

ナノ粒子充填ゴムと環動ゲルにおける 異方性小角X線散乱

篠原 佑也

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

目次

- ☛ 2次元小角X線散乱測定をするのに必要なこと
- ☛ 2次元小角X線散乱の応用例
 - ☛ 環動ゲル
 - ☛ ナノ粒子充填ゴム
 - ☛ マイクロビームを用いた2次元散乱像測定



2次元小角X線散乱に測定に必要なこと

- ☞ 2次元ともに集光されたX線
 - ☞ 高い輝度が必要 <-- 放射光X線
- ☞ 2次元測定が可能な検出器
 - ☞ Imaging Plate、CCD型X線検出器 etc.
- ☞ 2次元散乱像を解釈する方法



3

2次元 SAXS で用いられている検出器

- ☞ 積分型
 - ☞ Imaging Plate
 - ☞ 広いダイナミックレンジ、直線性
 - ☞ 連続測定には向かない
 - ☞ X線 Image Intensifier と組み合わせたCCD型X線検出器
 - ☞ CCDの種類が豊富。時間分解能優先？高精度優先？
 - ☞ ダイナミックレンジが狭い。画像が歪む。コントラストも測定毎に変わる。
- ☞ パルス型
 - ☞ PILATUS (Dectris)
 - ☞ モジュールあたりの検出面積が狭い。



4

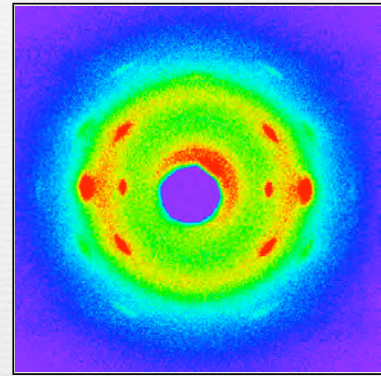
異方性試料の2次元散乱像解析での注意点

X線散乱

逆空間における電子密度分布を反映

Ewald 球面上の構造情報のみ^{のみ}が得られる

→ 安易な配向解析、結晶化度の解析はしてはならない。



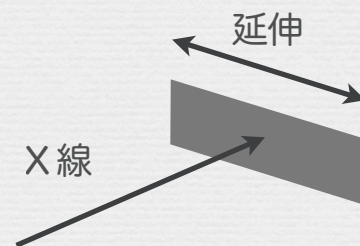
結晶 + 非晶 (配向) + 非晶 (無配向)?

小角X線散乱の様々な式

等方的であることを前提に式を簡単化



安易に異方的な構造を示す試料に適用してもいいのか?

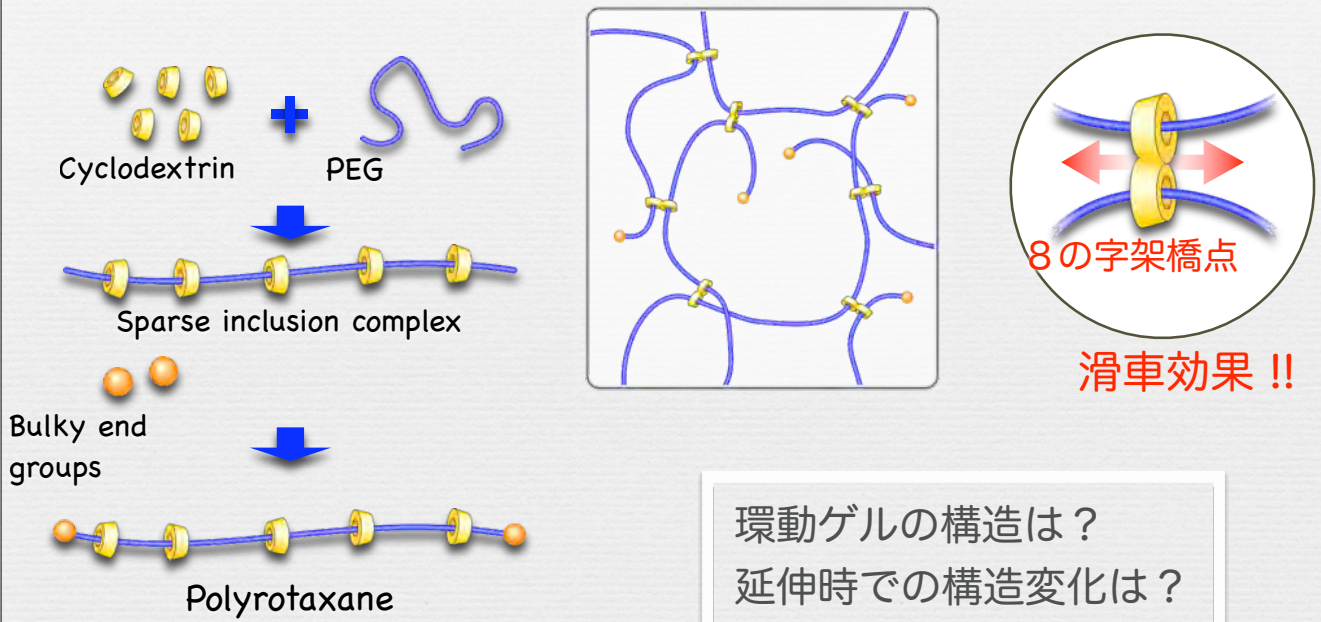


目次

- ☛ 2次元小角X線散乱測定をするのに必要なこと
- ☛ 2次元小角X線散乱の応用例
 - ☛ 環動ゲル
 - ☛ ナノ粒子充填ゴム
 - ☛ マイクロビームを用いた2次元散乱像測定



環動ゲルへの応用例 -- 背景



環動ゲルの構造は？
延伸時での構造変化は？



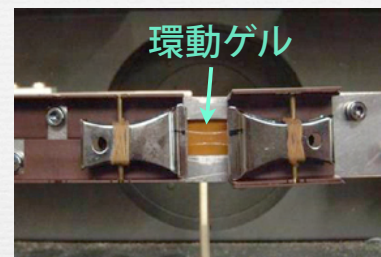
Y. Shinohara et al., *Macromolecules*, **39**, 7386–7391 (2006).

7

実験 @ Photon Factory BL-15A

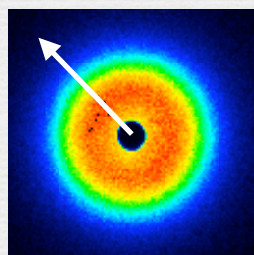
光学系

- 波長：1.5 Å (BL-15A の固定値)
- カメラ長：2 m
- 検出器：XRII (6 inch) + CCD (C4880)
- 露光時間：数百ミリ秒 - 数秒



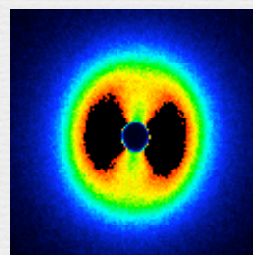
1 軸延伸装置

1次元散乱強度を切り出す



延伸前の SAXS像

stretching

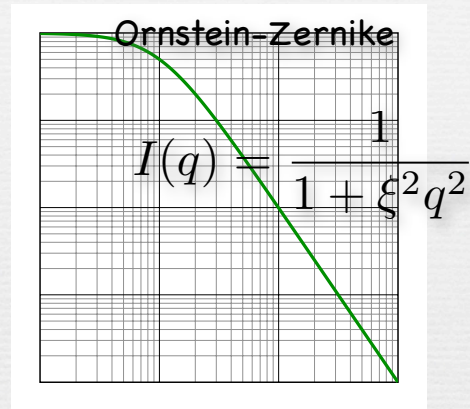
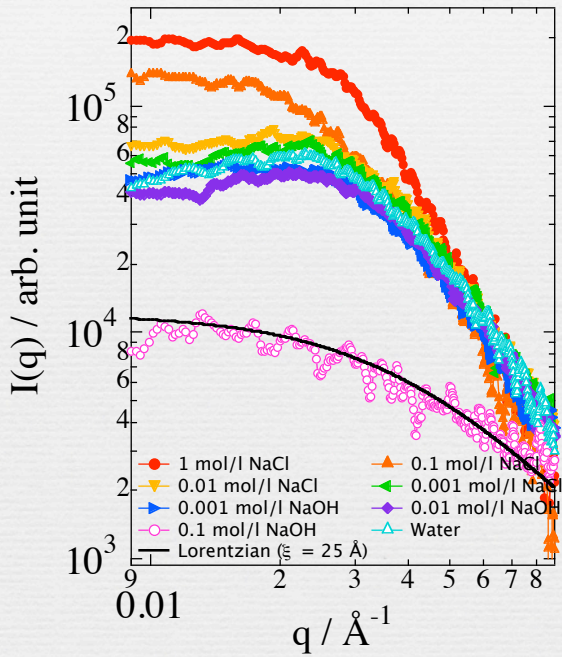


