

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月13日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350098

研究課題名（和文） イオウ吸収端での異常小角X線散乱法によるゴム中のイオウ分散状態の解析

研究課題名（英文） Structural Distribution of Sulfur in Rubber studied with Anomalous Small-Angle X-ray Scattering at Sulfur K-edge

研究代表者

雨宮 慶幸（AMEMIYA YOSHIYUKI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：70151131

研究成果の概要（和文）： SPring-8の軟X線用分光ビームライン BL27SUにて、イオウのK吸収端での異常小角X線散乱実験技術・解析技術を開発し、同手法を用いてゴム中でのイオウによる散乱を特異的に抽出し、イオウの分散状態を解明することを目的として実施した。検出器や測定法の検討を実施することで、散乱実験が従来実施されていないエネルギー領域でも散乱強度のエネルギー依存性を解析するに足る高精度・高確度な散乱強度測定に成功し、ゴム中でのイオウ分散状態に関する知見が得られた。

研究成果の概要（英文）： Anomalous Small-Angle X-ray Scattering at Sulfur K-edge was developed at BL27SU, SPring-8. By using this technique, structural distribution of sulfur in rubber was analyzed. Optimization of detectors and measurement protocol enabled us to measure scattering intensity profiles with a sufficiently high signal-to-noise ratio to investigate the energy dependence of the profiles. Based on the result, a model for sulfur distribution in rubber was proposed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	7,800,000	2,340,000	10,140,000

研究分野：X線回折

科研費の分科・細目：量子ビーム科学・量子ビーム科学

キーワード：異常小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

ゴム材料は古くから使われている材料であるが、その微視的な構造と力学物性との関係には未解明な点が多い。ゴム分子はイオウなどを介した化学結合により架橋構造をとり、ネットワーク構造を形成する。このネットワーク構造の架橋密度、架橋間隔などは、ゴムのマクロな力学物性をミクロな観点から制御する上で極めて重要な情報であるが、

従来の顕微法・散乱法などではこれらの構造情報を得ることは難しい。この理由は、ゴムのネットワーク構造は結晶構造とは異なり極めて不均一・非対称であるためである。このような非晶質試料に対しては、X線や中性子などの量子ビームを用いた小角散乱法が有効な手法として古くから用いられている。しかしイオウ架橋ゴムの場合には、ソフトマターの中性子散乱で強力な解析法として用

いられるコントラスト変調法などを用いても、重水素置換の困難さから有効なコントラストを得るのが難しい。また、X線散乱では、高輝度なX線を用いても電子密度コントラストが不十分なため、構造解析をするに足る信号強度を得るのが難しい。したがって、イオウを介したゴムの架橋構造解明は強く求められているものの、それに対応した構造解析手法がないという背景があった。

2. 研究の目的

以上の背景の下、本研究では (1) イオウに関連した構造情報を特異的に抽出する手法の開発、(2) イオウ架橋ゴム中でのイオウ分散状態の解析の2点を目指した。特に (1) に関しては、次項で述べるイオウK吸収端での異常小角X線散乱法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

異常小角X線散乱法は、着目した元素の吸収端近傍のエネルギーのX線を試料に入射し小角散乱実験を実施し、散乱強度曲線のエネルギー依存性を解析することで、着目した元素に関係した構造情報を特異的に抽出する手法である。異常小角X線散乱法はこれまで金属材料を中心に実施されてきた。これは散乱実験が実施されている8 keV以上のX線エネルギー領域に多くの金属が吸収端をもつためである。それに対してイオウの吸収端は約2.5 keVであり、このような低X線エネルギーで小角散乱実験が行える実験ステーションは存在しなかった。そこで、分光用の実験ステーションとして利用されてきた大型放射光施設 SPring-8 の軟X線分光ビームライン BL27SU の B ブランチを散乱実験用に配置を変更して実験を実施した。

異常小角X線散乱では、散乱強度曲線の微小なエネルギー依存性を高精度・高確度で測定することが求められる。またイオウK吸収端に対応したエネルギーではX線散乱実験そのものの実施例が極めて少ない。そこで本研究では新規に設計した間接型 CCD 型X線検出器や直接型 CCD 型X線検出器（浜松ホトニクス社製 C8000-30D）を導入し、入射X線強度・透過X線強度の測定法や、測定手順、解析等について検討を繰り返すことで、このエネルギー領域における高精度・高確度な散乱実験系の構築を実施した。

