

2021A1555, 2021A2075

BL27SU

軟 X 線小角散乱を用いた高分子コアシェル構造を有する
ナノ粒子の粒径および粒径分布解析
**Particle Size Analysis of Polymer Core-shell Nano-composite-particles with
Anomalous Soft X-ray Small-Angle Scattering**

泉 謙一^a, 疇地 基央^b, 高杉 晋吾^b, 山村 浩樹^a, 木村 礼子^a, 富永 哲雄^a,
山本 達^c, 星野 大樹^c, 新田 清文^d, 為則 雄祐^{d,e}

Kenichi Izumi^a, Motohisa Azechi^b, Shingo Takasugi^b, Hiroki Yamamura^a, Reiko Kimura^a,
Tetsuo Tominaga^a, Susumu Yamamoto^c, Taiki Hoshino^c, Kiyofumi Nitta^d, Yusuke Tamenori^{d,e}

^aJSR 株式会社, ^b株式会社 ENEOS マテリアル, ^c東北大学,

^d高輝度光科学研究センター, ^e東京都立大学

^aJSR Corporation, ^bENEOS Materials Corporation, ^cTohoku University,

^dJapan Synchrotron Radiation Research Institute, ^eTokyo Metropolitan University

ポリスチレン/アクリレート系高分子で構成される高分子コアシェル粒子の構造を、軟 X 線小角散乱を用いて評価した。アクリレート系高分子中のカルボニル酸素に対する吸収が異なるエネルギーの軟 X 線を入射することで、散乱プロファイルに差異が見られた。今回の実験では、硬 X 線 SAXS ではコントラストがつけにくい有機コアシェル構造でも、軟 X 線光源を使用することで、より詳細な構造解析が可能となることが示唆された。

キーワード：高分子コアシェル粒子、軟 X 線小角散乱、NEXAFS

背景と研究目的：

当社、JSR 株式会社(現、株式会社 ENEOS マテリアル)では、合成ゴム(SBR)の乳化重合技術を活用して、溶媒中に高分子ナノ粒子が分散した高分子ラテックス製品を数多く生み出してきた。[1]~[3] いずれの製品も、粒径が数十から数百 nm スケールで揃っており、その粒径および分布を評価する分析技術を深耕することで、本分野の産業優位性を維持することができる。単成分系高分子ラテックスの分析は、動的光散乱測定(DLS)法や小角 X 線散乱(SAXS)法による粒径測定技術および解析モデルが数多く提案されている。特に、放射光を用いた小角 X 線散乱測定では、溶媒に対する密度コントラストが低い有機分子粒子においても精度が高い粒径測定が可能である。近年、粒子表面の親水性-疎水性の改質や粒子の力学特性の改善を目的とし、表面層とコア層が異なる材料系で形成するコアシェル粒子が登場し、ひとつの粒子に異なる機能性を付与することで、その産業的な付加価値を高めている。本コアシェル粒子では、内部コア層の状態・粒径、異種成分間界面の相分離の度合いを、評価する分析手法の確立が急務である。コア/シェルの密度コントラストが十分大きい、無機/有機のコアシェル粒子系では、既存の硬 X 線小角散乱(SAXS)測定による評価手法が確立されている。また、2 種以上の有機モノマーを有するブロックポリマー(例えば、ポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブロック共重合体)では、SAXS または GISAXS 分析で、各モノマーユニット分子鎖長に対応した周期構造が数多く報告されており[4]、有機複合系でも、二相の相分離が明瞭な系では硬 X 線 SAXS でも評価が可能である。

しかしながら、有機系コアシェル粒子でコア/シェル密度コントラストが小さい系では、硬 X 線 SAXS 測定では、X 線がコアとシェルの識別しにくく、コア-シェル構造のサイズ情報を得ることは難しいと推測される。先行報告では[5]、超臨界 CO₂ 下で作成した PS コア-PMMA シェルのコア-シェル構造で、走査型電子顕微鏡(SEM)と DLS 測定で、コアとシェルの形状を解析したものがあるが、この材料系で SAXS 分析を実施したところ、コア部とシェル部の密度コントラストが不十分で、シェルのサイズが特定できなかったと報告している。コアとシェルの界面が不明瞭な系では、コア部とシェル部の化学コントラストを付与することで、より詳細な構造が得られると期待される。

本課題では、軟 X 線光源を用いた小角 X 線散乱(軟 X 線 SAXS)法[6]による、有機物コアシェル構造の粒径分布解析法を、高輝度放射光を用いて実験し、最適な条件を確立することを目的とする。

実験：

本課題は、BL27SU ビームライン C ブランチで実施した。測定に使用するコアシェル粒子の構成ポリマーとして、C K-edge エネルギー領域でケミカルコントラストが大きいことが知られているポリスチレン(PS)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。図 1 に、本研究で使用したコアシェル粒子の構造と SiNx 基板上での試料配置を示す。

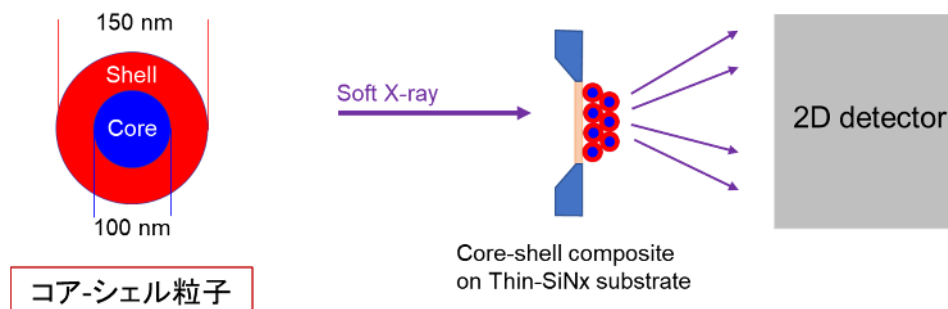


図 1 本研究で用いたコアシェル粒子の構造と SiNx 基板上での試料配置

PS コア/PMMA シェル粒子は、粒径を 100～150 nm にそろえ、乳化重合によって作成した。コアシェル粒子は以下の二段重合により得られた。第一段階として、反応器に水 200 重量部、スチレン 15 重量部、連鎖移動剤として *tert*-ドデシルメルカプタン 0.1 重量部、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 0.2 重量部、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 重量部を仕込み、攪拌しながら 70℃で 12 時間重合を行った。第二段階として、更に、水 200 重量部とメタクリル酸メチル 15 重量部を添加し、75℃で 12 時間重合した。得られた粒子分散液から未反応単量体を除去し濃縮後、2.5 wt%の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、エバポレーターで水分を除去して、固形分濃度 40 wt%のコアシェル粒子を得た。

PS-PMMA ランダム共重合体は、反応器に水 200 重量部、スチレン 15 重量部、メタクリル酸メチル 15 重量部、連鎖移動剤として *tert*-ドデシルメルカプタン 0.1 重量部、乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム 0.2 重量部、重合開始剤として過硫酸カリウム 0.2 重量部を投入し、攪拌しながら 70℃で 12 時間重合した。その後、PS コア/PMMA シェル粒子と同様の処理を行い、粒径約 100～150 nm、固形分濃度 40 wt%の PS-PMMA ランダム共重合体を得た。

得られた二種類の粒子水分散液を、濃度 0.05 wt%に調整したものを、厚さ 100 nm の SiNx 窓材を備えた基板上に塗布し、室温にて水分を除去し、粒子が基板上に展開したものを測定基板とした。

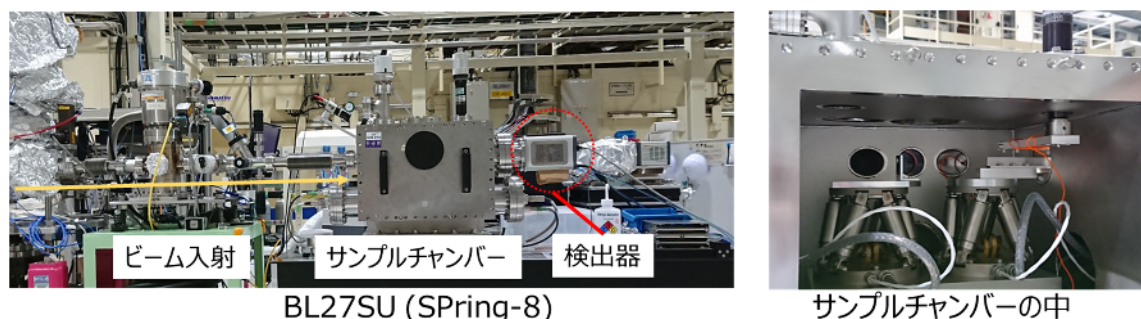


図 2 本研究で用いた軟 X 線小角散乱の概観 (SPring-8 BL27SU C ブランチ)

