第2回　中性子小角散乱解析法研究会
2011/2/23-24
京大原子炉

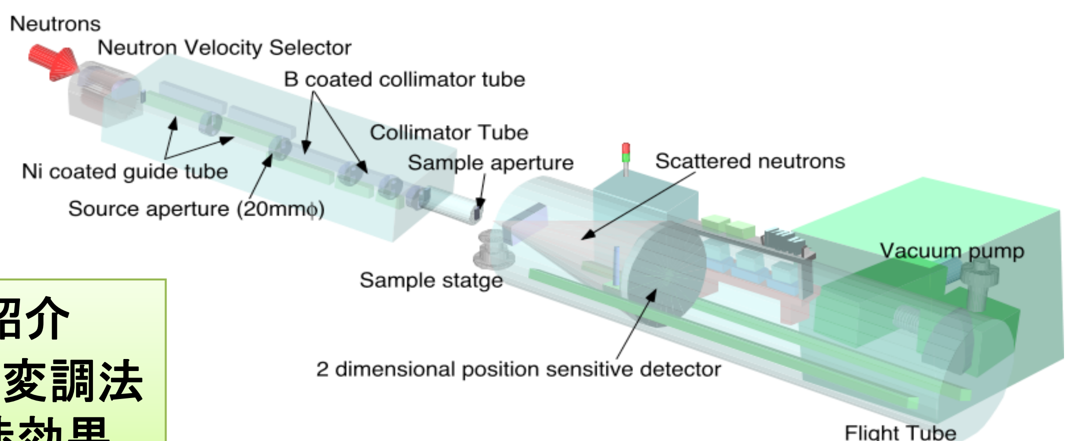
# 小角中性子散乱装置SANS-U の現状とサイエンスのトピックス - 粒子分散系高分子溶液および紐状ミセルの Rheo-SANS -

東大物性研　柴山充弘
〒319-1106茨城県那珂郡東海村白方106-1
tel 029-287-8901; fax 029-283-3922
E-mail: sibayama@issp.u-tokyo.ac.jo

40min

SANS-U HP

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/index.html




1. SANS-Uの紹介
2. コントラスト変調法
3. 粒子間干渉効果

# SANS-U Home page

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/index.html


リンク

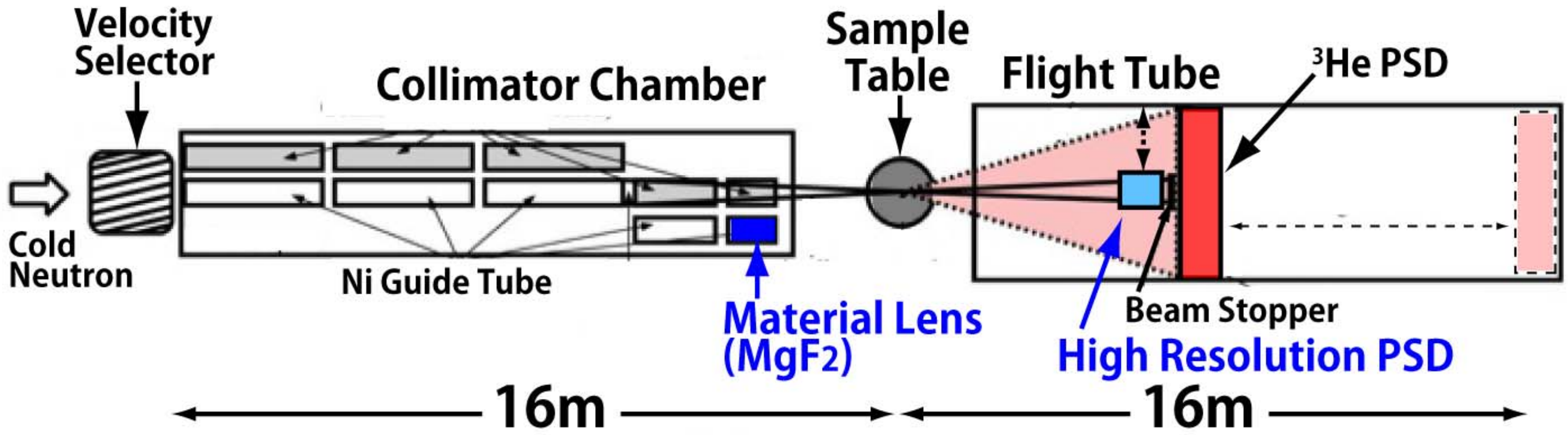
SANS-U 情報

マシンタイム情報

お知らせ

更新情報

# New SANS-U性能 (2010~)




全長: 32m

モノクロ: 速度選別機 (ドルニエ)

波長: 5 – 12Å ($\Delta\lambda/\lambda$=8 – 30%)

コリメーション長: 2, 4, 8, 12, 16 mm

集光素子: $MgF_2$両凹面レンズ55枚

試料–検出器間距離: 1.03 – 16m

検出器1: $^3$He 二次元位置敏感型検出器(ORDELA)

サイズ: 645 x 645 mm$^2$, 位置分解能: 5 mm

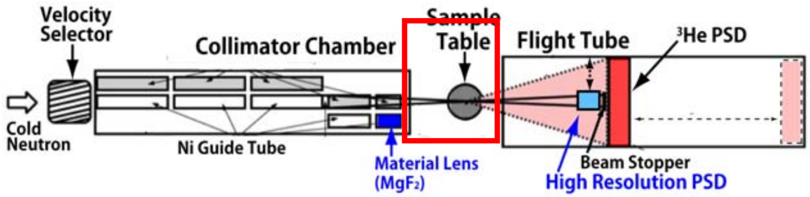
検出器2: 高分解能検出器

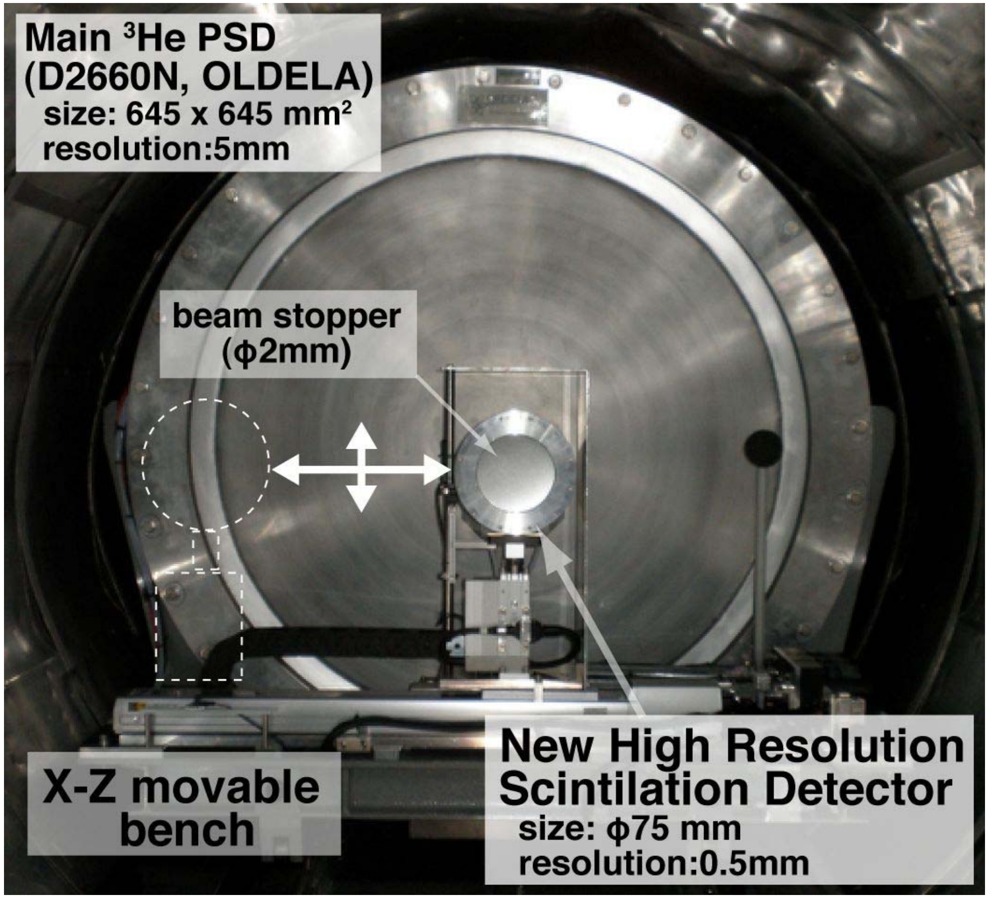
ZnS/$^6$LiFシンチレータ

サイズ: $\Phi$75mm, 位置分解能: 0.5 mm

Q-range: $3.8\times10^{-4}$ – 0.35 Å$^{-1}$ (7Å)

# 高分解能検出器

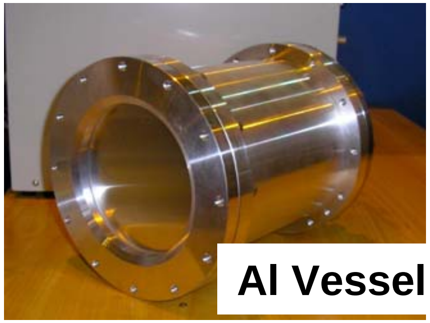


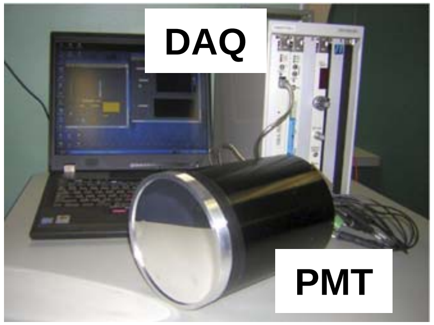




## 高分解能シンチレーション検出器

・ZnS/$^6$LiF シンチレータ(AST社)
・抵抗分割型光電子増倍管
（R3239; Hamamatsu）

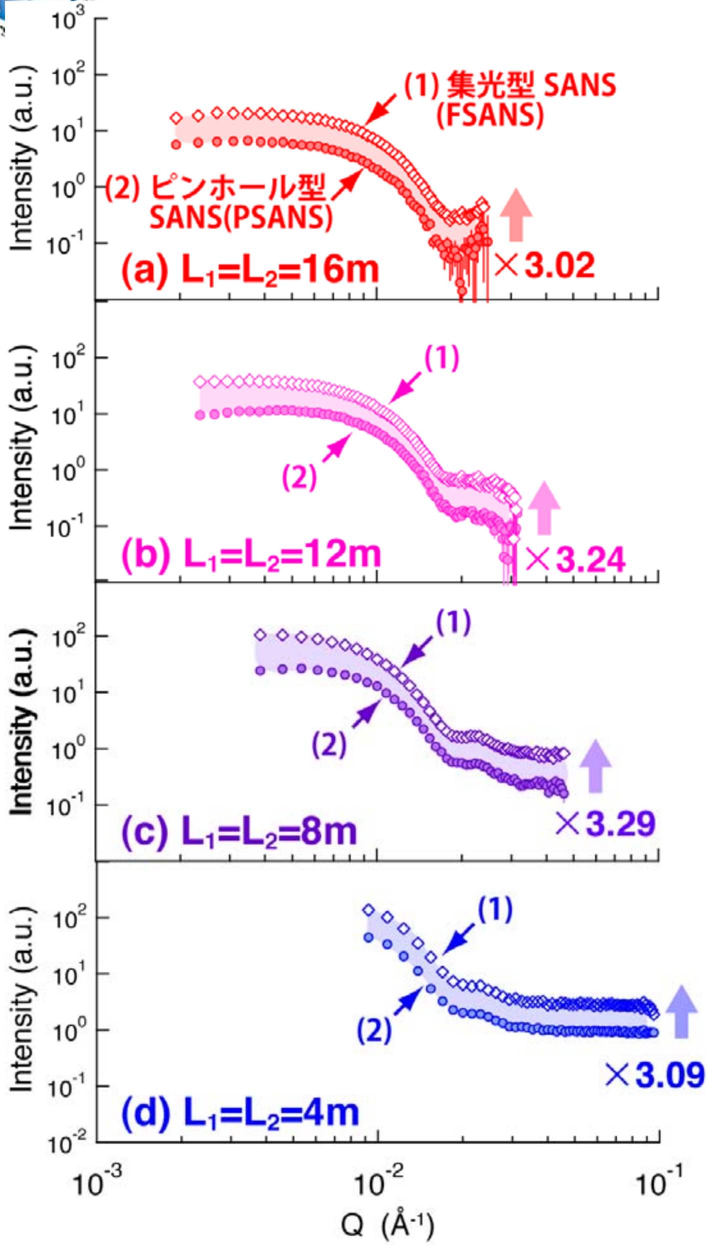
DAQ: KEKオリジナル (VME)
(Hirota et al., 2005)



