

超小角 X 線散乱(USAXS)測定に基づく種々の粒径を有する
ブロック共重合体固定化シリカ粒子集積体の変形下における配置変化
**Change in Spatial Arrangement of Silica Particles Immobilized with Block
Copolymer with Various Diameters under Mechanical Deformation Based
on Ultra Small-angle X-ray Scattering (USAXS)**

鄭 朝鴻^a, 宇野 希勇^a, 神谷 和孝^b, 小椎尾 謙^{a, b, c}, 三田 一樹^d, 高原 淳^{a, b, c}
Chao-Hung Cheng^a, Kiyu Uno^a, Kazutaka Kamitani^b, Ken Kojio^{a, b, c}, Kazuki Mita^d, Atsushi Takahara^{a, b, c}

^a九州大学大学院工学府, ^b九州大学先導物質化学研究所, ^cWPI-I2CNER, ^d三井化学株式会社
^a Graduate School of Engineering, Kyushu University, ^b Institute for Materials Chemistry and Engineering,
Kyushu University, ^c International Institute for Carbon-Neutral Energy Research
(WPI-I2CNER), Kyushu University, ^d Mitsui Chemicals, Inc.

粒径 200 nm のシリカ粒子表面に、ポリアクリル酸ブチル、次にポリ(アクリル酸)からなるブロック共重合体を固定化し、この粒子からなる組織化フィルムの様々な力学変形過程におけるシリカ粒子の配列構造変化を解明した。一軸および二軸伸長過程において、超小角 X 線散乱測定を行った。測定条件は、波長 0.0688 nm、カメラ長 41 m、露光時間 10 s とした。X 線の入射方向を through view と edge view の二方向とした。一軸伸長過程において構造因子の散乱ピークは伸長方向では小角側に、垂直方向では広角側にシフトするとともに、ピーク幅が減少した。これより伸長方向では粒子間距離が増加および粒子配列の規則性が向上、伸長方向に垂直方向では粒子間距離が減少することが明らかになった。また、through view と edge view の結果より、膜厚方向の方が伸長による配列秩序の向上が顕著であることが明らかとなった。

キーワード：力学物性、一軸伸長変形、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

一般に、タイヤの強度を向上させるために、カーボンブラックやシリカなどの充填剤が添加されている。そのときに注意すべき点は、微粒子の分散状態と微粒子とマトリクス高分子の界面接着状態である。これらのことを適切に制御しなければ、無添加のエラストマー材料よりも劣る物性を示すことになりかねない。

シリカ粒子の分散状態を高度に保ち、粒子の配列規則性を付与する方法として、シリカ粒子に直接ポリマー鎖を固定する方法がある。本研究では、固定化するポリマー鎖として、ゴム状態とガラス状態のブロックを有する共重合体を用いて、シリカ粒子が組織化したフィルムを調製し、力学変形を印加した際に二方向から X 線を入射させて USAXS 測定を行い、シリカ粒子の配列構造変化を解明することを目的とする。

実験：

内層にポリアクリル酸ブチル(PBA)、外層にポリメタクリル酸メチル (PMMA) を有するブロック共重合体を修飾した粒径 200 nm のシリカ粒子 (PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP) を合成し、プレス成形によりフィルムを調製した。一軸伸長変形過程において、through view と edge view の二方向から X 線を入射できる試験機を用いて、BL19B2 で超小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。伸長速度は、0.01 mm/s とした。測定条件は、波長 0.0688 nm、カメラ長 41 m、露光時間 10 s とし、検出器には、PILATUS 2M を用いた。

結果および考察：

図1は、一軸伸長過程における粒子集積フィルムの through view および edge view の USAXS パターンおよびプロファイルである。二次元パターンにおいて、未伸長状態($\varepsilon=0$)において、through view では等方的な、edge view では異方的な散乱が観測された。二次元パターンから、伸長方向に垂直および平行方向の一次元プロファイルを作成した。これらのプロファイルにおいて、シリカ粒子の構造因子および形状因子が明瞭に観測された。伸長に伴い、構造因子の散乱ピークは伸長方向に平行および垂直方向でそれぞれ小角側および大角側にシフトした。これより伸長方向に平行および垂直方向でそれぞれ、粒子間距離が増加および減少することが明らかになった。edge view と through view を比較すると、edge view の方が structure factor に由来する強度変化が明瞭に観測されたことから、伸長による配列秩序の向上が膜厚方向でより顕著であることが明らかとなった。

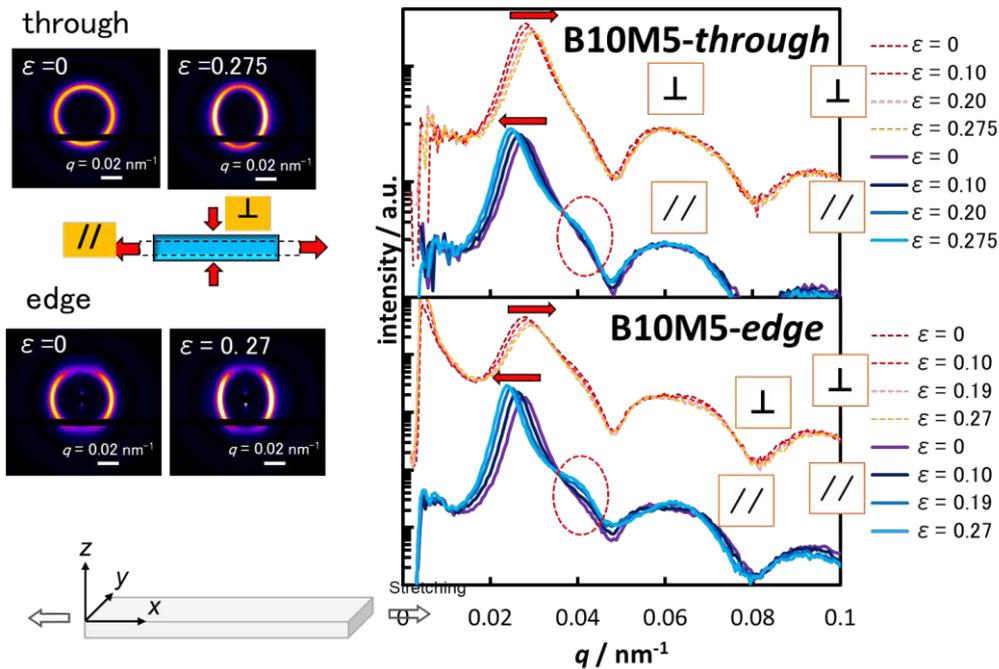


図1. PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP フィルムの一軸伸長過程における二次元パターンおよびプロファイル (X線の入射方向を through view および edge view として測定を行った。)