

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14289

研究課題名(和文) テンダーX線極小角散乱法を利用したゴムの三次元網目不均一階層構造の解明

研究課題名(英文) Exploring the hierarchical network structure in rubbers using ultra-small tender X-ray scattering

研究代表者

高木 秀彰 (Takagi, Hideaki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別技術専門職

研究者番号：10720261

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ゴムに存在する不均一階層構造をテンダーX線を利用した極小角散乱法を用いて研究を行った。テンダーX線極小角散乱装置は高エネルギー加速器研究機構のPhoton FactoryのBL-15A2に常設されている小角散乱回折装置を改造することで作製した。改造によって、カメラ長は6.6mとなった。入射X線エネルギー2100eVで、小角分解能が0.0047 1/nmとなり、1 μ mを超える構造体の評価が行えるようになった。テンダーX線極小角散乱法を用いてフィラー材を含むSBRと含まないSBRを調査したところ、 $q = 0.016$ 1/nmに不均一構造に由来するピークの観察に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

テンダーX線専用の極小角散乱装置の開発に成功し、入射X線エネルギー2100eVで、小角分解能が0.0047 1/nmとなり、1 μ mを超える構造体の評価が行えるようになった。フィラー材を含むSBRと含まないSBRが持つ不均一階層構造の調査をしたところ、極小角散乱領域にSBRの不均一構造に由来するピークの観察に成功した。広い階層構造を形成する材料はゴム以外にも多くのポリマー材料で観察されるために、今後はゴム以外の材料にもテンダーX線極小角散乱法を実施できる。テンダーX線小角散乱は世界的にも注目され始めている手法なので、現時点で極小角散乱法まで開発できたのは学術的・工業的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：The hierarchical network structure in rubbers was investigated by ultra-small tender X-ray scattering technique. The diffractometer for small angle X-ray scattering in BL-15A2 at the Photon Factory in KEK was modified to that for ultra-small tender X-ray scattering. By this modification, the camera length became 6.6 m. The small angle resolution was 0.0047 1/nm using an incident X-ray energy of 2100 eV, and thus it is able to evaluate structures with over 1 μ m. The hierarchical structure in styrene-butadiene rubber (SBR) was studied by ultra-small tender X-ray scattering. The scattering peak from hierarchical structures at $q = 0.016$ 1/nm was successfully observed.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：ゴム 階層構造 テンダーX線 極小角散乱法 不均一構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゴムが世界中で広く利用されており、日常生活において必要不可欠な材料である。ゴムの存在は古くから知られていたが、1839年にアメリカ人のグッドイヤーによって加硫が発見され、物性が大きく向上したことによって工業的に広く使用されるようになった。

ゴムは加硫により硫黄が分子間を架橋することで三次元網目構造を形成する。網目構造の架橋間隔や架橋密度は力学物性に大きな影響を与えるため、それらを正しく理解し制御することは物性向上を目指すためには非常に重要である。フィラー材を含むゴムは、フィラー剤が広い階層構造を形成し、放射光を使用してマイクロからナノスケールに渡る各階層構造と物性の相関について学術的・工業的に盛んに研究が行われている。一方で、フィラー材を含まないゴム自体が持つ架橋網目不均一構造に関しては、ナノメートルサイズの網目不均一構造の研究が主に行われており、広い階層構造と物性の相関という観点からは未解明な部分が多い

ゴムの網目構造は結晶のように規則性がなく極めて不均一な非晶質試料であるため、構造解析にはそのような試料に対して有用な X 線や中性子の小角散乱法がよく用いられる。X 線小角散乱法(SAXS)では、入射 X 線エネルギー(波長)は 10keV 程度の高エネルギーの X 線が広く利用されている。高エネルギー X 線を使用するメリットは、高エネルギー X 線の方が物質の透過性がよく、また大気下で実験が可能である点が挙げられる。近年では、おおよそ 10keV 以上の硬 X 線と、1keV 程度以下の軟 X 線がクロスオーバーするエネルギー領域であるテンダー X 線が注目されている。テンダー X 線は明確には定義されていないが、1~5keV 程度の X 線を指す。このエネルギー領域には材料、特にポリマー材料にとって重要な元素の X 線吸収端が存在する。この X 線吸収端を利用した X 線吸収分光測定や蛍光 X 線分析と小角散乱法を組み合わせることで、従来のナノメートルサイズの構造評価だけでなく、ターゲット元素の化学状態を評価でき、機能を有する材料の特性評価を行う際に非常に強力な手法となり得る。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ゴムの加硫によって生じる網目構造の不均一構造をマイクロからマイクロスケールまでの広い空間スケールに渡って解明することである。特にマイクロスケールの不均一構造の解明に重点を置き、マイクロメートルオーダーの網目不均一構造を評価するためにテンダー X 線を利用した極小角 X 線散乱(USAXS)装置を開発することである。

