



## 小角 X 線散乱と複数プローブの同時測定による結晶性高分子材料の階層的高次構造の形成過程の研究

山本勝宏 名古屋工業大学大学院工学研究科 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
櫻井伸一 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

**要旨** 小角・広角 X 線散乱と示差走査熱量測定との同時測定,あるいは偏光解消光散乱同時測定により,高分子ナノ構造の形成過程の詳細な解析を行った事例を解説する。前者の同時測定では,結晶性高分子材料が結晶化する発熱過程を同時に追跡することに意義があり,後者では,結晶性高分子材料が球晶を形成するプロセスを同時に追跡することに意義がある。昨今,結晶性高分子材料の研究は,最も単純な系であるホモポリマーに留まらず,ポリマーブレンドやブロックコポリマーに対象が拡張され,より階層性の高い高次構造の形成過程に興味を持たれている。同時測定という手法がこれらの階層的高次構造の形成過程の解明に有効であり,高輝度である放射光のメリットが最大限活用されている状況を紹介する。

### 1. はじめに

X 線散乱は物質のミクروسコピックな構造を解析するための最も有力な手法の一つであり,非破壊かつ高い信頼度で構造解析を行うことができる。しかしながら,X 線散乱法だけでは十分とは言えない場合が多々あり,他の構造解析手法と併用され多面的に情報収集することが必要である。X 線散乱法以外の手法としては,たとえば,高分子の結晶化を観察する方法として,赤外吸収(IR)法,ラマン分光法,核磁気共鳴(NMR)法,電子スピン共鳴法(ESR)法,偏光解消光散乱(Hv-SALS)法,偏光顕微鏡観察や示差走査熱量分析(DSC)法など様々な方法が挙げられる。IR 法やラマン分光法では,結晶化にともない特定の波数領域に吸収バンドが出現する。また,結晶化の前駆段階で高分子鎖のコンホメーション(高分子鎖の空間的広がり)の形態が局所的にどのように変化していくかも解析可能である。一方,NMR 法や ESR 法では,核スピンや電子スピンをとりまく環境が結晶化にともない変化するため,信号として捉えることができる。それら異なる手法による測定を別々に行ってデータ収集を行う場合に問題となるのは,得られたデータの比較において,厳密な時間的一致が見られないことが往々にしてあることである。それは,試料の個体差,温度制御の不正確さや分布などの実験条件の不一致に起因することが多い。それにより,別手法による実験結果の差異が本質的に重要な結論であるのか否か,判断できないことが多い。階層性構造の構築過程を正確に解明し理解するために,異なる手法を組み合わせた「同時測定」<sup>1-9)</sup>を行うのが最も効果的である。同

時測定の組み合わせも次々と考案され,進歩している。しかし,同時測定といえども,検出器の感度に関わる問題が残るため,論議は絶えない。微弱な信号(散乱 X 線)をどの程度敏感にカウントすることができるか,という装置上の問題に加え,信号を検出するための最低限必要な状態変化の規模(検出限界)も重要な問題である。また,各測定手法がいかなる状態変化を検知するかを明確にする必要もある。例えば広角 X 線散乱(WAXS)の場合,密度ゆらぎを敏感に捉えそれを信号変化として検出できるのか,あるいは原子の規則的配列(結晶格子)が必須なのか,という問題である。

本稿では,このような問題もふまえ,高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光研究施設(PF)BL-9C<sup>10)</sup>に設置された小角/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)同時測定装置に,さらに DSC を組み合わせた同時測定法による研究成果,おもに高分子の結晶化について紹介する<sup>7,8)</sup>。また,Hv-SALS を組み合わせた同時測定法(SAXS/WAXS/Hv-SALS)についても紹介する<sup>9)</sup>。この手法は特に,結晶性ポリマーが自発的に形成する階層構造を解析するために非常に有効である。

### 2. 結晶性高分子の階層構造

同時測定法の意義を解説するために,まず,階層構造について説明する。Fig. 1 の模式図に示すように,高分子鎖は通常,規則的に折りたたまって厚みが均一な結晶ラメラ(板状晶とも呼ばれ,通常数ナノメートル程度の厚みである)を形成し,さらにそれが放射状に成長し,球晶とな

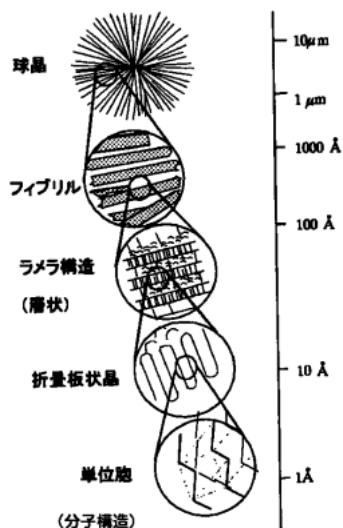


Fig. 1 Hierarchical structures spontaneously formed in crystalline polymers. (文献32より引用)

る。球晶は、大きいもので、数 $10\ \mu\text{m}$ におよぶこともある。したがって、球晶構造は、材料の光学的性質（例えば透明性）や力学的性質（球晶が大きくなるとひび割れが生じやすく脆くなるなど）に多大な影響を及ぼす。このような観点から、球晶構造の制御は実用上重要である。球晶は Fig. 1 に示してあるように、最上位の階層に位置する構造であるので、下位の全ての構造、すなわち、 $1\ \text{\AA}$  から数 $10\ \mu\text{m}$  にわたる構造の階層性がどのように構築されるかを正確に理解しなければならない。これは、前述の実用的観点のみならず、学術的にも非常に興味深い問題である。

構造に階層が存在するという特徴は高分子以外の非生物系ではほとんど見られない（液晶は例外）ことであり、各階層構造に起因する物性が共存しているという高分子材料の優れた特徴を生み出す。各階層に異なる情報を記憶させることができれば、情報の縮約化や階層化を図ることができるし、それぞれの構造に異なる機能を持たせば機能の複合化を実現できる。このように、結晶性ポリマーが自発的に形成する階層構造は、未知の可能性を秘めている。

一本の高分子鎖は主鎖に平行な方向と垂直な方向で屈折率が異なる（複屈折）ため、それが規則的に折りたたまれてできている結晶ラメラは光学異方性を有する。このため、結晶ラメラからなる高次構造（球晶）の解析は偏光を利用して、例えば偏光顕微鏡や Hv-SALS 法によって行うことができる。Hv-SALS 法では、試料をはさんで偏光子（ポーライザー）と検光子（アナライザー）の偏光方向を直交させた状態で散乱光強度の 2 次元パターンを測定する。Hv-SALS 法では、屈折率のゆらぎを捉えることができるので、結晶化の初期段階でポリマー鎖の配向ゆらぎを検出することも可能で、その意味でも重要な手法である。

