

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^a, 山村 浩樹^a, 木村礼子^a, 富永 哲雄^a,
山本 達^b, 星野 大樹^c, 新田 清文^d, 山添 康介^d, 為則 雄祐^d

Kenichi Izumi^a, Motohisa Azechi^a, Hiroki Yamamura^a, Reiko Kimura^a, Tetsuo Tominaga^a,
Susumu Yamamoto^b, Taiki Hoshino^c, Kiyofumi Nitta^d, Kosuke Yamazoe^d, Yusuke Tamenori^d

^aJSR 株式会社, ^b東北大学, ^c(国)理化学研究所, ^d(公財)高輝度光科学研究センター

^aJSR, ^bTohoku University, ^cRIKEN, ^dJASRI

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 線を入射すると、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 線光源を用いると、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 株式会社では、合成ゴム(SBR)の乳化重合技術を応用して、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、動的光散乱測定法や小角 X 線散乱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-疎水性の改質や粒子力学特性の改良のため、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。しかしながら、コア/シェル密度コントラストが小さい有機系コアシェル粒子では、硬 X 線 SAXS 測定では、X 線がコアとシェルを識別できず、コア部の情報を得ることは難しい。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[4]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。測定で使用するコアシェル粒子を構成するポリマーは、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)とアクリレート系ポリマー2種を用いた。アクリレート系ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリアクリル酸ブチル(PBA)とした。コアシェル粒子は粒径が 100-150 nm にそろえたものを乳化重合で作成し、得られた粒子を厚さ 100 nm の SiN 窓材を備えた基板上に塗布し、これを測定基板とした。

軟 X 線小角散乱(SR-SAXS)は、軟 X 線ビームを測定基板の SiN 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、275–320 eV、(B) O K-edge 前後の、525–550 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：

実験結果として、(a) PMMA コア/PS シェル、(b) PS コア/PMMA シェルの各粒子について述べる。Fig.1 に、O K-edge の NEXAFS スペクトルを示す。いずれの系でも 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。本スペクトルから得られた、(1)吸収ピークが無い 530.0 eV、(2) 531.8 eV における小角散乱プロファイルを図.2 に示す。O 元素由来の吸収がほとんどない、530.0 eV での散乱プロファイルでは、 $q > 0.05 \text{ nm}^{-1}$ で(a)と(b)で大きな差が見られなかったのに対して、531.8 eV では、(a) PMMA コア/PS シェルで、 $q > 0.05 \text{ nm}^{-1}$ で散乱強度が増加した。カルボニル酸素の吸収が散乱プロファイルに差異を付与していると考えられる。今後、更なる解析を進めていくが、今回の実験では、硬 X 線 SAXS で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 線光源を用いると、より詳細な構造解析が可能となることが示唆された。

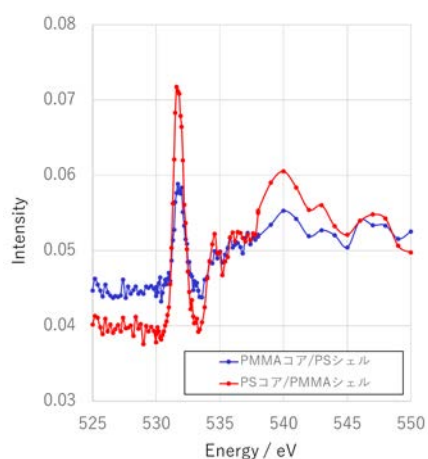


Fig.1 O K-edge NEXAFSスペクトル

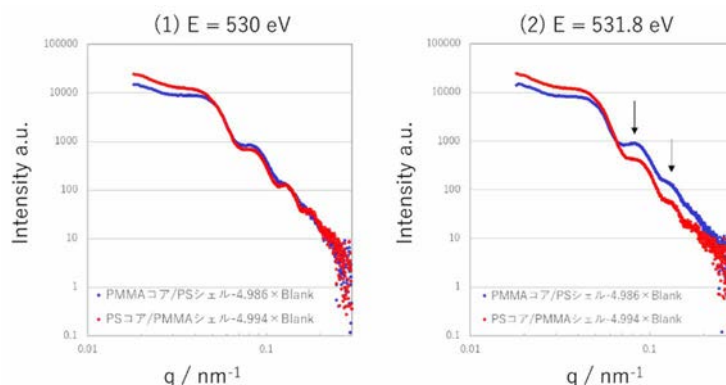


Fig.2 軟X線小角散乱プロファイル

今後の課題：

現在、C K-edge 付近のエネルギー領域の軟 X 線散乱プロファイルを解析中である。ポリスチレンのベンゼン環の $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移の吸収ピーク等で、軟 X 線散乱プロファイルに差異があるかを明らかにしたい。

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, 124, 7 (2018).
- [3] 黒角翔大 他, JSR テクニカルレビュー, 127, 1 (2020).
- [4] T. Araki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 124106 (2006).