pi^2 \left(\frac{\Delta}{d}\right)^2 h^2 \quad (2.59)$$

となる。この式から、パラクリスタルからの散乱 X 線では、次数 ( $h$ ) が大きくなるほど、また結晶の秩序性が低下するほど、すなわち  $\Delta$  が大きくなるほど、ピーク幅は広がることが理解できる。高分子材料の場合、そのほとんどは完全結晶ではないため、散乱ピーク幅は結晶子の大きさのみならず、第 2 種の乱れの影響を受けていることに留意する必要がある。

#### 2.4.6 結晶配向度

結晶性高分子を静置場で結晶化させると、等方的な結晶構造が形成される。この場合、各格子面に対応する逆格子ベクトルは、それぞれあらゆる方向に等確率でランダムな向きをとる。2.4.4 で述べた通り、ラウエ（ブラッグ）条件を満たすとき、エワルド球上にある逆格子ベクトルの方向に、強い散乱強度が観測される。したがって、等方的な結晶構造にある一方向から単色 X 線を照射したときには、逆格子ベクトルが描く軌跡とエワルド球が交わる方向に対して強い散乱が観測されることになるので、結果として入射 X 線の位置を中心とする同心円状の散乱像が観測される（図 2.10）。このような散乱像をデバイ・シェラー環と呼ぶ。

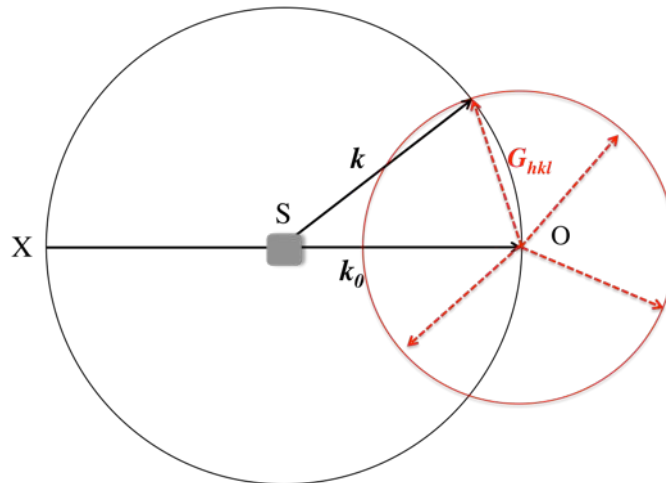


図 2.10 : 等方的な結晶構造を有する試料に単色 X 線を入射したときのエワルド球と、ある格子面に対する逆格子ベクトルが描く軌跡に関する模式図。図 2.7 と同様に便宜上、2 次元平面で作図しているため、逆格子ベクトルが描く軌跡とエワルド球はある一点で交わっているが、実際には異なる半径を有する球同士が交わるため、その交点の軌跡は円になる。

一方、流動場で結晶化させたとき、もしくは等方的な試料に対して一軸方向に延伸したときには、結晶中の分子鎖軸が延伸方向に配向した結晶構造を形成する。このような結晶配向状態を一軸配向と呼び、繊維や一軸延伸フィルムなどに見られる配向構造である。等方的な試料の場合とは異なり、一軸配向試料では、逆格子ベクトルが特定の方向へ向くため、その散乱像は異方的なものとなる。したがって、散乱像の方位角強度分布を解析することによって、結晶配向状態を定量的に見積もることが可能となる。以下に、その具体的な解析方法について述べる。尚、ここでは延伸方向のまわりに円筒対称性を有する一軸配向試料を想定する。

図 2.11 は、ミラー指数  $(hkl)$  である格子面に対する逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  の配向状態を、2つの角度  $(\phi, \psi)$  を用いて表したものである。ここで、延伸方向は Z 方向に一致させている。

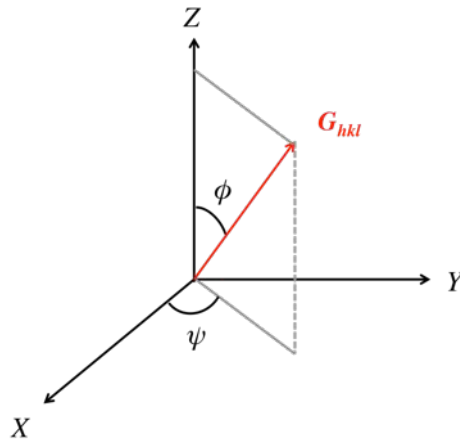


図 2.11：逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  の配向状態を極座標系で表したものの。

$\mathbf{G}_{hkl}$  の延伸方向に対する配向状態は、次に示すヘルマン配向関数によって記述される。

$$F_H = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (2.60)$$

そして、 $\langle \cos^2 \phi \rangle$  は、

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \varphi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\varphi d\phi}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} I(\phi, \varphi) \sin \phi \, d\varphi d\phi} \quad (2.61)$$

として計算される。ここで、試料は円筒対称性を有するので、 $I(\phi, \varphi) = I(\phi)$  として差し支えなく、上式は、

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad (2.62)$$

となる。二次元検出器を用いた実験では  $I(\phi)$  が得られるので、仮に  $00l$  面に対応する  $I(\phi)$  を観測することができれば、式 (2.59) および式 (2.57) を用いることで、容易に  $\mathbf{G}_{00l}$  の延伸方向に対する配向度、すなわち  $c$  軸（分子鎖）の延伸方向に対する配向度を求めることができる。

しかし、実際の試料では、 $00l$  面に対応する散乱を観測することはむしろ稀であり、他の格子面に対する  $I(\phi)$  のデータを基に、分子鎖軸の配向度を見積もる必要がある。Wilchinsky らは、そのような試料に対する配向度の算出方法として、2つの  $hk0$  面に対応する  $I(\phi)$  を用いる方法を提案している[10,11]。具体的には、

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 - \frac{(1 - 2 \sin^2 \rho_2) \langle \cos^2 \delta \rangle - (1 - 2 \sin^2 \rho_1) \langle \cos^2 \epsilon \rangle}{\sin^2 \rho_1 - \sin^2 \rho_2} \quad (2.63)$$

として、 $c$  軸（分子鎖）と延伸方向のなす角 ( $\sigma$ ) に対する  $\langle \cos^2 \sigma \rangle$  を求め、式 (2.60) より配向度を算出するという方法である。ここで、上式において、 $\delta$  と  $\epsilon$  は異なる2つ  $\mathbf{G}_{hk0}$  の延伸方向に対する角であり、 $\rho_1$  と  $\rho_2$  はその2つの  $\mathbf{G}_{hk0}$  の  $b$  軸方向に対する角をそれぞれ表している。

例として、ポリプロピレンの場合を考える。ポリプロピレンの主な結晶多形は  $\alpha$  晶であり、その結晶系は単斜晶に分類され、その格子定数は、 $a = 6.65$  [Å]、 $b = 20.96$  [Å]、 $c = 6.50$  [Å]、 $\beta = 99.20$  [°] である。ポリプロピレンの  $\alpha$  晶に対して X 線散乱測定を行うと、主に  $110$  面および  $040$  面に対応する結晶ピークが観測される。そこで、上記の格子定数 ( $a$ ,  $b$ ) を用いて、 $\mathbf{G}_{110}$  および  $\mathbf{G}_{040}$  と  $b$  軸のなす角 ( $\rho_{110}$  と  $\rho_{040}$ ) をそれぞれ求めると、 $\rho_{110} = 72.5$  [°]、 $\rho_{040} = 0$  [°] となり、これらの値を式 (2.63) に代入すると、

$$\langle \cos^2 \sigma \rangle = 1 - 1.099 \langle \cos^2 \sigma_{110} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \sigma_{040} \rangle \quad (2.64)$$

となる。

#### 2.4.6 小角 X 線散乱 (SAXS)

小角 X 線散乱は、散乱角  $2\theta$  が数度以下の領域で観測される散乱 X 線のことを指す。Bragg の法則 ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ) に基づいて考えると、散乱角が小さい領域を測定するということは、実空間では大きな構造を測定することに対応している。一般的に、小角 X 線散乱は 1–100 nm の大きさの構造を観察するために用いられることが多く、高分子材料では異種高分子ブレンドの相分離構造や結晶性高分子におけるラメラ周期構造などの解析に用いられる。

小角 X 線散乱においても、その基本原理は前節までに述べたとおりであり、その散乱振幅は試料の電子密度分布のフーリエ変換で与えられることに変わりはない (式 2.29)。そこで、ここでは、本研究において特に重要である結晶性高分子のラメラ周期構造からの小角 X 線散乱について述べる。

理想的なラメラ構造として、図 2.12 に示すように、結晶相と非晶相が、それぞれの厚み（結晶層： $d_c$ 、非晶層： $d_a$ ）および電子密度（結晶層： $\rho_c$ 、非晶層： $\rho_a$ ）は一定に保ったまま、それらが  $z$  軸方向のみに配列している場合を考える。また、各層の  $x$  および  $y$  方向の大きさは、 $z$  軸方向にくらべて十分

に大きいとする。

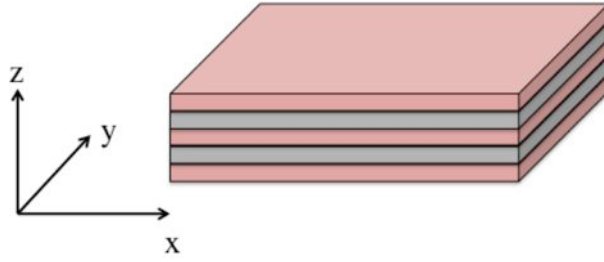


図 2.12 : 理想的なラメラ構造モデル。ここでは、板状の結晶層（赤色）と非晶部（灰色）が交互に  $z$  軸方向に配列している様子を示している。

このとき、ラメラ構造の電子密度分布は、

$$\rho(x, y, z) = \prod(x, L_x) \cdot \prod(y, L_y) \cdot \rho(z)$$

$$\prod(x, a) = \begin{cases} 1 & (|x| \leq \frac{a}{2}) \\ 0 & (|x| \geq \frac{a}{2}) \end{cases} \quad (2.65)$$

と表される。したがって、式 (2.29) を用いて散乱振幅  $A(\mathbf{q})$  を求めると、

$$A(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \prod(x, L_x) e^{-iq_x x} dx \int_{-\infty}^{\infty} \prod(y, L_y) e^{-iq_y y} dy \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) e^{-iq_z z} dz \quad (2.66)$$

となる。ここで、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod(x, L_x) e^{-iq_x x} dx = \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} e^{-iq_x x} dx$$

$$= \frac{2 \sin \frac{L_x}{2} q_x}{q_x} \quad (2.67)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \prod(y, L_y) e^{-iq_y y} dy = \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} e^{-iq_y y} dy$$

$$= \frac{2 \sin \frac{L_y}{2} q_y}{q_y} \quad (2.68)$$

となるので、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、

$$I(\mathbf{q}) = L_x^2 \cdot L_y^2 \left\{ \frac{\sin \frac{L_x}{2} q_x}{\frac{L_x}{2} q_x} \right\}^2 \cdot \left\{ \frac{\sin \frac{L_y}{2} q_y}{\frac{L_y}{2} q_y} \right\}^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) e^{-iq_z z} dz \right|^2 \quad (2.69)$$

となる。ここで、図 2.10 に示したラメラ構造が、ランダムな方向に向いているとき、観測される散乱強度は、x 軸および y 軸方向に平均化された値となる。いま、 $\mathbf{q}$  と x 軸のなす角を  $\alpha$  とおき、 $\cos \alpha = t$  とすると、

$$\begin{aligned} q_x &= |\mathbf{q}| \cdot \cos \alpha = qt \\ \frac{\sin \frac{L_x}{2} q_x}{\frac{L_x}{2} q_x} &= \frac{\sin \frac{L_x}{2} qt}{\frac{L_x}{2} qt} \end{aligned} \quad (2.70)$$

となるので、式 (2.59) において

$$\begin{aligned} \left\langle \left\{ \frac{\sin \frac{L_x}{2} q_x}{\frac{L_x}{2} q_x} \right\}^2 \right\rangle &= \int_0^1 \left\{ \frac{\sin \frac{L_x}{2} q_x}{\frac{L_x}{2} q_x} \right\}^2 dt / \int_0^1 dt \\ &\approx \int_0^1 \left\{ \frac{\sin \frac{L_x}{2} q_x}{\frac{L_x}{2} q_x} \right\}^2 dt \\ &= \frac{1}{L_x} \frac{\pi}{q} \end{aligned} \quad (2.71)$$

と平均化することができる。y 軸方向に対しても同様の計算を行うことにより、結果として式 (2.61) は、

$$I(q) = \frac{\pi^2 \cdot L_x \cdot L_y}{q^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) e^{-iq_z z} dz \right|^2 \quad (2.72)$$

となる。この式は、異方性のないラメラ構造において、z 軸方向のみ電子密度分布に関する情報を得る場合には、観測された  $I(q)$  に  $q^2$  をかける必要があることを意味している。このような補正をローレンツ補正と呼ぶ。

次に、理想的なラメラ周期構造において、ローレンツ補正後の散乱強度  $I_l(q)$  がどのようなプロファイルを示すのかについて述べる。いま、図 2.10 における、z 軸方向の電子密度分布は、次式のように記述することができる。

$$\rho(z) = \rho_u(z) * z(z/d) \quad (2.73)$$

このとき  $z(x)$  は、

$$z(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - n) \quad (2.74)$$

として定義される。つまり、 $z(z/d)$  は間隔  $d (=d_c + d_a)$  での周期構造配列を表していることになる。そして、 $\rho_u(z)$  は、1つの周期構造中における電子密度分布を示しており、

$$\begin{aligned} \rho_u(z) &= \rho_a + \Delta\rho \prod(z/d_c) \\ \Delta\rho &= \rho_c - \rho_a \\ \prod(x) &= \begin{cases} 1 & (|x| \leq \frac{1}{2}) \\ 0 & (|x| \geq \frac{1}{2}) \end{cases} \end{aligned} \quad (2.75)$$

となる。したがって、式 (2.72) より、 $I_1(q)$  は、

$$\begin{aligned} I_1(q) &\propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} \rho_u(z) e^{-iqz} dz \right|^2 \cdot \left| \int_{-\infty}^{\infty} z \left(\frac{z}{d}\right) e^{-iqz} dz \right|^2 \\ &= (\Delta\rho)^2 \frac{4}{q^2} \sin^2\left(\frac{d_c q}{2}\right) \cdot z(dq/2\pi) \end{aligned} \quad (2.76)$$

となる。この式では、 $dq/2\pi = n$  ( $n$  は整数) のとき、すなわち  $q = 2\pi n/d$  を満たす時に、ブラッグ反射が起こることを示している。

## 第 3 章

# 等間隔に分岐を有するポリエチレンの 結晶化挙動



### 3.1 緒言

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) は、ポリエチレン材料の一種であり、包装フィルムや各種容器など様々なプラスチック製品に用いられている。LLDPE の引張強度や衝撃強度、耐熱性といった各種物性は、その高次構造に依存し、その高次構造は LLDPE の一次構造に強く影響を受ける。したがって、所望の物性を発現させるためには、それに適した高次構造を与えうる一次構造設計が求められる。その一次構造の制御因子として、最も重要視されているのが分岐構造である。具体的には、分岐長や分岐導入度、組成分布 (分岐導入度の分子量依存性) などが挙げられる。例えば、Liu らは、LLDPE の分岐長が衝撃強度に与える影響について調べており、エチル分岐<ブチル分岐<ヘキシル分岐の順に、衝撃強度が大きくなると報告している[12]。また、Hosoda らは、分岐長が長くなるほど、ラメラ厚み分布は狭くなるとし[13]、かつ分子量が同程度である場合、ラメラ厚み分布が狭いほど、LLDPE の衝撃強度は大きくなると報告している[14]。以上のことから、分岐構造と高次構造の関係を明らかにすることは、LLDPE の機械物性制御において極めて重要であると言える。

分岐構造と固体構造の関係については、分岐鎖がラメラ中に取り込まれるのか、それともラメラの外に非晶部としてはじき出されるのか、という視点で主に研究されてきた。しかし、チークラー・ナッタ触媒やメタロセン触媒を用いて重合される一般的な LLDPE は、組成分布や分子内構造分布というかたちで、分子間のみならず分子内構造分布を有しているため、その固体構造にも必然的に分布が生じる。そのため、このような LLDPE の構造解析では、結晶化過程における分岐鎖の振る舞いを明確することは困難であった。実際、Hosoda の報告では、分岐鎖がラメラへの取り込まれる頻度は、メチル基 (-CH<sub>3</sub>) > エチル基 (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) > ブチル基 (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) = ヘキシル基 (-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) = デシル基 (-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) > イソブチル基 (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、の順で小さくなるという結果を報告しているが[15]、Alamo らは、ラメラ中に取り込むことができるのはメチル基やヒドロキシル基 (-OH) などの「小さな」分岐のみで、エチル分岐やプロピル分岐 (-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) といったサイズ分岐鎖は結晶格子中に取り込むことはできない、という異なる見解を示している[16]。

また近年では、LLDPE の機械強度を維持しながら加工性をさらに向上させることができるとして、長鎖分岐鎖を有する LLDPE にも注目が集まっている。短鎖分岐系では、分岐鎖が嵩高くなるほどラメラの外にはじき出せる傾向があるが、分岐鎖自身が結晶化できるぐらい長いエチレン連鎖長を有する長鎖分岐系では、その限りではないと考えられる。これまでも、いくつかの研究グループから、長鎖分岐 LLDPE の固体構造解析に関する報告がなされているが、この問題に対する統一的な見解は得られていない。例えば、Stadler らは、メタロセン触媒を用いて合成したエチレンと 1-ヘキサコセン (C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>) 共重合体の結晶構造を、X 線回折を用いて調べており、長鎖分岐鎖はラメラ中に取り込まれていると報告している[17]。一方で、Piel らは、主鎖が形成するラメラとは別に、長鎖分岐同士でラメラを形成すると報告している[18]。したがって、前述のエチル基やブチル基といった短鎖分岐系と同様に、長鎖分岐系についても、結晶化過程における分岐鎖の振る舞いは未だ明確ではない。

そこで本研究では、LLDPE の分岐構造と固体構造の関係をより明確にするために、Wagener らによ

って考案された、非環式ジエンメタセシス (Acyclic diene metathesis) 重合法によって得られる LLDPE に着目した。ADMET 重合法では、あらかじめ所定の間隔で分岐構造が配置されたマクロマーを重縮合させるため、得られる LLDPE (ADMET-PE) は前述のような分子間および分子内の構造分布をもたない [19]。したがって、ADMET-PE の結晶化挙動を微視的スケールから明らかにすることで、LLDPE の分岐構造と固体構造の関係について、より詳細な知見が得られると期待される。その一例として、Rojas らは、21 炭素骨格に一つさまざまな嵩高さを有する分岐構造を配置した ADMET-PE を合成し、それらの融点を示差走査熱量測定 (DSC) によって調べている [20]。その結果、メチル基とエチル基を分岐鎖にもつ場合は、融点はそれぞれ 63°C、24°C となり、プロピル基よりも嵩高い分岐鎖をもつ場合は、融点が約 12°C で一定となることを示した。この結果は、メチル基とエチル基はラメラ中に取り込まれ、プロピル基よりも嵩高い分岐鎖は、ラメラの外に非晶部としてはじき出されていることを示唆している。

しかし、ADMET-PE の結晶化挙動については、未だ不明な点が数多く残されている。例えば、エチル分岐の挙動に関しては、上述の通り、ラメラ中に取り込まれることが明らかとなったが、その取り込まれ方は熱履歴に依存するのか、また取り込まれ方によって結晶構造は変化するのか、といったことが疑問として残る。また、長鎖分岐系については報告例がなく、依然としてその結晶化挙動は明らかにされていない。そこで本研究では、LLDPE における分岐構造と固体構造に関する更なる知見獲得を目的とし、放射光 X 線による時分割 X 線散乱法を活用して、ADMET-PE の結晶化挙動の解明に取り組んだ。

## 3.2 実験

### 3.2.1 サンプル

サンプルとして、21 炭素骨格に一つエチル分岐もしくはヘキシル分岐を有する EB21 および HB21、また 15 もしくは 19 炭素骨格に一つ、*n*-ヘンイコシル基 (炭素数: 21) を有する HL-PE15C21 および HL-PE19C21 を用いた [21-24]。これらの重量平均分子量 ( $M_w$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は表 3.1 にまとめた。

表 3.1 : 使用サンプルの  $M_w$  および  $M_w/M_n$

Sample	$M_w$	$M_w/M_n$
EB21	33,300	2.0
HB21	40,000	2.1
HL-PE15C21	36,000	2.2
HL-PE19C21	39,300	2.4

### 3.2.2 時分割小角 / 広角 X 線散乱 (SAXS-WAXS) 測定

SAXS-WAXS の同時測定は、Photon Factory の BL6A および 15A にて実施した。X 線の波長は 0.15 nm とした。SAXS-WAXS 測定の検出器には、Pilatus 300K および 100K (DECTRIS Ltd., Switzerland) をそれぞれ使用した。試料は、厚み約 10  $\mu\text{m}$  のマイカ板で挟み込み、温調ステージ (Linkam Scientific Instruments Ltd., THMS-600) 上に設置した。

### 3.2.3 赤外分光 (IR) 測定

IR 測定は、Thermo Scientific 社の Nicolet 8700 FT/IR Spectrometer を使用した。測定は積算回数 8 回、分解能は 2  $\text{cm}^{-1}$  の条件で実施した。試料は、KBr 板で挟み込み、上述の温度制御ステージ上に設置し、同様の温度条件で測定した。

### 3.2.4 DSC 測定

DSC 測定は、TA Instruments 社の Q1000 を使用した。インジウムおよび n-オクタンを用いて温度校正を行った。サンプルは、ハーメチックシールされたパンに 1-2 mg 封入し、空のパンをリファレンスとして使用した。測定は、窒素雰囲気下中で行い、冷却および加熱速度は 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした。

### 3.2.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

X 線散乱測定と同じ熱履歴で結晶化させた試験片に対して、TEM 観察を行った。試験片は、室温条件下で 1 週間ルテニウム染色を行い、窒素雰囲気下でウルトラマイクロトームを用いて厚み約 100 nm の超薄片を切り出し、TEM 観察に用いた。装置は、FEI 社の Titan 80-300 を使用し、加速電圧は 200 kV で観察した。

### 3.2.6 偏光顕微鏡 (POM) 観察

POM 観察は、オリンパス社の BX50-CSS を使用した。サンプルを 120  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した p-キシレンに溶解させ、その溶液を 80  $^{\circ}\text{C}$  に加熱したカバーガラス上に滴下し、その後 80  $^{\circ}\text{C}$  で 6 時間真空乾燥し、残留溶媒を取り除いた。得られた試験片は、上述の加熱ステージ上に設置し、各温度での等温結晶化過程を観察した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 EB21、HB21 の結晶化挙動

図 3.1 は、HB21 を 1  $^{\circ}\text{C}$  および 5  $^{\circ}\text{C}$  で等温結晶化させたときの、SAXS / WAXS プロファイルの時間発展をプロットしたものである。(本章に記載した全ての時分割 X 線散乱プロファイルは、別途カウンタープロットで表したものを、章末の補足に掲載した。) いずれの結晶化温度においても、結晶化初期

に  $q = 15 \text{ nm}^{-1}$  付近にヘキサゴナル相に由来する結晶ピークが出現し、時間経過とともに、結晶構造が変化していることが確認された (図 3.1 (a), (c))。これは、結晶化初期に生成したヘキサゴナル相が、より熱力学的に安定な相へ転移していることに対応していると考えられる[25]。PE のヘキサゴナル相は、高密度ポリエチレン (HDPE) の高温高压下での結晶化[26]や、超高分子量 HDPE の延伸時[27]など特殊条件下で現れる準安定相であるため、このように冷却のみでヘキサゴナル相が形成することは興味深い。なぜ、HB21 や後述する EB21 において、ヘキサゴナル相を経由する結晶化挙動を示したのかについては後ほど述べる。次に、SAXS プロファイルの時間発展を見ると、結晶化初期に一つの長周期ピークが出現し、時間とともに高角側に徐々にシフトしていた。この長周期ピークのシフトは、初期に生成した結晶ラメラの間で、新たなラメラ晶が生成したことによるものだと考えられる。ここで、いずれの結晶化温度においても、結晶化速度が異なるだけで、長周期ピーク位置は変わらなかった。Hosoda らは、HB21 を  $0^\circ\text{C}$  で結晶化させた後の TEM 観察を行っており、その結果、平均ラメラ厚みは約  $2.6 \text{ nm}$  であると報告している[14]。結晶中のエチレン鎖コンフォメーションが全てトランスジグザグであると仮定すると、このラメラ厚みは  $20 \text{ C-C}$  結合分に相当し、それは HB21 の分岐間隔と一致する。したがって、HB21 の SAXS プロファイルで観察された長周期は、ヘキシル分岐が排除され、主鎖のみの結晶化によって生成したラメラ晶同士の相関長に対応するものだと考えられる。

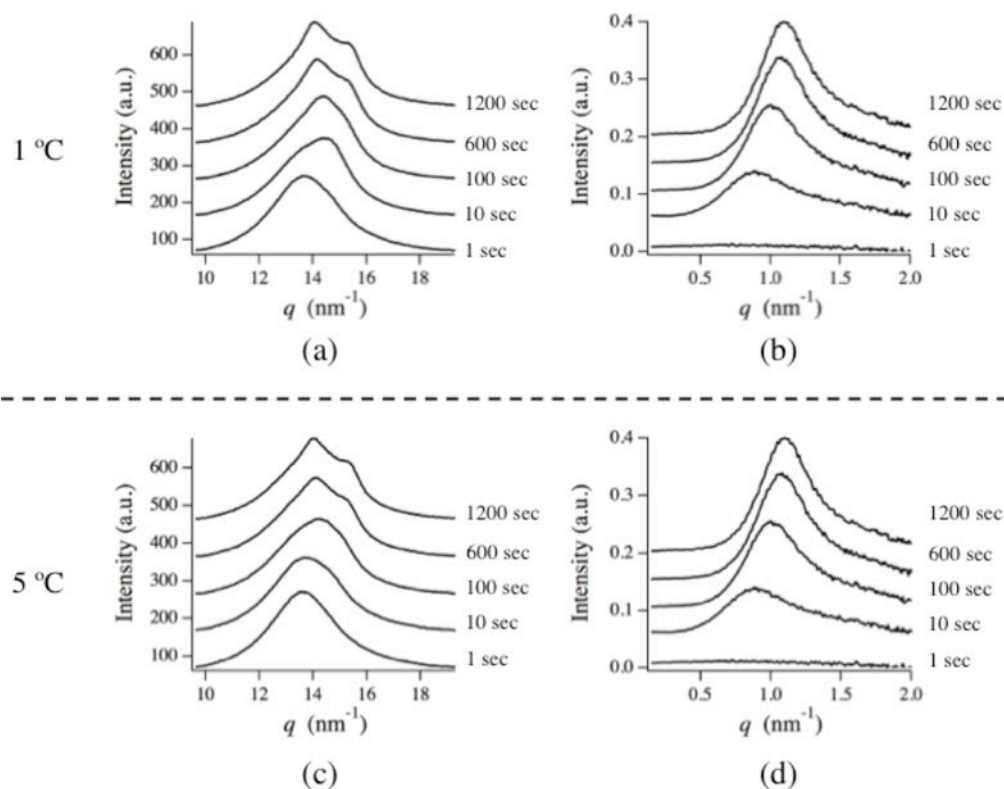


図 3.1 : HB21 を  $1^\circ\text{C}$  ((a), (b)) および  $5^\circ\text{C}$  ((c), (d)) で等温結晶化させた時の WAXS プロファイル ((a), (c)) と SAXS プロファイル ((b), (d)) の時間発展。

図 3.2 は、EB21 を 5 °C から 21 °C の各温度で等温結晶化させたときの SAXS / WAXS プロファイルの時間発展をプロットしたものである。WAXS プロファイルの時間変化から、5 °C から 17 °C までの温度領域では、HB21 の場合と同様に、ヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動が観察された。一方で、SAXS 強度曲線の時間発展は、各温度で大きく異なっていることがわかった。5 °C では、HB21 を 1 °C もしくは 5 °C で等温結晶化させた時とほぼ同じ位置に長周期ピーク（図 3.2 (b)、(d)）が現れた。そのため、5 °C ではエチル分岐はラメラ結晶の外にはじき出されており、主鎖のみが結晶化に関与していると考えられる。次に、10–15 °C の温度領域では、結晶化が開始してしばらくすると、低角側にもう一つの長周期ピークが現れ、時間とともに低角側にシフトした。この低角側の長周期ピークの由来を明らかにするために、EB21 を 11 °C で結晶化させた後の TEM 観察を行った。その結果、分厚いラメラ（約 5.3 nm）と薄いラメラ（約 2.5 nm）が共存していることがわかった（図 3.3）。したがって、低角側に現れた長周期ピークは、初期に生成したヘキサゴナル相ラメラ晶の厚化現象に対応するものだと考えられる。また、2 つの長周期ピークの強度比を各温度で比較すると、結晶化温度が高くなるほどより多くのラメラ晶が厚化していることが示唆された。2 種類の厚みを持ったラメラ晶が形成した理由については、次のように考察する。Hosoda らは、HB21 においてヘキシル分岐がラメラ晶の外に弾き出されたヘキサゴナル相（厚み約 2.5 nm）の融点は、およそ 11–12 °C 付近であると報告している[14]。そのため、この温度以上でヘキサゴナル相が安定に存在するためには、より分厚いラメラを形成する、もしくはより安定な結晶構造へパッキングを変えて、熱力学的安定性を向上させる必要がある。10–15 °C における EB21 の結晶化では、初めにエチル分岐を一部取り込んだ状態のラメラ晶を形成し、その一部はエチル分岐を一つ取り込んだままそのラメラ晶を厚化させ、その他はエチル分岐をラメラ晶の外に排除してパッキングを秩序化させたりしていると推測される（図 3.4）。以上のことから、10–15 °C では二種類の厚みをもったラメラが形成したのだと考えられる。また、分厚いラメラの平均厚みは、約 5.3 nm であったが、先ほどと同様にトランスジグザグコンフォメーションを仮定すると、42 C-C 結合分に相当し、それは分岐間隔の 2 倍と等しい。17 °C で等温結晶化させた場合では、そのようなラメラの厚化現象は観測されなかった。これは、結晶化初期から約 5.3 nm 程度の厚みをもったラメラ晶が生成していると考えられる。一方、21 °C で等温結晶化させた場合は、ヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動は観察されず、結晶化誘導機の後、三斜晶が生成した[28]。SAXS から得られる長周期と WAXS から結晶化度を計算し、ラメラ晶の厚みを見積もったところ、約 6.5 nm であることがわかった。つまり、21 °C ではラメラ晶中にエチル分岐を少なくとも二つ取り込んでいることが示唆された。結晶化初期において、準安定相を経由するか、安定な結晶相へ直接転移するかは、それぞれの相への結晶化速度に依存すると言われている[29, 30]。したがって、エチル分岐をラメラ晶中に二つ取り込むことで、ヘキサゴナル相のパッキングが不安定化し、ヘキサゴナル相の結晶化速度が著しく小さくなり、代わりに三斜晶が直接生成したと考えられる。これまでの先行研究では、LLDPE の結晶化過程において、エチル分岐は結晶ラメラ中に取り込まれることは明らかとなっていたが[27]、本研究により、その取り込まれ方が結晶化温度に依存することが明らかとなった。また、エチル分岐のラメラへの導入度は、生成する結晶構造にも影響を与えることが示唆された（図 3.5）。

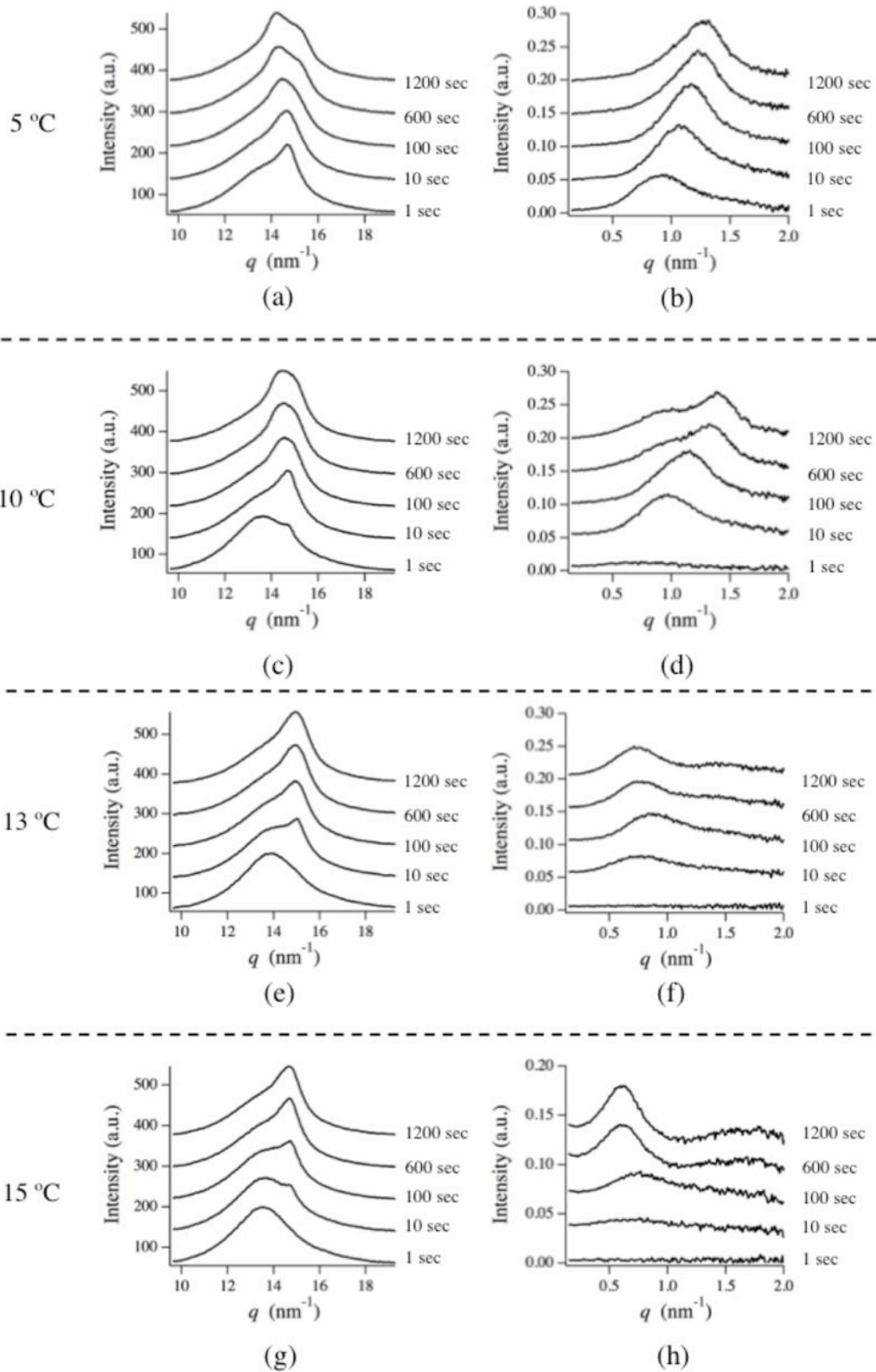


図 3.2 : EB21 を各温度で等温結晶化させた時の WAXS プロファイル ((a), (c), (e), (g), (i), (k)) と SAXS プロファイル ((b), (d), (f), (h), (j), (l)) の時間発展。(次のページに続く)

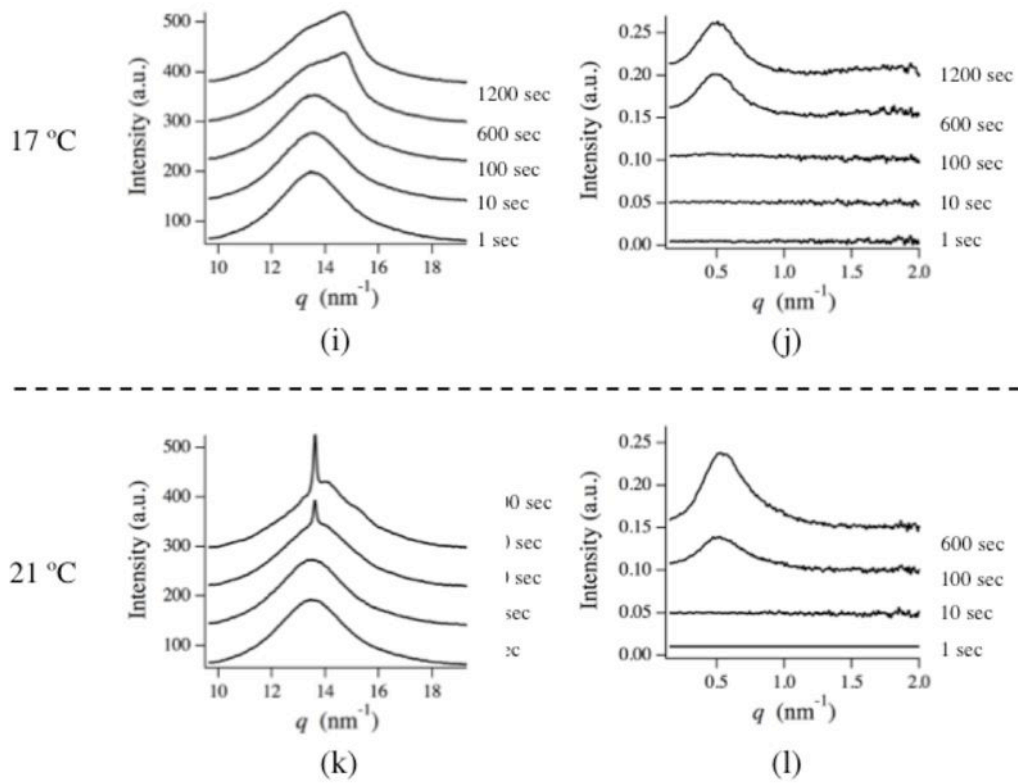


図 3.2 : EB21 を各温度で等温結晶化させた時の WAXS プロファイル ((a), (c), (e), (g), (i), (k)) と SAXS プロファイル ((b), (d), (f), (h), (j), (l)) の時間発展。(前ページの続き)

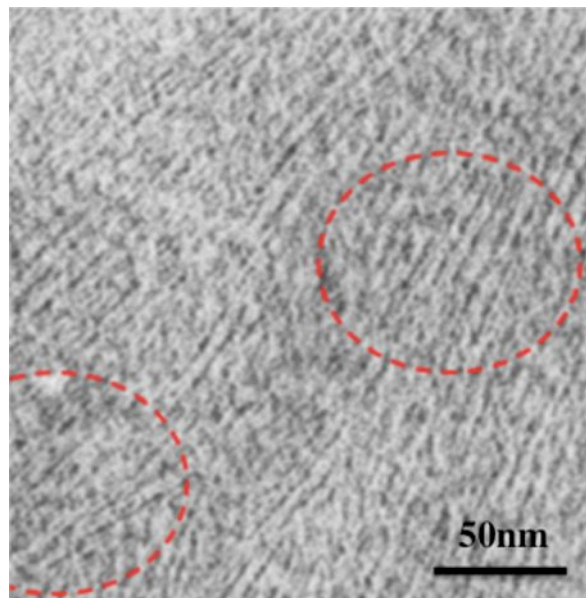


図 3.3 : EB21 を 11 °C で等温結晶化させたときの TEM 観察像。破線で囲んだ箇所を見ると、分厚いラメラと薄いラメラが共存していることがわかる。