延伸後の SAXS像



8

散乱強度プロファイルの溶媒依存性

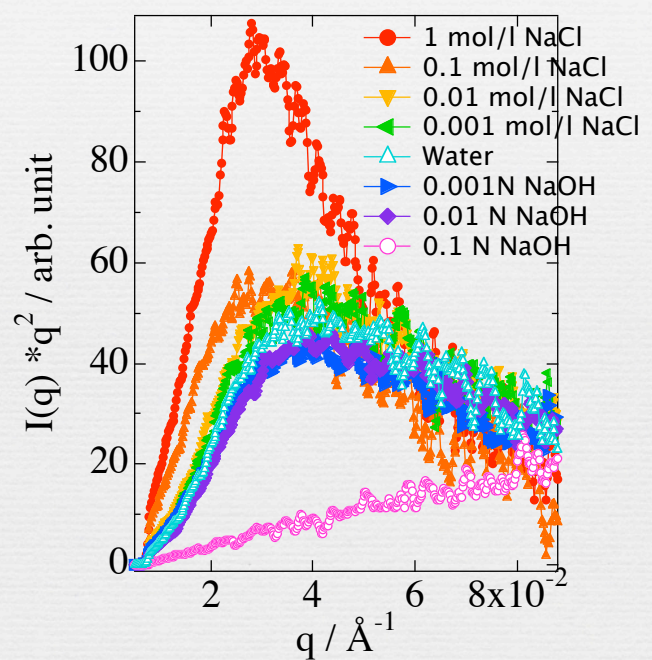
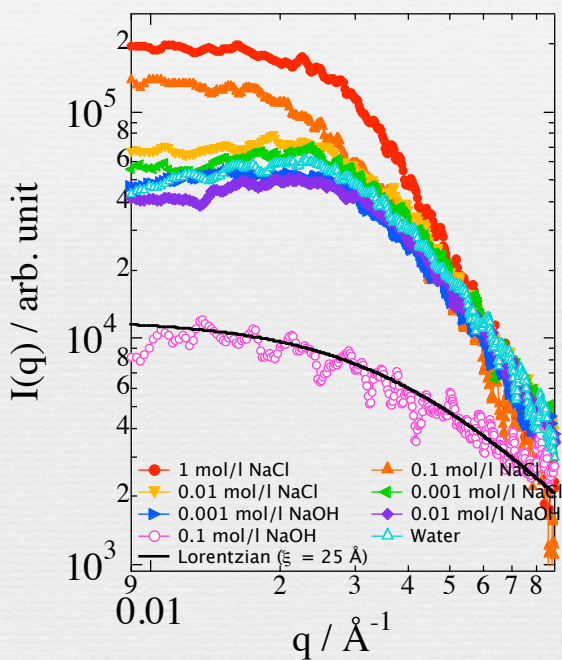


フィッティングの前に構造推定
できないか？



log-log plot

散乱強度プロファイルの溶媒依存性



log-log plot

Kratky plot

Kratky plot ($q^2 I(q)$ vs q)

☛ 試料が凝集構造（粒子状構造）を有さない場合

Gauss鎖 $I(q) = \frac{1}{1 + \xi^2 q^2} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} q^2 I(q) \rightarrow 1$

棒状分子 $I(q) \propto q^{-1} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} q^2 I(q) = q \rightarrow \infty$

☛ 試料中に何らかの粒子状構造が存在する場合

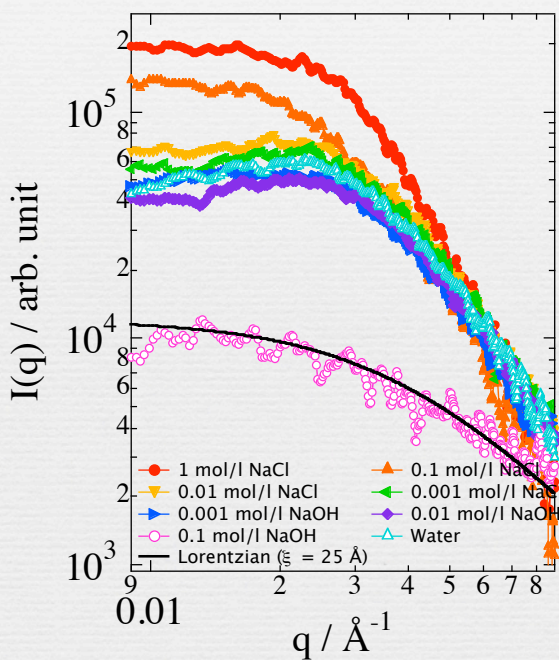
粒子状構造の表面に起因する散乱

$$I(q) \sim q^{-d_s} \quad d_s = 3 \sim 4$$

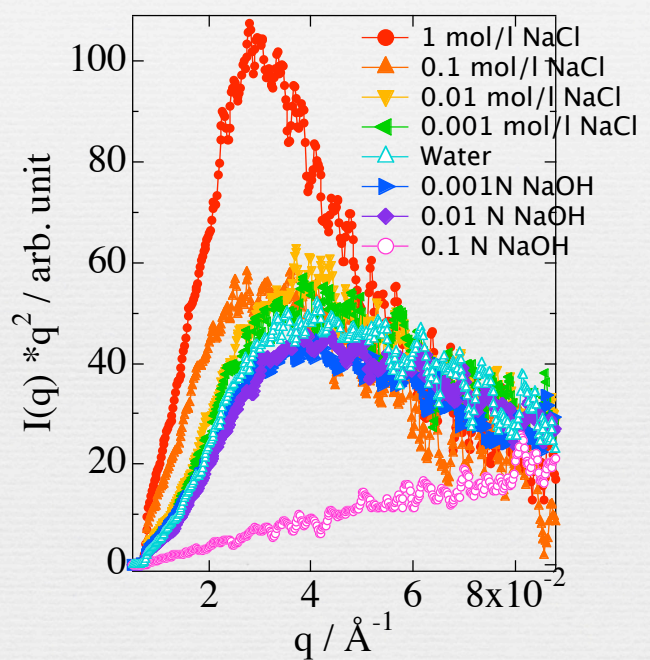
$$q^2 I(q) \rightarrow 0 \quad (q \rightarrow \infty)$$



散乱強度プロファイルの溶媒依存性



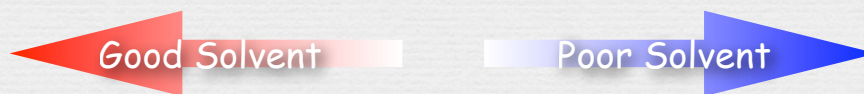
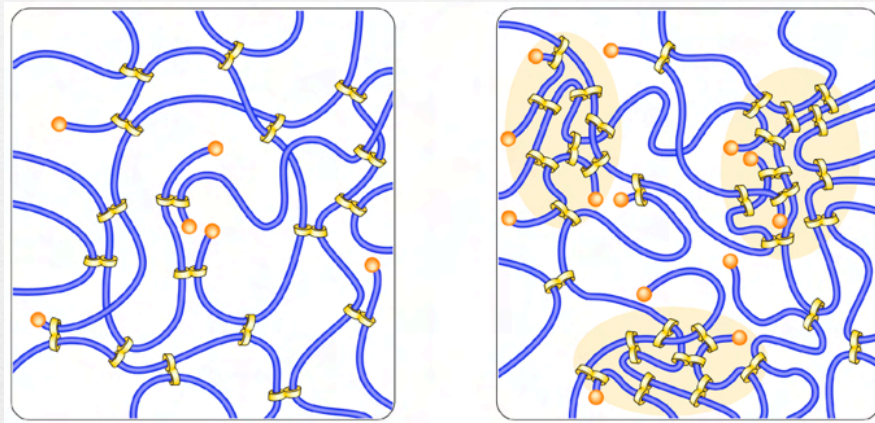
log-log plot