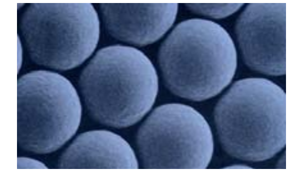




・有効エリア: $\phi$ 75mm
・位置分解能: 0.5~0.7mm
（カウント数に依存）
・検出効率： $^3$He検出器の30%

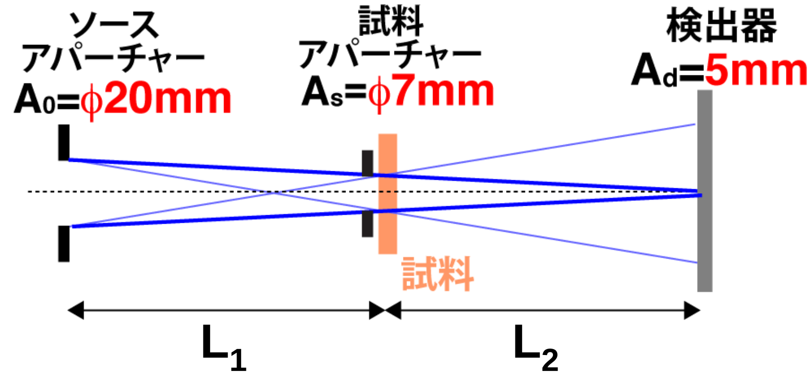
# （1）高強度集光型SANS



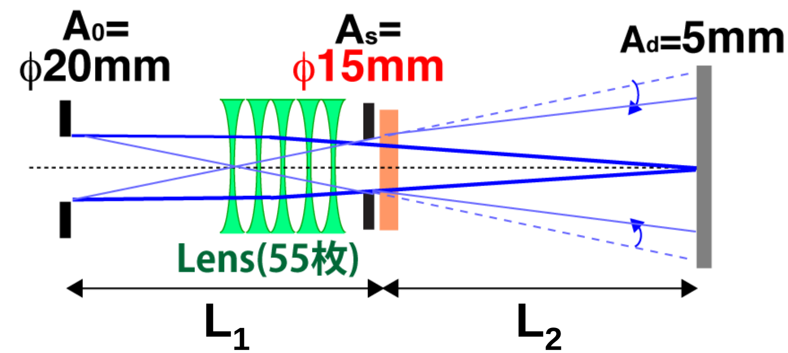

Sample：ポリスチレンラテックス
・粒子半径：R=250Å



ピンホール光学系



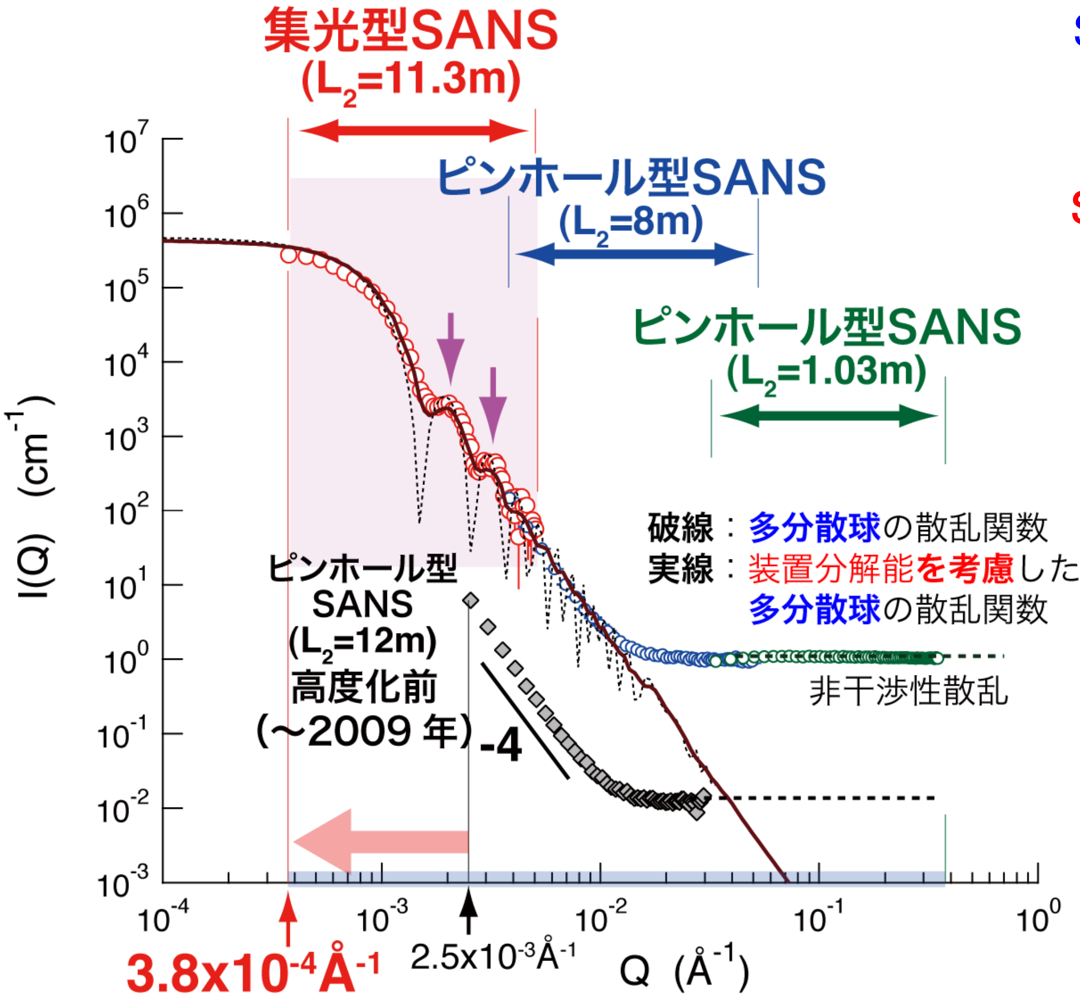

集光光学系(高強度モード)




高強度集光型SANSの活用により分解能を維持しつつ、入射強度が平均3.16倍増大することを確認。

# （2）高分解能集光型SANS

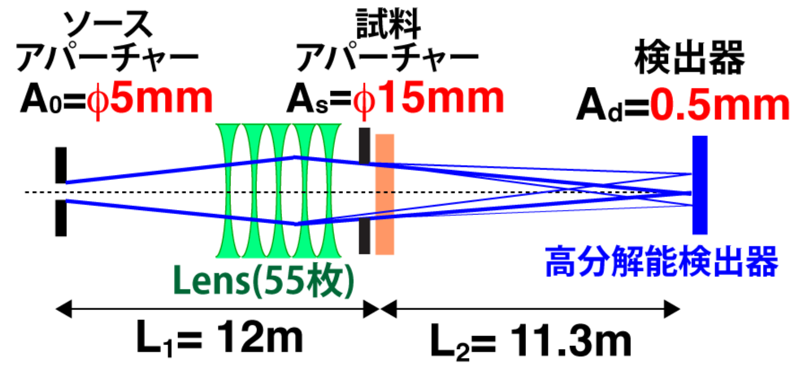
**観測限界（$Q_{min}$）を$10^{-3}$Å$^{-1}$から$10^{-4}$Å$^{-1}$に1桁拡張する**




Sample:ポリスチレンラテックス

・粒子半径：R=2980Å

**Setup:**




既存の集光レンズで集光させ、さらに散乱した中性子を高分解能検出器で計測することで、観測限界を約一桁拡張することに成功。
三桁におよぶQ領域を満遍なく計測することに成功。

# コンテンツ

- 粒子ー高分子溶液系
  1. ナノエマルション(NE)ー高分子系
  2. クレイー高分子系
- 3. 紐状ミセル

- 粒子分散系高分子溶液と紐状ミセルの比較
- まとめ

解析法:
（１） コントラスト変調法
（２） 配向系の散乱関数
（３） Percus-Yevick法、Hayter-Penfold法とPRISM法

# Shake gel

## Silica-PA

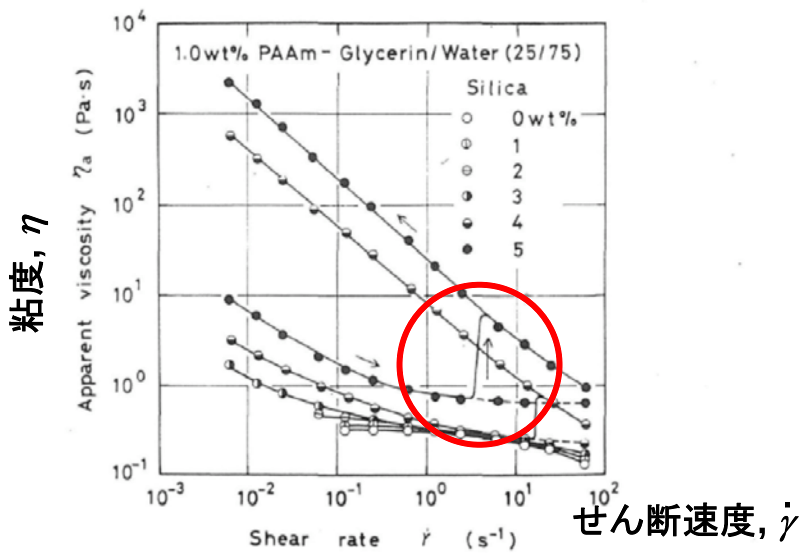



Fig. 7. Shear rate dependence of apparent viscosity for 1.0 wt % PAAm solution in glycerin/water mixture with 25/75 mixing ratio and the suspensions at different particle concentrations.

**Silica suspensions in polyacrylamide solutions**
**Y. Otsubo, K. Umeya**
**J.Rheology, 1984, 28, 95-108.**

## Laponite-PEO

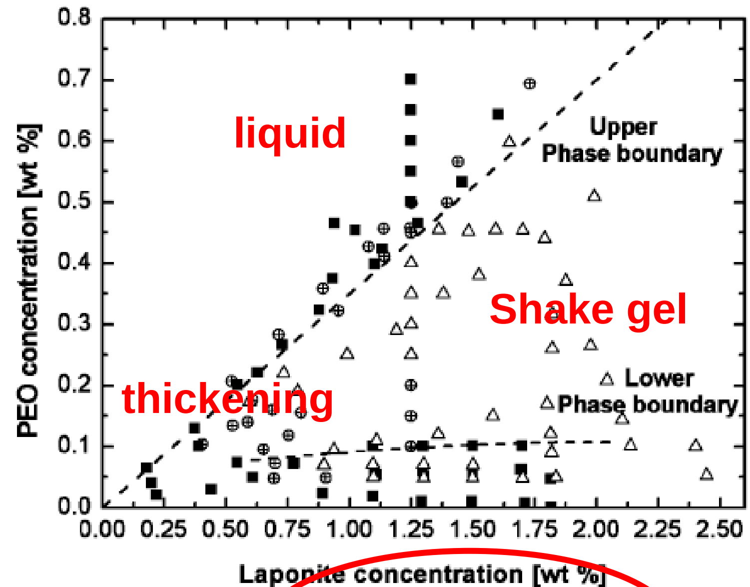



Fig. 1. Phase behavior of laponite–PEO 'shake-gels', formed by vigorous shaking. The open triangles represent mixtures that form shake-gels upon application of shear; the circles represent mixtures that shear-thicken and show an increase in viscosity but do not gel; and the solid squares represent mixtures that do not gel even when subjected to large shear. The molecular weight of PEO used is $M_w = 300\,000$ g $mol^{-1}$, with a radius of gyration $R_g = 32$ nm.

**Shear-induced gelation of laponite-PEO mixtures**
**J. Zebrowski, D. A. Weitz et al.**
**Colloid Surface and Interface, 213, 2003, 189.**

# Rheo-SANS


**Quartz cell**

Cylinder

Diameter : 48 mm

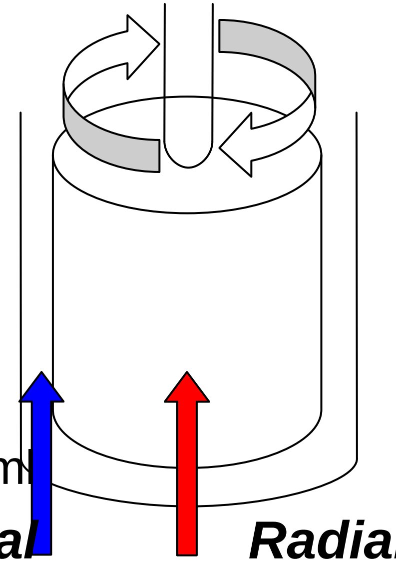
Angle : 2.2 °

Beaker

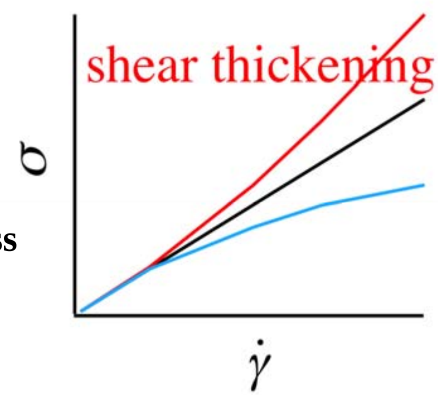
Diameter : 50 mm

Gap size : 1 mm

Sample amount: 10 ml

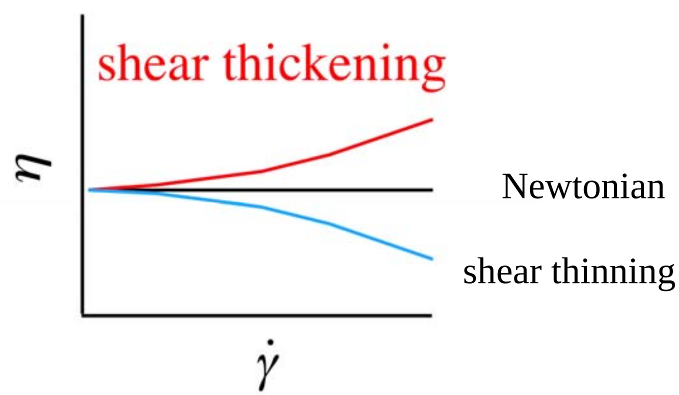



**SANS-U** $\lambda = 7 \pm 0.7$ Å, SDD = 1, 4, 8 m




$$\sigma / \dot{\gamma} = \eta$$

**viscosity**



# Sample

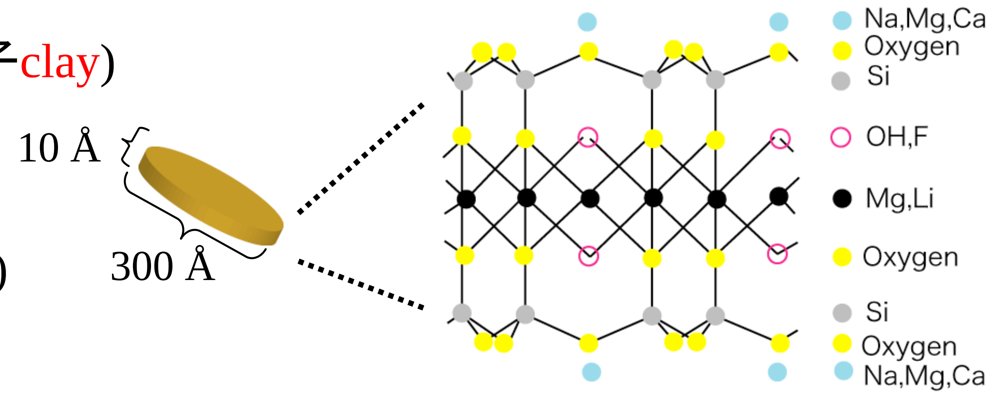
shake gel composed of clay-PEO mixture

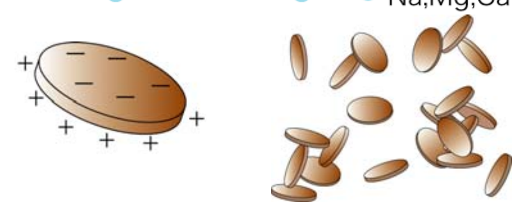
- 粒子 : Laponite (XLG)  (異方性粒子clay)
- 高分子 : poly(ethylene oxide) (PEO)