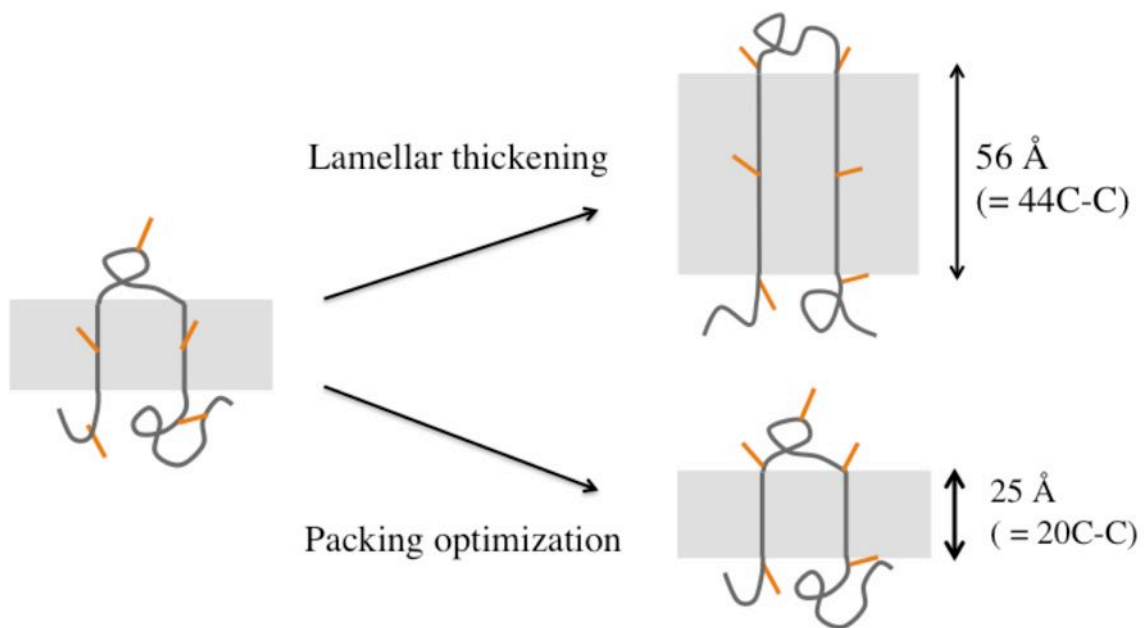


図 3.4 : EB21 の 10-15 °C での結晶化挙動。初期に生成したラメラの一部は厚化し、その他はエチル分岐をラメラの外にはじき出し、パッキングの秩序化させる。

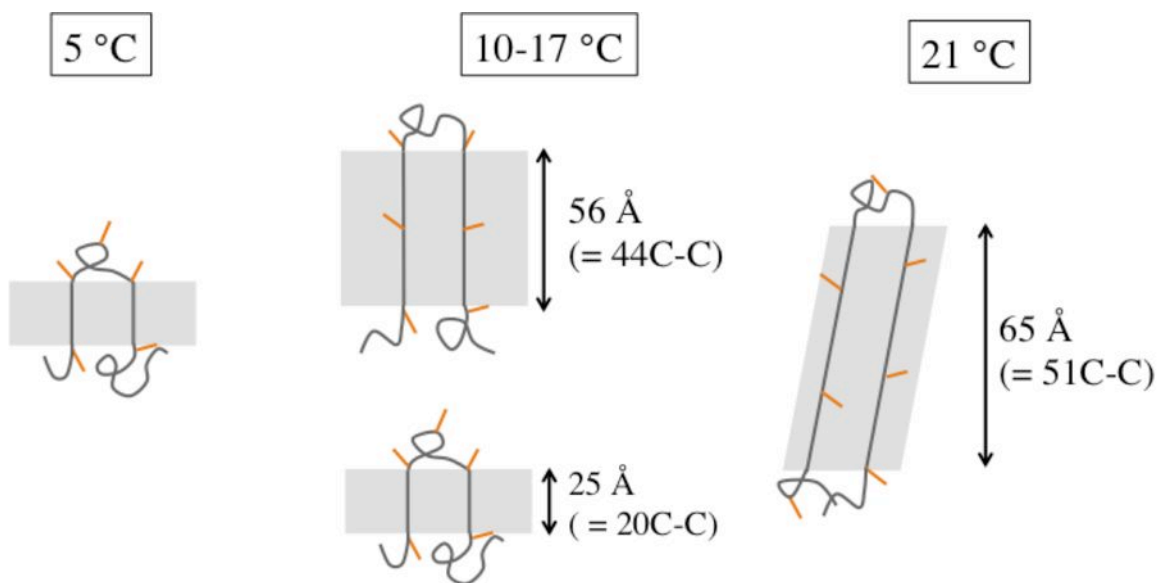


図 3.5 : EB21 の各温度での結晶化モデル



次に、EB21におけるヘキサゴナル相の形成過程について述べる。通常、ポリエチレンの結晶化では斜方晶が出現し、前述の通り、ヘキサゴナル相は特殊条件下でのみ観測される準安定相である。そのため、本研究のように単純な冷却過程でヘキサゴナル相が観測されたことは興味深い。図 3.5 は、EB21 を各結晶化温度で等温結晶化させたときの POM 観察像を示したものである。三斜晶が直接生成する 21 °C では (図 2.2 (k))、核形成-成長型の球晶成長過程が観察されたが、ヘキサゴナル相が結晶化初期に生成する 13 °C もしくは 17 °C では、明確な核形成過程は確認できず、スピノーダル分解型の相分離過程で見られるような共連続構造に類似したモルフォロジーが現れた。Olmsted らは、熔融状態からある過冷却温度以上に急冷すると、結晶化誘導期において、コンフォメーションが秩序化することによって生じる密度揺らぎが、スピノーダル分解型の液-液相分離を誘発することを提唱している[38]。また、Nishida らは、200 °C で熔融させたアイソタクチックポリプロピレン (*i*-PP) を 10 °C へ急冷した時の結晶化過程を、POM を用いて観察しており、結晶化初期において 2 μm 程度の特性長を有する共連続構造が生成することを確認している[32]。熔融状態の *i*-PP は、徐冷させて結晶化させると、単斜晶が主な結晶相として生成するが、0 °C 付近に 80 °C/min 以上の速度で急冷すると、メゾ相と呼ばれる準安定相を形成することがわかっている[33]。つまり、EB21 のみならず、他の結晶性高分子においても、準安定相が形成するときには共連続構造を形成する可能性がある。しかし、この結晶化過程がスピノーダル分解型の液-液相分離を経由して進行するものなのかについては、Cahn-Hilliard 理論との整合性を確認するなど、更なる検証が必要であり、現地点では結論付けることはできない。

ヘキサゴナル相の成長過程をより定量的に明らかにするために、SAXS プロファイル (図 3.2) の積分散乱強度を計算し、結晶化時間に対してプロットした (図 3.7)。21 °C では、明確な結晶化誘導期の後に、シグモイド型の強度発展が見られた。そこで、Avrami 指数 ( $n$ ) を計算したところ  $n \sim 3$  となり、結晶核から三次元的に結晶成長が起こっていることが確認された。この描像は、先ほどの POM 観察結果 (図 3.5) とも矛盾しない。一方、ヘキサゴナル相が生成する 13–17 °C の温度領域では、ラメラの厚化やパッキングの秩序化が起こり、それらが SAXS 強度発展に影響を与えるため、Avrami 解析を実施することは不適切であるが、結晶化初期の強度発展を見るかぎり 3 次元的な成長ではないと考えられる。空間的な束縛は受けていないにも関わらず 3 次元成長を示さない状況は、メルトメモリー効果が残存した状態での再結晶化過程に類似している。その一例として、Carfagna らは、161–168 °C で熔融させた *i*PP を再結晶化させると、Avrami 指数が 1.2–1.6 になるという結果を報告している[34]。

そこで、ヘキサゴナル相を形成する前のコンフォメーション状態を調べるために、時分割 IR 測定を実施した。図 3.8 (a) は、EB21 を 100 °C から 15 °C に 100 °C/min で冷却し、そのまま 15 °C で等温結晶化させたときの、メチレン基の横揺れ振動領域 (720–730  $\text{cm}^{-1}$ ) のスペクトル変化である。また、図 8 (b) は、そのピーク吸光度を温度に対してプロットしたものであり、図 3.8 (c) は、等温結晶化中におけるピーク吸光度の時間発展を示したものである。これらの結果から、冷却中に 720  $\text{cm}^{-1}$  付近のピーク吸光度が増大していることがわかった。つまり、冷却中にトランスコンフォメーションの数が増大していることを意味している。また、冷却とともに 721  $\text{cm}^{-1}$  付近にも別の吸光ピークが現れた。721  $\text{cm}^{-1}$  は、ノルマルアルカンのヘキサゴナル相に特徴的な吸光ピークである[35]。以上の結果から、冷却

後の EB21 のコンフォメーション状態は、冷却前の熔融状態と比較して秩序化された状態であり、かつヘキサゴナル相のそれと極めて類似した状態であると言える。したがって、EB21 の結晶化では、熱力学的により安定な結晶構造へ直接転移するのではなく、速度論的に理由なヘキサゴナル相という中間相を経由した結晶化挙動を示したと考えられる。一方で、21 °Cでも 15 °Cと同様にヘキサゴナル相に類似したコンフォメーション状態を取っているが、前述の通り、21 °Cではエチル分岐を二つ取り込む必要があるため、ヘキサゴナル相の結晶核ではなく、熱力学的に安定な三斜晶の結晶核が直接生成し、それが成長していると考えられる。

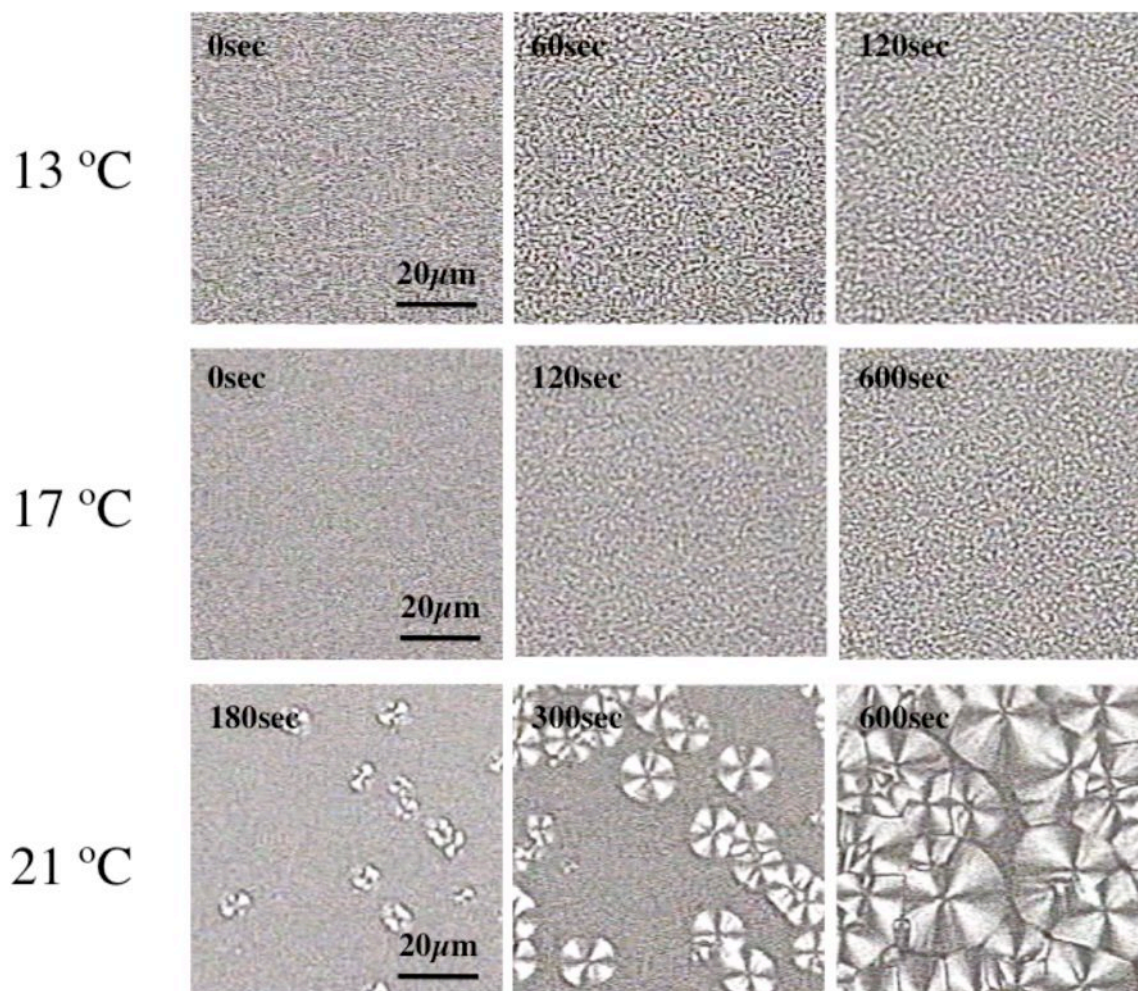


図 3.6 : EB21 を各温度で等温結晶化させたときの POM 画像

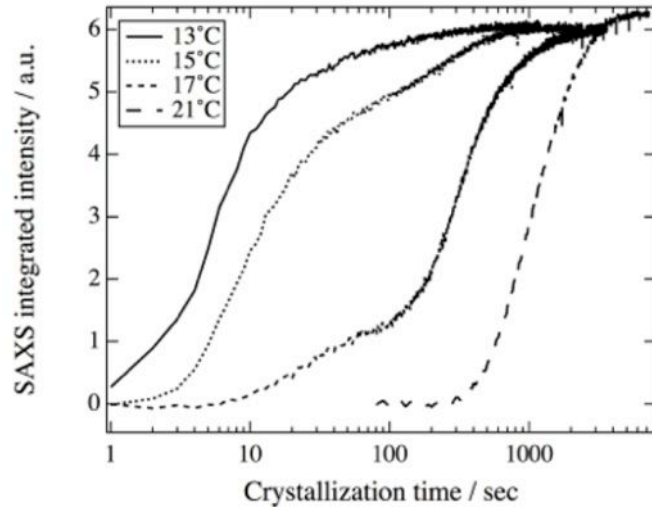


図 3.7 : EB21 の各結晶化温度での SAXS 積分散乱強度の時間発展。

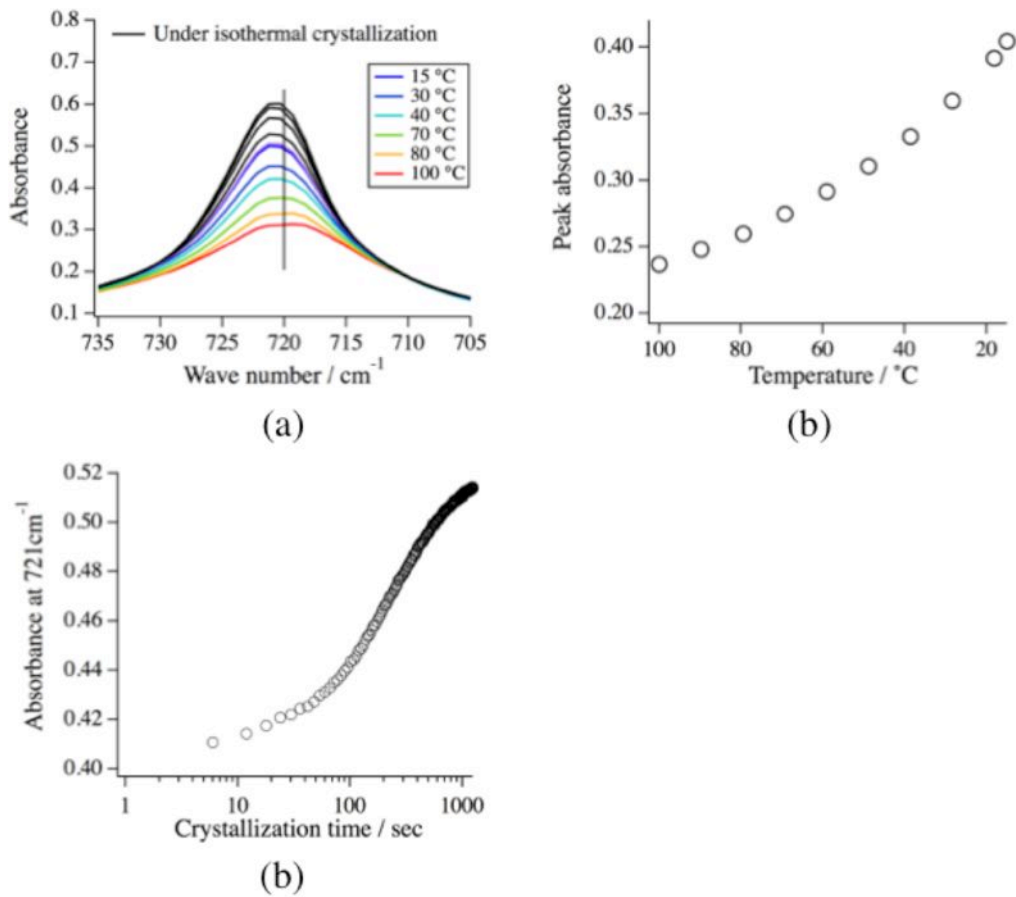


図 3.8 : EB21 を 100 °C から 15 °C に 100 °C/min で冷却し、そのまま 15 °C で等温結晶化させたときの IR スペクトルとピーク吸光度を示している。(a) : 冷却過程でのスペクトル変化、(b) : 冷却過程でのピーク吸光度、(c) : 等温結晶化過程での 721  $\text{cm}^{-1}$  における吸光度変化。図 (a) 中の縦線は、720  $\text{cm}^{-1}$  の位置を示している。

### 3.3.2 HL-PE15C21、HL-PE19C21 の結晶化挙動

図 3.9 は、HL-PE15C21 および HL-PE19C21 を 10 °C /min の速度で冷却および昇温したときの DSC 曲線を示したものである。いずれのサンプルにおいても、2つの融解ピークが観測された。これは、異なる結晶構造、または異なる厚みを有するラメラ晶が冷却中に生成したことを示唆している。また、HL-PE15C21 と HL-PE19C21 では、2つの融解ピークのピーク面積の比率が大きく異なっていた。すなわち、HL-PE15C21 では低温側の融解ピークが主であり、HL-PE19C21 は逆に高温側の融解ピークが主であった。HL-PE15C21 と HL-PE19C21 の結晶化過程での構造変化を調べるために、冷却過程での時分割 SAXS-WAXS 測定を実施した。

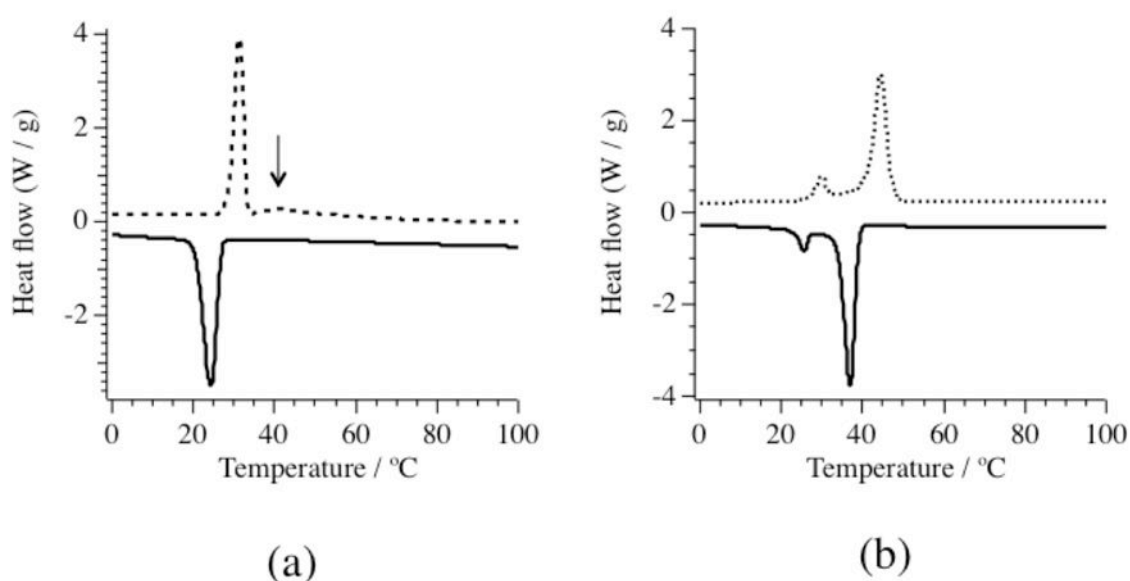


図 3.9 : HL-PE15C21 (a) および HL-PE19C21 (b) の DSC 曲線。実線が冷却過程を、破線が昇温過程をそれぞれ示している。

図 3.10 は、HL-PE15C21 および HL-PE19C21 を 100 °C から 10 °C/min の速度で冷却したときの各温度での SAXS / WAXS プロファイルを示したものである。WAXS プロファイルでは、いずれのサンプルにおいても、 $q = 14.7 \text{ nm}^{-1}$  付近にヘキサゴナル相由来の結晶ピークが現れることがわかった。ヘキサゴナル相以外の結晶構造を確認することはできなかったため、図 8 で観測された二つの融解ピークは、厚みが異なるヘキサゴナル相ラメラが生成していることが示唆された。次に、SAXS プロファイルを見ると、HL-PE15C21 では、27 °C 付近で  $q = 0.23 \text{ nm}^{-1}$  にブロードな長周期ピークが出現し、その後 23 °C 付近で  $q = 1.47 \text{ nm}^{-1}$  にシャープな長周期ピークが出現していた。この結果は、結晶化初期に分厚いラメラが生成し、その後すぐに薄いラメラが生成していることを示唆しており、DSC 曲線において一つの結晶化ピークに対して二つの融解ピークが観測されたという結果とも矛盾しない。また、高角側の聴取基ピークが出現したとき、低角側の長周期ピークがほとんど消失したのは、初期に生成した分厚い

ラメラの間を薄いラメラが埋めただと考えられる。続いて、HL-PE19C21 の SAXS プロファイルでは、DSC で観測された二つの結晶化ピーク (37 °C、25 °C) 付近で、それぞれ  $q = 0.36 \text{ nm}^{-1}$  と  $q = 1.36 \text{ nm}^{-1}$  に長周期ピークが出現していた。HL-PE15C21 のときと同様に、HL-PE19C21 でも厚みの異なるラメラが生成していると考えられる。また、高角側の長周期ピークが出現したとき、低角側の長周期ピークがブロード化しているが、これは薄いラメラの一部が分厚いラメラの間に生成することで、新たに分厚いラメラと薄いラメラの相関が生じたためだと考えられる。

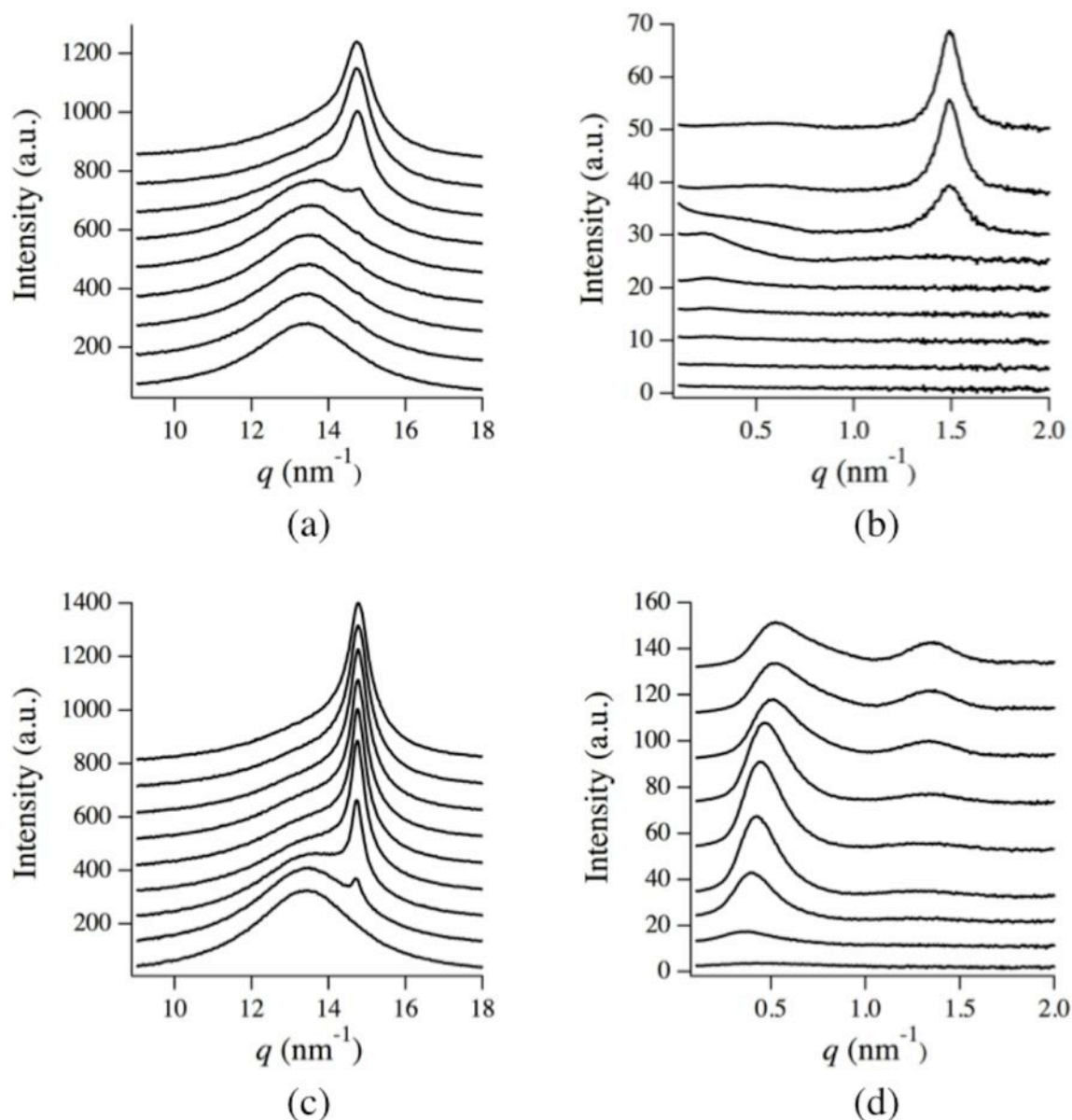
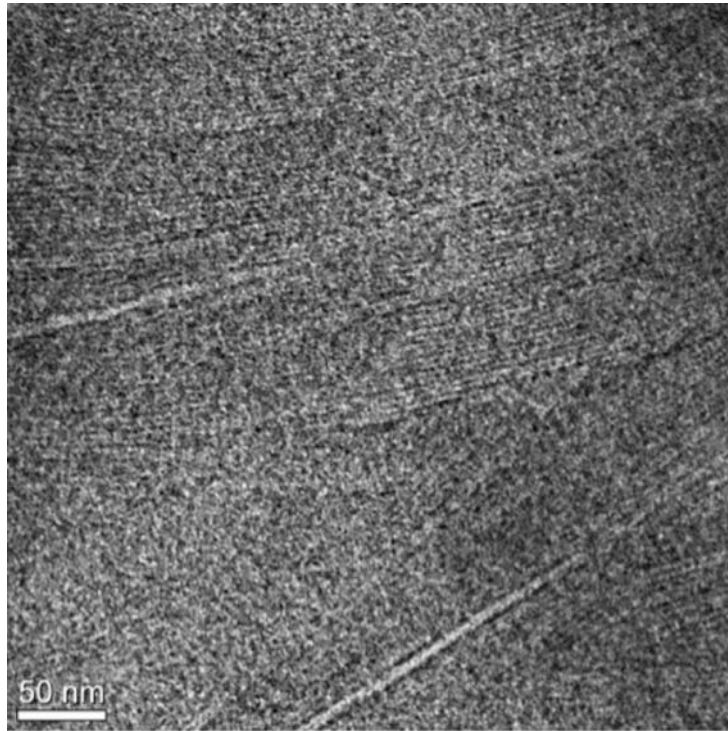


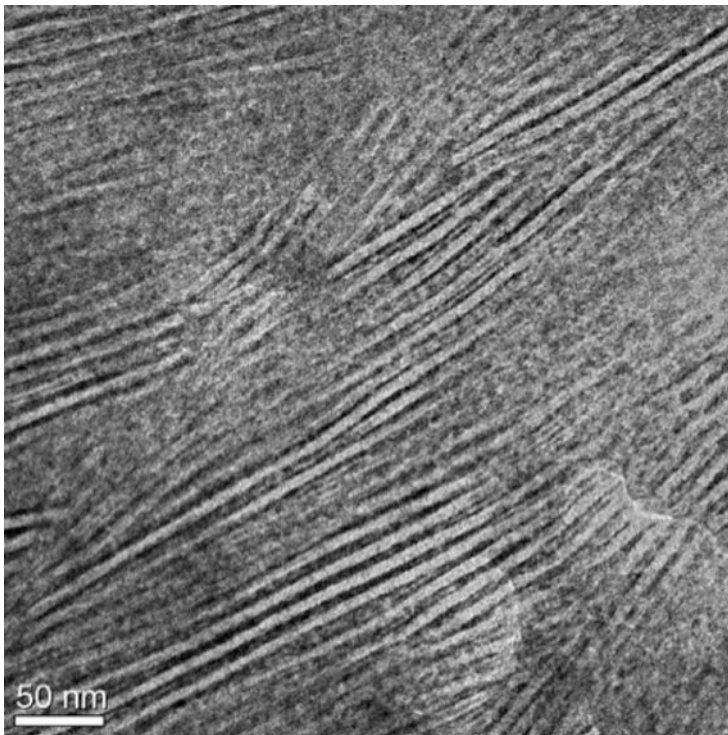
図 3.10 : HL-PE15C21 ((a)、(b)) および HL-PE19C21 ((c)、(d)) の冷却過程における各温度での WAXS ((a)、(c)) と SAXS ((b)、(d)) プロファイル。各グラフは、40 °C (一番下) から 16 °C (一番上) にかけて 3 °C ごとにプロットしている。

次に、TEM 観察結果を図 3.11 に示す。いずれのサンプルでも、厚みの異なる 2 種類のラメラが生成していることが確認されたが、それらの存在比率は大きく異なっていた。HL-PE15C21 では、薄いラメラが主成分としており、まばらに存在する分厚いラメラの間を埋めていた。一方、HL-PE19C21 では、分厚いラメラが主成分であり、薄いラメラがそれらの間に存在していた。この TEM 観察結果は、前述の DSC 結果および SAXS プロファイルの解釈と一致している。次に、それぞれのサンプル中で観察された分厚いラメラと薄いラメラの平均厚みを見積もった。その結果、薄いラメラは、HL-PE15C21 で 2.2 nm、HL-PE19C21 で 2.4 nm となった。結晶格子中のコンフォメーションを全てトランスジグザグであると仮定すると、これらのラメラ厚みは 17 C-C 結合および 19 C-C 結合に相当し、長鎖分岐長 (21 C-C 結合) もしくは分岐間隔 (15 C-C 結合、もしくは 19 C-C 結合) に近い値となった。これまでの研究により、15 もしくは 21 炭素骨格に一つヘキシル分岐を有する ADMET-PE の結晶化温度は、それぞれ -56 °C および -0.7 °C であることがわかっている [14, 21]。前述の通りヘキシル分岐はラメラの外にはじき出されるため、これらの結晶化では分岐間の主鎖のみが関与している。HL-PE15C21 と HL-PE19C21 の薄いラメラが生成する結晶化温度は 24-25 °C であるため (図 3.9)、薄いラメラは主鎖による結晶化ではなく、側鎖同士の結晶化によって生成したものであると考えられる。次に、分厚いラメラの平均厚みは、HL-PE15C21 で 6.0 nm、HL-PE19C21 で 6.9 nm となり、それらは 47 C-C 結合および 54 C-C 結合に相当することがわかった。これらの値は、分岐間隔よりも明らかに大きいため、分厚いラメラは主鎖と側鎖の共結晶化によって生成したものだと考えられる。また、各サンプルの結晶化挙動を比較すると、側鎖同士の結晶化と側鎖と主鎖の共結晶化のどちらが優先的に起こるかは、側鎖の長さや側鎖間隔の長さの関わりに強く依存することが示唆された。

いずれの結晶化過程でも準安定相であるヘキサゴナル相が生成していたが、前述の EB21 や HB21 で観測されたような結晶構造変化は全く観測されなかった (図 3.10)。その理由の一つとして、側鎖が結晶化に関与していることが挙げられる。すなわち、側鎖の運動はその片末端が主鎖との共有結合により制限されているため、主鎖のみが関与したヘキサゴナル相とは異なり、パッキングを秩序化することができないと推測される。



(a)



(b)

図 3.11 : HL-PE15C21 (a) と HL-PE19C21 (b) の TEM 像

ここで、薄いラメラと分厚いラメラのパッキングモデルについて考える。薄いラメラは側鎖同士の結晶化によって生成していることが明らかとなった。側鎖同士の結晶化については、ポリ n-オクタデシルアクリレートなどの楕形ポリマーで観測されており、次に挙げる二つのパッキングモデルが Inomata らによって提唱されている[36]。一つは、「end-to-end」モデルと呼ばれるものであり、側鎖の末端部位同士がラメラを形成すると仮定したモデルである(図 3.12 (a))。もう一つは、「interdigitating」モデルである。このモデルでは、側鎖同士が互いに入れ子状に配置された構造を取っている(図 3.12 (b))。今、end-to-end モデルだと仮定すると、平均的に側鎖の炭素数の半分、すなわち一つの側鎖あたり 9 もしくは 10 炭素骨格が結晶化に関与することになる。このとき、1 モノマーあたりの炭素数が 36 (HL-PE15C21)、40 (HL-PE19C21) であるため、それぞれの結晶化度はいずれも  $0.25 (= 9 / 36 = 10 / 40)$  となる。このモデルの妥当性を検証するために、薄いラメラの存在領域における結晶化度を以下の示す式 (3-1) および式 (3-2) を用いて算出した。

$$X_c = \frac{L_c}{L_p} \quad (3.1)$$

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (3.2)$$

ここで、 $X_c$ 、 $L_c$  [nm]、 $L_p$  [nm<sup>-1</sup>]はそれぞれ結晶化度、TEM 観察から得られた平均ラメラ厚み、SAXS プロファイルから求めた長周期であり、 $q_{max}$  は広角側の長周期ピーク位置である。結晶化後 0 °C での  $q_{max}$  は、 $q_{max} = 1.49 \text{ nm}^{-1}$  (HL-PE15C21)、 $q_{max} = 1.37 \text{ nm}^{-1}$  (HL-PE19C21) であり、 $L_c$  は前述の通り 2.0 nm (HL-PE15C21)、2.2 nm (HL-PE19C21) であるので、各サンプルの  $X_c$  は 0.47 (HL-PE15C21)、0.48 (HL-PE19C21) となる。これらの値は、上で見積もった値 (0.25) よりも随分と大きな値となっている。

一方で、「interdigitating」モデルを仮定した場合、一つの側鎖あたり 17 もしくは 19 炭素骨格が結晶化に関与する。このときの結晶化度を先ほどと同様にして見積もると、0.47 (HL-PE15C21)、0.48 (HL-PE19C21) となり、実験データから見積もられる結晶化度と一致する。以上の理由から、側鎖同士の結晶化では、「interdigitating」モデル(図 3.12 (b))が適切なパッキングモデルだと言える。

次に、分厚いラメラのパッキングモデルについて考える。分厚いラメラは、TEM 観察によって 47 C-C 結合分 (HL-PE15C21) もしくは 54 C-C 結合分 (HL-PE19C21) に相当する厚みを有しており、主鎖と側鎖の共結晶化によって生成していることがわかった。これらの厚みは、いずれも分岐鎖間隔の 3 倍のエチレン連鎖長に近い値であるため、図 3.13 (a) に示すような側鎖がラメラ中に取り込まれたようなパッキングモデルが考えられる。しかし、HL-PE15C21 と HL-PE19C21 のラメラ厚みの差は、7C-C 分であり、これは 2 つのサンプルの分岐鎖間隔の差の約 2 倍に相当する。したがって、分厚いラメラは、分岐鎖間隔 2 つ分のエチレン連鎖長に、側鎖のエチレン連鎖長を足し合わせた厚みを有していると考えの方が適切である。また、仮に側鎖がラメラの中に取り込まれるならば、EB21 で観測されたように、その挙動は結晶化条件に依存すると予想される。そこで、HL-PE19C21 を 1 °C/min もしくは 100



°C/min の速度で冷却させたときの時分割小角 / 広角 X 線散乱 (SAXS-WAXS) 測定を実施した。その結果、冷却速度を小さくするほど、結晶化開始温度が高温側にシフトし、SAXS プロファイルにおいて低角側のピーク強度に対する広角側のピーク強度の比率が大きくなったが、それらのピークの位置は冷却速度にほとんど依存しなかった。(図 3.14)。すなわち、結晶化条件を変えたとしても、同様のラメラ構造を形成していると考えられ、側鎖のラメラ中への取り込まれ方は、エチル分岐の場合とは異なることが示唆された。以上の理由から、側鎖はラメラ中に取り込まれるのではなく、主鎖が形成するラメラ同士を側鎖結晶が結合させた、図 3.13 (b) に示すパッキングモデルが妥当であると考えられる。

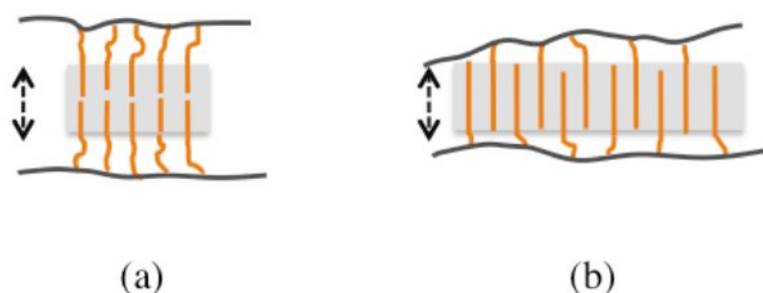


図 3.12 : Inomata らによって提唱された側鎖結晶化モデル[36]。(a) : 「end-to-end」モデル、(b) 「interdigitating」モデル。灰色と橙色の実線はそれぞれ、主鎖と側鎖を表しており、破線矢印が各モデルでのラメラ厚みを示している。

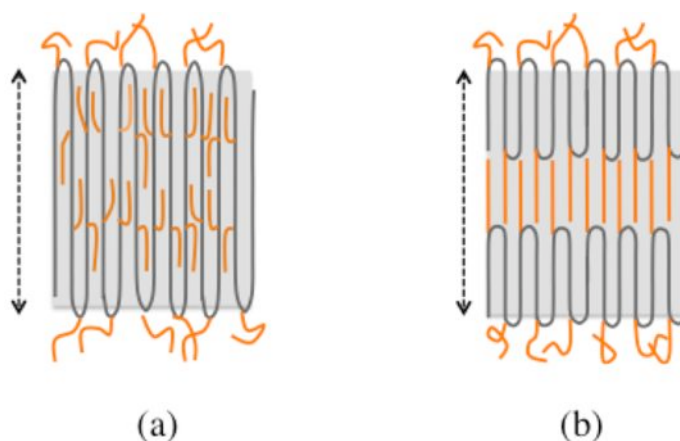


図 3.13 : 側鎖と主鎖の共結晶化モデル。(a) : 分岐間隔 3 つ分のエチレン連鎖長が結晶化に関与した場合のパッキングモデル、(b) : 分岐間隔 2 つ分と側鎖を合わせたエチレン連鎖長が結晶化に関与していると過程した時のパッキングモデル。図 12 と同様に、灰色と橙色の実線はそれぞれ主鎖と側鎖を表しており、破線矢印が各モデルでのラメラ厚みを示している。

