

〈寄稿〉

散乱法による結晶性高分子材料の構造解析

東京農工大学 大学院工学府産業技術専攻 教授 齋藤 拓

1. はじめに

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなど結晶になり得る高分子は結晶性高分子とよばれている。形成される結晶は、偏光顕微鏡下ではマイクロメートル (μm) 次元の球状の結晶、電子顕微鏡下ではナノメートル (nm) 次元の板状の結晶 (ラメラ) やその積層体が観察されるように、異なるサイズの構造からなる階層構造いわゆる高次構造を形成している。これらのサイズ・形状・配列の違いが力学物性などの諸物性を大きく変えうるため、高次構造の制御は材料設計を行う上で極めて重要になる。高次構造を制御するためには構造のサイズや特徴に適した測定・解析が不可欠である。

本稿では、結晶性高分子の高次構造を調べる手段として有力な光散乱法と小角 X 線散乱 (SAXS) 法について、具体例を挙げて概説する。

2. 構造と散乱法

2.1 光散乱法

数百 nm 以上の球晶やラメラ積層体の構造評価には光散乱法が利用できる。光散乱法では、波長が 633nm のヘリウム-ネオンレーザーをフィルム試料に照射させ、試料からの散乱光の強度分布を二次元 CCD カメラなどにより検出する。ここで、偏光板の光軸の違いにより 2 つの光学系があり、偏光子と検光子の偏光方向が直交する場合の光学系を Hv (図 1)、それぞれが平行な場合を Vv とよんでいる。Hv 光散乱から光学異方性の

知見、Vv 光散乱から密度揺らぎおよび光学異方性に関する知見が得られる¹⁾。

ポリエチレンやポリフッ化ビニリデン (PVDF) のように、中心から放射状の光学異方性を有する球晶が形成される場合には (図 2a)、四つ葉状の Hv 光散乱像が観察される (図 2b)。偏光子に対して 45° の方位角 ($\mu = 45^\circ$) において、散乱角度 θ_{max} でピークを持つ散乱強度 I のプロファイル $I(\theta)$ が得られる (図 2c)。 θ_{max} 値から、次式を用いて球晶の半径 R_{Hv} を求めることができる。
$$4.09 = 4\pi (R_{\text{Hv}}/\lambda) \sin(\theta_{\text{max}}/2) \quad \dots(1)$$
ここで λ は光の波長である。それに対して、ポリテトラフルオロエチレンやセルロース誘導体のように、細長い繊維状のフィブリル構造が形成される場合には、マルタ十字状の形状をして方位角 $\mu = 45^\circ$ あるいは 90° に強度が強く、 θ の増加に伴い散乱強度 I が低下する Hv 光散乱像が観察される。また、ポリプロピレンのように球晶を形成するが、ラメラ積層体の配列が乱れて球晶内部の秩序性が低い場合には、円形の Hv 光散乱像が観察される。

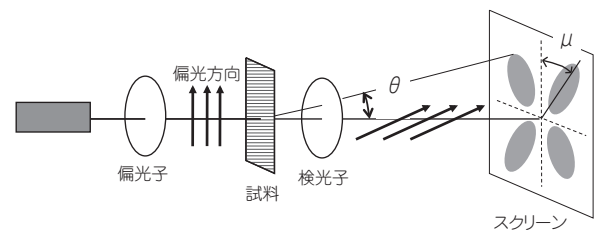


図 1 Hv 光散乱の光学系

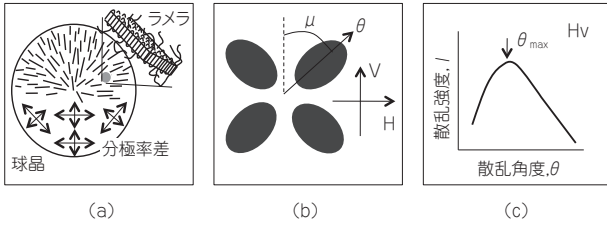


図2 高分子の結晶とHv光散乱：
 (a) 球晶とラメラ，(b) 四つ葉状のHv光散乱像，
 (c) $\mu = 45^\circ$ での散乱強度プロファイル

2.2 小角X線散乱 (SAXS) 法

数nm～数十nmのサイズのラメラの構造評価にはSAXS法が利用できる。実験室レベルではCuKaにより単色化された波長が0.154nmのX線が光源として用いられ、X線を試料に照射して、その散乱角度が3°程度までの小角領域で得られる散乱強度分布をイメージングプレートやCCDカメラなどで検出する。

