

超小角 X 線散乱測定に基づくブロック共重合体固定化 シリカ粒子組織化フィルムの変形下における空間配置変化 Change in Spatial Arrangement of Silica Particles Immobilized with Block Copolymer under Mechanical Deformation Based on Ultra Small-angle X-ray Scattering

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.

内層にポリアクリル酸ブチル、外層にポリ(アクリル酸)ブロックを有する共重合体を固定化した粒径 200 nm のシリカ粒子を調製した。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することを目的とした。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。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。

キーワード： 力学物性、一軸伸長変形、二軸伸長変形、超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

タイヤ材料に含まれるシリカ粒子やカーボンブラックなどの充填剤は、材料を補強するために添加される。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、この効果を解明するため、固定化するポリマー鎖として、ゴム状態とガラス状態の成分からなるブロック共重合体を用い、シリカ粒子が組織化した試料を調製し、様々な力学変形を印加した際のシリカ粒子の配列構造変化を観測した。

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)を合成した。一軸伸長変形および二軸伸長変形過程において、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。

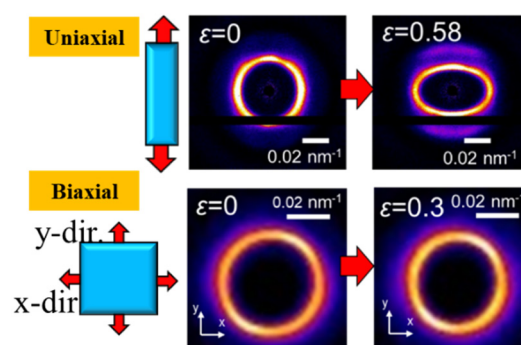


図 1. 初期および一軸伸長変形および二軸伸長変形時の PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP フィルムの USAXS 像

結果および考察：

図1は、初期および一軸および二軸伸長過程におけるUSAXS像である。一軸伸長に伴いUSAXS像は、円形から楕円形に変化した。これは、伸長方向では粒子間距離が増加し、伸長方向に対して垂直方向では減少したためと考えられる。一方、二軸伸長変形では、一軸伸長変形の場合とは異なり、ピーク位置は等方的な円形を維持したまま、小角側へシフトした。これは、二軸伸長過程では、フィルム二次元面内において、シリカ粒子が、相似関係を維持した配置になるようにグラフト分子鎖の伸長が生じたためと考えられる。

図2は、一軸伸長過程における粒子組織化フィルムの伸長方向に(a)平行方向および(b)垂直方向のUSAXS

プロファイルである。シリカ粒子の配列構造による構造因子に由来するピークとともに粒子自身の形状因子が明瞭に観測された。伸長に伴い、伸長方向に平行方向では、シリカ粒子の構造因子のピーク幅が減少したのに対し、形状因子は変化しなかった。これより一軸伸長過程において、伸長方向では粒子配列の規則性が向上することが明らかになった。

今後は、異なる共重合体を有するシリカ粒子組織化フィルムの伸長過程における構造変化の詳細について議論する予定である。

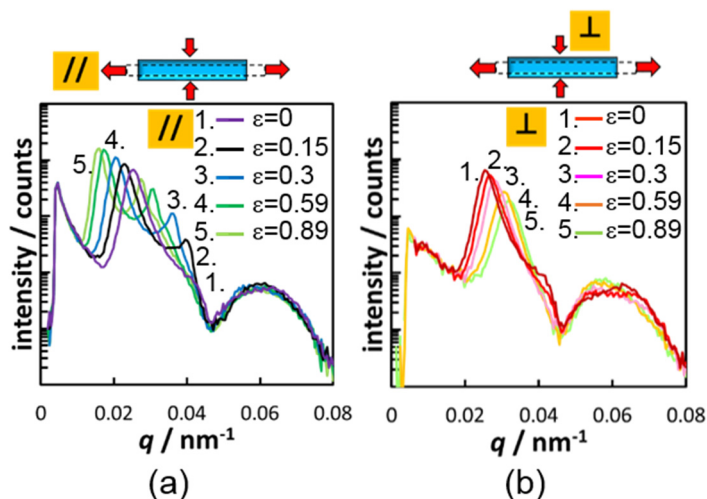


図2. PMMA-*b*-PBA-*g*-SiNP フィルムの一軸伸長過程における伸長方向に対して(a)平行方向および(b)垂直方向のUSAXSプロファイル