軟 X 線小角散乱(SR-SAXS)は、軟 X 線ビームを測定基板の SiNx 窓材側から入射し、コアシェル粒子からの散乱を CCD カメラにより検出した。CCD カメラは、C4742-98ER を用いた。軟 X 線

ビームのエネルギーは、(A) C K-edge 前後の、275 eV~320 eV、(B) O K-edge 前後の、525 eV~550 eV とした。試料基板から CCD カメラまでの距離(カメラ長)は、およそ 81 mm とした。SR-SAXS と同様のエネルギー領域で、透過モードの XAFS 測定も実施した。SR-SAXS および XAFS の両方の測定において、リファレンスデータを取得するため、(i) 試料基板を設置しない状態、(ii) コアシェル基板を塗布していない SiN 基板、を測定した。

結果および考察：

本報告では、作製した(1) PS コア/PMMA シェル、(2) PS-PMMA ランダム共重合体の各粒子について述べる。図 3 (a) C K-edge 及び (b) O K-edge の NEXAFS スペクトルを示す。C K-edge エネルギー領域では、285.4 eV と 288.5 eV 付近にピークを観測し、それぞれ、PS のベンゼン環の C=C 結合と PMMA のカルボニル炭素(C=O)の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収ピークであることが示唆される。また、O K-edge エネルギー領域では 531.8 eV に鋭いピークが観測されており、PMMA のカルボニル酸素の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収ピークであることが示唆された。

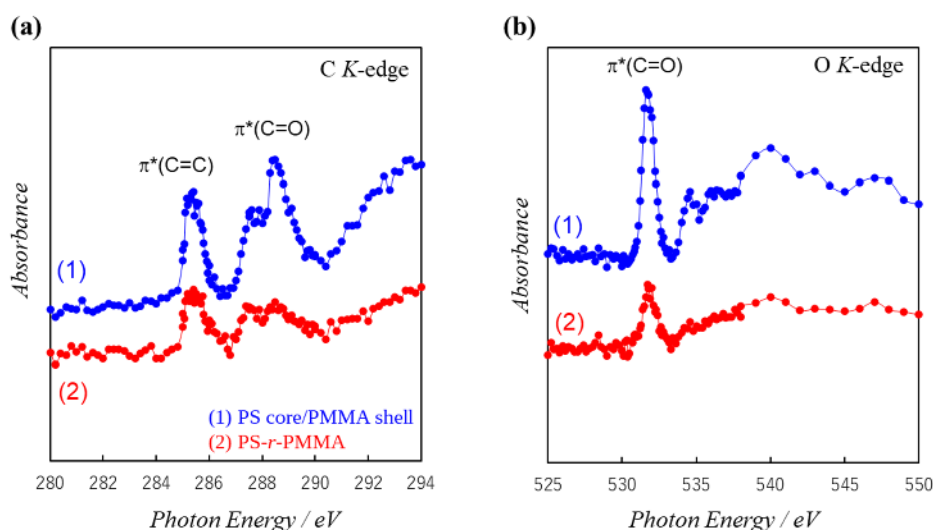


図 3 (1) PS コア/PMMA シェル(青)、(2) PS-PMMA ランダム共重合体(PS-r-PMMA)(赤)の (a) C K-edge、(b) O K-edge 透過モード NEXAFS スペクトル

PS-PMMA ランダム共重合体と比較して、PS コア/PMMA シェルでは、 $\pi^*(C=C)$ ピーク強度よりも、 $\pi^*(C=O)$ ピーク強度が増加しており、粒子外周部に PMMA が偏在しているため吸収強度に差異が出たことが推測される。

図 4 に、(a) PS コア/PMMA シェル、(b) PS-PMMA ランダム共重合体粒子における、各エネルギーにおける小角 X 線散乱プロファイル結果を示す。入射シンクロトロン光のエネルギーは、(A) C K-edge プリエッジ領域の 281.0 eV、(B) $1s \rightarrow \pi^*(C=C)$ 吸収端領域の 285.4 eV、(C) $1s \rightarrow \pi^*(C=O)$ 吸収端領域の 288.8 eV、(D) C K-edge ポストエッジ領域の 310.8 eV、(E) O K-edge プリエッジ領域の 530.0 eV、(F) $1s \rightarrow \pi^*(O=C)$ 吸収端領域の 532.0 or 532.4 eV、とした。(a) PS コア/PMMA シェル系では、281 eV での散乱が弱く、285.4 eV を除き、 $q = 0.050 \text{ nm}^{-1}$ 付近で散乱強度が大きく低下

