

高分子研究における放射光X線の役割 中性子、ミュオンとの相補 利用を視野に入れて

京都大学 金谷利治

- 1) はじめに
- 2) 流動場における高分子結晶化
光、中性子との相補利用
速い測定
- 3) 高分子ブレンド薄膜の相分離と脱濡れ
反射率測定と斜入射小角散乱
- 4) 高分子ガラス転移、薄膜のガラス転移
ダイナミクス測定におけるX線、中性子、
中間子の相補利用

放射光X線の特徴を利用した学術研究と応用研究

世界一級の施設

高輝度、高干渉性、高指向性、、、

高分子研究において

実現されてきた測定技術

- 高輝度
- 時間分割測定
- マイクロビーム(集光)
- 超小角測定
- Wide-Q範囲での測定
- 異種測定法同時測定
- 試料環境(流動、圧力、、)

でも、現在どの程度まで？
今後、どの程度まで？

GISAXS, GIWAXS
データ処理は？

今後の技術

- 干渉性
- イメージング
- 光子相関(スペックル)

- 高輝度
- 非弾性散乱

- データ処理
- 可視化、Suvergunの方法

現実に、放射光施設におけるソフトマター研究はどうなっているか？

放射光施設と言っても差がある： 第2世代、第3世代

有効に、常に、その差が活用されているのか？

必ずしも、放射光X線の最高性能を必要とした実験ばかりが行われているわけではない

しかし、ラボではできない実験がほとんどである

有効活用されている。論文は生産されている。

(PFで、)世界最高の学術研究もしくは応用研究をするためには？

世界最高の学術研究もしくはは応用研究をするために

1) 試料環境の整備

どの施設でもやっている、でもやるべき。

適当なサイエンティストが必要。 例えば、高圧など

2) 手厚いユーザーサポート

よいサイエンティスト、よいテーマ、よい試料が集まる

(今の現状では、望むべきもない)

3) データ処理ソフト、解析ソフトの充実

ビームラインの特徴を出せるソフト、これからは必要

Suvergunの方法のような実空間表現(逆空間では、メジャーになれない)

測定をただけでは、サイエンスにはならない

4) 新しい測定手法の開発

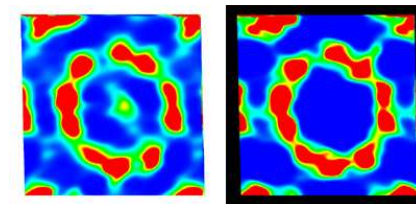
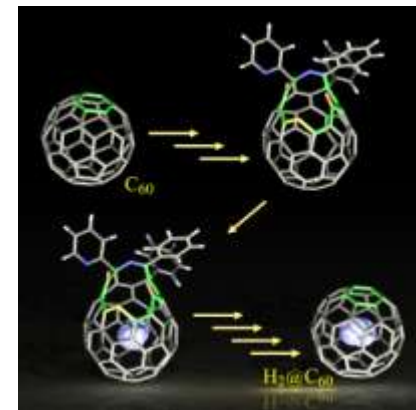
GIWAXS, GISAXS, 異常分散を用いた小角散乱(杉山)

(アイデア、金、人)

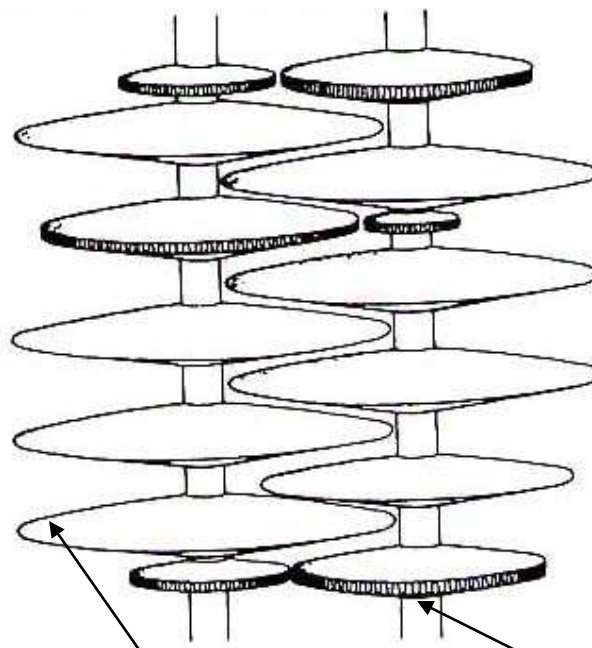
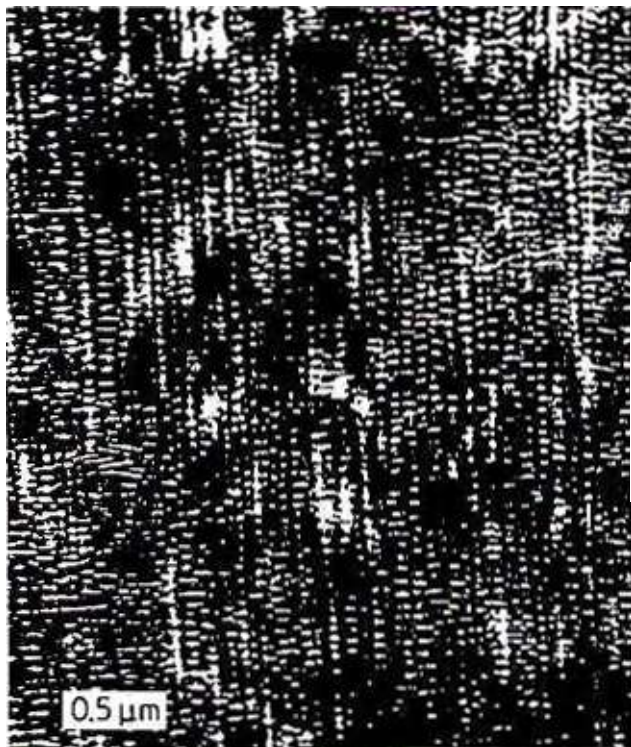
5) 量子ビームの相補利用

KEK物構研は放射光X線、中性子(J-PARC)、ミュオンを持っている

世界的にも、ILL+ESRF, ISIS+DIAMONDなど



量子ビームの相補利用 高分子の流動場結晶化



ケバブ(折たたみ鎖
によるラメラ晶)

シシ(伸長鎖マイクロ
フィブリル)



1mmφ:240 kg
Stronger than steel

溶融押し出しPE繊維のTEM写真(左)
とシシカバブモデル(Bashir-Hill-Keller)

(東洋紡提供)

最新の量子ビームで最高の情報を得る (広い空間スケール $1\text{\AA} \sim 100\ \mu\text{m}$)

東海村原子力機構
JRR-3原子炉(中性子)



中性子散乱施設(東大物性研)
との共同研究, SANS-U

つくば、高エ研
フotonファクトリー
(放射光X線)



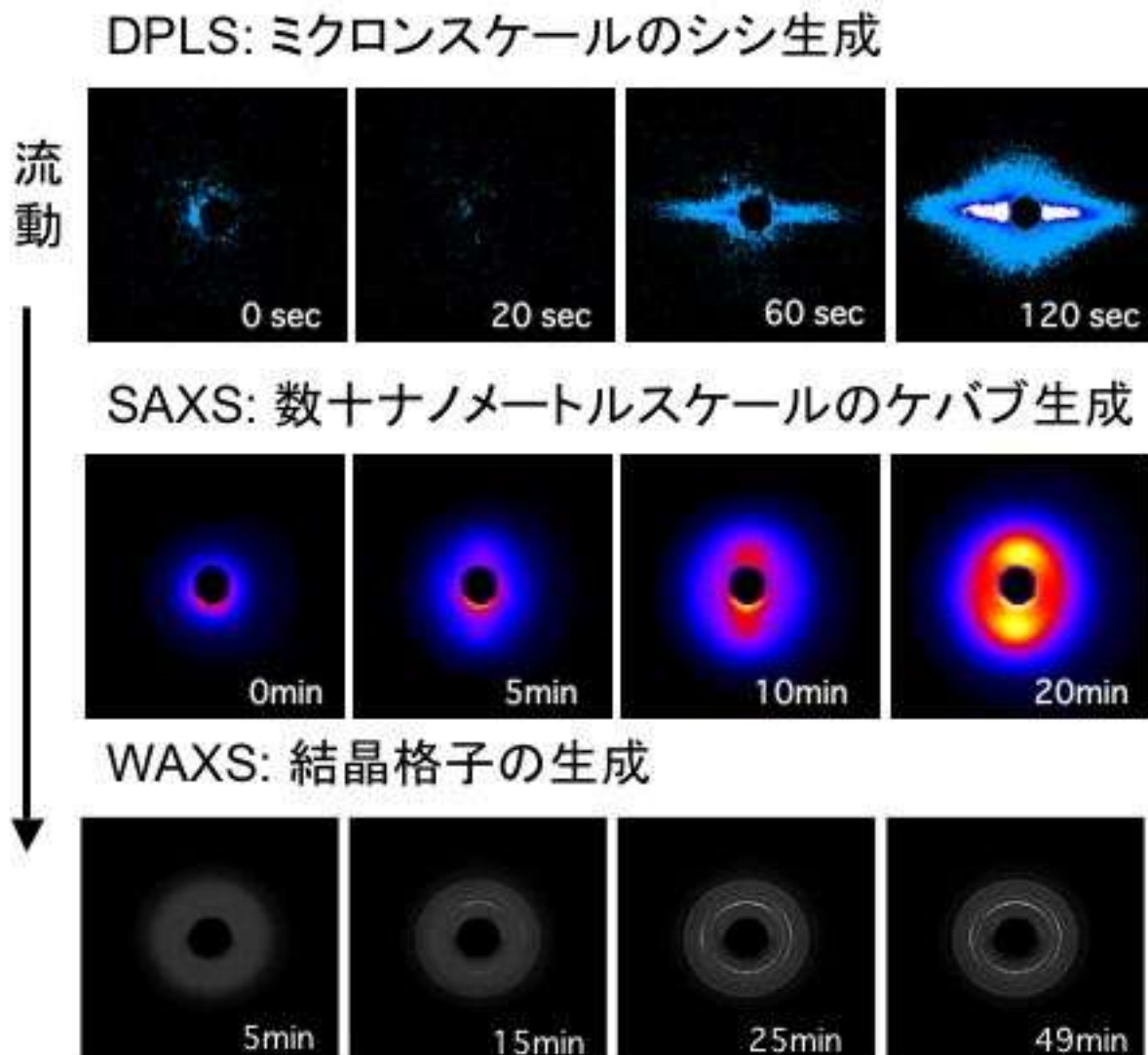
物質構造研究所との
共同研究、BL15A

西播磨、SPring-8
(放射光X線)

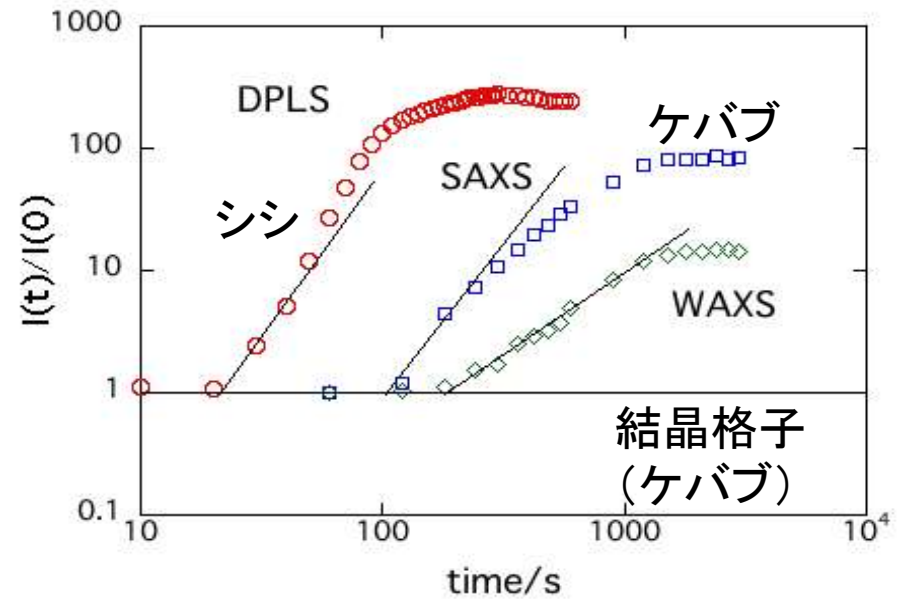
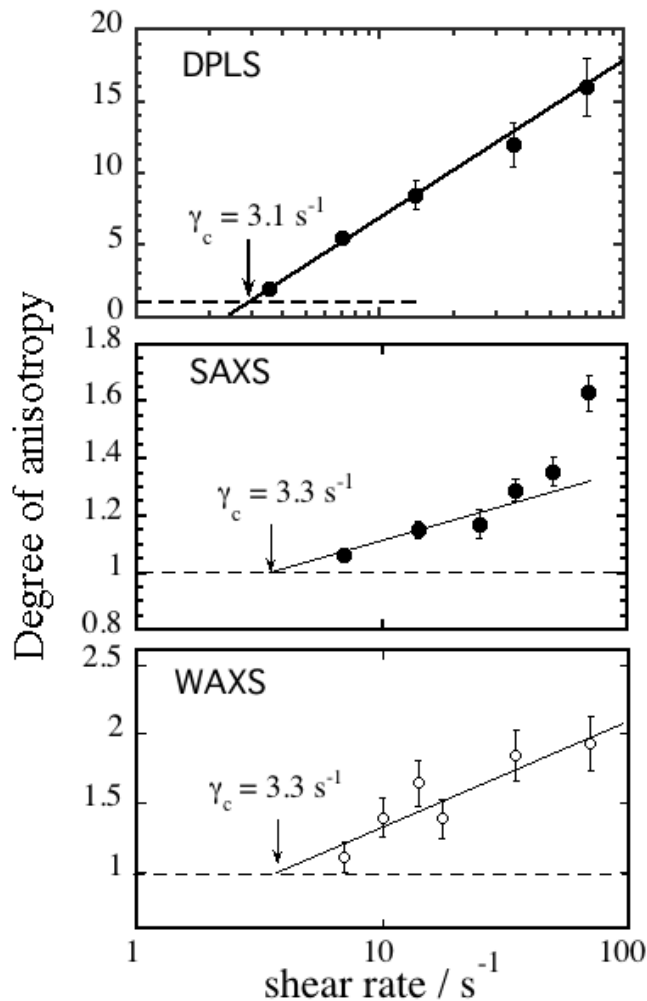


理研との共同研究,
BL45XU

広い空間スケールで構造形成を観る



臨界せん断速度と生成速度



まず、シシ(もしくは前駆体)が生成し、その上にエピタキシー的にケバブが生成する

1. 分子鎖が配向しなければならない
(絡み合いの役割。流動速度と緩和速度の兼ね合い)
2. 配向した分子鎖が緩和する前に結晶化しなければならない
(緩和速度の結晶化速度の兼ね合い)

シシケバブ構造は 超高分子量成分添加で加速される

高分子量成分の役割？

小角中性子散乱(SANS)

H/Dブレンドで散乱コントラストを強化できる

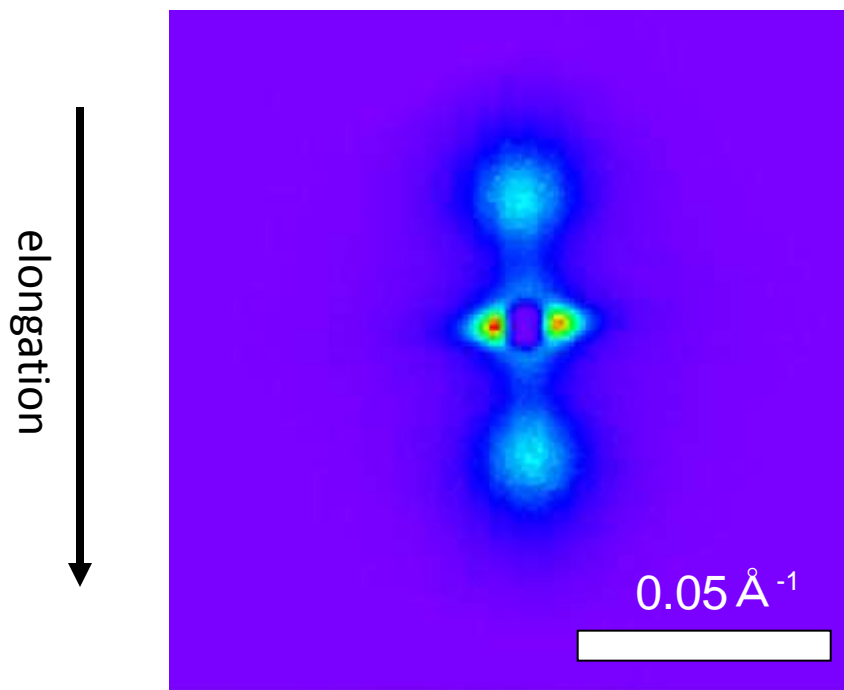
SANS 測定:

軽水素化超高分子量成分を3%含む重水素化PE
の一軸延伸試料

HMW h-PE	2,000,000	2.8 wt %
LMW d-PE	195,000	97.2 wt %

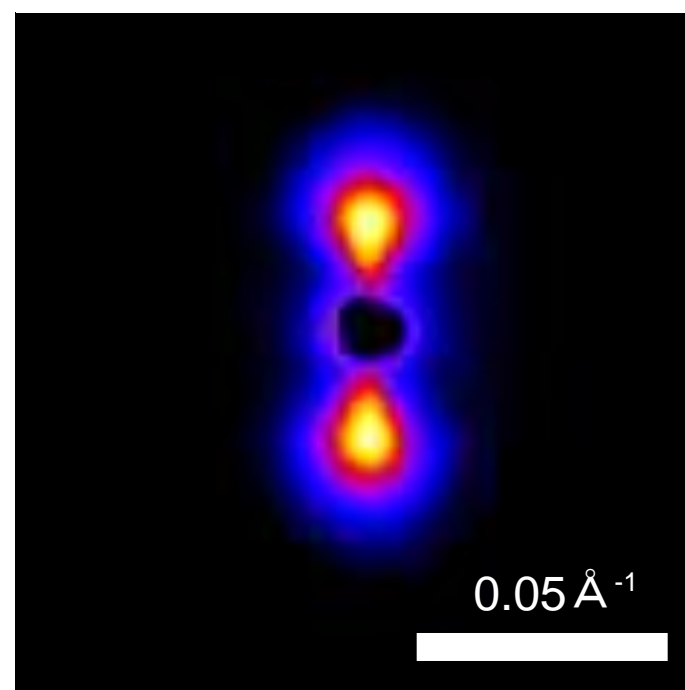
SANS and SAXS

SANS



シシが観測される

SAXS



シシが観測されない

シシ構造は高分子量成分で形成されている

多重コア-シェルモデル



shell cylinder with R_{shell}

core cylinder with R_{core}

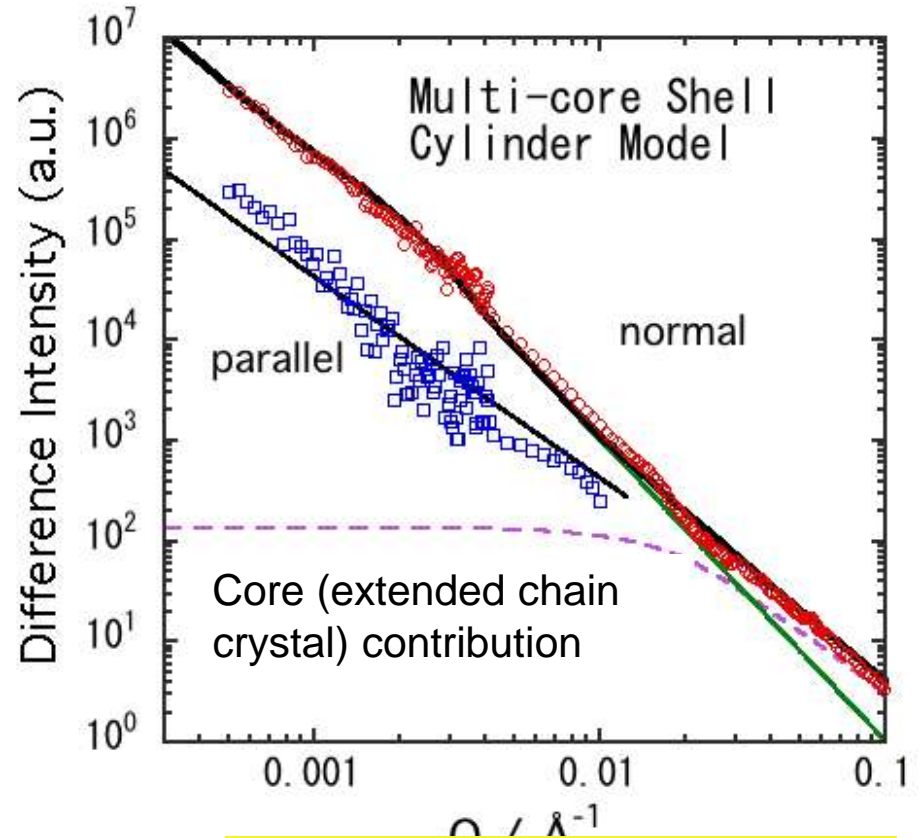
コアシリンダーの本数 = n

散乱関数

$$I(\mathbf{Q}) = [f_l A_l(\mathbf{Q}, R_l, H) - n f_s A_s(\mathbf{Q}, R_s, H)]^2$$

$$A_i(\mathbf{Q}, R, H) = \frac{\sin(Q_z H)}{Q_z H} \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_i)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R_i}$$

($i = l, s$)



$$2H = 12 \mu\text{m}$$

$$2R_{\text{shell}} = 2 \mu\text{m}$$

$$2R_{\text{core}} = 9 \text{ nm}$$

Number of core cylinders = 3

薄膜の構造：反射率測定と斜入射小角散乱

GISANSによる高分子ブレンド薄膜の脱濡れと相分離の実時間観察

By K. Tanaka et al.

キーワード

- 相分離と脱濡れ
- 2つの長さスケール、拘束効果

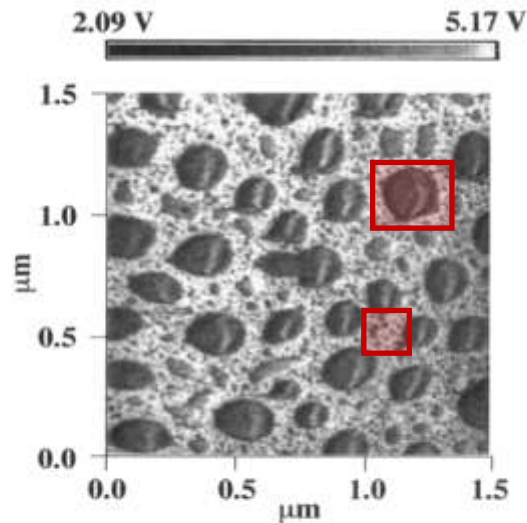
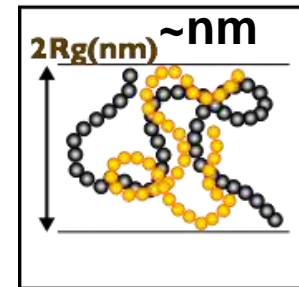
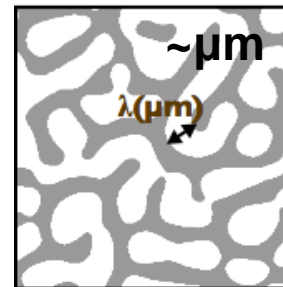


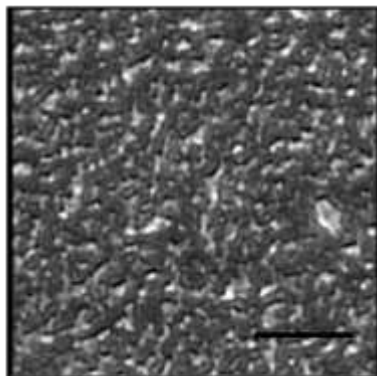
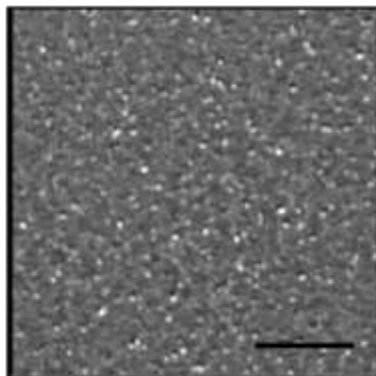
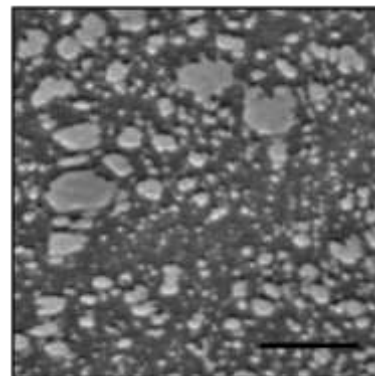
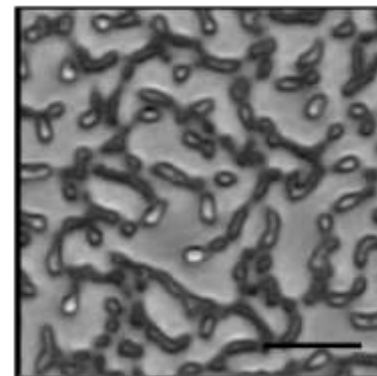
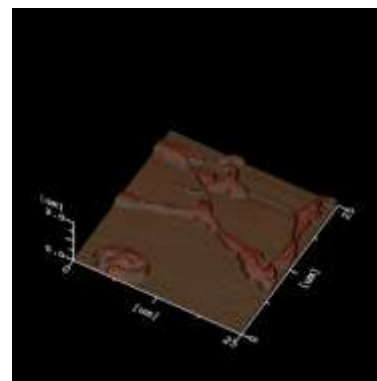
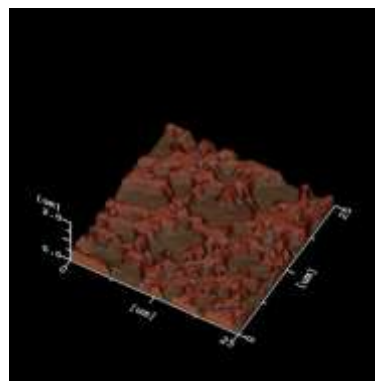
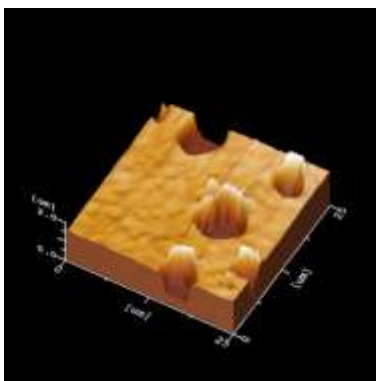
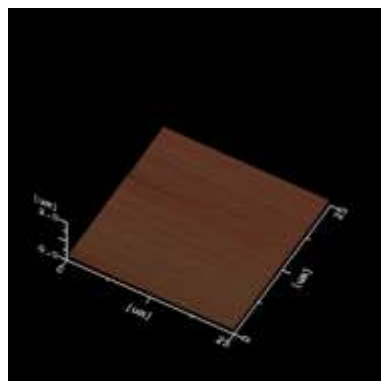
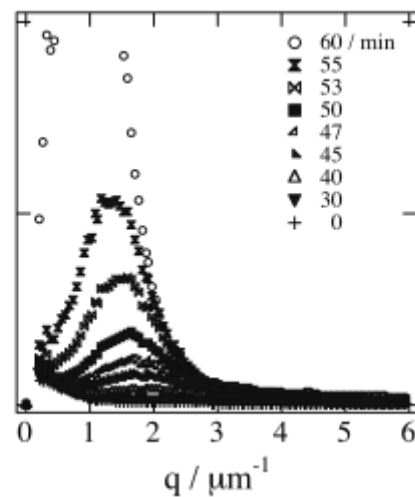
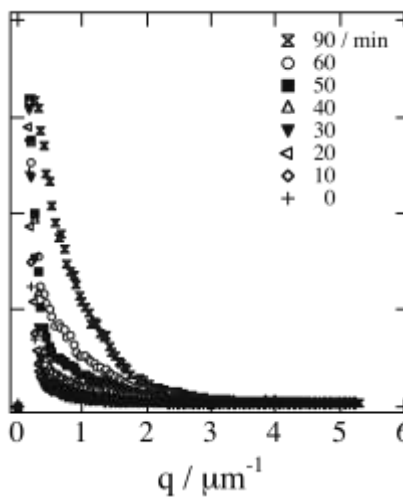
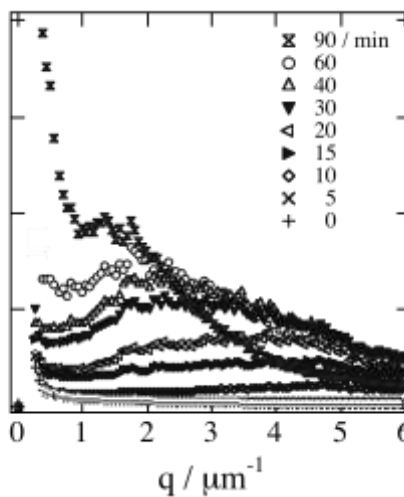
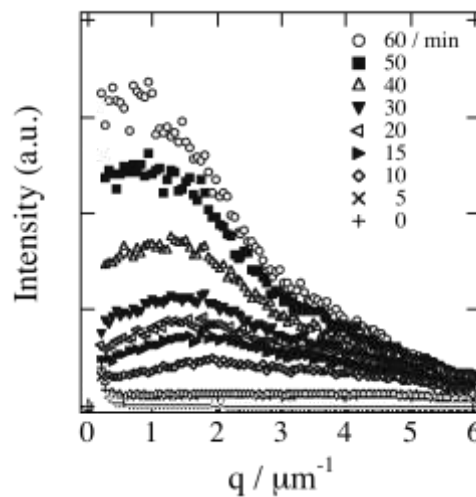
Figure 8. SVM image corresponding to the real part of the modulus for the 25 nm thick (PS/PVME) (62/38 w/w) two-dimensional ultrathin film on the hydrophilic substrate. The (PS/PVME) composition in the ultrathin film was corrected on the basis of transmittance IR measurements.



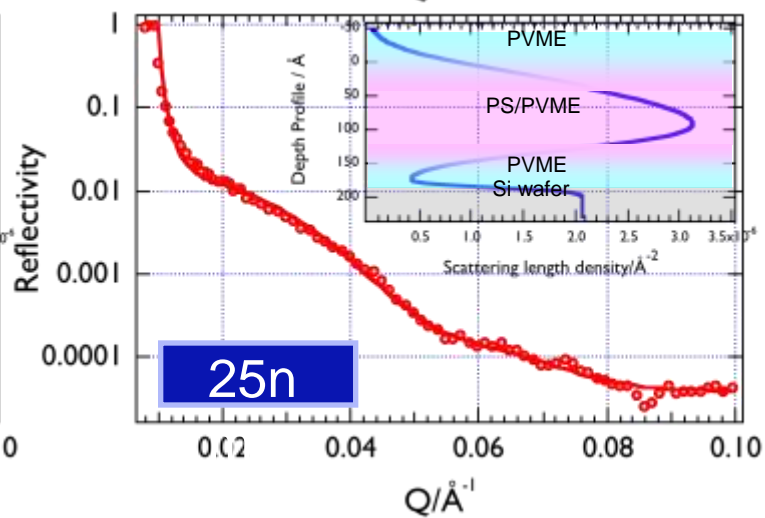
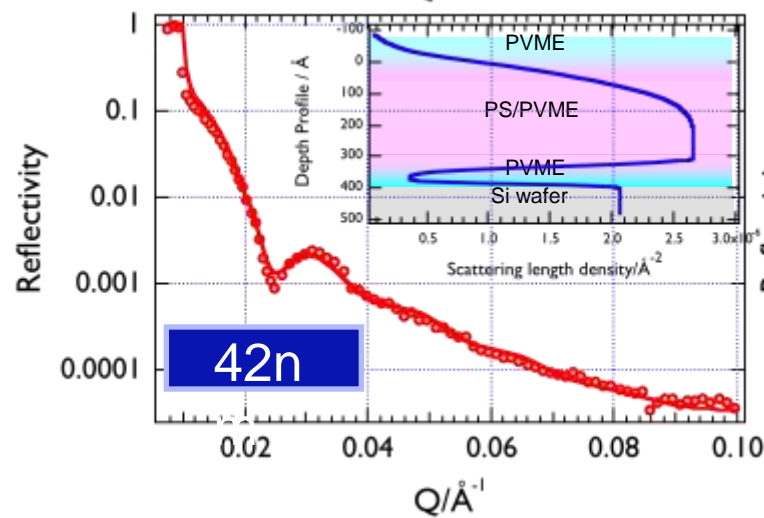
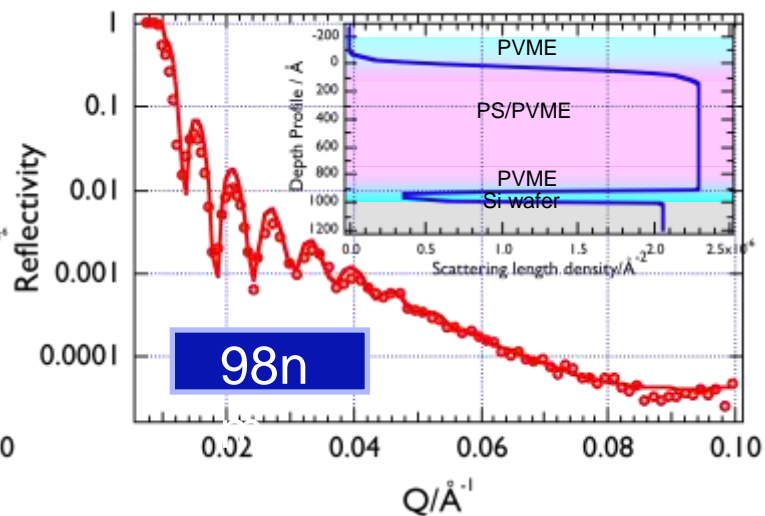
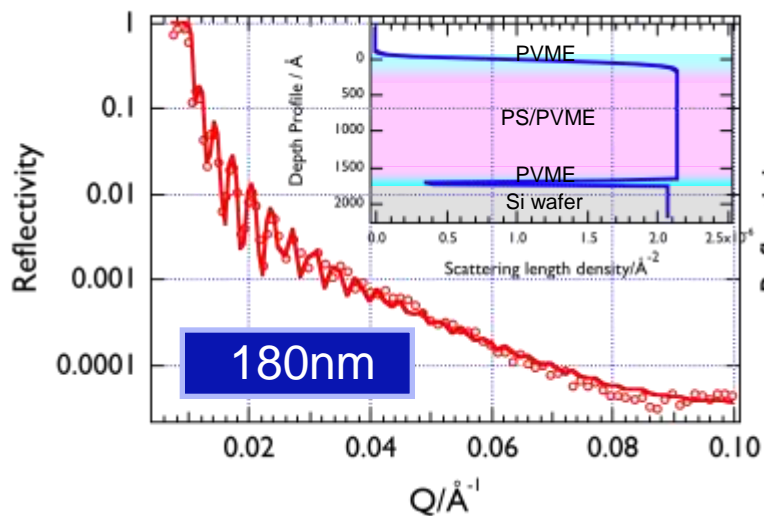
- 界面、表面相互作用

substrate

From 70 μm to 7 nm

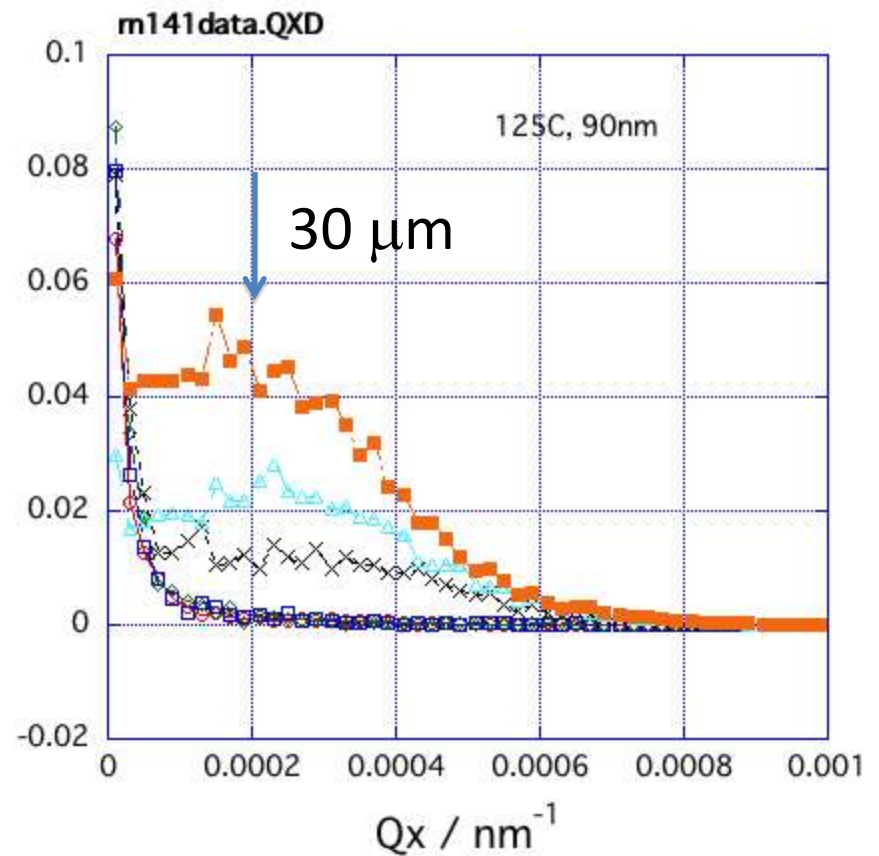
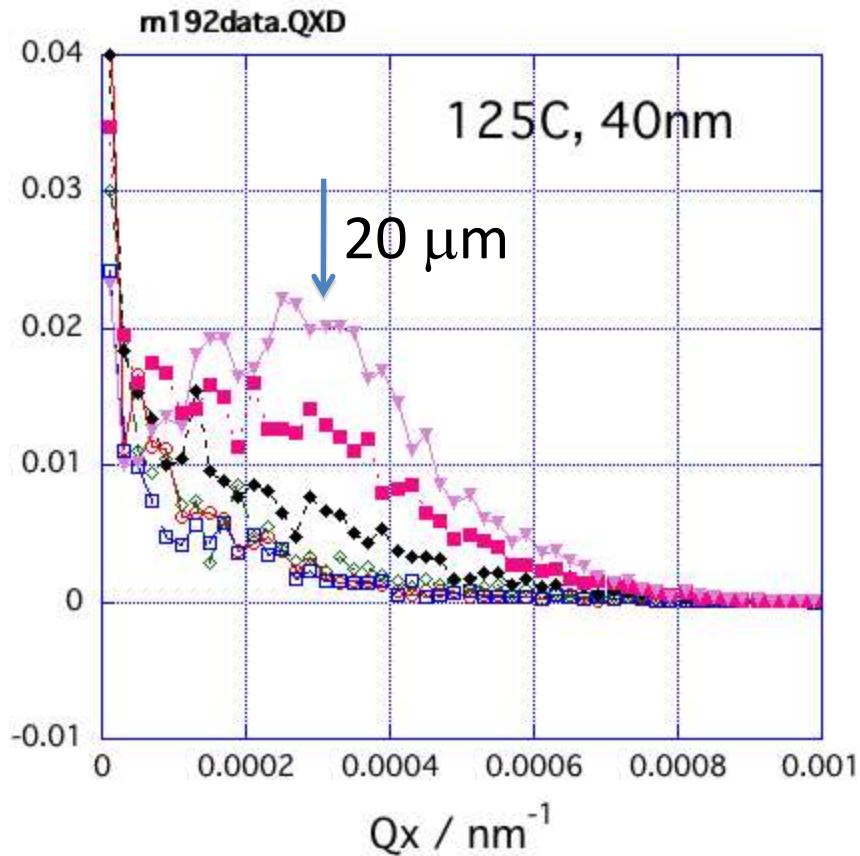
I ($65\mu\text{m}$)II ($2\mu\text{m}$)III (466nm)IV (98nm)(a)
OM(b)
AFM(c)
LS

一相領域でのNR測定

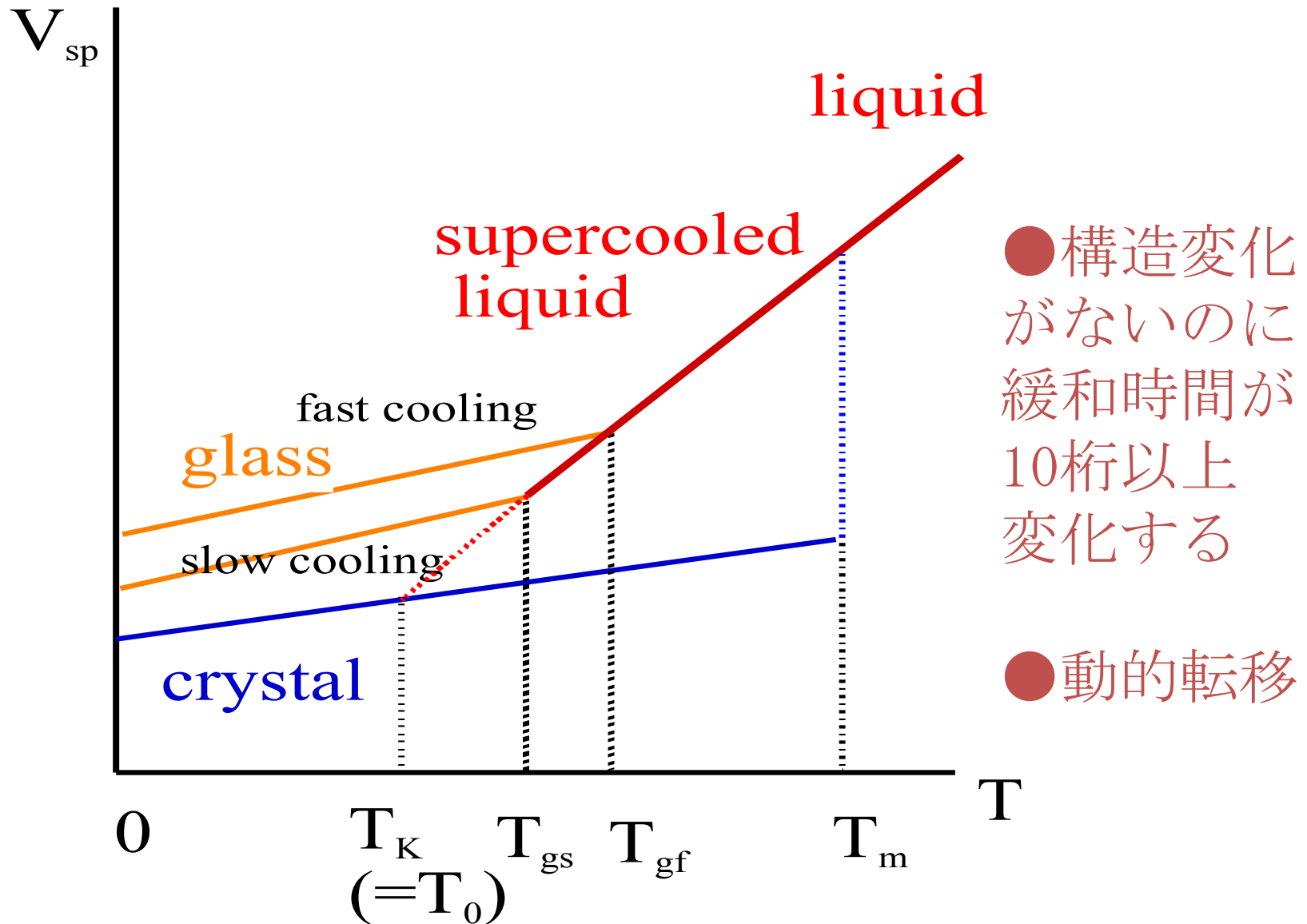


PVME層が表面および界面に偏析している

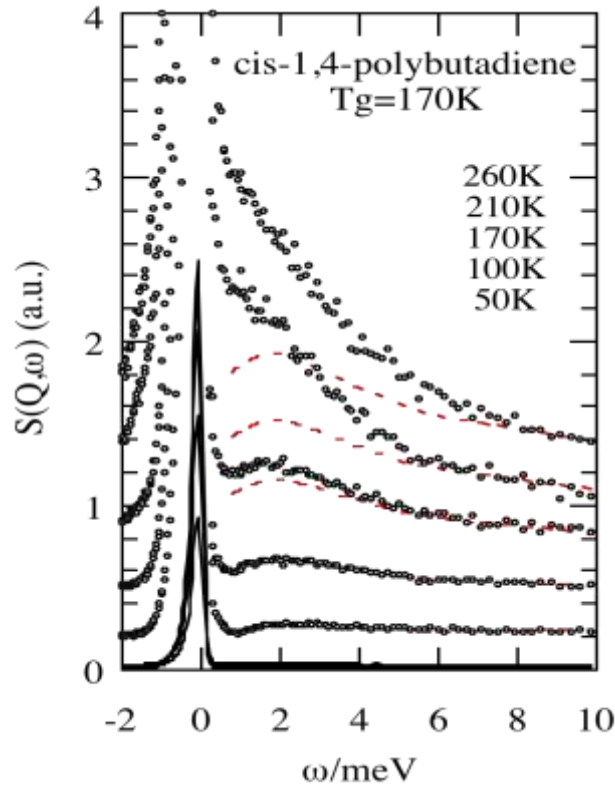
Out-of-plane GISANS による 高分子ブレンド薄膜の脱濡れの様子



