

# 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

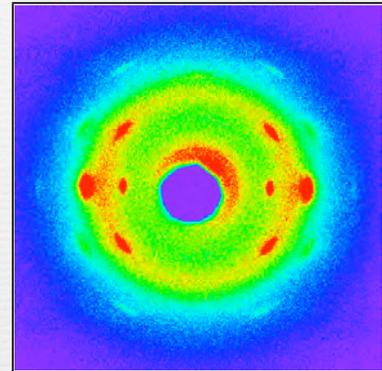
# 異方性試料の2次元散乱像解析での注意点

## 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<sup>のみ</sup>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。



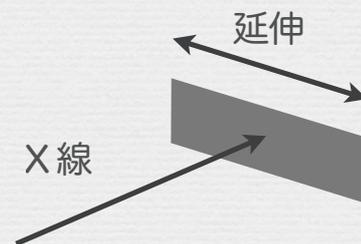
結晶 + 非晶 (配向) + 非晶 (無配向)?

## 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?

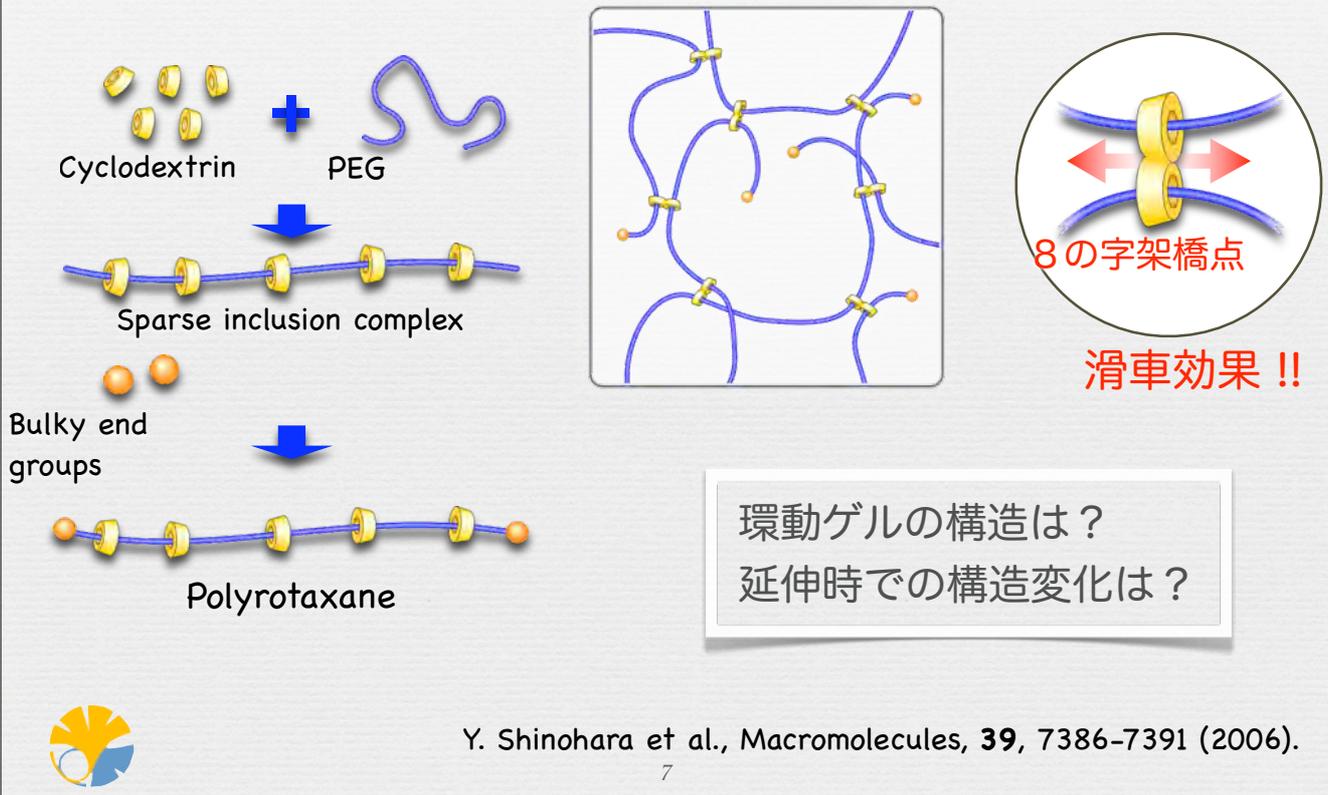


## 目次

- ☛ 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



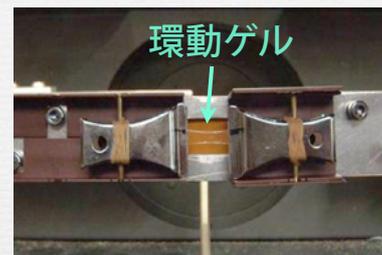
# 環動ゲルへの応用例 -- 背景



# 実験 @ Photon Factory BL-15A

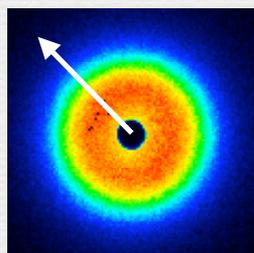
## 光学系

- 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



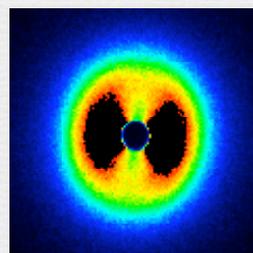
1 軸延伸装置

1次元散乱強度を切り出す



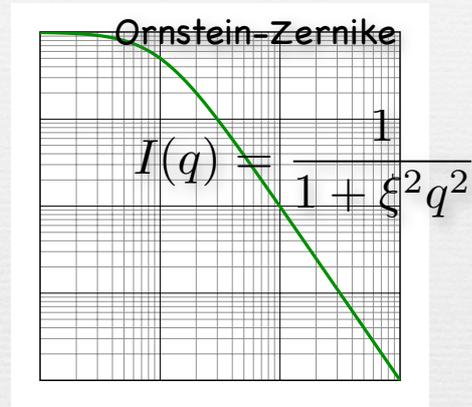
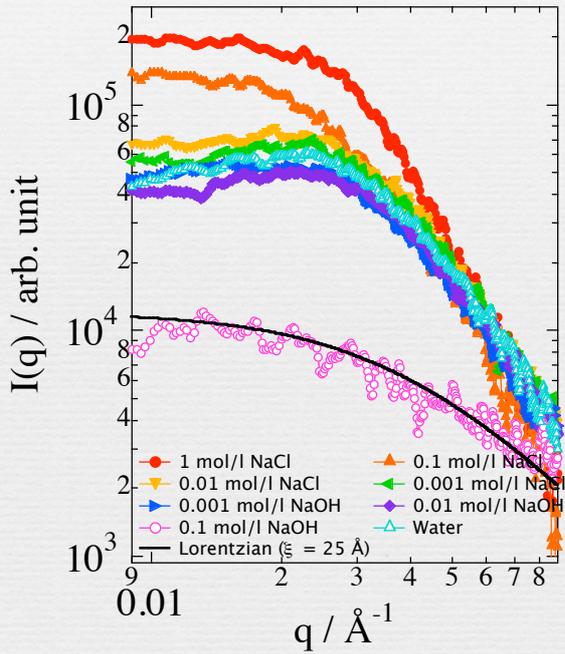
延伸前の SAXS像

