マイクロビーム X 線回折法を用いた射出品内部の 構造不均一性と力学特性

篠原 佑也^{*1}・桜井 孝至^{*2}・雨宮 慶幸^{*1}

1. はじめに

X 線の回折現象は、Bragg 父子や Laue らの先駆的な仕事以来、100 年近くにも渡り物質の構造を原子レベルで調べる手法として用いられてきている。当初は結晶性試料への応用が主であったが、X 線源や検出器の発展に伴い、非晶性試料への応用も盛んになり、現在では高分子材料の構造解析にも無くてはならないものとなっている。X 線回折法で得られる構造情報の空間分解能は回折角で決まっており、回折角が小さな場合には大きな構造情報を、大きな場合には小さな構造情報が得られる。回折実験に用いられる X 線の波長は典型的には $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、高分子材料の場合、ラメラ構造やミクロ相分離構造などの「大きな」構造情報は回折角の小さな小角 X 線散乱を用いて、分子鎖のパッキング構造などの「小さな」構造情報は高角領域の X 線回折を用いて測定されることが多い。X 線回折実験と放射光などの「明るい」X 線源および時間分解能を有する検出器とを組み合わせることで、外場下での構造形成過程も比較的容易に測定することができるため、様々な試料・条件を対象として幅広く用いられる研究手法となっている。このような需要の高まりを受けて、高分子材料専用の回折実験ビームラインも運用を開始している¹⁾。X 線回折法は逆空間における構造を解析する手法であり、他の実験手法と比較した場合には、木を見て森を見ずにならないような平均的な構造を解析できる点が特長として挙げられる。

その一方で、森を見て木も見たい、という状況では、従来の X 線回折法では平均的な構造しか得られず、不十分な場合も多くある。射出成形体のように μm – mm 程度の大きさの階層的な構造を示す材料を構造解析する場合はこれに該当する。射出成形体では、射出過程で試料に流動場が印加され、その結果生じた構造には必然的に空間的な不均一性が生じる。例えば偏光顕微鏡で観察すると、層状の構造が観察される^{2),3)}。射出成形体は射出速度、射出圧、保圧、成形温度など多様な条件により構造および物性が影

響を受けることが知られている。このような試料に対して構造と物性との相関を明らかにするために、偏光顕微鏡、電子顕微鏡、赤外分光、X 線回折など多様な研究が実施されているが^{4)–7)}、それに加えて X 線散乱で得られるナノ構造情報が μm – mm オーダーでどのように分布しているかを明らかにしたいというのは自然な発想だろう。通常の実験室 X 線源や放射光源を用いた X 線回折実験で用いられる X 線のビームサイズは、典型的には sub-mm から mm のオーダーであるため、試料中に μm 以上の大きさでナノ構造の分布および不均一性が存在していても、単に X 線を試料に照射しただけではナノ構造の分布に関する情報は平均化されて失われてしまう。

X 線マイクロビームを用いた回折実験⁸⁾は上記の状況で有効な実験手法である。X 線マイクロビームとは放射光施設で得られる高輝度 X 線を光学素子により試料位置で μm スケールに集光した X 線ビームのことである。集光ビームサイズの最小値としては、回折実験で用いられる X 線領域 (8 keV – 20 keV 程度のエネルギー) でも 10 nm を切るビームサイズが実現しているが⁹⁾、利用できる光子数や利用のしやすさ等の観点から、小角散乱には数 μm の、高角散乱には数百 nm のビームサイズが用いられることが多い。同一箇所からの回折像を測定することで構造の時間発展を追跡でき、試料を走査しながら回折像を測定することで、構造の空間不均一性を解析することが可能である¹⁰⁾。高分子材料に対してもたとえば球晶中の多形分布の解析¹¹⁾、繊維状試料の解析^{12)–14)}などへ応用され、射出成形体の解析^{6),15),16)}にも応用されている。