して、 $q = 0.085 \text{ nm}^{-1}$ 、 $q = 0.135 \text{ nm}^{-1}$ 付近にそれぞれピークまたはショルダーを観測した。285.4 eV における散乱プロファイルは、 $q = 0.050 \text{ nm}^{-1}$ 付近でピーク上のプロファイルおよび $q = 0.135 \text{ nm}^{-1}$ でピークを観測した。この系では、エネルギーによって散乱プロファイルに違いが見られたことから、C K-edge、O K-edge の各官能基(C=C、C=O)の粒子内の分布を反映していると考えられる。一方で、(b) PS-PMMA ランダム共重合体粒子では、強度の違いはあるものの、全てのエネルギー領域で、 $q = 0.050 \text{ nm}^{-1}$ 付近以降広角領域で、フリンジ状の散乱プロファイルが得られた。PS-PMMA ランダム共重合体の粒子では、PS および PMMA が粒子内で均一に混在していることから、どのエネルギーでも類似のプロファイルが得られたと考えられる。

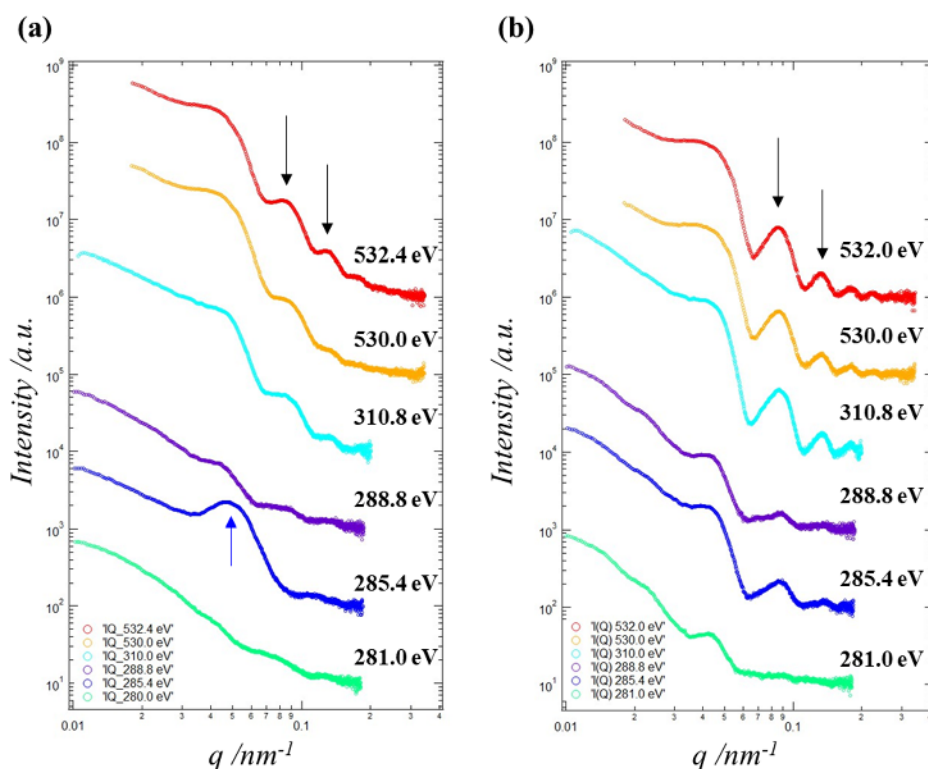


図4 (a) PS コア/ PMMA シェル、(b) PS-PMMA ランダム共重合体粒子における、各エネルギーにおける小角 X 線散乱プロファイル

(b) PS-PMMA ランダム共重合体粒子の散乱プロファイルを SASFit[7]によりフィッティングしたところ、真球(sphere-model)モデルでのフィッティングで、粒子の平均半径 68 nm、ガウス分布での標準偏差を s とすると $s = 2.9 \sim 3.9$ となり、半径が $68 \pm 2.9 \sim 3.9$ nm の比較的均一な球状粒子であることが確認された。代表事例として、310 eV におけるフィッティング結果を図 5 に示す。