  $M_w = 400{,}000$

- 溶媒 : water

$$\left[ CH_2CH_2O - \right]_n$$



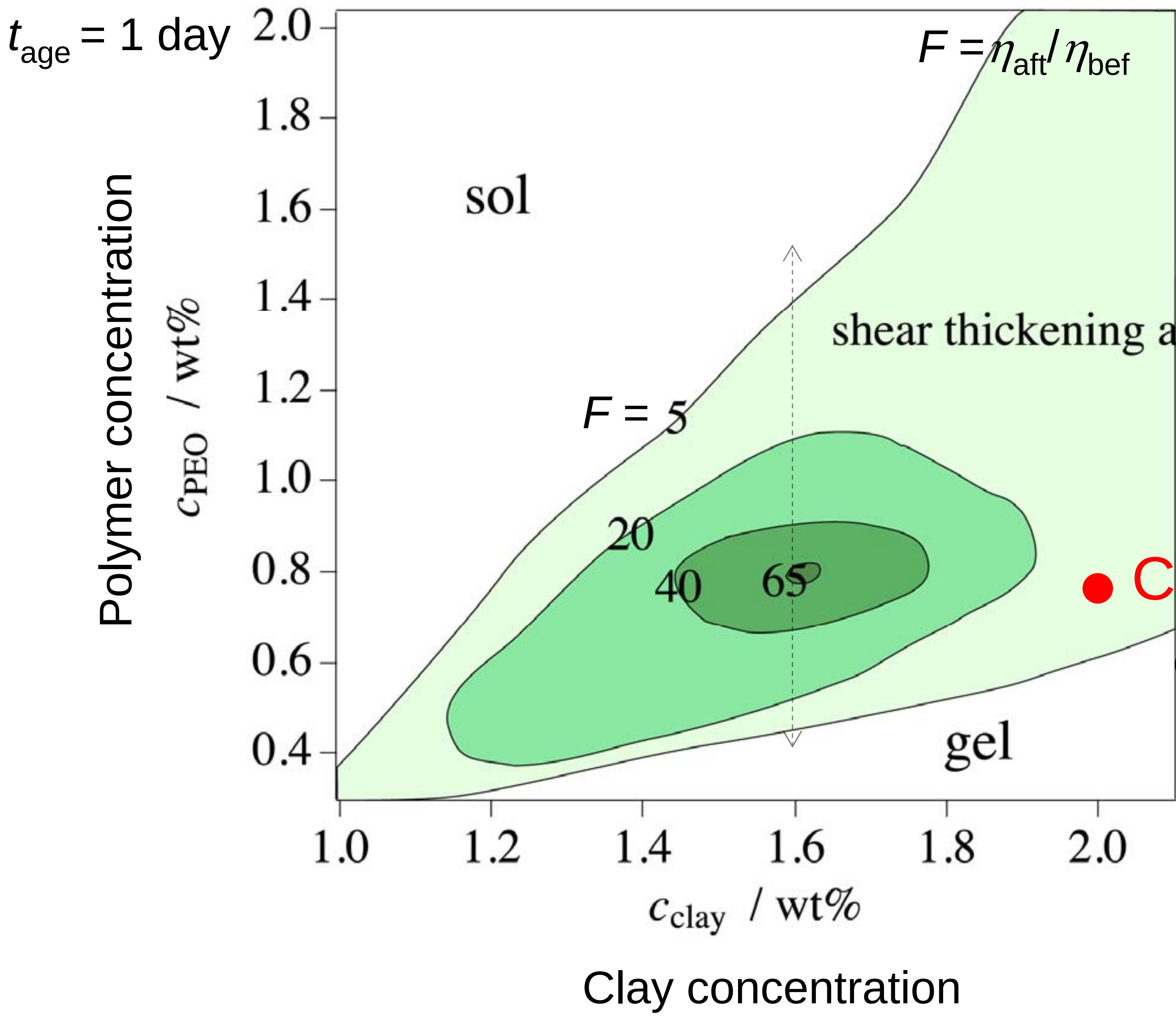



$H_2O$ and $D_2O$ mixtures for SANS

3成分を混合・撹拌することでサンプルを調製
clayとPEOの濃度を変え、
様々な混合比の溶液において室温で測定を行った

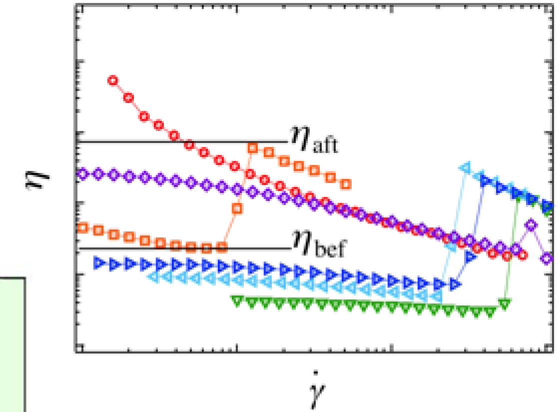
# clay-PEO混合溶液の相図

clay-PEO溶液の物性に関する相図

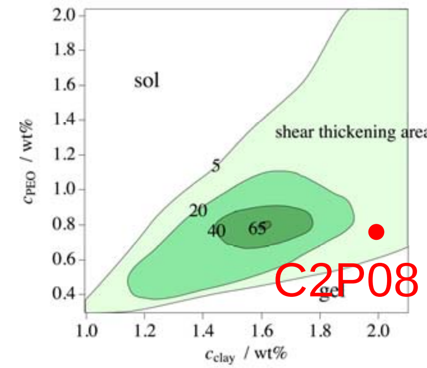



● C2P08

clay;2 wt%- PEO;0.8 wt%
混合溶液

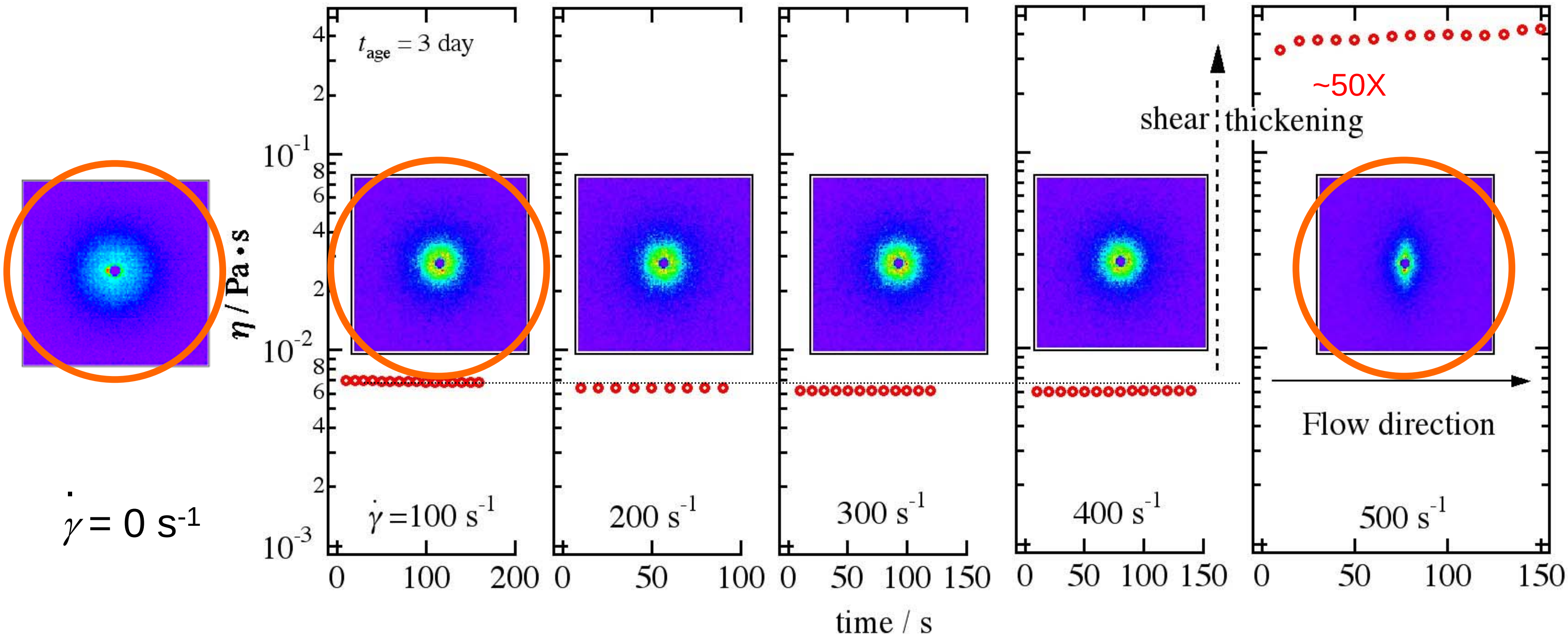


# 流動場における粘度とSANS測定




C2P08 $\phi_{D2O}$ =1 $t_{age}$ = 3 day

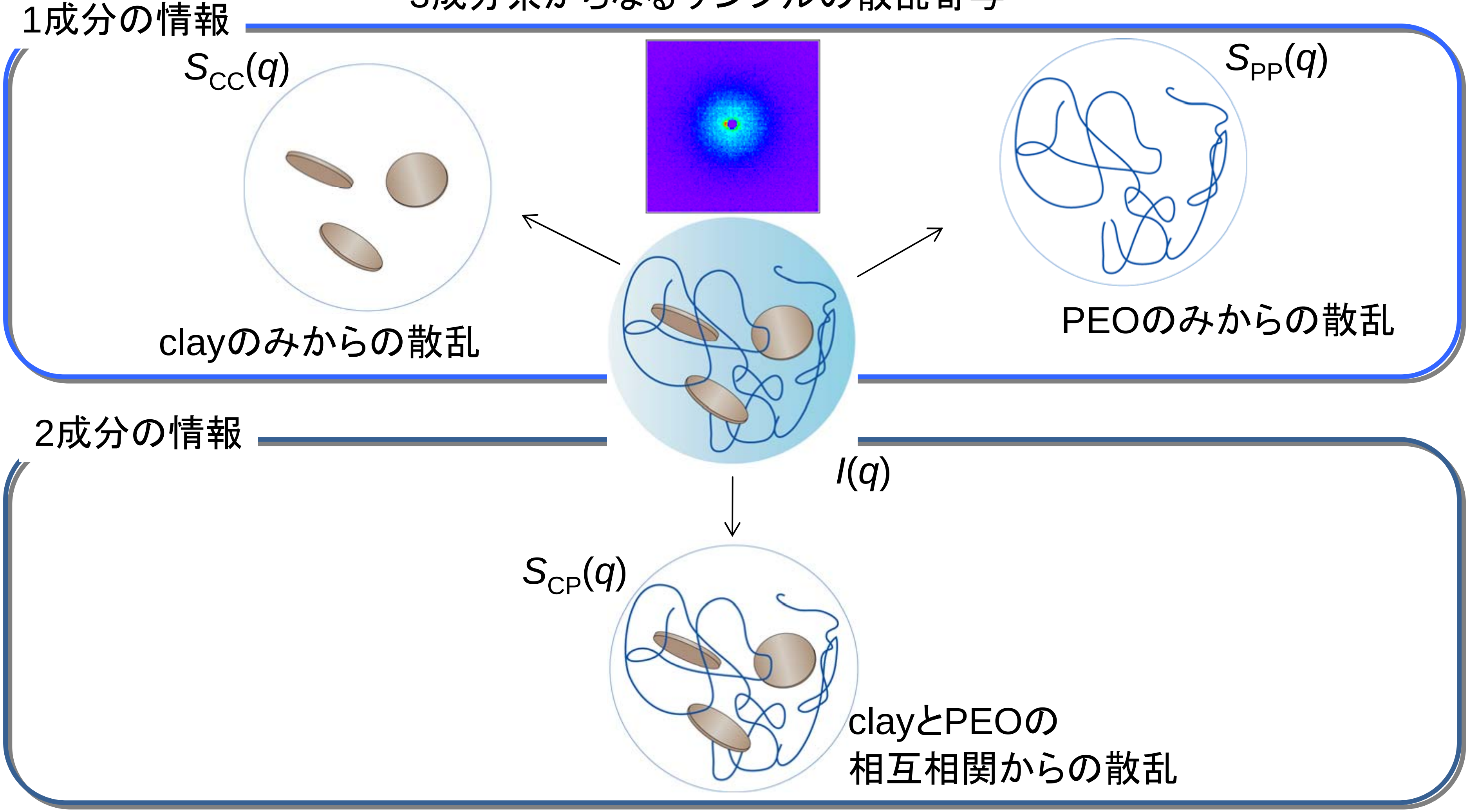
SDD = 8 m SDD = 4 m




*Macromolecules, 2010, 43, 7793.*

# コントラスト変調法

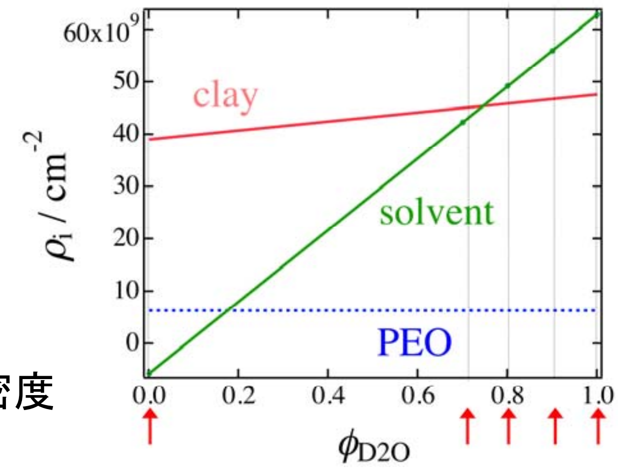
3成分系からなるサンプルの散乱寄与

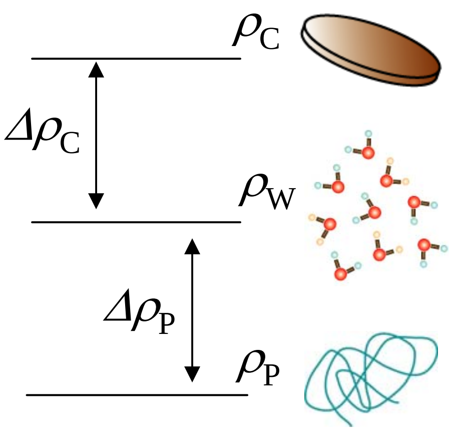


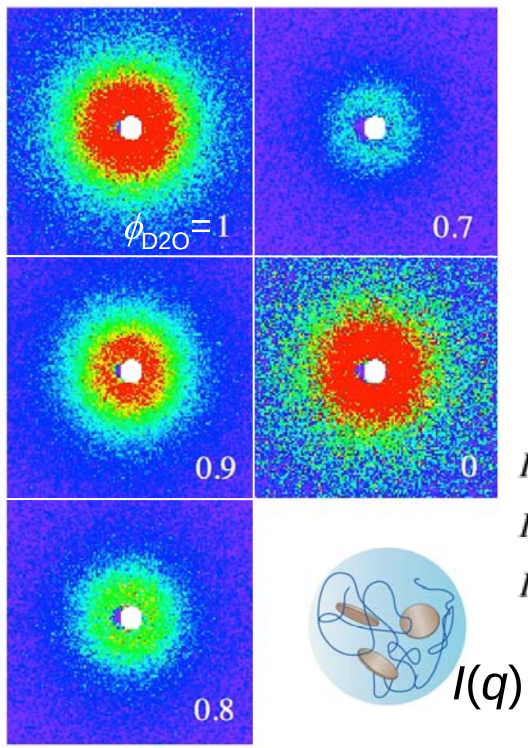

$$I(q) \approx \Delta\rho_C{}^2 S_{CC}(q) + 2\Delta\rho_C \Delta\rho_P S_{CP}(q) + \Delta\rho_P{}^2 S_{PP}(q)$$

# 部分散乱関数の導出

$$I(q) \approx \Delta\rho_C^{\ 2} S_{CC}(q) + 2\Delta\rho_C \Delta\rho_P S_{CP}(q) + \Delta\rho_P^{\ 2} S_{PP}(q)$$




様々な$D_2O$分率において$I(q)$を測定

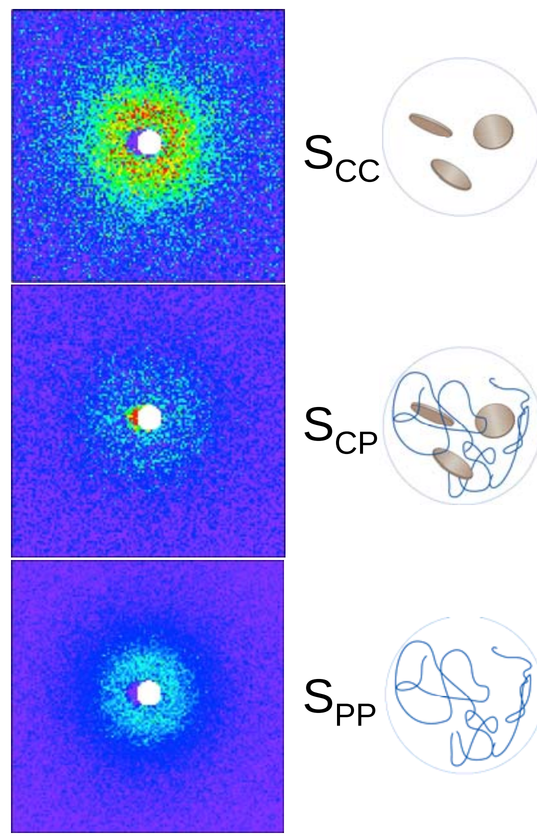
分解