Kratky plot



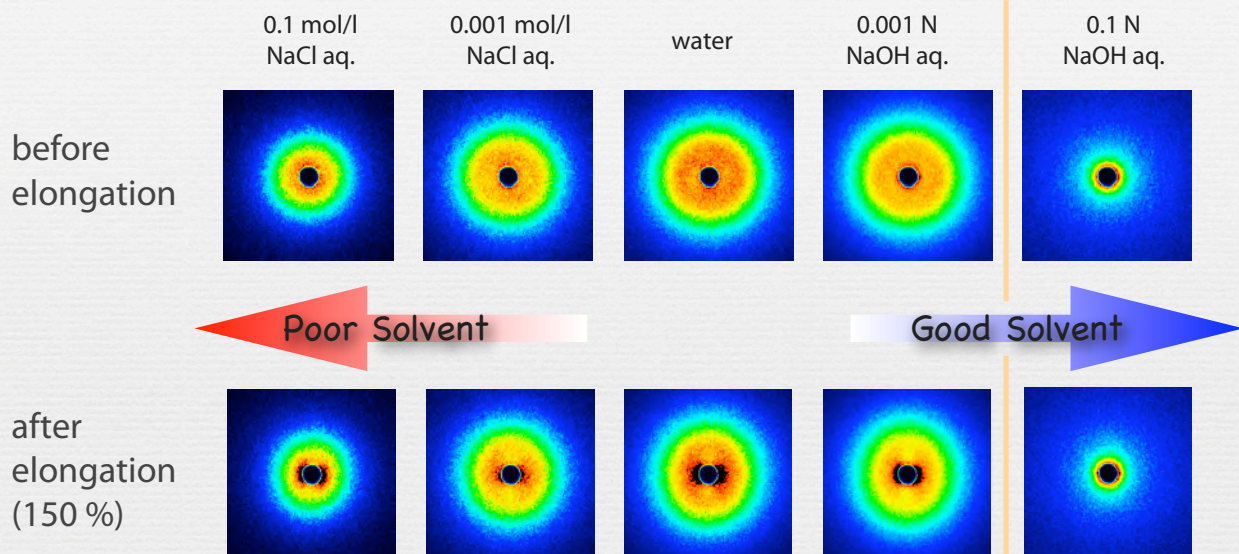
凝集構造の形成



- 貧溶媒にすることで、架橋点が凝集する。
- 滑車効果の消失？



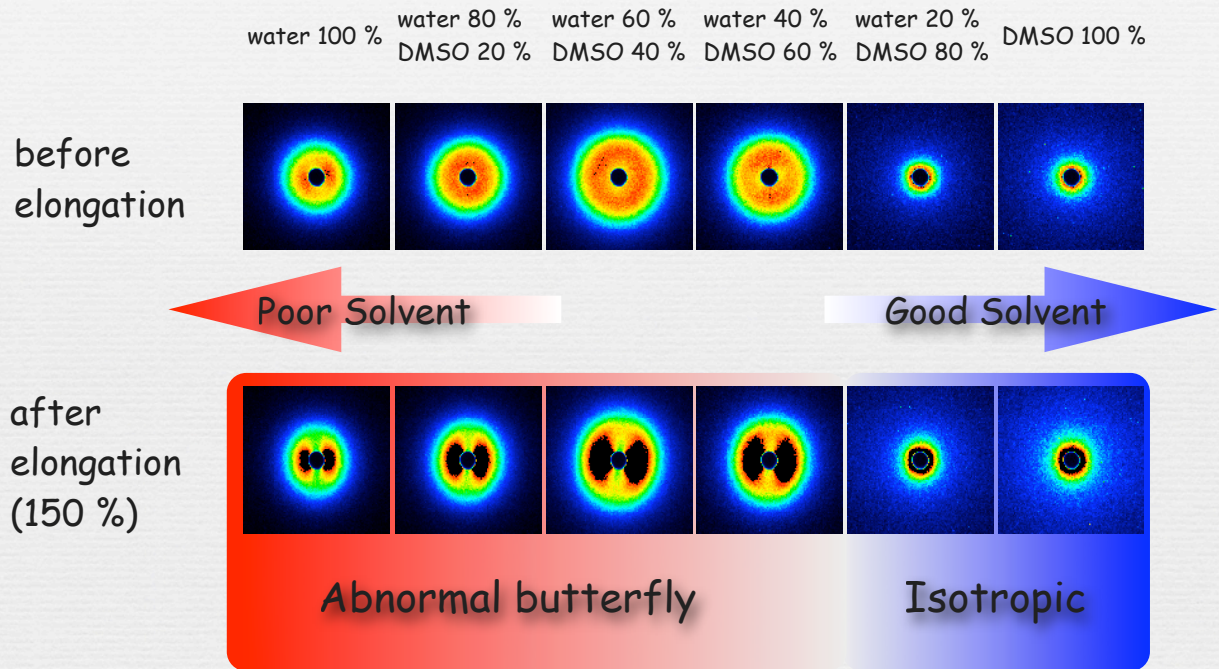
延伸時の散乱像



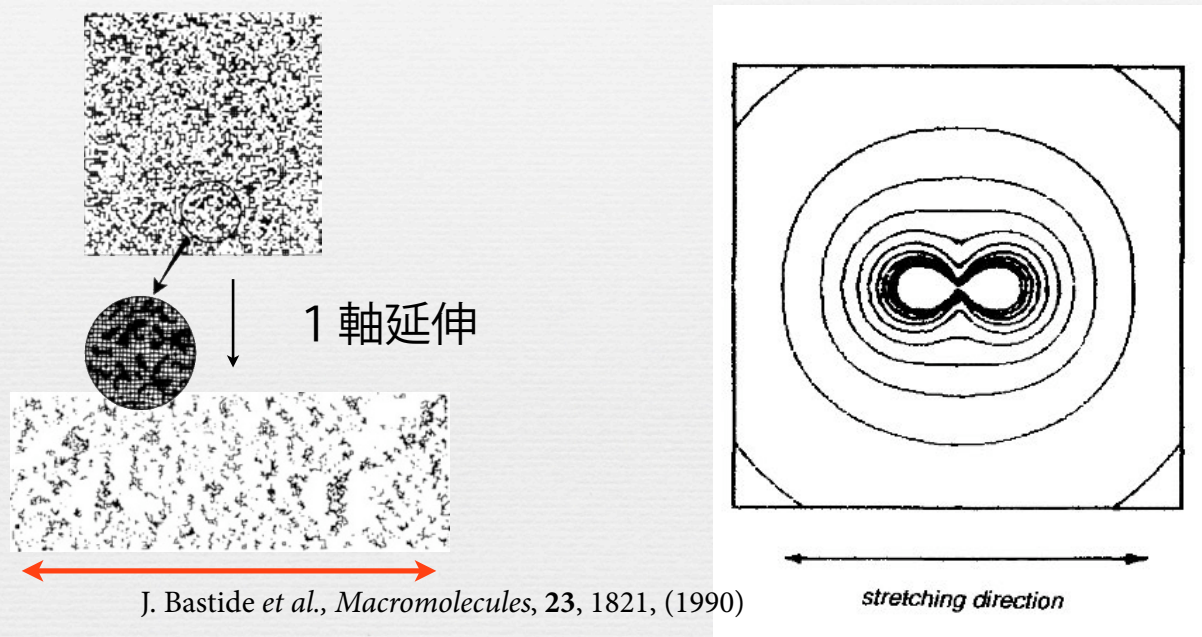
- 「バタフライパターン」の出現



延伸時の散乱像



バタフライパターンの起源

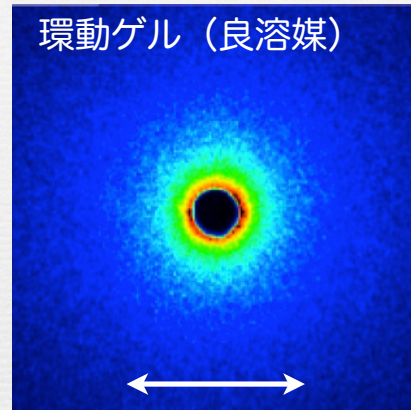
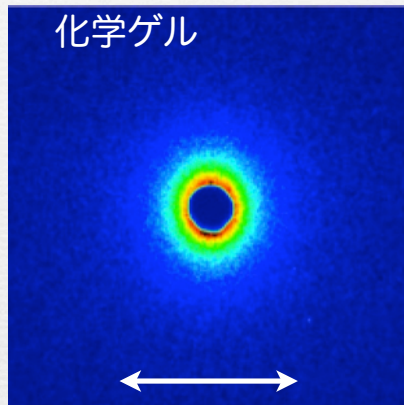


