

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 25 日現在

機関番号：82118

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25600137

研究課題名(和文) ソフトマター科学における量子ビームの相補利用の開拓

研究課題名(英文) Pioneering of Complementary Use of Quantum Beam in Soft Matter

研究代表者

金谷 利治 (Kanaya, Toshiji)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：20152788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：放射光X線、中性子、ミュオンなどの量子ビームの相補利用により、より高いレベルの成果が得られることは予想されるが、成功例は少ない。ソフトマター研究における量子ビーム相補利用の開拓を行った。具体的な成果は、(1)放射光X線と中性子小角散乱より、高分子延伸結晶化における分子量の効果調べ、低分子量成分が多く伸長鎖結晶に入ること示した。(2)高分子薄膜のガラス転移を中性子反射率と低エネルギーミュオンにより調べ、ガラス転移温度の分布を明確にした。(3)高分子ゴム材料のダイナミクスを非弾性中性子散乱とミュオンスピン緩和法により調べ、フィラーによるダイナミクスの遅化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It is expected that higher level information is obtainable in soft matter researches by complementary use of quantum beam such as neutron, synchrotron radiation (SR) X-ray and muon. We have studied (1) flow-induced polymer crystallization by neutron and SR X-ray small angle scattering to find small molecular weight component is included more in extended chain crystals than large molecular weight one. (2) glass transition distribution in polymer thin films using neutron reflectivity and low energy muon method, (3) dynamics of rubber including fillers using inelastic neutron scattering and muon spin relaxation method to find the motional slowing down due to the fillers.

研究分野：高分子化学

キーワード：量子ビーム 放射光X線 中性子散乱 ミュオンソフトマター 相補利用

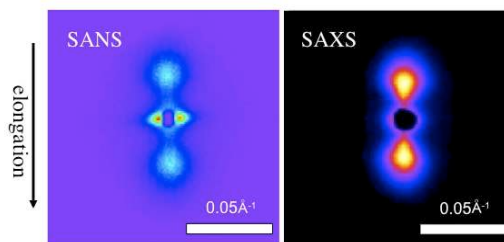
1. 研究開始当初の背景

高エネルギー研のフォトンファクトリーや西播磨の SPring-8 等の成功により、ソフトマター研究における放射光 X 線の利用は定着している。中性子については、東海村に大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命研究施設 (MLF) が立ちあがり、その期待はソフトマター研究についても大きく高まっている。J-PARC/MLF には新たなミュオン利用施設も存在する。これらの量子ビームを用いた研究は大きな成果を挙げているが、それぞれ独立に利用され相補利用は進んでいない。平成 23 年 1 月 20-24 日にアジア・オセアニア地区で初めて開催された中性子国際会議 (1st AOCNS) でも特別に量子ビームの相補利用のセッションを設けその活性化を図ろうとしている。本研究ではソフトマター科学に注目し、より高度な成果創出を目指して、量子ビームの相補的利用の開拓を行った。

2. 研究の目的

高分子、液晶、サーファクタントに代表されるソフトマターでは、空間的・時間的に非常に広い範囲で階層構造をとることはよく知られており、その機能の多くは階層間の時空相関が決めている。そのため、ソフトマター研究には種々の測定方法が不可欠であり、量子ビームの相補利用が有効な分野である。まず、放射光 X 線と中性子の数少ない相補利用の一例を示そう。

高分子流動結晶化：高分子を流動結晶化させるとシシケバブ構造という特異な高次構造が出現する。この構造は高弾性率・高強度繊維の構造的起源であると考えられているので多くの研究があるが、まだその生成機構については不明なところが多い。重水素化高分子 (ポリエチレン) に軽水素化超高分子量成分を少量 (3%) 含んだ延伸試料を準備し、放射光 X 線および中性子小角



Small-angle neutron and x-ray scattering patterns of deuterium labeled elongated polymer fibers

散乱測定を行った結果を図に示す。全く異なる散乱像が得られ、この結果の解析よりシシ構造は高分子量成分から生成することが直接結論付けられた。これは、まさに放射光 X 線と中性子の相補利用による大きな成果の一つである。