球晶内に存在するラメラとその間の非晶領域との電子密度 (図3の η) の差 ($\eta_c - \eta_a$) によりX線散乱が生じ、ラメラが規則正しく積層していればリング状のSAXS像が現れ、ある散乱角度 θ_{max} にピーク有する散乱強度プロファイル $I(\theta)$ が得られる。この θ_{max} 値を2式により散乱ベクトル q に変換して、3式により積層されたラメラの周期 d を求められる。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad \dots(2)$$

$$d = 2\pi/q_{max} \quad \dots(3)$$

また、散乱強度プロファイル $I(q)$ を4式によりフーリエ変換して相関関数 $\gamma(r)$ (r は距離) を求めれば、種々の結晶パラメーターが得られる。

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \cos(qr) dq \quad \dots(4)$$

相関関数 $\gamma(r)$ から、ラメラの厚み $\langle d \rangle$ 、ラメラ間の距離 L 、ラメラスタック内の結晶化度 X_{Cl} ($= \langle d \rangle / L$) が得られる (図3)。また、 $\langle d \rangle$ は相関関数の2次微分から得られるピーク位置から求めることもできる。

ラメラの配列が不規則であれば散漫な円形の散乱像が現れる。この円形の散乱像では、散乱角度の増加に伴い散乱強度 I が低下する単調減少の散乱強度プロファイル $I(q)$ が得られる。このような場合には、5式のデバイ-ビュッケ (Debye-

Bueche) 式を利用すればよい。

$$I(q)^{-1/2} = (8\pi \langle \Delta\eta^2 \rangle \xi^3)^{-1/2} (1 + \xi^2 q^2) \quad \dots(5)$$
 5式を用いて散乱プロファイルを解析することで、ラメラ間距離の尺度となる相関長 ξ と、結晶領域と非晶領域の電子密度の差 $\Delta\eta (= \eta_c - \eta_a)$ を求めることができる。

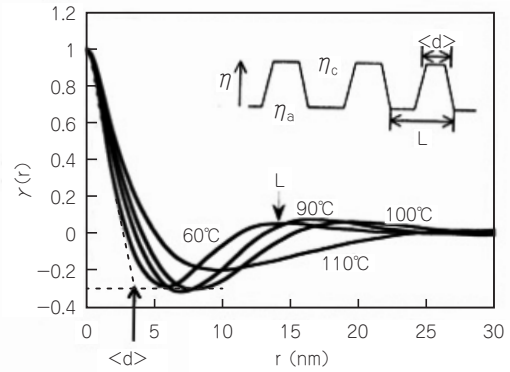


図3 SAXS測定から得られたLLDPEの昇温に伴う相関関数 $\gamma(r)$ の変化と電子密度分布の模式図

3. 構造形成過程の追跡

高分子の結晶化による構造形成過程はHv光散乱により追跡できる。6式で与えられるHv光散乱の散乱強度プロファイル $I(q)$ の積分値 Q_{Hv} を求めれば、構造変化の知見が簡単に得られる。

$$Q_{Hv} = \int_0^\infty I(q) q^2 dq \quad \dots(6)$$

ここで、 q は散乱ベクトルである(2式)。例として、図4にポリエチレンのCO₂下での熔融状態からの結晶化に伴う Q_{Hv} の経時変化を示す。 Q_{Hv} は結晶成長中に球晶の体積分率が增加するのに伴い増加して、結晶化が終了することで一定になる。CO₂圧力の増加に伴い結晶化が終了する時間が長くなるという結果から、CO₂圧力の増加に伴い結晶化速度が遅くなることを知ることができる²⁾。このように Q_{Hv} の変化を求めることで、非晶性高分子として知られているポリカーボネートにポリエチレンオキサイド (PEO) をブレンドしてPEOの融点以上 (例えば180°C) で熱処理すると、わずか数十秒でポリカーボネートが結晶化することも定量的に明らかにされている³⁾。

一般の結晶性高分子では、四つ葉状のHv光散

乱像の方位角 $\mu = 45^\circ$ における散乱強度プロファイルに現れるピーク (図2c) が結晶化の進行に伴い鋭くなる。ピークが鋭くなることは球晶内部の秩序性の増加による。 $\theta = \theta_m$ での散乱強度 $I(\theta = \theta_m)$ と $\theta > \theta_m$ での $I(\theta > \theta_m)$ の比 $P_r = I(\theta = \theta_m) / I(\theta > \theta_m)$ が秩序性の尺度として求められ、 P_r が結晶成長に伴い増加することから、球晶は結晶化の初期から終了時まで同じ高次構造の状態で成長するのではなく、その内部の秩序性を増加させながら成長することがわかる^{4, 5)}。それに対して、結晶性のPVDFと非晶性のポリメタクリル酸メチル (PMMA) とのブレンドでは、PVDFは不規則に分岐したフィブリルからなる空粗な球晶を形成する。空粗な球晶ではその成長に伴い P_r が低下することから、単一高分子とは逆に秩序性を低下させながら成長することが明らかにされている⁶⁾。それは球晶成長に伴いPMMAの排除される度合いが大きくなり、分岐したフィブリルの不規則性がより顕在化されることによる。

