

2011B1322

BL40B2

**GISAXS/GIWAXD のその場測定による溶媒蒸発過程における
結晶性バイオベースポリマーの高次構造形成プロセスの解析**
**GISAXS/GIWAXD Analysis of Polymer Higher Order Structure
Formation Process for Crystalline Bio-base Polymers
during the Solvent Evaporation Process**

松隈 大輔^{a,b}, 渡邊 宏臣^{a,b}, 星野 大樹^{a,b}, 篠原 貴道^a, 菊地 守也^{a,b}, 高原 淳^{a,b}
Dasiuke Matsukuma^{a,b}, Hirohmi Watanabe^{a,b}, Taiki Hoshino^{a,b}, Takamichi Shinohara^a, Moriya Kikuchi^{a,b},
Atsushi Takahara^{a,b}

^a九州大学 先導物質化学研究所, ^bJST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト

^aInstitute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ^bJapan Science and Technology Agency (JST), Exploratory Research for Advanced Technology (ERATO), Takahara Soft Interfaces Project

結晶性バイオベースポリマーであるポリ乳酸(PLA)の溶媒蒸発下における結晶構造形成過程を、SPring-8 BL40B2 の微小角入射 X 線散乱/回折(GISAXS/GIWAXD)測定により明らかとした。この目的のため、その場観測用のステージを新たに開発し、溶媒揮発過程における散乱/回折プロファイルを経時取得に成功した。詳細な解析の結果、溶媒分散状態から固化過程において、PLA 薄膜中の結晶サイズは増大してはならず、時間と共に同程度の結晶核と微結晶の数が増加していることが明らかとなった。

キーワード： 結晶性高分子、ポリ乳酸、微小角入射 X 線小角散乱/広角回折、溶媒揮発過程、その場観測

背景と研究目的：

地球温暖化による環境の悪化や石油資源枯渇が問題視される中、結晶性高分子であるポリ乳酸(PLA)は、その生体適合性・生分解性により環境低負荷なバイオマス由来の樹脂材料として注目されている。PLA 分子鎖の結晶構造はその材料特性（例えば機械的特性・分解性）を大きく左右することが知られているが、PLA は一般に結晶性が低くまた結晶化速度も遅く、実用材料としての利用を妨げる要因となっている。異種有機材料や核剤などの添加による結晶形成の促進が検討されているものの^[1]、実際の結晶化過程、即ち溶液状態から固化過程における PLA 膜の高次構造形成過程は完全には明らかになっておらず、必ずしも効率の良い結晶化の促進がなされているかは不明である。

そこで本研究では、PLA のキャストフィルム形成過程における構造変化をその場観測することにより、“溶媒蒸発下における高次構造形成過程の解明”という材料デザインのための基礎的知見の獲得を目指した。具体的には、基板上にキャストした PLA 溶液の溶媒揮発過程における微小角入射 X 線散乱/回折(GISAXS/GIWAXD)プロファイルの経時追跡を行うことにより、PLA の結晶構造形成過程を評価した。また本実験遂行に必要な溶媒揮発過程観測用試料ステージは、実験者が新たに試作したので、その設計についても述べる。

実験：

溶媒揮発過程観測用試料ステージの設計(図 1)

溶媒蒸発のスピードは温度や湿度に大きく依存するため、これをコントロールする目的でアルミ材を用いて密閉系の溶媒揮発過程観測用試料ステージを新たに設計した。高さ 75 mm、直径 115 mm の円筒型アルミに対し、φ20 mm(X 線入射側)の丸窓と 30 mm×35 mm(検出器側)の角窓を 90°回転に対して対称となるように貫通させ、X 線の透過経路とした。それぞれの窓は芳香族ポリエーテルケトン(PEEK)薄膜でシーリングし、さらに X 線透過におけるエネルギー減衰を防ぐために円筒内を He ガスで満たした。サンプル溶液の滴下は、円筒の上部に設けた高さ 10 mm、外径 7 mm、内径 5 mm の貫通穴から行った。