本研究では、実証実験として高分子薄膜のガラス転移、および高分子ゴム材料について、量子ビームのそれぞれの利点を用いた階層構造研究と階層的ダイナミクス研究を行なった。

3. 研究の方法

(1) 高分子薄膜のガラス転移

高分子を数十 nm 以下の薄膜にするとそのガラス転移温度が低下することは最近 10 年ぐらいの間に明らかにされた重要な現象である。薄膜の物性解明は実用的な意味からも重要であるが、その分子論的機構について、多くの研究があるにも拘らず明らかにされていない。現状でのもっとも有力な考え方は、高分子薄膜の膜厚方向の不均一性である。基板近傍の層は堅いのか、まだどの程度の深さまで表面はやわらかいのか、ガラス転移温度の膜内分布はどうか

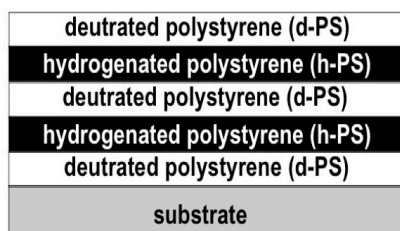


Figure 1. Schematic representation of 5 layer D/H/D/H/D thin film.

かなど、直接的な検証のない多くの未解決問題がある。これらの解決に量子ビームの相補利用を行い、問題解決を目指した。

(2) 高分子ゴム材料

高分子ゴム材料は高分子を架橋した材料であり、タイヤを始めとして我々の生活になくなくてはならない材料である。例えば、ゴムの話に関して言えば、燃費がよく安全性の高いタイヤを作ることは、その分野の夢でありまた人類の将来にとっても非常に重要である。これらの開発はこれまで、ほとんど職人の経験と勘にたよって開発してきた。その大きな理由は、これらの材料の階層構造は、ナノメートルからミリメートルまでの非常に広い空間スケール渡り、その全容を解明することが困難であったからである。本研究では、コントラストの異なるX線と中性子の超小角、小角、広角散乱測定を行いその階層構造を一挙に明らかにし、階層構造間の相関を示した。同時に、タイヤの応答性を制御するためのゴム材料のダイナミクスの研究が切望されていることを

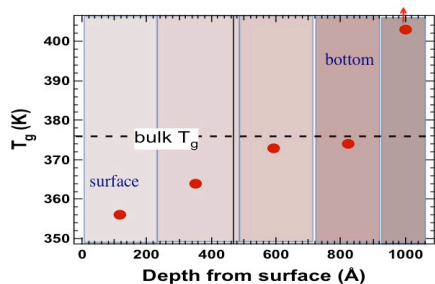


Figure 2. Distribution of glass transition temperature T_g of the 5 layer thin film

受け、中性子非弾性・準弾性散乱とミュオンスピン回転緩和を用いダイナミクスの解明をはかった。

4. 研究成果

(1) 高分子薄膜のガラス転移

X線・中性子反射率測定:手法的には確立しているX線、中性子反射率により高分子薄膜の膜厚の温度依存性の測定をし、薄膜のガラス転移温度を評価した。さらに、重

水素化高分子薄膜と軽水素化高分子薄膜の交互積層膜(図1)を作成し、中性子反射率の特性を生かして、各膜厚を温度の関数として独立に評価し、各膜のガラス転移温度を独立には評価することにより、ガラス転移温度の膜厚方向の分布を決定した(図2)。

低速ミュオン測定:低速ミュオンのエネルギーを変化させることによりミュオンが試料に侵入する深さをコントロールすることができる。ミュオンが高分子の動的転移に対して非常に敏感なプローブである。ミュオンのエネルギーを変えながら(薄膜への侵入深さを変えながら)ミュオン回転緩和測定を行い、ガラス転移温度の膜厚方向の分布を明らかにしたところ(図3)、中性子反射率測定の結果と一致し、中性子反射率の測定が信頼できることを示した。

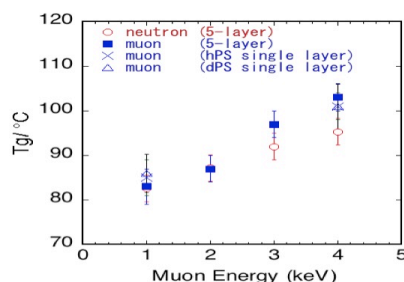


Figure 3. T_g for single and 5-layer films evaluated by neutron reflectivity and muon spin relaxation.

