

課題に関する情報

- 課題責任者名：篠原 佑也
- 所属：東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻博士 2年
- 利用ビームライン：BL40XU
- 課題番号：2006A-1570
- 課題名：時分割 X 線スペックル測定を用いたゴム中でのフィラー凝集不均一構造の研究

1 研究の目的および背景

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのフィラーを充填すると、粘弾性特性、破断強度などが向上する補強効果が知られている。しかしその起源については補強効果の発見以来 100 年間、精力的に研究が行われているにもかかわらず、未だに明らかではない。TEM 観察や電気伝導率測定などから、フィラーはゴム中で一次凝集構造、二次凝集構造などの階層構造を形成していることが明らかとなっている（図 1）。ゴムを延伸させた場合の粘弾性特性には、この凝集構造が重要な寄与を果たしていると考えられている。我々はこれまでに SPring-8 の BL20XU と BL40B2 を用いてフィラー充填ゴムの二次元極小角 X 線散乱と二次元 X 線小角散乱の時間分割測定を行い、フィラー凝集構造と粘弾性特性とが密接な関係を持っていることを明らかにしてきた。この研究においてフィラーの種類や体積分率によってゴム中での凝集構造が異なることが明らかになっている。ゴムの補強効果を

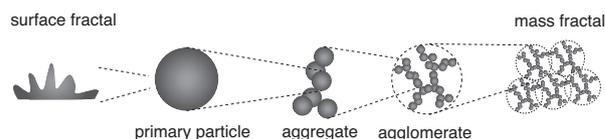


図 1: Hierarchical structure of filler in rubber

理解する上では、これらの凝集構造形成過程や凝集構造の周波数応答特性に関する知見が重要である。しかしマクロな物性評価を通じて凝集構造の周波数応答特性を研究する試みは行われているものの、実際にフィラーがゴム中でどのように凝集構造を形成するのか、フィラー凝集構造がどのような周波数応答特性を持っているのかといった知見はほとんど得られていない。そこで本研究では X 線光子相関法を用いてフィラー充填ゴム中でのフィラーのダイナミクスを測定することを目的に研究を行った。X 線光子相関法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) は X 線領域での動的散乱であり、従来の可視光レーザーなどを使用した動的散乱では測定できない不透明な試料やフィラーの密度が濃厚な系のダイナミクスにも適用できると考えられる。

2 実験手法

2.1 XPCS の測定条件

XPCS を行う上で満たすべき光学系の条件は次の通りである。

1. 試料位置でのビームサイズ D は空間コヒーレンス長 ξ_T よりも小さくなければならない。

2. 異なる経路を通った散乱の経路長が時間コヒーレンス長 ξ_L よりも小さくなるような試料厚み d 、ビームサイズ L_T でなければならない。
3. 検出器の空間分解能 A が、スペックル特有の粒状パターンの大きさよりも小さくなければならない。

空間コヒーレンス長 ξ_T は X 線の波長 λ と光源のサイズ S 、光源と観測点との距離 R_s を用いて、

$$\xi_T = \frac{\lambda R_s}{S} \quad (1)$$

と書ける。BL40XU の光源サイズは $800 \mu\text{m}$ (H) $\times 20 \mu\text{m}$ (V) であり、光源とハッチの試料部との距離は 48m である、したがって $\lambda = 1.24 \text{\AA}$ で実験を行うと、空間コヒーレンス長は $7.4 \mu\text{m} \times 29.6 \mu\text{m}$ となる。したがって数ミクロン径のピンホールを試料より上流に設置して X 線マイクロビームを生成することで、完全ではないにしても部分的にコヒーレントな X 線が得られる。通常、ピンホールを用いて X 線マイクロビームを生成すると得られる X 線の光子数が小さくなる。したがって XPCS のようにミリ秒オーダーの露光時間で X 線の強度揺らぎを正確に測定するためには、BL40XU のような大強度なビームラインが必要不可欠である。

一方、時間コヒーレンス長は、

$$\xi_L = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \quad (2)$$

と書ける。BL40XU にはモノクロメーターがなく、helical undulator を用いた pink beam であるため、 $\Delta\lambda/\lambda = 1.8 \times 10^{-2}$ であり、時間コヒーレンス長は 34.4\AA と決して長くはない。異なる経路を通った X 線の経路差が時間コヒーレンス長よりも短くなるためには、

$$\begin{aligned} \xi_L &> 2t \left(\frac{\lambda}{4\pi q} \right)^2, \\ \xi_L &> \frac{\lambda}{2\pi} qD \end{aligned} \quad (3)$$

という条件を満たす必要がある。ここで D 、 t はそれぞれビームサイズと試料厚みである。いま、試料

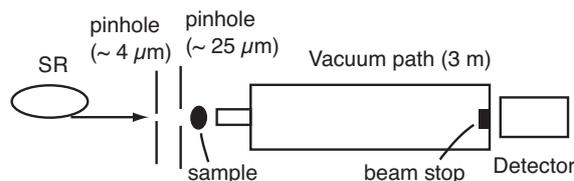


図 2: Schematic view of experimental setup at BL40XU, SPring-8.