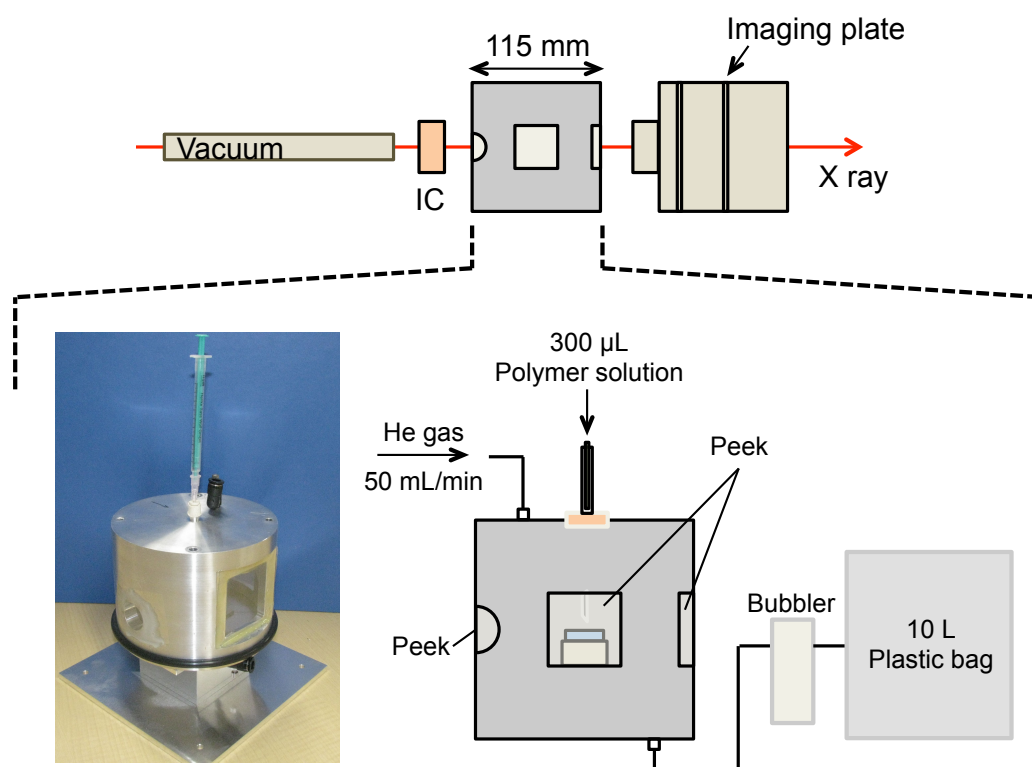


図1 ビームラインセットアップの概略と溶媒揮発過程観測用セルの外観

溶媒蒸発過程における GISAXS/WAXD のその場観測

0.2 wt%に調整した PLA(Nature works 社製, $M_w = \sim 92,000$, $MWD = 1.99$, L 体/D 体比 = 98.5%)溶液 (溶媒: THF) 300 μL をセル内に設置した 1 inch シリコンウエハ上にキャストし、時間経過に伴う回折・散乱プロファイルを 90 秒ごとに測定した。観測セットアップは以下の通りに設定した: X 線波長: 0.08 nm、入射角: 0.10° 測定時間: 60 秒、カメラ長: 582.4 mm、検出器: IP、He ガスフロー: 50 mL/min。

結果および考察:

溶媒揮発過程観測用試料ステージの試作と実験セットアップ

筆者らが作成した溶媒揮発過程観察用セルの外観とビームラインのセットアップの概略を図 1 に示す。作成した円筒型セルを X 線透過経路上に設置した。検出器側に 30×35 mm の角窓を採用することで、Imaging plate の検出領域で十分に利用可能であることを確認した。実際の測定では、キャスト溶媒である THF (テトラヒドロフラン) の揮発速度を早めるため、50 mL/min の速度で He ガスをフローした。He ガスはバブラーを通過後にビニールバッグに回収した。

溶媒揮発過程における PLA 結晶構造のその場観測

図 2 には、所定時間における GIWAXD(in-plane)パターン(横軸は散乱ベクトル $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$)を示す。PLA の結晶構造(α form)に由来する明確な回折ピークが時間経過と共に観測され徐々に増大していることから、結晶化挙動は本測定のタイムスケールで十分に追跡できることが明らかである。さらにこの挙動はサンプル毎で同じであり、これは新たな試料ステージを用い密閉系とすることにより再現性が向上したためと考えられる。溶媒揮発の初期過程においてみられる $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは、時間経過とともに低下し一定時間経過の後に消失しており、また PLA を含まないブランクの実験でも同様に観測されたことから、溶媒由来の散乱と考えられる。