(2) 高分子ゴム材料

小角X線散乱法(SAXS)および小角中性子散乱法(SANS)を用いて、アクリル酸亜鉛(ZDA)によって補強されたポリブタジエンゴム(BR)(ZDA/BR)の静的構造に関する研究を行った。その結果、ZDAはナノメートルからマイクロメートルの空間スケールにて階層的に凝集構造を形成していることがわかった。さらに、コントラスト変調SANS(CV-SANS)を用いて、ZDA/BRの静的構造に関する研究を行った。その結果、ZDAとBRの相互相関による部分散乱関数が正の値を示したことにより、HC-BR層はZDA凝集体の周囲に階層的に

存在することが明らかとなり、静的構造の全体像を把握することができた (図 4)。

次に、動的構造を理解するため、準弾性中性子散乱法 (QENS) を用いて、ZDA/BR のピコ秒オーダーの動的構造に関する研究を行った。その結果、ZDA 量とともに BR の運動性が低下している結果が得られた。

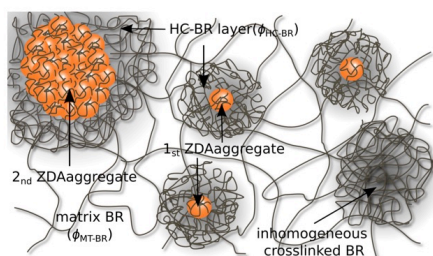


Figure 4: Schematic representation of the ZDA/BR system swollen by solvent.

さらに、ZDA 量の増加に伴い運動性が減少する結果が得られ (図 5)、ZDA 量の増加による運動成分の不均一性の増大を含む BR の動的不均一化が明らかになった。さらに、ミュオンスピン緩和法 (μ SR) を用いて、マイクロ秒オーダーの動的構造に関する研究を行った。その結果、局所運動である速い過程は ZDA の影響を受けないが、

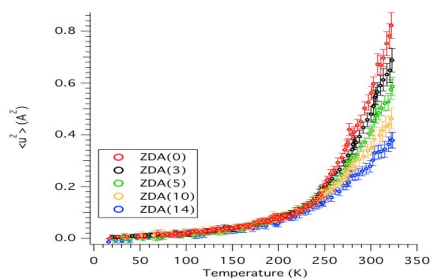


Figure 5. Temperature dependence of mean square displacement of BR with ZDA

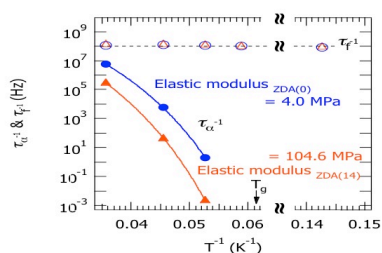


Figure 6. Temperature dependence of motional relaxation times for the fast process and α -process, evaluated by muon spin relaxation method.

