

ポリマーブラシ修飾シリカナノ粒子ナノコンポジット試料の一軸延伸過程におけるその場極小角 X 線散乱法による構造解析
Structural Analysis of Uniaxial Stretched Nanocomposites Made from Silica Nanoparticles Functionalized with Polymer Brush by In-situ Ultra Small-angle X-ray Scattering Method

石毛 亮平^a, 檜垣 勇次^a, 星野 大樹^b, 鈴木 研^a, 高原 淳^{a,b}
Ryohei Ishige^a, Yuji Higaki^a, Taiki Hoshino^b, Ken Suzuki^a, Atsushi Takahara^{a,b}

^a九州大学, ^bJST ERATO 高原ソフト界面プロジェクト

^aKyushu University, ^bJapan Science and Technology Agency, ERATO, Takahara Soft Interfaces Project

超小角 X 線散乱法(U-SAXS)により, 表面に高分子ブラシを修飾した粒径 190 nm のシリカ微粒子からなるフィルム試料について, シリカ微粒子の形成する面心立方(fcc)格子の 111 面がフィルム面に平行に配向し, この 111 面からの Bragg 反射により, 構造色が発現することを見出した. 一軸延伸過程における構造色変化を高次構造の観点から解明するため, 一軸延伸過程における U-SAXS 測定を実施した. 観測された fcc 格子の回折斑点位置の変化を詳細に解析することで, 格子の変形により歪みが 30%程度までは微粒子が配列を保持したまま格子が変形しつつ最密充填面の面間隔が減少し, それ以降は球の配列の組み替えが起こるといふ変形機構を提案し, このモデルから予想される選択反射色は実測の傾向とよく一致することを示した.

キーワード: 表面修飾, 高分子ブラシ, 微粒子, 超小角 X 線散乱法

背景と研究目的:

表面を含水素結合性基高分子ブラシで修飾した(表面開始重合により高分子鎖を表面に高密度にグラフトした)物理架橋性球状シリカ微粒子(粒径約 190 nm: 試料名 10-40)は面心立方(fcc)格子を形成することが, 透過型電子顕微鏡(TEM)像から示唆されている. この fcc 構造は, ブラシ間の立体反発に起因する斥力相互作用を駆動力とした秩序化(結晶化)の結果であると考えられる[1]. この試料の fcc 格子の 111 面間隔は 230 nm に達し, 111 面に対する垂直入射条件では赤色の可視光を選択反射する. このような顔料を使用せず退色しない構造色は, 新たな塗装材料や光学素子としての応用が期待されている. 応用上, 周期長を調整することが重要であり, ブラシ鎖長や粒子径を変える方法等が考えられるが, 機械的変形によって一つの材料の周期を自在に変化させる方法がより簡便である. 実際に, 上記試料の良く配向した熱プレスフィルムを延伸すると, 赤色から緑色への選択反射色の変化が観察されている. そこで, 本研究では, このシリカ微粒子の形成する fcc 格子について, 一軸延伸過程における格子の変形機構とそれによる構造色の変化の関連性を解明するため, 一軸延伸同時超小角 X 線散乱測定を実施した.

実験

試料—粒径約 190 nm のシリカ微粒子の表面に水素結合性高分子ブラシ(Fig.1)を修飾した試料を熱プレスすることで, 幅 5 mm, 長さ 30 mm, 厚さ 1 mm の短冊状試料を調製し, これを測定に用いた.



Fig.1. Schematic drawing of surface-modified silica nano-particle with polymer brushes.

実験条件—超小角 X 線散乱(U-SAXS)実験は BL19B2 にて実施した. X 線の波長は 0.0688 nm(18 keV), ビーム形状は一辺 250 μm の方形, コラーゲンの長周期回折から校正したカメラ長は 41,800 mm であった. 検出器には PILATUS-2M(ピクセルサイズ 0.172 mm)を用いた. 露光時間は一点につき計 9 秒であった(一点につき検出器位置を変えた 3 枚の像を露光時間 3 秒で撮影し, 平均化することで死角を除去した). 試料の一軸延伸には, センテック社製小型引張試験機を使用した.

結果および考察:

短冊状試料の延伸方向を x 軸, 幅方向を y 軸, 厚み方向 z 軸とし, また, xy 面を Through 面(T 面), yz 面を Edge 面(E 面)と定義する(Fig.2 参照). 引張速度(歪み速度) $10\% \text{ min}^{-1}$ の一軸延伸過程において, X 線を T 面, 及び E 面に垂直に入射して散乱像を取得した. 伸張歪み(strain)は, 初期の試料長を L_0 , 延伸時の試料長を L として, $\text{strain} = (L - L_0) / L_0 \times 100\%$ と定義した.

