

## 放射光利用 WAXD/SAXS/Raman/FTIR 同時測定系の開発と高分子材料への応用

豊田工業大学極限材料専攻 田代孝二

### (1) 初めに

ソフトマテリアルの中でも合成高分子は、複雑な階層構造を呈し、試料調製条件や使用環境に応じて、その階層構造が敏感に変化する。そのため、低分子単結晶や金属のように測定毎に高度な再現性を得ることは難しい。一つの試料について様々な情報を「様々な角度」から「一度に」集めることが理想的である。合成高分子固体の実験は、工業製品の成形加工時における構造発展過程、使用時の製品の力学変形過程や加温・降温過程、さらには破壊に至る構造変化など、その目的は多岐に及ぶ。それ故、試料周りの装置についても、延伸あるいはズリ歪み印加、温度ジャンプ、高電場印加など枚挙に暇がない。しかも、それら外部場印加に伴う構造変化は、秒、マイクロ秒、あるいはナノ秒と極めて短時間に起こるため、超高速時間分解測定が必要になることも多い。

このように、高分子、ソフトマテリアル材料の様々な条件下における構造発展あるいは構造相転移を追跡するためには、①様々な異なる観点からの定量的データの同時収集、②種々の外部刺激印加、③高速時間分解測定と、高いレベルの要求に対処することが必要となる。著者らは、長年にわたって、様々な同時測定システム開発に挑戦してきた。この小論では、広角・小角 X 線散乱を中心とした同時測定系について、その優れた点と種々の問題点を具体的な例を眺めつつ考えていく。

### (1) 同時測定系に関する基本的考え方

同時測定系の意義について、再度確認しておく。上記のようにソフトマテリアルの特徴の一つは、外部環境や試料作成条件に応じて、その内部構造が敏感に(ソフトに)変化することである。今日の条件で測定したデータと明日の条件で測定したデータとが必ずしも同じではないことも、良く経験する。勿論、科学実験の基本姿勢として、再現性の良い測定をすべ

きことは当然のことではあるが、時によっては室温の僅かな変化、湿度の変化、衝撃の加え方など、努力しても不可抗力的に発生する条件の変動に対処しきれないことも度々ある。従って最も着実には、一つの試料について、周りに様々な装置をセットし、「同時一斉に」データ収集を行うことが望まれる。セッティングの仕方によって、周りにセットする装置の数にも限界はあるであろうし、予算の問題も大きく関わってくるであろうが、上手くアレンジして、如何なる種類のデータを収集したいかを十分に狙い定めることが、効率の良い実験成功のポイントになる。

我々の研究では、高分子の相転移現象や結晶化過程における階層構造の変化を追跡している[1-7]。つまり、高分子鎖の形態(コンフォーメーション)、結晶および非晶域における高分子鎖の集合構造、さらにはそれらの結晶(ラメラ)が非晶相と互いに混ざり合って構築する高次組織の構造、そして球晶や繊維における $\mu\text{m}$ スケールのバルクな構造の変化である。この極めて複雑な階層構造を様々な観点から見極めることで初めて、その高分子の示す複雑な挙動の本質を把握することができる。さらには物理的性質との関わりを知ることで、優れた高分子材料の開発にもたらずことができる。

## (2) 結晶性高分子の等温結晶化過程における構造発展

高温の熔融状態から一気に試料の温度をジャンプさせ、その後の一定温度における結晶化現象(等温結晶化, isothermal crystallization)を追跡することで、結晶領域における構造規則化、ラメラ形成など幅広い階層構造にわたった詳細な情報を与えてくれる[3,5,7]。これらは高分子工業製品の品質改良の上で不可欠である。時には、熔融急冷した非晶試料を一気に加熱し、ある高温での結晶化過程を追跡することもある。この場合、cold crystallization なる言葉が当てはめられている。ここでは前者に話を絞る。

### (2-1) 同時測定系の構築

広角 X 線回折データ(WAXD)は、非晶域のランダムな分子鎖の形態、結晶域での分子鎖コンフォーメーションの規則化、分子鎖充填構造の発展を知る上で必要である。小角 X 線散乱データ(SAXS)は、メルト状態からのラメラ形成、ラメラ積層構造の発展などを知る

のに適している。それらに加えて、規則的らせん形態の発展過程を詳細に知るためには振動分光法が強力となる。我々の実験では、等温結晶化過程における階層構造追跡を目指して WAXD、SAXS および透過型 FTIR スペクトルの 3 種のデータを「同時」に「高速時間分解測定」することにした(ラマン散乱を利用することもあるが、合成高分子の場合、蛍光がラマン散乱を覆い隠してしまう場合が多く、我々は、出来る限り透過赤外測定を選択している)。

実際の測定系を図1に示す。WAXD データ測定用検出器としてはフラットパネル(浜松フオトニクス C9728-DK)を用いた。ダイレクトビームが検出器に当たらないように僅かに光軸から外し、また、二次元回折パターンの赤道および子午線方向のデータを失わないように、検出器は鉛直方向から 45 度傾斜させてセットした(最近では、光子計数器 photon counter が発達し、光子だけをカウントし、電気ノイズの影響は殆どない。ただ、フラットパネルと同様、透過 X 線を避けるように斜めにおかねばならず、便利ではない。我々は、中央に穴の開いた光子計数器(ADVAPIX-QUAD, Advacam)を使用している。透過 X 線に垂直にセットでき、穴の部分を小角成分が通過して後方の検出器に入る)。SAXS 用検出器は、イメージインテンシファイアー付き(V7735P、浜松フオトニクス)付き CCD カメラ(C4742-98、浜松フオトニクス)である(最近では光子計数器のピラタス 100k, 300k, 1M(Pilatus, Dectris)等が良く利用されている)。試料から検出器までの距離は、WAXD で約 10cm、SAXS で3m ほどである。透過型赤外分光装置としては、コンパクトで、分解能が高く、しかも高速データ収集可能なフーリエ変換型赤外分光光度計  $\alpha$  (Bruker)を用いた。この場合、図2に示すように、透過 X 線の通過を妨げないように分光器の 2 枚の凹面鏡を多少斜めにずらせてある[4]。