主緩和 (α 過程) は ZDA の 14% 添加により 1.5~2.0 桁の運動の遅化が観測された (図 6)。

このように、本研究によりソフトマターの量子ビーム相補利用による研究が、単一手段による研究より格段に多くの情報を与えることが明らかになり、その有用性が示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Ogawa H, Nishikawa Y, Fujiwara A, Takenaka M, Wang Y-C, Kanaya T and Takata M Visualizing patterned thin films by grazing-incidence small-angle X-ray scattering coupled with computed tomography *J. Appl. Cryst.*, **48**, 1645-1650 (2015)
- ② Kanaya T, Ogawa H, Kishimoto M, Inoue R, Suter A, Prokscha T, Distribution of glass transition temperatures T_g in polystyrene thin films as revealed by low-energy muon spin relaxation: A comparison with neutron reflectivity results, *Phys. Rev. E*, **92**, 022604-1-022604-7 (2015)
- ③ Matsuura T, Murakami M, Inoue R, Nishida K, Ogawa H, Ohta N, Kanaya T, Microbeam Wide-Angle X-ray Scattering Study on Precursor of Shish Kebab. Effects of Shear Rate and Annealing on Inner Structure, *Macromolecules*, **48**, 3337-3343 (2015)
- ④ 金谷利治, 高橋伸明, 井上倫太郎, 西田幸次, 松葉 豪, SANS と SAXS を利用した流動と変形による高分子結晶化研究 日本結晶学会誌, **57**, 27-33 (2015)
- ⑤ Takahara A, Takeda T, Kanaya T, Kido N, Sakurai K, Masunaga H, Ogawa H and Takata M, Advanced Soft Material Beamline Consortium at SPring-8 (FSBL) *Synchrotron Radiation News*, **27**, 19-23 (2014)
- ⑥ Kanaya T, Inoue R, Saito M, Seto M, Yoda Y, Relaxation transition in glass-forming polybutadiene as revealed by nuclear resonance X-ray scattering, *J. Chem. Phys.*, **140**, [144906-1]-[144906-5] (2014)
- ⑦ Inoue R, Kanaya T, Hu Y, Masuda T, Nishida K, Yamamuro O, Relationship between the local dynamics and gas

- permeability of polyacetylenes containing polymethylated indan/tetrahydronaphthalene moieties, *Polymer*, **55**, 182-186 (2014)
- ⑧ Inoue R, Nakamura M, Matsui K, Kanaya T, Nishida K, Hino M Distribution of glass transition temperature in multilayered poly(methyl methacrylate) thin film supported on a Si substrate as studied by neutron reflectivity *Phys. Rev. E* **88**, 032601 (2013)
- ⑨ Xia T, Ogawa H, Inoue R, Nishida K, Yamada N. L, Li G, Kanaya T, Dewetting Process of Deuterated Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether) Blend Thin Films via Phase Separation, *Macromolecules* **46**, 4540-4547 (2013)
- ⑩ Kanaya T, Polec A I, Fujiwara T, Inoue R, Nishida K, Ogawa H, Ohta N, Precursor of shish-kebab above the melting temperature by micro-beam X-ray scattering, *Macromolecules* **46**, 3031-3036 (2013)
- ⑪ Matsuba G, Ito C, Zhou Y, Inoue R, Nishida K, Kanaya T, In situ small-angle X-ray and neutron scattering measurements on a blend of deuterated and hydrogenated polyethylenes during uniaxial drawing, *Polym. J.* **45**, 293-299 (2013)
- ⑫ Okada K, Higashioji H, Nakagawa T, Uchida H, Takahashi K, Inoue R, Nishida K, Kanaya T, Structural analysis of poly(ethylene terephthalate) during uniaxial drawing above the glass transition temperature, *Polym. J.* **45**, 50-56 (2013)
- ⑬ Mita K, Okumura H, Kimura K, Isaki T, Takenaka M, Kanaya T, Simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering studies on the crystallization dynamics of poly(4-methylpentene-1) from melt, *Polym. J.* **45**, 79-86 (2013)
- ⑭ Mashita R, Kishimoto H, Inoue R, Kanaya T, Small-angle X-ray and neutron scattering analyses of highly crosslinked rubber with unsaturated

carboxylic acid, *Polym. J.* **45**, 57-63 (2013)

- ⑮ Inoue R, Kanaya T, Heterogeneous Dynamics of Polymer Thin Films as Studied by Neutron Scattering, *Advances in Polymer Science*, **252**, 107-140 (2013)
- ⑯ Kanaya T, Ed., Glass Transition, Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films, *Advances in Polymer Science*, Vol. 252, Springer, Berlin, (2013)

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 金谷利治, 第4章 高分子の結晶構造と非晶構造, 高分子の構造と物性, 編集 松下裕秀, 講談社サイエンティフィック, pp. 219-288 (2013)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等 (なし)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金谷利治 (KANAYA Toshiji)
高エネルギー加速器研究機構・
物質構造科学研究所・教授
研究者番号：20152788