

陽電子消滅寿命測定による高分子材料の自由体積空隙サイズ解析

高分子材料の陽電子消滅寿命測定では、自由体積空隙と呼ばれる分子鎖の隙間の大きさを評価することが可能である。高分子の様々な物性や機能に関係すると考えられる自由体積のサイズを観測することで、材料の構造変化や物性・機能の発現メカニズムの解析に役立てることが期待される。本稿では、機能化ポリプロピレンの物性発現メカニズム解析や、太陽電池封止材用エチレンビニルアセテート樹脂や熱可塑性炭素繊維強化樹脂の劣化解析に陽電子消滅寿命測定を活用した事例を用いて技術の特徴を解説する。

萩原英昭

1 はじめに

高分子材料の物性や機能を議論する際に、しばしば自由体積という概念が用いられる¹⁾。1942年にFloryとHugginsから提唱された自由体積理論は、複数の学術領域でそれぞれに発展したため明確に定義が統一されていないが、一般的には、高分子鎖が動く(ジャンプする)ことのできる程度の大きさを持った分子間の隙間としてイメージされる。高分子の自由体積は、多くの場合、全体積中の数%を占めており、材料中の物質透過や熱物性など様々な物性・機能に影響する。例えば、水処理用分離膜やガス分離膜・バリア膜などにおいては、溶質の透過しやすさを示す透過係数が溶質と膜の親和性を示す溶解度係数と溶質の拡散係数の積で表されるが、拡散係数は溶質サイズと自由体積空隙サイズの関係によって変化する。また、エポキシ樹脂などネットワーク構造を有する非晶質の熱硬化性樹脂では、硬化が進んだ材料は高い熱安定性(高いガラス転移温度： T_g)を示すが、これは、分子鎖間架橋により自由体積が減少して分子鎖の運動性が抑制されたためと考えることができる。

したがって、高分子の様々な性質の起源を探るために自由体積の解析は重要であるが、ナノメートル未満構造である自由体積の姿を捉えるのは困難な課題であり、従来は理論計算などによる評価が主であった。しかし近年、陽電子消滅寿命測定や、 ^{129}Xe をプローブとする核磁気共鳴分光測定($^{129}\text{Xe-NMR}$)など、自由体積を直接解析可能な手法が開発され注目を集めている。特に陽電子消滅寿命測定については、局所分析や環境制御分析も可能になるなど分析装置技術の進展が目覚ましく、高分子構造解析への活用例が増加している。

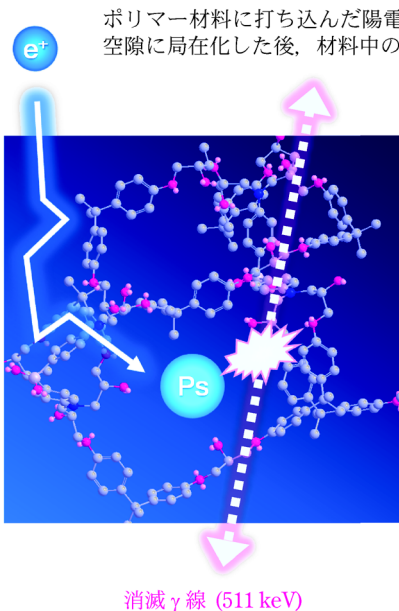
本稿では、陽電子消滅寿命測定の原理と実験法について簡潔に述べるとともに、高分子材料評価における陽電子消滅寿命測定の活用事例について紹介する。

Analysis of Free-volume Hole Size of Polymer by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy.

2 陽電子消滅寿命測定の原理

電子の反物質である陽電子は正の電荷を持ち、電子と出会うと質量に相当するエネルギーを持った γ 線(消滅 γ 線)を放出して対消滅する。陽電子消滅寿命測定は、対象材料に陽電子を打ち込んでから陽電子消滅が起こるまでの時間が、材料中の微細空隙の大きさと相関することを利用して空隙サイズを評価する手法である。陽電子を物質中に打ち込むと、周囲の物質をイオン化する等の相互作用を経て、運動エネルギーを失い熱化する。この過程はスパーモデルとして知られている²⁾。陽電子は物質に対して負の仕事関数を持つため、熱化した陽電子は拡散して空隙や表面に局在化する。空隙など電子密度の低い場所に捕捉された陽電子が、材料の電子と衝突して消滅するまでの寿命は、材料バルクで消滅した陽電子の寿命に比べて長くなる。高分子やガラスなどの非晶質材料に注入された陽電子の一部は、材料中の電子と束縛状態をとってポジトロニウム(Ps)粒子を形成する²⁾。構成する電子と陽電子のスピンの反平行(一重項)のものをパラポジトロニウム($p\text{-Ps}$)、スピン平行(三重項)のものをオルトポジトロニウム($o\text{-Ps}$)と呼び、その比率は1:3となる。Psの形成確率は材料の化学構造や空隙量等により変化する。例えば、ポリジメチルシロキサンなどは30%以上の $o\text{-Ps}$ 形成率を示すが、良く知られているポリイミド樹脂の一つであるカプトンではPsが形成されない(このため、カプトンはバックグラウンドの測定に良く利用されている)。化学構造によりPs形成率が異なる理由としては、現在も議論が行われているが、例えば材料の電気陰性度の影響などが提唱されている。また、結晶性の高分子材料でよくみられる現象として、結晶化度の違いによりPs形成確率が変化する。これは、結晶中ではポリマー鎖が密にパッキングされておりPsが存在(形成)できる空隙が存在しないためと考えられている。