stretching



延伸後の SAXS像

# 散乱強度プロファイルの溶媒依存性



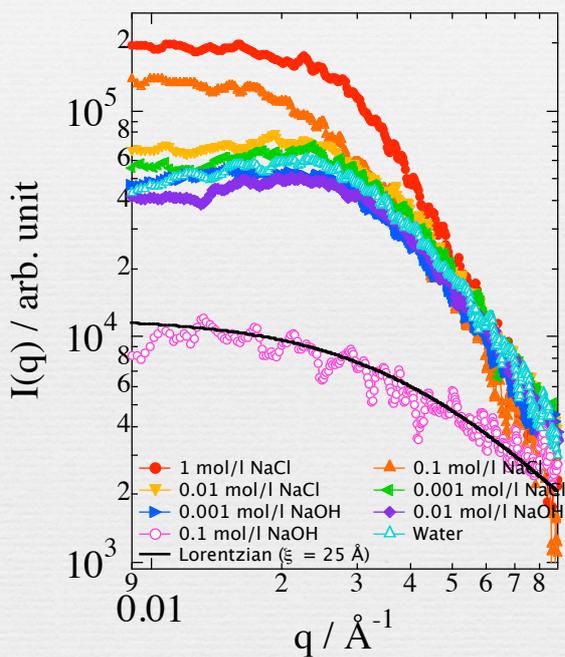
フィッティングの前に構造推定  
できないか？



log-log plot

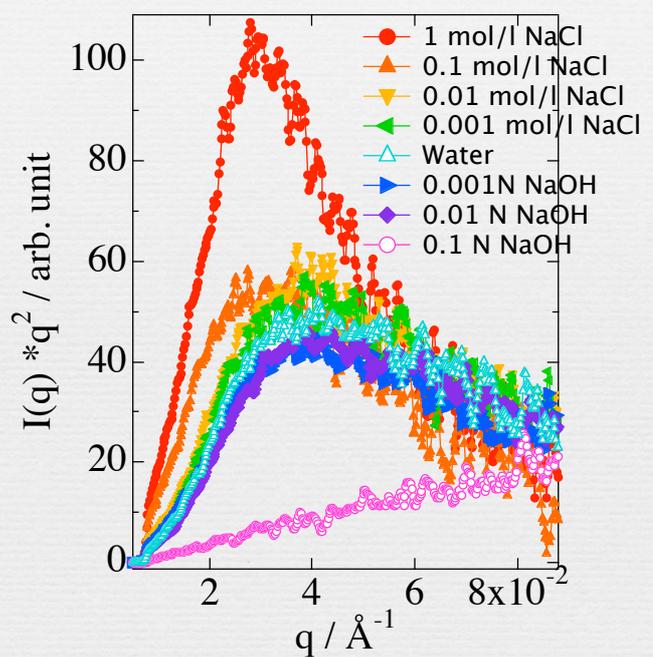
9

# 散乱強度プロファイルの溶媒依存性



log-log plot

10



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

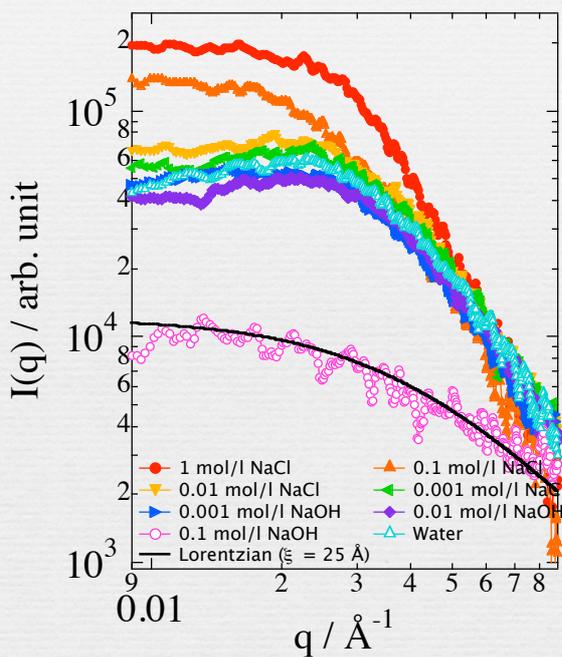
粒子状構造の表面に起因する散乱

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

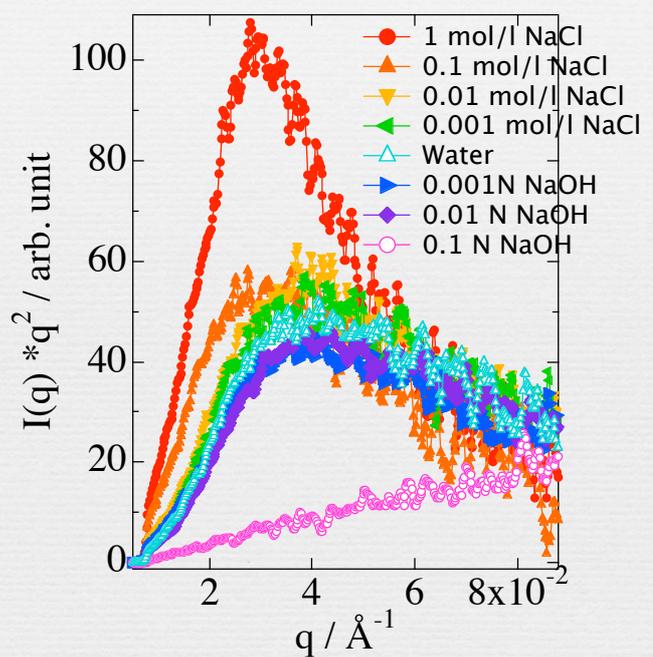
$$q^2 I(q) \rightarrow 0 \quad (q \rightarrow \infty)$$