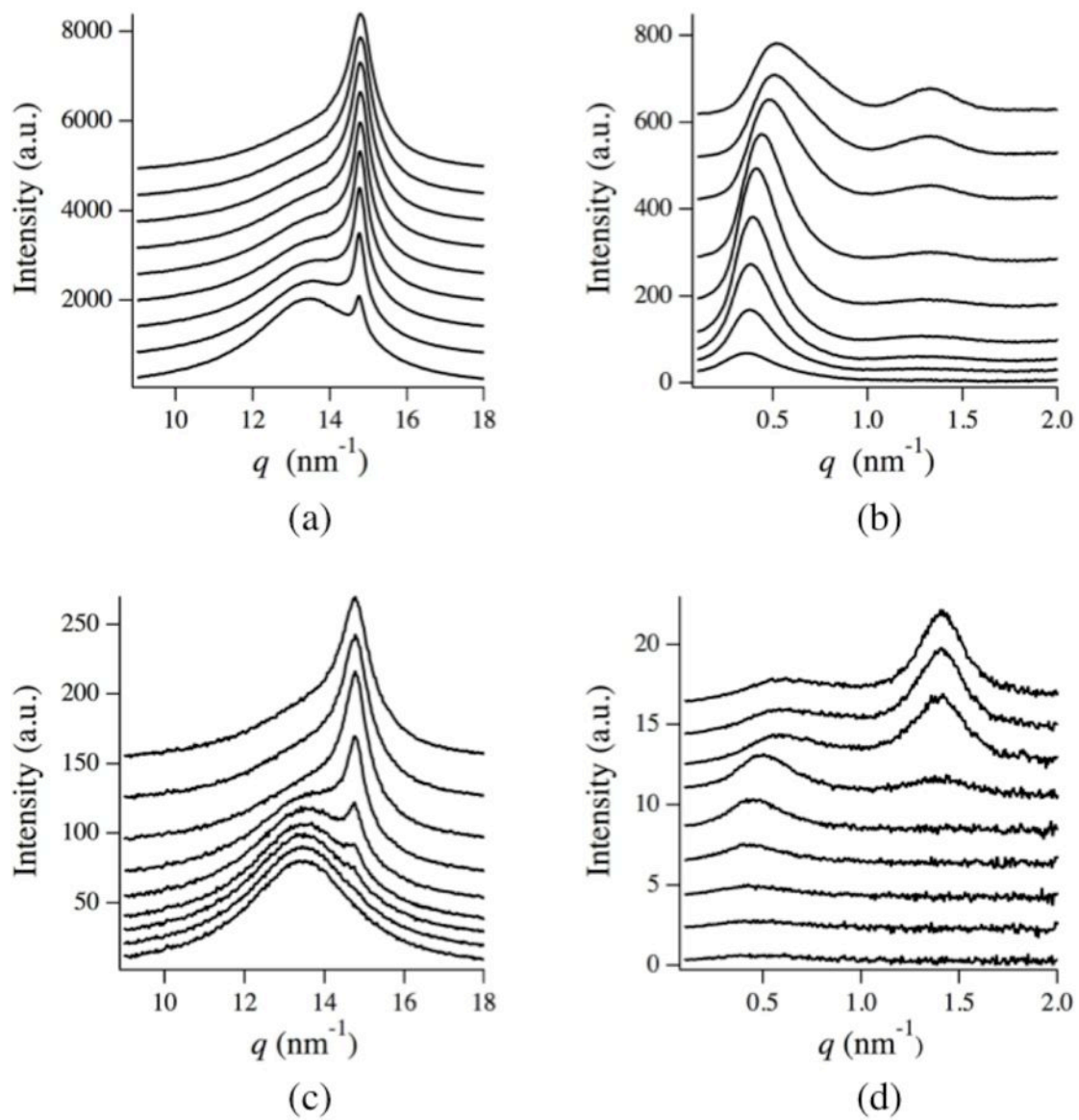


図 3.14 : HL-PE19C21 を  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  ((a)、(b))、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$  ((c)、(d)) の速度で冷却したときの WAXS ((a)、(c)) と SAXS ((b)、(d)) プロファイル。 $1^\circ\text{C}/\text{min}$  のグラフ ((a)、(b)) では、 $40^\circ\text{C}$  (一番下) から  $16^\circ\text{C}$  (一番上) にかけて  $3^\circ\text{C}$  ごとにプロットしており、 $100^\circ\text{C}/\text{min}$  のグラフ ((c)、(d)) では、 $30^\circ\text{C}$  (一番下) から  $6^\circ\text{C}$  (一番上) にかけて  $3^\circ\text{C}$  ごとにプロットしている。

### 3.4 結論

本研究では、LLDPEにおける分岐構造と固体構造に関する更なる知見獲得を目的とし、放射光 X 線による時分割 X 線散乱法を活用して、ADMET-PE の結晶化挙動の解明に取り組んだ。はじめに、短鎖分岐系 LLDPE に関連して、HB21 ならびに EB21 の結晶化挙動について調べた。その結果、HB21 では、いずれの結晶化温度においても、ヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動が観察され、ヘキシル分岐はラメラの外にはじき出されていることが確認された。一方、EB21 では結晶化温度によってその結晶化挙動は大きく異なることが明らかとなった。5 °C で等温結晶化させた場合は、ヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動が観察され、その挙動は HB21 と類似していることから、エチル分岐はラメラの外にはじき出されていることが示唆された。また、10–15 °C の温度領域では、同様にヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動を示したが、ラメラの厚化現象が観察された。一方、21 °C では、エチル分岐を二つラメラ中に取り込んだ状態であり、ヘキサゴナル相を経由した結晶化挙動は観察されず、三斜晶が直接生成した。以上のように、EB21 では結晶化温度によってエチル分岐のラメラ晶への取り込まれ方が異なり、その取り込まれ方によって生成する結晶構造は大きく変化することが明らかとなった。

続いて、長鎖分岐系 LLDPE に関連して、HL-PE15C21、HL-PE19C21 の結晶化挙動について調べた。その結果、いずれのサンプルにおいても、薄いラメラと分厚いラメラが生成していることがわかり、それらはそれぞれ側鎖同士の結晶化と主鎖と側鎖の共結晶化によるものであることが明らかとなった。そして、側鎖同士の結晶化と共結晶化のどちらが優先して起こるのかは、分岐鎖長と分岐鎖間隔長の関係に強く依存することが示唆された。また、共結晶化における側鎖のパッキング形式は、短鎖分岐の場合とは全く異なることがわかった。

本研究において、Photon Factory で実施した実験は、課題番号 2010G540 および 2012G663 のもと行われた。また、SAXS および WAXS の予備実験は、SPring-8 で実施した。(課題番号 2011A1960)。

## 補足 時分割 X 線散乱プロフィール

HB21 および EB21 の各結晶化温度での SAXS/WAXS プロファイル

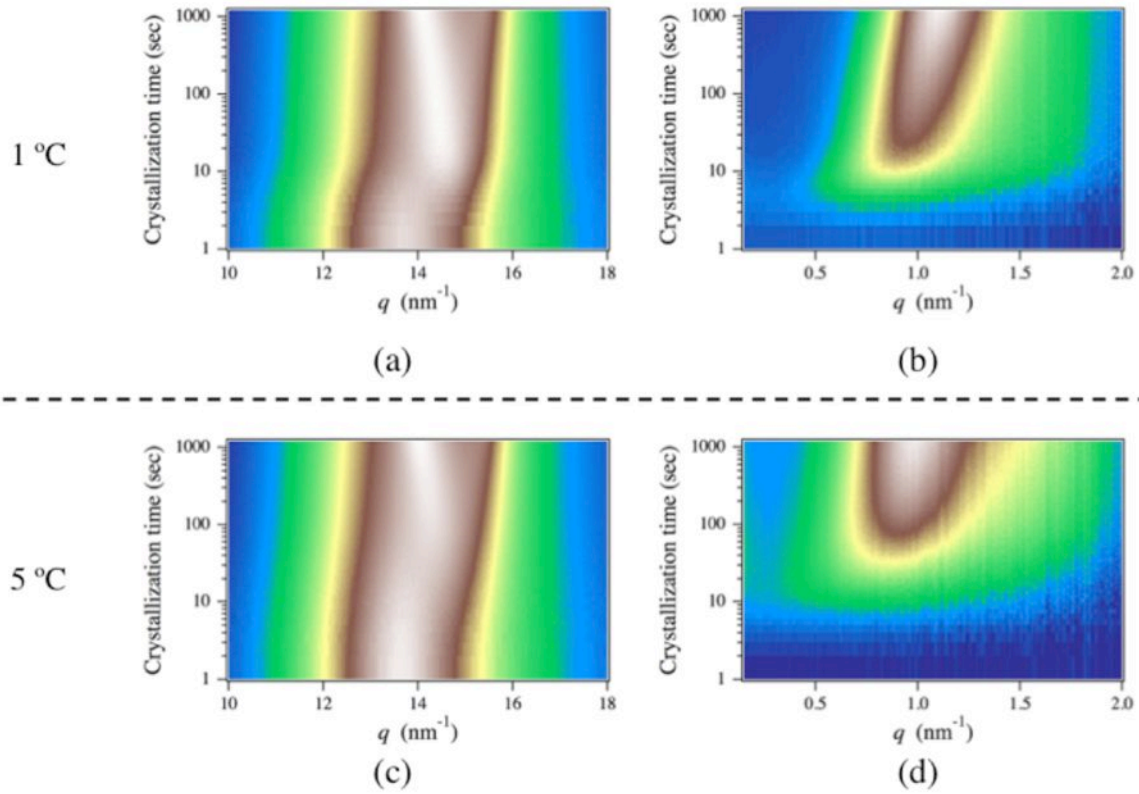


図 S3.1 : HB21 を 1 °C ((a)、(b)) および 5 °C ((c)、(d)) で等温結晶化させたときの SAXS ((a)、(c))、WAXS ((b)、(d)) プロファイルの時間発展。

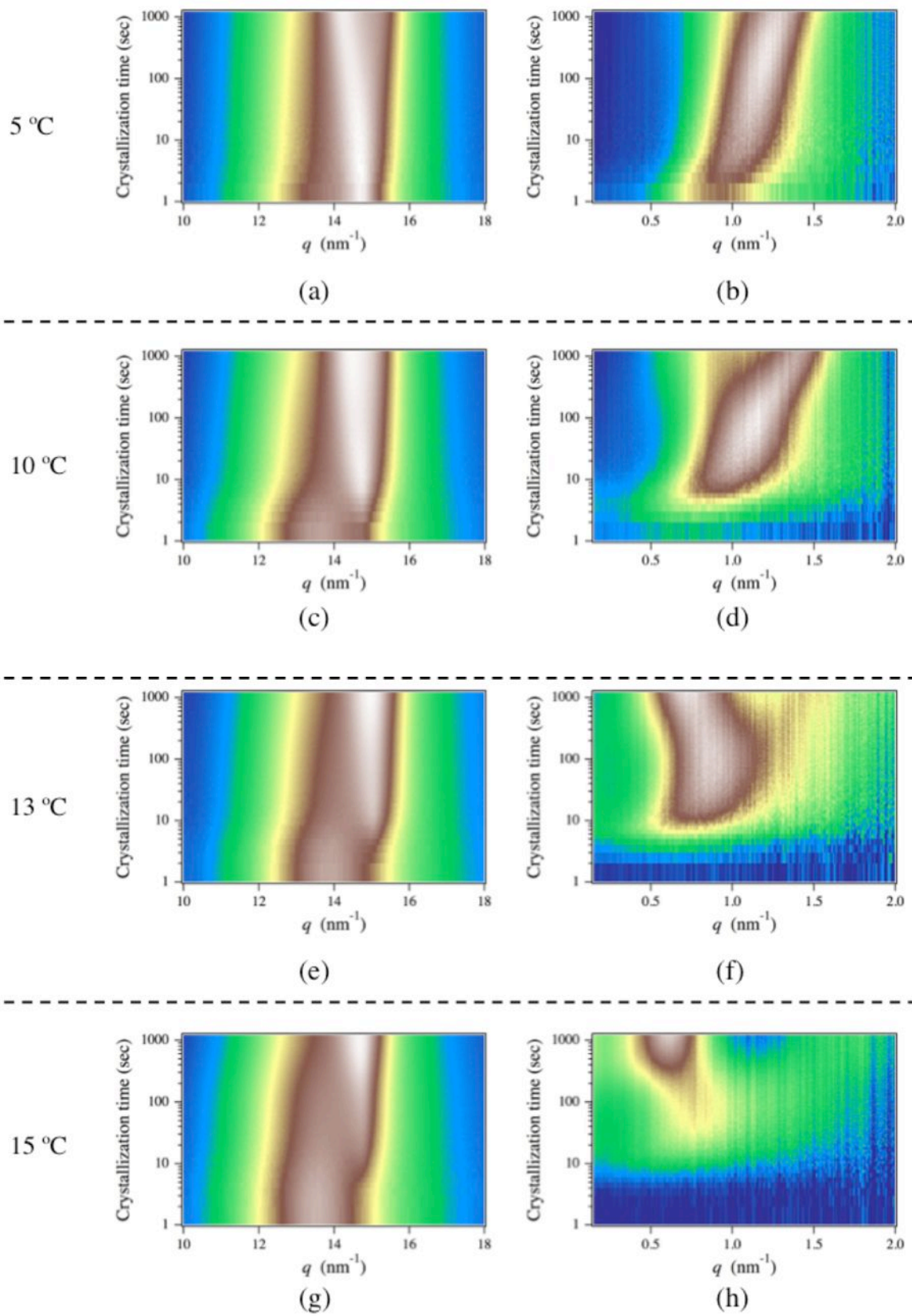


図 S3.2 : EB21 を各温度で等温結晶化させた時の WAXS プロファイル ((a), (c), (e), (g), (i), (k))

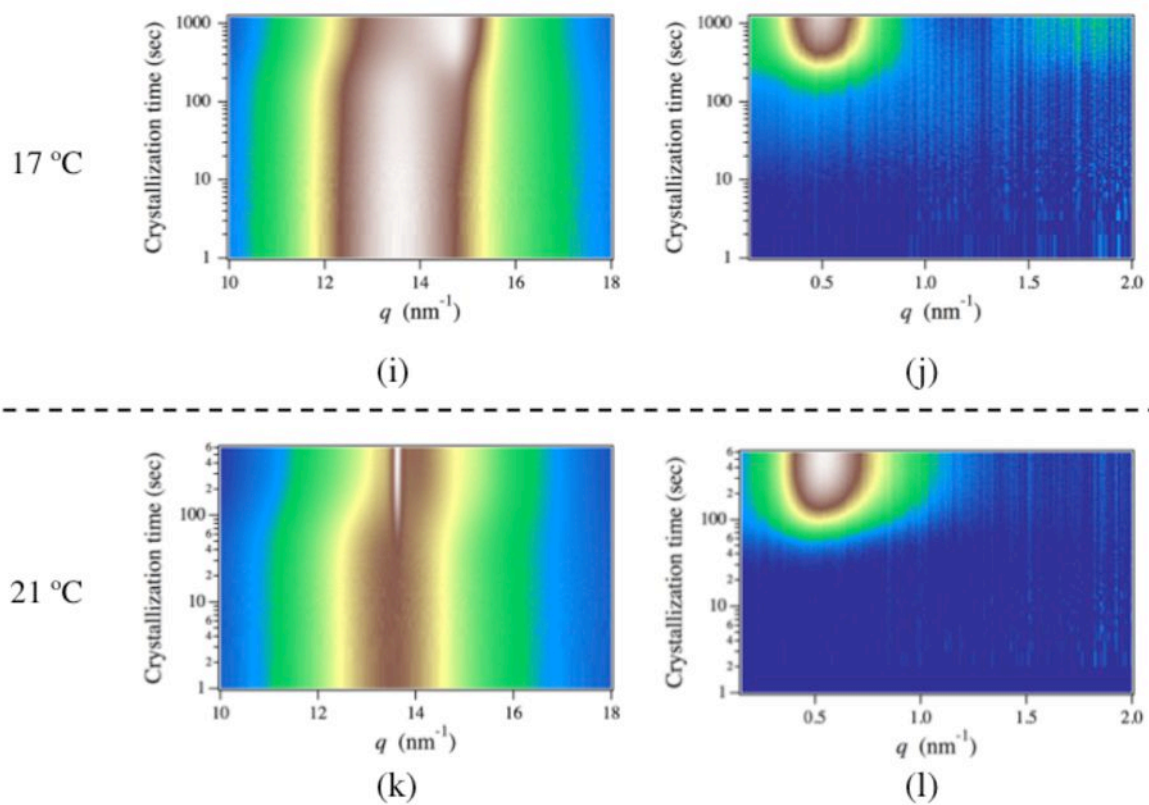


図 S3.2 : EB21 を各温度で等温結晶化させた時の WAXS プロファイル ((a),(c),(e),(g),(i),(k)) と SAXS プロファイル ((b),(d),(f),(h),(j),(l)) の時間発展。(前ページの続き)

HL-PE15C21 および HL-PE15C21 の冷却過程における SAXS / WAXS プロファイル

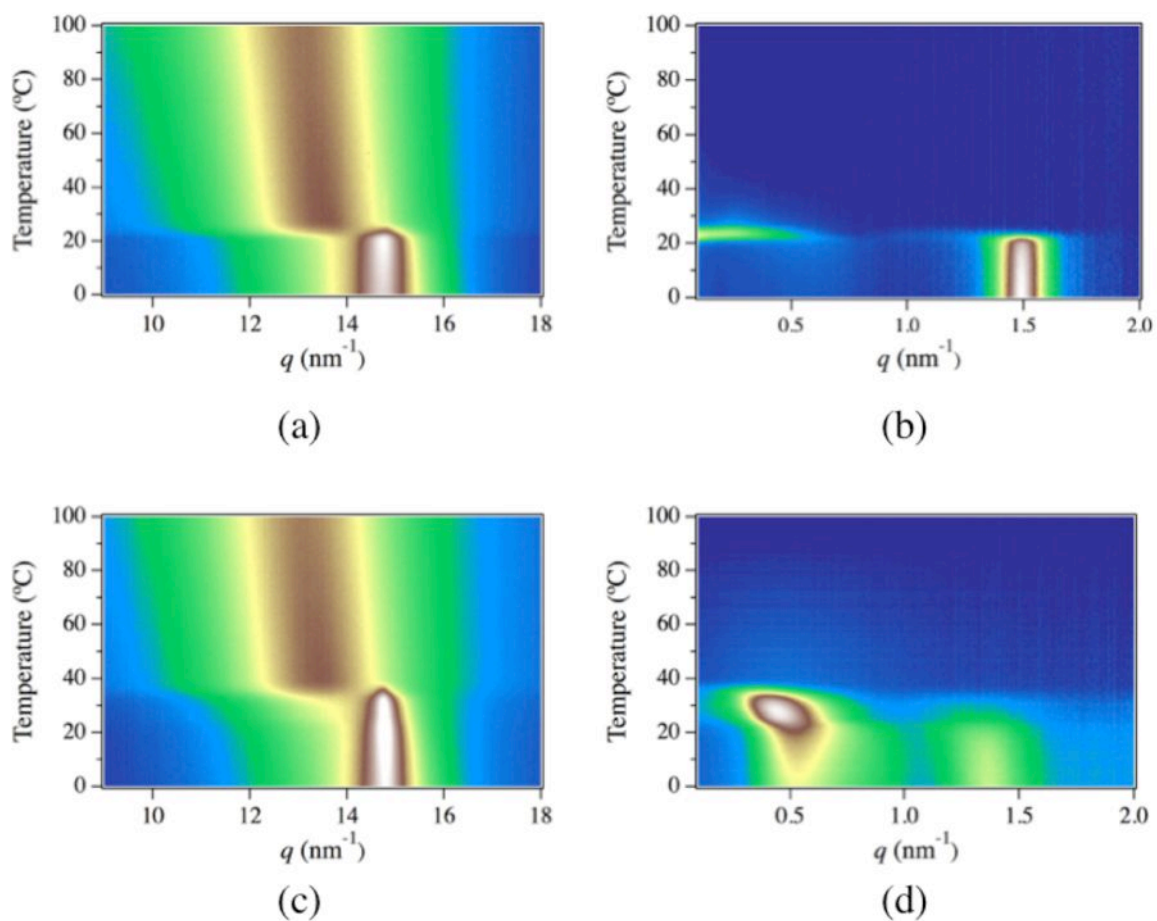
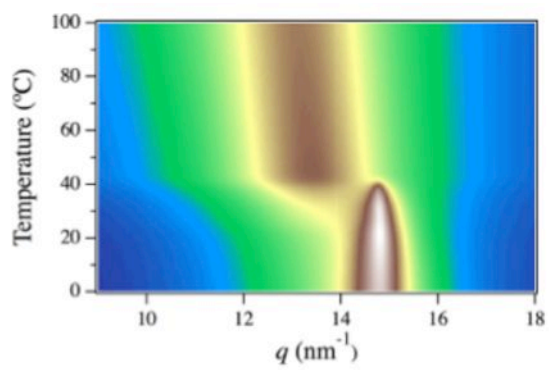
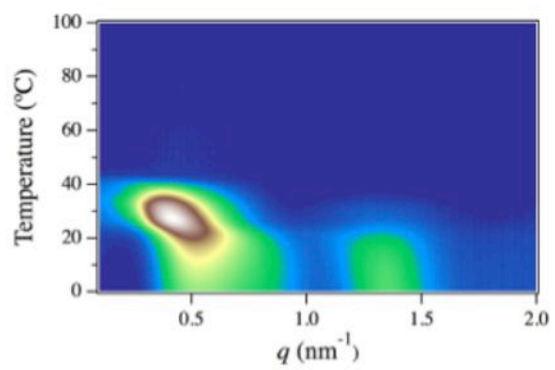


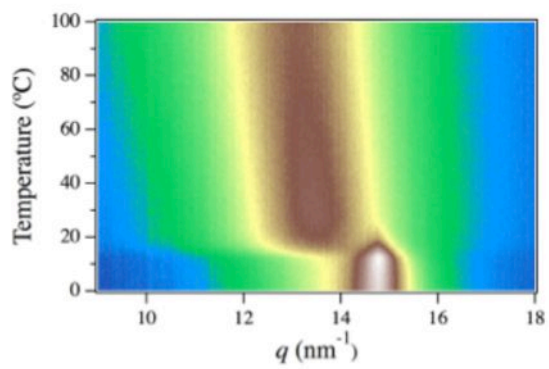
図 S3.3 : HL-PE15C21 ((a)、(b)) および HL-PE19C21 ((c)、(d)) の冷却過程における各温度での WAXS ((a)、(c)) と SAXS ((b)、(d)) プロファイル。



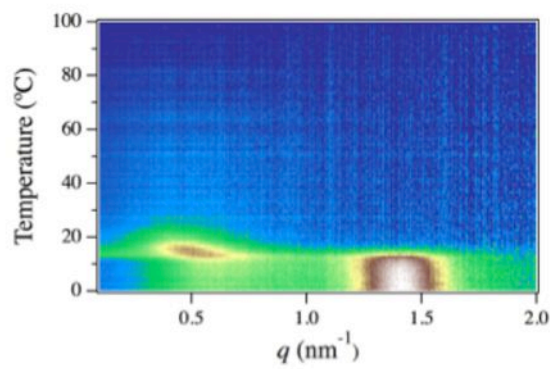
(a)



(b)



(c)



(d)

図 S3.4 : HL-PE19C21 を 1 °C/min ((a)、(b))、100 °C/min ((c)、(d)) の速度で冷却したときの WAXS ((a)、(c)) と SAXS ((b)、(d)) プロファイル。



## 第 4 章

ポリプロピレン射出成形体の不均一構造と  
その変形挙動に関する研究

## 4.1 緒言

ポリプロピレン (PP) は、第3章で取り上げたポリエチレンと並んで、代表的なポリオレフィン樹脂であり、優れた機械的特性と成形加工性を有しており、かつ、低コストであるため、さまざまな産業分野で活用されている。その主な用途として、自動車部品が挙げられる。具体的には、バンパーやインスツルメンタルパネル、ドアトリムなどに適用されており、自動車に使用されるプラスチック材料の半分以上をPPが占めている。また、PPは、リサイクル性やLCAなどの環境対応の観点でも優れているため、今後もその使用量は増大すると予想される。

自動車部品にポリプロピレンを適用する場合、そのほとんどが射出成形法によって製造されている。射出成形法とは、高分子材料の成法加工法の一つであり、加熱溶融させた材料を金型中に射出注入し、冷却・固化させることによって、任意の形状を有する成形品を得る方法である。射出成形法では、金型面からの距離に応じて冷却速度やせん断条件が異なるため、得られる成形体は、厚み方向に沿って層状の不均一構造を有している。一般的な射出成形体では、金型表面近くでは「スキン層」と呼ばれる分子鎖が高配向した構造が、中央付近では「コア層」と呼ばれる球晶からなる等方的な構造が、それぞれ観測される。射出成形体の引張強度[37-42]や衝撃強度[43, 44]、耐疲労特性[45, 46]などの機械物性は、その層構造の構成に強く依存し、特にスキン層の割合が高くなるほど、高機械強度を示すことが知られている。そして、そのスキン層の割合は、分子量や分子量分布などの分子構造や[42, 47-49]、金型温度や射出速度、射出圧力などの成形条件[50-53]に依存する。このように、射出成形に機械物性を向上させるためには、いかに高スキン層割合を有する成形体を得るかが鍵となる。しかし、実際の部品製造では、成形サイクルや成形体の外観などの他の特性も考慮に入れる必要があるため、分子構造や成形条件の制御幅はそれほど広くなく、厚み方向全てにわたってスキン層を有するような成形体[38]を得ることは現実的ではない。

近年、射出成形体の力学物性を向上させる試みとして、成形後の熱処理というのが注目されている。例えば、Shinoharaらは、同様に熱処理が射出成形PPの引張特性に与える影響について調べており、熱処理前の成形体は降伏点を越えるとネッキング挙動を示すが、熱処理はそのようなネッキング挙動は観測されず、均一に延伸されることを報告している[54]。一般的な射出成形体の場合では、等方的な球晶構造からなるコア層を有しているため、降伏点を越えるとネッキング挙動を示し[40]、そのような均一な延伸変形は、厚み方向全体にわたって配向構造(スキン層)を有するような成形体[39]もしくは、エラストマーとのコンポジットサンプル[55]で観測される。そのため、このように熱処理だけで延伸特性が改善されるという結果は非常に興味深い。Naらも、同様の研究を行っており、熱処理によって剛性と耐衝撃性の両物性値が向上することを報告している[56]。一方で、Wrightらは、非熱処理の射出成形PPと150°Cで22時間熱処理した成形体の引張物性を比較しており、熱処理後は結晶化度が増大し、それによってヤング率が向上するが、破断伸びが減少すると報告している[57]。この結果は、熱処理によって剛性は向上するが、逆に靱性が損なわれるということを示している。つまり、必ずしも熱処理によって射出成形体の靱性が向上するわけではない、ということになる。したがって、どのような機

構で靱性が改善されたのかを明らかにすることができれば、射出成形体の熱処理効果を制御することができ、その結果、射出成形体の層構造と機械物性の関係について新たな知見が得られると期待される。

結晶性高分子に対する熱処理効果については、これまでも数多く報告がなされている。例えば、等方的な球晶構造を有する PP を、その融点近傍で熱処理を施すと、初期に生成した結晶の一部が融解し、結晶化度の増大や、結晶格子の秩序向上、ラメラ厚みの増大[57–61]といった構造変化を起こし、それによってヤング率や降伏強度が増大する[62, 63]。一方で、スキン層で観察されるような配向構造を有する PP に対して熱処理を施した場合には、上述の構造変化に加えて、結晶配向度の上昇も観測され[64–67]、優れた弾性回復性を示すようになる [67, 68]。以上のことから、熱処理が微視的構造や機械物性に与える影響は、熱処理前の高次構造、特に結晶配向状態に強く依存していることがわかる。前述の通り、射出成形体は厚み方向に不均一な層構造を有しているため、熱処理が与える影響は層ごとに異なることが予想される。そのため、射出成形体における熱処理効果を本質的に理解するためには、射出成形体の変形挙動を微視的に捉える必要がある。そこで本研究では、マイクロビーム X 線散乱法を活用し、射出成形体の延伸時における各層ごとの構造変化を観察するとともに、熱処理がその変形挙動に与える影響を明らかにすることを試みた。

## 4.2 実験

### 4.2.1 サンプル

PP として、市販グレードの PP (住友化学製、ノーブレン) を使用した。該 PP の重量平均分子量 ( $M_w$ ) および分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、それぞれ  $M_w = 804,000$ 、 $M_w/M_n = 3.5$  である。該 PP を 260 °C で溶融させ、東芝機械製の IS100EN を用いて、50 °C に設定した金型 (ASTM D638) へ、射出速度 1400 mm/s、射出圧 65 MPa の条件で射出成形した。本実験では、未熱処理の成形体 (PP-N) と熱処理済の成形体 (PP-A) の 2 種類の成形体を用意した。PP-A は、得られた成形体を 155 °C に設定したオープン中に 1 時間保持することで得た。PP-N および PP-A は、図 4.1 に示すように、厚み約 30  $\mu\text{m}$  の短冊状の試験片に切り出し、マイクロビーム X 線散乱測定に用いた。

### 4.2.2 マイクロビーム X 線散乱測定

マイクロビーム X 線散乱測定は、SPring-8 の BL03XU にて実施した。X 線の波長は、0.1nm とした。SAXS–WAXS 測定の検出器には、イメージングインテンシファイア (浜松ホトニクス製、V7739P) 付き CCD カメラ (浜松ホトニクス製、C10699-10B) および X 線フラットパネルセンサ (浜松ホトニクス製、C9728DK) をそれぞれ使用した。マイクロビーム X 線は、直径 9  $\mu\text{m}$  のピンホールを用いて取り出した。このとき、前記ピンホールの下流側 40 mm および 190 mm の位置に、直径 25  $\mu\text{m}$  と直径 200  $\mu\text{m}$  の別のピンホールをそれぞれ設置し、寄生散乱を取り除いた。サンプル位置でのビームサイズ

は、強度の半値全幅で  $6 \times 8 \mu\text{m}$  ( $H \times W$ ) であった。4.2.1 で作製した短冊状試験片は、一軸延伸機 (Linkam Scientific Instrument 製、TST350) に設置した。延伸温度は室温、延伸速度は  $100 \mu\text{m/s}$ 、チャック間隔は  $3 \text{ mm}$  とした。延伸実験では、前記速度で所定のひずみ量まで延伸し、そこで一旦延伸を止め、マイクロビーム X 線を厚み方向に沿って  $30 \mu\text{m}$  刻みで照射し、各照射位置での SAXS および WAXS 像を取得した。ここで、ひずみ量とは延伸量を初期長 ( $3 \text{ mm}$ ) で割った値として定義される。また、別の歪み量での X 線散乱像を取得する場合には、照射損傷を考慮して、別の試験片に取り替えて実験を行った。

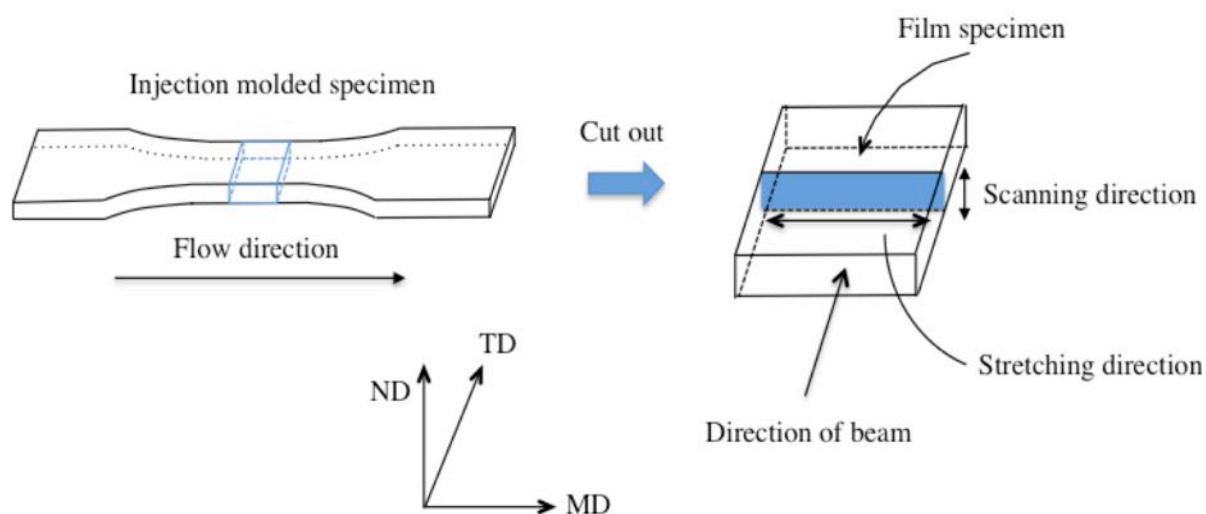


図 4.1 : マイクロビーム X 線散乱測定に用いた試験片の切り出し方を図示したもの。ここで、MD (Machine Direction) 方向とは、射出成形時の PP の流動方向 (Flow direction) と平行な方向であり、TD 方向は MD 方向と同平面で  $90^\circ$  向きが異なる方向、ND 方向は成形体の厚み方向をそれぞれ示している。マイクロビーム X 線散乱測定では、MD 方向に延伸した試験片に対して、ND 方向に沿って X 線をスキャンした。

### 4.3 結果と考察

図 4.2 は、PP-N および PP-A の偏光顕微鏡観察 (POM) 像を示したものであるが、いずれのサンプルにおいても配向度が異なる複数の層構造が観察された。ここで、表層部から中心部に沿って、(A) スキン層、(B) せん断層、(C) 微粒状層、(D) コア層、として分類し[54]、それぞれ位置は、全体の厚みを  $100\%$  としたとき、表層から (A)  $0-2\%$ 、(B)  $2-6\%$ 、(C)  $6-16\%$ 、(D)  $16-84\%$ 、の位置にあると定義する。

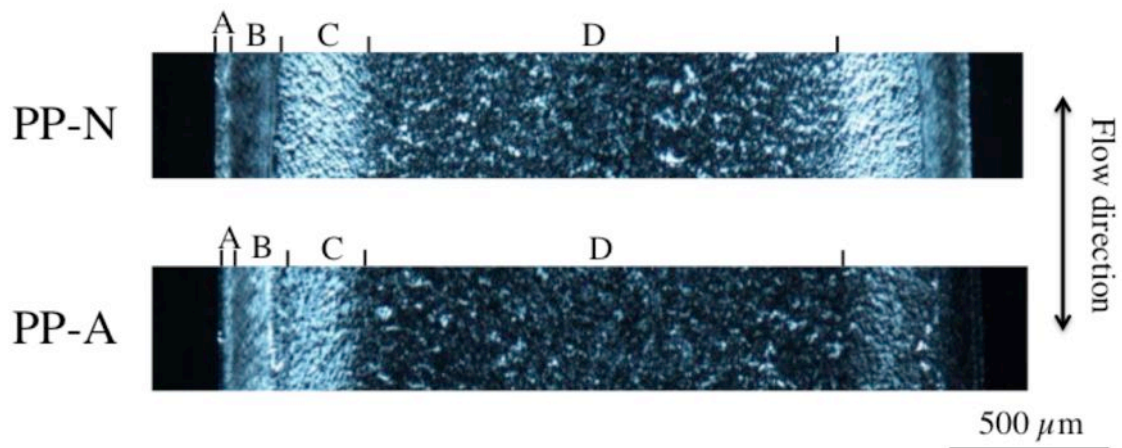


図 4.2 : PP-A および PP-N の POM 画像。MD / ND 面に沿って観察しており、ND 方向に沿って、配向度の異なる複数の層構造が観察されている。ここでは、A : スキン層、B : せん断層、C : 微粒状層、D : コア層、として分類される[54]。

図 4.3 は、短冊状に切り出した各試験片 (PP-N、PP-A) を、MD 方向に沿って  $100 \mu\text{m/s}$  の速度で延伸したときの応力-ひずみ曲線である。PP-N では、降伏点を越えた後に応力が低下したが、これは局所的な塑性変形、つまりネッキングが起こっていることを示唆している。一方、PP-A では、そのような応力低下は認められず、均一な塑性変形が起こっていると考えられる。この結果は、Shinohara らの結果[54]と一致しているため、短冊状試験片であっても、同様の熱処理効果が発現することを確認した。次に、図 4.4 はその延伸試験の様子をデジタルビデオで撮影したものである。その結果、いずれのサンプルでも延伸倍率の増大に伴い、ボイドの発生によるもの白化が観察されたが、その白化挙動は PP-N と PP-A で異なっていた。PP-N では、主に表層から約  $200 \mu\text{m}$  厚の箇所が白化していたが、これはスキン層とせん断層の位置に対応している (図 4.2) 。一方、PP-A では試験片全体が白化していた。