生成したPsの消滅過程は、 $p\text{-Ps}$ と $o\text{-Ps}$ では異なる。



ポジトロニウム (Ps)	
ボーア半径 [nm]	~0.1 (H 原子の倍)
イオン化ポテンシャル [eV]	~6.8 (H 原子の 1/2)

空際サイズが大きいとポジトロニウムの寿命は長くなる

図 1 高分子材料の陽電子消滅寿命測定イメージ

o-Ps は自身を形成する電子と陽電子の反応により速やかに自己消滅を起こすが、*o*-Ps は電子密度の低い領域に拡散して局在化し空際のプローブとなる。すなわち、高分子材料の測定では、*o*-Ps が自由体積空際にトラップされて消滅した成分の寿命値から、自由体積空際サイズを評価することが可能である (図 1)。*o*-Ps を形成している陽電子は材料中の電子との対消滅 (ピックオフ消滅) あるいは自己消滅のいずれかの過程で消滅するが、空際がある程度以上大きいと自己消滅が支配的となるため、実用的に陽電子消滅寿命測定で評価できる空際のスケールは、数 Å から数ナノメートルの範囲となる。なお、*o*-Ps のピックオフ消滅は 2 光子消滅であるのに対して自己消滅は 3 光子消滅であるので、これらは弁別可能である。また、測定する材料の状態によっては Ps の形成や消滅が上記とは異なる挙動を示すことがあるが、詳細については参考文献を参照されたい²⁾。

3 高分子材料の陽電子消滅寿命測定実験

β +壊変する放射性同位元素 (RI) や、加速器等を用いて人為的に生成される陽電子パルスビームを利用して材料中へ陽電子を注入し、発生する消滅 γ 線を BaF₂ などのシンチレーターと光電子増倍管の組み合わせにより検出することで、陽電子消滅寿命を計測する³⁾。材料表面から陽電子が打ち込まれる深さは、陽電子のエネルギー (E) と材料密度 (ρ) に依存し、平均深さ (Z_m) は式 (1) で計算できる。なお、打込まれる陽電子の深さ分布は図 2 に示すように、深くなる (E が強くなる) ほど広がることに留意する必要がある。

$$Z_m = \left(\frac{40}{\rho}\right) E^{1.6} \dots\dots\dots (1)$$

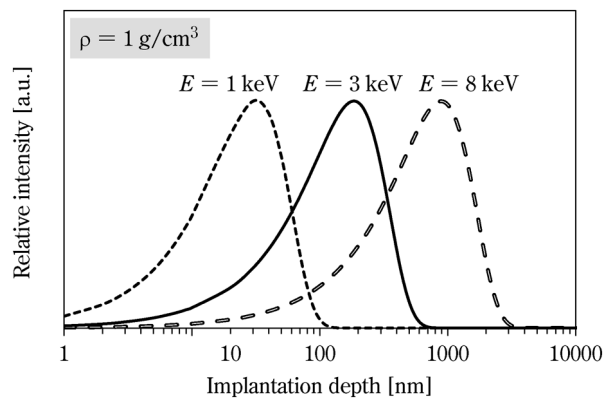


図 2 陽電子打ち込みエネルギー (E) と打ち込み深さの関係

RI 陽電子線源の一つである ²²Na から放出される陽電子は最大 0.5 MeV のエネルギーを持ち、密度 1 g/cm³ の高分子材料では 1 mm 程度まで到達するため、そのままサンプルに密着させて用いれば材料バルクの評価に有効である。また加速器等により生成させた陽電子ビームのエネルギーを制御して用いれば、薄膜の評価や材料表面近傍の深さ方向解析も可能である。それぞれの測定装置の構成等については、参考文献を参照いただきたい^{3)~5)}。

²²Na 線源を用いる場合は β +壊変に伴って放出される 1.275 MeV のガンマ線が検出されたタイミングを、また陽電子パルスビームを用いる場合は材料に陽電子を打ち込むタイミングをスタート信号とし、いずれも消滅 γ 線を検出したタイミングをストップ信号として、陽電子の寿命を計測する。通常は 1 回の測定で百万から数百万の消滅イベントを蓄積してヒストグラム (寿命スペクトル) を得る。高分子材料の陽電子消滅寿命測定では、一般的には図 3 に示すような寿命スペクトルが得

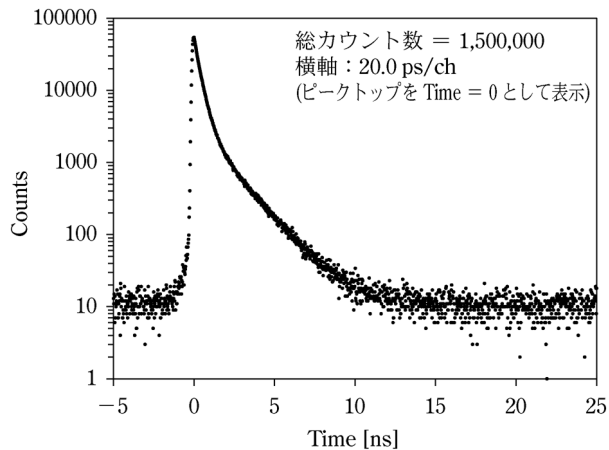


図3 高分子材料の陽電子消滅寿命スペクトルの例

られる。ここでは、*p*-Ps や、Ps を形成しない単体陽電子の消滅による短寿命成分と、空隙中での *o*-Ps 消滅に起因する長寿命成分が混在している。ここで、成分数を *i*, 各成分の平均寿命を $\tau=1/\lambda$ (λ : 消滅率), 各成分の消滅過程の割合 (相対強度) を *I* とおき, 消滅寿命スペクトルを *C*(*t*) として以下の式(2)を仮定する³⁾。

$$C(t) = \sum_{j=1}^i \frac{I_j}{\tau_j} \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \dots\dots\dots(2)$$

実際に取得されたデータには測定システムの時間分解能の影響があるため、*C*(*t*) と時間応答関数 (装置関数) とを畳み込んだフィッティング関数を用いて、最小自乗法によりフィッティングを行い各成分の平均寿命を算出する。一般的なポリマー材料では3成分フィッティングを行うが、測定対象が Low-*K* 材料である場合など、空隙スケールの異なる複数の空隙成分の存在が予想される場合は、4成分や5成分でのフィッティングを行うこともある。陽電子消滅寿命測定実験から自由体積空隙サイズを求めるには、空隙を球体と仮定した半経験的量子モデルである Tao-Eldrup 式(3)を用いて、フィッティングにより得られた長寿命成分である *o*-Ps 寿命値 (τ) から空隙半径 (*R*) を算出する²⁾。

$$\tau = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + 0.166} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi}{R + 0.166}\right) \right]^{-1} \dots\dots\dots(3)$$

4 高分子材料評価における活用事例

高分子の自由体積サイズ解析が可能であるという特徴から、分離膜やバリア膜の評価において陽電子消滅寿命測定の活用事例が多く報告されている。また、ネットワークポリマーの評価においても硬化過程の自由体積サイズ変化を観測した事例などがある。この他、高分子材料の構造と物性・機能の相関が変化する様々な場面において、自由体積サイズの変化を観察することは、その発現

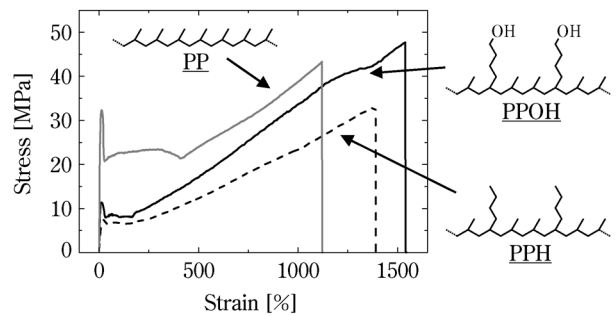


図4 水酸基含有 PP の応力ひずみ曲線 (Reprinted with permission from Macromolecules 2013, 46, 4432-4437. Copyright 2013 American Chemical Society.)

