

2018B1580

BL19B2

***In-situ* USAXS による非溶媒誘起相分離ダイナミクスの構造解析**
***In-situ* Study for Nonsolvent Induced Phase Separation**
by Ultra Small Angle X-ray Scattering

岩間 立洋, 廣澤 和, 坂本 直紀
Tatsuhiko Iwama, Kazu Hirosawa, Naoki Sakamoto

旭化成株式会社
Asahi Kasei Corporation

銅アンモニアセルローズ溶液の非溶媒誘起相分離における構造形成過程を *in-situ* Ultra Small Angle X-ray Scattering (USAXS) で追跡した。原液を凝固液浸漬後まず超小角領域において散乱強度が増加し、その後、ある誘導時間経過後に約 10 nm の相分離構造が形成されることが明らかになった。浸漬時間 60 秒において超小角領域に散乱シヨルダーが観察され、その構造サイズは約 270 nm であることがわかった。その散乱シヨルダーは経時的に不明瞭になりべき乗の散乱へと変化した。超小角領域に観察された構造は初期構造が数 100 nm であり、経時的に成長する可能性が示唆された。

キーワード： USAXS, *in-situ* USAXS, 非溶媒誘起相分離, NIPS, 時分割測定

背景と研究目的：

ポリマー溶液を非溶媒に浸漬することで相分離構造形成する非溶媒誘起相分離(Non-solvent Induced Phase Separation : NIPS)プロセスはフィルター用微多孔膜等非常に多くの製品の製造に用いられている。しかし、NIPS 過程は、ポリマー溶液を非溶媒に浸漬した後、ポリマー溶液中の溶媒と凝固液中の非溶媒の相互拡散が起こるため、時々刻々ポリマー溶液の組成が変化する非常に複雑なプロセスである。そのため、定量的な解析がなされている例は少なく試行錯誤による製品開発がおこなわれている。本研究では NIPS を用いた湿式紡糸プロセスの理解を目的としている。再生セルローズ繊維であるキュプラアンモニウムレーヨン (ベンベルグ®) は銅アンモニア水溶液に溶解したセルローズ溶液を水中で湿式紡糸することで製造されているが、このプロセスでは溶液中のアンモニアが水相に移動することでセルローズの溶解度が低下し、10 nm ~ 数 10 nm の相分離構造を形成することが知られている[1]。相分離ダイナミクスの原理原則の理解を深めることで、生産性向上・物性向上の指針を得ることが期待される。我々はこの相分離プロセスをシミュレーション[2,3]、及び X 線を用いて解析を行っている。これまでに放射光施設 SPring-8 の BL03XU において、*in-situ* Small Angle X-ray Scattering (SAXS) による相分離ダイナミクスの解析を行ってきた[4]。後述の実験項で示す平膜モデルを用いた凝固実験において得られた時分割 SAXS プロファイルを図 1 に示した。横軸は散乱ベクトル $q (= 4\pi\sin\theta/\lambda)$ の絶対値であり、 2θ は散乱角、 λ は X 線波長である。塗工原液を凝固液へ浸漬した 168 秒後、 $q \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$ にそれまで存在しなかったシヨルダー形状の散乱が出現し、それが成長する様子が捉えられた。この構造サイズを定量化するためにランダムな二相構造の散乱を表す Debye - Bueche の式($I(q) = I_0/(1+\varepsilon^2q^2)^2$) [5]によりフィッティングを行った(I_0 : 定数、 ε : 相関長)。その結果、相関長 ε は約 12 nm であることがわかった。一方、最小角の $q = 0.015 \text{ nm}^{-1}$ における散乱強度の変化を見ると、 $q \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$ に散乱シヨルダーが現れる前に散乱強度が増加している。しかし、小角の散乱角領域が不足していたため、構造サイズの定量化ができないことが問題となっていた。そこで、より小角領域を観察することが可能な SPring-8 の BL19B2 を用いることにより、浸漬直後から約 10 nm の相分離構造形成前に観察される構造の構造サイズを解析することを目指した。