ガラス転移現象

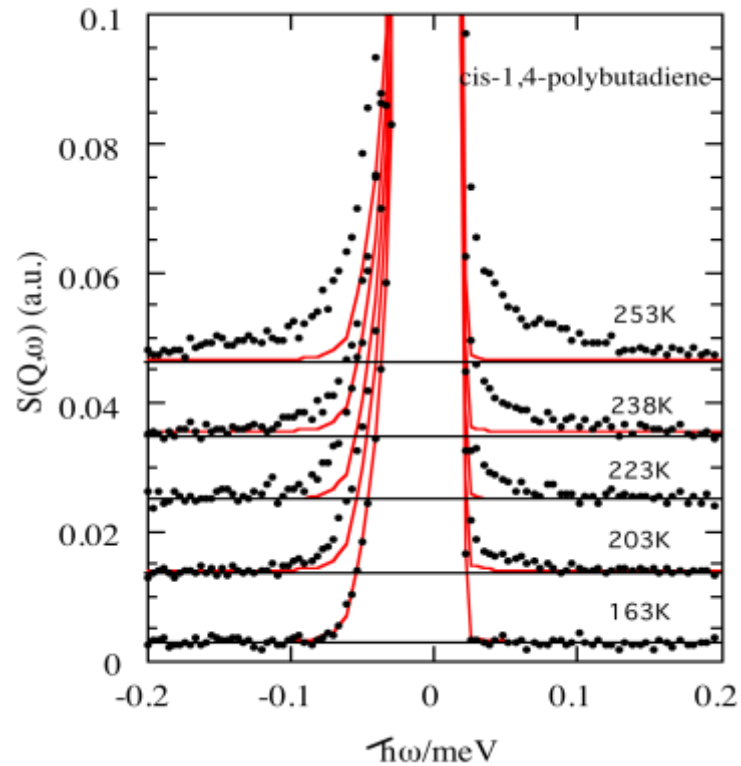


非弾性中性子散乱で見るガラス形成高分子の緩和過程



● 速い過程

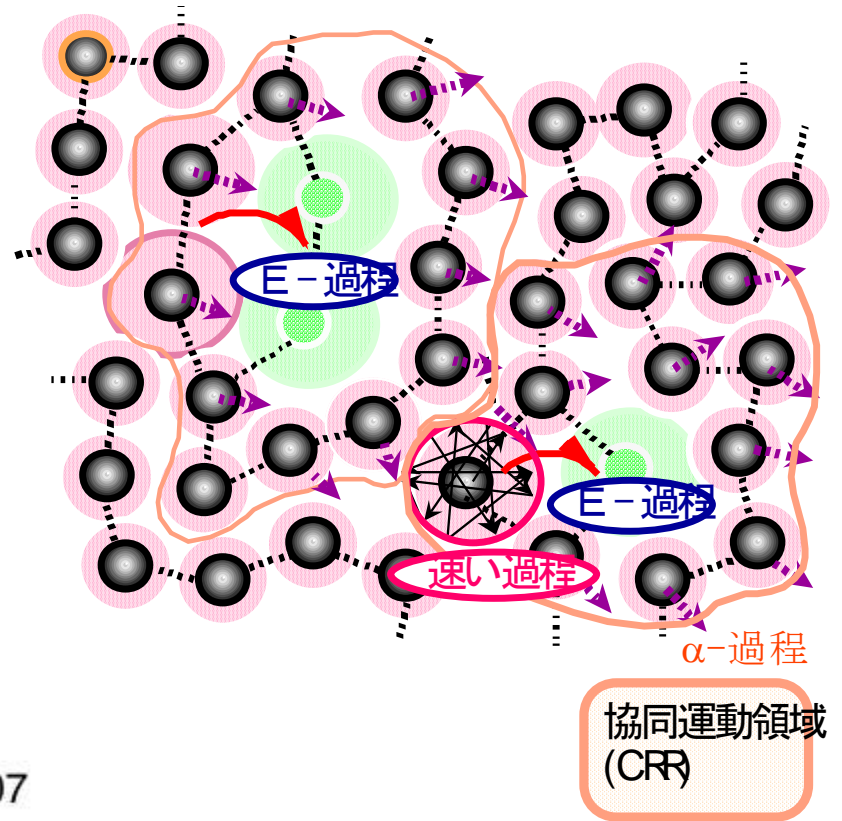
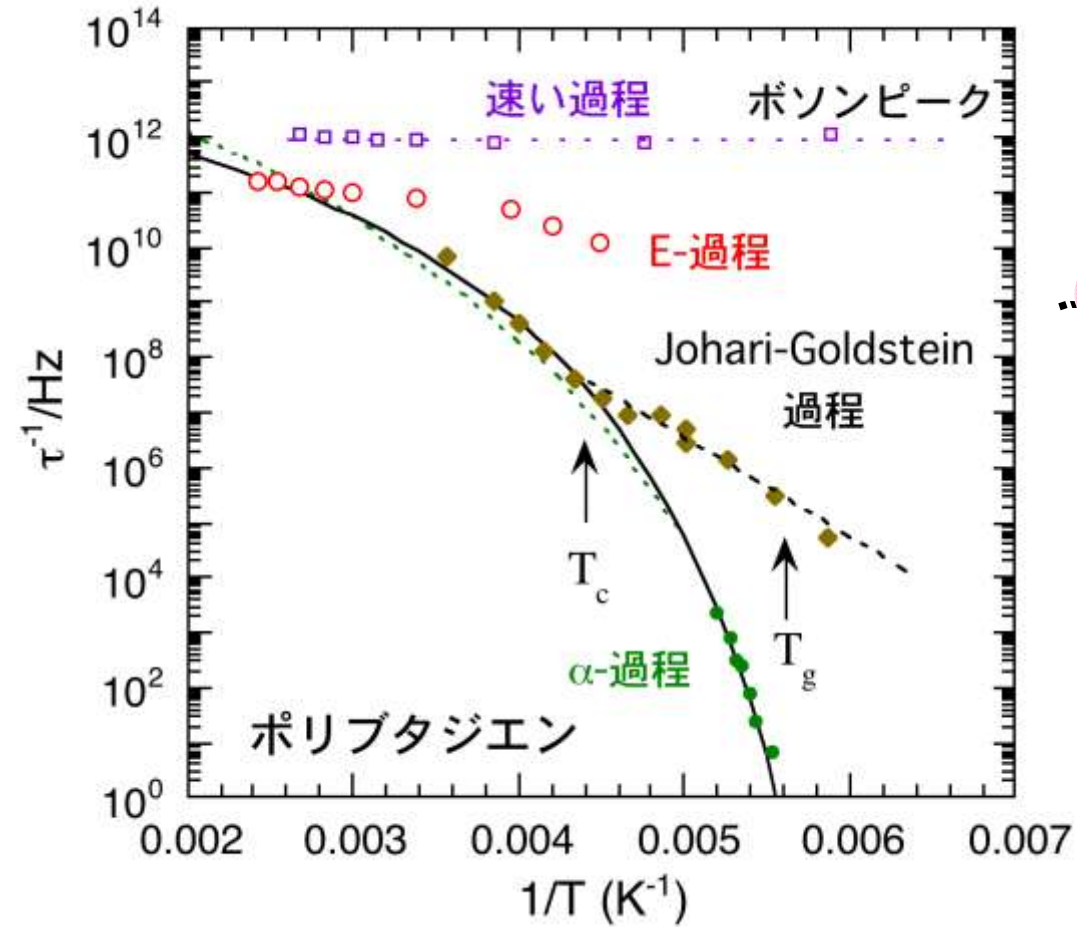
- * 緩和時間 $\tau = \sim 1\text{ps}$
- * 活性化エネルギー $E = 0$
(温度に依存しない)
- * 空間スケール $r = 0.5 \sim 1 \text{ \AA}$



● E-過程

- * 緩和時間 $\tau = 10 \sim 100 \text{ ps}$
- * 活性化エネルギー $E = 2 \sim 3 \text{ kcal/mol}$
- * 空間スケール $r = \text{数 } \text{ \AA}$