メカニズム解明に役立つと期待できる。高分子の変性による改質や劣化の解析に陽電子消滅寿命測定を活用した事例を以下に紹介する。

4.1 ポリプロピレン (PP) への水酸基導入による高強度化のメカニズム解析⁶⁾

水酸基を持つビニルモノマーとプロピレンを共重合して得られた水酸基含有ポリプロピレン (PPOH) は、高い極性物質親和性を持つとともに、通常の PP よりも高い引張破断強度を示すことが分かっている。stress-strain 曲線 (図4) から示されるように、PP に極性基のない分岐を導入した共重合体 (PPH) では、引張伸度が増大する一方で引張破断強度が低下し柔軟な材料特性を示すが、水酸基を有する分岐を導入した PPOH の場合は、引張伸度とともに引張破断強度も増大して高い靱性を示す。一般的に高分子材料の引張破断強度は結晶構造の影響が大きく高結晶化度のもほど高い強度を示す傾向にあるが、これらの分岐ポリマーはいずれも PP よりも結晶化度が低く、PPOH の高い強度は結晶構造に由来するものではないことが示唆された。すなわち、非晶部の構造が物性の起源となっていると推測されることから、PP, PPH, PPOH の三つに対して陽電子消滅寿命測定を適用した。

陽電子消滅寿命測定は、²²Na 線源をそのまま用いるバルク法により行った。図5には、観測された *o*-Ps 寿命 (自由体積空隙サイズ) の分岐量依存性を示す。水酸基を持たない PPH では分岐が増えるにしたがって自由体積空隙サイズが増大した。一方、水酸基を持つ PPOH では、分岐量が増えるとともに自由体積空隙サイズは減少した。一般的に、分岐構造はポリマー鎖のパッキングを乱すことから、分子鎖間隙が広がって自由体積サイズも増大すると考察できるが、分岐末端に水酸基があると、その効果を打ち消すほど強い高次構造変化を起こすことが示された。また温度可変 IR の結果などから、PPOH では、分岐末端の水酸基による水素結合

ネットワークが非晶部に形成していると考えられた。引張試験における PPH と PPOH の物性の違いは、このようなポリマー非晶部の構造に由来すると推測でき、非晶部の水素結合形成による自由体積空隙サイズの減少と分子運動性の抑制が、PPOH の高い靱性の起源になっていると思われる (図 6)。

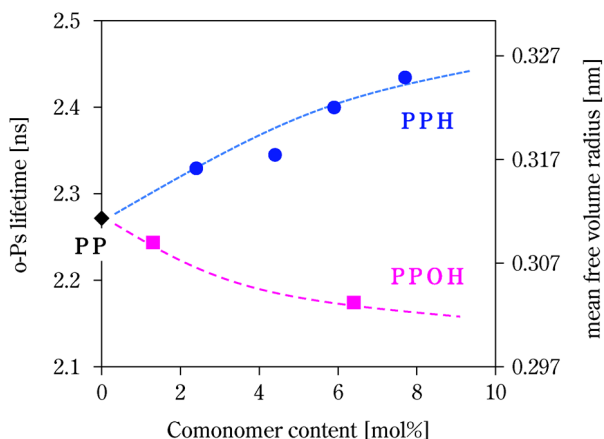


図 5 *o*-Ps 寿命 (自由体積空隙サイズ) の分岐量依存性 (Reprinted with permission from Macromolecules 2013, 46, 4432–4437. Copyright 2013 American Chemical Society.)

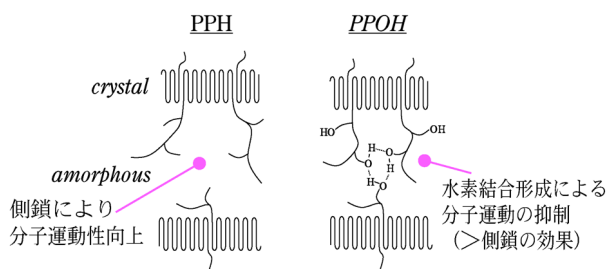


図 6 PP 非晶部構造の物性への影響

4・2 太陽電池封止材エチレンビニルアセテート樹脂 (EVA) の劣化評価⁷⁾⁸⁾

現在普及している結晶シリコン系太陽電池モジュールでは、一般的にシリコンセルの封止材として架橋型 EVA シートがラミネートされている。太陽電池モジュールの信頼性において長期耐久性は重要な課題であるが、これまでの研究から、EVA から発生した酢酸がセルの電極部材を腐食させるなどして大きな劣化要因となることが分かっている。よって太陽電池の信頼性評価のためには、モジュールの構成や設置環境等の条件の違いにより EVA からどのように酢酸が発生するかを知ることが必要だが、溶媒に不溶な架橋 EVA の構造を解析できる分析手法は限られている。従来は、モジュールから取り出した EVA を水に浸漬した後、溶出液のイオンクロマトグラフィーにより EVA 中の遊離酢酸量を推測する手法などが用いられてきたが、劣化メカニズムを詳しく考察するためには、EVA シート中の分子構造変化を調べる必要があった。

