

成果報告集
フロンティアソフトマター
開発専用ビームライン产学連合体

2011 年度

**FSBL
03XU**



Advanced Softmaterial BL Consortium

フロンティアソフトマター 開発専用ビームライン产学連合体

FSBL 03XU



Advanced Softmaterial BL Consortium

AsahiKASEI

関西学院大学
KWANSEI GAKUIN UNIVERSITY

Canon

kuraray

SHOWA
DENKO

住友化学
SUMITOMO CHEMICAL

住友ゴム工業株式会社
SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.

住友ペークライト株式会社

DIC

DIC 株式会社

Color & Comfort by Chemistry

TEIJIN
Human Chemistry. Human Solutions

DENSO

TOYOB

'TORAY'
Innovation by Chemistry

NITTO DENKO

BRIDGESTONE

三井化学

三菱化学

三菱レイヨン

YOKOHAMA

成果報告書(2011年度版)発刊にあたって

フロンティアソフトマター開発
専用ビームライン产学連合体 代表
住友ベークライト株式会社
先進技術開発研究所
所長 竹田 敏郎



フロンティアソフトマター開発専用ビームライン产学連合体(FSBL)はSPring-8初の产学連携の専用ビームラインを活動の場とする組織として誕生し、2010年2月にビームラインが竣工してほぼ3年が経過いたしました。この間各企業グループにおかれましては着実な研究成果を挙げられていることは誠に喜ばしい限りでございます。これも一重に参加企業グループの運営委員の皆様や学術の皆様、理研並びにJASRIの関係者の多くの方々のお力添えの結果と存じます。この場をおかりし、心より感謝申し上げます。

さて我々FSBLも4年目を迎えるにあたって2015年に予定されている中間評価を念頭に置いて新しい試みを実施すべく幾つか計画中です。その一つが旭化成グループと住友ベークライトグループが共同提案した企業間連携の『熱硬化研究分科会』であります。オープンな場で共通する課題を大型放射光による解析結果を議論しようとする試みであります。またコアメンバー会議の学術の先生方から大学、企業の新人、若手を対象に合宿形式で勉強会を開催したらどうだろうか、などの意見も出されています。更に学術メンバーが主体となって产学連携・将来高度化委員会においても測定装置技術の高度化や解析技術の高度化に向けた議論が活発になされています。

FSBLは「官」から大型放射光の高度な光源性能を提供していただいている訳ですから社会に対して還元する義務を負っています。このような活動を通じて产学連携による高分子科学のさらなる発展と高分子新素材の開発を目指して社会に貢献する確率を高めていきたいと考えています。今般、昨年創刊された成果報告書の第2版を創刊いたします。各企業グループの研究成果を広く内外に公開しアピールする事が目的ですがご意見、ご指導賜れば幸甚です。今後とも皆様のご支援、ご協力のほど、よろしくお願ひ申し上げます。



CONTENTS

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 2011年度成果報告書

成果報告書(2011年度版)発刊にあたって

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 代表
住友ベークライト株式会社 先進技術開発研究所 所長 竹田 敏郎

旭化成グループ

- 液晶エポキシ硬化に伴う構造形成過程の“その場”解析2……………1
～液晶構造への硬化剤化学構造・硬化温度の影響～

関西学院大学グループ

- 分子間水素結合を有するポリヒドロキシブタン酸の結晶化挙動……………3
- 生体皮膚角層の構造に対するエステル油剤の塗布効果……………5
- ポリ乳酸薄膜の結晶化とブレンド時の変化について……………7
—微小角入射X線回折法による評価—

キヤノングループ

- 棒状一屈曲型2成分液晶系のナノ相分離構造評価……………9

クラレグループ

- 調整湿度環境下におけるPEO - b - PBO薄膜の秩序構造形成過程の観察……………11
- 芳香族ポリアミドの等温結晶化過程における高次構造発展過程の追跡……………13
- シリカ及び高分子量ホモポリマーを添加した二元ブロック共重合体の相分離挙動……………15

昭和电工グループ

- ポリプロピレンの伸長結晶化温度依存性によるナノ配向結晶体生成メカニズム解明……………17

住友化学グループ

- マイクロビームX線散乱法による射出成形ポリプロピレンの加熱、延伸挙動のその場
観察……………19
- 微小角入射広角X線回折装置の性能評価(2)……………21

住友ゴムグループ

- ゴム中のナノ粒子階層構造の解析と低燃費タイヤ材料開発……………23

住友ベークライトグループ

- X線散乱によるナノフィラー複合化膜の配向性評価……………25
- 有機／無機複合材料の高次構造解析……………27
- 延伸過程における高分子フィルムの配向評価……………29

デンソーグループ

- 植物由来 α - methylene - γ - butyrolactone (MBL) を用いたブロック共重体の合成と
その構造・物性解析……………31
- 自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明……………33

東洋紡グループ

- マイクロビームによる成形品の厚さ方向分析……………35
- 高分子フィルムの延伸過程で構造形成の直接観測……………37

東レグループ

- 延伸ロールを用いて一軸延伸されたPoly(ethylene terephthalate) フィルムの構造評価… 39

日東电工グループ

- ホウ酸水溶液中延伸過程のPVAのSAXS/WAXDによる同時測定… 41
- GISAXS/GIWAXSによる薄膜形成過程の3次元分子鎖配向その場評価技術の開発… 43

ブリヂストングループ

- イソプレンゴムの伸長結晶化の網目鎖密度依存性… 45

三井化学グループ

- 小角・広角X線散乱同時測定によるポリ4メチルペンテン1の結晶化ダイナミクスの研究… 47

三菱化学グループ

- ポリオレフィン結晶構造形成ダイナミクスに関する研究1
—長鎖分岐ポリプロピレンの剪断誘起結晶化—
- ポリオレフィン結晶構造形成ダイナミクスに関する研究2
—ポリプロピレン／核剤系の結晶化挙動の詳細解析—
- 時分割GI-SAXS/WAXS測定による塗布型有機太陽電池用薄膜の構造形成過程観察… 51

三菱レイヨングループ

- 高分子纖維の成型加工における構造変化の解析… 53
- 炭素纖維の圧縮変形過程における構造変化… 55
- 熱可塑性樹脂用改質剤の溶融せん断下におけるマトリックス樹脂との相溶挙動解析… 57

横浜ゴムグループ

- 小角X線散乱法による高分子複合材料の内部構造解析… 59

帝人グループ

- PLAの溶融冷却ならびに延伸過程における *in situ* X線解析… 61

DICグループ

- 小角X線散乱法による水溶液中のウレタン系高分子のコンホーメーションの評価… 63
- 電界紡糸ポリビニルアルコール不織布の伸長配向… 65
- 側鎖型液晶高分子薄膜の構造解析… 67

資料

- 2011・2012年度 連合体メンバー 成果発表一覧… 69

受賞等一覧

- FSBL連合体 実験の実績… 74

液晶エポキシ硬化に伴う構造形成過程の“その場”解析 2 ～液晶構造への硬化剤化学構造・硬化温度の影響～

関西大学¹・京都工芸纖維大学²・旭化成³

服部聖也¹・原田美由紀¹・越智光一¹・櫻井伸一²・坂本直紀³・今泉公夫³・山崎輝昌³

1. 緒言

骨格中に剛直なメソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂は、従来のエポキシ樹脂に比べ、優れた強靭性、耐熱性を示す。また適切な条件でメソゲン基の配向性を制御することで、硬化物の特性を大きく改善することも可能である¹⁾。液晶エポキシの硬化過程では架橋反応による3次元ネットワーク形成と液晶相形成が競争的に進行すると考えられ大変興味深いが、これまで詳細な解析は行われていない。昨年度、我々はFigure 1に示したDGETAM/DDE系について硬化に伴う液晶構造形成を“その場” SAXS/WAXS測定により追跡することで以下のことを明らかにした：温度ジャンプ後、まずネマチック液晶相が形成され、その後、ある誘導期間を経てスマectic相に転移する。さらに興味深いことに、別途実施したIRの結果と合わせることで反応率が90%を超えてスマectic相への転移が進行することが明らかになった。架橋によるネットワーク構造が存在する状態、つまり分子鎖の運動がかなり制限された状態でもメソゲン基の分子鎖方向への並進運動によりネマチックからスマectic相への転移が起こりうることを示している。本年度は硬化剤の化学構造、及び硬化温度が液晶構造に与える影響について解析を行った。

2. 実験

本研究に用いた液晶エポキシ原料の化学構造をFigure 1に示す。実験1では、DGETAMと硬化剤一種類を等モル量粉末混合したものを170°Cに温度ジャンプした際の構造形成、実験2ではDGETAM/m-PDA等モル混合系を170°C、200°Cに温度ジャンプした際の変化について解析を行った。その場 SAXS/WAXS 同時測定は BL03XUにおいて実施した²⁾。原料をセットしたセルをX線軸上のヒーターブロックに挿入することで硬化を開始し、SAXS/WAXS パターン変化を時分割測定により追跡した。入射X線波長は0.1nm、カメラ長は60mm(WAXS)、600mm(SAXS)、検出器にはフラットパネル(WAXS)、II+CCD(SAXS)を用いた。なお、新たな試料セルを作製することで、温度ジャンプ後、試料温度が設定温度±1°Cに達するまでの時間が1分以内となった。

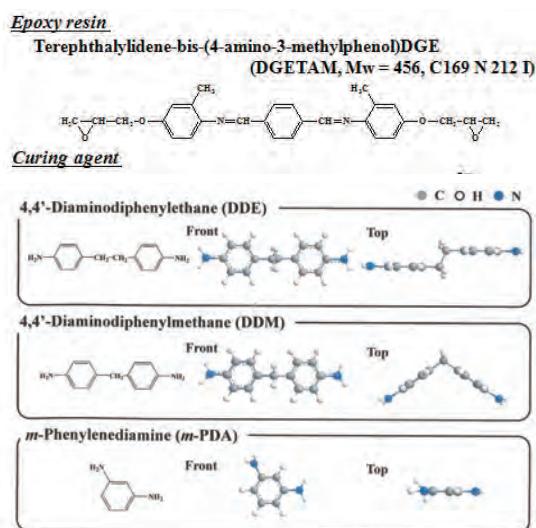


Figure 1. Chemical structures of epoxy resin and curing agents.

3. 結果と考察

(1) 液晶構造への硬化剤の化学構造の影響

Figure 2 に 170°C への温度ジャンプ後 40 分経過の SAXS プロファイルを示す。横軸は散乱角 θ を用いて $q=4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ で定義される散乱ベクトルの大きさ q である。ピーク強度、及びピークの鋭さは m-PDA \gg DDE $>$ DDM となっており、m-PDA のピークがほかのものに比べて極めてシャープであることがわかる。これには Figure 1 に示した硬化剤の分子構造が大きく寄与している。本系ではエポキシと硬化剤がスマートチック構造を形成する際、DGETAM だけでなく、硬化剤のベンゼン環部分もスマートチック層中に局在すると考えられる。Figure 1 より m-PDA は平面構造を取っており、DGETAM とともにスマートチック層を形成しやすいと予想される。一方、DDM はベンゼン環の間にメチレン基が存在するため平面構造を形成できず、スマートチック構造を形成しにくい。DDE はエチレン基の部分でクラランク構造を形成することで擬平面構造を形成できるため DDM 系よりはスマートチック構造を形成しやすいと考えられる。

(2) 液晶構造形成への硬化温度の影響

Figure 3 に DGETAM/m-PDA 系を 170°C 、 200°C に温度ジャンプした後の SAXS ピーク強度の時間変化を示す。 200°C のほうがピーク強度の立ち上がりは早いが最終的な強度は 170°C よりも小さい。これは 200°C 硬化では、最終的に生成するスマートチック相の体積分率が 170°C に比べて少なく、ネマチック相のまま残っている部分が多いいためと考えられる。また、 200°C 硬化では 12min. 程度で強度が最大となり、その後、低下している。これは硬化反応の進行に伴いネットワーク構造への歪が増大し、一部のスマートチック相の秩序性が低下したことによると考えられる。なお、ここには示していないが 200°C 硬化の 2 次元 SAXS パターンにおける散乱ピークはリング状だったのに対し、 170°C ではピークが数個のスポットからなっていた。 170°C 加熱では非常に大きいスマートチック相グレインが形成されている。Figure 3 において 170°C 加熱品の散乱強度の時間的ゆらぎが大きいが、これも大きなグレインが時間とともにわずかに移動・変形することで検出器が捉える散乱強度が変化したためと思われる。

【参考文献】

- 1) M. Harada, et.al., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **47**, 156 (2009).
- 2) H. Masunaga, et.al., *Polymer J.*, **43**, 471 (2011).

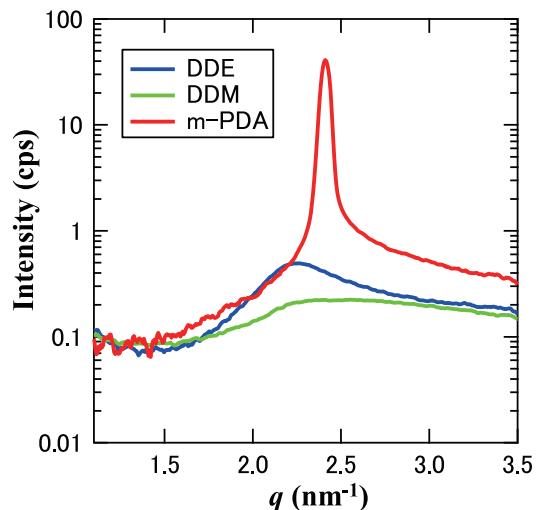


Figure 2. SAXS profiles of DGETAM/DDE, DDM, and m-PDA after T-jump to 170°C .

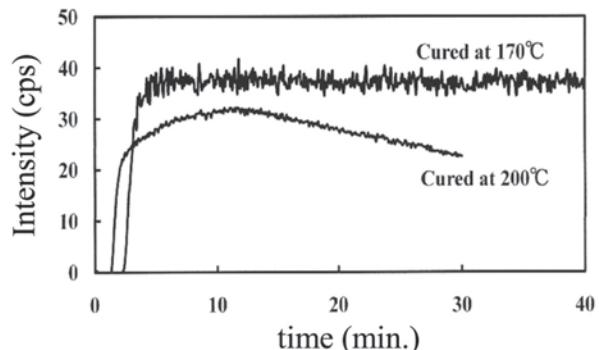


Figure 3. Time-evolution of the SAXS peak intensity of DGETAM/m-PDA after T-jump to 200 and 170°C .

分子間水素結合を有するポリヒドロキシブタン酸の結晶化挙動

関西学院大学理工 佐藤春実・高橋功・尾崎幸洋

1. はじめに

微生物由来の生分解性脂肪族ポリエステルであるポリヒドロキシブタン酸 (PHB; Figure 1(a)) は、天然由来の高分子化合物の中でも熱可塑性を有する数少ない生分解性ポリマーであるため、合成高分子材料の代替材料としてだけでなく、医用材料としても期待されている。ホモポリマーである PHB は、結晶化度が高く硬くてもろいため、共重合体やブレンド化することで、物性向上を図っている。特に、PHB は他の樹脂との優れた混和性を示すため、使用目的に合わせて機械的物性を広範囲に調整できる PHB のポリマーブレンドが実用化に向けて期待が大きい。しかしながら、生分解性ポリマーに関する研究は、生合成や生分解速度などの実用、応用面に関する研究が先行し、結晶化などの基礎物性に関する研究は、あまり進んでいないのが現状である。そこで本研究では、PHB の分子内水素結合部位である C=O 基と水素結合を形成すると考えられる OH 基を有するポリヒドロキシスチレン (PHS; Figure 1(b)) をブレンドすることで、PHB と PHS との間で形成される分子間水素結合が、PHB の結晶構造形成過程にどのように影響を与えるのかを調べ、分子内と分子間水素結合の競争によって引き起こされる相分離と結晶化の様子をとらえることを目的とした。また、PHB ホモポリマーの結晶化過程の解析には MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Square) と 2 次元相関分散光法 (2DCOS; Two-Dimensional Correlation Spectroscopy) の 2 つの手法を用いて、新しい解析法の導入を試みた。

2. 実験

用いた試料は PHB ホモポリマーおよび PHB/PHS ポリマーブレンド (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) である。試料である PHB はクロロホルム溶液、PHS はメチルエチルケトン溶液に溶かし、それらの混合溶液からキャストすることでブレンドフィルムを作成した。これらのフィルムを厚さ約 0.5mm、内径 3mm の金属製ワッシャーに詰め、カプトンフィルムで挟んだものを小角 (SAXS)・広角 (WAXD) X 線散乱測定用試料とした。熱履歴を除去するために試料を 185°C で約 1 分間保持した後、100°C から 120°C の間の所定の温度へ温度ジャンプさせた。測定のレイアウトは、温度ジャンプセルを試料ステージにセットし、透過法レイアウトで、60mm 下流に WAXS

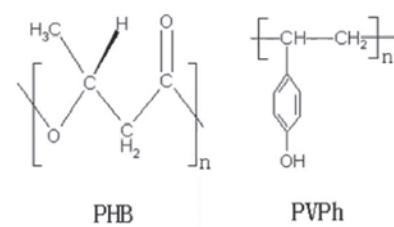


Figure 1. Chemical structures of (A) poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and (B) poly(4-hydroxystyrene) (PHS).

検出器として Flat Panel 検出器を配置した。小角 X 線散乱測定用の検出器としては、SAXS 真空パスの下流 1780mm の位置に CCD カメラを設置した。露光時間はそれぞれ SAXS が 0.8s、WAXD が 1s であり、2 秒毎に同時測定した。入射 X 線の波長は 1 Å である。

3. 結果および考察

PHB および PHB/PHS における等温結晶化過程の SAXS/WAXD 同時測定の結果の一例として、PHB/PHS (80/20) の 120°C における等温結晶化過程における格子定数 a および b の時間変化を Figure 2 に示す。PHB ホモポリマーでは結晶化の進行に伴い、格子定数 a および b の値は小さくなっていくが、PHB/PHS (80/20) のブレンドでは一旦格子定数 a および b の値は小さくなるが、その後時間と共に大きくなしていく。さらに時間が経過すると、アモルファス相に存在する PHB により 2 次結晶化が起こるために、再び格子定数 a および b の値は上昇するものと考えられる。これは、PHB/PHS ブレンドでは、初め溶融状態で PHB と PHS で分子間水素結合を形成していたものが、PHB の結晶化に伴い PHB の分離が起り、アモルファス相では PHS の割合が増加する。このとき、アモルファス相に残存する PHB の多くは PHS と水素結合を形成すると思われる。

また、PHB ホモポリマーの等温結晶化過程の解析には、ケモメトリックスの手法の一つである MCR-ALS と 2DCOS を用いた。これらは重なり合ったピークの分離や、それらの摂動に対する応答の順序などを調べるのに極めて有効な方法である。

これらの解析から、等温結晶化における密度ゆらぎ、中間体構造、ラメラ結晶の連続的形成からなる多段階結晶化過程が示唆された。中間体構造は、アモルファス溶融状態とよく発達したラメラ構造の中間的な秩序を持つことが明らかになった。MCR-ALS と 2DCOS が SAXS や WAXD の解析に用いられたのはこれが初めてであり、今後、MCR-ALS や 2DCOS 法は WAXD や SAXS を解析する重要な手法として、広く用いられることが期待される。

【参考文献】

- 1) L. Guo, N. Spegazzini, H. Sato, T. Hashimoto, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **45**, 313 – 328 (2012).
- 2) L. Guo, H. Sato, T. Hashimoto, Y. Ozaki, *Macromolecules*, **44**, 2229-2239 (2011).

生体皮膚角層の構造に対するエステル油剤の塗布効果

関西学院大学理工学部 中沢 寛光・今井 友裕・加藤 知

1. 緒言

皮膚の最も重要な役割は、外界からの異物の侵入や体内物質が外部へ流出するのを防ぐこと、いわゆる皮膚バリア機能を発揮することである。皮膚はそれを構成する細胞の形状からいくつかの層に分類されるが、その中でも最外層に位置する厚さわずか数 $10\mu\text{m}$ 程度の角層が、このバリア機能の中心的役割を担っている。角層は主にケラチンを主成分とする板状の“角質細胞”と、その周りを取り囲む“細胞間脂質”的領域から構成される。細胞間脂質は板状の角質細胞に対して垂直に配列し、さらにそれらが積層して細胞の面と水平なラメラ構造を形成しており、これらの構造体が高密度化（高秩序化）された状態で存在することで、高いバリア性を発揮していると考えられている（Figure 1）。近年、病変皮膚（アトピー性皮膚炎や魚鱗癬、乾癬など）や荒れ肌状態にある角層では、細胞間脂質の配列構造に乱れが生じていることが報告されている¹⁾²⁾。

一方で、このような角層の高秩序化構造は、経皮吸収性の薬剤を有効的に体内へ浸透させたい場合には、大きな障壁となる。経皮吸収する物質は、角質細胞や細胞間脂質の隙間を浸透する必要があり（Figure 1）、それ故、より吸収性の高い製剤を開発する為には、製剤と角層の相互作用を分子レベルで明らかにすることが重要な課題となる³⁾⁴⁾。

本研究では SPring-8 03XU の高輝度な放射光を利用して、経皮吸収物質の角層内への浸透挙動をリアルタイムで計測し、それらの間に働く分子間相互作用を明らかにすることを目指す。今回は、経皮吸収を促進する効果が期待されているエステル油剤のミリスチン酸イソプロピル（以下、IPM）が、ヒトの皮膚角層の構造にどのような影響を与えるながら吸収されていくのかを解析した。

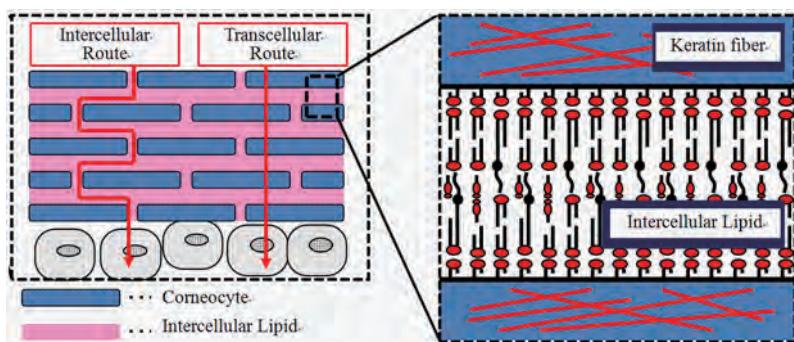


Figure 1. The schematic illustration of a stratum corneum cross-section. Stratum corneum is composed of corneocytes and intercellular lipid region. It has been known that two penetration route exists: one is the intercellular route and the other is a transcellular route.

2. 実験

ヒトの胸部由来の皮膚角層を試料セル内に固定し、そこに外部から IPM 溶液を注入して連続的に小角広角同時 X 線回折像を取得した。ヒトの皮膚角層に放射光を照射すると、小角領域には角層内に存在する細胞間脂質のラメラ構造由来の回折ピーク ($s \sim 0.15 \text{ nm}^{-1}$,

$s=2\sin\theta/\lambda$, 2θ は散乱角)¹⁾⁵⁾が、中角領域にはケラチン繊維間隔由来の回折ピーク ($s \sim 1 \text{ nm}^{-1}$)⁵⁾が、広角領域には細胞間脂質の側方配列構造(ゲル相)由来の回折ピーク ($s \sim 2.4 \text{ nm}^{-1}$)が観察される¹⁾。それら広範囲の散乱を同時に観測する為、X線の波長は0.0775 nm(16 keV)、カメラ長はおおよそ50 cmに設定し、検出器にはイメージングプレート(RAXIS-VII、RIGAKU)を用いて実験を行った。このエネルギーのX線が、角層試料に与えるビームダメージの量は、ごく僅かであることが報告されている⁶⁾。また溶液の浸透に対する温度効果を確認するため、試料温度を25°C、35°C、40°Cに設定して同様の実験を実施した。

3. 結果

各試料温度に設定した角層にX線を連続的に照射し、IPMの浸透過程における角層の構造変化の様子を解析したところ、いずれの試料温度においても小角領域のピークは徐々に減衰していくが、中角、広角領域のピークはほとんど変化しないことが判った。これらの結果から、IPMは細胞間脂質のラメラ構造に影響を与えながら、角層の細胞間脂質領域を浸透していくことが明らかとなった。さらに、広角領域の細胞間脂質の側方配列構造由来の回折ピークの変化を詳細に解析したところ、25°Cにおいて試料では、回折ピークの強度は全く変化しないが、35°C、40°Cの試料では、時間の経過と共にわずかにピーク強度が減衰することが判った。

4. 考察

細胞間脂質の側方配列構造の挙動が温度によって異なることは、脂質の相転移によるものと考えられる。細胞間脂質の相転移は32°C程度から始まることが知られており、脂質の相転移が物質の経皮吸収性に影響を与えていることは大変興味深い。しかし、いずれの温度の角層においても、小角のラメラピーク面積を広角の側方配列ピーク面積で割った値は、IPMの添加後、時間の経過と共に大きく減衰する。このことは、IPMは細胞間脂質の側方配列構造にはそれほど影響を与えないが、ラメラ構造は大きく乱していることを意味している。IPMは細胞間脂質ラメラ構造のラメラ間や、元々回折ピークを生じないラメラ内のゲル相以外の領域(例えば流動相など)を通って、経皮吸収しているのかもしれない。ラメラ内の流動相の存在様態は、その有無も含めてまだよくわかっていないが、今回、角層の構造論に新たな一石を投じる貴重な結果が得られた。今後は、様々な溶液が角層の構造に及ぼす効果について、さらにはその温度効果について、詳細な解析を行っていく予定である。

【参考文献】

- 1) A. J. Bouwstra, et al, *J Invest Dermatol*, **97**(6), 1005-12 (1991).
- 2) S. G. Pilgram, et al, *J Invest Dermatol*, **117**(3), 710-7 (2001).
- 3) I. Hatta, H. Nakazawa, et al, *Chemistry and Physics of Lipids*, **163**(4-5), 381-389 (2010).
- 4) H. Nakazawa, S. Kato, et al, *Chemistry and Physics of Lipids*, **149**(1), 34 (2007).
- 5) H. Nakazawa, et al, *Chemistry and Physics of Lipids*, **165**(2) 238-243 (2012).
- 6) I. Hatta, et al, *Biochim. Biophys. Acta*, **1758**, 1830-1836 (2006).

ポリ乳酸薄膜の結晶化とブレンド時の変化について -微小角入射 X 線回折法による評価-

Beijing University of Chemical Technology¹・関西学院大学理工学部²
孫曉麗¹・清水勝美²・高橋功²

1. はじめに

生分解性高分子であるポリ乳酸 PLLA (poly(l-lactic acid)) の良好な物理特性はプラスチック類の化石燃料への依存度を削減するのに効果的であると期待される。物理特性のさらなる改善を求めて様々な研究が精力的に行われているが、薄膜や表面領域における分子配列や結晶性の制御については他の多くの高分子と同様、バルクのそれに比べると十分とは言えないのが現状ではなかろうか。低分子の場合と異なり、高分子では分子サイズが大きいため、低分子では完全にバルク試料とみなされる 100nm オーダーの厚さの膜の場合でも、表面や界面の効果・膜厚に依存する閉じ込め効果が高分子の結晶化、融解、ガラス転移等に容易に観察され、それらは応用上も無視できない特性である。我々は PLLA に生分解性高分子 PHB (poly(3-hydroxybutyrate)) をブレンドした際の薄膜とその表面における PLLA および PHB の結晶性と表面モフォロジーの変化についての調査を行ってきた。本研究は現在も進行中であるが、ここでは PLLA 薄膜中の PLLA 微結晶に対する PHB の添加効果について紹介したい。

2. 測定

測定に用いた試料の分子量はそれぞれ PLLA: $M_n=11,500$ (g/mol)、PHB: $M_n=290,000$ (g/mol) である。溶媒は温めたクロロホルムを使用し、Si(100) ウエハー上にスピンドルにて薄膜を得た。膜厚は高分子溶液の濃度でコントロールすることが可能である。スピンドル後は低真空下・室温で 24 時間乾燥させた後、光学顕微鏡と AFM で観察し、de-wetting 等が生じていないことを確認してから X 線による評価を行った。放射光での測定は SPring-8 の BL03XU の第一ハッチの多軸回折計を波長 0.1nm で使用した。ラボでの構造評価も行ったが、こちらはリガクの SmartLab (CuK α 線) を用いた。X 線の入射角は基本的にそれぞれの波長における全反射の臨界角の前後に設定し、X 線の侵入長による回折強度の変化を測定した。併せて X 線反射率の測定も行い、膜厚と表面ラフネスの評価もおこなった。

3. 結果、議論

Figure 1(a) は 100μm 程度の厚さのキャスト試料 (バルク)、Figure 1(b) は 25nm 厚さの薄膜試料に対して PHB を添加した際の PLLA の 110 反射の相対強度の温度変化を表したものである (バルク試料 (a) では微小角入射ではなく通常の θ - 2θ スキャンでの結果である。一方、薄膜ではいわゆる out-of-plane GIXD の条件による測定である)。PHB の体積比が増

すと共にバルク試料では PLLA の反射強度が減少しているのに対して、薄膜試料では逆に PHB の体積比にして 1~5% の微量添加が PLLA の結晶化を大きく促進しているのが見て取れる。興味深いことに逆も真ならずというべきであろうか、分子量 600,000g/mol の PHB 薄膜に分子量 13,100g/mol の PLLA を 20% 添加した際には厚さ 50nm と 100nm の PHB のそれぞれにおいて結晶化を完全に阻止するとの結果が得られている（同じ分子量の組み合わせでもバルク試料ではそのような効果は観察されないことから、薄膜固有の効果であると考えられる。）¹⁾

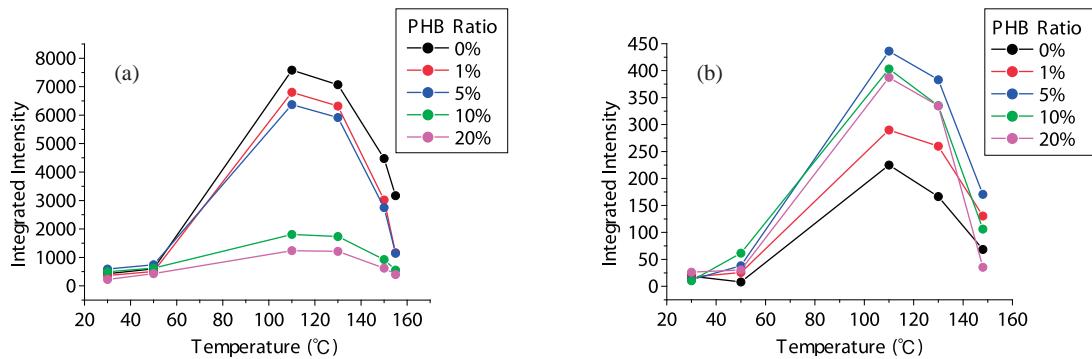


Figure 1. Integrated intensities of 110 Bragg reflection of PLLA blended with PHB. Bulk (a) and thin film with 25nm thick (b).

4. 今後の展望

今回得られた現象が PLLA の薄膜に固有の現象であるならば（現状ではそう考えざるを得ないが）、そのような PHB の効果が消失する臨界膜厚が存在するはずであり、臨界膜厚は PLLA と PHB 双方の分子量（分子サイズ）にも依存することが予想される。基板との界面の効果が主原因であるという可能性も現時点では否定できない故、次回の測定では膜厚と分子量を変化させた試料を用いて薄膜効果の理解を図りたいと考えている。尚、ここでは報告しなかったが、In-plane GIXD と out-of-plane GIXD との比較から、薄膜表面からの結晶成長と基板界面からの結晶成長とのせめぎ合いを示唆する興味深い選択配向性が見出されているので、より詳細な調査を継続していきたい。

謝辞

データの測定に関しては JASRI の小川紘樹博士と増永啓康博士には大変お世話になりました。本研究では関学大の佐藤春実博士、尾崎幸洋先生、豊橋技術科学大学の辻秀人先生には何度もご議論いただき、数多くの貴重なご意見を賜ることができました。謹んで感謝の意を表明したく存じます。なお本研究は関西学院大学共同研究の補助を受けて遂行されました。

【参考文献】

- 1) X. Sun, et al., *Macromolecules*, **45**, 24 (2012).

棒状—屈曲型 2 成分液晶系のナノ相分離構造評価

京都大学¹・キヤノン²
高西陽一¹・高田一広²・山川秀充²・野間敬²

我々は二つの異なる相互作用によって出現する液晶状態の拮抗により新たな液晶状態を発現させ、それにより新規な機能性が発現することを期待して研究を行っている。放射光実験はその構造解析を行う上で必須の実験ツールである。この系の構造に関して更に詳細に調べるため小角 X 線散乱測定を行った。液晶は温度により相転移するサーモトロピック型と溶媒との濃度比により相転移するリオトロピック型に分類されるが、最近著者（高西）のグループは両親媒性を有するフッ素鎖両親媒性液晶分子と通常のサーモトロピック液晶分子を混合し、リオトロピック系の等方的な分子配列秩序をネマチック相の分子配列秩序に差し替えた新規な中間相（穴あきラメラネマチック（PLN）相, Figure 1）が発現することを発見した。PLN 相はこれまでの実験結果から、ある混合比及び温度でスメクチック（S）性とネマチック（N）性を併せ持つ結果を得ているが、構造の詳細やその生成過程など未解決な部分が多い。温度、濃度の変化に応じた秩序の度合いにより、可能な構造を推定しているが、こうした構造の存在を実証しサイズや周期性を定量化できれば、構造の詳細のみならず、構造形成にかかる発現起源を考える手がかりも得ることができると考えられ、新しいソフトマター構造を創発するという観点からも、その成果の意義は大きい。そこで小角及び超小角散乱測定を行い LN 相の構造に関して知見を得ることを目的とする。

対象系は、互いにミクロ相分離するフッ素鎖と炭化水素鎖をもち、ライオトロピック的な性質を持つ棒状液晶 BI と一般的なサーモトロピック棒状液晶 7CB の 2 成分混合系である。2 成分系相図ならびに代表的な混合物の偏光顕微鏡組織写真を Figure 2 に示す。BI の濃度 20 ~ 50wt%において、N 相と S 相（図中では L）の間にこれまでにない組織が観測される。BI の濃度 20,30wt% の試料を 1mmφ のガラスキャビラリに入れ、メトラーホットステージにより温度変化させながら、小角散乱測定を行った。入射 X 線波長は 1 ないし 2Å、カメラ長は 2.2m ~ 7m とし、II+CCD ないしは IP を用いて 2 次元散乱測定を行い、2 次元散乱像から円環積算を行って散乱強度プロファイルを得た。積算時間は 40 ~ 200sec 程度である。

7CB:BI=7:3 の混合物における、いくつかの



Figure 1. Schematic images of structures of the perforated lamellar phase.

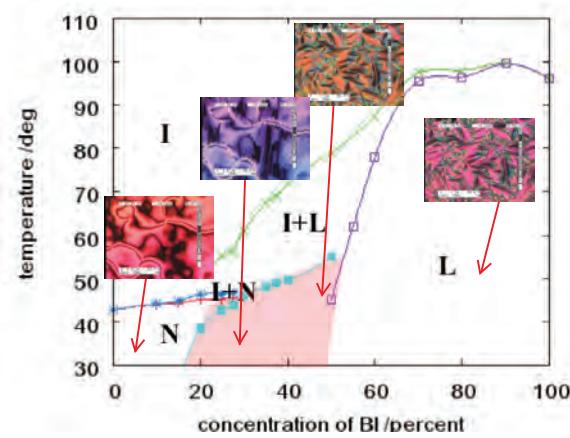


Figure 2. Binary phase diagram of BI & 7CB, and the typical textures of N, PLN and L phases.

温度の一次元散乱強度プロファイルを Figure 3 に示す。PLN 相 (Figure 3(b) ~ (e)) で 0.15 及び 0.31 \AA^{-1} 付近に見られる鋭いピークは BI 主体の層構造に起因する回折で、 0.28 \AA^{-1} 付近のブロードなハローは 7CB 主体のネマチック秩序による短距離秩序に起因する散乱である。今回、これらに加え、さらに小角側 (0.1 \AA^{-1}) にブロードなハローが観測された。この長周期は今まで明確に観測されなかったものである。また層間隔に対応する回折ピークは、LN 相の高温側に行くほど 1 次回折が弱くなるが、この結果は PLN 相では温度が低い程ラメラ構造の穴開きサイズが小さくなるとする、これまでの推定構造に矛盾しない。等方 (Iso) 相と L 相のマクロ相分離領域に相転移すると小角のブロードハローはほぼ消失し再び 1 次回折ピークが強くなる。この結果は、7CB がほとんど等方相となってはき出され、BI 主体の L 相になったことを示す。

さらに 7CB:BI=8:2 の混合物における、いくつかの温度の一次元散乱強度プロファイルを Figure 4 に示す。PLN 相ではネマチック秩序のハローがほとんど観測されず、BI の濃度が少ないと層の回折強度の割合が強い。ピークは 0.175 及び 0.35 \AA^{-1} 付近で、対応する層周期は 7:3 の試料に比べ、短くなっている。またバイレイヤー構造に起因する回折の小角側の散乱が極端に低く、この辺にハローが見られない点も 7:3 の試料と大きく異なる。この違いは何に起因するのか、現時点では不明であるが、通常のネマチック相やラメラ相では観測された例はないので、新規 PLN 相の状態を反映していることは疑いない。超小角散乱から穴あきラメラ相の穴の平均的なサイズが観測出来ないか測定を試みたが、現時点では温度、濃度に対してさほど違いは見られず、この点は今後の課題といえる。

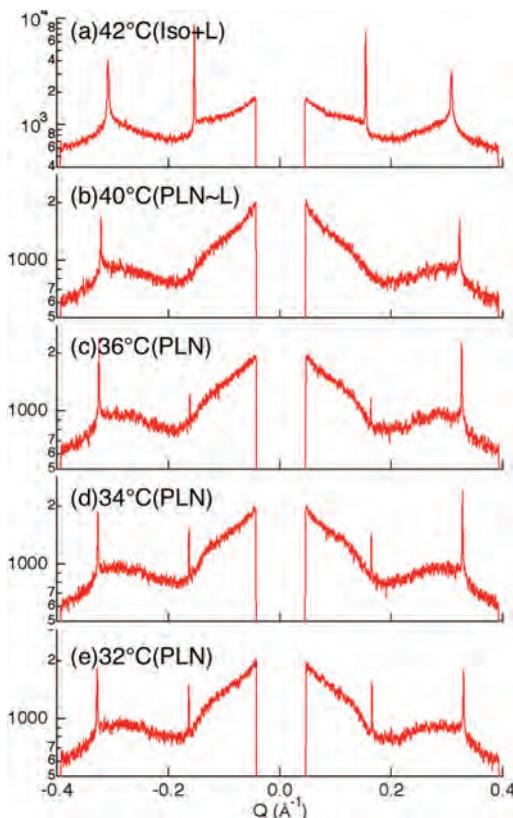


Figure 3. SAXS profiles of the mixture of 7CB and BI (30wt% BI) at various temperatures.

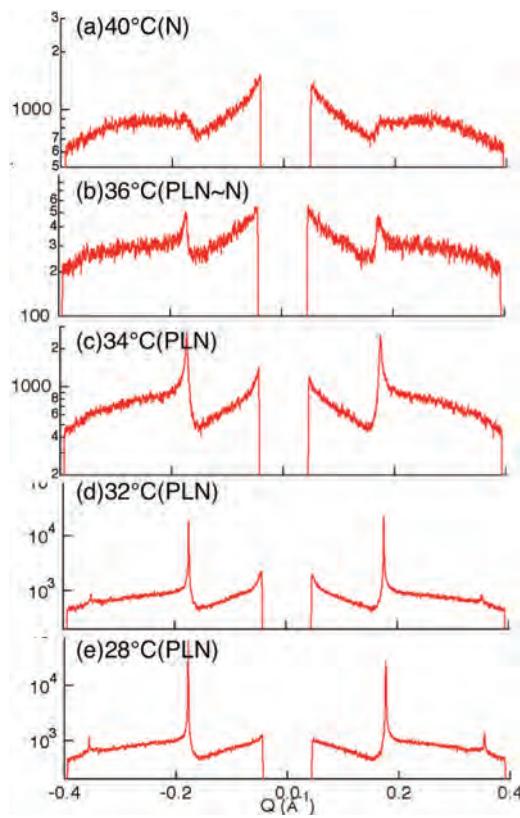


Figure 4. SAXS profiles of the mixture of 7CB and BI (20wt% BI) at various temperatures.

調整湿度環境下における PEO-*b*-PBO 薄膜の 秩序構造形成過程の観察

株式会社クラレ¹・九州大学²・三重大学³・Stony Brook University⁴
浅田光則¹・鎌田洋平¹・大倉守¹・勝部勝義¹・三原一郎¹・李雅綺¹・石井孝浩¹
高原淳²・鳥飼直也³・Tadanori Koga⁴

1. 研究背景

一部の両親媒性ブロックコポリマーは、水溶液中で高分子ベシクルと呼ばれる、親水ブロックを表面、疎水ブロックをコアとする積層膜からなる小胞を形成する。高分子ベシクルは、分子デリバリー材料などへの応用が期待されている。ベシクル作成方法の一つとして、両親媒性ブロックコポリマーのスピニキャスト薄膜からベシクルを形成する方法が知られているが、この形成機構の詳細は明らかにされていない。そこで、ベシクル形成に先駆けておこるブロックコポリマー薄膜の秩序構造形成過程を明らかにするために、ベシクルを形成するポリエチレンオキシド-*b*-ポリブチレンオキシド (PEO-*b*-PBO) 薄膜の、調整湿度環境下における吸水、秩序構造形成過程を調べている。シリコン基板にキャストした PEO-*b*-PBO 薄膜の調整湿度環境における吸水過程の構造変化を、分光エリプソメトリーおよび中性子反射率測定 (ILL, ISIS) で評価した結果、2.5 ~ 5 wt% の吸水量で、薄膜が急激に膨潤し、同時に PEO と PBO のブロックからなるラメラ構造を形成すること、その後、ラメラが基板に水平な方向へ配向することを示唆する結果が得られた。

秩序構造の形成、配向の変化、薄膜面内構造についてより詳細に評価するために、吸水過程での微小角入射による小角散乱法を実施した。未処理のスピニキャスト薄膜、異なる調整湿度環境下で吸水し乾燥した薄膜の微小角入射小角 X 線散乱測定 (GISAXS) をおこない、また構造形成過程を直接観察するために、調整湿度環境下におけるその場 GISAXS 測定を実施した。

2. 実験概要

酸素プラズマ洗浄したシリコンウェハに、ポリスチレン (mono-carboxyl terminated) を表面修飾したものを基板とした。スピニキャスト法にて、0.75 wt% の PEO₁₁₅-*b*-PBO₁₀₃ トルエン溶液から約 100 nm の薄膜を作製した。未処理のスピニキャスト薄膜、及び 16 °C、18 °C、20 °C の飽和水蒸気流 (1.0 l/min) 中に一定時間保持した後に窒素下乾燥した試料を測定に用いた。調整湿度環境下のその場 GISAXS 測定には、未処理の薄膜を用いて、飽和水蒸気流温度を 20 °C、サンプル温度を 20 °C とし、水蒸気含有ガス供給開始直後からイメージングプレート検出器を用い 4 分間隔の繰り返し測定を実施した。GISAXS 測定は BL03XU 第一ハッチで行い、波長 0.1 nm、X 線入射角度は 0.12° とした。

3. 結果と考察

乾燥前の吸水過程における膜厚変化を分光エリプソメトリーにより評価した結果、16 °C

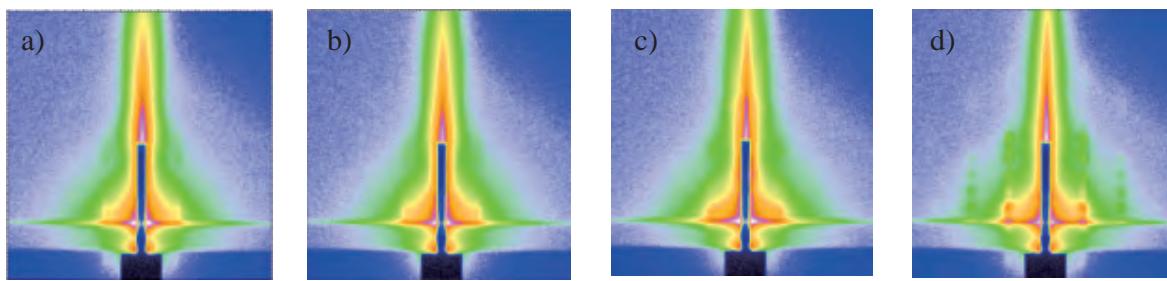


Figure 1. The GISAXS images for the dried PEO-*b*-PBO thin films. a) As cast, b) 16°C, c) 18°C and d) 20°C.

の条件では、処理時間内において急激に膜厚が変化するような吸水量に至っていないことが分かった。一方、18 °C および 20 °C では処理中に急激に膜厚が増大した。処理後窒素下乾燥した各薄膜の GISAXS 像を Figure 1 に示す。未処理試料と 16 °C の処理試料は同様の散乱像を与え、水平方向と垂直方向に並んだ秩序構造の存在を示している。一方、18 °C と 20 °C の処理試料では散乱像が異なり、20 °C で特に顕著であった。中性子反射率測定から膜厚増大後の吸水状態においては、これらの試料は水平に配向したラメラ構造を形成していると考えているが、乾燥試料では水平方向のラメラに由来する散乱は現れていない。20 °C 処理乾燥薄膜では、ラメラ構造が基板に垂直方向に配向していることを示唆する散乱像が得られており、このことから、薄膜の乾燥過程でラメラ構造の配向が変化しているものと解釈している。

飽和水蒸気流温度 20 °C、サンプル温度 20 °C 条件における調整湿度環境下のその場 GISAXS 測定結果を Figure 2 に示す。a)、b)、c)、d) はそれぞれ、ガス導入前、導入後 30 分、導入後 34 分、導入後 66 分後における GISAXS 散乱像である。ガス導入

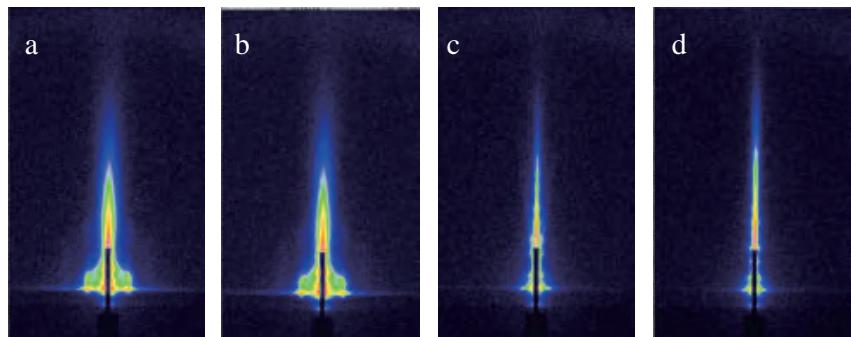


Figure 2. The obtained in-situ GISAXS images. a) As cast, b) At 30 minutes in water vapor annealing, c) At 34 minutes in water vapor annealing and d) At 66 minutes in water vapor annealing.

後 30 分では、導入前とほとんど散乱像は変化せず、薄膜構造に大きな変化は起きていない。一方、導入後 34 分では、 q_y 方向のピークは消失し、 q_z 方向に、透過光、反射光由来の高次を含む多数の回折ピークが現れた。さらに、66 分後には、回折ピークが低 q 側にシフトし、吸水によるラメラ間隔の増大が示唆された。このことから、処理後 30 分から 34 分の間で、薄膜の構造（秩序化と配向）が急激に変化し、その後、水平配向したラメラ構造が安定化することが明らかとなり、この秩序構造の変化は吸水量増加と膜厚増大に対応しているものと考えられる。現在、ラメラ構造の配向が急激に変化する領域を詳細に調べるため、より精密に湿度を制御する装置の開発をおこなっている。

4. 謝辞

本研究は The University of Sheffield の Professor Richard A. L. Jones、Dr. Andrew Parnell との共同研究であり、本測定試料を提供頂いたことに深く感謝いたします。

芳香族ポリアミドの等温結晶化過程における 高次構造発展過程の追跡

株式会社クラレ¹・豊田工業大学院工²

勝部勝義¹・李雅綺¹・浅田光則¹・大倉守¹・三原一郎¹・石井孝浩¹・田代孝二²

1. 緒言

高分子の溶融成型過程において発現する結晶状態は成形条件に応じて敏感に変化し、結果として材料の諸性質に大きく影響する。溶融状態からの結晶構造形成過程を明らかにすることが、機能性高分子材料の力学的性質などの物性制御に不可欠である。

PA9T:poly(nonamethylenetelephthalamide)、ジェネスター：

Figure 1) は、テレフタル酸と C9 ジアミンからなる半芳香族ポリアミドである。熱や光に対して変色し難いことから、LED リフレクタ用途に採用され長寿命化に役立っている。本ポリマーは、ノルマル体 n とイソ体 i

とを共重合した形で使用されているが、これらの組成比によって結晶化挙動や融解挙動が異なる^{1,2)}。しかし、これらの挙動について構造の立場からの詳細な解明はなされていない。我々は、PA9T についてメルト状態からの結晶化過程における結晶構造、高次構造の発展過程を解明すべく、等温結晶化における広角 (WAXD)、小角 X 線散乱 (SAXS)、赤外分光の時間分解測定を行うことがまず第一に重要であるとの立場に立ち、新たに温度ジャンプセルを開発、WAXD,SAXS の同時測定実験を遂行した。

2. 温度ジャンプセル開発

等温結晶化に際しては、高温の溶融状態からある結晶化温度 (T_c) まで急速に冷却し T_c に保つ。重要な点はいかに素早く温度を下げ、安定した温度に保つかであり、この操作が実験の成否を決める。温度ジャンプセルの設計にあたっては、田代らが考案したセルをベースに、佐々木、増永らの報告³⁾および実験結果⁴⁾、田代らの報告⁵⁾を参考にしながら、産学共同で装置の最適化を図った。試料ステージを固定し、ヒーターの高温部、冷却部、低温部 (T_c) を逐次移動させることで、試料を加熱、冷却される方式である。温度が直接モニターできるように試料中に熱電対が埋め込んである。急速な温度ジャンプに必要な冷却機構には、水冷機構を採用し、2000°C/min を超える冷却速度を実現した (Figure 2)。装置の制御プログラムには、Lab View を採用した。

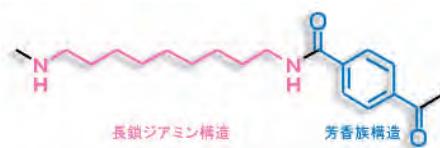


Figure 1. Chemical formula for PA9T.

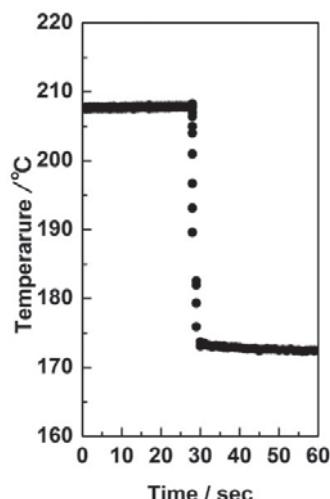


Figure 2. Example for temperature jump profile.

3. 実験

実験に用いた試料は PA9T($n/i=100/0$) 粉末であった。温度ジャンプセルをセットアップ (Figure 3) し、340°Cで4分間溶融した後、冷却層へ移動させて試料を急速急却し、その後、ただちに T_c にセットした炉に移動させて等温結晶化した。WAXD はフラットパネル検出器、SAXS はイメージインテンシファイア付き CCD 検出器にて測定し、露光時間を4秒として5秒単位で繰り返し測定した。X線波長は0.15 nm であった。得られた2次元パターンを1次元プロファイルに変換し解析を行った。

4. 結果および考察

温度ジャンプ ($T_c = 295\text{ }^\circ\text{C}$) 過程では、温度ジャンプ後、200秒経過した時点から赤道線方向 (110) に相当する反射が観測され始め、結晶化の開始に誘導時間が存在することが分かる (Figure 4 a)。しかし、ここで注目すべきは、温度ジャンプ後、150秒のデータで回折角 $2\theta = 20\text{ deg}$ 付近が依然としてハローである一方、 $2\theta = 5\text{ deg}$ 付近にピークが観測されること、そして、時間が経つと $2\theta = 20\text{ deg}$ 付近にシャープな反射が次第に強度増大していくことである。つまり、鎖軸に沿ってある程度規則性を有する分子鎖が平行充填しつつ乱れている、ちょうど液晶的な状態がメルト状態から出現、そして次第に規則的な結晶状態に移行していくことが考えられる。同時に取得した SAXS データからは、温度ジャンプ 150秒ほどで長周期のピークが観測され始め、時間とともに 35 nm から 25 nm へと急速に減少していく。上述の WAXD データと比較すると、ラメラ長周期を有する液晶相が結晶化の直後に出現している。つまり、スメクチック的な液晶相が出現、そして時間とともにラテラル方向にも規則的な結晶相が成長していくと考えられる。

【参考文献】

- 1) 勝部勝義, 遠藤了慶, 田代孝二, 第 56 回高分子討論会予稿集, 3805 (2007).
- 2) 勝部勝義, 遠藤了慶, 田代孝二, 第 16 回ポリマー材料フォーラム予稿集, 120 (2007).
- 3) SPring-8 利用報告書, 課題番号 2008B2026, <https://user.spring8.or.jp/uisearch/expreport/ja>
- 4) フロンティアソフトマター開発ビームライン産学連合体 1 回成果報告集, 8-9 (2010).
- 5) 田代孝二, 山元博子, 吉岡太陽, T. H. Ninh, 嶋田茂, 中谷剛, 岩本裕之, 太田昇, 増永啓康, 高分子論文集, **69**, 213 (2012).

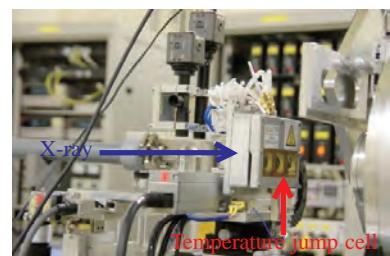


Figure 3. Temperature jump system used for WAXD/SAXS measurement. The system was installed in the BL03XU.

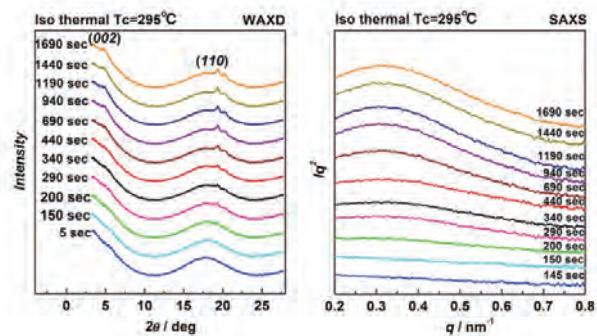


Figure 4. Time dependence of (a) WAXD,(b)SAXS profiles measured in the isothermal crystallization process for PA9T at 295°C.

シリカ及び高分子量ホモポリマーを添加した 二元ブロック共重合体の相分離挙動

三重大院工¹・株式会社クラレ²

鈴木駿介¹・鳥飼直也¹・浅田光則²・石井孝浩²

1. 緒言

高分子に固体粒子を添加することで、材料としての機械的強度の向上や新たな機能の付与を目指した種々の高分子コンポジット材料の開発が進められている。このような高分子コンポジット材料の性質や機能は、それを構成する個々の材料の性質のみならず、材料中の凝集構造の形成、粒子の分散状態に大きく左右される。

本研究では、ポリスチレン（PS）及びポリイソプレン（PI）から成る二元ブロック共重合体（PS-*b*-PI）に、それよりサイズが大きなフュームドシリカと高分子量ホモポリマーをそれぞれ添加した系について、透過型電子顕微鏡観察と小角X線散乱測定によりモルフォロジーを観察し比較した。

2. 実験

試料には、分子量 M_n が 223×10^3 ($M_w/M_n = 1.07$)、PS ブロック鎖の体積分率 ϕ_{PS} が 0.61 の単独で交互ラメラ構造を形成する PS-*b*-PI (Polymer Source 社) を用いた。添加剤として、表面がポリジメチルシロキサン (PDMS) で修飾された疎水性フュームドシリカ H18 (Wacker 社) と、比較的高い分子量を有する PS ホモポリマー ($M_w = 6 \times 10^6$) (Polymer Source 社) を用いた。各添加剤は、PS-*b*-PI に対して 1 ~ 5 wt% 添加し、溶媒はトルエンを用いて、溶媒キャスト法で試料フィルムを作製した。モルフォロジー観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と、SPring-8 の BL03XU 第二実験ハッチで小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により as-cast 膜と 150 °C で 3 日間の熱処理したフィルムに対して行った。TEM 観察用の試料はオスミウム酸で染色した。SAXS 測定では、試料フィルムの表面に対して平行な方向から X 線を入射する Edge View で測定を行った。

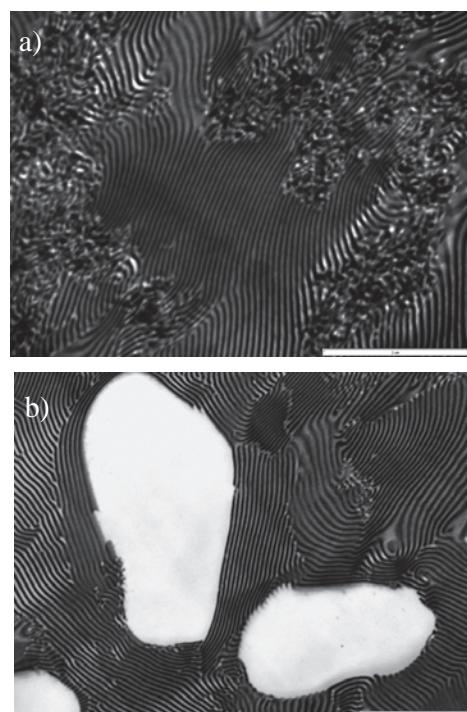


Figure 1. TEM images for PS-*b*-PI blended with a) fumed silica (H18) modified with PDMS, and b) PS with a relatively high molecular weight. A scale bar is corresponding to 2 μm.

3. 結果

Figure 1 に、PS-*b*-PI に疎水性フュームドシリカ H18 及び高分子量 PS を添加した系について TEM 写真を比較する。試料はオスミウム酸で染色されたために、TEM 写真中の暗い相が PI 相、明るい相が PS 相に対応する。また、シリカは、高分子と比べて電子密度が高いために、TEM 写真中では暗い相として観察される。シリカを添加した場合、フュームドシリカが本来有する大きな凝集体の存在と表面の修飾に用いられた PDMS との相互作用のために、PS-*b*-PI が形成する交互ラメラ構造中にシリカは混合せず、系内に分散したシリカ凝集体により空間が制限されたために配向の持続性が低いラメラ構造が形成された。一方、高分子量 PS ホモポリマーを添加した場合にも、PS ホモポリマーは PS-*b*-PI のミクロドメイン中に混合せずマクロに相分離するが、形成された PS マクロ相同士が離れているためにブロック共重合体が形成するラメラ構造の配向持続性に大きな影響を与えないことが判った。

これら混合系の熱処理した試料について、Edge View 測定で得られた SAXS プロファイルを Figure 2 に示す。いずれも交互ラメラ構造に起因する整数次の Bragg ピークがプロファイル中に観察された。これら Bragg ピークの位置よりラメラ構造のドメイン恒等周期を見積もり Table 1 にまとめた。試料の熱処理により、ドメイン恒等周期は、前回報告した as-cast フィルムの結果よりも、大きな値が見積もられた。また、as-cast フィルムでは疎水性フュームドシリカを添加した系で PS-*b*-PI 単独膜よりも僅かに大きな値を示したのに対し、熱処理した試料では疎水性フュームドシリカ、高分子量 PS を添加しても PS-*b*-PI が形成するラメラ構造の大きさに影響を及ぼさないことが判った。

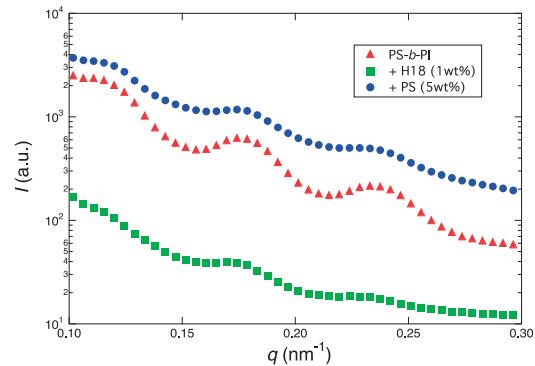


Figure 2. SAXS profiles measured at the edge view for PS-*b*-PI and its blends with fumed silica (H18) and PS having a high molecular weight.

Table 1 Lamellar domain spacing estimated for PS-*b*-PI and its blends with fumed silica (H18) and PS having a high molecular weight.