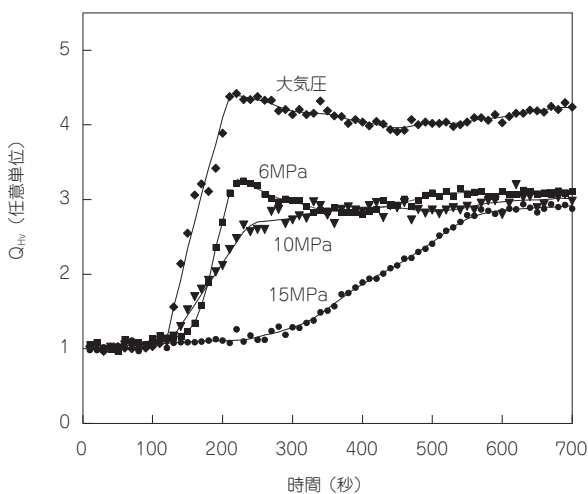


図4 ポリエチレンのCO₂下での結晶化過程におけるQ_{Hv}の経時変化

4. 温度と構造の関係

結晶性高分子のラメラの厚みは広い分布を持つために、高分子の結晶は融点よりも低い温度から融解して、昇温に伴い融点近傍まで緩やかな構造変化が生じる。例えば、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 結晶は厚いラメラと薄いラメラから成り、昇温により薄いラメラが融解

し、その後の降温過程により薄いラメラが厚いラメラの間に連続的に挿入され、昇温過程での部分融解と降温過程での部分結晶化が熱可逆的に生じる。このようなラメラの構造変化はSAXS測定の結果から4式により相関関数 $\gamma(r)$ を求めれば、昇温に伴いラメラの厚み $\langle d \rangle$ が増加して、また、ラメラ間の距離 L が低下することがわかる (図3)⁷⁾。図3から、昇温に伴い厚いラメラの間に存在する薄いラメラが連続的に融解して、厚いラメラの分率が多くなることを知ることができる。それは高温で形成される厚いラメラは融解しないが、低温で形成される薄いラメラが昇温に伴い連続的に融解することによる。

光散乱法を利用すれば高圧CO₂下など通常とは異なる条件下での構造変化に関する知見を簡便に得られる。PVDFのCO₂下でのHv光散乱強度の積分値Q_{Hv} (6式) の昇温過程における温度変化を図5aに示す。Q_{Hv}は結晶化度に比例するので、昇温に伴いQ_{Hv}が低下するという結果から、昇温に伴い低温から連続的に結晶が融解する様子を知ることができる。大気圧下では160℃以上で急激な結晶化度の低下を示すのに対して、CO₂下では結晶化度が低温から緩やかに低下し、CO₂圧力が高いほど低温からの結晶化度の低下量は大きくなることわかる⁸⁾。このようなCO₂下の昇温過程での部分融解は、CO₂の可塑化効果により分子運動性が高くなった非晶鎖が結晶相内の分子鎖をスライドして表面融解を誘発したことによる。昇温時と降温時のQ_{Hv}の変化がほぼ等しいことから、構造変化が熱可逆的であることも明らかにされている⁸⁾。

ポリプロピレンの大気圧下でのQ_{Hv}の昇温・降温過程における温度変化を図5bに示す。昇温時のQ_{Hv}の値に比べて降温時のQ_{Hv}の値が大きいことから、昇温に伴う部分融解と降温に伴う部分結晶化が熱可逆的ではなく、融点近傍付近での昇温・降温処理つまりは融点近傍での熱処理により結晶化度が高くなることが示唆される⁹⁾。高温で熱処理することでSAXSの散乱ピークが鋭くなり、そのピーク位置から求められる長周期 (ラメラ間距離) が長くなることから、熱処理により厚いラメラ晶の間に存在していた薄いラメラ

が融解したことがわかる。このように融点近傍で熱処理してラメラの厚みを厚くさせることでPPの初期弾性率が増加することが明らかにされている⁹⁾。

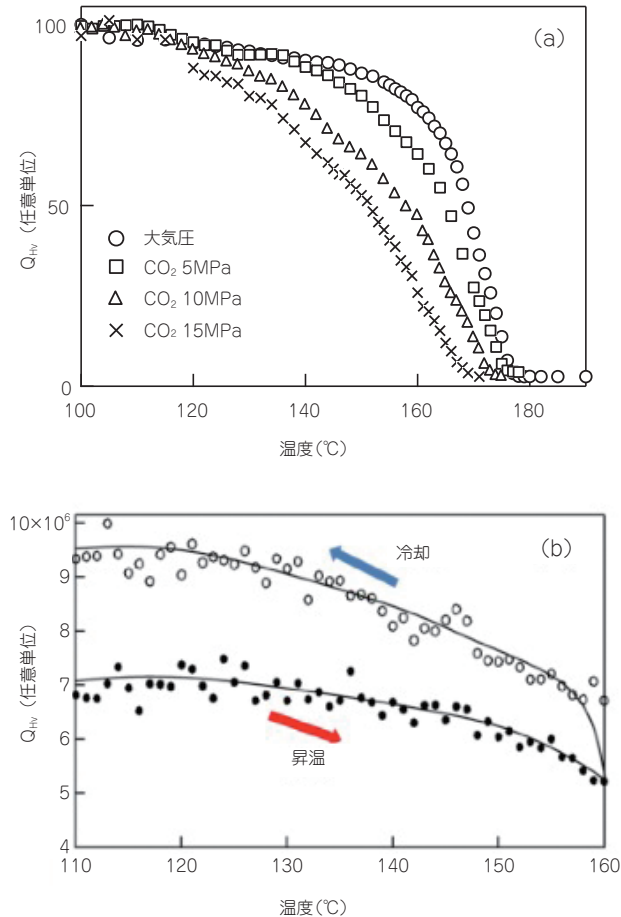


図5 Q_{Hv} の温度変化
(a) CO_2 下でのPVDF, (b) ポリプロピレン

5. 配向による構造形成

ポリエステルを熔融状態から配向結晶化させるとサイズが百nm以上の構造が形成され、八つ葉状の散乱像など特徴的なHv光散乱像が観察されることがある。このようなポリエステルを熱延伸して得られた透明配向試料の光散乱像を解析することで、構造の評価が可能になる。例として、図6に熱延伸して得られたポリエチレンナフタレート (PEN) の光散乱像を示す。延伸比 λ が3以上になると、ロッド状散乱像が広角側に、ストリーク状の散乱像が小角側に現れ、特徴的な八つ葉状の散乱像が観察できる (図6a)。延伸比の増加に伴いロッド状散乱像が小角側に移動

して、ストリーク状の散乱像が鋭くなり、それぞれの光散乱強度が増加する (図6a-c)。このような散乱像の出現は厚み数百nmの板状結晶が $1\mu m$ 程度の間隔で積層され、それが配向により傾くことによる (図6d)¹⁰⁾。八つ葉状の散乱像は、ホーズマン (Hosemann) のパラクリスタル理論を適用して得られた沢渡らによる式を用いて、種々の構造パラメーターを仮定することで再現できる。再現された理論的な散乱像と実験で得られた散乱像を比較することで、構造パラメーターが求められる。延伸比の変化による構造パラメーターの変化から、延伸比の増加に伴い積層体中の板状結晶の数とサイズが増加して、板状結晶間距離は短くなり、さらには積層体の配向度が高くなることが明らかにされている¹⁰⁾。

延伸や配向結晶化により形成されるサイズが数十nmのラメラ構造に関する知見はSAXSの観察結果により得られる。例えば、ラメラが子午線方向に積層した構造が形成される場合には、上下に1つずつスポット状あるいは層線状の散乱像が現れる (図7a)。ここで、ラメラが長いとスポット状の、短いと層線状の散乱像になる。また、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) のように延伸によりラメラが左右対称な傾きを持つ積層構造を形成する場合には赤道をはさんで上下に2つずつのスポット状あるいは層線状の散乱像が得られる。このような散乱像の形状の違いにより、ラメラの配列に関する知見が得られる。また、スポット状あるいは層線状の散乱像が得られる方位角や強度分布の解析により、ラメラの長さや傾きに関する知見が得られる。

ポリプロピレンを低温で延伸すると、降伏点が現れる歪み20%まで延伸しても散乱像は円形のままで未延伸試料と変わらないことから、歪み20%ではラメラは配向せずにランダムな方向を向いていることが示唆される。歪み100%の歪み硬化が生じる領域まで延伸すると層線状の散乱像へと変化して、子午線方向に2つの層線が現れることから (図7a)、歪み100%では短いラメラが配向して、子午線方向に積層した構造を形成することがわかる。それに対して、ポリブ

