小角および超小角X線散乱法によるコロイド系 および高分子ゲルの構造評価

小西 利樹

高分子の局所形態などナノメートルオーダーでの構造評価には、小角 X 線散乱 (SAXS) 法が有力な手段として用いられてきた。一方、SAXS 法で解析可能な領域を超える、10 nm~1 μ m オーダーにわたる高分子の組織化あるいは集積構造への関心が近年高まっており、それらの構造評価に有効な超小角 X 線散乱 (USAXS) 法が 1990 年頃より利用されるようになってきた¹⁾。本稿ではこれら X 線散乱法の最近の適用例について筆者らの研究を中心に紹介する。

まず、静電的相互作用による構造形成に関する最も基本的な系である、球状荷電粒子分散系の構造評価について触れる。粒子径分布の狭い荷電コロイド粒子は、脱塩した水分散液中で結晶構造を形成する。結晶格子構造および格子定数 (a) の決定は、荷電粒子間の相互作用を解明するうえで重要である。この場合、構造が分散液中で形成されるため電子顕微鏡法の適用は難しく、また光散乱法も多重散乱の影響などにより解析が困難となるが、X 線法ではそのような問題は生じにくい。構造がマイクロメートルオーダー近くに達するため、精密な構造評価には USAXS 法が必要となる。Si 単結晶を用いて平行な X 線を得る Bonse-Hart 型 USAXS 装置では、0.001° の小角分解能が得られ、8 μ m に及ぶ構造の決定が理論的に可能となる。X 線を鉛直面に対してのみ平行にする一次元 (1D-)USAXS¹⁾ は無配向試料に対して有用であるが、さらに水平面に対しても X 線を平行にする二次元 (2D-)USAXS では、配向試料にも適用でき、試料軸回転機構により散乱ベクトルの大きさ $q [= (4\pi/\lambda) \sin \theta, \lambda: X \text{ 線の波長}, 2\theta: \text{散乱角}]$ が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ オーダーの超小角領域で散乱強度を任意の散乱ベクトル $\mathbf{q}$ に対して測定できる。筆者らは 2D-USAXS 装置²⁾ を用いて、直径 112 nm のシリカコロイド系から 20 個以上の回折ピークを観測し、ピークにおける $\mathbf{q}$ から、結晶格子構造およびその配向を決定した。 a の実測値から求まる最近接粒子間距離 (280 nm) は、粒子濃度から計算される平均粒子間距離 (307 nm) より小さいことが明らかとなった³⁾。従来斥力だけで説明された荷電粒子間相互作用に対し、長距離引力の存在⁴⁾ が顕微鏡法や散乱法などの実験に基づき約 20 年前より検証されてきたが、2D-USAXS の結果はその決定的な根拠のひとつとなった。また、粒子間距離に関する同様の結果が直径 9~14 nm のデンドリマーについても SAXS 法により得られ⁵⁾、荷電粒子系における引力の作用が両 X 線法を併用することにより系統的

に示された。

以上は、規則的に配列した構造を対象にした例であり、相対的な散乱強度のみから構造周期が決定できた。しかし、装置を精密に校正すれば絶対散乱強度 (I_{abs}) 測定も可能となり、より定量的な情報が得られる。例えば I_{abs} の $q \rightarrow 0$ への外挿値から散乱体の分子量 (分子集合体の場合その会合数) などが、また、($I_{\text{abs}} \times q^2$) の積分値 (Q) から電子密度ゆらぎの 2 乗平均が得られる。とくにゲルや固体中では高分子が 10 nm~ μ m オーダーにわたる凝集体や複雑な高次構造を形成するため、構造評価には SAXS 法だけでは不十分で、超小角領域でのデータが必要不可欠である。筆者らは SAXS および 1D-USAXS の両方を再生セルロースゲルに適用し、 $2 \times 10^{-3} \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ にわたる広い q の範囲での I_{abs} から Q を求め、ゲル中の粗密構造を評価した⁶⁾。二相モデルを仮定し、セルロースが集積した高密度相を球状と見なした場合の平均直径 (d)、体積分率 (ϕ)、および低密度相の平均セルロース濃度 (c) を決定した。一例をあげると、ゲル中では $d = 12 \text{ nm}$, $\phi = 0.18$, および $c = 0.2 \text{ g/cm}^3$ であったが、ゲルを乾燥すると高密度領域がさらに積層して $d = 24 \text{ nm}$, $\phi = 0.41$ となり、セルロースの再生過程における構造変化を明らかにした。この例からわかるように、周期構造をもたない系も含め、さまざまな高分子系の構造に関して得られる情報量が、USAXS および SAXS の併用により飛躍的に向上する。なお、中性子散乱法や放射光を用いた X 線法⁷⁾ では大規模な施設が必要であるのに対し、Bonse-Hart 型 USAXS 法は研究室レベルで可能であることを付記しておく。

USAXS 装置は、いまだ十分に普及していないのが現状であるが、高分子のさまざまな階層にわたる構造の解析手段として、今後ますます発展するものと期待される。

文 献

- 1) a) 松岡秀樹, 伊勢典夫: 高分子, **40**, 462 (1991); b) H. Matsuoka, N. Ise: *Adv. Polym. Sci.*, **114**, 187 (1994)
- 2) T. Konishi, N. Ise: *Phys. Rev. B*, **57**, 2655 (1998)
- 3) N. Ise, T. Konishi, J. Yamanaka: *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **6**, 126 (2001)
- 4) a) N. Ise, et al.: *J. Chem. Phys.*, **78**, 536 (1983); b) N. Ise: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 323 (1986)
- 5) A. Ohshima, T. Konishi, J. Yamanaka, N. Ise: *Phys. Rev. E*, **64**, 051808 (2001)
- 6) H. Ando, T. Konishi: *Phys. Rev. E*, **62**, 727 (2000)
- 7) W. L. Vos, M. Megens, C. M. van Kats, P. Bösecke: *Langmuir*, **13**, 6004 (1997)

KONISHI, Toshiaki レンゴー(株)中央研究所, 博士(工学). 専門=高分子構造解析
Structure Analysis of Colloidal Systems and Polymer Gels by Small-Angle and Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering