中性子散乱による高分子系の高次構造形成過程とダイナミクスの解明

金谷 利治
(京都大学 化学研究所)

Formation Process of Higher Order Structure and Dynamics of Polymers by Neutron Scattering

Toshiji Kanaya
Institute for Chemical Research, Kyoto University

ABSTRACT

In this article we review our recent studies on polymer structure and dynamics using neutron scattering techniques, including three topics, (i) glassy dynamics of polymer thin films, (ii) polymer crystallization under flow and (iii) nanometer scale dynamics of poly (vinyl alcohol) gels by neutron spin-echo measurements.

1. はじめに

平成 19 年度の日本中性子科学会学会賞を表題の研究テーマで受賞させていただいた。さらには、学会誌「波紋」に受賞記事まで書かせていただくことになり、身に余る光栄である。これまで、中性子散乱を用いて多くの高分子研究をさせていただいてきたが、受賞の対象になったテーマには結構長く行ってきたものもある。すべてをアブストラクティブに書くのはあまり面白くないので、いくつかのテーマに絞ろうと考えた。しかし、どのテーマについて書こうかと考えると難しい。というのは、私自身、結構浮気性で高分子系についてはいろいろなテーマについて研究してきたし、また中性子散乱という手法から見ても、粉末回折、小角散乱、超小角散乱、反射率、非弾性散乱、スピンエコー測定など多くの分光器を使い実験をさせていただいた（これは、分光器を持たない私にとっては、多くの人に世話になったことを意味する）。あまり古い話を書くのも気が引けるので、本稿では比較的新たな以下の 3 つのテーマに絞って書くことにした。一つは、非弾性散乱による高分子薄膜のガラスダイナミクスであり、二つ目は流動場における高分子結晶化、そして三つ目は高分子ゲルのスローダイナミクスである。それぞれのテーマに思い出もあるので、それらも交えて書いてみることにした。

2. 高分子薄膜のガラスダイナミクス

高分子薄膜の研究は 90 年代初頭より、エリブソメトリー[1]、ブリュアン散乱[2]や表面弾性率測定[3]により非常に活発に行われるようになっていた。我々も中性子および X 線反射率測定により、高分子薄膜の異常現象を調べていた[4]。それらの研究の興味深い結果の一つは、高分子薄膜のガラス転移温度の膜厚の低下による減少であった。さ

らに、薄膜になるとガラス状態の熱膨張係数も減少することが示されていた。前者の原因の最も確からしい解釈は、高分子薄膜の表面に分子運動性の高い層が存在し、膜厚の減少に伴いその高運動性の層の分率が高くなるため、ガラス転移温度が下がるというものであった。もっともらしい説明である。しかし、熱膨張係数の減少については、何ら説明がなかった。これらの問題を明らかにするため、高分子薄膜の非弾性中性子散乱を始めたのである。ちょうど、そのころ研究室に配属された井上倫太郎君が非弾性散乱に興味を持ってくれたこともこのテーマを進める大きな切掛けとなり、実際彼がほとんどの実験を行った。

Fig. 1. Dynamic scattering law $S(Q, \omega)$ of the polystyrene thin film (100 nm) measured by LAM-40.

最初にぶつかった問題は、非常に少量の高分子薄膜（例えば、100 nm のポリスチレン薄膜 1 枚で、約 0.1 mg）からの弱い散乱強度である。水素

の非干渉性散乱がいかに強いとはいえ、現時点での中性子強度では測定不可能である。少々恥ずかしいが、強引に力づくで測定を行うことにした。すなわち、バックグラウンドを減らすためにアルミ箔上に薄膜を準備し、それを 300 枚作成した。これは、井上君の努力の成果である。それでも散乱強度は弱い。S/N の悪い分光器では、いくら長時間測定しても S/N 限界のためシグナルを取り出せない。このときほど、KENS の LAM-40 の低バックグラウンドをありがたく感じたことはなかった。中性子強度は弱くても、S/N がよいため測定時間をかければ、確実にシグナルが取り出せた。LAM-40 (エネルギー分解能 0.2 meV) により世界で初めて測定された厚さ 100 nm のポリスチレン薄膜のガラス転移温度 (= 373 K) 以下における動的散乱則 $S(Q, \omega)$ を図 1 に示す[5,6]。ISIS の MARI (エネルギー分解能 0.35 meV) でも同様の測定を行い、ほぼ同じ結果を得た。

Fig. 2. Mean square displacement $\langle u^2 \rangle$ and non-Gaussian parameter A_0 as a function of film thickness at 230 K. Solid lines are the results of fits with bi-layer model.

Fig. 3. Density of phonon states of polystyrene thin films for 100 and 40 nm films.