$$I_1(q) \approx {}^1\Delta\rho_C^{\ 2} S_{CC}(q) + 2\,{}^1\Delta\rho_C\,{}^1\Delta\rho_P S_{CP}(q) + {}^1\Delta\rho_P^{\ 2} S_{PP}(q)$$

$$I_2(q) \approx {}^2\Delta\rho_C^{\ 2} S_{CC}(q) + 2\,{}^2\Delta\rho_C\,{}^2\Delta\rho_P S_{CP}(q) + {}^2\Delta\rho_P^{\ 2} S_{PP}(q)$$

$$I_3(q) \approx {}^3\Delta\rho_C^{\ 2} S_{CC}(q) + 2\,{}^3\Delta\rho_C\,{}^3\Delta\rho_P S_{CP}(q) + {}^3\Delta\rho_P^{\ 2} S_{PP}(q)$$

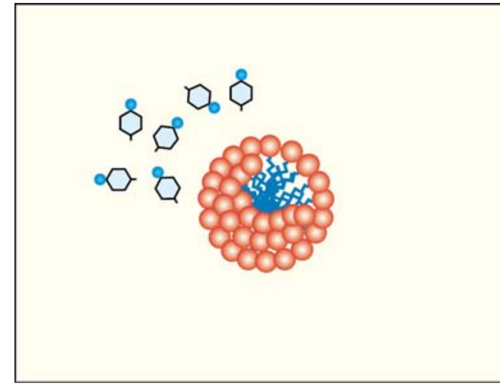
$$\vdots$$

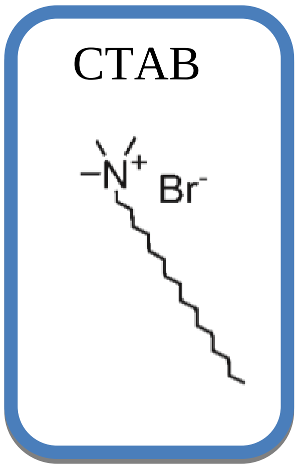


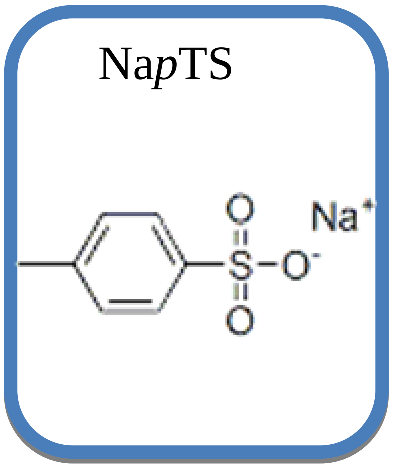

部分散乱関数

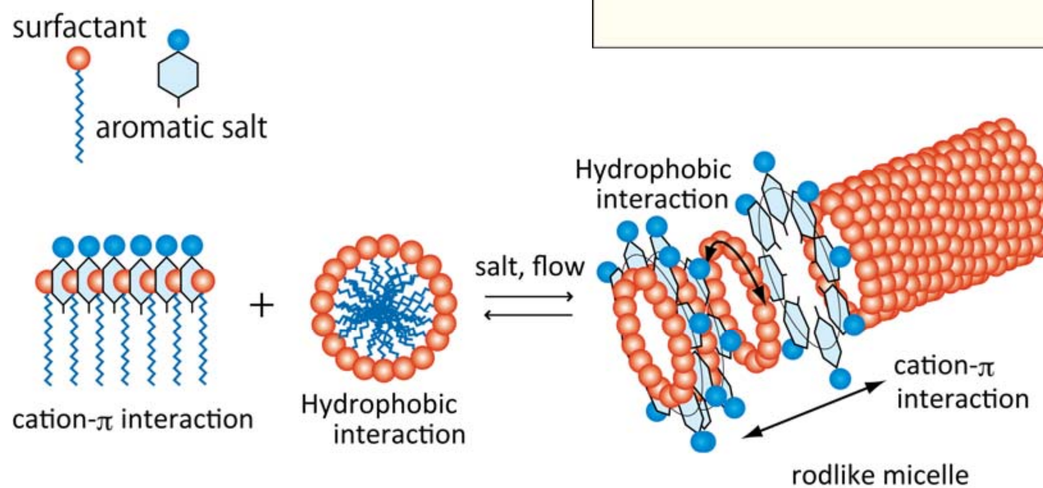
# CTAB

cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)はsodium *p*-toluene sulfonate (Na*p*TS)を加えると紐状のミセルを形成することがわかっている。






**レオロジー挙動の特徴**

1. 高ミセル濃度では動的粘弾性測定において、単一の緩和時間持つMaxwellモデルにきれいに従う
2. 高ミセル濃度において配向に伴ったshear thinning挙動が確認される
3. 低ミセル濃度において、この系特有のshear thickening挙動を示す

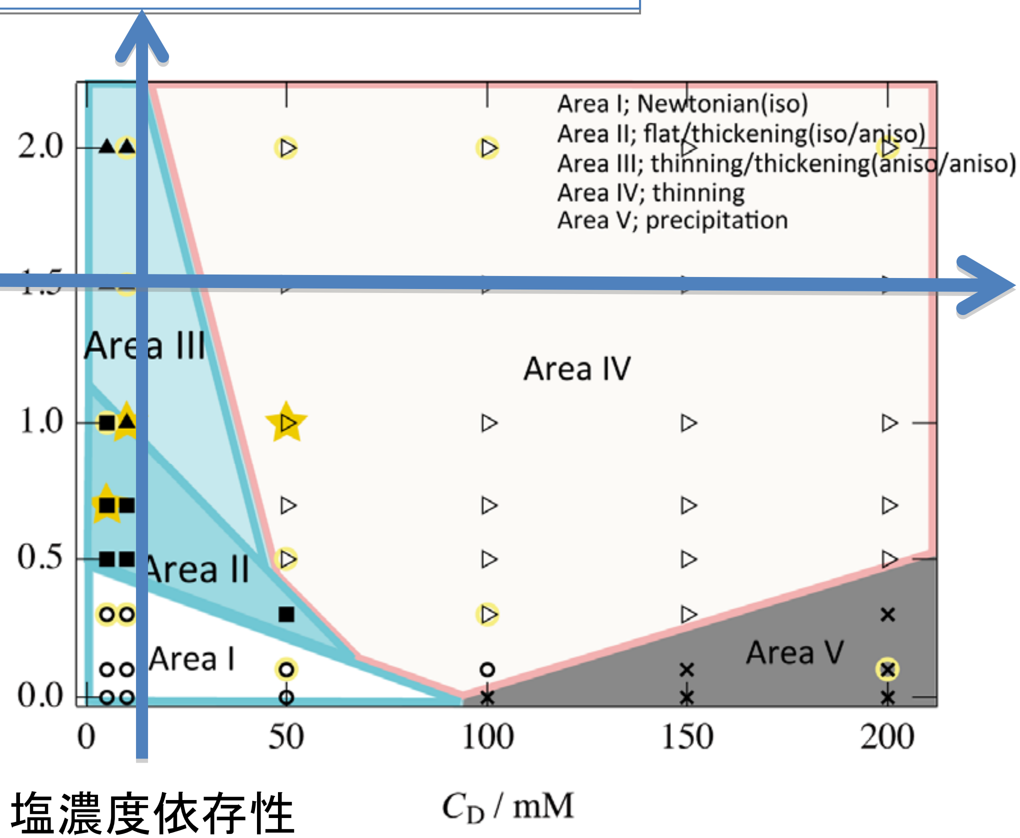
# 静置状態でのSANS測定

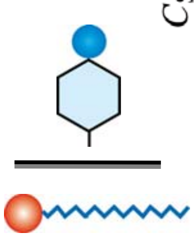
測定条件

CTAB濃度($C_D$)領域; 5〜200 mM
塩濃度($C_S$)とCTAB濃度($C_D$)の比; 0〜2.0
室温(25 ℃)