Sample	Domain spacing (nm)	
	As-cast	Annealed
PS- <i>b</i> -PI	90.9	106.4
+ H18 (1 wt%)	95.3	108.3
+ PS (5 wt%)	90.4	105.4

ポリプロピレンの伸長結晶化温度依存性による ナノ配向結晶体生成メカニズム解明

広島大学¹・サンアロマー(株)²

彦坂正道¹・岡田聖香¹・坂井和彦²・田頭克春²

1. はじめに：背景と目的

高分子の融液伸長が困難だったために融液伸長結晶化メカニズム解明は高分子科学の重要な未解決問題であった。我々は isotactic polypropylene (iPP) の過冷却融液を“押しつぶす”という手法により伸長結晶化に成功した¹⁾。その結果、伸長ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) がある臨界値 ($\dot{\epsilon}^* \approx 2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$) 以上になると高性能なナノ配向結晶体 (Nano-oriented crystals, NOC) が生成することを見出した。

McHugh は、Pennings らの shish と呼ばれる伸び切り鎖結晶生成²⁾を説明するために流動場結晶化理論を提出した(1975)³⁾。同理論は Peterlin の高分子鎖の hydrodynamics 理論⁴⁾を基にした。McHugh は polyethylene (PE) の xylene 溶液をある $\dot{\epsilon}$ 以上で伸長すると溶液中の高分子鎖が伸び切ることを示した。高分子鎖の 80% が伸び切る $\dot{\epsilon}$ を $\dot{\epsilon}^\dagger$ と書くと、分子量が $M=3 \times 10^5$ の場合に $\dot{\epsilon}^\dagger \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$ であり、 $\dot{\epsilon}^\dagger \propto M^{-2}$ であった。また伸長 (elongation) がずり (shear) よりも効果的に高分子鎖を伸ばす (extension) ことも示した。

しかし NOC は shish とは異なる形態である。また NOC が生成する $\dot{\epsilon}^*$ は $M=3 \times 10^5$ の場合に McHugh が示した $\dot{\epsilon}^\dagger$ よりも約 3 衍小さい。よって NOC 生成メカニズムは McHugh 理論では説明できない。本研究の目的は “NOC 生成メカニズム” を提唱し⁵⁾、検証を進めることである。2011 年度の目的は「NOC 生成が核生成で律速されている」ことを検証することである。NOC 生成メカニズム解明による伸長結晶化メカニズム解明と高性能高分子材料創製は、科学的にも産業的にも重要である。

2.NOC 生成メカニズム（理論）³⁾、いかに検証するか？： $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}^*$ の場合

a) 理論 我々は NOC 生成の核心は配向融液発生と核生成加速の二点であり、両者が相互に連鎖反応的に作用し合うと考え、下記の NOC 生成メカニズムを提唱する⁵⁾。前者はレオロジーの問題であり、後者は核生成の問題である。よって前者は絶対温度 (T) に、後者は過冷却度 (ΔT) に支配される。ここで $\Delta T = T_m^0 - T_c$ 、ただし T_c は結晶化温度で、 T_m^0 は平衡融点である。

- 1) 伸長により絡み合い点間距離の短い分子鎖が伸長・配向し、局所配向融液が発生する。
 - 2) 配向融液内では核生成理論から核生成が加速される。3) 核と核の間の分子鎖が伸長・配向するために局所配向融液が発生する。その後は、2) 核生成加速と 3) 配向融液発生が連鎖反応的に起こり、雪崩を打って多数の核が“均一核生成”する結果、NOC が生成する。
- b) いかに検証するか？ 核生成理論では、核生成速度 I が ΔT の減少とともに著しく減少す

る場合に、“結晶化が核生成律速型である”と判定する。NOC生成が核生成律速型だとすれば、 $\dot{\varepsilon}^*$ は I の減少関数となる筈である⁶⁾。よって「 $\dot{\varepsilon}^*$ が ΔT の減少とともに著しく増大する」ことが実証できれば、NOC生成が核生成律速型であることが検証できる。

3. 実験

試料にはiPP ($M_w=3.3\times 10^5$, $M_w/M_n=8$)を用いた。融液伸長結晶化は我々が開発したロール型伸長結晶化装置で行い、0.1～1mm厚の試料を得た¹⁾。融液温度とロール温度を T_c に設定した。 T_c の範囲は140-175°C、 $\dot{\varepsilon}$ の範囲は0-800s⁻¹とした。偏光顕微鏡と小角X線散乱、超小角X線散乱および広角X線散乱を用いた形態と構造の観察からNOC判定を行った¹⁾。X線の波長は0.1-0.2nm、カメラ距離は0.3-7.7mに設定し、検出器にはイメージングプレートを用いた。一定の T_c において $\dot{\varepsilon}$ を増大させ、「NOCが生成する下限の $\dot{\varepsilon}$ 」を求めて $\dot{\varepsilon}^*$ を決定した。よって $\dot{\varepsilon}^*$ は過大評価されている。

4. 結果と考察

T_c の増大(即ち ΔT の減少)とともに $\dot{\varepsilon}^*$ が著しく増大し、高温ではNOC生成が困難になった(Figure 1)。よってNOC生成が核生成律速型であることが検証できた。なお、高温($T_c=175$ °C)では実験条件内($\dot{\varepsilon}\leq 700\text{s}^{-1}$)では不完全なNOCであった(▲)。ある低温以下($T_c<145$ °C)では固化部分の二次的圧延伸長による塑性成形が始まったので結晶化研究対象から外した。

5. 結論

「NOC生成が ΔT の減少とともに著しく困難になる」という実験事実からNOC生成が核生成律速型であることが検証できた。

謝辞

連鎖反応について議論して下さった渡辺宏氏(京大化研)に感謝いたします。

【参考文献】

- 1) K. Okada, et al., *Polym. J.*, **42**, 464 (2010).
- 2) A. J. Pennings, and A. M. Kiel, *Koll. Z. u. Z. Polym.*, **205**, 160 (1965).
- 3) A. J. McHugh, *Appl. Polym. Sci.*, **19**, 125 (1975).
- 4) A. Peterlin, *Pure Appl. Chem.*, **12**, 563 (1966).
- 5) M. Hikosaka et al., *Polym. Prepr. Jp.*, **60(2)**, 2185 (2011).
- 6) M. Hikosaka, et al., *Polym. J.* 特集号 (2013) Accepted.

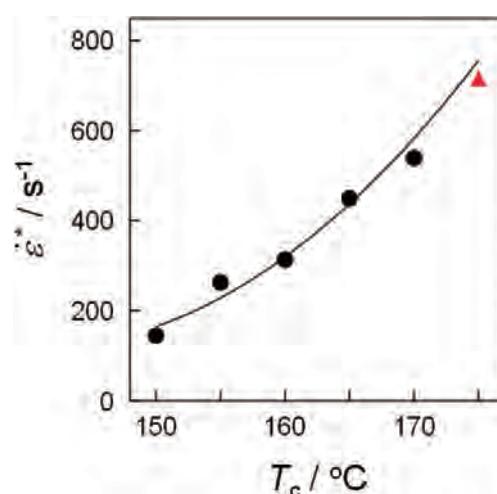


Figure 1. T_c dependence of $\dot{\varepsilon}^*$ of iPP. A red triangle indicates "quasi-NOC" that is mixture of NOC and FCC.

マイクロビームX線散乱法による射出成形ポリプロピレンの 加熱、延伸挙動のその場観察

住友化学¹・東京大学²

蔭山仁志¹・梅垣直哉¹・松井和也¹・桜井孝至¹・篠原佑也²・雨宮慶幸²

1. 序

高分子材料は成形加工条件に依存して著しく固体構造が変化することが大きな特徴である。例えば、結晶性ポリオレフィン材料を熱処理するとラメラ厚化現象が起き、力学物性などに影響を及ぼす。近年、熱処理した射出成形ポリプロピレンにおいて、ネッキングを伴わずに大きな破断伸びを示すことが報告されている¹⁾。しかしながら、構造と物性との相関について明らかにされていないのが現状である。その理由の一つとして、成形品における結晶の形態や秩序性の不均一性に関する検討が少ないことが挙げられる。

そこで、偏光顕微鏡を配置したマイクロビームX線散乱の光学系を構築し、射出成形ポリプロピレンの加熱過程における固体構造変化や引張変形挙動を観察することを試みた。

2. 実験

試料には市販のポリプロピレンを用いて射出成形した成形品を使用した。測定には、Figure 1に示すように成形品からミクロトームを用いてTD方向に厚み40 μmとなるように切削した短冊状試験片²⁾を用いた。実験では、10 μm 径のピンホールを用いてマイクロビームを生成、試料位置に加熱延伸装置 (LINKAM 社製) を設置した。検出器には、フラットパネル検出器ならびに II+CCD 検出器を使用した。試料内の注目する局所領域での構造発展を観察するため、偏光顕微鏡 (POM) を設置して POM 像を観察しながらX線散乱の広角 (WAXD) 及び小角 (SAXS) 同時測定を行った。

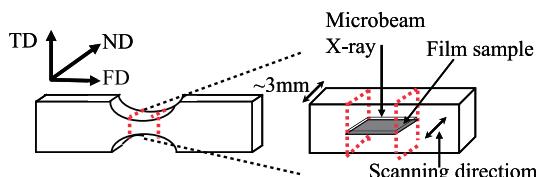


Figure 1. Sample dimension of injection molded PP.

3. 結果・考察

X線散乱測定に先立ち、POM 用光源の光路を最適化することを試みた。なお、光学系の評価では、射出成形品の他にポリプロピレンの押出フィルムも用いた。Figure 2 に POM 観察の光学系レイアウト、また Figure 3 に成形フィルムならびに射出成形品の POM 像を示す。POM 用の

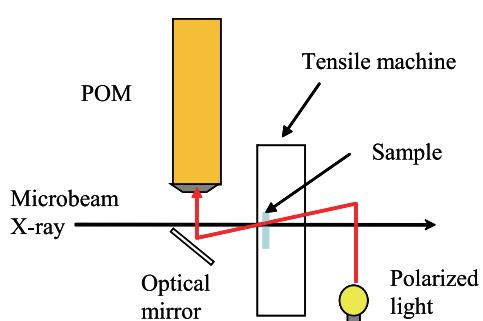


Figure 2. Optical setup of POM system.

光源を試料面に対してほぼ垂直に入射する光学系としたところ、フィルムに内在する複屈折値の異なる2種類の球晶や射出成形品の表層からの配向状態などを明瞭に評価することが可能となつた。

構築した光学系を用いて、射出成形品における加熱変形挙動の観察を試みた。Figure 4に射出成形品の表層から $135\text{ }\mu\text{m}$ の領域におけるWAXD円周平均データの温度依存性を示す。温度上昇に伴い、 β 結晶に由来の回折ピークが消失する様子や α 結晶に由来の回折ピークの半値幅が狭くなっていく様子が観察された。

延伸挙動の観察は、室温下にて行った。Figure 5に変形前及び10%歪み時において得られたWAXD像、SAXS像ならびにPOM像の一例を示す。延伸速度は $20\text{ }\mu\text{m/sec}$ 、2秒毎にWAXDは1s、SAXSは0.2sの露光時間とした。延伸過程におけるリターデーションや局所領域の長周期構造周期の時間発展を同時計測で追跡することができた。今後は、射出成形品の各層における加熱ならびに延伸挙動を観察して、構造と物性との相関に関する検討を進めていく。

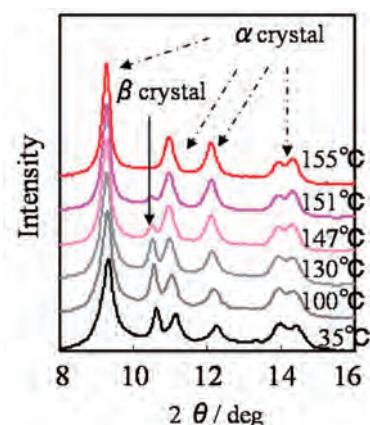


Figure 4. Temperature dependence of WAXD profile observed for injection molded PP.

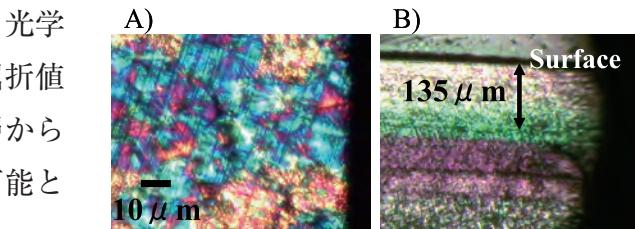


Figure 3. POM images of A) PP film and B) injection molded PP.

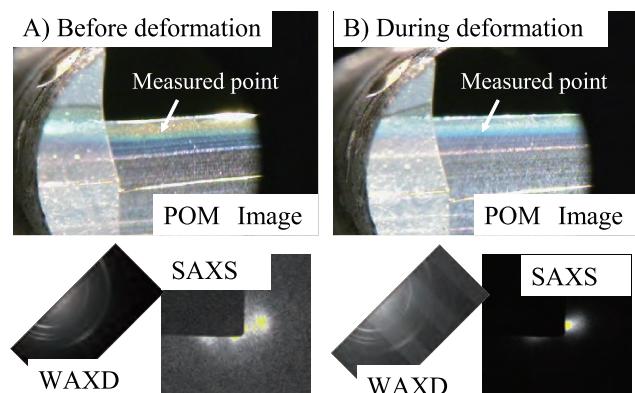


Figure 5. POM, WAXD and SAXS images during uniaxial deformation process.

【参考文献】

- 1) C. Stern, A. Frick and G. Weickert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 519 (2007).
- 2) Y. Shinohara, K. Yamazoe, T. Sakurai, S. Kimata, T. Maruyama and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **45**, 1398 (2012).

微小角入射広角 X 線回折装置の性能評価(2)

住友化学株式会社¹・東京大学²・豊田工業大学³
吉田 秀和¹・濱松 浩¹・篠原佑也²・雨宮 慶幸²・田代孝二³

1. 序

有機ELやトランジスター、有機太陽電池の半導体層として用いられる共役系導電性高分子は、印刷法など低コストな製造法が適用できるなどの理由から注目され、活発な研究開発が行われている。これらの材料の移動度は、高分子の一次構造だけでなく、その結晶構造やそのサイズ、配向性が大きく影響することが知られており¹⁾、微小角入射広角X線回折法(GI-WAXD)による高分子薄膜の結晶構造の解析は物性と構造の関係を理解する上で重要である。FSBL 第一ハッチの薄膜回折装置の性能評価²⁾で明らかとなった、試料アライメント精度とバックグランド低減など装置上の課題に対して対策の実施と性能確認を行った。

2. 実験

BL03XU 第一ハッチにて Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) のモノクロロベンゼン溶液を Si ウエハ上にスピンドルコート法で製膜（膜厚 約 100nm）した後、窒素雰囲気中にて 150°C で熱処理したものを試料とした。GI-WAXD 測定は、SPring-8 BL03XU 第一ハッチにてカメラ長を約 50 cm、X線波長 0.1 nm、検出器にイメージングプレート (IP, R-AXIS IV++) を用いて行った。

3. 結果・考察

1. GI-WAXD 用アライメント機構の製作

GI-WAXD 光学系において入射X線に対して試料の半割りができるように、Figure 1 に示すソーラースリットと Si PIN フォトダイオードを用いたアライメント機構を製作し、試料と IP の間に設置した。これらの制御や検出系は既存の GI-SAXS 光学系と互換性があり、ビームラインの制御ソフトウェアで制御可能である。Si PIN フォトダイオードは高さ(z)と回転(θ)ステージに取り付けられており、光軸上でアライメントを行った後は、光軸よりも下へ退避させることが可能である。試料から検出器までのカメラ長が IP 検出器の制約から 50 cm 程度と長く、空気散乱を抑制するために He で置換できる構造とした。

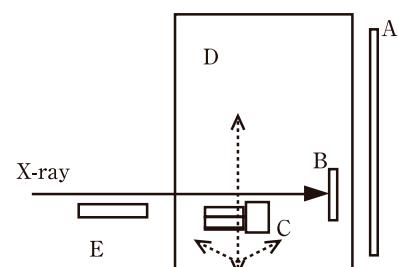


Figure 1. GI-WAXD set-up. (A) IP, (B) beam stop, (C) Si PIN photodiode with a solar slit, (D) He pass and (E) sample stage.

2. GI-WAXD 用アライメント機構の性能評価

新たに導入したアライメント機構の性能確認を行った。スイベルステージのチルト角度 (ω) を変えながら Yoneda ピーク³⁾の角度 (θ) を測定し、試料に対する X 線の入射角度の再現性を評価した結果を Figure 2 に示す。アライメント機構がない場合、基板によって Yoneda ピークの角度が 0.1 度以上ずれており、基板への X 線の入射角度の再現性が十分ではなかった。アライメント機構を用いて基板毎に半割りを行った場合、Yoneda ピークの角度が再現しており、本機構の有効性を確認することができた。

Figure 3 に P3HT 薄膜の GI-WAXD 像と、in-plane と out-of-plane 方向のプロファイルを示す。入射 X 線を試料サイズに見合ったフットプリントになるように集光させるとともに、X 線の光路を極力 He 置換することで、試料が大気圧下でも空気散乱などによるバックグランドが少ない、高 S/B 比の散乱像が得られた。In-plane と out-of-plane 方向のプロファイルについて再現性を調べたところ、回折ピークの位置が良く一致した。以上の検討の結果、GI-WAXD 光学系を用いてバックグラウンドが少ない、高 S/B 比の散乱像を再現性良く得られるようになった。

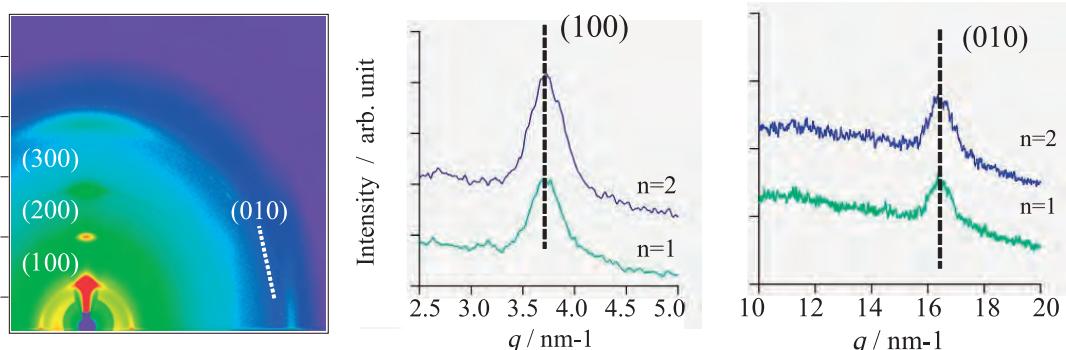


Figure 3. GI-WAXD image (left) and out-of-plane (middle) and in-plane (right) profiles of P3HT.

【参考文献】

- 1) A. Facchetti, *Chem. Mater.* **23**, 733 (2011).
- 2) 桜井孝至、蔭山仁志、他、SPring-8 利用報告書、課題番号 No. 2010B7263
- 3) (a) G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B*, **26**, 4146-4159 (1982).
 (b) Y. Yoneda, *Phys. Rev.*, **131**, 2010-2013 (1963).

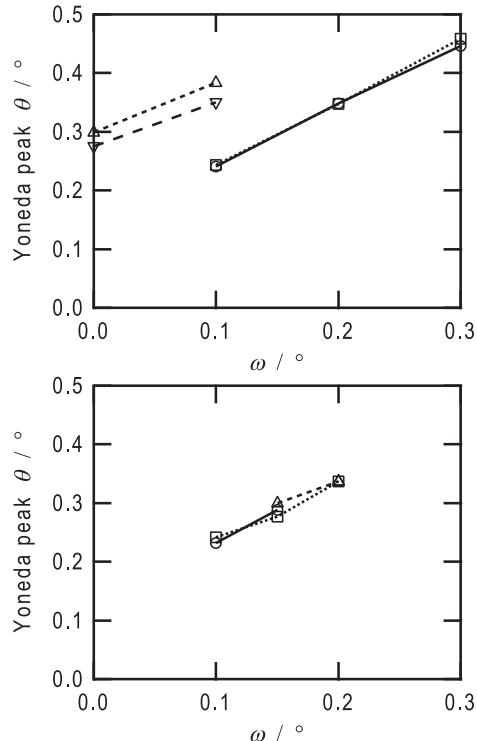


Figure 2. Tilt angle ω dependence of Yoneda peak position θ without (top) and with (bottom) the alignment system.

ゴム中のナノ粒子階層構造の解析と低燃費タイヤ材料開発

住友ゴム工業株式会社¹・東京大学大学院新領域創成科学研究科²
岸本浩通^{1,2}・間下亮¹・増井友美¹・若林昇¹・篠原佑也²・雨宮慶幸²

1. 背景・目的

ゴムにカーボンやシリカなどのナノ粒子を分散させると強度や繰り返し変形時のエネルギー消費が増大する「補強効果」を示すことが知られている。この補強効果により高耐久・高グリップなタイヤ材料の開発が可能となるが、エネルギー消費の増大により燃費性能が低下してしまう相反性を有している。これらの補強効果の起源は、ゴム中に形成されたナノ粒子（シリカやカーボンブラックなど）による階層的な凝集構造（Figure 1）およびゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられてきた。しかし、これまで多くの研究がなされてきたが、未解明な部分も多くある。このようなナノ粒子の階層構造とゴムのマクロ物性を直接研究するためには、ナノメートルからミクロンスケールにおける幅広いレンジでの構造情報を得ることが重要となる。しかし、サブミクロン領域の構造情報（特に三次元情報）を得ることが困難であり、マクロ物性とナノ粒子階層構造を直接結びつけた研究が困難でした。

本研究では、BL20XU および BL03XU を用いた二次元極小角／小角 X 線散乱法（2D-USAXS-SAXS 法）を用いることで、ゴム中のナノ粒子階層構造を解析し、低燃費タイヤ材料を開発することを目的とした。

2. 実験

2D-USAXS 測定は BL20XU にて実施した。X 線エネルギーは 23 keV を用い、試料を第 1 ハッチ、6-inch X 線 Image Intensifier と CCD とを組み合わせた二次元検出器を第 2 ハッチに設置し、カメラ長約 160 m の 2D-USAXS の計測を行った¹⁾。また、2D-SAXS 測定は BL03XU にて実施し、X 線エネルギーは 8 keV、カメラ長は 3 m とした。これら二つのビームラインで得られた測定データを合わせることで、数 nm – 5 μm までの幅広いスケールにおける構造情報を得た。試料は、スチレン-ブタジエンゴム中にシリカと相互作用する変性基を導入した各種変性 SBR（変性 SBR）にシリカを分散させイオウ加硫したシリカ充填ゴムを用いた。

3. 結果

Figure 2 に 2D-USAXS-SAXS 像および円環平均によって求めた一次元散乱プロファイル

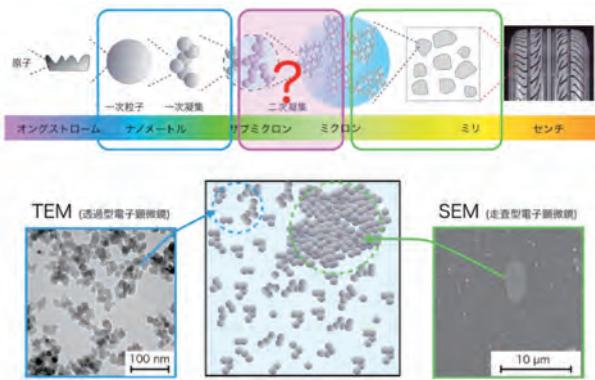


Figure 1. Hierarchical structure of nano-particles in rubber.

を示す。シリカの階層構造を解析は、ギニエ領域と指数則が交互につながったモデルである Unified Approach²⁾を用いて実施した。その結果、高次凝集構造の相対個数と転がり抵抗に密接に関係することを初めて明らかにすることができた。さらに、透過電子顕微鏡（TEM）や走査電子顕微鏡（SEM）観察の結果、高次凝集構造は Figure 3 のピンク色で示すようにシリカがある程度密に凝集した構造体であると推定された。実験結果を基に大規模有限要素法（FEM）による解析を実施したところ、ゴムが変形した際に高次凝集構造に歪みが集中しエネルギーを増大していることが推定され、低燃費タイヤ材料を開発する上で高次凝集構造を分散させる必要があることが分かった。そこで、社内で開発を進めてきたマルチスケールシミュレーション（Figure 4）を用いることで、『両末端マルチ変性ポリマー』を開発し、低燃費タイヤの開発および商品化に繋げることに成功した（Figure 5）^{3),4)}。

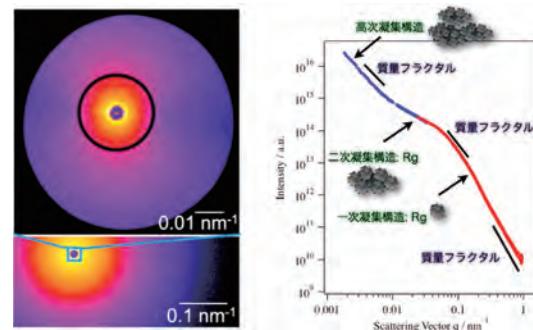


Figure 2. (left) 2D-USAXS/SAXS images, (right) characteristic combined 1D-profile.

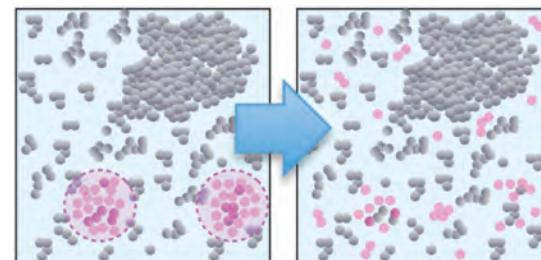


Figure 3. Model of high-order aggregate of silica in rubber. (Figure 4) を用いることで、『両末端マルチ変性ポリマー』を開発し、低燃費タイヤの開発および商品化に繋げることに成功した（Figure 5）^{3),4)}。



Figure 4. Multi scale simulation consisting of large-scale FEM, MD and MO.



Figure 5. New low-rolling resistance tire developed by the 2D-USAXS-SAXS and simulations results

4. 今後

2D-USAXS / SAXS 法を用いることにより、ゴム中のナノ粒子が形成する構造と物性相関解析を実施してきた。さらに、高性能なタイヤ用ゴム材料を開発するために、静的構造情報だけでなく、BL03XU の高輝度 X 線を利用した X 線光子相関分光法（XPCS）による動的構造（ダイナミクス）解析を行っていく方針である。

【参考文献】

- 1) Y. Shinohara et al., *J. Appl. Cryst.*, **40**, s397 (2007).
- 2) G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717 (1995).
- 3) SPring-8. http://www.spring8.or.jp/ja/news/publications/press_release/2011/111212
- 4) SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.
http://www.srigroup.co.jp/newsrelease/2011/sri/2011_102.html

X線散乱によるナノフィラー複合化膜の配向性評価

住友ベークライト株式会社¹・神戸大学大学院²・住ベリサーチ株式会社³

野田実希¹・小寺 賢²・妹尾政宣¹・馬路 哲³

1. 緒言

医薬品のパッケージは、医療用錠剤を物理的・化学的ダメージから保護するために、力学的強度や酸素・水蒸気バリア性などの特性が求められている。一般的にガスバリア性を高める手法としては、①結晶化度を高める、②結晶を配向させる、③蒸着法により材料表面に金属・無機薄膜を付与する、などが挙げられる¹⁾。高いガスバリア性を発現する③材料表面への金属・無機薄膜付与については、透明性が損なわれ錠剤認知性の低下、あるいは、脆性故、加工時の変形や運搬時の衝撃によるガスバリア性の低下が問題となっている。

ところで多層膜中のポリエチレンオキシド(PEO)は、薄膜化に伴い結晶ラメラが面内方向に成長する特異な結晶配向を示し、酸素バリア性がバルクフィルムに比較し2ケタ増加することが報告されている^{2,3)}。本研究では、②結晶を配向させる手法に着目した。また、近年われわれは、ナノフィラーを少量添加することで PEO 結晶の膜面内における配向性が高まることを見出した⁴⁾。

本研究では、ナノフィラーとしてセルロースナノファイバー(CSNF)を充てんした PEO 複合化膜を取り上げ、膜厚と PEO 結晶の配向性との相関についてすれすれ入射 X 線回折法(Grazing Incident X-ray Diffraction; GIXD)を用いて検討した。

2. 実験方法

CSNF 分散 PEO(平均分子量；500,000)水溶液(CSNF 充てん率:0.5wt%)をシリコンウエハ上にスピンドルコートすることにより複合化薄膜を作製した。結晶配向性の評価は BL03XU (フラットパネル検出器(FPD)、X 線波長: $\lambda=0.1\text{ nm}$ 、入射角: $\alpha=0.5\text{ deg.}$ 、2 秒間露光、カメラ長 112 mm) および BL19B2 (広開口ソーラースリットを付属させた X 線光子計数型二次元検出器(PILATUS)、 $\lambda=0.12398\text{ nm}$ 、 $\alpha=0.3\text{ deg.}$ 、2 秒間露光、カメラ長 466 mm、ステップ数 0.1°) にて GIXD 測定により行った。なお、いずれ入射角も別途実測にて評価した PEO 薄膜の X 線臨界角より大きいことから、膜全体からの情報を GIXD 測定にて検出した。

3. 結果と考察

Figure 2 には、膜厚を異にする PEO 膜の X 線回折画像を示した。PEO 結晶は单斜晶系に

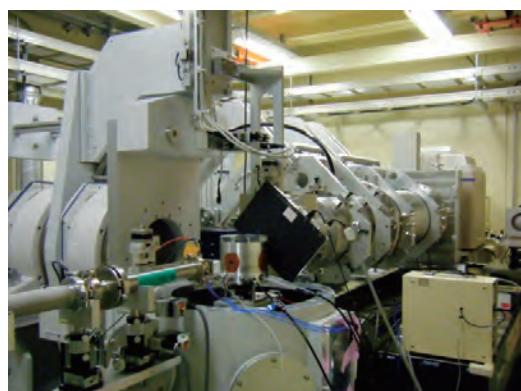


Figure 1. Instrumental setup for GIXD measurements at BL03XU.

属し、格子定数として $a=0.823\text{ nm}$ 、 $b=1.304\text{ nm}$ 、 $c=1.906\text{ nm}$ (分子鎖軸)、 $\beta=125.9^\circ$ である⁵⁾。いずれも PEO 結晶 120 および 032 反射が確認されたが、膜厚が薄いほどその回折点はスポット状となり、PEO 結晶の配向性が良好であることが明らかとなった。また、PEO 結晶 120 反射が面内方向、032 反射が off-axis 方向 24° 傾いた位置に現れたことから、PEO 結晶内の分子鎖は基板表面に対してほぼ垂直に配列していると考えられた。なお、これらの回折像において同一の反射にも関わらず複数の反射スポットが現れたのは、すれすれ入射における X 線の照射面積増加と、サンプルサイズ内の不均一な結晶化によるものであると考えられた。そのため、精密な配向度の定量化を行うため、高い角度分解能を実現する広開口ソーラースリットを PILATUS 検出器直前に設置した BL19B2 において測定を行った。

Figure 3 には、CSNF 充てん PEO 薄膜における配向度の膜厚依存性を示した。なお、配向度の評価には、PILATUS にて測定した 2 次元画像を用い、PEG 結晶 (120) 面由来の回折円弧のなす角 (ϕ) にて評価した。円周 (ψ) 方向に一次元化し (In plane 方向を $\psi=0^\circ$ 、Out of plane 方向を $\psi=90^\circ$ とする)、方位角方向の強度プロファイル ($\psi \doteq \text{Intensity プロファイル}$) のピーク幅を ϕ とした。つまり、 ϕ 値が小さいほど PEO 結晶の配向性は良好であると言える。図より、膜厚の減少とともに ϕ 値が小さくなり、高配向化していることが明らかとなった。また、比較のため PEO 膜のみの結果も併せて示したが、膜厚減少に伴う PEO 結晶の高配向化は既報の結果と傾向が一致しており、厚み方向の空間サイズが減少するため、面内方向のみの制限場における結晶化効果に起因すると考えられた^{2,3)}。また、CSNF を充てんすることにより、PEO 結晶の配向度はさらに増加した。これは、PEO マトリックス中で CSNF が異方性フィラーとして振る舞うため結晶成長方向が制限され、結晶配向がさらに促進されたためと考えられた。

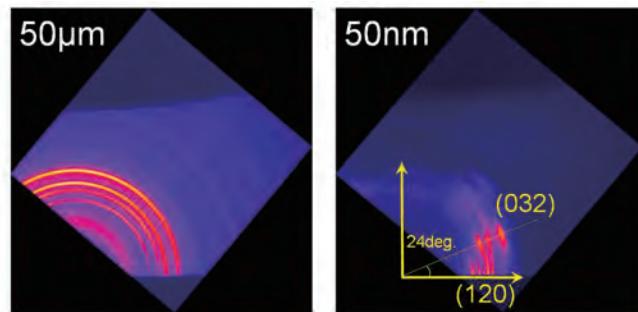


Figure 2. GIXD patterns for PEO thin films with different film thickness (left: $50\text{ }\mu\text{m}$, right: 50 nm) detected by FPD at BL03XU.

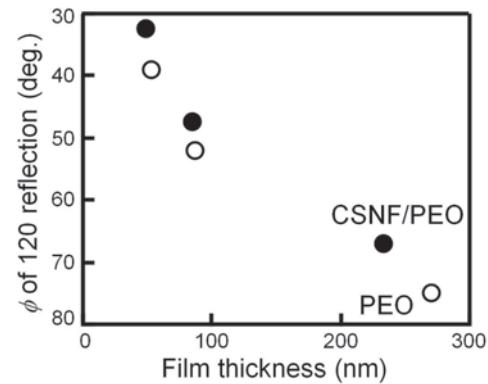


Figure 3. Film thickness dependence of the ϕ value for the 120 reflection of the PEO crystal. (○:PEO, ●:CSNF(5wt%)/PEO).

【参考文献】

- 1) 「ガスバリア性・保香性包装材料の新展開」東レリサーチセンター編, p. 9 (1999).
- 2) H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer, B. Freeman, A. Rozanski and A. Galeski, *Science*, **323**, 757 (2009).
- 3) H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner and E. Baer, *Macromolecules*, **42**, 7055 (2009).
- 4) SPring-8 利用課題実験報告書 (課題番号 ; 2011B1811).
- 5) H. Tadokoro, Y. Chatani, S. Tahara and S. Murahashi, *Makromol. Chem.*, **73**, 109 (1964).