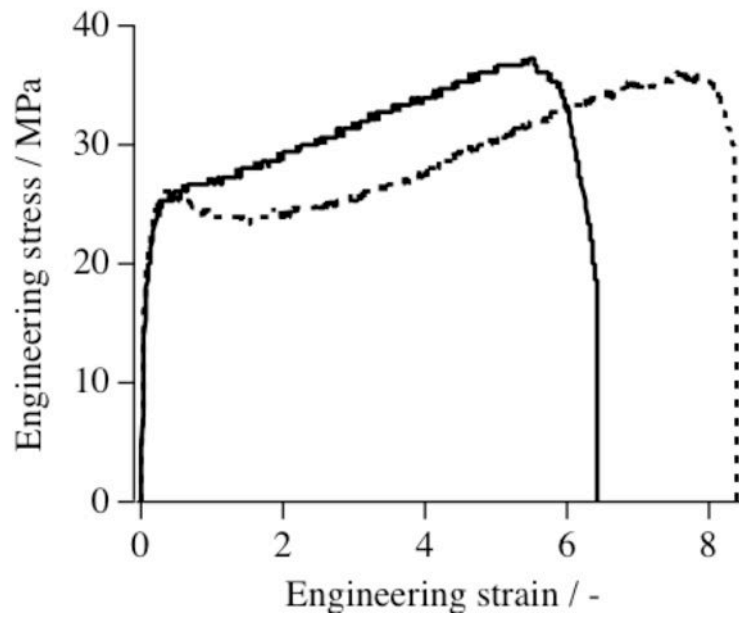


図 4.3：短冊状試験片の応力-ひずみ曲線。実線が PP-A。破線が PP-N のデータを示している。

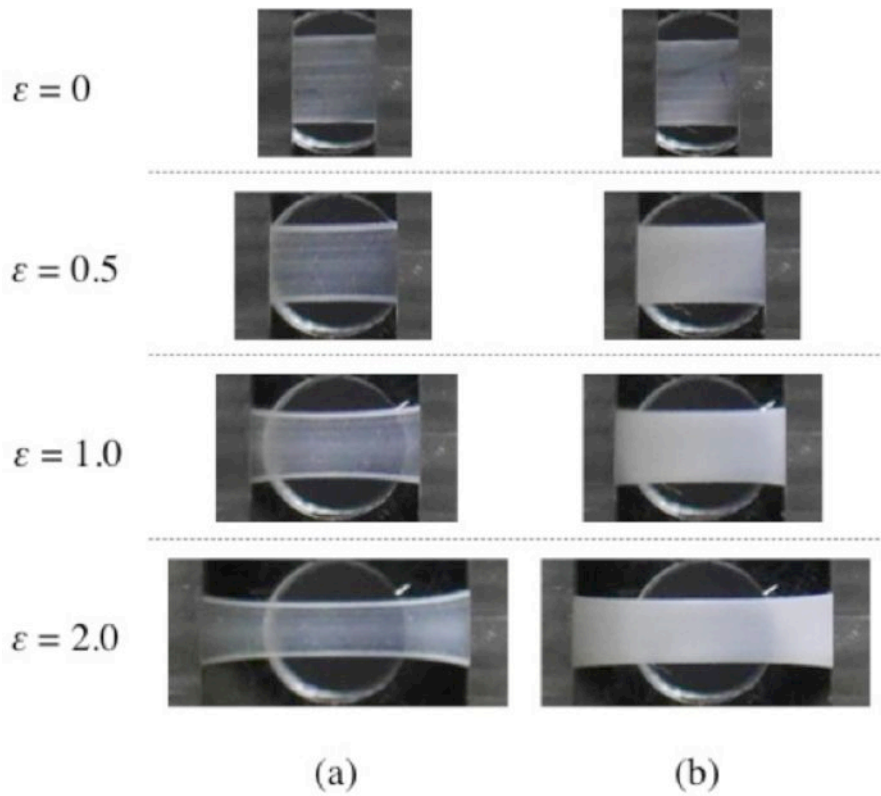


図 4.4：延伸中の PP-N (a) および PP-A (b) の形状変化

図 4.5 は、各ひずみ量における PP-N および PP-A の、それぞれのスキャン位置で得られた円周平均一次元 WAXS プロファイルを示している。(尚、2 次元 WAXS 像は、章末の補足に掲載した。) まず、延伸前 ( $\epsilon=0$ ) の結晶構造分布をみると、PP-N ではスキン層とせん断層に PP の  $\beta$  晶の 330 面および 331 面に由来する結晶ピークが観測されたが、PP-A ではいずれのスキャン位置においても、ほぼ  $\alpha$  晶に由来する結晶ピーク (110 面、040 面、130 面、041 面) のみが観測された。 $\beta$  晶は、PP の結晶多形の一つであり、PP をせん断条件下で結晶化させると  $\alpha$  晶とともに生成することがあり [69, 70]、 $\beta$  晶が変形するときには、 $\alpha$  晶よりもボイドが発生しやすいことがわかっている[71]。延伸中の試験片をみると、前述の通り、PP-N ではスキン層やせん断層において白化が顕著であったが (図 4.4 (a))、これは  $\beta$  晶の存在に由来するものだと考えられる。

次に、延伸中の構造変化を追跡するために、得られた各プロファイルに対してローレンツ関数を用いたピークフィッティングを行い、 $\alpha$  晶の 110 面に対応する結晶ピークの FWHM 値を算出した。図 4.6 は、各ひずみ量における各スキャン位置での FWHM 値をプロットしたものであり、図 4.7 は各層での平均 FWHM 値をひずみ量に対してプロットしたものである。まず、延伸前の FWHM 値を比較すると、いずれの層においても、PP-A は PP-N に比べて、その値が小さくなっていることがわかった。結晶ピークの FWHM 幅は、結晶子サイズや結晶格子の乱れに反比例するが、ここで観測された熱処理による結晶ピークの FWHM 値の減少は、主に結晶子サイズの増大に対応すると考えられる[72, 73]。次に、延伸過程での構造変化をみると、PP-A では PP-N に比べて、FWHM 値の変化が抑制されており、PP-A は PP-N と比較して結晶ラメラの塑性変形が抑制されていることが示唆された。この要因の一つとして、前述の結晶子サイズの増大が考えられるが、その詳細については SAXS 測定の結果と併せて後ほど議論する。また、PP-N では、 $\epsilon=1.0$  付近から、微粒層やコア層よりも先にスキン層やせん断層での値が増大しており (図 4.7)、スキン層やせん断層では、微粒層やコア層に先立って結晶ラメラの塑性変形が起こっていることがわかった。

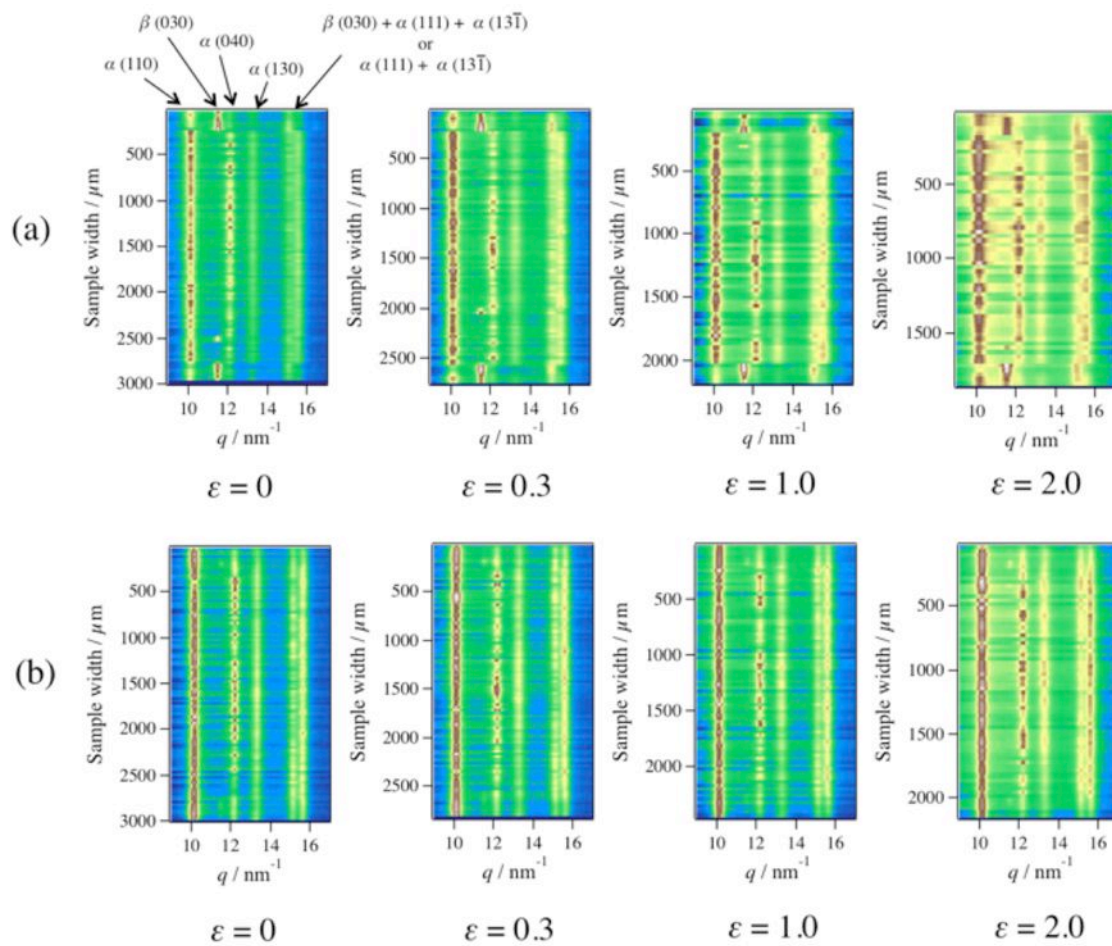


図 4.5 : 各ひずみ量における PP-N (a) および PP-A (b) の各スキャン位置での WAXS 一次元プロファイル



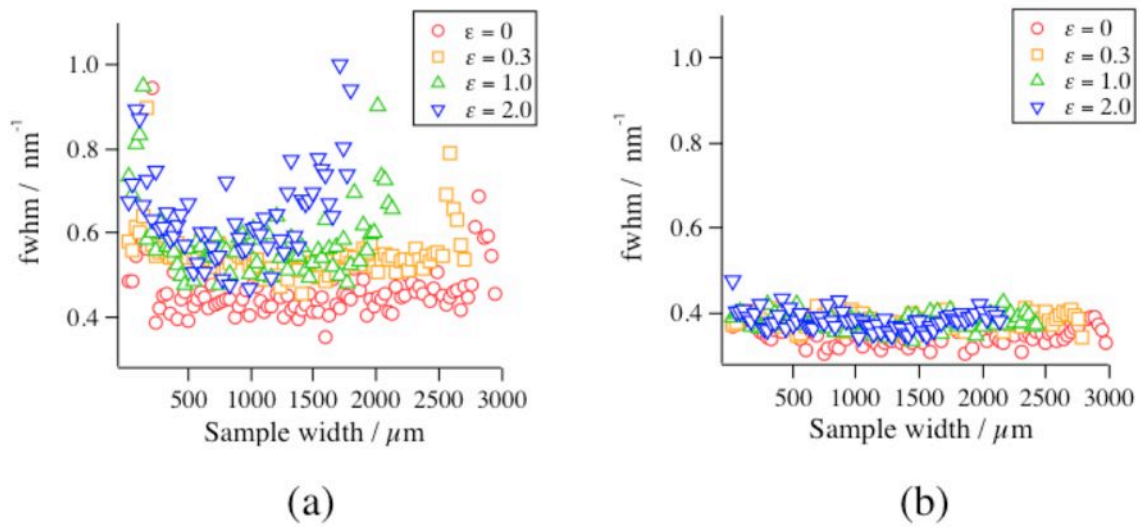


図 4.6: 各ひずみ量における PP-N(a) および PP-A(b) の各スキャン位置での 110 面ピークの FWHM。

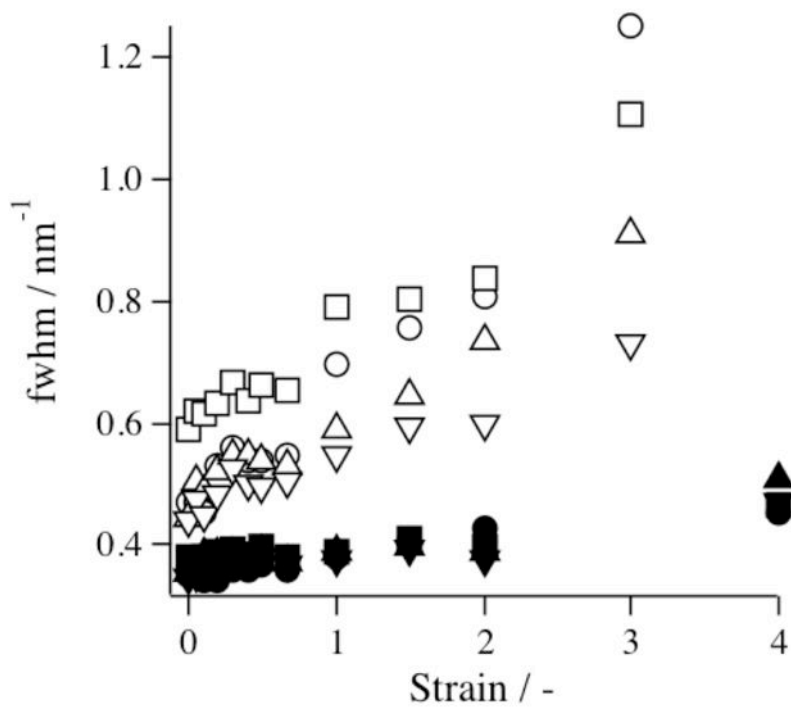


図 4.7: 各層の平均 FWHM のひずみ量に対する変化。白抜きが PP-N、黒塗りが PP-A のデータに対応しており、丸印がスキン層、四角印がせん断層、上向き三角印が微粒層、下向き三角印がコア層のデータをそれぞれ示している。

図 2.8 と図 2.9 は、110 面および 040 面の結晶ピークにおける方位角強度分布をそれぞれプロットしたものである。このとき、延伸方向を  $0^\circ$  と定義した。まず、延伸前 ( $\epsilon = 0$ ) のプロファイルを比較すると、いずれのサンプルにおいても、スキン層やせん断層では方位角 ( $\phi$ ) が  $0^\circ$  と  $90^\circ$  付近の位置にそれぞれピークが観測されたが、これらのピークはそれぞれ  $\alpha$  晶の  $a^*$  軸および  $c$  軸が MD 方向に配向したラメラ成分に対応している[40, 42]。次に、式 (2.60) に示した Herman の配向関数を用いて、各層における  $\alpha$  晶の  $c$  軸配向度を評価した。ここで、式 (2.60) の  $\phi$  は着目する結晶軸 ( $c$  軸) と MD 方向の角度である。また、 $\langle \cos^2 \phi \rangle$  は、式 (2.61) の通り定義される。しかし、本実験条件では、ポリプロピレン  $\alpha$  晶における  $c$  軸に垂直な格子面からの反射は観測されないため、式(2.63)に示した Wilchinsky の方法[10, 11]を用いて  $\langle \cos^2 \phi_c \rangle$  および  $f_c$  を算出した。尚、 $\langle \cos^2 \phi_{040} \rangle$  および  $\langle \cos^2 \phi_{110} \rangle$  は、図 2.8 および図 2.9 に示した方位角強度分布から求めた。その結果、PP-A では PP-N に比べて、スキン層およびせん断層の  $c$  軸配向度が大きくなっていることがわかった。これは、熱処理によって、 $a^*$  軸配向したラメラの一部が溶解し、 $c$  軸配向したラメラへ再結晶化したことによると考えられる。しかし、なぜ配向層においてそのような融解-再結晶化挙動を示すのかについては現在のところ明らかではない。

次に、延伸過程における結晶配向状態の変化を比較すると、PP-N では、ひずみ量の増大に伴い、いずれの層においても  $\phi = 90^\circ$  付近の位置に強度が集中する傾向がみられた (図 4.7 (a)、図 4.8 (a))。これは、塑性変形によって断片化したラメラが延伸方向に再配列していることを示している。一方で、PP-A では、 $\epsilon = 2.0$  であっても延伸前の配向状態を維持していることがわかった(図 4.7(b)、図 4.8(b))。この結果からも、PP-A では PP-N と比較して結晶部の塑性変形が抑制されていると考えられる。

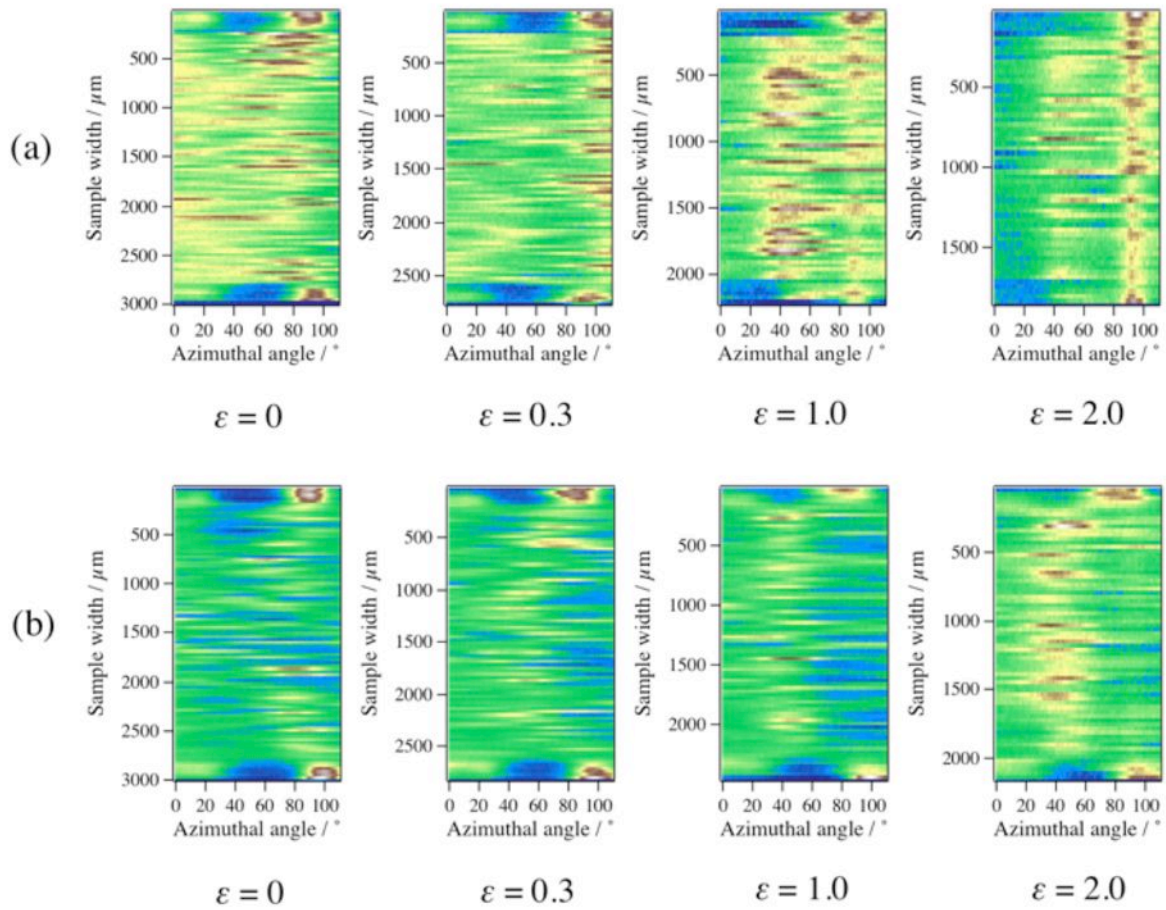


図 4.8 : 各ひずみ量における PP-N (a) および PP-A (b) の各スキャン位置での、040 面結晶ピークの方角角強度分布。ここでは、延伸方向を  $0^\circ$  と定義した。

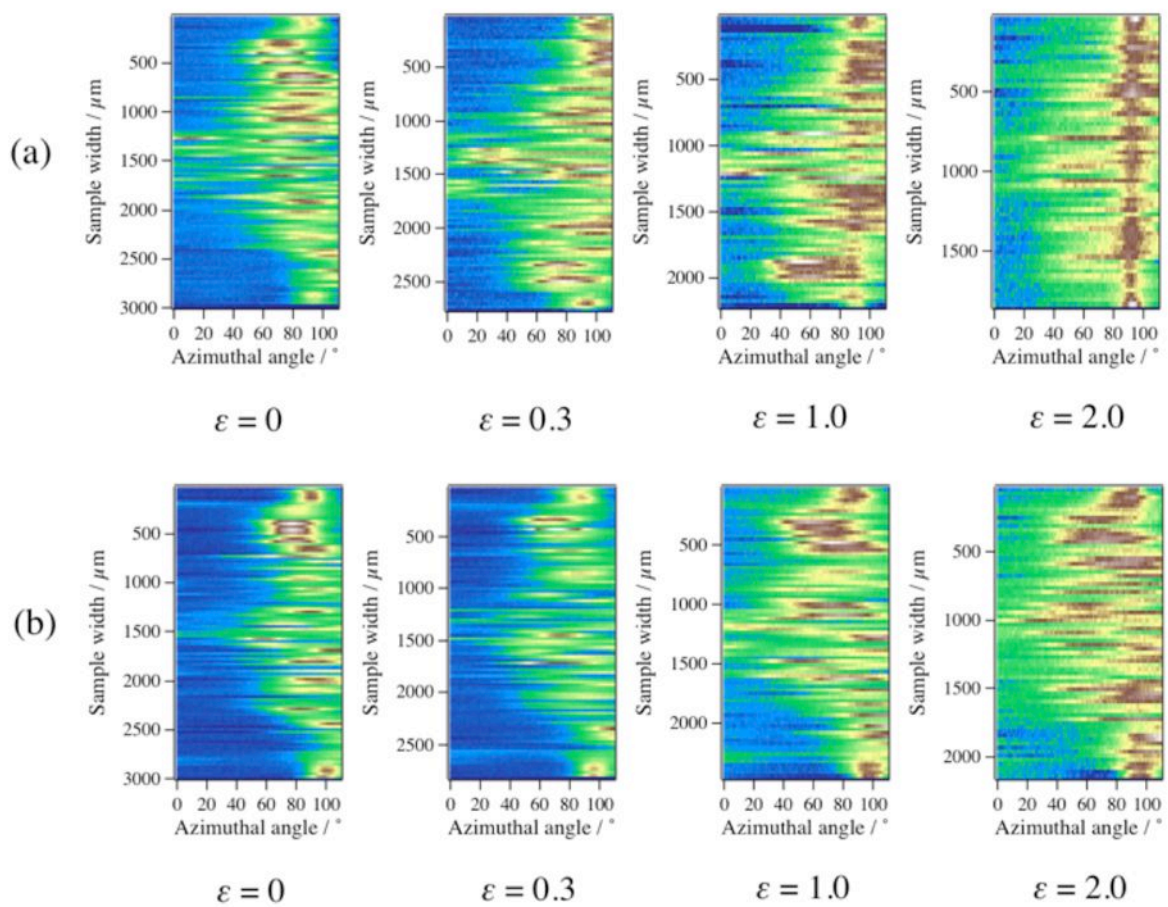


図 4.9 : 各ひずみ量における PP-N (a) および PP-A (b) の各スキャン位置での、110 面結晶ピークの方角角強度分布。図 8 と同様に、延伸方向を  $0^\circ$  としている。

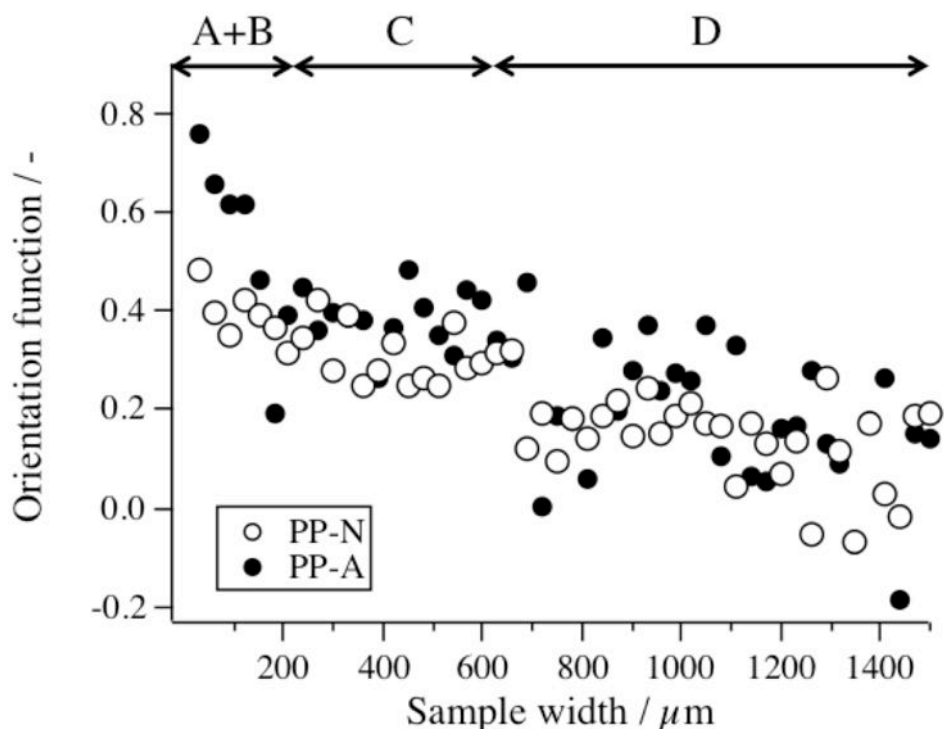


図 4.10 : 延伸前 ( $\epsilon = 0$ ) での、PP-N および PP-A の各スキャン位置での  $c$  軸配向度 ( $f_c$ )。グラフ中に示した A、B、C、D の分類は、それぞれスキン層、せん断層、微粒層、コア層に対応している。

次に、SAXS 測定の結果について述べる。図 4.11 と図 4.12 は、それぞれ PP-N および PP-A での各層の中心位置で得られた SAXS 二次元像をひずみ量ごとに示したものである。延伸前 ( $\epsilon = 0$ ) の散乱像をみると、コア層においても異方的散乱パターンが観測されているが、これはマイクロビーム X 線が球晶構造の一部を照射したことによるものだと考えられる。サンプル間のラメラ構造の違いを調べるために、得られた 2 次元散乱像において MD 方向に対するセクター平均プロファイルを計算した。各層の中心位置での得られた結果を図 4.13 に示す。その結果、いずれの層においても、PP-A は PP-N よりも長周期ピークの位置が低角側にあり、PP-A は PP-N よりも大きな長周期をもつことがわかった。この長周期の増大は、ラメラ厚の増大によるものだと考えられる[58, 59]。続いて、 $\epsilon = 0.3$  のときの SAXS 像をみると、いずれのサンプルでも、延伸方向と平行な方向（水平方向）に沿って強い散乱が観測された（図 4.11、図 4.12）。この散乱は、主にボイドによるものだと考えられる。該 SAXS 像の異方性から、生成したボイドは延伸方向に対して垂直な方向に引き伸ばされたような形状を有していると推測される。

そこで、サンプル間および各層でのボイドの発生挙動を比較するために、MD 方向に対するセクター平均プロファイルの積分散乱強度を計算し、ひずみ量に対してプロットした（図 4.14）。その結果、PP-N では、スキン層とせん断層において  $\epsilon = 0.2$  付近から明確な積分強度の増大が観測されたが、コア

層や微粒層ではほとんど増大しなかった。上述の通り、スキン層とせん断層では $\beta$ 晶が存在しており(図 4.5)、 $\beta$ 晶は $\alpha$ 晶に比べてボイドが発生しやすいため[71]、このような結果になったと考えられる。一方、PP-A では、いずれの層でも明確な積分強度の増大が観測され、サンプル全体でボイドが発生していると考えられる。これらの結果は、図 4 に示した巨視的な観察結果とも矛盾しない。また、PP-A における積分強度の増大率を比較すると、スキン層 ~ せん断層 > 微粒層 > コア層の順となっており、結晶配向度が高いほどボイドが発生しやすいことがわかった(図 4.10)。

また、ボイド発生後の SAXS 像を比較しても、PP-N と PP-A では大きく異なっていることがわかった。PP-N では、ビームストップ付近に散乱強度が局在化しているのに対して、PP-A では幅広い  $q$  範囲に散乱強度が分布していた。この結果は、PP-A では PP-N に比べて、数 nm から数 10nm スケールの大きさを有するボイドがより多く生成していることを意味している。この違いをより比較するために、 $\varepsilon = 1.0$  での MD 方向に対するセクター平均プロファイルプロットした(図 4.15)。その結果、PP-N では、いずれの層においても単調減少な形状であり、特徴的なピークは確認できなかった。このような散乱プロファイルは、結晶性高分子でボイドが発生した場合にしばしば観測され[74-76]、広いサイズ分布をもったボイドが発生していることを示唆している。一方で、PP-A のスキン層およびせん断層のプロファイルを見ると、 $q_{peak1} = 0.19 \text{ nm}^{-1}$  付近と  $q_{peak2} = 0.38 \text{ nm}^{-1}$  付近に 2 つのピークがあることがわかった。それぞれのピーク位置は  $q_{peak2} \sim 2 q_{peak1}$  であることから、これらのピークはボイド同士の干渉に起因することがわかった。したがって、これらの配向層で生成したボイドの一部は、長周期と同程度の大きさを有しており、またそれらは延伸方向に周期的に配列していると考えられる。ボイドは非晶部で生成するため、その大きさや形状は結晶モルフォロジーおよびその変形挙動に強く依存する。

WAXS 測定の結果から、PP-A では結晶ラメラの塑性変形が抑制されていることがわかったが(図 4.6 (b))、それによって生成したボイド同士の凝集が抑制され、微細なボイドが発生したと考えられる。対照的に、PP-N では結晶部の塑性変形を伴いながらボイドが発生するため(図 4.6 (a))、ボイド同士の凝集が起り、サイズ分布の広いボイド構造になっていると考えられる。

ひずみ量が増大するにつれて、延伸方向と垂直な方向に、ストリーク状の散乱が徐々に出現したが、この散乱は、生成したボイドが延伸方向に変形したことに対応している(図 4.11、図 4.12)。また、そのストリーク状の散乱は、PP-N の方が PP-A よりも顕著であった。これは、PP-N で生成したボイドの方が PP-A のそれよりも、延伸方向に引き伸ばされていることを示唆しており、この違いも前述の結晶部の変形挙動の違いに起因するによるものだと考えられる。

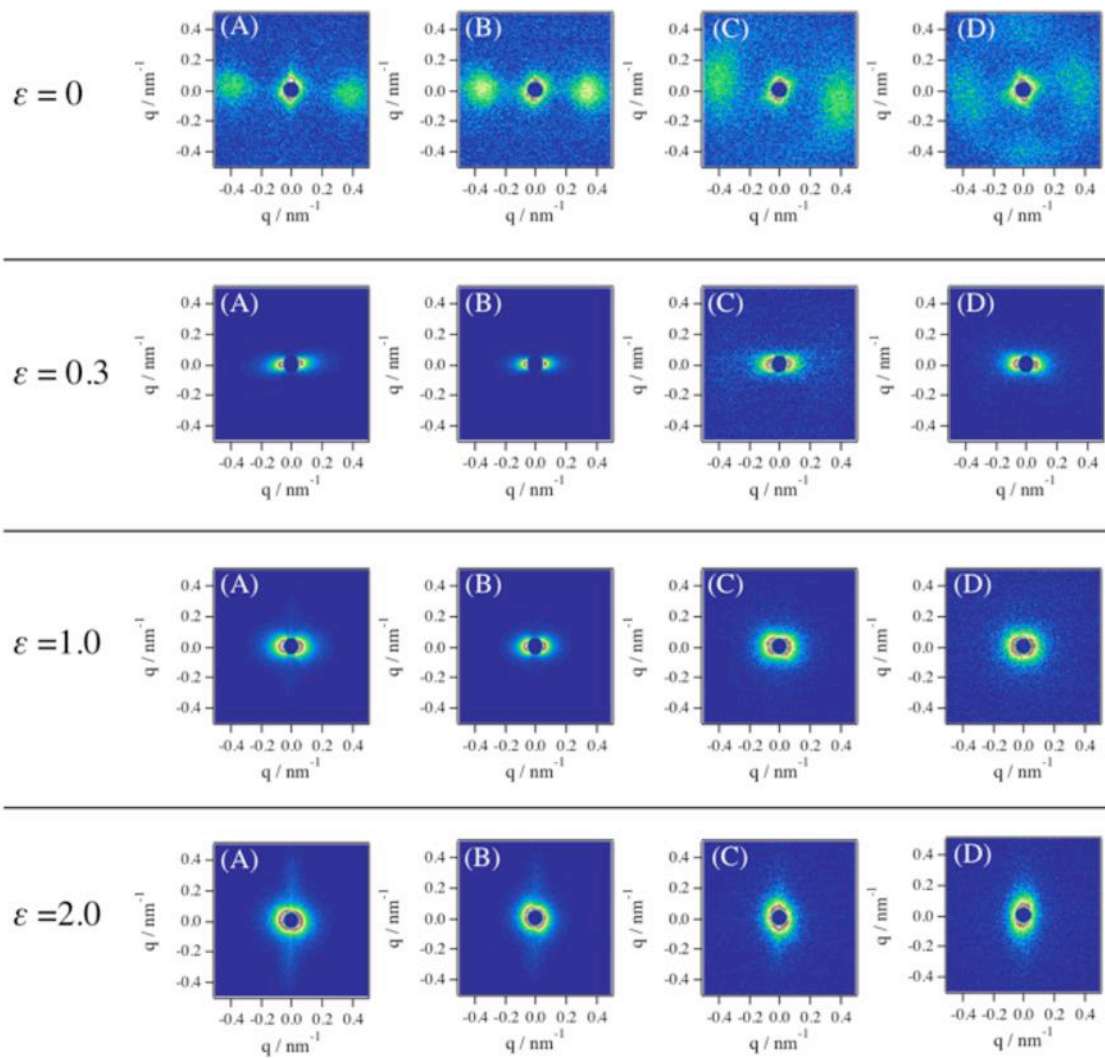


図 4.11 : 各ひずみ量における PP-N の各層での二次元 SAXS 像。水平方向が延伸方向に対応している。A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。

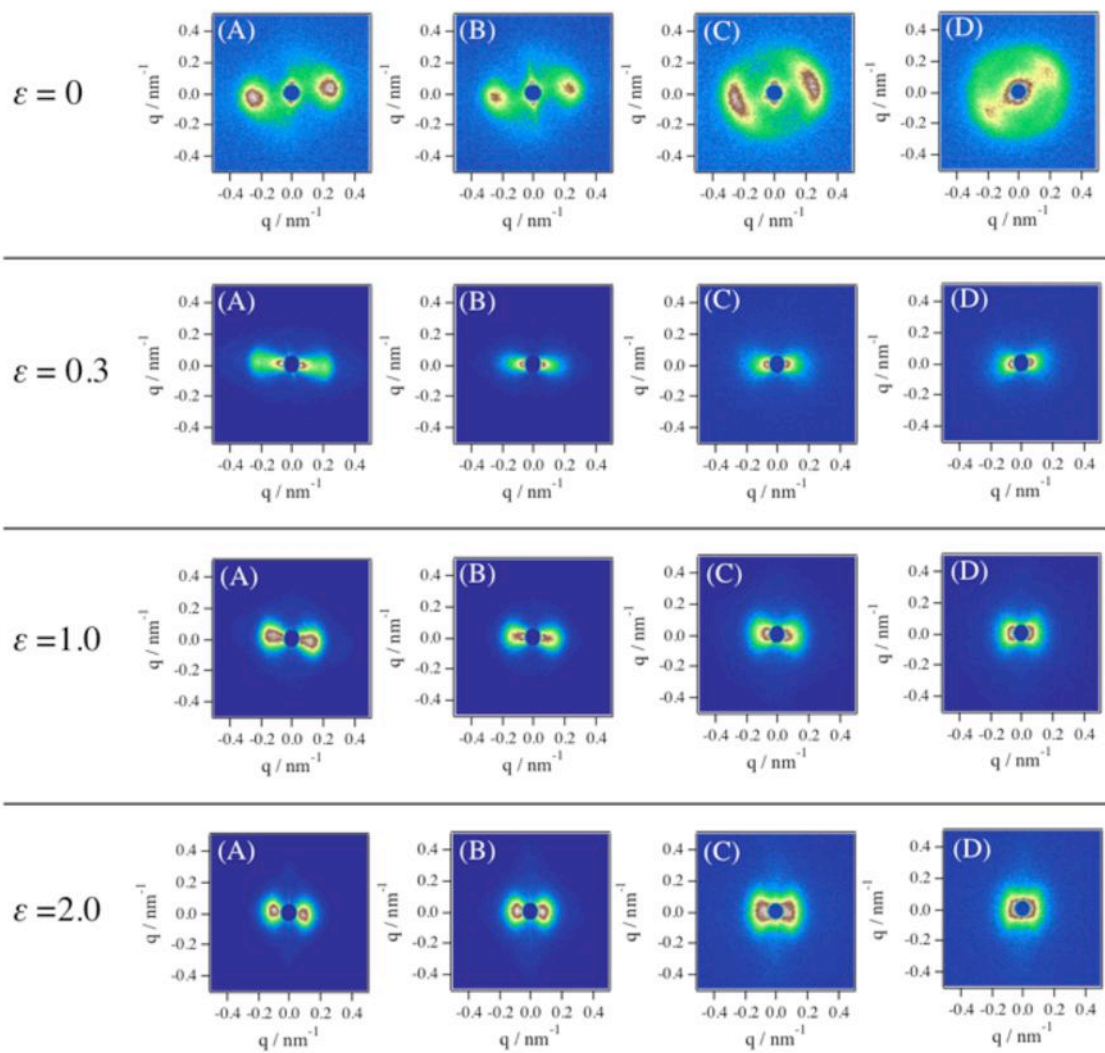


図 4.12 : 各ひずみ量における PP-A の各層での二次元 SAXS 像。水平方向が延伸方向に対応している。A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。



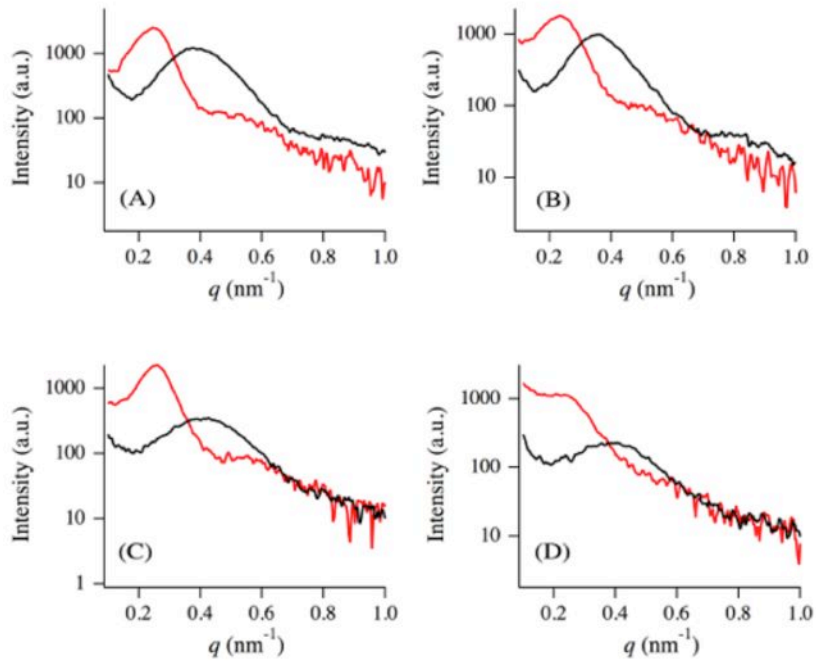


図 4.13 : 延伸前 ( $\epsilon = 0$ ) での各層での SAXS セクター平均プロファイル。黒線が PP-N、赤線が PP-A のデータをそれぞれ表している。A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。

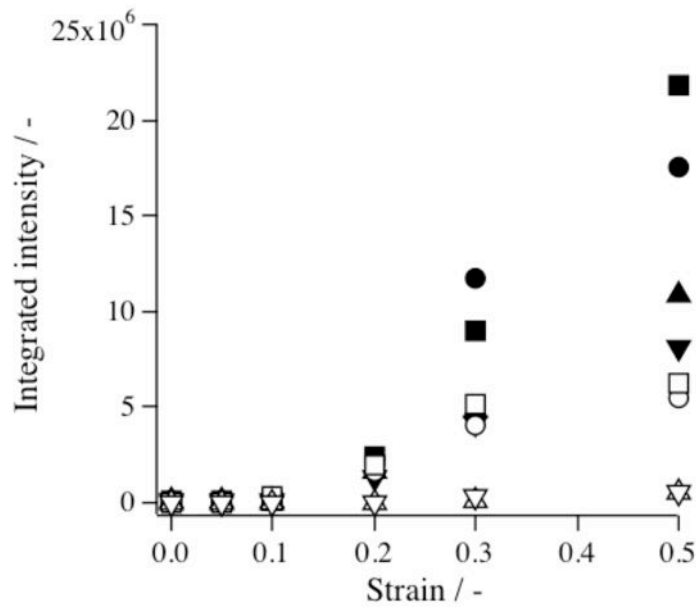


図 4.14 : ひずみ量に対する各層での積分散乱強度の変化。白抜きが PP-N、黒塗りが PP-A のデータに対応しており、丸印がスキン層、四角印がせん断層、上向きの三角印が微粒層、下向きの三角印がコア層のデータをそれぞれ示している。

