

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科

基盤科学研究系 物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

X 線光子相関法を用いた
ゴム中のシリカ粒子ダイナミクスの観察

2008 年 1 月 29 日提出

指導教員：雨宮 慶幸 教授



66141 前島 健人

目次

第 1 章	序論	4
第 2 章	シンクロトロン放射光と X 線検出器	6
2.1	シンクロトロン放射光	6
2.1.1	シンクロトロン放射光の発生原理と特性	6
2.1.2	アンジュレータ光源	9
2.1.3	X 線のコヒーレンス	13
2.2	X 線検出器	15
第 3 章	X 線光子相関法	18
3.1	小角 X 線散乱	18
3.2	動的光散乱と X 線光子相関法の原理	20
3.3	粒子のダイナミクスと相関関数	23
3.3.1	平均 2 乗変位	23
3.3.2	Compressed exponential 関数	28
3.4	XPCS 測定を行う上で必要な条件	33
第 4 章	ゴムの粘弾性と補強効果	36
4.1	ゴムの粘弾性	36
4.2	ゴムの補強効果	41
第 5 章	実験	46
5.1	実験装置	46
5.2	試料	49
5.3	実験方法	49

第 6 章	実験結果および考察	51
6.1	実験結果	51
6.1.1	散乱像	51
6.1.2	相関関数の算出	52
6.2	考察	55
6.2.1	Compressed exponential 関数	55
6.2.2	平均 2 乗変位の算出	64
6.2.3	コヒーレンス因子	66
6.2.4	TP-SBR における解析結果	69
6.2.5	測定における問題点	70
第 7 章	結論と今後の課題	76
7.1	結論	76
7.2	今後の課題	77

第1章

序論

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのフィラーと呼ばれる、数10~100ナノメートルサイズの粒子を加えると、強度や弾性、耐摩耗性が向上することが経験的に知られている。このようなフィラー充填による物性の向上は補強効果と呼ばれ、100年以上前からタイヤをはじめとするゴム工業において広く用いられてきた [1]。タイヤゴムの補強剤として使われるフィラーはこれまで、カーボンブラックが主流であったが、近年ではカーボンブラックに加えて、シリカを充填したタイヤが増えてきている。カーボンブラックだけを充填したものに比べてシリカを充填したタイヤには、定常走行時は転がり抵抗が低下しブレーキ・カーブ時はグリップ力が向上する、という性質があることが知られ、環境性と安全性を両立させるとして注目されている [2][3]。しかしこれらの補強効果の物理的起源は、カーボンブラックに関するものも含めて、未だに解明されていない。

シリカ充填ゴムでは、シリカをゴム中に安定して分散させるためシランカップリング剤を用いてシリカとゴムを化学的に結合させるが、その有無によりゴム中でのシリカ凝集構造やゴム変形時の凝集構造変形機構が異なることが、これまでに時分割二次元極小角・小角 X 線散乱法の実験結果から示唆されている。しかしこれらのフィラー凝集構造の力学物性の周波数特性（時間特性）に関する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 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS) を用いて、ゴム中でのシリカ粒子のダイナミクスを測定した。

従来の X 線散乱を用いた物質の構造解析では、インコヒーレントな X 線をプローブとして入射し、試料内の平均化された構造情報が得られる。これに対しコヒーレントな光源をプローブとして用いると、局所的な構造情報に対応したランダムな斑点状の散乱像（スペックルパターン）が現れる。XPCS はこのスペックル強度の時間変化を測定することで、これに対応する局所的な構造の時間変化、つまり運動の様子を観察をすることができる [4]。プ

ローブとして可視光のレーザーを用いた同様の手法である動的光散乱法は、すでに確立された技術として、コロイド溶液やゲル中の粒子の粒径分布・ダイナミクスの測定などに広く使われている [5][6]。その応用として X 線をプローブに用いている XPCS は、高強度で低エミッタンスな X 線光源が得られるようになった近年、可能になった新しい技術で、コロイド溶液の系 [7] をはじめとして、スペックル強度の時間変化から動的光散乱と同様の解析ができる。

動的光散乱は、試料中の粒子運動（変位）の情報から系内のミクロな粘弾性の時間応答特性を調べるマイクロレオロジーの手法の 1 つとしても用いられている [8]。従って、サブナノスケールの構造情報が得られる小角 X 線散乱領域においてゴム中での微視的なフィラーダイナミクスを観察することで、フィラー充填がもたらすエネルギーロスや補強効果のメカニズムに関する知見が得られることが期待できる。我々はシンクロトロン放射光を用いてコヒーレントな X 線ビームを作ることによって動的光散乱を X 線領域に応用し、可視光領域では不可能であった、不透明なフィラー充填ゴム系における粒子ダイナミクスの観察に成功した [9]。本研究ではゴム中のシリカダイナミクスの、温度やシリカの種類、シランカップリング剤の有無による変化について調べた。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では、実験で用いた X 線光源であるシンクロトロン放射光と X 線検出器の性質について述べる。第 3 章では XPCS の基礎である小角 X 線散乱について述べ、次に XPCS を含めた動的光散乱法の原理と、そこから得られる粒子ダイナミクスの情報に関する理論について紹介する。第 4 章では、ゴムの粘弾性特性とフィラーによる補強効果について述べる。第 5 章では SPring-8 で行った XPCS 実験の方法、第 6 章では実験結果とそれに対する考察を述べる。第 7 章では結論と今後の課題について述べる。

第2章

シンクロトロン放射光と X 線検出器

2.1 シンクロトロン放射光

序論においても述べたように、XPCS は X 線領域における動的散乱法である。可視光領域の動的散乱法でレーザーが用いられているように、この実験においてもコヒーレントな光源が必要である。また本研究では数十～数百ミリ秒レベルの時間分割測定を行うことを目的としている。この実験のために、シンクロトロン放射光、特にアンジュレータ光源からの放射光の利用は、必須である。そこで、本節ではこの研究で用いたシンクロトロン放射光の発生原理と特性について述べる。

2.1.1 シンクロトロン放射光の発生原理と特性

非常に光速に近い速さで運動している電子に磁場をかけて進行方向を曲げると、電子の描く軌道の接線方向に電磁波が放射される。この電磁波をシンクロトロン放射光、もしくは単に放射光と呼ぶ。放射光は以下のような様々な性質を持つ [10]。

- 従来の X 線管を用いた光源に比べて $10^3 \sim 10^6$ 倍という桁違いの強度を持つ。
- 赤外から X 線領域におよぶ幅広いエネルギー領域の電磁波を利用できる（波長にして 0.01 nm 付近から数 100 nm）。
- 高い指向性を持っており、ほとんど平行光に近い。発散角は mrad 程度である。
- 高度の偏光性を持っており、その主成分は電子の軌道面内に電場ベクトルを持つ直線偏光である。
- 0.1 nm ほどの極めて短い幅を持つパルス光である。

以下では、放射光の発生原理と関連させて、これらの性質のいくつかについて見ていく。

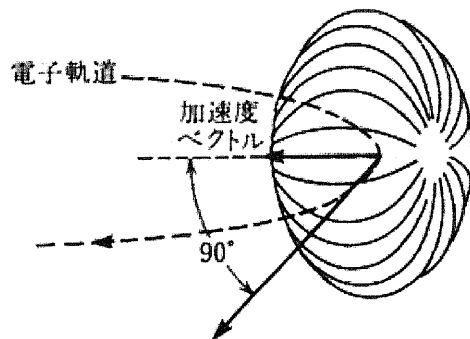


図 2.1 円軌道を描く電子からの放射パワーの角分布 [10]

角分布

電子の速さ v が光の速さ c に比べて十分に小さく、相対的な効果を見捨てる場合を考える。電子が円運動する場合、電子は円の中心方向に加速度を受けているので、この方向を軸とした電気双極子放射を行う。ここで発生する電磁波のパワーの空間分布 $dP/d\Omega$ は、電子の加速度方向と放射光の伝播方向のなす角を θ とするとき、

$$\frac{dP}{d\Omega} \propto \left| \frac{dv}{dt} \right|^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

となる。よって放射強度の角分布は、図 2.1 のような加速度方向の放射強度がゼロのドーナツ状になる。

電子の速さが光速に近づくと ($v \approx c$) 相対論的な考えが必要になる。 $\beta = v/c$ および、電子のエネルギー E と静止エネルギー mc^2 の比 γ を用いて、相対論的な効果を考える。

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2.2)$$

電子の上の座標系では電磁波のパワーは上述と同じ $\sin^2 \theta$ 型の角分布を持つが、静止する座標系では異なった角度分布をする。 θ に対応する角度を電子の上の座標系では θ' とすると、これらはローレンツ変換で結ばれて、

$$\tan \theta' = \frac{1}{\gamma} \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \beta} \quad (2.3)$$

となる。これにより放射の角分布は図 2.2 のように軌道の接線方向に極端に歪む。加速度方

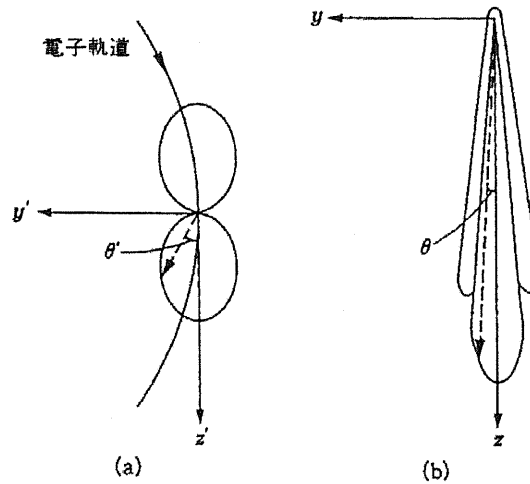


図 2.2 円軌道を描く電子から放出される電磁波のパワーの角分布。(a) 非相対論的な場合、(b) 相対論を考慮した場合 [10]

向にあった放射の強度がゼロであった方向は、接線方向から $\pm 1/\gamma$ の角度のところに来る。よって発生した電磁波は、電子軌道の接線方向を中心にこの範囲で広がると考えて良い。例えば SPring-8 では、その名の由来にもなっているように、蓄積リングの電子のエネルギー E は 8 GeV である。これと電子の静止エネルギー $mc^2 = 0.511$ MeV とより、電磁波の広がり $1/\gamma$ は 0.1 mrad 程度になり、極めて高い指向性を示すことになる。ただし実際の場合、水平方向には円弧に沿った数 mrad から発生する放射光を取り出すためその分の広がりも持つことになる。

スペクトル分布

電子の速さ v が光速 c に対して十分遅く、相対論が無視できる場合、半径 R の円運動をする電子から放射される電磁波の振動数は、電子の回転振動数 $\omega_0 = v/R$ に等しい。しかし光速に近い速さの電子の場合、図 2.3 のように基本の角振動数よりもはるかに高次の成分が主要になる。

放射光の電場のスペクトル分布のピークとなる振動数は、臨界角振動数と呼ばれ、次式で与えられる。

$$\omega_p = \frac{3}{2}\gamma^3\omega_0. \quad (2.4)$$

ここで $\omega_0 = c/R$ である。図のように放射光電場のスペクトルは、 ω_0 の狭い間隔で並んだ

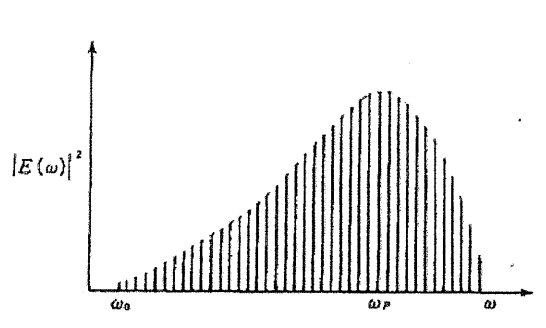


図 2.3 放射パワーのスペクトル [10]

多数の線スペクトルになるが、実際には電子の揺らぎや光子放出による電子のエネルギーの変化でならされて、連続スペクトルになる。

偏光特性

放射光の電場ベクトルの向きは、電子の受ける加速度の方向として考えられる。電子が円運動しているとき、軌道面上で観測すれば加速度の向きは軌道面内で向きを変えているだけなので、正確な直線偏光となる。しかし軌道面から外れ、右回りの円運動を斜め上から見ると、加速度の向きは右回りの楕円状に回り、楕円偏光となる。逆に下側から見ると左回りの楕円偏光になる。

2.1.2 アンジュレータ光源

放射光は、リニアックやシンクロトロンによって高エネルギーに加速された電子をストレージリングという円軌道に入射し、一定のエネルギーで回転し続けさせることによって発生するものである。ここで電子を円形に曲げるために軌道上にいくつも配置される装置が偏光電磁石であり、ここから放射光が発生する（図 2.4）。最初に発見された放射光は、この偏光電磁石からの放射光である。偏光電磁石と偏光電磁石の間は、電子は原理的に直進するが、この部分に磁場の組み合わせを取り入れて新しい強力な放射光源をつくることができる。このような装置は、一般に挿入光源と呼ばれるが、その代表的なものがアンジュレータである。アンジュレータは永久磁石を何組も組み合わせることによって、電子を蛇行させるものである（図 2.5）。電子が曲げられるたびに放射光が発生するが、それらが干渉することによって、この光源は以下のような特徴を持つ。

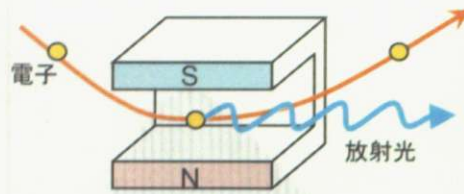


図 2.4 偏向電磁石からの放射光

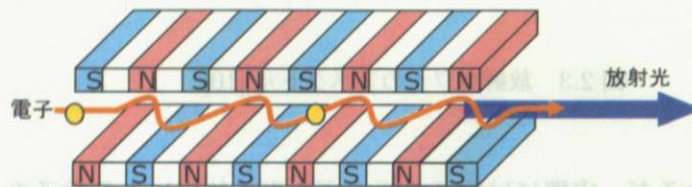


図 2.5 アンジュレータからの放射光

- 発生する光のエネルギー幅が蛇行回数（周期数） N に反比例する。
- 偏光磁石からの放射光に比べて N^2 倍明るい。

前節までは偏光磁石からの放射光の性質を中心に概観してきたが、X線光子相関法では、プローブ光がコヒーレントでなければならないためエネルギー幅の狭い（準単色な）光源が不可欠である。また、高速の時分割測定のため高強度のX線を得るためにも、アンジュレータは有用である。ここではアンジュレータの性質について述べ、さらにアンジュレータの中でも本研究で実際に用いているヘリカルアンジュレータの性質について触れる。X線のコヒーレンスと光源の単色性については次節にて触れる。

アンジュレータの性質

まず最も基本的な平面アンジュレータについて考える。アンジュレータの中では磁場 B がリングの軌道面に垂直な方向 (y 方向とする) を向き、電子ビーム軸 (z 方向とする) に対して、 $B = B_0 \sin(2\pi z/\lambda)$ のような正弦的に変化している。 λ_u はその周期である。このとき電子は軌道面 ($x-z$ 平面) 内を正弦波的に蛇行運動することになり、ビーム軸からのずれ x は z の関数として以下のように表される。

$$x = \frac{K\lambda_u}{2\pi\gamma} \cdot \sin \frac{2\pi z}{\lambda_u} \quad (2.5)$$

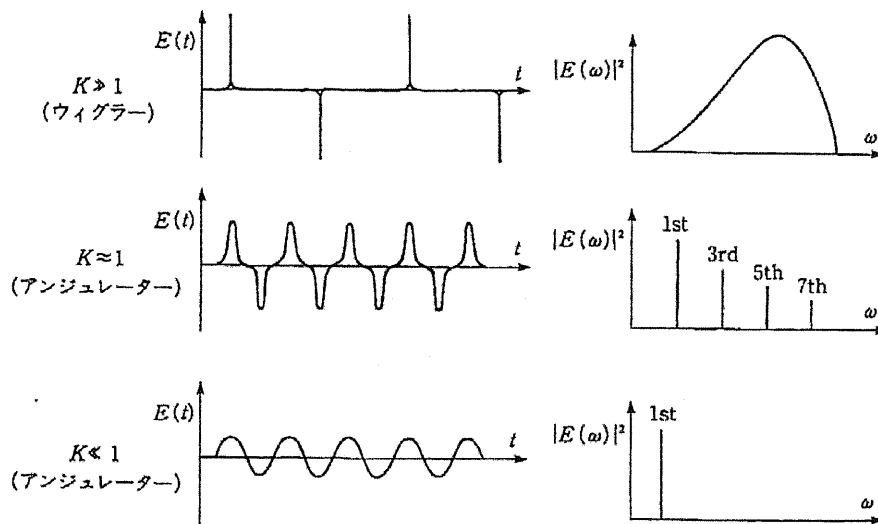


図 2.6 挿入光源のスペクトル

K はアンジュレータからの放射を特徴づけるパラメータで、

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi mc} \quad (2.6)$$

で表される。

電子の正弦波的な運動の傾きは K/γ で与えられ、放射光の角度発散は $1/\gamma$ 程度である。この比 K が $K \ll 1$ または $K \approx 1$ か、 $K \gg 1$ によって得られる放射光の特性が異なる。前者はアンジュレータ、後者がウイグラーと呼ばれている。なお K の大きさの違いは B_0 をかえることに対応する。

$K \ll 1$ のときは、電子ビームの軸方向で放射光を間断なく観測できる。このとき発生する放射光は互いに干渉するので、磁石の周期を N 倍にすると振幅が N 倍、強度は N^2 倍になる。アンジュレータからの電場の時間変化 $E(t)$ は、図 2.6 下段のように正弦関数に近い形となり、よって強度のスペクトル $I(\omega)$ は、1 次の基本波が際だった準単色光となる。

K が大きくなると放射光のピークが長波長側にシフトし、同時に電子の軌道は正弦関数的なものから変形していく。すると周波数の成分は単一でなくなり、高調波の成分が現れてくる (図 2.6 中段)。このとき電子ビーム軸に対して θ の傾きを持つ方向への放射光で、 n 次の高調波の周波数は

$$\omega_n = \frac{4\pi cn\gamma^2}{\lambda_0} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2\theta^2 \right)^{-1} \quad (2.7)$$

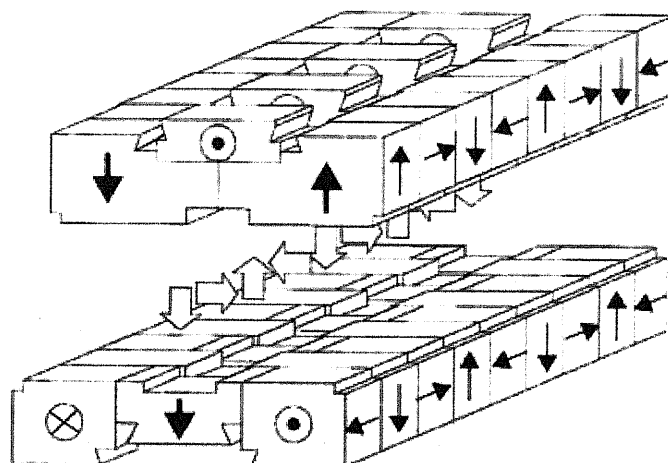


図 2.7 ヘリカルアンジュレータ [12]

で与えられる。さらに K が大きくなりウィグラーの領域になると、電子の軌道が電子が運動波形の頂点にあるときしか電子ビーム軸上で放射光を観測できないので、電場はパルス的になり偏光磁石からの放射光を磁場周期数 N だけ重ねたようになり、強度は N 倍となるが、スペクトル $I(\omega)$ は偏光磁石と同様の分布となる (図 2.6 上段)。

ヘリカルアンジュレータ [12]

平面アンジュレータは、電子を水平方向に振動させるため、得られる光源は磁場が垂直方向だけの水平直線偏光である。もしアンジュレータによって電子にらせん状の磁場を与えたとすると、電子は進行方向を軸にしてらせん状に進み、円偏光を発生させることができる。このようなアンジュレータをヘリカルアンジュレータという。

本研究で実験を行ったビームラインである SPring-8 BL40XU [13] は、このヘリカルアンジュレータを用いたビームラインである。図 2.7 のように上下 3 列ずつ磁石が並び、周期は 36 mm, 125 周期くり返されている。中央の磁石では垂直磁場、左右の磁石では水平方向の磁場を作り出すことで、らせん状の磁場を発生させることができる。ヘリカルアンジュレータは一般的には、中央の磁石をビーム軸方向にずらすことで、発生させる X 線の偏光方向を変えることができるが、BL40XU にはこの機能はついていない [12]。

このアンジュレータの大きな特徴は 2 つあり、1 つ目は基本波 (1 次) のエネルギーの放射が電子の進行方向の軸の中心に集まっていること、2 つ目は高調波のほとんどは進行方向の軸外に放出されることである。よってスリットを用いて放射の中心部分だけを取り出すこ

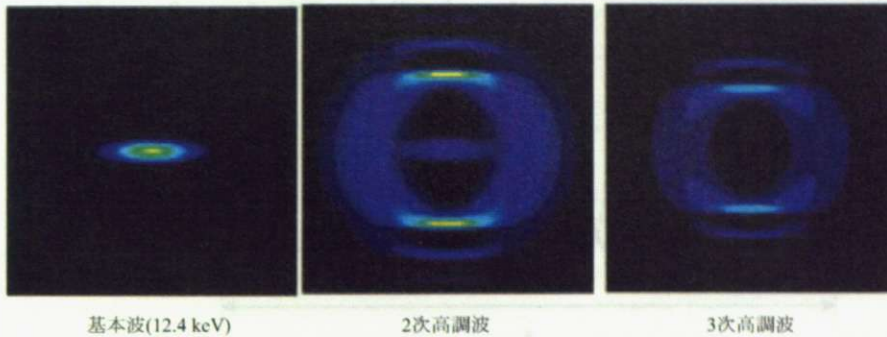


図 2.8 BL40XU ヘリカルアンジュレータから発生する X 線強度分布 [14]

とで、1 次の基本波を狭いエネルギー幅でロスなく得ることができ、準単色な X 線光源として扱うことができる。図 2.8 は BL40XU のビームの形状である。2 次、3 次の高調波は軸外に放出されていることがわかる。

2.1.3 X 線のコヒーレンス

XPCS のような干渉性散乱を観察する実験においては、コヒーレントな光源が必要である。ここでは X 線のコヒーレンスについて述べる [15]。もしサイズが無限に小さい点光源で、しかも完全に単色な X 線が得られれば、その光源は完全にコヒーレントである。しかし実際には光源サイズにも、またその波長にも広がりがあるため、部分的にコヒーレントになる。そこで光源がコヒーレントであると見なせる領域をコヒーレンス長という概念で定めている。ここではコヒーレンス長について述べる [15]。