本稿では我々が最近実施した射出成形体への応用¹⁷⁾を例にとって、X 線マイクロビーム回折実験から得られる情報、実験時の注意点などを紹介する。

2. マイクロビーム X 線回折法

X 線マイクロビームを用いた回折実験の高分子材料への応用の歴史は意外と長く、最初の報告は球晶を対象として実験室光源を用いて 1955 年に実施されている¹⁸⁾。X 線マイクロビームを用いた回折実験は、光源の高輝度化、集光素子の高度化に伴い、実施例が多くなってきた。X 線も可視光と同様に電磁波であるため、集光素子を用いて集光することができる。しかし X 線の波長領域では物質中における屈折率変化が極めて小さいため、可視光と同じ光学素子を使うことはできず、典型的には全反射ミラーや Fres-

^{*1} Shinohara, Yuya/Amemiya, Yoshiyuki
東京大学大学院 新領域創成科学研究科
柏市柏の葉 5-1-5 (〒277-8561)
yuya@k.u-tokyo.ac.jp

^{*2} Sakurai, Takashi
住友化学㈱ 石油化学品研究所
袖ヶ浦市北袖 2-1 (〒299-0295)
2013.7.2 受理

nel ゾーンプレートなどが用いられる。後述の通り、X 線強度が十分に高い時には単にミクロンスケールのピンホールが用いられることもある。マイクロビームを生成するためには、高輝度な X 線源も必要とされる。輝度とは X 線の明るさを表す量としてしばしば用いられるが、単位時間、単位立体角、単位面積、相対波長幅（通常は 0.1%）あたりの光子数として定義される。仮に集光素子が高度化しても、単純な集光によりビームサイズを小さくしただけでは、同じ光子数を保とうとすると角度発散が大きくなってしまうため、回折実験をする上では不具合が大きい。したがって角度発散が小さく、かつ光子数もある程度高いマイクロビームを利用するには輝度の高い X 線が必要となり、現状では放射光 X 線源が用いられる。

2.1 実験セットアップ

我々のグループではこれまで主に Photon Factory の BL-4 A および SPring-8 の BL 40 XU にてマイクロビーム X 線回折実験を実施してきた。BL-4 A では 2 枚の集光ミラーを組み合わせた K-B ミラーが X 線の集光に用いられている。回折実験ではシリコンなどの単結晶で作成された 2 結晶分光器が用いられる事が多いが、本ビームラインでは多層膜分光器を用いることで X 線のエネルギーバンド幅を 2 桁ほど広くすることで、マイクロビームを生成する際に失われる X 線強度を補っている。それに対して BL 40 XU はヘリカルアンジュレーターと呼ばれる準単色 X 線源からの X 線を分光器に通すことなく用いることができるため大強度であり¹⁹⁾、単にマイクロメートルオーダーの径のピンホールを挿入するだけで、回折実験に十分な強度の X 線マイクロビームを生成することができる。

マイクロビーム X 線回折実験をする上で、X 線の質と同様に実験の成否を決めるのは、試料周りの環境である。マイクロビーム X 線を用いた場合には、通常の X 線を用いた場合以上に、試料の「どの部分に」X 線が照射されているかが重要となるため、実験時にビームサイズ程度の空間分解能をもった偏光顕微鏡などで試料を観察することが必要不可欠となる。後述の照射損傷を確認する上でも試料の観察は重要である。試料観察の方法としては大きく 2 つにわけられる：(1) X 線照射中は顕微鏡観察を行わず、測定の前後に偏光顕微鏡像を測定することで、どこに X 線が照射されていたかを判断する、(2) X 線照射中も顕微鏡観察を続ける。(1) の利点としては、比較的試料周りの空間に余裕ができ、顕微鏡レンズのワーキングディスタンスなどをあまり気にせずに実験系を構築できる点が挙げられる。一方、温度などの試料環境温度を変える場合や、試料に延伸などの変形を加える場合には、顕微鏡のその場観察が必要不可欠となる。この場合は、試料環境や X 線回折測定を妨げないように顕微鏡観察をする必要があるため、より実験系の構築は難しくなる。また、装置周りの空気パスに起因したバックグラウンド散乱も大きくなる場合があるため、測定に応じた光学系も含めた試料環境の最適化が要求される。