有機／無機複合材料の高次構造解析

住友ベークライト株式会社¹・京都大学化学研究所²

伊藤和太¹・佐藤健太¹・妹尾政宣¹・登阪雅聰²

1. 緒言

我々は、シリカフィラーを充填したポリジメチルシロキサン (PDMS) を室温で伸長した際、秩序相の形成に起因すると思われる広角 X 線回折 (WAXD) パターンの変化を観察した。未充填の PDMS 架橋体では秩序相が形成されず破断することから、この現象にはフィラーの存在が関わっていると考えられる。そこで本研究では、秩序構造形成に伴い高次構造が形成されているかを調べるとともに、フィラーの分散状態の変化を確認することを目的として、高輝度放射光を利用した小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。

2. 実験

シリカ充填 PDMS 試料は、ビニル基を持つ PDMS プレポリマーとシリカフィラーおよび架橋剤を混合後、熱架橋させて作製した。シリカフィラーの配合量は PDMS に対し 39, 54 および 64 重量部とし、各試料について測定を行った。SAXS 測定は BL03XU 第二ハッチにおいて X 線波長 1 Å、カメラ距離 4 m の条件で実施し、延伸機を用いて室温下で 1 mm/s の速度で試料を伸長しながら二次元 SAXS パターンの測定を行った。検出器には II + CCD を用いた。

3. 結果と考察

シリカ充填 PDMS 試料の伸長に伴い、二次元 SAXS 像にフィラーの分散状態に起因するバタフライパターンが観察された (Figure 1)。一方、PDMS 分子鎖による高次構造形成を示す挙動は見られなかった。この二次元プロファイルに対して子午線方向すなわち伸長方向から $\pm 20^\circ$ の範囲で円環平均を行い、一次元化した散乱曲線 $I(q)$ を得た。 $I(q)$ vs q の両対数プロットを行ったところ、伸長とともに散乱強度ならびに $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 近傍の勾配の変化が確認された (Figure 2)。この領域において、フィラーの凝集体を粒子とみなし、粒子径に分布を有する Percus-Yevick のモデル^{1,2)} によるフィッティングをおこなうことによりフィラーの平均凝集サイズを求めた。その結果、伸長に伴ってその伸長方向のフィラーの平均凝集サイズが増大していることが分かった (Figure 3 右)。これは、フィラーの凝集体が伸

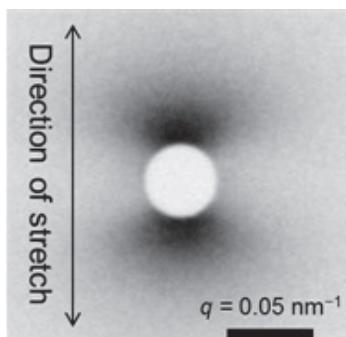


Figure 1. SAXS image of a silica-filled PDMS at a strain of 260% (64 parts filler was added).

長に伴ってマトリックスにより変形を受けていることを示している。さらに、フィラーの配合量の異なる各試料について伸長変形によるフィラー凝集サイズの変化挙動を比較した結果、フィラー充填量が高くなるにつれて小さい歪み量でフィラー凝集サイズの変化が進行するようになり、また凝集サイズが顕著に増大することが確認された (Figure 3)。また、WAXD のピークシフトとの比較から、フィラー凝集体サイズが秩序構造形成の影響も受けていることが示唆された。

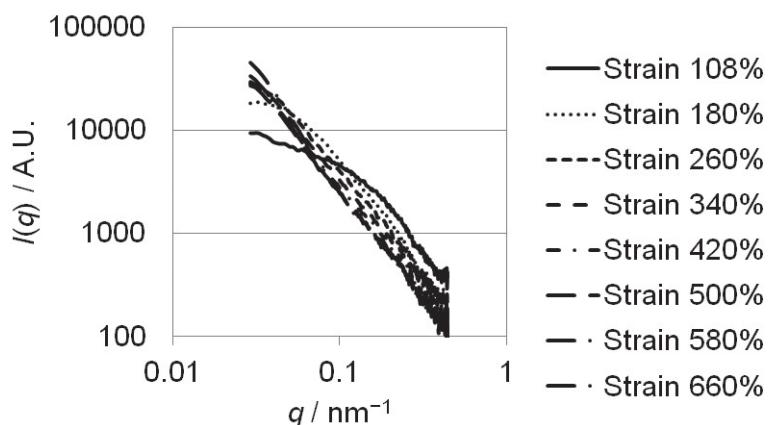


Figure 2. Corrected $I(q)$ vs q plot of a silica-filled PDMS (64 phr filler was added).

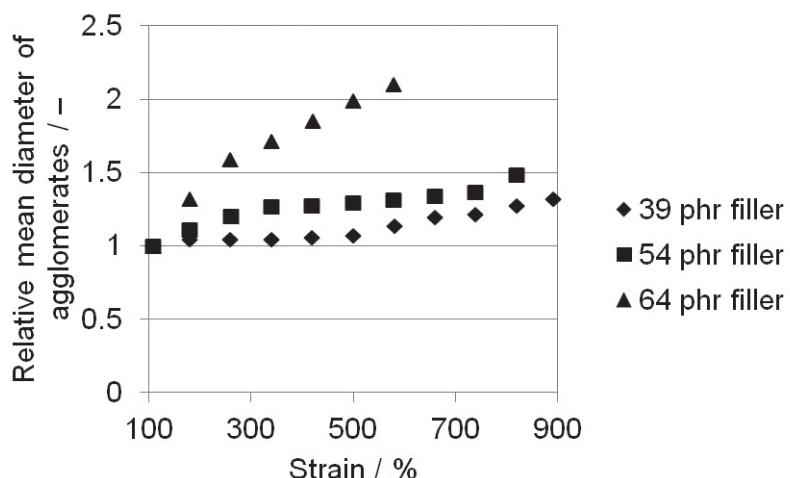


Figure 3. Effects of filler contents of the silica-filled PDMS on the filler agglomerate sizes (normalized to the original diameter).

【参考文献】

- 1) J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, **110**, 1-13 (1958).
- 2) W. L. Griffith, R. Triolo, A. L. Compere, *Phys. Rev. A*, **35**, 2200-2206 (1987).

延伸過程における高分子フィルムの配向評価

住友ベークライト株式会社¹・住ベリサーチ株式会社²
佐藤健太¹・妹尾政宣¹・和泉篤士¹・野田実希¹・権藤聰²

1. 緒言

材料の複合化によりプラスチックの高機能化がなされている。例えば樹脂にタルク、ガラス纖維(GF)やゴム等の副資材を多く配合し、樹脂単独では実現できない性能を付与することにより剛性や衝撃性を制御した材料が自動車部品を始めとする工業分野に数多く使用されている。高分子材料の高機能化や所望の物性の発現のためには、高分子の構造と物性の相関を理解し、その構造を制御することが必要となる。そのため高分子材料開発においては、静的な最終構造だけでなく、動的な構造形成過程や外場による構造変化を知ることが非常に重要である。

放射光は輝度が非常に高いため極短時間(ミリ秒スケール)での測定が可能であり、構造変化過程の観察に非常に有用である。本実験では複合材料の構造解析の予備検討としてアイソタクチックポリプロピレン(iPP)単体を用いて、成形プロセスにおいて構造を決定する重要な因子である加熱、延伸がその構造変化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。これまでに我々は、iPPフィルムの延伸過程における構造変化を小型恒温延伸装置を用いて小角X線散乱(SAXS)および広角X線回折(WAXD)の同時測定を行うことで、成形条件による結晶構造の違いを観察し、更に延伸過程におけるラメラ構造の長周期と結晶構造の配向変化を明らかにした¹⁾。今回WAXD測定から配向係数を算出し、延伸過程における配向状態変化をさらに詳細に解析したので報告する。

2. 実験方法

本実験にはペレット状のiPPを230°Cで加熱プレスした後、空气中で室温まで冷却することにより作成したフィルムを用いて、小角X線散乱(SAXS)測定、広角X線回折(WAXD)測定を実施した。測定条件は波長は1Å、検出器はII+CCD(SAXS)、IPおよびFPD(WAXD)、カメラ長はおよそ4000mm(SAXS)、100mm(WAXD)として、小型恒温延伸装置を用いて温度140°C、延伸速度0.1mm/sec.で一軸延伸する過程でX線散乱測定を行った(Figure 1)。



Figure 1. Instrumental setup for SAXS/WAXD measurements at BL03XU.

3. 結果と考察

これまでに Figure 2 に示すように WAXD の結果より延伸前では iPP の α 結晶の等方的なピークが明確に観察され、延伸後には強い結晶配向を示し、また SAXS の結果でも同様に延伸前ではラメラ構造に由来すると考えられる等方的な長周期ピークが観察され、延伸後にはラメラが延伸方向へと配向するという結果が得られた。

今回 WAXD 測定から配向係数を算出し、延伸過程における配向状態変化をさらに詳細に解析した (Figure 3)。延伸前の無配向状態から歪み 1 に至るまでに急激に配向し、その後はほぼ変化しない様子が観察できた。これらのことより延伸過程における構造変化は、Figure 4 に模式図を示すように、歪み 1 付近で球昌が破壊され、球昌を構成していたラメラが延伸方向に配向したこと、更に延伸を加えても配向状態は大きく変化しないことが示された。

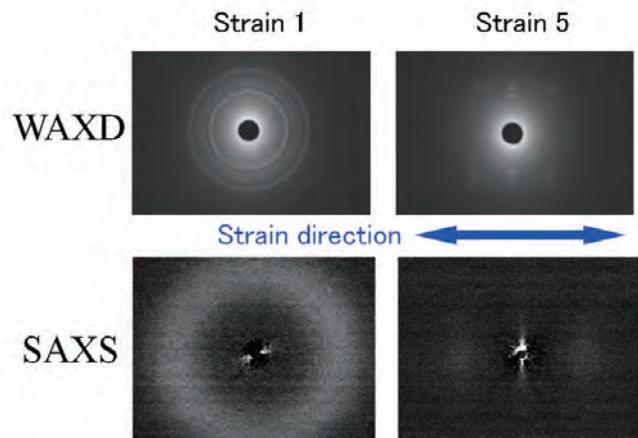


Figure 2. WAXD,SAXS patterns for iPP film at strain 1,5

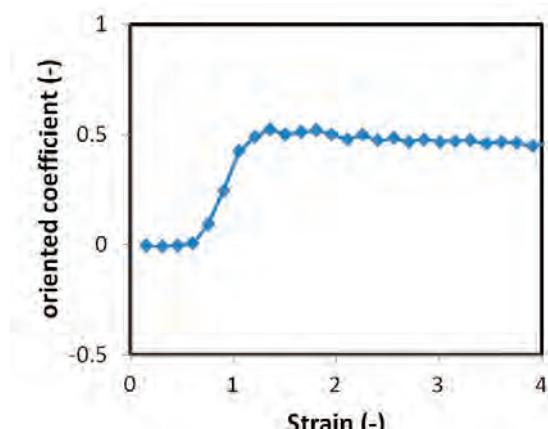


Figure 3. Change of the oriented coefficient for the iPP film in the extension process.

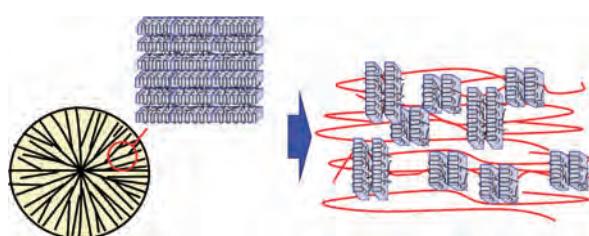


Figure 4. A model of the structural change for the iPP film in the extension process.

【参考文献】

- 1) K. Sato, M. Senoo, SPring-8 利用課題実験報告書 (課題番号 ; 2010B7266).

植物由来 α -methylene- γ -butyrolactone(MBL)を用いた ブロック共重体の合成とその構造・物性解析

九大院工¹・九大先導研²・(株)デンソー³・JASRI⁴

岡崎亮輔¹・菊地守也²・檜垣勇次^{1, 2}・岡本泰志³・青木孝司³・増永啓康⁴・高原 淳^{1, 2}

1. 緒言

近年、エネルギー・資源の観点から、バイオマス資源が注目されている。バイオマス資源として、グルコースエステルである Tuliposide A を原料として得られる α -メチレン- γ -ブチロラクトン (MBL) が挙げられる (Figure 1)。MBL はメタクリル酸メチル (MMA) と類似の構造であるが、MBL を重合して得られる PMBL は熱的特性においてガラス転移温度 (T_g) が 463 K と高く、また 1.54 と高屈折率を示す¹⁾。しかしながら、PMBL は極めて脆く、構造材料としての応用に限りがある。本研究では PMBL より柔軟な分子骨格である PMMA と共に重合することによる PMBL の脆性改善を目的として、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により PMMA-block-PMBL²⁾を調製し、放射光小角 X 線散乱による分子鎖凝集構造解析及び物性評価を行った。

2. 実験

ATRP 法によって、異なる MBL/MMA 共重合比率を有する PMMA-block-PMBL を 3 サンプル調製した (Scheme 1)。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 測定 (*N,N*-Dimethyl formamide, 0.01 M LiBr) により共重合体の分子量、分子量分布を、¹H-NMR 測定 (Dimethyl sulfoxide(DMSO)) によ

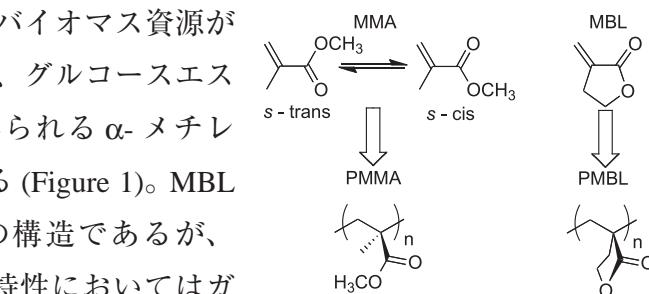
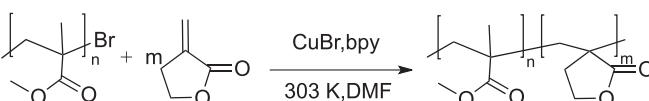


Figure 1. Poly(MMA) and Poly(MBL).



Scheme 1. Synthesis of PMMA-block-PMBL.

Table 1. $M_n, M_w/M_n$ and composition of PMMA-block-PMBL.

Run	Composition(n/m)	M_n	M_w/M_n
b-1	0.15/0.85	39000(32000)	1.13
b-2	0.30/0.70	46000(32000)	1.23
b-3	0.52/0.48	69000(32000)	1.11

り共重合組成を測定した。それぞれの数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)、共重合比率を Table 1 に示す。共重合体を DMSO 溶媒に溶解した後、溶媒蒸発法でキャスト膜を調製した。PMBL と PMMA のブレンド膜はマクロな相分離構造を形成し不透明であったが、Figure 2 のように共重合体のキャスト膜は比較的高い透明性を有している事を確認した。更に、示差走査熱量 (DSC) 測定により T_g を測定した。



Figure 2. Image of PMMA-block-PMBL film.

DSC 測定は温度範囲 293 K-473 K、昇温、降温速度はともに 10 K/min で行った。PMMA-*block*-PMBL の凝集構造を詳細に解析するため SPring-8 BL03XU にて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。as-cast フィルムと、真空中で 413 K にて 24 h 热処理した試料について波長 0.1 nm、検出器としてイメージングプレートを用いて SAXS 測定を行った。

3. 結果・考察

Figure 3-a) に DSC 測定の結果を示す。いずれの共重合体にも 400 K と 480 K 付近にそれぞれ PMMA 相、PMBL 相由来のガラス転移が確認され、ミクロ相分離構造を形成していることが示唆された。また、

Figure 3-b), c), d) に PMMA-*block*-PMBL キャスト膜の SAXS プロファイルをそれぞれ示す。共重合体の相分離形状は極大値の散乱ベクトル $q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ の比から評価した。その結果、b-1 は球状ミクロドメイン構造を、b-2,3 はいずれもラメラ構造を反映した SAXS 散乱プロファイルが観測された。b-1 は熱処理前後で顕著なドメイン構造の変化は見られなかったものの、b-2, b-3 の共重合体試料においては極大値の散乱ベクトル q から得られる d スペースの値が熱処理後に増大していることから、熱処理によって分子鎖の拘束が緩和され、ドメインサイズが膨張したと考えられる。

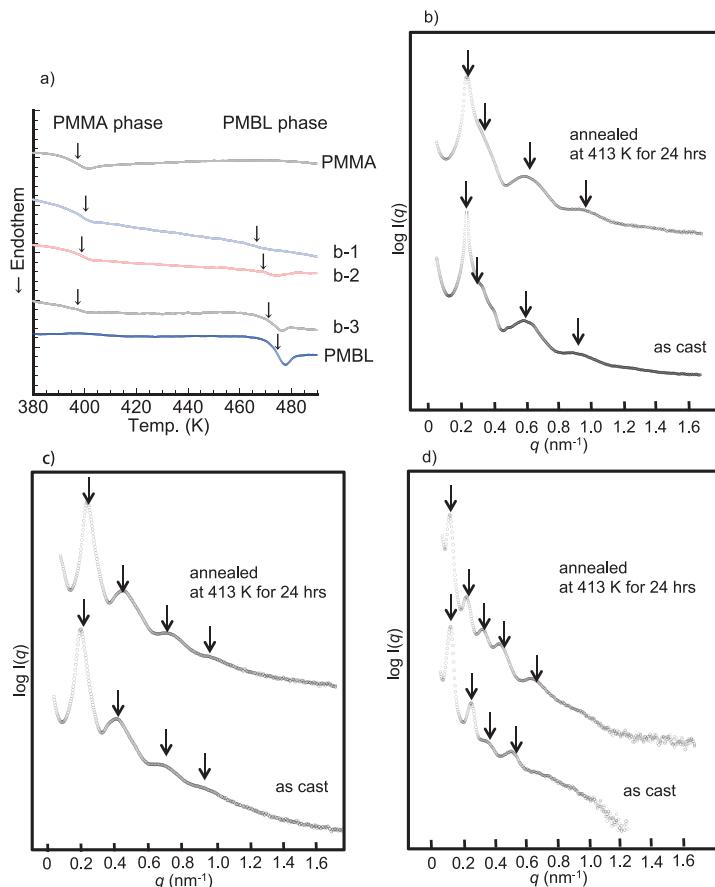


Figure 3. a) DSC thermograms of PMMA, PMBL and PMMA-*block*-PMBL and SAXS profiles of PMMA-*block*-PMBL measured at room temperature for the as-cast sample and annealed at 463 K for 24h b) b-1 ,c) b-2 ,d) b-3.

【参考文献】

- 1) M. K. Akkapeddi, *Macromolecules*, **12**, 546-551 (1979).
- 2) J. Mosnacek, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **41**, 5509-5511 (2008).

自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明

デンソー¹・九州大学²

岡本泰志¹・高原淳²

1. 緒言

近年の自動車業界では、環境に適応する製品開発が進められており、省エネ（燃費向上）のための軽量化や排気ガス浄化のためのエレクトロニクス化が進展している。このため用いられる材料は金属から樹脂に変わり、製品形状は小型化している。これに伴い接合方法も従来の金属接合から接着が多用されるようになってきた。一方で自動車用途では高度な信頼性が要求され、接着接合でも接着強度のばらつきを低減して接着強度を向上し、かつ長寿命を達成する必要がある。本研究は自動車用樹脂材料の接着信頼性向上に関する自動車用樹脂材料の構造解析と物性発現機構の解明を行うものである。

本研究は接着剤として使用されるエポキシ樹脂の構造解析を行ない、物性との相関を明らかにすることを目的とする。エポキシ樹脂は主剤と硬化剤および添加剤からなり、主剤の分子構造に加えて硬化剤や添加剤の種類や配合、硬化温度を変化することによって強度や物性を変えることが可能である。これは材料組成や硬化条件で分子構造や架橋密度（架橋点間距離）が変わるためといわれているが詳細は不明である。今回は硬化剤は一定とし、主剤の分子量を変えて架橋点間距離を変化させたエポキシ樹脂の構造を BL03XU の小角 X 線散乱 (SAXS) により解析し、架橋点間距離とガラス転移点 (T_g) を指標とする耐熱性との関連を明らかにする。

2. 実験

使用したエポキシ樹脂を Figure 1 に示す。主剤に三菱化学製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 828($n=0$)、1001($n=2$)、1007($n=9$) を、硬化剤にジアミノジフェニルメタン (DDM) を所定の割合で混合して加熱硬化後 T_g 測定 (TMA) および SAXS 測定に供した。

SAXS 測定は SPring-8BL03XU 第 2 ハッチで行ない、波長 0.1nm の X 線を用いて、カメラ長 4200mm で SAXS を測定した。検出器にはイメージングプレート (IP) を用いて適当なアッテネータを使用し、1 ~ 40 秒間露光した。SAXS 測定ではベヘン酸銀を標準物質としてビーム中心を、コラーゲンを標準物質として正確なカメラ長を算出し、検出器のピクセル値と q 値の変換を行なった。

3. 結果および考察

T_g 測定結果を Figure 2 に示した。主剤の分子量が大きいほど T_g が低下することを確認し

た。Figure 3 にエポキシ硬化物に対応する Blob モデル¹⁾を示した。架橋点間距離が大きくなることが T_g 低下の要因と推定し、SAXS 測定により架橋点間距離の情報が得られるか検討を行なった。

Figure 4 の SAXS パターンから Debye-Bueche 近似により相関距離 ξ を求め Table 1 に、 T_g との相関を Figure 5 に示した。 ξ の値は約 15nm で主剤の分子量で大きな差は認められなかった。 T_g との相関もほとんどないことを確認したことから ξ の値は架橋点間距離の情報を反映しているとはいえないと考えられる。

今回の SAXS 測定では架橋点間距離の情報を得ることはできなかった。今後硬化反応初期の測定、環状のモデル化合物の測定等の系統的な検討が必要と考える。

【参考文献】

- 1) M. Shibayama, *Kobunshi Ronbunshu*, **63**, 345-359 (2006).

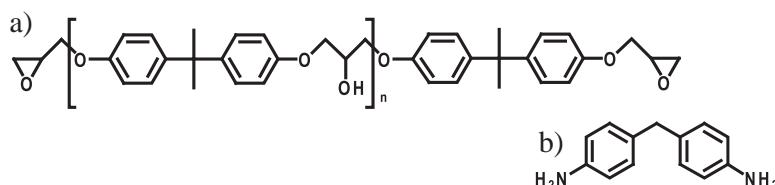


Figure 1. a) Epoxy base($n=0:828, n=2:1001, n=9:1007$) and b) curing agent(DDM)

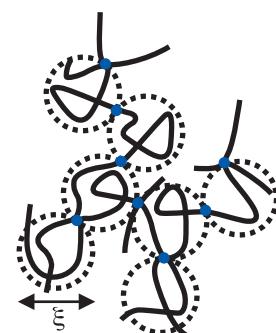


Figure 3. Blob model of epoxy resin¹⁾

Table 1. Molecular weight T_g and ξ of the epoxy resins.

Epoxy	n	MW	T_g / °C	ξ / nm
E828	0	340	150	15.0
E1001	2	908	123	13.3
E1007	9	2896	108	16.8

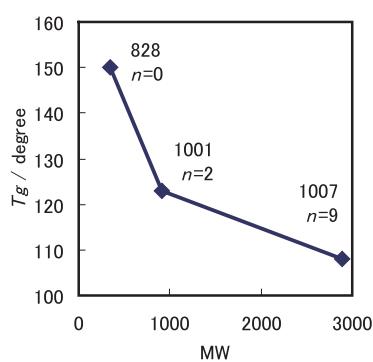


Figure 2. Relationship between T_g and molecular weight of the epoxy resin.

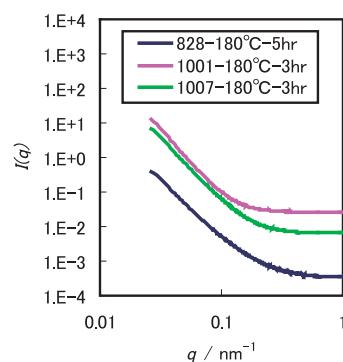


Figure 4. SAXS profiles of epoxy resins

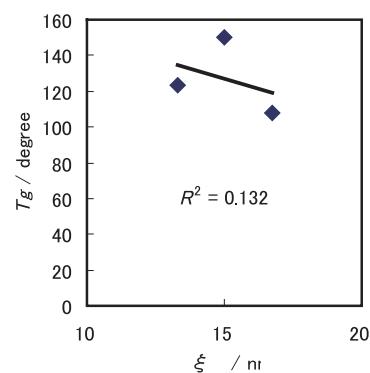


Figure 5. Relationship between T_g and ξ

マイクロビームによる成形品の厚さ方向分析

東洋紡株式会社¹・豊田工業大学²・京都大学³
船城健一¹・村瀬浩貴¹・今井徹¹・末井匠¹・山田浩司¹
田代孝二²・山元博子²・吉岡太陽²・竹中幹人³

高分子成形品では纖維・フィルム・成形品といった形状によらず結晶性等の違いにより内外層差が生じることが多い。例えば一般的に射出成形では金型表面近傍では急冷されるが中心部分では徐冷されるため、より結晶化が進みスキン層・コア層が形成される。こうした内外層差を評価するために薄片化し偏光顕微鏡で観察することが一般的であるが、定量的な評価や結晶多形を持つ高分子では結晶系の評価は困難であった。バルク試料の場合は広角 X 線回折法により結晶化度や結晶系の評価が可能であるが、スキン層は 100μm 以下の厚さしかないのでこれまでの実験室の X 線装置では困難であった。そこで BL03XU の半値幅 8μm のマイクロビーム X 線を用い広角 (WAXD) 測定を行った。検出器にはフラットパネル (FP) を用いた。結果の一例としてポリプロピレンを溶融押出後 30°C に保った金属面に着地させ作製した 700μm 厚の未延伸シートに生じる金属着地面から反対面（空気面）への内外層差を分析した事例を示す。試料は 1mm の厚さにスライスし X 線を垂直に入射し試料台を動かすことにより 10μm 毎に測定した。別途観察した偏光顕微鏡像とあわせて FP 像から読み取った強度プロファイルを Figure 1 に示した。なお偏光顕微鏡像においてより結晶化が進んでいると考えられる空気面側の方が黒く観察されているが、これはいわゆる球晶構造をとっていないことによるものと考えている。一般にポリプロピレンは結晶多形を示すことが知られておりプロファイルを α 晶、 β 晶、 γ 晶、スマチカ晶、非晶に数学的に分離することによりその存在比率を計算し金属設置面からの距離に対してプロットした。金属着地面近傍では α 晶が少なくスマチカ晶が支配的であり、反対面（空気面）では β 晶が成長していることが分かった。こうした結晶系の存在比およびスキン層の厚さは樹脂の分子量・粘度などに依存することも確かめられており、得られた結果を構造最適化につなげていきたい。また今後ゾーンプレートを用いることにより得られる微細なビームを利用することにより更に微細な構造の詳細な観察を行う予定である。

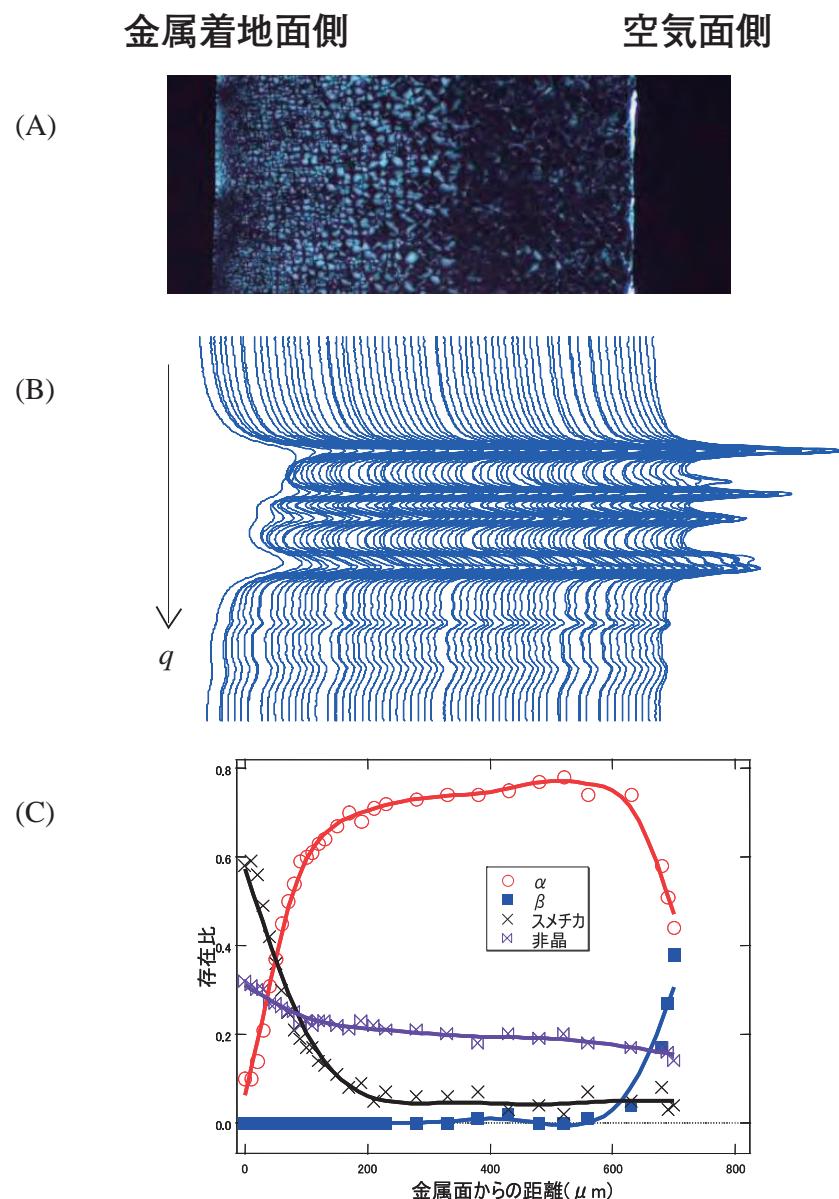


Figure 1. Polarized light microscope image(A), WAXS Profiles(B), and calculated composition of each crystalline phase as a function of the distance from the chilled side.

高分子フィルムの延伸過程で構造形成の直接観測

東洋紡株式会社¹・豊田工業大学²・京都大学³

船城健一¹・村瀬浩貴¹・大龜敬史¹・今井徹¹・末井匠¹・山田浩司¹

田代孝二²・山元博子²・吉岡太陽²・竹中幹人³

高分子フィルムの製膜工程中の構造変化を調べるためにこれまでにBL03XU第二ハッチのサンプルステージ上に小型延伸機(リンカム10073B)を設置し、高分子フィルムを一定速度で延伸し、延伸応力を測定しながら広角小角同時測定を行い延伸過程での構造形成を観察してきた。しかしこの模擬的な延伸では、延伸中に端部が固定されないなどの制約があり実際のフィルム製膜中の構造変化とは異なる可能性があった。そこで我々はより実機に近い製膜工程を再現することを目的として未延伸フィルムを逐次または同時二軸延伸可能な放射光実験用延伸装置を製作しBL03XU架台レール上に設置し広角X線回折、小角X線散乱同時測定の試行実験を行った(Figure 1)。検出器には広角側フラットパネル(FP)、小角はイメージインテンシファイア付CCDを用いた。結果の一例として約3倍にMD方向に一軸ロール延伸したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム片を元の延伸方向とは垂直のTD方向に端部を固定せず自由端で延伸した場合、および端部を固定し一定幅で延伸した場合について広角・小角像の変化をFigure 2に示した。自由端延伸の場合歪200%程度でラメラの回転および分子鎖の向きの変化が完了するのに対し、固定端延伸ではラメラは回転・変形するが分子鎖の向きには大きな変化が見られないなどの特徴があることがわかった。こうした傾向はフィルムの種類や延伸温度の違いによらず保たれることも分かつており定量的な解釈を行う予定である。



Figure 1. Picture of biaxial stretching machine set on the BL03XU beamline at SPring-8.