各階層における構造変化を追跡することによって、相転

移にともない階層的高次構造がどのように構築されるかを明らかにすることが、同時測定の最大の目的である。WAXS と DSC では最も下位の構造、すなわち結晶単位格子の形成過程を、SAXS では中位の階層に位置する結晶ラメラの構造あるいはその繰り返し構造の形成過程を、また Hv-SALS により最上位の階層構造である球晶の形成過程を、それぞれ明らかにすることができる。高分子の結晶化過程は、結晶化させる温度が融点に近づくほど速くなる。したがって、迅速に精度のよいデータを短時間で取得する必要があり、放射光を用いることによって、このような速い過程を追跡できるようになって、これまでよくわからなかった過程が明らかにされつつある。特に、誘導期における結晶化の前駆過程の研究が活発になされてきた。このように、高分子研究において、相転移にとまらなう構造形成過程あるいは構造再編過程を解明するために、放射光は多大な貢献を果たしている。

### 3. 小角/広角 X 線散乱同時測定装置

汎用の X 線発生装置に比べて放射光は高輝度であり、またノイズも少ないというメリットがある。薄膜や微量試料の測定ならびに早い時分割測定を実施するために、放射光は必須である。そのみならず、以下のような理由で、放射光は同時測定を行うために必要不可欠である。まず、DSC との同時測定について述べる。DSC 測定用の試料セルは X 線を吸収し、散乱強度が著しく減衰するため、DSC との同時測定を行うためには、強い線源が必要となる。また、光散乱との同時測定については、試料の厚みの問題がある。すなわち、多重散乱しないようにしなければならないため、光散乱用の試料をあまり分厚くすることができない。試料厚みは数 $10\sim$ 数 $100\ \mu\text{m}$  が適切であるが、その一方で、X 線散乱用の試料厚みは $1\sim 3\ \text{mm}$  が最適である。したがって、光散乱用に試料を薄くしてしまうと、通常の X 線源では散乱強度が弱すぎて統計精度のよいデータを得るためには測定時間を長くしなければならない。これは時分割測定にとっては致命的な弊害である。線源強度の強い放射光を用いれば、薄い試料についても十分な散乱強度が確保できるので、放射光を使うメリットは計り知れない。放射光なくしては、光散乱との同時測定は不可能である。

Fig. 2 に示すのは、BL-9C に設置された SAXS/WAXS 同時測定装置である。通常 X 線の波長 ( $\lambda$ ) を $0.15\ \text{nm}$  に設定しており、この波長を使用した場合、PSPC を用いた測定で、 $q$  レンジ ( $q$  は散乱ベクトルの大きさであり  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  と定義され、 $\theta$  は散乱角である) は小角領域で約 $0.09\sim 3.0\ \text{nm}^{-1}$  (イメージングプレート (IP) 使用時は最大で  $q = 5.0\ \text{nm}^{-1}$  程度まで可能)、広角領域で約 $12\sim 21\ \text{nm}^{-1}$  ( $\lambda = 0.154\ \text{nm}$  で  $\theta$  は $16.9\sim 29.8^\circ$  に対応する) をカバーする。検出器を設置するポジションを変えること

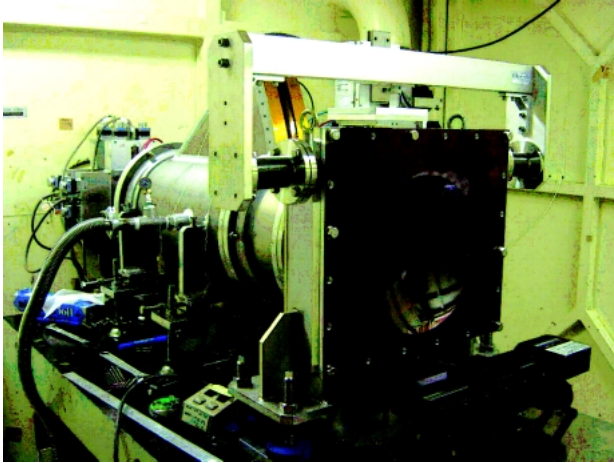


Fig. 2 Apparatus for simultaneous SAXS/WAXS measurement settled at BL-9C beamline in KEK-PF (Tsukuba, Japan).

によって測定範囲はわずかに変更可能である。IPを用いたWAXSの実験では、カメラ長にして約10 cmの位置にIPを設置することでかなり広角領域まで測定可能である。もちろんIP測定では早い時分割同時測定は不可能である。サンプル周辺はユーザーによってアレンジでき、リンカムホットステージ、DSCセル、圧力装置、ヒーターブロック、試料延伸機などその他の測定を組み合わせることが可能である。

小角および広角PSPCのデータは、Laboratory Equipment Corporation社製マルチチャンネルアナライザー(2100C/MCA)装置2台をUSB接続により、また、その他の外部信号(入射X線強度)はGPIB接続(最大6台まで接続可能)により同時取得される。DSCからの情報はX線散乱データ収集システムとは独立に収集しており、X線散乱測定とDSC測定の完全な同期はとれていない。現状のシステムでは、その差は数秒以内である。

#### 4. 結晶性ブロック共重合体の結晶化過程を追跡するためのSAXS/WAXS/DSC同時測定

時分割X線散乱とDSCを組み合わせた測定<sup>11-13)</sup>、あるいはX線散乱とDSCの同時測定<sup>7,8,14-18)</sup>は高分子や液晶系の相転移挙動の機構解明に非常に役立つものとして利用されている。我々は、結晶性高分子と非晶性高分子から成るブロック共重合体の結晶化挙動をSAXS/WAXS/DSC同時測定によって追跡した。このような結晶性ブロック共重合体における結晶化過程では、結晶化とマイクロ相分離が競合している。ここで用いた試料はポリエチレン(PE)-*b*-ポリエチレンプロピレン(PEP)シブロック共重合体であり、PEが結晶性高分子である。熔融状態からPEの融点より僅かに低い温度に急冷してからの構造形成について

検討した。試料はアニオン重合法により、まずPE-*b*-PEPの前駆体であるポリブタジエン-ポリイソプレンジブロック共重合体を合成し、これを水素添加することによって得られたものである。前駆体高分子の数平均分子量 $M_n$ は44,200、分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比、 $M_w/M_n$ )は1.05であり、PEの重量組成は52 wt%であった。DSCより求めたPEの融点は108°Cであった。中央に直径3 mm程度の穴の開いたアルミパン(厚み0.5 mm)に粉末試料を熔融状態にして詰め、両面をカプトンフィルム(厚み12  $\mu$ m)でシールした。等温結晶化実験では試料を2-20°C/minで180°Cまで昇温し3分間保持した後、結晶化温度まで20°C/minで急冷した。