厚みを $t = 1 \text{mm}$ 、波長を $\lambda = 1.24 \text{\AA}$ 、試料位置でのビームサイズを $D = 3 \mu\text{m}$ とすると、上の条件はそれぞれ、

$$\begin{aligned} q &< 1.33 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1} \\ q &< 5.8 \times 10^{-3} \text{\AA}^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

となるので、小角領域の散乱を測定すればよいことがわかる。

2.2 実験配置

実験配置の模式図を図 2 に示す。試料より 15cm 上流に $3\text{--}4 \mu\text{m}\phi$ のピンホールを挿入し、試料位置で数ミクロン径の X 線マイクロビームを生成した。このピンホールからのフラウンホーファー回折や上流からの寄生散乱は、ピンホールと試料の間に別のピンホールを設置することで除いた。試料は LINKAM 社製の温度コントロールステージに設置した。試料から 3m 程度下流に X-ray Image Intensifier (XRII) と組み合わせた CCD 型 X 線検出器 [1] を設置した。ここで用いている XRII は従来の小角 X 線散乱実験などで用いられているものとは異なり、像の縮小機能はついておらず、像の強度増倍のみを行う。したがって空間分解能を比較的高く保ったまま検出器の実効的な感度を向上させている。ただし、XRII と CCD の間のリレーレンズは 3 種類の倍率 ($\times 1$, $\times 2 \times 0.5$) のものが使用可能であり、必要な視野に応じて選択することが可能である。CCD としては浜松ホトニクス社の C4880-80 を用いた。CCD のピクセルサイズは $9.9 \mu\text{m}$ であるが、XRII での像の広がりがあるの

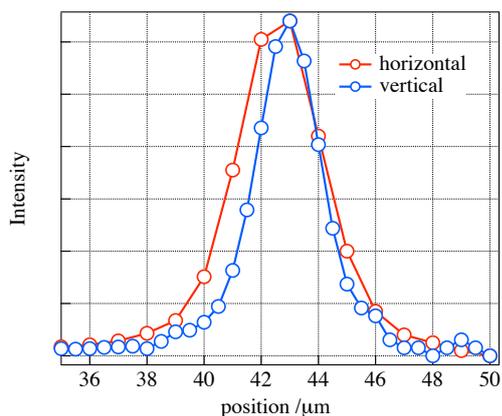


図3: Beam profiles measured by Ta knife edge. The thickness of the Ta knife edge was $100\ \mu\text{m}$.

で、実効的な空間分解能は $50\ \mu\text{m}$ 程度である。波長は $1.24\ \text{\AA}$ とした。

試料としては、カーボンブラックを充填したスチレンブタジエン未加硫ゴムを用いた。別途、小角X線散乱の結果から、散乱として観測されているのはゴムではなくフィルターの構造であることがわかっている（厳密にはゴムとフィルターの電子密度差であるが）。従って、観測される散乱強度の揺らぎはフィルターの構造揺らぎに対応している。

試料の温度は $30 - 150\ ^\circ\text{C}$ の範囲で数点選び、各温度において $73\ \text{ms}$ の露光時間で 200 秒/枚で 1500 枚程度、連続測定をおこなった。得られた散乱像は入射X線強度について規格化した後、各ピクセル毎に時間相関関数を計算し、さらに q が等しいものについて方位角平均した。

3 結果と考察

図3に $100\ \mu\text{m}$ の Ta ナイフエッジで測定した試料位置でのビームサイズを示す。半値全幅で $4.4\ \mu\text{m}$ (H) \times $3.4\ \mu\text{m}$ (V)、強度が 10% になるところでの全幅は $7.5\ \mu\text{m}$ (H) \times $6.25\ \mu\text{m}$ (V) であった。空間コヒーレンス長は $7.4\ \mu\text{m}$ (H) \times $29.6\ \mu\text{m}$ (V) であるので、試料位

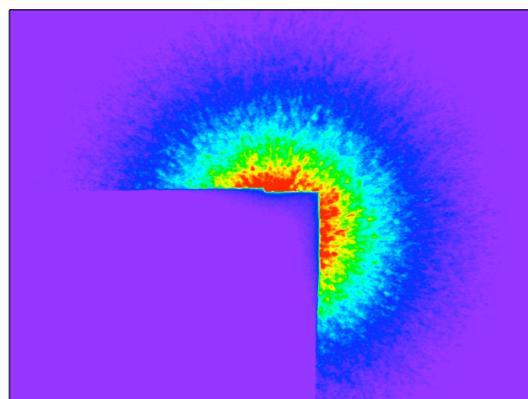


図4: Typical speckle image.