*$C_D$; CTAB濃度
$C_S$; Na*p*TS濃度
$C_S/C_D$; Na*p*TS とCTABの濃度比

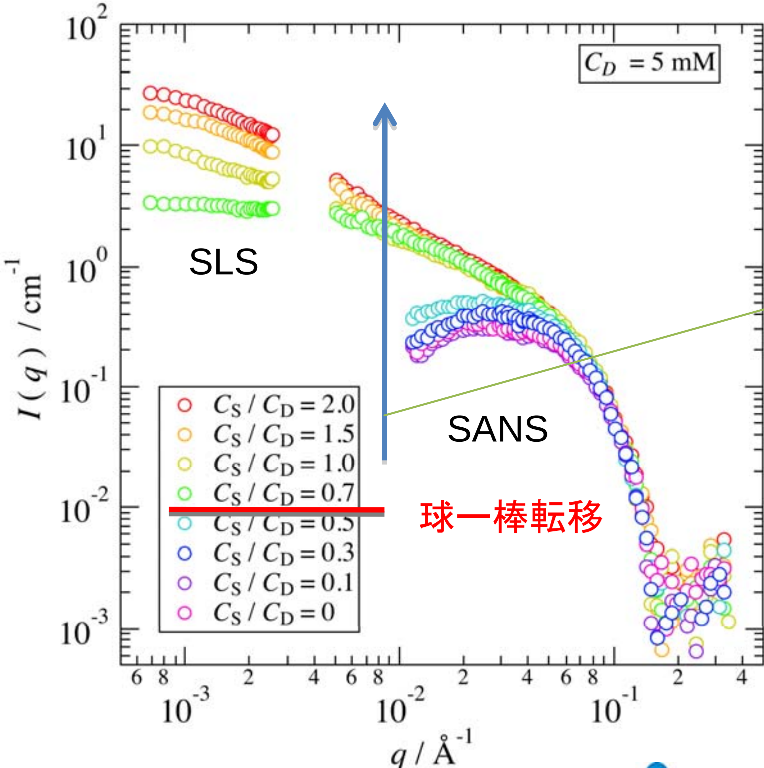
界面活性剤
濃度依存性

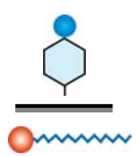


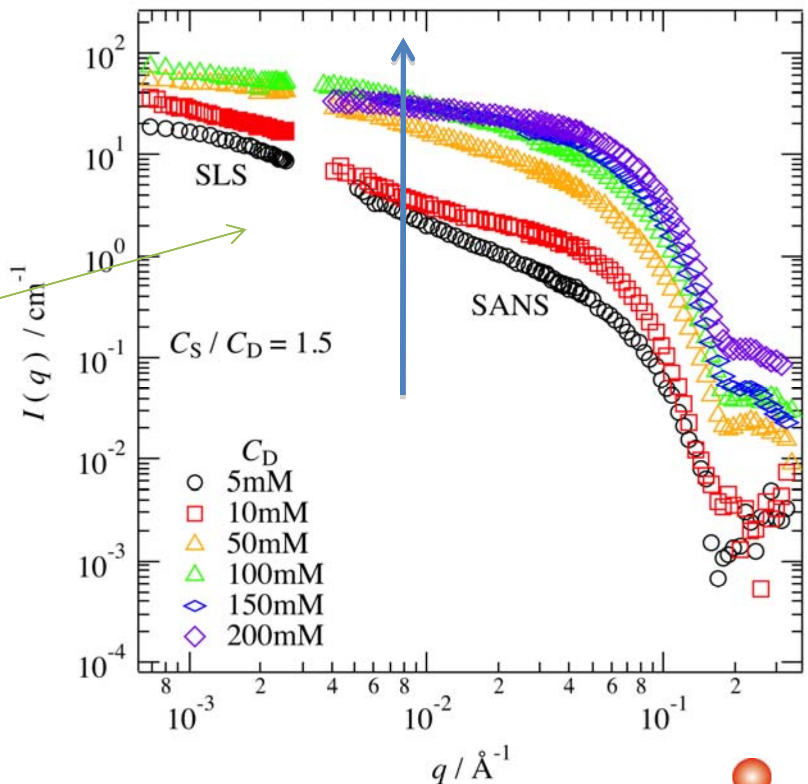
塩濃度依存性

# 静置状態での測定結果



塩濃度依存性

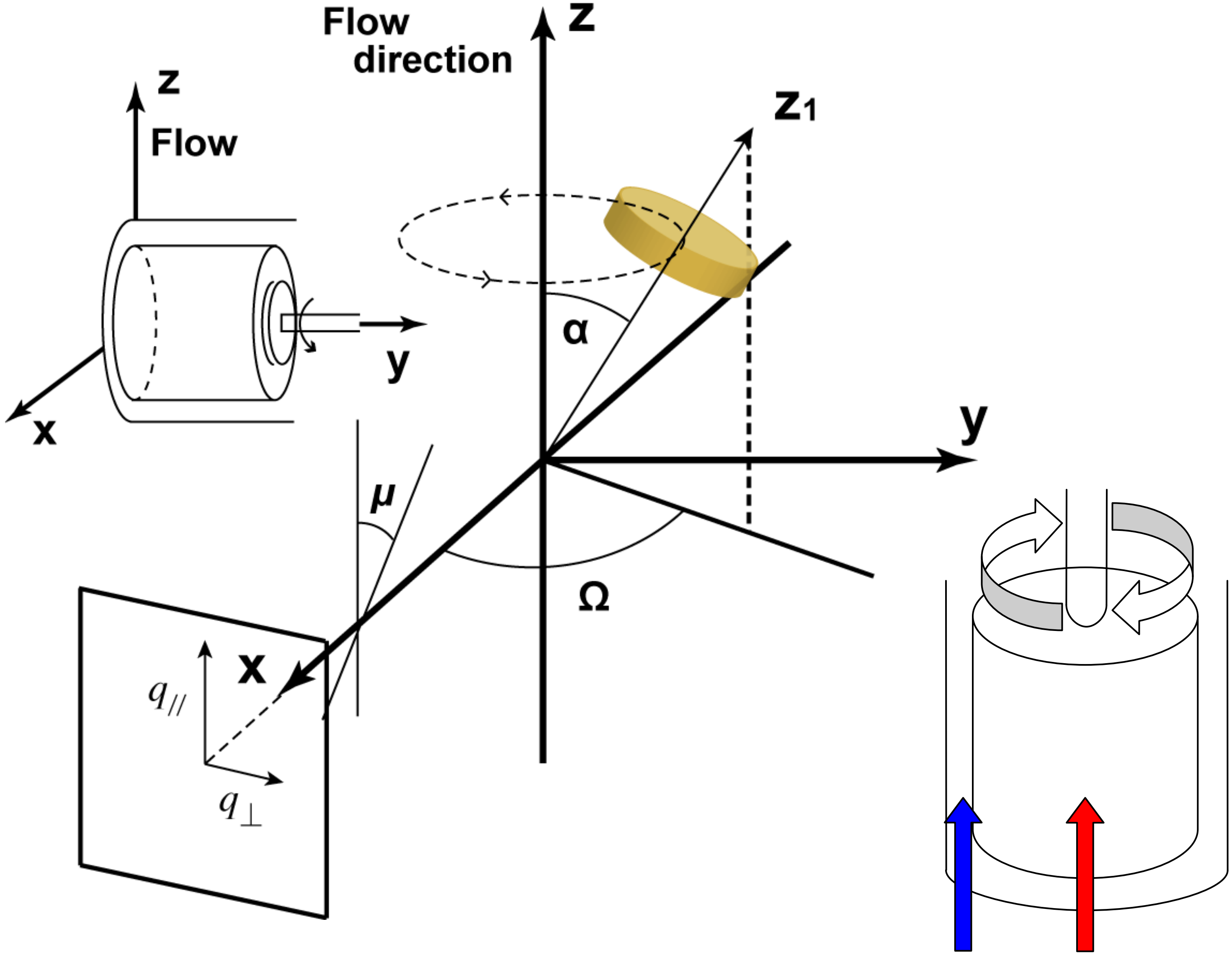



界面活性剤濃度依存性

$C_s/C_D$比：一定

球ー棒状ミセル転移

棒間干渉




tangential configuration

radial configuration

# フィッティング関数

$$f(Q) = \rho_0 V \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}R} \frac{\sin(\frac{L}{2}Q_z)}{\frac{L}{2}Q_z}$$

X軸入射

$$Q_x = Q(\cos\alpha\cos\Omega\sin\mu + \cos\alpha\cos\mu)$$

$$Q_y = Q(-\sin\Omega\sin\mu)$$

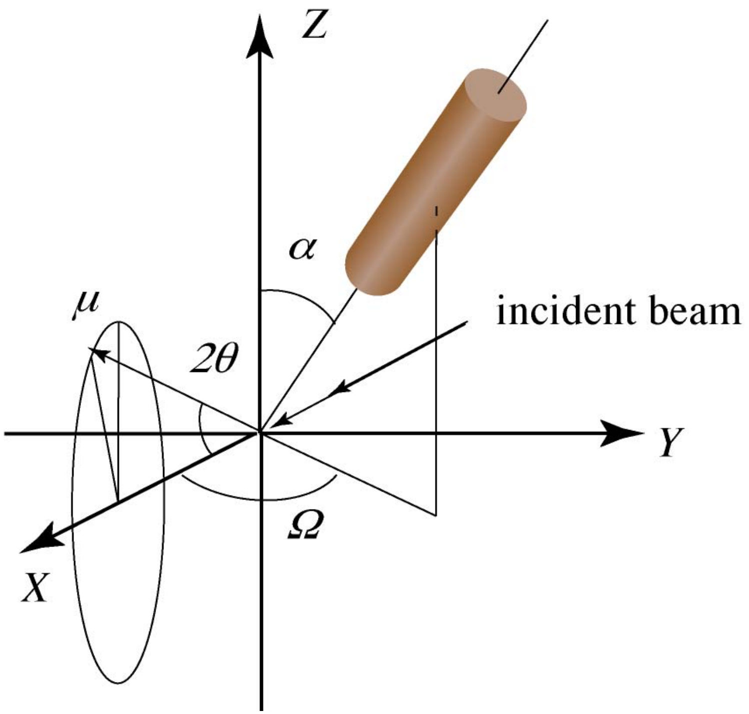
$$Q_z = Q(\sin\alpha\cos\Omega\sin\mu - \sin\alpha\cos\mu)$$

Z軸入射

$$Q_x = Q(\cos\alpha\cos\Omega\cos\mu + \cos\alpha\cos\Omega\sin\mu)$$

$$Q_y = Q(\sin\Omega\cos\mu - \sin\Omega\sin\mu)$$

$$Q_z = Q(\sin\alpha\cos\Omega\cos\mu + \sin\alpha\cos\Omega\sin\mu)$$




$$Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$$

# 球、棒の散乱関数

散乱関数 $I(q) = nV^2(\Delta\rho)^2 P(q)S(q)$

球状ミセル → 電荷を持つ球の関数

$$P_{\mathrm{sph}}(q) = \left[3\frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3}\right]^2$$

$S(q)$ → Hayter-Penfoldの式(電荷を持つ球)

紐状ミセル → 電荷を持つ棒の関数

$$P_{\mathrm{rod}}(q;\alpha) = \left[\frac{2J_1(Rq\sin\alpha)}{Rq\sin\alpha}\frac{\sin(Lq\cos\alpha)}{Lq\cos\alpha}\right]^2$$

$$P_{rod}^{random}(q) = \int_0^{\pi/2}\sin\alpha d\alpha P_{rod}(q;\alpha) / \int_0^{\pi/2}\sin\alpha d\alpha$$

$S(q)$ → PRISM式(電荷を持つ棒)

# The polymer reference interaction site model (PRISM)

今回フィッティングに用いた関数は形状因子にシリンダーの関数、
構造因子にPRISMモデルを用いた。
PRISMモデルの参考文献は後に載せた。
フィティングに使ったパラメーターは半径(R)、全長(L)、Debye長($l_D$)、
そして式の先頭の$n\Delta\rho^2 V^2$をまとめた定数(constant)である。

$$\left(\frac{d\sigma(q)}{d\Omega}\right) = n\Delta\rho^2 V^2 P_{cyl}(q)\frac{1}{1+\nu c(q)P_{rod}(q, L-2R)}$$

$$P_{cyl}(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{2J_1(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha}\frac{\sin(q\frac{L}{2}\cos\alpha)}{q\frac{L}{2}\cos\alpha}\right]\sin\alpha d\alpha$$

# The polymer reference interaction site model (PRISM)

$$c(q) = \frac{3\left[\sin(q2(R+l_D)) - q2(R+l_D)\cos(q2(R+l_D))\right]}{\left[q2(R+l_D)\right]^3}$$

$$\nu = \frac{(1+2(B+C)^2) + 2D(1+B+\frac{5}{4}C)}{(1-B-C)^4} - 1$$

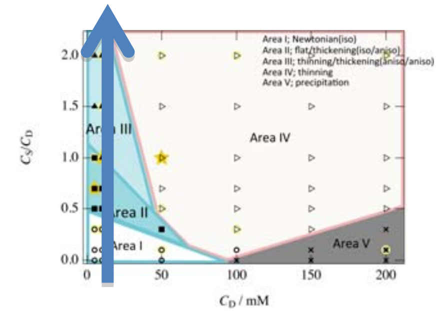
$$B = \pi R^2 L n$$

$$C = \frac{4}{3}\pi R^3 n$$

$$D = \frac{1}{2}\pi R L^2 n$$

$$P_{rod}(q) = \frac{2}{qL}\int_0^{qL}\frac{\sin t}{t}dt - \frac{4\sin^2(\frac{qL}{2})}{(qL)^2}$$