実験の主な配置を図1に示す。BL27SUの8の字アンジュレーターから得られる高輝度X線を、ニッケルでコーティングした2枚のミラーで試料位置に水平・垂直方向に2次元集光している。分光器としては研究開始当初は軟X線領域で標準的に用いられており BL27SUにも標準で設置されていた回折格子を使用していたが、イオウのK吸収端近傍で

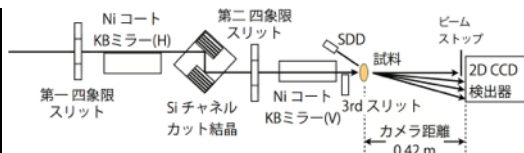


図1：実験配置の模式図

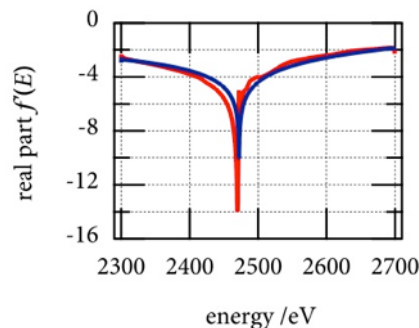


図2：(赤) 試料中のイオウの原子散乱因子の実部。(青) 孤立イオウ原子についての計算結果

の強度減衰が著しかったため、チャンネルカット型のシリコン2結晶分光器を導入した。またそれに伴って BL27SU での使用プランチも変更した。チャンネルカット結晶を分光器として使用する上で、X線のエネルギー変更に伴い試料上でのX線照射位置が変わってしまうという問題点があったので、エネルギー変更に同期してチャンネルカット結晶より下流側を移動させることで対応した。試料に入射したX線のうち散乱X線は CCD 型X線検出器で、透過X線はダイレクトビームストップを兼ねたフォトダイオードで測定した。試料から検出器までの位置は 0.42 m とした。X線のエネルギーとして、イオウのK吸収端 (2472 eV) よりも低い7つのエネルギー (2300, 2417, 2453, 2460, 2465, 2467, 2469.5 eV) を用い、各エネルギーで散乱像を測定した。各エネルギーで30分ずつ測定を実施した。寄生散乱に関しては2組の四象限スリットおよび試料の直前に設置したナイフエッジ状のスリットにより除去した。この条件で、散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (λ : X線の波長、 2θ : 散乱角) に対して $0.04 < q < 0.25 \text{ nm}^{-1}$ の範囲で散乱実験を実施した。検出器位置を調整すればより外側の散乱像を検出することは可能である。

スチレンブタジエンゴム (SBR1502) をイオウ架橋したものを試料として用いた。一般的に用いられるイオウ架橋スチレンブタジエンゴムよりも、イオウの分量を1桁程度多くし、イオウに起因した散乱強度の違いを見やすくした。試料はマイクロトームにより 40 μm の厚さに切削した。

