

## ずり流動下の中性子小角散乱を用いたソフトマターの構造と物性の研究

九州大学先導物質化学研究所

高橋 良彰\*

A few examples of studies on structure and physical properties of soft matter, in which small angle neutron scattering under shear flow is utilized, are introduced in this topics. Flow induced structure and rheological properties of diblock copolymers, polymer blends, and wormlike micelle are briefly summarized.

**Keywords:** soft matter, shear flow, small angle neutron scattering, flow induced structure

### 1 はじめに

高分子, エマルション, ミセルなどのソフトマターは, 外場の作用により容易にその階層構造が変化し, 様々な物性を発現する. そのため磁場, 電場, 流動などによる構造変化の研究が盛んに行われている. 高分子の回転半径や相分離構造, エマルションやミセルの分散構造などの評価には光散乱や X 線小角散乱 (SAXS) が使われるが, 通常ソフトマターの多くは炭素と水素が主成分で屈折率や電子密度に大きな差がないため, 放射光 SAXS でも十分な検出感度が得られない場合がある. そのような場合, 以下に述べる中性子小角散乱 (SANS) が非常に有力な測定方法となる<sup>1)</sup>.

電磁波は核外電子によって散乱されるが, 中性子は通常原子核によって散乱される. X 線の散乱因子に相当するものを散乱長と呼ぶが, 原子核の種類によって入射中性子の位相が  $180^\circ$  変化するものと変化しないものがある. 前者を正の散乱長, 後者を負の散乱長という. 大部分の原子は正の散乱長を持つが, ソフトマターに多量に

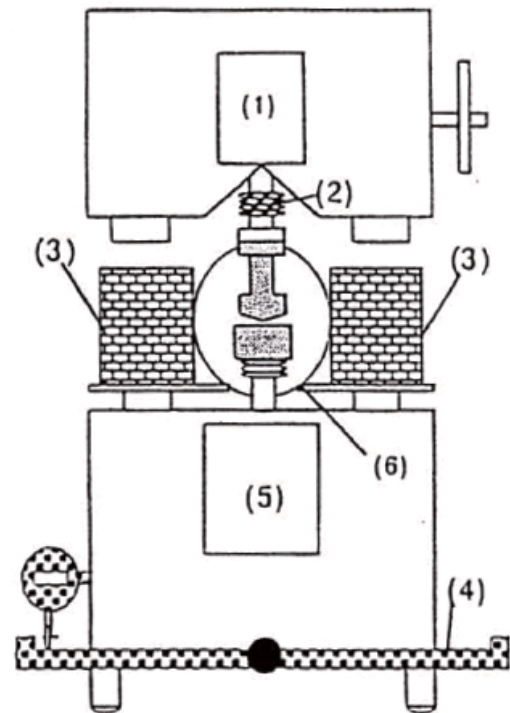


図1 シアーセルの模式図. (3) 温調チャンパー, (4) X ステージ, (5) モーター, (6) 二重円筒セル

含まれている水素は負の散乱長を持つ. それに対して重水素は正の散乱長を持ち, 水素と重水素の散乱長の差は非常に大きい. 水素を重水素で置換しても一般的な分子やソフトマターの構造は大きく変化しないので, 試料系の一部に重水素を導入すれば強いコントラストを得ることができる. 重水素化溶媒に通常の高分子を少量溶解した希薄溶液を用いれば光散乱や SAXS と同様に高分子の回転半径を求めることが可能であり, さらに同一分子量の通常試料と重水素化試料を混合すれば, バルク状態でも孤立高分子鎖の情報を得ることができるといった中性子散乱のみによって可能な特徴も有している. また中

中性子の透過率が高いことも利点の一つであり、流動場を加えるといった測定法にも対応しやすい。

筆者らは東大物性研の全国共同利用装置 SANS-U 用に汎用性の高い流動下の中性子小角散乱測定用装置（シアセル）を作製した<sup>2)</sup>。図 1 にその模式図を示した。