# 散乱強度プロファイルの溶媒依存性



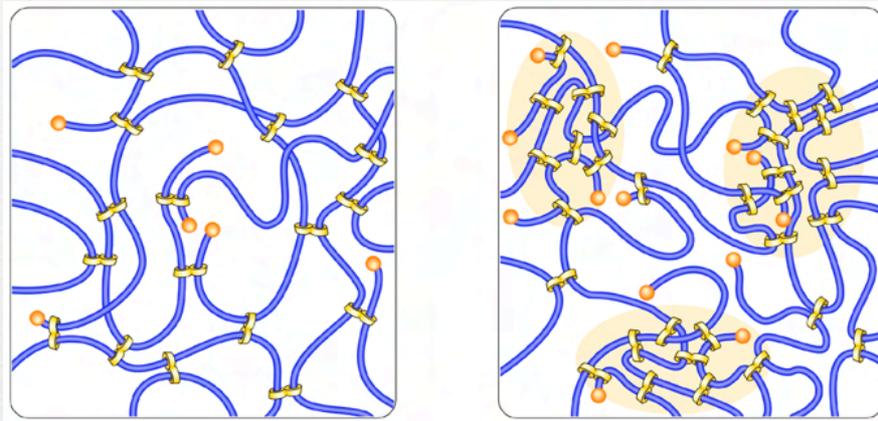
log-log plot



Kratky plot



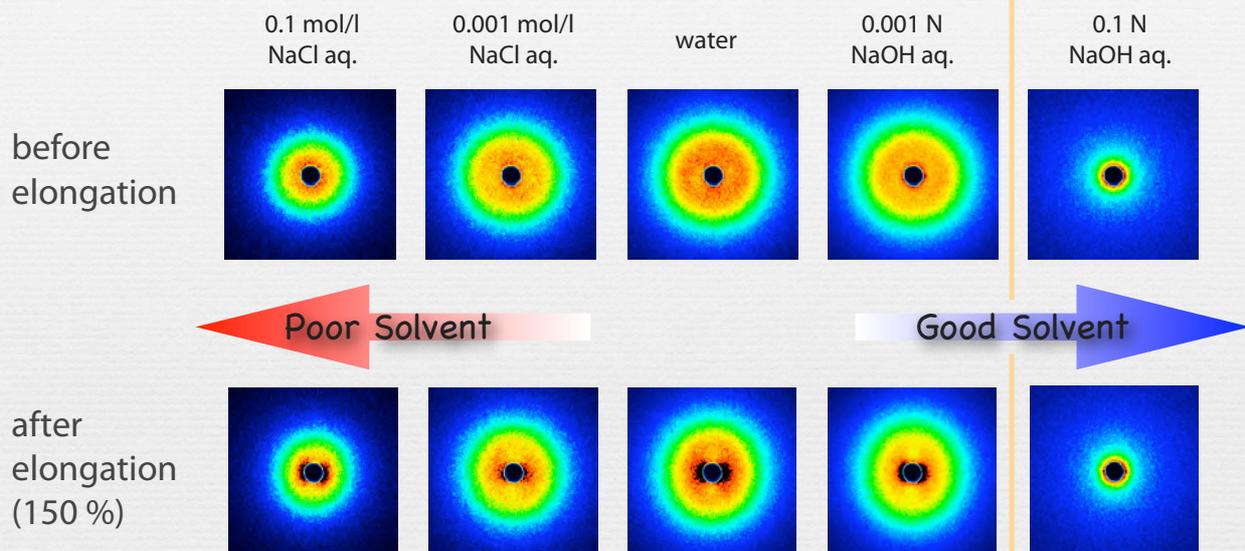
# 凝集構造の形成



- 貧溶媒にすることで、架橋点が凝集する。
- 滑車効果の消失？



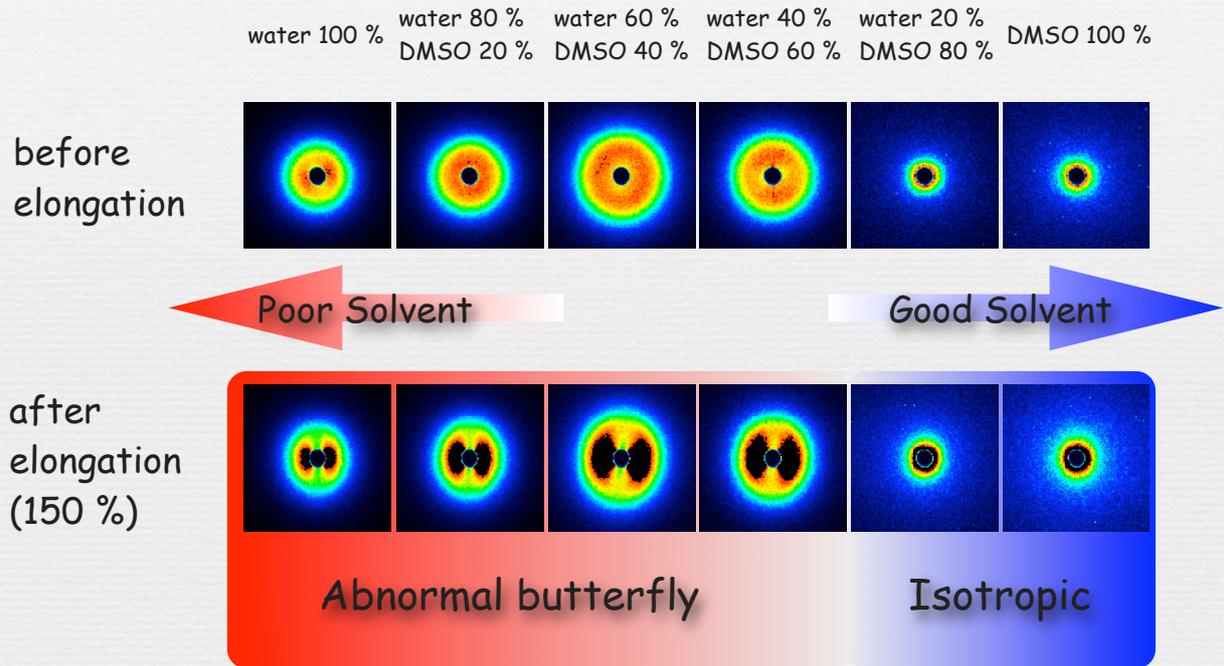
# 延伸時の散乱像



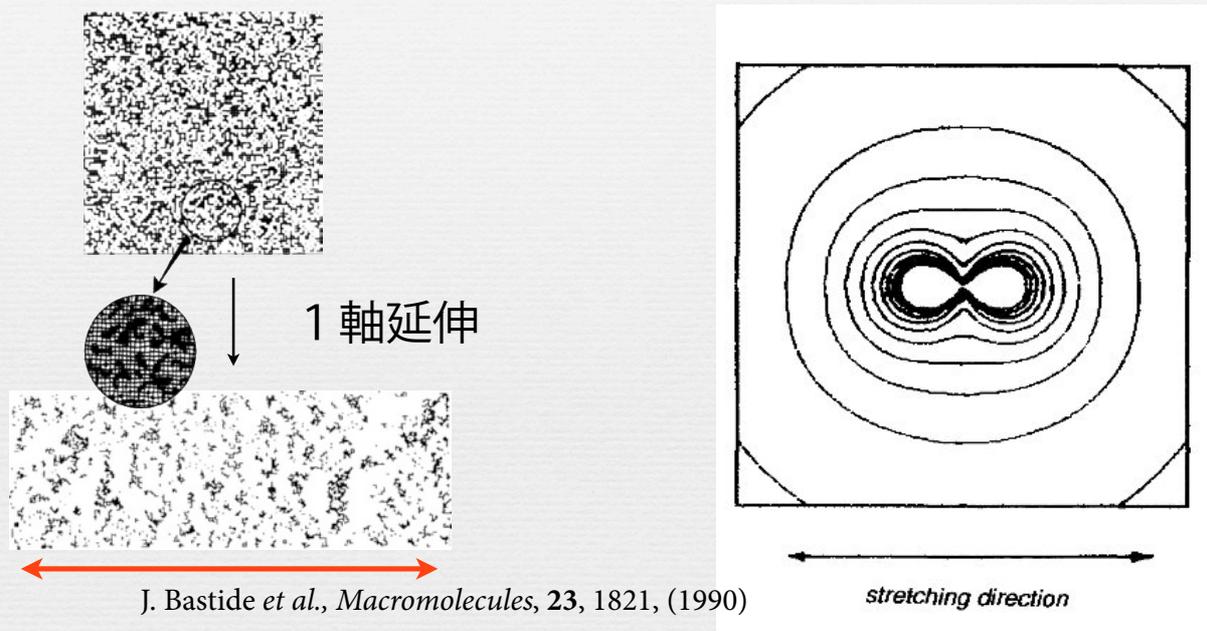
- 「バタフライパターン」の出現



# 延伸時の散乱像



# バタフライパターンの起源

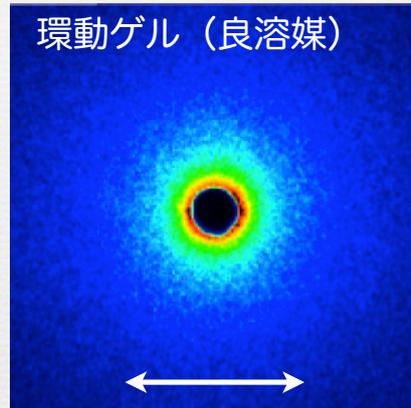
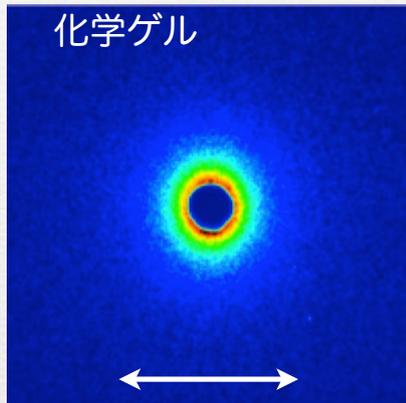