## (2-2) 温度ジャンプセル作製

等温結晶化実験で重要なポイントの一つに、温度を如何に熔融状態から結晶化温度まで素早く変化させ、かつ、その後の温度を如何にふらつきなく一定に保つか、がある。

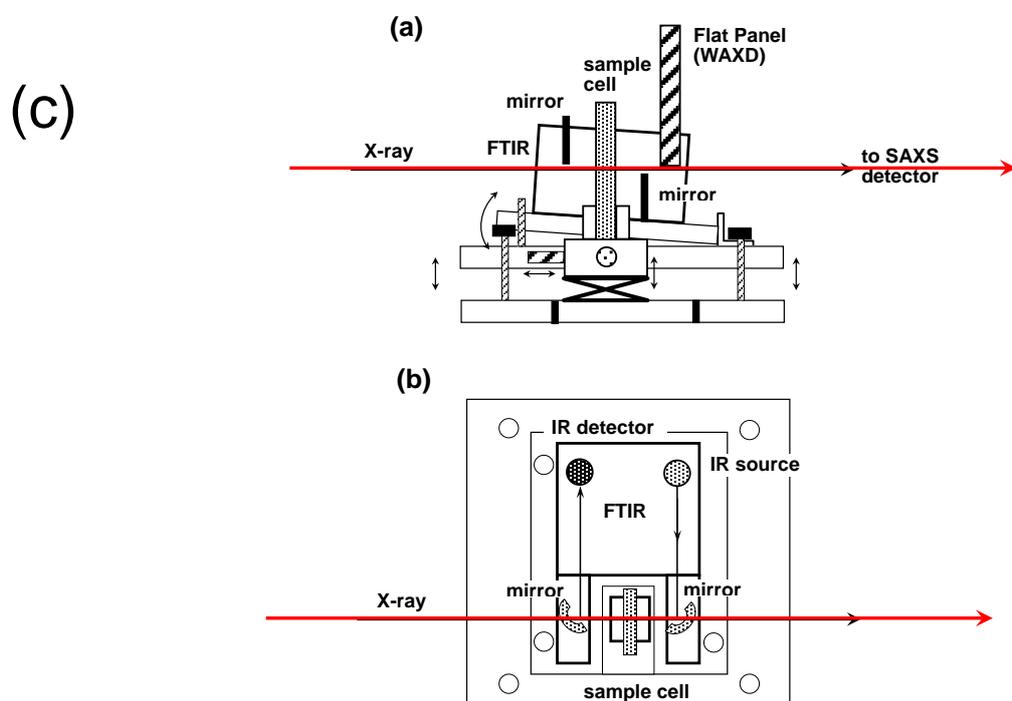
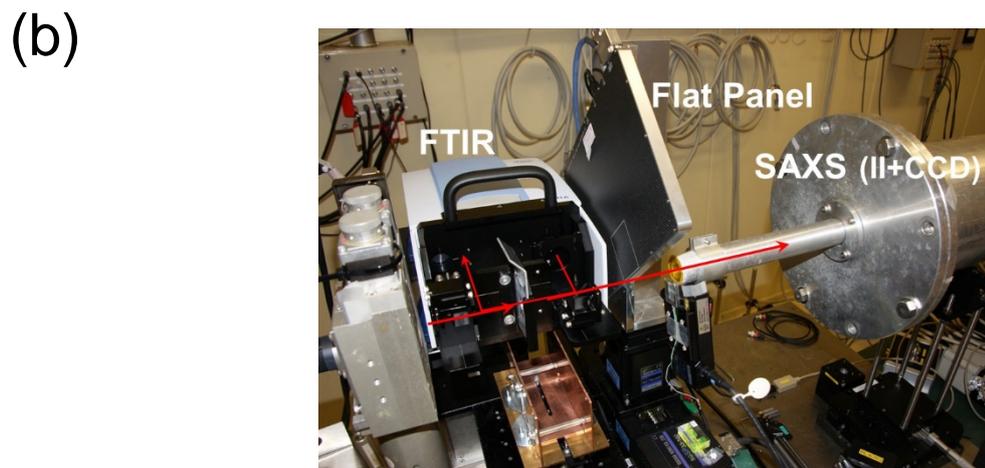
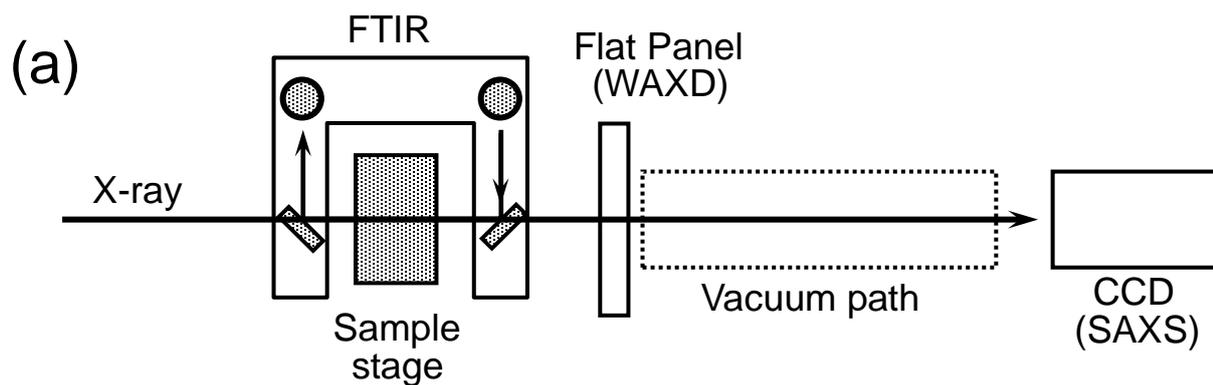


図1 WAXS, SAXS, FTIR 3データ同時測定システム。(a) 模式図、(b) SPring-8, BL40XU にセットした際のスナップショット、(c) 赤外分光器のセッティング[4]。

そのアイデアは、メルト状態の試料を結晶化温度にもたらず前に短時間だけ冷媒によって急速冷却し、結晶化温度到達の直前に瞬時に結晶化温度に設定した場所に移動させるもので、これにより、再現性の高い、かつ安定な温度ジャンプが出来るようになっている[5] (図2)。試料にはメルト状態と言えども常に X 線は通っており、構造規則化の追跡を途切れさせることはない。最近ではコンピュータ制御で凡そ 1000°C/分の冷却速度と±0.1°Cオーダーの制御が可能になっている。この温度ジャンプの過程において約 1 秒間隔で X 線散乱データを繰り返し連続測定する。赤外測定については、我々の持っている赤外分光器の性能上、分解能 2cm<sup>-1</sup> で赤外スペクトルを集めようとするすると 7 秒毎の繰り返しが精いっぱい、今後の発展が望まれる。

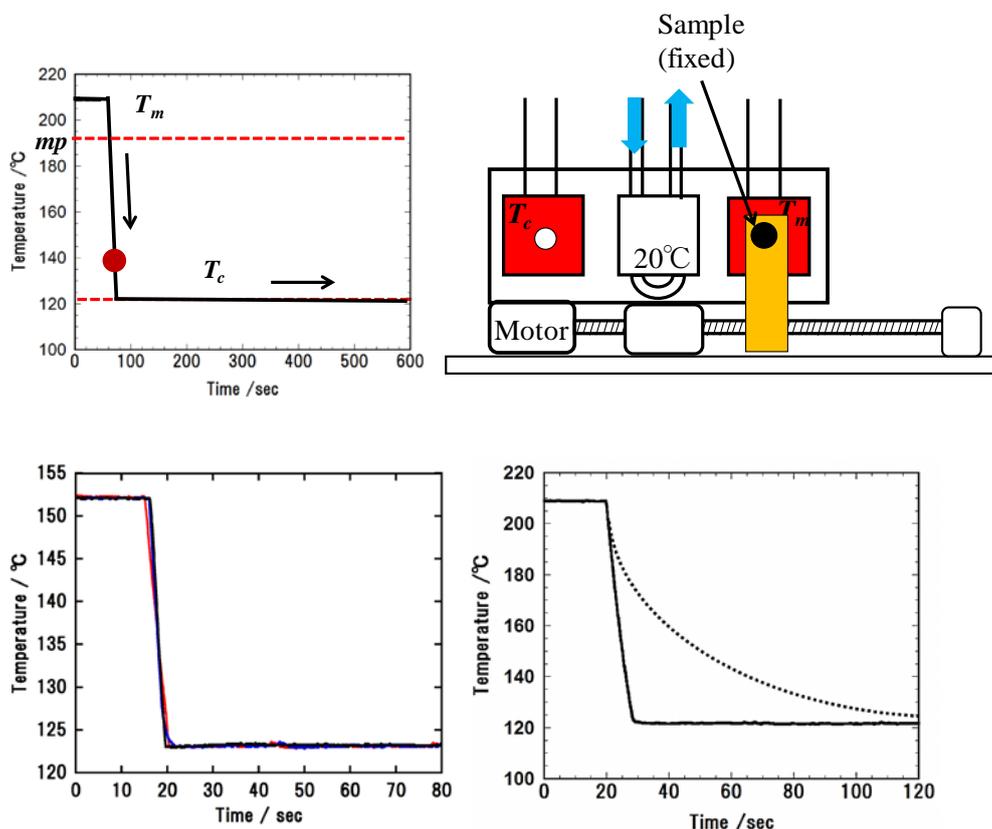


図2 温度ジャンプシステムの開発・融点から結晶化温度へのジャンプの途中で試料ホルダーは冷却水の部分に短時間滞在し、温度を一気に下げる(これがないと徐冷になる、右下図)。その後、結晶化温度に移動させる。動きはコンピュータ制御している。再現性は高い[5,16](左下図)。

## (2-3)測定データの解析

### (2-3-1)イソタクティックポリプロピレンのメルトからの等温結晶化過程

#### ① 赤外スペクトル

図3に、イソタクティックポリプロピレン(it-PP)のフィルムを、高温の溶融状態から結晶化温度まで過冷却度70°Cで一気にジャンプさせた際の赤外スペクトルの時間変化を示す[8-10]。メルト状態に固有の赤外バンドの強度が減少するのに並行して、らせんに特有な結晶性バンドが出現、その強度を増していく。各バンドの強度を時間に対してプロットしたのが図4である。奇妙なことに、結晶性バンドは必ずしも同じタイミングで出現しているわけではない。あるバンドは早い時期に、あるバンドは多少遅れて観測され始める。これは各振動モードの有する遷移双極子モーメントの大小に関わっている。ご存知のように、赤外線吸収強度は、振動に伴って変化する双極子モーメント(繊維双極子モーメント)の二乗に比例する。たとえ同じらせんの長さであっても、振動モードの種類によって、らせん全体としての繊維双極子モーメントの大きさが異なってくる。赤外で観測され始めるらせん鎖の長さを臨界連鎖長と呼び、含まれるモノマー単位の個数 $m$ で表わす。この $m$ 値は実験的に推定すること