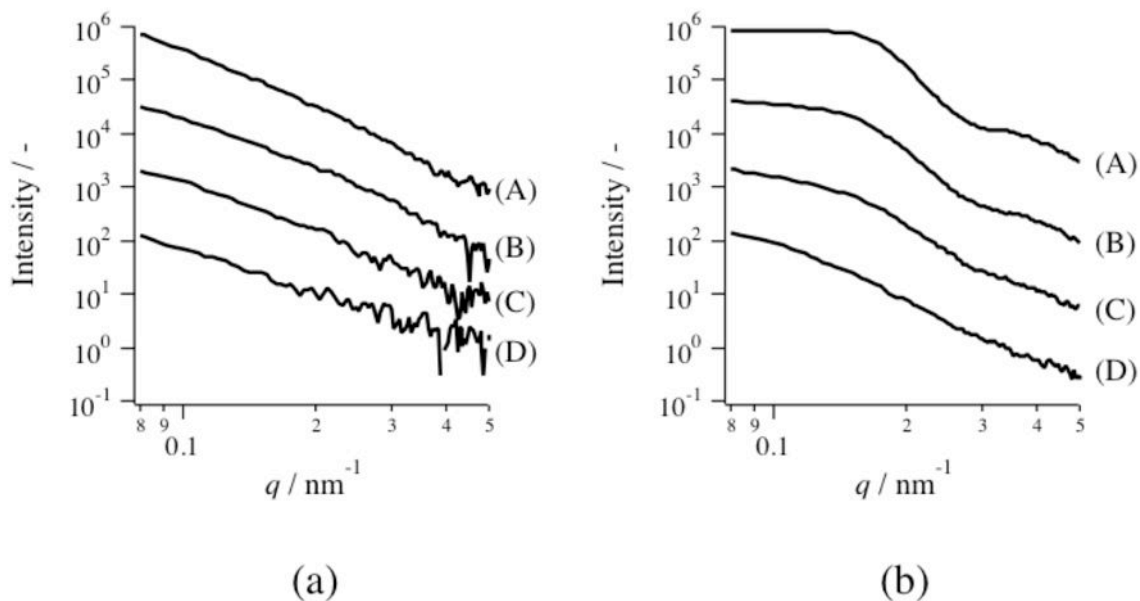


図 4.15 : PP-N (a) および PP-A (b) の  $\varepsilon = 1.0$  での各層での SAXS セクター平均プロファイル。

A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。

最後に、熱処理が射出成形体の延伸挙動に与える影響について述べる。マイクロビーム WAXS 測定の結果から、融点近傍で熱処理を施した PP-A では、結晶ラメラの塑性変形が抑制されることがわかった (図 4.6)。これは、熱処理によって  $\beta$  晶が消失し (図 4.5)、各層の結晶子サイズおよびラメラ厚みが増大することにより (図 4.13)、結晶ラメラの降伏応力が向上したことによるものだと考えられる [39-41]。また、マイクロビーム SAXS 測定の結果から、PP-A では PP-N と比較して、数 nm から数 10nm スケールの大きさを有する微細なボイドがより多く生成していることがわかった。これは、熱処理によって結晶ラメラの降伏応力が増大することで、より大きな延伸応力が非晶部に印加されたためだと考えられる [84, 85]。Galeski らは、ボイドが発生すると延伸応力はボイド周辺に集中するため、その発生頻度が高いほど、巨視的な変形挙動はより均一になると報告している [76]。しかし、等方的な球晶構造からなるサンプルの場合では、たとえボイドの発生頻度が高くなったとしても、依然としてその塑性変形は局在化しており [75]、PP-A のような均一変形は示さない。また、緒言で述べた通り、配向層を有する射出成形体の場合であっても、熱処理にとって靱性が損なわれる場合があるため [57]、本研究で観察された熱処理効果の背景には、ボイドの発生頻度以外の因子が関与していると考えられる。

そこで、PP-A のスキン層およびせん断層の変形挙動に着目した。延伸方向に高配向した PP フィルムは、均一変形を示すと報告されている [64-66]。それらの先行研究で用いられている PP フィルムの結晶配向度と PP-A のスキン層とせん断層の結晶配向度 (図 4.10) を比較したところ、ほぼ同程度の値

であったため、PP-A のスキン層とせん断層は、同様の均一変形を示すと予想される。したがって、PP-A の均一延伸挙動は、スキン層とせん断層の変形挙動に支配されていると考えられる。この仮説を確かめるために、マイクロトームで切り出した短冊状の試験片から、さらにスキン層とせん断層のみを切り取った試験片を作製し、その延伸挙動を調べた (図 4.16)。その結果、PP-A では、降伏応力が減少し、また降伏後にはわずかに延伸応力の減少が観測された。この結果は、スキン層とせん断を取り除くことで、塑性変形が局在化し、均一変形ではなくなったことを意味している。以上のことから、PP-A の均一変形挙動は、そのスキン層とせん断層の存在に強く依存していることが明らかになった。一方、PP-N では、スキン層とせん断を取り除いたとしても、降伏応力がわずかに減少した以外は、降伏点での延伸挙動に大きな違いは認められなかった。この結果から、PP-N の配向層は、全体の塑性変形挙動にはほとんど影響を与えないことがわかった。

PP-A において、スキン層とせん断が全体の変形挙動を支配した理由については、次のように推測する。SAXS 測定の結果から、PP-A のスキン層やせん断層では、サイズが揃ったボイドが非晶部で生成していることがわかった (図 4.15)。また、PP-A では結晶ラメラの塑性変形がほとんど起こらないため、延伸ひずみのほとんどが非晶部に集中し、非晶部がひずみ硬化すると予想される。その結果、高剛性化したスキン層やせん断が全体の延伸挙動を支配したと推測する。一方、PP-N の場合には、ボイドが発生しても同時に結晶部の塑性変形が進行するため (図 4.6)、非晶鎖が緩和し、そのようなひずみ硬化は起こらない。その結果、コア層や微粒層の変形挙動の影響を受けて、局在化した塑性変形を示したと考えられる。

また、ひずみ硬化時の剛性は分子量に依存し、高分子量であるほど高剛性になるという結果が報告されている [79, 80]。これは、分子量が大きくなるほど、結晶ラメラ形成時の折りたたみ (reeling-in) が抑制され、非晶部での絡み合い密度が増大するためだと言われている [77]。したがって、上記考察と併せて考えると、射出成形体に対する熱処理効果は、使用サンプルの分子量に強く依存することになる。つまり、本研究では、比較的高分子量な PP ( $M_w = 804,000$ ) をサンプルとして用いたために、先行研究 [57] ではみられなかったような熱処理効果が観測されたと考えられる。

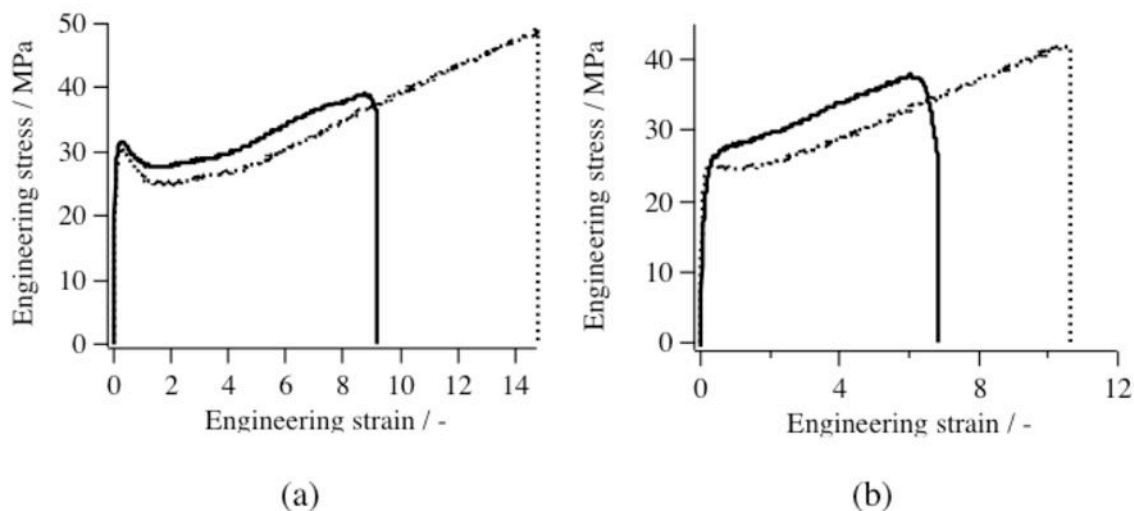


図 4.16 : PP-N (a) と PP-A (b) の短冊試験片 (実線) とそこからスキン層とせん断層を取り除いた試験片 (破線) の応力-ひずみ曲線。

#### 4.4 結論

本研究では、マイクロビーム X 線散乱法を活用することで、射出成形 PP の各層ごとの変形挙動を観察することに初めて成功した。また、得られた測定結果から、熱処理がその微視的構造や変形挙動に与える影響を明らかにした。熱処理前のサンプルと比較して、熱処理後のサンプルでは、各層での結晶部の塑性変形が抑制され、またボイドの発生頻度が向上していることがわかった。特に、結晶配向度の高いスキン層やせん断では、長周期程度のサイズをもった微視的なボイドが生成しており、それによってこれらの配向層ではひずみ硬化が起こっていることが示唆された。熱処理後のサンプルは、極めて均一な延伸挙動を示したが、その背景には、ひずみ硬化によって高剛性化したスキン層やせん断の延伸挙動が密接に関与していることがわかった。

本研究において、SPring-8 で実施した実験は、課題番号 2011B7259 および 2013B7258 のもと行われた。また、マイクロビーム X 線散乱の予備実験は、Photo Factory で行われた (課題番号 2010G526)。

補足 二次元 WAXS 散乱像

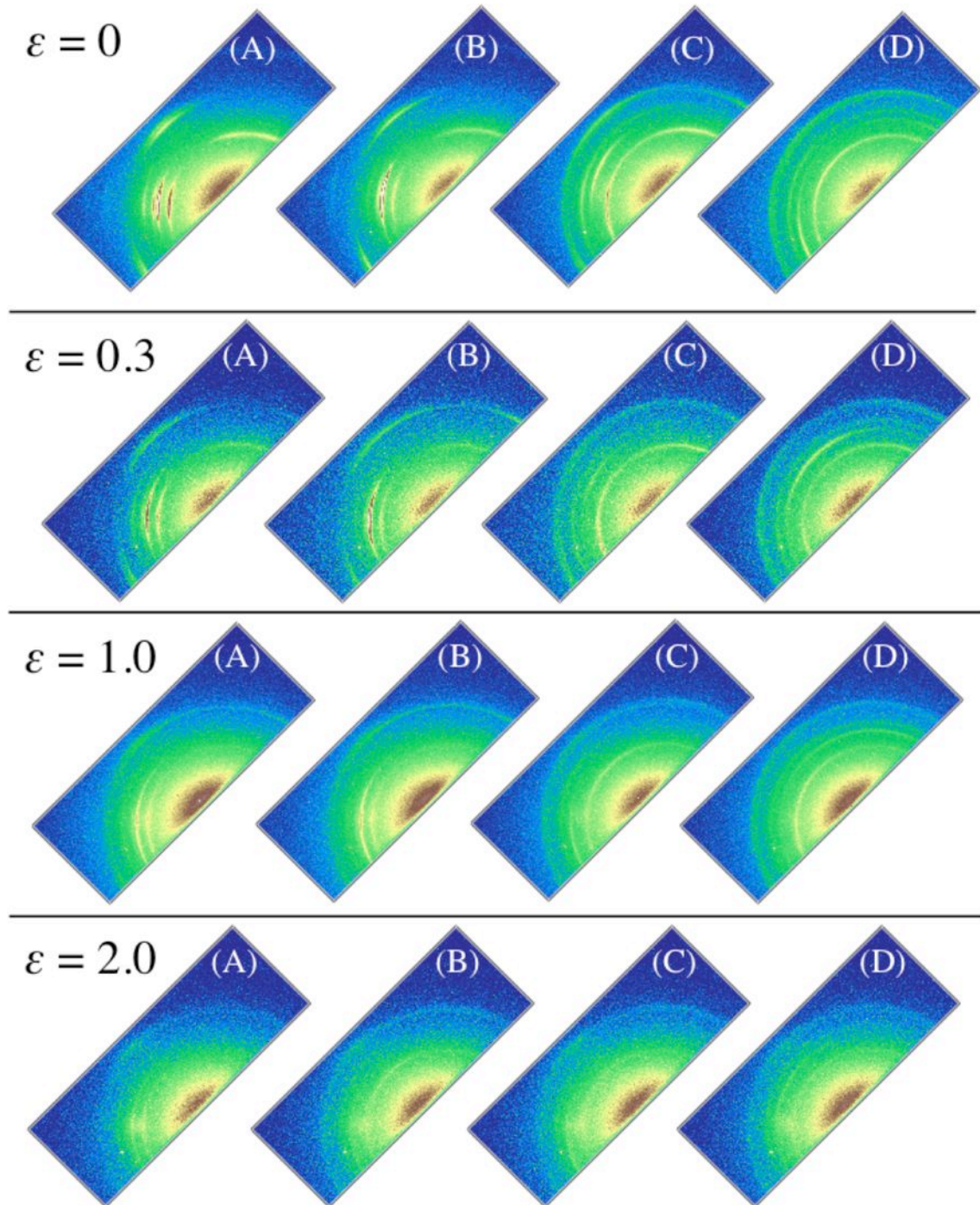


図 S4.1 : 各ひずみ量における PP-N の各層での 2 次元 WAXS 像。垂直方向が延伸方向に対応している。A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。

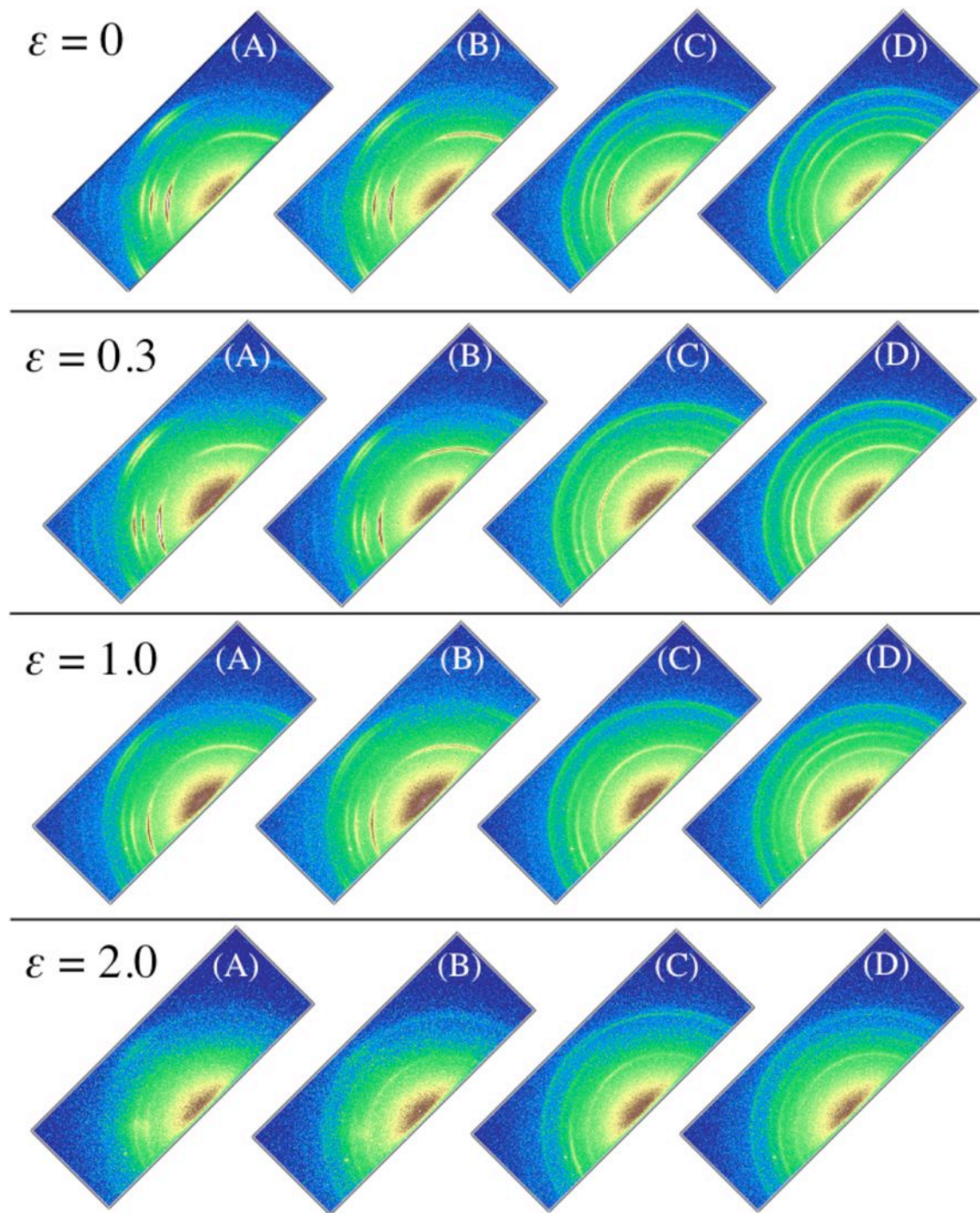


図 S4.2: 各ひずみ量における PP-A の各層での 2 次元 WAXS 像。垂直方向が延伸方向に対応している。A、B、C、D の分類は図 4.10 と同じである。

## 第 5 章

### ハードエラストティックポリプロピレンの 微視的変形機構に関する研究

## 5.1 背景

第4章で取り上げたポリプロピレン (PP) は、低コスト、易加工性、優れた機械特性という前出の長所に加えて、さまざまな溶剤に対する耐薬品性も有している。そのため PP は、分離膜や Li イオンバッテリーのセパレータフィルムなどに用いられる微多孔フィルムの原料としても積極的に活用されている。PP を用いた微多孔フィルムの製造方法として、熱誘起相分離法 (TIPS 法: thermally-induced phase separation process) と乾式法が挙げられる。前者の TIPS 法は、ジフェニルエーテルなどの有機溶媒に PP を一旦溶解させ、そのポリマー溶液をフィルム状にキャストながら急冷することで有機溶媒と PP を相分離させ、最後に有機溶媒相のみを抽出して微多孔フィルムを得るという手法である[81]。後者の乾式法では、延伸によって生じるボイドを、さらに延伸して拡張させることで微多孔フィルムを得るという手法である。乾式法では、有機溶媒を使用しないことから、TIPS 法に比べて環境に優しくかつ低コストという長所があるため、今後の成長が期待される微多孔フィルムの製造方法である。しかしその一方で、乾式法によって得られる微多孔フィルムは、TIPS 法と比較して透過度が低いという課題を抱えている。

乾式法では、延伸方向にラメラ構造が一軸配向した PP フィルムが主に用いられる。そのような維持軸配向フィルムはハードエラストック PP (HEPP) と呼ばれており、その名前の通り、延伸変形に対して高い弾性回復性を示すことが知られている[67, 68, 82]。乾式法で HEPP を用いる場合、室温で一定倍率まで延伸 (冷延伸) してボイドを形成させ、その延伸フィルムを高温でさらに延伸 (高温延伸) して形成したボイドを拡張させるという二段階の延伸工程を経て微多孔フィルムが得られる[83, 84]。そして、その微多孔フィルムの透過度は、各工程の延伸条件、特に前段の冷延伸工程における延伸条件に影響を受ける[85]。したがって、延伸条件と微多孔フィルムの透過度の関係を明らかにし、高透過度な微多孔フィルムを得るためには、冷延伸工程における HEPP の微視的構造変化を理解することが必要となる。

冷延伸時の HEPP の構造変化については、原子間力顕微鏡[86]や走査型電子顕微鏡[85]、X 線散乱法[82, 87-91]などを用いた先行研究が数多く報告されている。それらの先行研究によると、HEPP は冷延伸時には二つの降伏挙動を示し、それぞれボイドの発生とラメラ晶の崩壊に対応すると報告されている。しかし、いずれの先行研究においても、延伸前後の構造変化を比較したものであるため、各延伸倍率での結晶構造やそのときのボイドの発生挙動といった詳細な構造変化に関する情報は依然として得られていない。そこで本研究では、時分割 X 線散乱法を活用して、HEPP の冷延伸時の微視的構造変化を明らかにすることを試みた。また、得られた構造解析結果を基に、冷延伸条件が最終的な微多孔フィルムの透過度に与える影響について考察した。



## 5.2 実験

### 5.2.1 サンプル

PPとして、 $M_w = 330,000$ 、 $M_w / M_n = 4.0$ の市販グレードのPP(住友化学製、ノーブレン)を使用した。200°Cで熔融させたPPを、T-ダイから90°Cに加熱したチルロール押し出し、50 m/minの速度で巻き取った後、150°Cで30分間加熱することで、HEPPフィルムを得た。得られたHEPPサンプルは、配向方向(MD方向)と平行に、ダンベル形状(JIS 7号)に切り出し、時分割 SAXS-WAXS 測定に用いた。また、HEPPフィルムは、室温および130°Cで延伸することで微多孔フィルムに加工した。このとき、高温延伸時のひずみ量は0.6で固定し、冷延伸時のひずみ量を0.1-1.25の間で変更することで、冷延伸時のひずみ量が微多孔フィルムの透過度に与える影響について調べた。

### 5.2.2 微多孔フィルムの気体透過性の評価

5.2.1で作製した微多孔フィルムの透過度は、JISP8117に準拠し、ガーレー試験法により測定した。ガーレー試験とは、一定圧力下(ここでは2.0MPaとした)で所定の体積の空気(本実験では100 cc)がサンプルフィルムを透過するのにかかった時間(ガーレー値)を計測する試験のことであり、ガーレー値が小さいほど高透過度であると判断できる。

### 5.2.3 時分割小角 / 広角 X 線散乱 (SAXS-WAXS) 測定

時分割 SAXS-WAXS 測定は、Photon Factory の BL-6A にて実施した。X 線の波長は、0.15 nm とした。SAXS-WAXS 測定の検出器には、Pilatus 300K および 100K (DECTRIS Ltd., Switzerland) をそれぞれ使用した。5.2.1 で作製したダンベル形状試験片は、一軸延伸機 (Linkam Scientific Instrument 製、TST350) に設置した。延伸温度は室温、延伸速度は 50  $\mu\text{m/s}$  とし、延伸中の構造変化を時分割 SAXS-WAXS 測定で観察した。

## 5.3 結果と考察

図 5.1 は、延伸前の SAXS および WAXS 像を示したものである。得られた二次元 WAXS から、式 (2.60)、式 (2.62)、式 (2.64) に従って Herman の配向関数 ( $f_c$ ) を計算した。その結果、 $f_c = 0.54$  となり、先行研究で用いられている HEPP[67, 85, 92-95] と同等の結晶配向度を有することを確認した。図 5.2 は、サンプルの延伸挙動を示したものであり、図 5.3 は任意のひずみ量 ( $\epsilon$ ) までサンプルを延伸したときの弾性回復率をプロットしたものである。その結果、応力-ひずみ曲線では 2 つの降伏点が観測され、 $\epsilon = 0.5$  まで高い弾性率を維持することを確認した。これらの結果は、典型的な HEPP の延伸挙動と一致している[66, 67, 82, 85, 92-94]。これ以降、図 5.2 (b) に示す通り、HEPP の変形過程を 4 つのステ

ージ (Stage I–VI) に分け、WAXS および SAXS 測定の結果を基に、各ステージでの構造変化について述べる。

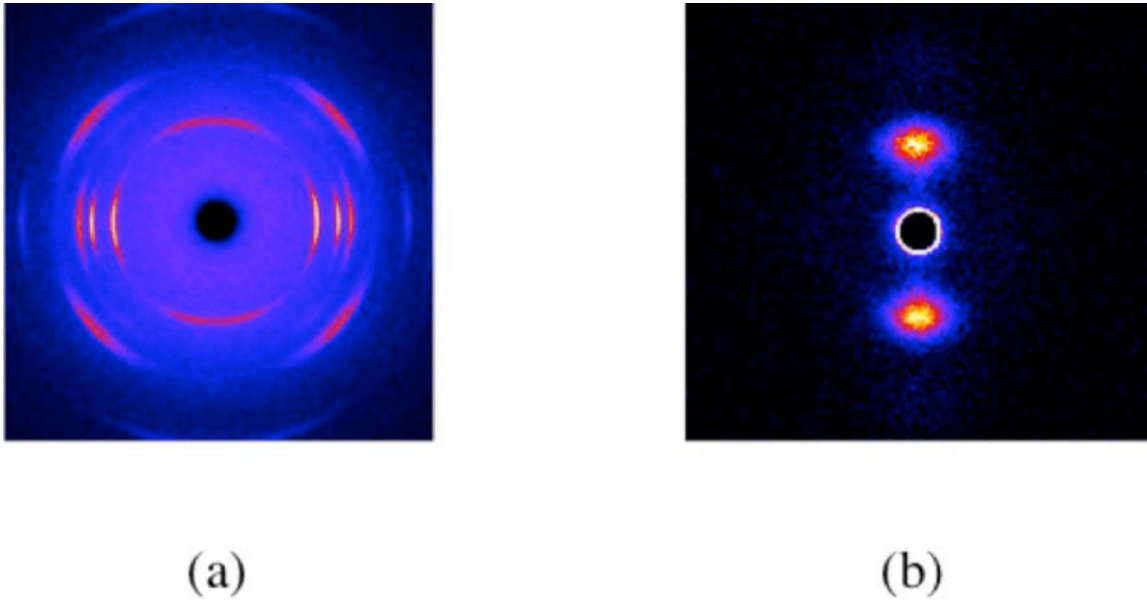


図 5.1 : 配向 PP フィルムの二次元 WAXS 像 (a) と SAXS 像 (b)。垂直方向が MD 方向に対応している。

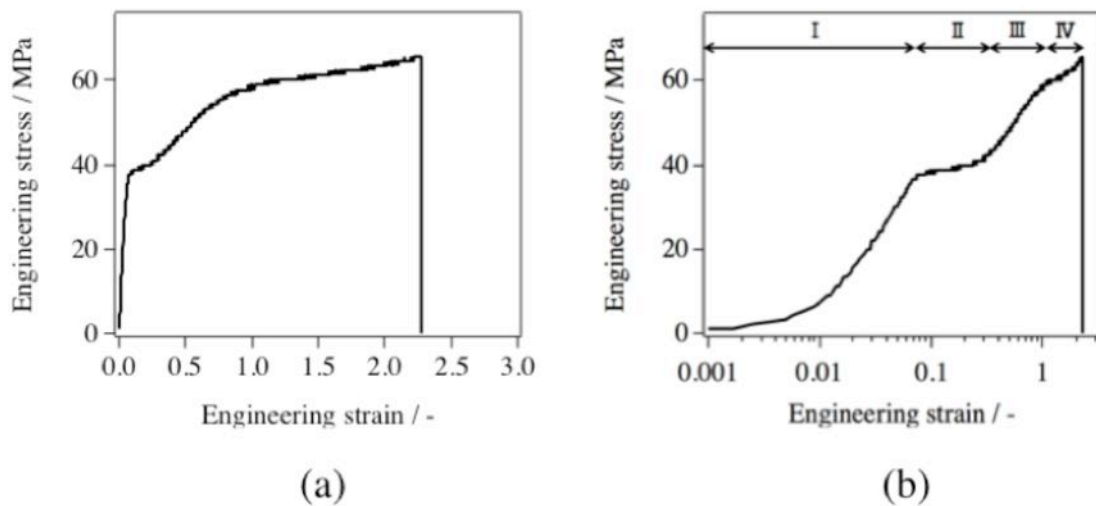


図 5.2 : 配向 PP フィルムの応力-ひずみ曲線。ひずみ量を線形表示したもの (a) と log 表示したものを示している (b)。

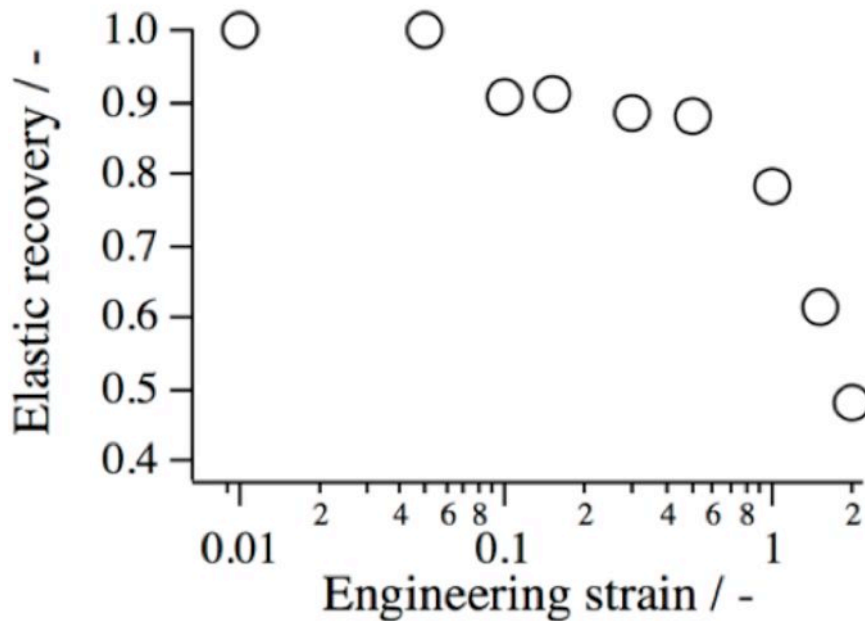


図 5.3 : 延伸ひずみ量に対する弾性回復率。

図 5.4 は、延伸過程における各ひずみ量での円周平均 WAXS プロファイルのプロットしたものである。観測された全ての結晶ピークは、PP の  $\alpha$  晶に由来するものであった。ひずみ量が増大するにつれて、特に Stage IV では、各結晶ピークのピーク強度は減少し、またピーク幅が広がっていることがわかった。そこで、 $\alpha$  晶の秩序性の変化を評価するために、110 面、040 面、130 面の結晶ピークにおける FWHM 値を計算し、ひずみ量に対してプロットした (図 5.5)。その結果、各結晶ピークの FWHM 値は、Stage I の終わりから増大し始め、Stage II ではほぼ一定となり、Stage III から再び増大することがわかった。この結果から、HEPP 中のラメラ晶は 2 段階で変形していることがわかった。

図 5.6 (a) は、異なるひずみ量での 110 面の結晶ピークの方角強度分布をプロットしたものである。ここで、延伸方向を  $0^\circ$  として定義した。いずれのひずみ量においても、 $90^\circ$  の位置にピークが観測されているが、これは c 軸が延伸方向に配向したラメラ晶に対応している。延伸過程での結晶配向状態の変化を調べるために、前記ピークの FWHM 値を計算し、ひずみ量に対してプロットした (図 5.6 (b))。このとき、FWHM 値が小さいほど、より多くのラメラ晶が延伸方向に配列していることを示している。その結果、Stage I から Stage II、Stage III までは FWHM 値が増大しており、Stage IV で急激減少していることがわかった。この結果は、Stage I から Stage III までは、延伸方向に対する結晶配向度が低下し、Stage IV で急激に増大することを意味している。これらの結晶構造変化の詳細については、SAXS 測定の結果と併せて、後ほど述べる。

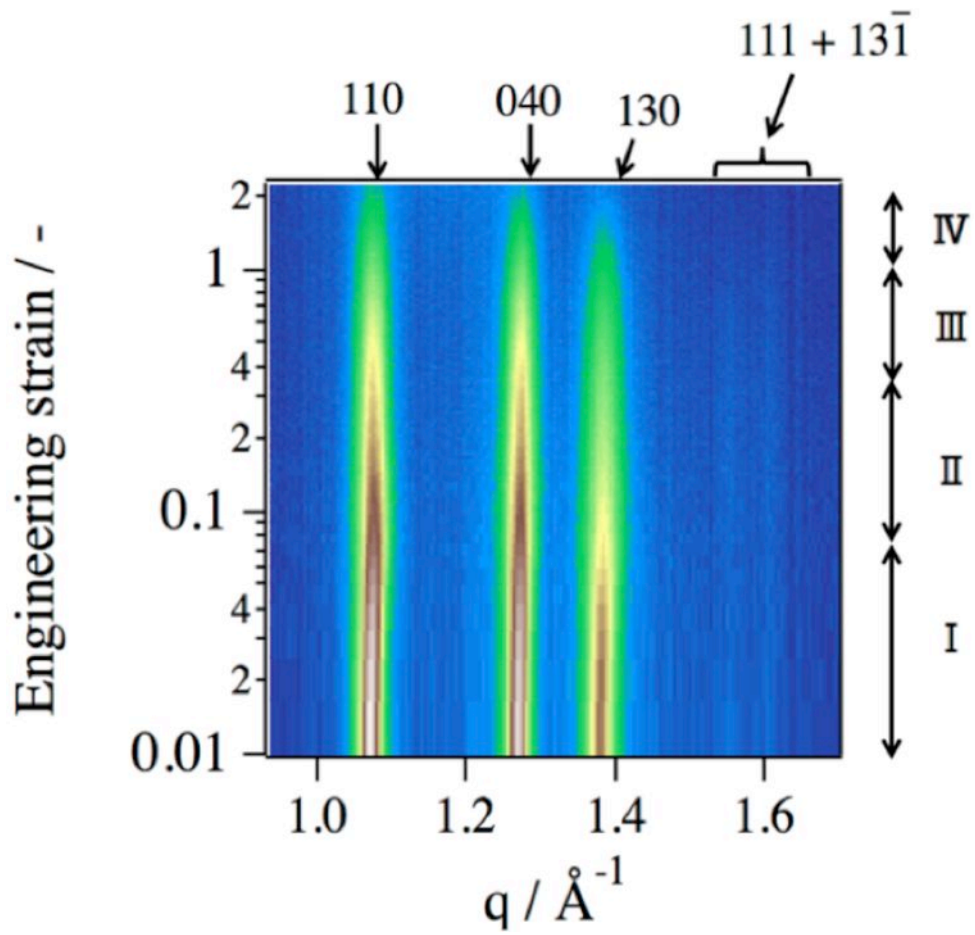


図 5.4 : 延伸過程における円周平均 WAXS プロファイルの変化。

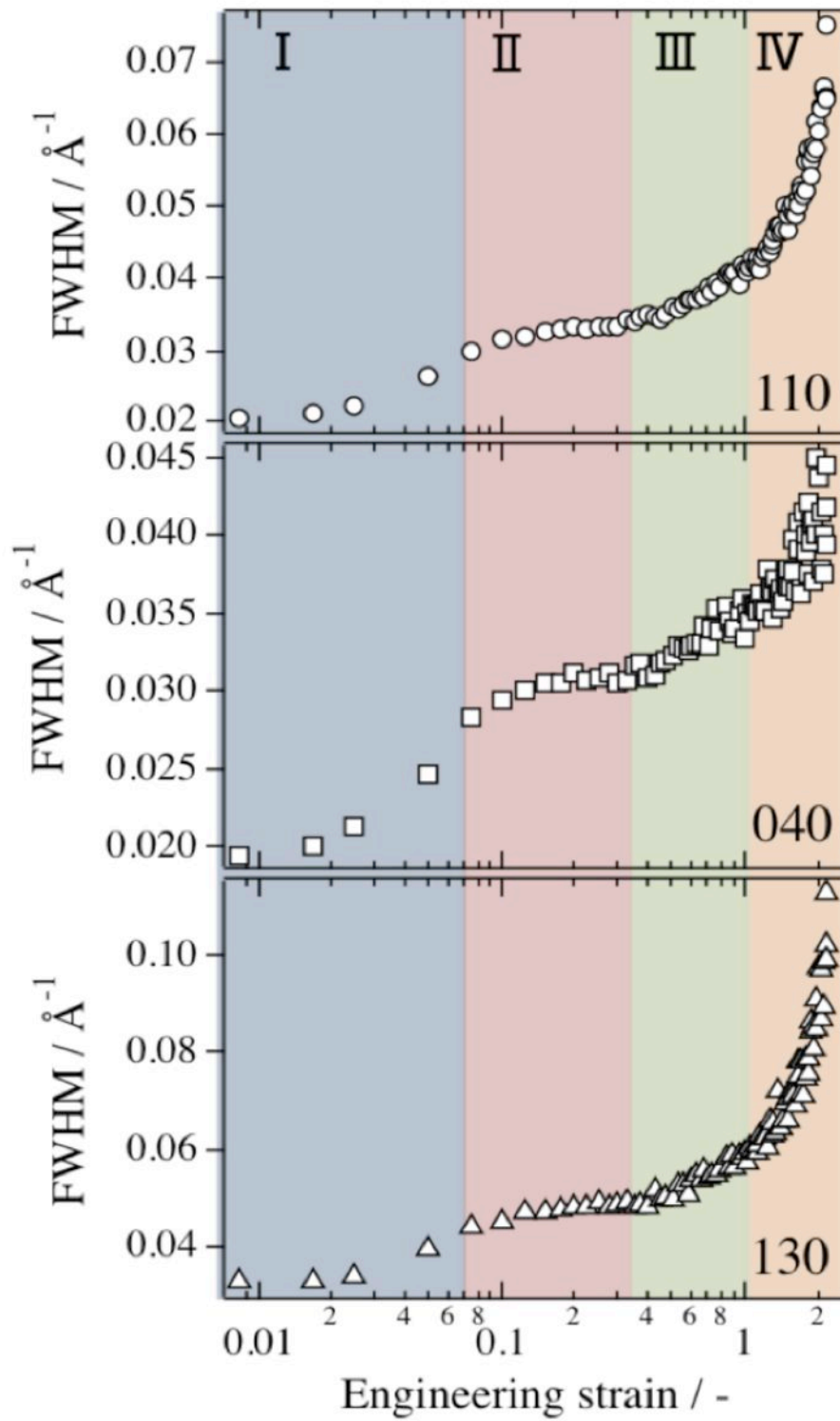


図 5.5 : 延伸過程における各結晶ピークの FWHM 値の変化。

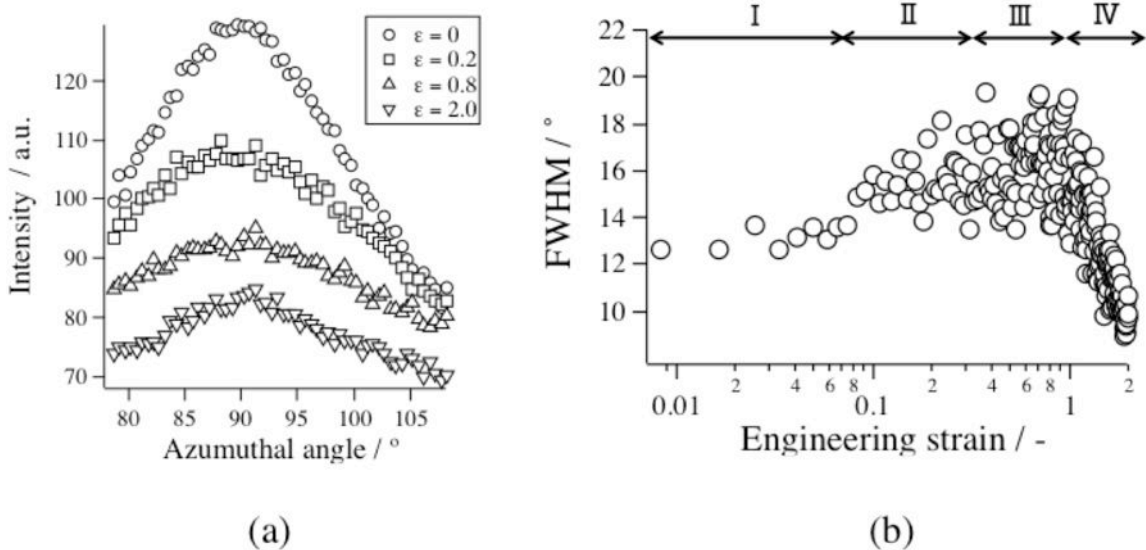


図 5.6 : 各ひずみ量における 110 面の結晶ピークの方角強度分布プロファイル (a) と、配向ピークの FWHM 値のひずみ量依存性 (b)。

図 5.7 は、各ひずみ量での SAXS 像を示したものである。Stage I では (図 5.7 (a))、MD 方向に沿ってスポット上の散乱が観測されているが、これは延伸方向に配列したラメラ構造に対応する長周期ピークに対応している。次に、Stage II 以降では (図 5.7 (b)、(c)、(d))、延伸方向に沿ってボイドの生成に由来する強い散乱が観測された。そこで、ボイドの生成過程を評価するために、水平方向 (延伸方向) と垂直方向それぞれのセクター平均 SAXS プロファイルを計算し、その積分散乱をひずみ量に対してプロットした (図 5.8)。尚、それぞれの方向のセクター平均プロファイルを計算する際は、方位角 $\pm 20^\circ$  の範囲で平均した。図 5.8 に示す結果から、水平方向の積分強度は Stage II から Stage III にかけて急激に増大し、Stage IV で減少することがわかった。一方、垂直方向は、主に Stage IV で増大していたが、これは Stage IV ではストリーク状の散乱が生じていることに対応している (図 5.7 (d))。次に、各ひずみ量における水平方向のセクター平均 SAXS プロファイルを見ると (図 5.9)、Stage I で前述の通りラメラ構造に対応する長周期ピークが観測され、そのピーク位置がひずみ量の増大に伴い、わずかに低角側にシフトしていた。これは、延伸方向に沿って配向したラメラ晶間の非晶部が引き伸ばされたことに起因するものだと考えられる。Stage II では、ボイドの生成に由来する強い散乱が観測され、ひずみ量の増大に伴ってその強度は増大し、Stage II の後半では、 $q = 0.25 \text{ nm}^{-1}$  付近にピークが生じていた。これは、長周期と同程度の大きさを有するボイドが発生していることを示唆している。そして、Stage III では、そのピーク位置が徐々に低角側にシフトし、Stage IV では、そのピークは強度の低下を伴いながら徐々に不鮮明化していた。