延伸方向に電子密度の疎密が増大

→ 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

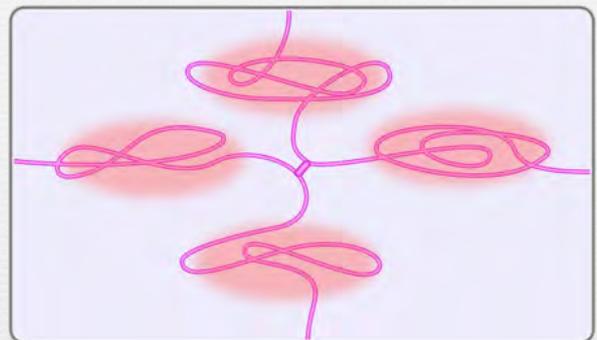
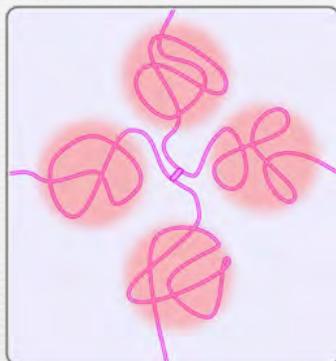
- 化学ゲル：楕円（長軸が延伸方向と垂直） -> PEGが配向
- 環動ゲル：等方的 -> PEGは配向せず



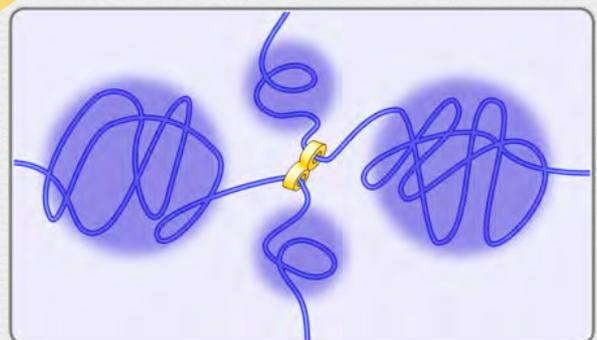
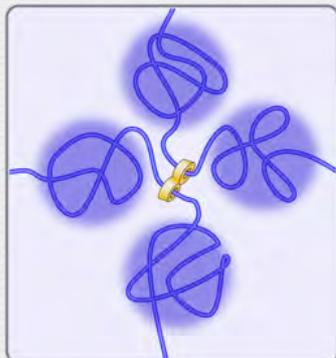
17

# 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

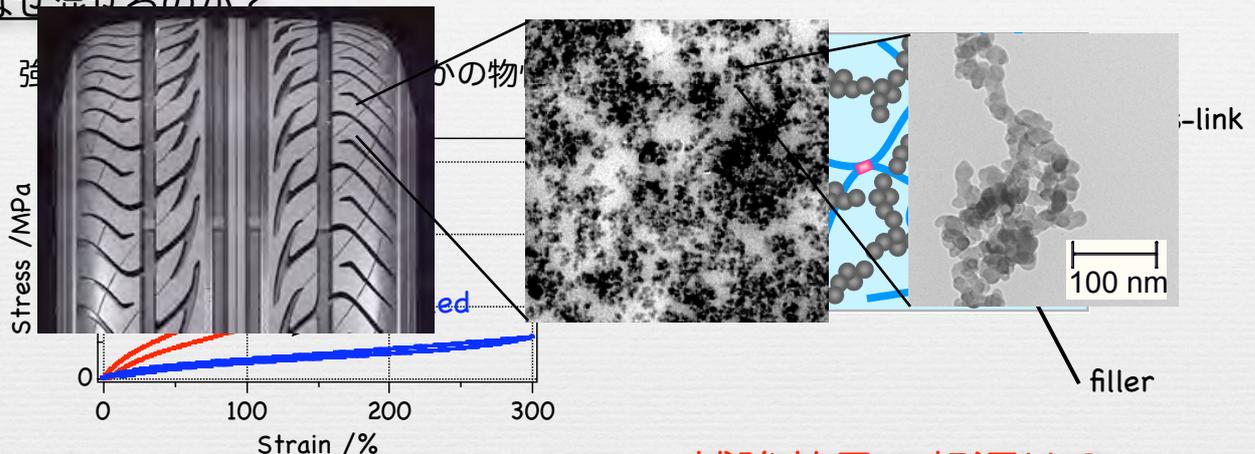
- ☞ 2次元小角X線散乱測定をするのに必要なこと
- ☞ 2次元小角X線散乱の応用例
  - ☞ 環動ゲル
  - ☞ ナノ粒子充填ゴム
  - ☞ マイクロビームを用いた2次元散乱像測定



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

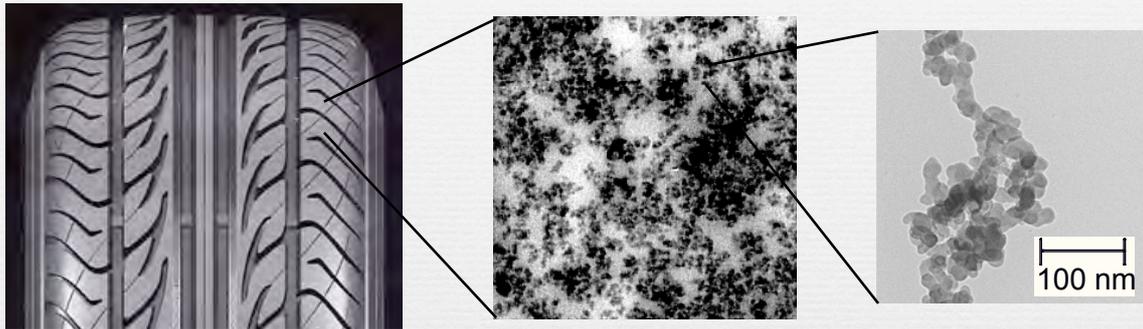
### 補強効果の起源は？

- 構造的な要因
- ナノ粒子のダイナミクス



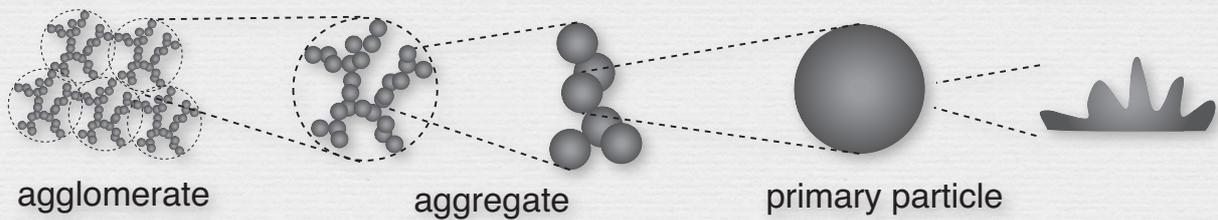
20

# 研究背景 -- ゴムの補強効果

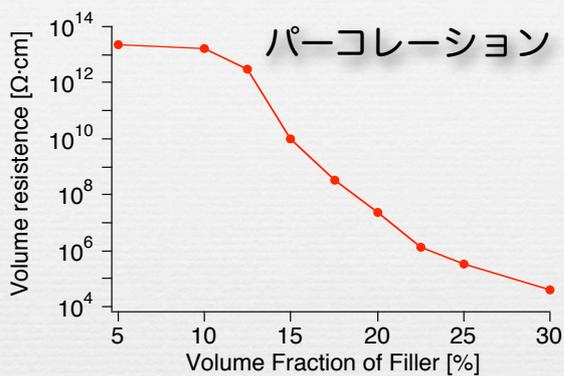


mass fractal

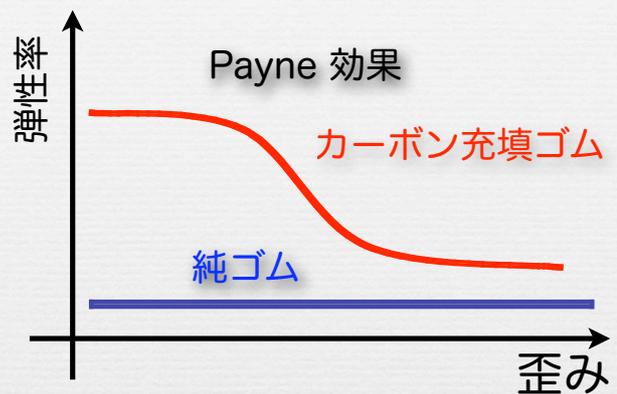
surface fractal



# 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

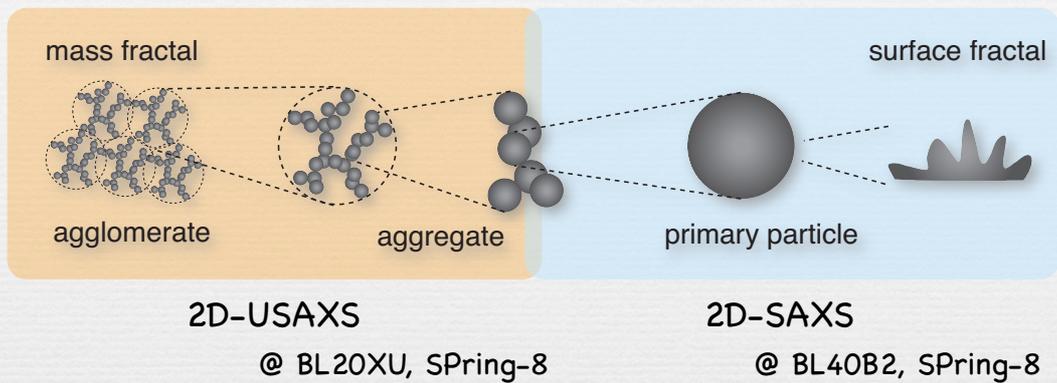


ある歪みから急激に弾性率低下  
フィラー凝集構造の破壊

**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



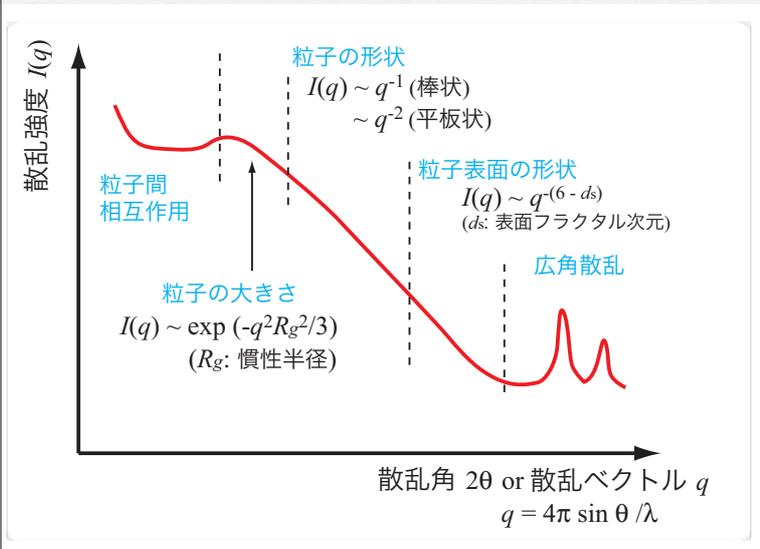
23

# 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

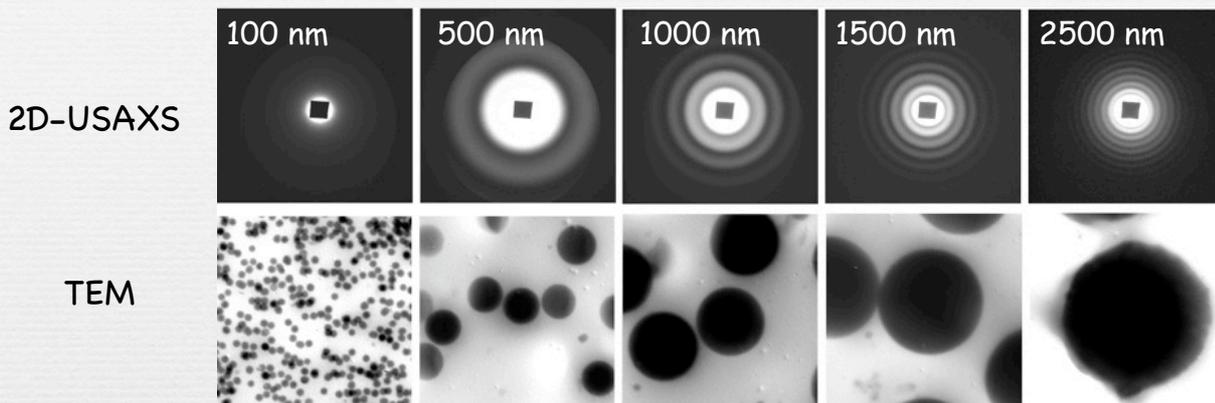
(特に非晶質試料の場合)

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

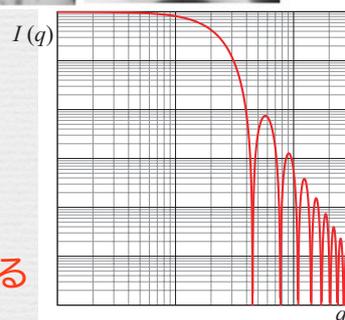


$$I(q) = AS(q)F(q)$$

構造因子

形状因子

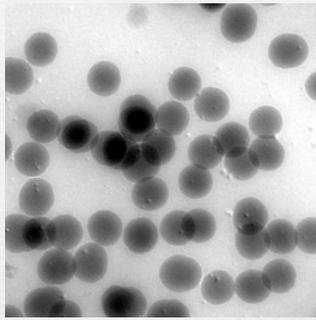
形状因子が既知で単分散なフィラーを用いる



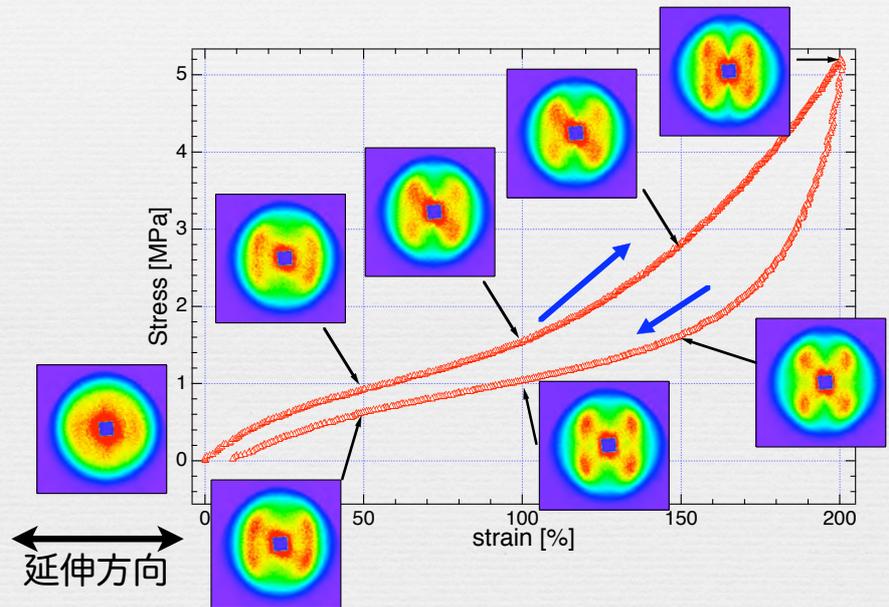
$$I(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[ 3 \cdot \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2$$