この装置は X ステージ上に固定したレオメーターに中性子を透過できる二重円筒を用いるもので、X ステージで装置を移動して、試料が入った二重円筒部の中心（流動に垂直な方向: through view）および円周部（流動方向: tangential view）からの測定が可能になっている。中性子の透過率が高く二重円筒の作製に適した材料には、純銅、純アルミニウム、石英が挙げられる。前者は少々柔らかすぎると酸化の影響を受けやすいこと、後者は割れやすいことが難点である。そこで図 2 に示したように通常アルミニウムにビームパスを空け、その内部に中性子反射防止用のカドミウムパイプ（10 mmφ、厚さ 1 mm）を入れて外側に純度 99.9% のアルミニウム製のカバー（厚さ 1 mm）を取り付けて内筒（ステーター）を作製した。このカバーは酸化劣化に対応して適宜交換するようになっている。また石英製のステーターも作成されている。回転する外筒（ローター）は純アルミ製のものと石英製のものが複数用意してある。なお写真付のシアセルのマニュアルが hp のアクセサリに掲載してあるので興味のある方は参照されたい。（<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/>）。

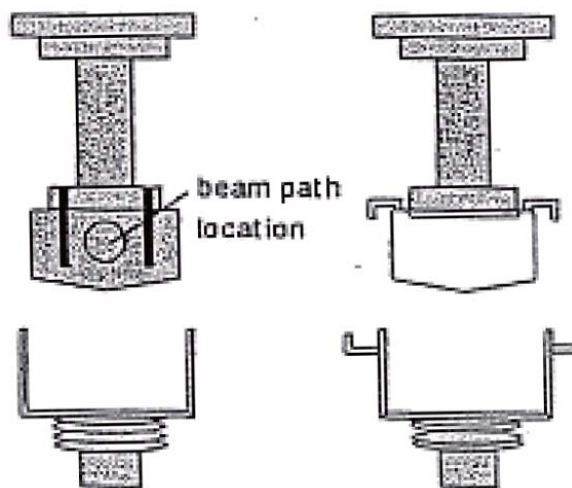


図 2 ローターとステーターの模式図。左がアルミ製、右が石英製である

この装置での測定と、レオロジーをはじめとする各種物性測定法を組み合わせ、高分子溶液<sup>3)</sup>、高分子混合系<sup>4)</sup>、ブロック共重合体<sup>5-14)</sup>、ミセル<sup>15-17)</sup>のずり流動下

の構造と物性の研究が行われてきた。本稿では高分子混合系の融液<sup>4)</sup>、2元ブロック共重合体溶液<sup>10-13)</sup>、界面活性剤ミセル<sup>17)</sup>の研究例を紹介する。

## 2 ポリオレフィン混合系

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンは単体および混合系で大量に使用されている。その基本構造単位は $-(CH_2)-$ で同じであるにも係わらず相分離する混合系が多く知られているが、熔融状態では屈折率や電子密度が等しいので混合系融液の構造の検討は非常に困難である。工業的には結晶化に対する流動履歴の影響が大きいことが知られており、さらに高ずり速度で流動誘起相転移の可能性が示唆されている系である。

そこで重水素化アイソタクティックポリプロピレン(i-PP:重合度  $1.1 \times 10^3$ )とエチレンオクテン共重合体(EOR:オクテン含有率 15.2 mol% , 重合度  $1.1 \times 10^3$ )の重量比で 3 : 7 混合系の粘弾性測定と流動下の構造を SANS 測定で検討した。図 3 に混合系の弾性パラメーターである第一法線応力差  $N_1$  のずり速度依存性を示した。

iPP/EOR では引き伸ばされた界面の界面張力に起因する  $N_1$  がずり速度の 1 乗に比例する現象<sup>18-20)</sup>が現われた。比較のために示した均一相溶系のエチレンヘキセン(EHR)との混合系の 2 乗の依存性とは明らかに異なる。なおずり応力には大きな差は見られない。

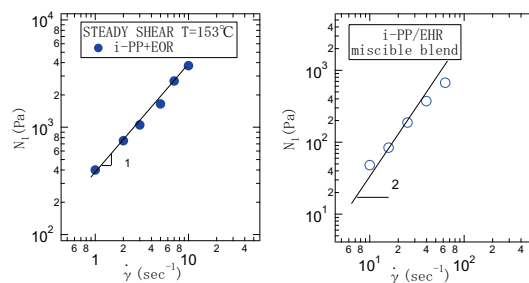


図 3 ポリオレフィン混合系の  $N_1$  のずり速度依存性。左は非相溶な iPP/EOR、右は相溶な iPP/エチレンヘキセンである

流動下の SANS の through view 測定では、 $20 \text{ sec}^{-1}$  までは流動に垂直方向に強い異方性散乱が現われ、高ずり速度では異方性は小さくなるが散乱強度は増大することが観測された（図 4 上段）。一方 tangential view では全ずり速度で異方性は観察されなかった。冷却固体化した試料の SEM 観察で  $\mu$  オーダーの分散構造が見られたことと、上記測定結果を総合すると、この系では低ずり速度で引き伸ばされ配向した構造が存在し、高ずり速度で

