中性子準弾性散乱法によるシリカナノ粒子充填高分子複合材料の研究

増井 友美

(住友ゴム工業株式会社 材料開発本部)

Quasielastic Neutron Scattering Study on the Dynamics of Polymer Nanocomposites

Tomomi Masui

Sumitomo Rubber Industries, Ltd.

ABSTRACT

By using a quasielastic neutron scattering technique (disk-chopper-type spectrometer AMATERAS at J-PARC), we have investigated the microscopic dynamics of polybutadiene (PB) in which silica particles were embedded. The experimental results gave us both a damped vibration mode of PB and jumped diffusion motion of the segments. It was found that fast dynamics of damped vibration mode of PB remain unaffected by the presence of the silica particles, while the residence time of the jumped diffusion motion becomes longer at the high filler loading.

Keywords: *Polymer nanocomposites, Quasielastic neutron scattering, Polymer dynamics*

1. はじめに

高分子材料へのナノ粒子の充填材の添加が高分子材料の力学物性を向上させることは広く知られている。それゆえに、高分子複合材料は産業界において広く活用されている。一方、ナノ粒子充填材がどのようなメカニズムで高分子材料の力学的物性を向上させるのかはいまだに明らかになっておらず、現在でも研究が行われているのが現状である。従来の研究の多くは、小角散乱法を利用した充填材の分散性評価や粘弾性測定、熱分析、誘電緩和などを中心であり、ミクロスコピックな構造やダイナミクスと力学物性とがどのように関係するのかは明らかにされていない。

近年、D. Richter らのグループは高分子のダイナミクスを直接観測可能な中性子スピンエコー法を用い、高分子に充填材を添加した際の高分子ダイナミクスを調べている[1, 2]。この報告では、充填材の濃度の増大が高分子のセグメントの緩和（ラウスモード）には影響を与えない一方で、レプテーションに関するチューブ径を減少させることを見出している。この系では、充填材界面と高分子とは結合していないため、高分子に拘束点はないが、充填材の存在による空間拘束効果によって高分子ダイナミクスが変化することを示している。

中性子準弾性散乱 (QENS) は、時間スケールにして $10^{-12} \sim 10^{-11}$ 秒の高分子のダイナミクスを直接的に観測可能な手法である。すでに、ナノ粒子充填材を含まない純高分子系であるポリブタジエン (PB) での研究がなされている。京都大学の金

谷らは、QENS を用いることで PB の減衰振動と分子内の協同的なコンホメーション遷移が追跡できることを報告している[3]。高分子複合材料に関してはいくつか QENS の研究が報告されているものの[4, 5]、ナノ粒子の充填が PB 単体のミクロダイナミクスに対してどのような影響を及ぼすのかは明らかになっていない。そこで、これらの現象を明らかにすべく、我々は、PB マトリックスにシリカナノ粒子を充填した高分子複合材料を試料として用い、QENS 法を用いることで PB のダイナミクスがどのような影響を受けるのかを明らかにすることを目的とした。

2. 試料と実験方法

2.1. 試料調製方法

試料にはナノ粒子の充填量の異なる 2 種類の高分子複合体を用いた。試料の組成を Table 1 に示す。高分子としては、PB (UBEPOL BR, BR150B, 宇部興産株式会社製) を用いた。そのミクロ構造は $\text{cis} : \text{trans} : \text{vinyl} = 98 : 1 : 1$ (wt.%) であり、分子量 M_w および高分子の多分散度 M_w/M_n はそれぞれ 5.0×10^5 と 2.8 である。ナノ粒子充填材としてはシリカ (Ultrasil VN3, Evonik 社製) を用いた。その平均粒子径は約 17 nm である。シランカップリング剤として Bis-triethoxysilylpropyl disulfane (Si266, Evonik Degussa GmbH) を用いた。試料はパンバリミキサで混合し、ロールミルにて 2 mm 厚に押し出した。QENS 測定には、試料の多重散乱を防ぐために、0.4 mm 厚にスライスした試料を用いた。

Table 1 Composition of the samples used in this study (phr^a).