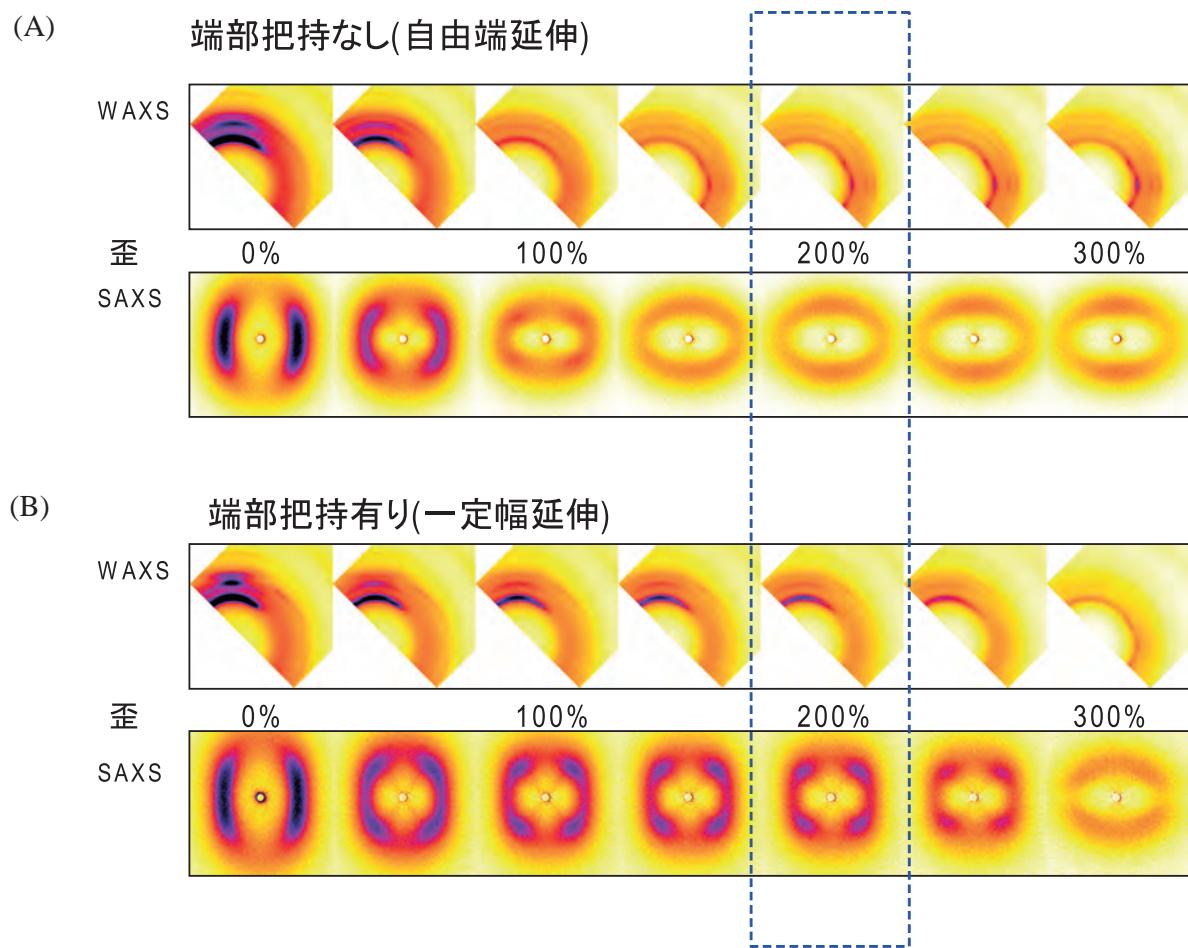


Figure 2. WAXS/SAXS images of the PET film obtained during free-edge stretching (A), and fixed-edge stretching (B).

延伸ロールを用いて一軸延伸された Poly(ethylene terephthalate) フィルムの構造評価

東レリサーチセンター¹・東レ²・京大化研³岡田一幸¹・中川武志¹・東大路卓司²・内田裕仁²・高橋健太²・金谷利治³

1. はじめに

高分子のナノスケールの高次構造制御技術は、高分子の熱的あるいは力学的な特性を飛躍的に向上させる技術として研究され、様々な分野に応用されている。また、異種ポリマーを用いたナノアロイだけでなく単一のポリマーであっても熱処理や延伸工程を工夫することにより、結晶の大きさや量、非晶の構造、長周期構造などのナノ構造を制御して、繊維やフィルムの特性を向上させるための技術開発が行われている。

我々はこれまでフィルムをチャックで挟んで延伸する方法を用いて製膜された試料の精密な SAXS 像の測定や加熱延伸の SAXS/WAXS のその場測定を行い、加熱延伸による構造形成過程の解析を行ってきた。この場合、フィルムの延伸速度は数 %/min ~ 数百 %/min 程度であった。これに対し、工業的なフィルム製造工程のうち、延伸ロールを用いた一軸延伸では延伸速度が数千 %/min ~ 数万 %/min 程度と非常に速く、チャックを用いた延伸方法でできる構造とは異なることが考えられる。

そこで、今回フィルムの製造工程と同じ延伸ロールを用いて、一軸延伸した PET フィルムについて測定を行い、延伸速度の速い状態での構造形成過程の評価を行った。

2. 実験結果と考察

測定には延伸ロールを用いて、延伸温度 90°C と 100°C で延伸倍率 250 ~ 350% (延伸速度: 数千~数万 %/min) に一軸延伸された試料を用いた。X 線の波長 0.08nm、SAXS のカメラ長 1.5m で検出器は IP を用いて露光時間 60sec で、WAXS は Flat Panel を用いて露光時間 1sec で測定した。Figure 1 に延伸ロールを用いて一軸延伸した PET フィルムの SAXS 像を示す。

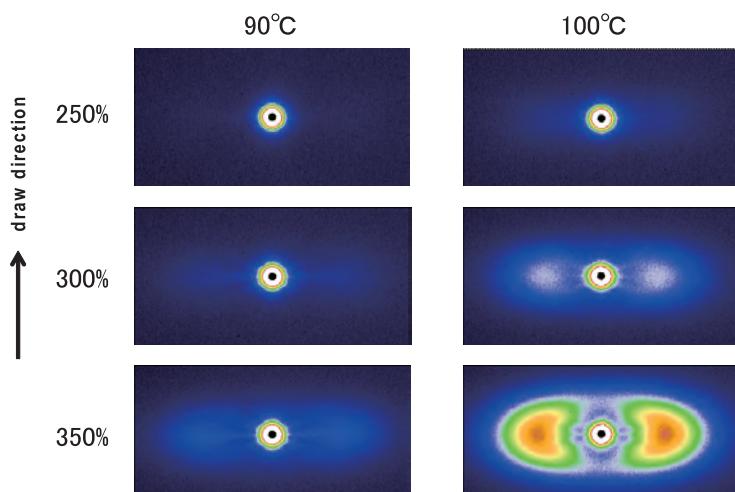


Figure 1. SAXS patterns of hot drawn PET films at different draw ratios and temperature.

これまでに我々は延伸速度:数百%/minで一軸延伸した試料の SAXS 像を測定し、パターン形状に特徴のある四点散乱像が観察されることを示した。これに対して今回得られた SAXS 像では延伸方向と直交する方向に二点散乱が観察されており、同じ延伸温度、延伸倍率でも SAXS 像が大きく異なることがわかった。延伸ロールによる延伸速度の速い条件で形成される構造も延伸速度が遅い場合と同様に、積層したラメラ構造、積層に至らない孤立したラメラ構造、更に延伸方向に伸びたナノフィブリル構造から構成される。ただし、延伸速度が速いときは、延伸方向に伸びたナノフィブリル構造がより多く形成されていると考えられる。

また、延伸温度 100°C、延伸倍率 350%（延伸速度：数百%/min と数万%/min）に一軸延伸された試料を小角X線散乱は IP を用い、広角X線回折は Flat Panel を用いて測定した。Figure 2 に試料の小角X線散乱像と広角X線回折像を Through と Edge の測定結果を並べて示す。

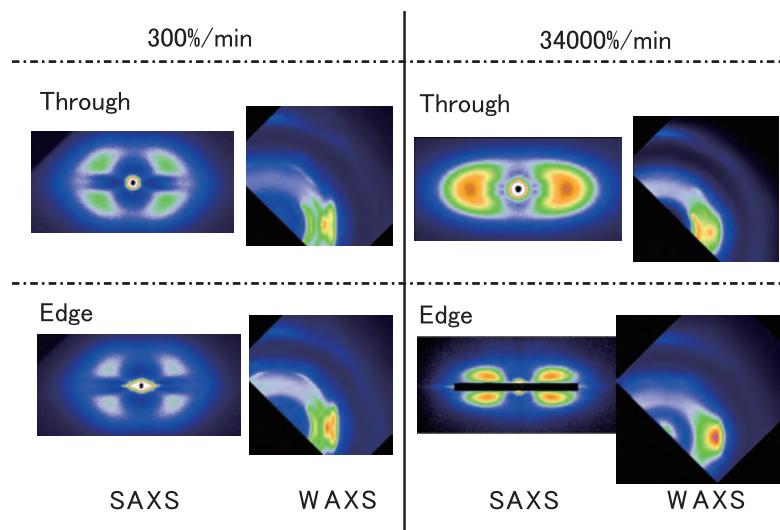


Figure 2. SAXS/WAXS patterns of the hot drawn PET films at 100°C and draw ratio 350%. The samples were drawn at the different draw speed.

延伸速度が遅い場合、

Through と Edge の小角X線散乱像、広角X線回折像ともほぼ同じ形状をしており、延伸方向を軸とした一軸配向をしていると考えられる。これに対して、延伸速度が速い場合は、広角X線回折像は Through と Edge で異なり、(100) 面がフィルム面に強く配向していることがわかる。更に小角X線散乱像も Through と Edge で異なっていることから、一軸延伸の結晶化において広いサイズ領域で構造に異方性が存在していることがわかった。

【参考文献】

- 1) SPring-8 利用課題実験報告書 (課題番号 ;2010A7223).

ホウ酸水溶液中延伸過程のPVAのSAXS/WAXDによる同時測定

日東電工 宮崎 司・武田 雄希・伊藤 孝彦・星子 晓恵

1. 緒言

近年の液晶ディスプレイの飛躍的な発展とともに、用いられる偏光板の高性能化が強く求められている。ポリビニルアルコール(PVA)を基材とした偏光板は、PVAをKI/I₂水溶液中で延伸することによって作製される。延伸にともないPVAの分子鎖は配向する。配向した分子鎖との間で形成されるヨウ素/PVA錯体も配向することで、高い2色性が発現される。錯体の構造については、ヨウ素が3つあるいは5つ直線に並んでまわりをPVA分子鎖で取り囲まれていると考えられている¹⁾。錯体はヨウ素の並んだ方向に吸収軸があり、この方向に偏光軸がある光を吸収する。

高性能の偏光板を作製するためには、ヨウ素錯体をいかに効率的に高度に配向させるか、ということが製造上の重要なポイントとなる。そこで実際の製造プロセスではPVA分子鎖間の架橋を導入するため、ホウ酸を溶液に添加している。そこで我々は延伸過程におけるホウ酸の役割を解明するため、ホウ酸水溶液中におけるPVAの延伸中の構造変化を小角X線散乱(SAXS)と広角X線回折(WAXD)による同時測定により調べた。

2. 実験

実験に用いたPVAはクラレ製の重合度2400、ケン化度は99%以上のものである。水に溶解した後、キャスト法によりフィルムを作製した。膜厚は約100μmである。ホウ酸水溶液中での延伸過程のSAXS/WAXD同時測定には既報²⁾の延伸機を用いた。測定はSPring-8のソフトマター開発産学連合体専用ビームライン(BL03XU)でおこなった。SAXS、WAXDの検出器にはそれぞれ、イメージインテンシファイアつきのCCDとFlatPanelを用い、カメラ長は約1800mmと70mmであった。延伸実験に用いたホウ酸水溶液のホウ酸濃度は0%、1%、3%とした。

3. 結果と考察

水中延伸過程における応力-歪み/SAXS/WAXD同時測定の結果から、延伸とともに結晶ラメラの配向と延伸誘起結晶化、さらにラメラ構造からフィブリル構造への構造転移が観察された^{2,3)}。一方、ホウ酸浴中では延伸誘起結晶化はおこらず、延伸とともに単

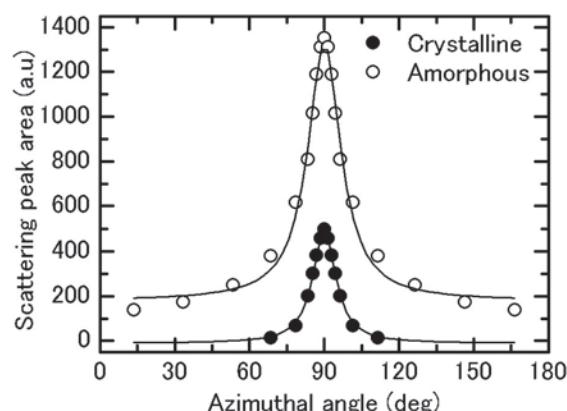


Figure 1. Azimuthal plots of scattering peak area on the lines of one-dimensional scattering profiles at a strain of 200 % for the film stretched in water.

調に結晶化度が低下した。

水中、ホウ酸水溶液中いずれの場合も、2次元 WAXD 像中の非晶性の散乱は結晶ピークと同様、延伸にともない、延伸と垂直方向に集まってくることから、非晶鎖の配向が示唆された。そこで結晶の散乱と分離して解析するため、動径方向の1次元プロファイルを結晶ピークと非晶ピークにピーク分離し、それぞれの散乱強度を求め、仰角方向にプロットした。Figure 1 に例として水中延伸過程における歪が 200 % の時の結晶、非晶散乱強度そ

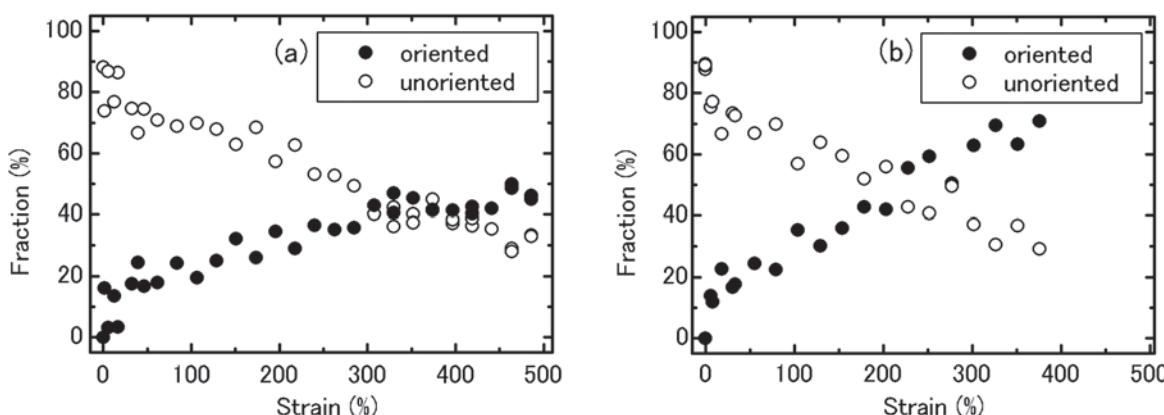


Figure 2. Amount of oriented amorphous chains and unoriented ones in the films during stretching in pure water (a), and in the 3 % boric acid aqueous solution (b).

れぞれの仰角方向のプロットを示す。さらにこの強度プロットのベースラインに相当する、角度に依存しない部分の面積を無配向非晶量、角度に依存する部分の面積を配向非晶量と定義した。結果の一部として Figure 2(a)(b) に水中および 3 % ホウ酸水溶液中での結晶量を除いた無配向、配向非晶量の延伸にともなう変化を示した。水中延伸過程では、延伸後期でも配向非晶量が 40 % 程度までしか増えないが、ホウ酸浴中では配向非晶量が 70 % まで大きくなつた。これは、①ホウ酸による架橋により延伸にともない効果的に分子鎖が配向する、②水中延伸過程では延伸誘起結晶化がおこるのに対して、ホウ酸浴中では延伸誘起結晶化がおこらず、延伸にともなうラメラ晶の割れや、分子鎖の解きほぐしによる非晶化のみが起こる、ことの 2 つが原因であると思われる。

結果として、ホウ酸は延伸にともない PVA 鎮間で架橋を作り、分子鎖を効果的に配向させることができた。また延伸誘起結晶化を阻害することで配向した錯体を形成させる場を提供する役割を果たすことが示唆された。上述の構造変化モデルは SAXS の結果からも示唆された。

【参考文献】

- 1) K. Miyasaka, *Adv. Polym. Sci.*, **91**, 108 (1993).
- 2) T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, T. Shintani, S. Sakurai, *Macromolecules*, **33**, 1765 (2006).
- 3) T. Miyazaki, A. Hoshiko, M. Akasaka, M. Sakai, Y. Takeda, S. Sakurai, *Macromolecules*, **34**, 8277 (2007).

GISAXS/GIWAXSによる薄膜形成過程の3次元分子鎖配向 その場評価技術の開発

名工大¹・日東電工²
山本 勝宏¹・宮崎 司²・下北 啓輔²

1. 緒言

高分子薄膜は表面保護層やレジスト、分離膜など、各種産業分野で広く使われている。近年、機能向上に対する要求が強く、構造や物性を制御することで、その要求に応えることが求められている。そこで我々は、ホモポリマーとブロック共重合体ポリマーを用いて、種々の構造すなわち種々の機能をもった高分子薄膜を作製する検討をおこなっている。

ホモポリマーの薄膜形成過程において、その構造はバルクと異なり、ポリマーの表面自由エネルギーやポリマー／基板界面の相互作用、あるいは溶媒の蒸発速度などによって大きく変わる。その構造形成過程も複雑で、詳細は明確になっていない。ブロック共重合体ポリマーでは、ポリマー種や組成、相分離温度などによって、特性長やモルフォロジーを大きく変えることができるということが知られている。薄膜にした場合には、そこに上述した表面、界面効果や溶媒蒸発速度などの効果を重畠させることができるとから、構造制御の範囲をさらに拡大することが期待される¹⁾。

そこで筆者らは、放射光を使った斜入射小角(GISAXS)/広角X線散乱(GIWAXS)の同時測定により、nm以下からμmまでの長さスケールで、各種ホモポリマーおよびブロック共重合体ポリマー薄膜の構造を評価することを検討している。構造形成には上述のように溶媒蒸発速度などの動的な因子も関係してくるので、将来的には構造形成過程をその場観察することを計画している。

本年度は、ホモポリマーとしてポリビニルアルコール(PVA)を、ブロック共重合体ポリマーとして4ヒドロキシスチレンースチレンジブロック共重合体を用いて、種々の条件で作製した膜の構造をGISAXS/GIWAXSにより調べた。

2. 実験

実験に用いたPVAはクラレ製の重合度2400、ケン化度は99%以上のものである。水に溶解した後、キャスト法によりフィルムを作製した。膜厚は1μm～100μmである。ブロックポリマー(poly(4-hydroxystyrene)-*b*-polystyrene: PHS-*b*-PS)はアニオン重合により作製した。数平均分子量は33500、PS体積分率は0.8であった。成膜はキャスト法あるいはスピンドルコート法によりおこない、ブロック試料にはPEGオリゴマーを添加した。測定はSPring-8のソフトマター開発産学連合体専用ビームライン(BL03XU)でおこなった。

GISAXS、GIWAXD の検出器にはそれぞれ、イメージインテンシファイアつき CCD と FlatPanel を用い、カメラ長は約 1800mm と 70mm であった。

3. 結果と考察

Figure 1a に、一例としてブロック共重合体のスピンドルコート膜の GISAXS による散乱パターンを示す。溶媒は THF を用いている。この散乱パターンより、シリンダーが基板に平行配向した相分離構造を示していることがわかる。一方、Figure 1b は、溶媒をトルエンにした以外は全く同様の条件で作製した膜の GASAXS パターンである。 q_y 方向にのみ特徴的な散乱パターンがみられ、 q_z 方向には明瞭なストリーム状の散乱が観察された。この結果はシリンダーが完全に垂直配向していることを示すものである。さらに面内方向の 1 次元プロファイルを解析したところ、高次のピークまで明瞭に確認されるので、長距離秩序性も高い。

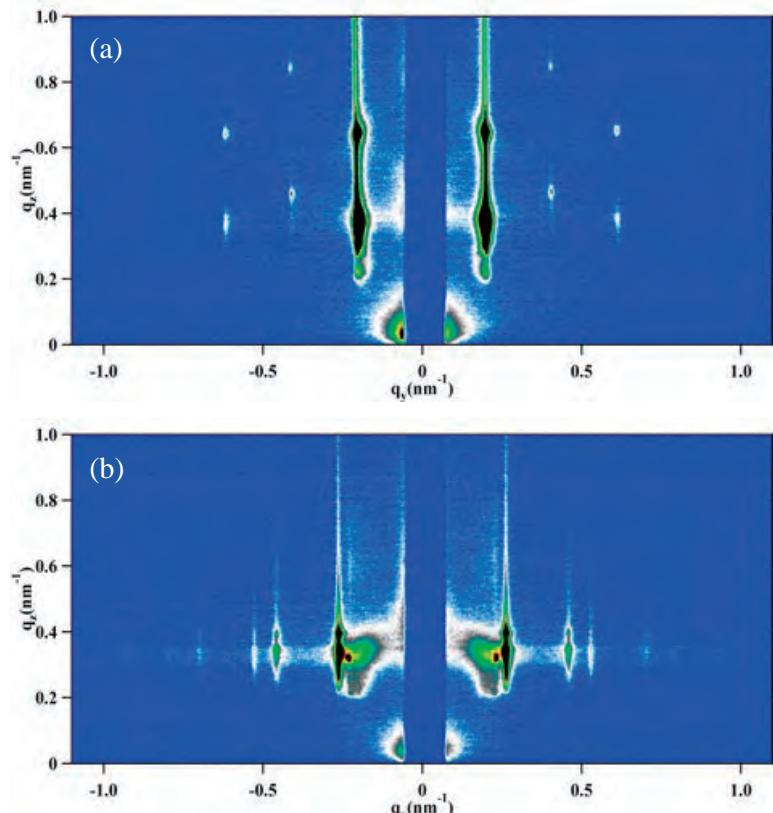


Figure 1. GISAXS patterns of PSH-*b*-PS/PEG thin films spin-cast from THF (a) and toluene (b) solutions.

のその場観察技術を確立し、詳細なメカニズムを解明していきたい。

【参考文献】

- 1) S. Sakurai, H. Bando, H. Yoshida, R. Fukuoka, M. Mouri, K. Yamamoto, S. Okamoto, *Macromolecules*, **42**, 2115 (2009).

このように同じポリマーでも使用する溶媒を変えることによって、形成される薄膜構造を大きく変えることができる。溶媒の選択性や揮発速度が膜のモルフォロジーに大きく影響すると考えられた。

PVA についても膜厚が小さくなるにつれ、結晶ラメラが膜厚と垂直方向に配向していく様子が観察され、結晶化過程における基板とポリマーの相互作用の影響があることが示唆された。

今後さらに詳細に構造形成に関わる支配因子を明らかにするとともに、形成過程

イソプレンゴムの伸長結晶化の網目鎖密度依存性

(株)ブリヂストン¹・広島大学²

北村祐二¹・比嘉友紀¹・岡田聖香²・彦坂正道²

1. はじめに

ゴムの伸長結晶化に関する研究は広く行われてきた¹⁾が、メカニズムは未解明である。登坂らは天然ゴム (NR) とイソプレンゴム (IR) について、網目鎖密度 (ν) と伸長結晶化度 (χ_c) の関係等を報告し、 χ_c の ν 依存性が NR は顕著であるが、IR は僅かである事を示した²⁾。Trabelsi らは結晶サイズ (L) が ν により変化する事を報告した³⁾。伸長結晶化メカニズム解明において ν が χ_c や L に影響を及ぼすメカニズムの解明は重要であるが、未解明である。本研究の目的は、IR の伸長結晶化における χ_c の増加と L に ν が及ぼす影響を検討する事である。

2. 実験

IR は市販の合成ポリイソプレン (JSR, IR2200, $M_n=6.1\times 10^5$ 、 $M_w/M_n=3.13$ ⁴⁾ を用いた。硫黄・加硫促進剤の量と加硫条件を変えて ν の異なる二種類 (S-1、S-2) を準備した。膨潤法で測定した網目鎖密度は S-1 で約 1.0×10^{-4} mol/cc、S-2 で約 1.5×10^{-4} mol/cc であった。カーボンブラックは配合しなかった。試料は IR シートをリング型に切り抜いて作成した。引張り装置 (Linkam 製, TST350) により歪 (ε) を 500% まで段階的に増加させて広角 X 線散乱 (WAXS) 観察を行った。波長は 0.15nm、カメラ長は約 7cm とし、検出器にはフラットパネルセンサ (FPD、浜松ホトニクス) を用いた。200 反射と 120 反射の散乱強度プロファイル (以下プロファイル) は、FPD の検出範囲内の扇形の部分について散乱強度を積分し (Figure 1)、バックグラウンド、平面検出器の使用に対する補正を行って得た。結晶化前の試料を 100% 非晶とみなしそれぞれの散乱との比率から結晶化度 (絶対値では無く index) を求めた。結晶サイズ L_{200} と L_{120} は Scherrer の式 (定数 K は 0.78 を使用) により見積もった。反射が非常にプロードだったので無限大単結晶によるスリット補正は行わなかった。よって L は過小評価されている。今後は補正を行う。

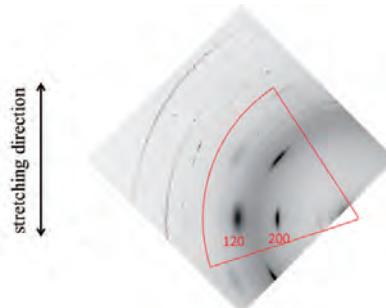


Figure 1. Example of WAXS pattern at $\varepsilon=500\%$.

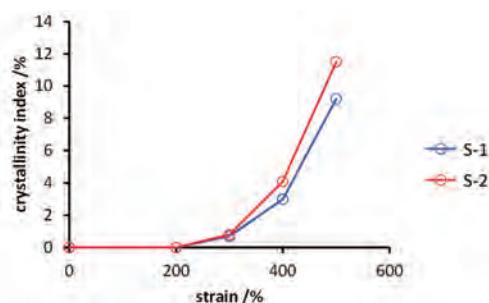


Figure 2. Change of χ_c with ε .

3. 結果

ν の大小にかかわらず $\varepsilon = 200\%$ から伸長結晶化が始まった (Figure 2)。 ε とともに χ_c は増加し、 $\varepsilon \geq 500\%$ で試料は切断した。S-1 と S-2 を比較すると、 $\varepsilon \geq 300\%$ で ν の大きい S-2 の方が χ_c が高かった。両試料の $\varepsilon = 500\%$ の 200 反射プロファイルを比較すると S-2 の方が半値幅が広かった (Figure 3)。 L_{200} と L_{120} (Figure 4) は ε の増大とともに増大し $\varepsilon = 400\%$ で一定値に飽和した。 L_{200} と L_{120} は ν が大きい方が小さかった。

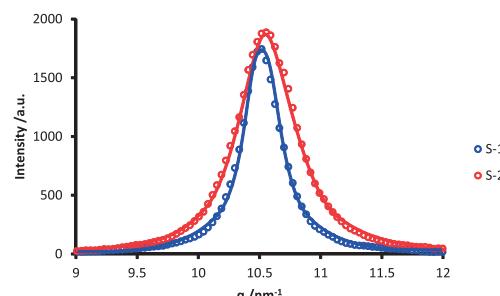


Figure 3. Typical peak profile of 200 reflection at $\varepsilon = 500\%$.

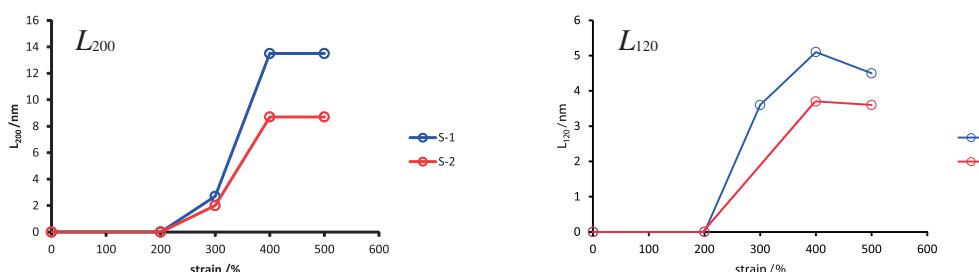


Figure 4. Change of crystallite size L with strain ε . Left: L_{200} , Right: L_{120}

4. 考察

IR の χ_c は ν が増大すると有意に増大することが分かった。よって IR についても χ_c の ν 依存性があると考えられる。 χ_c および L と ε の関係の結果 (Figure 2, 4) から以下のことが分かった。 $\varepsilon \geq 200\%$ で生成した微結晶は 400% 程度までは ε の増大とともに L と結晶数密度の両方が増大するために χ_c が徐々に増加する。 $\varepsilon = 400\% \sim 500\%$ では ε が増加しても L は一定で χ_c のみが急激に増加するので、結晶数密度のみが増加している。 L の飽和値も ν が大きい方が小さい事が分かった。

5. 結論と今後の課題

IR も NR と同様に χ_c の ν 依存性を示した。 ε 印加による χ_c 増加の要因は、 ε が小さい時は L と結晶数密度の両方、 ε が大きくなると結晶数密度が支配的になることが分かった。 χ_c と L の ν 依存性メカニズムの解明のために、今後は詳細な検討を進めるとともに、架橋点の分布⁵⁾や構造の効果についても検討する。

【参考文献】

- 1) B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.*, **84**, 425-452 (2011).
- 2) M. Tosaka, et al., *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 711-723 (2004).
- 3) S. Trabelsi, et al., *Macromolecules*, **36**, 7624-7639 (2003).
- 4) S. Toki, et al., *Polymer*, **41**, 5423-5429 (2000).
- 5) Y. Ikeda, et al., *Macromolecules*, **42**, 2741-2748 (2009).

