

動的ナノ構造解析による繊維物性の分子論的考察

○梶原莞爾、浦川 宏、奈倉正宣*、大越 豊*、高橋正人*、
藤松 仁*、谷上哲也*、後藤康夫*、山浦和男*
京都工芸繊維大学 工芸学部、信州大学 繊維学部*

1. 緒 言

繊維材料は、高度に配向した一次元構造を有し、種々の物性の異方性が特徴である。繊維構造は、紡糸過程を経て発現するが、その構造形成過程を分子レベルの大きさで直接観察した研究は、極めて少ない。適当な観察方法がなかったことが大きな理由ではあるが、繊維材料の高強度化及び高機能化への要求が高まるにつれ、繊維構造発現の機構に関する知見の必要性が認識されてきている。

一方、構造観察の手段として電磁波散乱が有効であることはよく知られている。なかでも、波長が数 Å の X 線や中性子線を用いる、いわゆる小角 X 線(中性子)散乱(SAXS、SANS)は、数十 Å から約千 Å の大きさの範囲を観察する方法として有力である。この大きさの範囲は、繊維中の高分子が構築する微細構造の大きさに相当し、これを詳細に検討するために SAXS 法は好適である。しかしながら、SAXS 強度は、一般に微弱であり、解析可能なデータを得るためには高強度の入射 X 線が要求される。十分な入射 X 線強度が得られない場合には長時間測定で散乱強度を蓄積する手法がとられる。本研究の目的は、繊維構造発現過程を分子レベルの大きさで解析し、繊維物性との関連を調べることにある。そのためには、SAXS を短い時間間隔でストロボ撮影のように連続的に、いわゆる時分割測定しなければならず、必然的に高強度の X 線源が必要である。

近年、蓄積リングから放射される X 線(放

射光)を利用した小角 X 線散乱実験が可能となり、短時間での構造観察ができるようになった。放射光利用実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設及び高輝度光科学研究センター(SPring 8)で共同利用実験として行うことができるが、測定時間を、予備実験を含めて十分に得ることは甚だ困難である。紡糸装置などの複雑な装置を試料周りに配置して実験する場合には、時間の不足がより大きく影響する。従って、実験室レベルで予備実験が可能になる SAXS 測定装置の設置が研究を進める上で不可欠な状況にある。別の見方をすれば、このような装置の設置により、限られた放射光資源をより有効に活用できるようになると考えられる。

本報告では、超高輝度 X 線発生装置と多層膜ミラーの組み合わせによる新しい SAXS 測定装置について述べるとともに、その現況を報告する。

2. 構造解析システムの構築と現況

システムは、回転対陰極型超高輝度 X 線発生装置((株)リガク、FR-D)と Side by side 型多層膜ミラー(Osmic Inc, USA, Confocal Max-Flux Optics)の、新しい組み合わせからなる点収束型光学系の小角散乱装置である。散乱 X 線の検出には 1 次元位置敏感型比例計数管(PSPC)及びイメージングプレ



Fig.1 Optical system for small angle X-ray scattering to collimate and focus a beam using side by side geometry of multilayer optics.

ート (IP) を備えている。光学系の概念図を Fig.1 に示す。

発生装置の光源は、銅ターゲット上で $0.1 \times 0.1\text{mm}$ の大きさで、最大 3.5 kW の負荷をかけることができる。この条件で得られる輝度は 35 kW/mm^2 となり、実験室レベルで設置できる X 線発生装置としては最も明るい。この光源から発生する X 線を多層膜ミラーで集光させ利用する。このミラーは、電子密度の異なる材質 ($\text{W/B}_4\text{C}$) を円筒面上に交互に積み重ねた多層膜構造である。多層膜界面における反射を利用することで高効率で X 線を集光する。X 線の入射位置が異なると入射角度が違い、反射する X 線の波長が異なる。これを避けるために膜厚を連続して変化させている (Fig.2, 3)。このミラーを 2 枚、Fig.1 のように配置することで単色化 ($\text{CuK}\alpha:1.54\text{Å}$) と集光(焦点距離: 775mm)を同時に行うことができる。

