

## 機能材料における巨視的密度揺らぎに関する超小角 X 線散乱法による基礎的研究

Fundamental study of the large-scale density fluctuation in functional materials by ultra-small-angle X-ray scattering

代表研究者 京都大学工学部高分子化学教室助手 松岡 秀樹  
Res. Assoç., Dept. of Polymer Chem., Faculty of Eng., Kyoto Univ.  
Hideki MATSUOKA

Clarification of the correlation between structure and function is a very important factor in material science to develop new functional materials. Recent years, it is claimed that a large scale structure, a large scale density fluctuation plays an important role in the mechanism of specific functionalities of the material. However, it has been rather difficult to investigate such a large scale structure by conventional techniques.

The ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS) apparatus which we have constructed has very high small-angle resolution upto 8 micrometers. USAXS technique makes it possible to investigate structures of micron/submicron order. The electron microscope (EM) technique has been used to study such a large structure, but EM can provide only two-dimensional, local structure. In addition, huge image processing procedure by computer device is needed to get a general information. By USAXS, three-dimensional, global information of such a large structure can be easily obtained.

In this study, a large scale density fluctuation in some functional materials, such as a colloidal dispersion, ionomer films, polymer films, a thermorewritable film, polymer alloys, and metal alloys, were investigated by USAXS technique. A large scale structure was found for these systems, and quantitatively analyzed by Guinier or Debye-Bueche methods. It is believed that the results obtained will have some contribution to clarify the mechanism of the functionalities and to establish new, highly functionalized materials.

### 研究目的

種々の機能性材料において、その構造を解明し、構造性と機能発現の相関を明らかにすることは、さらに高機能の材料開発、新規な材料開発を行う上でも、重要かつ必要不可欠なことである。このような立場に立った研究は従来より行われてはきたが高分子材料においては、高分子鎖の形態など微視的構造調査のみにとどまっていた。しかるに、最近、さらに大きなスケールの、いわば巨視的構造性が特異な機能発現に重要な役割を担っていると考えられるようになってきた。ところが巨視的構造性の調査には、試料を加工する必要があるししかも局所的な二次元情報が得られるのみの

電子顕微鏡法以外は、適当な研究手段がなく、立ち後れているのが現状であった。我々が本邦で初めて試作に成功した超小角 X 線散乱 (Ultra-small-angle X-ray Scattering, USAXS) 装置は、試料の液体・固体、高分子・低分子、透明・不透明などを問わず、非破壊で、最高 8 $\mu$ m までの巨視的構造に関するグローバルな三次元情報を、容易に測定できる画期的装置である。本研究は、種々の機能性材料に関し、従来困難であったマイクロン、サブマイクロンスケールの巨視的構造性の調査を USAXS により行い、機能発現と構造性の相関を明らかにし、新たな高機能材料の開発の基礎を築こうとするものである。

## 研究経過

USAXS 装置は、すでに我々が試作に成功しているもので、その詳細については別報<sup>1)</sup>を参照されたい。本研究では、以下の系・材料について系統的 USAXS 測定を行い、詳細な構造解析を行った：①コロイド分散液における規則構造形成、②アイオノマーフィルムにおける高次構造、③高分子フィルムにおける微結晶構造、④可逆性感熱記録高分子フィルムの構造、⑤ポリマーアロイにおける相分離構造、⑥合金の相構造。これらの試料の USAXS 曲線を、Guinier 法、Debye-Bueche 法などにより解析し、巨視的構造性を定量的に評価した。

## 研究成果

### ①コロイド分散液における規則構造形成

ポリスチレンラテックスなどのコロイド分散液において、系内のイオン性不純物を十分に除去してやると、コロイド粒子間の静電的相互作用により粒子が分散液中で結晶様の規則構造を形成することが報告されていた。これは、分散液が可視光の Bragg 反射による光彩色を示すこと、および光学顕微鏡法により観察した結果に基づいたものである。しかしながら、顕微鏡法では観察セルのガラス壁面近傍のみしか観察できず、構造形成に及ぼす器壁の影響が否定できなかった。USAXS は、このような白濁試料の内部に及ぶ三次元構造を解析する唯一の手段である。研究室にて合成したラテックス分散液の USAXS 曲線には、複数の鋭い Bragg ピークがみられ、また面心立方格子状の微結晶がランダムに配向しているいわゆる粉末パターンに酷似していた。これにより、構造形成に及ぼす器壁の影響はほとんどなく、分散液内部まで規則的な結晶様構造が形成されていることが判明し、また規則構造は有限の大きさを持つ微結晶として存在していることが明らかとなった。さらに、詳細な超小角領域の散乱曲線の解析により、微結晶の大きさは、8000Å 程度であり、数日静置すると 12000Å にまで成長することが分かった。コロイド微結晶サイズの決定は今まで成功した例はなく、USAXS によって、初めて可能になったものである。これらの成果はコ