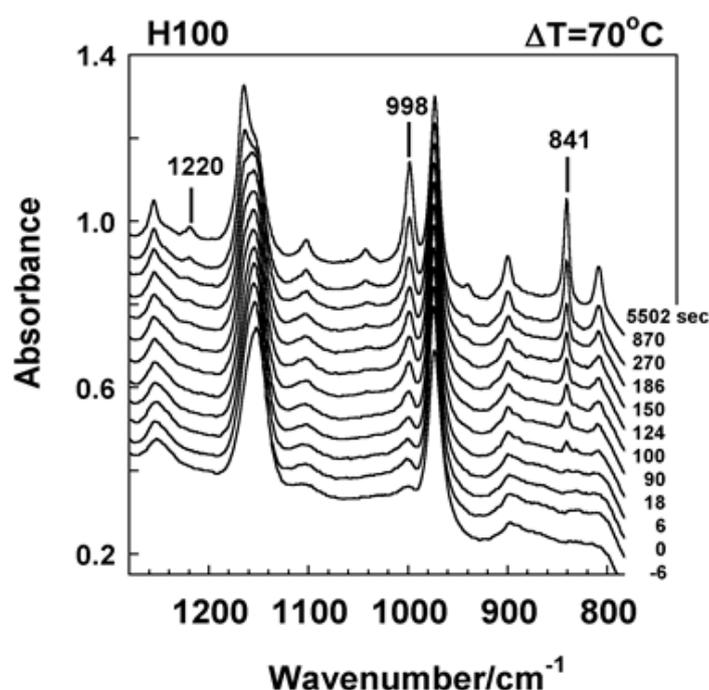


図3 itPP のメルトからの等温結晶化過程における赤外スペクトルの時間変化[8,9]

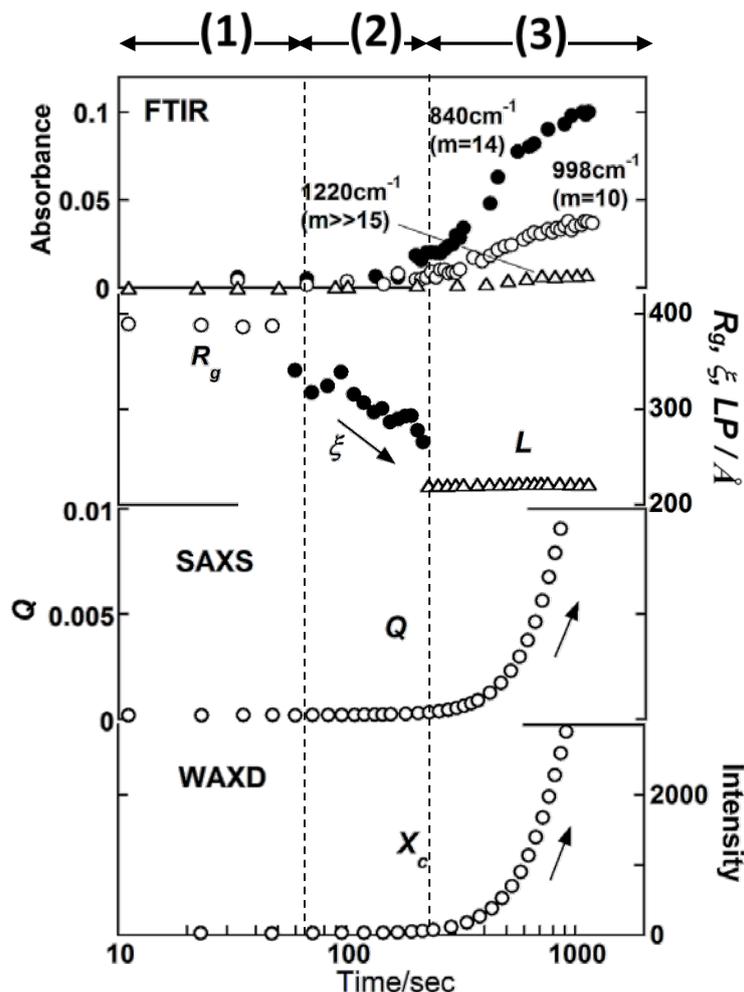


図4 itPP のメルトからの等温結晶化過程における様々な構造パラメータの時間変化。上から、赤外バンド吸光度(バンドによって出現のタイミングが異なる)、SAXS 解析による慣性半径  $R_g$ 、相関距離  $\xi$ 、長周期  $L$ 、インバリエント  $Q$ 、そしてWAXD 解析による結晶化度  $X_c$  [8,9,16]。

が出来る(同位体希釈法)が、詳細は文献を見ていただきたい[8,9,11]。図4を眺めると、 $m$  値の小さいバンドが先に出現し、 $m$  値の大きなバンドは遅れて出ている。つまり、時間とともにらせん鎖の長さが成長していることを如実に示している。

## ② 広角 X 線回折データ

広角回折は結晶格子の形成に関わっている。図4に示すように結晶性ピークは、らせん鎖の長さがある程度まで発達した時点(時間域2と3の間)で出現し始めている。つまり、らせん鎖が短い間は平行配列することが難しく、ある程度の長さになって初めてらせん鎖の

平行充填が起こることを物語っている。

### ③ 小角 X 線散乱データ

小角 X 線散乱データの解釈にはかなりの想像力が必要で、実測データから一義的な構造解が得られると期待するのは危険である。結晶化実験でも事情は同じで、メルト状態からラメラ積層構造形成に至る過程を次のように「仮定」する[7]。赤外データから分かるように、メルト状態の試料中に短いらせん鎖セグメントが出来始める。これらは互いに集まり、ある程度、周辺よりも密度の高い領域(ドメイン)を構築すると想像する。時間経過に伴い、次第に、このようなドメインの数が増えるとともに互いに相関を強めあい、ついには大きな結晶性ドメインつまりラメラに成長する。そして、これらのラメラ(の板)は互いに積み重なり、高次構造を作り上げていく。これらの各段階に対応した小角散乱理論式が提出されており、ここでも、それを用いることにした。勿論、それらの式が正しくデータを再現するかどうか、その程度によって、そこで用いた仮説の妥当性を検証することになる。

(i) ドメイン形成 或るサイズの(相対的)高密度ドメインは、慣性半径  $R_g$  の粒子による X 線散乱強度式に基づいて解析した。ビームストッパーに近い極めて低角域のデータを用いる。しかしながら、一般の小角 X 線散乱測定では、ダイレクトビームから検出器を守るために beam ストッパーが大きく、結果として十分に低い散乱角度範囲のデータを得ることは難しい。それにも拘わらず、良く知られているギニエプロットをうっかりと行ってしまふ。これは間違いである。ギニエ式(散乱強度の対数を散乱ベクトル  $q$  の二乗に対してプロット)は一般の散乱式の近似形であり、散乱波数ベクトル  $q [= (4\pi/\lambda)\sin(\theta)]$  と慣性半径  $R_g$  の間に  $q \ll R_g^{-1}$  が十分に成立しているとの大前提がある。上のような事情の散乱データでは、この条件を満たすことは難しい。そこで、元々の散乱強度の一般式を  $q$  の多項式として展開し、近似を抑えた、しかし解析し易い形にする。実測 SAXS 強度に上手くフィットできるように多項式の各項の係数を求め、そこから慣性半径  $R_g$  を知ることが出来る[3,12-14]。かくして求めた  $R_g$  の時間変化を図4に示す。

(ii) ドメイン間の相関 SAXS 強度の増加から分かるように、こうして出現したドメインの個数は時間とともに増え、かつ、次第にドメイン同士の相関距離が短くなっていく。次第に、

高低密度差(メルトとドメイン)のある二相系に次第に様相を変えていく。ドメイン間の相関距離  $\xi$  を実際にデータ解析によって求めようとする場合、密度の異なる2相の集団に対し提案されている散乱強度式(Debye-Bueche 式[15])を用いる。こうして求めた  $\xi$  の値は、図4に示すように結晶化初期ではドメインの  $R_g$  値にほぼ等しいが、次第に小さくなっていく。

(iii) ラメラ形成 こうして互いに近づいてきた数多くのドメインは、ついにはラメラを形成するようになり、上記の  $\xi$  もラメラ間の積層距離、いわゆる長周期  $L$  に近づいていく。この時点では、小角散乱データは積層ラメラ構造の相関に関する式によって解析することが出来、長周期やラメラ厚さなどの情報を与える。図6に長周期  $L$  とインバリアント  $Q$  (小角散乱強度の総和に対応し、近似的には結晶化度に比例)の時間変化を示す。