4. 研究成果

(1) イオウK吸収端における異常小角X線散

乱法の確立

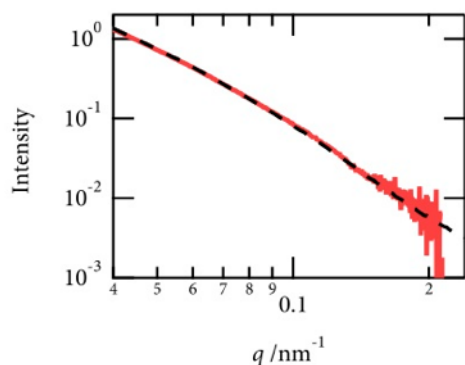


図3：(赤) 2300 eVでの散乱強度曲線、(黒点線) 8 keVでの散乱強度曲線。

図2に散乱強度曲線のエネルギー依存性を主に決定する、試料中のイオウの原子散乱因子の実部を示す。この曲線は試料の測定吸収率のエネルギー依存性から、原子散乱因子の虚部を計算し、さらに Kramers-Kronig の関係式を利用して求めたものである。併せて記載した孤立イオウ原子についての理論計算結果と比較すると、吸収端より高いエネルギーにおける XAFS 振動の影響や、吸収端直近での値に大きな違いが観測される。測定から得られた値を用いて本研究課題で確立した測定系で最終的に得られた散乱強度曲線を示す。散乱強度測定の妥当性の確認として、別途 8 keV の X線を用いて測定した小角散乱強度曲線との比較を実施した。研究当初は、散乱角の小さな領域および大きな領域の双方で、8 keV の X線を用いて測定した散乱強度曲線との不一致が観測された。この原因として、(a) X線照射による損傷による構造変化、(b) 厚みムラ及び試料表面のキズ、(c) イオウからの蛍光 X線、(d) 検出された X線の処理過程における数え落としが挙げられる。以下、順に詳細と対応を記す。

1 番目の照射による損傷に関しては、X線照射により高分子鎖が架橋、もしくは分解することは既に別の研究で確認されていた。静的な小角散乱の場合にはこれらの寄与は通常は確認できないが、関連して照射により試料表面が削れてしまい、結果として試料表面の形状に起因した屈折効果により、小角散乱領域に強度の大きなバックグラウンドが生じる。この問題に関しては、試料を自動移動ステージに設置し、測定中に断続的に試料を動かすことで、単位面積あたりの照射線量を小さくすることで解決することができた。2 番目の厚みムラおよび表面のキズに関しては、本研究では透過型 X線散乱実験の配置で実験をするために、試料をマイクロームで薄く切削しており、その過程で厚みムラとキズの発生が避けられない。厚みムラは透過率を常に観察することで補正可能であるが、キズ

は 1 番目の課題と同様に屈折効果を引き起こし、強いバックグラウンドを小角散乱領域に生じる。これを効果的に減算することはできないため、今回の研究では 1 連の散乱像からキズに起因した回折像を取り除いて残りの回折像を用いることで実効的に解決した。今後はよりキズの少ない試料の準備方法や、反射型 X線散乱実験の配置を用いることが求められると考えている。3 番目の試料からの蛍光 X線の存在に関しては、本実験ではイオウの吸収端近傍のエネルギーの X線を用いて実験を実施するために、イオウの蛍光 X線の影響が少なからず存在する。蛍光 X線の寄与は特に散乱強度が小さくなる散乱角が大きい領域で大きな問題となる。この問題に対しては試料近傍にエネルギー分解能を有するシリコンドリフト検出器 (SDD) を設置し、測定の際の蛍光 X線強度を観察しつづけることで、蛍光 X線の混入度合いを定量化し、異常小角 X線散乱の解析に問題とならない度合いに蛍光 X線強度を抑えるようにした。なおこの SDD は試料からの弾性散乱強度を通じた入射 X線強度の確認にも用いた。4 番目の検出 X線強度の処理過程における数え落としに関しては、直接入射型 CCD 型 X線検出器の処理過程に起因する。通常、直接入射型 CCD 型 X線検出器では、積分型測定モードはダイナミックレンジが狭くなるため、光子計数型測定モードで測定を実施する。その際に、CCD の暗電流および読み出しノイズに対して、X線光子 1 個が生成する電荷量が十分に大きければ簡単な処理で光子計数型測定を実施できるが、本実験で用いている約 2.5 keV の X線では、特に X線光子がピクセルの端付近に入射して複数のピクセルに信号が分散する場合は、ノイズとの分離が困難であり、高い確率で数え落とす結果となった。様々な補正法を検討したが、本実験の条件では補正を実施することができなかったため、結果として本実験では処理無しで読み出した画像を積算し、積分型測定モードで処理することで、8 keV の X線を用いて測定した散乱曲線と一致することを確認した。