Sample	VF(%) ^b	PB	Silica	Si266 ^c	ZnO	Stearic acid	Sulfur	Acc CBS ^d	DPG
Φ_{15}	14.5	100	40	3.2	2.5	2.0	1.5	1.7	2.0
Φ_{24}	23.8	100	75	3.2	2.5	2.0	1.5	1.7	2.0

^aParts per one hundred rubber by weight. ^bvolume fraction of silica.^cBis-triethozysilylpropyldisulfane. ^dN-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

2.2. 中性子準弾性散乱法 (QENS)

QENS は J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置された冷中性子ディスクチョッパ型分光器 AMATERAS(BL14)[4]を用いた。測定は複数の入射エネルギーを同時に使用した (マルチ E_i 測定法) を用いた。ここで使用した入射エネルギー E_i はそれぞれ 1.68, 3.13, 7.74 meV であり、それぞれのエネルギー分解能 ΔE はそれぞれ 17, 35, 121 μ eV である。測定は、274, 300, 320, 361 K の 4 温度点で行った。なお、ここでは入射エネルギー 7.74 meV, 分解能 121 μ eV で得られたデータを用いた。

2.3. データ解析

QENS 実験で得られた動的構造因子 $S(Q, \omega)$ はデルタ関数とローレンツ関数それぞれの和で解析を行った。しかしながら、二つの和では観測されるスペクトルを計算値で再現するのは難しいことが分かった。そこで、我々は、スペクトルを再現するために、さらにもう 1 つローレンツ関数を追加した以下の式で表されるデルタ関数と二つのローレンツ関数の和で解析を行った。

$$S_{inc}(Q, \omega) = C(Q, \omega) \{ A_\sigma \delta(Q, \omega) + A_n(Q) L(Q, \omega, \Gamma_n) + A_b(Q) L(Q, \omega, \Gamma_b) \} + B_{in}(Q) \quad (1)$$

ここで、 $C(Q, \omega)$, $\delta(Q, \omega)$, $L(Q, \omega, \Gamma)$, $B_{in}(Q)$ はそれぞれ分解能関数、デルタ関数、ローレンツ関数、バックグラウンドである。分解能関数 $C(Q, \omega)$ には、温度 50 K で得た試料の動的構造因子を用いた。 A_n , Γ_n はそれぞれ線幅の狭いローレンツ関数の前係数および半値全幅、 A_b , Γ_b は線幅の広いローレンツ関数の前係数および半値全幅である。ここで、線幅の広いローレンツ関数は早い運動、線幅の狭いローレンツ関数はゆっくりとした運動に対応する。データ解析は国立標準技術研究所 (NIST) より提供されている DAVE Peak Analysis (PAN) を用いて行った。

3. 実験結果と議論

Fig. 1 に $Q = 2.09 \text{ \AA}^{-1}$, 47 °C, Φ_{24} で得た動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を示す。太線が式(1)から計算して得た $S(Q, \omega)$ であり、計算値が実験値を良く再現す

ることがわかる。

Fig. 2 は 47 °C で線幅の広いローレンツ関数から得た半値全幅 Γ_b の Q 依存性を示す。 Γ_b は Q にほとんど依存しないことが分かる。したがって観測されたダイナミクスは空間的に制限された局在化した運動に由来すると考えられる。なお、得られた Γ_b から $\tau = \hbar/\Gamma$ の関係式を用いて特徴的な時間 τ を求めた結果、5.5 ps であることが分かった。ここで $\hbar$ はプランク定数である。この時定数は分子内の協同的なコンホメーション遷移よりも短いことから他の運動モードでないと考えられる。運動モードを特定するため、半値全幅 Γ_b の温度依存性を調べることで運動モードの活性化エネルギーを求めた。