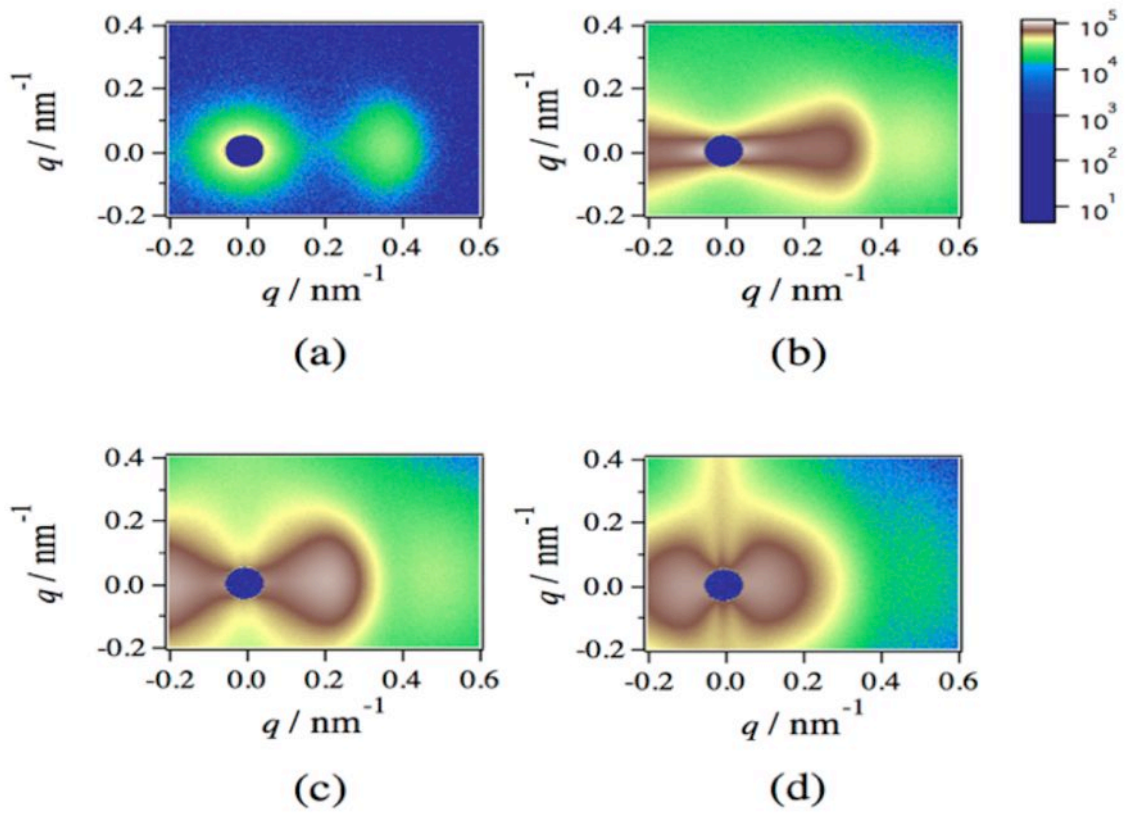


図 5.7 : 各ひずみ量での SAXS 像 ((a) :  $\epsilon=0$ 、(b) :  $\epsilon=0.2$ 、(c) :  $\epsilon=0.8$ 、(d) :  $\epsilon=2.0$ )

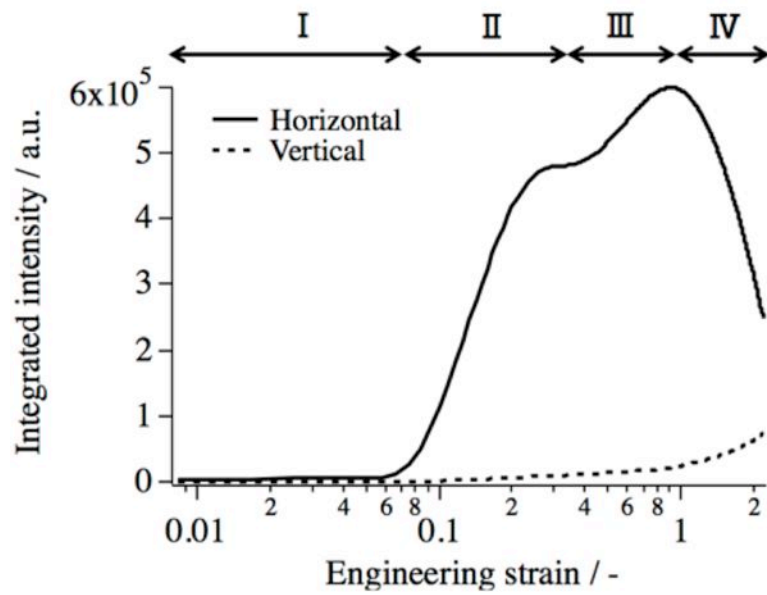


図 5.8 : 水平方向 (実線) と垂直方向 (破線) の SAXS 積分散乱強度。

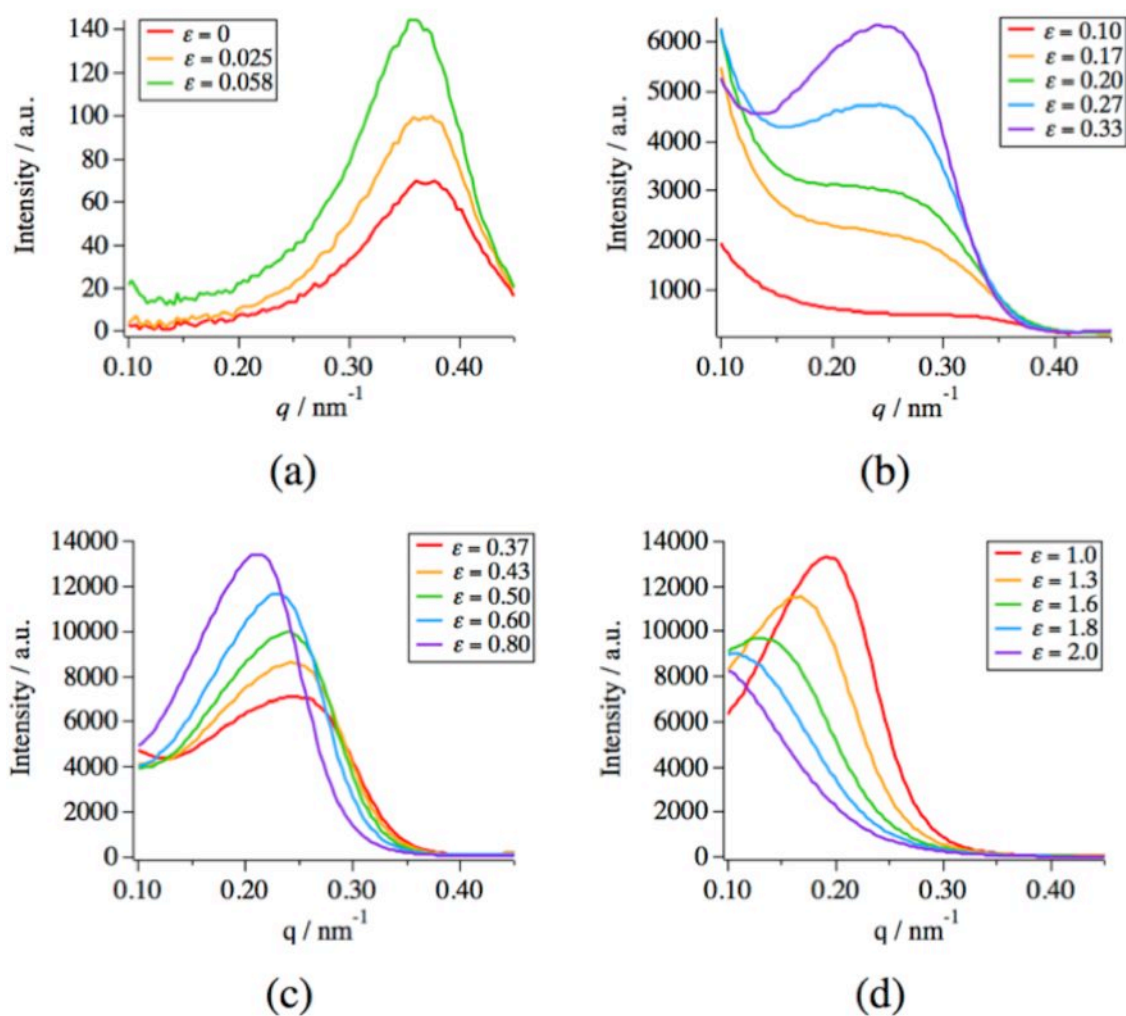


図 5.9: 各ステージでの水平方向のセクター平均 SAXS プロファイル。((a) : Stage I、(b) : Stage II、(c) Stage III、(d) : Stage IV)

WAXS および SAXS 測定の結果を基に、HEPP の微視的変形機構について述べる。まず WAXS 測定の結果から、ラメラ晶は 2 段階の変形していることがわかった (図 5.7)。その 2 段階の変形の起源を調べるために、弾性回復率を評価したサンプルの WAXS 測定を実施し、同様に各結晶ピークの FWHM 値を計算した (図 5.10)。その結果、FWHM 値は  $\varepsilon = 0.5$  まではほぼ一定値をとり、それ以上のひずみ量で増大していた。したがって、Stage I から Stage II にかけて観測された 1 段階の FWHM 値の増大は、可逆的な結晶構造変化に由来するものであることがわかった。そのような可逆的な結晶構造変化として、「Lamellar bending model」 [87] と 「Shear model」 [95] が提唱されている (図 5.11)。このとき、方位角強度分布プロファイルの結果をみると、Stage I から Stage II にかけて、延伸方向に対する結晶配向度が低下していたことから (図 5.6 (b))、分子鎖の回転を伴う前者のモデルのほうが妥当であると



考えられる。2 段目の FWHM 値の増大は、図 5.10 の結果から不可逆な構造変化であることがわかり、それはラメラ晶の塑性変形に対応するものだと考えられる。また、 $\epsilon = 0.5$  付近から弾性回復率が急激に減少しているという結果（図 5.3）からも、2 段目の結晶構造変化は、不可逆な結晶構造変化であると言える。Stage III から Stage IV の方位角強度分布の変化をみると、Stage III では Stage II に引き続き、ピークの FWHM 値が増大しており、Stage IV では急激にその値が減少していた。この結果から、Stage III では屈曲したラメラ晶が、折れながらさらに回転し、Stage IV では折れたラメラ晶が断片化し、その後延伸方向に再配列していると考えられる。ここで、ラメラ晶の断片化には「Stress-induced melting」が関与していると言われており[96-99]、それによって、Stage IV 以降では結晶化度が減少し、急激な WAXS ピーク強度の減少につながった可能性がある（図 5.4）。

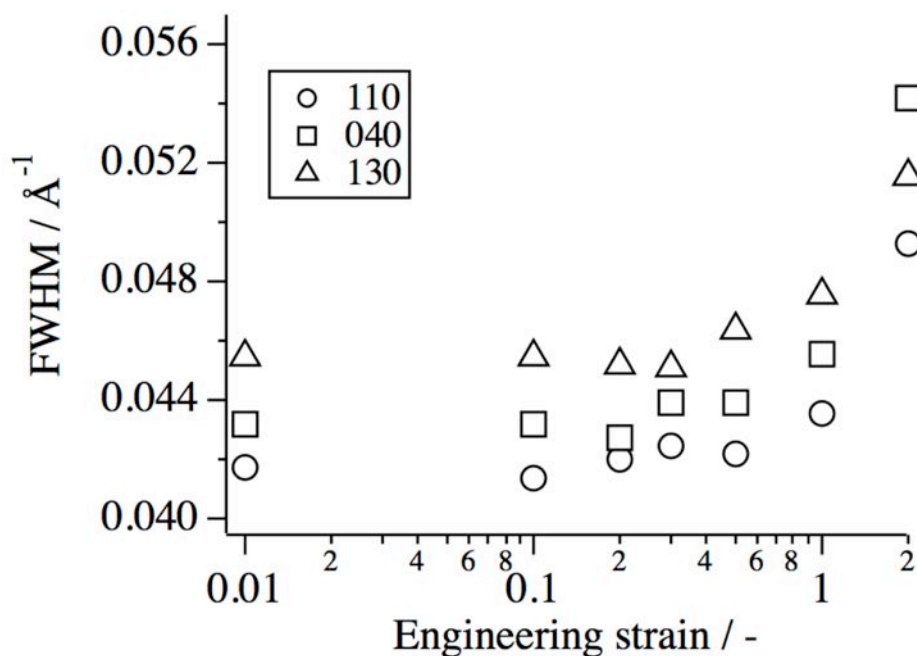


図 5.10 : 各ひずみ量まで延伸し、弾性回復させた後の試験片に対して行った WAXS 測定で得られた各結晶ピークの FWHM 値。

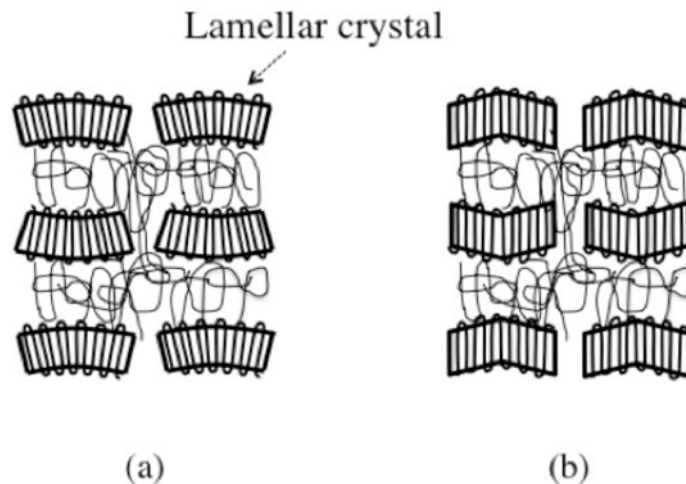


図 5.11：可逆的なラメラ晶の変形モデル。「Lamellar bending model」 [91] (a) と「Shear model」 [99] (b)。

次に、SAXS 測定では、急激な散乱強度の増大から、ボイドの生成を確認した (図 S4.10)。Stage II では、ショルダー状のピークが生じ、Stage II の後半では、前述の通り  $q = 0.25 \text{ nm}^{-1}$  付近に明確なピークが出現していた (図 S4.11 (a))。そのピークが出現するにつれて、低角側の散乱強度が低下していたことから、このピークは、ボイドの数が増大することによって生じたボイド同士の干渉に由来するものだと考えられる。Stage II では延伸応力がほぼ一定であったが (図 S4.4)、これはボイドの生成によって延伸応力の一部が解放されていることを示唆しており [100]、Stage II においてボイドの数が増大しているという SAXS プロファイルの解釈と矛盾しない。Stage III では、再び延伸応力が増大しており、また SAXS プロファイルでは、散乱強度の増大を伴ってピーク位置が低角側にシフトしていたことから、Stage II で生成したボイドが延伸によって拡張していると考えられる。そして、Stage IV では、ピーク位置がさらに低角側にシフトし、Stage IV の後半では、ピーク形状が不鮮明化しながら強度が低下していた。これは、ボイドがさらに延伸方向に引き伸ばされ、その形状が崩れたことに対応している。また、Stage IV において、垂直方向にストリーク状の散乱が観測されていたが (図 S4.9 (d))、これは延伸方向に大きく引き伸ばされたボイドに由来する散乱だと考えられる。

以上の考察に基づき、HEPP の微視的変形機構を図 4.12 に図示した。Stage I では、ラメラ晶間の非晶部が引き伸ばされ、ラメラ晶が屈曲し、Stage II では、屈曲したラメラ晶間の非晶部でボイドが生成し、ひずみ量の増大に伴いその数が増大する。そして、Stage III では、屈曲したラメラ晶が折れながらボイドの拡張が起こり、Stage IV では、「stress-induced melting」を伴ってラメラが断片化し、その後ボイドの形状を崩しながら、断片化したラメラが延伸方向に再配列している。

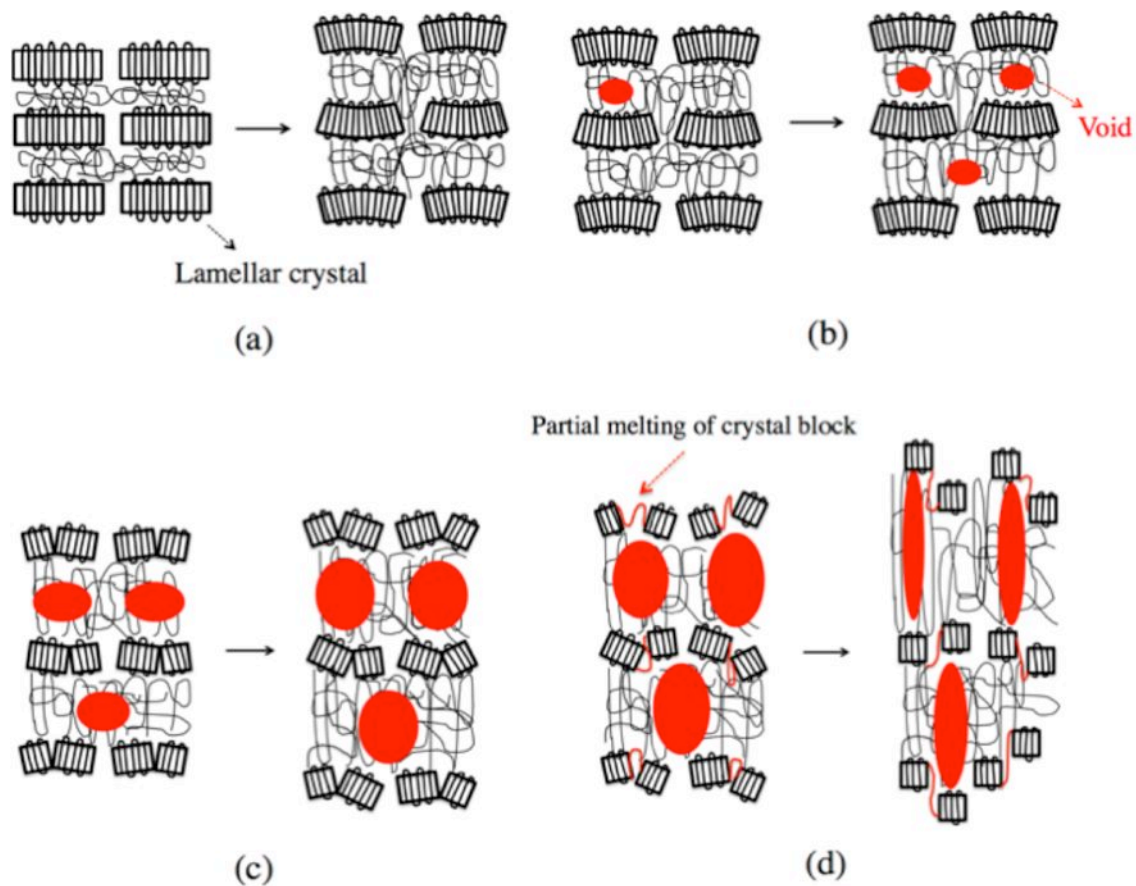


図 5.12 : HEPP の微視的変形モデル。((a) : Stage I、(b) : Stage II、(c) Stage III、(d) : Stage IV)

本研究によって明らかとなった HEPP フィルムの微視的構造変化に関する情報は、微多孔フィルムの製造における冷延伸工程の最適ひずみ量を考える上で有用である。表 5.1 は、本実験で作製した HEPP を室温でさまざまなひずみ量まで冷延伸した後、130°C で高温延伸して得られた微多孔フィルムのガーレー値を示したものである。この結果から、最もガーレー値が小さい、すなわち高透過度となったのは、冷延伸工程におけるひずみ量が 0.3 のときであることがわかった。この倍率は、Stage II と Stage III の間に相当するひずみ量である (図 5.2)。Saffar らも、冷延伸工程におけるひずみ量が 0.25–0.5 のときに高透過度を示すという同様の結果を報告している[85]。このような傾向を示した要因を、図 5.12 に示す変形モデルを基に考察する。冷延伸工程におけるひずみ量が小さすぎる場合には、微多孔の「素」になるボイドの発生が抑制され、高温延伸後も低透過度となると考えられる。一方、ひずみ量が大きすぎる場合には、ラメラ晶の塑性変形が進行するため、高温延伸時の応力がボイドのみならず崩壊したラメラ晶にも印加され、結果としてボイドの拡張が抑制されると考えられる。以上の理由から、最も高透過度となる冷延伸工程における最適ひずみ量は Stage II と Stage III の間になったと言える。

表 5.1 : 異なる冷延伸倍率で作製した微多孔フィルムのガーレー値

Strain for the cold stretching	Strain for the hot stretching	Gurley value (sec)
0.1	0.6	Over 5000
0.3		902
0.5		1953
1.0		2129
1.25		Over 5000

## 5.4 結論

本研究では、延伸過程における HEPP の微視的構造変化について調べた。応力-ひずみ曲線から、HEPP フィルムの変形過程は4つのステージ (Stage I、II、III、IV) に分けることができ、各ステージでの構造変化を時分割 SAXS-WAXS 測定によって明らかにした。各ステージでの構造変化を以下の通りまとめる。

- Stage I. 配向したラメラ晶間の非晶部が引き伸ばされ、ラメラ晶の屈曲が起こる。
- Stage II. ボイドが生成し、延伸倍率の増大に伴い、その数が増大する。
- Stage III. Stage II で生成したボイドが延伸方向に引き伸ばされながら、屈曲したラメラ晶が折れる。
- Stage IV. 「stress-induced melting」を伴ってラメラ晶が断片化し、その後ボイドの形状を崩しながら、断片化したラメラ晶が延伸方向に再配列する。

また、得られた構造変形モデルを基に、高透過度な微多孔フィルムを得るための冷延伸工程における最適ひずみ量は、Stage II と Stage III の間の領域であることを示した。

本研究において、Photon Factory で実施した実験は、課題番号 2012G663 のもと行われた。また、SAXS および WAXS の予備実験は、SPring-8 で実施した。(課題番号 2013A7209)。

## 第 6 章

### 総括

本研究では、放射光 X 線を用いて、産業用高分子材料の精密構造解析を実施した。本章では、本研究によって得られた知見を総括するとともに、今後の展望について述べる。

第 3 章「等間隔に分岐鎖を有するポリエチレンの結晶化挙動」では、LLDPE における分岐構造と固体構造に関する更なる知見獲得を目的とし、時分割小角・広角 X 線散乱法を用いて、主鎖中に等間隔で分岐鎖が配置された LLDPE (ADMET-PE) の結晶化挙動の解明に取り組んだ。はじめに、短鎖分岐系 LLDPE に関連した実験として、21 炭素に 1 つエチル分岐を有する ADMET-PE (EB21) の結晶化挙動について調べたところ、結晶化温度によってエチル分岐のラメラ晶への取り込まれ方が異なることがわかった。そして、そのエチル分岐のラメラ晶への取り込まれ方によって、生成する結晶構造も変化することが明らかとなった。次に、長鎖分岐系 LLDPE として、15 もしくは 19 炭素骨格に一つ、*n*-ヘンイコシル基 (炭素数: 21) を有する ADMET-PE (HL-PE15C21、HL-PE19C21) の結晶化挙動について調べた。その結果、側鎖同士の結晶化と主鎖と側鎖の共結晶化が起こることが明らかとなった。そして、どちらの結晶化モードが優先して起こるのかは、分岐鎖長と分岐鎖間隔長の関係に強く依存することが示唆された。また、共結晶化における側鎖のパッキング形式は、短鎖分岐の場合とは全く異なることがわかった。これらの知見は、分岐構造に分布をもつ一般的な LLDPE を用いた研究では得ることができなかったものであり、ADMET-PE に着目し、なおかつその結晶化挙動を放射光 X 線散乱法によってその場観察したことによって初めて見出されたものである。しかし、本研究では、用いたサンプルの分子量が十分に大きくなかったため、ADMET-PE の機械物性を調べる実験を行うことはできなかった。すなわち、本研究によって分岐構造と固体構造に関する新たな知見は得られたものの、その固体構造と最終製品の性能を決定づける各種特性との関係については依然として不明瞭なままである。例えば、EB21 では、エチル分岐のラメラ結晶への導入度によって結晶構造が異なることが明らかとなったが、そのような結晶構造の違いによる機械物性への影響を調べることは興味深い課題の一つである。また、一般的な LLDPE と比較して、ADMET-PE のラメラ結晶の厚み分布は極めて狭いため、その機械物性を知ることは LLDPE の極限物性を知ることに繋がる可能性もあり、本研究分野の更なる発展が期待される場所である。

第 4 章「ポリプロピレン射出成形体の不均一構造とその変形挙動に関する研究」では、マイクロビーム X 線散乱法を活用して、厚み方向に構造分布を有するポリプロピレン射出成形体の各層の微視的構造とその変形挙動を観察するとともに、融点近傍での熱処理がそれらに与える影響について調べた。その結果、熱処理前のサンプルと比較して、熱処理後のサンプルでは、各層での結晶部の塑性変形が抑制され、またボイドの発生頻度が向上していることがわかった。特に、結晶配向度の高いスキン層やせん断では、長周期程度のサイズをもった微視的なボイドが非晶部に生成しており、それによってこれらの高配向層ではひずみ硬化が起こっていることが示唆された。熱処理後のサンプルは、熱処理前と比較して靱性が向上することが知られていたが、その背景には、ひずみ硬化によって高剛性化したスキン層やせん断の延伸挙動が密接に関与していることが明らかとなった。一般的に、射出成形体の機械物性は、その層構造の構成に強く依存し、特にスキン層の割合が高くなるほど、高機械強度を示すことが知られているが、本研究結果が示すように、必ずしもスキン層が主な層構造でなくとも熱

処理によって優れた機械物性を付与できる、というのは興味深い知見である。ただし、本文でも述べた通り、そのような熱処理による物性向上効果は分子量によって大きく異なるため、今後は分子量および分子量分布と熱処理効果に関係を明らかにする研究を行うことで、さらに高度な物性制御が可能となることが期待される。

第5章「ハードエラストックポリプロピレンの微視的変形機構に関する研究」では、時分割小角・広角 X 線散乱法を用いて、ハードエラストック PP (HEPP) フィルムの冷延伸過程における微視的構造変化を明らかにした。その結果、HEPP フィルムの変形過程は4つのステージ (Stage I、II、III、IV) に分けることができ、各ステージでの構造変化は次の通りである。

Stage V. 配向したラメラ晶間の非晶部が引き伸ばされ、ラメラ晶の屈曲が起こる。

Stage VI. ボイドが生成し、延伸倍率の増大に伴い、その数が増大する。

Stage VII. Stage II で生成したボイドが延伸方向に引き伸ばされながら、屈曲したラメラ晶が折れる。

Stage VIII. 「stress-induced melting」を伴ってラメラ晶が断片化し、その後ボイドの形状を崩しながら、断片化したラメラ晶が延伸方向に再配列する。

また、得られた解析結果を基に、高透過度な微多孔フィルムを得るための最適な冷延伸条件を示した。前述の通り、延伸挙動は分子量や分子量分布にも強く依存するため、今後透過度の分子量依存性について、より詳細に調べることによって、更に高透過度な微多孔 PP フィルムが得られる可能性がある。

以上の通り、本研究では、高輝度放射光 X 線を活用することにより、LLDPE や PP という代表的なポリオレフィン樹脂の構造物性相関に関する新たな知見を得ることができた。今後は、「分子構造」、「固体構造」、「物性」という3つの研究課題それぞれを、より密に関連付けた研究を行うことが、新規材料開発に向けた設計指針を得る上で重要になると考えられる。

## 付録

核共鳴準弾性散乱法を用いた過冷却液体の  
Johari-Goldstein 過程における  
微視的ダイナミクスに関する研究



## A.1 緒言

本研究では、PP や PE といった結晶性高分子を主な研究対象としていたが、ポリアクリル酸メチル (PMMA) やポリカーボネート (PC) などの非晶性高分子も、PP や PE と同様に重要な産業用高分子である。非晶性高分子は、結晶性高分子とは異なり、ラメラ構造のような長距離秩序構造をもたないため、その力学特性を制御するためには、静的構造だけではなく分子運動と力学物性の関係を理解することが重要となる。高分子材料の力学物性と分子運動に関連した研究課題の一つとして、ガラス材料の脆性・延性転移と Johari-Goldstein (JG) 過程との関係がある。JG 過程とは、副緩和の一種であり、主緩和 ( $\alpha$  緩和) と同様に、さまざまなガラス形成物質で観測される普遍的な緩和過程の一つである。JG 過程は、 $\alpha$  緩和が実質的に凍結するガラス転移点 ( $T_g$ ) 以下の温度領域でも観測されるため、ガラス材料の物性を理解する上で重要な緩和過程であると言われている [101]。

Matsushige らは、PMMA の各温度での延伸挙動について調べ、その結果、延伸温度が 40°C 以下では脆性破壊を、60°C 以上では延性破壊をそれぞれ示すと報告している[102]。彼らは、その要因として、PMMA において、40°C から 60°C という温度領域は、JG 過程が観測される温度領域に近いいため、JG 過程の活性・不活性が PMMA の脆性・延性転移と関係していると述べている。また、JG 過程と脆性・延性転移の関係については、非晶性高分子のみならず金属ガラスでも同様の結果が報告されている。Yu らは、 $\text{La}_{68.5}\text{Ni}_{16}\text{Al}_{14}\text{Co}_{1.5}$  に対して、さまざまな温度、ひずみ速度での延伸実験を行い、脆性・延性転移が起こる臨界ひずみ速度の温度依存性を評価した結果、JG 過程の温度依存性と同一活性化エネルギーを示すことを明らかにした[103]。以上の先行研究から、JG 過程は非晶性高分子だけにとどまらず、ガラス物質全般の機械物性、特に靱性を制御する上で、重要な役割を担っていると言える。

JG 過程は、ガラス物質の機械物性のみならず、ガラス物理のいくつかの謎とも関連があると言われている。その一つとして、ガラスの物理的安定性に関する研究が挙げられる。例えば、Hikima らは、ガラス状態での結晶核形成は、 $\alpha$  緩和ではなく、JG 過程で起こる分子の再配置が支配していると報告している[104]。そして、Mehta らは、鎮痛剤として用いられるセレコキシブの結晶化挙動を調べたところ、 $T_g$  以下での結晶化速度の温度依存性は、JG 過程の緩和時間のそれと同じ傾向を示すことを明らかにした[105]。もう一つの研究課題として、「Stoke-Einstein 式の破れ」が挙げられる。物質の拡散係数 ( $D$ ) は、温度 ( $T$ ) と粘度 ( $\eta$ ) を用いて、Stoke-Einstein 式 ( $D \cdot \eta / T = \text{定数}$ ) で記述される。しかし、過冷却液体の  $T_g$  近傍においては、この式が成立しなくなることが知られており、これを「Stoke-Einstein 式の破れ」と呼ぶ[106]。Yu らは、金属ガラスである  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$  に対して、 $^{31}\text{P}$  NMR 測定を行い、P 原子の拡散係数の温度依存性を調べたところ、それは JG 過程の緩和時間と同じ温度依存性を示すことを明らかにし、「Stoke-Einstein 式の破れ」には JG 過程が関与していると提案している[107]。しかしながら、JG 過程そのものの微視的描像、すなわち、どのような空間スケールで、どのような運動モードが関与した緩和過程であるのかについては今なお十分に理解されていない。

JG 過程の微視的ダイナミクスについては、前述の誘電緩和や NMR などを用いて、さまざまなガラス形成物質に対して調べられてきた。しかしその描像は、物質の内部自由度によって異なっている。

例えば、Schmidt-Rohr らは、PMMA における JG 過程は、側鎖であるエステル基の回転運動によるものと報告している[108]。一方、Liu らは、内部自由度のない金属ガラス ( $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ ) において、JG 過程は周辺原子との協同的な原子間運動であると報告している[109]。JG 過程は内部自由度を問わず、さまざまなガラス形成物質で観測されているにも関わらず、その微視的ダイナミクスの描像は内部自由度に依存する、というのが現状の研究成果の示すところである。

JG 過程を微視的観点から明らかにする上で強力な手法となるのが、準弾性散乱法である。準弾性散乱法では動的構造因子が得られるため、どのくらいの空間スケールの構造が、どのくらいの速さで運動しているのかを評価することができる。準弾性散乱として最も広く用いられているのが中性子スピネコー (NSE) 法であり、これまでも Richter らや Arbe らによって、ポリブタジエンの JG 過程に関する研究結果が報告されている[110–112]。しかし、NSE 法で精度良く評価できる時間領域は数 10–数 100 ns 程度であり、それは JG 過程の特徴的な時間領域[113]に比べると「速すぎる」ため、十分に JG 過程が観測されたとは言い難い。

近年、新たな準弾性散乱法として、放射光核共鳴準弾性散乱法が注目されている。この測定法は、放射光を励起エネルギー線幅の狭い原子核に照射することで得られる単色性の高い  $\gamma$  線をプローブ光として、測定試料の散乱前後での  $\gamma$  線のエネルギー変化 (エネルギー幅の広がり) を、時間領域干渉計法 (TDI) により観測するものである[114]。例えば、励起原子核として  $^{57}\text{Fe}$  を使用した場合、その第一核共鳴励起エネルギーは約 14.4keV であり、放射される  $\gamma$  線の波長は 0.86 Å となる。したがって、そのような  $\gamma$  線を用いた準弾性散乱測定では、オングストローム、ナノメートルオーダーの空間スケールに対応したダイナミクスを捉えることができる。さらに、直近 Saito らによって開発されたマルチライン TDI 法を用いることで、10 ナノ秒から数マイクロ秒までの時間領域におけるダイナミクスを精度良く観測することが可能となり[115]、この時間領域は JG 過程のそれと [113]とも一致している。そこで本研究では、放射光核共鳴準弾性法を用いて、JG 過程の微視的メカニズムの解明を試みた。本付録では、はじめに放射光核共鳴準弾性法の測定原理と解析方法について述べた上で、具体的な実験内容、そして結果と考察について示す。

## A.2 核共鳴準弾性散乱

### A.2.1 核共鳴散乱について

核共鳴散乱とは、共鳴励起された原子核から  $\gamma$  線が放出される現象のことである。図 A.1 は、ある原子核の共鳴吸収を模式的に示したものである。 $\gamma$  線も運動量をもつため、運動量保存則から原子核は  $\gamma$  線が放出される方向とは反対方向に反作用を受ける。これを反跳と呼ぶ。エネルギー保存則から、放出される  $\gamma$  線のエネルギーは、原子核の反跳によって消費したエネルギー分 ( $E_R$ ) だけ励起エネルギー ( $E_0$ ) より小さくなる。 $E_R$  は、反跳によって原子核が得る速度を  $v$ 、原子核の質量を  $M$  とすると、

$$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 = \left(\frac{E_\gamma}{c}\right)^2 \frac{1}{2M} \quad (\text{A.1})$$

となる。ここで、 $E_\gamma$ は $\gamma$ 線のエネルギー、 $c$ は光速である。逆のことが、吸収の場合も起こる。すなわち、 $\gamma$ 線が放射される方向に原子核が運動量ならびに運動エネルギーをもつため、脱励起過程で得られた $\gamma$ 線によって、別の原子核を励起するためには、励起エネルギーよりも $E_R$ だけ大きなエネルギーが必要となる。したがって、通常、共鳴吸収は起こらない。

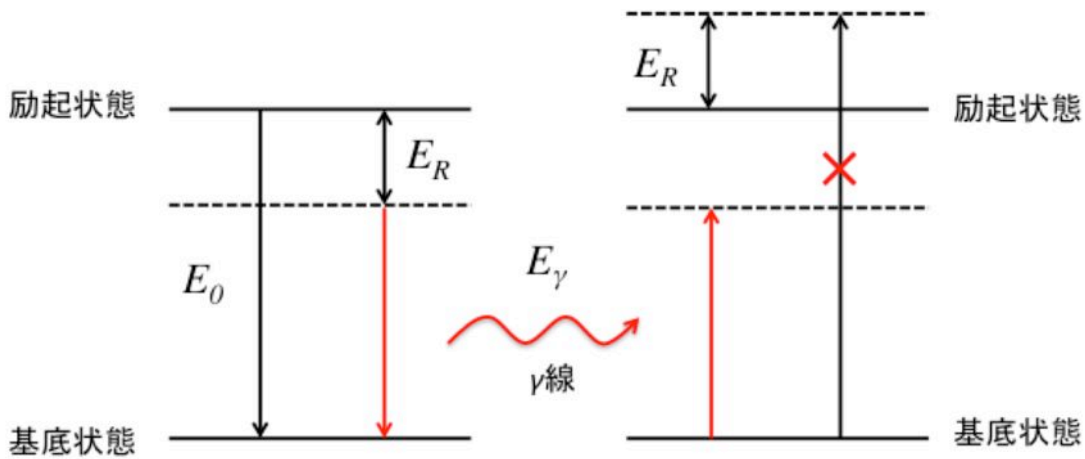


図 A.1：共鳴吸収の模式図。反跳によって、放出される $\gamma$ 線のエネルギーは励起エネルギー $E_0$ よりも $E_R$ だけ小さくなるため、次の原子核を励起することができない。