ロピレンを超臨界CO₂下の10MPa, 150℃で熱延伸を行うとSAXS散乱像が散漫になることからラメラの配列が不規則になり, また方位角依存性がなくなることから熱延伸したにも関わらず等方的な構造になることがわかる。また, 超臨界CO₂下の低温でポリプロピレンを延伸すると, 延伸方向に対して垂直方向に長い, 強度の強い楕円形のストリーク散乱 (図7b) が観察されることからナノメートル次元のナノ空孔が形成されることが明らかにされている¹¹⁾。ナノ空孔が形成されると空気と高分子との大きな電子密度差のためにラメラによる散乱に比べて散乱強度が桁違いに強くなる。楕円形をした散乱像をルーランド (Ruland) 法で解析することで空孔のサイズを求めることができる¹¹⁾。

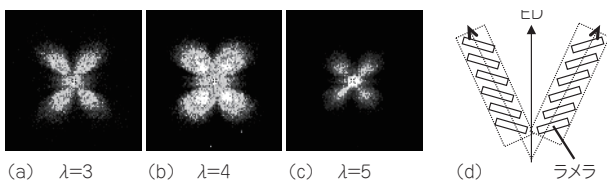


図6 配向結晶化させたPENのHv光散乱像 (a-c) と構造の模式図 (d)

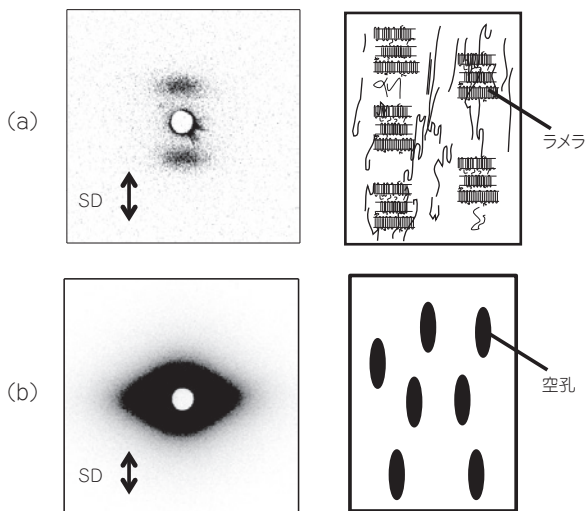


図7 ポリプロピレンの延伸により観察されるSAXS像

6. おわりに

本稿では結晶性高分子を例に, 光散乱法と小角X線散乱法で得られた実験結果の基本的な解析方法について概説した。この方法は結晶性高分子に限らず, 他の材料へも適用できる。散乱法は難しくて敷居が高いというイメージを持たれやすいが, 実験室レベルの装置から得られた実験結果の簡単な解析によっても, 高分子の高次構造やその変化の特徴および本質を知ることができることを感じていただければ幸いである。

参考文献

- 1) 斎藤拓, 日本ゴム協会誌, 84, No.3, pp.94-99 (2011)
- 2) Y. Koga, H. Saito, Polymer, 47, pp.7564-7571 (2006)
- 3) M.Tsuburaya, H.Saito, Polymer, 45, pp.1027-1032 (2004)
- 4) C.H. Lee, H. Saito, T. Inoue, Macromolecules, 26, pp.6566-6569 (1993)
- 5) C.H. Lee, H. Saito, T. Inoue, S. Nojima, Macromolecules, 29, pp.7034-7036 (1996)
- 6) Y. Okabe, H. Murakami, N. Osaka, H. Saito, T. Inoue, Polymer, 51, pp.1494-1500 (2010)
- 7) J.Y.Nam, S.Kadomatsu, H.Saito, T.Inoue, Polymer, 43, pp.2101-2107 (2002)
- 8) K. Kawate, N. Osaka, H. Saito, Polymer, 54, pp.2406-2413 (2013)
- 9) 柳田央, 細井翼, 斎藤拓, 成形加工シンポジウム'13 予稿集, pp.9-10 (2013)
- 10) J.Y. Nam, M. Fukuoka, H. Saito, T. Inoue, Polymer, 48, pp.2395-2403 (2007)
- 11) N. Osaka, F. Kono, H. Saito, J. Appl. Polym. Sci., 127, pp.1228-1236 (2013)

筆者紹介



斎藤 拓

東京農工大学
大学院工学府産業技術専攻 教授
主な専門分野は高分子の構造・物性
高分子学会, 繊維学会, 日本ゴム協会,
プラスチック成形加工学会などの会員