延伸方向に電子密度の疎密が増大

→ バタフライパターンの出現



環動ゲルと化学ゲルの比較



共に1軸延伸下の測定

- 化学ゲル：楕円（長軸が延伸方向と垂直） -> PEGが配向
- 環動ゲル：等方的 -> PEGは配向せず



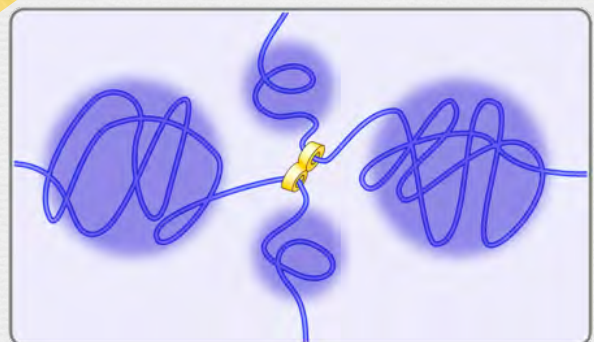
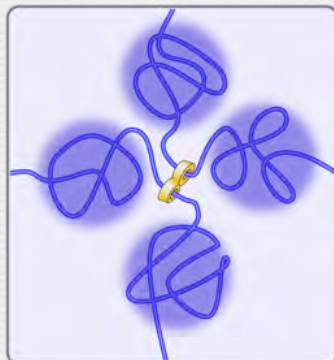
17

環動ゲルの構造変形モデル

化学ゲル
環動ゲル
(貧溶媒)



良溶媒下の
環動ゲル



延伸前

延伸後



Y. Shinohara et al., *Macromolecules*, **39**, 7386-7391 (2006).

目次

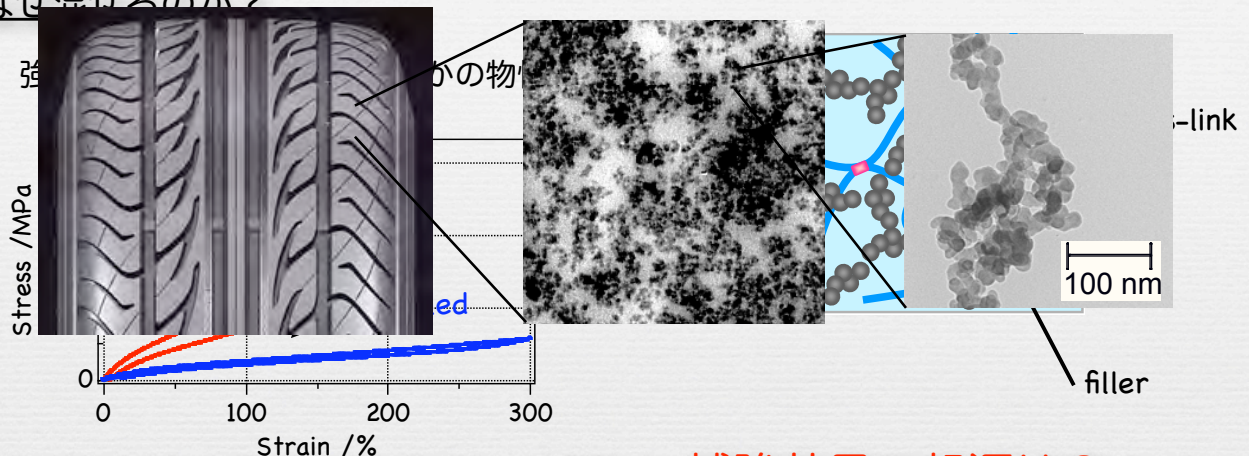
- ☞ 2次元小角X線散乱測定をするのに必要なこと
- ☞ 2次元小角X線散乱の応用例
 - ☞ 環動ゲル
 - ☞ ナノ粒子充填ゴム
 - ☞ マイクロビームを用いた2次元散乱像測定



19

研究背景 -- ゴムの補強効果

なぜ混ぜるのか？



補強効果

- ◆ ゴムの強度・弾性率の向上
- ◆ ヒステリシスロスの増大

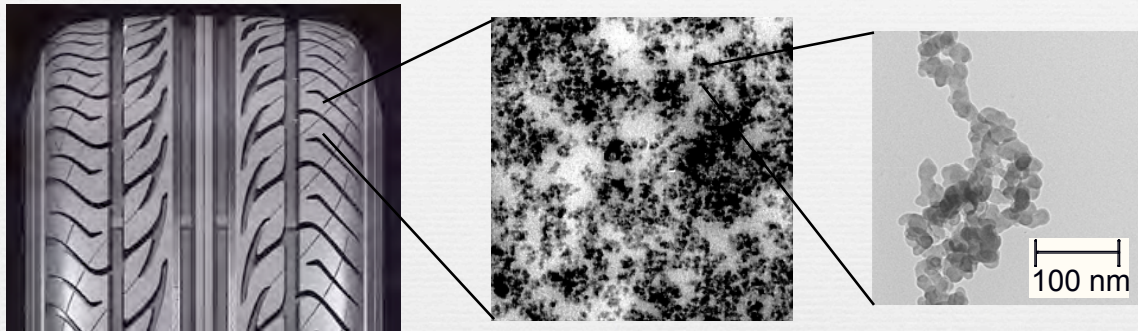
補強効果の起源は？

- 構造的な要因
- ナノ粒子のダイナミクス



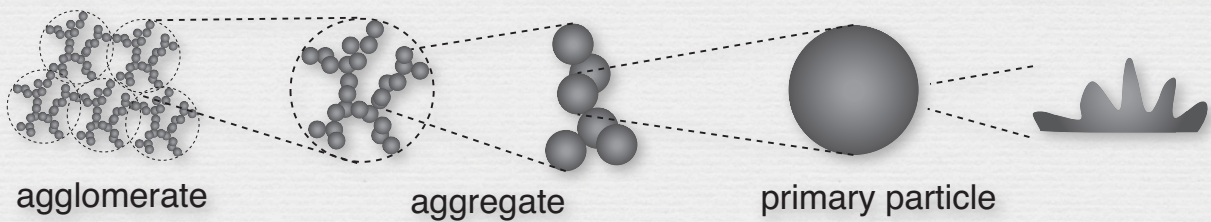
20

研究背景 -- ゴムの補強効果

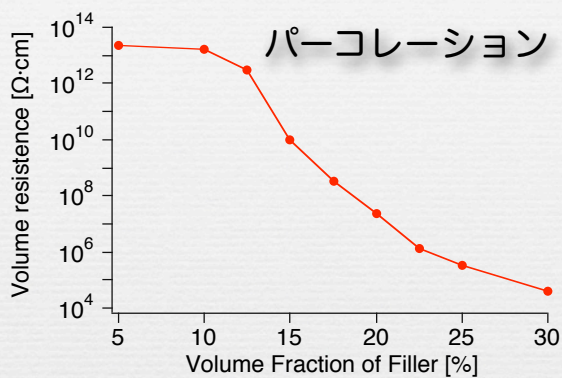


mass fractal

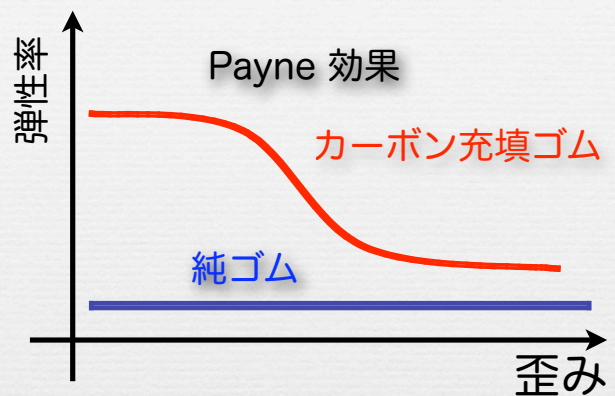
surface fractal



フィラー凝集構造の影響？



ある体積分率から急激に抵抗低下
フィラーの凝集構造形成

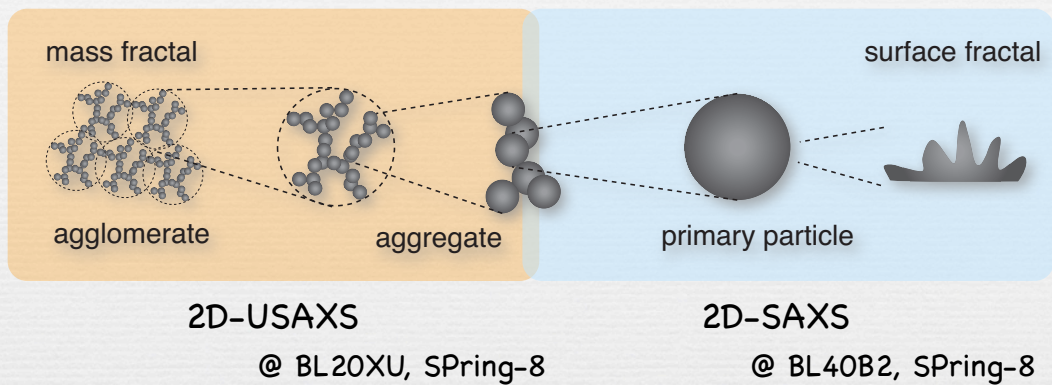


ある歪みから急激に弾性率低下
フィラー凝集構造の破壊

フィラー凝集構造の観察が必須



複数BLを組み合わせた wide-q 測定



- 1つのビームラインでの測定ではカバーできないので、複数のビームラインでの測定結果を組み合わせる。
- 高精度な極小角X線散乱の測定が必要



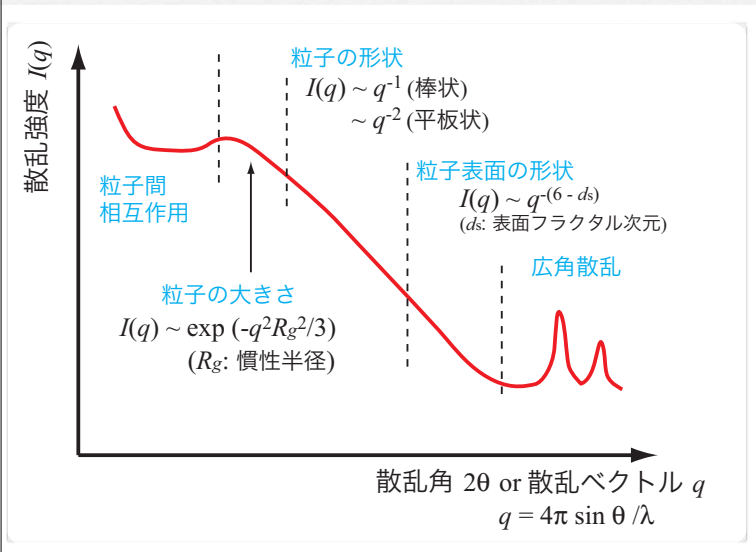
23

中尺ビームラインを用いた極小角散乱



24

粒子状の小角X線散乱から得られる情報



$$I(q) = AS(q)F(q)$$

構造因子

形状因子

粒子自身の散乱

粒子配置を反映した散乱

構造因子と形状因子の分離

小角X線散乱の永遠の課題

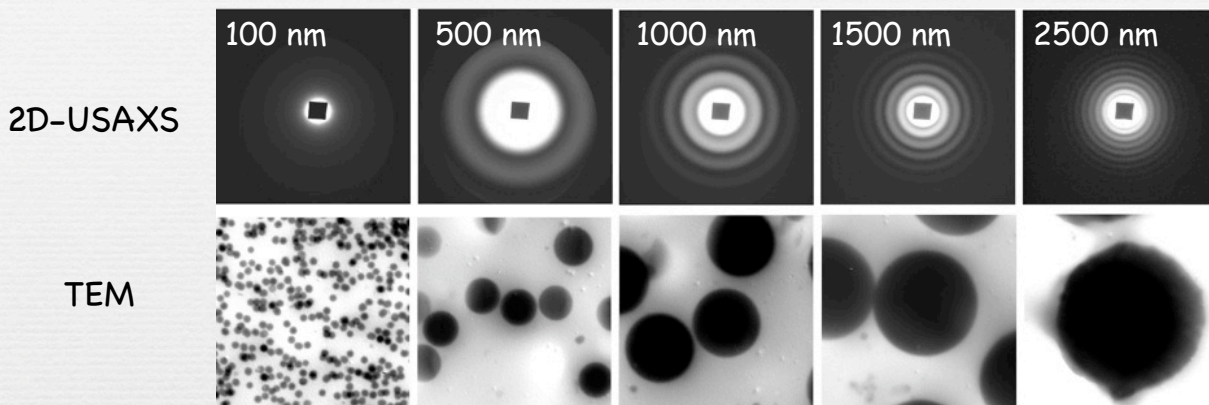
(特に非晶質試料の場合)

構造情報と物性シミュレーションとの組合せ

構造因子を利用した粒子配置の可視化 (実空間)



単分散シリカのUSAXS像とTEM像

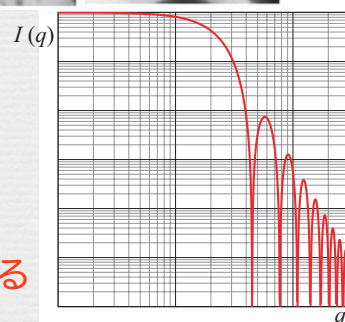


$$I(q) = AS(q)F(q)$$

構造因子

形状因子

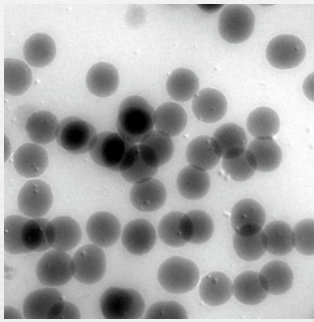
形状因子が既知で単分散なフィラーを用いる



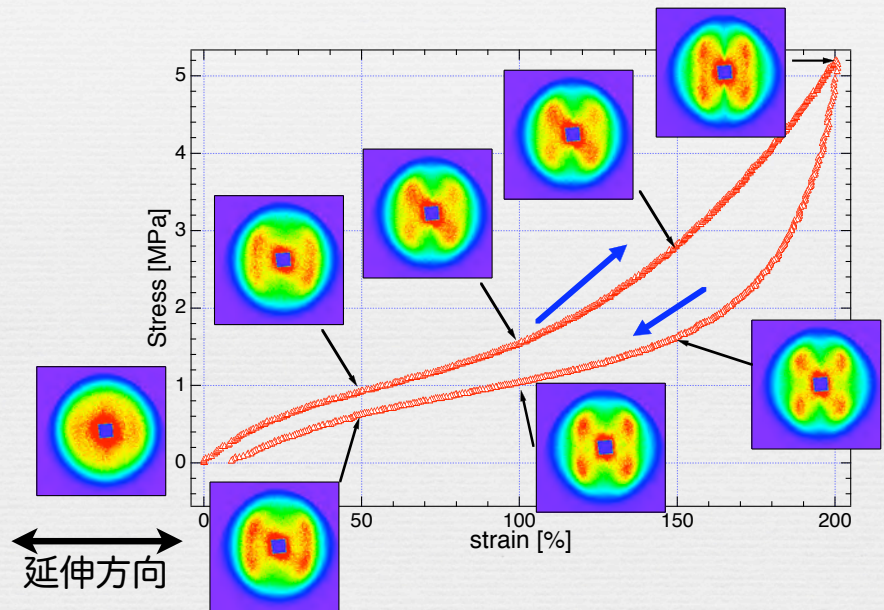
$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[3 \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2$$



