

高分子科学における SPring-8 利用の近未来展望

Future Prospects for Polymer Science at SPring-8

高分子科学研究会

Polymer Science Research Group

田代孝二, 豊田工業大学

山口 登, 住友化学

Kohji Tashiro, Toyota Technological Institute

Noboru Yamaguchi, Sumitomo Chemical Co.

太古以来、我々の生活に多大の貢献をしてきている重要な材料の一つが高分子である。特に、高分子の概念が確立され、合成高分子が急速な勢いで創成され始めた20世紀初頭以来、高分子材料は人類の文明を支える「基本要素」の一つとして我々に欠かせないものになった。この、高分子科学の発展は DNA をはじめとする生体高分子の科学に著しい展開をもたらし、今や生物学から医学まで高分子科学の活動分野は広大なものになっている。さらには、先端電子機器から航空機、医療用品、宇宙産業と、その発展は先読みが困難なほどに広がっている。

このように猛烈な勢いで邁進してきた高分子科学産業の展開を落ち着いて眺めたとき、我々は数多くの重大な問題に突き当たる。たとえば1940年代の高分子結晶構造解析の論文を紐解くと、「高重合体研究の終局目的はそれらの物質の性質を内部の膠質学的及び分子構造的性質によって説明することにある。たとえば、繊維素の単位格子がよく確立されたから繊維素全体の構造もわかったと仮定するのは間違っている。…これ等の部分がどのように他の部分と調和して全体の体系を作っているかと言うことは未だ明白ではない。(C. S. Fuller, Chem. Rev., 26, 143 (1940))」と述べられている。それから半世紀以上、合成高分子(そして生体高分子)の構造について、我々、現代の高分子科学者は果たしてどこまで、このコメントに対し答えられるであろうか? 高分子をヒモに例えるならば、希薄溶液中でのランダムなコイル状のヒモは、濃度を上げて固体になると、ヒモとしての性質上、必然的に規則的配列部分とランダムな集合部分とに分かれる。この複雑な凝集構造を解明し、それを物理的性質と関連付けて理解することが、新たなる高分子材料の開発につながる。しかし高分子の複雑さが、構造解明に大きな妨げになっていることは否めない。高分子合成技術の進歩は著しく、今や、高度の規則性を有



高分子材料の典型である美しい絹も極めて複雑な階層構造から成る。

し、分子量分布もほとんどない高分子材料を製造することが可能である。このような一定の規則的化学構造を有する高分子材料の開発により、広い分子量分布や化学構造欠陥に由来する構造の曖昧さはなくなりつつある。しかしヒモ（つまりソフトマター）としての特質から来る構造の曖昧さは除きようがない。我々を悩ませる「構造の曖昧さ」、それに由来する「物性理解の曖昧さ」は今後も取り除くことは難しい。

このような高分子材料の構造物性相関を論じるためには、(1) 結晶構造、非晶構造、高次構造を初めとする様々のスケールから構造を解析すること、(2) 外部場（温度、張力、ずり応力、静水圧、電場、磁場など）の印加に伴う階層構造変化の時分割追跡、(3) 分子鎖の熱運動と結晶構造、非晶構造、高次構造変化との関わりなど、解決すべき課題は枚挙に暇はない。これらの研究を行うにあたっての最大の武器は、放射光を利用した広角X線回折(WAXD)および小角（さらには超小角）X線散乱(SAXS)測定であり、これまでも非常に大きな威力を発揮してきている。しかしながら、わが国において行われてきた放射光実験を眺めると、必ずしも上記に掲げたような高分子材料の解析に理想的な研究がなされてきたとは必ずしも言えない。

高分子科学の発展につれて、より詳細な情報を得たいと思うのは当然である。たとえば、球晶の各場所におけるラメラ積層構造、各ラメラにおける分子鎖折れたたみの様子、球晶に変形を与えた際のラメラ変形機構、さらには超延伸状態への移行過程、等々。また、たとえばポリメタクリル酸メチルは光ファイバーとして用いられているが、モノマーの重合からバルクな高次組織形成への移行過程は？天然ゴムに混入させるカーボンブラックなど充填剤の集合状態およびその変形挙動が天然ゴムの力学物性に重大な影響を与えるが、充填剤がとる空間配置、ゴム変形時の充填剤の変位運動は？ このように、実際の高分子製品と直接絡んだ、非常に難しい内容の研究課題が登場している。良い性能の製品が出来れば何も考えずに利用すればよいと言う段階は終わった。如何なるメカニズムで高分子材料が変化し、それをコントロールする重要因子の発見と攻略を如何に行うか、これからの高分子構造科学に課せられたハイレベルの問題は多い。これらの問題解決には様々の具体的な技術やアイデアが必要となる。たとえば、