#### ④ 解析データの総合的考察

上述の様々な構造パラメーターを時間に対してプロットしたのが図6である。熔融状態から一定温度へジャンプすると、しばらくして熔融状態の中に短い規則的ならせん鎖セグメントが発生し、その数を増やしていく。これらはドメインを形成し、その密度は周りの密度よりも高い。従って、SAXS 強度として検出される(SAXS 強度は密度差が0では出てこない)。その平均的大きさが慣性半径  $R_g$  として検出される。時間が経つと、規則的ならせん鎖の長さおよび数が増加していき、隣接ドメイン間の距離が次第に短くなっていく(相関距離  $\xi$  の減少)。そして、ついには、これらのドメイン間の距離はラメラの長周期として一定となる。こうして形成された初期のラメラに次々とメルト中の分子鎖が吸着、ラメラ内部に取り込まれていき、ラメラのサイズと数の成長が急速に起こっていく。図5に構造発展過程を模式的に示した[6,8,9,15,16]。このような挙動は、殆どの結晶性高分子に共通した普遍的なものである。とは言え、高分子の個性も反映する。例えば、ポリプロピレンとポリオキシメチレンとでは、らせんの形態や規則性が異なり、後者では、赤外で検出され始める時点でのらせん鎖は既にかかなり長い[18-22](臨界連鎖長が長い)。ナイロンでは、熔融状態でも既にアミド基間の水素結合が一部形成されている。結晶化過程の或る時点で、この水素結合の強さと数とが急速に成長する。それと同時に、メチレン鎖部分のコンフォーメーションが規則的になっていく(CO 基に挟まれたメチレン鎖部分)[3,6,16,17]。一般的に、ドメイン内部でのらせん鎖

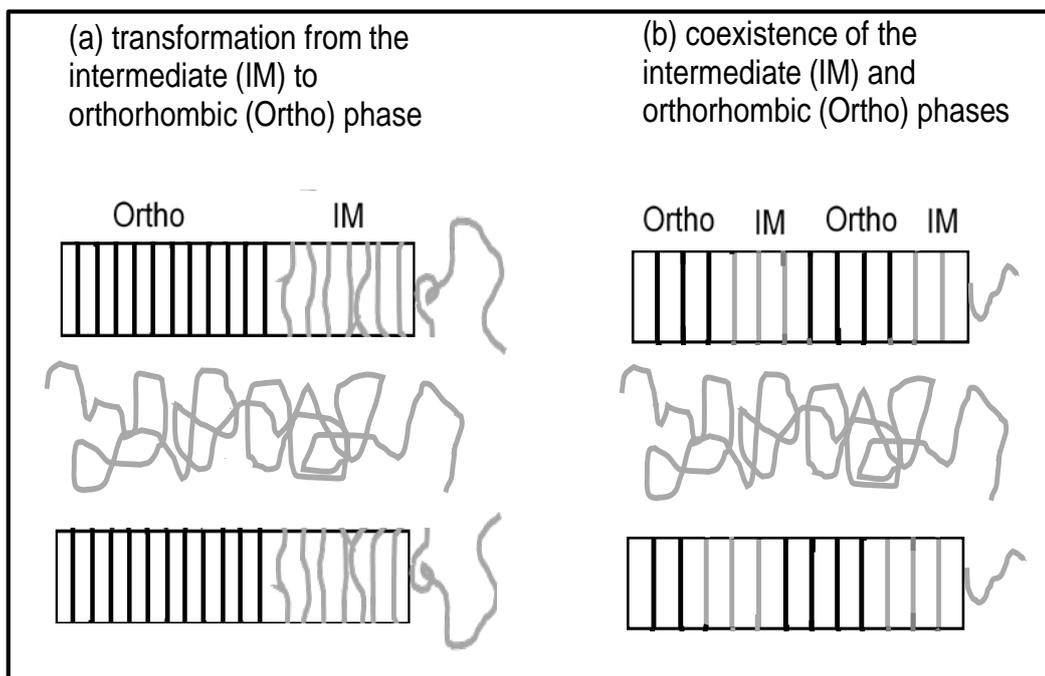
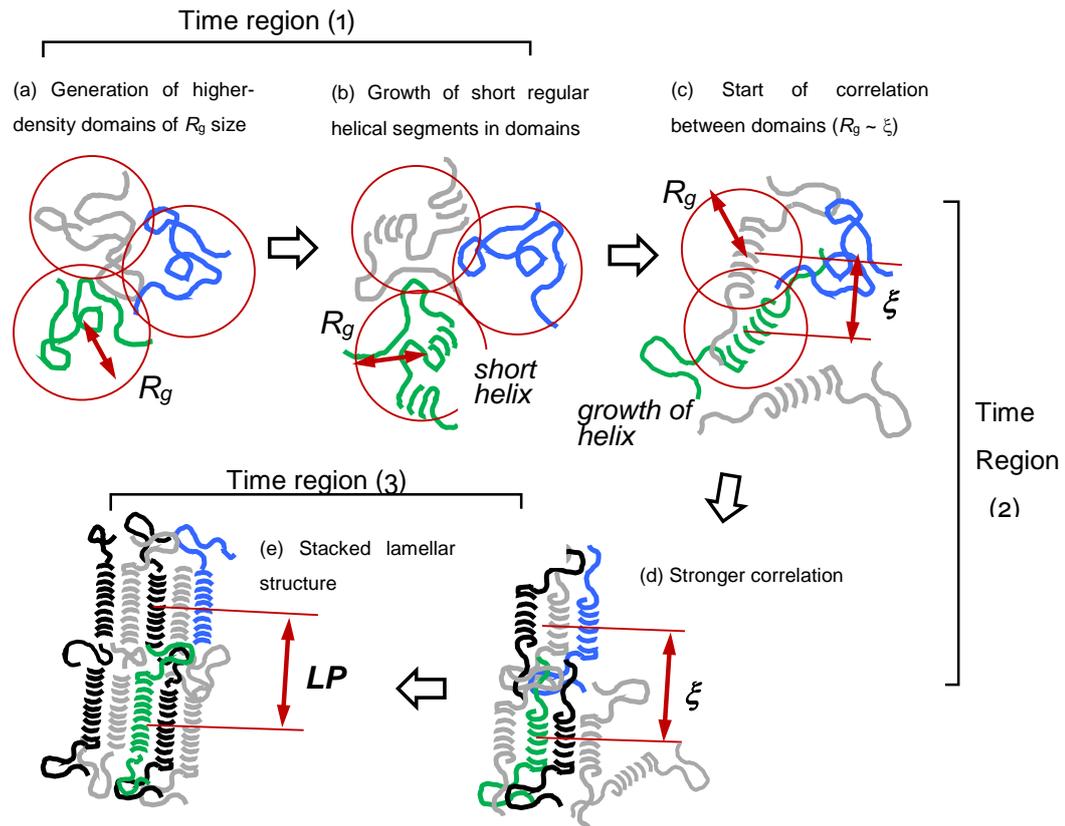


図5 (a) メルトからの等温結晶化過程における構造発展[16]。(b) ラメラが形成されてからのラメラ成長。成長ラメラの先端にメルトのランダムコイルが吸着し、ラメラに取り込まれていく。ほとんどの場合が、中間相(IM)としてしばらく存在し、結晶化温度に応じて、より規則的な相(ortho、例はポリエチレンの場合)、あるいは IM と Ortho の共存、あるいは IM のまま平衡状態に落ち着いていく。

集合構造は、長い時間経過後の規則的結晶相における集合構造とは必ずしも一致せず、いわゆる中間相(IM)として存在しているケースが多い。例えば、フッ化ビニリデン共重合体では、乱れた形態の分子鎖が激しい運動をしつつ集合している高温相が中間相として出現し、安定に存在する。温度が低いと、この高温相は、より規則的な低温相に移行する(常誘電相から強誘電相への転移)[16,23]。ドメイン内部における中間相の存在は、ガッタパーチャ[24,25]やポリエチレン[16,26-28]でも見られる。後者では、トランス鎖の中にゴーシュが混在し、そのような乱れた分子鎖が六方晶的に充填した構造を呈している。この相は、時間が経つと直方晶型(図5(b)の Ortho)の充填構造に変わっていく。先に述べたナイロンの場合も、部分的に規則的な分子鎖が水素結合で結ばれた状態が現れ、中間相を構成する。結晶化時間が長く経過すると、最終的には熱力学的に安定な相に移行し、定常状態に落ち着いていく[29]。このように、等温結晶化過程においては、ランダムコイルから中間相を経由して熱力学的に安定な構造に移行していくことが多い。勿論、高分子の種類によって、その結晶化温度で最終的に安定な構造は異なっている。フッ化ビニリデン共重合体の場合のように、乱れた高温相として、ずっと安定化しているものもある。