コヒーレンス長には、時間的コヒーレンス長 (temporal coherent length) と空間的コヒーレンス長 (spatial coherent length) がある。前者は縦方向の (longitudinal) コヒーレンス長、後者は横方向の (transverse) コヒーレンス長と呼ばれることもある。

時間的コヒーレンス長 [15]

波長 λ の波とそれより $\Delta\lambda$ だけ長い波を考える。両者が同位相であるところから考えて、周期の $\lambda/(2\Delta\lambda)$ 倍だけ進むと、両者の位相は互いに π だけずれて逆向きになってしまう (図 2.9)。この間に光が進んだ距離を時間的コヒーレンス長 ξ_t と定義する。 $\lambda/(2\Delta\lambda)$ に周期である λ をかけて

$$\xi_t = \frac{\lambda}{2\Delta\lambda} \times \lambda = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda}. \quad (2.8)$$

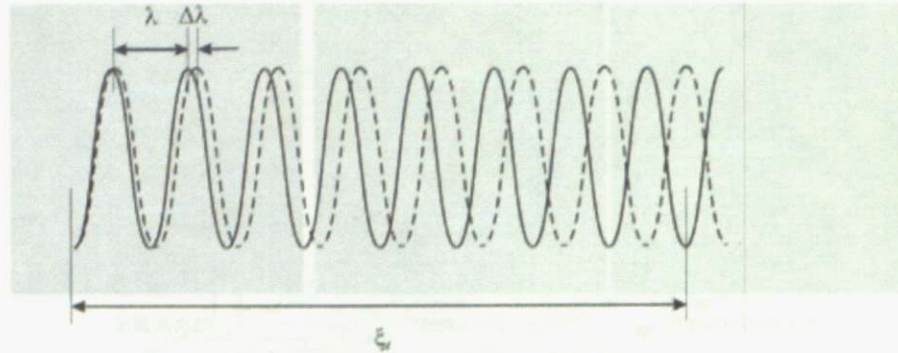


図 2.9 時間的コヒーレンス長 [15]

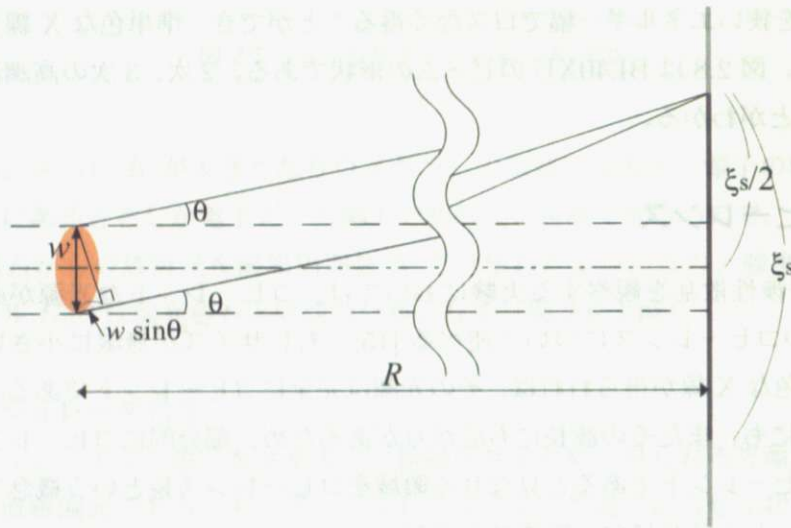


図 2.10 空間的コヒーレンス長

空間的コヒーレンス長

w の大きさの光源を R だけ離れた観測面で見るとき、光源上のあらゆる点から観測面に届く光同士がコヒーレントであるような観測範囲は限られている。光源内で w 離れた点上から観測点に届く光の位相が互いに π ずれて逆になってしまうまでの観測範囲を、空間的コヒーレンス長 ξ_s で定義する。図 2.10 で ξ_s, w に対して R が十分大きいとする。光源から $\xi_s/2$ の観測範囲を見込む角を θ とすると、 $\theta \sim \xi_s/2R$ である。光源上の w 離れた 2 点から、観測面上の中心軸から $\xi_s/2$ だけ離れた位置に届く光の光路差 $w \sin \theta$ が波長の $1/2$ になる

ことから、 $w \sin \theta \sim w \theta \sim w \xi_s / 2R = \lambda / 2$. よって

$$\xi_s = \frac{\lambda R}{w} \quad (2.9)$$

となる。

2.2 X線検出器

この節ではX線の検出器について述べる [16][17]。X線検出器は、パルス型と積分型に分類することができる。パルス型検出器にはシンチレーションカウンタやアバランシェフォトダイオード (APD) などがある。シンチレーションカウンタはシンチレータと光電子増倍管からなっており、入射したX線はシンチレータに吸収され、蛍光に変換されて、光電子増倍管で電子に変換後増倍されて出力パルスを作る。APDは、pn接合の p^+n 間に印加された逆バイアス電圧により生ずる空乏層の強い電場に、X線が入射することで電子正孔対ができ、これが強い電場によってなだらかに増幅することで、S/Nよく信号パルスを出力できる検出器である。これらのパルス型検出器はX線光子を1個ずつ数えるタイプであり、検出器がもつ読出しノイズはほとんど無視できるので微弱なX線も精度よく検出することができる。時間応答性もよく、APDではナノ秒以下の時間分解能が得られる場合もあり [10]、高速測定には向いている。しかし、これらのパルス型検出器は位置分解能を持たない0次元の検出器であるため、利用できる範囲は限られている。本研究では広い立体角にわたる散乱X線強度分布から、試料系内の異方性や不均一性の情報を測定したいので散乱像測定のための2次元の検出器が必要となる。この2次元散乱像からの情報を平均化すれば、系内のアンサンブル平均を0次元の検出器よりも効率よくとることができるため、2次元検出器は強力なツールとなる。

2次元のX線検出器としては、イメージングプレート (IP) と、X線イメージインテンシファイア (XRII) 付き CCD カメラ (以下 II+CCD と呼ぶ) [18] が広く使われている。これらはいずれも積分型の検出器に分類され、入射X線強度を別の物理量に変換し、その量が入射した光子数と比例すると仮定してX線量を測定するタイプである。ここでは時間分割測定に向いている II+CCD について述べる。

II+CCD は、XRII と CCD をリレーレンズで組み合わせた検出システムである (図 2.11)。XRII は一般に、X線像を検出量子効率を損なうことなく CCD の小さな有効面積に縮小すること、CCD のダイナミックレンジを入射X線強度に最適化することを目的に用いている。IIに入射するX線はまずベリリウムで作られた窓を効率よく透過し (可視光は透過できない)、その内側に円柱状に並んでいるヨウ化セシウム蛍光体 (CsI : Na) で、可視光

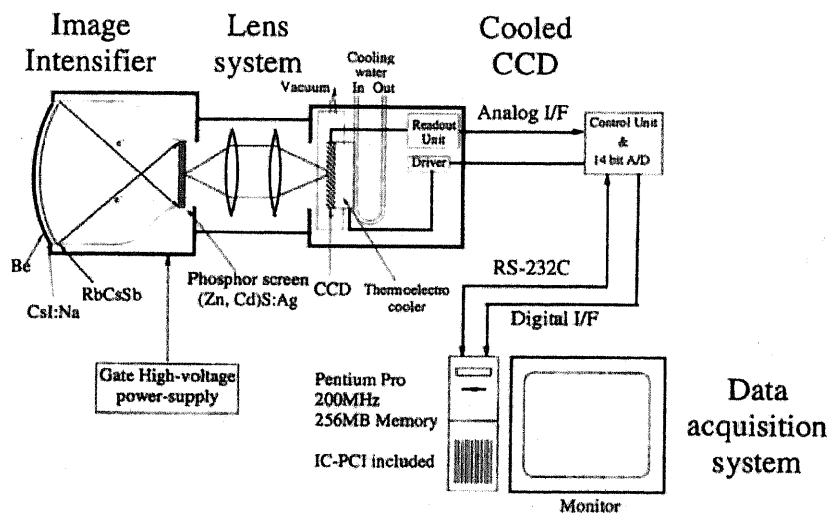


図 2.11 X 線イメージンテンスファイア付 CCD[17]

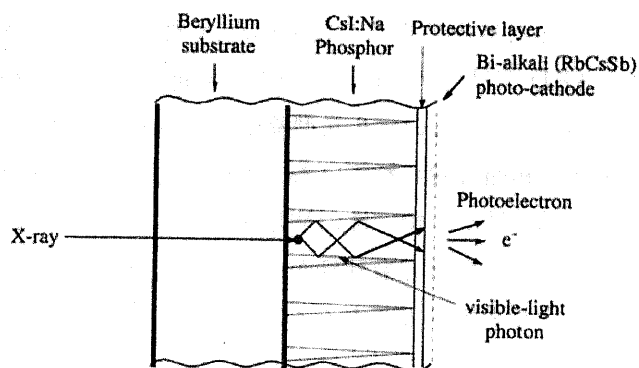


図 2.12 ベリリウム窓の構造 [17]

に変換される (図 2.12)。次に蛍光体の内側表面上に蒸着されたバイアルカリ (RbCsSb) 光電陰極により、光電子に変換される。この光電子は II 内に印可された強力な電場により、加速され、出力面の蛍光体に入射することで強度が増倍された可視光像を作る。この可視光像がリレーレンズ、絞りを通って CCD に伝わり検出される。

XRII では一般的に電子を加速する段階で像を縮小していることを述べたが、本研究では非集光型で等倍の可視光像が出力される特別な XRII を用いた。集光を行わないことにより

極めて小角側の散乱像を空間分解能よく、測定することができ、一般的な XRII の入射・光電面が突型をしているために生じる出力画像の歪みも防ぐことができる。

次に CCD カメラによる画像読み出し機構について述べる。CCD は光ダイオードを 2 次元的に配列した撮像素子で、光が入射した場所に電子・正孔対が生じ、これが縦方向、横方向に転送され、1 つの出口から 1 次元の時系列信号として読み出される。CCD にはフルフレームトランスファー (FFT) 型とインターライン (IL) 型がある。FT 型は露光と画像読み出しの過程がわかれていて、露光が終了してからはじめて画像を転送することができる。よって読み出し中は不感時間となってしまいが、各画素が受光と転送を担うので、検出面のほぼ全面を受光画素で敷き詰められる。一方、IL 型は受光部と読み出し部が分離されているため、開口率が減りその分の感度は下がるが、受光と読み出し転送を同時に行うことができるため、動画を撮影するのに適している。今回の測定では高速撮影に適した IL 型を用いた。

第3章

X線光子相関法

X線光子相関法 (X-ray photon correlation spectroscopy: XPCS) は、X線の小角散乱領域における動的散乱法である。本章では、まず XPCS の基礎である小角 X 線散乱 (Small angle X-ray scattering: SAXS) について述べ、次に X 線光子相関法と動的散乱の原理について述べる。さらにこの測定結果と試料内の粒子のダイナミクスが、どのように関連づけられるかについて述べる。本章の最後には XPCS の測定を行う上で必要な条件について述べる。

3.1 小角 X 線散乱

小角 X 線散乱 [19][20] は、一般に 5° 以下の散乱角度領域にあらわれる散乱 X 線を測定する手法である。測定から得られる試料内の構造情報のスケール d は、X 線の波長を λ 、散乱される角度を 2θ とすると、Bragg の法則

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

で与えられ、より小角の散乱を測定することは、実空間では大きな構造を測定することに対応する。一般的には SAXS によって $1\sim 100$ nm 程度の、いわゆるナノ～サブナノスケールの構造の測定ができる。具体的には散乱体の大きさ、形状、表面の凹凸、系内の電子密度分布の相関長などの情報が得られる。同じスケールの構造を調べる実空間での測定手法としては、透過型電子顕微鏡 (TEM) などがあるが、測定対象が試料の表面や薄膜に限られるうえ、測定時間がかかるため時間分割測定が難しい。これに対し、SAXS では X 線の透過力の強さを生かして、試料のバルクとしての性質を調べられ、時間分割測定も可能である。また系内の構造の平均された情報が得られるため、マクロな物性との比較も可能である。以下に基

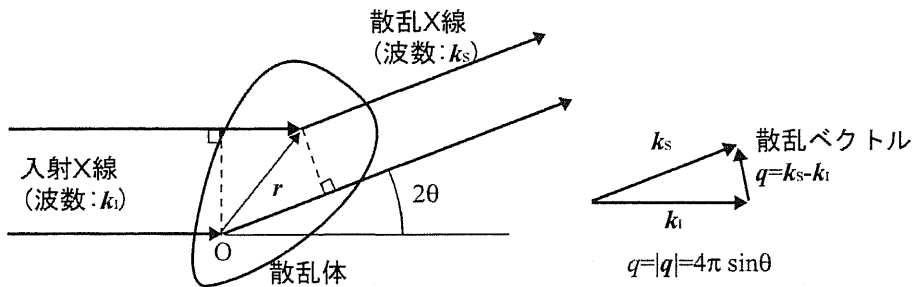


図 3.1 X 線散乱

本的な SAXS の原理について述べる。

小角 X 線散乱の原理

図 3.1 のように波数ベクトル k_I の X 線が散乱体に入射したとする。ここで散乱された X 線を入射 X 線からの角度 2θ のところで観測する。このときの散乱波の波数ベクトルを k_S として、散乱ベクトル q という量を上記の 2 つの波数ベクトルの差 ($q = k_S - k_I$) で定義する。散乱ベクトルの大きさは $q = |q| = 4\pi \sin\theta / \lambda$ で表される。すると r だけ離れた 2 点を通る X 線どうしに位相差 ($r \cdot k_I - r \cdot k_S = r \cdot q$) が生じる。よって試料内の電子密度が $\rho(r)$ で与えられるときの散乱 X 線の振幅 $F(q)$ は、系内の全ての散乱波を重ね合わせて、

$$F(q) = \int_V \rho(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (3.2)$$

となる。観測される散乱 X 線の強度 $I(q)$ は、

$$I(q) = F(q)F^*(q) = |F(q)|^2. \quad (3.3)$$

また散乱強度 $I(q)$ は、電子密度分布の自己相関関数

$$\gamma(r) = \int_V \rho(r') \rho(r+r') dr' \quad (3.4)$$

を用いれば、

$$I(q) = \int_V \gamma(r) \exp(-iq \cdot r) dr \quad (3.5)$$

とも表現できる。つまり、散乱強度は電子密度分布の自己相関関数のフーリエ変換であることがわかる。

実際の解析では、ある程度散乱体の構造がわかっている場合には、散乱強度の式を計算して測定データにフィッティングすることで、構造を決定する。散乱体の形状が明確に定義できない系においては、プロットによって散乱体の慣性半径や相関長などを求めることで、構造の情報を得る方法がある。

3.2 動的光散乱と X 線光子相関法の原理

本節では X 線光子相関法を含む動的光散乱一般の原理について述べる。

散乱体積 V 中に N 個の粒子があるとし、それらの位置が時間的に揺らいでいるとする。位置 \mathbf{r} 、時刻 t での入射光電場 \mathbf{E}_i は、

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{i,0} \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (3.6)$$

と表される。位置 \mathbf{r}_i にある粒子 j から、距離 R の位置で観測される散乱光電場の振幅 $\mathbf{E}_{S,j}$ は、入射光強度 I_i が $\mathbf{E}_{i,0} \mathbf{E}_{i,0}^*$ で与えられるような $\mathbf{E}_{i,0}$ を用いて、

$$\mathbf{E}_{S,j}(\mathbf{q}, t) = -\mathbf{E}_{i,0} \exp[i(kR - \omega t)] b_j(\mathbf{q}, t) \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)]. \quad (3.7)$$

ここで $b_j(\mathbf{q}, t)$ は単一の粒子 (j) による散乱振幅で、

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \int_{V_j} \Delta\rho(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) dV. \quad (3.8)$$

均一の球状粒子を仮定すると $b_j(\mathbf{q}, t) = b(\mathbf{q})$. 散乱体からの散乱は全粒子の散乱の重ね合わせになるから、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_S(\mathbf{q}, t) &= \sum_j^N \mathbf{E}_{S,j}(\mathbf{q}, t) \\ &= -\mathbf{E}_0 \exp[i(kR - \omega t)] b(\mathbf{q}) \sum_j^N \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)] \\ &\propto \sum_j^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)] \equiv E(\mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (3.9)$$

散乱体粒子がブラウン運動のような random walk をしている場合、散乱振幅 $E(\mathbf{q}, t)$ は、 N が大きければガウス分布する。すると強度 $I(\mathbf{q}, t) \equiv |E(\mathbf{q}, t)|^2$ は、平均の強度 $\langle I \rangle$ を用いて、以下の確率 $P(I)$ で与えられるような指数関数分布をする。

$$P(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right). \quad (3.10)$$

振幅、強度の平均は、独立な粒子（希薄な系）を仮定して、それぞれ

$$\langle E(q, t) \rangle = \sum_j^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \rangle = 0, \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \langle I(q, t) \rangle &= \langle |E(q, t)|^2 \rangle \\ &= \sum_j^N \sum_k^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t)\}] \rangle \\ &= \sum_j^N 1 + \sum_{j \neq k}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k] \rangle \\ &= N. \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は時間による平均を表す。散乱振幅の時間相関関数は

$$\begin{aligned} \langle E(q, 0) E^*(q, t) \rangle &= \sum_j \sum_k \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(t)\}] \rangle \\ &= \sum_j \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t)\}] \rangle \\ &= N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\}] \rangle, \end{aligned} \quad (3.13)$$

規格化した振幅の相関関数は

$$\begin{aligned} g^{(1)}(q, t) &\equiv \frac{\langle E(q, 0) E^*(q, t) \rangle}{\langle E(q, 0) E^*(q, 0) \rangle} \\ &= \frac{\langle E(q, 0) E^*(q, t) \rangle}{\langle I(q) \rangle} \\ &= \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\}] \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

となる。これにより、時間 t 経過する間の粒子の変位の情報が得られる。しかし、直接観測ができる量は散乱振幅そのものではなく散乱強度であるから、強度の相関関数を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle I(q, 0) I(q, t) \rangle &= \sum_j 1 \sum_k 1 + \sum_j \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t)\}] \rangle \sum_k \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_k(0) - \mathbf{r}_k(t)\}] \rangle \\ &= N^2 + N^2 \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\}] \rangle^2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

$N^2 = \langle I(q) \rangle^2$ で規格化された強度の相関関数 $g^{(2)}(t)$ は、

$$\begin{aligned} g^{(2)}(t) &= 1 + \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\}] \rangle^2 \\ &= 1 + |g^{(1)}(q, t)|^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

となる。実際には光源が部分コヒーレントであるため、コヒーレンスの度合を表すコヒーレンス因子 $\beta (\leq 1)$ を用いて、

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta(q)|g^{(1)}(q, t)|^2 \quad (3.17)$$

と表される。ここまでは、独立で均一径の粒子を仮定してきたが、同様の式、

$$g^{(2)}(t) = 1 + \beta(q)|f(q, t)|^2 \quad (3.18)$$

を用いて、より一般化された“中間相関関数 (Intermediate scattering function: ISF)”を求めることができる。 $f(q, t)$ は、

$$f(q, t) = \frac{\sum_j \sum_k \langle b_j(q, 0) b_k^*(q, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(t)\}] \rangle}{\sum_j \sum_k \langle b_j(q) b_k^*(q) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(0)\}] \rangle} \quad (3.19)$$

で与えられる。ただし、散乱体積が試料内の空間的な相関スケールより十分に大きい場合に限る。粒子間に相互作用がなく、粒子が均一であれば

$$f(q, t) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(t)\}] \rangle = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle \quad (3.20)$$

となり、前述の $g^{(1)}$ と同様に時間 t での粒子の変位 $\Delta\mathbf{r}(t)$ の情報が得られる。

非エルゴードな系における相関関数の取り扱い

これまでは粒子の運動の様子が媒質内の位置に依存しない系における相関関数の取り扱いについて考えてきた。このような系は粒子運動の時間平均とアンサンブル平均が一致し、エルゴードな系と呼ばれている。

これに対し、濃厚な系では構造が局所的で、散乱体粒子は一定の平均位置のまわりに制限された運動しかできないことが多い。測定される相関関数などの時間平均された量は、アンサンブル平均とは異なった結果となり、このような系はエルゴードに対して非エルゴードな系と呼ばれている。

非エルゴードな系における動的光散乱において、十分なアンサンブル平均を取るためには、多くの試料位置で測定を繰り返さなければならない。これを実現するためのもっとも直接的な方法としては、サンプル上の照射位置を周期的に変化（回転）させる方法がある。一方、このような系における動的光散乱の相関関数の解析的な扱いとしては、以下に概要を示す、Pusey と van Megen のものがよく知られている [6]。

非エルゴードな系からの散乱強度は、揺らぎの成分 I_F と時間によらない I_C から成る。強度の時間平均を $\langle I(q) \rangle_T = \langle I(q)_F \rangle_T + I(q)_C$ とすると、時間平均された強度の相関関数

$g^{(2)}(t)$ は、

$$\begin{aligned} g^{(2)}(q, t) &= \frac{\langle I(q, 0)I(q, t) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T^2} \\ &= 1 + \frac{\langle I(q) \rangle_E^2}{\langle I(q) \rangle_T^2} [f^2(q, t) - f^2(q, \infty)] \\ &\quad + 2 \frac{\langle I(q) \rangle_E}{\langle I(q) \rangle_T} \left(1 + \frac{\langle I(q) \rangle_E}{\langle I(q) \rangle_T} \right) [f(t) - f(\infty)], \end{aligned} \quad (3.21)$$

で与えられ、中間相関関数 $f(q, t)$ は、

$$f(q, t) = 1 - \frac{\langle I(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_E} + \frac{\langle I(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_E} \sqrt{g^{(2)}(q, t) - \frac{\langle I^2(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T^2} + 1} \quad (3.22)$$

で求めることができる。

3.3 粒子のダイナミクスと相関関数

前節では強度の相関関数 $g^{(2)}$ から中間相関関数 (ISF) を求めることにより、 $f(q, t) = \langle \exp[-iq \cdot \Delta r(t)] \rangle$ のように粒子の変位の情報を得られることがわかった。本節では、まず ISF が粒子の運動の様子とどのように関連づけられるか、粒子の平均 2 乗変位に着目して、いくつかの例について紹介する。しかし、前述のように ISF によるダイナミクスの考察は、均一かつ粒子間の相互作用がない系であるという仮定を用いているため、ゴムのような複雑な系では適用することはできない。そこで後半では、異なったダイナミクスの考察のしかたとして、“Compressed exponential 関数” と呼ばれる関数を用いたアプローチについて述べる。

3.3.1 平均 2 乗変位

平均 2 乗変位は原点にいた粒子が、時間 t の間に平均としてどれだけ移動するか、つまり粒子群の時間的な揺らぎを特徴付ける指標である。ここでは平均 2 乗変位と ISF にどのような関連があるかについて述べる。

溶液中を粒子がブラウン運動するときの中間相関関数 [5][21]

まず、時刻 0 で原点にいた粒子が時刻 t で r の位置にいる確率 $G(r, t)$ を

$$G(r, t) = \langle \delta[r - \Delta r(t)] \rangle \quad (3.23)$$

で定義する。ただし $\delta(\mathbf{r})$ は Dirac のデルタ関数である。この $G(\mathbf{r}, t)$ は van Hove の時間空間相関関数と呼ばれている。 $G(\mathbf{r}, t)$ をフーリエ変換すると、

$$\begin{aligned} \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int \langle \delta[\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{r}(t)] \rangle \\ &= f(\mathbf{q}, t) \end{aligned} \quad (3.24)$$

となる。

ここでブラウン運動を粒子の拡散として考えると、 $G(\mathbf{r}, t)$ は拡散方程式に従い、

$$\frac{\partial}{\partial t} G(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 G(\mathbf{r}, t) \quad (3.25)$$

となる。 D は拡散係数。これをフーリエ変換して、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{q}, t) = -Dq^2 f(\mathbf{q}, t). \quad (3.26)$$

初期条件 $f(\mathbf{q}, 0) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(0)\}] \rangle = 1$ より

$$f(\mathbf{q}, t) = \exp(-Dq^2 t). \quad (3.27)$$

ブラウン運動では、 $G(\mathbf{r}, t)$ が3次元のガウス分布

$$G(\mathbf{r}, t) = \left\{ \frac{3}{2\pi \langle \Delta\mathbf{r}^2(t) \rangle} \right\}^{3/2} \exp \left[-\frac{3\Delta\mathbf{r}^2(t)}{2\langle \Delta\mathbf{r}^2(t) \rangle} \right] \quad (3.28)$$

に従う。このことから、

$$\begin{aligned} f &= \int G(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \exp \left[-\frac{q^2 \langle \Delta\mathbf{r}^2(t) \rangle}{6} \right] \end{aligned} \quad (3.29)$$

が導け、式 (3.27) と式 (3.29) が等しくならなければならないので、平均2乗変位と拡散係数の関係 $\langle \Delta\mathbf{r}^2(t) \rangle = 6Dt$ もわかる。このとき ISF は、

$$f(\mathbf{q}, t) = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (3.30)$$

で表せるような、単純な指数関数的減衰を示す。この時、緩和時間 τ は $\tau \sim 1/(q^2 D) \propto q^{-2}$ より、 q^2 に反比例する。

希薄な系における中間相関関数 [5]

粒子がブラウン運動をするよりもさらに希薄な系で、ほとんど衝突を起こさずに運動する粒子を考える。このとき時間 t での粒子の変位は粒子の速度 V を用いて $\Delta r = Vt$ と表せるから、ISF は

$$f(q, t) = \langle \exp(-iq \cdot Vt) \rangle \quad (3.31)$$

となる。粒子の速度がマクスウェル分布 $P(V) = (m/2\pi k_B T)^{3/2} \exp(-mV^2/2k_B T)$ (ここで m は粒子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度) に従うとすると、

$$\begin{aligned} f(q, t) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{mV^2}{2k_B T}\right) \exp(-iqV_z t) d^3V \\ &= \exp\left(-\frac{1}{6} q^2 \langle V^2 \rangle t^2\right) \\ &= \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (3.32)$$

のように、ISF は t^2 の指数関数として減衰する。ここで V_z は速度 V の 1 方向成分を示し、 $V^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2$ となる。この場合の ISF の緩和時間は $\tau \sim \sqrt{(6/q^2 \langle V^2 \rangle)} \propto q^{-1}$ より、 q に反比例する。このような $q\tau$ が一定となる場合の運動は、“ballistic” な運動と呼ばれている。

ブラウン運動のランジュバン方程式による考察 [21]

粒子の運動方程式に、外力に加え熱揺らぎによる揺動力を加えたものをランジュバン方程式という。粒子の質量を m 、速度を v 、粒子に働く外力を F とすると、ランジュバン方程式は、

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + F + f'(t) \quad (3.33)$$

となる。ここで ζ は摩擦係数、 $f'(t)$ は揺動力でランダムなため時間平均すると 0 になる。

粒子がブラウン運動する場合、外力はないと考えるのでランジュバン方程式は、

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + f'(t) \quad (3.34)$$

である。これを解くと、平均 2 乗変位は

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6k_B T}{\zeta} \left[t - \frac{m}{\zeta} (1 - e^{-\frac{\zeta}{m} t}) \right]. \quad (3.35)$$

$t \gg m/\zeta$ の長時間において式 (3.35) は、

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6k_B T}{\zeta} t = 6Dt \propto t \quad (3.36)$$

となり、 $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle} \propto \sqrt{t}$ であるから、粒子は衝突を繰り返して直進することのできない運動 (拡散運動) をする。これは前述のブラウン運動の考察と同様の結果であり、ISF が単純な指数関数的減衰をすることに対応する。

一方、 $t \ll m/\zeta$ の初期時間においては式 (3.35) は、

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{m} t^2 \propto t^2 \quad (3.37)$$

となり、 $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle} \propto \sqrt{k_B T/mt}$ から、粒子は速度 $\sqrt{k_B T/m}$ で直進することがわかる。この領域ではブラウン粒子はほとんど衝突をしていない。よって $\langle \Delta r^2(t) \rangle \propto t^2$ は、前述の希薄系での ballistic な運動において、ISF が $f(q, t) \sim \exp[-(t/\tau)^2]$ で減衰することに対応し、逆に希薄系における ballistic な運動はブラウン運動の初期状態としてとらえることもできる。

一般的な ISF と平均 2 乗変位の関係

これまで述べてきたように、ブラウン運動の例では ISF は

$$f(q, t) = \exp\left[-\frac{q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{6}\right] \quad (3.38)$$

で表され、

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = -\frac{6}{q^2} \ln[f(q, t)] \quad (3.39)$$

によって、ISF から容易に粒子の平均 2 乗変位が算出できることがわかった。

しかし式 (3.38) のように ISF が平均 2 乗変位だけに依存するのは、粒子が単純なブラウン運動をしているときだけで、一般には式 (3.40) のように、さらに高次の平均変位 (例えば $\langle \Delta r^4(t) \rangle$) (もしくは q の高次項) の影響を考えなければならない [23]。

$$\begin{aligned} f(q, t) &= \exp\left[-\frac{q^2}{6} \langle \Delta r^2(t) \rangle\right] \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{6}\right]^2 \left(\frac{3 \langle \Delta r^4(t) \rangle}{5 \langle \Delta r^2(t) \rangle^2} - 1\right) + O(q^6) \right\} \\ &= \exp\left[-\frac{q^2}{6} \langle \Delta r^2(t) \rangle\right] \{1 + C_4(t)q^4 + \dots\}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

たとえば、少しでもブラウン運動から外れた運動をする系、粒子径が多分散している系などでも、平均 2 乗変位を求める際はこのような、高次項の影響を考慮しなければならない

い。この高次項の影響は、より大きな q で長時間になるほど顕著にあらわれる。そのため、完全なブラウン運動でない系に式 (3.38) を用いて平均 2 乗変位を求めようとした場合、 $\ln[f(q, t)]/q^2$ が異なる q に対して変化しない (より短時間の) 範囲でしか、有意なデータを得ることはできない [24][25]。

そこで、複数の q における ISF の測定結果から、平均 2 乗変位を求められることが提案されている [26]。具体的には、平均 2 乗変位の計算は各 t について式 (3.40) の ISF を q の関数 $g^{(1)}(q)$ として捉え、fitting することによって行うことができる。

平均 2 乗変位と系の粘弾性

これまで、光散乱の結果から粒子の平均 2 乗変位を求める方法を述べてきたが、平均 2 乗変位からは系の粘弾性の情報を得られることが知られている [27][28]。

前項では主にブラウン運動について考えてきたが、濃厚な系の場合など粒子が過去の記憶を持って動いているとき、粒子が受ける外力を一般化した、以下のような“一般化されたランジュバン方程式”によって記述される。

$$m \frac{dv}{dt} = f'(t) - \int_0^t \zeta(t-t')v(t')dt' \quad (3.41)$$

ここで $\zeta(t)$ は時間に依存した摩擦力の記憶を表す記憶関数である。エネルギー等分配則から速度の 2 乗平均は、

$$m \langle v(0)v(0) \rangle = m \langle v(t)v(t) \rangle = k_B T \quad (3.42)$$

で表される。式 (3.41) を片側フーリエ変換することで

$$v^*(\omega) = \frac{f'^*(\omega) + mv(0)}{\zeta^*(\omega) + i\omega m} \quad (3.43)$$

が得られる。式 (3.43) に $v(0)$ をかけて平均をとると、

$$\langle v(0)v^*(\omega) \rangle = \frac{k_B T}{\zeta^*(\omega) + i\omega m}. \quad (3.44)$$

これを記憶関数 $\zeta^*(\omega)$ について解くと、

$$\zeta^*(\omega) = \frac{k_B T}{\langle v(0)v^*(\omega) \rangle}. \quad (3.45)$$

式 (3.44) の $i\omega m$ の項は粒子の慣性に帰する項であり、高周波でない限り無視できるので、ここでは無視した。速度の相関関数 $\langle v(0)v(t) \rangle$ と平均 2 乗変位の間には、フーリエ領域で

$$\mathcal{F}_u\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} = \frac{6}{(i\omega)^2} \mathcal{F}_u\{\langle v(0)v(t) \rangle\} \quad (3.46)$$

の関係があるので、記憶関数は

$$\zeta^*(\omega) = \frac{6k_B T}{(i\omega)^2 \mathcal{F}_u\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}} \quad (3.47)$$

となる。ここで $\mathcal{F}_u\{\}$ は片側フーリエ変換を表す。ストークス-アインシュタインの関係式より、複素粘性率 $\eta^*(\omega)$ は、

$$\eta^*(\omega) = \frac{\zeta^*(\omega)}{6\pi a} \quad (3.48)$$

で表される。ここで a は粒子の直径である。これより複素弾性率は、 $G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega)$ を用いて、

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a (i\omega) \mathcal{F}_u\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}} \quad (3.49)$$

となる。複素弾性率 $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$ は、その実数部 $G'(\omega)$ が貯蔵弾性率、虚数部 $G''(\omega)$ が損失弾性率とよばれ、それぞれ粘弾性体の周波数 ω の刺激に対する弾性および粘性を示す。近年さかんに研究が行われている、ソフトマターのマイクロレオロジーの分野では、粒子の実空間での追跡や動的散乱等で得られる熱揺らぎ（平均2乗変位）から、系の粘弾性周波数スペクトル $G^*(\omega)$ を求め、系の力学的性質が調べられている [8]。

3.3.2 Compressed exponential 関数

これまでは熱運動 ($k_B T$) で駆動される、ブラウン運動やガス状粒子の運動（相関関数緩和時間 τ のスケールは秒オーダーよりもはるかに短い場合が多い）を見てきたが、コロイドゲルや濃厚なエマルション、界面活性剤などの系における動的散乱では、 τ が数十～数千秒程度のはるかに遅いモードのダイナミクスについても調べられている。そのような緩和は数マイクロレベルの構造の転移を示しているとされ、中間相関関数 f は $f(q, t) \sim \exp[-(t/\tau)^p]$ ($p \sim 1.5$, $\tau \sim q^{-1}$) で表されることが多いとされている [29][30]。ここでは、Cipelletti らにより考察されている、このダイナミクスの背景の理論について紹介する [29]。

この緩和では $\tau \sim q^{-1}$ つまり $q\tau$ が一定であることから、前述の希薄な系における運動と同様に“ballistic”な運動と呼ばれ、 $V_0 = 1/q\tau$ によって速度が定義できる。また変数 x を $x = qt$ とおくと、

$$f(q, t) = f(x) = \exp[-(xV_0)^p] \quad (3.50)$$

と表せる。粒子の速度分布関数を $P(V)$ とすると、ガス状粒子の場合の式 (3.32) と同様に、 $f(q, t)$ は $P(V)$ の qt についてのフーリエ変換で与えられるので、

$$\begin{aligned} f(q, t) &= f(x) = \int P(V) \exp(-ix \cdot \mathbf{V}) d^3V & (3.51) \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\infty dV V^2 P(V) \exp(-ixV \cos\theta) \\ &= 4\pi \int_0^\infty dV V^2 P(V) \frac{\sin(xV)}{xV} \\ &= \int_0^\infty dV W(V) \frac{\sin(xV)}{xV}. \end{aligned}$$

$W(V)dV = 4\pi V^2 P(V)dV$ は速さが $V \sim V + dV$ にある確率で、 $f(x)$ をフーリエサイン変換すると、

$$W(V) = \frac{2V}{\pi} \int_0^\infty dx x f(x) \sin(xV). \quad (3.52)$$

ここで $f(x) = \exp[-(xV_0)^p]$ は以下の式 (3.53) で定義される $L_{p,0}$ のフーリエ変換として与えられる。

$$\begin{aligned} L_{p,0}(V/V_0) &= \frac{V_0}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty dx \exp(ixV) f(|x|) \\ &= \frac{V_0}{\pi} \int_0^\infty dx \cos(xV) f(x). \end{aligned} \quad (3.53)$$

式 (3.52), (3.53) より、

$$\begin{aligned} W(V) &= -\frac{2V}{\pi} \frac{\partial}{\partial V} \int_0^\infty dx f(x) \cos(xV) \\ &= -\frac{2V}{\pi} \frac{d}{dV} L_{p,0}(V/V_0) \end{aligned} \quad (3.54)$$

となる。 $p = 1.5$ の場合で図 3.2 に示されるように、 $V/V_0 \gg 1$ では漸近的に $L_{p,0} \sim (V/V_0)^{-(p+1)}$ となる。よって、

$$W(V/V_0) \sim V^{-(p+1)}. \quad (3.55)$$

さて、Compressed Exp. で与えられる f の緩和は、内部で発生する何らかの応力による変形に起因すると考えられている。ここではその応力源がランダムに分布していて、それに対し線形領域の弾性体的な応答があると仮定する。 r だけ離れた応力源から印加される変形

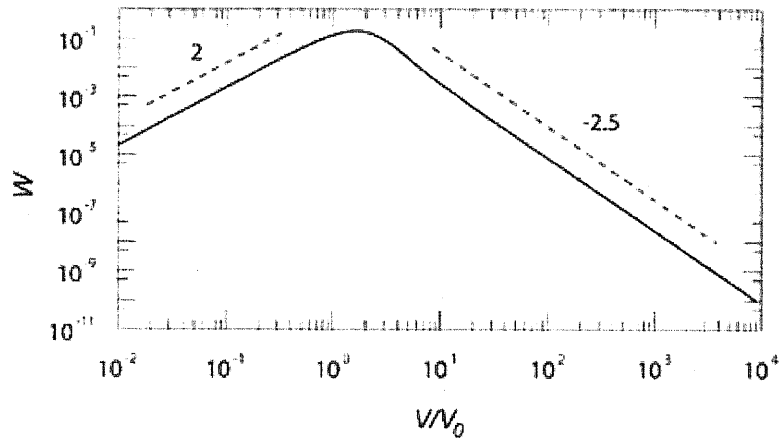


図 3.2 $p = 1.5$ のときの速度分布 [29]

の場（変位）を $u(t)$ とする。応力源を双極子として考えると、 $u(t)$ の強さは、 $u(t) \sim 1/r^2$ で与えられ、

$$u(t) = A(t)r^{-\alpha} \quad (\alpha \approx 2) \quad (3.56)$$

で与えられる（双極子として近似できない場合、 α は 2 から外れる）。 $A(t)$ は u の時間成分を表す。この場合 ballistic であるから $u(t) = Vt \propto t$, $A(t) \propto t$ となる。よって

$$V = \frac{u(t)}{t} = \frac{r^{-\alpha}A(t)}{t} \propto r^{-\alpha} \quad (3.57)$$

となる。応力源からの距離が $r \sim r + dr$ の間の数は $dN = r^2 dr$ なので、 V , N の r 依存性より

$$\frac{dN}{dV} \sim \frac{1}{V^{3/\alpha+1}} \quad (3.58)$$

これは結局、式 (3.55) の速度分布の V 依存性 $W(V)$ と対応付けられて、

$$\frac{dN}{dV} \propto W(V) \propto V^{-(p+1)} \quad (3.59)$$

が得られ、 $\alpha \approx 2$ より $p = \frac{3}{\alpha} \approx 1.5$ が導かれる。

このような $f(q, t)$ が Compressed Exp. 的な減衰を示す場合のダイナミクスにおいて、不均一な内部応力の緩和が重要な要因になっているものの、ほとんどの系においてこのダイナミクスのミクロな起源に関する詳細な説明はされていない [29]。コロイドゲルの系では、

Bouchaud らによって、連続的な粒子凝集の過程の中で、時間的にも空間的にもランダムにおこるマイクロレベルでの粒子塊の崩壊 “micro-collapse” を仮定したモデルでの説明が出されている。このモデルでは相関関数の初期緩和が、上記と同様な $p = 1.5$ の Compressed Exp. 型になることが示されている [31]。さらに micro-collapse 1 回の過程にかかる時間や系内の粘性の度合いなどによっては、 p が 1.5 よりも大きな値をとり得ることが、示されている。

これらの非常に遅いダイナミクスの研究では、これまで示してきたような定常的なダイナミクスの観察に加えて、時間的にも不均一な（ランダムな）ダイナミクスを観察するため、Time resolved correlation (TRC) と呼ばれる解析が行われている [32]。TRC は、以下の式 (3.60) で表される、時間 τ だけ離れた散乱像の強度の相関 $c_I(t_w, \tau)$ を求めて解析する方法である。

$$c_I(t_w, \tau) = \frac{\langle I_p(t_w) I_p(t_w + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(t_w) \rangle_p \langle I_p(t_w + \tau) \rangle_p} - 1 \quad (3.60)$$

ここで、 t_w は測定時刻、 $I_p(t)$ は時刻 t における散乱像の p 個目の CCD ピクセルにおける強度、 $\langle \dots \rangle_p$ は等しい q にあるピクセルでの平均を意味する。これまでに扱ってきた強度の相関関数 $g^{(2)} - 1$ は、この値を測定時刻 t_w について平均したものである。TRC は測定時刻 t_w について平均を行わない解析であることから、試料系内の構造が時間経過とともに変化していく経年変化 (aging) の追跡に有効である。また時間的にランダムにおきる現象の解析にも有用であり、この解析により前述のコロイドゲルにおける粒子崩壊モデルと関連づけられるような結果も出されている [32]。

さらに以下の式 (3.61) によって、 $c_I(t_w, \tau)$ の分散 $\sigma_{c_I}^2$ を求める解析も行われている [33][34]。

$$\sigma_{c_I}^2(\tau) \equiv \langle c_I(t_w, \tau)^2 \rangle_{t_w} - \langle c_I(t_w, \tau) \rangle_{t_w}^2. \quad (3.61)$$

図 3.3 は A. Duri ら [34] によるカーボン充填ゲル系における XPCS の結果であるが、異なった緩和モードによる 2 段階以上の $g^{(2)} - 1$ の緩和時間と、 $\chi \sim \sigma_{c_I}^2$ のピークや肩が見える時間に対応関係があることが、指摘されている。緩和時間付近で分散がピークを持つことは、以下のようにイメージすることができる。 $g^{(2)}$ が緩和していない間は、強度相関が十分にあり、 c_I はほぼ一定の値を示すが、緩和時間付近では、その時間間隔で強度相関がなくなってくることを意味しているのので、個々の c_I はバラバラな値となり、分散が大きくなる。さらに長時間がたった場合、強度相関がなくなる過程が何度も起こるので、その全ての結果としての強度相関 c_I の揺らぎは、中心極限定理によって再び小さくなる。よって、緩和時間付近でより σ_{c_I} が大きくなる。なお、この図 3.3 の内側のグラフは相関関数 $g^{(2)} - 1$ の初

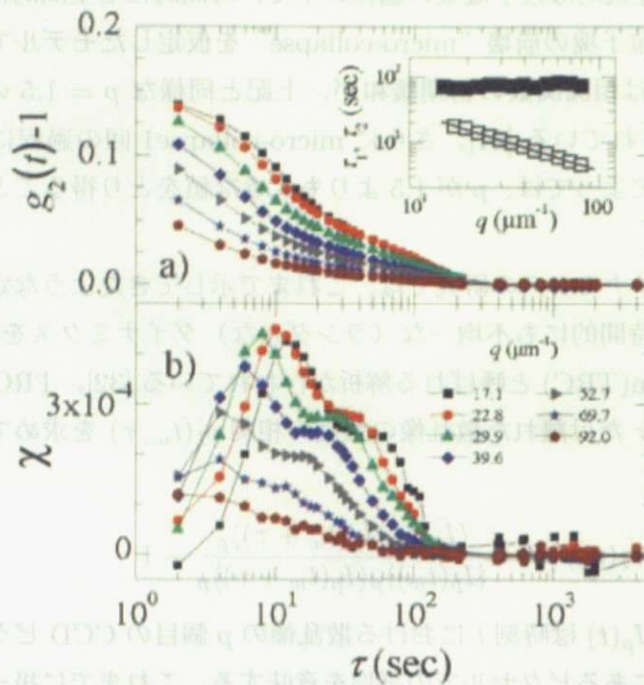


図 3.3 $\sigma_{c_l}^2 \sim \chi$ と強度相関関数 $g^{(2)} - 1$ [34]

期緩和とその後の緩和を、別々の Compressed Exp. でフィッティングしたときの緩和時間 (τ_1, τ_2) である。 $\tau_1 \sim q^{-0.91}$ 、 τ_2 は τ_1 とは異なり q 依存性がほとんどないことが図に示されている。1 個目の緩和は p が 1.1 ~ 1.2 程度の Compressed Exp. で、一方、2 個目の緩和は $p \sim 1$ の単純な指数関数で近似できると報告されている。

この $\sigma_{c_l}^2$ はガラスやゲル形成に関するシミュレーションで解析されている Dynamical susceptibility χ_4 と同等のものとされており [34]、 χ_4 は系内の動的な不均一性や粒子間の相関の指標として計算されている [35]。

このように、TRC は動的な光散乱および XPCS 実験から、平均 2 乗変位算出とは異なったダイナミクス情報の抽出が期待できるが、測定時刻 t_w に依存する解析であり、時間平均操作を行わないことから、ノイズの影響に非常に弱いという欠点を持っている。そこで、測定時刻や相関の算出に用いるピクセル数を大幅に増やし、ノイズの補正を行う必要があるため、難しい面もある。

3.4 XPCS 測定を行う上で必要な条件

XPCS の実験を行うためには、コヒーレンスや検出器の空間分解能の観点から、以下の 3 つの条件を満たす必要がある。

1. 異なる経路を通った散乱の最大経路差が時間コヒーレンス長 ξ_t より小さくなるような試料厚み t とビームサイズ r でなければならない
2. ビームサイズ r が空間コヒーレンス長 ξ_s よりも小さくなければならない
3. 検出器の空間分解能 A が、試料の局所的な構造を反映した斑点状の散乱パターン（スペックル）の大きさよりも小さくなければならない

これらの条件について順に検討する。

散乱の経路差と時間コヒーレンス長

時間コヒーレンス長 ξ_t は式 (2.8) より、

$$\xi_t = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \quad (3.62)$$

で与えられる。完全にスペックルが観察されるためには、もっとも長い経路差が ξ_t より短い必要がある。図 3.4 の a と b のそれぞれについて考える。a) のビームサイズに関する条件については、経路差は $r \sin 2\theta$ であるため、 ξ_t に関する条件は、

$$\xi_t \geq r \sin 2\theta. \quad (3.63)$$

b) の試料厚みに関する条件については、経路差は、

$$t(1 - \cos 2\theta) = 2t \sin^2 \theta. \quad (3.64)$$

よってスペックルが観察される条件は、

$$\xi_t \geq 2t \sin^2 \theta. \quad (3.65)$$

となる。ここで散乱ベクトルの絶対値 q と散乱角 2θ の関係は、小角散乱の領域では、

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \sim \frac{4\pi}{\lambda} \theta \quad (3.66)$$

で与えられる。これを上記の 2 つの条件に当てはめると、ビームサイズの条件に関しては、

$$\xi_t \geq r \cdot \frac{\lambda}{2\pi} \cdot q. \quad (3.67)$$

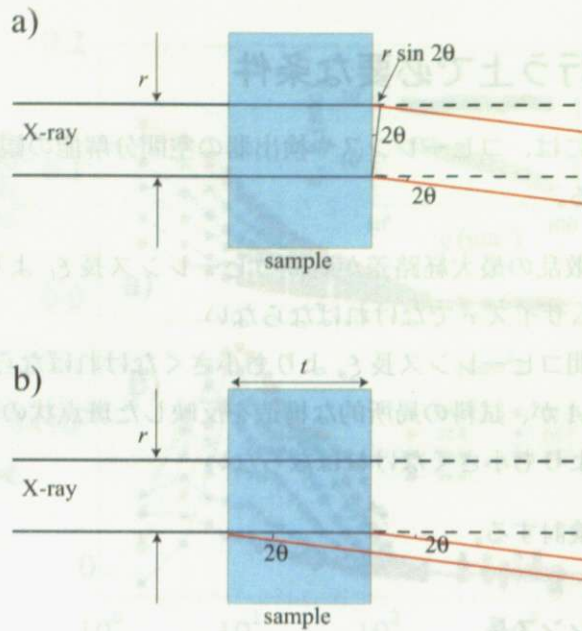


図 3.4 時間コヒーレンス長に関する条件。a) ビームサイズに関する条件、b) 試料厚みに関する条件。

これを q について書くと、

$$q \leq \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\xi_t}{r} \right) \quad (3.68)$$

となる。次に試料厚みの条件に関しては、

$$\xi_t \geq 2t \sin^2 \theta = 2t \frac{\lambda^2 q^2}{8\pi^2} \quad (3.69)$$

q について書くと、

$$q \leq \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\xi_t}{t}} \quad (3.70)$$

となる。よって式 (3.68) と式 (3.70) を同時に満たす q において、完全なスペックルが表れることになる。

め、嬉しい面もある。

ビームサイズと空間コヒーレンス長

空間コヒーレンス長 ξ_s は式 (2.9) より、光源のサイズ w と光源-試料間の距離 R を用いて、

$$\xi_s = \frac{\lambda R}{w} \quad (3.71)$$

と表せる。よってビームサイズと空間コヒーレンス長に関する条件は、

$$r \leq \xi_s = \frac{\lambda R}{w} \quad (3.72)$$

となる。

検出器の空間分解能とスペックルサイズ

一番小さなスペックルのサイズは、角度幅 $\Delta\Omega$ にして

$$\Delta\Omega = \left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 \quad (3.73)$$

である [7]。カメラ長を L とすると、

$$A \leq L^2 \left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 \quad (3.74)$$

という条件を満たす必要がある。

第4章

ゴムの粘弾性と補強効果

4.1 ゴムの粘弾性

チューイングガムを少し低温で引き伸ばしてすぐに放すとほぼ元の長さまで縮むが、伸ばしたまましばらくして放すと縮もうとせず伸びたままになる。この例のようにゴムは刺激の与え方によって弾性的であったり粘性的であったりする。2つの性質を合わせもつことから、ゴムはよく“粘弾性”を持つといわれる。本節ではこのゴムの粘弾性について述べる[36][37]。

ゴムをはじめとする高分子物質の力学挙動は外力を受けたとき、分子鎖が瞬間的に自由に形を変えられることによるエントロピー弾性と、形を変えるとき周囲との摩擦によって発生する抵抗（粘性）との釣合いで決まる。この、程よく弾性的で程よく粘性的なのが高分子物質の特徴であり、それによって金属やセラミックとは異なる機能性材料になり得たともいえる。

このため変形と力の関係が時間によらない平衡論で記述できる純弾性とは異なり、粘弾性には変形と力の間に、粘性に起因する時間の遅れが生じることを考慮した、非平衡の概念が必要になる。

粘弾性を説明するには図 4.1 に示すように、外力に応じて瞬時に伸縮する弾性を表すスプリングと、時間的にゆっくりひずみが増加する粘性に対応したダッシュポットを組み合わせたモデルがよく用いられる。これらを直列につないだマクスウェルモデルでは、ゴムに与えたひずみを一定に保って応力が時間的に減少する応力緩和の減少を記述するのに適している。一方で、並列につないだフォークトモデルでは、ゴムに与えた応力を一定に保ってひずみが時間的に大きくなるクリープという現象を記述するのに適している。しかし逆に、マクスウェルモデルでクリープを、フォークトモデルで応力緩和を記述するのは難しく、クリー

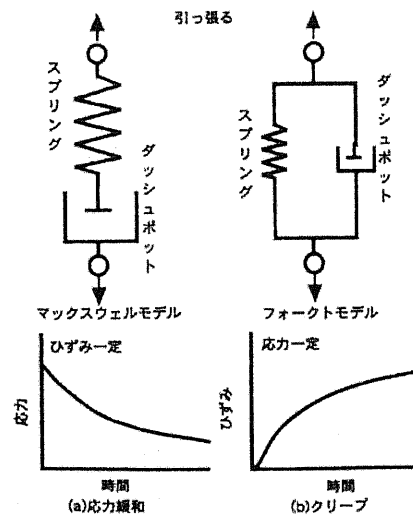


図 4.1 応力緩和とクリープ [37]

その後瞬時に応力をとり除くクリープ回復のようなより複雑な現象では、スプリングとダッシュポットをより高次に組み合わせた複雑なモデルでなければ、うまく論ずることはできない。

ゴム粘弾性の動的応答

冒頭ではクリープや応力緩和などの静的な刺激に対する挙動について述べたが、正弦波などの時間とともに周期的に変化する応力またはひずみに対する動的な挙動を考える。この刺激の周波数 ω に対する応答は、タイヤなどの高分子機能材料の物性を考える上で非常に重要である。ここでは、 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ で表される応力を加える場合を考える。ひずみを γ とする。**理想弾性体の動的応答** 理想弾性体ではフックの法則が成り立つので、弾性率 E をバネ定数と考えて、

$$\sigma = E\gamma \quad (4.1)$$

となる。よってひずみ γ およびひずみ速度 $\dot{\gamma} (= d\gamma/dt)$ はそれぞれ

$$\gamma = \frac{\sigma}{E} = \frac{\sigma_0}{E} e^{i\omega t}, \quad (4.2)$$

$$\dot{\gamma} = i\omega \frac{\sigma_0}{E} e^{i\omega t} \quad (4.3)$$

で与えられる。 γ と σ は同位相であり、 $\dot{\gamma}$ は σ より 90° 位相が進んでいる。よって応力とひずみの間に遅れがなく、変形によるエネルギー損失はないことを意味する。

理想粘性体の動的応答 理想粘性体ではニュートンの粘性法則が成り立ち、

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} = \eta \dot{\gamma} \quad (4.4)$$

$$\gamma = -i \frac{\sigma_0}{\eta \omega} e^{i\omega t} \quad (4.5)$$

となり、 σ と $\dot{\gamma}$ は同位相であるが、 γ は σ より 90° だけ位相が遅れるので、エネルギーを系内に貯めることができず、外界から得たエネルギーはすべて熱として散逸される。ただし η は粘性係数である。

粘弾性体の動的応答 $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ の変形を加えた時の応力を $\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ とする。前述のマクスウェルモデルを用いてこの現象を記述しようとする、マクスウェルモデルに応力 σ を与えたときスプリングとダッシュポットに生ずる応力は等しいので、それぞれの伸びを x_1, x_2 として

$$\sigma = E x_1 = \eta \frac{dx_2}{dt} \quad (4.6)$$

これらの伸び x_1, x_2 の和でひずみ γ が表されるとすると、マクスウェルモデルの釣合いの式は

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (4.7)$$

で表される。この式に冒頭の周期関数で与えられる γ と σ の式を代入すると、

$$i\omega\gamma = \left(\frac{i\omega}{E} + \frac{1}{\eta} \right) \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (4.8)$$

これを解くと、

$$\sigma = \frac{1}{1 - i/\omega\tau} E \gamma_0 e^{i\omega t} = \left(\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) E \gamma \quad (4.9)$$

となる。ここで $\tau = \eta/E$ である。よって粘弾性体では応力とひずみの比 (σ/γ) で定義される“弾性率”が複素数で与えられる。これを $E^* = E' + iE''$ とすると、実部 E' 、および虚部 E'' はそれぞれ

$$E' = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.10)$$

$$E'' = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.11)$$

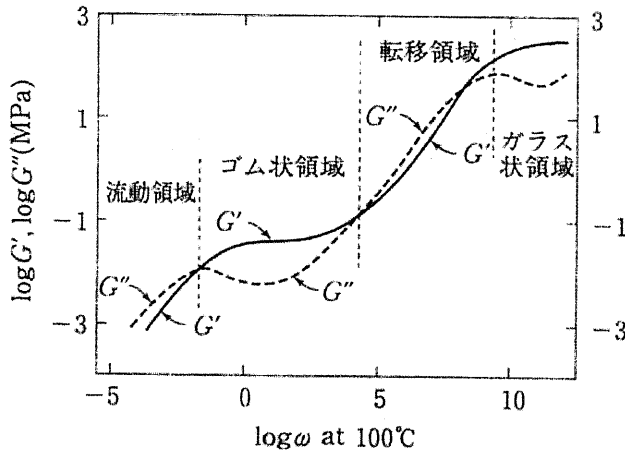


図 4.2 未架橋ポリ *n*-オクチルメタクリレート 100 °Cにおける粘弾性挙動の周波数依存性 (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'') [36]

で表される。 E^* は複素弾性率、 E' 、 E'' はそれぞれ貯蔵弾性率、損失弾性率と呼ばれる。ここで

$$\sigma = |E^*| \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (4.12)$$

と表せる。これは粘弾性体に動的ひずみを与えたときの応力の応答が、ひずみと振動数は同じであるが、位相が δ 進んでいることを表しており、この位相差は

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.13)$$

となる。この $\tan \delta$ は力学的損失正接と呼ばれ、エネルギー損失の指標として用いられている。理想弾性体では $\delta = 0$ 、理想粘性体では $\delta = \pi/2$ 、粘弾性体ではその間の値をとる。

実在ゴムの粘弾性応答

実在ゴムの粘弾性挙動はより複雑であるが、その弾性率は特徴的な4つの時間領域に分類することができる。この現象は化学構造が異なっても大まかには共通の性質といえ、ここでは *n*-オクチルメタクリレートというエラストマーの100 °Cにおける粘弾性挙動 (図 4.2) について述べる [36]。

- ガラス状領域

ω が 10^{10} /s よりも大きいような超高周波の刺激に対しては、ゴムの高分子鎖は主鎖の周りの回転による状態変化でさえできず主鎖の原子同士の長さや結合角を変えようとする伸縮運動が中心に行われる。この振動は非常に微小であるため、ゴムの分子鎖はあたかも静止（ガラス）状態のように振る舞い、 E' は 10^3 MPa 以上となる。この領域ではゴムはフック弾性的で応力とひずみのずれは小さく、 $\tan \delta$ は 0.1 程度である。

- ゴム状領域

ω が $10^{-1} \sim 10^5$ /s ほどの刺激の領域では、 E' はほとんど変化しないが E'' は極小値をとり、応力とひずみの位相のずれは非常に小さくなる。これは分子鎖の結合点の間にある分子が、主鎖の周りで回転運動することで生じるエントロピー弾性によるものである。

- 転移領域ガラス状領域とゴム状領域の間にある、外部刺激が $10^5 \sim 10^{10}$ /s ほどの周波数の領域では、弾性率は 3 ~ 4 の急激な変化をする。 E' はほぼ $\omega^{1/2}$ で変化する。この領域では応力とひずみの位相のずれが大きくなり、 $\tan \delta \geq 1$ となる周波数帯も出現するため、大きなエネルギー散逸が起きる。この領域における E' , E'' 曲線の形は架橋の有無や分子量にはあまり影響されないため、基準温度を少し変化させればゴムの種類によらない類似の曲線が得られる。
- 流動領域 10^{-1} /s 以下の非常に低い周波数の（長時間の）外力が与えられた場合、分子鎖は自由に状態を変化させられる。この長時間では分子鎖の絡み合いがほどかれ、 E'' が大きくなる。この流動は完全な粘性体のように見えるが、高分子の流動には常に弾性変形が伴っているので、あくまで粘弾性体として振舞う。

ゴムの温度換算則 [36]

高分子の粘弾性挙動では、温度が低下することと外部刺激の周波数（または速度）をあげることが等価であるという時間-温度重ね合わせの原理が Leaderman によって発見された。これは現在、高分子物理における最重要法則の 1 つとされている。一般に粘性に関する速度依存性の実験では粘度 η を一定にしたまま速度を増加すると dx/dt が増加し、一方温度依存性の実験では dx/dt 一定のまま温度を低下させると η が増加する。このように、発現機構は異なるものの速度が増加しても温度が低下してもダッシュポットによって発現する応力 $\eta \cdot dx/dt$ は増えるというのが、粘性に関する時間-温度重ね合わせ原理の大まかなイメージである。

Doolittle は、高分子の自由体積の概念を導入することで、温度換算則の理論的に検証し、

液体の粘度と液体中の自由体積を関係づける式 (4.14) を提出した。

$$\eta = A \exp\left(B \frac{v - v_f}{v_f}\right) \simeq A \exp\left(\frac{1}{f}\right) \quad (4.14)$$

ここで v_f は自由体積、 v は系の全体積、 $f (\equiv v_f/v)$ は自由体積分率、 A, B は液体の性質によって決まる定数で $B \simeq 1$ である。 v_f は、ある液体分子が周囲の分子の影響をほとんど受けずに自由に熱運動できる空間を意味し、高分子の自由体積が温度に比例して増加するとすれば、

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (4.15)$$

が成り立つ。ただし、 α_f は熱膨張率、 T_g は $\tan \delta$ が極大値となる温度で、 T_g における自由体積分率が f_g である。これより、温度 T と T_g における粘度 (それぞれ η_T, η_{T_g}) の比に関して、

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (4.16)$$

のように粘度の温度換算則が示される。ここで C_1, C_2 は実測値で、 $C_1 = 1/2.303 f_g = 17.44$, $C_2 = f_g/\alpha_f = 51.6$ となる。この実測値から、温度 T_g で $f_g = 0.025$ と求まる。温度が T_g 以上となりつまり 2.5% 以上の自由体積を与えられると高分子鎖はミクロブラウン運動をはじめ、周囲の高分子鎖から粘性抵抗を受け、粘弾性を示すようになる。

高分子の緩和機構はすべて分子鎖の摩擦現象を起点としていることから、その変形機構の緩和時間は摩擦係数 (の温度依存性) に支配された、同一の温度依存性を持つことになる。よって時間-温度則は、粘度だけではなく、緩和弾性率や動的貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ 、動的損失弾性率 $E''(\omega)$ などに対し、普遍性を持っている。よって上記の 4 つの時間領域における性質を、図 4.3 のように温度領域による分類で書き換えることができる。

よって粘弾性も実験で調べる際、非常に短時間の測定から天文学的な長時間までの測定が適当な温度を選ぶことによって、普通の実験時間内で予測可能になる点で、この換算則はとても有効である。

4.2 ゴムの補強効果

いくつかの素材を組み合わせたり混合したりすることによって、単体よりも優れた性質を持たせる手法を補強という。わらを粘土に入れた土壁や錬金術における合金、そしてカーボンやシリカなどを混ぜたフィラー充填ゴムがその好例である。この補強効果は、複合成分の

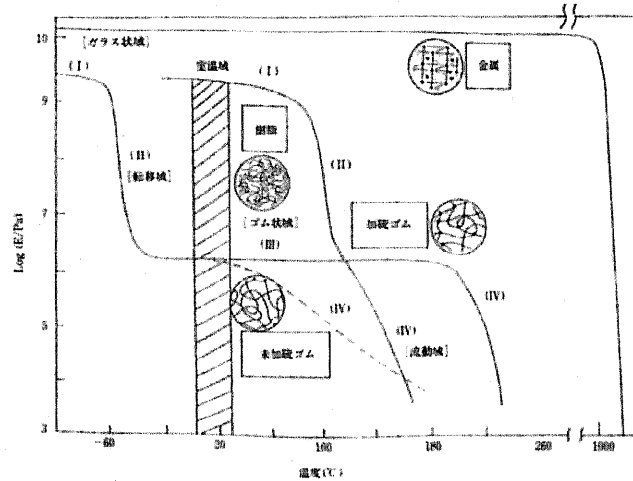


図 4.3 ゴム弾性率の温度依存性. (ただしここでは他種材料の比較として書かれている) [37]

性質、充填材の形状、混合形態、充填量や、2相間の界面特性など多くの要因に依存しているため、これらの要因を制御することによって、望みの機能に近い特性を持った補強材料を得ることもできる。

補強理論の原点は、球状剛体粒子を分散したときの懸濁液の粘度変化に関するアインシュタインの式 [38]

$$\eta = \eta_0(1 + k_E\phi) \quad (4.17)$$

である。これは粘度 η_0 の分散媒に粒子を体積分率 ϕ だけ混合すると、懸濁液の粘度が η に増大することを意味しており、ここで k_E は粒子の形状によって変わる因子で球形の時 $k_E = 2.5$ である。Einstein の式は、流体中に粒子を入れると、粒子にはせん断力がかかるため、これが流体の層流を攪拌するという考えをもとにしている。Einstein の式がごく希薄な溶液にしか適用できないのに対し、Guth・Gold はもっと高濃度の懸濁液まで扱える、以下の式を提出した [39]。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (4.18)$$

これは濃度が高くなることで粒子同士が相互作用を持つようになり、互いに反転する付加的な攪乱が生じ、 ϕ^2 に比例する 2 次効果が起きるというものである。

ここまでの考え方は、流体の粘度と、変形によって体積がほとんど変化しないゴムのせん断弾性率が、同じ概念で捉えられることから、弾性率でも同様の議論ができる。つまり、工

ラストマーの充填系、未充填系のせん断弾性率を G, G_0 とすると、 $\eta/\eta_0 = G/G_0$ が成り立つと考えて良い。Smallwood はこの考えを最初に取り入れ、Einstein の式から

$$G = G_0(1 + 2.5\phi) \quad (4.19)$$

の式を提出した。Guth は、ついで式 (4.18) から、

$$G = G_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2), \quad (4.20)$$

さらに充填材の形状を考慮して、

$$G = G_0(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \quad (4.21)$$

を与えた。ここで形状係数 f は長さ/幅で定義され、式 (4.21) は $f \gg 1$ で成り立ち、球状の場合は式 (4.20) に従う。

これまでの理論では弾性率は、充填材の体積分率 ϕ のみにより、大きさには無関係と捉えられている。しかし実際には粒子が小さくなるほど、表面積が増加し粒子表面が分散媒の吸着によって変化すること、粒子が凝集する傾向があることから、粘度や弾性率が増加する。

またこの理論では粒子とマトリックスの完全接着が前提となっていて、接着不良がある場合、非接着粒子が空孔となり充填率の増加によりかえって弾性率が下がることが導かれている。しかし一般にはどのような非接着粒子も、粒子界面にファンデルワールス力によりかなりのせん断力が発現するため、多くの場合充填系の弾性率は、接着性が悪くても充填量が増えれば増加することが知られている。

カーボンブラック補強理論 [36]

タイヤをはじめとしたゴム製品は、ほとんどが黒色のカーボンブラックを補強剤として用いている。カーボンブラックを充填することによりゴムは弾性率が増加し、引張強度、引裂き強度、破断エネルギー、引裂きエネルギーなどが増大する。

ゴムへのカーボン充填効果については Guth の提案した式 (4.20) を中心に研究が行われてきた。充填材として、補強効果の小さい粒子径の大きなカーボンを用いると、弾性率は式 (4.20) に従うが、小さなカーボンを使うほど、粘度も弾性率も式 (4.20) の予想よりも大きくなる。この原因はまだ解明されていないが、原因の一つにはカーボン粒子が粒子表面に強く吸着されたゴム層に包まれていて、その部分が実質的な粒子サイズを増大させるために、弾性率が増大するという、カーボンゲル説が考えられている [36]。

もう一つ考えられた理由としては、カーボン充填系ではカーボン粒子同士が 3 次元連結による 2 次凝集構造を形成しこれが弾性率を大幅に増大させるというものである [40]。Payne

はカーボン充填ゴムの動的弾性率、粘性率を測定し動的歪みが数%の大きさになると、高充填系ゴムの弾性せん断モジュラス G' が大幅に低下し、粘性せん断モジュラス G'' は G' が急激に変化する歪み領域で、極大になることを確かめた。これは Payne 効果と呼ばれている。Payne はこの現象が連続性凝集構造の破壊によるものと考えた。さらにこの破壊が、繰り返し変形において最初の加荷時の応力-歪み曲線に比べ、その除荷時の応力の低下がカーボン充填ゴムで顕著に見られる、という応力軟化現象 (Mullins 効果) を生み出すとも説明した [40]。図 4.4 に Payne 効果と Mullins 効果について示す。