Fig. 3 に $Q = 2.09 \text{ \AA}^{-1}$ での Γ_b のアレニウスプロットを示す。○と▲はそれぞれ Φ_{15} , Φ_{24} の試料を示している。両者の Γ_b の値はわずかに温度依存性を有し、 Φ_{15} , Φ_{24} のそれぞれの活性化エネルギーは 0.91 kcal と 0.87 kcal である。ポリブタジエン単体のダイナミクスに関しては、既に QENS で調べた結果については報告されており、ナノ粒子を充填した場合と同様に半値全幅は Q に依存せずにそのダイナミクスは空間的に局在化したものであることが分かっている。また、運動の活性化エネルギーが 0.5 kcal/mol であることも報告されており、この運動モードについては PB の減衰振動に相当するとされている。シリカナノ粒子を充填した場合においても、運動の時間スケールや活性

Fig.1 Quasielastic neutron-scattering spectra of sample Φ_{24} at $Q=2.09 \text{ \AA}^{-1}$ and 47 °C. Thick solid line indicates fit result according to equation (1). Dotted line, dash-dot line and thin solid line indicate broader Lorentz, narrower Lorentz and δ -function.

Fig.2 Q dependence of HWHM of broad quasielastic components Γ_b for samples Φ_{15} (○) and Φ_{24} (▲) at 47 °C, respectively.

Fig.3 Q dependence of HWHM of broad quasielastic components Γ_b for samples Φ_{15} (○) and Φ_{24} (▲) at 47 °C, respectively.

Fig.4 Q^2 dependences of HWHM of narrow quasielastic components Γ_n for samples Φ_{15} (○) and Φ_{24} (▲) at 47 °C, respectively.

化エネルギーに大きな差は見られず、今回の実験で得られた運動は PB の減衰運動に相当すると考えられる。したがって、本実験より PB の減衰振動に対応する運動はシリカナノ粒子充填材の存在によって影響を受けないといえる。

Fig. 4 に 47 °C での線幅の狭いローレンツ関数の半値全幅 Γ_n の Q^2 依存性を示す。先にも述べたよ

Fig.5 Schematic representation of PB on the surface of silica nano particle.

うに、線幅の狭いローレンツ関数は線幅の広いローレンツ関数よりも遅い運動を反映している。 Γ_n は Q が小さな領域では Q^2 に比例し、 Q が大きな領域になると Q に依存せずほぼ一定となることが分かる。このような特徴的な Q 依存性はジャンプ拡散運動でモデル化でき、以下の式(2)で表される。

$$\Gamma = h \frac{DQ^2 + (1 - \exp(-\langle U^2 \rangle Q^2)) / \tau_0}{1 + DQ^2 \tau_0} \quad (2)$$

ここで τ_0 , D , $\langle U^2 \rangle$ はそれぞれ滞在時間、拡散係数、平均二乗変位である。なお、式(2)の平均二乗変位 $\langle U^2 \rangle$ は、弾性散乱強度 $I_{el}(Q)$ の Q 依存性を以下の式でフィットすることにより得た値を使用した。

$$I_{el}(Q) \sim \exp[-\langle U^2 \rangle Q^2] \quad (3)$$

Fig. 4 の実線は実験データの式(2)でのフィットの結果を示す。その結果、試料 Φ_{15} と Φ_{24} から得られる滞在時間 τ_0 はそれぞれ 35.3 ps と 50.8 ps であった。

PB 単体の滞在時間 τ_0 は 23 °C と 60 °C でそれぞれ 81 ps と 48.6 ps であることが報告されている。この値は、シリカを充填した PB の滞在時間とほぼ一致することが分かる。また、この運動は Fig.5 で示した PB 分子内の協同的なコンホメーション遷移と対応することが報告されており、シリカナノ粒子充填材を配合した高分子複合体においても同遷移が観測されていると考えられる。本実験条件と同一温度での 47 °C での滞在時間を 23 °C と 60 °C のデータの内挿から見積もるとその滞在時間は約 58 ps である。この値はシリカナノ粒子を充填した場合と比べて大きいことが分かる。本実験結果では、シリカナノ粒子の充填量が高くなると滞在時間 τ_0 が長くなることを踏まえるとそのメカニズムに関しては不明であるが、使用した PB の分子量もしくはマイクロ構造の違いによって滞在時間が影響する可能性も残されている。いずれにせよ、現在、我々は、シリカナノ粒子を充填しない PB 単体についての実験も進めており、シリカナノ粒子充填効果についてより詳細に解析する予定である。