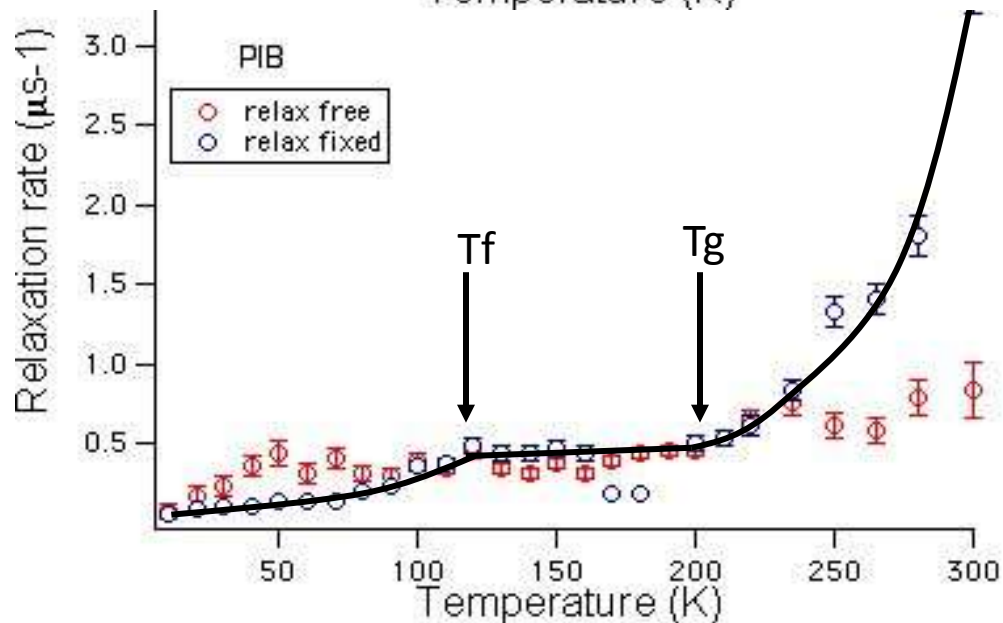
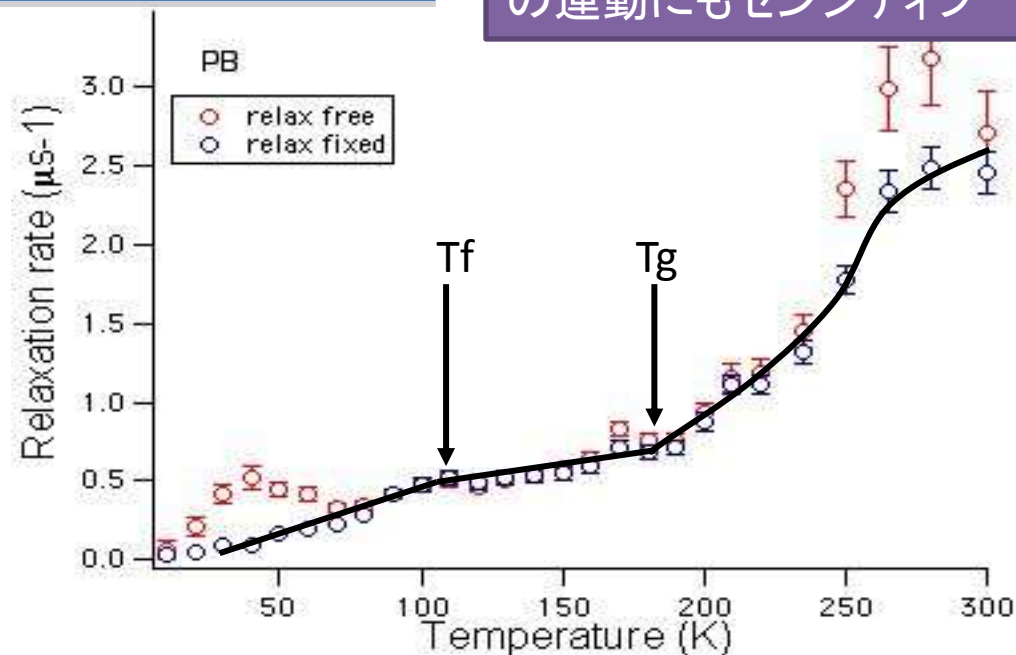
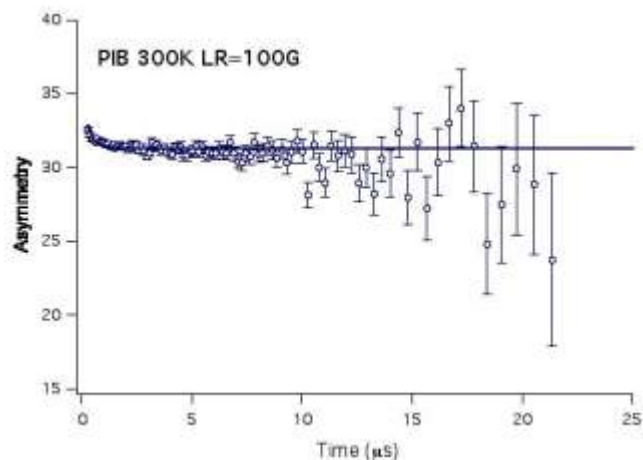
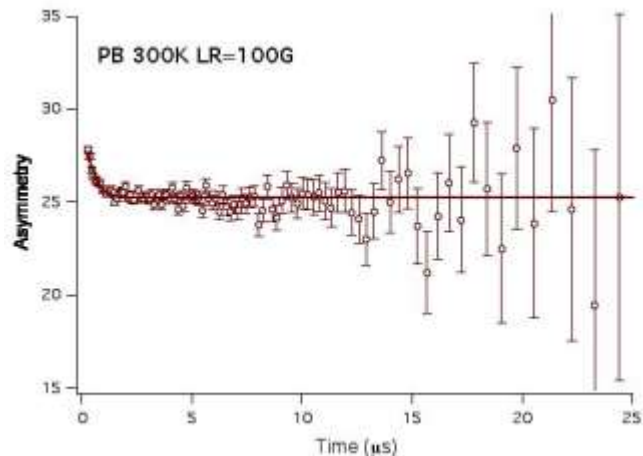
アモルファスPBの緩和時間マップ



中間子による高分子ガラス転移の研究

ピコ秒の運動にもマイクロ秒の運動にもセンシティブ

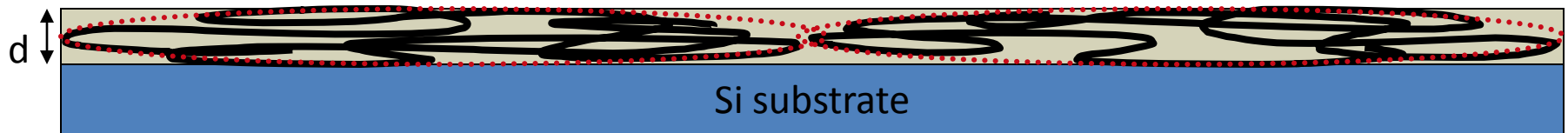
μ SR



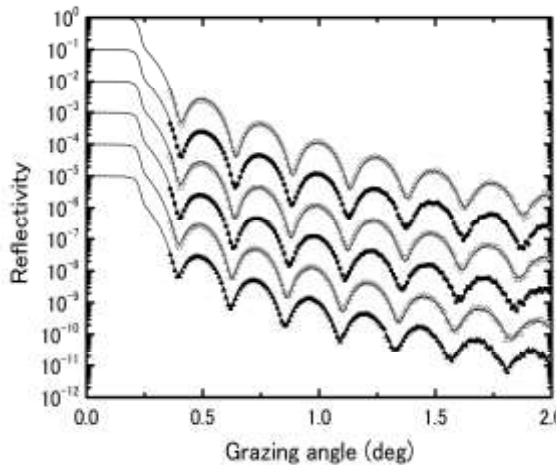
高分子薄膜のガラス転移 X線、中性子反射率測定

薄膜

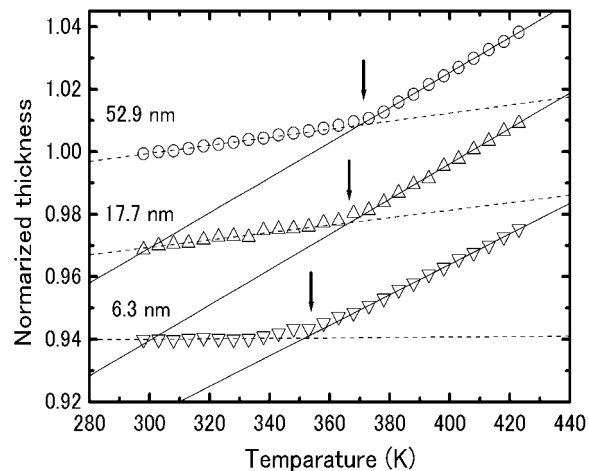
膜厚 = 5 nm ~ 100 nm



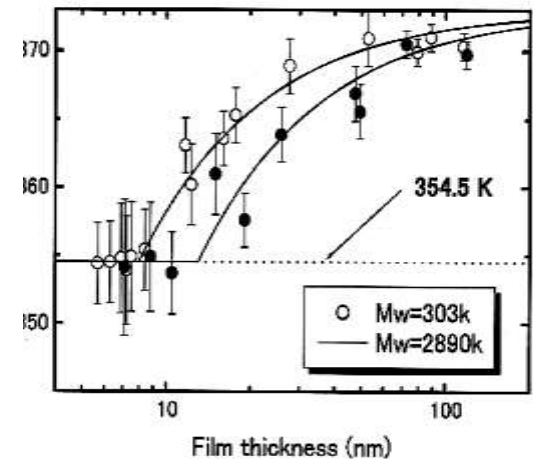
反射率(正確な膜厚の
温度変化)