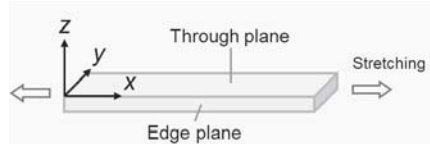


Fig.2. Geometry of the stripe-shaped film and Cartesian coordinate (x, y, z). The x, y, z axes were defined as longer direction, width direction, and thickness direction of the film, respectively. The films are uniaxially stretched along the x -axis.

Fig.3 に, 伸長歪みが 0, 15, 23, 30, 33, 43, 98%のときの Through 面(T 面), Edge 面(E 面)の U-SAXS 像を示す. 0%の T 面, E 面いずれの像にも小角域に 6 点の回折斑点が現れている.

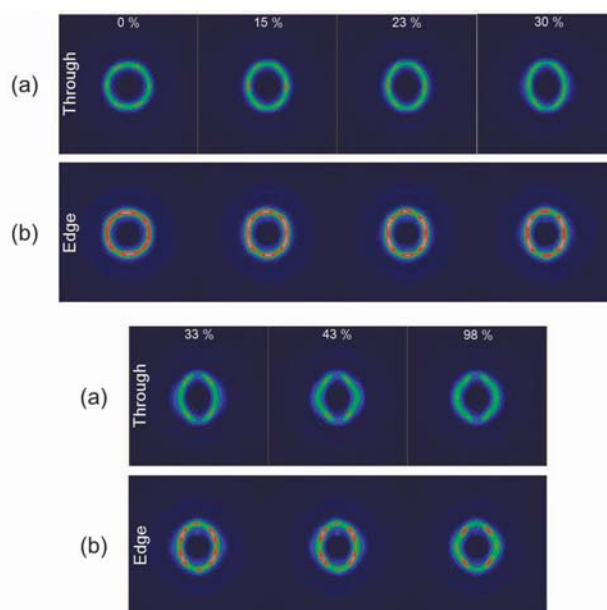


Fig.3. U-SAXS patterns of the silica nano-particle film sample taken at variable strains in uniaxial stretching process; (a) for the through plane and (b) for the edge plane. The draw ratio is $10\% \text{ min}^{-1}$. The strains are inset in the patterns.

観測された回折斑点の対称性は, 111 面が T 面に平行な双晶状の配向(111 面の向きが左右対称なグレインが同数存在する)をとる fcc 格子により説明できると考えた(Fig.4a, b 参照). すなわち, 最密充填面(fcc 格子の 111 面)は T 面に平行であることから, T 面垂直方位より観察された赤色は 111 面からの選択反射色であると考えた. 最密充填面内の球が形成する二次元六方格子のうち y 軸に平行な格子ベクトルを \mathbf{b} と定義すると, 引張応力(x 軸方向)は \mathbf{b} に垂直になる. Viel らにより, 最近接の球同士がその距離を変えずに変形する機構が提案されているが[2], 本系は応力印加方向が異なるため, このモデルは適用できなかった. そこで, y 軸(\mathbf{b} 方向)に平行に並んだ球の列はその配列を変えず, 隣接する球の列同士が離れるように変形するモデルを仮定した(Fig.4c).

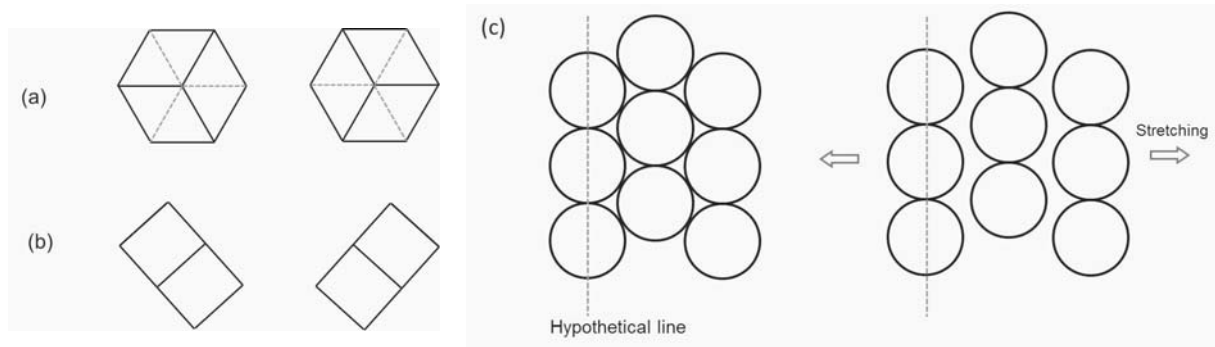


Fig.4. Schematic drawing of FCC crystal with a twin-crystal like orientation; (a) top view in the trough plane, (b) side view in the edge plane. (c) Models of the particles arrangement in the 111 plane of cubic lattice (the through plane) and the mechanism of the deformation in early stage before 30% strain. In this model, before 30% strain, the particles keep line-like arrangement along the y -axis (shown by hypothetical line) in the stretching process.