平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle (= \bar{\alpha})$ を評価し、その膜厚依存性を調べた (図 2)。膜厚の減少に従い、ガラス状態では $\langle u^2 \rangle$ が減少した。すなわち、ガラス状態では、膜厚が減少すると高分子は固くなると結論された。実際、非弾性散乱より評価したフォノンの状態密度 (図 3) においても、膜厚低下に

従い、その減少が観測された。この原因として、(1) 薄膜中の高分子鎖の拘束効果と、(2) 基板界面に高分子の配向による固い層の生成が予想された。この問題については、異なる分子量の試料を用いた同一膜厚の試料について測定を行い、 $\langle u^2 \rangle$ の分子量依存性がないことを確認し、 $\langle u^2 \rangle$ 減少の原因が基板界面に存在する固い層であることを明らかにした[7]。ここでの結果は、膜厚が薄くなるほど基板界面の固い層のために薄膜は固くなると主張する。一方、本結果は膜厚が薄くなると表面の高運動性の層のためにガラス転移温度が低くなるという解釈と矛盾するように思える。この矛盾は、高分子薄膜が非常に動的に不均一であることを示唆する。すなわち、ガラス転移温度を見るときには、表面の高運動性の層が主要原因となるが、ガラス状態の運動性は基板界面の固い層が主要原因であると考えられる。この動的不均一性の評価を、非ガウスパラメーター A_0 より行った[8]。この評価には、高エネルギー分解で高い Q までの測定が要求されるため、ISIS の MARI 分光器 (入射エネルギー $E_i=15\text{meV}$) を用いて行った。図 2 に MARI で測定した非ガウスパラメーター A_0 を膜厚の関数として示した。バルクのガラスポリスチレンに固有の動的不均一性由来する A_0 に加え、基板界面の固い層の存在に由来する動的不均一性のため A_0 は膜厚の減少に従い、増大することが本研究で始めて示された。界面の固い層とバルク的な層の 2 層モデルで解析することにより、固い界面層の厚さが 13 nm と求まった。今後、薄膜研究の最大の課題の一つは、動的不均一性よりもたらされるガラス転移温度の分布をあらわに示すことであろう。

3. 流動場における高分子結晶化

高分子を伸長流動やせん断流動の場で結晶化させるといわれるシシケバブと呼ばれる特異な高次構造が形成される。この名前はトルコ料理の焼き肉「シシケバブ」に由来する。シシと呼ばれる伸長鎖結晶の回りに、ケバブと呼ばれる折り畳み鎖結晶がオーバーグロスしたと考えられている。この構造が高弾性率・高強度繊維の構造的起源であると考えられているため多くの研究が行われてきているが、その生成機構が明らかにされておらず、高弾性率繊維開発のためにもその機構解明が待ち望まれている。

Fig. 4. 2D SANS and SAXS patterns of elongated blends of deuterated polyethylene (PE) and ultra-high molecular weight protonate PE.

時代の要請もあり、産業応用にも比較的近いこのテーマに我々もここ数年、レーザー光散乱、放射光X線散乱および中性子散乱などを用いて取り組んできた[9-11]。光散乱より、シシケバブ生成にはマイクロメートルスケールの配向構造物（シシ前駆体と呼ぶ）がシシ以前に生成していることが示され、シシケバブ形成にはこの前駆体生成が大きな役割をしていることが示唆された。しかし、その定量的なサイズやまた高弾性率を支えていると考えられている伸長鎖結晶（シシ）とこの前駆体の関係は不明のままであった。この問題に中性子散乱が決着を付けた。シシは以前より試料中の高分子量成分から形成されると考えられていたし、また前駆体も高分子量成分によりその生成が促進される[12]。これらのことを参考にし、重水素化ポリエチレン（d-PE）に超高分子量水素化ポリエチレン（h-PE）を2.8wt%混ぜたものを融点直下で6倍延伸したものを試料として作成し、小角中性子散乱（SANS）と小角放射光X線散乱（SAXS）を行った[11]。この実験のアイデアは簡単で、もしシシもしくはシシ前駆体が超高分子量成分からできていれば、軽水素と重水素の大きな散乱長の差により強い散乱コントラストが中性子散乱にはつくが、X線散乱には付かないことが予想される。その場合には、中性子データの解析よりシシもしくはシシ前駆体の形状因子が定量的に評価できる。逆に超高分子量成分が系に均一に分散していれば、中性子とX線のデータはよく似たものになると予想される。

Fig. 5. 1D SANS difference intensities in directions normal and parallel to the elongation direction after subtraction of contributions of density fluctuations which were evaluated from SAXS data. Thick solid lines are the results of fit to multicore-shell cylinder model and thin chain line is a contribution of the core [or the shish (extended chain crystal)]. Thick dashed line is the result of fit to the cylinder model.