膜厚の温度変化からガ
ラス転移温度の決定

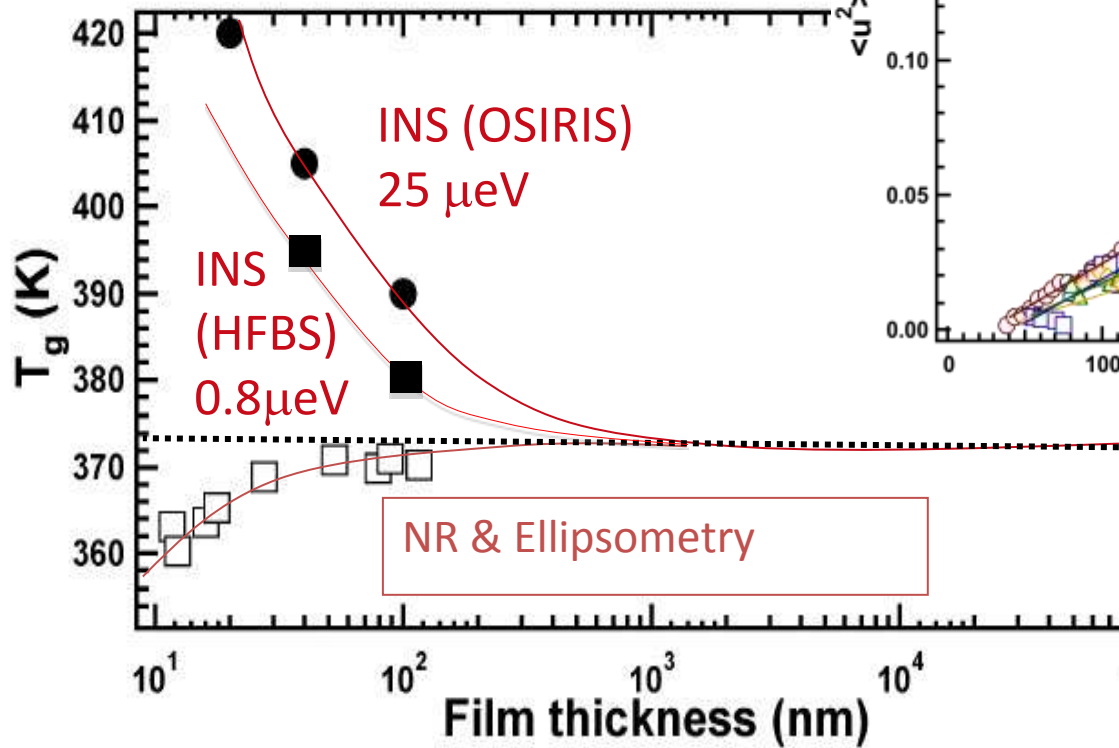


ガラス転移温度の
膜厚依存性

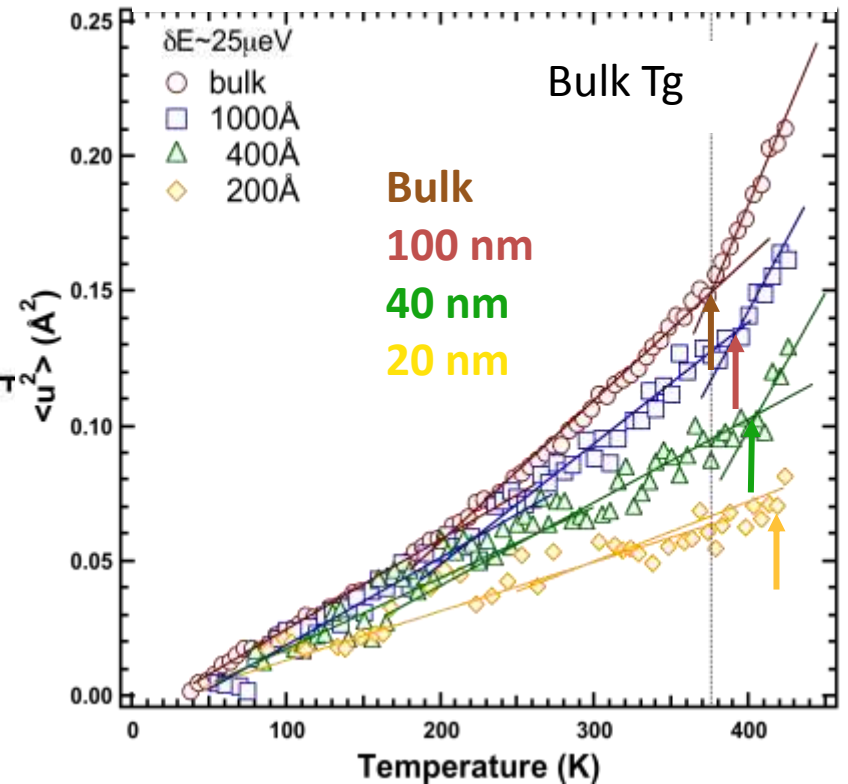


膜厚低下に従い、ガラス転温度は下がる

中性子散乱でも薄膜のガラス転移は求まる



In μeV region, $\delta\epsilon = 25 \mu\text{eV}$



スローミュオンの活用！

多層構造



低速ミュオンによる薄膜ガラス転移の研究

F. L. Pratt et al., PRB **72**, 121401(R) (2005)

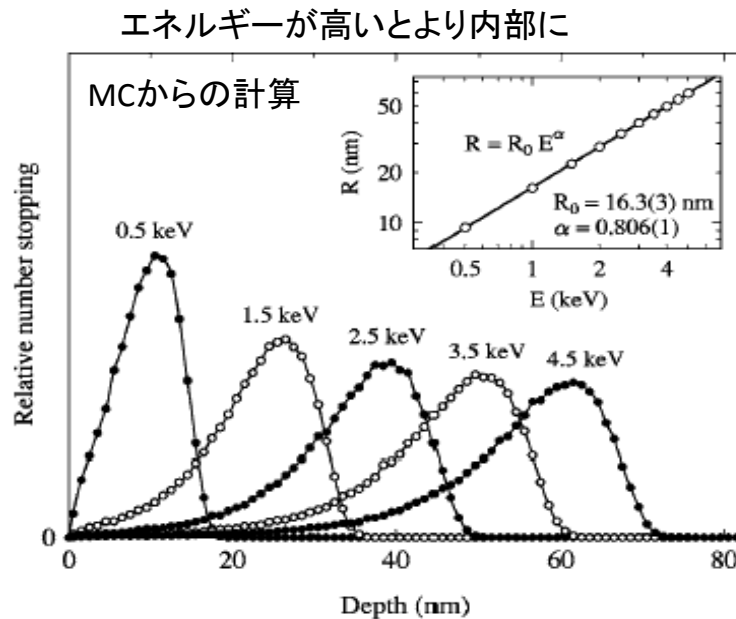


FIG. 1. The stopping profile calculated for slow muons with different implantation energies in PS using TRIM.SP. The inset shows the mean range R vs implantation energy E . R can be expressed as a power law in E , with the fit parameters as shown, when E is expressed in keV.

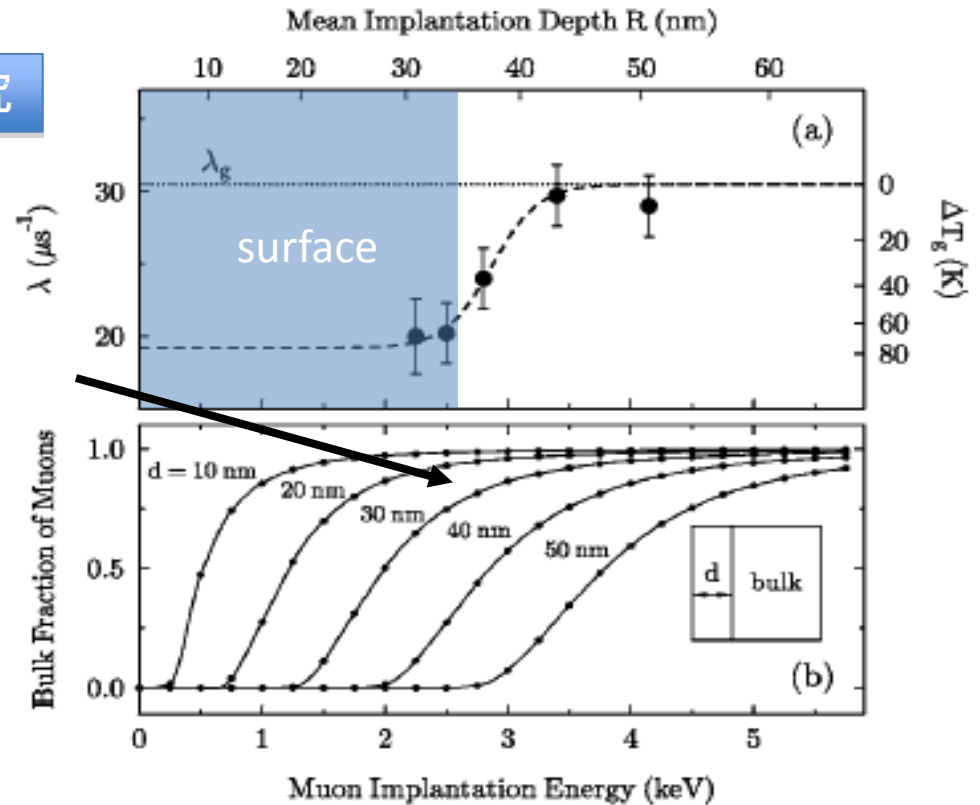


FIG. 4. (a) Dependence of the ZF muon spin-relaxation rate on the implantation energy and corresponding mean implantation depth R (filled circles). The sample temperature was held at $T_q = 373 \text{ K}$. The data suggest that a surface region with a depth of around 35 nm remains in a highly dynamic state while the bulk polymer would be in the glass state at the same temperature. (b) The fraction of muons stopping in the bulk according to the TRIM.SP simulation is shown for several different surface layer thicknesses d . The observed transition width is seen to be consistent with calculation.