EVA 側鎖で脱酢酸が起こりエチレンビニルアルコール構造へと変化すると、陽電子消滅寿命測定で観測される *o*-Ps 寿命が短縮することが分かっている (図 7)。こ

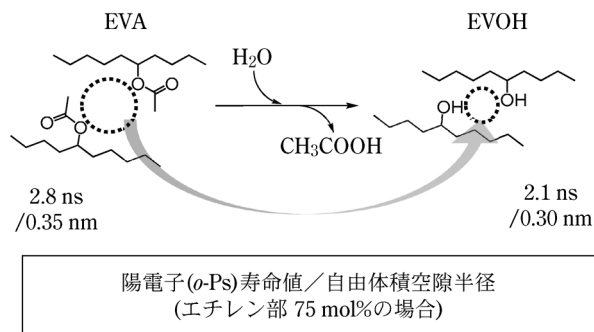


図 7 EVA の脱酢酸による自由体積サイズ変化

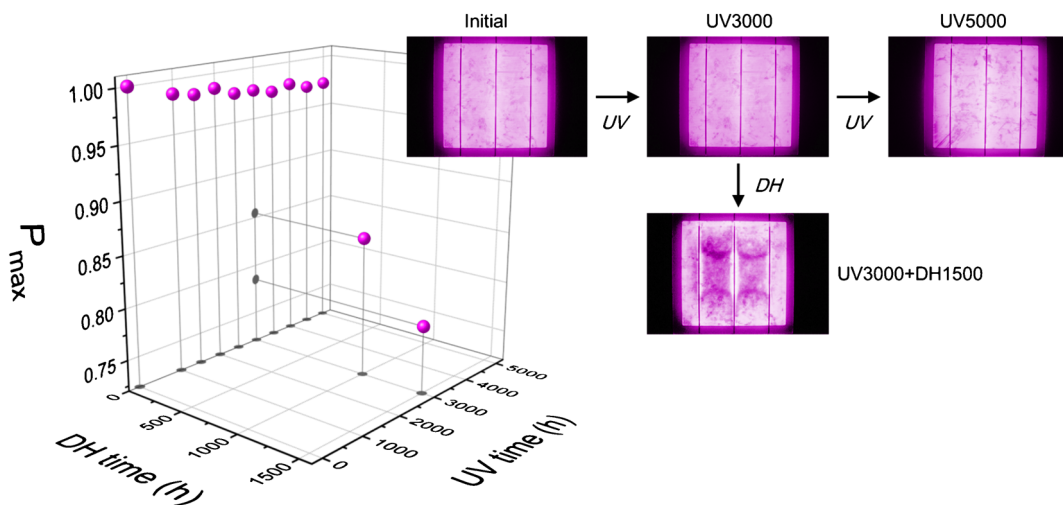


図 8 劣化試験を行った太陽電池モジュールの発電性能 (Copyright 2018 The Japan Society of Applied Physics)

れは、側鎖のサイズが小さくなるとともに、側鎖同士の水素を形成しやすくなり分子鎖間のパッキングが密になるためと考えられる。そこで、UV 照射および湿熱劣化 (damp heat, DH) 試験を行った太陽電池モジュールについて、発電性能試験を行った後に、モジュールから取り出した EVA シートの陽電子消滅寿命測定を行い、発電性能の低下と脱酢酸による EVA 構造変化との関係を調べた。

図 8 には、劣化試験時間の経過による発電最大出力 (P_{max}) の変化と、モジュールに逆電圧をかけて得られたエレクトロルミネッセンス (EL) 像を示す。UV 照射時間とともに P_{max} は徐々に低下した。また、UV 照射後のモジュールに DH 試験を実施すると、大幅に P_{max} が低下することが分かった。 P_{max} の低下したモジュールでは EL 像に暗視野が広がり、電荷の流れが妨げられている部分があることが示唆される。陽電子消滅寿命測定は、図 9 に示すように、取り出した EVA シートのガラスカバーおよびシリコンセルに接していた双方の表面に対して、陽電子ビームのエネルギーを制御して照射し、深さ方向の自由体積サイズプロファイルを得た。図 10 には、観測された *o*-Ps 寿命および見積もった自由体積サイズの、陽電子打ち込みエネルギー依存性を示す。本実験で観測したエネルギー領域では、ガラス側、セル側の両面とも、 P_{max} の低下したサンプルでは自由体積サイズが小さくなっていることが分かった。また、DH 試験後のサンプルでは、表面近傍ほど自由体積サイズの減少が顕著であった。

