

SANS/FTIR ATR 同時測定システムの開発とその実証測定

Structural chemistry of synthetic and natural polymer systems
studied by simultaneous SANS/Polarized
FTIR ATR measurement system

金子 文俊¹⁾ ラドゥレスク オーレル²⁾ 中川 洋²⁾

Fumitoshi KANEKO Aurel RADULESCU Hiroshi NAKAGAWA

¹⁾大阪大学 ²⁾JCNS ³⁾原子力機構

中性子小角散乱法(SANS)は高分子系の高次構造の研究手法として広く活用されているが、SANS データだけを用いて、多成分高分子系の構造情報を高い精度で引き出すことは容易ではない。赤外分光情報を加えて SANS データ解析のサポートするために、私たちは SANS 装置と FTIR 分光器を組み合わせた同時測定システムを開発している。しかし、この同時測定システムでは FTIR 分光に透過光学系を採用していたので、吸光係数の大きな赤外バンドが飽和し一部の赤外バンドしか利用できなかった。この問題点を克服するために、私達は赤外 ATR(全反射減衰)法を活用できる同時測定システムの開発および実証実験を行った。

キーワード：中性子小角散乱、赤外分光、同時測定システム、ATR 法

1. 目的

中性子小角散乱法(SANS)は高分子系の高次構造の研究手法として広く活用されているが、散乱長密度分布により決まる SANS データだけを用いて、多成分高分子系の構造情報を高い精度で引き出すことは容易ではない。複雑系から同時に異なる種類の構造情報を得ることは、SANS を利用した構造解析の大きな援助とあることが期待される。私達は分子レベルでの構造情報を与える赤外分光法に注目して、SANS 装置と FTIR 分光器を組み合わせた同時測定システムを開発した。そして、これまでに幾つかのソフトマター系の構造研究に適用してきた[1-3]。

しかしこの同時測定システムには克服すべき課題があることが明らかになった。FTIR 測定に透過光学系を採用していたので、SANS に適した厚みをもつ試料では、吸光係数の大きな赤外バンドの飽和が生じ、一部の弱い赤外バンドしか利用できない。これを克服するために私達は赤外 ATR(全反射減衰)法を活用できる同時測定システムを開発し、それを用いた実証実験を行った。

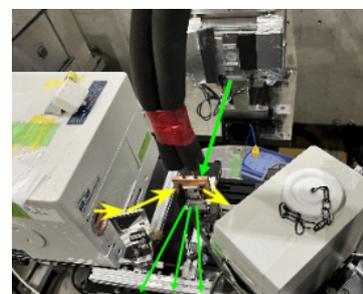


図 1. SANS-J-II に設置した SANS/FTIR-ATR 同時測定システム。

2. 方法

JRR-3 実験炉に設置されている SANS-J-II 中性子散乱装置を利用して実験を行った(図 1)。左側の FTIR 装置から出た赤外ビーム(黄色矢印)は、中央の ATR サンプルセルを通過して、右側下の赤外検出器に向う。中性子ビーム(緑矢印)の照射により発生した散乱中性子線は、ATR プリズムを透過して中性子検出系に向かう。このシステムを利用して、合成高分子や天然高分子の構造変化を追跡した。

3. 結果及び考察

ATR 光学系の採用により、SANS に適した厚みの試料からも、質の高い赤外スペクトルを得ることが確認された。図 2 は、今回開発した同時測定システムで測定した d-THF を溶媒とするポリエチレングリコール(PEG)5wt%溶液のスペクトルである。この測定システムにおける透過測定では、ほぼ全域で吸収帯は飽和している。一方、ATR 法では全領域で良質スペクトル得られている。溶質 PEG と溶媒 d-THF 両方にスペクトル情報を得ることができる。

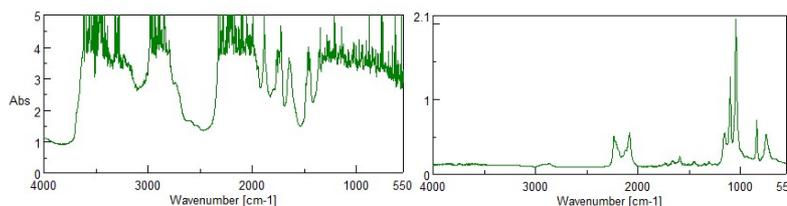
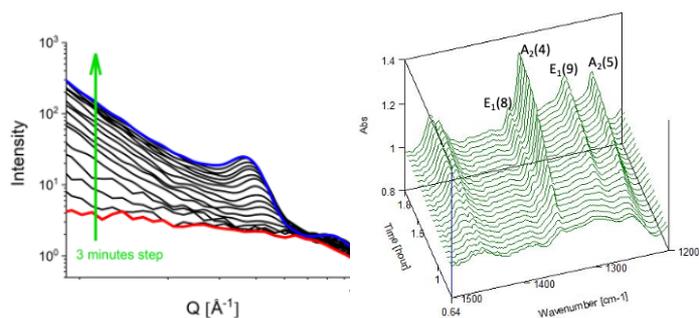


図 2. 図 1 の測定システムで測定した PEG(5wt%) の d-THF 溶液のスペクトル：(左)透過測定、(右)ATR 測定。

図3に、PEG 溶液を 10.6°C に冷却したときに観測された経時変化を示している。左側は、横軸を散乱ベクトル Q 、縦軸を強度 $I(Q)$ として log-log プロットで示した SANS プロファイルである。約 30 分ころより $Q = 5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ 付近に隆起が生じ、やや低角側にシフトしながらその強度は時間と共に増大して行く。またこれより低角側でも傾き-2 で強度が増大していく。このことは、初期状態より溶液中にラメラ構造が形成されて成長して行くこと、それに伴いラメラ間隔も広がることを意味している。

一方、右側の FTIR-ATR スペクトルでは、前者ではラメラ構造形成が確認され、後者ではそれに並行して PEG の (9/5) らせん構造に由来する対称種 E_1 と A_2 に属する赤外バンドの強度増大が認められた。



4. 引用(参照)文献等

- [1] Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, S.; Radulescu, A.; Schiavone, M. M.; Allgaier, J.; Ute, K. Development of a Simultaneous SANS/FTIR Measuring System. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 497–499.
- [2] Kaneko, F.; Seto, N.; Sato, S.; Radulescu, A.; Schiavone, M. M.; Allgaier, J.; Ute, K. Simultaneous small-angle neutron scattering and Fourier transform infrared spectroscopic measurements on cocrystals of syndiotactic polystyrene with polyethylene glycol dimethyl ethers. *J. Appl. Cryst.* **2016**, 49, 1420–1427.
- [3] Kaneko, F.; Kawaguchi, T.; Radulescu, A.; Iwase, H.; Morikawa, T.; Takata, S.; Nishiura, M.; Hou, Z. A new simultaneous measurement system of wide Q -range small angle neutron scattering combined with polarized Fourier transform infrared spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, 90, 093906.