は分裂・微細化した構造が存在すると考えられる．この系は界面張力が極端に低いので、引き伸ばされた構造の界面の不安定性が、低ずり速度では流動により抑制され安定に存在できると考えられる．

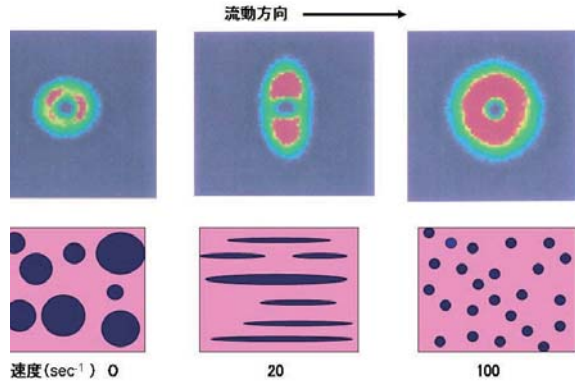


図4 ポリオレフィン混合系の2次元検出器上の散乱パターンと対応する構造の模式図

### 3 2元ブロック共重合体の流動配向

2元ブロック共重合体は二成分混合系の異種成分の末端を共有結合でつないだ系に相当する．ブロック共重合体も温度、重合度、組成比などの因子により相分離するが、つながっているためマクロに相分離できず、分子サイズでマイクロ相分離する．異種高分子の結合点が界面を形成し、組成に応じて球状、棒状、ラメラといった構造を示す．相分離点（秩序-無秩序転移：ODT）近傍では流動誘起構造変化が起き易い系である．これまで組成が1:1程度でマイクロ相分離によりラメラ構造を形成する系が主に検討されてきた．図5に配向状態の模式図を示した．Transverse構造はSANS測定のthrough viewで2次元検出器の水平方向の散乱を与えるが、流動下でその強度は非常に小さくなり、ずり速度に依らずほぼ一定になるので、この構造は不安定でほとんど存在しないといえる．またtangential viewの検出器の水平方向にはParallel由来の散乱が、そして両方の測定で上下方向にPerpendicular由来の散乱が出現する．

われわれはラメラの流動配向現象に対する成分高分子の粘弾性の違いの影響を2種類のブロック共重合体溶液で検討した．用いた試料は研究例の多いスチレン-イソブレン（SI）のフタル酸ジオクチル溶液と、成分高分子の粘弾性が等しいスチレン-2-ビニルピリジン（SP）の $\alpha$

クロロナフタレン溶液である．SANS測定にはスチレン鎖が重水素ラベルされている試料を用いた．2成分間の熱力学相互作用パラメータを静止状態のSANSの結果に理論散乱関数をフィットして求め、両者の結果を熱力学的にはほぼ同一な条件下で比較した．

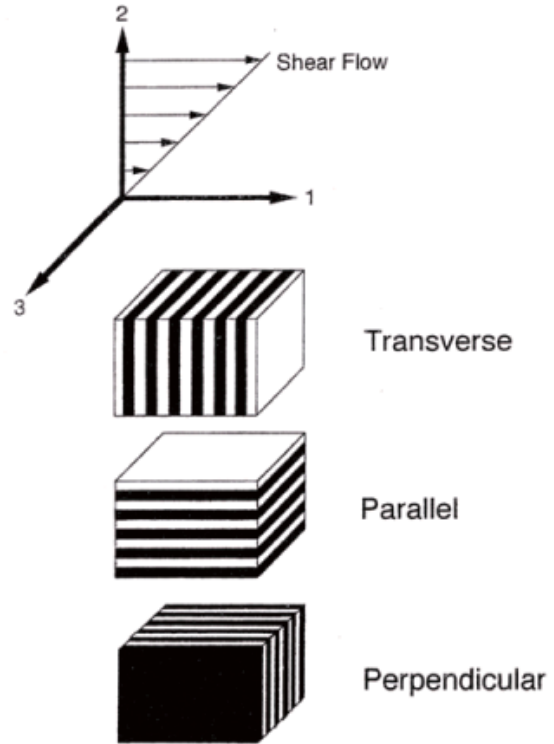


図5 ミクロ相分離ラメラの3種の流動配向の模式図

SI系の2次元ディテクター上の散乱パターンを図6に示した．ODTに近い秩序状態で定常ずり流動を加えた場合、through viewでは静止状態の等方的な円状のパターンから、ラメラがPerpendicular配向した場合の上下にスポットを持つ異方性のある散乱パターンへと変化した．そしてずり速度の増加にともなってその強度は増加した．