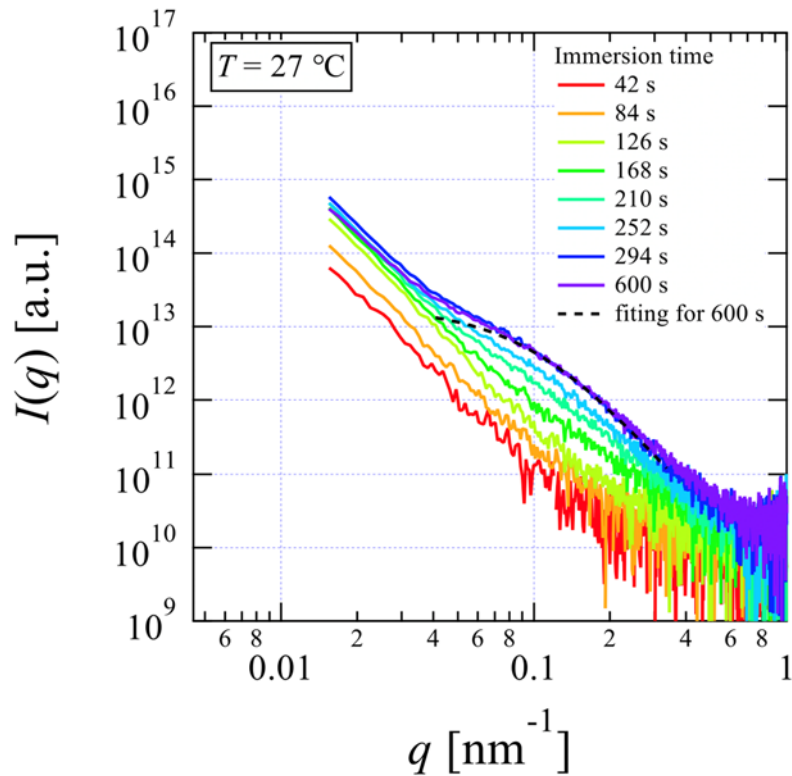


図 1. BL03XU において、凝固 *in-situ* SAXS 測定で得られた時分割 SAXS プロフィール。凝固浴温度は 27 °C。

実験：

銅アンモニア法再生セルロースの凝固過程における構造形成を明らかにするために、平膜を用いて検討した。図 2 に示すようにクリアランス 320 μm のアプリケーションを用いて、50 mm \times 50 mm のアクリル板上（厚み 1 mm）に銅アンモニアセルロース溶液を塗工した後、重量を測定し、アクリル板の重量を引くことで塗工原液の重量を得た。塗工膜厚の確認のために塗工原液の重量測定は重要である。その後、X 線軸上に設置した厚み 15 mm の凝固液（水）が満たされた凝固槽に浸漬し、時分割 Ultra Small Angle X-ray Scattering (USAXS) により構造変化を測定した。塗工から浸漬までに約 15 秒要した。凝固浴には、常に新しい水を流量 60 ml/min で供給した。凝固浴温度は 27 °C とした。

USAXS 時分割測定は SPring-8 BL19B2 で実施し、超小角領域を観察するために、カメラ長は 42 m とした。凝固浴中の厚さ 15 mm の水に対して、X 線を十分に透過させるために波長 λ を 0.07 nm とした。X 線は膜法線方向から入射し、透過散乱光を 2 次元検出器 (PILATUS 2M) により検出した。露光時間を 5 秒、休止時間を 10 秒とし、15 秒間隔で USAXS 時分割測定を実施した。本測定では、浸漬後 45 秒から測定を開始した。これは実験ハッチの扉を閉める作業から測定開始までに約 45 秒要したためである。

図 2 に示した BL03XU で実施した SAXS 時分割測定では、カメラ長を 8 m、波長 λ を 0.1 nm とし、2 次元検出器として PILATUS 1M を使用した。露光時間を 1 秒、休止時間を 5 秒とし、6 秒間隔で SAXS 時分割測定を実施した。その他の測定条件は、BL19B2 と同様である。