小角・広角 X 線散乱同時測定による ポリ 4 メチルペンテン 1 の結晶化ダイナミクスの研究

三井化学(株)¹・京大院工²・理研³・京大化研⁴
三田一樹¹・奥村浩士¹・木村和樹¹・伊崎健晴¹・竹中幹人^{2, 3}・金谷利治⁴

1. 緒言

ポリ 4 メチルペンテン 1 (P4MP1) は結晶性ポリオレフィンで、高耐熱性、軽量、高い剥離性、高い透明性などの卓越した特性を持っている事から、重要な工業材料として用いられている。これらの特性は、学術的観点からも非常に興味深い。例えば、高耐熱性、つまり、高い融点は、P4MP1 の融解エントロピーが他のポリオレフィンに比べて極めて小さい^{1), 2)} という熱力学的な特徴に由来し、溶融状態で何らかの構造が存在している事^{3), 4)} と関係している。また、軽量であるという特性は、結晶部の密度が極めて低いという結晶そのものの特徴に由来する。これは、高分子鎖の分子鎖軸方向に垂直な方向に嵩高い側鎖が存在し、結晶内でそれらがお互いにぶつかり合っている（インターロッキングしている）ためである⁵⁾。

これらの P4MP1 の特性を引き出し、材料の性能として発現させるためには、成形加工の条件を調整し、P4MP1 が形成するモルフォルジーを制御しなければならない。特に、ラメラ構造は結晶化の条件に依って変化することが一般に知られており、成形加工条件を調整することによって制御することが可能である。制御するためには、ラメラ構造が形成されるプロセスを解明し理解する必要がある。特に、P4MP1 は前述の“インターロッキング”などの他のポリマーには見られない特徴を持っているため、その特徴とラメラ構造形成過程の関係を調べることは大変興味深い。しかしながら、P4MP1 のラメラ構造形成過程を動的に観察した研究例は無い。この理由として、P4MP1 は結晶と非晶の密度が非常に近いため、小角 X 線散乱 (SAXS) の強度が非常に弱く観察が難しい、ということが挙げられる。

本研究では、P4MP1 の等温結晶化過程をシンクロトロン放射光を用いた小角／広角 X 線散乱 (SAXS/WAXS) 同時測定により動的に観察した。その結果、ラメラ構造の形成過程とラメラ内の結晶格子の生成過程を 0.1 ~ 100 nm オーダーの広い空間スケールで実際に観察することができたので、結果を報告する。

2. 実験

三井化学製の P4MP1 (TPX[®]) を試料として用いた。示差走査熱量分析 (DSC) を用いて昇温速度 10 °C/min で測定した本試料の融点は 240 °C であった。SAXS/WAXS 同時測定は、SPring-8 の BL03XU にて行った。入射 X 線の波長は 0.1 nm で、イメージインテンシファイヤー付き CCD カメラで SAXS を、フラットパネルディテクターで WAXS を検出した。サンプルから検出器までの距離は、SAXS で 1735 mm、WAXS では 83 mm とした。

試料温度を溶融状態 ($T_i = 264$ °C) から融点以下の温度 ($T_f = 227$ °C) へ温度ジャンプさ

せ、温度ジャンプ操作が完了した瞬間を時間 $t = 0$ s とし、 $t = 47$ s から 5 秒おきに時分割測定を行った。露光時間は SAXS で 200 ms、WAXS では 500 ms とした。また、SAXS、WAXS の測定は、温度ジャンプ前の溶融状態に対しても行った。

3. 結果と考察

T_f における等温結晶化中の WAXS、SAXS 測定結果をそれぞれ Figure 1 (a)、(b) に示す。横軸 q は散乱ベクトルの大きさである。Figure 1(a) では、 $t = 92$ s 以降、正方晶の結晶格子に由来する回折ピークが観測され、ピーク強度が時間と共に増大している。これは、結晶化度が時間と共に大きくなることを示している。Figure 1(b) では、 $t = 92$ s 以降、2つのピーク（矢印 A と矢印 B）が観測され、ピーク強度が時間と共に増大していることが分かる。これはラメラ構造の生成と発展の様子を表している。ピーク B はピーク A の 2 次ピークである。

WAXS 測定で観測された (200) 面の回折ピークを用いてピークの半値半幅 (σ) および a 軸の長さ (a) を、SAXS プロファイルからラメラ厚み (d_c) と長周期 (d_{ac}) を算出した⁶⁾。これらの結果を時間 t の関数として Figure 2 にプロットした。 d_{ac} は時間と共に減少している。これは結晶化度の増大に伴ってラメラ間に新しいラメラが形成されたことを示している。一方で、 d_c は時間に依らず一定である。また、 σ と a は共に時間と共に減少する。これらは P4MP1 結晶中のインターロッキングに由来する特徴と考えられる。つまり、インターロッキングした側鎖は分子鎖軸に沿った縦方向の鎖の拡散を抑制するため d_c は変化しないが、側鎖中の炭素—炭素結合の回転角は結晶化の間に歪み、 a を小さくすると考えられる。

【参考文献】

- 1) G. Charlet, G. Delmas, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **26**(5), 1111-1125 (1988).
- 2) P. Zoller, et al, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, **24**(7), 1451-1458 (1986).
- 3) C. F. Pratt, P. H. Geil, *J. Macromol. Sci. B*, **21**(4), 617-649 (1982).
- 4) C. E. Wilkes, M. H. Lehr, *J. Macromol. Sci. B*, **7**(2), 225-230 (1973).
- 5) H. Kusanagi, et al, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edit*, **16**(1), 131-142 (1978).
- 6) G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer, Berlin: 2007.

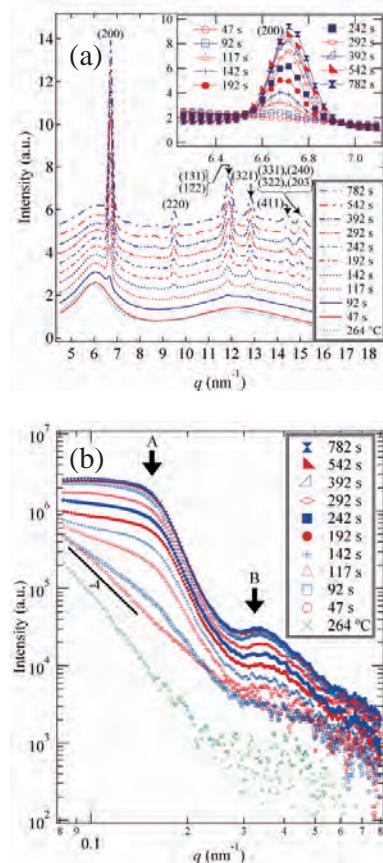


Figure 1. Time evolution of WAXS (a) and SAXS (b) profiles during the isothermal crystallization at T_f . The scattering profile for the melt at T_i is also included. WAXS profiles were shifted vertically for clarity. The diffraction peak from (200) lattice plane is zoomed up in the inset of (a).

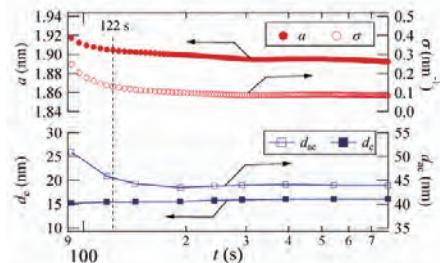


Figure 2. Time evolutions of σ , a , d_c and d_{ac} during the crystallization at T_f .

ポリオレフィン結晶構造形成ダイナミクスに関する研究 1 -長鎖分岐ポリプロピレンの剪断誘起結晶化-

日本ポリケム¹・日本ポリプロ²・北九市大³
北出慎一¹・飛鳥一雄²・秋葉勇³・櫻井和朗³

1. 緒言

2010 年度に長鎖分岐構造を有するポリプロピレン (LCB-PP) に定常剪断流動を印加した際に、通常の線状 PP と比較して極めて特異な剪断誘起構造を形成することを見出し、分子構造によって結晶化挙動が全く異なる可能性が示唆された。そこで、今年度は流動誘起結晶構造の詳細な情報を得るために、流動をパルス状の剪断流動に変更し、その影響下で LCB-PP が形成する結晶構造を検討した。

2. 実験

長鎖分岐 PP は電子線変成にて製造された LCB-PP を用いた。比較サンプルとして通常の線状 PP も用いた。Figure 1 に示す温度- 剪断速度条件において、構造形成過程を SAXS/WAXD 同時測定で観察した。X 線波長は 0.1nm である。

3. 結果と考察

Figure 2 に剪断時温度 170°C、剪断後 250 秒経過後の WAXD プロファイルを示す。線状 PP が比較的等方的な回折を示しているのに対し、LCB-PP では異方性が強い回折を示していることが分かる。Figure 3 に(110)面の方位角依存性の時間発展プロファイルを示す。azimuthal angle(ϕ)=0, 180° が流動方向に水平方向である。(110) 面は $\phi=90^\circ$ 付近にピークを有し、これは通常の c 軸配向結晶の反射と理解される。一方、 $\phi=180 \pm 17^\circ$ 付近にも a 軸配向の強い反射が見られている。このように LCB-PP の剪断誘起結晶化においては、線状 PP が少量のシシケバブ構造 + 球晶で結晶成長する条件においても、極めて強い配向を示し多量の娘ラメラが発生するという、全く異なる結晶化挙動であることが判明した。本成果については第 60 回高分子討論会にて発表した。¹⁾

【参考文献】

- 1) S. Kitade, et al, *Polymer Preprints, Japan*, **60**, 3390 (2011).

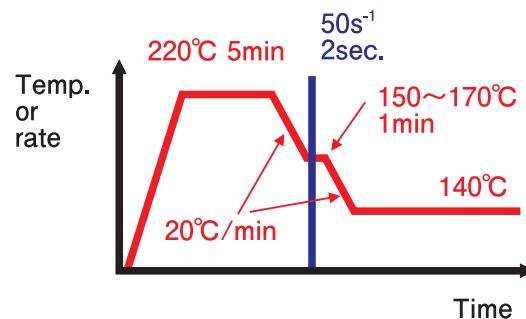


Figure 1. Schematics of the temperature and shear conditions.

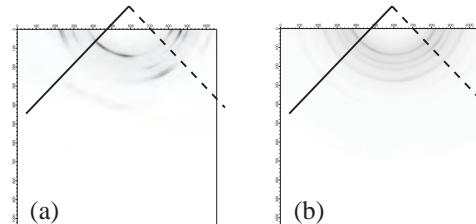


Figure 2. 2D-WAXD images for (a) LCB-PP and (b) linear PP for the shearing temperature 170°C at time 250s. Solid and broken line denotes the shear and transverse direction, respectively.

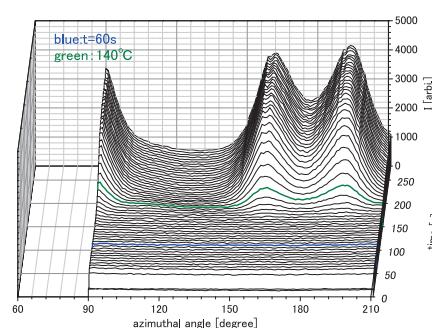


Figure 3. The waterfall plot of the azimuthal angle dependence of the (110) reflection for LCB-PP. The shearing temperature is 170°C.

ポリオレフィン結晶構造形成ダイナミクスに関する研究 2 -ポリプロピレン／核剤系の結晶化挙動の詳細解析-

日本ポリケム¹・日本ポリプロ²・北九市大³
北出慎一¹・勝野悟史²・好永尚弘²・秋葉勇³・櫻井和朗³

1. 緒言

ポリプロピレン(PP)の透明核剤として、ソルビトール系(DBS)核剤はよく使用されている。この核剤としての機能の発現機構は特異的であり、スピノーダル分解によるネットワーク構造の形成が主要な現象と理解されている。¹⁾相分離に伴うネットワーク形成は通常のPPの成形条件と同程度の温度範囲で起こるため、製造時の温度・流動履歴は材料の品質を左右する重要な要因となる。^{2),3)}我々は、PP/DBS核剤の結晶化形成ダイナミクスを詳細に理解することが更なる材料物性改良に繋がると考え、まず基礎的検討として等温結晶化実験を行った。

2. 実験

サンプルにはホモPP(融点164°C)に新日本理化製ゲルオールMD(GAMD)を2000ppm加え、230°Cにて溶融混練して得たペレットを用いた。降温速度10°C/minでのDSC測定から決定したPPの結晶化開始温度T_c(約130°C)+13~25°Cの範囲で等温結晶化の温度を設定し、時分割SAXS/WAXD同時測定にて結晶構造及び高次構造の発達を検討した。

3. 結果・考察

Figure 1は、小角散乱強度のInvariant Qを求め、これを結晶化度に対応するとみなしてAvramiプロットしたものである。結晶化初期の時間依存性の指数は結晶化温度が高温から低温になるにつれて、三次元均一核生成の4乗から約2乗まで変化し、GAMDの構造形成に伴う不均一核生成を推定させる結果が得られた。T_c+13°Cで結晶化させたサンプルのSAXSプロファイル(Figure 2)には、ラメラ長周期が現れる以前に、ネットワーク構造の形成を示唆する明らかな低角の強度の増加が見られている。このように、結晶化初期の段階のGAMDの構造形成は結晶成長様式に顕著に影響を及ぼす。

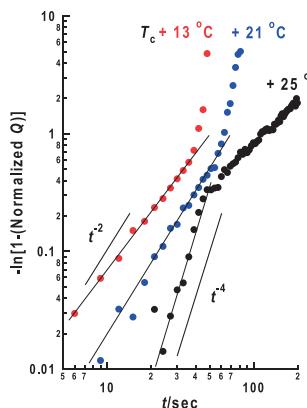


Figure 1. Avrami plot for PP/GAMD blend for the several T_c. Crystallization degree is estimated by Invariant Q from the SAXS profiles.

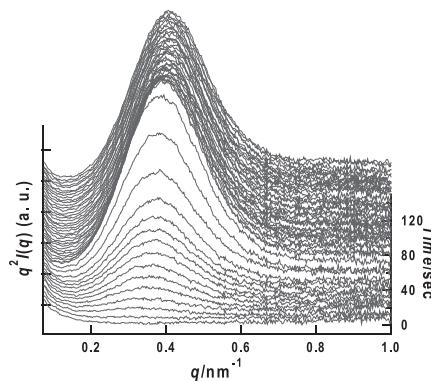


Figure 2. The waterfall plot of the SAXS profiles for the sample PP/GAMD(2000ppm) at the crystallization temperature T_c+13°C.

【参考文献】

- 1) T. Kobayashi, T. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 218 (2005).
- 2) A. Nogales, G. R. Mitchell, A. S. Vaughan, *Macromolecules*, **36**, 4898 (2003).
- 3) L. Balzano, S. Rastogi, G. W. M. Peters, *Macromolecules*, **41**, 399 (2008).

時分割 GI-SAXS/WAXS 測定による 塗布型有機太陽電池用薄膜の構造形成過程観察

(株)三菱化学科学技術研究センター¹・京都大学²

小島優子¹・鈴木拓也¹・竹中幹人²

1. 結果概要

塗布型有機薄膜太陽電池の活性層の構造形成過程を解明するため、poly(3-hexylthiophene) (P3HT): [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (C60PCBM) 混合溶液の塗布膜の乾燥過程を GI-SAXS/WAXS を用いたその場観察によって追跡した。乾燥前後で散乱パターンは大きく変化し、乾燥に伴い小角 (GI-SAXS) ではフラーレンの凝集体由来の散乱が、広角 (GI-WAXS) では P3HT 結晶由来の回折ピークがそれぞれ観測された。

2. 目的

塗布型有機薄膜太陽電池においては活性層であるバルクヘテロジャンクション (BHJ) のナノ構造が電荷発生、電荷輸送等の物性を大きく左右していると考えられる。今回の実験では塗布における BHJ 構造生成過程を追跡するため、P3HT:C60PCBM 混合溶液の塗布膜の乾燥過程について GI-SAXS/WAXS を用いたその場観察を実施した。

3. 実験

BL03XU 第一ハッチに自動塗布装置 (Figure 1) を設置してシリコン基板上に P3HT:C60PCBM 混合キシレン溶液を塗布し、塗布直後から 2 sec おきに時分割 GI-SAXS/WAXS 測定を行なった。実験条件は X 線波長 =0.1 nm、カメラ長 =2 m (GI-SAXS) および 45 cm (GI-WAXS)、検出器=CCD カメラ (GI-SAXS) および flat panel 検出器 (GI-WAXS)、露光時間 =2 sec (GI-SAXS) および 800 msec (GI-WAXS)、測定枚数 =300 枚 (600 sec) とした。塗布乾燥後の膜厚は約 200 nm であった。



Figure 1. The automatic bar-coating machine for time-resolved GI-SAXS/WAXS was set on the experimental hutch I of BL03XU.

4. 結果と考察

GI-SAXS では塗布直後から 60 sec 程度までは散乱強度は小さく特異的な構造を示すパターンは見られなかった。塗布後約 80 sec 程度で溶媒 (キシレン) が蒸発し、ほぼ同時に

散乱パターンに変化が現れた(Figure 2)。その後 300 sec まで散乱パターンはほとんど変化しなかった。乾燥後の散乱パターンを in-plane 方向に積分して得られた散乱曲線から球状モデルを用いたカーブフィッティングの結果、半径 10 nm 程度の凝集体が生成していることが推定された。乾燥後の GI-SAXS で得られた散乱パターンは前回 P3HT:C60PCBM 薄膜の GI-SAXS 測定で推定された C60PCBM 凝集体の散乱パターン（2010 年度成果報告書参照）とほぼ同じであったことから、今回の塗布乾燥膜でも C60PCBM が凝集したと考えられる。

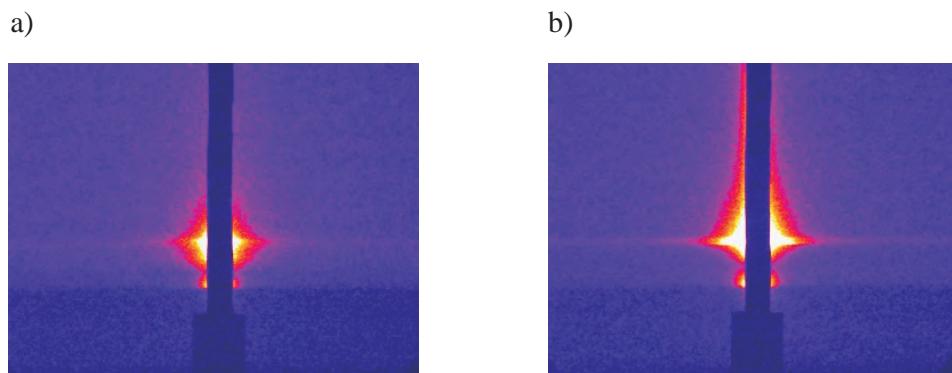


Figure 2. 2D GI-SAXS patterns of P3HT:C60PCBM film at a) 2 sec and b) 80 sec after bar-coating.

GI-WAXS では塗布直後は溶液由来の散乱ハローが観測されたが、60 sec 後には溶液由来ハローは小さくなり P3HT 結晶由来の 100 ピークが見え始めた。GI-SAXS では塗布後約 80 sec で溶媒が乾くと同時に散乱パターンに変化が現れ C60PCBM の凝集体の形成が見られてその後は変化がなかったのに対して、P3HT 結晶由来の 100 ピークは 300 sec 後まで成長を続けた。

以上の結果から、P3HT:C60PCBM 塗布膜の形成過程においては、まず P3HT の結晶化が起こり、塗布溶媒が乾燥するとほぼ同時に C60PCBM の凝集体構造が形成し、その後 P3HT の結晶化はゆっくりとさらに進行することが推定された。このように P3HT:C60PCBM 塗布膜における BHJ 構造は複数の段階を経て形成されることが明らかになってきた。

5. 今後の予定

今回、P3HT:C60PCBM 塗布膜の乾燥過程における時分割 GI-SAXS/WAXS 測定に成功した。今後は時分割 GI-SAXS/WAXS 測定結果のより詳細な解析を行ない、BHJ 構造形成過程の理解を深める。さらに、塗布溶媒や濃度等塗布条件の異なる試料で同様のその場観察を行ない、塗布条件の BHJ のナノ構造形成（C60PCBM の凝集体形成および P3HT の結晶化）への影響を検討する予定である。

高分子纖維の成型加工における構造変化の解析

三菱レイヨン(株)¹・豊田工業大学²
角谷和宣¹・小林貴幸¹・藤江正樹¹・平野 健司¹・田代 孝二²

1. 緒言

ポリアクリロニトリル (PAN) 纖維は、炭素纖維 (carbon fiber ; CF) の前駆体纖維として用いられている。CF は軽量かつ物性に優れる材料として、航空宇宙用途や産業用途で需要が拡大しつつあり、更なる高性能化が求められている。CF 性能は PAN 纖維の構造や物性に大きく依存するため、PAN 纖維のより詳細な構造解析が必要となる。これまで我々は、延伸中の PAN 纖維の SAXS 測定(BL03XU) や U-SAXS 測定(BL19B2) を行い、① $q=0.05\text{nm}^{-1}$ 以上の領域では纖維軸方向の散乱強度が連続的に変化する、②ある延伸倍率以上で纖維軸方向に $q \approx 0.03\text{nm}^{-1}$ の散乱が出現するなどの現象を確認し、延伸過程での構造変化メカニズム解析を行ってきた。さらに 2011 年 A 期の BL03XU における実験では高温炉付き引張り試験装置を持ち込み、PAN 纖維の熱処理過程における構造変化追跡を行うために WAXD - SAXS 同時測定を試み、① SAXS より PAN 纖維は熱処理することで纖維軸方向に長周期が確認される、②この長周期は熱処理後半では消失する、③ WAXD より熱処理とともに赤道方向の (200) 反射の強度が減少し、配向度も徐々に減少する、などを確認した。一方でこの実験における様々な問題点も明らかとなり、今回の実験ではこれらの問題点を解消し、より詳細な実験を行い、熱処理過程における構造変化過程の把握を行っていくことを目的とする。

尚、本実験は高輝度であるアンジュレーターの特徴を最大限に活かし、究極的には μm オーダーの単纖維サンプルについて sec オーダーの時分割測定を行う予定であるが、実験方法が完全に確立されるまでは数百本からなる纖維束について行い、基礎データの蓄積を行っていく。

2. 実験

FSBL の第二ハッチにある装置設置用の $3\text{m} \times 3\text{m} \times 4\text{m}$ のフリースペースに高温炉付引張り試験装置を持ち込み、PAN 纖維の熱処理過程における構造形成過程を追跡した。尚、PAN 纖維の熱処理は 250°C の定長（初期張力が 1N となるように設定）であり、測定条件は以下の通りである。

- ・波長： 0.1nm ($=12.4\text{keV}$)
- ・アテネータ： Mo $20\mu\text{m}$
- ・カメラ長： WAXD:155mm、 SAXS:2150mm

- ・検出器： WAXD：フラットパネル、 SAXS：CCD
- ・露光時間： WAXD：1sec、 SAXS：1sec
- ・測定間隔： 5sec

3. 結果と考察

PAN 繊維の熱処理過程初期における WAXD の二次元画像、および PAN の(200)反射のB方向の一次元プロファイル、およびその時の繊維の収縮力をFigure 1に記す。熱処理を行うとPAN 繊維の収縮力は一旦小さくなり、その後一気に収縮力が大きくなつた。この変化はわずか10秒程度の間に起こる。そして収縮力が最小となつた際、PAN 繊維の(200)反射は、赤道線をはさむように上下に新たなスポットが観測された。B方向の一次元プロファイルにおいて、特定の角度の強度が強くなっていることから、これはPAN分子鎖のtilt現象であると考えられる。その後一気に収縮力が大きくなる部分では、tilt現象は確認されにくくなるが、ショルダーが確認できることから、一度tiltした分子鎖は、その後に延伸しても完全にはなくならないことが示唆される。今後は SAXS の結果とあわせて、さらに詳細な解析を進めていく予定である。

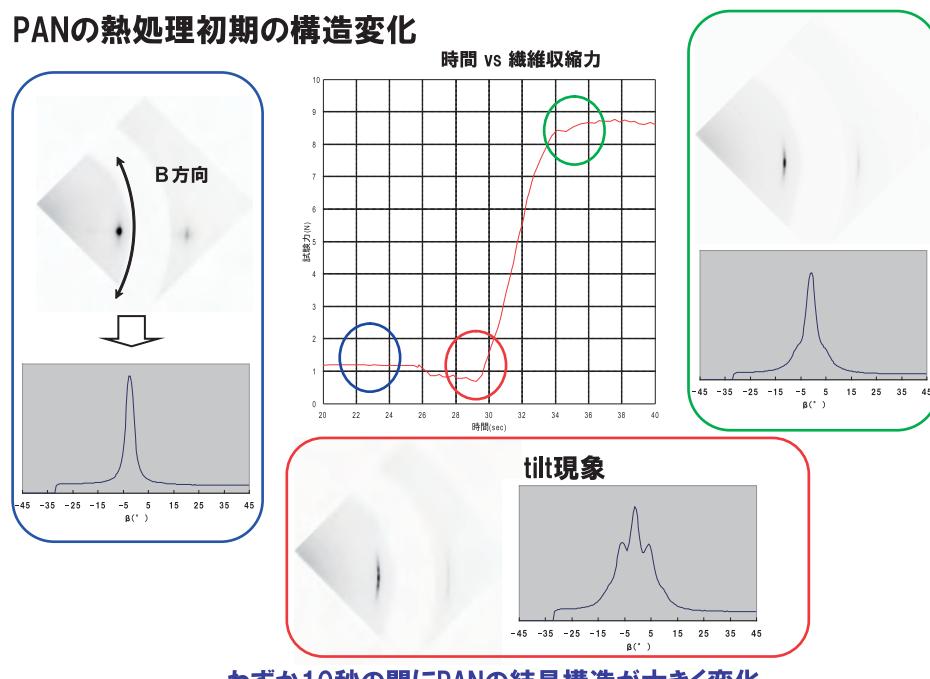


Figure 1. PAN 繊維の熱処理過程における WAXD、収縮力の推移

炭素繊維の圧縮変形過程における構造変化

東京工業大学院理工¹・三菱レイヨン(株)²
塙谷正俊¹・杉本慶喜¹・角谷和宣²・小林貴幸²・藤江正樹²

1. 緒言

炭素繊維は引張強度に比べて圧縮強度が低く、複合材料をさらに高性能化するために炭素繊維の圧縮強度を高めることが望まれている。そのためには炭素繊維の圧縮破壊機構を明らかにすることが必要である。炭素繊維の引張強度と圧縮強度では強度分布や試長依存性に相違があることなどから、引張破壊と圧縮破壊は異なる欠陥要因が起点となり、異なる破壊機構によって生じると考えられる。炭素繊維の軸方向圧縮破壊の機構として、炭素繊維内に含まれるボイド周辺の領域で炭素網面が座屈する機構が提案されており、軸方向圧縮強度が繊維軸方向のボイド長と関係することが示されている¹⁾。炭素繊維の圧縮強度と繊維構造の関係を明らかにする上で、軸方向圧縮過程における構造変化を捉えることは重要である。高分子材料に対しては、放射光 X 線散乱測定によって変形過程における構造変化に関する様々な解析がなされ、数多くの報告がなされている。一方、炭素繊維については、破壊に至るまでの変形量が極めて小さいことから、より高精度な測定が必要になると考えられる。本研究では、炭素繊維の軸方向圧縮変形過程における広角 X 線回折 (WAXD) 及び小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を試みた。

2. 実験

数種類のアクリル系炭素繊維を用いて炭素繊維／エポキシ樹脂複合ストランドを作製した。これを長さ約 10 mm に切断し、中央部の直径が 0.25 mm 程度になるように切削して試験片とした。BL03XU 内に設置した小型圧縮試験機 (Figure 1) によって $15 \mu\text{m min}^{-1}$ の圧縮速度でストランドの軸方向圧縮試験を行った。WAXD 及び SAXS 同時測定を行った。WAXD はフラットパネルを用いて測定した。得られた回折強度分布からエポキシ樹脂による散乱を差し引いて炭素繊維の回折強度分布を得た。SAXS はイメージインテンシファイヤー及び CCD を用いて測定した。繊維の軸方向圧縮応力は、試験片に与えた圧縮荷重、試験片中央部の断面積及び繊維分率に基づいて求めた。

炭素繊維は繊維軸方向に伸びた細長いボイドを含んでいるために、炭素繊維の SAXS には赤道方向に伸びたストリークが生じる。赤道ストリークの繊維軸方向の幅は、繊維軸方向のボイド長に反比例する。ボイドの長手方向はほぼ繊維軸と平行であるが、ある程度の配向分布を有

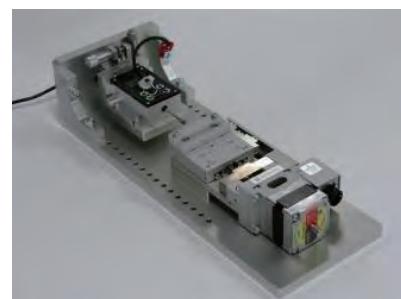


Figure 1. A miniature axial compression testing machine used for experiments.

しているために、赤道ストリークの幅がさらに広がる。Ruland の方法²⁾に従い、赤道ストリークの幅から纖維軸方向のボイド長及びボイドの配向度を分離して評価した。

3. 結果と考察

炭素纖維の軸方向圧縮過程における結晶子及びボイドの実用配向度の変化、並びに纖維軸方向のボイド長の変化を Figure 2 に示す。圧縮応力が増加するに従って結晶子及びボイドの配向度が減少しており、結晶子及びボイドのいずれも圧縮変形過程で纖維軸からの傾斜角が増加することがわかる。また、纖維の圧縮応力が増加するに従って纖維軸方向のボイド長が減少している。この結果に対して、纖維の圧縮変形によってボイドの傾斜角が大きくなりながらボイド長が減少すると解釈することは可能である。しかし、纖維に含まれるボイドのうち纖維軸からの初期傾斜角が比較的大きいものは圧縮変形過程でさらに傾斜角が大きくなり、一方、初期傾斜角が比較的小さいものは纖維軸方向に圧縮されてボイド長が減少すると解釈することもできる。いずれの解釈が妥当であるかについて更に検討が必要である。

炭素網面積層厚の異なる数種類の炭素纖維について圧縮過程におけるボイド長の変化を測定した結果、圧縮によって最大 5 % 程度のボイド長の変化が生じることがわかった。炭素纖維の圧縮弾性率は引張弾性率に比べて小さいことが知られているが、近似的に両者を等しいと見なして圧縮破壊応力から見積もった纖維の圧縮破壊ひずみは 0.8 % 程度であった。これに比べてボイド長の変化は著しく大きく、纖維内部に局所的に大きく変形する領域が存在することが示唆される。

炭素纖維の引張破断伸度は高々 2 % 程度であるが、炭素纖維を横方向に圧縮すると、少なくとも 10% 程度のひずみに対しては破壊することなく変形・変形回復を繰り返し行うことができる事が知られている。本実験では纖維軸方向への圧縮を行ったが、この場合にも局所的に大きな変形が生じる結果が得られた。

【参考文献】

- 1) Y. Sugimoto, M. Shioya, K. Yamamoto, S. Sakurai, *Carbon*, **50**, 2860-2869 (2012).
- 2) W. Ruland, *J. Polymer Sci.: Part C*, **28**, 143-151 (1969).

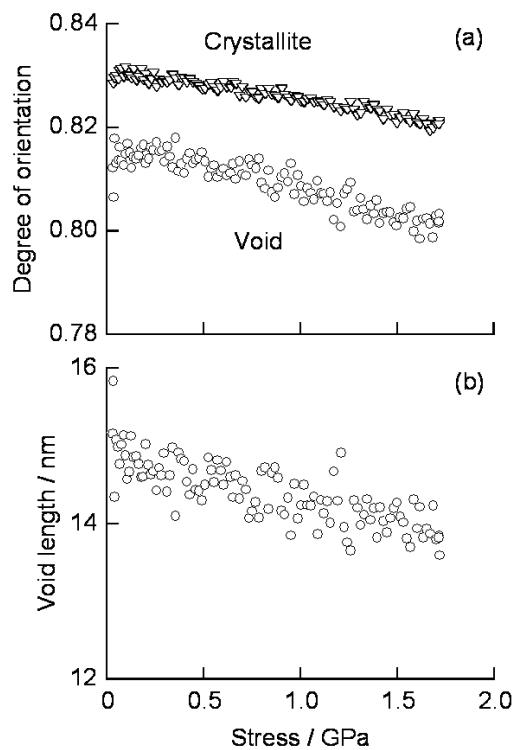


Figure 2. (a) Degree of orientation for crystallites and voids and (b) void length vs. axial compression stress for PAN-based carbon fiber with the carbon layer stack height of 1.7 nm.