# 塩濃度依存性



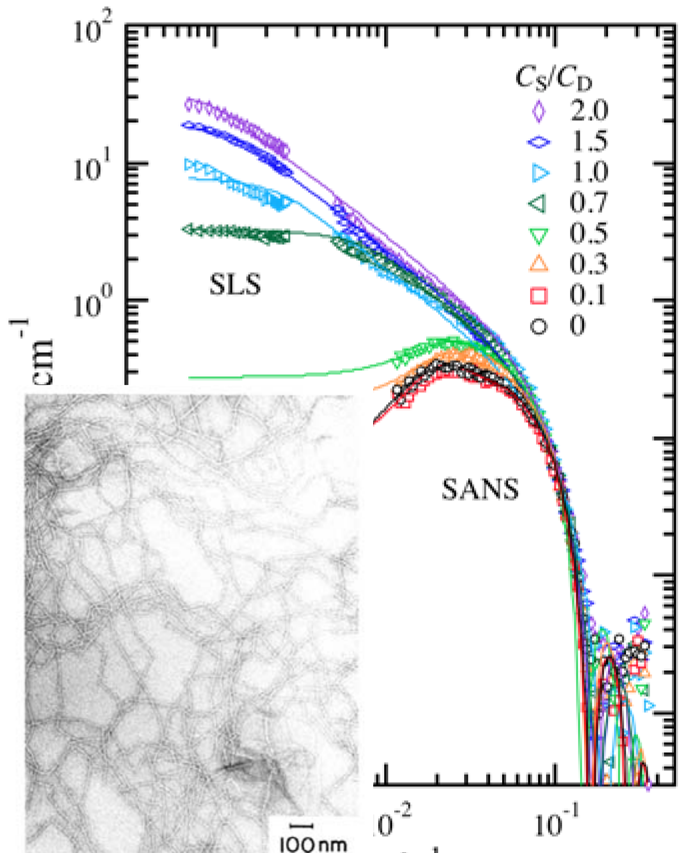
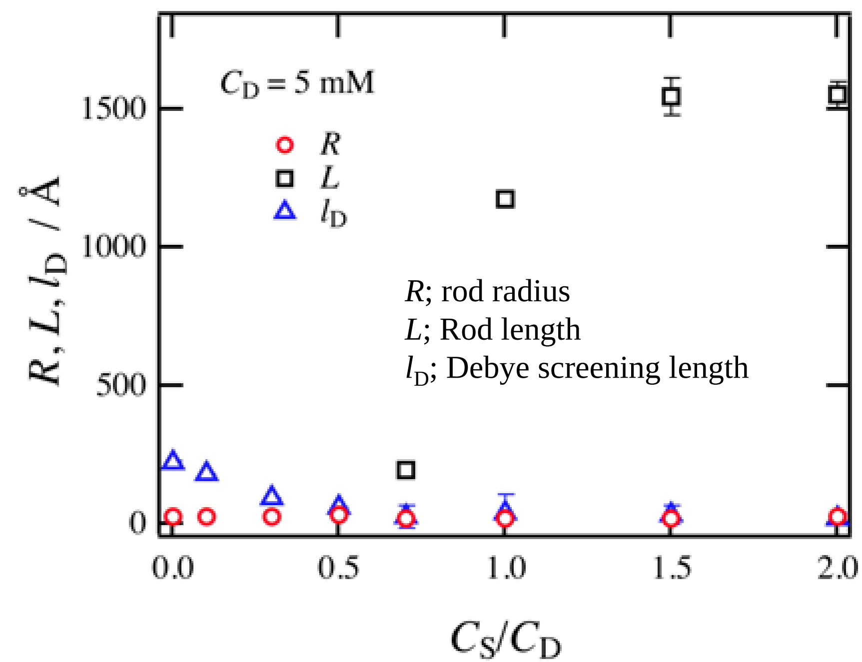
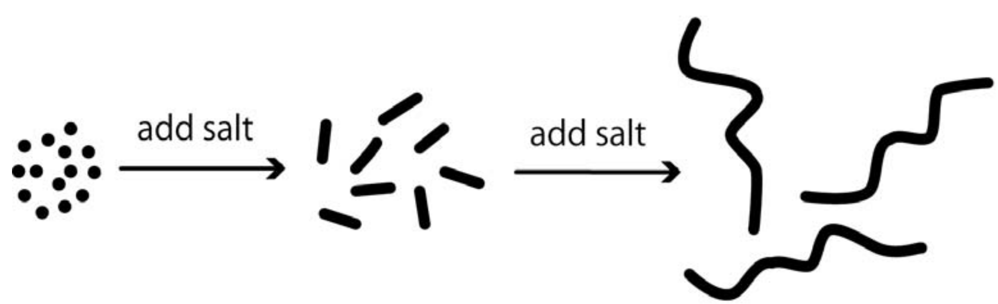




Figure 1. Electron micrograph of an aqueous cetyltrimethylammonium bromide–sodium salicylate solution with $C_D = 1.0 \times 10^{-3}$ and $C_S = 1.0 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}$. The details were described in our previous paper.[7]

Shikata et al., Langmuir, 1988



# 臨界鎖長（棒の半径）

$$l_c \le l_{\max} \approx (0.154 + 0.1265n)$$

$l_c$ ：臨界鎖長

$l_{\max}$ ：伸びきり鎖長

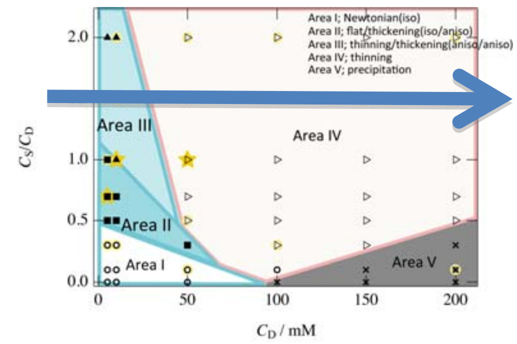
$n$ ：飽和炭化水素鎖の炭素原子数

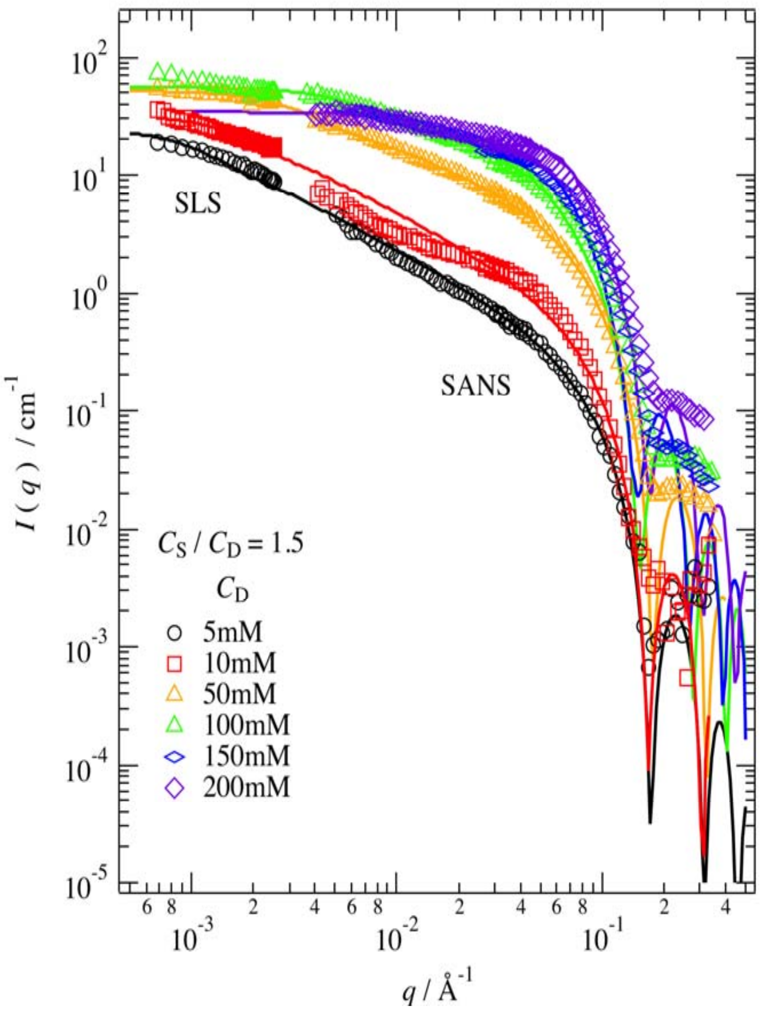
Tanford, C,(1973,1980) *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York.