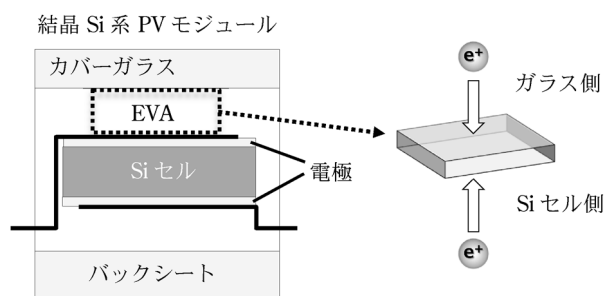


図 9 太陽電池モジュールの構成と EVA サンプルング方法

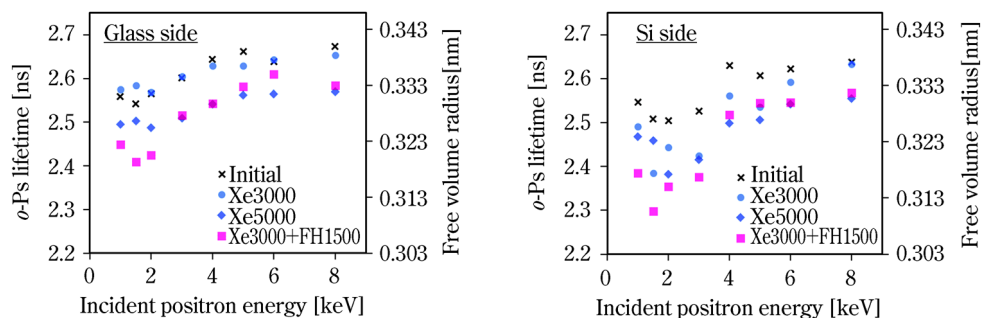


図 10 劣化試験後の EVA の *o*-Ps 寿命 (陽電子打ち込みエネルギー依存性) (Copyright 2018 The Japan Society of Applied Physics)

自由体積サイズの減少した部分では、脱酢酸が起こっており、減少幅が大きいほど酢酸の発生量が多いと推測できる。観測した EVA の表面は、カバーガラスやセルとの界面を形成していた部分である。太陽電池モジュールにはバックシートから水分が浸入するが、セルと EVA との界面近傍は、バルクよりも水分が拡散しやすいと考えられる。EVA の脱酢酸は光酸化や加水分解により進行するが、界面近傍はより加水分解が起こりやすい環境にあり、また生じた酢酸が触媒となることで、この部分の加水分解反応が加速的に進行したと考察できた。

4.3 加熱水蒸気中に曝した炭素繊維強化ナイロンの劣化メカニズム解析⁹⁾

炭素繊維強化樹脂 (CFRP) は航空機用途などで重要な材料として普及しているが、近年、より低コストで製造できる熱可塑性炭素繊維強化樹脂 (CFRTP) が、自動車用途などで実用化を期待されている。CFRP はエポキシ樹脂など熱硬化性樹脂をマトリクスとして専用装置で製造されるが、CFRTP では射出成型など一般的なポリマーの成形加工機を用いるため、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどがマトリクスとして検討されてきた。中でも機械強度と耐熱性のバランスに優れたポリアミド (ナイロン樹脂) の汎用性が高く、有望な候補である。しかし、ナイロン系の CFRTP はエポキシ系の CFRP に比べ耐久性で劣ると予想されるため、劣化メカニズムの解析に基づいた寿命評価法を確立することが、実用化のキーポイントになると考えられる。

そこで、ナイロン 6 をマトリクスとした CFRTP について、加速劣化試験法の開発と、劣化メカニズムの解析を検討した。炭素繊維シートにナイロン 6 を含浸させて熱プレスにより CFRTP を作成した。ナイロンの主要な劣化反応として加水分解を想定し、図 11 に示す密閉容器内で加圧された加熱水蒸気に曝すプレッシャークッカー法により劣化試験を行った。その結果、加熱温度と水蒸気圧に依存して CFRTP の劣化が進行し、機械強度が低下することが分かった。サイズ排除クロマト

グラフィーによりナイロン6の分子量を調べたところ、劣化試験サンプルでは分子量が低下しており、加水分解が進行していることが確認された。しかし、分子量低下と機械強度低下は完全には相関しておらず、分子構造変化だけでなくナノメートルスケール構造変化も物性低下に寄与していることが示唆された。

そこで、劣化試験におけるナノスケール構造の変化を調べた。140℃で劣化試験を行ったサンプルの走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行ったところ、劣化サンプルではマイクロクラックが多数発生しており、これが機械強度低下の大きな要因であると考えられた (図12)。マイクロクラックの発生は、CFRTPの中で局所的な密度変化が起こったことに起因すると推測される。図13には、示差走査熱量測定 (DSC) により求めたナイロン6の融解エンタルピーと融点の劣化試験時間依存性を示す。劣化試験時間とともに融解エンタルピーが増大しており、ナイロン6の結晶化が進行していることが分かった。次に、陽電子消滅寿命測定により、ナイロン6非晶部の自由体積サイズを調べた。その結果、図14に示すように、劣化試験を行ったサンプルでは自由体積サイズが増大したことが明らかとなった。