結果と考察に移る。Fig. 3に示すのは試料の熔融状態(118°C)と融点以下の結晶(固体)状態(90°C)でのSAXSプロフィール(SAXS散乱強度 $I(q)$ に散乱ベクトル $q$ の2乗をかけてローレンツ補正<sup>19)</sup>したものの $[q^2I(q)]$ を $q$ に対してプロットしてある。融点以下では4つのピークが観測され、ピークを与える散乱ベクトル $q$ の値の相対比は1:2:3:4であることから、ラメラ状のマイクロ相分離構造を形成していることがわかる。一方、熔融状態ではピークが全く観測されなかった。両ポリマー間に十分な電子密度差があれば構造のない無秩序状態でもcorrelation holeによるピークが観察される<sup>20)</sup>。熔融状態においてピークが観測されないのは電子密度差が小さいためであろう。確認のため、別途、粘弾性測定を行ったところ105 $\pm$ 5°C以上では無秩序状態であることがわかった。

Fig. 3の固体状態のプロフィールから散乱密度相関関数を次式により求めた<sup>19)</sup>。

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty I(q)q^2 \cos(qr) dq}{\int_0^\infty I(q)q^2 dq} \quad (1)$$

Fig. 4に示すように、 $\gamma(r)$ の $r \rightarrow 0$ での立ち上がりを直線近似して、これと $\gamma(r)$ の極小値(図中に示す $B'$ の値)を通る水平な直線との交点から系の最小ドメインサイズを求めることができる。さらに $\gamma(r)$ の極大を与える $r$ の値からドメイン周期( $d_s$ )がわかる。この系では最小ドメインサイズは結晶の厚み $d_c$ に相等し、4.8 nmと求まった。また、このブロック共重合体試料のPE組成は52 wt%( $v_{PE} = 48 \text{ vol}\%$ )であるので、Fig. 4の挿入模式図中の $d_{PE} = 16.9 \text{ nm}$ となる。したがって、PEドメイン中での結晶化度 $X_c$ は $4.8/16.9 = 28 \text{ vol}\%$ (31 wt%)と求まる。また、図中の $Q'$ と $B'$ も $X_c$ 算出に用いることができる<sup>19)</sup>。 $Q'$ は小角散乱の不変量(インバリアント)であり、 $Q' \sim \Delta\rho^2 X_c(1-X_c)$ である。一方 $B'$ は $\Delta\rho^2 X_c^2$ に比例する量である。ここで、 $\Delta\rho$ は2相の電子密度差である。PEとPEPのアモルファスは、電子密度がほぼ等しいので、 $\Delta\rho$ はア

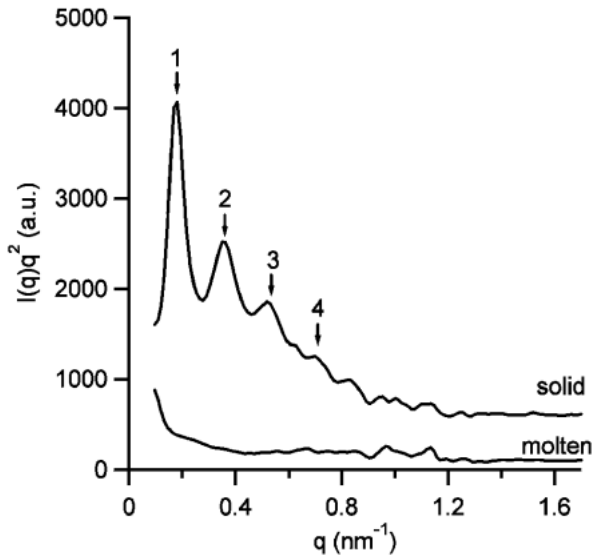


Fig. 3 SAXS intensity profiles from PE-PEP (top profile at 90°C, bottom profile at 118°C).

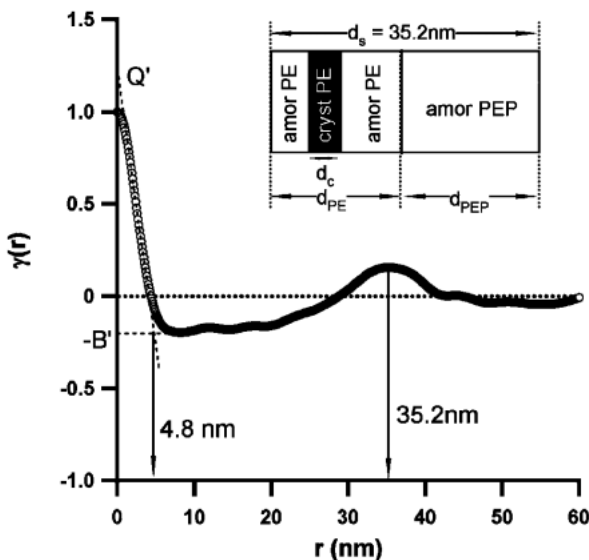


Fig. 4 One-dimensional electron density correlation function calculated from the SAXS profile.

モルファス相と結晶相の電子密度差に対応する。 $X_C = B' / (B' + Q')$ より求めた $X_C$ は29 vol% (32 wt%)となった。この試料のDSC測定を別途行い、結晶化度を求めたところ24 wt%であることがわかり、SAXS結果とよい一致を示した。

次に等温結晶化実験の結果を示す。等温結晶化実験では、サンプルの熔融状態(180°C)から結晶化温度まで一気に急冷して、その後の結晶化過程の追跡を行った。熔融状態では前述したとおり無秩序状態であり、結晶化に伴いマイクロ相分離が誘起される。Fig. 5は、100°Cの等温結晶化において時分割SAXS/WAXS/DSC同時測定で得られ

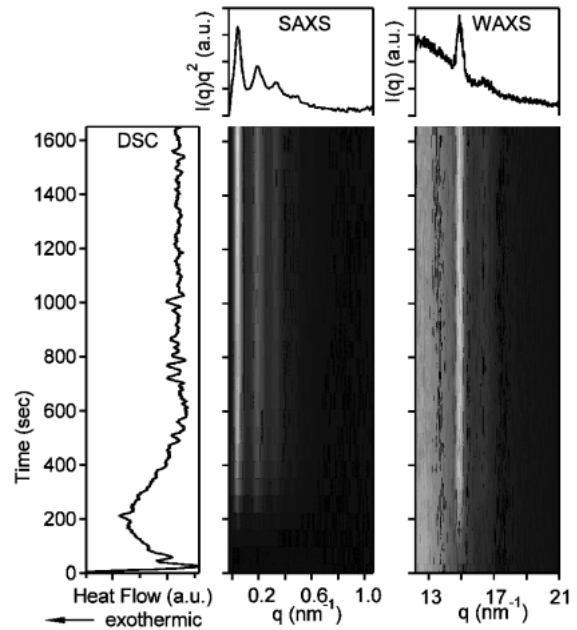
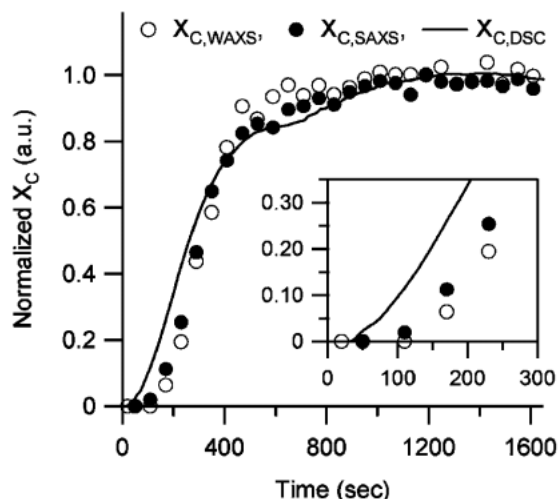


Fig. 5 Temporal changes in SAXS (middle) and WAXS (right) profiles, along with DSC thermogram. SAXS, WAXS, and DSC data were obtained simultaneously during isothermal crystallization at 100°C.