今回の実験で得られたパラメータを Table 2 に示す。QENS による実験の結果、シリカナノ粒子を充填した高分子複合材料においては、PB の活性化エネルギーや平均二乗変位などは変化が小さい一方で、分子内の協同的なコンホメーション遷移に関係する滞在時間 τ_0 が大きく影響を受けることが明らかとなった。

今回実験で用いた試料は、シリカ界面と PB を結合させるシランカップリング剤を添加していることから、PB 分子がシリカ界面に拘束点が存在すること、さらにシリカナノ粒子充填による空間的な拘束効果も生じている。ここで、シリカナノ粒子が高分子マトリックスに単分散していると仮定した場合、充填したシリカの最近接のシリカ間距離はそれぞれ試料 Φ_{15} ならびに Φ_{24} でそれぞれ 29.7 nm と 25.2 nm と見積もられる。今回実験で用いた PB の慣性半径が 12.9 nm であることを踏まえると、高分子の鎖は、試料 Φ_{15} , Φ_{24} でシリカ間ではその慣性半径をそれぞれ 48 %, 31 % に押しつぶさなければ存在しえないことが分かる。したがって、本研究で得られた PB の分子内の協同的なコンホメーション遷移に関係する滞在時間の遅延は、シランカップリング剤による PB のシリカナノ粒子界面への拘束、シリカナノ粒子による PB の空間的な拘束効果に起因するものと考えられる。

Table 2 Parameters obtained from samples Φ_{15} and Φ_{24} in this study.

Sample	E_a (kcal/mol)	$\langle U^2 \rangle$ ($\text{\AA}^2$)	τ_0 (10^{-12}s)
Φ_{15}	0.91	0.59	35.3
Φ_{24}	0.87	0.47	50.8

4. 結論

QENS 法を用いることで、シリカナノ粒子を充填させた高分子複合材料中の PB のミクロスコピックなダイナミクスを調べる事が可能であることが明らかとなった。我々は、シリカ充填量を増やすことによって PB の滞在時間 τ_0 が大きくなることを見出した。今回観測された PB のダイナミクスの変化は、高分子複合材料の粘弾性特性と関係することが予想され、材料開発設計指針となることが期待される。

我々は、詳細メカニズム解明のために、現在、大規模分子動力学シミュレーションを用いて実験データとの定量比較および可視化などを進めており、今後、力学物性と構造とダイナミクスとを明らかにしていく予定である。

5. 謝辞

J-PARC MLF での実験は、一般利用成果公開型実験 Proposal No. 2012A0137, 2012B0183 により実施されました。AMATERAS での実験の際には、J-PARC センターの菊地龍弥博士、中島健次博士、河村聖子博士にご協力頂きました。深く感謝致します。最後に、実験の遂行および議論にあたりご協力いただいた住友ゴム工業株式会社の岸本浩通博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] G. S. Schneider, K. Nusser, L. Wilner, P. Falus and D. Richter, *Macromolecules* **44**, 5857 (2011).
- [2] T. Kanaya, K. Kaji and K. Inoue, *Macromolecules* **24**, 1826(1991).
- [3] S. Gagliardi, V. Arrighi, R. Ferguson and M. T. F. Telling, *Physica B* **301**, 110(2001).
- [4] K. Nakajima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SB028(2011).
- [5] R. T. Azuah, L. R. Kneller, Y. Qiu, P. L. W. Tregenna-Piggott, C. M. Brown, J. R. D. Copley and R. M. Dimeo, *J. Res. Natl. Inst. Stan. Technol.* **114**, 341 (2009).
- [6] K. S. Singwi and A. Sjolander, *Phys Rev.* **119**, 863(1960).