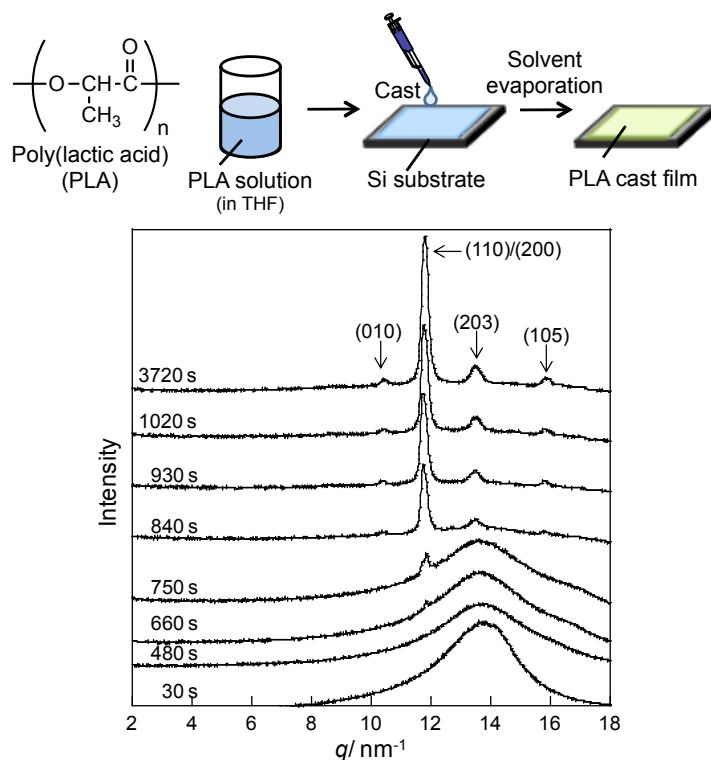


図2 溶媒揮発過程における PLA(in THF)の in-plane GIWAXD プロファイル

次に PLA の結晶構造形成過程の評価を目的として、結晶格子(110)/(200)に由来する $q = 11.8 \text{ nm}^{-1}$ の回折ピークに着目して更なる解析を行った。図3にはこの回折ピークの相対強度の時間変化を示す。相対強度は時間経過とともに増大し、所定時間経過の後に一定となっていた。加えて、840 s 以後に観測された回折ピークの半値幅はほぼ一定であった。このことから、溶媒分散状態から固化過程における PLA の結晶化において、時間経過により結晶サイズが増大するのではなく、結晶核および同程度のサイズの微結晶の数が増加することが示唆された。

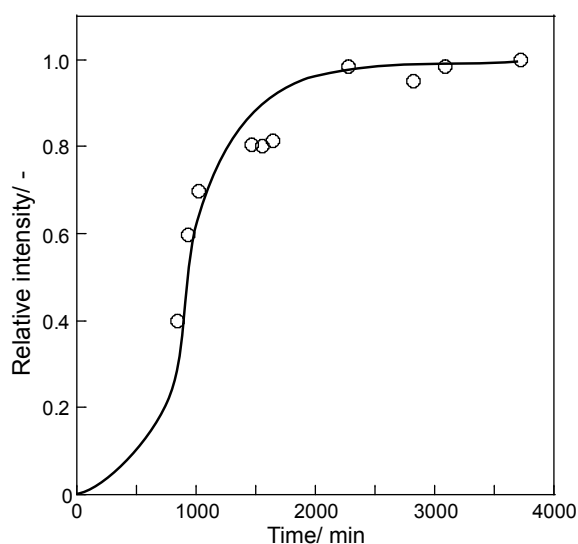


図3 結晶形(110)/(200)相対ピーク強度の時間変化プロット

以上のように、溶媒揮発過程における回折パターンを追跡することで、PLA の高次構造形成過程を評価することができた。本手法は、PLA のみならず、他の結晶性高分子にも適用可能な測定手法であり、高分子固体膜の高次構造制御に有用な基礎知見を得ることが可能となる。

今後の課題：

PLA の結晶構造形成は、用いる溶媒組成や揮発速度によって変化することも考えられるため、様々な条件を検討することができれば、より深い知見を得ることができると考えられる。さらに、PLA 以外の結晶性高分子に同様のセットアップを適用し、高次構造形成過程を評価することができれば、本手法の高い汎用性を示すことができると考えられる。

参考文献：

[1] Y. Song, K. Tashiro, D. Xu, J. Liu, Y. Bin, *Polymer* **54**, 3417, (2013).

©JASRI

(Received: January 26, 2015; Early edition: May 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)