### (2-3-2)ポリオキシメチレンのメルトからの等温結晶化過程

ポリオキシメチレンは  $\text{CH}_2$  と  $\text{O}$  原子とが繰り返された単純な化学式を有している。しかしながら、この  $\text{C}$  と  $\text{O}$  が隣り合わせで結合していることが、様々の点において非常に大きな効果を与える。両者の間で電気陰性度が相当に異なるが故に  $\text{CO}$  結合は大きな双極子を有し、振動モードについても遷移双極子モーメントが大きくなる(赤外バンドがポリエチレンなどに比べると相当に強い)。従って、隣接した遷移双極子モーメント間の相互作用も大きくなり、それが振動数に著しい影響を及ぼす[30]。この双極子間相互作用エネルギーの総和は、これらの双極子が集合して作る系の形状の違いに応じて異なり、それが振動数に影響する。例えば、端から端まで伸び切った分子鎖が束になって集合している場合(伸び切り鎖結晶, ECC)と溶液から成長させた薄い折り畳み鎖結晶(FCC)の場合とでは、この相互作用エネルギー値は大きく異なり、結果として、それらの赤外スペクトルは、まるで化学

式が異なると思われるほどに違っている。通常は局所構造にだけ敏感であると言われている赤外スペクトルであるが、遷移双極子モーメントが異常に大きい場合は、双極子モーメントの集合状態つまり結晶の外形(モルフォロジー)の違いが双極子間相互作用の総和に大きな違いを与え、スペクトル全体が異なってくる。これは脅威である。ポリテトラフルオロエチレンの CF 結合も同様に大きな極性を有しており、やはりモルフォロジーに依存して赤外スペクトルが異なってくる[31]。

このように、モルフォロジーの違いが赤外スペクトルに大きく影響することを利用すると、赤外スペクトルの変化を追跡することで、そこで起こっているモルフォロジーの違いを推定できる可能性がある。実際に、ポリオキシメチレンについて、メルトからの等温結晶化過程におけるモルフォロジー変化を、赤外スペクトルの時間変化から追跡した。また、この過程において広角・小角 X 線散乱の時間変化を同時に測定し、上述の解析手法に従って結晶構造およびドメインからラメラへの発展過程を求めた[18-22]。

図6に、実験結果をまとめて示す。赤外と小角散乱データとから分かるように、メルトから一定の結晶化温度へのジャンプの極く初期に、或る程度の長さをもった規則的らせん鎖セグメントが生じ、ドメインを形成する。それらは互いに相関を強めあい、ついには結晶性ラメラ形成に至る。時間が経つと、長周期  $L$  を有する初めのラメラ積層構造に  $L/2$  の長周期のラメラ構造が付け加わり、元の長周期  $L$  のラメラ成分が相対的に減少する。元の母ラメラの「間に」娘ラメラが発生し、結果として長周期が半分になったと考えるのが妥当である(ラメラ挿入モデル)。娘ラメラは必ずしも元の母ラメラにそっくり替わるものではなく、母と娘のラメラ構造が共存する。赤外データを見ると、母ラメラの存在している時点では折り畳み鎖結晶に特有な赤外バンドが急速に出現し、その強度を増しているが、娘ラメラが出来始める頃からは、伸びきり鎖結晶に相当する赤外バンドが徐々に出現している。新たにラメラが挿入され始める時点で伸びきり鎖結晶的構造が出来始めるという状況から、隣り合ったラメラの間を突き抜けて伸びきり鎖結晶的構造が形成されていくとのモデルが考えられる(図8)。このような構造は、通常「タイチェーン」と呼ばれているものに対応する。タイチェーンは、高分子材料の力学物性を引き上げる重要な役割をしている仮想的なものとして提案されてき

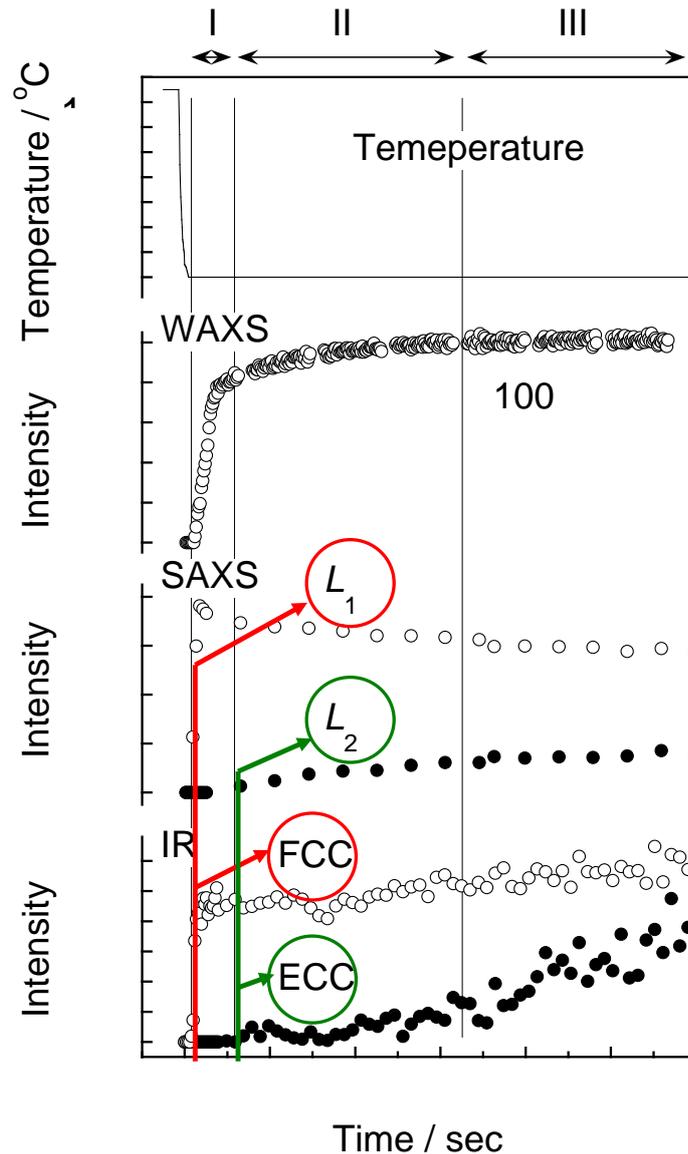


図7 POMの等温結晶化過程におけるラメラ背基礎構造の変化。最初に長周期の長い母ラメラ( $L_1$ )が形成される。赤外はFCC構造のバンドのみである。時間が経過すると、長周期が半分の娘ラメラが出現する( $L_2$ )。その出現タイミングでECC構造が現れ始める[21]。

