放射光の高分子への応用

X線小角散乱を中心にして

雨宮 慶幸／和泉 義信

Yoshiyuki Amemiya／Yoshinobu Izumi, 高エネルギー物理学研究所／北海道大学理学部

1. シンクロトロン放射

ほぼ光速で走る電子が磁場で曲げられるとき光を発生する現象は1947年に米国で確認され、シンクロトロン放射 (Synchrotron Radiation, 以下、放射光と略記)¹⁾とよばれてきた。この光は電子の軌道面内で偏光していて軌道の接線方向にレーザー光より鋭い指向性をもった強力な白色光である。X線領域では、これまでのX線管に比しはるかに強力なビームが得られることがわかり、1980年代になって光源専用の億電子ボルト級の電子蓄積リングが世界の先進国で建設されるようになった。日本では、25億電子ボルトのリングをもつフォトン・ファクトリー (Photon Factory, PF) が硬X線の波長領域まで利用できる唯一の施設であり、1982年に完成した²⁾。

PFの電子蓄積リングから得られる強力な放射光を用いれば、物質中の原子や分子の間隔に対応した任意の波長を選択して、回折的手法や分光的手法により物質の構造が決定できる。また、放射光の強度は、通常のX線管から得られる特性X線と同程度に単色化してもなお $10^3 \sim 10^6$ 倍も強く、これまで不可能であった物質構造の動的測定 (例えば、収縮中の筋肉や化学反応過程の分子構造のミリ秒オーダーの時間変化)、微弱

信号の定量測定 (X線磁気散乱、微小結晶の構造解析、超微量けい光分析) などができるようになった。さらに最近では放射光の「物作り」への応用も始まっている。半導体 IC の高集積化の決め手であるリソグラフィでは、軟X線 (波長 $\sim 7\text{\AA}$) を使って $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ルールの加工ができることが示された。また、放射光の紫外領域の波長を用いて、光化学反応、光励起気相結晶成長法も研究されている。このほか、血管像影など医学診断にも有効であり、放射光利用は物理学、化学、生物学、工学、医学、鉱物学など広範な分野の実験が展開されている。

放射光の高分子への応用としては、加熱・冷却や応力付加による結晶化過程、融解過程、相分離過程、配向過程の動的構造研究が行なわれている。しかしながら、PFでは高分子への応用例はこれまで少なく、今後の積極的な利用が期待される分野である。以下、放射光利用にともなって発展したX線光学系、X線検出器系の計測技術を概観し、高分子の動的構造研究の応用例を紹介する。

2. X線光学系とX線検出器

2-1. X線光学系

高分子の実験で最も広く使用されるX線小角散乱用光学系について述べる。従来の小角散乱実験では、スリット系を用いた平行束型が中心であったが、放射光

Synchrotron Radiation in Polymer Science

雨宮慶幸 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設 (305 茨城県筑波郡大穂町上原 1-1) 助手・工博 (写真左)

昭和54年東大大学院工学研究科博士課程修了。54年から57年まで日本学術振興会特定領域奨励研究員。57年4月より高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手。専門はX線計測学、X線小角散乱。

<趣味> テニス、水泳

和泉義信 北海道大学理学部高分子学科 (060 札幌市北区北10条西8丁目) 助手・理博 (写真右)

昭和47年北大大大学院理学研究科博士課程修了。48年より北大理学部助手。現在に至る。専門は高分子溶液物理、小角散乱。現在の研究は相転移近傍における非線形動力学。

(a) 湾曲全反射ミラー・湾曲結晶モノクロメーター光学系³⁾

(b) 二結晶モノクロメーター・トロイダル集光ミラー光学系

図1 集光型小角散乱用X線光学系

図2 イメージングプレートのX線像検出、読み出しの原理⁵⁾

光源では、図1に示すような大規模な集光型光学系が用いられるようになった。図1(a)は湾曲全反射ミラーと湾曲結晶モノクロメーターを組み合わせた集光光学系で、各々が垂直方向と水平方向の集光を行なう³⁾。全反射ミラー（材料：溶融石英）は物質のX線屈折率が1よりわずかに小さいことを利用して、入射X線を全反射させる。ある入射角で決まる波長以下のX線は全反射を起こさないので、結晶モノクロメーターで同時に反射を起こす高調波成分のX線を除去することができる。湾曲結晶モノクロメーターはシリコンやゲルマニウムなどの完全性の高い単結晶のブラッグ反射を利用してX線を単色化する。結晶を三角形に切り出し、容易に円筒曲面の反射面が得られるように工夫されている。この光学系では、光源のビームサイズより小さい集光ビームを焦点面に実現でき、高輝度のX線ビームを得ることができる。図1(b)は上流の2枚の結晶モノクロメーターでX線を単色化し、下流の全反射ミラーで高調波X線の除去、垂直、水平両方向の集光を行なう。X線の波長を変えてもX線ビームの方向と位置が変化しないようにできるので、波長を連続的に変える実験に適している。両光学系とも、空気によるX線の吸収や寄生散乱を防ぐために、試料位置を除きすべて真空中に置かれている。