一方、tangential viewではPerpendicular配向のスポットに加え、Parallel配向に由来する左右方向のスポットも見られたが、その強度はずり速度の増加にともなって減少した．tangential viewではセルそのものからの散乱（寄生散乱）のために左右方向の散乱にストリークが重なっているので定性的な観察にとどめ、through viewの静止状態の円環平均散乱強度 $I(q)$ と、図に示したディテクター上の上下方向で角度10度のセクターと左右方向で角度10度のセクター内の散乱強度 $(I_Y, I_X)$ で配向の程度を比較した． $I(q), I_Y, I_X$ の例を図7に示した．こ

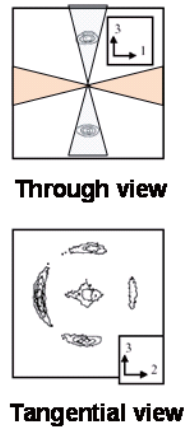


図 6 SI 系の流動下の 2 次元散乱パターン  
の例．図中の矢印は図 5 の座標との対応を  
示す

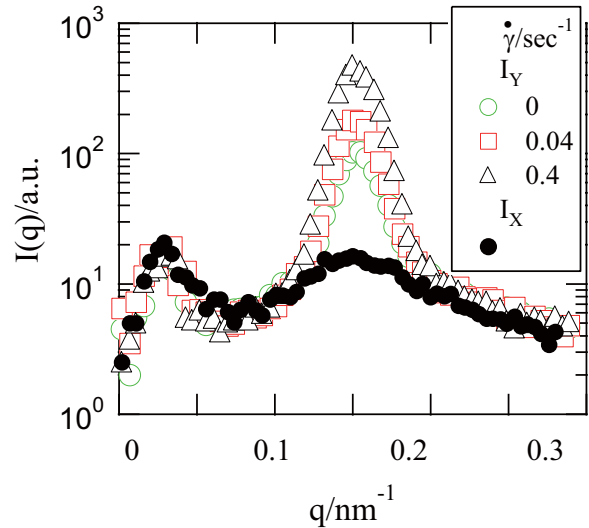


図 7 秩序状態の SI 系の流動による散乱強度の変化

ここで  $q$  は散乱ベクトルである．

図 7 でずり速度 0.4 では  $I_Y/I_X$  が 100 近くまで上昇する．この状態では tangential view の Parallel 配向由来のピークはほぼ消失しており，Perpendicular 配向が支配的であることが明らかになった．ODT に近い無秩序状態でずり流動を加えた場合，密度揺らぎに因る緩やかな等方性のピークが，図 7 に示した秩序状態の鋭いピークに変化する，すなわち流動誘起ミクロ相分離が起き，高ずり速度では図 7 の場合と同程度に配向した．

一方，成分の粘弾性がほぼ等しい SP 系では流動の影響は SI 系に比べて弱いといえる．ODT のごく近傍の秩序状態ではあまり配向が起こらず，現れた異方性ピークの強度比  $I_Y/I_X$  が高濃度で配向した場合の 1/10 程度となること，Parallel 配向はほとんど見られないこと，さらに無秩序状態では流動による散乱パターンの異方性は現れない，すなわちミクロ相分離は現われず，むしろ密度揺らぎが流動で抑制されることが明らかになった．

従って配向現象や流動誘起ミクロ相分離は主に相互作用パラメータによって支配されるが，それとともに成分高分子の粘弾性コントラストが大きいほど流動下で構造変化を起こしやすいと考えられる．なお高ずり速度で Perpendicular 配向になるのはミクロ相分離したまま高分子鎖自身の分子軸周りの回転運動をするのに有利だからであると考えられる．

配向現象にともなう粘弾性の変化を図 8 に示した．ブロックの場合にも特徴的な挙動が  $N_1$  のずり速度依存性に現れる．あまり配向していない状態では 1 乗の依存性を示す．これはグレイン界面が寄与しているためと考えられる．配向が進むとその寄与が消失し，高分子鎖の応