# 粒子が球形・単分散の場合



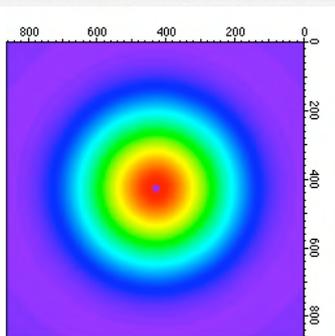
球形シリカを充填したゴム



応力歪み曲線の履歴に対応して、散乱像も履歴を示す。

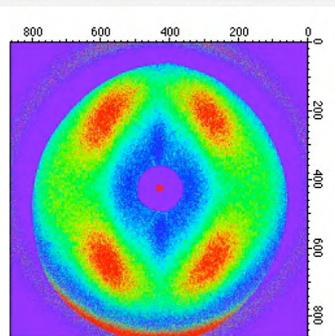


# 形状因子と構造因子の分離



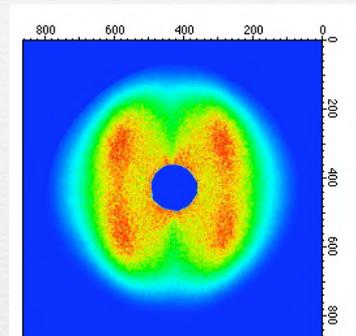
F(q): form factor  
 $D_{ave} = 282.9 \text{ nm}$

x



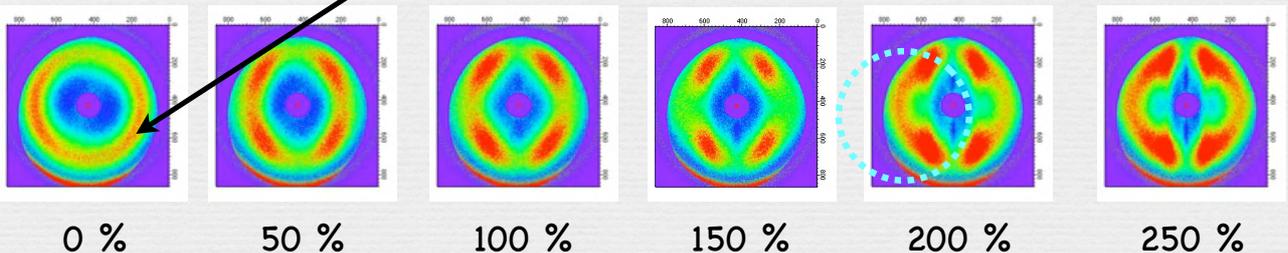
S(q): structure factor

=



I(q): intensity

隣接シリカ間の距離に対応



0 %

50 %

100 %

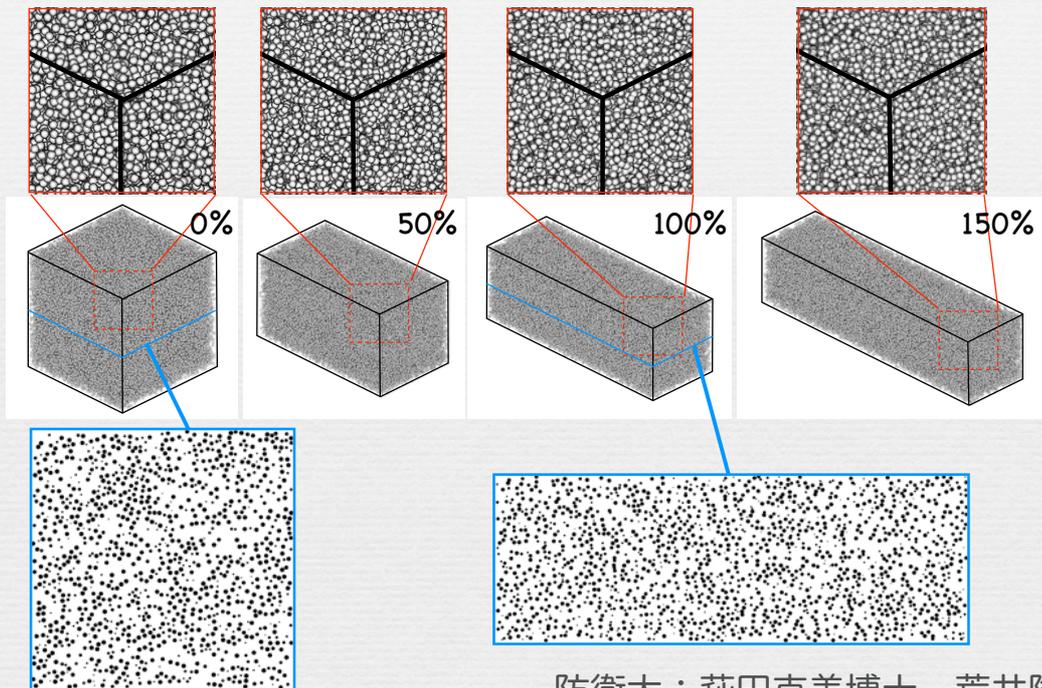
150 %

200 %

250 %



# RMC解析結果

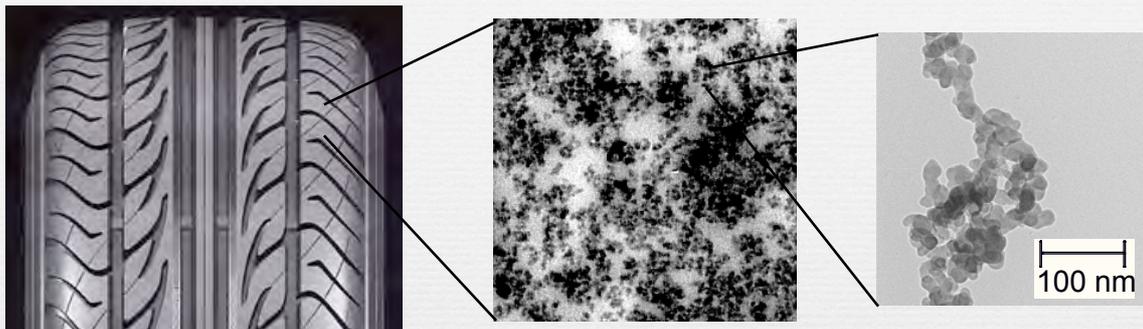


防衛大：萩田克美博士、荒井隆教授



29

# 実際のゴム試料は・・・

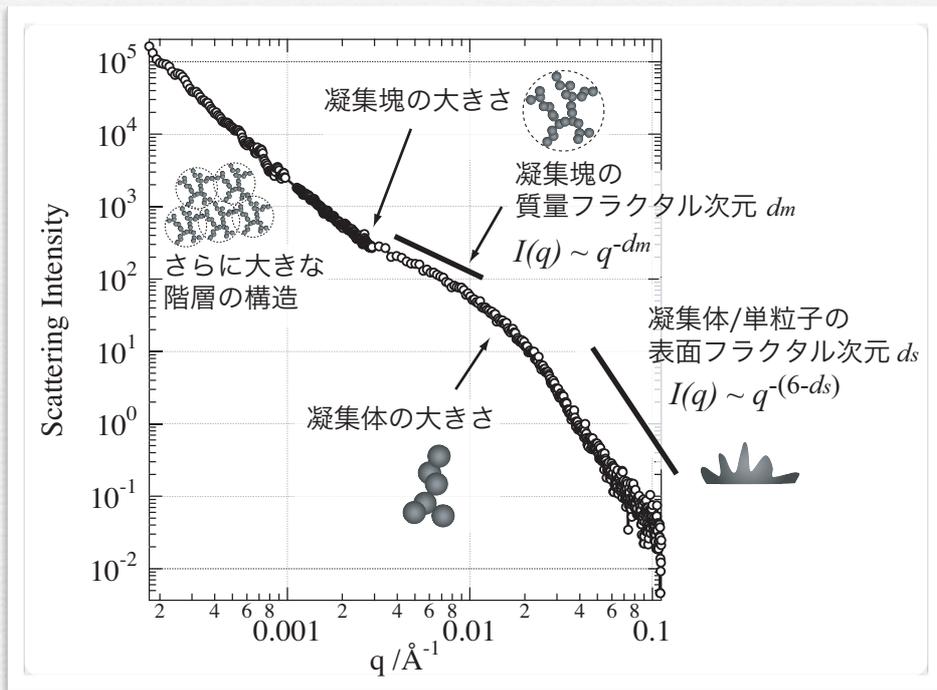


- ☞ 非常に「きたない」
  - ☞ 各階層ごとに、サイズ・形状の分散が大きい
  - ☞ 実空間構造を可視化することは実質的に不可能 (c.f. CDI)
- ☞ 階層的 (一次粒子、一次凝集、二次凝集、)
- ☞ 各階層構造について、欲しい情報に着目してデータ解析する