x 軸(延伸方向), y 軸(幅方向), z 軸方向(厚み方向)の歪みをそれぞれ $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ として, おのおのは独立に変化できるとした. Primitive 格子(球を 1 個のみ含む最小単位の格子)の格子ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, その逆格子を $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$, とすると, これらは次式で表せる.

$$\mathbf{a}_1 = \varepsilon_1 (\cos 30^\circ) d \mathbf{i} - \varepsilon_2 (\sin 30^\circ) d \mathbf{j} \quad (1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \varepsilon_1 (\cos 30^\circ) d \mathbf{i} + \varepsilon_2 (\sin 30^\circ) d \mathbf{j} \quad (2)$$

$$\mathbf{a}_3 = (3^{1/2}/12) (3\varepsilon_1 + \varepsilon_2^2/\varepsilon_1) d \mathbf{i} + \varepsilon_3 (2/3)^{1/2} d \mathbf{k} \quad (3)$$

$$\mathbf{a}_1^* = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/V, \mathbf{a}_2^* = (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)/V, \mathbf{a}_3^* = (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/V \quad (4)$$

上式で, primitive 格子のうち初め T 面内に存在する格子ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, T 面外に張り出す格子ベクトルを \mathbf{a}_3 , V を格子の体積, hkl を primitive 格子のミラー指数とした. Fig.5 に, 伸長歪みが 0, 15, 30% のときの実際の回折強度のピーク位置と, モデルから計算した回折位置 q_{hkl} を示す.

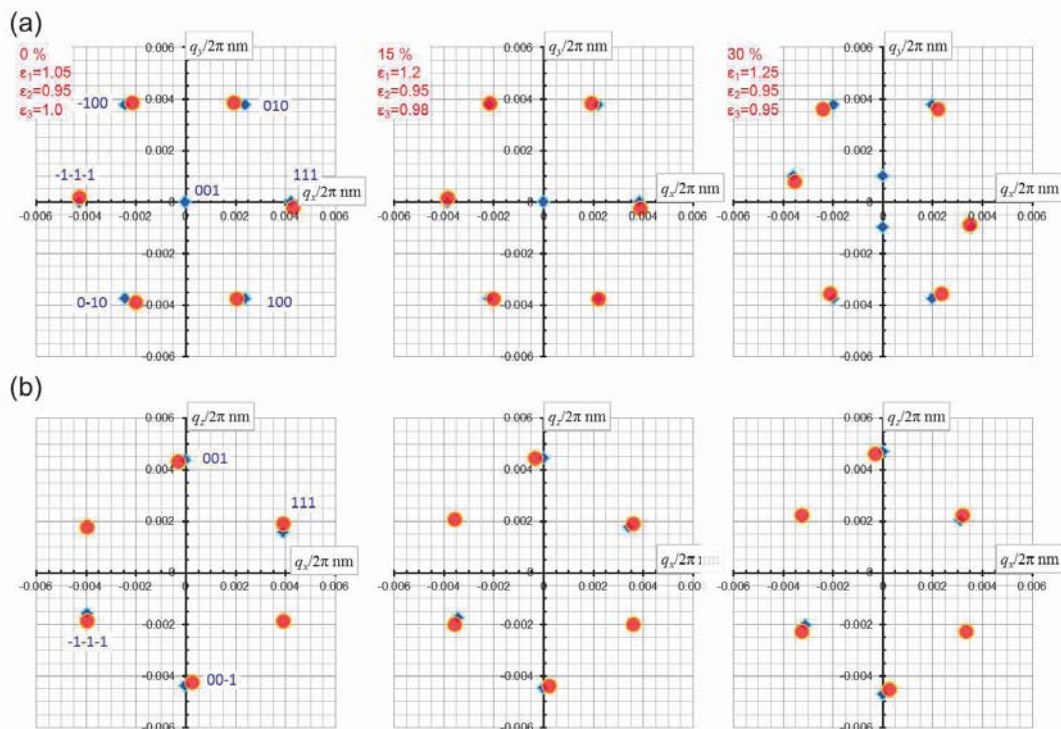


Fig.5. The diffraction points are plotted in q space; (a) for the through plane, (b) for the edge planer. Red closed circles and blue closed diamonds show observed and calculated positions, respectively. The hkl indices are inset near by the diffraction points.