(2) ゴム中のイオウ分散状態の解析

上記のイオウ K吸収端における異常小角 X線散乱法を、ゴム中のイオウ分散状態の解析に応用した。従来の異常小角 X線散乱実験では、Stuhrmann 法と呼ばれる着目元素からの散乱を抽出する方法や、試料を構成している各元素からの部分散乱関数を特異値分解を用いて計算する方法が用いられる。これは X線エネルギー依存した散乱強度曲線を、エネルギー依存する項 (散乱長密度のエネルギー依存性に対応) と、散乱ベクトル q に依存した項 (構造情報に対応した部分散乱関数) の積として表せると仮定し (仮定 1)、後者の

情報を抽出する方法である。これらの手法を用いてデータ処理を行った結果、 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域では、イオウの分散状態とゴムの相分離構造とが対応していることを示唆する結果が得られた。別途実施したトルエン膨潤ゴムの小角散乱実験からもこの結果を支持する結果が得られた。しかし今回対象としている系では、各相のイオウ含有量が未知量であるために、前述の仮定1を満たした式を一意に定めることはできない。したがって、ゴムとイオウが一定の密度をもった複数の相を仮定して、各 q における散乱強度のエネルギー依存性を計算することで、各相の密度および相散乱関数を計算することでその妥当性を確認した。その結果、対象としている構造スケールでは2相系の構造モデルをたてるのが可能であることがわかった。このモデルに基づいて異常小角X線散乱の解析を実施した結果、数nm程度の大きさに対応したイオウが密で高分子鎖が疎な部分が、数十nm程度の間隔で分布していることが分かった。このモデルに基づいた詳細なゴム中のイオウ分散状態の解析結果については現在論文投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. M. Handa, Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Tamenori, N. Yagi, and Y. Amemiya, "Improvement of SAXS Measurement near the Sulfur K -edge," Journal of Physics: Conference Series, **272** 012014 (2011). DOI: 10.1088/1742-6596/272/1/012014. 査読有
2. M. Handa, Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Tamenori, and Y. Amemiya, "Feasibility Study on Anomalous Small-Angle X-ray Scattering near Sulphur K -edge," Journal of Physics: Conference Series, **247**, 012006 (2010). DOI:10.1088/1742-6596/247/1/012006 査読有

[学会発表] (計6件)

1. 清家はるか、篠原佑也、半田昌史、井上伊知郎、岸本浩通、為則雄祐、雨宮慶幸 「硫黄K吸収端における異常小角X線散乱法の加硫ゴム材料への応用」日本放射光学学会年会、2013年1月14日、名古屋大学
2. 清家はるか、篠原佑也、半田昌史、井上伊知郎、岸本浩通、為則雄祐、雨宮慶幸 "Anomalous Small-Angle X-ray Scattering near the Sulfur K -edge and its Application to

Rubber Materials," SAS2012, 2012年11月18-23日, Sydney, Australia.

3. 清家はるか、篠原佑也、岸本浩通、為則雄祐、雨宮慶幸 「異常小角X線散乱による加硫スチレンブタジエンゴムにおける硫黄分散性の評価」2012年9月19-21日、高分子討論会、名古屋工業大学
4. 清家はるか、篠原佑也、半田昌史、井上伊知郎、岸本浩通、為則雄祐、雨宮慶幸 「硫黄K吸収端における異常小角X線散乱法を用いた加硫ゴム中の硫黄不均一構造解明の研究」日本放射光学学会年会、2012年1月8日、鳥栖市民文化会館
5. 半田昌史、篠原佑也、為則雄祐、岸本浩通、八木直人、雨宮慶幸 「硫黄高充填ゴムにおける異常小角X線散乱法の研究」日本放射光学学会年会、2011年1月9日、つくば国際会議場
6. 半田昌史、篠原佑也、為則雄祐、岸本浩通、八木直人、雨宮慶幸、"Study of Anomalous Small-Angle X-ray Scattering near Sulfur K -edge," JST ERATO and CREST Joint Symposium, Future Trend in Softmaterials Research with Advanced Light Sources, 2010年9月1-3日、SPring-8.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

雨宮 慶幸 (AMEMIYA YOSHIYUKI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号：70151131

(2) 研究分担者

篠原 佑也 (SHINOHARA YUYA)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教
研究者番号：60451861

(3) 連携研究者

為則雄祐 (TAMENORI YUSUKE)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員
研究者番号：10360819