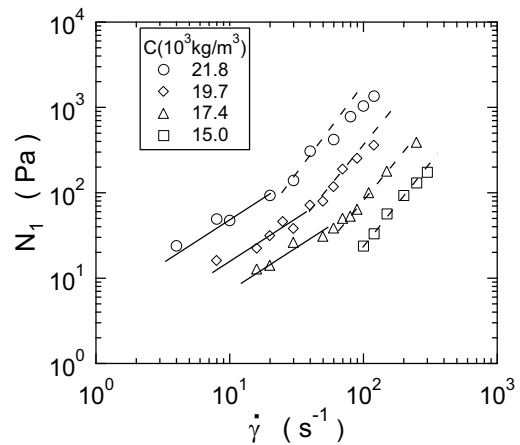


図 8 秩序状態の SP 系の  $N_1$  のずり速度依存性

答が顕在化して 2 乗の依存性に変化すると理解できる．

#### 4 界面活性剤ミセルのシアーバンド

界面活性剤水溶液に親和性の強い塩を加えると，長いひも状ミセルが形成され顕著な粘弾性が観察される．その線形粘弾性は，界面活性剤濃度 ( $C_D$ ) と塩濃度 ( $C_S$ ) の比に大きく依存し，高分子溶液と類似の粘弾性を示す場合や，ひも状ミセルが融合・分裂することで通り抜け可能になり，単一緩和（マクスウェルモデル）挙動を示す場合が知られている．工業的にはセメントなどの分散安定剤や<sup>21)</sup>，省エネルギー型空調に应用されている<sup>22)</sup>．

図 9 にセチルトリメチルアンモニウムブロミド ( $C_D=0.15$  M) とサリチル酸ナトリウム ( $C_S=0.15$  M) 水

溶液の、ずり応力  $\sigma$  と第一法線応力差  $N_1$  のずり速度依存性を示した。ずり速度に応じて、A：線形粘弾領域（アイソトロピック相）、B： $\sigma$  が平坦部を示している領域、C：再び  $\sigma$  が上昇する領域（ネマチック相）に分割できる。B では A-B の臨界点のずり速度で流動するアイソトロピック相と、B-C の臨界点のずり速度で流動するネマチック相が共存し、シア - バンド構造（図 10）を形成して流動している。微粒子を分散させてその流速を測定した流動の可視化実験と、流動中性子小角散乱測定の結果から、B 領域では系に加えられた流動速度が速くなるにつれてネマチック相の体積が増加していくことが示されている。

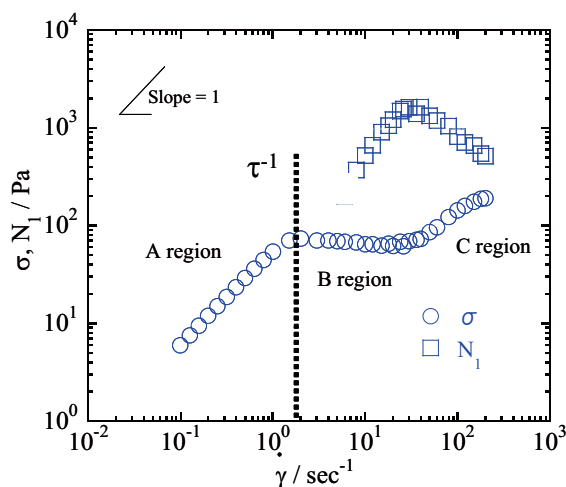


図 9 ひも状ミセルの  $\sigma$  と  $N_1$  のずり速度依存性。 ( $C_D = 0.15 \text{ M}$ ,  $C_S C_D^{-1} = 1.0$ )