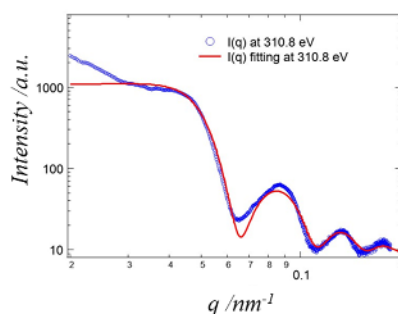


図5 PS-PMMA ランダム共重合体粒子における 310.0 eV の SAXS プロファイルのピークフィッティング結果

一方で、(a) PS コア/ PMMA シェルでは、特徴的な 285.4 eV、288.8 eV、310.0 eV の三種類のピークについてフィッティングを実施した結果を図 6 に示す。285.4 eV の散乱プロファイルでは、真球(sphere)モデルで平均半径 46 nm、ガウス分布での標準偏差 $s = 7.5$ でフィッティングできたことから、半径が 46 ± 7.5 nm の均一な粒子を表している。また、288.8 eV、310.0 eV の各エネルギーでの散乱プロファイルは、SASFit の spherical-core model でフィッティングすることができ、内部(コア部)の半径が 41~49 nm、外部(シェル部)の半径が、63~67 nm で、シェル部の半径のガウ

ス分布の標準偏差が $s = 5.9 \sim 6.5$ でフィッティングすることができ、シェル部は、半径が $63 \sim 67 \pm 5.9 \sim 6.5$ nm の粒子を表している。285.4 eV での散乱プロファイルは、C=C 結合による吸収を選択的に反映した散乱となり PS コア部を表し、その半径は 46 ± 7.5 nm となる。より高エネルギー側の散乱プロファイルは、カルボニル炭素(C=O)または酸素の分布による散乱となり、PMMA シェル部の構造を表し、その半径は $63 \sim 67 \pm 5.9 \sim 6.5$ nm であると考察できる。

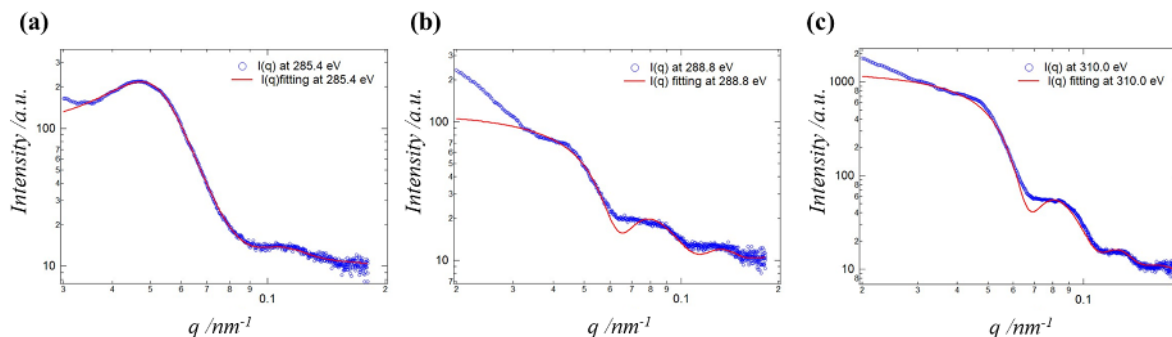


図 6 PS コア/PMMA シェルにおける(a) 285.4 eV、(b) 288.8 eV、(c) 310.0 eV の SAXS プロファイルのピークフィッティング結果

今回の課題を通して、軟 X 線小角散乱法を用いることにより、通常の SAXS では、密度コントラストを生じにくい、PS と PMMA について、内部のコア層のサイズ・形状分布について、情報を取得することができた。

今後の課題：

今回の実験では、PS/PMMA モデルについての、軟 X 線小角散乱法を用いたが、実験方法、解析スキーム、構造同定等、様々な有機粒子について実験を重ねることで、コアシェル界面が明瞭でない系についても解析が可能となり、不良品の検出等の産業利用に応用可能であると考ええる。

参考文献：

- [1] 鵜川晋作 他、JSR テクニカルレビュー、**121**, 10, (2014).
- [2] 浅井悠太 他、JSR テクニカルレビュー、**125**, 7, (2018).
- [3] 黒角翔大 他、JSR テクニカルレビュー、**127**, 1, (2020).
- [4] 例えば、Ahn, Hyungju *et al.*, *Polymer*, **53**, 5163 (2012).
- [5] K. Kristoffer *et al.*, *Chem. Comm.*, **59**, 14536 (2023).
- [6] T. Araki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 124106 (2006).
- [7] J. Kohlbrecher *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **55**, 1677 (2022).