たが、上述の実験は、その存在を実際に示したものである。

### (3)外力印加下での高分子階層構造変化の追跡

高分子は、物を支える、物を包むなど、いわゆる構造材料としての利用が主である。外部

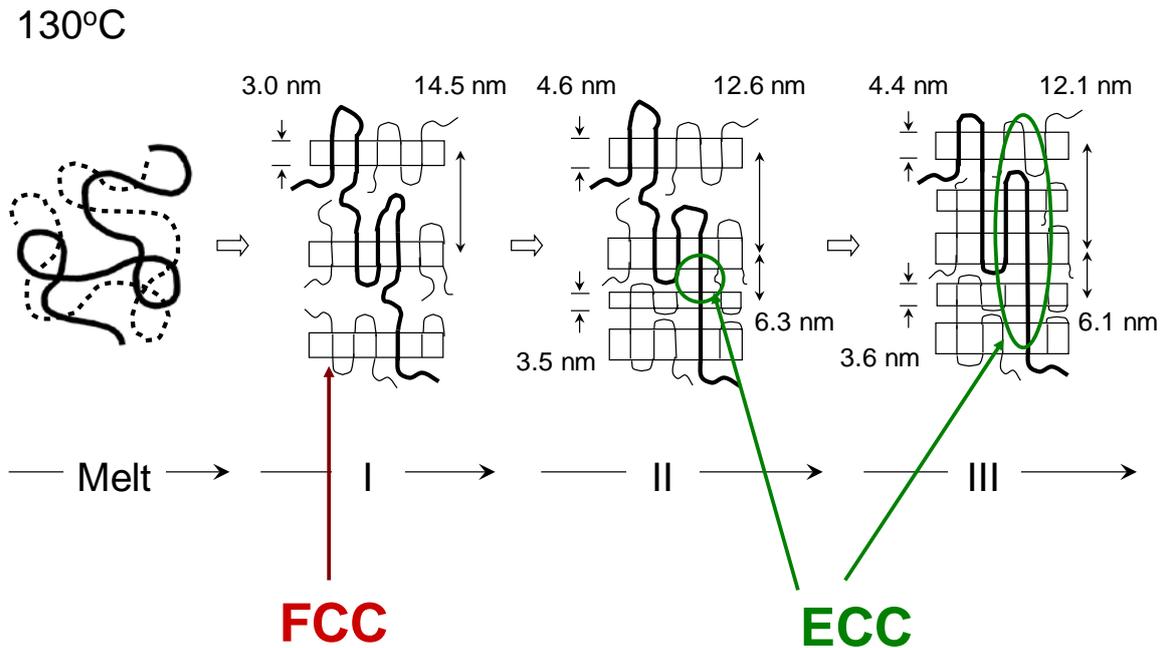


図8 POMの等温結晶化過程におけるラメラ背基礎構造の変化模式図[21]。

からの力の印加によって、高分子材料の内部でどのような変形が生じているのか、を理解することは、構造材料としての高分子の意義を明確にするとともに、更に優れた力学物性を有する材料の開発上の重要なヒントを与えてくれる。外力印加によって生じる構造変化を同時測定系によって調べた例をここに示す。

対象とした高分子はポリブチレンテレフタレート(PBT)、つまりポリテトラメチレンテレフタレート(PTMT)である。この高分子は耐疲労性が高いエンジニアリングプラスチックとして、電子製品のケースなどに幅広く利用されている。この耐疲労性の高い理由を階層構造の立場から理解するには、外力印加時の構造変化を明らかにすることが必要である。この高分子の最大の特徴は、配向試料について測定した応力-歪曲線の歪 2~12%の範囲に応力一定のプラトー部分(臨界応力)が存在していることである。外力を加えていない状態では結晶相は $\alpha$ 型であり、メチレン連鎖部分はゴーシュ型の縮んだ形態をとっているが、引っ張り応力が一定の臨界点を越えると、 $\beta$ 型に可逆的転移を起こす。 $\beta$ 型ではメチレン連鎖部分が全トランス型の伸び切った形態をとる。この結晶相転移時にラメラ積層構造にいかなる

変化が生じているのか、結晶内部の構造変化とラメラのモルフォロジー変化との関係を知ること、高耐疲労性の理由を深く理解出来るはずである。

実際の実験では、結晶相転移時のコンフォーメーション変化なども直接知るために透過赤外スペクトルも同時に測定した[4]。透過スペクトル測定ではフィルムの厚さが数ミクロン程度以下でないと強度が飽和してしまう。このように薄いフィルムの X 線散乱を短時間に測定するには、放射光の中でもアンジュレータで高輝度化した X 線ビームが必要になる。実験では、PTMT 配向試料を延伸器に取り付け、一定速度で引っ張っていき、その間の広角、小角 X 線散乱ならびに透過赤外スペクトルを一定時間間隔で測定していった。結果を図9に示す。歪が2%付近から  $\alpha$  型結晶のシグナル強度が広角 X 線および赤外バンドで弱まりはじめ、同時に  $\beta$  型結晶のそれらの強度が増大していく様子が見える。小角 X 線散乱に