2.2 マイクロビーム X 線回折実験における注意点

射出成形品に限らず、X 線マイクロビームをソフトマターや高分子材料に応用する際には、照射損傷に関する注意が必要である。一般にこれらの材料に X 線を照射する

と、金属などの材料と比較して容易に照射損傷が生じてしまう。照射損傷の種類としては、X 線照射による結合の破壊あるいは架橋の進行、試料表面が削れる、といったことから、局所的な温度の上昇による構造/相の変化といったことまで様々なことが挙げられる。マイクロビームを用いて従来の X 線ビームと同等の信号強度を得るためには、必然的に単位体積辺りに照射される X 線線量が大きくなければならない。照射損傷のうち温度上昇以外の現象は、単位時間あたりの X 線強度というよりは、X 線照射量の積算値による。したがってマイクロビーム実験の際には同じだけの信号強度を得るためには従来の X 線を用いた実験と比較して照射損傷は必然的に大きくなる。さらに、マイクロビーム実験の場合には、散乱像の X 線照射位置による違いを観察するのが主目的であるために、特に照射損傷に気づくのが難しい場合がある。また、照射損傷の程度は現在のところ実際に照射するまでは見積もるのが難しい。実験室光源を用いてマイクロビーム X 線と同様の照射線量を現実的な時間で利用するのは困難である。したがって、どの程度の照射量で照射損傷が顕在化してくるのかを、放射光実験時にその場で明確にしてから実験を計画することが重要である。また、以上の理由から、いたずらにビームサイズを小さくすることは得策ではない。実験に必要とされるビームサイズや露光時間、照射損傷の生じる閾値などを慎重に検討することが重要である。

一方、試料条件によっては、X 線照射に伴う局所的な温度上昇により相転移などを起こす場合もある。例えば、X 線照射中のみ温度上昇により固相から液相に相転移してしまい、X 線の照射をやめると再び固相に戻る場合などは、顕微鏡観察などと組み合わせて慎重に判断しないと、構造が不均一であるのか、X 線照射により構造が変化してしまったのかの判断がつかない。本来は結晶であるのに非晶質であると誤って判断してしまうこともある。このため、特に相転移温度近傍での実験や、融解・結晶化過程の観察には細心の注意が求められる。

X 線マイクロビームを用いる上で重要な点として、試料を薄く切削する技術がある。多くの場合、小角 X 線散乱などで用いられる試料の厚みは 1 mm 程度であるため、数 μm 程度の径をもった X 線マイクロビームで試料を走査しても深さ方向に構造が平均化されてしまい、マイクロビームを用いる意義が失われてしまう。一方であまりにも薄くすると試料から有意な信号を照射損傷なしで取り出すのが困難となる。著者らの経験では、ビームサイズよりも若干分厚い程度の厚さの試料を用いることが多いが、散乱能にも依存するので、適宜調整することが重要である。

通常の X 線回折実験と比較してデータ量が膨大になる点もマイクロビーム X 線回折法の特徴である。各試料につき各照射位置で 2 次元回折像が得られるため、適切なデータ処理を実施することで情報を上手に可視化することが要求される。

3. 射出成形品への応用例

本節では我々が射出成形ポリプロピレンにマイクロビーム X 線回折を応用した例¹⁷⁾を中心に、マイクロビーム X 線回折法の実際を紹介する。マイクロビーム X 線回折法