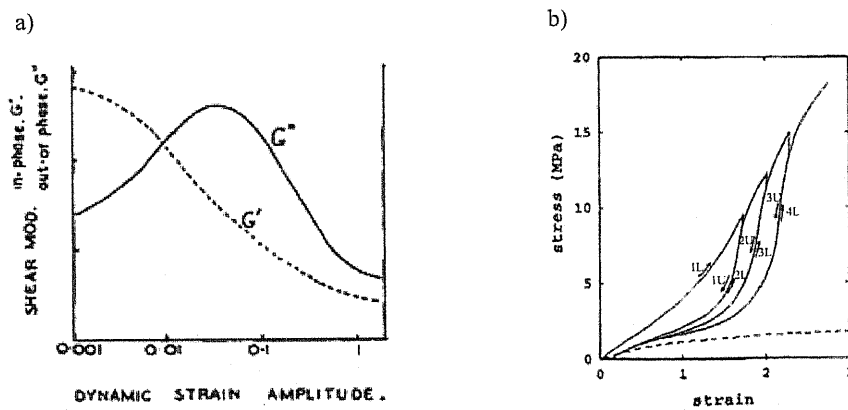


図 4.4 Payne 効果と Mullins 効果。a) Payne 効果 [41]。b) カーボン充填ゴムにおける Mullins 効果 [37]。1L、2L、3L、4L は 1 回目、2 回目、3 回目、4 回目の加荷、1U、2U、3U は各回の除荷。カーボンを充填すると繰り返し変形による弾性率の低下が著しくなる。

カーボン補強がもたらす効果については、個々には一定の理解がされて来ているが、ゴムにカーボンを充填するという、ただ一つの操作によって起こる様々な現象に対し、包括的な説明をした理論は未だ出されていない。

シリカ補強とシランカップリング剤 [42]

つぎに本研究で対象にしているシリカによる補強について触れる。シリカはカーボンと同様、ゴムの補強用充填材であるが、無機フィラーであるためゴム相との界面の相互作用や、ゴム中での分散性の面でカーボンの場合と異なっている。ここではシリカとゴムを化学的に結合するために用いられているシランカップリング剤の有無に着目して、シリカ補強効果について見てみたい。

シリカをゴムに加えると、カーボンと同様に粘度、弾性などが向上する。シリカネット

ワークの形成により Payne 効果も現れ、低ひずみ領域では高い弾性率を与える。しかしシランカップリング剤を用いていないシリカ充填ゴムでは、高ひずみ領域ではネットワークが壊れ、弾性率は大幅に低下する。これはゴムとの相互作用がカーボンに比べて非常に弱いため、カップリング剤を用いない場合、補強性はカーボンに比べて劣ることになる。

そこで、補強性をあげるためには、ゴムとシリカの間に化学結合を形成する必要があるため、シランカップリング剤を用いることが多い。カップリング剤は、シリカ表面と結合するアルコキシル基-炭化水素-ゴムとの反応基の3つの部分からなっており、両側の2つの官能基がそれぞれシリカ、ゴムと結合反応することにより、ゴムとシリカをつなぐ役割をする。この化学結合は、カップリング剤を用いないシリカ充填ゴムを放置した際、シリカとゴムが分離してしまうのを防ぎ、シリカを安定にゴム中で分散させるためにも役立っている [43]。

カップリング剤を用いたシリカ充填系の弾性はいくつかの要素から成り立っているが、1つめはフィラーの体積効果が挙げられる。ただし、これはカップリング剤がない場合でも挙げられる要素で、カップリング剤がない場合はむしろこの体積効果、つまり Guth の与えた式 (4.20) だけでも補強効果はほぼ説明ができることが知られている。次にフィラーストラクチャー内へのゴムの固定化が挙げられる。カーボンの場合、これは主にゴムの強い物理吸着によって起こるが、シリカとゴムの相互作用は弱いため、カップリング剤による両者間の化学結合によって、ゴムはシリカ表面およびシリカストラクチャー内に固定化され、これが弾性率の大きな上昇をもたらす。さらに、シリカネットワーク自体も弾性に影響する。他の要素とは違い、このネットワークは強いひずみ依存性を示す。これは前にも触れたように、ネットワークが大きなひずみによって壊れることにより、ヒステリシスロスが生じるものであるが、シリカとカップリング剤を組み合わせた系では、Payne 効果や $\tan \delta$ が小さい [42]。これは、シリカ-ゴム相互作用が少ないこと、化学的に固定化されたゴムが高ひずみ領域でも非常に安定なこと、およびカップリングによってシリカネットワークが一定の制限をされていることなどが、理由として挙げられる [42]。

このようにシリカはカップリング剤と組み合わせることによって、同じ補強剤であるカーボンとは若干異なった性質・機能性を示すことになる。

第 5 章

実験

本章では、研究において行った XPCS 実験の内容について述べる。まず実験装置として用いたビームラインと測定系の配置について、つぎに測定に用いた試料について、最後に、行った実験の手順について述べる。

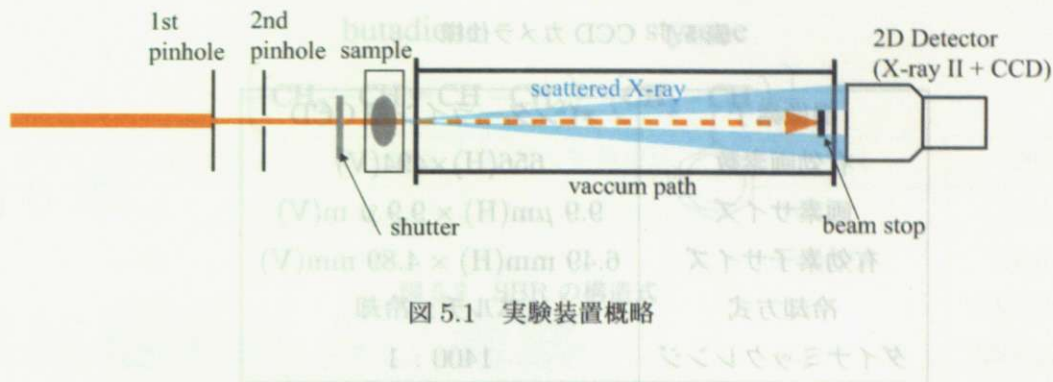
5.1 実験装置

使用ビームライン

実験は SPring-8 BL40XU で行った。BL40XU はヘリカルアンジュレータを光源としており、モノクロメータの結晶を用いなくても、準単色な X 線が得られる。得られる X 線強度は、flux (単位時間あたりの光子数) で約 10^{15} photons/s であり、モノクロメータを用いる場合と比べると 100 倍以上になる。そのためピンホールを入れるだけで、十分な強度の X 線マイクロビームを生成することができる。

ヘリカルアンジュレータで発生したビームは、アンジュレータ光源から 33 m のところにあるスリットを通り、このとき高調波がほとんどカットされる。さらに光源から約 40 m の位置にある 2 枚のミラーを用いて集光され、光源から 48 m の位置にある実験ハッチ内の試料位置付近で得られるビームサイズは、半値全幅 (FWHM) で $200 \mu\text{m}(\text{V}) \times 40 \mu\text{m}(\text{H})$ になる。アンジュレータはギャップを変化させることによって、X 線エネルギーを 8~17 keV の間で選ぶことができる。本研究では 10.5 keV の X 線を用いた。

XPCS 実験においては第 3 章 3 節で考えたように、コヒーレンスの条件を満たす必要がある。まず、異なる経路を通った散乱の最大経路差が時間的コヒーレンス長 ξ_t より小さな範囲でしか測定はできないという点について考える。よってビームサイズを r とすると、観察



できる散乱ベクトルの絶対値 q の範囲は、式 (3.68) と (3.70) を同時に満たす範囲、つまり

$$q \leq \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\xi_t}{r}, \quad q \leq \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\xi_t}{t}} \quad (5.1)$$

となる。BL40XU でのスペクトル幅は、X 線エネルギーが 10 keV のとき、 $\Delta\lambda/\lambda = 1.8\%$ なので、この値を用いて

$$\xi_t = \frac{0.118}{2} \times \frac{100}{1.8} = 3.27 \text{ nm} \quad (5.2)$$

である。ビームサイズ r が $5 \mu\text{m}$ だとすると、1つ目の条件は

$$q \leq 3.5 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \quad (5.3)$$

となる。2つ目の条件は試料の厚さ t を 1 mm とすれば、 $q \leq 9.9 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ となり、結局、式 (5.3) によって完全なスペックルが見える q の範囲が与えられる。

次に、ビームサイズ r は空間コヒーレンス長 ξ_s よりも小さくしなければならない、という条件について考える。BL40XU では光源サイズは $800 \mu\text{m} (\text{H}) \times 20 \mu\text{m} (\text{V})$ であり、光源から試料部までの距離は 48 m である。すると空間コヒーレンス長は $\xi_T(\text{H}) \times \xi_T(\text{V}) = 7.4 \mu\text{m}(\text{H}) \times 296 \mu\text{m}(\text{V})$ となり、前述のようにビームサイズ r を $5 \mu\text{m}$ にすれば十分である。

実験装置概要

図 5.1 に実験ハッチ内の装置概要を示す。マイクロビームを生成するために直径約 $5 \mu\text{m}$ の 1st ピンホールを、その下流には 1st ピンホールから発生する寄生散乱を取り除くための約 $30 \mu\text{m}$ の 2nd ピンホールをそれぞれ置いた。試料直前にはシャッターがあり、測定中以外はビームが試料にあたらないようにシャッターで遮ることができる。試料は LINKAM 社製の温度制御装置に入れてセットした。試料直後には、空気散乱を防ぐために 3 m の真空

表 5.1 CCD カメラ仕様

撮像素子	インターライン型 CCD
有効画素数	656(H)×494(V)
画素サイズ	9.9 μm(H) × 9.9 μm(V)
有効素子サイズ	6.49 mm(H) × 4.89 mm(V)
冷却方式	ペルチェ冷却
ダイナミックレンジ	1400 : 1

パスがあり、最下流に検出器がある。真空パス下流側のカプトン窓付近には、検出器への直射ビームの入射を防ぐため鉛製のビームストップが置かれている。

検出器

検出器には、X線イメージインテンシファイアと CCD カメラを組み合わせたものを用いた。XPCS 実験では散乱の極めて小角側を高い空間分解能で、しかも高い時間分解能で測定する必要がある。そこで高い空間分解能を確保するため、非集光型のイメージインテンシファイアを用いた。従来実験で用いられていたものとは異なり、散乱像がカメラレンズの前まで縮小されることがない。

また高い時間分解能を確保するため、CCD カメラには低ノイズでかつ高速測定が可能な、浜松ホトニクス製の C4880-80 型を用いた。このカメラの主な仕様を表 5.1 に示す。

ここで第 3 章 4 節の検出器の分解能に関する条件について考える。検出器の空間分解能 (A) は、スペックルの大きさよりも高くなければならない。カメラ長 L を 3 m、ビームサイズ r を 5 μm とすると、与えられた条件を表す式 (3.74) より

$$A \leq L^2 \left(\frac{\lambda}{r} \right)^2 = (3 \text{ m})^2 \times \left(\frac{0.118 \text{ nm}}{5000 \text{ nm}} \right)^2 = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \quad (5.4)$$

となる。非縮小 XRII を用いているため、検出器の空間分解能 A は CCD の画素サイズとほぼ同じく、 $A \sim 9.9 \times 9.9 \text{ μm}^2 = 9.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ と考えると、式 (5.4) の条件は十分満たされていることになる。

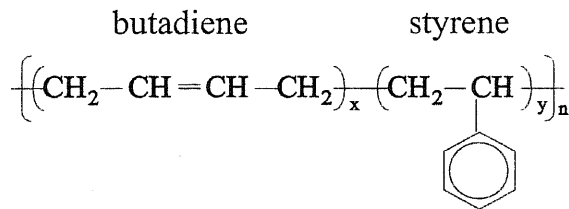


図 5.2 SBR の構造式

5.2 試料

試料はシリカをフィラーとして充填した未加硫ゴムである。ゴムの種類としては、タイヤゴムで一般に使われているスチレン-ブタジエンゴム (SBR1502)、および分子鎖末端に特殊な処理がされた SBR (ここでは TP-SBR と呼ぶ) を用いた。SBR の構造式を図 5.2 に示す。スチレンとブタジエンの重合比率は、スチレンの重量割合が 23.5 % となっている。

シリカの充填については、一般的にタイヤに使われている VN3 シリカを配合したものの 2 種類の球状単分散シリカ (日本触媒製 Seahoster) をそれぞれ配合したものを、用意して実験を行った。表 5.2 に用いた試料の概要を示す。便宜上、表に示されているように試料に名前をつけた。以下ではこの試料名で表すことにする。なお表中 TPVN3 の“TP”は上記の TP-SBR を用いたことを意味し、それ以外は全て SBR1502 を用いたものである。ここでは主に VN3 シリカを配合した SBR1502 ゴムの、シランカップリング剤がある場合とない場合の差異に着目し、VN3-5WC, VN3-5NC についての実験結果を示す。

試料は、厚さ約 1 mm, 面積約 5×5 mm² の大きさに切って、LINKAM 製の温度コントロールステージに固定し、測定を行った。各試料ごとに、温度を 30 °C, 60 °C, 90 °C, 120 °C, 150 °C の順で変化させて、測定を行った。

5.3 実験方法

まず試料を取りつけた温度制御装置をシャッター後の試料ステージにセットし、設定温度になるまで約 10 分間放置した。その間、実験ハッチのメインシャッターを開けて X 線をピンホールにあて、試料直前のシャッターは閉めた状態にして試料には X 線があたらないようにした。これはメインシャッターを開けた直後は、ピンホールが X 線で暖められて揺らぐため、ビームの強度や位置が安定しないためである。10 分経過後、試料前の

表 5.2 実験に用いた試料

試料名	シリカ種類	単粒子の直径	体積分率 ϕ	シランカップリング剤
VN3-5WC	VN3	~ 13 nm	5 %	あり
VN3-5NC	VN3	~ 13 nm	5 %	なし
TPVN3-5WC	VN3	~ 13 nm	5 %	あり
TPVN3-5NC	VN3	~ 13 nm	5 %	なし
SH05-20WC	Seahoster KE-E05	50 nm	20 %	あり
SH05-20NC	Seahoster KE-E05	50 nm	20 %	なし
SH10-20WC	Seahoster KE-E10	100 nm	20 %	あり

シャッターを開け、露光時間 73 ms, 測定間隔 200 ms (5 Hz) で 2500 コマ (500 sec) の測定を行った。測定中は試料前シャッターは開けたままで、CCD が露光されていない各コマ (200 - 73)ms = 126 ms の間も、試料には X 線を照射続けた。測定後、実験ハッチのメインシャッターを閉めてハッチ内に入り、昇温の設定をしてハッチから退出し、メインシャッターを開けて再び 10 分待つ、という操作を繰り返し、各サンプルについて 5 つの温度条件で測定を行った。

第6章

実験結果および考察

6.1 実験結果

6.1.1 散乱像

実験で得られた散乱像を図 6.1 に示す。散乱像にはスペックルと呼ばれる斑点状のパターンが見える。これはゴム中シリカの不均一な構造情報を反映したものである。これは、コヒーレントでない光源を用いる一般的な小角 X 線散乱において平均化されたなだらかな強度分布が得られるのとは、大きく異なった結果になっている。この散乱像の時間変化を見る

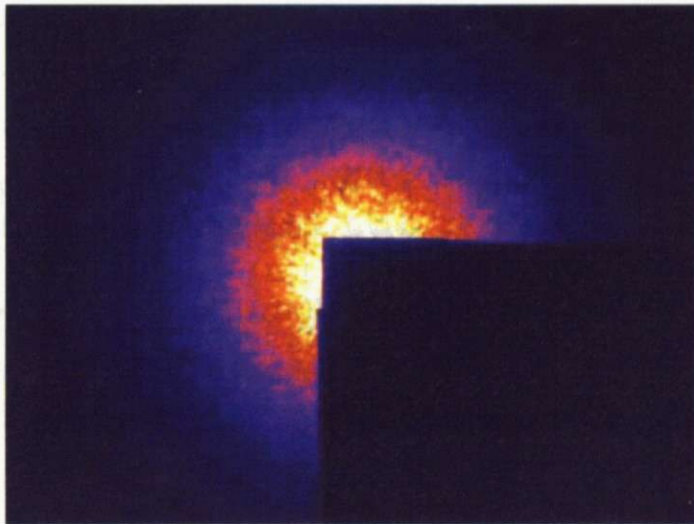


図 6.1 散乱像 (VN3-5WC, 30 °C)

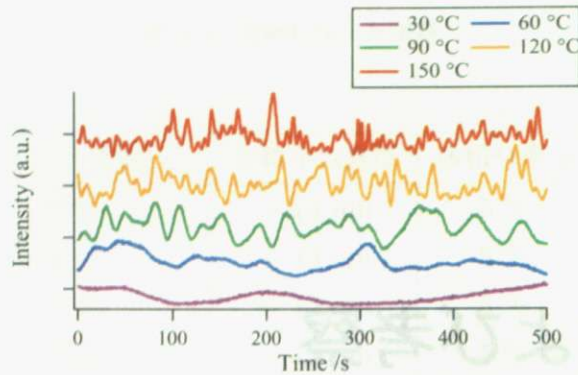


図 6.2 強度の時間変化 (VN3-5WC, $q = 0.014 \text{ nm}^{-1}$)

と、スペックルパターンは時間的に動いて見え、ある特定の検出位置に着目すると強度は、スペックルの動きに対応して時間的に変化した。

検出器の検出・読み出しノイズを除くため、X線入射がないときの像 (dark) を撮影し、これを得られた散乱像から減算した。さらに入射ビーム強度の揺らぎによる、散乱強度の時間変化を補正するため各 frame ごとに、散乱像の全ピクセル強度の平均値で各ピクセルの強度を規格化した。

あるピクセルでの強度の時間変化を、VN3-5WC の各測定温度について図 6.2 に示す。この場合、より高温ほど強度が速く揺らいでいることがわかった。これは高温ほどシリカ粒子が速く運動していることに対応する。

6.1.2 相関関数の算出

次にこの強度変化の時間相関関数を算出した。サンプリング時間 Δt の N 個で構成される離散信号に対して、相関時間 $\tau = k\Delta t$ (k は整数) における時間相関関数は、

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_T = \frac{(N-k) \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t)I(n\Delta t+k\Delta t)}{\sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t+k\Delta t)} \quad (6.1)$$

で与えられる。実際にはアンサンブル平均も同時に行うので、

$$g_E^{(2)}(\tau) = \frac{\langle (N-k) \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t)I(n\Delta t+k\Delta t) \rangle_p}{\langle \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t) \sum_{n=0}^{N-k} I(n\Delta t+k\Delta t) \rangle_p} \quad (6.2)$$

の式によって計算を行った。ここで $\langle \rangle_p$ は等しい q にあるピクセルでの平均を示す。

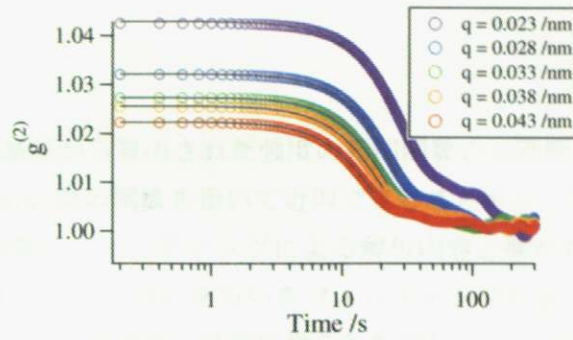


図 6.3 強度の相関関数 (VN3-5WC, 30 °C)

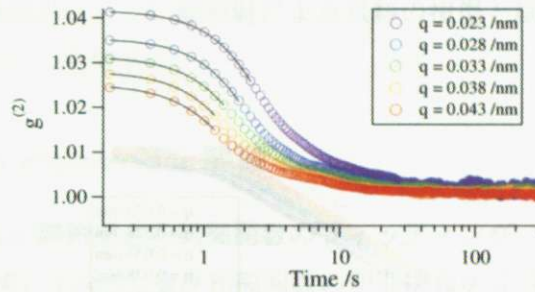


図 6.4 強度の相関関数 (VN3-5WC, 150 °C)

式 (6.2) を用いて算出された強度の相関関数 $g^{(2)}(q, t)$ を VN3-5WC の 30 °C および 150 °C における場合について、それぞれ図 6.3、図 6.4 に示す。

この図からわかるように、相関関数の初期値は q が小さいほど大きくなり、 q が大きくなるほど速く減衰することがわかった。また、温度が高いほど強度が速く揺らいでいるのに対応して、相関関数は高温ほど短時間で減衰していることがわかった。

この相関関数を $[g^{(2)}(t=0) - 1]/\beta = 1$ となるような β で規格化した。さらにその対数をとったものをプロットすると、図 6.5 のような曲線が得られた。ここで図中の点線は t^2 の傾きを示しており、この相関関数の対数の初期時間における傾きが t^2 に非常に近いことから、相関関数はこの時間領域で、

$$g^{(2)}(t) - 1 \sim \beta \exp \left[-2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^p \right] \quad (6.3)$$

$(p \sim 2)$

で表される Compressed exponential 型をしていることがわかった。

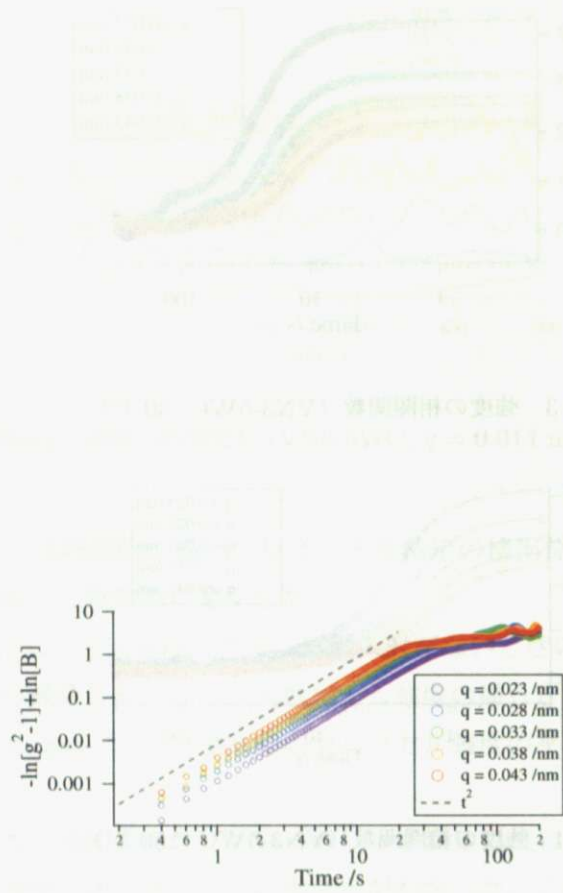


図 6.5 相関関数の対数プロット (VN3-5WC, 30 °C)

(6.8)

$$C(q, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \delta \rho_i(t) \delta \rho_j(0) \rangle \quad (6.8)$$

この式によって計算を行った。ここで、 $\delta \rho_i(t)$ は、 i 番目の粒子の位置を示す。Compressed exponential decay model を用いて、 $C(q, t)$ の時間依存性を表す。