ロイド粒子間の相互作用の解明に大きく寄与するものと期待できる。

### ②アイオノマーの高次構造

中性高分子鎖中に 10%以下程度の少量のイオン基を導入したものをアイオノマーと呼び、食品包装フィルムなどに広く応用されている。アイオノマーフィルムの小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行うと、散乱曲線にブロードなピークがみられ、これはイオン性基が集まって“クラスター”を形成していることを示すものと解釈されている。しかしながら、SAXS 曲線にはピークに加えさらに小角側に急激な散乱強度の増加 (アップターン) が観察されることがあり、この現象については SAXS 法の分解能を越えていることもあり、謎とされてきた。USAXS 法は SAXS では測定不可能な超小角領域をカバーしており、このアップターン現象の定量的解析が可能である。ポリスチレン (PS) 鎖に少量のスルホン基を導入した PS アイオノマーの USAXS 測定を行ったところ、散乱強度は散乱角の減少とともに増加し続け、アイオノマーフィルム中に従来考えられていなかった大きなスケールの密度揺らぎ、構造性が存在することが確認された。また、アップターン挙動は、Debye-Bueche 法により解析でき、ランダム二相構造状であること、そしてその相関長は 2000~3000Å 程度であることが判明した。スルホン基の逆イオン種を変えてもアップターン挙動に大きな変化がないこと、また電荷を持たないポリスチレンフィルム (アイオノマーではない) でも同様の散乱挙動が見られることが判明し、これらの事実より、アップターンはイオン性基部分ではなく、疎水性のポリスチレンマトリックス中の巨視的構造であると推察される。

### ③高分子フィルムにおける微結晶構造

代表的な汎用性高分子であるポリプロピレン (PP) のフィルムは、作製法により透明であったり不透明、半透明になることが知られていた。白濁するということは可視光の波長に近い大きさの構造・密度揺らぎが存在することを意味するが、このフィルムの場合、成分は PP 一成分であるので、原因はフィルム中に結晶領域と非晶領域が共

存することによると推察されてきたものの、その大きさなど定量的な知見は、適当な測定手段がなかったこともあり得るのは困難であった。不透明な PP フィルム、および半透明な PP フィルム 2 種の合計 3 種の試料について USAXS 測定を行ったところ、不透明フィルムにのみ超小角領域に非常に強い散乱があることが判明した。Guinier 法により解析したところ、半透明フィルムでは散乱体の回転半径は 400~600Å であったのに対し、不透明フィルムでは 1410Å とかなり大きな値となった。これは、不透明フィルム中に直径 3000Å 程度の比較的大きな微結晶領域が存在していることを示すものと考えられる。PP フィルム中の微結晶サイズの定量的な評価は本研究が初めてである。

#### ④可逆性感熱記録高分子フィルムの構造

上述の PP フィルムの研究により、USAXS 法が白濁した高分子フィルム中の構造解析に極めて有効であることが実証された。このことを受け、本研究では、さらに最近注目を集めている可逆性感熱記録高分子フィルム (TRF) の研究へと発展させた。TRF とは、ある種の高分子と脂肪酸を混合したもので、ある温度まで加熱すると白濁し、急冷すると白濁したまま常温に戻るが、より高温にすれば再び透明となり、徐冷すれば透明な元と同様なフィルムにもどる性質を有した特殊なフィルムである。したがって、部分的に加熱し急冷すればその部分だけ白濁するため文字等を記録し保存できるとともに、不要になればさらに高温にして元に戻し再利用することができる、資源のリサイクルの観点からも注目すべき新規記録材料である。TRF の研究の歴史は浅いが、いままでに熱分析および X 線回析などにより研究され、白濁の原因として、脂肪酸の相分離説および空隙説などが唱えられている。しかしながら、X 線により決定された脂肪酸ドメインの大きさが数十 Å となり白濁化を説明できないなど、白濁化の原因となる構造の大きさの直接決定は困難であった。そこで、本研究では代表的な TRF である塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とベヘン酸を混合した系のフィルムについて白濁の原因となる構造の定量

的評価を USAXS により試みた。白濁した TRF の USAXS パターンには 0~150 秒の散乱角の範囲に透明なものよりかなり強い散乱が観察された。Guinier 法により解析したところ、散乱体の回転半径として、透明フィルムでは 1410Å となったのに対し、白濁フィルムでは 1840Å と大きな値が得られ、直径 3000Å を越える大きな構造体が白濁フィルム中には生じていることが確認された。散乱プロフィールはショルダー状にも見え、もっと大きなものである可能性もある。この巨大な構造が、ベヘン酸の結晶領域であるのか空隙であるのかの判断はこのデータのみからは結論できないが、組成を変化させたもの、熱処理法を変化させたものなどに関し、系統的に調査し、熱分析の結果なども総合的に検討することにより、現在不明である TRF の白濁メカニズムが解明されていくと期待できる。