しかし、原子核が固体中で他の原子核と結合しているときには、固体全体で反跳を受け止めるため、見かけ上 $M$ がアボガドロ数的に増大し、反跳エネルギーを無視できるようになり ( $E_R \approx 0$ )、結果として共鳴吸収を起こすことができる。このような無反跳核共鳴吸収をメスバウアー効果と呼ぶ。メスバウアー効果では、反跳を無視できるので、核共鳴散乱によって放出される $\gamma$ 線のエネルギーは、原子核の励起エネルギーと同じであると見なしてよく、またその線幅も原子核の励起準位 (neV 程度) の線幅を保持している。例えば、代表的なメスバウアー核種である $^{57}\text{Fe}$ の場合、励起エネルギー ( $E$ ) は 14.4 keV であり、その線幅 ( $\Gamma_0$ ) は 4.66 nV となる (表 A.1 参照)。本研究で使用した核共鳴準弾性散乱とは、このようなメスバウアー効果によって得られるエネルギー線幅の狭い $\gamma$ 線をプローブ光として用いる準弾性散乱法のことを指す。尚、これ以降、ここで取り扱う核共鳴散乱は、全てメスバウアー効果が起こっていることを前提とする。

表 A.1: メスバウアー核種の一例[116]。 $E_0$ は核励起エネルギー、 $\tau_0$ は核励起寿命、 $\Gamma_0$ は線幅、 $\sigma_0$ は共鳴吸収断面積をそれぞれ表している。

元素	質量数	$E_0$ / keV	$\tau_0$ / ns	$\Gamma_0$ / neV	天然存在比 / %	$\sigma_0$ / kbarn
Fe	57	14.4125	141.11	4.66	2.14	2464
Sn	119	23.871	25.61	25.70	8.58	1380.5
Eu	151	21.532	13.99	47.03	47.82	242.6
Te	125	35.4919	2.14	310	6.99	259
I	127	57.606	2.76	240	100	206.1
Au	197	77.351	2.76	240	100	38.1
Ir	193	73.041	8.79	74.92	62.7	31.7

### A.2.2 放射光核共鳴準弾性散乱の概要

本研究で用いた放射光核共鳴準弾性散乱は、前節で述べた通り、核共鳴散乱によって得られるエネルギー線幅の非常に小さな $\gamma$ 線をプローブ光として用いる準弾性散乱法である。そして、本研究では、サンプルの準弾性散乱によって起こる $\gamma$ 線のエネルギー変化を、時間領域干渉計法 (TDI) という手法を用いて観測している。TDIとは、サンプルの上流側と下流側に置かれた2つの核吸収体から放出される別々の $\gamma$ 線を時間領域で干渉させ、その干渉パターンから準弾性散乱によって生じる $\gamma$ 線のエネルギー変化を測定する手法である[13]。そこで、まずは1枚の核吸収体から放出される $\gamma$ 線の時間スペクトルについて述べた後、TDIの測定原理について説明する。

### A.2.3 一枚の核吸収体から放出される $\gamma$ 線の時間スペクトル

理想的な薄い核吸収体から放出される $\gamma$ 線の時間スペクトル ( $I(t)$ ) は、核励起された時刻を  $t=0$  とすると、

$$I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (\text{A.2})$$

で表される。ここで、 $\tau_0$ は核励起寿命であり、 $t=0$ の $\gamma$ 線強度に対して $e^{-1}$ 倍の強度が得られる時刻に対応する。しかし、一般的には、核吸収体の厚みに起因して、多重散乱の寄与が入る。そこで、核吸収体の厚みを統一的に扱うために、次式で与えられる有効吸収厚み  $T_e$  を導入する。

$$T_e = \sigma_0 n f_{LM} \beta z \quad (\text{A.3})$$

上式において、 $\sigma_0$ は核共鳴散乱断面積、 $n$ は核吸収体中のメスバウアー核種の密度、 $\beta$ は核種含有率、

$z$ は核吸収体の厚みである。そして、 $f_{LM}$ は、Lamb-Mössbauer factor 因子と呼ばれ、メスバウアー効果が起こる割合を示している。今、ある散乱体に電場  $E_i(t)$  の入射波を入れ、電場  $E_s(t)$  の散乱波が得られるとき、散乱体（ここでは核吸収体）の応答関数  $g(t)$  を、

$$E_s = g(t)E_i(t) \quad (\text{A.4})$$

として定義すると、多重散乱を考慮した  $\gamma$  線の応答関数は、

$$g(t) \propto \frac{T_e}{\tau_0} \exp\left(-i\omega_0 t - \frac{t}{2\tau_0}\right) \frac{J_1(\sqrt{T_e t/\tau_0})}{\sqrt{T_e t/\tau_0}} \quad (\text{A.5})$$

として表される[115]。ここで、 $J_1(t)$  は第1種ベッセル関数、 $\omega_0$  は核共鳴周波数である。そして、 $\gamma$  線の強度は、次式のようにになる。

$$\begin{aligned} I(t) &\propto |g(t)|^2 \\ &= \left\{ \frac{T_e}{\tau_0} \cdot \frac{J_1(\sqrt{T_e t/\tau_0})}{\sqrt{T_e t/\tau_0}} \right\}^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

図 A.2 は、式 (A.6) において、核吸収体として  $^{57}\text{Fe}$  を想定し、 $T_e$  を変えたときの  $\gamma$  線の時間スペクトルを示したものである。これをみると、 $T_e$  が大きくなると、強度が部分的に著しく減衰する干渉パターンが出現していることがわかる。この干渉パターンはダイナミカルビートと呼ばれ、多重散乱により集団的に励起された  $\gamma$  線同士が干渉することによって引き起こされるものである。

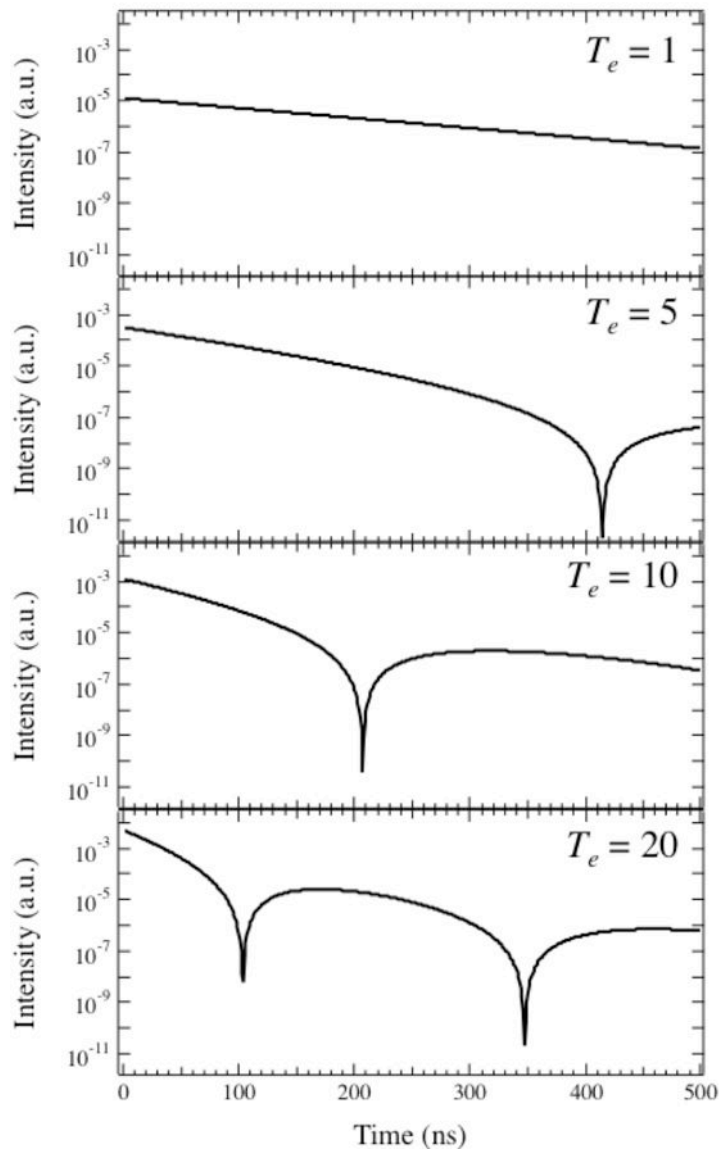


図 A.2 :  $^{57}\text{Fe}$  を想定し、式 (A.6) を用いて得られる一枚の核吸収体から放出される  $\gamma$  線の時間スペクトル

#### A.2.4 シングルライン TDI

本研究では、サンプルによる準弾性散乱によって生じる入射  $\gamma$  線のエネルギー変化を、TDI で測定している。具体的には、A.2.1 で述べた通り、サンプルの上流側と下流側に置かれた 2 つの核吸収体から放出される別々の  $\gamma$  線を時間領域で干渉させ、その干渉パターンを解析することで入射  $\gamma$  線のエネルギー変化、すなわちサンプルの動的構造に関する情報を得る。このような TDI として、最も単純な手法がシングルライン TDI と呼ばれるものである[114]。図 A.3 に、シングルライン TDI の実験配置を示す。シングルライン TDI の主な特徴は、サンプルの上流側および下流側にそれぞれ設置した核吸収体から放出される  $\gamma$  線同士を干渉させるために、上流側の核吸収体を等速直線運動させ、ドップラー効果によってそのエネルギーを変化させている点である。

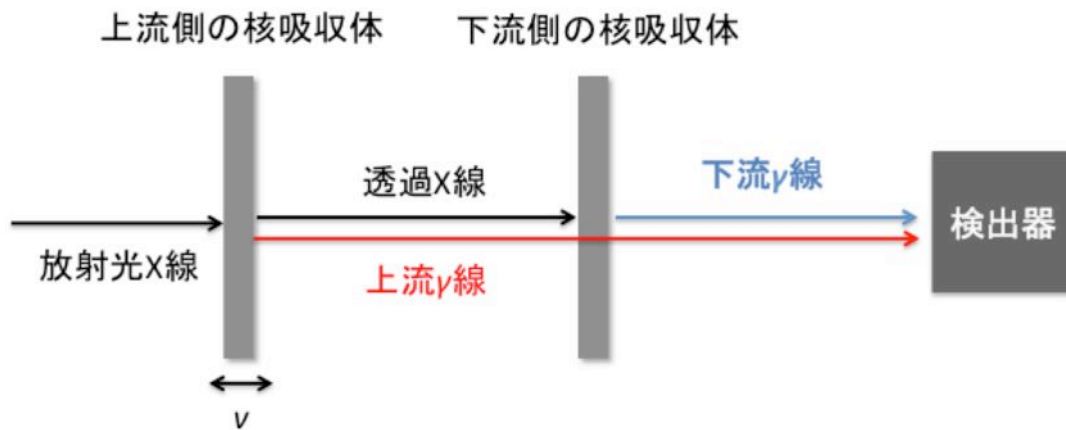


図 A.3：サンプルがない状態での 2 枚の核吸収体から核共鳴散乱。上流側の核吸収体を速度  $v$  で等速直線運動させることで、そこから放出される  $\gamma$  線は、下流側の核吸収体から放出される  $\gamma$  線に対してエネルギーがシフトしている。

ここで、図 A.3 に示すようにサンプルが設置されていない状態で、上流側に設置した核吸収体を速度  $v$  で等速往復運動させているとする。ドップラー効果により、上流側の核吸収体から放出される  $\gamma$  線（上流  $\gamma$  線）のエネルギーは、

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0 \quad (\text{A.7})$$

だけ、核励起エネルギーからシフトする。電磁波のエネルギーは、角周波数に比例するので、同時に

$$\Omega = \frac{v}{c} \omega_0 \quad (\text{A.8})$$

だけ、角周波数もシフトする。一方、下側側の核吸収体から放出される  $\gamma$  線（下流  $\gamma$  線）は、静止しているため、そのエネルギーおよび角周波数は、 $E_0$  および  $\omega_0$  である。このとき、最下流側における  $\gamma$  線の電場  $E(t)$  は、

$$E(t) \propto g(t)e^{-i(\omega_0+\Omega)t} + g(t)e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{A.9})$$

となる。ここでは、上流  $\gamma$  線によって下流の核吸収体が励起される放射結合の影響は無視している。また、二つの核吸収体に X 線が入射する時刻は同じとする。式 (A.9) より、観測される  $\gamma$  線の強度は、

$$\begin{aligned}
I(t) &\propto |E(t)|^2 \\
&= |g(t)|^2 |e^{-i(\omega_0+\Omega)t} + e^{-i\omega_0 t}|^2 \\
&= |g(t)|^2 (e^{-i(\omega_0+\Omega)t} + e^{-i\omega_0 t}) \cdot (e^{i(\omega_0+\Omega)t} + e^{i\omega_0 t}) \\
&= |g(t)|^2 (2 + e^{-i\Omega t} + e^{i\Omega t}) \\
&= 2|g(t)|^2 (1 + \cos \Omega t)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

となる。核吸収体としては、 $^{57}\text{Fe}$  を想定し、上流側に設置した核吸収体を  $v = 6.3$  [mm/s] で等速往復運動させるとすると、 $E_0 = 14.4$  [keV] であり、 $\omega_0 = E_0 / (h / 2\pi) \approx 2.2 \times 10^{19}$  [s $^{-1}$ ] なので、式 (A.8) より  $\Omega \approx 4.6 \times 10^8$  [s $^{-1}$ ] となる。この値と式 (A.6) および式 (A.10) を用いて、時間スペクトルを計算した結果を図 A.4 に示す。尚、ここでは  $T_e = 20$  として計算している。図 A.4 から理解できるように、多重散乱によるダイナミカルビートに加えて、式 (A.10) の  $\cos \Omega t$  項に由来するフリンジを確認できる。これを量子ビートと呼び、後述するように、TDI ではこの量子ビートの減衰挙動からサンプルの動的構造因子を評価する。

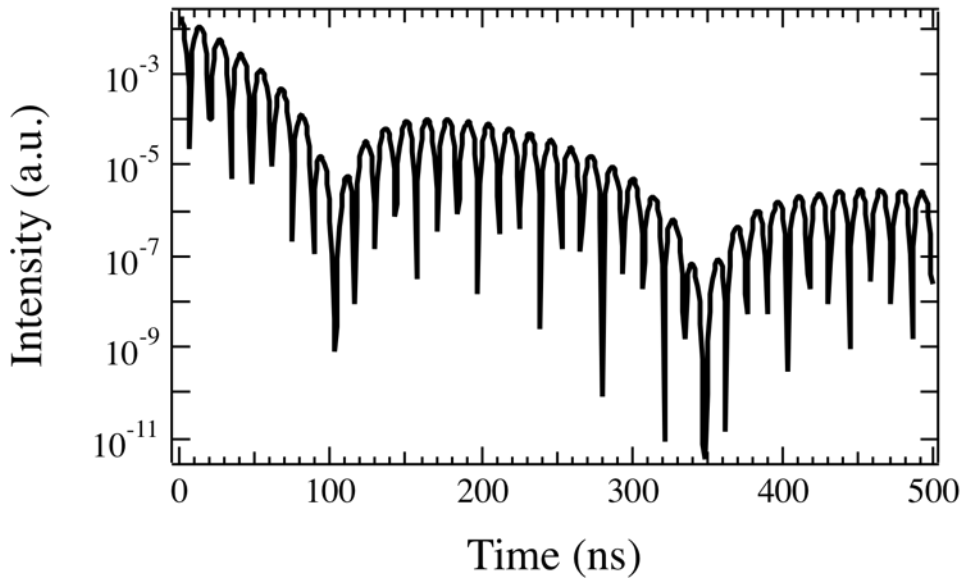


図 A.4 : 2 枚の  $^{57}\text{Fe}$  からそれぞれ放出される  $\gamma$  線同士が干渉したときの時間スペクトル。  $T_e = 20$  として計算している。

続いて、2 枚の核吸収体の間にサンプルを設置し、そこで準弾性散乱が起こる場合の  $\gamma$  線の時間スペクトルについて考える。実験配置を図 A.5 に示す。時刻  $t$  におけるサンプルの電子密度分布を  $\rho(\mathbf{r}, t)$  とすると、入射電場に対するサンプルの応答関数  $f(\mathbf{q}, t)$  は、



$$f(\mathbf{q}, t) \propto \int \rho(\mathbf{q}, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.11})$$

で与えられる。このとき、最下流における  $\gamma$  線の電場は、

$$E(\mathbf{q}, t) \propto g(t)e^{-i(\omega_0+\Omega)t}f(\mathbf{q}, t) + f(\mathbf{q}, 0)g(t)e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{A.12})$$

となる。ここで、上流側および下流側に設置した核吸収体に、X線が入射する時刻を  $t=0$  としている。上式の第1項と第2項はそれぞれ上流  $\gamma$  線および下流  $\gamma$  線の電場に対応している。先程と同様に、その強度を計算すると、

$$\begin{aligned} I(t) &\propto |E(t)|^2 \\ &= |g(t)|^2 |e^{-i\Omega t}f(\mathbf{q}, t) + f(\mathbf{q}, 0)|^2 \\ &= |g(t)|^2 \{ |f(\mathbf{q}, t)|^2 + |f(\mathbf{q}, 0)|^2 + e^{-i\Omega t}f(\mathbf{q}, t)f^*(\mathbf{q}, 0) \\ &\quad + e^{i\Omega t}f^*(\mathbf{q}, t)f(\mathbf{q}, 0) \} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

となるが、実際に観測されるのは時間平均された強度なので、

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle &\propto \langle |E(t)|^2 \rangle \\ &= |g(t)|^2 \{ \langle |f(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle + \langle |f(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle + e^{-i\Omega t} \langle f(\mathbf{q}, t)f^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \\ &\quad + e^{i\Omega t} \langle f^*(\mathbf{q}, t)f(\mathbf{q}, 0) \rangle \} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

となる。ここで、静的構造因子  $S(\mathbf{q})$  および  $S(\mathbf{q})$  で規格化された中間散乱関数  $F(\mathbf{q}, t)$  を、以下の通りそれぞれ導入する。

$$S(\mathbf{q}) = \langle |f(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle = \langle |f(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle \quad (\text{A.15})$$

$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{\langle f(\mathbf{q}, t)f^*(\mathbf{q}, 0) \rangle}{S(\mathbf{q})} = \frac{\langle f^*(\mathbf{q}, t)f(\mathbf{q}, 0) \rangle}{S(\mathbf{q})} \quad (\text{A.16})$$

これらを用いて、式 (A.14) を整理すると、

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle &\propto \langle |E(t)|^2 \rangle \\ &= 2|g(t)|^2 S(\mathbf{q}) \{ 1 + F(\mathbf{q}, t) \cos(\Omega t) \} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

となる。

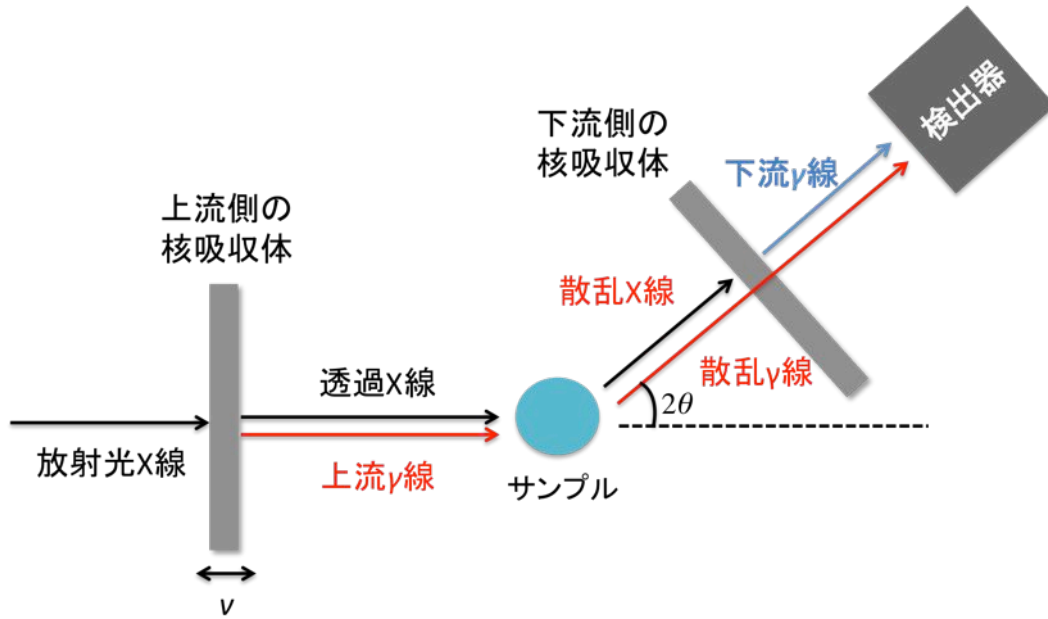


図 A.5 : サンプルを設置した状態での 2 枚の核吸収体から核共鳴散乱。ここでは、散乱角  $2\theta$  の方向に設置した検出器で、 $\gamma$  線の時間スペクトルを測定する場合を想定している。

本研究で解析対象としたガラス形成物質の場合、その  $F(\mathbf{q}, t)$  は Kohlrausch–Williams–Watt (KWW) 関数およびデバイワラー因子  $f_{DW}(\mathbf{q})$  を用いて、

$$F(\mathbf{q}, t) = f_{DW}(\mathbf{q}) \exp \left\{ -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \right\} \quad (\text{A.18})$$

と表されることが経験的に知られている[110–112]。ここで、 $\beta$  は KWW 関数の伸長指数（ストレッチパラメータ）であり、 $\tau$  は緩和時間である。この  $F(\mathbf{q}, t)$  を式 (A.17) に代入すると、

$$\langle I(t) \rangle \propto |g(t)|^2 \left\{ 1 + f_{DW}(\mathbf{q}) \exp \left\{ -\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta \right\} \cos(\Omega t) \right\} \quad (\text{A.19})$$

となり、量子ビートを反映する項 ( $\cos(\Omega t)$ ) に  $F(\mathbf{q}, t)$  がかかった形になる。例として、 $\beta = 0.5$  と仮定し、 $\tau$  を変えた場合の時間スペクトルを計算すると図 A.6 のようになるが、量子ビートの減衰挙動が  $\tau$  によって異なることが理解できよう。実際の測定では、はじめにサンプルを設置していない状態で  $|g(t)|^2$  を測定し、サンプルを設置した状態での時間スペクトルに対して、前記  $|g(t)|^2$  および式 (A.19) を用いてフィッティングを行い、各  $\mathbf{q}$  に対する緩和時間 ( $\tau$ ) を得ることになる。

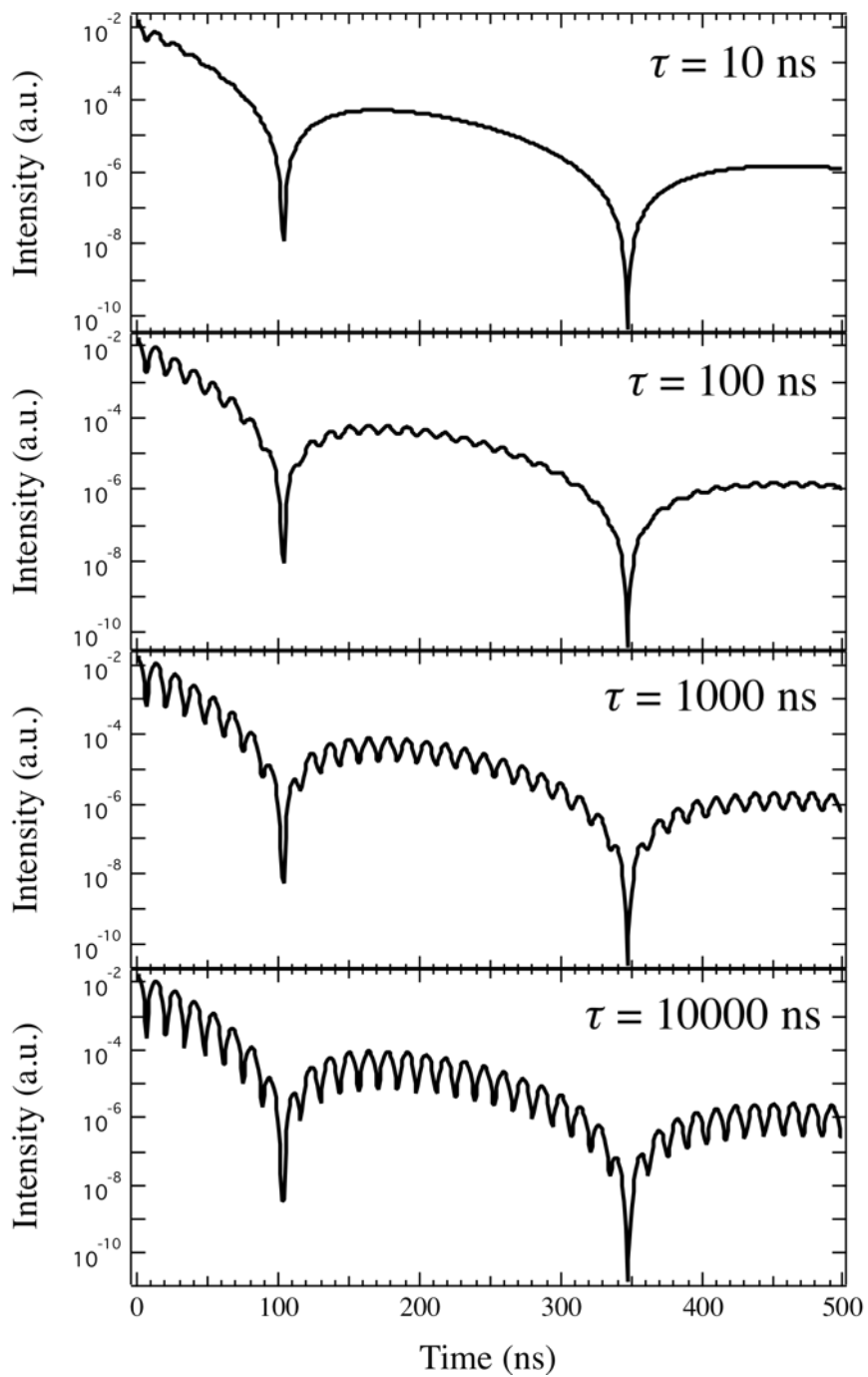


図 A.6 : 核吸収体として  $^{57}\text{Fe}$  ( $T_e=20$ ) を用いて、 $\beta=0.5$  と仮定し、さまざまな  $\tau$  に対する時間スペクトルを計算した結果。  $\tau$  によって、量子ビートの減衰挙動が異なることが理解できる。

### A.2.5 マルチライン TDI

シングルライン TDI の測定効率を高めるために、近年 Saito らによって開発されたのが、マルチライン TDI 法である[115]。マルチライン TDI 法とシングルライン TDI との根本的な違いは、核吸収体に磁場を印加することによって生じるゼーマン効果（原子核のエネルギー準位の分裂）を利用して、複数のエネルギーを持った  $\gamma$  線同士を干渉させている点である。ここでは、マルチライン TDI 法の一例として、図 A.7 に示す実験配置の場合について紹介する。

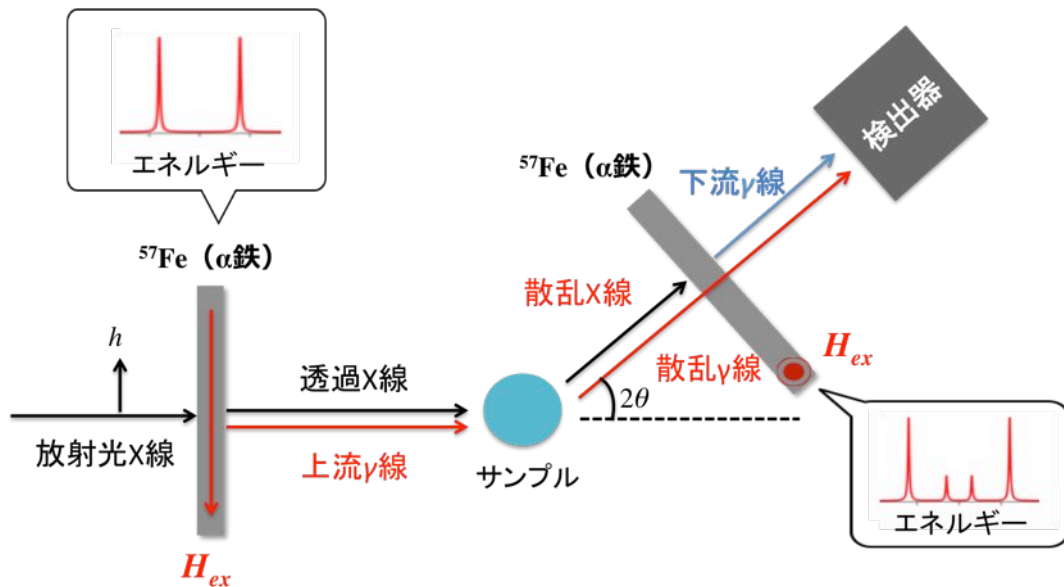


図 A.7: マルチライン TDI 法での実験配置。核吸収体として、 $^{57}\text{Fe}$  濃縮  $\alpha$  鉄を使用している。放射光 X 線の電場は  $h$  方向に偏光しているとして、上流側の核吸収体には、 $h$  と平行方向に磁場 ( $H_{ex}$ ) を印加し、下流側の核吸収体には、 $h$  に対して垂直方向に磁場を印加している。その結果、上流側の核吸収体からは 2 種類のエネルギーをもつ  $\gamma$  線が、下流側の核吸収体からは 4 種類のエネルギーをもつ  $\gamma$  線が、それぞれ放出される。

まず、核吸収体として  $^{57}\text{Fe}$  濃縮  $\alpha$  鉄を使用した場合のゼーマン効果について述べる。 $\alpha$  鉄は、常温において強磁性体であるため、核スピンと内部磁場との磁気双極子相互作用によりゼーマン効果を生じる。 $^{57}\text{Fe}$  の核スピン量子数  $I$  は、基底状態では  $I = 1/2$ 、第一励起状態では  $I = 3/2$  である。ゼーマン分裂が起こると、それぞれの状態の  $I$  に対して、 $2I + 1$  個のエネルギー準位が現れる。このとき、核共鳴散乱によって生じる  $\gamma$  線のエネルギーパターンは、遷移則  $\Delta m = 0$  もしくは  $\pm 1$  に従って、計 6 種類になる (図 A.8)。ここで、放射光 X 線のように偏光した電磁波で核励起を行う場合には、入射光の電場の偏光方向に対して平行もしくは垂直方向に磁場を印加することによって、特定の遷移則に従った  $\gamma$  線を取り出すことができる[115, 116]。図 A.7 に示す実験配置の場合では、上流の核吸収体からは  $\Delta m = 0$ 、上流の核吸収体からは  $\Delta m = \pm 1$  にそれぞれ対応する  $\gamma$  線が放射される。

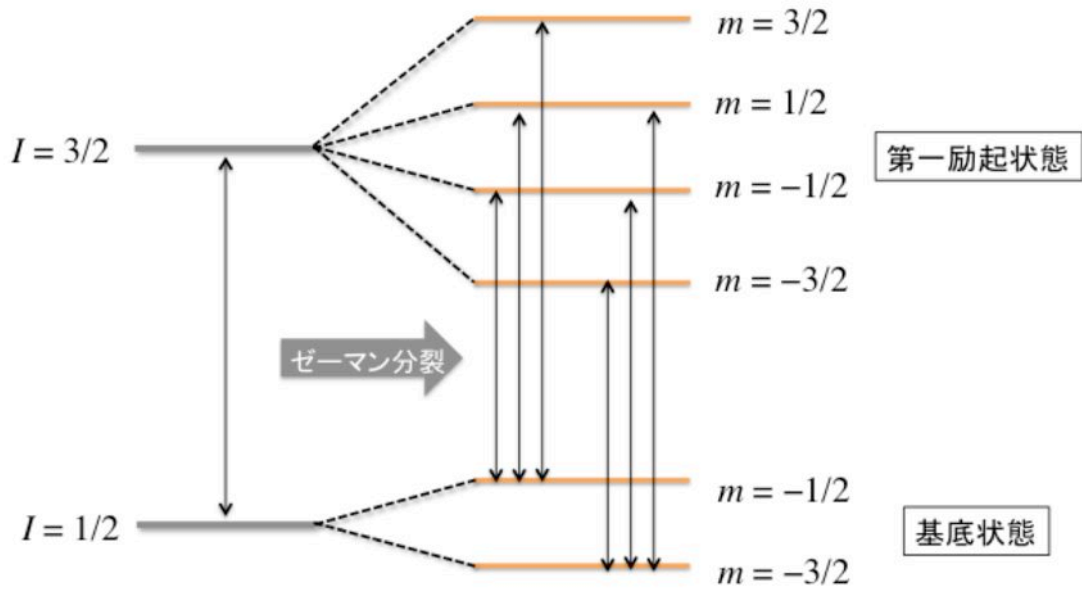


図 A.8 :  $^{57}\text{Fe}$  のゼーマン分裂の模式図。  $I$  と  $m$  は、核スピン量子数と磁気量子数をそれぞれ表している。基底状態および第一励起状態のエネルギー準位と遷移則から、6 種類の励起・脱励起パターンがある。

次に、得られる散乱  $\gamma$  線の時間スペクトルの表式について述べる。シングルライン TDI 法の場合とは異なり、上流側と下流側の核吸収体をもつ応答関数は異なるので、ここではそれらを  $g_u(t)$  および  $g_d(t)$  とおくことにする。このとき、式 (A.12) と同様に考えると、散乱  $\gamma$  線の電場は

$$E(\mathbf{q}, t) \propto g_u(t)e^{-i\omega_0 t}f(\mathbf{q}, t) + f(\mathbf{q}, 0)g_d(t)e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{A.20})$$

と記述でき、散乱強度は

$$\begin{aligned} I(t) &\propto |E(t)|^2 \\ &= |g_u(t)|^2|f(\mathbf{q}, t)|^2 + |g_d(t)|^2|f(\mathbf{q}, 0)|^2 \\ &\quad + g_u(t)g_d^*(t)f(\mathbf{q}, t)f^*(\mathbf{q}, 0) + g_u^*(t)g_d(t)f^*(\mathbf{q}, t)f(\mathbf{q}, 0) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

となる。この式において時間平均をとると、

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle &\propto \langle |E(t)|^2 \rangle \\ &= |g_u(t)|^2\langle |f(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle + |g_d(t)|^2\langle |f(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle \\ &\quad + g_u(t)g_d^*(t)\langle f(\mathbf{q}, t)f^*(\mathbf{q}, 0) \rangle + g_u^*(t)g_d(t)\langle f^*(\mathbf{q}, t)f(\mathbf{q}, 0) \rangle \\ &= S(\mathbf{q})[|g_u(t)|^2 + |g_d(t)|^2 + F(\mathbf{q}, t)\{g_u(t)g_d^*(t) + g_u^*(t)g_d(t)\}] \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

となり、時間に依存しない  $S(q)$  を省略した形式で上式を書き直すと、

$$\langle I(t) \rangle \propto \{1 - F(\mathbf{q}, t)\} \{|g_u(t)|^2 + |g_d(t)|^2\} + F(\mathbf{q}, t) |g_u(t) + g_d(t)|^2 \quad (\text{A.23})$$

となる。前節と同様に、 $F(\mathbf{q}, t)$  として KWW 関数を仮定すると次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \langle I(t) \rangle \propto & \left\{ 1 - f_{DW}(\mathbf{q}) \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} \right\} \{|g_u(t)|^2 + |g_d(t)|^2\} \\ & + f_{DW}(\mathbf{q}) \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} |g_u(t) + g_d(t)|^2 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

この式において、 $|g_u(t)|^2$ 、 $|g_d(t)|^2$  そして  $|g_u(t) + g_d(t)|^2$  は、サンプルがない状態であらかじめ測定することができる。したがって、それらの時間スペクトルと式 (A.24) を用いて、試料を設置したときの時間スペクトルをフィッティングすることにより、緩和時間に関する情報を得ることが可能となる。Saito らが実施したシミュレーション結果によると[115]、図 A.7 の実験配置では、シングルライン TDI 法と比較して、100 倍程度測定効率が向上しているという報告がなされているため、本研究ではこのマルチライン TDI を用いてガラス形成物質の微視的ダイナミクスを評価した。

## A.3 実験

### A.3.1 サンプル

本研究では、モデルサンプルとして、イオン液体の一種である 1-nonyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (C9mimTFSI) を使用した。イオン液体とは、イオンのみから構成され、その融点が 100°C 以下である化合物であり、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性などの特徴を有している。イオン液体の多くは、過冷却状態から容易にガラス化することが知られており、そのガラス転移挙動は、一般的な分子性液体のそれと特徴的な違いはないことがわかっている[120, 121]。しかし、イオン液体の静的構造は、一般的な分子性液体には見られないような階層構造を有しているため[122]、その各階層構造に対応する微視的ダイナミクスを観測することができれば、分子性液体はもとより、高分子材料でも観測できない空間スケールでの構造緩和を明瞭に捉えることができる。以上の理由から、本研究では、イオン液体 (C9mimTFSI) をモデルサンプルとして用いて実験を行った。尚、サンプルは事前に 48 時間真空乾燥し、サンプル中に含まれる水分を除去してから各測定に使用した。

### A.3.2 DSC 測定

サンプルのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を評価するために、DSC 測定を実施した。装置は、EXTAR-6000

(TA Instruments 社製) を使用し、インジウムを用いて温度校正を行った。サンプルは、アルミニウム製のパンに 15 mg 封入し、空のパンをリファレンスとして使用した。測定は、窒素雰囲気下中で行い、冷却および加熱速度は 5 K/min とした。

### A.3.3 X 線散乱測定

X 線散乱測定は、Photon Factory の BL6A にて実施した。X 線の波長は 0.15nm とし、検出器には、Pilatus 1M (DECTRIS Ltd., Switzerland) を使用した。サンプルは、厚み約 400  $\mu\text{m}$  のスペーサーの間に封入し、約 15  $\mu\text{m}$  のポリエチレンイミンフィルムで挟み込んだ。それを、温調ステージ (Linkam Scientific Instruments Ltd., THMS-350V) 上に設置し、約 10 Pa の真空状態にした。その状態で、サンプルを 293 K から 200 K 間で 5K/min の冷却速度で冷却し、1 $^{\circ}\text{C}$ ごとの散乱プロファイルを取得した。

### A.3.4 マルチライン TDI 法による核共鳴準弾性散乱測定

マルチライン TDI 測定は、SPring-8 の BL09XU にて実施した。図 A.9 は、実験セットアップを模式的に示したものである。核吸収体として、 $^{55}\text{Fe}$  を主成分として含有する  $\alpha\text{-Fe}$  を使用し、それをサンプルの上流側と下流側に設置した。そして、上流側と下流側で磁場の向きが垂直になるように、約 0.6T の磁場をそれぞれの核吸収体に印加した。入射 X 線のエネルギーは、 $^{55}\text{Fe}$  の第一核共鳴励起エネルギーである 14.4keV とした。検出器として、アバランシェフォトダイオード (APD) を用いた。サンプルはヘリウムが充填されたクライオスタット中に設置し、250 K から 180 K 温度範囲の  $\gamma$  線の時間干渉スペクトルを観測した。