25%前後までは、モデルから予想される回折位置と実際の回折斑点の位置が良く一致しているが、30%より111および-1-1-1回折点(数字はprimitiveな格子に対する指数)が赤道線から外れていくことが分かった。30%以降の回折斑点位置の変化は \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 が非対称に変形し、先に述べたy軸に平行な球の配列が乱れることを示唆している(Fig.4には非対称変形を考慮した回折点位置を示した)。Fig.6に計算回折位置に対応する実空間上での球の配置を示す(原点にある球に対する3個の近接球の相対位置を示した)。

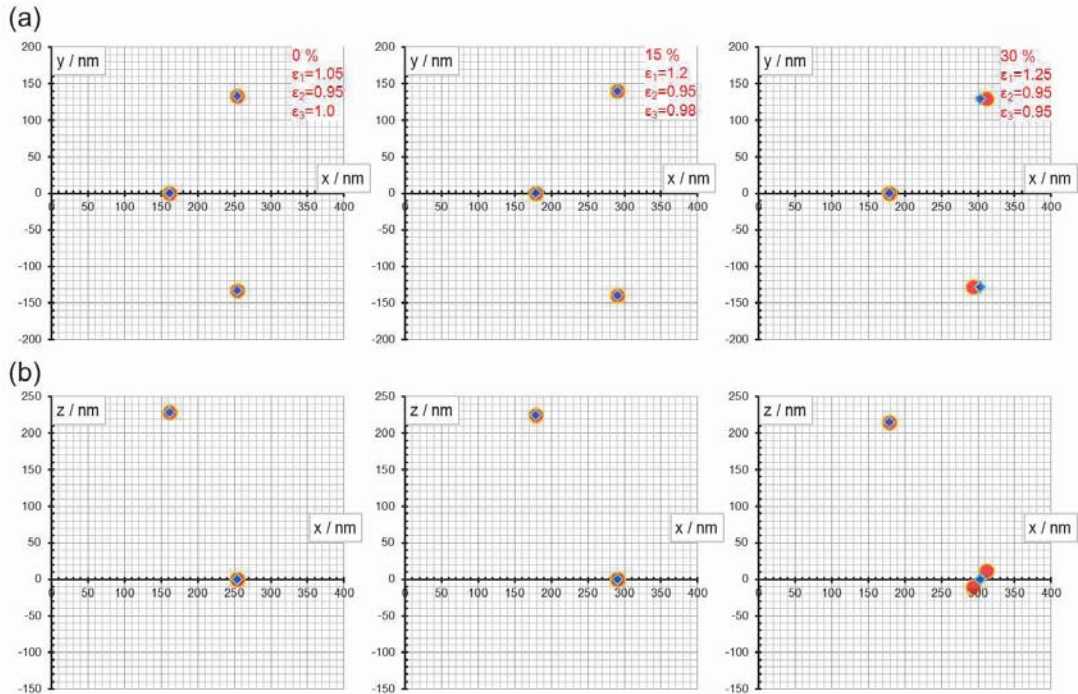


Fig.6. Relative positions of the three nearest neighboring particles in real space are shown; (a) in the xy plane, (b) in the xz planes. The positions are corresponding to the calculated diffraction points in Fig.5. The reference particle is set at the origin. The blue symbols represent ideal deformation without asymmetric change in \mathbf{a}_1 and \mathbf{a}_2 .

その後、歪み43%ではT, E面共に強い4点の回折点が現れ、98%では再びT, E面共に6点の回折点が現れている。43%の像はfcc格子がその100面をE面に平行になるように配向したもの、98%の像はfcc格子がその110面をT面に平行になるように配向したものに類似している。上に述べた \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 の非対称な変形により $|\mathbf{a}_1|$ と $|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|$ の非対称性が増加すると、 $|\mathbf{a}_1|$ と $|\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2|$ の比が $1:2^{1/2}$ となったとき、fccの100面がT面と平行となり、さらに $1:3^{1/2}$ まで増加すると110面がT面と平行となる配置になり得ると考えた。

上記の変形機構では、30%前後までは初期のfccの配向を維持したまま格子が歪み、可視光の回折条件を満たす001および00-1反射(指数はPrimitive格子に対して)の面間隔の減少(93%まで減少)することで、選択反射色が赤色(620 nm)から緑色(550 nm)に変化し、それ以降は \mathbf{a}_3^* 軸がz軸から離れることによって($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ が非対称に変化することで)Blueシフトしながら選択反射色が減衰すると考えられる。この傾向は、延伸時の選択反射色の変化とも一致している。

以上をまとめると、U-SAXSで観測されたfcc格子の回折斑点位置の変化を詳細に解析することで、物理架橋した表面修飾微粒子系が形成するfcc格子のy軸(最密充填面の六方格子のb軸)と垂直方向への一軸延伸過程では、格子の変形により歪みが30%程度まではfcc格子の111面間隔が減少し、それ以降は球の配列の組み替えが起こることで再びfccの別の面がThrough面に現れるという変形機構を提案し、このモデルから予想される選択反射色は実測の傾向とよく一致することを示した。

参考文献：

- [1] K. Ohno, *Polym. Chem.* **1**, 1545, (2010).
- [2] Viel et al., *Chem. Mater.* **19**, 5673, (2007).