図4にSANSおよびSAXSの2次元データを示す。SANS データにはケバブ由来の延伸方向に平行方向の2スポットパターンに加え、シシもしくはシシ前駆体由来の延伸方向に垂直な方向のストリー

ク状の散乱が強く観察された。一方、SAXS データにはケバブ由来の2スポットパターンは観測されるが、シシもしくはシシ前駆体由来の散乱は観測されなかった。この結果より、シシもしくはシシ前駆体は超高分子量成分から形成されていることが直接結論できる。さらに、シシケバブ構造の定量評価のため、KENSの飛行時間小角散乱装置（SWAN）および中性子レンズを装着したSANS-Jを用い測定 Q 範囲を $2 \times 10^{-4} \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ まで大きく広げた。小角中性子散乱コントラストは軽水素と重水素の散乱長密度の相違から来るものと密度揺らぎに起因するものがあるが、シシもしくはシシ前駆体の形状因子を見積もるために、X線データを用い、軽水素と重水素の散乱長の相違による揺らぎのみを評価した（図5）。このデータを多重コア-シェルモデルを用いて解析した結果が図中の太い実線で示されている。これより、直径 $2 \mu\text{m}$ で長さが約 $12 \mu\text{m}$ のシシ前駆体が超高分子量成分から形成され、その中に直径 9 nm のシシ（すなわち、伸長鎖結晶）が3本存在することが明らかとなった。2種類の模式図を図6に示す。これにより、光散乱から予想されたシシ前駆体の存在が延伸試料においても観測され、その存在がかなり普遍的であることが示された。現在、このシシ前駆体の生成機構の解明が急ピッチで進められている。

Fig. 6. Two schematic sketches of shish-kebab, including a precursor of shish-kebab.

4. 高分子ゲルのスローダイナミクス

高分子系のダイナミクスの研究には粘弾性測定が大きな役割を担っている。また、レーザーの出現により干渉性の高いビームが容易に手に入るようになり、光子相関法による高分子ダイナミクスの研究も盛んである。しかし、ナノメートルスケールの構造とダイナミクスを同時に測定できるとなるとその手段は限られており、その意味で中性

子スピネコー (NSE) 法はユニークな測定法である。

私が中性子スピネコーの測定を始めて行ったのは1985年のグルノーブルILLのIN11であった。当時、日本にはまだスピネコー装置がなく、後に東海村JRR-3にNSEを作成されることになる広島大学の好村先生、武田先生がKURに試作機を作ろうとされておられた。今回、武田先生がその業績で日本中性子科学会技術賞を受賞されたが、その装置を使わせていただいた者として、同時に受賞させていただくことは非常に栄誉に感じる。武田先生の装置なくしては、私の研究は成り立っていなかったと思う。心より感謝したい。日本人だけの著者名でNSEの論文が書けるようになったのは感慨深い。

Fig. 7. Normalized intermediate scattering function $I(q,t)/I(q,t=0)$ of three sorts of PVA gels. Physical gel, hydrogen bonding gel and chemical gel (from top to bottom).

ここではNSEを用いた高分子スローダイナミクス研究の一例として、ポリビニルアルコール (PVA) ゲルのナノメートルスケールのダイナミクス研究を取り上げる[13,14]。PVAゲルは水溶性であり、生体親和性も高く医療材料などとして古

くから調べられており、その架橋方法の相違により物性の大きく異なるゲルが生成することが知られている。我々は、小角中性子散乱を用いて古くからその構造研究を行い、生成機構を明らかにしてきた[15,16]。しかし、ダイナミクス研究がなく、ゲルの温度変化等の外場への応答の理解が進まなかった。本研究では、ジメチルスルホキシド (DMSO) と水の混合溶媒中で生成する微結晶を架橋点とする物理ゲル (微結晶ゲルと呼ぶ) [13] とホウ砂を添加して形成される水素結合を架橋点とする架橋点交換可能なゲル (水素結合ゲルと呼ぶ) [13] およびグルタルアルデヒドによる化学架橋ゲル (化学架橋ゲルと呼ぶ) [14]を取り上げた。

Fig. 8. SANS profiles of chemical cross-linking PVA gels with PVA concentration of 0.8 and 8 g/dl for various degrees of cross-linking.