6.2 考察

第 6.1.2 節では実験結果から算出された強度の相関関数の初期緩和が、式 (6.3) のような Compressed exponential 型の関数を用いて近似できることを示したが、本節ではまず、この関数を用いた相関関数のフィッティングによる解析内容と解析結果に対する考察を述べる。次に強度相関関数から式 (3.40) を用いたフィッティングにより、粒子の平均 2 乗変位の算出を試みた。つづいて、本実験の結果で得られたコヒーレンス因子 β について、理論値との比較を行う。さらに、特殊な TP-SBR ゴムを用いた TPVN3-WC と TPVN3-NC においてやや異なった結果が得られたので、それについて示す。

最後に実験上の問題点として、X 線照射による試料の損傷と試料の経年劣化の影響が見られたので、それらについて考察する。

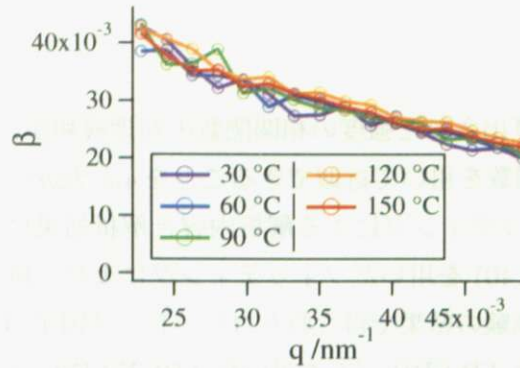
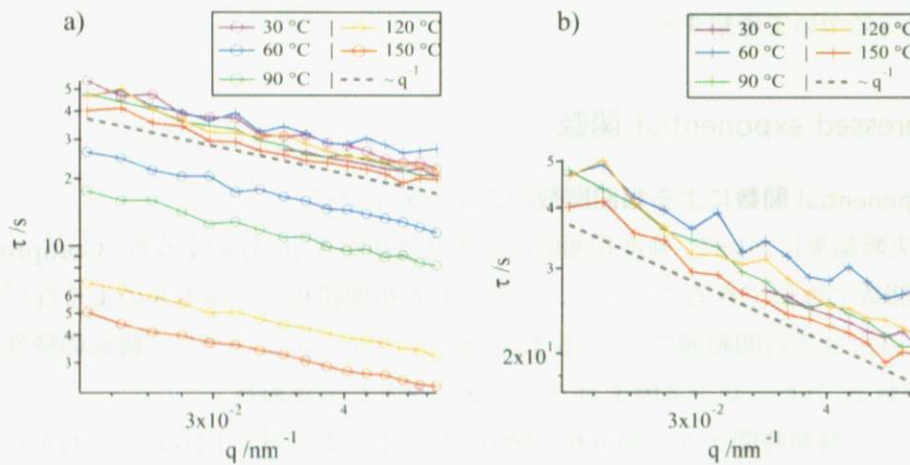
6.2.1 Compressed exponential 関数

Compressed exponential 関数による相関関数のフィッティング

第 6.1.2 節の実験結果において、強度相関関数の初期緩和が式 (6.3) のような、Compressed exponential 型関数で近似できることから、 $g^{(2)} - 1$ の初期緩和を、図 6.5 のようなプロットでほぼ直線とみなせる時間範囲で、式 (6.3) を用いてフィッティングし、緩和の特性時間である τ , t の指数 p , コヒーレンス因子 β をパラメータとして求めた。

得られた β および緩和時間 τ を、図 6.6 と図 6.7 にそれぞれ示す。図 6.6 からわかるように、 β は q に依存して減少するが、温度による顕著な違いは見られなかった。カップリング剤のない試料についても、 β はほとんど同じ挙動を示した。

一方、相関関数の緩和時間はカップリング剤がある場合とない場合で、その温度依存性に大きな違いが見られた。図 6.7 a) はカップリング剤がある VN3-5WC、b) はカップリング剤のない VN3-5NC の結果である。いずれも各温度で τ はほぼ q に反比例して変化していることが、図中の点線からわかる。相関関数が $p \sim 2$ の Compressed Exp. 型関数でフィッティングできることと、 τ が q にほぼ反比例することから、いずれのダイナミクスも ballistic な運動に近いことがわかった。しかし a) で両者の温度依存性を比較すると、カップリング剤がある VN3-5WC の場合では温度が上昇するほど τ が減少していくのに対し、カップリング剤がない VN3-5NC の場合では高温になっても 30 °C のところから、 τ はほとんど変化しないという結果になった。

図 6.6 コヒーレンス因子 β , (VN3-5WC)図 6.7 相関関数の緩和時間 τ . a)VN3-5WC, b)VN3-5NC. 比較のため a) にも VN3-5NC のデータを載せている

Compressed exponential 型関数の解釈

次に、相関関数が式 (6.3) のような Compressed exponential 型の関数で表されたことの解釈について考える。

後述する平均 2 乗変位のスケールに関する考察から、本研究で観察された Compressed Exp. 型の相関関数は、ブラウン運動における初期状態のような熱運動ではないことがわかった。そこで第 3 章後半に扱った、Cipelletti[29] らの非常に遅いダイナミクスに関する理論と比較して考えたい。

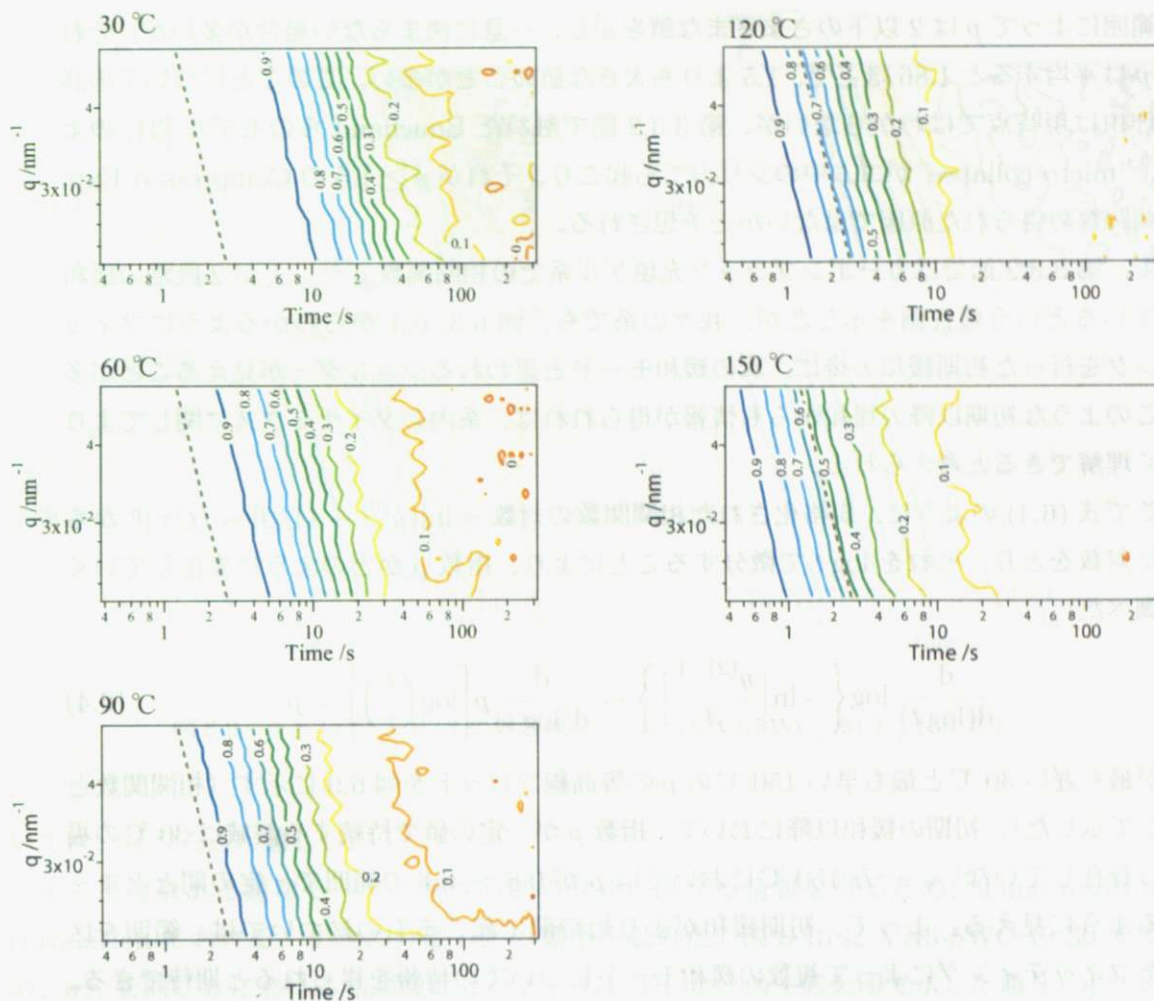


図 6.8 規格化された相関関数の等高線プロット (VN3-5WC)

q と時間 t の両面から相関関数がどのように緩和していくかを、2 次的に見るため、相関関数 $g^{(2)} - 1$ を規格化したうえで、等高線プロットを行った。図 6.8 に、VN3-5WC の各温度における相関関数の等高線プロットを示す。図中にある点線は $q \sim t^{-1}$ の傾きを示しており、これと各等高線がほぼ同じ傾きを持っていることから、規格化された相関関数の値が等しいところでは、 qt がほぼ一定となり、この傾向が 0.3 程度のところまで続いていることがわかった。このことから、Cipelletti らの例 [29] と同じく、粒子の運動がほぼ ballistic であるということがわかる。このことから本研究で観察された挙動も、Cipelletti らの理論と関連したランダムな内部応力のモデルによって解釈できるのではないかと予想される。

しかし我々の系における Compressed Exp. の指数 p は 1.5 にはならない。フィッティン

グの範囲によって p は 2 以下のさまざまな値を示し、一意に決まらない場合が多いが、それでも p は平均すると 1.86 ほどで、1.5 よりも大きな値のことが多い。このことについての詳細な理由は現時点ではわからないが、第 3.3.2 節で触れた Bouchaud らのモデル [31] のような、“micro-collapse” がゴム中のシリカでも起こり、それが $p \geq 1.5$ の Compressed Exp. 型相関関数の得られた原因ではないかと予想される。

さて、第 3.3.2 節ではカーボンブラック充填ゲル系での相関関数 $g^{(2)} - 1$ が 2 段階の緩和をしているという報告例を示したが、我々の系でも、図 6.3, 6.4 からわかるようにフィッティングを行った初期緩和の後に、次の緩和モードと思われるショルダーが見えることが多い。このような初期以降の緩和からも情報が得られれば、系内のダイナミクスに関してより詳しく理解できると考えられる。

そこで式 (6.4) のように、規格化された相関関数の対数 $-\ln[(g^{(2)} - 1)/\beta] \sim (t/\tau)^p$ からさらに対数を取り、それを $\log t$ で微分することにより、指数 p がどのように変化していくかを調べた。

$$\frac{d}{d(\log t)} \log \left\{ -\ln \left[\frac{g^{(2)} - 1}{\beta} \right] \right\} \sim \frac{d}{d(\log t)} p \left[\log \left(\frac{t}{\tau} \right) \right] = p \quad (6.4)$$

緩和が最も遅い 30 °C と最も早い 150 °C の p の等高線プロットを図 6.9 に示す（相関関数と比較して示した）。初期の緩和以降において、指数 p が一定の値で持続する領域は 30 °C の場合には存在していない。一方 150 °C においては p が 0.8 ~ 0.6 の範囲で一定の間とどまっているように見える。よって、初期緩和がより短時間で起こるものについては、範囲を区切ったフィッティングによって複数の緩和モードについての情報を得られると期待できる。また 30 °C と 150 °C の初期緩和の速さの違いによって p が 0.8 ~ 0.6 程度の緩和モードが見られたり見られなかったりすることから、初期緩和以降と異なる温度依存性を持つことも予想できる。

ただし、式 (6.4) を用いて p を算出する方法は、緩和モードが、途中から異なった p によって表される Compressed Exp. ($p = 1$ ならば単純な指数関数) に“移行する”場合にのみ意味を持つ計算であり、たとえば、相関関数 $g^{(2)} - 1$ が 2 種類以上の異なる形の緩和関数の和として表されるような場合には有効ではない。

ダイナミクスの解明においては相関関数 $g^{(2)} - 1$ の緩和モードを時間ごとに区切ってフィッティングする方法とともに、いくつかの緩和関数の和として、分解する方法を試すことも重要と考えられる。しかし既製の動的散乱装置を用いた粒子の粒径分布評価で行われているような、逆ラプラス変換法などを用いた緩和モードの分解は、それぞれの緩和モードがどのようなモデルに基づき、どのような関数系で与えられるかの仮定ができない現状にお

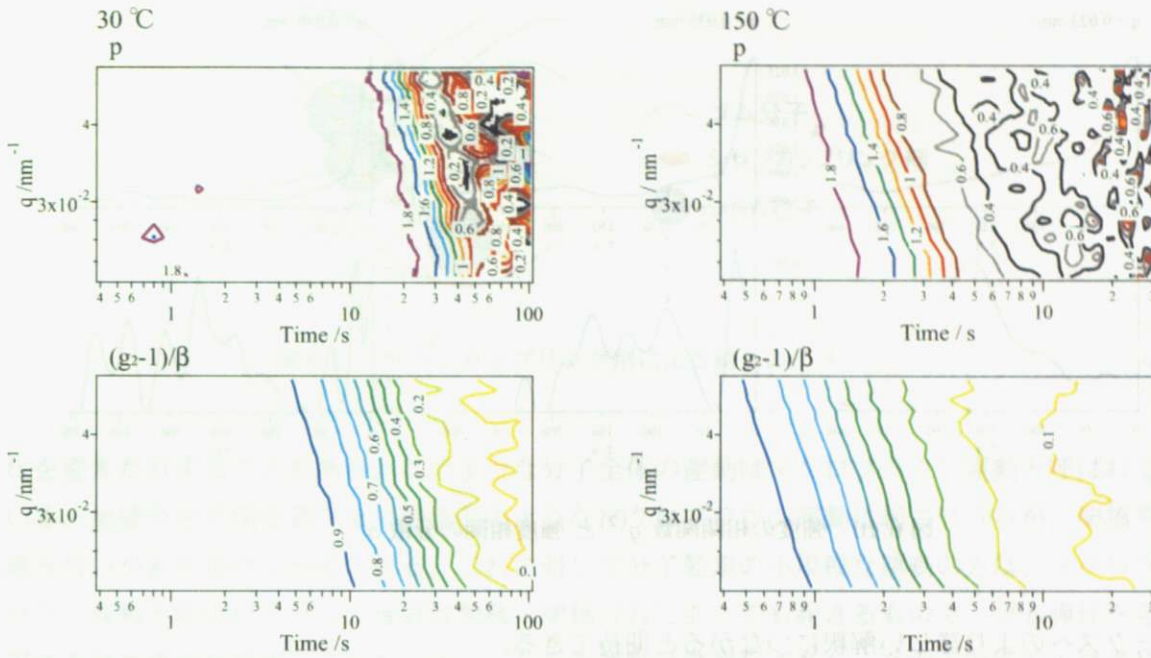


図 6.9 p と $[g^{(2)} - 1]/\beta$ の等高線プロット (VN3-5WC, 30 °C, 150 °C)

いては、行うことが難しい。

そこで複数ある緩和モードの特性時間の分布に関する情報を得るため、Time resolved correlation における、相関の分散 $\sigma_{c_t}^2$ の算出を試みた。図 6.10 に VN3-5WC の 30 °C での、 $\sigma_{c_t}^2$ を同じ q における相関関数 $g^{(2)}$ とともに示した。図中の矢印で示した通り、 $g^{(2)}$ の緩和やショルダーの位置と $\sigma_{c_t}^2$ の間に一定の対応関係があるように見られるが、 $g^{(2)}$ がほぼ完全に緩和していると思われる長時間側でも $\sigma_{c_t}^2$ がピークを持つことや、 q によって波形が大きく異なっており $g^{(2)}$ のようにも $q\tau$ によるスケーリングができないことなどから、ノイズの影響が大きい結果となってしまった。よって結局、多モードの緩和に関して、相関関数 $g^{(2)}$ を見ることで得られる以上の有意義な情報は得られなかった。

今後の解析においては、強度の時間相関関数の緩和モードを分離する、または強度変化から周波数応答性の分布に関する情報を引き出すことによって系内のシリカダイナミクスを詳細に理解できるよう、相関関数のフィッティング方法や TRC を用いた解析方法を再検討し改善することが課題である。そのためには検出器のピクセル毎の感度補正を行うなどして、アンサンブル平均やピクセル間での統計を行う際のデータの信頼性をあげることが必要となる。信頼性のあるデータを用いて TRC を行うことができれば、前述の時間的にランダムに起きる micro-collapse がゴムの系でも起きているか調べられる可能性があるため、系内のダ

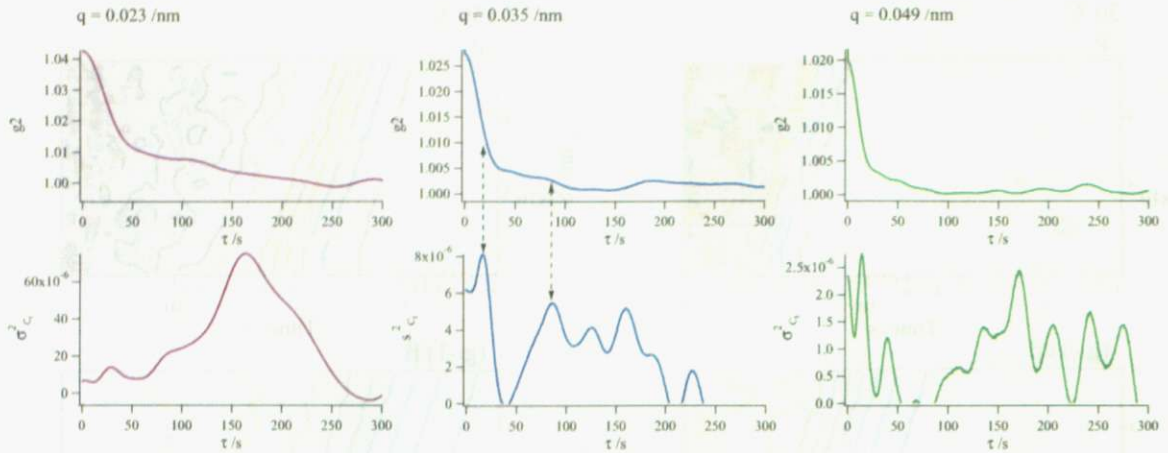


図 6.10 強度の相関関数 $g^{(2)}$ と強度相関の分散 σ_{cI}^2

イナミクスへのより詳しい解釈につながると期待できる。

相関関数の緩和時間の温度依存性

図 6.7 に示したように、相関関数の初期緩和の緩和時間 τ の温度依存性は、シランカップリング剤を用いた場合と用いなかった場合で、大きく異なることがわかった。ここではその理由について考えてみたい。

第 4 章でも述べたように、シランカップリング剤を添加することでもたらされる大きな特徴は、シリカ-シラン-ゴムの化学結合の形成であり、本実験の結果も、化学結合の有無によるシリカ-ゴム間の相互作用が、大きく異なったために起こったものと考えられる。しかし、カップリング剤の有無による相互作用の違いがなぜ温度依存性に違いを与える結果となったかについて、矛盾なく解釈することは非常に難しい。ここでは、シリカの揺らぎの駆動力が (1) ゴム分子の熱的な揺らぎに起因するという考え方と、(2) 前述の系内で局所的に起きる双極子的内部応力によるという考え方の 2 つの場合で、シリカダイナミクスの温度依存性が異なった理由として考えうることを述べ、それらの考え方における問題点についても述べる。

ゴム分子の熱揺らぎに起因すると考える場合 まず、ゴム分子の運動について考えてみたい [44]。ゴム分子は構成モノマーが共有結合でつながれた長い鎖になっていて、分子どうしは弱い van der Waals 力で結ばれている。鎖状のゴム分子は van der Waals 力にはあまり拘束されることなく、比較的自由に曲がり変形することができるため、その意味でゴムは液体的にふるまうと言える。よって、ゴム鎖内の各部分は液体よりも制限は受けているものの、小規模の運動を繰り返し、結果として巨大な分子自体が重心位置を移動させたり、全体の形

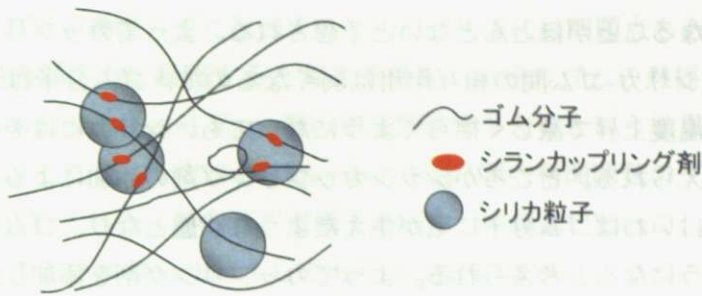


図 6.11 シランカップリング剤による結合のイメージ

状を変えたりすることもある。このような分子全体の運動はマクロブラウン運動と呼ばれている。加硫や分子間架橋がない場合このようなマクロブラウン運動は起こりうるが、架橋や絡み合いがある場合は制限される。これに対して分子要素の小規模な運動の方は、ミクロブラウン運動と呼ばれている。後者は加硫・架橋ゴムであっても起きるもので、ゴム弾性を発現する最も重要な現象とされている。これらの運動は熱運動であり、系内の温度を上昇させるということは、当然運動が激しくなることに対応している。

さてマクロブラウン運動は架橋がある場合に制限されていることは述べたとおりだが、ゴムの温度を下げていくと熱運動と van der Waals 力の拮抗の結果として、徐々に van der Waals 力によるゴム分子同士の結び目の濃度が増えていくとされている [44]。温度の低下とともに結び目の数が多くなると、分子鎖のマクロブラウン運動のみならずミクロブラウン運動も抑えられ、このことがさらに結び目の生成に寄与し、加速度的に結び目が増加することになる。このような現象は協同現象と呼ばれている。よって低温にすることで、実質的な“架橋（加硫）”が起こることになる。この極限がガラス転移であり、SBR の場合およそ -60°C において起こる。熱運動のエネルギーは $k_{\text{B}}T$ で与えられるように、温度 T に比例すると考えられるが、ゴムの降温においては、この協同現象による分子鎖のからみ合いで実効的なゴム分子の質量が急激に増加していくことで、ゴムの熱運動の速さは、温度の平方根に比例して変化するよりも急激に遅くなっていくことが予想される。逆に温度が上がることで、ゴム分子の速さは温度の平方根に比例するよりも急激に、動きが激しくなっていくことが考えられる。

つぎにシリカの運動について考える。シリカ粒子はゴム分子に比べ質量が極めて大きく、単粒子でもゴム分子の 10^2 倍近い質量がある。実際にはシリカは単粒子でゴム中に分散しているわけではなく凝集しているため、実質的な質量はそれよりも大きくなっている。よって、質量の小さいゴム分子が温度上昇に伴って激しく揺らぐ一方で、シリカは自発的には熱