30

# 極小角X線散乱で得られる情報

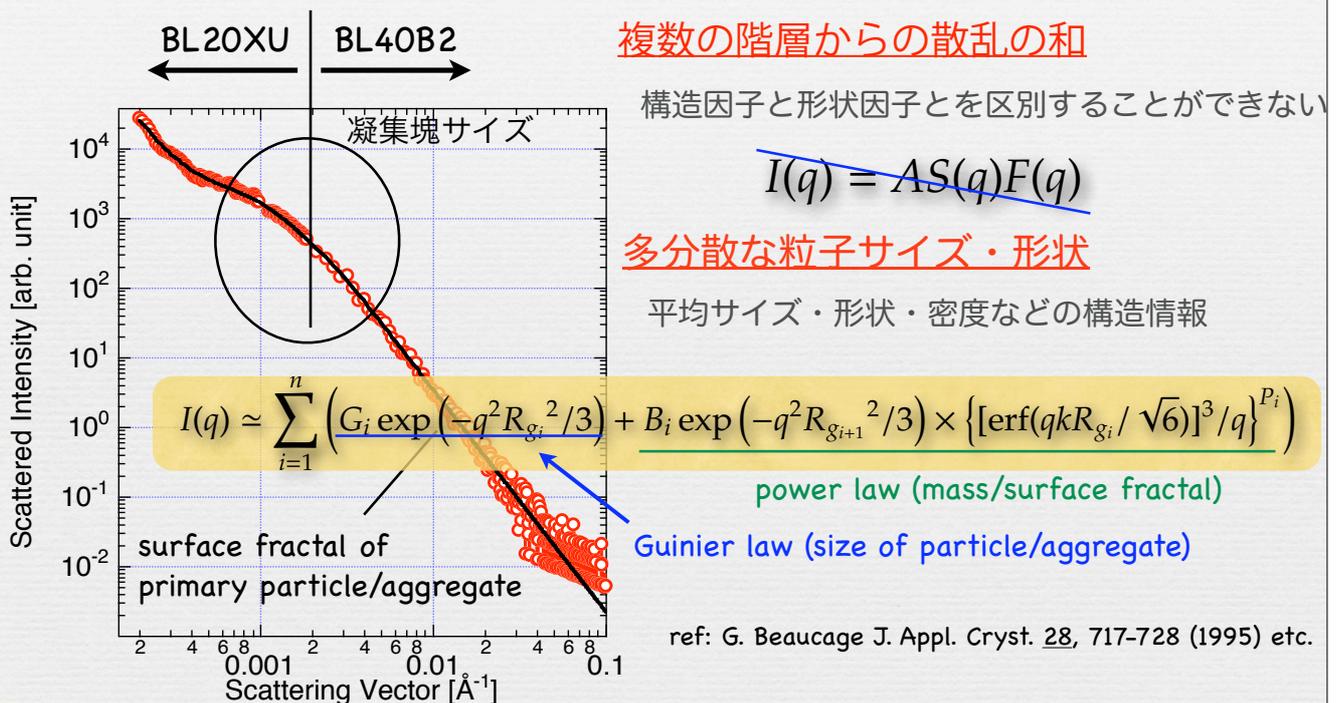


延伸によりこれらの構造がどのように変化するか？



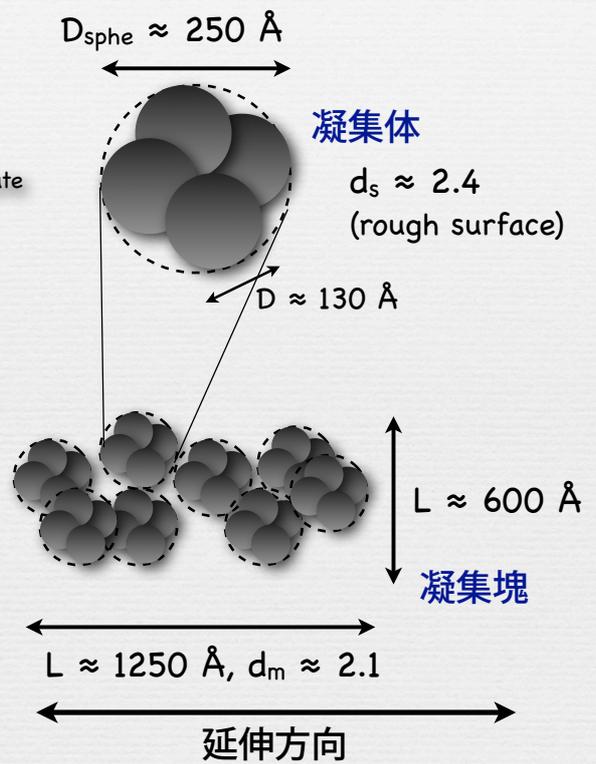
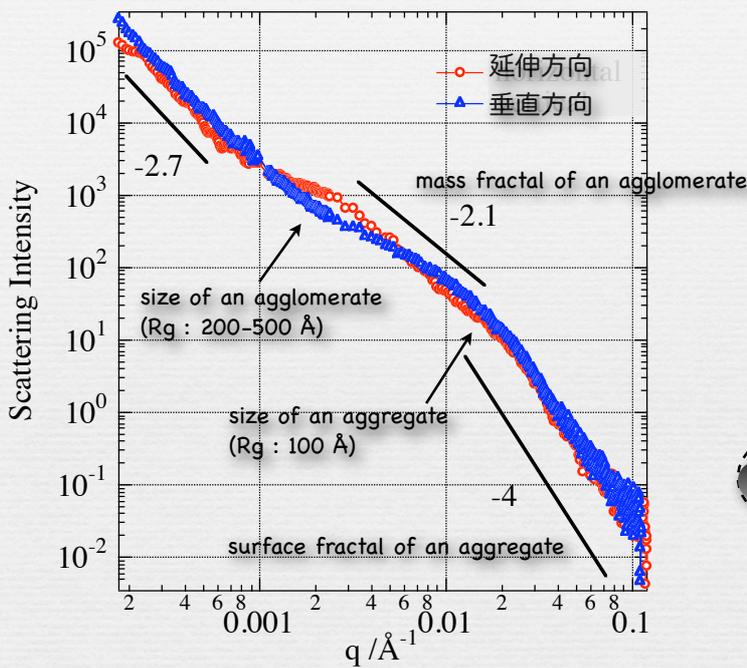
31