2-2. X線検出器

最近、超高感度X線検出フィルム（イメージングプレート）が開発され、小角散乱実験に用いられるようになった⁴⁾。イメージングプレートは輝尽性けい光体* (BaFBr:Eu^{2+}) を利用したフィルムであり、X線エネルギーを一時的に着色中心の形で潜像として蓄積する。潜像の読み出しは、レーザー光で着色中心を消去するときに発生するけい光強度を光電子増倍管で測定して行なう（図2）。X線に対する検出量子効率⁵⁾が70%以上ときわめて高く、適正露出域も広い（5けた）⁵⁾。また画像のノイズレ

ベルが低く、放射光と組み合わせて用いると、きわめて短い露光時間でX線散乱像を記録できるので、動的過程の特定時相のX線像をストロボ的にとらえるのに有力である。一方、ミリ秒オーダーの高時間分解能でX線像の時間変化を追跡する実験では、気体の電離を利用する1次元の位置敏感型比例計数管（Position Sensitive Proportional Counter, PSPC）が用いられる。PFのPSPCでは遅延線法による位置検出方法を採用し、陰極線の両端に到達するパルス信号の時間差を位置情報に変換している。時分割測定では、PSPCの出力はブロック化されたヒストグラムメモリに記録され、各ブロックに各時相の光子数 vs 位置のヒストグラムが作られる。

3. 高分子への応用

3-1. 融解過程の小角散乱

高分子を結晶化温度より高い温度でアニールするとラメラ結晶が厚化し、小角領域に生じる長周期の増加が観測される。この厚化がラメラの融解とそれに続く再結晶化によるのか、それとも鎖方向への鎖の拡散によるのかを、小角散乱像の時間変化で調べることがで

*刺激を断って発光が消えた後に、発光波長よりも長波長の光を照射すると一時的に強い発光を示す物質

図 3 PET の昇温・降温過程の小角散乱⁹⁾

きる。Grubb らは米国コーネル大学の放射光施設 (Cornell High Energy Synchrotron Source, CHESS) でX線テレビを用いてポリエチレン (PE) について実験を行なっている⁶⁾。70°Cで結晶化したラメラを5秒以内に128°Cに加熱すると、112Å周期の回折ピークが完全に消え、その後新しく178Å周期の回折ピークが現われる。このことは、昇温中いったんラメラが完全に融解し、その後より厚いラメラが再結晶化することを意味している。昇温速度が遅い (40°C/分) 場合は、回折ピークの漸次的なシフトが起こる⁷⁾。この場合、ラメラの完全な融解は起きていないと断定することはできないが、長周期の変化の様子が昇温速度に大きく依存することがわかる。Fronk ら⁸⁾は配向PEに加熱・冷却の繰り返しを行ない、長周期が217Å (30°C) と252Å (100°C) の間で可逆的に起きるといふ結果を得ている。この変化もラメラの融解と再結晶化によると考えられる。

Zachmann ら⁹⁾は西独の放射光施設 (Hamburger Synchrotronstrahlungs Labor, HASYLAB) で1次元PSPCを用いてポリエチレンテレフタレート (PET) について同様な実験を行なっている。彼らは無定形のPETを120°Cで結晶化し、融点以下の異なる温度 (230°C, 240°C, 245°C, 250°C) まで周期的に

(a) 積分強度 (ΣI) の温度依存性

(b) クラッキー・プロット

図 4 分岐ポリエチレン-トルエン溶液のゾル-ゲル転移の小角散乱

加熱・冷却を繰り返してインバリエント Q の時間変化を測定した。 Q は $Q = \int I(h) h^2 dh$ で定義される。ここで $h = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ (λ : X線波長, 2θ : 散乱角), $I(h)$ は h における散乱強度である。 Q は試料の構造と次式に関係づけられる。

$$Q \propto W_{ce} \cdot (1 - W_{ce}) \cdot (\delta_c - \delta_a)^2$$

ここで δ_c , δ_a はそれぞれ結晶部, 非晶部の密度, W_{ce} は結晶化度である。240°Cまでの加熱・冷却過程では、 Q 値は加熱と同時に増加し、冷却と同時に減少する。これは結晶部と非晶部の密度差が加熱によって増加することに起因する。245°C以上の加熱・冷却過程ではさらに結晶部の融解と再結晶化による Q 値の変化が現われる (図3)。図から、加熱後ただちに Q 値は $(\delta_c - \delta_a)^2$ の増加により増加し、その後結晶部の融解により急激に減少することがわかる。さらに、再結晶化に由来する Q 値の漸次的な増加が起きる。これらの結果から、融解と再結晶化の動力学を決定することができる。X線散乱像の鳥かん図から、回折ピーク位置の変化も観察できる。加熱とともに回折ピークは完全に消え、その後、より小角領域に新しいピークが現われる。これは、PEを急激に加熱した場合と同様にいったんラメラが完全に融解した後に再結晶化が起きることを示している。また、 Q 値の変化から、高温