の利点をまとめると、サブナノメートル、ナノメートルスケールの構造のミクロンオーダーでの分布、不均一性を解析できることにある。ここで構造とは、具体的には(1)結晶・非晶の有無、(2)結晶の多形、(3)結晶の配向、大きさ、(4)ラメラを形成する場合にはラメラ長周期やその配向などが挙げられる¹⁰⁾。注意すべき事項として、射出成形体などの試料では多くの場合、等方的ではない構造が形成されていることが多く、かつマイクロビームで不均一性を解析する場合には、結晶・非晶の存在比や異なる多形の存在比をX線回折像だけから解析するのは原理的に困難である、ということが挙げられる^{*1)}。したがって、マイクロビームを走査することで、これらの存在比の位置依存性を定量的に解明することは単純にはできず、3次元的な構造解析が必要不可欠となる。

本節で紹介する実験ではアイソタクチックポリプロピレン (M_w : 804000, M_w/M_n : 3.5) を ASTM D 638 に従って成形した試料を用いた。詳細は原著論文¹⁷⁾を参考にしていただきたいが、2種類の射出条件を用い、各々に対して成形後に熱アニールした試料としていない試料との合計で4種類の試料を準備した。この試料の特長として、アニールしていない試料では明確なネッキングを示すのに対して、アニールすることでネッキングを示さなくなり、さらに射出速度および保圧を高くすることで、破断伸びが大幅に向上することがわかっている。図1に示したように、試験片をミクロトームで約30 μm の厚さに切削し、TD方向に5 μm 径のX線を入射し、ND方向にX線照射位置を10 μm ステップで走査して各照射位置でのX線回折像を測定した。予備的な測定で20秒程度のX線照射で照射損傷の影響が観察されたので、同一箇所には4-6秒程度しかX線が照射されないようにした。

PPの多形として α 晶と β 晶が知られているが、図2に示したように、アニール前の試料では試料の両端で β 晶が非常に多い領域があるのに対して、アニール後の試料では β 晶起因の回折は確認できなかった。また α 晶に着目して回折強度の半値幅から結晶性について解析を実施すると、射出速度および保圧の高い方の試料では、試料の断面にわたってあまり大きさが変わらないのに対して、低い方の試料では両端に結晶の大きさが極めて小さい部分が確認された(図3)。また成形条件によらず、アニールにより $\langle 110 \rangle$ 方向の結晶の大きさは大きくなることがわかった。このように成形条件により内部の構造とその分布は全く異なることが明らかになった。

延伸時の破断現象と構造との対応をとるために、試験片を一軸延伸により破断させた試料の各部について、同様にミクロトームで切削し、各部分の構造をマイクロビームX線回折により解析した。図4に延伸破断した試料(アニール無し)の偏光顕微鏡像を示す。破断部分、ネッキング部分、破断点から5 mm離れた位置の各部についてX線マイクロビームを走査した際のWAXD強度分布を図5に示す。参照のために延伸前の試料に関しても同様に示してい

図1 試料の模式図。TD方向にX線を入射し、ND方向に照射位置を走査した

図2 α 晶の110反射(○)と β 晶の300反射(△)の回折強度分布。左側がアニールしていない試料、右側がアニールした試料、下側が保圧および射出速度の高い試料。Reprinted from Ref. 17

*1 2次元の回折像のみから結晶起因の回折ピークと非晶質起因のブロードなベースラインの面積比から結晶化度を算出する論文が散見されるが、算出の前提条件を確認しないと一般にはこの計算は正しくない。

図3 α 晶の110方向の結晶性の分布。○がアニールした試料で△がアニールしていない試料に対応する。右側が保圧および射出速度の高い試料。Reprinted from Ref. 17

図4 延伸破断した試料（アニール無し）の偏光顕微鏡像。(A) 破断点から5 mm 離れた位置, (B) ネッキング部分, (C) 破断部分。Reprinted from Ref. 17