粒子が球形・単分散の場合



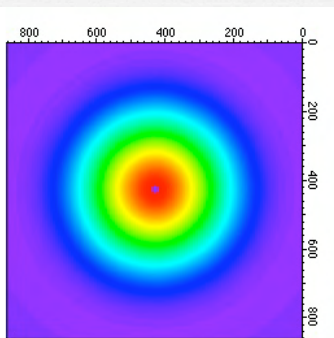
球形シリカを充填したゴム



応力歪み曲線の履歴に対応して、散乱像も履歴を示す。

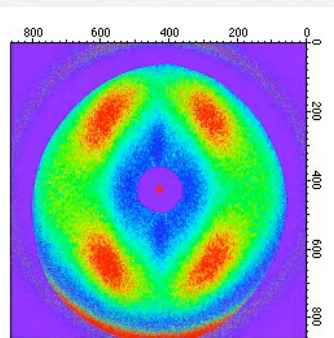


形状因子と構造因子の分離



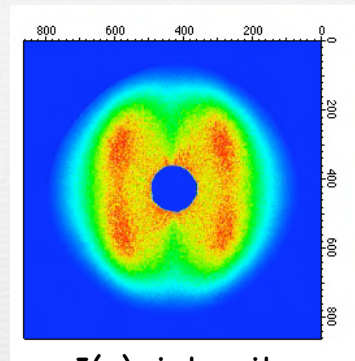
F(q): form factor
 $D_{ave} = 282.9 \text{ nm}$

x



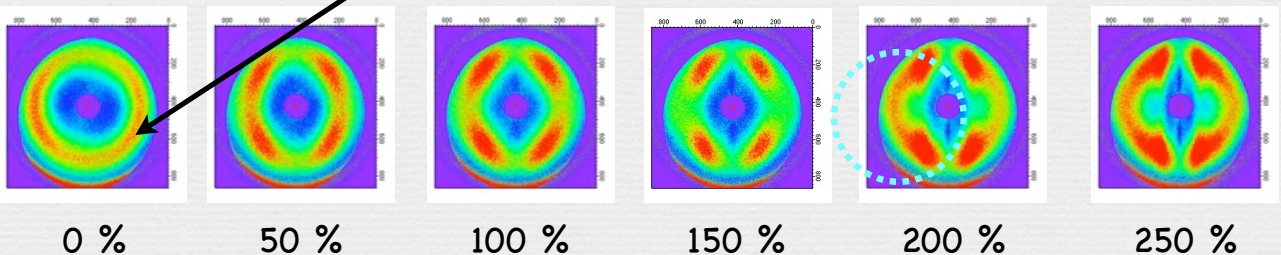
S(q): structure factor

=

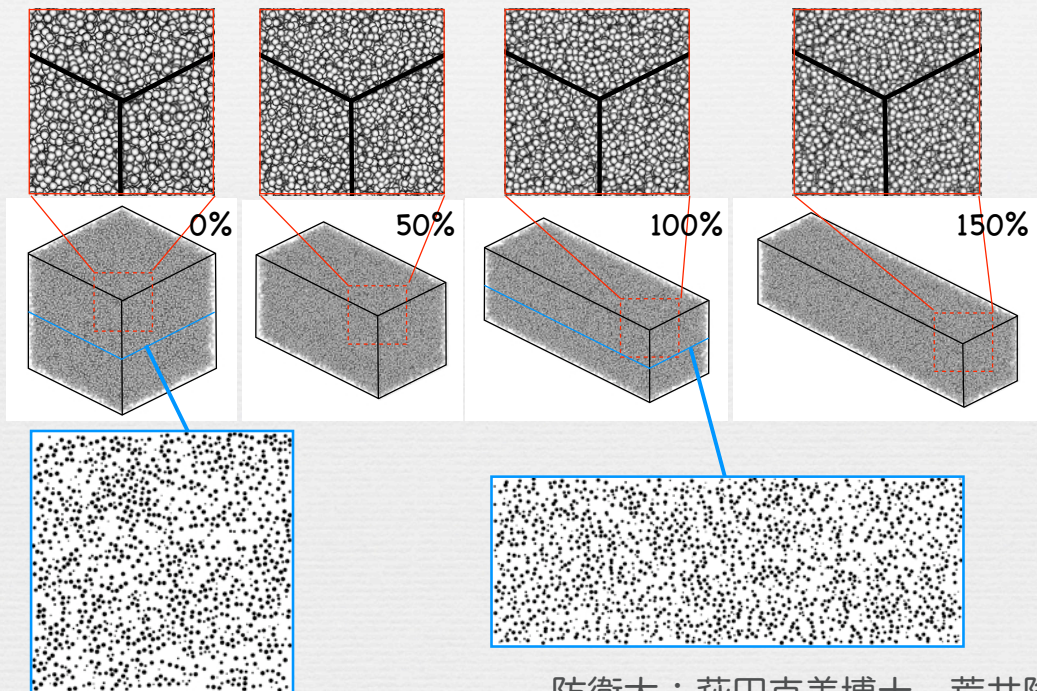


I(q): intensity

隣接シリカ間の距離に対応



RMC解析結果

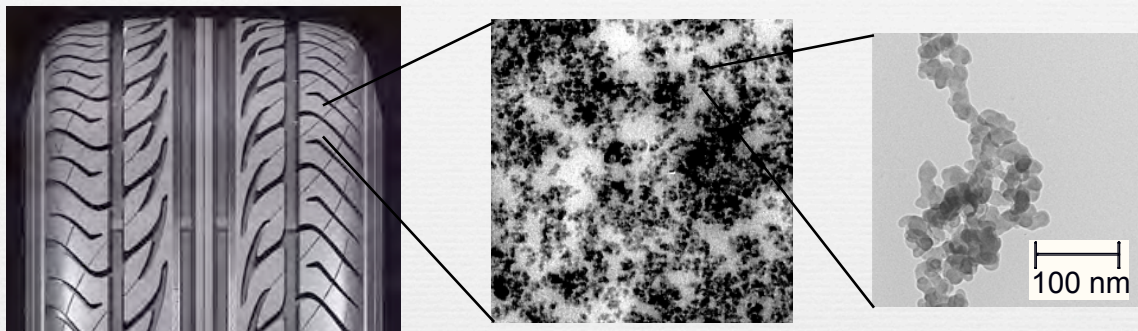


防衛大：萩田克美博士、荒井隆教授



29

実際のゴム試料は・・・

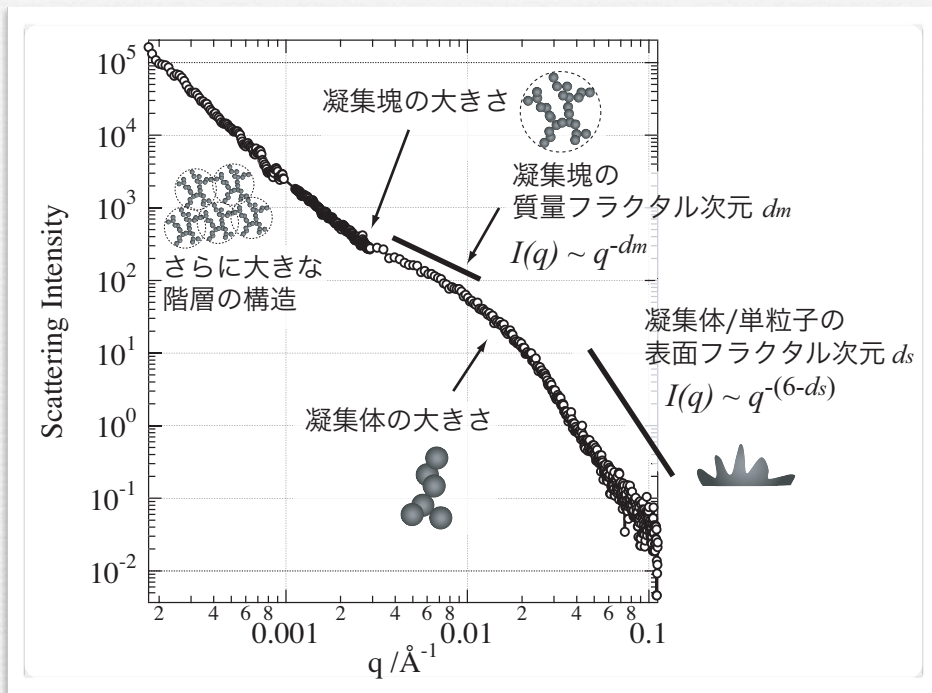


- ☞ 非常に「きたない」
 - ☞ 各階層ごとに、サイズ・形状の分散が大きい
 - ☞ 実空間構造を可視化することは実質的に不可能 (c.f. CDI)
- ☞ 階層的 (一次粒子、一次凝集、二次凝集、)
- ☞ 各階層構造について、欲しい情報に着目してデータ解析する



