

高分子ナノ構造形成過程追跡のための Raman/WAXD/SAXS/SALS/DSC 5重同時測定システムの開発

Development of Raman/WAXD/SAXS/SALS/DSC Simultaneous Measurements System for Tracing the Formation Process of Polymer Nano Structure

田代孝二¹、塙坂 真¹、竹田慎一¹、増永啓康²、佐々木 園²、高田昌樹^{2,3}

Kohji Tashiro,¹ Makoto Hanesaka,¹ Shinichi Takeda,¹ Hiroyasu Masunaga,² Sono Sasaki,² and Masaki Takata³

¹豊田工業大学極限材料専攻、²(財)高輝度光科学研究センター、³理化学研究所播磨研究所

¹Department of Future Industry-Oriented Basic Science and Materials,
Toyota Technological Institute; ²JASRI; ³Riken

高分子ナノ構造形成過程を様々なレベルから追跡するための究極の技術のひとつとしてラマンスペクトル（分子鎖形態）、広角 X 線回折（結晶格子、非晶相）、小角 X 線散乱（ラメラ集合組織）、小角光散乱（球晶）、熱解析の 5 重同時測定システムの構築および SPring-8 における放射光実験への適用を試みた。実験では様々なトラブルで実際の測定までには到らなかったが、可能性を探ることは出来た。

As one of the most ideal techniques for tracing the formation process of polymer nano structure viewed from the various levels, a new system has been developed to perform the simultaneous measurements of Raman spectra, wide-angle X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, small-angle light scattering, and thermal analysis. This was applied to the synchrotron experiments in SPring-8. Because of several troubles the actual experiments were failed unfortunately, but the possibility to building up this type of simultaneous measurements system has been checked well.

キーワード 同時測定 広角 X 線回折 小角 X 線散乱 ラマン 光散乱 熱分析

高分子は極めて複雑な階層構造を形成する。例えばポリエチレンを例として眺めると、平面ジグザグの分子鎖が一定周期で何度も折れたたまれ、ある厚さをもった平板状の結晶相、つまりラメラを形成する。このラメラが無数に集まって球晶を形作る。ラメラは球晶の中心から一定の周期でもって振じれつつ放射状に成長している。高温の融解状態から、このような複雑な高次構造がどのような機構でもって生じ

てくのか？.....物性の精度高い制御を行ううえでも、結晶化過程における高次組織形成の解明が極めて重要となる。しかし、この高次組織の全体の構造を解明するためには様々な測定技術が必要となる。例えば分子鎖の形態つまりコンフォーメーションを調べるには赤外やラマン分光が有効である。結晶格子における分子鎖の充填様式などの詳細は広角 X 線回折(WAXD)の測定により、ラメラの形態や積層構造につい

ては小角 X 線散乱法(SAXS)によって解くことが可能である。さらに球晶全体の形については小角光散乱法(SALS)が優れている。勿論、規則構造形成に伴う熱の出入りはDSCやDTAの方法が使われる。従来、これらの手法の2つ、例えばWAXDとSAXSを同時に測定し、結晶格子とラメラ形成との相関を調べるなどのことが行われてきた。高分子のように履歴によって構造が敏感に変化するような系については、別々の時に別々の測定を行い、後でそれらのデータを比較評価するやり方は極めて危険であり、必ずしも同一温度での情報であるのかどうか必ずしも保証はない。もしも、これら種々の方法の出来るだけ数多くを一つの試料の変化過程について用いることが出来れば、様々のレベルからの構造情報が一気に、かつ系統的に得られ、階層構造の形成機構解明の上で極めて有用な、かつ信頼性の高いものとなる。しかしながら、同時測定そのものの試みがまだまだ少ない。以前、我々はWAXD, SAXS, Ramanの3種類の同時測定システムを開発し、加熱過程あるいは試料の延伸過程における構造変化を調べた[1]。今回、更なる挑戦として5種類の測定の同時測定を試みた。図に、そのシステムの概略図を示す。試料は加熱ヒーターの中にセットされ、X線ビームの照射が行われる。試料には熱電対が埋められており、試料間近にあるアルミニウムの温度(熱電対)との差を測ることで

相転移の有無を調べる(示差熱解析DTA)。試料をセットしてある箇所には穴が空いてあり、X線が貫通する。それとともに試料には2種類のレーザー光が照射される。一つは平行レーザー光で小角光散乱測定用である。もう一つはレンズで集光されたレーザービームで、ラマン散乱測定用である。すなわち、この系はWAXD, SAXS, SALS, Raman, DTAの5種類のデータの同時測定システムである。

今回、ビームラインBL40B2にこの系をセットし、実際の実験を試みた。しかし、残念ながら今回はラマン装置の不調など様々の因子が重なってしまい、実験を行うことは出来なかった。近い将来、この系を実際に動かし、ポリエチレンの結晶化過程における測定を試みるつもりである。

参考文献

- [1] Kohji Tashiro, Sobiroh Kariyo, Akihito Nishimori, Takashi Fujii, Seishi Saragai, Shinsuke Nakamoto, Tatsuya Kawaguchi, Akikazu Matsumoto, and Orapin rangsiman, "Development of a Simultaneous Measurement System of X-ray Diffraction and Raman Spectra: Application to Structural Study of Crystalline-Phase Transitions of Chain Molecules", J. Polym. Sci.: Polym. Phys. 40, 495 - 506 (2002).