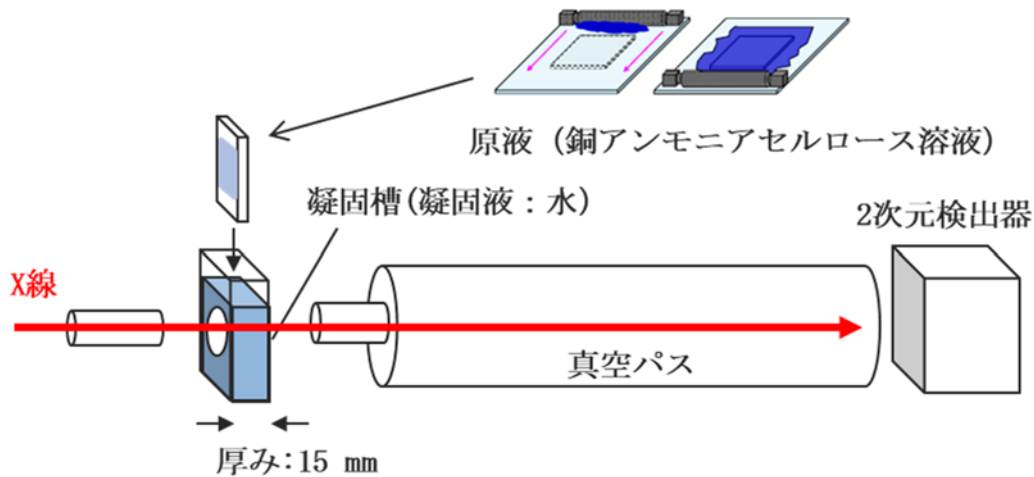


図 2. 平膜モデルの凝固 *in-situ* SAXS 測定模式図。

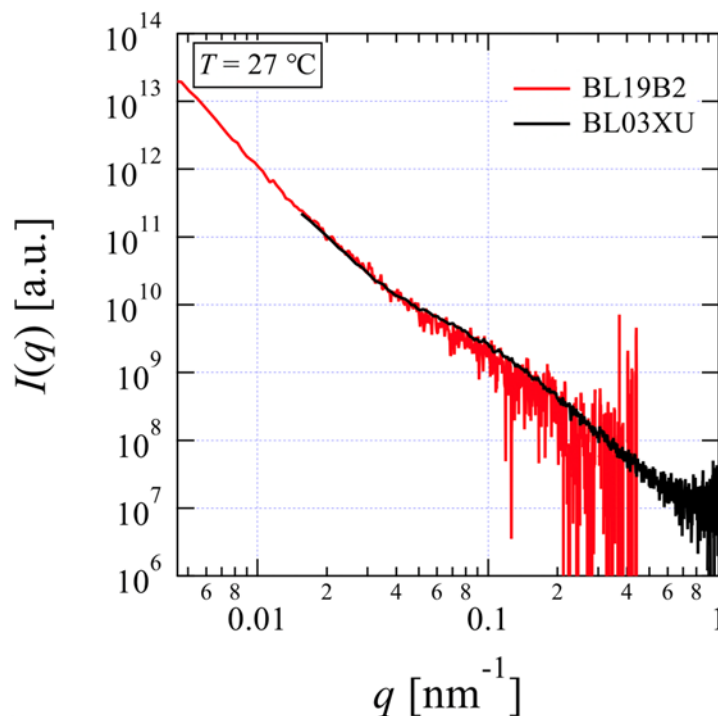


図 3. 凝固後のサンプルから得られた SAXS/USAXS プロフィール。
凡例は測定を実施したビームライン。BL03XU で測定した SAXS プロフィールは、BL19B2 の USAXS プロフィールと重なるように定数倍して比較した。

結果および考察：

図 3 に BL03XU と BL19B2 で実施した SAXS/USAXS プロフィールを示した。これらのプロフィールは凝固浴に浸漬後長時間経過した後の完全に凝固したサンプルから得られた散乱である。BL19B2 ではこれまで観察ができていなかった $0.0045 < q \text{ (nm}^{-1}\text{)} < 0.015$ の超小角領域の観察ができていたことが分かる。