これまで、この光学系の特徴を詳細に検討してきた。従来、点収束系では、検出器位置に X 線を集光させ、最も高い小角分解能を得る。しかし、この光学系で、その配置をとっても、理由は明確ではないが、寄生散乱の裾

が広角側へ広がり、高い小角分解能は得られなかった。長周期構造 ($L=670\text{Å}$) を有するコラーゲン試料の 3 次の回折ピークを観察できるだけであった。そこで、X 線の焦点位置に試料を配置してみた。この配置では、X 線ビームのサイズが最小になる位置で、四象元スリットにより X 線を制限することができる。この配置におけるコラーゲンの回折パターン(カメラ距離: 70cm)は Fig.4 のように観察された。これをサーキュラーアベレージした散乱曲線がグラフである。コラーゲンの 1 次から 13 次までの回折ピークが観察でき、 700Å 以上の高い小角分解能が得られていることがわかる。この分解能は、高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設に設置されている SAXS 測定装置(酵素回折計)の分解能と同等である。入射強度は及ばないが、比較的遅い構造変化には十分追従でき、放射光を利用したより速い時分割測定の予備実験も可能になった。繊維の静的構造解析にも有力な測定装置になると期待できる。

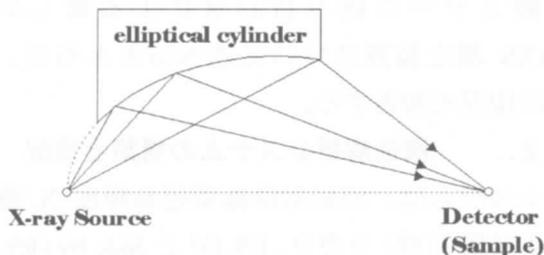


Fig.2 Focussing of X-ray using an elliptical cylinder mirror

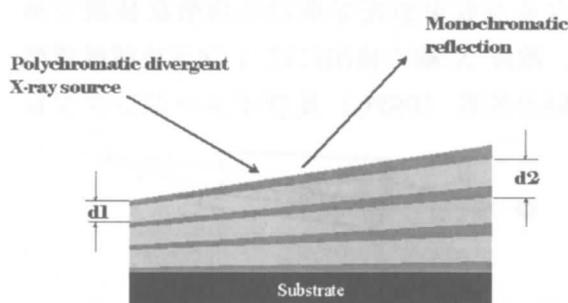


Fig.3 Multi-layer structure of X-ray focussing mirror

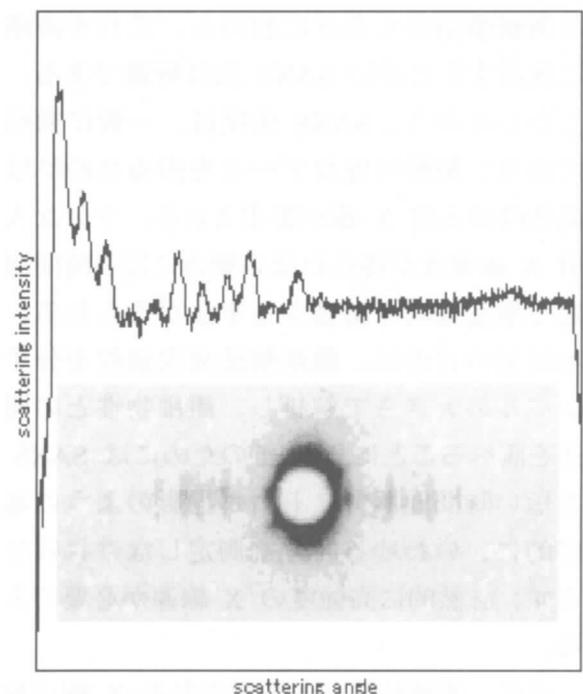


Fig.4 Diffraction pattern of collagen.