図5 イメージングプレートを用いた延伸中のポリエチレンの小角散乱像 (1→8)

(250°C) では融解したラメラのすべてが再結晶化されることはないということがわかる。

3-2. ゲル化の小角散乱¹⁰⁾

高分子が橋かけによって無限網目を形成していく過程を追跡すると、ある特定の段階で先鋭なゲル点が存在する。高分子はこのゲル点で急に粘ちような液体から弾性ゲルへと変化する。この現象がゾル-ゲル転移であり、磁性相転移のような他の臨界現象一特にパーコレーション理論一と密接な関連のあることが指摘されてきた。X線小角散乱により、ゲル化に伴う密度ゆらぎと、ゆらぎの相関の大きさについての知見が得られる。図4(a)は分岐ポリエチレン-トルエン溶液(重量濃度11%)のゾル-ゲル転移に伴う小角領域の積分強度の温度依存性を示したものである。温度上昇(△)→下降(■)→上昇(○)→下降(▼)→上昇(◇)のサイクルを繰り返して測定したものである。昇温時のゲル融解過程と、降温時のゲル形成過程の積分強度の温度依存性は一致せず、温度履歴があることがわかる。図4(b)はゾル-ゲル転移をクラッキー・プロットで示したものである。ゲルの融解過程ではクラッキー・プロットのピーク位置は小角側に移動し、ピークの高さは急激に減少する。ゲル化過程ではピーク位置はわずかに高角側に移動し、ピーク高さは急速に増加する。ピークの高さの増加は、橋かけ点の増加に対応している。図4(b)の解析より、ゾル-ゲル転移時の臨界指数が得られ、これをもとにゾル-ゲル転移の機構についての知見が得られる。

3-3. 延伸過程の小角散乱^{11)*}

イメージングプレートを用いると延伸中の高分子の異方性をもつ小角散乱像をストロボ的に記録することができる。図5はPEに垂直方向の延伸(32%/分)を加えている過程での小角散乱像の変化を示す。各散乱像は露光時間1秒で得られた。最初のリング状の小角散乱像がしだいに楕円状に変形して弱くなると同時に、新しい子午線反射が現われしだいに強くなる。このような異方性のある散乱像は1次元PSPCでは全

貌をとらえることは困難であり、X線フィルムでは1分程度の露光時間を要し、連続延伸中の動的測定は不可能であった。笠井ら¹²⁾の実験では、緩和後の強延伸領域で子午線反射が2つに分離し、4点干渉が現われることが報告されている。しかし、延伸過程では4点干渉は現われなかった。応力緩和の有無が4点干渉の出現に関係があると考えられる。散乱像の定量的な解析が進められている。

4. おわりに

“夢の光”とよばれた放射光が“現実の光”になってすでに5年以上の歳月が過ぎ、広いユーザー層に身近かな光源として感じられるようになりつつある。高分子の分野での積極的な利用を期待するものである。

文 献

- 1) 佐々木泰三：数理科学，**21**, 5 (1983)
- 2) K. Kohra, T. Sasaki: *Nucl. Instrum. Methods*, **208**, 23 (1983)
- 3) Y. Amemiya, K. Wakabayashi, T. Hamanaka, T. Wakabayashi, T. Matsushita, H. Hashizume: *Nucl. Instrum. Methods*, **208**, 471 (1983)
- 4) 若林克三, 雨宮慶幸, 田中秀洋：パリティー，**1**, 80 (1986)
- 5) 雨宮慶幸, 神谷信夫, 宮原諄二：応用物理，**55**, 957 (1986)
- 6) D.T. Grubb, J.J.H. Liu, M. Caffrey, D.H. Bilderback: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 367 (1984)
- 7) G. Elsner, C. Riekel, H.G. Zachmann: *Adv. Polym. Sci.*, **67**, 1 (1985)
- 8) W. Fronk, B. Heise, H.R. Schubach, W. Wilke: *Coll. Polym. Sci.*, **262**, 99 (1984)
- 9) H.G. Zachmann, D. Wiswe, R. Gehrke, C. Riekel: *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 175 (1985)
- 10) 和泉義信, 三宅康博：日本物理学会誌，**42**, 327 (1987)
- 11) Y. Amemiya, T. Kojima, H. Nomura, K. Chikaishi, Y. Satow, T. Matsushita: *Photon Factory Activity Report*, **4**, 306 (1987)
- 12) N. Kasai, M. Kakudo: *J. Polym. Sci.*, **2**, 1955 (1964)

*住友化学との共同研究で行なわれている。