によって動きが激しくなることがほとんどないと予想される。よってカップリング剤による化学結合がない場合、シリカ-ゴム間の相互作用は弱くなるので、ゴム分子はシリカの周りを避けながら運動し、温度上昇で激しく揺らぐようになっても、シリカにはその影響を与えないのではないかと考えられる。ところがシランカップリング剤の添加によるゴム分子との結合により、シリカにはいわばゴム分子に毛が生えたような状態となり、ゴム分子の運動から強い影響を受けるようになると考えられる。よってカップリング剤を添加した場合、温度上昇によって急激にゴム分子が激しく揺らぐようになるのに伴って、シリカ粒子もそれに引きずられて激しく揺らいだのではないかと予想される。

ところでシランカップリング剤がある場合とない場合の相関関数の緩和時間 τ を比較すると(図 6.7)、カップリング剤がない場合の各温度での τ の値は、カップリング剤がある場合の低温(30℃)時の τ の値付近で留まっていることがわかる。30℃付近ではもはや、ゴム分子間の結び目が多くなりシリカ粒子を引きずって動くほど、激しく揺らいでいないためではないかと考えられる。このときカップリング剤のある場合の30℃より低温で、カップリング剤なしの場合より遅くなるか、低温でも30℃付近の値に収束したまま変化しなくなるかは、現時点で得られている結果からは予想することができない。前者の場合、30℃付近においてカップリング剤でゴムからの相互作用を受けるシリカ粒子の揺らぎの速さが、カップリング剤のない場合のシリカの自発的な揺らぎと偶然に同程度となったということになる。一方、後者の場合、30℃よりも低温側ではシリカは揺らぎが弱まったゴムからカップリング剤を介してもほとんど影響を受けなくなるということになる。上記のどちらになるかは、30℃よりも低い温度における測定を改めてすることで確認する必要がある。

しかし、このようにゴム分子の熱運動で駆動される運動としてシリカのダイナミクスを解釈しようとする場合、以下の問題点がある。まずゴム分子の熱運動によって駆動される場合、相関関数が Compressed Exp. で与えられ、その緩和時間が $\tau \propto q^{-1}$ の依存性を持っていることに対する根拠がないという点である。またシリカ粒子の“自発的な運動”が何に駆動されるかという疑問点がある。実験結果から、カップリング剤がない場合でもシリカ粒子は完全に動かなくなることなく一定の動きをしており、しかも緩和時間 τ は異なるものの、相関関数の形はカップリング剤の有無に因らないため運動の傾向に大きな違いがない。よって、シリカの“自発的な運動”については現状では結局、後述の双極子的な内部応力によって駆動されることとして解釈せざるを得ず、周りのゴム分子が熱的にどれだけ激しく動いているか、またゴムと強い相互作用があるかどうかによって、その運動の速さの因子 τ のみが変わることになる。このように、温度依存性やゴムとの相互作用の有無、Compressed Exp. 型相関関数を与えるダイナミクスなどについて統一的に理解することが難しいという点で、シリカダ

イナミクスが主にゴムの熱揺らぎに起因するという考え方には問題点もある。

機械的な双極子的内部応力に起因すると考える場合 前述のゴムの熱揺らぎによる考察では、ダイナミクスが Compressed Exp. 型の相関関数を与えるという結果との整合性において問題点があった。そこで、今度は Compressed Exp. 型の相関関数のダイナミクスを与えるモデルとして知られている、系内の“双極子的応力”の議論にそって、温度依存性について考えてみたい。ここでは Bouchaud らのモデル [31] のように、ゴム中シリカの系において我々が観察したダイナミクスも、系内の弾性場中でのシリカの局所的な再配列によって起き、さらに再配列で生じる応力が系内に伝播して別のところでも再配列が生じる連鎖が起きると仮定して、定性的な考察を進めることにする。

媒質であるゴムの温度が上がって粘度が低下したとすると、ゴム中の力学ポテンシャル内のあるシリカ粒子が準安定点から抜け出して平衡点へ移動しようとするような再配列運動はより起こりやすく、また速くなることが予想される。よって、ゴムの粘度はシリカの再配列運動の起こりやすさの因子になっていると考えられる。一方、未加硫ゴムの場合温度が上昇すると図 4.3 のように弾性も低下する。系内の弾性が大きいほど歪みはよく伝わると考えられるので、シリカの再配列による双極子的応力は弾性が大きいほど伝わりやすいと考えられる。つまり弾性は、応力の伝達によって局所的な再配列をどれだけ周囲に波及させるかの指標になっていると考えられる。

これらより、系内の温度上昇は粘性と弾性の低下のもたらし、一方では再配列運動を起こりやすく、他方では起こりにくくしようと働くため、結局はその競争の結果としてシリカの揺らぎの激しさの温度依存性は決められると考えられる。よって今回のカップリング剤有 (VN3-WC) の実験結果は、系内の粘性低下がより寄与した結果、高温ほど緩和時間が小さくなったと考えられる。

一方、カップリング剤がない場合 (VN3-NC) においては、ゴムとシリカの相互作用が小さいため、シリカが感じる系内の粘弾性が温度によらず小さかったため、頻度が少なくかつ波及しにくい再配列運動が局所的にわずかに起こっただけに留まり、結局温度によってほとんどダイナミクスの速さが変化しなかったのではないかと考えられる。

このように双極子的な内部応力による考察をした場合、Compressed Exp. 型の相関関数が観察されることや緩和時間スケールなどと矛盾なく説明ができるという点で、ゴム分子の熱揺らぎによる考察よりも優れていると考えられる。しかしながら、ゴムとの相互作用が小さいはずのカップリング剤がない場合においても、シリカ粒子が完全に動かなくなることはなく一定の動きをしているという点については、熱揺らぎによる考察と同様に明確な説明ができないという点で問題がある。

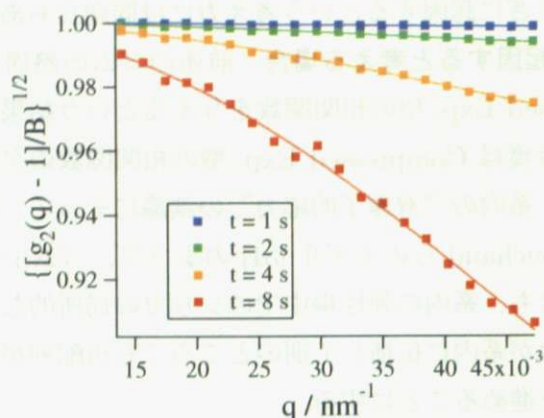


図 6.12 規格化相関関数の q 依存性 (VN3-5WC, 30 °C)

カップリング剤の有無によってシリカダイナミクスの温度依存性に大きな違いが見られたことは重要な結果であると考えられるが、その背景にある根拠については以上2つの考察で見たように現時点ではまだ明確でない。また後で見るように、媒質ゴムの種類を変えることでまったく異なった温度依存性を示す場合もあるため、温度依存性についての統計的な考察はサンプルのゴムやシリカの種類を変えること、温度範囲を特に低温側に広げて測定を行うこと、また同サンプルで測定を重ねることで、多くの結果を得た上でさらに詳細に行う必要があると考えられる。

6.2.2 平均2乗変位の算出

次に、散乱強度の相関関数を規格化し平方根をとった $\sqrt{[g^2(q,t) - 1]/\beta}$ の q 依存性 (図 6.12) から、式 (3.40) を用いたフィッティングによって、各 t における平均2乗変位 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ を見積もった。これより得られた、平均2乗変位を図 6.13 に示す。このように相関関数の緩和を、平均2乗変位によるものとして解釈しようとした場合、算出された初期の変位は時間の2乗に比例しており、この範囲では粒子はほとんど減速を受けずに運動していることがわかった。

平均2乗変位が初期時間で時間の2乗に比例していることから、その平方根である $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle}$ は時間に比例することになる。そこでこの範囲では粒子はほぼ一定の速さで動いているため、 $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle}/t$ から粒子の平均速度を求めることができる。充填率5%のシランカップリング剤がある VN3-5WC とシランカップリング剤のない VN3-5NC における、

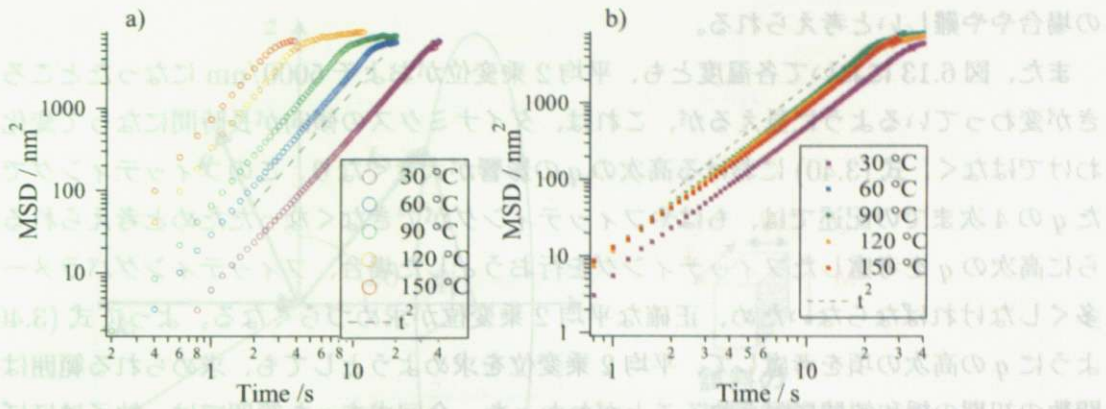


図 6.13 算出された平均 2 乗変位 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. a) VN3-5WC, b) VN3-5NC

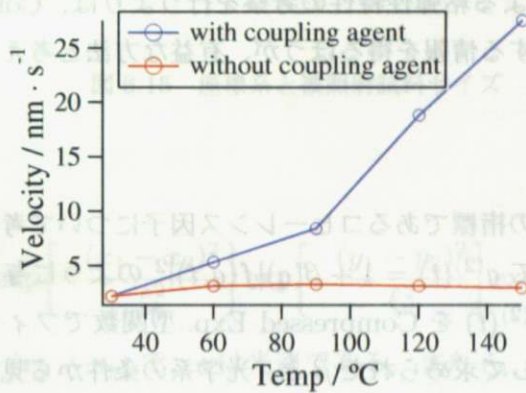


図 6.14 計算された粒子の平均の速さ (VN3-5WC, VN3-5NC)

粒子の平均速度の温度依存性を図 6.14 示す。

相関関数の緩和時間 τ の温度依存性に対応して、カップリング剤がある場合は高温ほど速く、ない場合はほとんど速さが温度によって変化しないということがわかる。

平均 2 乗変位が、時間の 2 乗に比例していることは、相関関数が $p \sim 2$ の Compressed Exp. で近似でき、ballistic な運動に近い、という結果に対応している。しかし、式 (3.37) のようにブラウン運動の初期時間の速度 $\sqrt{k_B T/m}$ を、シリカ粒子の単粒子の質量スケールから見積もると、 $10^{-1} - 1$ m/s 程度になることから、ここで観察している運動はブラウン運動のような、熱揺らぎよりもはるかに遅いスケールであることがわかった。このことから、熱的な揺らぎ情報と粘弾性特性を結びつける一般化されたストークス-アインシュタインの関係を用いて、平均 2 乗変位から系内の粘弾性特性情報を直接的に得ることは、本結果

の場合やや難しいと考えられる。

また、図 6.13 において各温度とも、平均 2 乗変位がおよそ 5000/nm になったところで傾きが変わっているように見えるが、これは、ダイナミクスの傾向が長時間になって変化したわけではなく、式 (3.40) における高次の q の影響が大きくなり、このフィッティングで用いた q の 4 次までの記述では、もはやフィッティングができなくなったためと考えられる。さらに高次の q を考慮したフィッティングを行おうとした場合、フィッティングパラメータを多くしなければならないため、正確な平均 2 乗変位が求めづらくなる。よって式 (3.40) のように q の高次の項を考慮して、平均 2 乗変位を求めようとしても、求められる範囲は相関関数の初期の緩和領域に限られることがわかった。今回求めた範囲では、粒子はほぼ一定速度で減速を受けずに運動していることがわかったため、この平均 2 乗変位から粘性抵抗の情報を得ることは困難である。

よって平均 2 乗変位の算出による粘弾性特性の考察を行うよりは、Compressed Exp. 型の相関関数でダイナミクスに関する情報を得るほうが、有益な方法と考えられる。

6.2.3 コヒーレンス因子

光学系のコヒーレンスの度合の指標であるコヒーレンス因子について考察する。コヒーレンス因子 β は式 (6.2.3) によって $g^{(2)}(t) = 1 + \beta(q)|f(q,t)|^2$ のように与えられる。本節では実験から得られた相関関数 $g^{(2)}(t)$ を Compressed Exp. 型関数でフィッティングした際のフィッティングパラメータとして求められた β と、光学系の条件から見積もられるコヒーレンス因子 β の理論値の比較を行う。フィッティング結果として得られたコヒーレンス因子を図 6.6 に示した。ここではヨーロッパの放射光施設 European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) のビームラインで行われた、コヒーレント X 線を用いた小角散乱実験におけるコヒーレンス因子の実験値と理論値の比較に関する文献 [45] を参考に、本研究で行った実験条件における理論値を概算した。

検出面上の 2 点 ($\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$) の強度の相関関数を $C(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ とすると、

$$C(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{\langle I(\mathbf{R}_1)I(\mathbf{R}_2) \rangle}{\langle I(\mathbf{R}_1) \rangle \langle I(\mathbf{R}_2) \rangle} \quad (6.5)$$

で表され、この 2 点と同じ位置である場合の C を用いて、コヒーレンス因子 β は

$$\beta(\mathbf{R}) = C(\mathbf{R}, \mathbf{R}) - 1 \quad (6.6)$$

で与えられる。これは試料上の 2 点 $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)$ に関する以下の積分

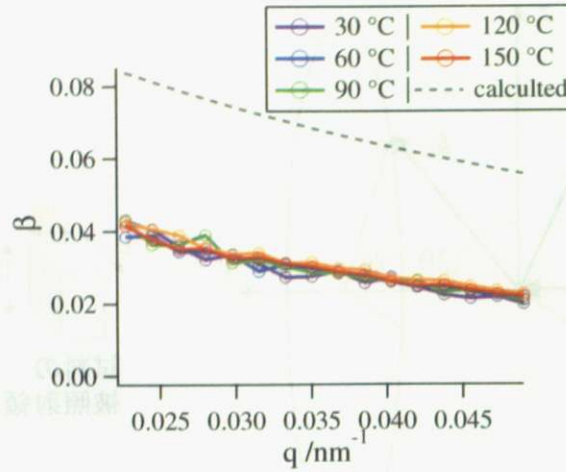


図 6.16 β の理論値と実験値 (実験値は VN3-5WC のもの)

それぞれ β_z, β_r の積で与えられる。

$$\beta = \beta_z \times \beta_r \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} \beta_z &= \frac{1}{M^2} \int_0^M dz_1 \int_0^M e^{-\frac{(z_2-z_1)^2}{\xi_v^2}} \\ &= \frac{1}{M^2} \int_0^M dz_2 (M-z) e^{-\frac{z^2}{\xi_v^2}} \\ &= \frac{\xi_v^2}{M} \left[\frac{M}{\xi_v} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{M}{\xi_v}\right) + e^{-\frac{M^2}{\xi_v^2}} - 1 \right], \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$\begin{aligned} \beta_r &= \frac{1}{(WL)^2} \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \int_0^W dy_1 \int_0^W dy_2 e^{-2|A(x_2-x_1)+B(y_2-y_1)|} \\ &= \frac{2}{(WL)^2} \int_0^L dx (L-x) \int_0^W dy (W-y) e^{-\frac{x^2}{\xi_h^2}} \left(e^{-2|Ax+By|} + e^{-2|Ax-By|} \right) \end{aligned} \quad (6.10)$$

ただし $A = (4\pi\Delta\lambda/\lambda^2) \cos\theta \sin\theta$, $B = -(4\pi\Delta\lambda/\lambda^2) \sin^2\theta$ であり、式 (6.9) は解析的に計算できるが、式 (6.10) は数値的に計算する必要がある。

本実験の条件で、 β の概算を試みた。 $\xi_h = 7.4 \mu\text{m}$, $\xi_v = 29.6 \mu\text{m}$, $\Delta\lambda/\lambda = 0.018$, 試料の被照射部の大きさは、おおよその厚さとナイフエッジスキャンによって見積もったビームサイズ (強度分布の半値全幅) を用いて、 $W \sim 1 \text{ mm}$, $L \sim 12 \mu\text{m}$, $M \sim 6 \mu\text{m}$ を代入した。計算されたコヒーレンス因子を実験値とともに、図 6.16 に示す。図から、今回得られた実験値は、理論値に比べて $1/3 \sim 1/2$ ほどの値であることがわかった。理由としては測定の時間分解能の問題が考えられる。本実験では散乱像の撮影間隔である 0.2 s より大きな時間ス

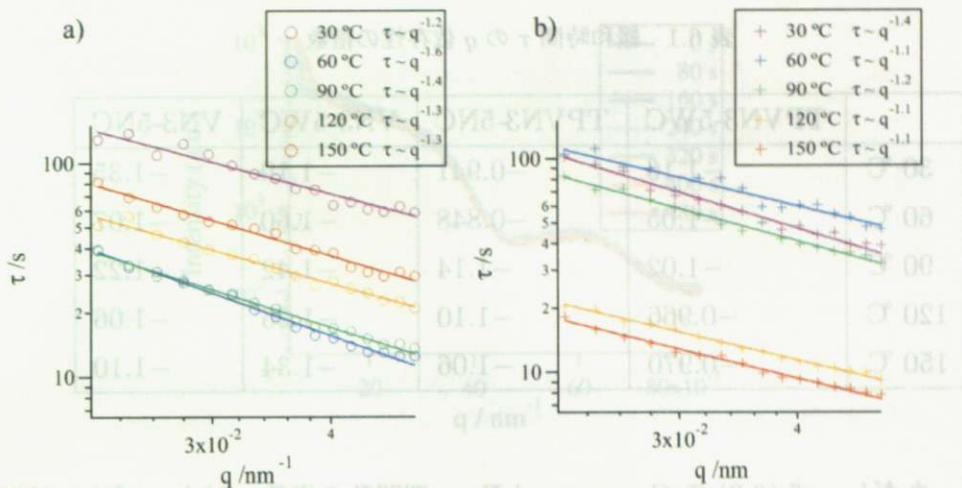


図 6.17 相関関数の緩和時間 τ 。a)TPVN3-WC、b)TPVN3-NC。

ケールでのダイナミクスを調べているため、熱揺らぎ（後に考察する）のような、それより短い時間スケールでの、非常に速い緩和モードがある場合、この速いモードは $0 \sim 0.2$ s の間に既に緩和していることになる。よって、実験値から β を求める相関関数のフィッティングにおいては、 0.2 s 以下のごく初期の緩和の分だけ、相関関数の真の初期値よりも、算出された β が小さくなるために、理論値と実験値が異なった結果になったと考えられる。

6.2.4 TP-SBR における解析結果

第 6.2.1 節では、Compressed Exp. を用いたフィッティングから求めた緩和時間 τ より、SBR1502 ゴム中のシリカダイナミクスの温度依存性がカップリング剤の有無によって大きく異なることがわかった。一方、分子鎖に特殊な処理を施した TP-SBR ゴムにおける同様の測定を行ったところ、SBR1502 とは異なった実験結果が得られた。

TP-SBR の、カップリング剤がある場合 (TPVN3-WC) とない場合 (TPVN3-NC) の強度相関関数を式 (6.3) でフィッティングした結果を図 6.17 に示した。図には算出された τ を q に対してプロットしてあり、さらにパワーフィッティングによって τ が q の何乗に比例するかを、調べたものが図中の実線である。またこの τ の q 依存性を SBR1502 の結果と比較したのが表 6.1 である。ここから、 τ は q の逆数よりもやや急に減少していることがわかる。特にカップリング剤のある TPVN3-WC の場合ではその傾向が顕著になり、 $\tau \sim q^{-1.6}$ になる場合もあることがわかる。このような τ の q 依存性からは、TP-SBR の系においては“ballistic”と呼ばれるよりもやや減速を受けたようなダイナミクスが観察されていることが

表 6.1 緩和時間 τ の q 依存性の指数

	TPVN3-5WC	TPVN3-5NC	VN3-5WC	VN3-5NC
30 °C	-1.16	-0.941	-1.19	-1.35
60 °C	-1.05	-0.848	-1.60	-1.07
90 °C	-1.02	-1.14	-1.42	-1.22
120 °C	-0.966	-1.10	-1.26	-1.06
150 °C	-0.970	-1.06	-1.34	-1.10

考えられる。ただし、式 (6.3) の Compressed Exp. 型関数の指数 p はカップリング剤の有無によらず平均して 1.85 程度で、SBR1502 の場合とほとんど変わらないことがわかった。

次に、図 6.17 の緩和時間 τ の温度依存性について比較すると、カップリング剤を含む TPVN3-WC では、30 °C から 60 °C で急激に τ は減少し、90 °C から 150 °C では急激に増加するという結果になった。一方カップリング剤を含まない TPVN3-NC では τ は、30~90 °C であまり大きな温度依存性は見られないが、90~120 °C で急激に変化していることがわかった。カップリング剤ありの場合・なしの場合いずれにおいても、前述の SBR1502 の場合と大きく異なった結果が得られた。

このように、SBR1502 で見られたような ballistic 的な運動とはやや異なったダイナミクスが観察されたことや、シリカのダイナミクスが規則性のない温度依存性が観察されたことについては、理由はわからないが、ゴム分子鎖末端の処理方法によってゴム-シリカ間およびゴム分子間の相互作用に大きな違いが生じていることがこの結果から予想される。

また、ゴム分子の絡み合い構造が通常の SBR と異なるために、系内のシリカダイナミクスの位置依存性が大きくなっていることが、不規則な温度依存性の原因になっている可能性も考えられるため、十分なアンサンブル平均をとれるように、再度測定を繰り返し再現性を調べる必要があると考えられる。

6.2.5 測定における問題点

X 線の照射損傷

XPCS 実験においては、試料によって測定中の X 線照射による試料の損傷が観察されるケースがあった。照射損傷には 2 つの場合があり、1 つ目はシリカの凝集による散乱強度プロファイルの変化、2 つ目はゴムの架橋によって散乱強度揺らぎが遅くなるという現象であ