た典型的な結果である。またSAXS及びWAXSの結晶化最終プロフィールも載せた。これらの結果から、結晶化初期過程でまず最初にDSCの発熱が観察され、ついでSAXSにピークが出現するとともに、ほぼ同時にWAXSにもPE結晶(斜方晶)の(110)及び(200)の反射ピークが現れ始めた。さらに詳細に議論するため、SAXS/WAXS/DSC同時測定の結果に基づき、結晶化度を計算した。まずSAXSの結果から散乱の不変量 $Q'$ を次式に従って求める。

$$Q' = k \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = k\Delta\rho^2 X_C(1 - X_C) \quad (2)$$

$Q'$ の値から体積結晶化度 $X_C$ を求めるためには、上式の右辺に示した関係を用いればいいのであるが、そのためには、電子密度差 $\Delta\rho$ と比例係数 $k$ を知る必要がある。前述のように $\Delta\rho$ は結晶相とアモルファス相の電子密度の差と見なすと、計算により算出可能である。一方、比例係数 $k$ については、結晶化過程の最終段階で得られた $Q'$ の値(SAXSプロフィールから計算)と、最終の体積結晶化度の値から算出できる。それらの値を(2)式に代入することによって $k$ を求めた。以上のようにして算出した $\Delta\rho$ と $k$ を用い、等温結晶化過程におけるSAXSのインバリエント $Q'$ の時間変化から、結晶化度 $X_C$ の時間変化を求めた。最終の結晶化度の値( $X_{C,\infty}$ )で規格化したデータをFig. 6にプロットした(Fig. 6の●)。次に、WAXSデータから厳密に結晶化度を評価するかわりに、ここでは簡易的



**Fig. 6** Time-evolution of normalized crystallinity ( $X_c$ ) determined from SAXS (solid circles), WAXS (open), and DSC (line) during isothermal crystallization at 100°C. The inset represents magnification on the early stage of crystallization.

**Table 1** Comparison of the onset times (sec) evaluated from DSC, SAXS, and WAXS data obtained at various crystallization temperatures  $T_c$

$T_c$	100°C	101°C	102°C	103°C	104°C
DSC	~0	—	—	-250	—
SAXS	160 ± 50	280 ± 50	330 ± 30	420 ± 30	550 ± 30
WAXS	160 ± 50	460 ± 60	570 ± 100	700 ± 50	1000 ± 120

に反射強度が一番強かった(110)ピークの積分強度  $I_{110}$  を用い、以下の式で定義した。

$$X_{c, WAXS} = I_{110} / (I_{110} + I_{amor}) \quad (3)$$

ここで、 $I_{amor}$  は非晶ハローのピーク面積である。ここでは  $X_{c, WAXS}$  の値が結晶化度に比例するものと仮定した。また、DSC から求まる規格化結晶化度もあわせて示した。

**Fig. 6** はそれぞれから求めた最終の結晶化度の値で規格化したものである。

SAXS, WAXS, DSC 測定から求めた規格化結晶化度が増加し始める点(ベースラインからの背異点<sup>21)</sup>)に注目する。この点を結晶化の Onset Time と呼ぶことにする。

**Fig. 6** の挿入図(拡大図)からもわかるように100°Cの等温結晶化では SAXS と WAXS の結果はほぼ一致し、DSC はそれらに先立って変化が現れはじめた。種々の等温結晶化温度で実験を行った結果 (**Table 1** に示した)、等温結晶化温度が高温であればあるほど(平衡融点に近づくほど)、Onset Time は増加し、更に SAXS と WAXS から求まる Onset Time の差が増大することがわかった。

また、高温ほど結晶化の駆動力が低下するため Onset Time が増加する(誘導期が長くなる)。Onset time の観

測手段の違いによる差異については、Hv-SALS の同時測定も行い検討した。実験の詳細は割愛するが、100°C及び103°Cでの測定により、Hv-SALS データに基づいて算出した Onset Time (Hv-SALS の散乱強度が増大しはじめる時間)は SAXS データに基づいて算出した Onset Time とほぼ一致した<sup>7,8)</sup>。結晶化にともなう変化が起こる順番を時間順に並べると、DSC→SAXS/Hv-SALS (ほぼ同時)→WAXS となっている。DSC が最も早く変化を示すのは、セグメントの凝集(発熱をとともなうような変化)が局部的に起こり、それが瞬時に達成されることにより、いち早く DSC が発熱を検知できるからだと推測される。一方、WAXS による検知が最も遅いということは、SAXS で観察される長距離密度ゆらぎや Hv-SALS で観察される配向ゆらぎの発生よりも、WAXS で観察される微結晶の生成の方が遅いことを示唆している。しかしながら、ここで注意すべきことは、各測定で検出器の感度が異なっていること、さらにはそれに加え、結晶化が起こりはじめていることを各測定手法がどの程度敏感に捉えることができるか、という測定技法自身の感度の問題がある。結局のところ、観測手法の違いに関する上記の問題を解決しないと、結晶化のごく初期段階で階層構造がどのように構築されはじめるか、あるいは誘導期で何が起きているかを明らかにすることはできない。この問題を解決するためには、同時測定に用いる種々の検出器の感度の違いを補正して、相互に比較可能なようにデータを規格化する方法を確立すること、さらには、各測定手法がいかなる状態変化を検知するかを明確にする必要がある。例えば WAXS の場合、密度ゆらぎを敏感に捉えそれを信号変化として検出できるのか、あるいは原子の規則的配列(結晶格子)が必須なのか、という問題である。また、信号を検出するための最低限必要な状態変化の規模(検出限界)を明らかにすることも重要である。

アブラミ(Avrami)の式による解析の結果、アブラミ指数は約3であることが明らかになった。103°Cにおける等温結晶化実験でも同様にアブラミ指数は約3であった。結晶化は本質的に不均一核形成と考えて差し支えないので、アブラミ指数が3であることから、微結晶の成長様式は3次元的であると結論される<sup>22)</sup>。すなわち、最終的には球晶へと至る過程であるといえる。この結果は、熔融状態でラメラ状マイクロ相分離構造を形成するブロック共重合体の結晶化で得られた結果とも一致する<sup>23)</sup>。前述の通り、ここで用いた試料はレオロジー測定により、105°C以下でラメラ状マイクロ相分離構造を形成することがわかっている。これは、結晶化により誘起されたものである。結晶成長が3次元的であるということは、ラメラ状マイクロ相分離構造が結晶成長により乱される(歪曲あるいは分岐する)ことを意味する。この様な結晶化によるマイクロ相分離構造のひずみは、結晶化温度がアモルファス成分である PEP のガラス転移温度よりはるかに高温であるため、当