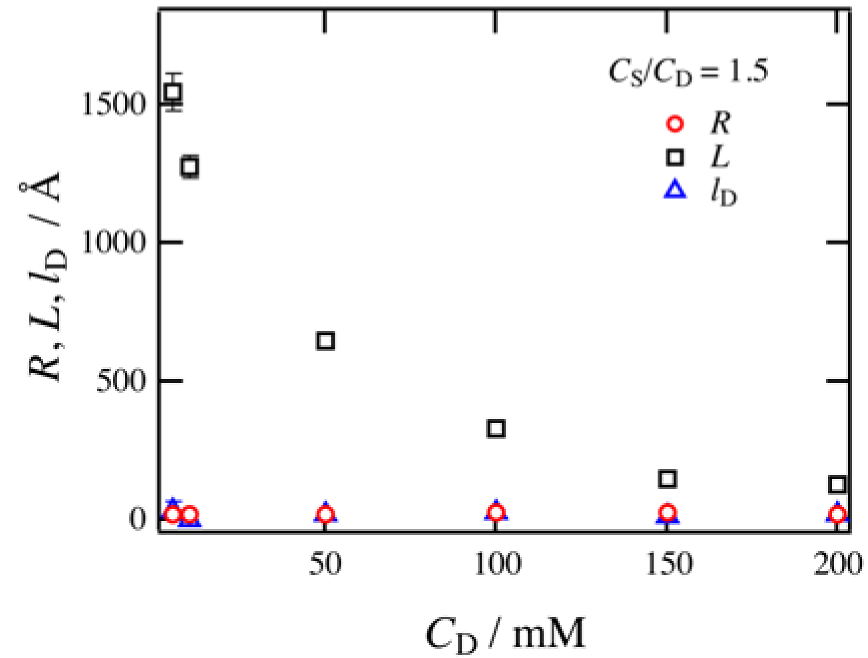
CTAB → $l_{\max} = 21.78 \mathring{A}$

フィッティング $R \approx 23 \mathring{A}$

# 界面活性剤濃度依存性

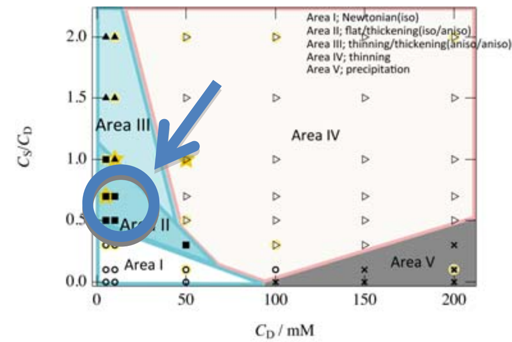


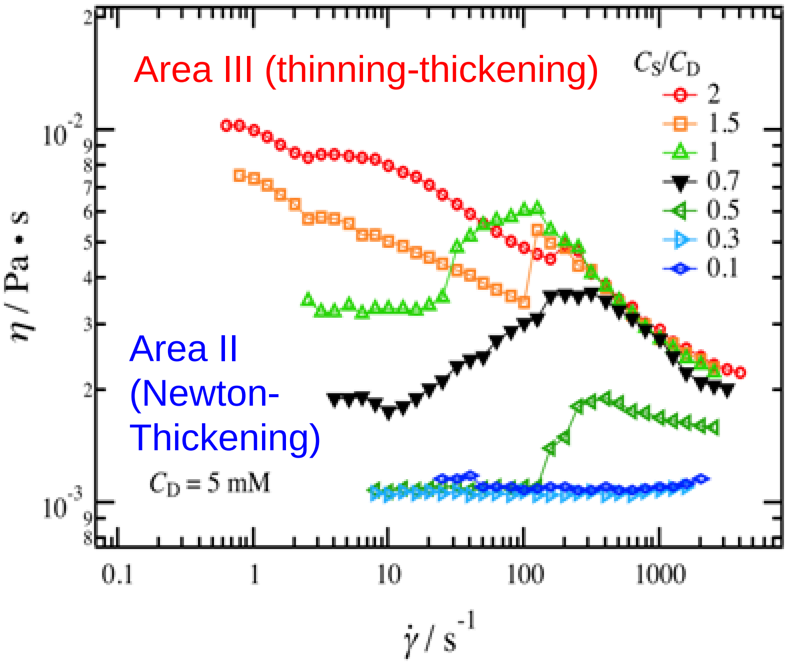



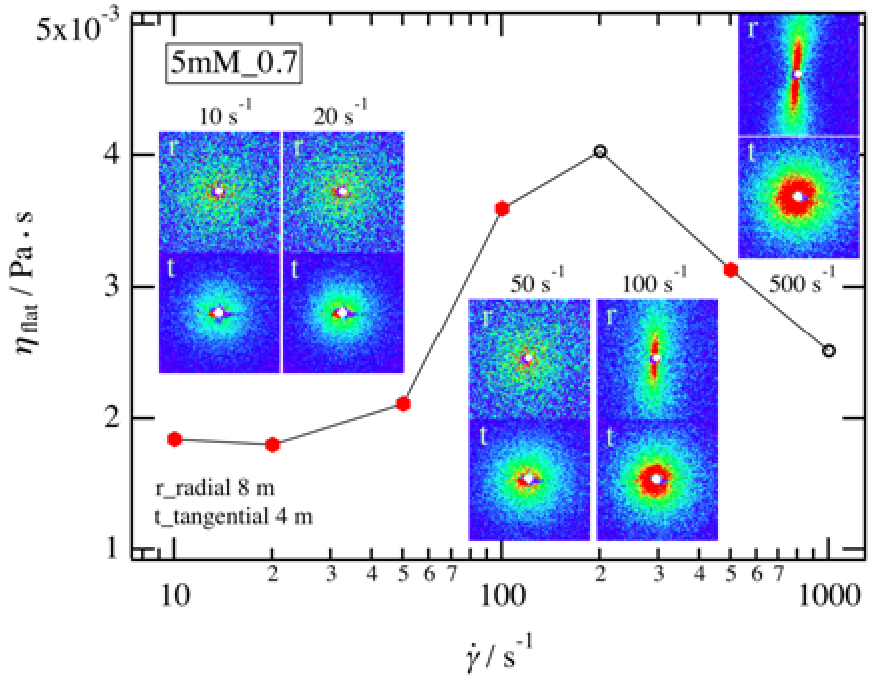




$C_D$増大に伴って$L$減少、$l_D$一定
→実際は減少していない
紐と紐が絡まって短くみえている

# Shear thickening
# (低ミセル濃度)
# Area II, III

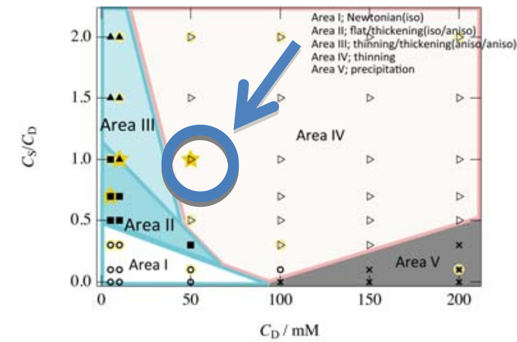


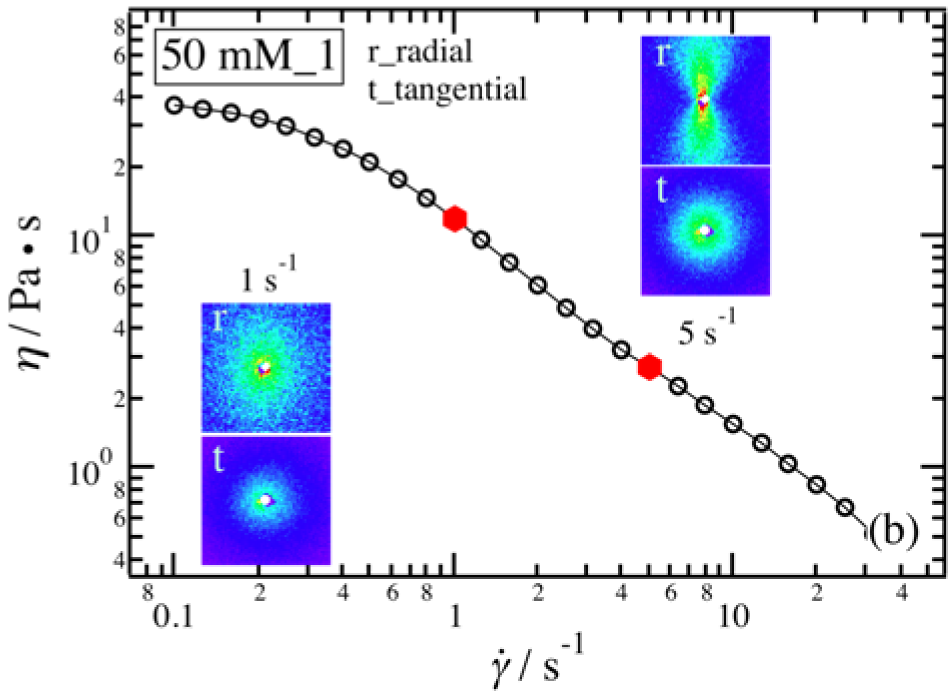



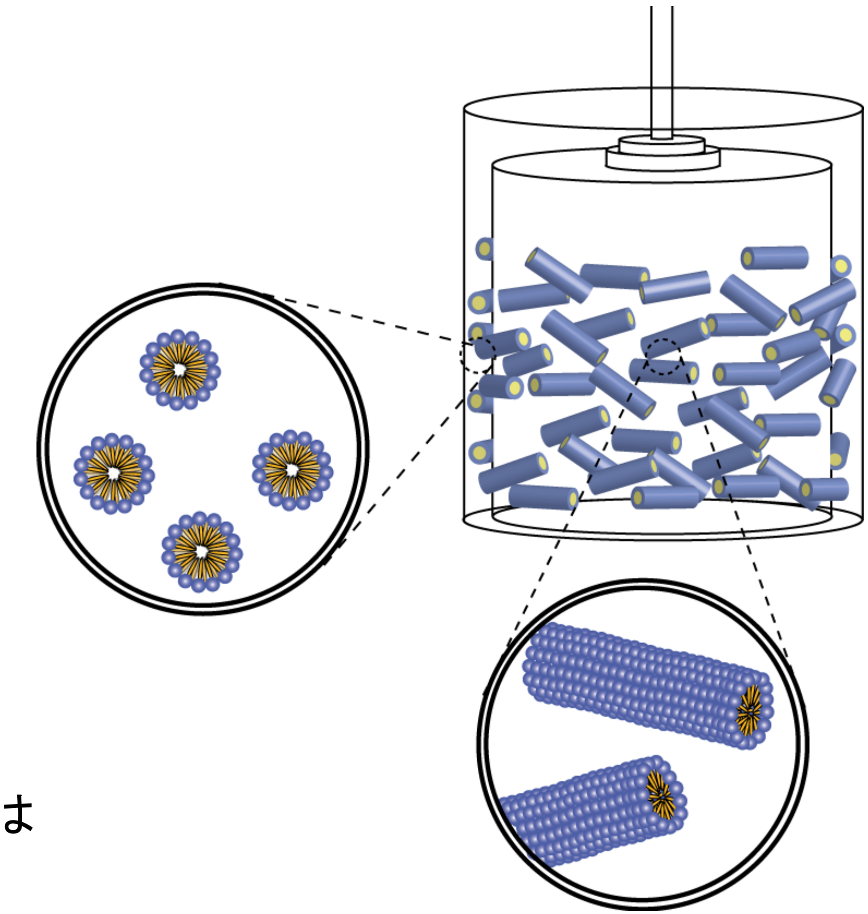




5mMは動的粘弾性($G'$, $G''$)の測定で絡み合いが確認されないような希薄領域。
Thickeningに伴って紐状ミセルが配向していることがわかる。

# Shear thinning
# (高ミセル濃度) Area IV

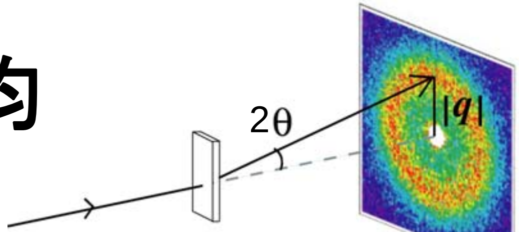


Shear thinningがおこる高ミセル濃度では
紐状ミセルの配向が観察できた

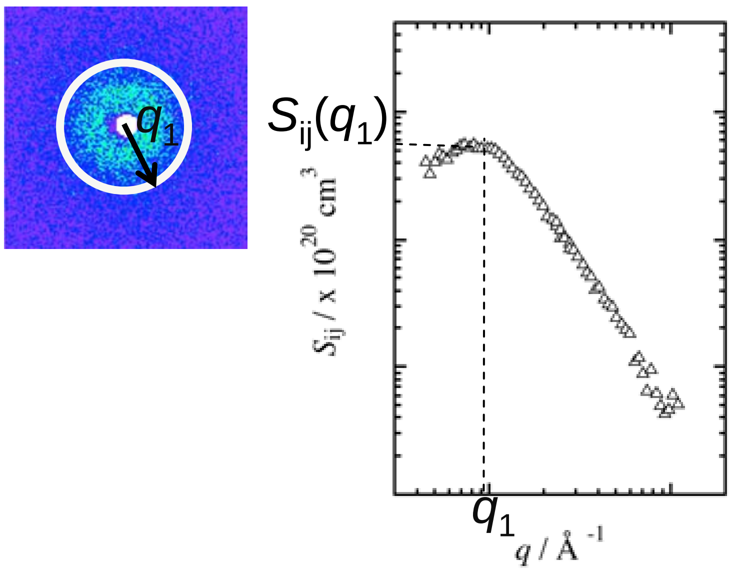
# 円環平均とセクター平均




$q = 4\pi/\lambda \sin\theta$

## 円環平均

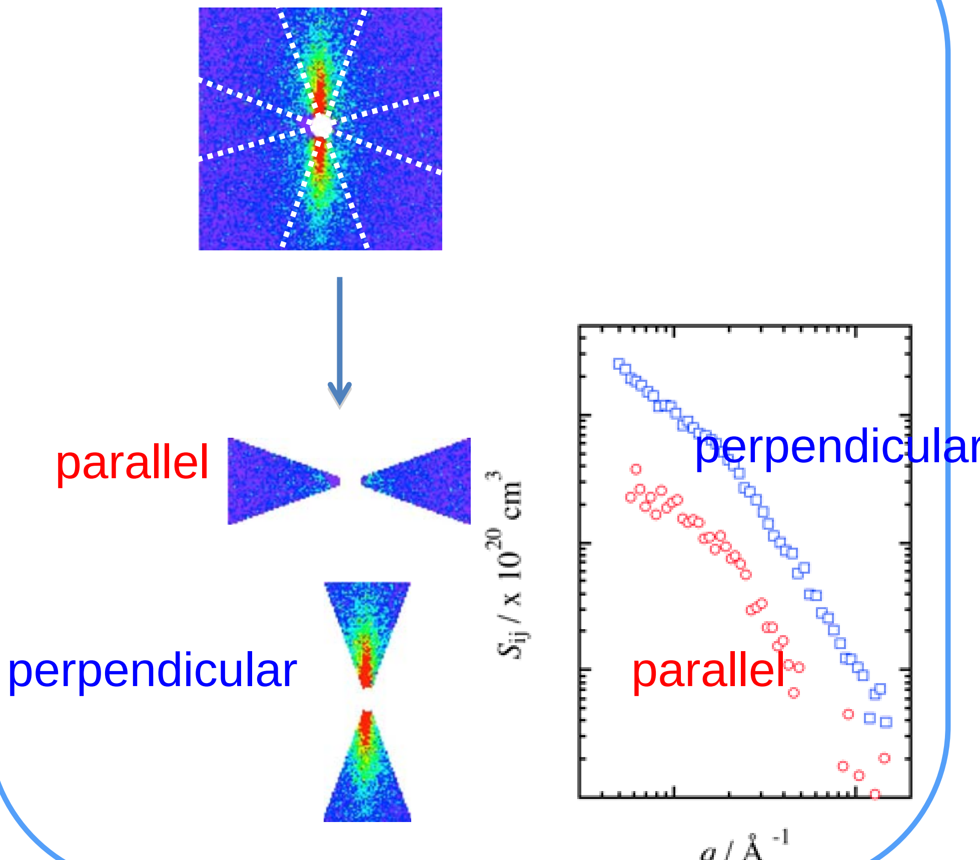
$\dot{\gamma} = 0,\ 100\ \mathrm{s}^{-1}$