#### ⑤ポリマーアロイにおける相分離構造

複数の高分子成分の混合系であるポリマーアロイは、単一の高分子成分では達成し得ない複数の機能を有する高分子材料を作り出すことが可能であるため、現在も精力的に研究が進められている。例えば、硬いが脆いポリスチレンと柔らかく弾力性があるゴム成分であるポリブタジエンを混合した ABS 樹脂などは硬くてかつ破壊しにくい材料として広く使われている。ポリマーアロイにおいては、それぞれの高分子成分は均一に混合しているのではなく、ある成分が相分離してドメインを形成しているのが普通である。そしてそのドメインサイズはマクロな材料としての力学的性質に重大な影響を与えている因子の一つである。従来は、試料をスライスし染色して電子顕微鏡により観察・解析してきたが、スライスする際試料が変形してしまうこと、普遍的結果を得るには膨大な量の電顕写真を画像処理などにより解析する必要があること、また球状ドメインの場合切り口が必ずしも直径を含む面になっていないため定量性に欠ける、などの問題点があった。USAXS によれば、これらの問題点は全て解消し、非破壊で構造的な三次元情報を容易に得ることができる。ABS 樹脂について USAXS 測定を行ったとこ

ろ、ポリブタジエンの球状ドメインが大小2種類存在し、それぞれの平均半径が2800Å、1200Åと求めることができた。また、ポリアミドとポリフェニレンエーテルのアロイ試料では、ポリフェニレンエーテルのドメインの形や大きさにはかなり分布があるものの、平均粒径として8200Å程度であることが判明した。別途行われた電顕による画像解析では、5600Å程度の値が得られており、USAXSの結果よりかなり小さかった。これは前述のようにサンプル数が少ないこととともに切り口が必ずしも正確な大きさを反映していない影響と思われる、ポリマーアロイにおける相分離構造ドメインの大きさの正確な評価には、USAXS測定が唯一の有効手段であることが実証された。

#### ⑥合金の相構造

複数の金属成分を混合した合金材料においても相分離構造が生じていることが報告されている。例えばアルミニウム (Al) と亜鉛 (Zn) の Al-Zn 合金においては、SAXS 曲線にピークが現れ、これは相分離構造に基づくものといわれている。このピークの形状をより正確に評価するため、USAXS 測定を行ったところ、超小角領域に急激な散乱強度の増加 (アップターン) が観察された。これは、全く予想していなかった結果であり、従来の合金構造の考え方では説明できない新たな発見である。アルミとリチウムの Al-Li 合金の測定を行ったところ、この場合はアップターンはみられなかった。これらの実験結果は合金の構造について再考を要することを物語っている。

#### 今後の課題と発展

前述のように、USAXS 法は、種々の機能性材料の巨視的構造解析に非常に有用な手段であるこ

とが実証された。定量性にも優れ、従来の手法では困難であった新規な情報ももたらされている。このような情報が、今までのマイクロな分子レベルでの構造性の議論のみからでは説明できない、特異な機能性発現の解明に大きく寄与することは疑いをいれない。今後、さらに種々の機能性材料に対して系統的に測定・解析を進めていけば、今まで困難であった新たな巨視的構造性の発見が多くなされることが期待できる。本研究は、現時点では構造性の発見とその定量的評価を行う段階にとどまっているが、さらに特異機能性との具体的な関連・相関を明らかとしていき、新たな機能材料の設計・開発に寄与する情報を集積したいと考えている。

#### 参考文献

- 1) H. Matsuoka *et al.*: *The Rigaku Journal*, 8, 21 (1991).

#### 発表論文リスト

- 1) "Influence of Sample Preparation Method on the Ultra-small-angle X-ray Scattering of Lightly Sulfonated Polystyrene. *Macromolecules*, 26, 4064-4066 (1993).
- 2) "Determination of Cluster Size in Polyelectrolyte Solutions by Small-angle Neutron Scattering." *ACS Symposium Series* (1993), in press.
- 3) "Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Structure of Colloidal and Polymeric Systems." *J. Physique* (1993), in press.
- 4) "Ultra-small-angle X-ray Scattering and its Application to Macromolecular and Colloidal Systems." *Chemtract*, in press.
- 5) "Small-angle and Ultra-small-angle X-ray Scattering Study of the Ordered Structure in Polyelectrolyte Solutions and Colloidal Dispersions." *Adv. Polym. Sci.* (1993), in press.