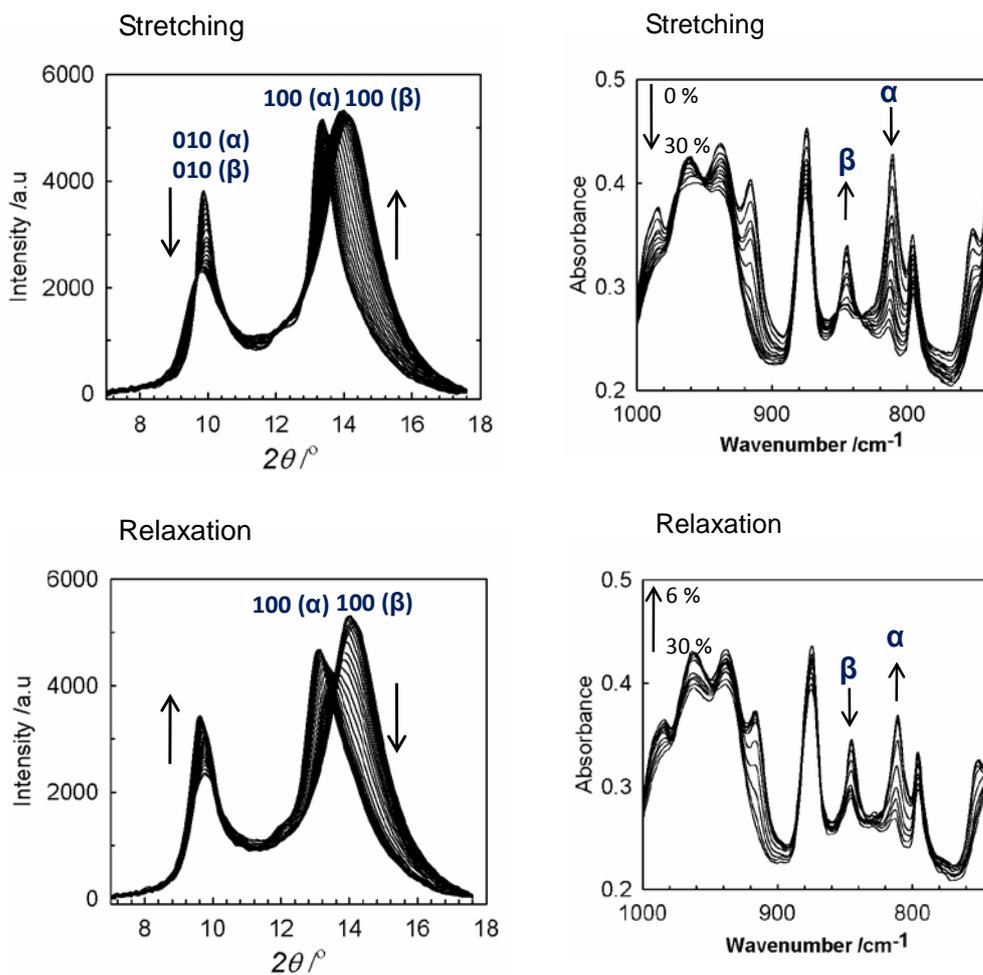


図9 PTMT 配向試料の張力印加時に生じる結晶相転移。広角 X 線回折(右)と赤外スペクトルのデータを示す[4]。

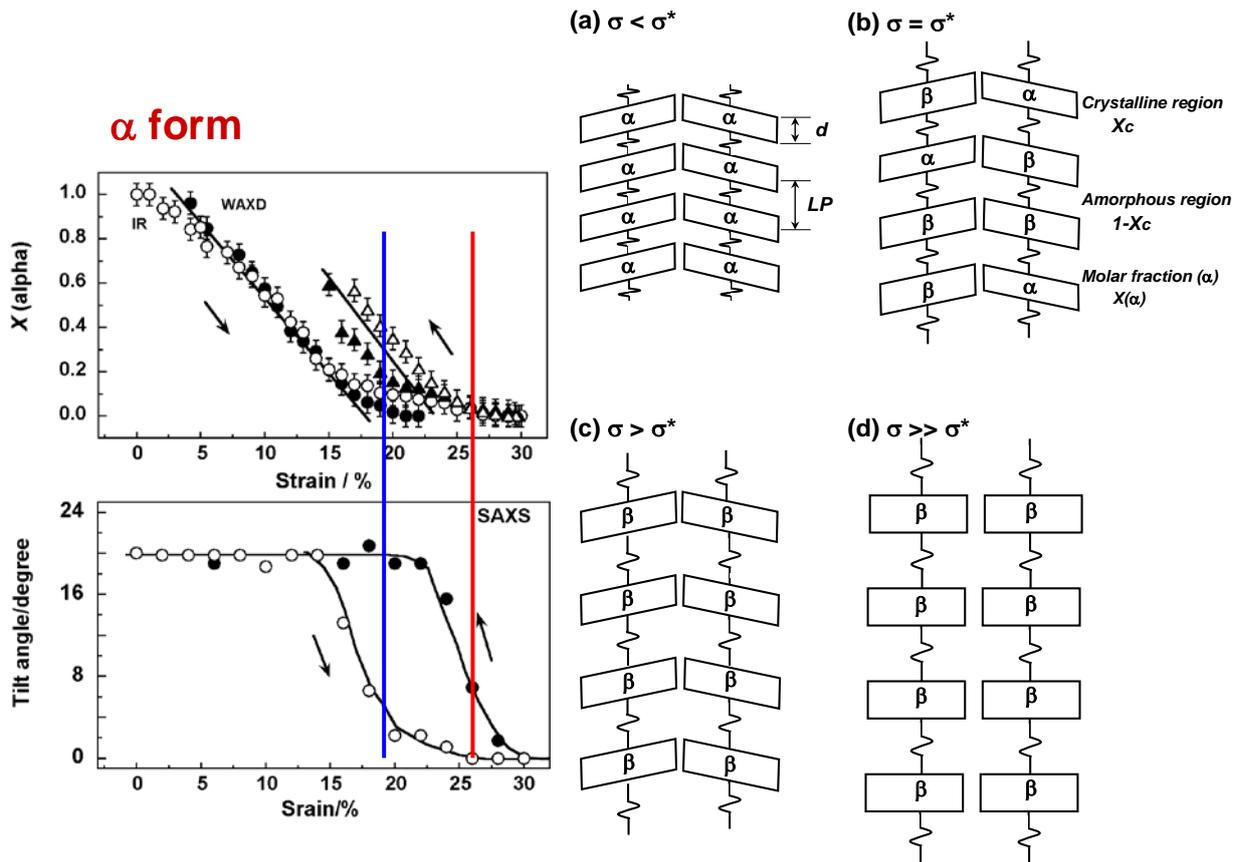


図10 PTMT 配向試料の張力印加時に生じる結晶相転移とラメラ積層構造の変化との関わり[4]。

は4点散乱パターンが見られており、この結晶転移の間、殆ど変化は見られない(長周期は歪の分だけ増加していつている)。図10に示すように、 $\alpha$ 型から $\beta$ 型への転移が完了した時点で、この4点散乱パターンは子午線方向の2点散乱パターンに変化していった。つまり、傾斜していたラメラの配列が延伸軸方向にまっすぐに並んだことを意味している。試料の張力を次第に弱めていくと、 $\beta$ 相から $\alpha$ 相への逆転移が起こりはじめ、丁度その時点でラメラが再び傾斜し始め、急速に初めの状態に戻っていった。このように、結晶相転移の生じている間はラメラの積層構造に変化はなく、 $\beta$ 型への転移が完了した時点で、ようやくラメラ積層構造そのものの変形が起こり始めている。一般の高分子の場合、力学変形が起こるにつれてラメラ積層構造の変化が起こり、ついには破壊につながるが、PTMT の場合は、結晶相転移がラメラ変形をカバーし、系全体としての変形を防いでいる。結晶転移が完了し

た時点では、もはやこのようなクッションがなくなるために、破壊へとつながっていく。言い換えると、ラメラの変形が起こらない歪範囲では、試料全体の破壊が防げている。ここに PTMT の耐疲労性の優れた理由がある。

#### (4) これからの放射光広角・小角 X 線散乱実験の姿とは

##### ① 異なる観点からの検討

我々、合成高分子の構造物性相関を主テーマとして研究している者にとって、放射光を用いた広角・小角 X 線散乱実験の形態が今後いかなる形に発展させていくのか？本稿で記述したように、高分子の階層構造は極めて複雑である。たった一つの方法で、しかも一つの方向から眺めているだけでは、その本質は見えてこない。そもそも、合成高分子の場合、得られるデータそのものが貧弱であることが、致命的になってしまっている。数多くの論文で描いている構造のイメージが「想像の域を出ていない」と言えば、数多くの方から反発をもらうかもしれないが... 。ここでは話題が異なるために詳しくは述べなかったが、最近、我々は次のような経験をした。ポリビニルアルコールのヨウ素錯体について X 線結晶構造解析を行った。実測の広角 X 線回折データをほぼ完璧に再現させることができる構造モデルを得た。ところが、このモデルは、同じ試料について測定した広角中性子回折データを全く説明できなかった。様々の検討の後に辿り着いたのは、先に提案した構造に統計的な乱れを導入することであった(PVA そのものについても事情は同じである)。その結果、広角 X 線および広角中性子回折の両データの極めて優れた再現を行うことが出来た。このように、高分子の構造を解析しようとする場合、必ず、様々の手法で、様々の観点から追及しようとする姿勢を持たねばならない。その意味で、放射光実験においても、出来る限り広角 X 線回折と小角 X 線散乱の同時測定を心掛けることが不可欠となる。勿論、我々が開発してきたように、ラマンや赤外分光測定も同時に行うことが出来れば更に良い。

##### ② 高速時間分解測定

放射光の輝度はますます高く、かつ安定になってきている。そのような事情の中で、静的な構造情報だけを集めるのではなく、4次元データ、つまり構造の(x, y, z)情報を時間(t)の

関数として描いていき、高分子構造の時間的发展過程を追跡していくことが要求される。しかも、これまでのように秒刻みではなく、マイクロ秒からナノ秒と短い時間間隔での測定が望まれる。このような極短時間刻みの測定は、触媒上での重合反応過程、光誘起固相重合反応、引っ張り力や高電圧印加時の相転移や破壊など、瞬時に始まり終わる現象の研究に役立つはずである。勿論、そのような瞬発的な測定には極めて強力な X 線ビームが必要となり、従って、高分子のようなソフトマテリアルは瞬間に焼けてしまうであろうことは想像に難くない。であるからこそ、検出器の感度を更に引き上げるなど、焼かれる前にデータを取ってしまう工夫をすることが必要となる。このように、常に新しい測定系の開発と獲得が要求される情報との間にジレンマを抱えつつの挑戦となる。

### ③不均一局所構造の解明

また高分子材料は、決して平均構造だけで語り尽くせるものではない。無機材料や低分子有機化合物では、表面と内部と二元的イメージでの描像が可能であろうが、高分子では、内部構造そのものが不均一であり、極表面、内表面、コアと、徐々に、あるいは急速に構造が変化していく。それに応じて各場所の物性も異なっている。その点、マイクロメートルさらにはナノメートルのサイズの X 線を照射した局所構造の解明が必要となる。ただ、その際に注意すべきは、木を見て却って森を見なくなることもある。高分子の階層構造研究に際限はなさそうである。

### ④ より広い階層構造の検討

これらの状況に加えて、波長が 1 Å 程度の X 線ビームに替わり、より波長の長いソフト X 線を用いた放射光実験が始まりつつある。超小角散乱域の構造発展の研究を含め、さらに大きな次元から見た階層構造を知る上でも有効であると期待されるが、X 線の吸収が極めて大きくなり、薄い試料が必要となる。ほとんどの高分子材料がバルクな(塊としての)性質を追及している実情から言えば、そのようなジレンマを如何に克服するかも考えるべき課題ではある。

### ⑤ イメージング

我々は、X 線散乱データ解析によって得られる逆格子の情報を実格子イメージに描きな

おすことを行っている訳であるが、それに加えて、実像を直接捉える方法(3次元イメージング)も最近、登場してきた。レントゲン写真を全方向から集め、貼り合わせて3次元像を作成する方法である(コンピュータトモグラフィ)。ただ、空間分解能を如何に引き上げるかなど、工夫が必要である。各場所の元素分析なども出来ない。その点、ラマン散乱やEXAFS などとの結合が望まれる。もっと大事な要求は、3次元イメージング実験を極めて素早く行い、試料の全方位からの情報を瞬時に集める工夫がないと、上記の4次元の世界は見えてこない。散乱情報と実像情報を上手くドッキングさせた測定系の開発も高分子の場合には有効となる。

まとめると、高分子の構造研究における放射光の役割は更に大きく、「複雑な階層」構造の「時間発展」過程を「瞬時に」かつ「様々の方向から」4次元的に解明することを挑戦課題として認識し、それに見合ったシステムの開発が要求される。

## (6) 結びに替えて

本小論では、主に広角・小角 X 線散乱を中心に、それに密接に関連する手法とのドッキングの重要性を強調した。複雑な高分子の階層構造を出来る限り多くの異なる観点から明らかにすることで、曖昧模糊とした高分子の実像により近づくことが出来るはずである。そのことを、我々の研究を例として具体的に示した。しかし我々の研究テーマは極めて狭い。階層構造と言っても、際限はない。無機材料や有機低分子材料と異なり、合成高分子はあまりにも多くの側面を持つ。内部構造も「平均構造」だけでは不十分で、表面、その下、中心部分、云々と果てしないほどに探索していかねばならないこともあり得る。研究者が必要とする情報との兼ね合いで実験の方針を決めていくことが必要である。