# 階層構造からの散乱のデータ処理法



32

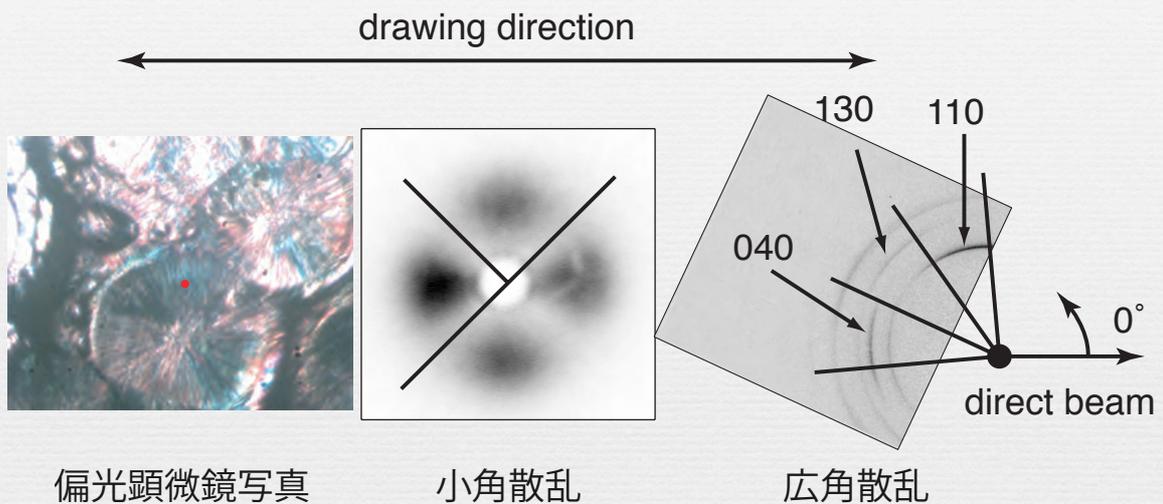
# 階層構造からの散乱解析の例



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

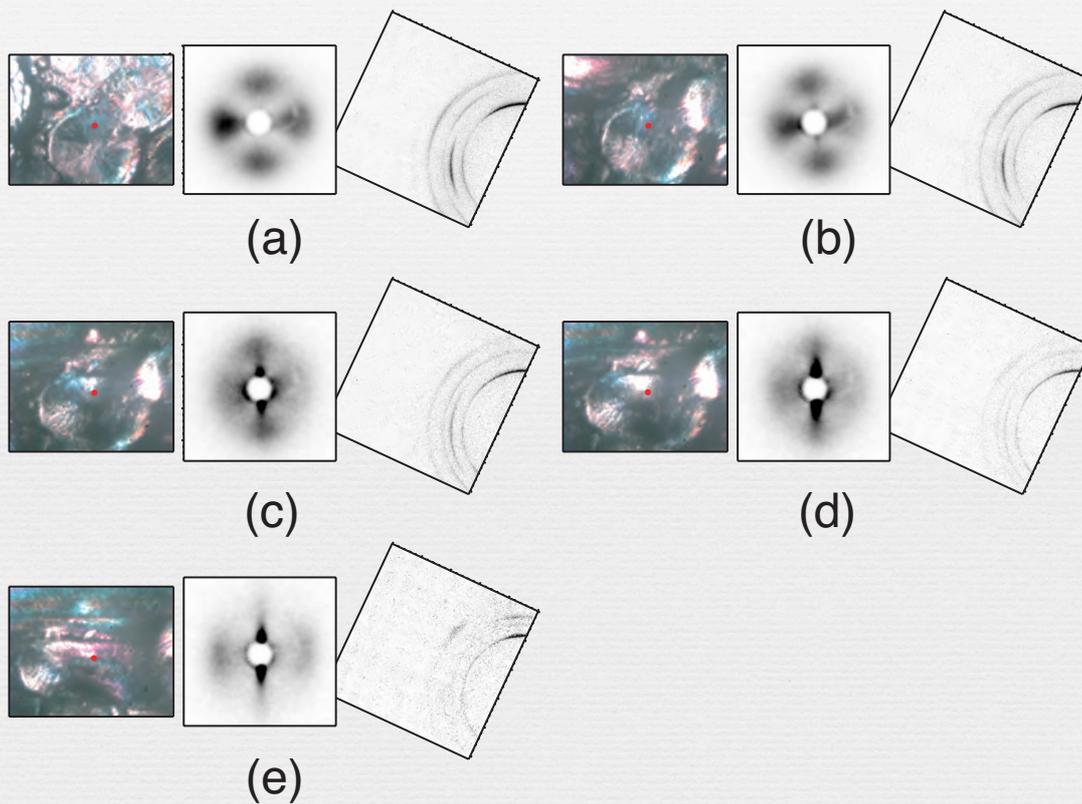


BL40XU @ SPring-8

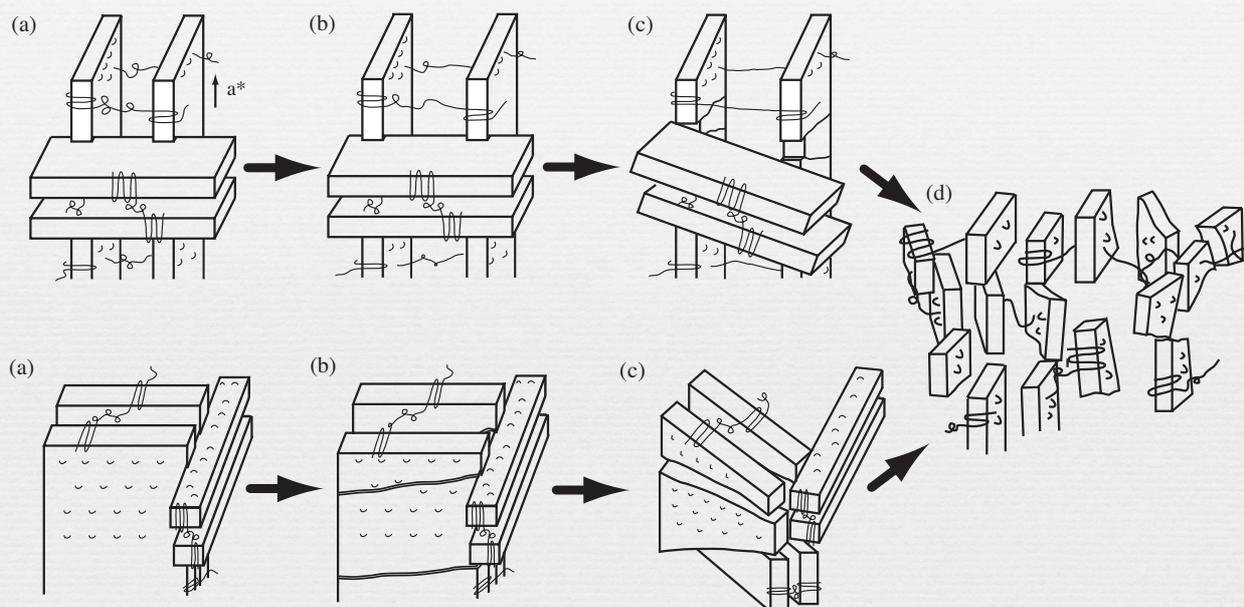
ポリプロピレンフィルムの延伸・破壊過程における局所的な構造変化

→ 偏光顕微鏡、マイクロビームSAXS、WAXSの同時測定による観察





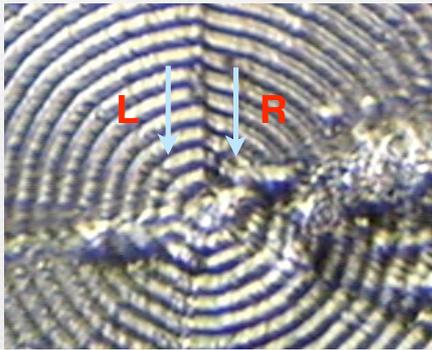
## PPの延伸変形モデル



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



# 空間的に不均一な階層構造

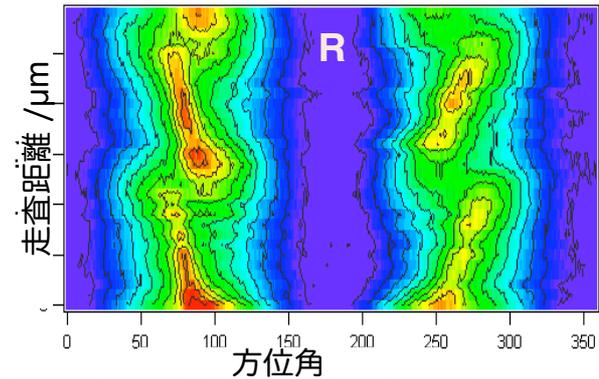
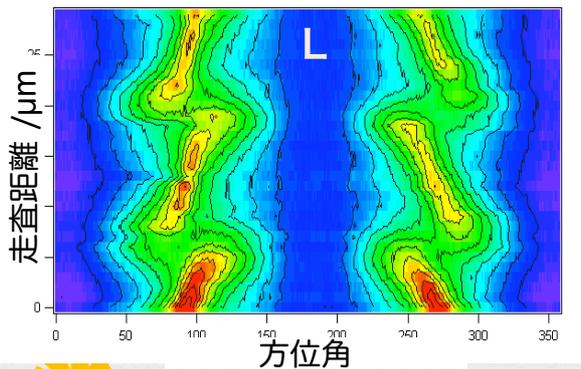


## 偏光顕微鏡下で観察される境界線

- 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