30

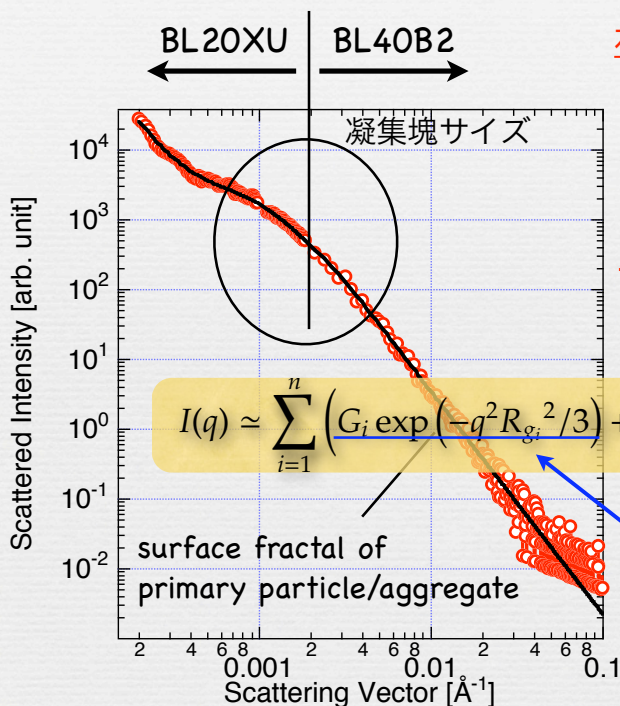
極小角X線散乱で得られる情報



延伸によりこれらの構造がどのように変化するか？



階層構造からの散乱のデータ処理法



複数の階層からの散乱の和

構造因子と形状因子とを区別することができない

$$I(q) = AS(q)F(q)$$

多分散な粒子サイズ・形状

平均サイズ・形状・密度などの構造情報

$$I(q) \approx \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3) \times \left\{ [\text{erf}(qkR_{g_i} / \sqrt{6})]^3 / q \right\}^{P_i} \right)$$

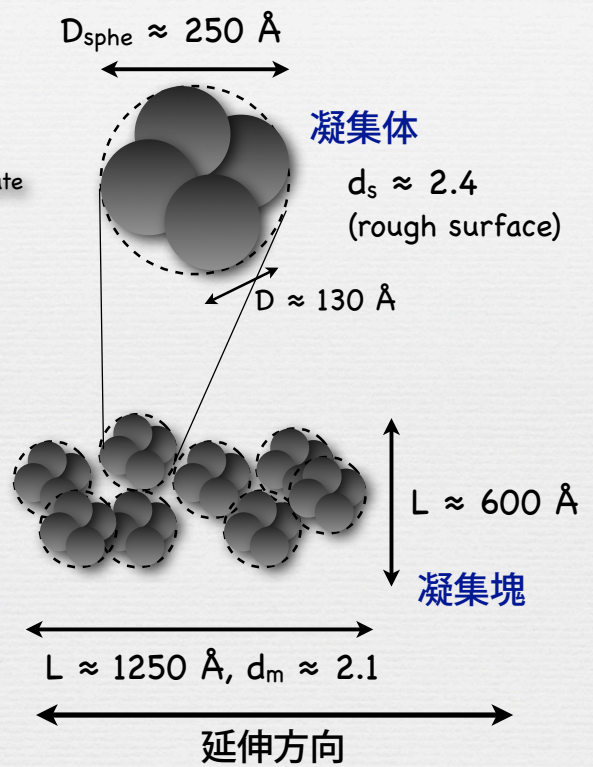
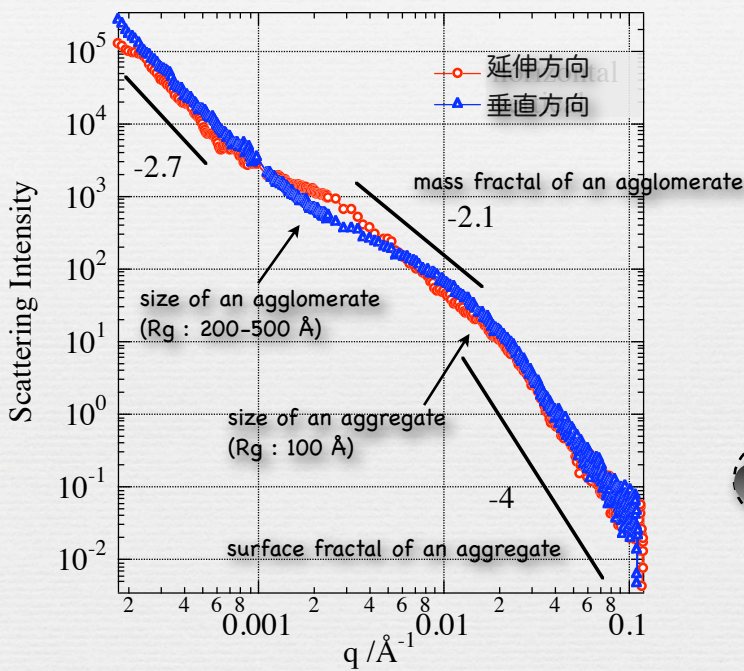
power law (mass/surface fractal)

Guinier law (size of particle/aggregate)

ref: G. Beaucage J. Appl. Cryst. 28, 717-728 (1995) etc.