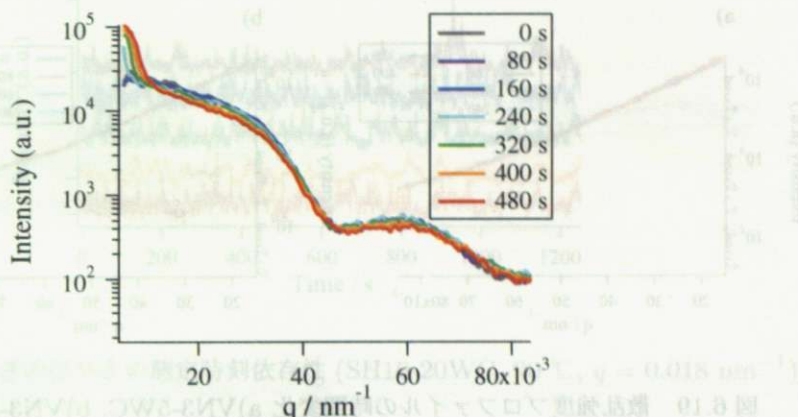


図 6.18 散乱強度プロファイルの時間変化 (SH10-20WC, 150 °C)

る。本節ではこの 2 つの問題点について考察する。

散乱強度プロファイルの変化

試料の種類によって、測定中の散乱像の q に対する強度プロファイルに変化が見られた。それが顕著に現れた 100 nm seahoster を 20% 充填したゴム (SH10-20WC) の、150 °C における散乱強度の q に対するプロファイルを図 6.18 に示した。図 6.18 からわかるように、測定開始から 240 s 経過したところで、小角側 ($q = 10 / \text{nm}$ 付近) の強度が大きくなっている。この散乱角領域では、実際には検出器が飽和しており、グラフよりも大きな値になっている。このように中心側で強度が大きくなったことから、シリカ粒子が測定途中で X 線照射によって凝集しただろうと考えられる。

この凝集は SH10-20WC の 90~150 °C のより高温側ほど顕著に観察された。またこの傾向は、カップリング剤の有無には関係なくほぼ同様に観察された。このサンプルにおいては散乱強度プロファイルが変化する 240 s の前後で強度揺らぎの速さが顕著な変化するということはなかったが、凝集によって散乱体のサイズが変化するため、ダイナミクスの様子は変化する可能性がないとは言えない。よって測定中にこのような中心部の散乱強度増大が生じた場合、散乱強度増大が生じていない時間範囲を選んで、解析を進める必要がある。

ところがこの凝集は必ずしも全ての試料について起きるものではないことがわかった。第 6 章において結果を示した、VN3-5WC と VN3-5NC について、得られた散乱強度プロファイルを図 6.19 に示す。図 6.19 からわかるように、この場合、中心付近の強度の測定時刻における顕著な変化は認められない。これは他の温度においても同じであった。

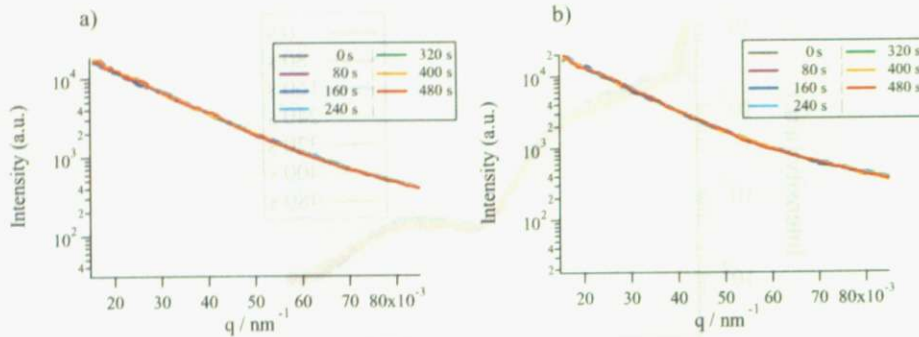


図 6.19 散乱強度プロファイルの時間変化 a)VN3-5WC, b)VN3-5NC

よって、X線照射による中心強度の増大（凝集）の度合いは試料の種類や温度、測定回数とのX線入射強度の違いによって異なると考えられ、測定ごとに散乱強度プロファイルの変化を確かめることにより、凝集が起こっていない時間範囲を見極めてから解析する必要がある。

ゴムの架橋によるダイナミクスの変化

散乱強度の揺らぎの速さが測定中に遅くなっていくケースが見られた。このことから、分散媒であるゴム分子同士が測定中のX線照射によって架橋して測定前にはなかった新たなネットワークを築いたと考えられる。

そこでゴムへのX線照射によって架橋がどのように起きるかを考えるため、まず実際にゴムにどれくらいの線量があたっているかを概算した。BL40XUの試料位置における入射X線のflux density(単位時間単位面積あたりの光子数)は、オーダーで 10^{17} photon程度である[14]。フィラーの充填率にもよるが試料のX線吸収率をおよそ70%とし、X線のエネルギーを約10 keVとすると、ゴムは

$$10^{17} \text{ photon/s} \cdot \text{mm}^2 \times 10 \text{ keV/photon} \times 0.7 = 112 \text{ J/s} \cdot \text{mm}^2 \sim 10^2 \text{ J/s} \cdot \text{mm}^2 \quad (6.11)$$

のエネルギーを吸収していることになる。照射されているゴムの単位面積あたりの質量は、ゴムの密度がおよそ 1.0 g/cm^3 であること、およびゴムの厚さが1 mm程度であることから、

$$10^{-3} \text{ kg/cm}^3 \times 1 \text{ mm} = 10^{-6} \text{ kg/mm}^2. \quad (6.12)$$

よってゴムの単位質量、単位時間あたりの吸収エネルギー（吸収線量）は、およそ

$$\frac{10^2 \text{ J/s} \cdot \text{mm}^2}{10^{-6} \text{ kg/s} \cdot \text{mm}^2} = 10^8 \text{ J/kg} \cdot \text{s} = 10^8 \text{ Gy/s} \quad (6.13)$$

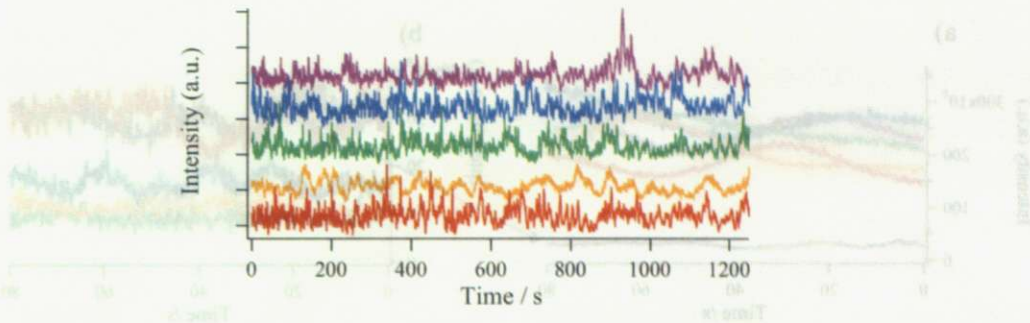


図 6.20 強度揺らぎのはやさの測定時刻依存性 (SH10-20WC, 90 °C, $q = 0.018 \text{ nm}^{-1}$)

となる。

ゴムの放射線架橋に関しては、この現象を“利用する”という観点から、X線照射線量でゴム物性がどのように変化するかについての報告がされている[46]。この文献では、架橋の具合をゴムのベンゼンへの溶解度を指標にして調べており、放射線 (γ 線) をフィラーを含まない SBR1502 にあてたとき、照射線量に応じて架橋が進行し、40 MR (メガレントゲン) ほどの照射線量をあてたところで最適な架橋状態とされるベンゼン溶解度 10% になったと報告されている。また放射線架橋はフィラーを入れることで、さらに少ない照射線量で架橋が進むことも報告されている。ここで R (レントゲン) は標準空気 1 cm^3 中に 1 esu の電離電荷を生ずる放射線量の単位であり、1 R はおよそ 8.77 mGy に対応する。よって SBR1502 が程よく架橋される 40 MR は 350,000 Gy と換算できる。

本実験において、この程よく架橋が起きるまでの時間を概算すると、ゴムに吸収されたエネルギーが全て分子鎖の架橋に寄与したと仮定すれば、上述の単位時間当たりの吸収エネルギー 10^8 Gy/s で 350,000 Gy を割ることにより、 $0.0035 \text{ s} \sim 10^{-3} \text{ s}$ 程度となる。つまり計算上は測定を始めた瞬間に架橋が起きることになる。

次に、どれくらいの照射時間で強度揺らぎが遅くなるのかを調べるため、長時間位置を変えずに照射を続ける実験を行った。SH10-20WC についての結果を図 6.20 に示す。図から、500~600 s より後の時刻で強度揺らぎが遅くなっていることがわかる。上述の照射線量の見積もりからは、照射直後に架橋が起きることが予測されるが、それよりもはるかに遅い時間でダイナミクスの変化が見られるという結果になった。これについては理由はわからないが、実験結果の解析においては、100 s 程度の時間間隔で、揺らぎの速さが顕著には変化していないと見なせる範囲を決めて解析を行った。

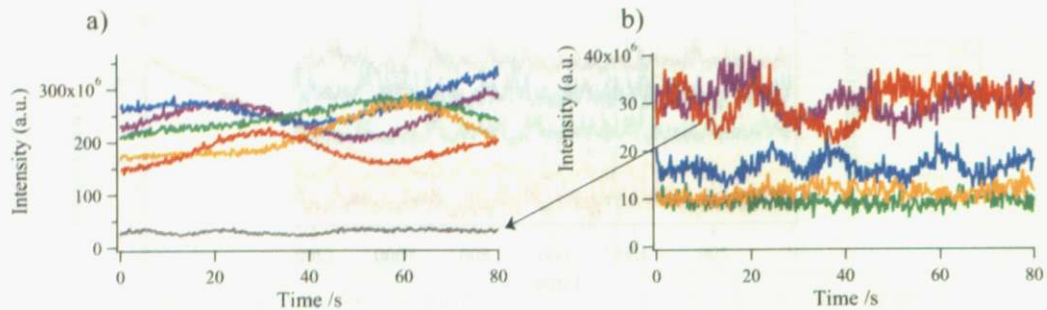


図 6.21 散乱強度の時間変化 (VN3-5WC, 30 °C)。a)2006 年 9 月のもの (灰色の線は 2007 年 11 月のものの一部)、b)2007 年 11 月のもの。

試料の経年変化

第 6.1 節の結果では試料調整から間もない時期 (2006 年 9 月) の測定データを示したが、同じ試料を 1 年 2 ヶ月経った 2007 年 11 月に測定した結果では、2006 年 9 月の結果に比べ、極めて異なる結果が観察された。

試料調整直後の 2006 年 9 月の実験と 2007 年 11 月の実験で得られた散乱強度変化を、VN3-5WC の 30 °C の場合について、図 6.21 に示す。図の a) には 2006 年 9 月のデータ、b) には 2007 年 11 月のデータを示す。比較のため図の a) にも b) のデータのうち赤色で示したものを灰色にして示した。これより、2007 年 11 月実験における散乱強度は 2006 年 9 月の散乱強度に比べてほとんど変化しないことがわかる。2006 年 9 月実験ので得られた強度変化はノイズレベルに比べて有意な変化とは言えないため、相関関数算出などの解析が難しいことがわかった。このように強度がほとんど変化しないことから、試料調整から 1 年以上たったゴム中シリカのダイナミクスは極めて遅くなることがわかる。

測定時期によるこのようなデータの差異は、ゴムの経年変化に起因するものだと考えられる。ゴムの経年変化には、次に示す 2 つの過程が考えられる。1 つ目はゴムの劣化によるもの、2 つ目はゲル系の動的光散乱で報告される “aging” 現象によるものである。これらについて順に検討する。

ゴムの酸化劣化 [36] 高分子は、たとえ静的または動的な負荷をかけなくても、室温で長時間放置する間に力学特性は変化する。これは高分子鎖と大気中の酸素やオゾン、紫外線とのあるいは高分子鎖自身の持つ静的不安定性から生じる化学反応であり、劣化と呼ばれている。紫外線やオゾンの影響が特に大きくない通常の条件における化学劣化は、酸化劣化が主である。高分子の酸化反応は、C-H 結合をもつ高分子 (RH と表記する) に酸素が結合して

形成される、ヒドロペルオキシド (-ROOH) が分解して、次々に遊離ラジカル ($RO\cdot$, $ROO\cdot$ など) を生むことによる連鎖反応である。この酸化反応は高分子鎖の切断または架橋を生み出すが、切断と架橋の競争過程の結果として力学的特性が決まる。たとえば分子鎖切断が優先すると系は軟化し、架橋が優先すると硬化する。どちらの反応が優先するかは高分子鎖の構造に依存しており、たとえば天然ゴム (NR) では主として、主鎖のランダム切断が生じるのに対し、SBR では主鎖のランダム切断とともに架橋も多く生じると言われている。よって、試料調整の後、1年2ヶ月たった測定ほとんど散乱強度が揺らがなかったのは、ゴム分子の架橋による硬化が可能性の1つとして考えられる。

aging 現象 前述の Compressed Exp. 型の相関関数が観察されるコロイドゲルの例 [31] をはじめとして、動的散乱では試料の“aging” (経年変化) によって相関関数の緩和時間が変化することが知られている [30]。このような系の aging においては、Compressed Exp. 型相関関数の形を保ったまま、経年変化によって相関関数の緩和時間 τ が大きくなっていく。つまり aging によって強度揺らぎが遅くなっていく。Bouchaud らの例 [31] のような“micro collapses”がフィラー充填ゴムの系でも起こっているならば、同様の aging 現象が起きたことが、シリカダイナミクスを遅くする一因になったと考えられる。

よって2006年9月の結果と2007年11月の結果が大きく異なったのは、上に示した試料の経年変化の2つの過程のいずれかまたは両方が起きたことが理由として考えられるが、いずれにしても試料調整後、年単位の期間で放置しておくことによって、シリカのダイナミクスが非常に遅くなることがわかった。そのため今後の実験では、測定の度に直前に試料調整を行う必要がある。

第7章

結論と今後の課題

7.1 結論

X線光子相関法の実験を行い、可視光領域の動的光散乱では不可能であった、不透明なファイラー充填ゴム系におけるシリカ粒子ダイナミクスの観察に成功した。この実験の結果、ゴム中のシリカダイナミクスの温度依存性が、シランカップリング剤を用いた場合と用いなかった場合によって大きく異なることがわかった。このことから、シランカップリング剤によるシリカ-ゴム間の化学結合がシリカ充填ゴムの物性に大きく影響していることがわかった。また、測定強度の相関関数の振る舞いから、本実験では熱的な粒子の揺らぎよりもはるかに遅い運動が観察され、この遅い運動は、強度の相関関数が Compressed Exp. 型関数で近似される ballistic な運動であることがわかった。得られた相関関数の挙動に対する明確な解釈は現時点ではできていないが、ballistic で非常に遅いダイナミクスについて調べている他の研究例と同様に、時間に依存した強度揺らぎの解析を行うことによって、本研究で観察されているダイナミクスの解釈を深められることや、シリカの力学物性のマイクロな時間特性に関する情報がさらに詳細に調べられることが期待できる。

本研究を進める上ではさまざまな問題点があることもわかった。X線による試料の照射損傷の問題として、測定中にゴム中のシリカ粒子が凝集したり、ゴムの架橋によってシリカのダイナミクスが遅くなったりする場合が確認された。また試料の経年変化による問題として、ゴムの酸化劣化などによると思われる実験の再現性悪化も見られた。

7.2 今後の課題

今後の課題としてはまず、結果として得られた強度相関関数の解釈をし、ミクロなレベルでシリカがどのような挙動をしているのかを解明することが必要である。そのためには、強度相関関数の初期緩和が Compressed Exp. 型のフィッティングを用いた解析と同時に、それ以降の遅い緩和モードについても解析を行うべきである。時間相関関数の緩和モードを分離する、もしくは周波数応答性の分布に関する情報を引き出すため、相関関数のフィッティング方法の検討や時間に依存する強度揺らぎの解析が必要と考えられる。

次にデータの信頼性を高める必要があると考えられる。実験上の課題としては、試料の経年変化の影響を防ぐため試料は実験の直前にその都度用意し、試料の位置を変えて測定を繰り返すことで、再現性を良くする必要がある。また、照射損傷を抑えるためになるべく照射強度を小さくすることと、時間統計をとる上で十分なようにできるだけ測定時間を長くすることを両立させるという、非常に難しい課題がある。解析上の課題としては、検出器のピクセル毎の感度補正を行うなどして、アンサンブル平均やピクセル間での統計操作を行う際の信頼性を上げる必要がある。このようにデータの信頼性を向上することで、前述した時間に依存する解析においてもノイズの少ない解析結果が得られ、ダイナミクスについてより詳しい情報を引き出せると期待される。

謝辞

本研究を進める上では、以下の皆様をはじめとして多くの方々にお世話になりました。ここに感謝の意を示したいと思います。

指導教官である雨宮慶幸教授には、非常にお忙しいなか研究を進める上での様々なご指導をいただきました。特に、物理学の重要な概念について非常にわかりやすく説明していただき、非常に貴重な知識を得ることができました。

SRI 研究開発 (株) の岸本浩通さんには、実験用の試料を用意していただきました。また SPring-8 で行った実験においてご協力いただき、実験方法について多くのアドバイスをいただきました。

JASRI の八木直人主席研究員と井上勝晶博士、太田昇博士には、SPring-8 で XPCS 実験をするための実験環境を整えていただきました。

助教の篠原佑也さんには、研究テーマの設定から、研究内容関連の理論、実験・解析手法、論文や口頭発表など、研究における全ての面において重要なご指導を賜りました。

前助手（昨年度）の上工地義徳博士には、X 線実験の基礎について、また研究室生活についてご指導いただきました。

昨年度の先輩である栗山徹さん、高見沢忠さんには、研究の進め方や研究室生活についてさまざまなアドバイスをいただきました。

修士 2 年の神原一暁さんには、同学年として研究の進め方について相談にのっていただき、さまざまな助言をいただきました。

ともに XPCS の研究テーマを進めてきた、学部 4 年の高田昌和さんと昨年度学部 4 年だった西川尚志さんには、研究内容についての深い議論と相談に応じていただきました。

修士 1 年の橋本佳也さんには、実験に協力していただき、また研究内容に関する有意義なコメントをいただきました。

学部 4 年の太田康公さん、菊月達也さんには実験や解析を進める上で協力していただきました。

研究室秘書の川尻幸代さんには、実験や学会発表のための出張に関する事務作業や、研究室生活においてさまざまな面でご協力いただきました。

以上の皆様をはじめ多くの方々にご協力をいただいたおかげで、非常に有意義な研究生活をおくることができ、本論文を執筆することができました。最後になりますが、お世話になった皆様に心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] G. Heinrich *et al.*, *Current Opinion in Solid State and Materials* **6**, 195 (2002).
- [2] 小林直一、古田勲: 日本ゴム協会誌 **70**, 147 (1997).
- [3] 牧浦雅仁: 日本ゴム協会誌 **71**, 583 (1998).
- [4] M. Sutton *et al.*, *Nature* **352**, 608 (1991)
- [5] B. J. Berne and R. Pecora: *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York (1976).
- [6] F. Schefford and P. Schurtenberger, *Soft Materials* **1**, 139 (2003).
- [7] T. Thurn-Arbrecht *et al.*, *Phys. Rev. E* **68**, 031407 (2003).
- [8] 木村康之: 液晶学会誌 **10**, 238 (2006).
- [9] Y. Shinohara *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L300 (2007).
- [10] 菊田惺志: 『X線回折・散乱技術 上』東京大学出版会 (1992).
- [11] 上坪宏道、太田俊明: 『岩波講座物理の世界 シンクロトロン放射光』岩波書店 (2005).
- [12] T. Hara *et al.*, *Nucl. Inst. Meth. Phys. A*, **467-468**, 165 (2001).
- [13] K. Inoue *et al.*, *Nucl. Inst. Meth. Phys. A*, **467-468**, 674 (2001).
- [14] Outline of BL40XU http://bl40xu.spring8.or.jp/descriptions/Outline_of_BL40XU.pdf
- [15] F. van der Veen and F. Pfeiffer, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 5003 (2004).
- [16] 雨宮慶幸、伊藤和輝: 日本結晶学会誌 **45**, 163 (2003).
- [17] 伊藤和輝、雨宮慶幸: 放射光 **13**, 372 (2000).
- [18] Y. Amemiya and K. Ito, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290 (1995).
- [19] 雨宮慶幸、篠原佑也: 放射光 **19**, 338 (2006).
- [20] 松岡秀樹: 日本結晶学会誌 **41**, 213 (1999).
- [21] 早川禮之助、伊藤耕三、木村康之、岡野光治: 『非平衡系のダイナミクス入門』倍風館 (2006).
- [22] P. N. Pusey and van Megen, *Physica A* **157**, 705 (1989).
- [23] G. D. J. Philies, *J. Chem. Phys.* **122**, 224905 (2005).

- [24] J. van der Gucht *et al.*, Phys. Rev. E **67**, 051106 (2003).
- [25] W. Van Megen *et al.*, Phys. Rev. E **58**, 6073 (1998).
- [26] W. Van Megen *et al.*, J. Chem. Phys. **88**, 7841 (1988).
- [27] T. G. Mason, Rheol. Acta **39**, 371 (2000).
- [28] T. G. Mason and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **74**, 1250 (1995).
- [29] L. Cipelletti *et al.*, Faraday Discuss. **123**, 24 (2002).
- [30] L. Cipelletti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2275 (2000).
- [31] J. P. Bouchaud and E. Pitard, Eur. Phys. J. E **6**, 231 (2001).
- [32] L. Cipelletti *et al.*, J. Phys. Condens. Matter **15**, S257 (2003).
- [33] V. Trappe *et al.*, Phys. Rev. E **76**, 051404 (2007).
- [34] A. Duri and L. Cipelletti, Europhys. Lett. **76**, 972 (2006).
- [35] C. Toninelli *et al.*, Phys. Rev. E **71**, 041505 (2005).
- [36] 深堀美英: 『設計のための高分子の力学』 技報堂出版 (2000).
- [37] 日本ゴム協会 編: 『ゴム技術入門』 丸善 (2004).
- [38] A. Einstein, Ann. Physik **34**, 591 (1911).
- [39] E. Guth, J. Appl. Phys. **16**, 20 (1945).
- [40] A. R. Payne and R. E. Whittaker, Rubber Chem. Tech. **44**, 440 (1971).
- [41] A. R. Payne, J. Appl. Polym. Sci. **9**, 1073 (1965).
- [42] 松沢憲治: 日本ゴム協会誌 **78**, 211 (2005).
- [43] 東レ・ダウコーニング (株) カタログ、シランカップリング剤
- [44] 久保亮五: 『ゴム弾性』 裳華房 (1996).
- [45] D. L. Abernathy *et al.*, J. Synchrotron Rad. **5**, 37 (1998).
- [46] M. A. El-Azmirly *et al.*, Euro. Polymer J. **11**, 499 (1974).