る。延伸前の試料および破断部分から離れた部分では観察される β 晶起因の回折($q \sim 1.1 \text{ \AA}^{-1}$)が、破断部分では観察されないことがわかる。一方、ネッキング部分では、上部では β 晶起因の回折が観察されるのに対して、下部では β 晶起因の回折が確認されず、 α 晶起因の回折のみが観察されている。偏光顕微鏡像と対応させてみると、下部は非常に延伸されており降伏しているのに対し、上部はそうではない。 α 晶からの回折に着目すると、破断部分では回折強度曲線の半値幅が極めて大きくなっていること

図5 アニールしていない試料のWAXD強度分布：(A) 破断点から5 mm 離れた部分（図5 (A) に対応）、(B) ネッキング部分（図5 (B) に対応）、(C) 破断部分（図5 (C) に対応）、(D) 延伸前の試料。Reprinted from Ref. 17

がわかり、破断部分では α 晶がdisorderingしていることがわかった。同様の偏光顕微鏡像およびWAXD強度分布をアニールした試料について示したのが図6、7である。アニール試料に関しては、 β 晶が観察されない上に、 α 晶の回折強度曲線の半値幅も破断部分においてもほとんど変化が見られなかった。小角散乱の結果と併せた議論につ

図6 アニール試料の偏光顕微鏡像：(A) 破断点から2 mm 離れた部分，(B) 破断部分．白い矢印はX線マイクロビームが走査した位置を示している． Reprinted from Ref. 17

いては原論文¹⁷⁾の繰り返しになるので本稿では省略するが、マイクロビームX線回折実験を通して、結晶多形、結晶サイズ、結晶配向などnm, sub-nmスケールの構造の μm スケールにおける空間分布・不均一性に関して詳細な情報が得られることがわかっていただけであろう。構造と物性との相関をさらに詳細に調べるためには、一軸延伸過程やアニール時の構造変化のその場観察が重要となるが、これに関しては現在研究が進行中である。マイクロビームX線回折の時間分割実験への応用としては、たとえば球晶の成長過程時の局所的な構造発展²⁰⁾や試料延伸時の構造変化のその場観察^{21, 22)}などで実施されているが、時間変化を追跡する実験に関しては本稿で示したような静的な実験と比較して、その場観察時に同一箇所に照射しなければならないといった課題があるために、照射損傷がよりいっそう、問題となる。

本稿で紹介したように、マイクロビームX線回折法は物質内部のナノ・サブナノメートルスケールの構造のミクロンオーダーでの不均一性を解明する上で、強力な手法である。X線回折法は逆空間の手法であるが、実空間でX線を用いて解析するX線イメージングに関しても空間分解能や感度などの点で進展している。双方を相補的に活用していくことが今後ますます重要となるであろう。X線マイクロビームは実験室X線源では利用することが難し

図7 アニール試料のWAXD強度分布：(A) 図7の(A)の位置に対応，(B) 破断部分，(C) 延伸前の試料． Reprinted from Ref. 17

く放射光施設での実験が求められる一方で、試料や測定の目的に応じた最適化が要求されるため、他の放射光X線回折実験と比較すると若干敷居が高いかもしれない。本稿が少しでもその壁を低くし、X線マイクロビーム回折法がより多くの人に有効活用される一助となれば幸いである。

本稿で取り上げたマイクロビームX線を用いた射出成形品の回折実験は、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻雨宮研究室修士課程卒業生の山添康介氏が中心となって実施したものである。本稿で紹介した研究のうち、PFでの実験は、課題番号2008G700および2010G540で実施し、SPring-8での実験は課題番号2009B1260で実施したものである。SPring-8での実験はJASRI/SPring-8の八木直人、太田昇の両博士に、PFでの実験はKEK-PFの飯田厚夫教授に多大な支援を頂いた。