然起こりうる。PEO-*b*-PB<sup>23)</sup>, PEO-*b*-PI<sup>24)</sup>系では、結晶化によってラメラがかなり曲がりくねった、あるいは相互に連結したような状態が透過型電子顕微鏡観察 (TEM) により観察されている。我々が用いた PE-*b*-PEP 試料でも同様な構造が形成されているものと推測される。しかしながら、結晶化後の SAXS プロフィールに 4 次に至るまで散乱ピークが明瞭に観測されている事実 (Fig. 3) を考慮すると、ホモポリマーの結晶化よりもずっと規則正しくミクロなレベルの周期性を生み出しているわけである。もちろん、それはブロック共重合体の自己凝集性によって規定されているのである。

### 5. 結晶性ポリマーブレンドの高次構造形成過程を追跡するための SAXS/WAXS/Hv-SALS 同時測定

結晶性ポリマーを一成分とするポリマーブレンドによって、その新規な階層性構造の構築が期待できる<sup>25,26)</sup>。本節では、相分離したポリマーブレンド中で結晶化が起こる場合の構造形成過程を SAXS/WAXS/Hv-SALS 同時測定によって追跡した研究を紹介する<sup>9)</sup>。冒頭で述べたように、結晶性ポリマーは階層性構造を形成することが知られている。高分子鎖は、通常規則的に折りたたまって厚みが均一な結晶ラメラを形成し、さらにそれが放射状に成長し、球晶となる。球晶は、大きいもので、数10 μm におよぶこともある。結晶ラメラは光学異方性を有しているため、球晶構造の解析は Hv-SALS 法によって行うことができる。

Fig. 7 は、KEK-PF の BL-15A に設置した SAXS/WAXS/Hv-SALS 同時測定装置の模式図である。最近では BL-9C でおもにこの同時測定を行っている。測定試料の全く同じ位置に同時に X 線と He-Ne レーザービームを入射させるため、X 線とレーザービームを同軸にするように努力がなされた。そのため、X 線は透過するがレーザービームは反射するようなミラーの開発が望まれたが、残念ながら成就せず、実際は通常のガラス製のミラーを X 線経路を邪魔しないようにすれすれの位置に設置して、試料にレーザービームを入射した。このため、厳密には試料の同じ場所からの散乱が得られる訳ではないが、実際上問題にはならない程度の差である。

相分離したポリマーブレンド中での高分子の結晶化挙動、特に球晶成長を考察するためのモデル系として、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)/ゴムブレンドを試料として用いた。LLDPE 試料は、炭素数 8 の分岐を有する (ダウケミカル: アフィニティ PL1880)。

一方、ゴム成分にはポリスチレン (PS) ブロック鎖とポリエチレンブチレン (PEB) ブロック鎖からなる、トリブロック共重合体 (SEBC) (JSR: ダイナロン4600P, ポリスチレンの重量分率 = 0.2) を用いた。LLDPE と SEBC を重量比で 100/0, 80/20, 50/50 となるように混合

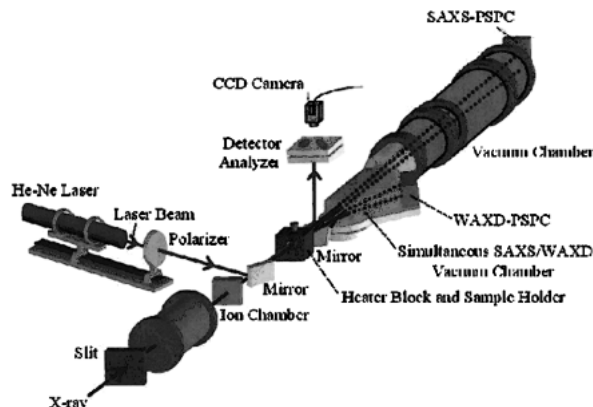


Fig. 7 Schematic representation of simultaneous SAXS/WAXS/Hv-SALS equipment installed at BL-15A beamline in Photon Factory of KEK.

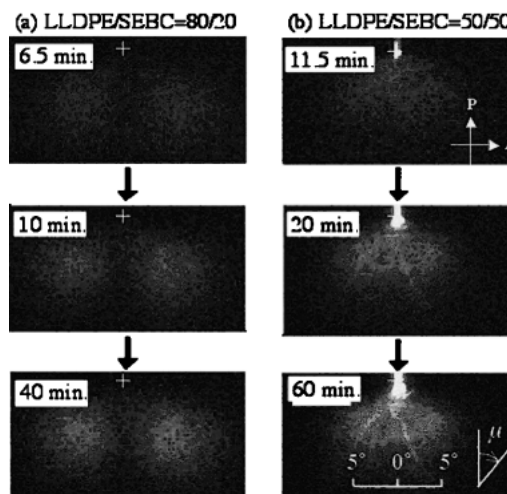


Fig. 8 Two dimensional Hv-SALS patterns for the isothermal crystallization at 90.2°C, upon the quench after preheating of the sample at 180°C for 10 min. (a) LLDPE/SEBC = 80/20 and (b) 50/50 samples.

した。TEM 観察の結果、50/50のブレンド試料は Fig. 11 に模式的に示すような共連続な相分離構造を形成し、その特徴的なサイズは約0.2~0.3 μm であることがわかっている。

Fig. 8 に等温結晶化温度  $T_C = 90.2^\circ\text{C}$  で SAXS/WAXS/Hv-SALS 同時測定して得られた 2 次元 Hv-SALS パターンを示す。前述の Hv-SALS 光学系におけるミラー設置の問題のため、パターンは下半分しか撮影できていない。球晶構造からは、通常、四ツ葉のクローバーパターンが見られるが<sup>27,28)</sup>, Fig. 8 のようにふたつの葉しか撮影できていないということである。しかしながら、下記の手順で球晶半径を定量的に評価する際に、何ら支障はなかった。

温度ジャンプ直後では球晶に特徴的なクローバーパターンは観察できなかったものの、どちらのブレンド試料についても、やがてクローバーパターンが出現してくるのが確

認できた。LLDPE/SEBC=80/20ブレンド試料と50/50ブレンド試料（40分後あるいは60分後の定常状態）の散乱像を比較すると LLDPE/SEBC=50/50ブレンド試料のほうがクローバーパターンが小さい、つまり大きい球晶が存在していることがわかる。