本稿を閉じるに当たって、あいちシンクロトン光センターの小角 X 線専用ビームラインが、ここで述べたような姿に展開されていくことを願っている。

## 参考文献

- [1] Tashiro, K.; Kariyo, S.; Nishimori, A.; Fujii, T.; Saragai, S.; Nakamoto, S.; Kawaguchi, T.; Matsumoto, A.; Rangsiman, O. Development of a simultaneous measurement system of X-ray diffraction and Raman spectra: application to structural study of crystalline-phase transitions of chain molecules. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 495-506.
- [2] Hirose, R.; Yoshioka, T.; Yamamoto, H.; Reddy, R. K.; Tahara, D.; Hamada, K.; Tashiro, K. In-house simultaneous collection of SAXS, WAXD and Raman scattering data from polymeric materials, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 922-930.
- [3] Tashiro, K. Yamamoto, H.; Yoshioka, T.; Ninh, T.H.; Shimada, S.; Nakatani, T.; Iwamoto, H.; Ohta, N.; Masunaga, H. Development of simultaneous measurement system of wide- and small-angle X-ray scattering and vibrational spectra for the static and dynamic analyses of hierarchical structures of polymers. *KOBUNSHI-RONBUNSHU* (Special issue). **2012**, *69*, 213-227.
- [4] Tashiro, K.; Yamamoto, H.; Yoshika, T.; Ninh, T.H.; Tasaki, M.; Shimada, S.; Nakatani, T.; Iwamoto, H.; Ohta, N.; Masunaga, H. Hierarchical structural change in the stress-induced phase transition of Poly(tetramethylene terephthalate) as studied by the simultaneous measurement of FTIR spectra and 2D synchrotron undulator WAXD/SAXS Data. *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2052-2061.
- [5] Tashiro, T.; Sasaki, S. Structural changes in the ordering process of polymers as studied by an organized combination of the various measurement techniques, *Progr. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 451 - 519.
- [6] Tashiro, K. Growth of polymer crystals (*Handbook of Polymer Crystallization, Chapter 6*) ed. by Piorkowska, E.; Rutledge, G. Wiley, **2013**, 165 - 195.
- [7] Tashiro, K.; Reddy, K.R.; A.; Hanesaka, M.; Tsuji, S.; Hashida, T.; Cao W.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Takata, M. Evolution process of regular structure in isothermal crystalline polymers viewed from synchrotron small- and wide-angle X-ray scatterings and vibrational spectroscopy. *Kobunshi Ronbunshu* **2009**, *66*, 536-549.
- [8] Reddy, R. K.; Tashiro, K.; Sakurai, T.; Yamaguchi, N.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; Takata, M. Isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene H/D blends as viewed from time-resolved FTIR and synchrotron SAXS/WAXD measurements. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 4191-4199.
- [9] Reddy, R. K.; Tashiro, K.; Sakurai, T.; Yamaguchi, N. Isotope effect on the isothermal crystallization behavior of isotactic polypropylene blends between the deuterated and hydrogenated species. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1672-1678.
- [10] 田代孝二、山元博子、王海、太田昇、透過赤外・放射光広角小角 X 線散乱同時時間分解測定に基づくイソタクテックポリプロピレンのメルト等温結晶化過程における構造発展追跡、高分子学会予稿集、**2016**, *65*, 1Pc029.
- [11] Kobayashi, M.; Akita, K.; Tadokoro, H. Infrared spectra and regular sequence lengths in isotactic polymer chains. *Makromol. Chem.* **1968**, *118*, 324-342.
- [12] Feigin, L. A.; Svergun, D. I. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press (New York) **1987**.
- [13] Guinier, A.; Fournet, G. *Small-angle scattering of X-rays*, John Wiley & Sons, New York, **1955**.
- [14] *Small angle X-ray scattering*, ed. by Glatter, O.; Kratky, O. Academic Press, London, **1982**.
- [15] Debye, P.; Bueche, A. M. Scattering by an inhomogeneous solid. *J. Appl. Phys.*, **1949**, *20*, 518-525.

- [16] K. Tashiro, K.; H. Yamamoto, Structural Evolution Mechanism of Crystalline Polymers in the Isothermal Melt-Crystallization Process: A Proposition Based on Simultaneous WAXD/SAXS/FTIR Measurements, *Polymers*, **2019**, *11*, 1316-1340.
- [17] Tashiro, K.; Nishiyama, A.; Tsuji, S.; Hashida, T.; Hanesaka, M.; Takeda, S.; Cao, W.; Reddy, R. K.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Ito, K.; Takata, M. Structural evolution in the isothermal crystallization process of the molten nylon 10/10 traced by time-resolved infrared spectral measurements and synchrotron SAXS/WAXD measurements. *Journal of Physics: Conference Series*. **2009**, *184*, # 012002.
- [18] Kummara, S.; Tashiro, K.; Monma, T.; Horita, K. Isotope effect on the melt–isothermal crystallization of polyoxymethylene D/H random copolymers and D/H blend samples. *Macromolecules*, **2015**, *48*, 8070-8081.
- [19] Kummara, S.; Tashiro, K. Isotope effect on the structural evolution process in the isothermal crystallization phenomenon of polyoxymethylene. *Polymer*. **2016**, *90*, 76-88.
- [20] Tashiro, K.; Kummara, S.; Yamamoto, H.; Yoshioka, T.; Tahara, D.; Masunaga, H.; Ohta, N. Study of melt-isothermal crystallization phenomenon of crystalline polymers by utilizing a simultaneous measurement system of synchrotron wide-angle and small-angle X-ray scatterings and transmission FTIR spectra: Application to the case of polyoxymethylene. *SPring-8 Research Report (Section A)*. **2017**, *5*. 20-26.
- [21] Hama H.; Tashiro, K. Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time-resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements. *Polymer*, **2003**, *44*, 6973 - 6988.
- [22] Tashiro K.; Hama, H. Structural changes in isothermal crystallization processes of synthetic polymers studied by time-resolved measurements of synchrotron-sourced X-ray scatterings and vibrational spectra. *Macromol. Research*, **2014**, *12*, 1 - 10.
- [23] Tashiro, K.; Sasaki, S.; Saragai, S. Time-resolved wide-angle X-ray scattering measurements during the isothermal crystallization and ferroelectric phase transition processes of VDF73%-TrFE copolymer. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4175-4181.
- [24] Ratri, P. J.; Tashiro, K. Application of the simultaneous measurement system of WAXD, SAXS and transmission FTIR spectra to the study of structural changes in the cold- and melt-crystallization processes of *trans*-1,4-polyisoprene. *Polym. J.* **2013**, *45*, 1019-1026.
- [25] Ratri, P. J.; Tashiro, K. Phase-transition behavior of a crystalline polymer near the melting point: case studies of the ferroelectric phase transition of poly(vinylidene fluoride) and the  $\beta$ -to- $\alpha$  transition of *trans*-1, 4-polyisoprene. *Polym. J.* **2013**, *45*, 1107-1114.
- [26] Sasaki, S.; Tashiro, K.; Kobayashi, M.; Izumi, Y.; Kobayashi, K. Microscopically viewed structural change of PE during the isothermal crystallization from the melt II. conformational ordering and lamellar formation mechanism derived from the coupled interpretation of time-resolved SAXS and FTIR data. *Polymer* **1999**, *40*, 7125 - 7135.
- [27] Tashiro, K.; Sasaki, S.; Kobayashi, M. Structural investigation of orthorhombic-to-hexagonal phase transition in polyethylene crystal: the experimental confirmation of the conformationally-disordered structure by X-ray diffraction and infrared/Raman spectroscopic measurements. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7460-7469.

- [28] Tashiro, K.; Sasaki, S.; Gose, N.; Kobayashi, M. Microscopically-viewed structural change of polyethylene during isothermal crystallization from the melt [1] time-resolved FTIR Spectral Measurements, *Polym. J.* **1998**, *6*, 485-491.
- [29] Strobl, G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur. Phys. J., E.* **2000**, *3*, 165-183.
- [30] Kobayashi, M.; Sakashita, M. Morphology dependent anomalous frequency shifts of infrared absorption bands of polymer crystals: Interpretation in terms of transition dipole-dipole coupling theory. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 748-760.
- [31] Kobayashi, M.; Sakashita, M.; Adachi, T. Morphology-Dependent Anomalous Frequency Shift of Infrared Absorption Bands: Poly(tetrafluoroethylene) and Its Linear Oligomers Perfluoroeicosane and Perfluorotetracosane, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 316-324.