これらの結果からCFRTPの劣化メカニズムを推定した (図15)。水蒸気に曝されたCFRTPでは、マトリクスのナイロン6が吸水して加水分解が進行する。この時、吸水による可塑効果と加水分解による分子鎖切断

の効果が相まって分子運動性が上がることにより、ナイロンの後結晶化が促進される。密度の高い結晶の生成に伴い非晶部は周りから引っ張られることになり、分子の間隙である自由体積のサイズが増大する (低密度化)。その結果、非晶部ではさらに水分の拡散が促進されて加水分解が加速し、より低密度化が進むことでマイクロクラ

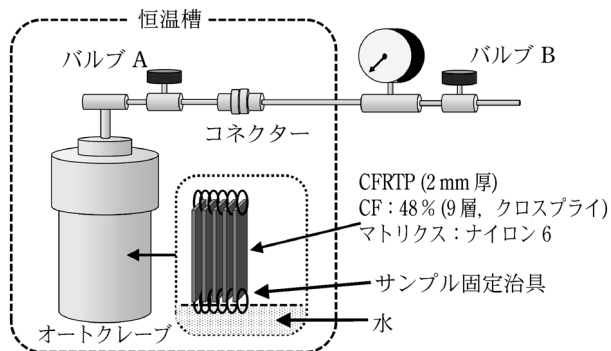


図11 加熱水蒸気による劣化試験方法 (PCT)

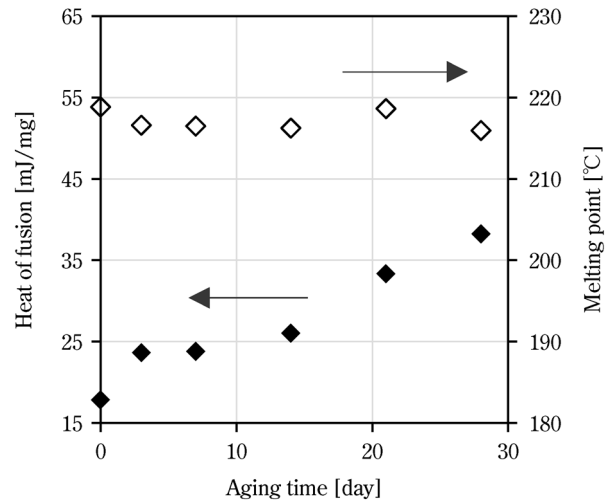


図13 CFRTPマトリクス (ナイロン6) のDSCデータ

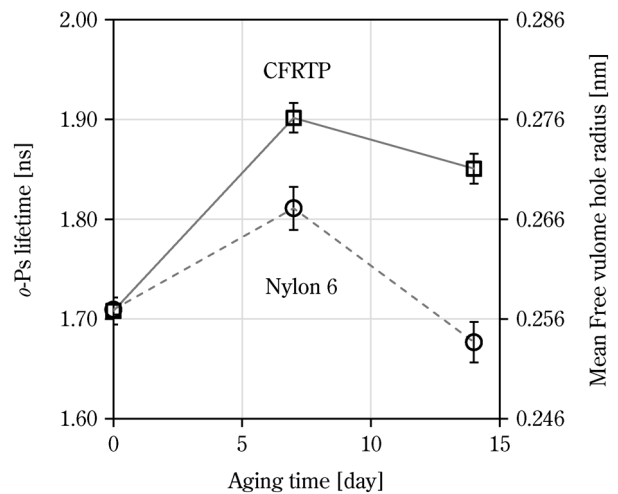


図14 劣化試験によるCFRTPのo-Ps寿命値の変化

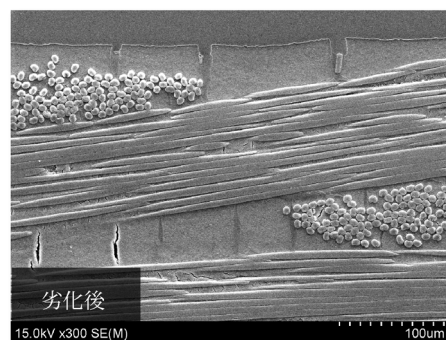
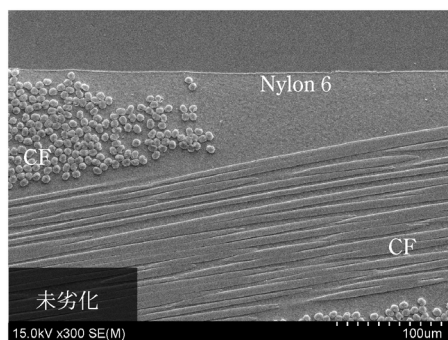