置でのビームサイズは XPCS を行う条件を満たしていることがわかった。

図4に、本実験で測定された散乱像の例を示す。スเปックル特有の粒状の散乱が観測されていることがわかる。ビームストップ近傍の散乱は、 $q = 6 \times 10^{-4}\ \text{\AA}^{-1}$ であり、実空間では $1\ \mu\text{m}$ 程度の大きさに対応している。また、検出器の端はほぼ $q = 6 \times 10^{-3}\ \text{\AA}^{-1}$ 程度であり、前述の XPCS が測定される条件（時間コヒーレンスに関する条件）を満たしている。

実際の測定に入る前に、ビームの位置安定性について測定した結果を図5、6に示す。それぞれ DSS を開けてからすぐに測定を開始した。ビーム位置は図4のような散乱像のデータから重心値を求めたものである。従って、必ずしもビームの重心値そのものではないこと、及びビームの強度揺らぎに影響されることを付記する。測定時間が短い場合（図5）には縦、横ともにほとんどビームの位置変動がないことがわかる。それに対して、測定時間が長くなると（図6）次第にビームの位置が変動する様子が観察された。このビーム位置変動は、DSSを開いてから 20 分程度の時間をおくと安定することがわかった。ビームの振動の要因としては、

1. SR リングの電子軌道の位置変動
2. マイクロビームを生成しているピンホールの位

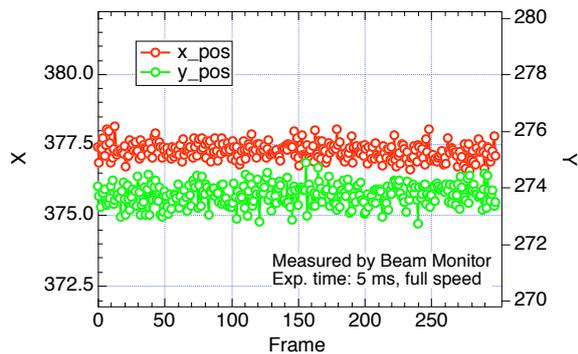


図 5: Beam position at detector measured by beam monitor

置変動

3. BL40XU 上流のミラーの変動

の 3 つが主に考えられる。SR リングの電子軌道の位置変動については、DSS の開閉とは因果関係はなく、また実際に、本実験で観測された検出器位置でのビーム位置変動との相関は見られなかった。一方、本実験課題中は MBS は開けたままにしており、ミラーには常に X 線が照射していることがわかる。したがって、DSS の開閉でミラーにかかる熱負荷は変わらないので、ミラーの変動がビームの位置変動の要因になっているとも考えられない。したがって、X 線の照射によりピンホールにかかる熱負荷が大きくなり、なんらかの位置変動が起こったと考えるのが妥当である。実際の測定では試料への照射ダメージや検出器への負荷を考え、試料直前に別の手動シャッターを導入し、本測定前に 20 分程度ピンホールに X 線を照射することでビーム位置を安定させた。

次に、図 4 のあるピクセルを選び、そのピクセルで観測された強度揺らぎの試料温度依存性を図 7 に示す。図から明らかなように、試料が低温の場合には散乱強度揺らぎもゆっくりとしており、試料の温度の上昇とともに、揺らぎの速さが増えることが観測される。実際の解析では、このような揺らぎスペクトルの自己相関関数を各ピクセル毎に算出し、さらに同じ q で方位角の異なるピクセルから得られ

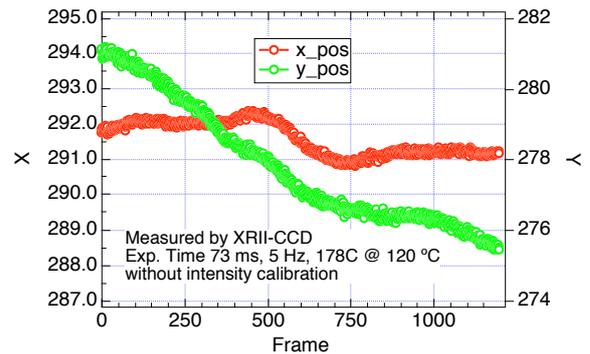


図 6: Beam position at detector measured by XRII-CCD

た自己相関関数を平均することで、各サイズにおける強度揺らぎの自己相関関数を算出する(図 8)。この図からも、散乱強度の揺らぎが試料温度の上昇とともに速くなっていることがわかる。