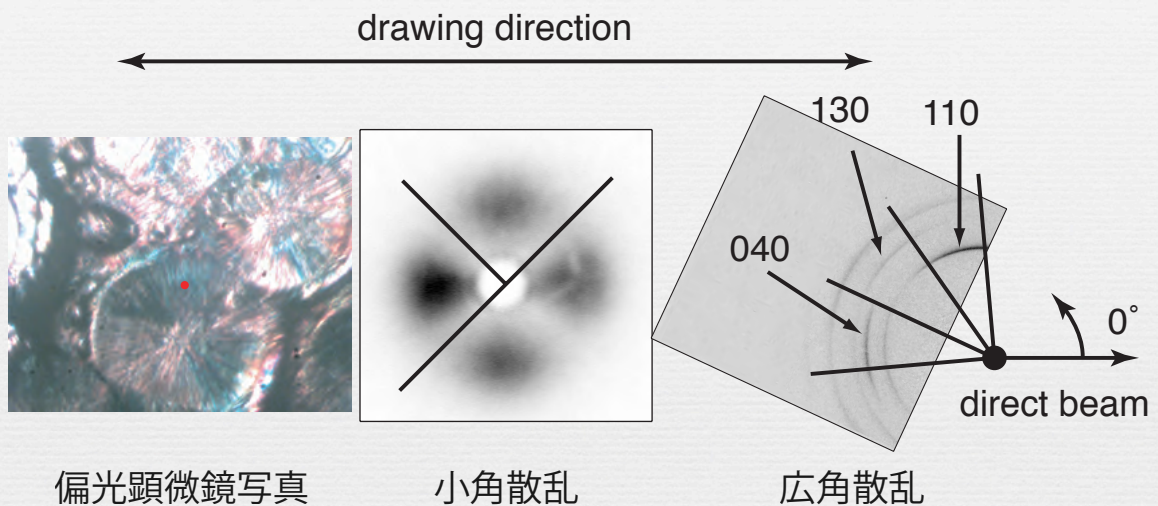
階層構造からの散乱解析の例



シリカ充填ゴム (20%) at $\lambda = 3.0$ の
USAXS プロファイル



ポリプロピレン球晶の変形過程

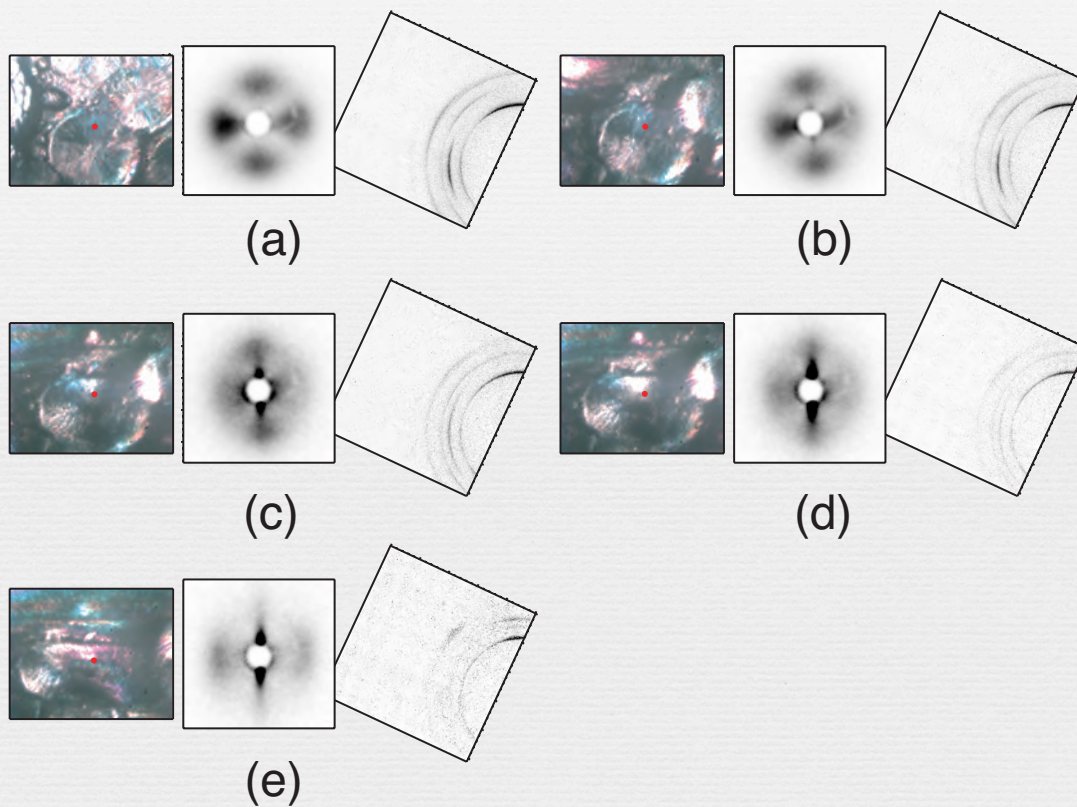


BL40XU @ SPring-8

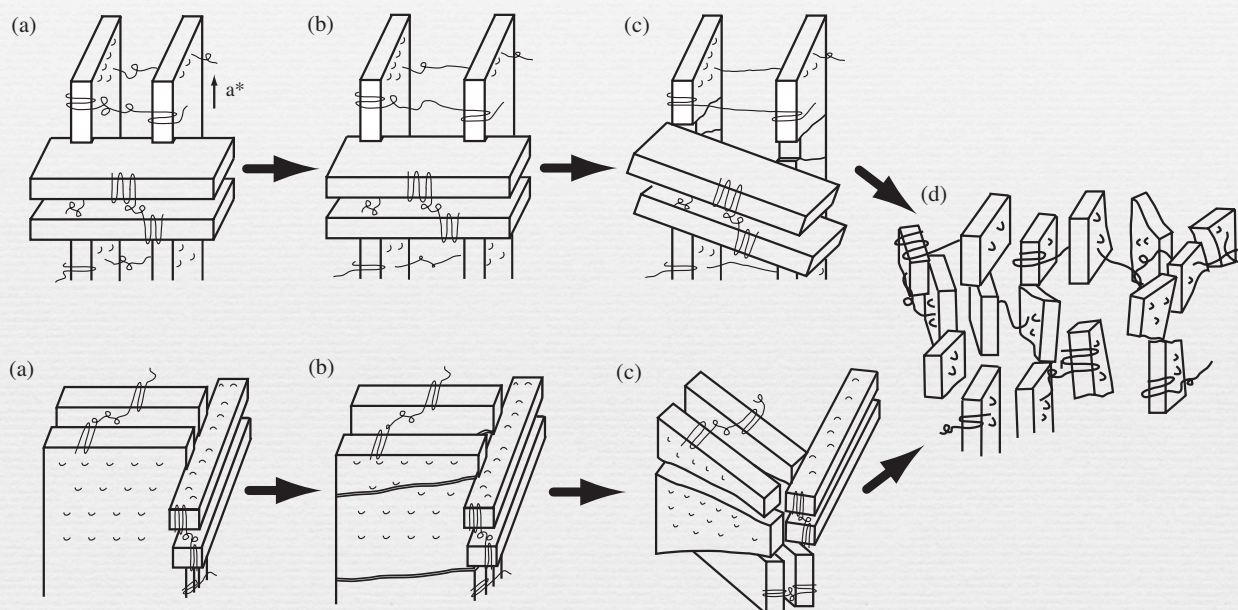
ポリプロピレンフィルムの延伸・破壊過程における局所的な構造変化

→ 偏光顕微鏡、マイクロビームSAXS、WAXSの同時測定による観察





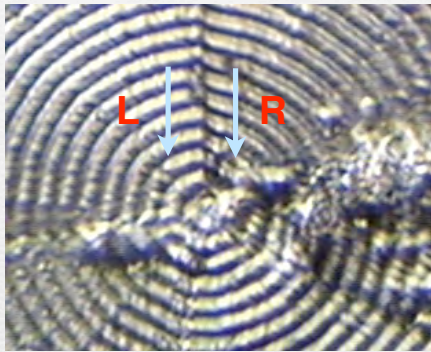
PPの延伸変形モデル



Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa et al., *Macromolecules*, **40**, 2036 (2007).



空間的に不均一な階層構造

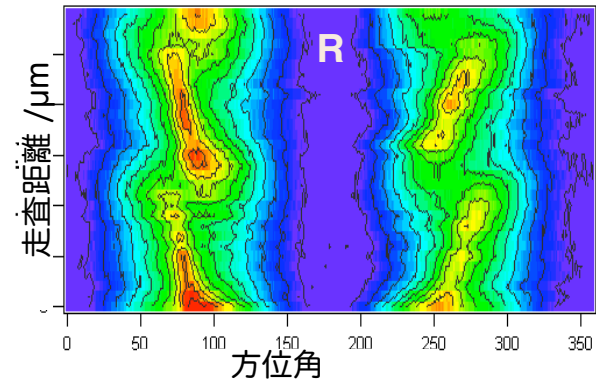
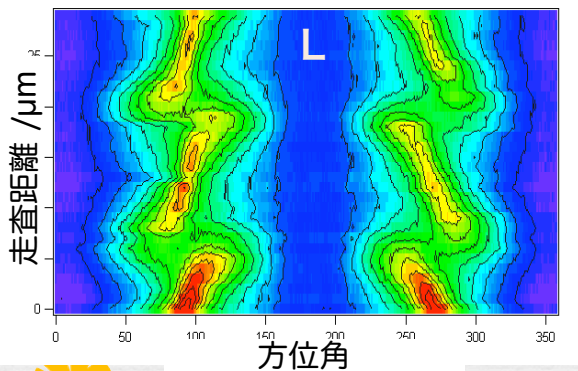


偏光顕微鏡下で観察される境界線

- 境界線の左側と右側でラメラのねじれの巻き方向が異なっている。
- 結晶化温度によってねじれ方が異なる。

×線マイクロビームを用いることで明らかに !!

Y. Nozue et al., Polymer 45, 8299-8302 (2004).



37

まとめ

- 2次元小角X線散乱を用いて異方的な構造の解析を実施
 - 環動ゲル
 - 滑車効果の ON/OFF を実証
 - ナノ粒子充填ゴム
 - 1軸延伸時のナノ粒子分散構造の可視化
 - 凝集構造の変形過程の観察



38