Hv-SALS 測定結果を定量的に解析するために、CCDカメラで撮影した2次元Hv-SALSパターン画像をコンピュータに取り込み、グレースケール化して、輝度を0~255で数値化した。そのうち、パターンの方位角 $\mu=225^\circ \pm 20^\circ$ （または方位角 $\mu=135^\circ \pm 20^\circ$ ）の範囲内で散乱強度を平均（扇形平均）して $I(q)$ を求めた。なお、方位角はFig. 8に示すように子午線上向を $\mu=0^\circ$ として、時計回りに定義した。このようにして得られた散乱プロファイルのピーク位置（ $q_m$ ）から次式によって球晶半径 $R_s$ を求めることができる<sup>27,28</sup>。

$$R_s = 4.09/q_m \quad (4)$$

$$q_m = (4\pi/\lambda) \sin \theta_m \quad (5)$$

ここで $\lambda$ は試料中でのレーザー光の波長、 $\theta_m$ は散乱プロファイルのピーク位置を与える散乱角の半分の値（すなわち、 $\theta_m$ の2倍が散乱角。試料中での値）である。前述したように、球晶は最上位の階層に位置する構造であり、通常、サブミクロンから数ミクロンのサイズである。Fig. 1に示したように、球晶は、結晶ラメラが放射状に成長することによって形成される。結晶ラメラは結晶軸方向によって屈折率が異なるため、光学異方性を有する。球晶内部で結晶ラメラが放射状に分布しているので、その光学主軸が回転対称的に分布することになる。Hv-SALSでは屈折率のゆらぎに起因する散乱を検出するので、光学主軸がポーライザーあるいはアナライザーに平行な場合は散乱が全く検出されず、暗くなる。一方、それらに対して $45^\circ$ の方位で最も明るく散乱が検出される。本研究で用いたポリエチレンが形成する球晶では、ポーライザーあるいはアナライザーに平行な方位が消光位、それらに対して $45^\circ$ の方位で散乱光が最大になる。また、球状の物体による形状散乱因子により、干渉性の散乱極大が現れる。これら2つの要因により、散乱極大が方位角 $45^\circ$ 方向に4か所出現するため、四ツ葉のクローバーパターンが観察されることになる。そのような理由ゆえ、干渉性の散乱極大位置 $q_m$ から(4)式の関係を用いて球晶の半径を求めることができる。

求めた $R_s$ の時間発展をFig. 9に示す。球晶半径は大きいものでも $5 \mu\text{m}$ 程度であり、球晶の直径としては $10 \mu\text{m}$ 以下であるので、光学顕微鏡で観察可能な限界ぎりぎりである。50/50ブレンド試料を除き、 $R_s$ はほとんど時間変化せずほぼ一定であった。つまり、球晶は形成当初から一定の大きさで、その後、サイズがほとんど変わらないということを示している。発生当初は小さく、その後成長するという常識から考えると大変意外な結果であった。ま

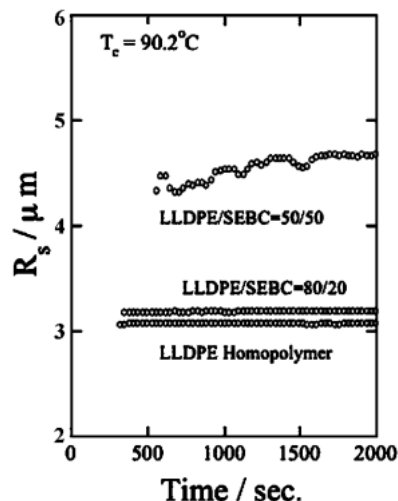


Fig. 9 Time course of the radius of spherulite for the isothermal crystallization at  $90.2^\circ\text{C}$ , upon the quench after preheating of the sample at  $180^\circ\text{C}$  for 10 min.

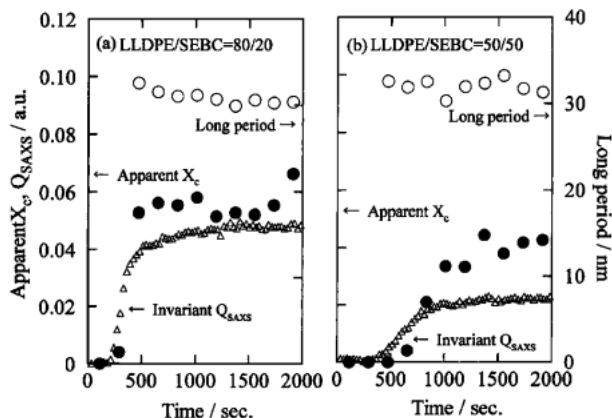


Fig. 10 Time course of apparent degree of crystallinity ( $X_c$ ), long period of crystalline lamellae, and  $Q_{\text{SAXS}}$  for the isothermal crystallization at  $90.2^\circ\text{C}$ , upon the quench after preheating of the sample at  $180^\circ\text{C}$  for 10 min. (a) LLDPE/SEBC=80/20 and (b) 50/50 samples.

た、50/50ブレンド試料では80/20ブレンド試料より、さらにはホモポリマー試料よりも球晶は大きくなった。ブレンド中では共連続な相分離構造が形成されており、結晶ポリマー（LLDPE）相のサイズは約 $0.2\sim 0.3 \mu\text{m}$ である。このような狭い空間では、球晶は大きく成長することができないと予想されるが、上記の結果はこの予想と全く逆である。理由は充分解明されていないが、おそらく、LLDPE組成の減少とともに、形成される球晶数が減少し、かつ、既存の相分離構造によって成長が阻害される球晶数が増加し、生き残って最後まで成長を遂げた球晶の個数が減少するためと思われる。その結果、最後まで成長を遂げた球晶はかなり大きくなるというわけである。

Fig. 10は、等温結晶化温度 $T_c=90.2^\circ\text{C}$ でSAXS/WAXS/Hv-SALS同時測定して得られたSAXSとWAXSの結

果をまとめたものである。SAXS データからインバリアント  $Q_{\text{SAXS}}$  を求める方法は、前節で述べた通りである((2)式)。ただし、実際の積分範囲は  $0.1 \leq q \leq 0.5 \text{ nm}^{-1}$  とした。

WAXS データからみかけの結晶化度  $X_C$  を求める方法は(3)式とは少し異なり、

$$X_C = (I_{110} + I_{200}) / (I_{110} + I_{200} + I_{\text{amor}}) \quad (6)$$

とした。ここで  $I_{110}$  及び  $I_{200}$  は各々(110)面及び(200)面からの反射ピーク面積(積分強度)、 $I_{\text{amor}}$  は非晶ハローのピーク面積である。各ピーク面積は1次元 WAXS プロファイルをピーク分離して算出した。また、長周期(long period)とは、アモルファス相を挟んで周期的に繰り返す結晶ラメラの平均間隔である。SAXS 散乱強度  $I(q)$  に散乱ベクトル  $q$  の2乗をかけてローレンツ補正したもの  $[q^2 I(q)]$  を散乱ベクトルの大きさ  $q$  に対してプロットすると  $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$  付近に結晶ラメラの長周期に起因するピークが現れ、そのピーク位置の値  $q_m$  から

$$L = 2\pi/q_m \quad (7)$$

によって長周期  $L$  を算出した。

結晶ラメラの長周期は SEBC の組成や時間経過に関係なくほぼ一定の値、29~32 nm であった。ただし、80/20 ブレンド試料において、等温結晶化初期では結晶ラメラの長周期が少し大きく、時間が経過するにつれてわずかに減少しやがて一定の値となった。同様の現象は Zachmann<sup>29)</sup> や Hsiao<sup>30,31)</sup> によっても報告されている。この理由として、あらたに周期の短い結晶ラメラが形成し、既に存在している長い周期の結晶ラメラと混在するために平均化されて、見かけ上、周期が短く見えるということも考えられるかもしれないが、Zachmann らの説明によると、既に存在する結晶ラメラ繰り返し構造の非晶領域中に新しく結晶ラメラが割り込むように形成することによって、結果的に平均のラメラ繰り返し周期が減少するためであるとされている。