- (1) マイクロメータスケールからÅスケールまで極めて幅広い範囲に及ぶ階層構造の解明のためには、広角～小角～超小角X線散乱の測定が要求される。また外部条件の変化に伴って敏感に変わる高分子材料の性質の解明のためには、たとえば、WAXD、SAXS 測定時にレーザーを照射してラマンや小角光散乱パターンを測定するなど、完全に同一条件でのマルチ装置同時測定システムの構築が必要となる。
- (2) 熔融紡糸過程や結晶化過程など高速に変化する系についての実験には、構造発展追跡のために高速走査型広角および小角X線散乱同時測定システムの開発が必要になる。
- (3) 紡糸装置、延伸装置、電場印加、静水圧印加、温度ジャンプ装置など高精度の試料周辺装置の準備が必要である。放射光実験施設の備え付けの装置として用意されていればベストである。
- (4) 試料に照射するX線ビームのサイズは、高分子極細繊維の直径などを考えると、サブミクロンオーダーであることが望ましい。

- (5) 干渉性の高いX線ビームを用いたX線光子相関法は、様々の階層レベルでの高分子の運動性を明らかにする上で有望である。
- (6) 高分子は固体状態だけを取るのではない。希薄溶液から濃厚溶液まで様々の状態における分子鎖形態の解明が重要で、生体高分子の挙動を理解する上でも有力な情報となる。超希薄溶液のX線散乱測定のためには、アンジュレーターを挿入光源とする超強力なX線源は絶対に必要となる。
- (7) 高分子薄膜から超薄膜まで、あるいはフィルム表面の状態を詳細に調べるためには **grazing incidence SAXS (GISAXS)** や **grazing incidence WAXD (GIWAXD)** など全反射条件に近い斜入射X線測定が必要となる。しかも、即座に変化する状態の追跡には、 μs ~ ms 程度の極めて短時間での測定が望まれる。

このような高分子材料に関わる様々の要求を取り入れた装置系は、**SPring-8** において今すぐにも組み立てる必要がある。(1)~(7)の中には、ヨーロッパやアメリカの放射光システムで既に稼動しているものも少なくない。我が国における、特に **SPring-8** における高分子材料の研究を世界のトップに引き上げるためにも、早急な対策が必要となる。2009年秋には **BL03XU** に高分子を中心とするソフトマター専用ビームラインが完成する予定である。上記のかなりの要求が、近未来に達成されることを期待している。

これらに加えてもう一つ、どうしても挑戦すべき研究テーマとして、高分子結晶領域の精密構造解析を取り上げる。高分子結晶は一般に数 **10nm** 程度のサイズしかなく、従ってX線回折図形も極めて曖昧で、高々数十個程度の回折点が得られれば良いほうである。この貧弱なデータから如何にして精度の高い構造情報を引き出すかが、長年にわたっての重大課題になっている。構造の精度を上げるには、兎にも角にも観測する回折点の数を最大限に増加させねばならない。放射光から得られる短波長のX線を用いることで、実験室で行う **Cu** や **Mo** の場合に比べ何倍もの数の回折点を得ることが出来る。このことで、水素原子の位置などが確実に見出されるようになってきた。高分子材料の中にはポリアセチレンに代表されるような電子共役の発達した、たとえば電気伝導性高分子などが数多く存在する。これらの物性の議論には、分子鎖骨格に沿った電子密度分布の情報が最も有用である。そのためには原子核の位置を中性子回折データ(N)から、そして電子密度分布を放射光広角X線回折データ(X)で求め、X-N法に基づいて結合電子密度評価を行うことが最も有望である。高分子の物性を電子密度情報から議論する手法が完成した時点で高分子科学は大きな変革を体験することになる。

既に述べたように、高分子を中心としたソフトマター専用の新しいビームラインが2009年秋季から発足する。アンジュレーターからの強力なビームを用い、これまでは極めて困難であった、しかし高分子科学技術の展開にどうしても必要な様々の実験が、次々と消化されていくことを期待している。現時点において我が国の高分子産業は世界をリードしている。この地位を確保し、更に優れた高分子材料の開発を通じて世界の高分子産業界を指導していくためにも、**SPring-8** に期待するところは多大である。