3. 研究の方法

テンダー X 線は大気下では空気によって吸収されてしまうために実験時は真空下またはヘリウム雰囲気下で行う必要がある。テンダー X 線を本格的に利用できる SAXS 専用のビームラインは世界的に見てもほとんどなく、国内では高エネルギー加速器研究機構に設置された放射光施設 PF の BL-15A2 で行うことができる。BL-15A2 の実験ハッチ内には、テンダー X 線専用の回折計と、硬 X 線用の大気下で実験を行う汎用小角散乱装置が常設されている。そこで、この 2 つの回折計を連結することでカメラ長を 6.6m 化とし、また真空パスと検出器を連結させることで試料部から検出器まですべて真空にするように改造する。それにより、テンダー X 線用の極小角散乱装置の開発を行う。

試料はカーボンブラックのフィラー材を含むスチレン-ブタジエンゴム(SBR)と、フィラー材を含まない SBR を使用する。テンダー X 線は物質の透過性が非常に悪いために、特注で厚み 100 μm 程度のゴムを作製して使用した。

4. 研究成果

PF の BL-15A2 には実験ハッチ内上流側にテンダー X 線専用の小角散乱装置が、下流側に大気下で実験する汎用小角散乱装置が設置されている。図 1 にハッチ内の模式図を示す。この 2 つの回折計を連結させればカメラ長を 6.6m とすることが可能となる。一般的な硬 X 線では 6.6m では極小角散乱とはならないが、波長の長いテンダー X 線では 6.6m で十分な極小角が測定可能で、計算上 2.3keV の X 線エネルギーで最大 2400nm の構造が評価可能となる。カメラ長 6.6m とするために、汎用小角散乱装置とテンダー X 線回折計と連結する真空パスを新たに作製した。

またテンダー X 線は大気下では大気に吸収されてしまうので、真空下またはヘリウム雰囲気下で実験しなければならない。そこで、汎用小角散乱装置の最下流部分と検出器を連結させて、試料部をテンダー X 線回折計の真空チャンバーを利用すれば試料部から検出器まですべて真空にすることが可能である。そのため、検出器と汎用小角散乱装置との連結は変換フランジを作製した。

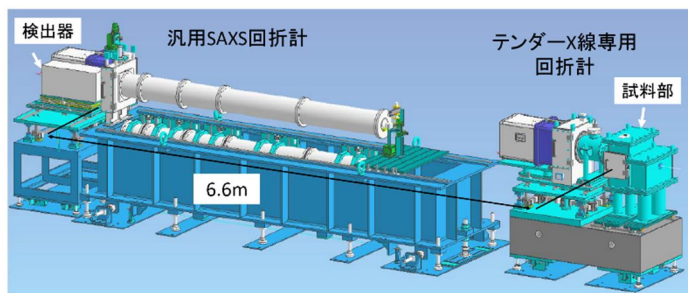


図 1. BL-15A2 の実験ハッチ内の模式図。右が上流、左が下流側である。汎用 SAXS 回折計とテンダー X 線回折計を真空パスで連結すればカメラ長 6.6m となる。

汎用小角散乱装置とテンダー X 線回折計と連結する真空パスを新たに作製した。

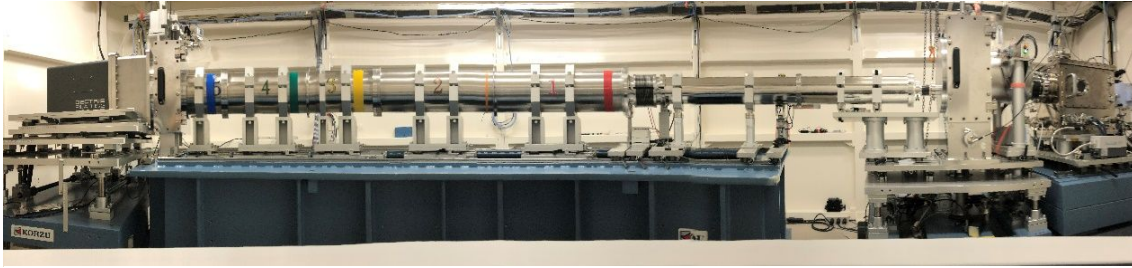


図 2. BL-15A2 の極小角散乱装置のパノラマ写真。右側が上流部で、左側が下流部。

図 2 に連結真空パスと変換フランジを作製して実現したテンダーX線極小角散乱装置のパノラマ写真を示す。右側が上流部で、左側が下流部になる。上流側のテンダーX線回折計と下流側の汎用 SAXS 回折を新たに作製した真空パスで連結させ、検出器は変換フランジで真空パスと連結させた。