相分離構造の特徴的なサイズ(約0.2~0.3  $\mu\text{m}$ )と比較すると、結晶ラメラの長周期は十分小さく、相分離構造が結晶ラメラの成長を阻害する要因ではないことがわかる。見かけの結晶化度  $X_C$  はすべての試料で時間とともに増大したが、最終的に得られる見かけの結晶化度  $X_C$  は SEBC の組成が増加するにつれて低下した。結晶相(LLDPE相)の体積分率が減少する分を割り引いて考慮しても、SEBC の組成が増加するにつれて結晶化度が低下する傾向に変わりはないことがわかった。すなわち SEBC 相による結晶化の阻害作用が最終的な結晶化度も低下させたといえる。また、Fig. 10 において結晶ラメラの長周期が時間変化していないにもかかわらず、インバリアント  $Q_{\text{SAXS}}$  と見かけ

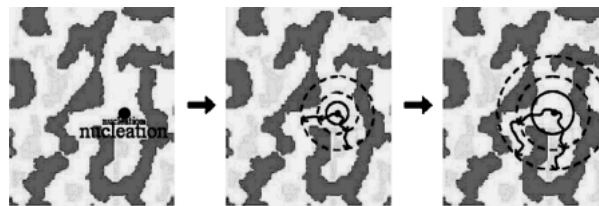


Fig. 11 Schematic representation for a possible mechanism of spherulite growth in a phase-separated polymer blend.

の結晶化度  $X_C$  が増加している。2次結晶化が起きていることが示唆されるが、結晶ラメラ間の非晶領域内に新たに結晶ラメラが割り込むように形成されると、結晶ラメラの長周期は減少するはずである。しかしながら、結果はそうならないことから、2次結晶化によって結晶相が厚くなったと推測される。

前節と同様に、各測定結果から Onset Time を求めて比較したところ、ほとんど有為差は見られなかったが、あえて言う、結晶化にともなう変化が起こる順番は、前節の結果と同様、時間順に SAXS/Hv-SALS (ほぼ同時)→WAXS という傾向であることがわかった。DSC 測定はこの系については行っていない。前節でも述べたように、各測定の検出器の感度が異なっていること、結晶化が起こりはじめていることを各測定手法がどの程度敏感に捉えることができるか、という測定技法自身の感度の問題があるため、相対的な大小関係の妥当性については解釈が難しく、現在のところ明確な説明は得られていない。

次にブレンド組成の違いによる影響を考察する。ゴム成分の増加とともに、Onset Time は増大した。すなわち結晶化の誘導期が長くなることがわかった。特に、LLDPE/SEBC = 50/50 の試料では、LLDPE ホモポリマーの誘導期よりも2倍以上長くなっていた。また、ここには示していないが、結晶化温度87.2°Cにおいて等温結晶化実験も行った。その結果、最終的な結晶化度は87.2°C、90.2°Cともほぼ等しく、異なる等温結晶化温度でも時間発展の傾向が似ていることがわかった。球晶成長のメカニズムも87.2°C、90.2°Cともに同様であると推測できる。そこで、これらの結果に基づき、球晶成長のメカニズムを考察すると Fig. 11 に模式的に示すように、結晶ラメラが相分離した LLDPE 相をたどって放射状に成長できると推測される。結晶ラメラの放射状の成長は球晶成長の初期段階であるので、結果的に相分離構造よりもずっと大きく球晶が成長できたと推測される。また、ゴム成分の増加とともに LLDPE 相内での結晶成長が遅く、初期段階から後期段階に至るまで結晶成長が相分離構造(拘束空間)によって阻害されることもわかった。これはつまり、ホモポリマーよりもブレンド試料のほうが球晶にまで成長を遂げる核数は少ないことを示唆する。成長を阻害されなかった核が大きく成長するため、その結果ブレンド試料中のほうが



ホモポリマー中よりも球晶が大きくなったこと (Fig. 9) も推測できる。

## 6. おわりに

ここでは、放射光 (KEK-PF の BL-9C と BL-15A) を利用した結晶性ブロック共重合体 PE-PEP の等温結晶化における SAXS/WAXS/DSC 同時測定による構造形成過程の観察、相分離したポリマーブレンド中での球晶成長のメカニズムを考察するための LLDPE/SEBC ブレンド試料を用いた SAXS/WAXS/Hv-SALS 同時測定による等温結晶化実験について紹介した。同時測定により、熱履歴、実験条件やサンプルの個体差などの問題は解消されるため、高分子の結晶化挙動、とくに球晶成長についてより建設的な考察を行うことができた。しかしながら、各測定で検出器の感度が異なっていること、さらにはそれに加え、結晶化が起こりはじめていることを各測定手法がどの程度敏感に捉えることができるか、という測定技法自身の感度の問題がある。これらの問題を解決するためには、同時測定に用いる種々の検出器の感度の違いを補正して、相互に比較可能なようにデータを規格化する方法を確立すること、さらには、各測定手法がいかなる状態変化を検知するかを明確にする必要がある。例えば WAXS の場合、密度ゆらぎを敏感に捉えそれを信号変化として検出できるのか、あるいは原子の規則的配列 (結晶格子) が必須なのか、という問題である。また、信号を検出するための最低限必要な状態変化の規模 (検出限界) を明らかにすることも重要である。