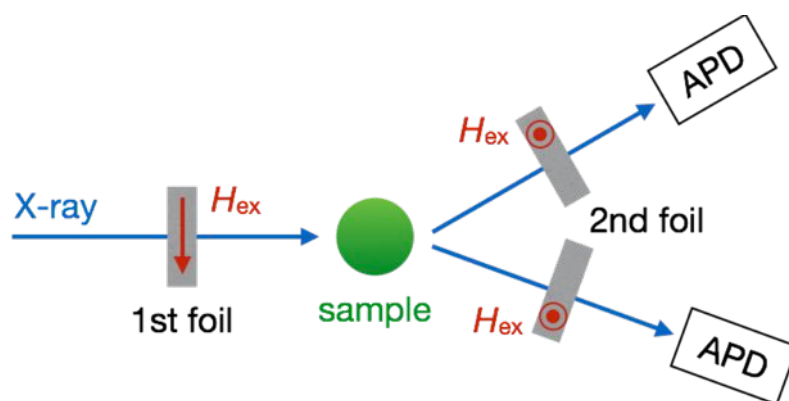


図 A.9 : 実験セットアップの模式図

観測される  $\gamma$  線の時間干渉スペクトルは、中間散乱関数が Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数に従うと仮定すると、次式で表される。

$$I(t) = A[B \exp[-(t/\tau)]^{\beta_{kww}} \times F_1(t) + \{1 - B \exp[-(t/\tau)]^{\beta_{kww}}\} \times [F_2(t) + F_3(t)] + CF_2(t)] \quad (\text{A.25})$$

ここで、A、B、Cは定数であり、 $\tau$ は緩和時間、 $\beta_{kww}$ はストレッチパラメーターをそれぞれ示している。また、 $F_1(t)$ は、サンプルがない状態での、サンプル上流および下流の核吸収体からそれぞれ放出された $\gamma$ 線同士の時間干渉スペクトルであり、 $F_2(t)$ と $F_3(t)$ は、それぞれ、上流側と下流側の核吸収体から放出される $\gamma$ 線の前方散乱スペクトルである。本実験では、 $F_2(t)$ と $F_3(t)$ をそれぞれ測定し、MOTIF[123]を用いてそれらをフィッティングした。そして、得られたフィッティングパラメーターを用いて、計算により $F_1(t)$ を得た。

## A.4 結果と考察

### A.4.1 DSC 測定

図 A.11 は、C9mimTFSI を 5 K/min で冷却したときの DSC 曲線である。比熱の変曲点より、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を評価したところ、185 K となった。また、この熱履歴では、C9mimTFSI は結晶化を起ささないことを確認した。

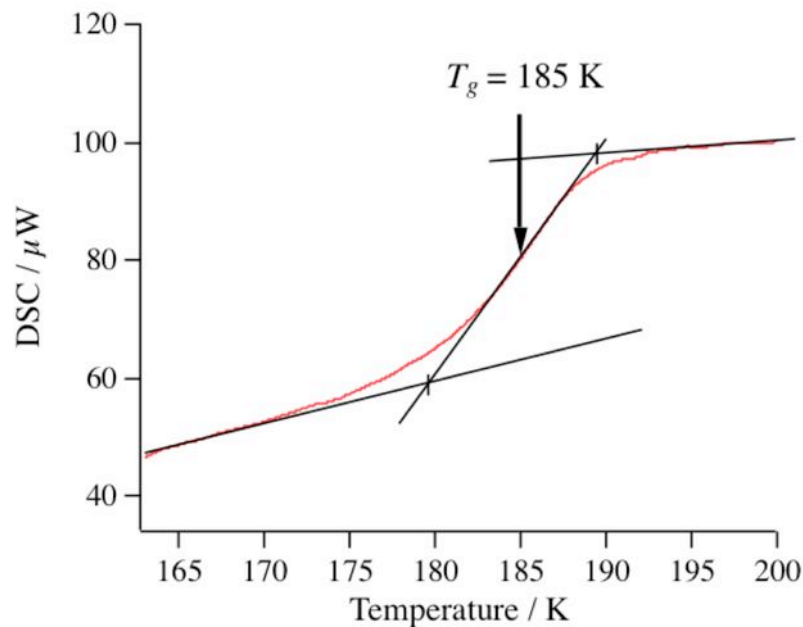


図 A.11 : 冷却過程における C9mimTFSI の DSC 曲線



#### A.4.2 X 線散乱測定

図 A.12 は、C9mimTFSI の各温度での X 線散乱プロファイルを示したものである。この結果から、いずれの測定温度においても、 $q = 2.8 \text{ nm}^{-1}$  付近 (Peak I)、 $q = 8.4 \text{ nm}^{-1}$  付近 (Peak II)、 $q = 13.5 \text{ nm}^{-1}$  付近 (Peak III) に 3 つの相関ピークを有することがわかった。Kashyap らは、X 線を用いた全散乱測定と分子動力学シミュレーションを組み合わせ、これらの相関ピークの構造的起源を調べており、Peak I は非極性基であるアルキル基によって隔てられたイミダゾリウム環やアニオンといった極性基同士の相関ピーク、Peak II はカチオンもしくはアニオンによって隔てられた同種イオン同士の相関ピーク、そして Peak III は近接二分子間の相関ピークに対応すると報告している [124]。

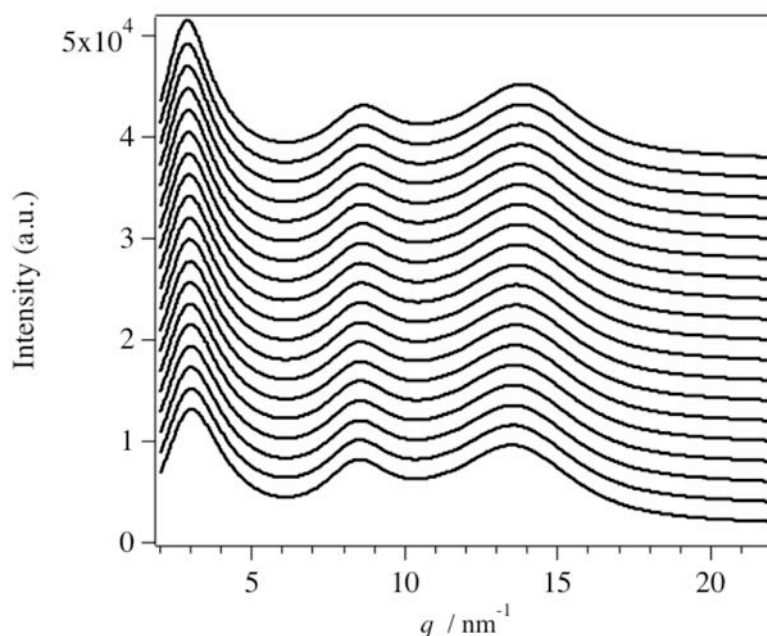


図 A.12 : C3mimTFSI の X 線散乱プロファイル。下 (290 K) から上 (200 K) にかけて、5K ごとのプロファイルを示している。

#### A.4.2 TDI 測定

図 A.13 は、TDI 測定で得られた  $\gamma$  線の時間スペクトルと、式 (A.25) によるフィッティング結果の一例を示したものである。ここで、 $\beta_{kww}$  は、過去の NSE 法による測定結果[125, 126]に従って、 $\beta_{kww} = 0.5$  で固定してフィッティングを行った。その結果、いずれの測定温度でも、同様にフィッティング可能であった。そこで、フィッティングによって得られた緩和時間 ( $\tau$ ) と式 (A.26) を用いて、各温度、各  $q$  での平均緩和時間  $\langle \tau \rangle$  を計算し、それらを測定温度の逆数に対してプロットした (図 A.14)。

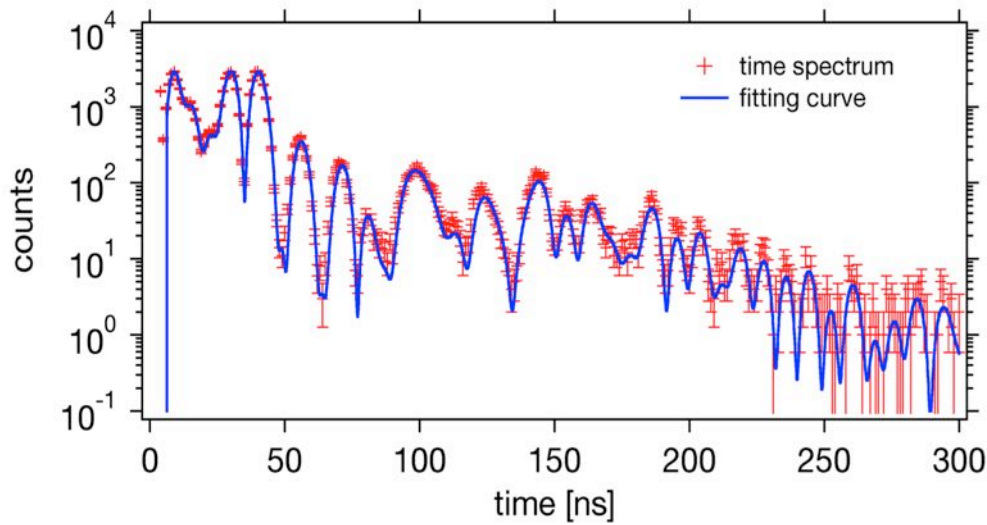


図 A.13 : 時間スペクトルとフィッティング結果の例

$$\langle \tau \rangle = \tau \Gamma(1/\beta_{KWW}) / \beta_{KWW} \quad (\text{A.26})$$

ここで、 $\Gamma(x)$ は、ガンマ関数を表している。また、図 A.14 中には、誘電緩和測定によって得られた C9mimTFSI の  $\alpha$  緩和および JG 過程に対応する緩和時間の温度依存性を示している[127]。  $\alpha$  緩和に対応する緩和時間の温度依存性について、VFT 式 ( $\tau = A \exp[D/(T-T_0)]$ ) を用いてフィッティングしたところ、 $A = 4.87 \times 10^{-3}$  [ns]、 $D = 734$  [K]、 $T_0 = 165$  [K]となった。次に、JG 過程に対応する緩和時間の温度依存性を、アレニウス式 ( $\tau = B \exp(E_d/(k_B T))$ ) でフィッティングしたところ、 $B = 8.33 \times 10^{-7}$  [ns]、 $E_d = 6.49 \times 10^{-21}$  [J]となった。ここで  $k_B$ は、ボルツマン定数 ( $= 1.38 \times 10^{-23}$  [J·K<sup>-1</sup>]) を表している。ここで、TDI測定によって得られた各  $q$ における緩和時間の温度依存性を見ると、前述の3つの相関ピーク (Peak I、Peak II、Peak III) に対応する  $q = 3.0, 8.8, 13.2$  [nm<sup>-1</sup>]では、前記 VFT 式によるフィッティング曲線を時間軸方向にスケールリングすることで、同様にフィッティングすることができた。この結果から、各相関ピークに対応する構造緩和は、 $\alpha$  緩和に関係するものであることが示唆された。各相関ピークの構造的起源は A.4.2 で述べた通りであるが、いずれの相関ピークも分子間構造に由来するものであるため、各相関ピークで観測された構造緩和は分子間運動に起因するものと言える。特に Peak I と Peak II は、近接二分子間の相関ピークよりも低角側であるため、それらの構造緩和は複数のアニオンおよびカチオンが関与していると予想される。したがって、C9mimTFSI の  $\alpha$  緩和は、複数のアニオンおよびカチオンが関与した協同的な分子間運動によるものだと考えられる。一方、Peak III よりも広角側である  $q = 17.3, 20.4$  [nm<sup>-1</sup>]では、VFT 式とは分岐して、アレニウス式に従う温度依存性を示していた。前述の誘電緩和測定の結果と比較により、これらの  $q$ における構造緩和は、JG 過程に関与したものであると考えられる。Peak III よりも広角側の  $q$ では分子内相関が支配的となる領域であるため[128]、JG

過程はカチオンおよびアニオンの局所的な分子内運動に起因していると言える。JG 過程に分子内運動が関与していることは、イオン液体に限らず、他の分子性液体でも報告されている。例えば、Richter らは、重水素化ポリブタジエンに対して、その  $T_g$  近傍での中性子スピンエコー測定を行い、分子内相関が支配的な  $q (= 14.5 \text{ nm}^{-1})$  において、JG 過程を観測している[118]。また、Saito らや Kanaya らが近年実施したシングルライン TDI 法を用いた放射光核共鳴準弾性散乱の結果を見ても、同様に分子内相関が支配的な  $q$  領域において、JG 過程が観測されている[129, 130]。しかし、本研究ならびに上述の先行研究においても、JG 過程に関与する分子内運動の微視的描像については不明瞭であり、また分子内自由度を全く持たない金属ガラスとの関係についても未だほとんど議論されておらず、今後更なる研究が求められる。

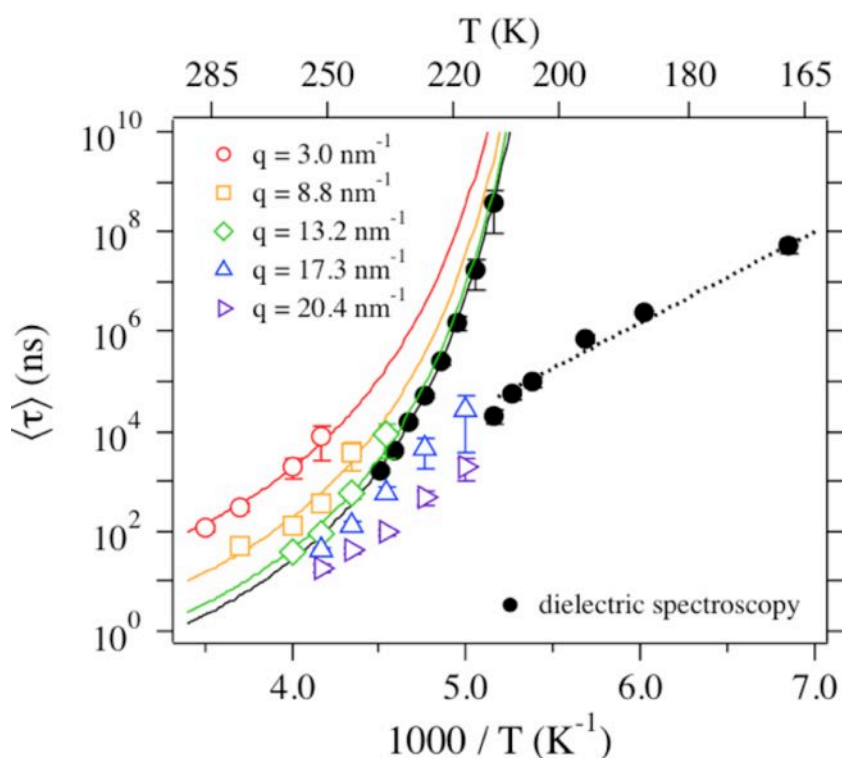


図 A.14：誘電緩和測定[127]および TDI 測定によって得られた緩和時間の温度依存性。グラフ中に示した実線および点線は、それぞれ VFT 式およびアレニウス式のフィッティング曲線を示している。

## A.5 結論

本研究では、非晶性高分子材料の動的構造を理解するための一環として、放射光核共鳴準弾性散乱法を用いて、イオン液体の一種である C9mimTFSI の微視的構造緩和を観測した。X 線散乱測定を実施

したところ、分子間構造に起因する3つの相関ピーク（Peak I、Peak II、Peak III）を確認した。TDI測定では、これら3つの相関ピークと分子内構造に起因する構造緩和をそれぞれ観測したところ、分子間構造に起因する構造緩和はいずれも $\alpha$ 緩和に関係しており、分子内構造に起因する構造緩和はJG過程に帰属されることがわかった。分子内運動がJG過程に関与しているという微視的描像は、これまでの先行研究で述べられていることと一致しており、今後は分子内運動の詳細を明らかにするための研究がJG過程の微視的メカニズムを明らかにする上で重要であると言える。

本研究において SPring-8 で実施した放射光核共鳴準弾性散乱測定は、課題番号 2015B1121 および 2016A1293 のもとで行われた。また、本研究の予備実験として、SPring-8 BL19LXU にて、X線光子相関分光法測定を実施した。（課題番号 2014B1070、2015A1257、2015B1119）

## 研究業績

### 論文発表

1. K. Matsui, S. Seno, Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Amemiya, E. B. Berda, G. Rojas, and K. B. Wagener “Influence of Branch Incorporation into the Lamella Crystal on the Crystallization Behavior of Polyethylene with Precisely Spaced Branches”, *Macromolecules* **2013**, 46, 4438.
2. K. Matsui, H. Li, Y. Nozue, G. Rojas, Y. Shinohara, Y. Amemiya, and K. B. Wagener “Crystallization of polyethylene with precisely placed long chain branches” (in preparation).
3. K. Matsui, A. Bando, T. Sakurai, Y. Shinohara, T. Maruyama, H. Masunaga, and Y. Amemiya “Macroscopically homogeneous deformation in injection molded polypropylene induced by annealing studied with microbeam X-ray scattering”, *Polymer* **2015**, 70, 315.
4. K. Matsui, N. Hosaka, K. Suzuki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya “Microscopic deformation behavior of hard elastic polypropylene during cold-stretching process in fabrication of microporous membrane as revealed by synchrotron X-ray scattering”, *Polymer* **2015**, 70, 215.
5. D. Kikutake, K. Matsui, G. Kitahara, M. Saito, M. Seto, Y. Amemiya, and Y. Shinohara “Microscopic Dynamics for Johari-Goldstein Process in Supercooled Ionic Liquids studied with Quasielastic Nuclear Resonant Scattering” (in preparation).

### 国際会議における発表

1. ○K. Matsui, S. Seno, Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Amemiya, E. B. Berda, G. Rojas and K. B. Wagener, “Hexagonal mesophase formation of polyethylene with precisely placed ethyl branches”, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization 2013, Kyoto, Japan, Jun. 2013.
2. ○K. Matsui, D. Kikutake, Y. Shinohara and Y. Amemiya, “Dynamics near glass transition temperature of ionic liquid studied by X-ray photon correlation spectroscopy”, The 16th International conference on Small Angle Scattering, Berlin, Germany, Sep. 2015.

### 国内会議、ワークショップにおける発表

1. ○松井 和也、瀬野 修一郎、野末 佳伸、篠原 佑也、雨宮 慶幸、E. G. Berda, G. Rojas, K. B. Wagener, “放射光 X 線散乱法を用いた等間隔分岐ポリエチレンの等温結晶化挙動の観察”、第 8 回次世代ポリオレフィン総合研究会、東京、2013 年 8 月
2. ○松井 和也、瀬野 修一郎、野末 佳伸、篠原 佑也、雨宮 慶幸、E. G. Berda, G. Rojas, K. B. Wagener, “放射光 X 線散乱法を用いた等間隔分岐ポリエチレンの等温結晶化挙動の観察”、高分子討論会、金沢、2013 年 9 月
3. ○松井 和也、板東 晃徳、桜井 孝至、丸山 俊哉、増永 啓康、雨宮 慶幸、“マイクロビーム X 線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の変形挙動に関する研究”、フロンティアソフトマ

ター開発専用ビームライン産学連合体 第4回研究発表会、京都、2015年1月

4. ○松井 和也、“マイクロビーム X 線散乱法を用いたポリプロピレン射出成形体の不均一変形挙動の解明”、山形大学 放射光で切り拓く次世代地域創生研究拠点シンポジウム、山形、2015年1月

## 参考文献

1. Andrady, A. A.; Neal, M. A. *Phil. Trans. R. Soc. B* **2009**, 364, 1977.
2. 石油化学工業協会 HP (<https://www.jpca.or.jp/index.html>)
3. Strobl, G. R. *The Physics of Polymers: Concepts for understanding their structure and behavior*.
4. [http://www.spring8.or.jp/en/about\\_us/whats\\_sr/sp8\\_features/](http://www.spring8.or.jp/en/about_us/whats_sr/sp8_features/)
5. Als-Nielsen, J.; McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics Second Edition*.
6. Roe, R. J *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*.
7. 角戸正夫、笠井暢民「高分子 X 線回折」.
8. Scherrer, P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, 26, 98.
9. Hosemann, R.; Bagchi, S. N. *Direct Analysis of Diffraction by Matter*.
10. Wilchinsky, Z. W. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30, 792.
11. Wilchinsky, Z. W. *J. Appl. Phys.* **1960**, 31, 1969.
12. Liu, T. M.; Baker, W. E. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32, 944.
13. Hosoda, H. *Polym. J* **1988**, 20, 383.
14. Hosoda, S.; Nozue, Y.; Kawashima, Y.; Utsumi, S.; Nagamatsu, T.; Wagener, K.; Berda, E.; Rojas, G.; Baughman, T.; Leonard, J. *Macromol. Symp.* **2009**, 282, 50.
15. Hosoda, S.; Nomura, H.; Gotoh, Y.; Kihara, H. *Polymer* **1990**, 31, 1999/
16. Alamo, R. G.; Mandelkern, L. *Thermochim. Acta* **1994**, 238, 155.
17. Stadler, F. J.; Takahashi, T.; Yonetake, K. *e-Polym.* **2009**, 40.
18. Piel, C.; Starck, P.; Seppälä, J. V.; Kaminsky, W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1600.
19. Smith, J. A.; Brzezinska, K. R.; Valenti, D. J.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2000**, 33, 3781.
20. Rojas, G.; Inci, B.; Wei, Y.; Wagener, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 17376.
21. Sworen, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2007**, 40, 4414.
22. Rojas, G.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2009**, 42, 1934.
23. Rojas, G.; Berda, E. B.; Wagener, K. B. *Polymer* **2008**, 49, 2985.
24. Li, H.; Rojas, G.; Wagener, K. B. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 1225.
25. Nozue, Y.; Kawashima, Y.; Seno, S.; Nagamatsu, T.; Hosoda, S.; 292 Berda, E. B.; Rojas, G.; Baughman, T. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2011**, 44, 4030.
26. Rastogi, S.; Hikosaka, M.; Kawabata, H.; Keller, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 6384.
27. Uehara, H.; Kanamoto, T.; Akiyoshi, K.; Murakami, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 1540.
28. Nozue, Y.; Seno, S.; Nagamatsu, T.; Hosoda, S.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y.; Berda, E.; Rojas, G.; Wagener, K. B. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 772.
29. Cavallo, D.; Azzurri, F.; Floris, R.; Alfonso, G. C.; Balzano, L.; Peters, G. W. *Macromolecules* **2010**, 43, 2890.

30. Cavallo, D.; Mileva, D.; Portale, G.; Zhang, L.; Balzano, L.; Alfonso, G. C.; Androsch, R. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 1051.
31. Olmsted, P. D.; Poon, P. D.; McLeish, T. C. B.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 373.
32. Nishida, K.; Okada, K.; Asakawa, H.; Matsuba, G.; Ito, K.; Kanaya, T.; Kaji, K. *Polymer Journal* **2011**, 44, 95.
33. Coccorullo, I.; Pantani, R.; Titomanlio, G. *Polymer* **2003**, 44, 307.
34. Carfagna, C.; De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V. *Polymer* **1984**, 25, 1462.
35. Tashiro, K.; Sasaki, S.; Kobayashi, K. *Macromolecules* **1996**, 29, 7460.
36. Inomata, K.; Sakamaki, Y.; Nose, T.; Sasaki, S. *Polym. J.* **1996**, 28, 992.
37. Kantz, M. R.; Newman, H. D.; Stigale, F. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 1249.
38. Kalay, G.; Bevis, M. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1997**, 35, 241.
39. Čermák, R.; Obadal, M.; Ponížil, P.; Polášková, M.; Stoklasa, K.; Hečková, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 2185.
40. Schrauwen, B. a G.; Breemen, L. C. a V; Spoelstra, a. B.; Govaert, L. E.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2004**, 37, 8618.
41. Housmans, J. W.; Gahleitner, M.; Peters, G. W. M.; Meijer, H. E. H. *Polymer* **2009**, 50, 2304.
42. Fujiyama, M.; Azuma, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 2807.
43. Fujiyama, M.; Wakino, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 42, 2739.
44. Watkinson, K.; Thomas, A.; Bevis, M. J. *Mater. Sci.* **1982**, 17, 347.
45. Trotignon, J.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 19.
46. Fujiyama, M.; Wakino, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 57.
47. Trotignon, J.; Verdu, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 1.
48. Seki, M.; Thurman, D. W.; Oberhauser, J. P.; Kornfield, J. a. *Macromolecules* **2002**, 35, 2583.
49. Fujiyama, M.; Wakino, T.; Kawasaki, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 29.
50. Čermák, R.; Obadal, M.; Ponížil, P.; Polášková, M.; Stoklasa, K.; Lengálová, A. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1838.
51. Pantani, R.; Coccorullo, I.; Speranza, V.; Titomanlio, G. *Polymer* **2007**, 48, 2778.
52. Ogbonna, C. I.; Kalay, G.; Allan, P. S.; Bevis, M. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 58, 2131.
53. Wenig, W.; Herzog, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 2163.
54. Shinohara, Y.; Yamazoe, K.; Sakurai, T.; Kimata, S.; Maruyama, T.; Amemiya, Y. *Macromolecules* **2012**, 45, 1398.
55. Liu, G.; Zhang, X.; Liu, Y.; Li, X.; Chen, H.; Walton, K.; Marchand, G.; Wang, D. *Polymer* **2013**, 54, 1440.
56. Na, B.; Li, Z.; Lv, R.; Zou, S. *Polym. Eng. Sci.* **2011**, 52, 893.
57. Wright, D. G. M.; Dunk, R.; Bouvart, D.; Autran, M. *Polymer*, **1988**, 29, 793.



58. Maiti, P.; Hikosaka, M.; Yamada, K.; Toda, A.; Gu, F. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9069.
59. Hedeshu, C.; Demco, D. E.; Kleppinger, R.; Vanden Poel, G.; Gijsbers, W.; Blümich, B.; Remerie, K.; Litvinov, V. M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3977.
60. Fillon, B.; Wittmann, J. C.; Lotz, B.; Thierry, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 1383.
61. Poussin, L.; Bertin, Y. A.; Parisot, J.; Brassy, C. *Polymer* **1998**, *39*, 4261.
62. Alberola, N.; Fugier, M.; Petit, D.; Fillon, B. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 860.
63. O'kane, W. J.; Young, R. J.; Ryan, A. J. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **1995**, *34*, 427.
64. Sadeghi, F.; Ajji, A.; Carreau, P. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 148.
65. Saffar, A.; Ajji, A.; Carreau, P. J.; Kamal, M. R. *Polymer* **2014**, *55*, 3156.
66. Ding, Z.; Bao, R.; Zhao, B.; Yan, J.; Liu, Z.; Yang, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1659.
67. Liu, D.; Kang, J.; Xiang, M.; Cao, Y. *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, 18.
68. Cannon, S. L.; McKenna, G. G.; Statton, W. O. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1976**, *11*, 209.
69. Dragaun, H.; Hubeny, H.; Muschik, H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1977**, *15*, 1779.
70. Varga, J. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2002**, *41*, 1121.
71. Tjong, S. C.; Shen, J. S.; Li, R. K. Y. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 100.
72. Hugel, T.; Strobl, G.; Thomann, R. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 214.
73. Magonov, S.; Godovsky, Y. *Am. Lab.* 1999, *31* (April), 52.
74. Humbert, S.; Lame, O.; Chenal, J. M.; Rochas, C.; Vigier, G. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7212.
75. Pawlak, A.; Galeski, A. *Polymer* **2010**, *51*, 5771.
76. Pawlak, A.; Galeski, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2839.
77. Schrauwen, B. A. G.; Janssen, R. P. M.; Govaert, L. E.; Schrauwen, B. A. G.; Janssen, R. P. M.; Govaert, L. E.; Meijer, H. E. H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6069.
78. Kristiansen, M.; Tervoort, T.; Smith, P.; Goossens, H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10461.
79. Sadeghi, F.; Ajji, A.; Carreau, P. J. *J. Mem. Sci.*, **2007**, *292*, 62.
80. Kennedy, M. A.; Peacock, A. J.; Failla, M. D.; Lucas, J. C.; Mandelkern, L. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1407.
81. Lloyd, D.R.; Kinzer, K.E.; Tseng, H.S. *J. Membr. Sci.* **1990**, *52*, 239.
82. Park, I. K.; Noether, H. D. *Colloid Polym. Sci.* **1975**, *253*, 824.
83. Druin, M.L.; Loft, J.T.; Plovan, S.G.; *US Patent* **1974**, 3801404.
84. Hay, I.; Bierenbaum, H.; Daley, L.; Zimmerman, D. *US Patent* **1974**, 3843761.
85. Saffar, A.; Carreau, P. J.; Ajji, A.; Kamal, M. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14014.
86. Hild, S.; Gutmannsbauer, W.; Lüthi, R.; Fuhrmann, J.; Güntherodt, H. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34*, 1953.
87. Noether, H. D.; Whitney, W. *Kolloid. Z. Z. Polym.* **1973**, *251*, 991.
88. Samuels, R. J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17*, 535.

89. Shimizu, Y.; Miyasaka, K.; Ishikawa, K. *Die Macromol. Chem.* **1981**, 182, 199.
90. Stribeck, N.; Nöchel, U.; Funari, S. S.; Schubert, T. *J Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, 46, 721.
91. Kreitmeier, S.; Wittkop, M.; Wagner, T.; Göritz, D.; Zietz, R. *Colloid Polym. Phys.* **1995**, 273, 1008.
92. Tabatabaei, S.H.; Carreau, P. J.; Ajji, A. *Polymer* **2009**, 50, 4228.
93. Qi, C.; Ruijie, X.; Shuqiu, W.; Changbin, C.; Haibin, M.; Caihong, L.; Liangbin, L.; Li, Z. *Polym Int.* 2015, 64, 446.
94. Saffar, A.; Ajji, A.; Carreau, P. J.; Kamal, M. R. *Polymer* **2014**, 55, 3156.
95. Clark, E. S. *Structure and Properties of Polymer Films*, R. W. Lenz, R. S. Stein, Eds., Plenum Press, New York, **1974**.
96. Wu, W.; Wignall, C. D.; Mandelkern, L. *Polymer* **1992**, 33, 4137.
97. Men, Y.; Rieger, J.; Strobl, G. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 095502.
98. Wang, Y.; Jiang, Z.; Wu, Z.; Men, Y. *Macromolecules* **2013**, 46, 518.
99. Fu, L.; Jiang, Z.; Enderle, H. F.; Lilge, D.; Wu, Z.; Funari, S. S.; Men, Y. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2014**, 52, 716.
100. Pawlak, A.; Galeski, A. *Macromolecules* **2005**, 38, 9688.
101. Yu, H. B.; Wang, W. H.; Samwer, K. *Materials Today* **2013**, 16, 183.
102. Matsushige, K.; Radcliffe, S. V.; Baer, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1976**, 20, 1853.
103. Yu, H. B.; Shen, X.; Wang, Z.; Gu, L.; Wang, W. H.; Bai, H. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 015504.
104. Hikima, T.; Hanaya M.; Oguni, M. *J. Mol. Struct.* **1999**, 479, 245.
105. Mehta, M.; Ragoonanan, V.; McKenna, G. B.; Suryanarayanan, R. *Mol. Pharmaceutics* **2016**, 13, 1267.
106. Swallen, S. F.; Bonvallet, P. A.; McMahon, R. J.; Ediger, M. D. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 015901.
107. Yu, H. B.; Samwer, K.; Wu, Y.; Wang, W. H. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 095508.
108. Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A. S.; Beckman, H. W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, **1994**, 27, 4733.
109. Liu, Y. H.; Fujita, T.; Aji, D. P. B.; Matsuura, M.; Chen, M. W. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3238.
110. Richter, D.; Frick, B.; Farago, B. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2465.
111. Richter, D.; Zorn, R.; Farago, B.; Frick, B. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 71.
112. Arbe, A.; Buchenau, U.; Willner, D.; Richter, D.; Farago, B.; Colmenero, J. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 76, 1872.
113. Johari, G. P.; Goldstein, M. *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2372.
114. Baron, A. Q. R.; Franz, H.; Meyer, A.; Rüffer, R.; Chumakov, A. I.; Burkel, E.; Petry, W. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2823.
115. Saito, M. *PhD thesis* **2012**.
116. Rohlsberger, R. *Nuclear Condensed Matter Physics with Synchrotron Radiation*, Springer, **2005**.
117. Richter, D.; Frick, B.; Farago, B. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2465.

118. Richter, D.; Zorn, R.; Farago, B.; Frick, B. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 71.
119. Arbe, A.; Buchenau, U.; Willner, D.; Richter, D.; Farago, B.; Colmenero, J. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 76, 1872.
120. Yamamuro, O.; Minamimoto, Y.; Inamura, Y.; Hayashi, S.; Hamaguchi, H. *Chem. Phys Lett.* 2006, 423, 371.
121. Xu, W.; Cooper, E. I.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 6170.
122. Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6357.
123. Shvyd'ko Y. V. *Hyperfine Interactions* **2000**, 125, 173.
124. Kashyap, H. K.; Hettige, J. J.; Annapureddy, H. V. R.; Margulis, C. J. *Chem. Commn.* **2012**, 48, 5103.
125. Kofu, M.; Nagao, M.; Ueki, T.; Kitazawa, Y.; Nakamura, Y.; Sawamura, S.; Watanabe, M.; Yamamuro, O. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 2773.
126. Russina, O.; Beiner, M.; Pappas, C.; Russina, M.; Arrighi, V.; Unruh, T.; Mullan, C. L.; Hardacre, C.; Triolo, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 8469.
127. Kikutake D. *Master thesis* **2017**.
128. Fujii, K.; Kanzaki, R.; Tamasaku, T.; Kameda, Y.; Kohara, S.; Kanakubo, M.; Shibayama, M.; Ishiguro, S. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 244502.
129. Saito, M.; Kitao, S.; Kobayashi, Y.; Kurokuzu, M.; Yoda, Y.; Seto, M. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 115705.
130. Kanaya, T.; Inoue, R.; Saito, M.; Seto, M.; Yoda, Y. *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 144906.

## 謝辞

末筆ではありますが、本研究を進めるにあたりお世話になった皆様方に、感謝の言葉を述べさせていただきます。

雨宮慶幸教授には指導教員として、大変お世話になりました。お忙しいにも関わらず、いつもお時間を調整していただき、折に触れて、適切かつ丁寧なアドバイスをくださいました。また、研究以外の場面においても、人生の大先輩として、さまざまなお話をしていただきました。私の博士課程の3年半は、失敗ばかりの研究生活でしたが、このような形でまとめることができたのも、先生の温かいご支援があったからこそであり、大変感謝しております。

東京大学物性研究所の柴山充弘教授、山室修教授、新領域創成科学研究科物質系専攻の伊藤耕三教授、吉沢英樹教授には、お忙しいところ本論文の副査を引き受けていただき、感謝申し上げます。審査で頂きましたコメントは、どれも自分では気づくことができなかったことばかりであり、本論文を仕上げる上で、大変参考になりました。

雨宮研究室の篠原佑也助教には、最も身近な指導者として、放射光実験からデータ解析手法、論文の書き方など、本当にありとあらゆる場面で、未熟な私にアドバイスし続けてくださいました。先生との出会いがなければ、間違いなく今の私はなかったものと思います。いつか、成長した姿をお見せすることで、恩返しができると思う次第です。本当にありがとうございました。

Florida 大の Kenneth B. Wagener 教授、Kathryn R. Williams 教授、Hong Li さん、Icesi 大学の Giovanni Rojas 教授、New Hampshire 大の Erik Berda 准教授の皆様とは、ADMET-PE の結晶化挙動に関して共同研究をさせていただきました。距離が離れていることもあり、直接会って議論させていただくことはほとんどできませんでしたが、私にとって初めての共同研究であり、とても刺激的な経験をさせていただきました。

京都大学原子炉実験所の瀬戸誠教授、齋藤真器名助教とは、イオン液体の核共鳴準弾性散乱実験に関して、共同研究をさせていただきました。瀬戸先生には、お忙しい中、ビームラインまで足を運んでくださり、セットアップを含め、実験が円滑に進行するようにさまざまなご助言をいただきました。また、齋藤先生には、ビームタイム中はもちろんのこと、それ以外の場面でも多くのお時間を割いていただき、ガラス転移や測定原理について、多くのことを教えていただきました。

雨宮研究室の学生の皆様には、多くの放射光実験をご一緒させていただき、感謝申し上げます。特に、修士2年の菊竹大樹さんとは、3年間イオン液体のガラス転移に関する研究を共同でやらせていただきました。わたしの至らなさが原因で、放射光実験では数多くの失敗を共有させていただきましたが、一つの弱音の吐かずに何事にも前向き取り組んでおられる菊竹さん姿を見て、何度励まされたことかわかりません。卒業後は別々の進路になりますが、またどこかでお仕事をご一緒できる日を楽しみしております。また、雨宮研究室OBの北原暁さんとも、1年間だけでしたが、菊竹さんとともに放射光実験をやらせていただき、多大なるお力添えをいただきました。修士2年の佐々木誓良さんとは、散乱像の解析プログラム作成についてご協力いただきました。そして、雨宮研究室を卒業された井上

伊知郎さん、渡部慧さん、山本奈央子さん、吉井輝明さんとも、数多くの放射光実験でお世話になりました。住友ゴム工業株式会社の岸本浩通さんには、社会人博士課程の先輩として、折に触れて励ましのお言葉をいただき、大変ありがたかったです。秘書の榎原千晶さんには、旅費の手続きなどさまざまな事務処理でお世話になりました。

高輝度光科学研究センター SPring-8 の依田芳卓さんには、核共鳴準弾性散乱実験でお世話になりました。測定中、予期せぬトラブルに見舞われたこともありましたが、迅速な対応をしていただきましたおかげで、予定通りの実験を行うことができました。同じく、高輝度光科学研究センター SPring-8 の増永啓康さんには、BL03XU でのマイクロビーム X 線散乱測定でお世話になりました。限られたビームタイム内の中で、効率よく測定できるようさまざまな測定プログラムをご準備いただいたおかげで、充実した実験を行うことができました。理化学研究所の玉作賢治さんには、BL19LXU での XPCS 実験でお世話になりました。

住友化学株式会社の皆様からも、日々さまざまなご支援をいただきました。桜井孝至さんには、当時の私の上司として、雨宮研究室への進学をサポートしていただきました。鈴木知也さんには、ラボでの X 線散乱実験、IR 測定や DSC 測定など、放射光実験に向けたさまざまな予備実験にお力添えを頂戴いたしました。鈴木さんの正確無比な実験技術がなければ、この論文の完成はなかったものと思います。本当にありがとうございました。板東晃徳さんには、主にデータ解析のところでお世話になり、特にマイクロビーム X 線散乱実験を用いた研究では共同で論文を作成させていただきました。野末佳伸さんとは、ADMET-PE の研究を共同でやらせていただきました。そして、雨宮研究室の OB として、私が悩んだときにはいつも適切なアドバイスをくださり、時に厳しく時に優しく私を鼓舞してくださりました。野末さんの叱咤激励がなければ、本研究をやり遂げることはできなかったことと思います。また、私の現所属であるイノベーショングループの商品創生 I チームの皆様にも感謝申し上げます。放射光実験中は、長期間会社を休むことがありましたが、その間の仕事を多くの方にフォローしていただきました。感謝してもしきれない気持ちで一杯です。

最後に、妻の華寿美に心からの感謝を申し上げます。この 3 年半の間、家を空けてばかりで、思えば新婚生活と呼べる期間は終わってしまいましたが、これからは良き夫として少しずつ恩返ししていきたいと思います。