東海村原子力研究所 (現: JAEA) の JRR-3 の iNSE 装置を用いて規格化中間散乱関数 $I(q,t)/I(q,t=0)$ を測定した結果を図7に示す。微結晶ゲルでは中間散乱関数は3ナノ秒で少し減衰するが、その後は全く緩和しない。すなわち、非常に速い運動をする部分とほとんど動かない部分からできている不均一なゲルであることが分かる。それに対して、水素結合ゲルの中間散乱関数は同濃度のPVA溶液と同じとなり、マクロな粘度が5桁以上異なるにもかかわらずナノメートルスケールで見ると溶液と全く同じ運動をしていることが明らかになった。一方、化学架橋ゲルではPVA濃度が8 g/dlと高いときには、中性子小角散乱で測定した静的な構造は架橋点濃度に全く依存せず、同じゲルに見える (図8) [17]。しかし、中性子スピネコー法

で測定すると架橋点濃度の増加に従い、ナノメートルスケールでは動いていない成分が増大していくのが観察された。すなわち、静的な揺らぎは同じでも動的には区別できるゲルであることが分かり、ゲルの外場応答に対する理解が非常に進んだ。

5. おわりに

高分子に代表されるソフトマターの研究が中性子散乱のみにより進むことはない。しかし、中性子がいくつかの未解決問題に最終結論を与えてきたことも確かである。それに魅せられてここまで高分子の中性子散乱研究を続けてきた。ここでは、その幾つかを紹介させていただいた。これまでの中性子は強度が弱く、研究できる系の制約が大きかったことは否定できない。ここで述べた高分子薄膜の研究も、ある意味無理をした研究であった。現在建設中の大型陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学研究施設 (MLF) が稼働を開始すれば、今までとは質の違う新たな測定が始まり、新たな基礎研究や応用研究が開始され、そこから生まれる成果は計り知れない。期待が高まる。しかし、大切なことは、研究者が新たな装置をどれだけうまく使いこなし、よいテーマを見つけられるかである。装置に振り回される研究であってはならない。

中性子のように大型施設を利用する研究は一人ではできず、研究を進めるにあたり非常に多くの方々のお世話になった。最後になったが、心よりお礼を申し上げたい。特に、北丸竜三京大名誉教授、梶慶輔京大名誉教授、西田幸次准教授、大倉正寿博士、松葉豪助教、高橋伸明博士、井上倫太郎博士をはじめ研究室に在籍するもしくは在籍された方々、非弾性散乱においては、故井上和彦北大教授、鬼柳善明教授、柴田薫博士、川口辰也博士、筑紫格博士、スピンエコー測定においては、武田隆義教授、瀬戸秀紀教授、長尾道弘博士、加倉井和久博士、小角散乱においては、古坂道弘教授、今井正幸教授、松下裕秀教授、柴山充弘教授、清水裕彦教授、大友季哉准教授、全散乱では、三沢正勝教授、反射率測定においては、海老沢徹博士、田崎誠司准教授、日野正裕准教授、鳥飼直也准教授、施設関係では、遠藤康夫東北大名誉教授、藤井保彦量子ビーム応用研究部門長、池田進教授、新井正敏博士、福永俊晴教授、吉沢英樹教授、山田和芳教授に感謝する。そして、きっとここで私が名前を挙げるのを忘れていた非常にお世話になった方々に感謝する。

参考文献

- [1] J. L. Keddie, R. A. L. Jones and R. A. Cory, *Faraday Discussion* **98**, 219 (1994).
- [2] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2002 (1996).
- [3] N. Satomi, A. Takahara and Kajiyama, *Macromolecules* **32**, 4474 (1999).
- [4] T. Kanaya, T. Miyazaki, H. Watanabe, K. Nishida, H. Yamano, S. Tasaki, and D. B. Bucknall, *Polymer* **44**, 3769 (2003); T. Miyazaki, K. Nishida, and T. Kanaya, *Phys. Rev. E* **69**, 061803 (2004).
- [5] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, and K. Shibata, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 56102 (2005).
- [6] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, and K. Shibata, *Phys. Rev. E* **74**, 021801 (2006).
- [7] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, and K. Shibata, *Phys. Rev. E* (2008), in press.
- [8] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, J. Taylor, S. Levett, B. Gabrys, *Eur. Phys. J. E* **24**, 55-60 (2007).
- [9] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, *Macromolecules* **39**, 7617-7642 (2006).
- [10] T. Kanaya, T. Takayama, Y. Ogino, G. Matsuba, K. Nishida, *Lecture Notes in Physics (Springer)* **714**, 87-96 (2007).
- [11] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H. M. Shimazu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, T. Otomo, *Macromolecules* **40**, 3650-3654 (2007).
- [12] Y. Ogino, H. Fukushima, N. Takahashi, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, *Polymer* **47**, 5669-5677 (2006).
- [13] T. Kanaya, N. Takahashi, K. Nishida, H. Seto, M. Nagao, T. Takeda, *Phys. Rev.* **E 71**, 011801 (2005).
- [14] T. Kanaya, N. Takahashi, K. Nishida, H. Seto, M. Nagao, T. Takeda, *Physica*, **B 285/386**, 676 (2006).
- [15] T. Kanaya, M. Ohkura, K. Kaji, M. Furusaka, M. Misawa, *Macromolecules* **27**, 5609-5615 (1994).
- [16] H. Takeshita, T. Kanaya, K. Nishida, K. Kaji, *Macromolecules* **32**, 7815-7819 (1999).