本実験で観測された強度揺らぎは、試料中でのナノ粒子(この場合にはカーボンブラック)の構造揺らぎに直接対応している。したがって、本測定から温度上昇とともにゴム中でのナノ粒子の動きが速くなっていることがわかった。これは非常に当然の結果ではあるが、これまでゴム中でのナノ粒子のダイナミクスについて、このように直接ダイナミクスを測定する手法はなかった。したがって、マクロな粘弾性特性とミクロな構造揺らぎとを関連づけようとする理論はあるものの、ミクロな構造揺らぎについての実験的知見が非常に限られていた。本研究は XPCS がミクロな構造揺らぎの測定において重要な役割を果たし得るということを示しており、今後、XPCS の測定技術、解析技術を発展させていくことで様々なミクロ構造揺らぎとマクロな物性との関連が解明されることが期待される。

本ビームタイム中に、

- 試料温度だけではなく、カーボンブラック充填量、ゴムに充填するナノ粒子の種類、ゴムの加硫の有無によりゴム中のフィラーダイナミクスが変わる

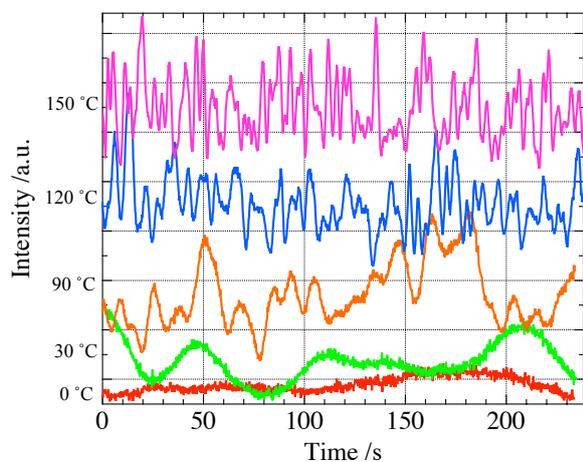


図 7: Typical scattering intensity fluctuation.

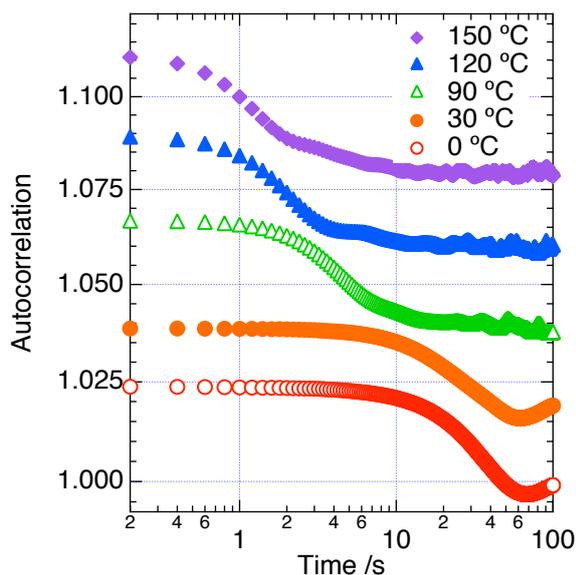


図 8: Typical autocorrelation functions of scattering intensity fluctuation.

- 構造揺らぎの様子は従来の動的光散乱で広く研究されているような拡散過程 (Brown 運動) とは異なる過程である

ことが明らかになったが、紙面の都合上、詳細は省略する。今後、さらに実験及び解析を行い、ゴム中でのフィラーダイナミクス、さらにはフィラー充填ゴムのマクロな粘弾性特性との関係を明らかにしていきたい。

Acknowledgment BL40XU における XPCS 実験は JASRI の八木直人博士、井上勝晶博士、太田昇博士に様々な面で協力して頂いた。また、本研究は SRI 研究開発 (株) の岸本浩通氏との共同研究である。指導教官である東京大学大学院新領域創成科学研究科の雨宮慶幸教授には私がこのような新規研究を自由に行うことのできる環境を与えて頂き、また有益な議論をしていただいた。以上の方々に深く感謝する。

参考文献

- [1] Y. Amemiya *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 2290-2294 (1005).