図 3 に半径 61nm のシリカ粒子を PMMA フィルムに分散させた試料の SAXS プロファイルを示す。図中の黒の実線は半径 61nm の球の Form Factor で計算した孤立球の散乱プロファイルを示す。入射 X 線エネルギーは 2100eV を用いた。周期が既知の標準試料を用いてカメラ長を算出し、6621mm であることが分かった。また図 3 より、この実験条件で測定した q 領域は、 $0.0047 < q < 0.205 \text{ nm}^{-1}$ であることが分かった。従って、小角分解能は $1.3 \mu\text{m}$ となり、 $1 \mu\text{m}$ を超える構造体を評価できるテンダーX線を利用した極小角散乱装置の開発に成功した。

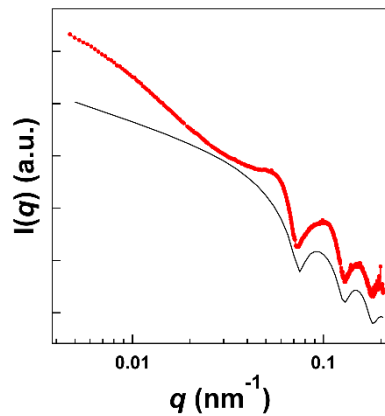


図 3. 半径 61nm のシリカ粒子を PMMA フィルムに分散させた試料の SAXS プロファイル。黒の実線は球の Form Factor による計算曲線。

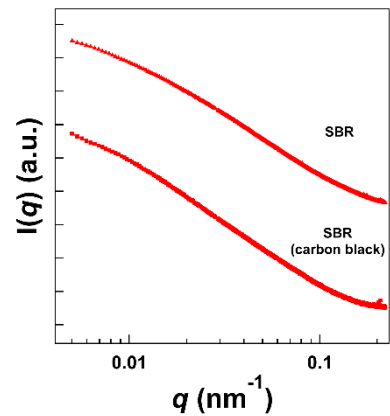


図 4. フィラー材であるカーボンブラックを含むゴムと含まないゴムの SAXS プロファイル。

図 4 にフィラー材であるカーボンブラックを含むゴムと含まないゴムの SAXS プロファイルを示す。X 線エネルギーは 2382eV を用いた。SBR とカーボンブラックを含んだ SBR の SAXS プロファイルは比較的似ており、どちらのプロファイルにも $q = 0.016 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダー状のピークが観察された。このピークはマイクロメートルスケールの不均一性由来の散乱ピークに対応すると考えられる。従って、テンダーX線極小角散乱法によってテンダー領域の X 線を使ってゴムのマイクロメートルスケールの不均一性を捉えることに成功した。さらにエネルギーを振ることで硫黄の原子異常散乱を利用した異常分散小角散乱法を行うことで、詳細な構造解析を調査する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 TAKAGI Hideaki, YAMAMOTO Katsuhiro	4. 巻 76
2. 論文標題 Close-Packed Lattice in Sphere-Forming Block Copolymer/Block Copolymer Blends	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 KOBUNSHI RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 157 ~ 162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1295/koron.2018-0048	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takagi Hideaki, Yamamoto Katsuhiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Phase Boundary of Frank-Kasper Phase in Phase Diagrams of Binary Mixtures of Block Copolymers and Homopolymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 2007 ~ 2014
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.macromol.8b02356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 高木秀彰、五十嵐教之、大田浩正、永谷康子、清水伸隆
2. 発表標題 放射光テングダーX線を利用した小角X線散乱法によるゴム材料の構造解析
3. 学会等名 日本ゴム協会2018年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高木秀彰、五十嵐教之、大田浩正、永谷康子、清水伸隆
2. 発表標題 放射光施設PFのBL-15A2に設置したテングダーX線専用の小角X線散乱回折計の現状及びそれらを利用したゴム材料の構造解析
3. 学会等名 第4回材料WEEK
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高木秀彰, 五十嵐教之, 大田浩正, 永谷康子, 山本勝宏, 清水伸隆
2. 発表標題 PFのBL-15A2に設置されたテングーX線専用小角散乱回折計の高度化と今後の改造計画
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideaki Takagi, Noriyuki Igarashi, Yasuko Nagatani, Hiromasa Ohta, Takeharu Mori, Takashi Kosuge and Nobutaka Shimizu
2. 発表標題 New high-brilliance small angle X-ray scattering beamline, BL-15A2 at the Photon Factory
3. 学会等名 The 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hideaki Takagi, Noriyuki Igarashi, Yasuko Nagatani, Hiromasa Ohta, Nobutaka Shimizu
2. 発表標題 Current status and upgrade design of SAXS/GISAXS experiments using the tender X-RAY energy at BL-15A2 at the Photon Factory
3. 学会等名 XVII International Small Angle Scattering Conference (SAS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高木秀彰
2. 発表標題 テングーX線を利用したゴム材料の小角散乱実験
3. 学会等名 第30回エラストマー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideaki Takagi, Noriyuki Igarashi, Yasuko Nagatani, Hiromasa Ohta, Nobutaka Shimizu
2. 発表標題 Upgrade Design of the Diffractometer for Small Angle Scattering using tender X-ray at BL-15A2 at the Photon Factory
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (MRM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考