熱可塑性樹脂用改質剤の溶融せん断下における マトリックス樹脂との相溶挙動解析

三菱レイヨン(株)¹・京都大学²
角谷和宣¹・木浦正明¹・松岡新治¹・平野健司¹・竹中幹人²

1. 緒言

ポリオレフィン系樹脂、ステレン系樹脂、アクリル系樹脂などの熱可塑性樹脂は、自動車、家電、建材などの分野に幅広く使用されている。これらの熱可塑性樹脂はその特性を高めるため、様々な改質剤を添加することが多い。これらの改質剤の中でも、熱可塑性樹脂の加工性改良剤の性能を高めるには、実際の成型加工時を想定した溶融せん断下におけるマトリックス樹脂と改質剤の相溶挙動を把握することが重要である。しかしながら所望のせん断下における相溶状態の直接的解析法はほとんどなく、解析が困難であった。本研究では、各種熱可塑性樹脂用加工助剤の溶融せん断下における相溶挙動を明らかにし、改質剤の性能向上に繋げることを目的とする。

2. 実験

FSBL の第二ハッチに小角 X 線散乱用加熱せん断ステージ (CSS450X) を持ち込み、熱可塑性樹脂に添加剤を加えたものに加熱しながらせん断応力を与え、その時の相溶挙動を SAXS により追跡した。尚、測定条件は以下の通りである。

- ・波長 : 0.06nm (=20.7KeV)
- ・アテネータ : air
- ・カメラ長 : SAXS:4381.5mm
- ・検出器 : SAXS:CCD
- ・露光時間 : SAXS:400msec ~ 1sec
- ・測定間隔 : 6sec

3. 結果と考察

分子量の異なる熱可塑性樹脂を用いて、せん断速度を変化させながら改質剤との相溶挙動を追跡した。得られた SAXS 像については、せん断方向の散乱プロファイルを Debye-Bueche プロットすることにより解析した。低分子量の熱可塑性樹脂ほど、より低いせん断速度で相分離している改質材の大きさが変化し始めることは確認できたが、樹脂の厚みがしっかりと制御できていなかったため、せん断速度の信頼性がなく、それ以上の詳細な解析はできなかった。今回の実験がうまくいかなかった原因として、準備した熱可塑性樹脂

がペレット状であったため、実験開始時に均一な厚みの試料が得られなかつたことが挙げられる。本実験は今後も継続して実施する予定であり、次回はあらかじめ厚みを制御したフィルムを準備して実験を行う予定である。

2011A7226、2011A7227、2011A7228、2011B7275、
2011B7276、2011B7277

BL03XU

小角 X 線散乱法による高分子複合材料の内部構造解析

横浜ゴム(株)¹・京都大学²・首都大学東京³
川添真幸¹・網野直也¹・三原諭¹・竹中幹人²・吉田博久³

1. GI-SAXS による金イオンをドープしたブロック共重合体の相分離構造解析

液晶型両親媒性ブロック共重合体は、液晶の配向によるミクロ相分離で形成されるヘキサゴナルシリンダー構造の配列を制御することが可能である。ポリエチレンオキシド(PEO)と側鎖に液晶を持つポリメタクリル酸誘導体(PMAR)で構成されるブロック共重合体 $\text{PEO}_m-b\text{-PMA(Az)}_n$ は PEO シリンダーを疎水性マトリックス中に形成し、シリコン基板上で全てのシリンダーが基板面に垂直に配列する。この垂直配向 PEO シリンダーをナノリアクターとして用いて金クラスターのサイズと二次元配列の制御を行った。試料にはシリコン基板上にスピンドルコートで作成した $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA(Az)}_{51}$ 薄膜を用いた。30 min の金イオンドープ後に 60 °C で 3 時間水素還元によってシリンダー内で金クラスターを作成した。GI-SAXS は SPring-8 の BL03XU 第 1 ハッチで測定した。X 線波長 (λ) は 0.1 nm、入射角 (α_i) を 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.17° とした。検出器は R-AXIS を用い、試料- 検出器間距離は 2133 mm である。

Figure 1 に $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA(Az)}_{51}$ 薄膜ならびに金イオンドープ $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA(Az)}_{51}$ 薄膜の GISAXS プロファイルを示した。 $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA(Az)}_{51}$ 薄膜は、In-Plane にはヘキサゴナル配列した PEO シリンダー構造からの回折を示し、Out-of-Plane 方向にスマートチック液晶構造からの回折を示す (Figure 1(A))。これは Si 基板に垂直に PEO シリンダーが配列し、シリンダー間のスマートチック層が基板に平行に配列していることを示唆する。未ドープの薄膜 (Figure 1(A); $\alpha_i = 0.160^\circ$) では In-Plane 方向の明確に観察されたピーカーは 1 次のみであったのに対し、ドープ時間 10 min の薄膜 (Figure 1(B); $\alpha_i = 0.113^\circ$) では In-Plane 方向に高次ピーカーが観察された。さらに全反射臨界角は金イオンをドープした薄膜が大きくなった。これはシリンダー内に金イオンが入ったことでシリンダーとマトリクスの電子密度差が大きくなつたためと考えられる。それに対して、還元処理した薄膜では In-Plane 方向は 1 次ピーカしか観察できなかった。AFM 観察において還元後も PEO シリンダーのヘキサゴナル構造は観察されているため、これは金がシリンダー表面に存在し、入射 X 線の一部が全反射したためと考えられる。一方、Out-of-Plane 方向のピーカー位置は金イオンドープならびに還元による変化は観察されなかった。このことから、金イオンドープによるスマートチック液晶相への影響がないことからも金イオンが PEO シリンダーに選択的にドープされていることが判る。

2. SAXS および USAXS によるゴム中のフィラー充てん構造の解析

ゴム充てん系の動的弾性率は大きな歪み依存性を示し、振幅の増加と共に動的弾性率が大きく低下する(ペイン効果)¹⁾。五十野らは、粘弾性の測定結果などより、充てん剤の形成する物理的なネットワークの破壊が弾性率の低下を招くという事を見出している²⁾。以

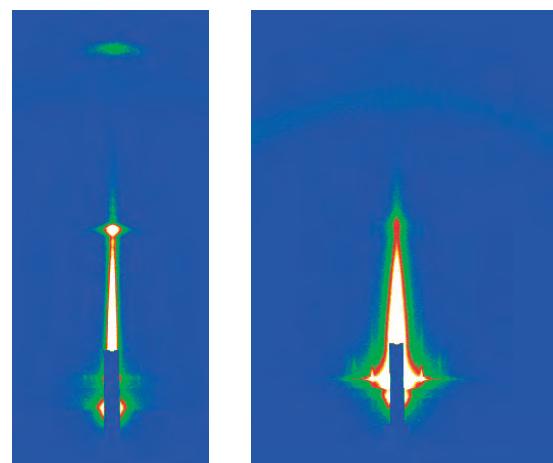


Figure 1. GISAXS profiles of Au un-doped (A) and doped (B) $\text{PEO}_{114}-b\text{-PMA(Az)}_{51}$

前より我々は、SAXS、USAXS、USANS など観測する長さスケール（波数スケール）の異なる各種散乱法を組み合わせて、ゴム充てん系における階層構造の解析を行ってきた。その結果、ゴム充てん系は、多くの場合、Figure 2 に示す様に一次粒子表面のフラクタル構造→一次粒子→一次粒子の凝集体→凝集体によるフラクタル構造、という階層構造を形成していることが明らかになってきた³⁾。本研究においては、せん断変形下での時分割 USAXS によりフラクタル構造および一次粒子の凝集体の構造をその場観察する事によって、ペイン効果と階層構造の関連を明らかにする事を目的とする。サンプルとしては、S-SBR(日本ゼオン社製 NS460)/BR(日本ゼオン社製 Nipol1220) ゴムにシリカ粒子（平均 1 次粒子直径 20nm）を分散させた系を用いた。二次元 USAXS は SPring-8 の BL03XU 第 2 ハッチで測定した。せん断印加下での散乱のその場観察はリンカム社製のせん断印加セルを用いて行った。せん断速度は 0.01 s⁻¹、せん断歪 1.00 の振幅を加えた。その変形過程を 2500 msec 毎に測定を行った。せん断印加前のゴム充てん系における散乱は等方的になり、プロファイルには、 $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近にシリカ粒子の凝集体に伴うショルダーと凝集体の形成するネットワーク構造に伴う小角側のベキ乗則が観測された。このことよりシリカ粒子の凝集体がネットワーク構造を形成している事がわかった。この散乱プロファイルを Unified Guinier 法により解析を行った結果、凝集体の大きさは 25 nm であり、凝集体の形成するマスフラクタル構造のフラクタル次元は 2.6 であった。剪断の引加によってサブミクロンスケールの構造に由来する小角側のネットワーク構造は異方的になりせん断と共に動く事が確認されたが、その動きは振幅に比べてかなり小さい変形量である事が確認された。それに対して広角側に観測される凝集体由来の散乱はせん断によって変化しなかつたため、凝集体の構造はせん断によって崩されていない事が確認された。ネットワークの変形量がアフィン変形より小さいことより、シリカ凝集体のネットワーク構造が変形に応答せず、応力に寄与しない可能性がある事が示唆された。

またゴム充てん剤の階層構造を制御する目的の実験として、E-SBR(日本ゼオン社製 Nipol1502) および NBR(日本ゼオン社製 Nipol1042) にカーボンブラック (Cabot 社製 Monarch880) を溶液混合のち溶媒除去して得たコンパウンドに関して、凝集体の階層構造を SAXS 測定により調べたところ、溶媒とゴム種の組み合わせにより、Figure 3 に示すようなマスフラクタル次数の相違が確認された。これはゴム充てん系における階層構造の違いはゴムと充てん剤の関係だけでなく溶媒の種類によっても変化することを示唆しており、今後の分散構造制御への応用の一つとして期待される。

【参考文献】

- 1) A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 57 (1960).
- 2) Y. Satoh, S. Fujii, S. Kawahara, Y. Isono, and S. Kagami, *e-J. Soft Materials*, **3**, 29 (2007).
- 3) T. Koga, M. Takenaka, K. Aizawa, M. Nakamura, and T. Hashimoto, *Langmuir*, **21**, 11409 (2005).

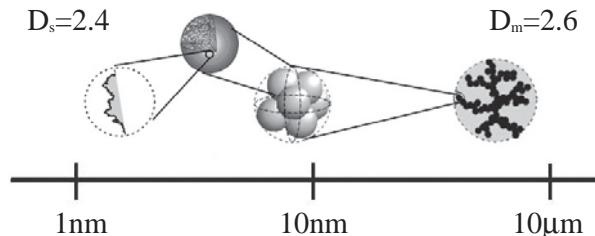


Figure 2. Schematic model for hierarchical structure of reinforcing filler particles in a rubber compound

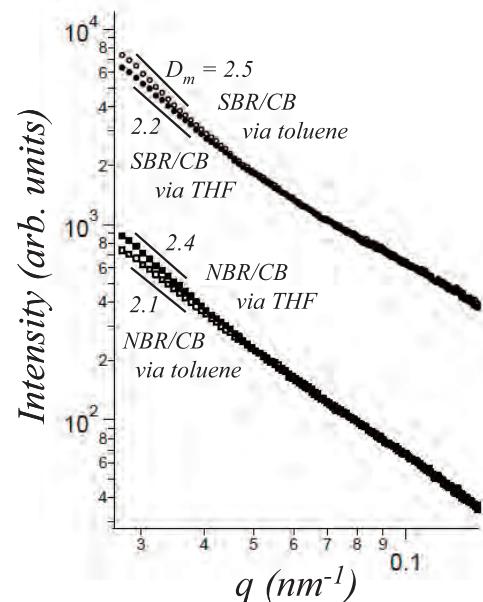


Figure 3. SAXS profiles for rubber/CB compounds obtained via solution mixing method

PLA の溶融冷却ならびに延伸過程における *in situ* X 線解析

帝人(株)¹・東京大学²

永阪文惣¹・杉本健二¹・佐藤和彦¹・堀内健¹・栗本博文¹・斎藤徳顕¹・小田顯通¹・岩田忠久²

1. 序

ポリ乳酸 PLA は地球環境に配慮したバイオポリマーの一つとして注目され、生分解性のみならず、その高い透明性や力学物性から汎用ポリマーとしての期待も高まっている。この中で光学異性体ポリマー PLLA+PDLA からなるステレオコンプレックスポリ乳酸 scPLA は融点が約 220°C で、PLLA または PDLA に比べ 50°C ほど高い耐熱性を有しているが、分子量 10 万以上のポリマーを溶融過程でステレオコンプレックス化することが課題の一つとなっている。我々は溶融射出成型や加熱延伸過程といった比較的速いステレオコンプレックス結晶化のダイナミクスを追跡するため、放射光と CCD 検出器を用いた *in situ* X 線解析に取り組んだ。

2. 実験

測定には分子量約 13 万で光学純度 100% の PLLA と PDLA からなる溶融ブレンド体に、無機および有機結晶核剤を添加したサンプルを用いた。溶融冷却過程については Mettler Toledo 社のヒートステージを BL03XU の第 2 ハッチ内に設置し一旦 260°C まで昇温し溶融後、10 K/min の冷却速度で降温しながら WAXD 測定を行った。また延伸過程の WAXD については上記の溶融ブレンド体を用いて平均アイソタクチックモノマー連鎖長の異なるシート状サンプルを作り、Linkam 社の延伸ステージを用いて 90°C、1.0 mm/秒の条件で延伸しながら測定を行った。CCD 高速検出器は露光時間 480 ミリ秒とし、溶融冷却過程においては露光開始から 2 秒毎、延伸過程においては 1 秒毎の繰り返しでデータを取得した。

3. 結果と考察

Figure 1 に溶融冷却過程における scPLA サンプルの結晶化挙動を示す。結晶核剤の違いにより結晶が生成はじめる温度や結晶化速度が大きく異なっていることがわかった。結晶化に長時間掛けた場合に飽和結晶化度は同じ値に落ちつくが、溶融状態から比較的短い時間で固化させた場合、結晶核剤によって結晶化度が違い、力学物性に影響を与えることが示された。

今回の各サンプルの測定中にステレオ結晶以外のホモ結晶は検出されず、溶融ブレンド体において L 体と D 体のそれぞれのドメイン構造が小さくなっているものと推定している。

この実験に加えて、生産工程を模した溶融から結晶化温度までの速い冷却過程における熱分析解析も併せて検討し、冷却速度依存性から各温度で到達しうる結晶化度を見積もることが可能となった。

次に scPLA のシート状サンプルについて延伸過程の WAXD 解析結果を Figure 2 に示す。平均アイソタクチックモノマー連鎖長が短いサンプルでは、溶融状態からの冷却過程でステレオ結晶が生成しやすく、延伸が進むにつれ、生成したステレオ結晶が応力で破壊されていくのがみられた。

これに対して平均アイソタクチックモノマー連鎖長が長いサンプルは静置場ではステレオ結晶が少なく、20 mm 延伸した延伸倍率で換算して約 2 倍のところでホモ結晶が生成する挙動が観測された。

これらの結果から分子鎖における平均アイソタクチックモノマー連鎖長がステレオコンプレックス形成に大きく影響を及ぼしていることがわかり、連鎖長の長い分子鎖では L 体と D 体のドメイン間の距離が長いため拡散してステレオコンプレックスを形成するよりも力学変形に伴うホモ結晶生成が勝っていると解釈している。

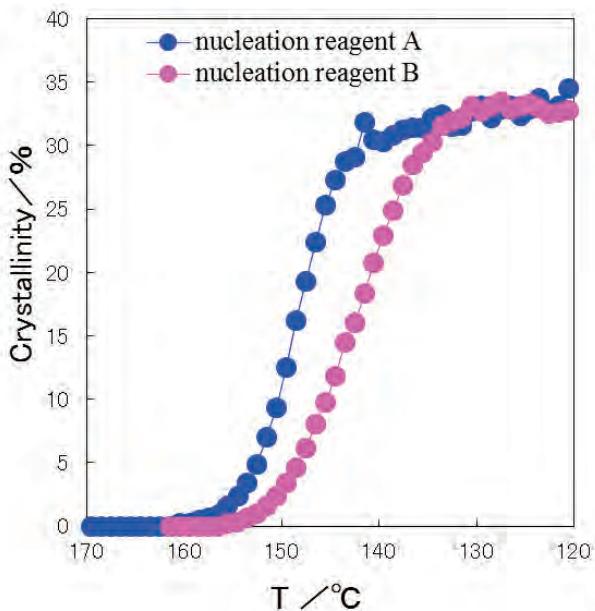


Figure 1. Nucleation reagent effect to crystallization of sc-PLA in the process of cooling after melting.

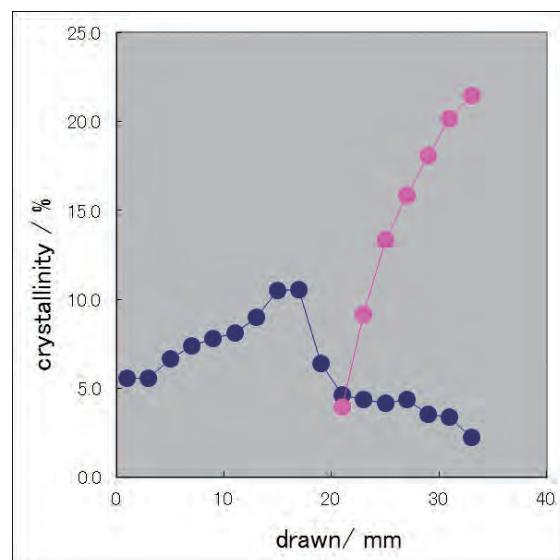
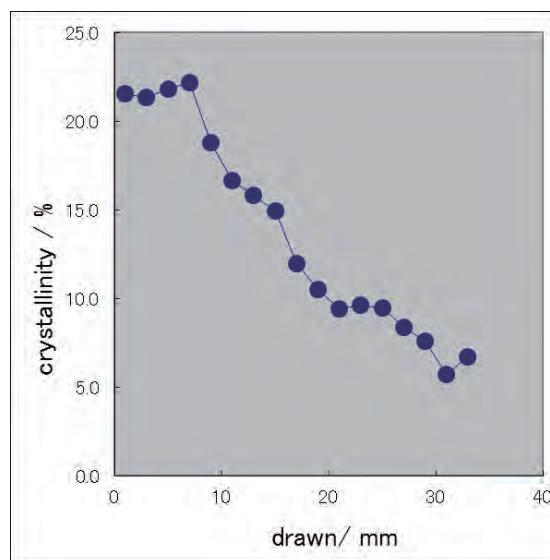


Figure 2. Crystalline change of sc-PLA in the drawing process. ● and ● indicate stereo and homo crystalline, respectively.

小角 X 線散乱法による水溶液中のウレタン系高分子のコンホメーションの評価

DIC 株式会社¹・JST ERATO²・九大先導研³

田村雄児¹・小池淳一郎¹・宮川篤¹・星野大樹^{2、3}・菊地守也^{2、3}・高原淳^{2、3}・堀米操¹

1. 緒言

当社製品である塗料・インキやその塗膜、各種フィルム、成型材料などの物性評価を行う上で、SPring-8 における高輝度、高分解能でその場観察も可能な X 線散乱測定による構造解析が重要だと考えている。とくに高分子溶液やエマルジョンなどの分散体の測定に関しては、高輝度X線による短時間測定、時分割測定および電子密度差の小さいソフトマター系材料の評価が可能になるなど多くの点で非常に有効である。本研究では、塗料用ウレタン樹脂の液中におけるコンホメーションの違いに着目した評価を行い、材料開発において有効な知見を得ることを目的とした。

2. 実験

試料として構造の異なる水系ポリウレタン樹脂溶液（1wt%）を用いた。

- ・A (疎水性部位 少、Mw 約 4 万)
- ・B (疎水性部位 中、Mw 約 3 万)
- ・C (疎水性部位 多、Mw 約 2 万)

樹脂溶液を石英ガラス製キャピラリー (2.0 mmφ) に詰めて放射光透過 SAXS 測定を行った。SAXS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL03XU ビームラインにて行った。検出器としてイメージングプレート (RIGAKU R-AXIS VII) を用い、測定条件を X 線波長 0.1 nm、カメラ長 1780 mm とした。アテネータは挿入せず (air)、露光時間は 30 sec とした。

3. 結果・考察

Figure 1 に樹脂溶液の SAXS プロファイルを示す。ラボの X 線装置において樹脂溶液の測定は数十 wt% の濃度で露光を数時間かけないとデータが得られず、それも S/N のあまり良く無いものであったが、BL03XU では希薄溶液による孤立鎖としての評価が可能となり、S/N の良好なデータが短時間で得られることが確認できた。

試料 A と試料 B、C における散乱プロファイルの大きな違いとして、A では散乱強度の落ち方が

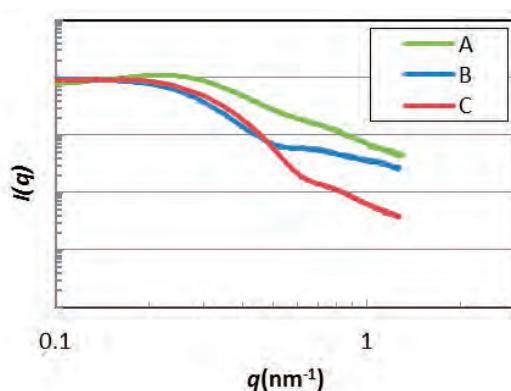


Figure 1. SAXS profiles of polyurethanes in water solution.

弱く傾きが約-2であること、B、Cではショルダーピークの出現による二段階の落ち込みとなることが明らかとなった。また、BとCでは組成の違いに応じて、low q 側と high q 側のプロファイルには変化が見られた。

得られた散乱データから Kratky Plot と Guinier Plot したものを Figure 2 a, b に示す。Kratky Plot ではいずれの試料も $q=0 \sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$ の間にピークがみられ、主に球に近い形状を有していることが推定された。また、 $q>0.5 \text{ nm}^{-1}$ の Porod 領域においてはBが増加傾向を示しており、樹脂鎖と水との界面領域の違いが示唆された。

A、B、Cともに疎水部と親水部を有し、球構造 + α の存在が示唆されたことから、今回はコアシェルモデル¹⁾を用いての解析を検討した。結果を Guinier Plot から算出した R_g とともに Table 1 に示す。真の球形状であれば $R = R_g(5/3)^{1/2}$ 、つまり $R/R_g = 1.29$ が得られるはずであるが、A や B の試料では R/R_g が 1.29 から大きくずれている。これらの樹脂は疎水部位が比較的少ないものであり、水中では樹脂鎖の広がった、よりコイルに近い形態を有しているためと推定される。一方、C は樹脂中の疎水基が核となって、球に近い状態をとるものと推定された。

Table 1. The conformational parameter of polyurethanes in water solution.

	core radius $R_c \text{ nm}$	shell thickness nm	$R_g(\text{Guinier}) \text{ nm}$	$(R_c+\text{shell})/R_g$
A	2.5	0.77	5.0	2.3
B	3.4	0.25	6.6	2.0
C	4.3	0.24	6.2	1.5

以上により得られた樹脂のコンホメーションに関する情報は、塗工プロセスにおける流動性など樹脂溶液のレオロジー特性に大きく寄与するものであり、今後はせん断下での動的測定など、プロセスと関連した測定法も検討予定である。

本ビームラインの使用により、当社で幅広く扱っている樹脂溶液に関して、短時間で極めて良好な散乱データが得られ、希薄状態での樹脂コンホメーション解析が可能になったことは製品開発を進めるうえで極めて大きな進展である。

【参考文献】

- 1) J. B. Hayter in, Eds. V. DeGiorgio, M. Corti, pp, *Physics of Amphiphiles-Micelles, Vesicles, and Microemulsions*, 59-93 (1983).

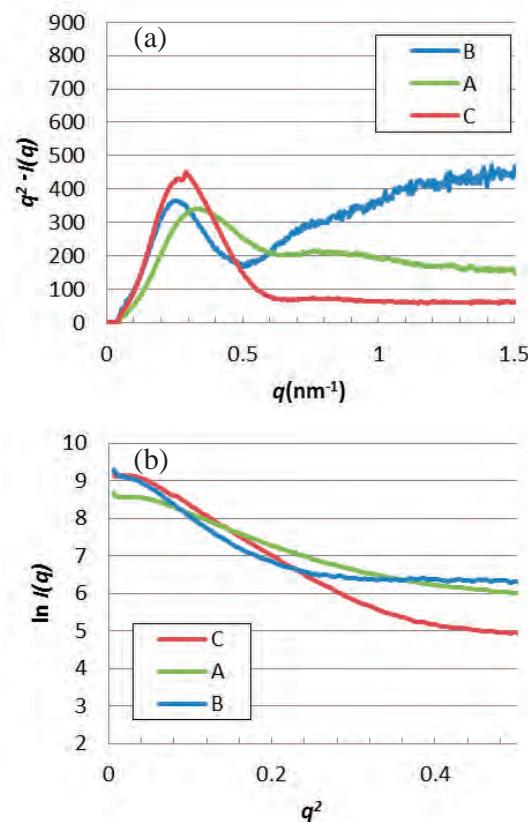


Figure 2. Kratky Plots (a) and Guinier Plots (b) from SAXS data for polyurethanes in water solution

電界紡糸ポリビニルアルコール不織布の伸長配向

DIC(株)¹・九州大学²

小池 淳一郎¹・堀米 操¹・檜垣 勇次²・高原 淳²

1. 緒言

電界紡糸法により得られるナノファイバーは種々のバイオマテリアルやフィルター資材としての応用が期待されており、ポリビニルアルコール（PVA）纖維もその一つである。延伸過程でのその場 X 線構造解析は、結晶配向、配向誘起結晶化、結晶構造転移、ポイド形成などの構造変化を理解するための非常に有用な手法であり、高分子フィルムでの測定は多数報告されている¹⁾。しかしながら、紡糸過程において高分子鎖が高度に延伸され、配向した電界紡糸纖維の一軸伸長過程における構造変化に関する報告例はない。巨視的な纖維配向と微視的な高分子鎖の配向の変化に関する詳細な知見は材料のデザインや物性を制御する上で非常に重要である。

本課題では、電界紡糸法により調製した PVA ナノファイバー不織布の一軸延伸過程における巨視的なナノファイバー配向と微視的な結晶配向の変化を放射光 SAXS/WAXD 同時測定により評価した。

2. 実験

クラレボバール (PVA217, 重合度 : 1700, けん化度 : 87.0-89.0 %) を水 /DMF (70/30, wt/wt) 混合溶媒に溶解させ、8.0 wt% 溶液とし、NANON-01A (メック(株)製) を用い、電極間電圧 : 20 kV、吐出量 : 1.0 mL/h、電極間距離 : 15 mm にて電界紡糸した。得られた電界紡糸纖維を 10.0 mmW × 30.0 mmL にカットし、センテック社小型引張試験機をハッチ内のサンプルステージに固定し、つかみ間距離 20 mm にて引張速度 10 mm/s の速度で伸長したサンプルの WAXD 測定 (波長 : 0.1 nm、カメラ長 : 71 mm、検出器 : フラットパネル、露光時間 : 10 s、測定温度 : 25 °C) 、 SAXS 測定 (波長 : 0.1 nm、カメラ長 : 2230 mm、検出器 : イメージングプレート、露光時間 : 1 s、測定温度 : 25 °C) を行った。散乱ベクトル及びビーム中心の補正は酸化セリウム、ベヘン酸銀を用いてそれぞれ校正した。Ruland の手法に基づく SAXS プロファイルの解析により纖維の配向度を評価した²⁾。また WAXD プロファイルより微結晶の配向度を評価した。さらに走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により纖維の配向状態を観察した。

3. 結果・考察

未延伸不織布の場合、ファイバーの配向はランダムであり、伸長率の増加に伴いファイバーが配向していく傾向を SEM 観察により確認した。ファイバー径は伸長率の増大に伴い 360 nm から 300 nm に徐々に減少していく傾向が確認され、不織布の伸長による分子鎖配向

の進行が示唆された。Figure 1 に各伸長率における二次元 SAXS パターンを示す。二次元 SAXS パターンにおいて、纖維軸に対して垂直方向にストリーク状の散乱が確認できる。これはファイバーとボイドの電子密度差由来の散乱であると考えられる。Figure 2 は伸長率と Ruland 法により得られた misorientation width の関係である。纖維は伸長率 0-50% で急激に配向し、伸長率 50% 以上では配向が飽和していることが確認された。Figure 3 に WAXD プロファイルの半値幅より算出した結晶配向度の伸長率依存性を示す。未延伸不織布の配向度はおよそゼロであり、無配向である。結晶配向度は伸長過程の初期に劇的に増加している。電界紡糸纖維は紡糸過程において高密度に延伸されるため、結晶、および分子鎖が纖維軸方向に配向することが知られている。したがって、延伸初期段階では纖維配向による配向度の増加が支配的であると考えられる。纖維配向度が飽和する伸長率 50% 以降においても結晶配向度は徐々に増大した。この段階では、纖維の伸長による高分子鎖の配向が支配的であると考えられる。まとめると、電界紡糸法により調製した PVA 不織布の一軸延伸過程において、伸長率 0-50% では纖維配向による結晶配向、伸長率 50% 以上では纖維の伸長による高分子鎖の配向が支配的であることが明らかとなった。

4. 結言

放射光 X 線を用いた伸張過程における SAXS/WAXD 同時測定により、電界紡糸 PVA 纖維からなる不織布の一軸伸長過程における構造変化を、纖維配向度と結晶配向度の同定により明らかにした。

【参考文献】

- 1) H. Masunaga, S. Sasaki, K. Tashiro, M. Hanesaka, M. Takata, K. Inoue, N. Ohta, N. Yagi, *Polym. J.*, **39(12)**, 1281-1289 (2007).
- 2) W. Ruland, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, **28(1)**, 143-151 (1969).

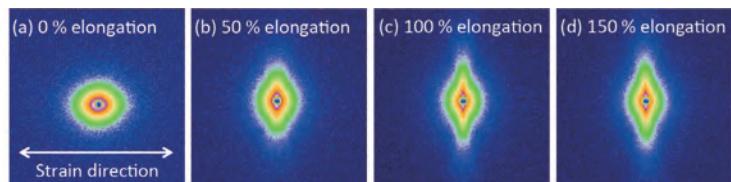


Figure 1. Two dimensional SAXS patterns of elongated non-woven nanofiber mats with the elongation of (a) 0%, (b) 50%, (c) 100% and (d) 150%.

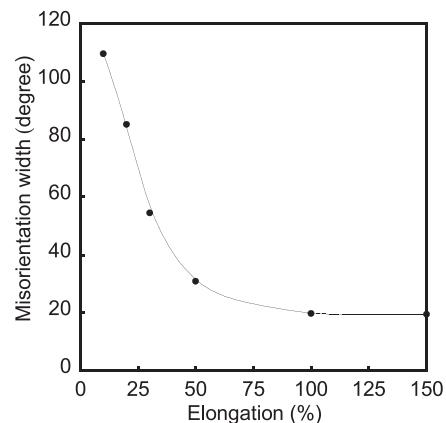


Figure 2. Variation of the misorientation width of PVA non-woven nanofiber mat with the elongation.

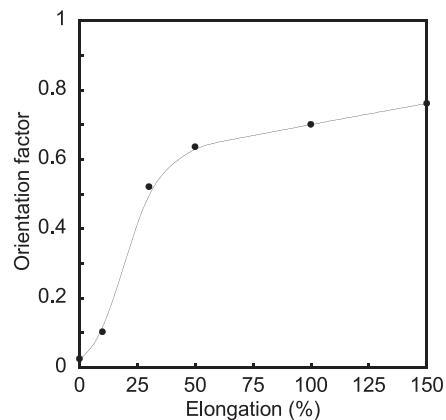


Figure 3. The relationship between the orientation factor and elongation.

側鎖型液晶高分子薄膜の構造解析

DIC (株)¹・九大院工²
小池淳一郎¹・田中敬二²

1. はじめに

液晶性高分子材料はコンピュータ、携帯電話などの基幹部位に幅広く用いられている。今日における目紛しい半導体基板産業の発展に伴い、液晶性高分子材料の微細・薄膜化が求められてきている。一般的に、高分子材料が薄膜化すると、全体積に占める表面・界面の割合が増加するため、その存在を無視することができなくなる。そのため、液晶性高分子の表面・界面における分子鎖凝集構造の評価が急務となっている。これまでに透過型電子顕微鏡、X線回折などを利用した研究が数多く行われているが、高分子鎖の表面および界面における高次構造を詳細に解明するためには、放射光を利用したすれすれ入射X線回折(GIXD)に基づく評価が必要不可欠である。GIXDは全反射前後でX線を試料に対して入射し、その回折を測定する手法であり、試料の10 nm未満の表面とそれより内部の分子鎖凝集状態の比較・検討が可能となる。本研究では精密合成に基づき得られた液晶性高分子のバルクおよび表面における分子鎖凝集状態を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

液晶性高分子の表面・界面における分子鎖凝集状態の評価には、分子量(M_n)、および分子量分布の指標(PDI)が精密に制御された高分子の調製が求められる。重合性官能基としてメタクリレート骨格を有する液晶性モノマー6-[4-(4-propylbenzoate) phenoxy]-hexyl methacrylate(PHM)を3段階の反応を経て合成した。PHMをリビングアニオン重合を用いて高分子化することにより、PPHMを得た。Figure 1はPPHMの化学構造式である。PPHMの M_n およびPDIはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定より評価した。また、PPHMの熱的挙動は示差走査熱量測定(DSC)、偏光顕微鏡観察(POM)に基づき評価した。100 nm程度のPPHM膜をスピンキャスト法に基づきシリコン基板上に製膜し、真空下、358 Kで24時間熱処理を行った。PPHMのバルクおよび薄膜に

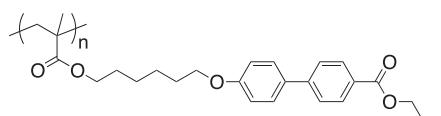


Figure 1. Chemical structure of PPHM.