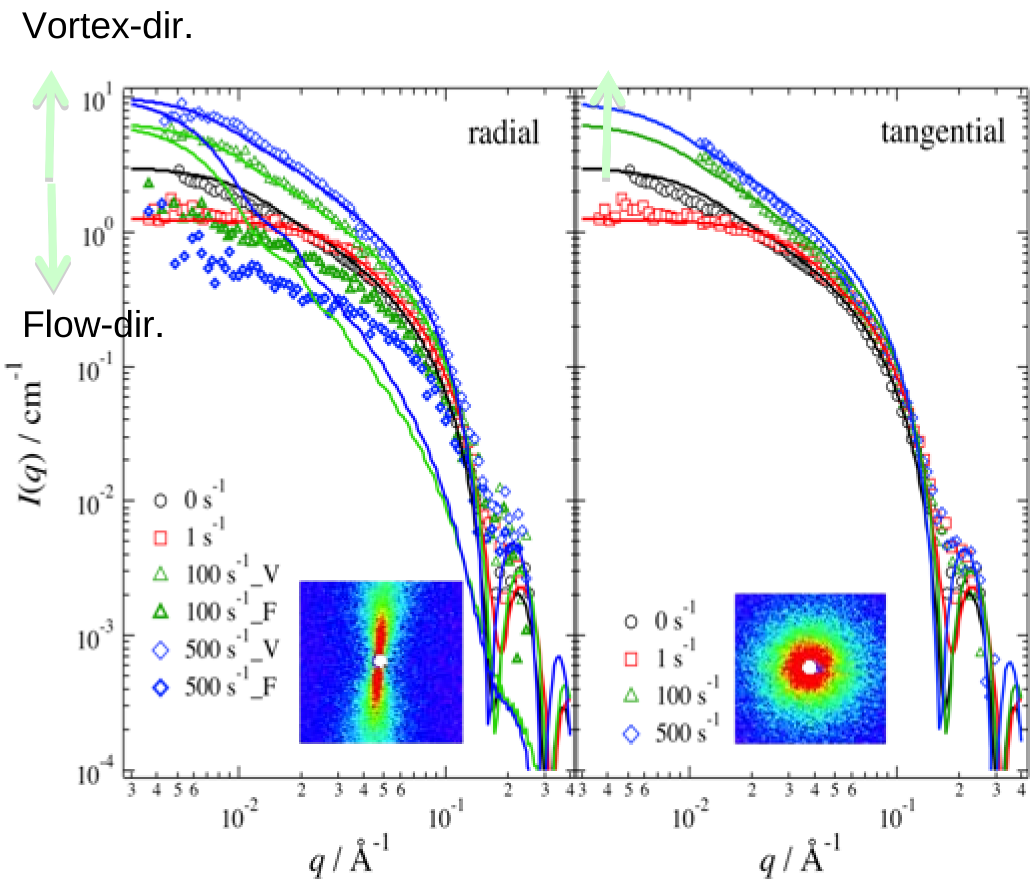

同心円上の散乱強度を平均

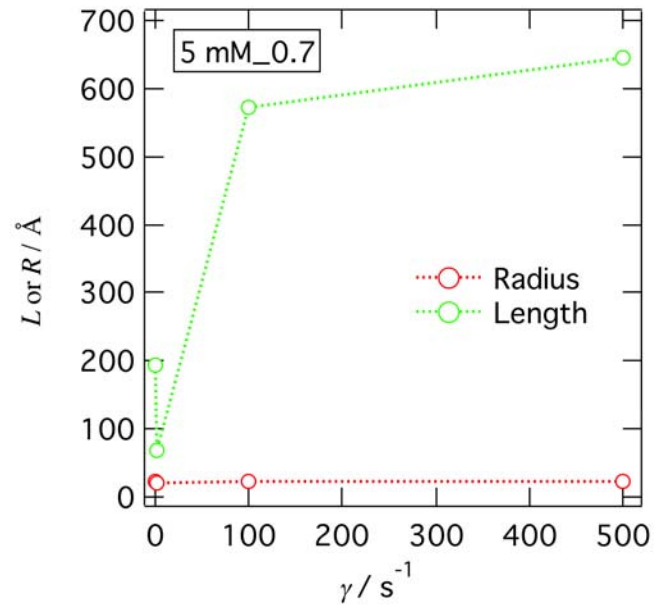
## セクター平均

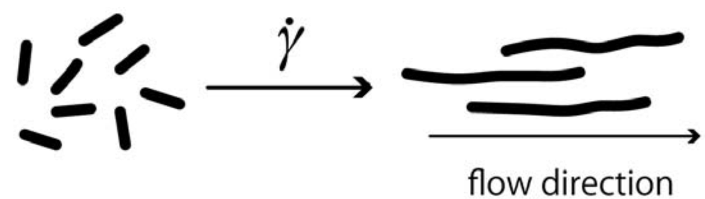
$\dot{\gamma} = 500\ \mathrm{s}^{-1}$



# Rheo-SANSデータとfitting



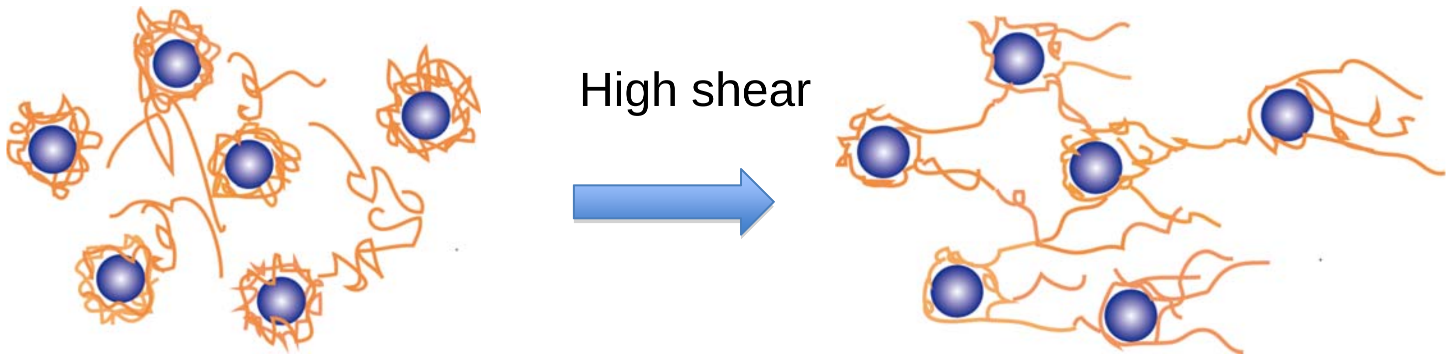



# Shear thickeningのメカニズムの比較

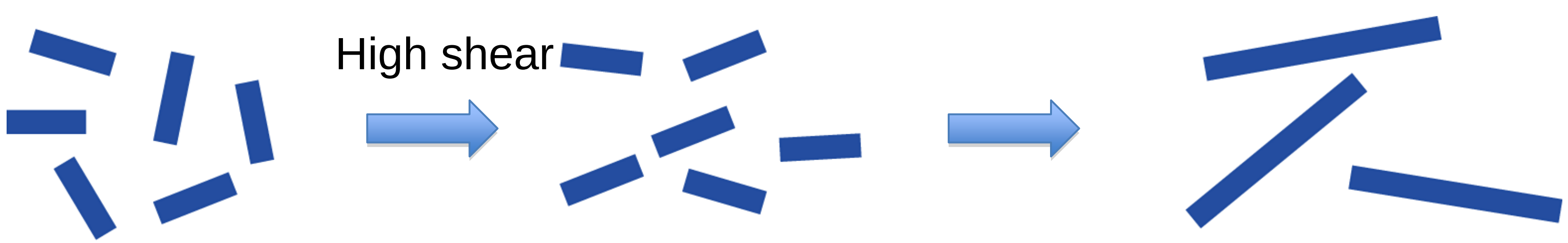
**粒子—高分子混合溶液**

高分子による粒子間の橋架け




**界面活性剤—塩混合溶液**

棒状粒子の連結・伸張化




いずれもある種のパーコレーション転移

# まとめ

クレイーPEO高分子溶液系

- クレイーPEO高分子溶液系においてshear thickening挙動が観察された。この時の構造変化をcontrast variation　SANSにより研究し、クレイへの高分子鎖の吸着、shear thickeningはパーコレーション転移であることを解明した。

CTAB−塩混合系

- CTAB-塩混合系は粒子ー高分子混合系と同様、特定濃度領域においてshear thickening挙動を示し、剪断による構造転移をすることが分かった。

- shear thickeningに伴う配向と、ミセルの伸長が確認された。この系のshear thickeningは、半径が変化していないことから紐状ミセルが剪断により流動方向に配向、連結し、より長い紐状ミセルへと転移したことで粘度増大するために起きる現象であると考えられる。

# publications & acknowledgement

## Nanoemulsion-polymer

- In situ small-angle neutron scattering and rheological measurements of shear-induced gelation
  ***J. Chem. Phys., 2007, 127, 144507.***
- Structure Characterization of Self-Standing Nano-Emulsion
  ***Langmuir, 2010, 26, 2430.***

## Clay-polymer

- Microscopic structure analysis of clay-poly(ethylene oxide) mixed solution in a flow field by contrast-variation small-angle neutron scattering
  ***Macromolecules, 2010, 43, 5075.***
- Rheo-SANS Studies on Structure Evolution in Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solutions
  ***Macromolecules, 2010, 43, 7793.***

## Rodlike micelles

- Rheo-SANS Studies on Shear-thickening/thinning in Aqueous Rod-like Micellar Solutions
  ***Langmuir, 27, 1731–1738. (Feb. 22, 2011)***

# 謝 辞

岩瀬裕希 （SANS-U高度化）
遠藤仁（コントラスト変調）
松永拓郎、竹田麻希子、草野巧巳 （実験およびPRISM解析）

東大物性研共同利用，JRR-3

# Appendix: Percus-Yevick scattering function

M. Shibayama (2006/12/19)

## 1. Scattering function for spheres

$$I(q) = KNP(q)$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\phi$$

$$P(q) = {v_0}^2\Phi^2(qR)$$

$v_0$ is the volume of the sphere, $v_0 = (4\pi/3)R^3$.

For spherical particles,

$$\Phi(qR) = \frac{3}{(qR)^3}\left[\sin(qR) - (qR)\cos(qR)\right]$$

$$I(q) = KN{v_0}^2\Phi^2(qR)$$

## 2. Interference functions

$$I(q) = KNP(q)S(q)$$

$$S(q) = 1 + 4\pi n\int_0^\infty [g(r)-1]\frac{\sin(qR)}{(qR)}r^2 dr$$

$n$ is the number density and
$g(r)$ is the radial distribution function.

Debye solved it for gases of hard spheres with

$$g(r) = \begin{cases} 0 & r < 2R \\ 1 & r \geq 2R \end{cases}$$

$$I(q) = KN{v_0}^2\Phi^2(qR)\left[1 - 8nv_0\Phi(2qR)\right]$$

However, this function becomes negative for low
Volume fractions of hard spheres ≤ 0.125
(Fournet)

Fournet's treatment
(two-body to three-body interactions.)

$$I(q) = KNP(qR)\frac{1}{1 - n(2\pi)^{3/2}\varepsilon\beta(qR)}$$

$$\beta(qR) = \frac{2}{(2\pi)^{1/2}}\int_0^\infty\left[e^{-\phi(r)/kT} - 1\right]\frac{\sin(qR)}{(qR)}r^2 dr$$

$$\varepsilon \approx 1$$

For hard-sphere fluids,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r \leq 2R \\ 0 & 2R < r \end{cases}$$

$$I(q) = KN{v_0}^2\Phi^2(2qR)\frac{1}{1 + 8nv_0\Phi(2qR)}$$ (Fournet's Equation)

# 3. Ornstein-Zernike function

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1$$
$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n\int c(r_{13})h(r_{32})d\mathbf{r}_3$$

$c(r_{12})$ is the direct correlation function.
$h(r_{12})$ is the total correlation function.

$$S(q) = \frac{1}{1 - nC(q)}$$

$C(q)$ and $S(q)$ are the Fourier transform of the direct and total correlation function.

# 4. Percus-Yevick equation

Percus-Yevick approximation for direct correlation function.

$$c(r) \cong \left[e^{-\phi(r)/kT} - 1\right]e^{\phi(r)/kT} g(r)$$

Werheim-Thiele treatment for classical hard sphere fluids.

$$c(r) = -\left(\alpha + \beta s + \gamma s^3\right) \quad \text{for} \quad r < 2R$$

a polynomial solution.

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\beta = -\frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

where, $s = \dfrac{r}{2R}, \quad \eta = \dfrac{4\pi R^3 n}{3}$

$$C(q,R,\eta) = -4\pi\int_0^{2R}\left(\alpha + \beta s + \gamma s^3\right)\frac{\sin(qR)}{(qR)}r^2 dr$$

$$S(q,R,\eta) = \frac{1}{1 + 24\eta[G(A)/A]}$$

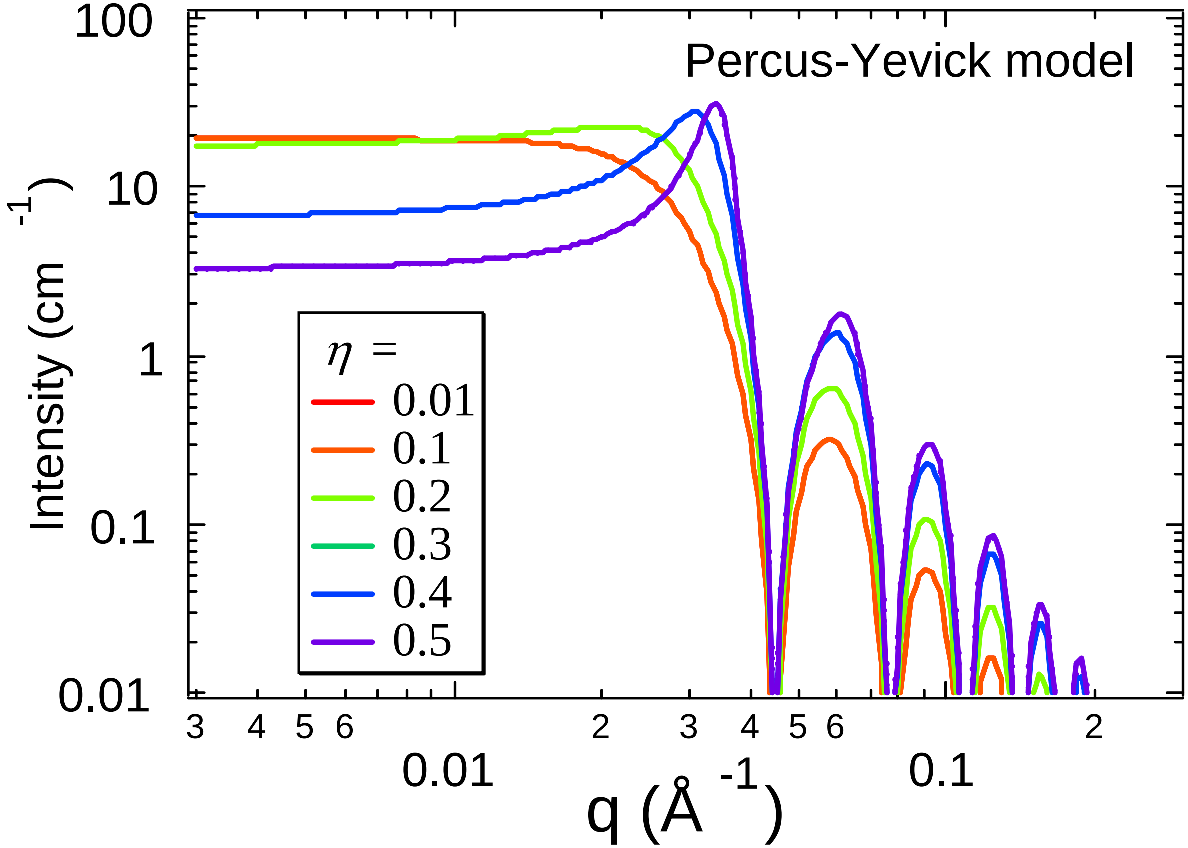
$$A = 2qR$$

$$G(A) = \frac{\alpha}{A^2}(\sin A - A\cos A)$$
$$+\frac{\beta}{A^3}[2A\sin A + (2-A)\cos A - 2]$$
$$+\frac{\gamma}{A^5}\left\{-A^4\cos A + 4\left[\left(3A^2 - 6\right)\cos A + \left(A^3 - 6A\right)\sin A + 6\right]\right\}$$

$$I_N(q,R,\eta) \equiv \frac{I(q)}{I(0)} = \frac{S(q)P(q)}{S(0)P(0)} = S(q,R,\eta)\Phi^2(qR)\alpha$$

$$\Phi(0) = 1, \quad S(0) = 1/\alpha$$

# Model calculation



# Reference


1. **Percus-Yevick**
   J. K. Percus, G. J. Yevick,
   Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates
   Phys. Rev., 110, 1-12 (1958).

2. **Hayter-Penfold**
   J. B. Hayter, J. Penfold,
   An analytic structure factor for macroion solutions
   Mol. Phys., 42, 109-118 (1981)

3. **The polymer reference interaction site model (PRISM)**

   1. Borsali,R.,Pecora,R. , Soft-matter Characterization. p208
   2. Lindner,P. and Zemb,T. ,
      Neutrons,X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter.
      Elsevier, Amsterdam, p.381
   3. Schweizer, K.S. and Curro, J.G. (1994)
      *Adv. Polym. Sci., **116, 319–377.***