図12 劣化試験前のCFRTPのSEMイメージ

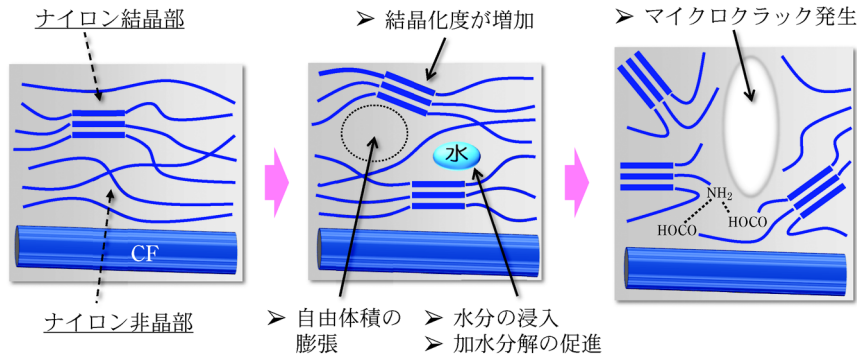


図15 加熱水蒸気によるCFRTP（ナイロン6）の推定劣化メカニズム

ラック発生の起点となると思われる。なお、劣化後半でマイクロクラックが発生した後は、非晶部は引張ストレスから解放されるとともに、加水分解により生成した極性基末端の水素結合等の相互作用により、自由体積サイズは減少に転じると考えられる。

5 おわりに

本稿で述べたように、陽電子消滅寿命測定は高分子の自由体積の大きさを定量的に評価することのできるユニークな分析手法である。高分子研究において材料の機能や物性を議論する時に自由体積の影響を考慮する場面は多いが、陽電子消滅寿命測定を活用することで実際に自由体積の構造と機能物性との相関を検証することが可能となった。サブナノメートルスケールの構造解析としては透過型電子顕微鏡やガス吸着も良く使われる手法であるが、陽電子消滅寿命測定は材料中に“埋もれた”微細空隙構造を見ることができるといふ強みがある。一方で、陽電子消滅寿命測定で測定している数値はあくまで陽電子の寿命値であるため、結果を考察する際には陽電子の性質や原理を理解しておくことが重要である。例えば、高分子材料でのPs形成機構や複数ある消滅モードの特徴などを知って活用することで、より正確な材料評価が可能となる。

高分子材料への陽電子消滅寿命測定の活用は、当初、分離膜の構造解析や高分子架橋構造の解析などで精力的に進められてきた。材料中の物質透過などは自由体積が関与する分かりやすい物性であるが、最近ではその他にも、陽電子消滅寿命測定による評価が有効な事例が多く

報告されてきている。自由体積の解析から、分子構造変化を考察する、あるいは高分子鎖の運動性を評価するなど、アイデア次第では陽電子消滅寿命測定活用の可能性は今後も広がると期待される。

文 献

- 1) 板垣秀幸：高分子，**43**, 432 (1994).
- 2) 小林慶規，島津 彰：陽電子科学，**1**, 3 (2013).
- 3) 斉藤晴雄：陽電子科学，**2**, 21 (2014).
- 4) H. Chen, W.-S. Hung, C.-H. Lo, S.-H. Huang, M.-L. Cheng, G. Liu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, Y.-M. Sun, C.-C. Hu, R. Suzuki, T. Ohdaira, N. Oshima, Y. C. Jean : *Macromolecules*, **40**, 7542 (2007).
- 5) H. Hagihara, K. Ito, N. Oshima, A. Yabuuchi, H. Suda, H. Yanagishita : *Desalination*, **344**, 86 (2014).
- 6) H. Hagihara, K. Ito, S. Kimata : *Macromolecules*, **46**, 4432 (2013).
- 7) 萩原英昭：陽電子科学，**6**, 29 (2016).
- 8) H. Hagihara, H. Sato, Y. Hara, S. Jonai, A. Masuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 082301 (2018).
- 9) H. Hagihara, R. Watanabe, T. Shimada, M. Funabashi, M. Kunioka, H. Sato : *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **112**, 126 (2018).



萩原英昭 (Hideaki HAGIHARA)

国立研究開発法人産業技術総合研究所機能化学研究部門 (〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1)。東京工業大学総合理工学研究科化学環境工学専攻博士後期課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》高分子材料の構造と物性・機能の相関や劣化メカニズムを解明する分析評価手法の開発。《趣味》サイクリング、釣り。
E-mail: h-hagihara@aist.go.jp