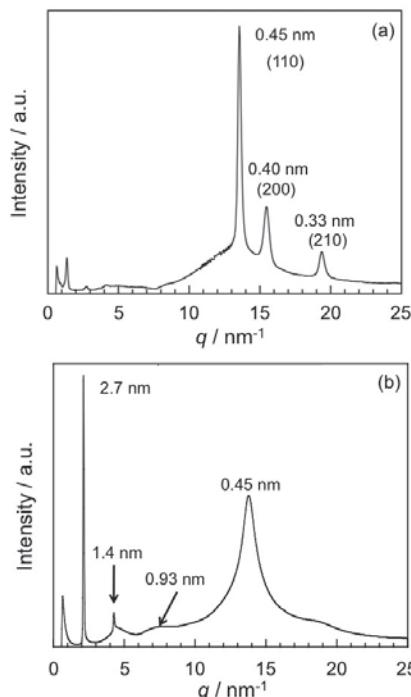


Figure 2. X-ray diffraction patterns for PPHM (a) before and (b) after annealing.

おける分子鎖凝集状態は SPring-8, BL03XU の広角 X 線回折 (WAXD) および GIXD 測定に基づき評価した。GIXD 測定の入射角はそれぞれ 0.18° , 0.08° とした。

3. 結果および考察

GPC 測定に基づき評価した PPHM の M_n および PDI はそれぞれ、 $62k$, 1.09 であった。DSC 曲線上にはガラス転移温度 (T_g) に起因するベースラインシフトが 335 K に、また吸熱ピークが 365 K および 412 K に観測された。POM 観察から、 365 K から 412 K の温度領域において、流動性のある光学組織が観察されたことから、この温度域において PPHM は液晶相を形成すると結論した。

Figure 2 は PPHM の熱処理前後 (a), (b) における WAXD のラインプロファイルである。熱処理前の試料から芳香族のパッキングに対応するピークのみが観測された。この結果は、ビフェニル基が $a = 0.80\text{ nm}$, $b = 0.55\text{ nm}$, $\gamma = 90^\circ$ からなる 2 次元格子中で結晶化し、 $c = 2.7\text{ nm}$ の間隔で積層していることを示している。一方、熱処理後には、面間隔 2.7 nm に起因する回折ピークが観測され、また、その二次、三次に対応するピークも観測されている。

Figure 3 は PPHM 膜中における分子鎖凝集構造の概念図である。 2.7 nm は PPHM のメソゲン間の距離に対応することから、PPHM は熱処理を施すことで、ビフェニル基が交互に入り組んだ恒等周期長 2.7 nm の層構造を形成すると結論した。

Figure 4 は入射角 0.18° , 0.08° における GIXD の (a), (b) in plane および (c), (d) out of plane 方向のラインプロファイルである。入射角 0.18° , 0.08° における GIXD の分析深さはそれぞれ、 50 nm , 7.9 nm 程度である。いずれの入射角においても in plane 方向のラインプロファイルから、芳香族のパッキングに対応するピークのみが観測された。一方、out of plane 方向のラインプロファイルから、WAXD の結果によく一致する面間隔 2.4 nm に起因するピークとその 2 次、3 次に対応するピークが観測された。これらの結果から、メソゲン部位がシリコン基板に対して垂直に配向し、 2.4 nm からなる層構造が基板と平行方向に積層していると結論した。また、GIXD ラインプロファイルのピーク強度から膜表面近傍における液晶分子の秩序性がバルクのそれと比較して高いことが明らかとなった。

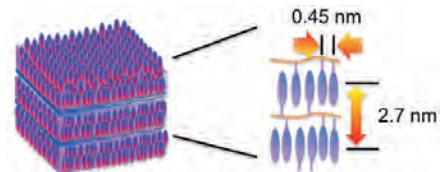


Figure 3. Schematic illustration of PPHM.

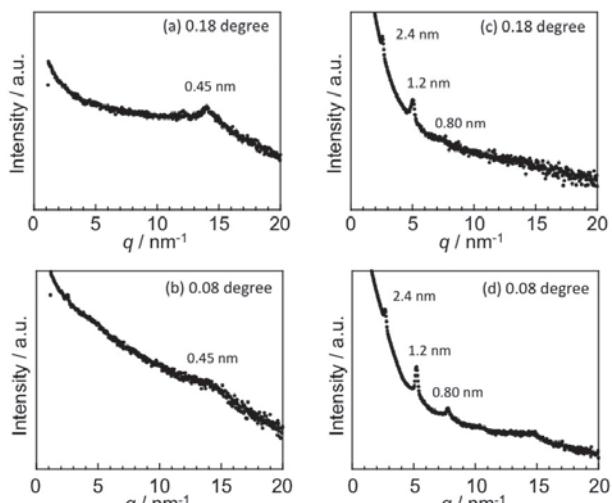


Figure 4. GIXD line profile of PPHM (a), (d) in plane and (b), (c) out of plane.

2011 年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8 成果登録 No.	発表形式	発表先	発表日	課題 ナンバー	著者名
北出 慎一	日本ポリケム株 (三菱化学グループ)	The shear-induced structures and rheological properties of Long chain branched polypropylene near melting temperature 長鎖分岐ポリプロピレンの融点近傍での剪断誘起構造と粘弾性	なし	19882	口頭発表	第6回次世代ポリオレフィン総合研究会	2011 8/4 ~ 8/5	2010A7231	北出 慎一
北出 慎一	日本ポリケム株 (三菱化学グループ)	Shear Induced crystallization of long chain branched polypropylene	なし	19884	口頭発表	高分子討論会	2011 9/28 ~ 9/30	2010B7275 2011A7221	北出 慎一 飛鳥 一雄 秋葉 勇 櫻井 和朗
菊地 守也	九州大学 (デンソーグループ)	Static and Dynamic Scattering from Polysulfobetaine Immobilized on Silica Nanoparticle in Ionic Liquid	なし	18377	原著論文	Journal of Physics: Conference Series	2011	2010A7220	菊地 守也 寺山 友規 星野 大樹 小林 元康 小川 純樹 増永 啓康 高原 淳
中沢 寛光	関西学院大学	Structural Analysis of Human Stratum Corneum by Electron and X-ray Diffraction	なし	18826	口頭／ ポスター発表	第2回コスメティクスジャパン 化粧品技術フォーラム	2011 6/29 ~ 7/1	2010B7252	中沢 寛光 加藤 知 今井 友裕 八田 一郎
待永 広宣	日東電工株	In-situ Stress Analysis of ITO Film during Tensile Stretching with Synchrotron Radiation and Fracture Mechanism 放射光によるITOフィルム引張過程の応力解析と破断機構	なし	19563	口頭／ ポスター発表	秋季 応用物理学会学術講演会	2011 8/29 ~ 9/2	2010B7270	待永 広宣 佐々木恵梨 水池 敦子 武田 雄希 下北 啓輔 宮崎 司
村上 大樹	九州大学 (東洋紡績グループ)	In situ GISAXS of Structure Formation of Block-Copolymer on Solvent Evaporation Process 高分子溶液蒸発過程での構造形成のその場観測	なし	20380	口頭／ ポスター発表	PF研究会「GISAS法の展開」	2011 9/5 ~ 9/6	2010A7222	村上 大樹 松隈 大輔 星野 大樹 村瀬 浩貴 船城 健一 小川 純樹 陣内 浩司 高原 淳
山本 勝宏	名古屋工業大学 (日東電工グループ)	Highly Perpendicular Orientation of Hydrophilic Cylindrical Microdomains in Polystyrene-b-poly(4-hydroxyl styrene)/PEG Blend Thin Film	なし	20455	口頭／ ポスター発表	The 12th Pacific Polymer Conference	2011 11/13 ~ 11/17	2010A7225 2010B7271 2011A7217	山本 勝宏 大矢 聰 櫻井 伸一 宮崎 司
岡田 聖香	広島大学 (ブリヂストングループ、昭和電工グループ)	Elongational Crystallization of Isotactic Polypropylene Forms Nano-oriented Crystals with Ultra-High Performance	なし	20677	招待講演	高分子学会 年次大会	2011 5/25 ~ 5/27	2010B7262 2010B7272	岡田 聖香 彦坂 正道
岡田 聖香	広島大学 (ブリヂストングループ、昭和電工グループ)	Novel Morphology of Nano-oriented Crystals Crystallized by Extreme Melt-elongation 極限的な融液伸長で結晶化する新形態・ナノ配向結晶体	なし	20678	招待講演	第26回中国四国地区高分子若手研究会	2011 11/10 ~ 11/11	2010B7262 2010B7272 2011A7208 2011A7218 2011A7219	岡田 聖香
小林 貴幸	三菱レイヨン株	Stress-Induced Microstructural Changes and Crystallite Modulus of Carbon Fiber as Measured by X-ray Scattering	なし	20937	原著論文	Carbon	2012	2010A7233	小林 貴幸 角谷 和宣 藤江 正樹 藤井 泰之 田代 孝二
岸本 浩通	住友ゴム工業株	高性能・高品質タイヤの新材料開発技術「4D NANO DESIGN (フォーディーナノデザイン)」を確立— 地球環境への配慮と安全・安心を両立するタイヤの開発を加速 —	あり		プレス発表		2011/12/11		
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	Characterization of Surface Microstructures on Bio-based Polymer Film Fabricated with Nano-imprint Lithography by Synchrotron Radiation Small Angle X-ray Scattering	なし		プロシードィングス	IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	2011	2010A7239	小池淳一郎 星野 大樹 篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 増永 啓康 小川 純樹 菊地 守也 堀米 高原 操淳
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	Chain Dimension of Polyampholytes in Solution and Immobilized Brush States	なし		原著論文	Polymer Journal 44	2012/1	2010A7239	菊地 守也 寺山 友規 石川 達也 星野 大樹 小林 元康 小川 純樹 増永 啓康 小池淳一郎 堀米 高原 操一彦 高原 淳

2011 年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	Spring-8 成果登録 No.	発表形式	発表先	発表日	課題 ナンバー	著者名
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	Precise and Nondestructive Characterization of Surface Nano-structure on Polymer Film by Scattering Technique	なし		ポスター発表	The 2nd FAPS Polymer Congress (FAPS-PC2011)	2011 5/8 ~ 5/11	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 増永 啓康 小川 紘樹 小池淳一郎 堀米 操 高原 淳
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	ナノインプリント法により高分子固体表面上に形成した周期構造の小角 X 線散乱測定による精密構造解析	なし		口頭発表	第 60 回高分子年次大会	2011 5/25 ~ 5/27	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 小池淳一郎 堀米 操 高原 淳
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	高分子薄膜に形成した‘埋もれた’微細構造の散乱手法による精密構造評価	なし		ポスター発表	平成 23 年度纖維学会秋季研究発表会	2011 9/8 ~ 9/9	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 小池淳一郎 堀米 操 高原 淳
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	(高分子薄膜 / ナノインプリント高分子) 積層系における‘埋もれた’微細構造の小角 X 線散乱測定による非破壊精密構造評価	なし		口頭発表	第 60 回高分子討論会	2011 9/28 ~ 9/30	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 小池淳一郎 堀米 操 高原 淳
高原 淳	九州大学先導物質化 学研究所 DIC グループ	Precise and Non-destructive Characterization of ‘Buried’ Nano-structure by Scattering Technique	なし		ポスター発表	12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011 11/13 ~ 11/17	2010B7287	篠原 貴道 白波瀬朋子 村上 大樹 星野 大樹 菊地 守也 増永 啓康 小川 紘樹 小池淳一郎 堀米 操 高原 淳
高原 淳	九州大学	Influence of Molecular Weight Dispersity of poly(2-(perfluoroctyl)ethyl acrylate)Brushes on Their Molecular Aggregation States and Wetting Behavior			原著論文	Macromolecules	2012/1/27		Hiroki Yamaguchi Moriya Kikuchi Motoyasu Kobayashi Hiroki Ogawa Hiroyasu Masunaga Osami Sakata Atsushi Takahara
佐藤 春実	関西学院大学	Multistep Crystallization Process Involving Sequential Formations of Density Fluctuations, “Intermediate Structures”, and Lamellar Crystallites: Poly(3-hydroxybutyrate) As Investigated by Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD	なし	21051	原著論文	Macromolecules 巻 : 45 号 : 1 発行年 : 2012 頁 : 7098-7106	2012	2010A7202 2011A7203	Guo Longhai Spegazzini Nicolas Sato Harumi Hashimoto Takeji Masunaga Hiroyasu Sasaki Sono Takata Masaki Ozaki Yukihiko
西田 理彦	東京大学 住友ベークライトグ ループ	Structural Analysis and Mechanical Properties of High Performance Nanocomposite Gels	なし	21174	原著論文	: Doctor Thesis (The University of Tokyo)	2011	2010B7266 2011A7212	西田 理彦
和泉 篤士	住友ベークライト(株)	SANS and SAXS Studies of Phenolic Resins	なし	21177	口頭／ ポスター発表	1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering	2011 11/20 ~ 11/24	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
和泉 篤士	住友ベークライト(株)	フェノール樹脂硬化物における密度揺らぎの検証	なし	21179	口頭／ ポスター発表	第 61 回 ネットワークポリマー講演討論会	2011 10/12 ~ 10/14	2010B7266 2011A7212	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
松野 寿生	九州大学 DIC グループ	Mechanical Properties and Molecular Chain Orientation of Deoxyribonucleic Acid Solid Films DNA固体フィルムの引張特性と分子鎖配向挙動	なし	21306	口頭／ ポスター発表	日本化学会 春季年会	2012 3/26 ~ 3/29	2011B 7279	Matsuno Hisao Zhan Jie Koike Junichiro Horigome Misao Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji

2011 年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8 成果登録 No.	発表形式	発表先	発表日	課題 ナンバー	著者名
平井 智康	九州大学 DIC グループ	Aggregation Structure of Polymer with Liquid Crystal Side Chain 側鎖液晶高分子の膜凝集構造	なし	21309	口頭／ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～19	2011A7233	Hirai Tomoyasu Osumi Syota Ogawa Hiroki Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
春藤 淳臣	九州大学 DIC グループ	側鎖型誘起キラル高分子の膜凝集状態	なし	21310	口頭／ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～1/9	2011A7233 2011B7279	Shundo Atsuomi Ikeda Takuya Fujii Yoshihisa Ogawa Hirok Masunaga Hiroyasu Tanaka Keiji
三原 諭	横浜ゴム	Ultra Small-Angle X-ray Scattering Study of Silica Flocculation in Filled Rubber	なし	21646	口頭／ ポスター発表	Tire Technology EXPO 2012	2012 2/14～2/16	2010A 7235 2010B 7280 2011B 7276	Mihara Satoshi Amino Naoya Takenaka Mikihito Dierkes Wilma Noordermeer Jacques W. M.
田代 孝二	豊田工業大学	In the Simultaneous Measurement System of Synchrotron Small-angle and Wide-angle X-ray Scatterings and Vibrational Spectra for Analysis of Polymer Spherulite 高分子球晶の屈折率異方性と広角小角 X 線散乱パターンおよび二次元偏向顯微赤外スペクトルとの関わり	なし	21698	口頭／ ポスター発表	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	2012 1/6～1/9		Tashiro Kohji Yamamoto Hiroko Yoshioka Taiyo Raghunatha Reddy Tran HaiNinh Masunaga Hiroyasu Woo Eamor M
池田 拓也	九州大学 DIC グループ	側鎖誘起キラル高分子の合成とその薄膜凝集状態	なし		口頭／ ポスター発表	九州大学工学部・卒業研究試問会	2012/3/2	2010B7288	池田 拓也
浅田 光則	(株)クラレ	Advanced Characterization for Polymer Materials using SPring-8		22157	口頭／ ポスター発表	第 139 回 ポバール会	2012 1/27～1/28	2010B7260	浅田 光則
野田 実希	住友ベークライト(株)	異方性フィラーを充てんすることによるポリエチレンクリコールの配向結晶化観察	あり	22177	口頭／ ポスター発表	精密ネットワークポリマー 第 58回 若手シンポジウム	2012/3/9	2011A7211	野田 実希 小寺 賢 妹尾 政宣
	東レ	放射光小角X線散乱による相分離挙動解析 Study of Phase Separation Behavior by Small Angle X-ray Scattering	あり	22313	口頭発表	第 60 回高分子学会年次大会	2011/5/25	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林 定之
	東レ	放射光小角X線散乱による相分離構造解析 Study of Phase Separation Behavior by Synchrotron SAXS	あり	22318	ポスター発表	第 20 回ポリマー材料フォーラム	2011/11/24	2010B7269 2011A7215	野村圭一郎 小林 定之
佐藤 春実	関西学院大学	Time-Resolved Synchrotron SAXS and WAXD Studies on Morphological Evolutions of Poly(3-hydroxybutyrate) during Isothermal Crystallization	なし		口頭発表	The 12th Pacific Polymer Conference (PPC12)	2011/11/15	2010A7202 2011A7203	佐藤 春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎 幸洋 橋本 竹治 増永 啓康 高田 昌樹 佐々木 圭
鈴木 拓也	(株)三菱化学科学技術 研究センター (三菱化学グループ)	GI-SAXS を用いた有機薄膜太陽電池のナノ構造解析	あり		口頭発表	第 60 回高分子討論会	2011 9/28～9/30	2010A7230	赤井 俊雄 鈴木 拓也 小島 優子
岡本 泰志	(株)デンソー	特願 2011-144330	なし		特許出願		2011/6/29	2010A7220 2010B7267	岡本 泰志
吉田 博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	金クラスターの二次元配列制御－金イオンドープナノシリンダーの GISAXS による観察－	あり		ポスター発表	高分子学会年次大会	2011 5/25～5/27		中川隆太郎 吉田 博久
吉田 博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	Structure Controlled Hexagonally Packed Cylinders for a Nano Reactor	あり		ポスター発表	6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis; CATS2011	2011 8/1～8/4		Ryutarou Nakagawa Hirohisa Yoshida
吉田 博久	首都大学東京 横浜ゴムグループ	サイズ制御したナノ粒子合成場としての両親媒性ブロック共重合体のミクロ相分離構造の配向制御	あり		口頭発表	第 25 回日本放射光学会	2012 1/6～1/9		吉田 博久 浅岡 定幸 (京都工織大) 川添 真幸 (横浜ゴム)

2012年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	Spring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
田代 孝二	豊田工業大学	Structure Analysis of Polyester and Nylon Spherulites Based on the Synchrotron Microbeam X-ray Scattering Measurements		21709	口頭／ポスター発表	高分子学会 年次大会	2012 5/29～5/31		田代 孝二
小椎尾 謙	長崎大学	Simultaneous Small-Angle X-ray Scattering/Wide-Angle X-ray Diffraction Study of the Microdomain Structure of Polyurethane Elastomers during Mechanical Deformation		21756	原著論文	Polymer Journal 巻:43 号:8 発行年:2011 頁:692-699		2010A7210	小椎尾 謙
和泉 篤士	住友ベークライト(株)	Structural Analysis of Cured Phenolic Resins using Complementary Small-Angle Neutron and X-ray Scattering and Scanning Electron Microscopy	あり	21962	原著論文	Soft Matter 巻:8 号:32 発行年:2012 頁:8438-8445	2012	2010B7266 2011A7212 2011B7261	和泉 篤士 中尾 俊夫 岩瀬 浩紀 柴山 充弘
佐藤 春実	関西学院大学	Simultaneous Synchrotron SAXS/WAXD Study of Composition Fluctuations, Cold-Crystallization, and Melting in Biodegradable Polymer Blends of Cellulose Acetate Butyrate and Poly (3-hydroxybutyrate)		22112	原著論文	Macromolecules 巻:45 号:6 発行年:2012 頁:2783-2795	2012	2010B7253 2011A7203	Sato Harumi Suttiwijitpukdee Nattaporn Hashimoto Takeji Ozaki Yukihiro
矢野 貴大	九州大学 (DIC グループ)	Orientation of Poly (vinyl alcohol) Nanofiber and Crystallites in Non-Woven Electrospun Nanofiber Mats under Uniaxial Stretching		22144	原著論文	Polymer 巻:53 号:21 発行年:2012 頁:4702-4708	2012	2011A7232	Yano Takahiro Takahara Atsushi Higaki Yuji Tao Di Murakami Daiki Kobayashi Motoyasu Ohta Noboru Koike Junichiro Horogome Misao Masunaga Hiroyasu Ogawa Hiroki Ikemoto Yuka Moriwaki Taro Takahara Atsushi
山口謙一郎	京都大学 (三菱化学グループ)	GI-SAXSによるジブロックポリマー薄膜の秩序化過程に関する研究	あり	22155	受賞	日本ゴム協会若手優秀発表賞 日本ゴム協会 2012年年次大会	2012 5/24～5/25	2011B7272 2012A7220	山口謙一郎 竹中 幹人
浅田 光則	(株)クラレ	Heterogeneous Lamellar Structure Near the Polymer/Substrate Interface	あり	22156	原著論文	Macromolecules 巻:45 号:17 発行年:2012 頁:7098-7106	2012	2011B7256	Asada Mitsunori Jiang N. Sendogdular L. Gin Peter Wang Y. Endoh M. K. Koga Tadanori Fukuto M. Schultz D. Lee M. Li X. Wang J. Kikuchi Moriya Takahara Atsushi
船城 健一	東洋紡株式会社	高輝度放射光を用いた高分子構造の解析		22161	口頭／ポスター発表	第 57 回高分子夏期大学	2012/7/18	2011B7264	船城 健一
和泉 篤士	住友ベークライト(株)	Inhomogeneity of Cross-Linked Phenolic Resins	あり	22168	口頭／ポスター発表	第 61 回高分子討論会	2012 9/19～9/21	2012A7211	和泉 篤士 中尾 俊夫 柴山 充弘
伊藤 和太	住友ベークライト(株)	シリカ充填ポリジメチルシロキサン架橋体の放射光 X 線散乱による伸長同時観察 (2)	あり	22176	口頭／ポスター発表	日本ゴム協会年次大会通常総会	2012 5/24～5/25	2011B7261	伊藤 和太 佐藤 健太 妹尾 政宣 登阪 雅鶴
野田 実希	住友ベークライト(株)	ポリエチレンオキシド配向結晶化に対する異方性フィラーの添加効果	あり	22178	口頭／ポスター発表	第 8 回 日本接着学会関西支部 若手の会	2012/9/3	2011A7211 2011B7262	野田 実希 小寺 實賢 妹尾 政宣
野田 実希	住友ベークライト(株)	Observation of Crystal Orientation of Poly(ethylene glycol) Composited with Cellulose Nanofiber	あり	22179	口頭／ポスター発表	高分子研究発表会	2012/7/13	2011A7211 2011B7262	野田 実希 小寺 實賢 妹尾 政宣
三田 一樹	三井化学(株)	Viscoelastic Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers	なし	22269	口頭／ポスター発表	日本レオロジー学会 レオロジー討論会	2012 9/26～9/28	2012A7219	八百板隆俊 狩野 武志 三田 一樹 伊崎 健晴 黒田 博之
三田 一樹	三井化学(株)	Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on Crystallization Dynamics of Poly (4-methylpentene-1) from Melt	なし		原著論文	Polymer Journal	2012	2010A7229 2010B7274 2011A7220 2011B7270	Kazuki Mita Hirosi Okumura Kazuki Kimura Takeshi Isaki Mikihiro Takenaka Toshiji Kanaya
東レ		光散乱および放射光小角X線散乱による相分離挙動解析	なし		口頭発表	第 50 回高分子材料自由討論会	2012/7/10	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林 定之
東レ		Structure Development of Polymerization Induced Phase Separation	あり	22319	口頭発表	IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012)	2012/9/24	2011A7215 2011B7265	野村圭一郎 小林 定之
桜井 孝至	住友化学(株)	マイクロビーム X 線を用いた射出成型ポリプロピレンの熱処理過程のその場観察	なし		口頭発表	第 7 回次世代ポリオレフィン総合研究会	2012/8/9	2010A7216 2010B7263	高橋 功

2012年度 連合体メンバー 成果発表一覧

担当者	所属	題名	添付資料	SPring-8成果登録No.	発表形式	発表先	発表日	課題ナンバー	著者名
桜井 孝至	住友化学㈱	構造解析技術のポリプロピレン材料開発への適用	あり		社内報	住友化学 2012 技術誌	2012	2011A7209 2011B7259	高橋 功 鬼塚 玲奈 石本 紘平 楊 春明
高橋 功	関西学院大学	Novel molar mass effects of Poly (L-lactic acid) on crystallization of biodegradable Poly [3-hydroxybutyrate] in ultrathin polymer-blend	なし		口頭発表	16th International Conference on Solid Films and Surfaces	2012/7/5	2011B7254	高橋 功 中谷 貴司 大路 祐介 孫 晓麗
高橋 功	関西学院大学	単分散ポリスチレン超薄膜のガラス転移緩和特性に対する基板効果	なし		口頭発表	日本物理学会 2012 年秋季大会	2012/9/21	2012A7204	
高橋 功	関西学院大学	生分解性ポリマーPLLA/PDLA ブレンド薄膜におけるStereocomplex 体の熱的挙動	なし		口頭発表	平成 24 年度日本結晶学会年会	2012/10/25	2012A7204	佐藤 春実 Nattaporn Suttiwijipukdee 橋本 竹治 尾崎 幸洋
高橋 功	関西学院大学	ナノ薄膜・表面・界面構造の創生と、迅速・超精密構造評価からなる正のサイクル・システムの構築	あり		研究成果報告書	平成 19 年度～平成 23 年度私立大学学術研究高度化推進事業「ナノ界面創生・評価サイクル研究センター」	2012/5		佐藤 春実 崎山 貴文 窪田 健二 尾崎 幸洋
佐藤 春実	関西学院大学	SAXS/WAXD Study of CompositionFluctuations, Cold-Crystallization, and Melting in Cellulose Acetate Butyrate and Poly (3-hydroxybutyrate) blends	なし		口頭発表	第 61 回高分子討論会	2012/9/20	2010B7253	佐藤 春実 宮田 真衣 山本 茂樹 尾崎 幸洋
佐藤 春実	関西学院大学	振動分光法および小角 X 線散乱法を用いたジェランガムのゲル化過程に関する研究	なし		口頭発表	第 61 回高分子討論会	2012/9/20	2011B7252	佐藤 春実 Guo Longhai Spegazzini Nicolas 尾崎 幸洋 橋本 竹治 増永 啓康 高田 昌樹 佐々木 圭
佐藤 春実	関西学院大学	振動分光法・X 線回折法・量子化学計算によるポリグリコール酸の結晶構造と熱挙動の研究	なし		ポスター発表	第 61 回高分子討論会	2012/9/19	2011B7252 2012A7202	佐藤 春実 宮田 真衣 尾崎 幸洋
佐藤 春実	関西学院大学	時間分解小角・広角 X 線散乱測定によるポリヒドロキシブタン酸の結晶化過程の研究	なし		ポスター発表	第 61 回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011A7202 2011A7203	加藤 知 中沢 寛光 八田 一郎
佐藤 春実	関西学院大学	赤外分光法と X 線回折法によるポリグリコール酸の結晶構造と熱挙動に関する研究	なし		ポスター発表	第 62 回高分子学会年次大会	2012/5/30	2011B7252 2012A7202	加藤 知 中沢 寛光
中沢 寛光	関西学院大学	Breakthrough for Unresolved Structural Problems in Skin Function by Combined Use of X-ray and Electron Diffraction Methods	なし		口頭発表	第 50 回日本生物物理学会年会	2012/9/22	2012A7203	佐藤 和彦 杉本 健二
中沢 寛光	関西学院大学	特願 2012-071442			特許出願		2012/3/27	2010A7203	佐藤 和彦 杉本 健二
佐藤 和彦	帝人㈱	放射光による高分子成型体の高次構造評価手法の開発 ～延伸による PEN フィルムの結晶構造変化解析～	なし		ポスター発表	第 9 回 SPring-8 産業利用報告会	2012/9/7	2010A7237 2010A7283	
佐藤 和彦	帝人㈱	放射光で測る高分子の高次構造	なし		口頭発表	日本分析化学会高分子分析研究懇談会第 362 回例会	2012/4/26	2010A7237 2010A7283	

受賞等一覧

日付	賞など	受賞者	所属	内 容
2012.5.24	日本ゴム協会若手優秀発表賞 日本ゴム協会2012年年次大会	山口謙一郎	京都大学 (三菱化学グループ)	GI-SAXS によるジブロックポリマー薄膜の秩序化過程に関する研究
2011	Polymer Journal 論文賞－日本ゼオン賞	小椎尾 謙	長崎大学 (昭和電工グループ)	Simultaneous small-angle X-ray scattering/wide-angle X-ray diffraction study of the microdomain structure of polyurethane elastomers during mechanical deformation (Polym. J., 43, 692 (2011))
平 23.7	第 43 回化学関連支部合同九州大会 繊維化学部門 ポスター賞	岡崎 売輔	九州大学 (デンソーグループ)	メタクリル酸メチル(MMA)と植物由来モノマーの共重合によるアクリル樹脂の耐熱化と分子特性解析
平 23.9	平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会 若手ポスター賞	篠原 貴道	九州大学 (DIC グループ)	高分子薄膜に形成した ‘埋もれた’ 微細構造の散乱手法による精密構造評価
平 23.9	242nd ACS National Meeting, WILLEY-VCH Award 2011 For The Best Poster Presentation	山口 央基	九州大学 (デンソーグループ)	Effect of molecular weight distributions of poly(perfluoroalkyl) acrylate brush on molecular aggregation states
平 23.10	産学連携活動表彰 経済産業大臣賞	高原 淳	九州大学 (デンソーグループ)	自動車の軽量化に貢献するエンジニアプラスチック接着技術
2012.10.10	ラジオ出演	高原 淳	九州大学	NHK 第一ラジオ 「私も一言！夕方ニュース」「ここに注目！」 “自然はハイテクの玉手箱” (18:30-18:45)
2012.11.15	GISAS2012, Kyoto Excellent Poster Award	篠原 貴道	九州大学 (DIC グループ)	Characterization of Nano-imprinted Structure on Polymer Film by Grazing-Incidence Small angle X-ray Scattering

FSBL 連合体 実験の実績

期	申請課題数	実験時間	実験時間内訳	
			第1ハッチ実験	第2ハッチ実験
2010A	41	192 シフト (1,536 時間)	50 シフト (400 時間)	142 シフト (1,136 時間)
2010B	37	188 シフト (1,504 時間)	47 シフト (376 時間)	141 シフト (1,128 時間)
2011A	31	198 シフト (1,584 時間)	45 シフト (360 時間)	153 シフト (1,224 時間)
2011B	30	201 シフト (1,608 時間)	54 シフト (432 時間)	147 シフト (1,176 時間)
2012A	29	194 シフト (1,552 時間)	59 シフト (472 時間)	135 シフト (1,080 時間)
2012B	30	211 シフト (1,688 時間)	60 シフト (480 時間)	151 シフト (1,208 時間)

2010B 期には、講習時間を 16 シフト（128 時間）設け、安全講習から機器操作説明までの講習を行いました。

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン产学連合体
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL 0791-58-1911 E-MAIL fsbl@spring8.or.jp
URL <http://fsbl.spring8.or.jp/>