次に BL19B2 において得られた時分割 USAXS プロフィールを図 4 に示した。図 1 に示した結果と同様に、水への浸漬後に超小角領域における散乱強度が増加した後、 $q \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$ に約 10 nm の相分離構造由来の散乱が観察された。浸漬 45 秒では散乱強度が弱く、相分離が起こっていないことが示唆される。また、浸漬 60 秒において、今回初めてこれまで観察できていなかった超小角

領域にショルダー形状の散乱が観察された。小角の散乱角領域が不足していたため、精度は悪いが、上述の Debye – Bueche の式を用いたフィッティングから相関長 ξ は約 270 nm であることがわかった。散乱ショルダーは経時的に不明瞭になり、べき乗の散乱へ変化した。つまり、超小角領域に観察される構造の初期構造サイズは数 100 nm であり、経時的に成長していくことが示唆された。

銅アンモニアセルローズ溶液の NIPS 過程では、水浸漬後に数 100 nm の構造が形成された後、約 10 nm の相分離構造が形成されることが示唆された。本測定から、超小角領域に観察されたショルダー位置が広角側へシフトしている様子は見られていないため、数 100 nm の構造が収縮し、約 10 nm の相分離構造となったとは考えにくい。相分離によるものではなく、セルローズに混在しているヘミセルローズや銅の化合物が水へ析出する可能性も考えられる。今回初めて超小角領域に観察された構造の定量化に成功できたが、その構造の由来と形成メカニズムの解明は今後の課題である。

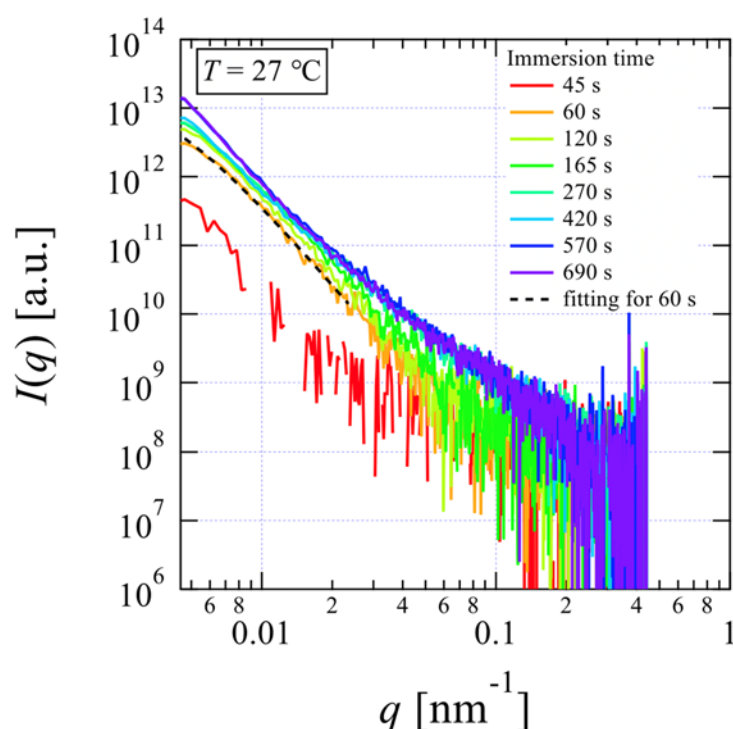


図 4. BL19B2 において、凝固 *in-situ* USAXS 測定で得られた時分割 USAXS プロフィール。凝固浴温度は 27 °C。

謝辞：

本研究の *in-situ* SAXS は BL03XU において実施された（課題番号 2016A7201、2017A7201、2018A7201）。本研究の *in-situ* USAXS は BL19B2 において実施された（課題番号 2018B1580）。

参考文献：

- [1] 宮本郁也, 繊維機械学会誌, **49**(12), T305 (1996).
- [2] D. R. Tree *et al.*, *Soft Matter*, **13**, 3013 (2017).
- [3] J. U. Garcia *et al.*, *ACS Macro Letters*, **9**, 1617 (2020).
- [4] N. Sakamoto, 繊維学会誌, **76**(6), 214 (2020).
- [5] P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **20**, 518 (1949).