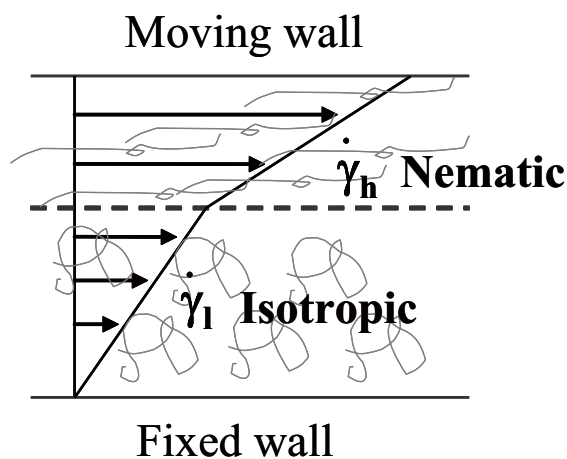


図 10 シア - バンド構造の模式図

## 5 おわりに

中性子小角散乱測定、X 線小角散乱と物性測定を組み合わせ様々な「場」でソフトマターの階層構造物性の研究が活発に行われている。本稿では流動下の中性子小角散乱測定を利用したソフトマターの構造と物性の研究の概要を紹介した。この測定はソフトマターの流動誘起構造の研究に不可欠であり、類似の装置が各国の中性子散乱研究施設に設置されている。今日では市販レオメーターのオプション品として販売されており、東大物性研の SANS-U にも導入された（hp のアクセサリ - Rheo-SANS 参照）。

この装置での測定の問題点は、ずり速度が高くなり第一法線応力差が大きくなると、ワイゼンベルグ効果で試料が二重円筒の上部から出てきてしまうことである<sup>23)</sup>。そのため、例えば図 9 の C 領域（ネマチック相）や高分子液体の著しい非線形領域では測定が行えなかった。われわれは現在セル部分を密閉状態にして、試料の逸脱や揮発しやすい溶媒の蒸発を防げるよう装置の改良を進めている。

## 参考文献

- 1) 「新高分子実験学 6 高分子の構造 (2)」3 章, 高分子学会編, 共立出版 (1997).
- 2) Y. Takahashi, M. Noda, M. Naruse, T. Kanaya, H. Watanabe, T. Kato, M. Imai, Y. Matsushita, Nihon Reoloji Gakkaishi, 2000, 28, 187.
- 3) N. Takahashi, T. Kanaya, K. Nishida, Y. Takahashi, M. Arai, Physica B, 2006, 385-386, 810.
- 4) 高橋良彰, 鶴飼良明, 関基弘, 松下裕秀, 高分子論文集, 2005, 62, 23.
- 5) Y. Takahashi, M. Noda, S. Kitade, I. Noda, J. Phys. & Chem. Solids, 1999, 60, 1343.
- 6) H. Watanabe, T. Kanaya, Y. Takahashi, Macromolecules, 2001, 34, 662.
- 7) H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Kanaya, Y. Takahashi, Macromolecules, 2001, 34, 6742.
- 8) H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Kanaya, Y. Takahashi, M. Horigome, M. Yada, A. Miyakawa, Nihon Reoloji Gakkaishi, 2002, 30, 269.
- 9) H. Tan, H. Watanabe, Y. Matsumiya, T. Kanaya, Y. Takahashi, Macromolecules, 2003, 36, 2886.
- 10) Y. Takahashi, M. Noda, S. Kitade, K. Matsuoka, Y. Matsushita, I. Noda, Polym. J., 2005, 37, 894.
- 11) Y. Takahashi, M. Naruse, Y. Akazawa, A. Takano, Y.

- Matsushita, Polym. J., 2005, 37, 900.
- 12) Y. Takahashi, K. Imaichi, M. Noda, A. Takano, Y. Matsushita, Polym. J., 2007, 39, 632.
- 13) Y. Takahashi, Y. Ojika, Y. Akazawa, A. Takano, Y. Matsushita, Polym. J., 2007, 39, 509.
- 14) Y. Matsumiya, M. Matsumoto, H. Watanabe, T. Kanaya, Y. Takahashi, Macromolecules, 2007, 40, 3724.
- 15) M. Imai, K. Nakaya, T. Kato, Y. Takahashi, T. Kanaya, J. Phys. & Chem. Solids, 1999, 60, 1313.
- 16) T. Kato, K. Minewaki, Y. Kawabata, M. Imai, Y. Takahashi, Langmuir, 2004, 20, 3504.
- 17) 村田将一, 高田晃彦, 高橋良彰, 日本レオロジー学会誌, 2007, 35, 1185.
- 18) 高橋良彰, 日本レオロジー学会誌, 1997, 25, 247.
- 19) 高橋良彰, 高分子, 2001, 50, 324.
- 20) 高橋良彰, 成形加工, 2006, 18, 109.
- 21) Y. Nabata, K. Maki, K. Koyanagi, H. Yamamuro, 日本レオロジー学会誌, 2005, 33, 249.
- 22) 薄井洋基, 酒井理恵子, 伊藤貴康, 佐伯隆, 化学工学論文集, 1996, 22, 221.
- 23) 「新高分子実験学 8 高分子の物性(1)」, 4-6 章, 高分子学会編, 共立出版 (1997).