参考文献

- 1) Masunaga, H., Ogawa, H., Takano, T., Sasaki, S., Goto, S., Tanaka, T., Seike, T., Takahashi, S., Takeshita, K., Nariyama, N., Ohashi, H., Ohata, T., Furukawa, Y., Matsushita, T., Ishizawa, Y., Yagi, N., Takata, M., Kitamura, H., Sakurai, K., Tashiro, K., Takahara, A., Amamiya, Y., Horie, K., Takenaka, M., Kanaya, T., Jinnai, H., Okuda, H., Akiba, I., Takahashi, I., Yamamoto, K., Hikosaka, M., Sakurai, S., Shinohara, Y., Okada, A. and Sugihara, Y.: *Polym J.*, **43**, 471 (2011)

- 2) Kantz, M., Stigale, F. and H. Newman : *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1249(1972)
 - 3) Fujiyama, M. and Kimura, S. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1225(1978)
 - 4) Trotignon, J. and Verdu J. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1 (1987)
 - 5) Fujiyama, M., Wakino, T. and Kawasaki, Y. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 29(1988)
 - 6) Housmans, J. -W., Gahleitner, M., Peters, G. W. M. and Meijer, H. E. H. : *Polymer*, **50**, 2304(2009)
 - 7) Stern, C., Frick, A. and Weickert, G. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 519(2007)
 - 8) Riekel, C. : *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 233(2000)
 - 9) Mimura, H., Handa, S., Kimura, T., Yumoto, H., Yamakawa, D., Yokoyama, H., Matsuyama, S., Inagaki, K., Yamamura, K., Sano, Y., Tamasaku, K., Nishino, Y., Yabashi, M., Ishikawa, T. and Yamauchi, K. : *Nat. Phys.*, **6**, 122(2009)
 - 10) Nozue, Y., Shinohara, Y. and Amemiya, Y. : *Polym. J.*, **39**, 1221(2007)
 - 11) Nozue, Y., Seno, S., Nagamatsu, T., Hosoda, S., Shinohara, Y., Amemiya, Y., Berda, E. B., Rojas, G. and Wagener, K. B. : *ACS Macro Lett.*, **1**, 772(2012)
 - 12) Iwata, T., Aoyagi, Y., Tanaka, T., Fujita, M., Takeuchi, A., Suzuki, Y. and Uesugi, K. : *Macromolecules*, **39**, 5789(2006)
 - 13) Müller, M., Czihak, C., Vogl, G., Fratzl, P., Schober, H. and Riekel, C. : *Macromolecules*, **31**, 3953(1998)
 - 14) Riekel, C., Cedola, A., Heidelberg, F. and Wagner, K. : *Macromolecules*, **30**, 1033(1997)
 - 15) Kobayashi, Y., Kanno, H., Hanamoto, Y., Ando, M. and Kanai, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1823(2010)
 - 16) Schrauwen, B., von Breemen, L., Spoelstra, A., Govaert, L., Peters, G. and Meijer, H. : *Macromolecules*, **37**, 8618(2004)
 - 17) Shinohara, Y., Yamazoe, K., Sakurai, T., Kimata, S., Maruyama, T. and Amemiya, Y. : *Macromolecules*, **45**, 1398(2012)
 - 18) Keller, A. : *J. Polym. Sci.*, **17**, 351(1955)
 - 19) Inoue, K., Oka, T., Suzuki, T., Yagi, N., Takeshita, K., Goto, S. and Ishikawa, T. : *Nucl. Instrum. Meth. A*, **467**, 674(2001)
 - 20) Nozue, Y., Kurita, R., Hirano, S., Kawasaki, N., Ueno, S., Iida, A., Nishi, T. and Amemiya, Y. : *Polymer*, **44**, 6397(2003)
 - 21) Nozue, Y., Shinohara, Y., Ogawa, Y., Sakurai, T., Hori, H., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Yagi, N., and Amemiya, Y. : *Macromolecules*, **40**, 2036(2007)
 - 22) Nozue, Y., Shinohara, Y., Ogawa, Y., Takamizawa, T., Sakurai, T., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Yagi, N. and Amemiya, Y. : *Polymer*, **51**, 222(2010)
-