このように、未解決な問題点はまだ残ってはいるものの、同時測定の意義は非常に高く、本稿が様々な同時測定法を企画実施される際の一助になれば幸いである。

## 謝辞

本稿は、高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設の BL-9C ならびに BL-15A において遂行した共同利用実験 (課題番号 2001G269, 2001G275, 2003G275) の成果をまとめたものである。結晶性のブロック共重合体試料を提供頂いた、北九州市立大学国際環境学部の秋葉勇助教授に感謝申し上げます。また、測定では広島大学大学院生物圏科学研究科の上野聡助教授、群馬大学工学部の高橋浩助教授、名古屋工業大学大学院工学研究科の岡本茂助教授にご協力を賜った。ここに深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) B. Chu and B. S. Hsiao: Chem. Rev. 101, 1727 (2001).
- 2) F. S. Bates, K. A. Koppi, M. Tirrell, K. Almdal and K. Mortensen: Macromolecules 27, 5934 (1994).
- 3) S. Okamoto, K. Saijo and T. Hashimoto: Macromolecules 27, 3753 (1994); *ibid* 27, 5547 (1994).
- 4) W. Bras, G. E. Derbyshire, D. Bogg, J. Cooke, M. J. A. Elwell, B. E. Komanschek, S. Naylor and A. J. Ryan: Science 267 (5200), 996 (1995).
- 5) K. Tashiro, S. Kariyo, A. Nishimori, T. Fujii, S. Saragai, S. Nakamoto, T. Kawaguchi, A. Matsumoto and O. J. Rangsiman: J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 40, 495 (2002).
- 6) S. Rastogi, J. G. P. Goossens and P. J. Lemstra: Macromolecules 31, 2983 (1998).
- 7) S. Okamoto, K. Yamamoto, K. Nomura, S. Hara, I. Akiba, K. Sakurai, A. Koyama, M. Nomura and S. Sakurai: J. Macromol. Sci. Part B Phys. 43, 279 (2004).
- 8) S. Sakurai, S. Okamoto and K. Sakurai: in "Developments in Block Copolymer Science and Technology", ed. by I. W. Hamley, John Wiley & Sons, London, Chapter 4, p. 127 (2004).
- 9) 林 京子, 江島靖和, 清水武史, 木崎寿美子, 原 滋郎, 山本勝宏, 岡本 茂, 櫻井伸一: 日本レオロジー学会誌 32, 179 (2004).
- 10) <http://pfwww.kek.jp/nomura/hx/9c/bl9c.html>
- 11) K.-N. Kruger and H. G. Zachmann: Macromolecules 26, 5205 (1993).
- 12) W. J. O'Kane, R. J. Young, A. J. Ryan and W. Bras: Polymer 35, 1352 (1994).
- 13) M. Kellens, M. Meeussen, R. Gehrke and H. Reynaers: Chem. Phys. Lipids 58, 131 (1991).
- 14) T. Russell and J. T. Koberstein: J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edit. 23, 1109 (1985).
- 15) W. Bras, G. E. Derbyshire, A. Devine, S. M. Clark, J. Cooke, B. E. Komanschek, S. Naylor and A. J. Ryan: J. Appl. Cryst. 28, 26 (1995).
- 16) G. Ungar and J. L. Feijoo: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 180B, 281 (1990).
- 17) S. Abe and H. Takahashi: J. Appl. Cryst. 36, 515 (2003).
- 18) H. Takahashi, S. Ueno and C. Katagiri: J. Appl. Cryst. 36, 545 (2003).
- 19) G. Strobl: "The Physics of Polymers", Springer (1997).
- 20) Ian W. Hamley: "ソフトマター入門—高分子・コロイド・両親媒性分子・液晶" 好村ら訳, シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002): correlation hole は、「相関空孔」と訳されている。A 鎖と B 鎖からなるブロック共重合体が無秩序状態で形成する濃度ゆらぎは、A 鎖と B 鎖が化学結合されているがゆえに、長距離にまでは至らず、有限の範囲内に限定される。その範囲はおおよそブロック共重合体 1 分子鎖が占める広がり程度である。したがって、高分子鎖の回転半径程度の距離で濃度ゆらぎの相関が最も強くなる。これに対応して、散乱関数にピークが現れる。
- 21) R. J. Terrill, P. A. Faiclouge, E. Towns-Andrews, B. U. Komanschek and R. J. Ryan: Polymer 39, 2381 (1998).
- 22) J. M. Schultz: "Polymer Crystallization—The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers", Oxford Univ. Press (2001).
- 23) H. Chen., J. Wu, T. Lin and J. Lin: Macromolecules 34, 6963 (2001).
- 24) H. Schnablegger, D. H. Rein and R. E. Cohen: J. Polym. Eng. 16, 1 (1996).
- 25) N. Inaba, K. Sato, S. Suzuki and T. Hashimoto: Macromolecules 19, 1690 (1986).
- 26) N. Inaba, T. Yamada, S. Suzuki and T. Hashimoto: Macromolecules 21, 407 (1988).
- 27) R. S. Stein and M. B. Rhodes: J. Appl. Phys. 31, 1873 (1960).
- 28) R. S. Stein and P. R. Wilson: J. Appl. Phys. 33, 1914 (1962).
- 29) H. Z. Zachamann and C. Wutz: "Crystallization of polymers", ed by M. Dosiere, Kluwer Academic, New York, 403 (1993).

- 30) Z. G. Wang, B. S. Hsiao, E. B. Sirota and S. Srinivas: Polymer 41, 882 (2000).  
31) Z. G. Wang, B. S. Hsiao, E. B. Sirota, P. Agarwal and S. Srinivas: Macromolecules 33, 978 (2000).  
32) 橋本雅人：京都工芸繊維大学平成12年度公開講座「姿形・

変化（かたち・へんげ）高分子と繊維の美と不思議—若き潮流のVISUALIZATION—」テキスト，4ページ；「橋本雅人のホームページ」<http://senzai07.poly.kit.ac.jp/study/kouji.jpg>

● 著者紹介 ●



**山本勝宏**

名古屋工業大学大学院工学研究科・助手  
〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
E-mail: yamamoto.katsuhiro@nitech.ac.jp

専門：高分子構造・物性

**【略歴】**

1999年名古屋工業大学大学院博士後期課程修了，1998年日本学術振興会特別研究員，1999年より現職。



**櫻井伸一**

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科  
・助教授

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所  
海道町

E-mail: shin@kit.jp

専門：高分子物理，小角 X 線散乱

**【略歴】**

1989年京都大学大学院工学研究科博士後期課程単位認定退学，1989年京都工芸繊維大学繊維学部助手，1998年京都工芸繊維大学繊維学部助教授，2006年より現職。

## Formation process of hierarchical structures in crystalline polymers as analyzed by simultaneous measurements of small-angle X-ray scattering and other techniques

**Katsuhiro YAMAMOTO** Department of Materials Science & Technology  
Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,  
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

**Shinichi SAKURAI** Department of Macromolecular Science & Engineering  
Graduate School of Engineering, Kyoto Institute of Technology,  
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

**Abstract** Crystalline polymers spontaneously form hierarchical structures, which provide us a potential use as a specialty material. Recently, not only a crystalline homopolymer but also semi-crystalline block copolymers and crystalline polymer blends have been attracting interests for the study of a hierarchical structure. In order to analyze such hierarchical structures in a variety of length scales, a simultaneous measurement of small-(SAXS) and wide-angle (WAXS) X-ray scattering with differential scanning calorimetry (DSC), or with small-angle light scattering (Hv-SALS) are most suitable. In this review, we show some examples of the simultaneous measurements. With DSC, exothermic heat flow can be simultaneously measured with X-ray scattering. On the other hand, with Hv-SALS it is possible to analyze evolution of a spherulitic structure, which is the structure at the highest rank in the hierarchy. For both cases, one can realize that it is impossible to obtain good statistics for SAXS and WAXS measurements without synchrotron radiations.